



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

POLYKLOORATUT BIPHENYYLIT

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

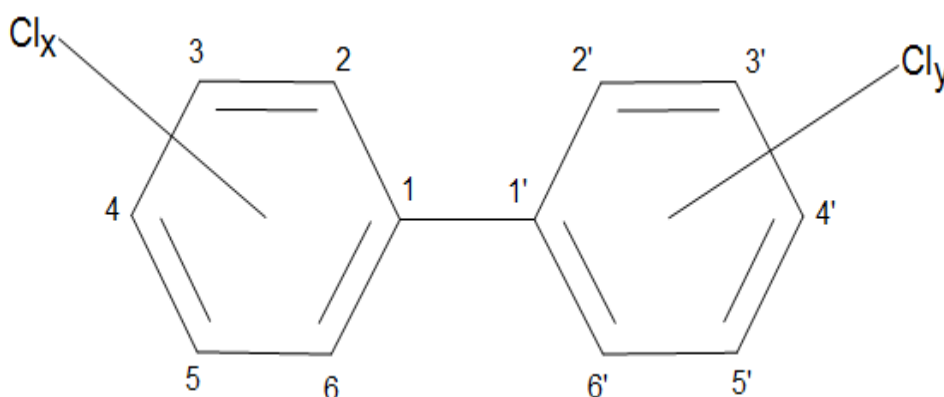
Polyklooratut bifenyyli (PCB) ovat ksenobioottisten orgaanisten yhdisteiden, kloorattujen aromaattisten hiilivetyjen seoksia. Ne koostuvat bifenyyli-rakenteista, joissa on kaksi sidottua bentseenirengasta, joissa jotkut tai kaikki vetyatomeista on korvattu klooriatomilla. On olemassa 209 mahdollista PCB-yhdistettä, jotka perustuvat erilaisiin yhdistelmiin bifenyyli-molekyylin klooriatomien lukujen ja asemien suhteen. PCB-yhdisteitä valmistettiin ja markkinoitiin pääasiassa Yhdysvalloissa vuosien 1930 ja 1977 välillä kauppanimellä Aroclor (esim. Aroclors 1016, 1242, 1248, 1254, 1260 jne.). Yhdysvalloissa tuotettiin kaupallisesti yli 600 miljoonaa kiloa PCB:tä ja maailmanlaajuinen PCB-tuotanto oli noin kaksinkertainen. Niiden kemiallisen stabiilisuuden, sähköisten eristysominaisuuksien ja suhteellisen syttymisen vuoksi PCB-yhdisteitä käytettiin monissa teollisissa sovelluksissa lämmönsiirtoon ja dielektrisiin nesteisiin muuntajissa ja kondensaattoreissa, hydraulisina ja voitelevina nesteinä, diffuusiopumppuöljyinä palonestoaineina, pehmentiminä, kasvinsuojeluaineiden lisäaineina ja lisäaineina tiivistemateriaaleissa, päällysteissä, maaleissa, liimoissa, musteissa, itsejäljentävissä kopiopapereissa ja muoveissa. (EPA, ATSDR, 2004). Koska vuonna 1991 EPA antoi todisteita siitä, että PCB-yhdisteet pysyvät ympäristössä ja aiheuttavat myrkyllisiä vaikutuksia, se antoi lopulliset määräykset, jotka kielsivät PCB-yhdisteiden valmistuksen ja käytön. Vuonna 1985 PCB-yhdisteiden käyttöä ja markkinointia EU:n alueella rajoitettiin, ja vuonna 2004 PCB-yhdisteiden tuotanto, markkinoille saattaminen ja käyttö kiellettiin kokonaan asetuksella EY (EY) N:o 850 (Tukholman komissio, 2004). Huolimatta lopullisista säännöksistä, jotka kielsivät PCB-yhdisteiden valmistuksen ja käytön vuonna 1979, PCB-yhdisteet ovat edelleen läsnä ilmassa, maaperässä, sedimenteissä ja elintarvikkeissa ja ne kulkeutuvat yhdestä ympäristötilasta toiseen. PCB-yhdisteitä voidaan myös vapautua PCB-

yhdisteiden (ikkunoiden, fluoresoivien valonlähteiden, kattopinnoitteiden, maalien ja lattianpäällysteiden sekä mahdollisten PCB-yhdisteiden lähteiden jatkuvasta käytöstä ja hävittämisestä sisätiloissa) (Lehmann et al., 2015).

