



STUDIARE LA TOSSICOLOGIA
CON RISORSE DIDATTICHE A
LIBERO ACCESSO

PENTACLOROFENOLO

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Università "Transilvania" di Braşov

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



Erasmus+

Questo lavoro è rilasciato sotto la Creative
commons attribution – licenza
internazionale non commerciale 4.0



INTRODUZIONE

Il pentaclorofenolo (PCP) è un composto organico aromatico clorurato utilizzato come insetticida, fungicida, erbicida, disinfettante e additivo nelle pitture antivegetative. Il principale impiego di questo composto era come preservante del legno, applicato per proteggere il legname dalle carie del legno e dagli insetti mangialegno. Il PCP è stato utilizzato anche come defogliante pre-raccolta per il cotone e come biocida negli impianti delle acque industriali. La lavorazione, lo stoccaggio, il trasporto e l'utilizzo del PCP hanno causato il suo rilascio nell'ambiente. La componente di sale sodico viene impiegata per scopi simili e si degrada facilmente in PCP. Prima del 1984, quando è diventato un pesticida a uso limitato, il PCP era uno dei biocidi più utilizzati negli Stati Uniti (EPA, 2010). Nell'UE la produzione di PCP e del pentaclorofenolo di sodio (NaPCP) è stata interrotta nel 1992. Nonostante questo composto non venga più prodotto da tempo negli Stati Uniti, rappresenta tuttora una sostanza chimica ad alto volume importata in grandi quantità: circa 500 tonnellate o più all'anno. Nel 2012, è stato riscontrato che il PCP veniva lavorato da almeno sei aziende al mondo e che la produzione e le importazioni negli Stati Uniti fossero tra le 500 e le 5000 tonnellate (EPA, 2013). Secondo il Toxics Release Inventory (TRI), il 54% delle emissioni ambientali totali sono state rilasciate nell'atmosfera dagli impianti di produzione e trasformazione negli Stati Uniti. Il PCP può formarsi anche durante l'incenerimento dei materiali di rifiuto contenenti cloro e rappresentava l'8% dei policlorofenoli, formati negli scarichi gassosi, e il 10% di quelli formati nel gas di scarico, durante l'incenerimento dei materiali di rifiuto contenenti cloro. Il PCP può essere anche rilasciato dalle emissioni provenienti dalle ciminiere a seguito della pirolisi del PVC. (UNEP.POPS.POPRC, 2013). Tra il 1980 e il 1996, ogni anno, sono state rilasciate circa 37 tonnellate di PCP da un inceneritore di rifiuti urbani in Ungheria (Kovács, G., 2002). Il pentaclorofenolo risulta estremamente tossico

per l'uomo, che vi viene esposto tramite ingestione acuta (a breve termine) e inalazione. (RoC Monograf, 2014).

STRUTTURA E PROPRIETÀ DEL PCP E DEL NAPCP

Durante la produzione di PCP, le temperature e la pressione elevate utilizzate nei procedimenti danno forma ad alcune molecole clorurate aggiuntive. Le concentrazioni di questi sottoprodotti possono essere alterate poco cambiando le condizioni del processo di produzione, ma tutte le forme commerciali di PCP contengono sottoprodotti della sua sintesi in quantità rilevabili (OMS, 2010). Il PCP tecnico (puro all'86%) contiene anche policlorofenoli (tri- e tetra-), esaclorobenzene, diossine (tetra-, esa- e octocloro-dibenzo-*p*-diossine) ed esa-, epta-, e octoclorodibenzo furani (Collins, 2013), come sottoprodotti di produzione. Inoltre, il PCP è anche il maggior prodotto del metabolismo dell'esaclorobenzene nei mammiferi.

Formula del pentaclorofenolo (C_6HCl_5O).

Numero CAS: 87-86-5.

Formula del pentaclorofenolo di sodio (C_6Cl_5ONa).

Numero CAS: 131-52-2

Nell'Immagine 1 sono rappresentate le strutture chimiche del pentaclorofenolo e del pentaclorofenolo di sodio.

