



STUDIARE LA TOSSICOLOGIA
CON RISORSE DIDATTICHE A
LIBERO ACCESSO

PARAFFINE

CLORURATE A CATENA

CORTA (SCCP)

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU
Università "Transilvania" di Braşov
i.manciulea@unitbv.ro, lucia.d@unitbv.ro



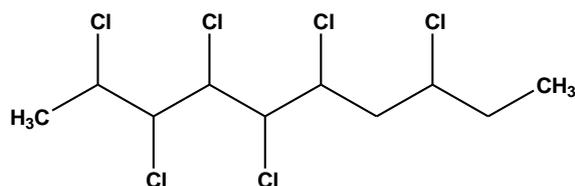
INTRODUZIONE

Le paraffine clorurate a catena corta (SCCP) sono derivati clorurati degli n-alcani degli idrocarburi alifatici, che posseggono proprietà notevoli per quanto riguarda persistenza, bioaccumulo e tossicità (PBT). Negli anni '30 le paraffine clorurate sono state prodotte per la prima volta per il commercio e sono state utilizzate come plastificanti (vernici, gomma, cloruro di polivinile), come ritardanti di fiamma, oli lubrificanti, additivi (nei fluidi per la lavorazione dei metalli e nei sigillanti), ecc. (EPA, 2009). Le SCCP sono state studiate attentamente a causa della loro assimilazione relativamente elevata e del loro potenziale accumulo nell'ambiente e negli organismi viventi. Il rilascio delle emissioni di SCCP può avvenire durante la produzione, lo stoccaggio, il trasporto, l'uso industriale, lo smaltimento e la combustione dei rifiuti. L'incenerimento di sostanze chimiche o di rifiuti, contenenti SCCP, può portare alla produzione di PCB e PCN (naftaleni policlorurati). La produzione e l'utilizzo di SCCP sono stati la causa del rilascio di emissioni a livello mondiale tra il 1935 e il 2012: (a) nell'aria (1690–41'400 t), (b) nell'acqua di superficie (1660–105'000 t), (c) nel suolo (9460–81'000 t). Attualmente, la produzione globale delle SCCP totali supera il milione di tonnellate annue e la Cina è la più grande produttrice e consumatrice mondiale di paraffine clorurate. (Glüge et al., 2016). Le SCCP sono tra le sostanze più pericolose per quanto riguarda la distribuzione ambientale, la potenziale persistenza in matrici differenti, il processo di bioaccumulo e le proprietà tossiche (Friden et. al., 2011). La Convenzione di Stoccolma (2016) ha riconosciuto le proprietà di persistenza, bioaccumulo e tossicità e il potenziale di trasporto a lungo raggio delle SCCP; sta valutando un possibile programma di restrizioni a livello mondiale.

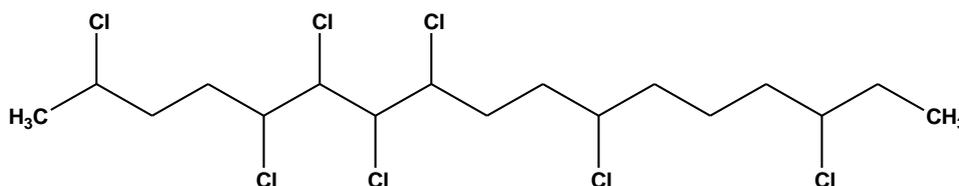
STRUTTURA E PROPRIETÀ DELLE SCCP

Le miscele tecniche di SCCP sono composte da migliaia di ingredienti (Serrone et al. 1987) e, a causa del considerevole numero di isomeri, è difficile fornire metodi analitici per un'analisi quantitativa.