PCB-YHDISTEIDEN KEMIALLINEN RAKENNE

Mahdollisia PCB-isomeerejä on 209, kolmesta monoklooratuista isomeereistä täysin kloorattuun dekaklooribifenyyli-isomeeriin. PCB-isomeerien ominaisuudet ja toksisuus määräytyvät klooriatomien määrän ja aseman mukaan.

Myrkyllisyysaste toimii myös kloorausasteen mukaan. Yleensä vesiliukoisuus ja höyrynpaine vähenevät lisäämällä substituutioastetta ja lipidiliukoisuus kasvaa kloorisubstituution kasvaessa. Epäpuhtauksia, kuten polykloorattuja dibentsofuraaneja (PCDF), naftaleeneja (PCN) ja neljännesfenyyliä (PCQ), on tunnistettu myös kaupallisissa PCB-tuotteissa.



X = 1 to 5, Y = 1 to 5

Kuva 1. PCB-yhdisteiden kemiallinen rakenne

Kaikkien 209 PCB-yhdisteiden ominaisuuksien ja käyttäytymisen arvioimiseksi voidaan käyttää yhdisteviittauksena merkintää PCB-153, koska se on kalibrointiseoksen ainesosa, jota käytetään kaikkien 209 PCB-yhdisteiden tunnistamiseen ja kvantitatiiviseen arviointiin. PCB-153 on heksalisomeeri (2,2', 4,4', 5,5'-heksaklooribifenyyli), joka on polykloorattujen bifenyyliden ainesosa. Siinä n 42 heksaklooribifenyylia. Vaikka PCB-153 ei ole myrkyllinen, se voi olla

muiden PCB-yhdisteiden myrkyllisten vaikutusten modulaattori. Merkittävintä on, että PCB-153 on läsnä käytännössä kaikissa teknisissä seoksissa riittävän suuressa määrin, 5-17% (keskimäärin 10%). Siksi PCB-153 voi myös olla osoitus ympäristöön syötetystä ja poistuneesta PCB:stä (Alcock et al., Joint WHO, 2003).

PCB-YHDISTEIDEN KEMIALLISET OMINAISUUDET

Kauppanimityksiä eri seoksille (osaluettelo) ovat: Aroklor, Pyranoli, Pyroklo, Fenokloori, Pyraleeni, Klopeni, Elaol, Kanechlor, Santotherm, Fenklor, Apirolia, Sovol.

CAS-numero: 1336-36-3

Taulukossa 1 on esitetty joitakin PCB-yhdisteiden kemiallisia ominaisuuksia.

Taulukko 1. PCB-yhdisteiden kemialliset ominaisuudet.

Yhdisteryhmä	Molekyyli- paino	Höyryn- paine Pa	Vesi- liukoisuus (mg/m ³)	Log Kow
Monochlorobiphenyl	188.7	0.9-2.5	1.21-5.5	4.3-4.6
Dichlorobiphenyl	223.1	0.008-0.60	0.06-2.0	4.9-5.3
Trichlorobiphenyl	257.5	0.003-0.22	0.015-0.4	5.5-5.9
Tetrachlorobiphenyl	292.0	0.002	0.0043-0.010	5.6-6.5
Pentachlorobiphenyl	326.4	0.0023-0.051	0.004-0.02	6.2-6.5
Hexachlorobiphenyl	360.9	0.0007-0.012	0.0004-0.0007	6.7-7.3
Heptachlorobiphenyl	395.3	0.00025	0.000045-0.00	6.7-7
Octachlorobiphenyl	429.8	0.0006	0.0002-0.0003	7.1
Nonachlorobiphenyl	464.2	-	0.00018- 0.0012	7.2-8.16
Decachlorobiphenyl	498.7	0.00003	0.000001-0.00	8.26

