



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

BIFENILOS POLICLORADOS

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Braşov

i.manciulea@unitbv.ro, lucia.d@unitbv.ro

Traduzido e adaptado por Alexandre Pacheco (alexandre.pacheco.1991@gmail.com) e por
Lúcia Guilhermino (lguilher@icbas.up.pt), ICBAS e CIIMAR, Universidade do Porto
(Portugal)



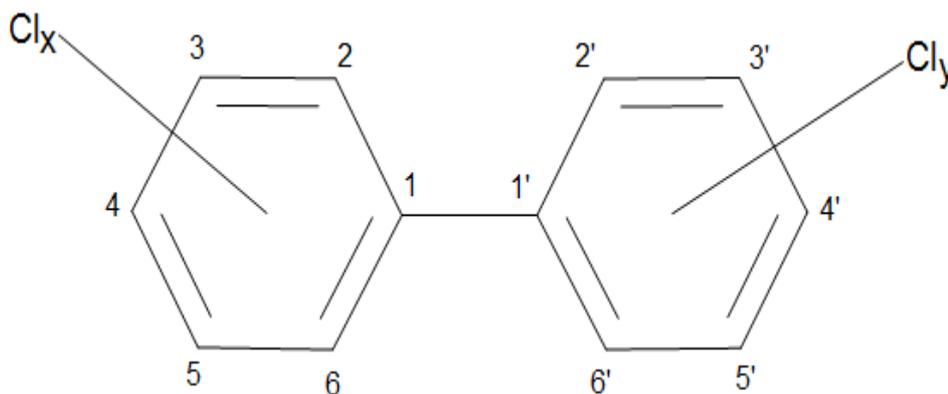
INTRODUÇÃO

Os bifenilos policlorados (PCB) são um grupo de compostos orgânicos xenobióticos, misturas de hidrocarbonetos aromáticos clorados. Consistem em estruturas de bifenilo com dois anéis de benzeno ligados, nos quais alguns ou todos os átomos de hidrogénio foram substituídos por átomos de cloro. Existem 209 possíveis congêneres de PCB, com base em várias combinações dos números e posições dos átomos de cloro na molécula de bifenilo. Os PCBs foram fabricados / comercializados principalmente nos EUA entre 1930 e 1977 sob o nome comercial Aroclor (por exemplo, Aroclors 1016, 1242, 1248, 1254, 1260, etc.). Mais de 600 milhões de kg de PCBs foram comercialmente produzidos nos EUA e a produção mundial de PCBs foi aproximadamente o dobro dessa quantidade. Devido à sua estabilidade química, propriedades isolantes elétricas e inflamabilidade relativa, os PCBs foram utilizados em muitas aplicações industriais tais como permuta de calor e fluídos dielétricos em transformadores e condensadores; fluidos hidráulicos e lubrificantes; óleos de bombas de difusão; retardadores de chamas; plastificantes; extensores para pesticidas e como aditivos em compostos de calafetagem, revestimentos, tintas, adesivos, tintas, papel e plásticos. (EPA, ATSDR, 2004). Devido às evidências de que os PCBs persistem e acumulam no ambiente e podem causar efeitos tóxicos, em 1979, a EPA emitiu regulamentos finais a proibir o fabrico e uso de PCBs. Em 1985, a utilização e a comercialização de PCB na Comunidade Europeia foram restritas e, em 2004, a produção, a comercialização e o uso de PCBs foram totalmente proibidos pelo Regulamento CE nº 850 (Stockholm Comision, 2004). Apesar dos regulamentos finais que proíbem a produção / uso de PCBs, em 1979, os PCBs continuam presentes no ar, solo, sedimentos, alimentos e são redistribuídos de um compartimento ambiental para outros. Os PCBs também podem ser libertados através do uso e descarte contínuo de produtos contendo PCBs (esmaltes de janela, balastros de luz fluorescente, revestimentos de

telhas de tetos, tintas e acabamentos de chão) e potenciais fontes de PCBs em ambientes interiores (Lehmann et al., 2015).