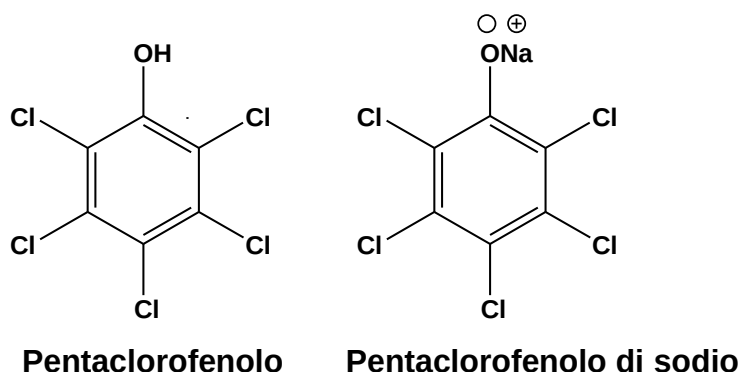


Figura 1. Struttura chimica del pentaclorofenolo e del pentaclorofenolo di sodio

Nella Tabella 1. vengono presentate le proprietà fisiche del PCP

Tabella 1. Proprietà fisiche del PCP

Proprietà	PCP
Massa molecolare	266,35
Punto di fusione	188°C
Punto di ebollizione	310°C
Tensione di vapore (mm Hg)	0,0003 a 25°C
Densità di vapore relativa all'aria = 1	1,98
Densità	1,978 g/cm ³ a 22°C
Idrosolubilità	14 mg/L a 20°C
Coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (pKow)	5,12
Costante della legge di Henry a 25°C	2,45 10 ⁻⁸ atm/m ³ /mole a 22°C

Fonte: ChemIDplus 2013

Il PCP puro appare come un cristallo a forma di ago, di colore dal marrone chiaro al bianco a temperatura ambiente. È anche noto come chlorophen, penchlorol e penta; il composto è relativamente volatile, praticamente insolubile in acqua al pH generato dalla sua dissociazione (pKa = 4,7) ed è solubile nella maggior parte dei solventi organici (OMS, 2010). I sali di PCP, come il pentaclorofenolo di sodio, si sciolgono facilmente in acqua. Il PCP tecnico si presenta sotto forma di fiocchi marroni e il PCP di sodio tecnico invece di perline color crema. Le proprietà fisiche e chimiche del PCP permettono un'evaporazione limitata nell'atmosfera, idrosolubilità limitata e l'assorbimento con le particelle del terreno. Lo spostamento del PCP nel suolo dipende dall'acidità del suolo stesso.

PERSISTENZA NELL'ACQUA, NEL SUOLO E NEI SEDIMENTI

In passato il PCP era distribuito ovunque nell'ambiente, come hanno evidenziato i livelli riscontrati nell'acqua di superficie, nelle falde acquifere, nell'acqua potabile, nell'aria ambiente, nell'aria degli ambienti chiusi, nella

polvere, nel suolo, nei sedimenti e negli alimenti provenienti da molti paesi e periodi (EPA, 2013). Il PCP si degrada velocemente nell'ambiente, con emivita ambientale inferiore alle 4 settimane nell'acqua, inferiore alle 20 settimane nei sedimenti e inferiore alle 10 settimane nel suolo. Il PCP è idroliticamente stabile in acqua con pH tra 4 e 9. La sua degradazione chimica nell'acqua avviene principalmente mediante fotodegradazione. Nell'acqua di superficie, se esposto direttamente alla luce solare il PCP si fotodegrada velocemente e la sua fotolisi nell'acqua è un processo che si basa sul pH (EPA, Sezione acqua 2010). La degradazione rapida avviene all'aumentare del pH, cioè quando il composto si dissocia. La sua forma ionizzata è più sensibile alla fotodegradazione rispetto alla forma protonata. È stata registrata rispettivamente una degradazione al 90% dopo 10 ore nell'acqua di superficie con pH = 7,3 e una degradazione al 40% con pH = 3 dopo 90 ore (Zheng, 2011). La fotolisi in acqua determina la formazione di composti organici tossici come l'acido 2,3-dicloromaleico, il 2,3,5,6-tetraclorofenolo e il 2,3,4,6-tetraclorofenolo, tetraclororesorcinolo, tetraclorocatecolo, benzochinoni e le diossine (UNEP. POPS.POPRC, 2013). Nel suolo, il legno trattato con il PCP (utilizzato come soluzione nei prodotti a base di petrolio o come sali sodici nelle soluzioni a base di acqua) può creare composti tossici mediante volatilizzazione o lisciviazione. Il PCP può essere fotodegradato sulla superficie del legno, producendo composti degradati disponibili per la lisciviazione. Nel suolo umido, la fotolisi può produrre il 55% della fotodegradazione del PCP in 14 giorni. Sono state registrate una degradazione massima di 0,3–0,5 mg/kg al giorno nel suolo contenente 30 mg/kg di PCP e una degradazione del 82% dopo sette mesi. Il PCP rilasciato nell'atmosfera dal legno trattato può essere riportato nelle acque di superficie e nel suolo attraverso deposizione umida e secca. Il PCP presente nell'atmosfera viene trasformato dalla fotolisi, dall'ossidazione dei radicali liberi, con emivita di due mesi e in assenza di acqua. Inoltre, è stata riscontrata la fotolisi del PCP assorbito o sotto forma di pellicola in presenza di ossigeno. I prodotti di reazione erano simili a quelli trovati nella fotolisi acquosa. L'adsorbimento del PCP nel particolato atmosferico diminuirà la velocità di questo processo