Lähde: mukaeltuna Ritter et al.1996

PCB-yhdisteet ovat veteen liukenemattomia ja liukoisia useimpiin orgaanisiin liuottimiin ja niillä on taipumus jakautua ilmakehään. Piirilevyt muodostavat höyryjä, jotka ovat raskaampia kuin ilmassa ja siksi niiden jäämiä on havaittu arktisella alueella, vedessä ja elävissä organismeissa. Vesiliukoisuus vaihtelee välillä $1,08 \times 10^{-5}$ - $9,69 \times 10^{-10}$ mol/l ja yleensä pienenee molekyylimassan kasvaessa. Henryn lain vakio vaihtelee välillä $0,3 \times 10^{-4}$ - $8,97 \times 10^{-4}$ atm x m³ / mol ja kasvaa kloorisubstituutioasteen mukaisesti. Höyrynpaine vähenee yleensä molekyylimassan kasvaessa ja kasvaa lisääntyvän kloorisubstituution asteen mukaan. Log Kow -arvot vaihtelevat 4,48- 8,18 kaikkien rinnakkaisvalmisteiden osalta. Ympäristössä PCB-yhdisteet voivat liittyä maaperän, sedimenttien ja biologisten kudosten orgaanisiin komponentteihin ja ovat liuenneen orgaanisen hiilen kanssa vesiympäristössä eivätkä liukene veteen. PCB-yhdisteet haihtuvat vesipinnoista huolimatta niiden höyrynpaineen ja osittain hydrofobisuuden vuoksi. Tämän seurauksena ilmakehässä kulkeutuminen voi olla merkittävä polku PCB leviämiseen ympäristössä (Ritter et al., 1996).

PCB-YHDISTEIDEN PYSYVYYS

Valmistuksen kieltämisestä huolimatta PCB-yhdisteet ovat edelleen läsnä ympäristössä (esim. ilmassa, maaperässä, sedimenteissä, ruoassa) ja ne jakautuvat uudelleen yhdestä ympäristöstä toiseen. PCB-yhdisteiden pysyvä luonne ja niiden leviäminen elintarvikeketjun kautta ovat johtaneet ihmisen jatkuvaan altistumiseen. Niitä voi myös vapautua PCB:tä sisältävien tuotteiden jatkuvan käytön ja hävittämisen kautta. PCB:tä sisältävät rakennusmateriaalit, kuten ikkunalasit, loisteputkivalot (FLB), kattotiilet, päällysteet, tiivistysaineet, maalit ja lattiapäällysteet ovat mahdollisia PCB-yhdisteiden lähteitä sisätiloissa (EPA, ATSDR, 2012). Ne adsorboituvat helposti orgaanisiin materiaaleihin, kuten sedimenteihin ja maaperään, adsorption lisääntyessä seoksen klooripitoisuuteen ja ympäristömateriaalin orgaaniseen sisältöön. PCB-yhdisteillä on vähäinen liikkuvuus maaperässä ja ne ovat suhteellisen