ESTRUTURA QUÍMICA DOS PCBs

Existem 209 possíveis isômeros de PCB, desde três isômeros monoclorados até ao isômero totalmente clorado de decaclorobifenilo. As propriedades e a toxicidade dos isômeros de PCB são determinadas pelo número e posição dos átomos de cloro. O grau de toxicidade também é função do grau de cloração. Geralmente, a solubilidade em água e a pressão de vapor diminuem com o aumento do grau de substituição e a solubilidade lipídica aumenta com o aumento da substituição do cloro. As impurezas, como os dibenzofuranos policlorados (PCDFs), naftalenos (PCNs) e quarto-fenilos (PCQs), também foram identificadas nos produtos comerciais de PCBs.



X = 1 a 5, Y = 1 a 5

Figura 1. Estrutura química de PCBs

Para estimar as propriedades e o comportamento de todos os 209 PCBs, o composto PCB-153 pode ser usado como referência, uma vez que é um constituinte da mistura de calibração usada para identificação e estimativa quantitativa de todos os 209 congêneres de PCB. O PCB-153 é um hexaisômero (2,2', 4,4', 5,5'-hexaclorobifenilo) que é um constituinte de bifenilos policlorados. Existem 42 hexaclorobifenilos. Apesar de o PCB-153 não

ser muito tóxico, pode modelar os impactos tóxicos de outros congêneres de PCBs. O mais importante é que o PCB-153 está presente praticamente em todas as misturas técnicas em quantidades suficientemente grandes - entre 5 a 17% (em média em 10%). Portanto, o PCB-153 também pode ser um indicador da entrada e remoção de PCBs no ambiente (Alcock et al., Joint WHO, 2003).

PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS PCBs

Nomes comerciais para diferentes misturas (lista parcial): Aroclor, Pyranol, Pyroclor, Phenochlor, Pyralene, Clophen, Elaol, Kanechlor, Santotherm, Fenchlor, Apirolio, Sovol.

Nº CAS: 1336-36-3

Algumas propriedades químicas dos PCBs são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades químicas de PCBs

Grupo do congêneres	Peso molecular	Pressão de vapor Pa	Solubilidade em água (mg/m ³)	Log KOW
Monoclorobifenilo	188.7	0.9-2.5	1.21-5.5	4.3-4.6
Diclorobifenilo	223.1	0.008-0.60	0.06-2.0	4.9-5.3
Triclorobifenilo	257.5	0.003-0.22	0.015-0.4	5.5-5.9
Tetraclorobifenilo	292.0	0.002	0.0043-0.010	5.6-6.5
Pentaclorobifenilo	326.4	0.0023-0.051	0.004-0.02	6.2-6.5
Hexaclorobifenilo	360.9	0.0007-0.012	0.0004-0.0007	6.7-7.3
Heptaclorobifenilo	395.3	0.00025	0.000045-0.00	6.7-7
Octaclorobifenilo	429.8	0.0006	0.0002-0.0003	7.1
Nonaclorobifenilo	464.2	-	0.00018- 0.0012	7.2-8.16
Decaclorobifenilo	498.7	0.00003	0.000001-0.00	8.26

Fonte: adaptado de Ritter et al.1996

Os PCBs são insolúveis em água e solúveis na maioria dos solventes orgânicos e tendem a deslocar-se para a atmosfera. Os PCBs formam vapores mais pesados do que o ar e, portanto, os seus resíduos foram detetados na região Ártica, na água e nos organismos vivos. A solubilidade aquosa varia de $1,08 \times 10^{-5}$ a $9,69 \times 10^{-10}$ mol / litro e geralmente diminui com a massa molecular. As constantes da lei de Henry variam de $0,3 \times 10^{-4}$ a $8,97 \times 10^{-4}$ atm x m³ / mol e aumentam com o grau de substituição do cloro. A pressão de vapor geralmente diminui com a massa molecular e aumenta com o aumento do grau de substituição do cloro. Os valores de Log Kow variam de 4.46 a 8.18 para todos os congêneres. Os PCBs no ambiente podem estar associados aos componentes orgânicos de solos, sedimentos e tecidos biológicos, com carbono orgânico dissolvido em sistemas aquáticos, em vez de serem solubilizados em água. Os PCBs volatilizam a partir de superfícies da água, apesar da baixa pressão de vapor, em parte como resultado da sua hidrofobia. Consequentemente, o transporte atmosférico pode ser uma via significativa de distribuição de PCBs no ambiente (Ritter et al., 1996).

