



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

PENTAKLOORIFENOLI

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Braşov

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

Käännös Merja Mäkelä



Erasmus+

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



JOHDANTO

Pentakloorifenoli (PCP) on kloorattu aromaattinen orgaaninen yhdiste, jota käytetään hyönteismyrkkinä, sienitautien torjunta-aineena, herbisidinä, desinfiointiaineena ja lisäaineena antifouling-maaleissa. PCP:n pääasiallinen käyttö oli puunsuoja-aine, jota käytettiin puiden suojelemiseksi sieniltä ja puun hyönteisiltä. PCP:tä on myös käytetty puuvillan korjuumyrkkinä ja biosidina teollisissa vesijärjestelmissä. PCP-yhdistettä vapautui ympäristöön sen valmistuksen, varastoinnin, kuljetuksen tai käytön tuloksena. Sen natriumsuolaa käytetään samankaltaisiin tarkoituksiin ja se hajoaa helposti PCP:ksi. Ennen vuotta 1984 (kun se tuli rajoitetun käytön torjunta-aineeksi), PCP oli yksi yleisimmin käytetyistä biosideista Yhdysvalloissa (EPA, 2010). PCP:n ja natriumpentakloorifenaatin (NaPCP) valmistus päättyi EU:ssa vuonna 1992. Vaikka PCP-yhdisteitä ei enää tuoteta Yhdysvalloissa, siellä on edelleen suuri määrä kemikaalia, ja sitä tuodaan Yhdysvaltoihin vuosittain yli miljoona kiloa. Vuonna 2012 PCP-yhdistettä ilmoitettiin valmistavan ainakin kuusi yritystä maailmanlaajuisesti, ja tuotanto ja tuonti Yhdysvalloissa olivat > miljoona - 10 miljoonaa puntaa (EPA, 2013). Toxics Release Inventory (TRI) -direktiivin mukaan 54 prosenttia ympäristön kokonaispäästöstä päästettiin ilmakehään Yhdysvalloissa sijaitsevasta valmistus- ja käsittelylaitoksista. Myös PCP-yhdistettä voi muodostua klooripitoisten jättemateriaalien polttamisen aikana. PCP muodosti 8% savukaasussa muodostetuista polyklooratuista fenoleista ja 10% niistä, joita oli muodostunut savukaasuun jäteaineiden polttamisen aikana, jotka sisältävät klooria. PCP-yhdisteitä voi myös vapautua savukaasuissa PVC-yhdisteiden pyrolyysistä. (UNEP.POPS.POPRC, 2013). Vuosina 1980-1996 Unkarin yhdyskuntajätteenpolttolaitoksesta vapautui noin 37 tonnia PCP-yhdisteitä vuodessa (Kovács, G., 2002). Pentakloorifenoli on äärimmäisen myrkyllinen ihmisille akuutissa (lyhytaikaisessa) nauttimisessa ja hengitysaltistuksessa. (RoC Monograf, 2014).

PCP:N JA NAPCP: N RAKENNE JA OMINAISUUDET

PCP:n syntymisen aikana prosessissa käytetyt kohotetut lämpötilat ja paineet johtavat useiden kloorattujen molekyylien muodostumiseen. Näiden sivutuotteiden pitoisuuksia voidaan muuttaa jonkin verran muuttamalla valmistusprosessin olosuhteita, mutta kaikki PCP:n kaupalliset muodot sisältävät sen synteessin sivutuotteita havaittavissa määrissä (WHO, 2010). Teknisen laadun omaava PCP (86% puhdas) sisältää myös polyklooratut fenolit (tri- ja tetra-), heksaklooribentseenidioksinit (tetra-, heksa- ja oktokloori-dibentso-p-dioksiinit) sekä heksa-, hepta- ja oktaklooridibentsofuraanit (Collins, 2013), valmistuksen sivutuotteina. PCP on myös merkittävä tuote nisäkkäiden heksaklooribentseenin aineenvaihdunnassa.

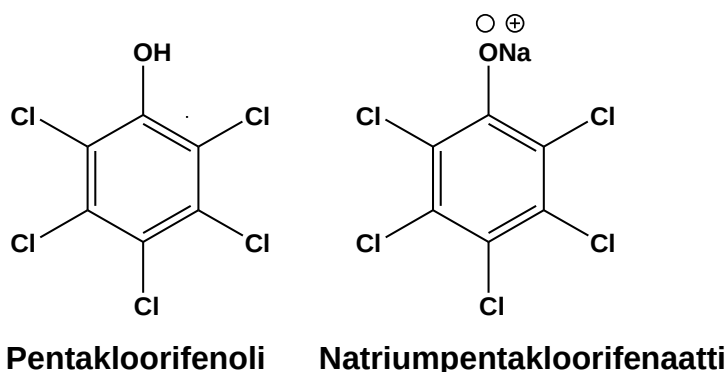
Pentakloorifenolin kaava (C_6HCl_5O).