liukenemattomia veteen. Haihtuminen kosteasta maaperästä ja vesipinnoista voi heikentää adsorboimalla kiinteisiin aineisiin. Ilmassa PCB-yhdisteitä esiintyy sekä höyry- että hiukkasfaasissa, ja ilmakehän kuljetusmekanismit ovat levittäneet PCB-yhdisteitä maailmanlaajuisesti. Höyryfaasi-PCB-yhdisteet hajoavat fotolyttisesti puoliintumisajoilla, jotka vaihtelevat 3-490 päivässä. Partikkelivaihe-PCB-yhdisteet poistuvat ilmakehästä märällä tai kuivalla kerrostumisella. Yleensä PCB-yhdisteiden biologinen hajoaminen on hidasta ja korkeammat klooratut yhdisteet ovat eniten kestäviä biologisen hajoamisen ympäristössä (EPA, HSDB, 2011). Tämän seurauksena PCB-yhdisteitä on havaittu useissa ympäristöaineissa, jotka voivat olla ihmisen altistumisen lähteitä. On osoitettu, että PCB-yhdisteet voivat kulkeutua lentäen tuulen mukana ja ilmakehän diffuusiolla pitkiä matkoja lähteistä, mukaan lukien arktiset ja antarktiset alueet (AMAP, 2014). Ilmakehässä, vedessä ja maaperässä PCB-yhdisteet enimmäkseen adsorboituvat hiukkasiin ja adsorptiotaipumus kasvaa kloorausasteen kasvaessa. Ilmakehässä hallitseva muuntoprosessi on höyryfaasi-PCB:n reaktio hydroksyyli-radikaaleilla. Tämän reaktion arvioidut puoliintumisajat ovat 10 päivää monoklooribifenyyliä 1,5 vuodeksi heptaklooribifenyyliä varten. Vesiympäristössä PCB-yhdisteet eivät ole merkittävästi heikentyneet hydrolyysistä ja hapettumisesta.

PCB-YHDISTEIDEN BIOKERTYMINEN

PCB-yhdisteet ovat pysyviä ja biokertyviä. Ne ovat hyvin liukoisia biologisiin lipideihin, kertyvät vesi- ja maaeläimiin ja ihmisiin, ja ne vahvistuvat elintarvikeketjussa. PCB-yhdisteiden fysikaalis-kemialliset ominaisuudet mahdollistavat niiden imeytymisen helposti organismeissa. Korkea lipidiliukoisuus ja alhainen vesiliukoisuus johtavat PCB-yhdisteiden ja niiden aineenvaihduntatuotteiden retentioon rasvaisessa kudoksessa ja proteiinien yhdistelmissä. Kertymisnopeudet organismeihin vaihtelevat yhdisteen, pitoisuuden, altistuksen keston ja ympäristön olosuhteiden mukaan. PCB-yhdisteiden ja niiden aineenvaihduntatuotteiden korkea retentio määrittävät myrkyllisiä vaikutuksia organismeihin ajan kuluessa. PCB-yhdisteiden pysyvyys

yhdistettynä erilaisten isomeerien (log Kow: n vaihteluväli 4,3-8,26) korkeisiin jakautumiskertoimiin tarjoavat olosuhteet, joissa PCB:t kerääntyvät bioaktiivisesti organismeihin. Biofraktioita välillä 120 000 ja 270 000 on raportoitu. PCB-ruokavalioaltistumiseen vaikuttavat tekijät ovat pienemmät kuin PCB-yhdisteille altistuneilla kaloilla, mikä viittaa siihen, että PCB-yhdisteet ovat biokertyviä (otettu suoraan vesiltä) eikä ne bioakkumuloidu (otettu vedestä ja elintarvikkeesta). Aroclor 1254:n biokertyvyystekijä (BCF) vesieliöissä on 0,24-165, kasveissa 0,001-0,041 sekä linnuissa ja nisäkkäissä 5,15-28,5 (EPA, 2011). PCB-yhdisteiden hajoaminen ympäristössä riippuu kloorauksen asteesta ja pysyvyys kasvaa kloorauksen lisääntymisen myötä. PCB-fotohajoamisen puoliintumisaajan vaihteluväli on 10 päivää monoklooribifenyyliä 1,5 vuodeksi heptaklooribifenyyliä. Heikkoklooribifenyylien maaperän heikkenemisen puoliintumisaika on 6 vuotta. Hajoamisen puoliintumisarvot veteen liuotetulle PCB-153-fraktiolle ovat 480 makeassa vedessä ja 1600 päivää rannikkovesissä ja avomerissä. Ilmakehässä PCB-153:n hajoamisen puoliintumisaika (hydroksyyli-ryhmän reaktion vuoksi) on 13 päivää kesällä, 34 vuorokautta keväällä ja syksyllä, 300 vuorokautta talvella (EPA, 2012). Nykyään 40 vuoden kuluttua PCB-yhdisteiden ensimmäisestä tunnistamisesta elävissä organismeissa (ihmisten ja luonnonvaraisten eläinten kudoksissa) ekosysteemin saastumisen todelliset kustannukset PCB-yhdisteillä ovat vielä tuntemattomia, ja tiedeyhteisö yrittää edelleen selvittää terveysvaikutuksia tausta-altistuksesta maailmanlaajuisesti.