PERSISTÊNCIA DOS PCBs

Apesar da proibição do seu fabrico, os PCBs continuam presentes no ambiente (por exemplo no ar, solo, sedimentos, alimentos) e são redistribuídos de um compartimento ambiental para outros. A natureza persistente dos PCBs e a sua distribuição através da cadeia alimentar resultaram numa exposição humana contínua. Estes agentes também podem ser libertados através do uso continuado e eliminação de produtos contendo PCBs. Os materiais de construção contendo PCBs, como esmaltes de janelas, balastros de luz fluorescente (FLBs), telhas de teto, revestimentos, compostos de calafetagem, tintas e acabamentos de chão são potenciais fontes de PCBs em ambientes interiores (EPA, ATSDR, 2012). Os PCBs adsorvem prontamente a materiais orgânicos, como sedimentos e solos, aumentando a adsorção com o teor de cloro da mistura e o conteúdo orgânico dos meios ambientais. Os PCBs têm baixa ou nenhuma mobilidade no solo e são relativamente insolúveis na água.

A volatilização a partir de solos húmidos e de superfícies de água podem ser atenuadas pela adsorção a sólidos. No ar, os PCBs existem nas fases de vapor e particulada, e os mecanismos de transporte atmosférico dispersaram os PCBs globalmente. Os PCBs em fase de vapor são degradados fotoliticamente com semivida que varia entre 3-490 dias. Os PCBs particulados são removidos da atmosfera por deposição húmida ou seca. Em geral, a biodegradação de PCBs é lenta, sendo os congéneres clorados mais elevados os mais resistentes à biodegradação ambiental (EPA, HSDB, 2011). Como resultado, os PCBs foram detetados numa variedade de meios ambientais que podem ser fontes de exposição humana. Foi demonstrado que os PCBs podem ser transportados por via aérea, eólica e por difusão atmosférica para longas distâncias das áreas de origem, incluindo as regiões do Ártico e da Antártida (AMAP, 2014). Na atmosfera, água e solo, os PCBs são principalmente adsorvidos a partículas e a tendência de adsorção aumenta com o grau de cloração. Na atmosfera, o processo de transformação dominante é a reação de PCBs em fase de vapor com radicais hidróxilo. As semividas estimadas para esta reação são de 10 dias para o monoclorobifenilo e de 1,5 anos para o heptaclorobifenilo. Nos ambientes aquáticos, os PCBs não são significativamente degradados por hidrólise ou oxidação.

BIOACUMULAÇÃO DOS PCBs

Os PCBs são persistentes e bioacumuláveis. São altamente solúveis em lípidos biológicos, acumulam em animais aquáticos e terrestres e no Homem e biomagnificam através da cadeia trófica. As propriedades físico-químicas dos PCBs permitem a sua pronta absorção em organismos. A elevada solubilidade lipídica e baixa solubilidade em água levam à retenção dos PCBs e dos seus metabolitos no tecido adiposo e em combinações com proteínas. As taxas de acumulação em organismos variam consoante a espécie, a concentração, a duração da exposição e as condições ambientais. A elevada retenção de PCBs e dos seus metabolitos determinam os efeitos tóxicos no organismo ao longo do tempo. A persistência dos PCBs, combinada com os elevados coeficientes

de partição de vários isômeros (valores de log KOW variam entre 4,3 a 8,26) propicia a sua acumulação nos organismos. Fatores de bioconcentração de PCBs de 120,000 e 270,000 foram reportados no peixe vairão de cabeça grande (*Pimephales promelas*). Os fatores de concentração em peixes expostos a PCBs através da dieta foram inferiores aos dos peixes expostos a PCBs através da água, sugerindo que são bioconcentrados (absorvidos diretamente da água) em vez de serem bioacumulados (absorvidos de alimentos). O fator de bioconcentração (BCF) para o Aroclor 1254 em organismos aquáticos varia de 0,24 a 165, em plantas de 0,001 a 0,041, e em aves e mamíferos de 5,15 a 28,5 (EPA, 2011). A degradação de PCBs no ambiente depende do seu grau de cloração, aumentando a persistência com o aumento do grau de cloração. A semivida de fotodegradação dos PCBs varia entre 10 dias para o monoclorobifenilo até 1,5 anos para o heptaclorobifenilo. A semivida de degradação em solos para hexaclorobifenilos é de 6 anos. A semivida de degradação na água para a fração de PCB-153 dissolvida é de 480 dias para água doce e 1600 dias para a água do mar (costeira e de mar aberto). Na atmosfera, a semivida de degradação do PCB-153 (devido à reação com radicais hidroxilo) foi de 13 dias no verão, 34 dias na primavera / outono, 300 dias no inverno (EPA, 2012). *Hoje em dia, após 40 anos da primeira identificação de PCBs em organismos vivos (tecidos humanos e animais selvagens), o custo real da contaminação dos ecossistemas por PCBs ainda é desconhecido e a comunidade científica ainda está a tentar elucidar os efeitos na saúde resultantes da exposição basal global a estes agentes.*