CAS-rekisteri: 87-86-5.

Natriumpentakloorifenaatin kaava (C_6Cl_5ONa).

CAS-rekisteri: 131-52-2

Kuvassa 1 esitetään pentakloorifenolin ja natriumpentakloorifenaatin kemiallinen rakenne.



Kuva 1. Pentakloorifenolin ja natriumpentakloorifenaatin kemiallinen rakenne.

Taulukossa 1. esitetään joitakin PCP:n fysikaalisia ominaisuuksia.

Taulukko 1. PCP:n fysikaaliset ominaisuudet.

Ominaisuus	PCP
Molekyylipaino	266.35
Sulamispiste	188°C
Kiehumispiste	310°C
Höyrynpaine (mm Hg)	0.0003 at 25°C
Höyryn tiheys rel. ilma = 1	1.98
Tiheys	1.978 g/cm ³ at 22°C
	14 mg/L at 20°C
Vesiliukoisuus	5.12
Oktanoli- ja vesijakaantumiskerroin (pKow)	2.45 10 ⁻⁸ atm/m ³ /mol 22°C

Lähde: ChemIDplus 2013

Puhdas PCP on vaaleanruskeaa valkoisissa neulamaisinaa kiteinä huoneenlämmössä. Tunnetaan myös klorofeeniksi, penkloroliksi ja penta-yhdisteeksi, yhdiste on suhteellisen haihtuva, lähes veteen liukenematon sen dissosiaation tuottaman pH: n (pKa = 4,7) aikana ja liukenee useimpiin orgaanisiin liuottimiin (WHO, 2010). PCP:n suolat, kuten natriumpentakloorifenaatti, ovat helposti liukoisia veteen. Tekninen PCP-laatu koostuu ruskeista hiutaleista, tekninen laatu natrium-PCP koostuu kermanvärisistä helmistä. PCP:n fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet viittaavat siihen, että haihtuminen ilmakehään on vähäistä, rajallinen sekoittuvuus vedessä ja yhdistäminen maaperän hiukkasiin. PCP:n liikkuminen maaperässä riippuu maaperän happamuudesta.

PYSYVYYS VEDESSÄ MAASSA JA SEDIMENTISSÄ

PCP on levinnyt kaikkialla ympäristöön aiemmin, mikä ilmenee pintavedessä, pohjavedessä, juomavedessä, ympäristössä ja sisäilmassa, pölyssä, maaperässä, sedimentissä, ja raportoituna useissa maissa ja kaikkina aikoina (EPA, 2013). PCP:n hajoaa nopeasti ympäristössä, puoliintumisaika on vähemmän kuin 4 viikkoa vedessä, vähemmän kuin 20 viikkoa sedimentissä ja alle 10 viikkoa maaperässä. PCP on hydrolyytisesti stabiili vedessä pH-arvosta

4 pH-arvoon 9. PCP:n kemiallinen hajoaminen vedessä tapahtuu pääasiassa fotohajoamisena. Pintavedessä PCP nopeasti fotohajoaa altistuessaan suoralle auringonvalolle. PCP:n fotolyysi vedessä on menetelmä, joka on riippuvainen pH:sta (EPA, Water Office 2010). Nopea hajoaminen tapahtuu lisääntyneen pH:n vallitessa. Ionisoitu muoto on herkempi fotodegraatiolle kuin protonoitunut muoto. 90-prosenttisen hajoamisen jälkeen 10 tunnin kuluttua pintavedessä pH = 7,3, vastaavasti hajoaminen 40% pH-arvolla 3 90 tunnin jälkeen (Zheng, 2011). Valon fotolyysissä määräytyy myrkyllisten orgaanisten yhdisteiden, kuten 2,3-dikloorimaleiinihapon, 2,3,5,6- ja 2,3,4,6-tetrakloorifenolin, tetraklororesorsinolin, tetrakloorikatekolin, bentsokinonien ja dioksiinien synty (UNEP, POPS. POPRC, 2013). Maaperässä puu käsiteltynä PCP:llä (jota käytetään liuoksena maaöljypohjaisissa tuotteissa tai sen natriumsuolana vesipohjaisessa liuoksessa) voi vapauttaa myrkyllisiä yhdisteitä haihtumisen tai liuotuksen kautta. PCP voi hajota puupinnalle, jolloin hajoavat yhdisteet ovat käytettävissä liuotukseen. Märällä maaperällä fotolyysi voi tuottaa PCP:n 55-prosenttisen fotodegradation 14 päivän aikana. Maksimaalinen hajoaminen on 0,3-0,5 mg/g päivässä maaperässä, joka sisältää 30 mg/kg PCP-yhdistettä ja hajoamisnopeus on 82% 7 kuukauden jälkeen raportoituna. Puhdistetusta puusta ilmakehään vapautuva PCP voi kulkeutua takaisin pintavesiin ja maaperään märäksi ja kuivaksi kerrostuen. Ilmakehän PCP transformoituu fotolyysin avulla vapaiden radikaalien hapettumisen avustamana, ja puoliintumisaika on 2 kuukautta ilman vettä. Myös sorboituneen tai kalvotilan PCP:n fotolyysia hapen läsnäollessa on havaittu. Reaktiotuotteet olivat samanlaisia kuin vesipitoisessa fotolyysissä. PCP:n adsorptioksi hiukkasiksi heikentävät tämän prosessin nopeutta ilmakehässä. Ilmassa vapautuva PCP voi kulkeutua suurilla etäisyyksillä (1 500 - 3 000 km, ja puoliintumisaika noin 1,5 kk ympäristössä (Borysiewicz, 2008).