IHMISEN ALTISTUMINEN PCB-YHDISTEILLE

Ihmiset voivat altistua PCB-yhdisteille nieltynä, hengitettynä tai ihokosketuksena. Saastuneiden elintarvikkeiden kulutusta on historiallisesti pidetty tärkeimpänä väestön altistumisreitittinä, rasvaiset elintarvikkeet (kala, liha, maitotuotteet) ovat tärkein ravitsemuksellisen altistumisen aiheuttaja. Tiettyjen kertymien ja ruokavalioaltistuminen PCB-yhdisteille on vähentynyt viime vuosikymmenien aikana arvosta 27 ng/kg/vrk vuonna 1978 arvoon 2 ng/kg/päivä vuonna 1997. (ATSDR 2000, Lehmann ym. 2015). PCB-

yhdisteiden pääasiallinen lähde väestölle on saastuneiden kalojen, erityisesti PCB-yhdisteitä sisältävistä vesistöistä, mikä lisää PCB-altistumistasoa. Vaikka PCB:t imeytyvät helposti kehoon, ne metaboloituvat vain hitaasti ja erittyvät. Eläintutkimukset viittaavat siihen, että absorboituneet PCB:t jakautuvat kehon vesipitoisten ja lipidiosastojen välillä kaksivaiheisessa prosessissa. Siirrytään ensin maksa- ja lihaskudokseen PCB-aineet jakautuvat uudelleen rasvakudokseen, ihoon ja muihin rasvapitoisiin elimiin. Yksittäisen yhdisteen aineenvaihdunnan määrä riippuu klooriatomien määrästä ja asemasta. Rotilla PCB:n puoliintumisaika vaihtelee 1-460 päivää riippuen kloorausasteesta. Yleensä vähemmän klooratut isomeerit metaboloituvat helpommin, kun ne ovat korkeammin kloorattuja yhdisteitä. Etuoikeutetun aineenvaihdunnan seurauksena entistä kovemmin klooratut yhdisteet pysyvät elimistössä pidempään kuin vähemmän klooratut yhdisteet. Hyvin klooratut yhdisteet PCB:t tallentuvat rasvakudoksiin ja PCB:n hidas aineenvaihdunta johtaa bioakkumulaatioon, joka voi esiintyä jopa alhaisilla altistustasoilla (äyriäiset, nykyiset 760 ja 1400 ng/g rasvoissa). Vietnamilaisen ruoan (riisi ja vihannekset) tärkeimmät lähteet ja päivittäinen saanti on 3,7 µg/hlö/vrk ja se on verrattavissa joidenkin teollistuneiden maiden arvoihin. Vaikka PCB-yhdisteiden valmistus kiellettiin Yhdysvalloissa vuonna 1979, monet rakennukset, jotka on rakennettu ennen, sisältävät edelleen mahdollisia sisäilman PCB-yhdisteiden lähteitä. Jotkin sisäiset asetukset ja joillakin ikäryhmillä hengitys voi osaltaan vaikuttaa enemmän PCB-altistukseen kuin mikään muu altistumisreitti. Tiivistemateriaalia ja muita PCB-yhdisteitä sisältäviä rakennusmateriaaleja käytettiin laajalti 1950-70-luvuilla. Jo 1970-luvulta lähtien monissa rakennuksissa on vielä loistelamppuja, jotka sisältää PCB:tä ja PCB-jäämiä. (EPA 2012). Niinpä ihmisen inhalaatioaltistus PCB:lle voi olla yleisempää kuin on aikaisemmin oletettu.