Le paraffine clorate a catena corta (SCCP) sono derivati clorurati degli *n*-alcani, dispongono di una struttura composta dai 10 ai 38 atomi di carbonio e un tenore di cloro tra il 30% e il 70% in peso. Le SCCP variano nella lunghezza della catena, nel grado di clorurazione e nella distribuzione nell'ambiente. In base alla lunghezza della catena, le SCCP vengono divise in tre principali categorie: *a catena corta* (C10 - C13), *media* (C14 - C17) e *lunga* (C18 - C30). Tenendo conto del loro grado di clorurazione, le SCCP possono essere a basso contenuto di cloro (< 50%) e ad alto contenuto di cloro (> 50%) (Tomy et al., 2000).



2,3,4,5,6,8-esaclorodecano, un esempio di paraffina clorurata a catena corta (61% Cl in peso)



2,5,6,7,8,11-eptacloroeptadecano, un esempio di paraffina clorurata a catena media (52% Cl in peso)

Nella Tabella 1 vengono mostrate alcune proprietà fisico-chimiche delle SCCP.

A causa della loro tensione di vapore (2.8×10^{-7} fino a 0.5 Pa), le SCCP sono composti noti per essere sottoposti al trasporto atmosferico a lungo raggio. I

valori della costante della legge di Henry nelle SCCP C10–12 sono simili a quelli di alcuni pesticidi clorurati (esaclorocicloesano, toxafene) e determinano la ripartizione dall'acqua all'aria o dal terreno umido all'aria, in base alle condizioni e concentrazioni ambientali. I punti di fusione delle SCCP aumentano all'aumentare della lunghezza della catena di atomi di carbonio e all'aumentare del tenore di cloro. A temperatura ambiente, le SCCP (componente di cloro al 40%) si presentano da liquidi incolori a giallastri e come solidi bianchi (componente di cloro al 70% e punto di rammollimento intorno ai 90°C).

Tabella 1. Proprietà chimico-fisiche rilevanti

Proprietà	Valore
Tensione di vapore (Pa)	0,028 a $2,8 \times 10^{-7}$ Pa
	0,021 Pa a 40° C (SCCP con componente di cloro al 50%)
	$1,4 \times 10^{-5}$ a 0,066 Pa a 25° C (SCCP con componente di cloro al 50-60%)
Costante della legge di Henry (Pa·m ³ /mol)	0,7 - 18 Pa x m ³ /mol
Idrosolubilità (µg/L)	400 - 960 µg/L, (C10-C12 miscele clorurate)
	6,4 - 2370 µg/L, (C10 – C13 miscele clorurate)
	150 a 470 µg/L, a 20° C, (SCCP con componente di cloro al 59%)
log K _{OW}	4,48 – 8,69 4,39-5,37, (SCCP con componente di cloro al 49-71%)
log K _{OA}	4,07 - 12,55, (SCCP con componente di cloro al 30-70%) (valori di modellizzazione)

Fonte: Convenzione di Stoccolma, 2016

Le SCCP sono scarsamente idrosolubili, variano da 22,4 a 994 mg/L per alcune miscele a catena corta. Il logaritmo del coefficiente di ripartizione nottanolo/acqua (K_{ows}) per le SCCP varia da 5,85 a 7,14 (Tomy et al. 2000; Hilger et al. 2011). La scarsissima idrosolubilità e la scarsa tensione di vapore delle SCCP determinano la loro mobilità nell'ambiente. I risultati del monitoraggio provenienti dalla Svezia e dal Regno Unito indicano bassi livelli di

contaminazione nei sedimenti dell'acqua negli organismi acquatici e terrestri, negli alimenti commerciali e nella dispersione atmosferica (Governo del Canada, 2009).