PCP:N BIOKERTYMINEN

PCP:n biokertyminen vesieliöissä on suurta. Biokonsentraatiotekijöitä on raportoitu 100-1000 ja ne riippuvat pH:sta, kasvavat laskevalla pH:lla.

Toksisuus riippuu myös testattavan substraatin pH:sta. PCP:n akuutin myrkyllisyyden tutkiminen elävissä organismeissa pH = 4, 6 ja 9 osoitti, että toksisuus oli maksimissaan arvoilla pH = 4 ja minimi pH = 9. Myrkyllisyyden ero johtui vaihteluista, missä määrin PCP tunkeutui testattuun organismiin, sillä pH-arvossa 4 PCP on protonoitua ja siten lipofiilistä. Arvolla pH 9 PCP on täysin ionisoituneena, mikä vähentää sekä potentiaalia tunkeutumista organismeihin että mahdollisia myrkyllisiä vaikutuksia (UNEP.POPS.POPRC, 2013). PCP:n biokertyvyydestä kasveissa ei ole löydetty luotettavia tietoja. PCP:n fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet viittaavat rajalliseen haihtumiseen ilmakehässä, PCP:n liikkumiseen vedessä ja yhdistymiseen maaperän orgaanisten hiukkasten kanssa. PCP:n liikkuvuus ja haihtuminen käsittelystä puusta ympäristössä riippuu väliaineen haposta ja kasvaa lämpötilan mukaan. Ilma, maaperä ja pintavesi altistuvat PCP:lle fotolyysihajoamisesta, jonka atmosfäärinen puoliintumisaika vaihtelee tunneista viikoksi. PCP-biokertymät vesieliöissä ja BCF-arvo kasvavat laskevalla pH-arvolla.

ALTISTUMISEN LÄHTEET

PCP:lle nykyinen tai aiempi altistuminen voi olla yhteydessä sen vapautumiseen tuotannon aikana ja erityisesti käsittelyn ja käytön aikana, mikä johtaa sekä työperäiseen altistumiseen työntekijöille että suurelle yleisölle. Työntekijöiden altistumlähteet ovat aiemmin olleet (1) tuotantolaitoksia, (2) puunkäsittelylaitoksia ja (3) kosketuksesta käsittelyn puun käytön tai hävittämisen aikana, ihon kautta kosketukseen aineen kanssa tai käsiteltäessä puutuotteita ja hengitysteitse. Työperäinen altistuminen PCP:lle on edelleen mahdollista työntekijöille, jotka käsittelevät puuta tai joutuvat kosketuksiin käsittelyn puutavaran kanssa työtehtävissään ja kosketuksesta käsittelyn puun tai jätteen käytön tai hävittämisen aikana. PCP:n puoliintumisaajan eliminointia tai vähenemistä välillä 4-72 päivää on havaittu (UNEP, 2016). PCP-synteesin sivutuotteilla on eliminaation puoliintumisaika jopa 10 vuotta (Collins, 2013). PCP:lle altistuminen on ihmiselle yleistä, koska PCP on läsnä ja pysyy ympäristössä. Tämä altistuminen on määritetty mittaamalla PCP:n tasoja