EXPOSIÇÃO HUMANA A PCBs

O Homem pode ser exposto a PCBs por ingestão, inalação ou contato dérmico. Historicamente, o consumo de alimentos contaminados foi considerado a principal via de exposição entre a população em geral, sendo os alimentos ricos em gordura (peixe, carne, produtos lácteos) os que mais contribuem para a exposição dietética.

A ingestão dietética de contaminantes selecionados e as exposições alimentares aos PCBs diminuíram nas últimas décadas de 27 ng/kg/dia em 1978 para 2 ng/kg/dia em 1997 (ATSDR 2000, Lehmann et al., 2015). A principal fonte de exposição da população em geral a PCBs é o consumo de peixes desportivos contaminados, particularmente espécies que se alimentam no fundo de águas contaminadas com PCBs, o que aumenta o nível de exposição a estes compostos. Apesar de os PCBs serem facilmente absorvidos no corpo, eles são metabolizados e excretados lentamente. Estudos em animais sugerem que os PCBs absorvidos são distribuídos entre os compartimentos aquoso e lipídico do corpo, num padrão bifásico. Depois de se distribuírem inicialmente preferencialmente no fígado e tecido muscular os PCBs são posteriormente redistribuídos para o tecido adiposo, a pele e órgãos contendo gordura. A taxa de metabolismo de cada congénere individual depende do número e posição dos átomos de cloro. Em ratos, a semivida dos PCBs variam entre 1 a 460 dias, dependendo do grau de cloração. Em geral, os isómeros menos clorados são mais facilmente metabolizados do que os congéneres mais altamente clorados. Como resultado de metabolismo preferencial, os congéneres mais altamente clorados tendem a permanecer no corpo mais tempo do que os congéneres menos clorados. Congéneres de PCBs altamente clorados são armazenados em tecidos adiposos e o metabolismo lento das PCBs leva à bioacumulação, que pode ocorrer mesmo a baixos níveis de exposição (marisco, níveis atuais de 760 e 1.400 ng/g de gordura). As principais fontes de PCBs nas dietas vietnamitas (arroz e vegetais) e a ingestão diária de 3,7 µg/pessoa/dia são comparáveis às de alguns países industrializados. Embora o fabrico de PCBs tenha sido banido nos EUA em 1979, muitos edifícios construídos anteriormente, ainda contêm potenciais fontes de contaminação do ar interior por PCBs. Em algumas configurações interiores e para alguns grupos etários, a inalação pode contribuir mais para a exposição total de PCBs do que qualquer outra via de exposição. Processos de calafetagem e outros materiais de construção contendo PCBs foram amplamente utilizados durante os anos 1950-1970.

Mesmo descontinuados na década de 1970, muitos edifícios ainda possuem iluminação fluorescente que contém PCBs e/ou resíduos de PCBs (EPA 2012). Assim, a exposição humana por inalação de PCBs pode estar mais difundida do que se supunha anteriormente.