PCB-YHDISTEIDEN MYRKYLLISYYS

Lipofiilisinä PCB-yhdisteet kerääntyvät eläinten, lintujen ja vesieläinten rasvakudoksiin. PCB-yhdisteiden toksikologiaan vaikuttaa klooriatomien määrä

ja asema (Alcock et al., Yhteinen WHO 2003). Korvaaminen ortoasemassa estää aromaattisten renkaiden pyörimisen. PCB-yhdisteitä, joissa ei ole orto-substituutioita, kutsutaan yleisesti koplanareiksi ja kaikki muut ovat ei-koplanareita. Koplanar-PCB:t, kuten dioksiinit ja furaanit, voivat olla dioksiinin kaltaisia vaikutuksiltaan ja ne voivat toimia kasvainten promootoreina. PCB-yhdisteiden valmistus on kuitenkin kielletty vuodesta 1977 lähtien ja on näyttöä siitä, että PCB:n inhalaatio saattaa aiheuttaa vaaraa ihmisten terveydelle (ATSDR, 2004). Suurimmat ihmisaltistukset näille yhdisteille tapahtuvat saastuneiden kalojen kulutuksesta ja tietyissä työympäristöissä kosketuksista laitteisiin tai materiaaleihin, jotka on valmistettu ennen vuotta 1977. Viimeaikaiset tutkimukset osoittavat, että PCB-saastuneista kaloista äideillä kulutus voi aiheuttaa häiriöitä lisääntymisparametreissa ja neurokäyttäytymisessä sekä kehitysvammaisuutta vastasyntyneillä ja vanhemmilla lapsilla. PCB:n määrä veressä kasvaa yleisesti iän myötä, koska nämä kemikaalit ovat pysyviä. Hepatotoksisia, endokriinisia, iho-, okulaarisia, immunologisia, neurologisia haitallisia lisääntymis- ja kehitysvaikutuksia on havaittu ihmisillä, kun työperäinen altistus PCB-yhdisteille on todettu. PCB:t kerääntyvät kehon lipideihin ja ne voivat siirtyä imeväsille äidinmaidossa. Laktationaalinen altistus tapahtuu korkeammilla tasoilla ja lyhyemmällä ajanjaksolla kuin äidin altistuminen, joka esiintyy pitkällä aikavälillä ennen raskautta tai raskauden ja imetyksen aikana (ATSDR, EPA, 2015). Kansainvälinen syöpätautien tutkimusvirasto (IARC) luokitteli PCB:t karsinogeenisiksi ihmisille (ryhmä 1) riittävillä todisteilla karsinogeenisuudesta ihmisissä ja koe-eläimissä. Ympäristöön ja elintarvikkeisiin liittyvien PCB-yhdisteiden määrän väheneminen viimeisten kolmen vuosikymmenen aikana osoittaa kuitenkin, että nuoret nykyään altistuvat pienemmille PCB-tasolle kuin aiemmat sukupolvet (EPA, 2016). Vaikka PCB-tasot ympäristössä ovat vähentyneet, on huolestuttavaa, että aikaisemmin jääneiden PCB-yhdisteiden päästöt jäävät ympäristöön tulevana vuosina, kun jäät sulavat. (AMAP, 2014). Lisäksi ympäristöissä, joissa merkittävää PCB-yhdisteiden kontaminaatiota aiemmin tapahtui, saattaa irrota muita PCB-yhdisteitä. POP-yhdisteitä

koskevassa Tukholman yleissopimuksessa (2016) edellytetään, että osapuolet poistavat PCB-laitteiden käytön laitteissa vuoteen 2025 mennessä ja varmistavat PCB-yhdisteitä sisältävien nesteiden ja PCB:llä kontaminoitujen laitteiden ympäristönsuojelun jätehuollon vuoteen 2028 mennessä.

LÄHTEET

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 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. Biomonitoring 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 Commission, 2004. Regulation EC) No 850.
12. The Stockholm Convention on POPs 2016.



**VNIVERSIDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences

U. PORTO



**UNIVERZITA
KARLOVA**



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



IKIT

<https://toxoeer.com>



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

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