PERSISTENZA DELLE SCCP

PERSISTENZA NELL'ARIA

Poiché le loro emivite atmosferiche sono superiori ai due giorni, le SCCP vengono considerate di solito persistenti e classificate con potenziale per il trasporto transfrontaliero a grande distanza nell'atmosfera (LRTAP) (Convenzione di Stoccolma, 2016). Possono anche essere trasportate come particelle in sospensione, nell'acqua, e particelle di polvere, nell'aria. Le SCCP sono state riscontrate in singoli campioni di aria raccolti nelle isole dell'alto Artico con concentrazioni che variavano da 1 a 8,5 pg/m³ in campioni in fase gassosa. Sebbene le SCCP non si deteriorano per fotolisi diretta nell'aria, potrebbero essere soggette ad attacchi da parte dei radicali ossidrilici nella troposfera (Koh e Thiemann, 2001).

PERSISTENZA NELL'ACQUA

Nella fase acquosa, i valori dell'idrolisi, della fotolisi con radiazioni UV visibili o vicine, dell'ossidazione e della volatilizzazione non sono significativi a temperatura ambiente. Degli studi hanno mostrato che la degradazione da parte dei microorganismi è possibile, a causa dell'abilità dei microorganismi aerobici di ossidare le paraffine clorate in base alla loro ambientazione, alla lunghezza della catena e al grado di clorurazione (Hilger et al., 2011; Governo del Canada 2009). Le SCCP non dovrebbero degradarsi in modo significativo per mezzo dei processi abiotici, come l'idrolisi. Koh e Thiemann hanno dimostrato che le miscele di SCCP sono sottoposte a fotolisi veloce in acqua e acetone e con emivita di 0,7–5,2 ore. L'emivita delle SCCP con cloro al 52% in peso, in acqua pura e sotto le stesse condizioni, era di 12,8 ore e tra i fotoprodotti figuravano gli n-alcani. Questi risultati suggeriscono che la fotolisi

alla luce solare potrebbe rappresentare un percorso significativo per la degradazione di alcune SCCP.

PERSISTENZA DELLE SCCP NEL SUOLO E NEI SEDIMENTI

I residui di SCCP sono stati trovati nei sedimenti superficiali dei laghi artici g/g peso a secco (4,5) e (17,6). Le concentrazioni dei residui delle SCCP nei sedimenti dei laghi Winnipeg, Manitoba e Yukon hanno mostrato che i residui presenti nelle scaglie risalgono al 1947. I residui delle SCCP nei sedimenti prelevati dal lago Ontario risalgono al 1949. Il fatto che i residui delle SCCP ritrovati nei sedimenti risalgano agli anni '40 è la prova che tali sostanze possono persistere per lunghi periodi nei sedimenti. (Muir et al. 2000; Convenzione di Stoccolma, 2007).

IL PROCESSO DI BIOCCUMULO DELLE SCCP

La presenza delle SCCP è stata riscontrata nel grasso animale nelle isole artiche, nelle balene e nei trichechi della Groenlandia a concentrazioni comprese tra 199 e 626 ng/g a peso umido. È stato osservato che i profili di concentrazione per i mammiferi marini artici presentano una preponderanza dei congeneri C10 e C11 a catena di carbonio più corta (Tomy et al., 2000). I singoli congeneri delle SCCP avevano emivite più brevi (da 7 a 53 giorni) nelle trote rispetto a quelle dei congeneri dei PCB degli studi condotti nelle stesse condizioni (Muir et al. 2000). I fattori del processo di bioaccumulo (BAF) per i gruppi omologhi delle SCCP nelle trote della parte occidentale del lago Ontario erano tra 114 e i 444 giorni (vedere Tabella 2).

Tabella 2. I fattori del processo di bioaccumulo per le SCCP nel salmerino di lago nella parte occidentale del lago Ontario

Omologo	Concentrazione nell'acqua (ng/l)	Concentrazione nel salmerino di lago ^a ng/g (peso umido)	BAF (peso umido)
C10	0,16	3,4	21 250
C11	0,48	18,3	38 125
C12	0,98	33,6	34 286
C13	0,09	10,3	114 444
ΣC10–C13	0,18	65,7	36 500