TOXICIDADE DOS PCBs

Sendo altamente lipofílicos, os PCBs são bioacumulados em tecidos ricos em lípidos de animais, aves e organismos aquáticos. A toxicologia dos PCBs é afetada pelo número e posição dos átomos de cloro (Alcock et al., Joint WHO 2003). A substituição na posição orto dificulta a rotação dos anéis aromáticos. Os PCBs sem substituição orto são geralmente referidos como coplanares e todos os outros como planares. Os PCB coplanares, como dioxinas e furanos, podem apresentar efeitos semelhantes à dioxina e podem atuar como promotores de tumores. Apesar da produção de PCBs ter sido proibido em 1977, há evidências que sugerem que a inalação de PCBs pode representar um perigo para a saúde humana (ATSDR, 2004). As exposições humanas mais elevadas a estes compostos ocorrem através do consumo de peixes contaminados e em determinadas áreas ocupacionais, por contato com equipamentos ou materiais fabricados antes de 1977. Estudos recentes indicam que o consumo materno de peixes contaminados com PCBs pode causar distúrbios nos parâmetros reprodutivos e défices neurocomportamentais e de desenvolvimento em recém-nascidos e crianças. Os níveis no sangue de PCBs geralmente aumentam com a idade, porque estes produtos químicos são persistentes. Foram observados efeitos hepatotóxicos, endócrinos, dérmicos, oculares, imunológicos, neurológicos, reprodutivos e de desenvolvimento em seres humanos, após exposições ocupacionais aos PCBs. Os PCBs acumulam-se em lipídios corporais e podem ser transferidos para lactentes através do leite materno. A exposição através da lactação ocorre em níveis mais elevados e num período de tempo mais curto em comparação com a exposição materna, que ocorre a longo prazo antes / durante a gravidez e a lactação (ATSDR. EPA, 2015). Com base em provas suficientes de

carcinogenicidade em seres humanos e animais experimentais, a Agência Internacional de Pesquisa sobre Cancro (IARC) classificou os PCBs como cancerígenos para o Homem (Grupo 1). No entanto, o declínio dos níveis de PCBs no ambiente e nos alimentos nas últimas três décadas, sugere que os jovens hoje em dia estão expostos a níveis mais baixos de PCBs do que as gerações anteriores (EPA, 2016). Apesar deste declínio, existem preocupações de que algumas emissões de PCB passadas e que ficaram retidas em gelo polar podem ser libertadas para o meio ambiente nos próximos anos à medida que ocorre a fusão do gelo (AMAP, 2014). Além disso, os ambientes onde ocorreu grande contaminação por PCBs e que continuam em remediação, podem libertar ou expor PCBs adicionais. A Convenção de Estocolmo sobre POPs (2016) exige a eliminação do uso de PCBs em equipamentos até 2025 e exige a garantia de gestão ambiental de resíduos líquidos contendo PCBs e equipamento contaminado com PCBs até 2028.

REFERÊNCIAS

1. Alcock et al., Joint WHO 2003 / convention task force on the health aspects of air pollution. Health risks of persistent organic pollutants from LRTAP, 2003.
2. AMAP, 2014. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). Trends in Stockholm convention persistent organic pollutants (POPs) in Arctic air, human media and biota.
3. Community Implementation Plan for the Stockholm Convention on POPs 2007.
4. EPA, ATSDR. 2004. Agency for Toxic Substances and and Disease Registry.
5. EPA. (2015). Scoping and Problem Formulation for the Toxicological Review of PCBs): Effects Other Than Cancer. (2015).
6. EPA. ATSDR. 2012. Thomas Kent, Xue, Jianping, Williams Ronald, Jones Paul, Whitaker Donald. PCB) in School Buildings. Sources, Environmental Levels, Exposures. (2012).



7. EPA. ATSDR. 2016. Agency for toxic substances and disease registry - case studies in environmental medicine. PCBs toxicity. 2016.
8. EPA. HSDB. 2011. Biomonitorin PCBs. Hazardous Substances Data Bank (HSDB).
9. Lehmann, M., Geniece, Christensen, Krista, Maddaloni, Mark, Phillips, J., Linda Evaluating Health Risks from Inhaled PCBs: Research Needs for Addressing Uncertainty. Environmental Health Perspectives vol. 123, 2, (2015).
10. Ritter L., Solomon K. Forget J.(POPS).International Programme Chemical Safety (IPCS), 1996.
11. Stockholm Comision, 2004. Regulation EC) No 850.
12. The Stockholm Convention on POPs 2016.





**VNIVERSIDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Project coordinator: Ana I. Morales
Headquarters office in Salamanca.
Dept. Building, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contact Phone: +34 663 056 665



This work is licensed under a Creative
commons attribution – non commercial 4.0
international license