veressä, maksassa, aivoissa, munuaisissa, pernassa ja kehon rasvassa ja heijastamaan enemmän pitkäaikaista altistumista (RoC Monograf, 2014). Altistumisen väheneminen 30-40 vuoteen tai sitä vanhempaan ajankohtaan asti on johdonmukaista EPA:n toteuttamien toimenpiteiden kanssa, joilla rajoitetaan PCP:n käyttöä puunsuoja-aineena, kumotaan ja rajoitetaan muita kuin puun käyttöä vuonna 1987. Pääasialliset altistumisreitit yleisölle ovat ilman hengittäminen, ruoan nauttiminen ja muut mahdolliset lähteet. PCP-päästöt saattavat johtua käsitellyn puun läsnäolosta ympäristössä sekä tuotannosta, jalostuksesta ja käytöstä puutuotteiden käsittelyssä tapahtuvista päästöistä. Elintarvikkeissa PCP:tä havaittiin kinkussa (kova tai paistettu) välillä 0,01-0,02 ppm, kananrinnoissa paistettuna (ihonpoisto), lihassa, kalassa, maitotuotteissa, jyvissä ja vihanneksissa. Myös ihmisten altistuminen ihmisille, jotka elävät hirsitaloissa tai muissa talouksissa, jotka on käsitelty PCP:llä, ja suuren yleisön altistuminen PCP:lle pölystä ja vaarallisista jätteistä on myös tunnistettu (FDA, 2006). PCP-yhdisteitä on havaittu juomaveden toimituksissa sekä pohjavesissä ja pintavesissä (Zheng, 2011). Ilmassa, maaperässä ja pintavedessä PCP kestää tunteja päiviä. Fenoliyhdisteiden klooraus tuottaa havaittavia PCP-tasoja ja lisäksi tavallisia torjunta-aineita, kuten esimerkiksi Lindaania, HCH-, PCB-yhdistettä jne., tunnetaan PCP-yhdistettä metaboloituna kasveilla, eläimillä ja mikro-organismeilla. PCP on tärkeä ympäristötekijä myös niissä maissa, joissa käyttö on hylätty, mutta siellä tuotetaan PCP:llä käsitellyillä materiaaleilla. Väestö voi myös altistua PCP:lle käsitellyistä tekstiileistä, nahasta ja paperituotteista ja ennen kaikkea saastuneen sisäilman hengittämisestä. PCP metaboloituu muihin molekyyliin ja siksi sen puuttuminen eläinkudoksissa ei ole ratkaisevaa. Toisaalta se on tärkeä tuote HCH-yhdisteiden ja muiden tavallisten torjunta-aineiden metaboloitumisesta nisäkkäillä. Ihmisillä ja koe-eläimillä tehdyt tutkimukset osoittavat, että PCP imeytyy suun, hengityksen tai ihon altistuksen jälkeen. Vaikka PCP jakautuu laajalti, kudoksiin kerääntyminen vaikuttaa olevan rajoittunutta laajan sitoutumisen takia plasman proteiineihin rotilla ja ihmisillä (RoC Monograf, 2014). Kudosjakautumistutkimukset koe-eläimillä osoittavat, että korkeimmat pitoisuudet löytyvät aineista, jotka liittyvät

aineenvaihduntaan ja erittymiseen ja sisältävät maksan, sappirakon, munuaisten ja ruoansulatuskanavan. PCP pääosin erittyy virtsaan joko muuttumattomina tai metaboliitteina. Yhdysvalloissa tasot ovat yleensä vähemmän kuin kolme tai neljä vuosikymmentä sitten (ennen kuin PCP:n käyttö rajoitettiin 1980-luvulla). Yhdysvalloissa asuvista ihmisistä raportoitiin 1950-luvulla ja 1980-luvulla julkaistuissa tutkimuksissa (Zheng, 2011) PCP-arvo 10-100 mikrogrammaa / l veressä ja yleensä noin 10 mg / l virtsassa.