^a Concentrazioni nel pesce per intero (peso umido), *Fonte: Muir et al. 2000.*

I dodecani clorurati (C12) sono le SCCP più presenti nell'acqua e nei pesci di lago. I BAF più elevati vengono rilevati per i tridecani (C13) e i BAF complessivi per le SCCP (C10–13) nel salmerino di lago della parte occidentale del lago Ontario ammontano a 36 500. I fattori di bioconcentrazione (BCF) rilevati per le SCCP variano tra le diverse specie, con valori compresi tra <1 nelle alghe marine e 140 000 nei molluschi comuni. Il logaritmo del coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua (K_{ow}) per le SCCP varia nei pesci e nei molluschi da 5,85 a 8,12 (Tomy et al., 2000).

FONTI DI ESPOSIZIONE PER L'UOMO

Le paraffine clorurate (incluse le SCCP) non sono note per essere prodotte in modo naturale (Governo del Canada, 2009). Le due maggiori fonti di emissione delle SCCP nell'ambiente sono rappresentate dalla produzione e dall'utilizzo di tali sostanze. Durante la fase di produzione, la maggior parte delle emissioni vengono immesse nelle acque residue e nell'aria e possono raggiungere l'ambiente marino attraverso i fiumi e l'atmosfera. Le SCCP sono presenti dove i sedimenti e l'acqua di superficie di fiumi, laghi, mari, aria e suolo si spargono con i fanghi delle acque di fogna (Convenzione di Stoccolma, 2016). Le SCCP

erano il secondo gruppo più consistente tra i composti riscontrati nell'aria delle case in Francia (concentrazione di 45 µg g⁻¹ di polvere) (Bonvallot et al., 2010). La principale fonte ambientale di esposizione per l'uomo sono gli alimenti e, in misura minore, l'acqua potabile (Harada et al., 2011). I livelli di SCCP negli alimenti è tra 30 e diverse migliaia di µg/kg nelle carpe (porto di Hamilton) e nelle trote (lago Ontario e fiume Michigan) (Tomy et al. 2000; Houde et al., 2008). La presenza delle SCCP nei campioni ambientali dell'Artico e delle zone più remote è causata principalmente dal trasporto transfrontaliero a grande distanza nell'atmosfera (LRTAP). La valutazione dell'UE (Commissione Europea, 2005) ha ritenuto che un valore di assunzione di 20 µg/kg per peso corporeo al giorno da parte dell'uomo sia un valore ragionevole come caso peggiore.

IMPLICAZIONI PER LA SALUTE DELL'UOMO IN RELAZIONE ALLE SCCP

Pericoli per la salute

Nella maggior parte dei casi, l'esposizione umana alle SCCP avviene per consumo alimentare, inalazione e contatto cutaneo (Convenzione di Stoccolma, 2016). Sono disponibili poche informazioni sulla tossicocinetica delle SCCP, correlate alla lunghezza della catena, al grado di clorurazione e all'esposizione orale. L'assorbimento (fino a circa il 60%) avviene tramite somministrazione per via orale; l'assorbimento elevato è correlato ai composti con basso contenuto di cloro. Le SCCP assorbite vengono distribuite nei tessuti con alta attività metabolica e/o alto tasso di proliferazione cellulare dopo essere state somministrate per via orale. Rispetto ad altri composti clorurati (PCB, pesticidi, ecc.), le SCCP provocano effetti tossici meno acuti e cronici e tossicità riproduttiva ed embrionale più bassa negli uccelli e nei mammiferi (Tomy et al., 2000).

I documenti sul profilo di rischio per la salute dell'uomo e dell'ambiente, correlati alle SCCP, mostrano che esse sono molto tossiche per gli organismi acquatici. Le SCCP possono provocare effetti tossicologici nei mammiferi e incidere sul

fegato, sull'ormone della tiroide e sui reni, causando ipertiroidismo che a lungo andare può portare a sviluppare tumori negli organi sopracitati. Le SCCP vengono classificate come sostanze sospette di causare tumori e come interferenti endocrini di categoria 1 per la salute dell'uomo. Nel 2009 l'EPA ha raccomandato che la dose giornaliera di SCCP per la popolazione non dovesse superare 11 µg/kg per peso corporeo, come protezione contro gli effetti neoplastici.

BIBLIOGRAFIA

1. Bonvallet N., Mandin C., Mercier F., Le Bot B. and Glorennec P., Health ranking of ingested semivolatile organic compounds in house dust: an application to France, *Indoor Air*, 20, (2010).
2. CE (Commissione Europea) 2005. Risk profile and summary report for short-chained chlorinated paraffins (SCCPs). Dossier prepared from the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, Protocol on Persistent Organic Pollutants. Commissione Europea, DG Ambiente.
3. Friden, U.E. McLachlan, M.S., Berger, U. Chlorinated paraffins in indoor air and dust: concentrations, congener patterns, human exposure, *Environ. Int.*, 37 (2011).
4. Glüge, J. Wang, Z. Bogdal, C. Scheringer, M. Hungerbühle. K. Global production, use, and emission volumes of short-chain chlorinated paraffins, minimum scenario. *Science of The Total Environment*, Volume 573, (2016).
5. Government of Canada. **2009**. Consultation Document on the Proposed Risk Management Measure for Chlorinated Paraffins.
6. Harada, K.H. Takasuga, T. Hitomi, T. Wang, P Matsukami H. Koizumi.A. Dietary exposure to short-chain chlorinated paraffins in Beijing, China. *Environmental. Science Technology*, 45 (2011).
7. Hilger, B. Fromme, H. Volkel, W. Coelhan. M. Effects of chain length, chlorination degree, and structure on the octanol-water partition

- coefficients of polychlorinated n-alkanes, *Environmental Science and Technology*, 45, (2011).
8. Houde, M. Muir D.C., Tomy G.T., Whittle D.M., Teixeira, Moore. C. S. Bioaccumulation and trophic magnification of short- and medium-chain chlorinated paraffins in food webs from Lake Ontario and Lake Michigan. *Environ. Science and Technology*. 42 (2008).
 9. Koh, In-Ock, Thiemann, W.H.-P. Study of photochemical oxidation of standard chlorinated paraffins and identification of degradation products. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 2001.
 10. Muir, D.C.G. et al. Short chain chlorinated paraffins: are they persistent and bioaccumulative. In: Lipnick, R. et al., ed. *Persistent, bioaccumulative and toxic substances*, Vol. 2. Washington, DC, ACS Books, (2000).
 11. Serrone, D.M. et al. Toxicology of chlorinated paraffins. *Food and chemical toxicology*, **25**: 553–562, 1987.
 12. Convenzione di Stoccolma, POPs Review Committee, 2007.
 13. Convenzione di Stoccolma, POPs Review Committee, SCCPs Draft Risk Management Evaluation, (2016).
 14. Tomy, G.T. et al. Levels of C10–C13 polychloro-*n*-alkanes in marine mammals from the Arctic and the St Lawrence River. *Environ. Science & Technology*. 4, 34. (2000).
 15. U.S. EPA (Agenzia per la protezione dell'ambiente). Short-Chain Chlorinated Paraffins (SCCPs) and Other Chlorinated Paraffins, 2009. Action Plan.

ARGOMENTO 4.3: Inquinanti organici persistenti (POP)
UNITÀ 2.- Paraffine clorurate a catena corta (SCCP)



<https://toxoeer.com>



**VNIVERSIDAD
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences



**Universitatea
TRANSILVANIA
din Braşov**



**UNIVERZITA
KARLOVA**



ИКИТ

<https://toxoeer.com>

Coordinatrice del progetto: Ana I. Morales
Sede a Salamanca.

Edificio del dipartimento, Campus Miguel de Unamuno, 37007.
Contatto telefonico: +34 663 056 665



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