TERVEYSVAARA

Toksikokinetiikka. Ruoansulatuskanava imee nopeasti ja täydellisesti PCP-yhdisteet. Veren jälkeen, jossa se yhdistyy ainakin osittain plasman proteiineihin, PCP:n korkeimmat pitoisuudet ovat maksassa, munuaisissa ja aivoissa, mutta bioakkumulaation taipumus on edelleen hyvin alhainen. Ihmisten ja eläinten tutkimusten tulokset osoittavat, että PCP ei ole laajasti metaboloitunutta. Eri lajeille (mukaan lukien ihmisille) ja altistumisreiteille PCP:n pääasiallinen eliminaatioreitti on virtsa. PCP:llä puoliintumisaika on 30 tuntia plasmassa (RoC Monograph, 2014). Ihmisen terveydelle aiheutuvien vaikutusten osalta PCP:hen liittyvät kokeelliset tiedot ovat hyvin dokumentoituja suun kautta annettavista pieniannoksisista kroonisista altistuksista ja osoittavat vaikutusta maksassa, jolle on ominaista biokemialliset, toiminnalliset ja histopatologiset muutokset; vaikutukset immuunijärjestelmään, kilpirauhashormonien merkittävä muutos altistuksissa 1 tai 2 mg/kg päivässä (RoC Monograf, 2014). Työssäkäyvien työntekijöiden tiedot vahvistavat vaikutuksia immuunijärjestelmään ja maksaan. PCP:n terveyteen liittyvä luonnehdinta osoittaa, että potilaalla voi olla useita ihmisen terveydellisiä vaikutuksia, jotka liittyvät alhaisen tason krooniseen altistukseen suun kautta tapahtuvan altistumisen seurauksena. Ympäristöön tuodulla PCP:llä on potentiaalia LRTAP:lle ja se saattaa päästä ihmisravinnoksi ja juomaveteen (UNEP, 2016). PCP on äärimmäisen myrkyllistä ihmisille akuutista (lyhytaikaisesta) nauttimisesta ja hengitysaltistuksesta. Akuutti hengitysteiden altistuminen ihmisille on johtanut neurologisiin, veren ja maksan vaikutuksiin ja

silmien ärsytykseen. Pitkäaikainen PCP-altistus ihmiselle hengitysteitse on aiheuttanut vaikutuksia hengitysteihin, vereen, munuaisiin, maksaan, immuunijärjestelmään, silmiin, nenään ja ihoon. Ihmisen tutkimukset eivät ole vakuuttavia PCP-altistuksesta ja lisääntymistekijöistä. Ihmisen tutkimukset viittaavat yhdistymiseen PCP-altistuksen ja syövän välillä. EPA-luokiteltu PCP ja NaPCP kuuluvat ryhmään B2, joka on todennäköinen ihmisen syöpää aiheuttava aine (EPA, 2010). Kaiken kaikkiaan PCP:n seurantatiedot abioottisissa matriiseissa (ilman, maaperän ja veden) osoittavat vähenevän trendin, joka johtuu todennäköisesti maailmanlaajuisista sääntelytoimista (kiellot, rajoitukset ja määräykset), jotka on otettu käyttöön (UNEP, 2016).

LÄHTEET

1. [Borysiewicz, M. 2008](#). Risk Profile of PCP. Institute of Environmental Protection, Poland. Dossier prepared in support of a proposal of PCP to be considered as candidate for inclusion in the Annex I to the Protocol to the Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on POPs. (LRTAP Protocol on POPs).
2. [Collins J.J. 2013](#). Occupational studies of workers in PCP production.
3. [EPA, 2010](#). Toxicological Review of PCP in Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). EPA Report No. EPA/635/R-09/004F. Washington, DC: U.S.
4. [EPA, Office of Water 2010](#). U.S. Environmental Protection Agency. *Drinking Water Glossary: Surface Water*. U.S. EPA, Office of Water.
5. [EPA, 2013](#). TRI Explorer Chemical Report. U.S. EPA. Last updated: 7/8/13. <http://www.epa.gov/triexplorer> and select Pentachlorophenol.
6. [FDA, 2006](#). Total Diet Study Market Baskets 1991-3 through 2003-4. U.S. Food and Drug Administration.
7. [Kovács, G. \(2002\)](#) Monitoring and releases of POPs. 2002. (http://irptc.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/slovenia/KOVACS.html).

8. Report on Carcinogens (RoC Monograph) on PCP and By-Products of Its Synthesis. National Toxicology Program. National Institute of Environmental Health Sciences U.S. Department of Health and Human Services, 2014.
9. UNEP. POPS. POPRC 2013. Stockholm Convention on POPS. PCP and its salts and esters. (2013).
10. UNEP, 2016. Draft technical guidelines on the environmentally management of wastes consisting of, containing or contaminated with PCP and its salts and esters, 2016.
11. WHO, 2010. Pentachlorophenol, Geneva, World Health Organization, Environmental Health Criteria.
12. Zheng W, Wang X, Yu H, Tao X, Zhou Y, Qu W., 2011. Global trends and diversity in PCP levels in the environment and in humans: a meta-analysis. Environ Sci. Technol 45(11), 2011.



VNIVERSIDAD
D SALAMANCA

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences



UNIVERZITA
KARLOVA



Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov



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