nell'atmosfera. Il PCP rilasciato nell'aria può essere trasportato per distanze notevoli (1'500-3'000 km), con emivita ambientale di circa un mese e mezzo (Borysiewicz, 2008).

IL PROCESSO DI BIOCCUMULO DEL PCP

Il processo di bioaccumulo del PCP negli organismi acquatici risulta consistente. Sono stati registrati fattori di bioconcentrazione con valori tra 100 e 1000 e questo risultato dipende dal pH: al diminuire del pH aumentano i fattori di bioconcentrazione. La tossicità dipende anche dal pH del substrato esaminato. Gli esperimenti sulla tossicità acuta del PCP, con pH = 4, 6 e 9 negli organismi viventi, hanno mostrato che la tossicità massima raggiungeva un pH = 4 e la minima un pH = 9. La differenza della tossicità è stata attribuita alle variazioni del grado in cui il PCP penetrava l'organismo esaminato, perché con pH = 4 il PCP è in forma protonata e quindi risulta lipofilo. A pH = 9, il PCP è completamente ionizzato e il che riduce sia il potenziale di penetrazione negli organismi che il potenziale di tossicità (UNEP.POPS.POPRC, 2013). Per quanto riguarda il processo di bioaccumulo del PCP nelle piante, non sono stati trovati dati attendibili. Le proprietà fisiche e chimiche del PCP permettono un'evaporazione limitata nell'atmosfera, lo spostamento del PCP nell'acqua e l'assorbimento con le particelle del terreno. La mobilità e la volatilizzazione del PCP dal legname trattato all'ambiente dipende dall'acidità del mezzo e aumenta con la temperatura. Nell'aria, nel suolo e nell'acqua di superficie, il PCP è soggetto a degradazione fotolitica con emivita dalla durata di ore a settimane. Il PCP intraprende il processo di bioconcentrazione negli organismi acquatici e il valore dei fattori di bioconcentrazione aumenta al diminuire del pH.

FONTI DI ESPOSIZIONE

L'esposizione al PCP, sia attuale che passata, può essere ricollegata al rilascio della sostanza stessa durante le fasi di produzione e, soprattutto, di

trasformazione ed utilizzo, con conseguente esposizione professionale per i lavoratori e il grande pubblico. In passato, le fonti di esposizione per i lavoratori includevano (1) laboratori di produzione, (2) stabilimenti per il trattamento del legname e (3) il contatto durante l'utilizzo e lo smaltimento del legname trattato; l'esposizione avveniva attraverso il contatto cutaneo con la sostanza o il legno/i prodotti trattati e per inalazione dell'aria intossicata nell'ambiente di lavoro. L'esposizione professionale dei lavoratori al PCP avviene ancora durante il trattamento del legname, il contatto con il legno trattato, durante l'utilizzo e lo smaltimento del legno trattato e dei rifiuti. È stata riscontrata l'eliminazione/riduzione dell'emivita del PCP tra 4 e 72 giorni (UNEP, 2016.). I sottoprodotti derivanti dalla sintesi del PCP posseggono un'emivita di eliminazione che può arrivare a 10 anni (Collins, 2013). L'esposizione al PCP è diffusa a causa della presenza e persistenza della sostanza nell'ambiente. Questo tipo di esposizione è stata individuata grazie alle rilevazioni dei livelli di PCP in tessuti e organi come sangue, fegato, cervello, reni, milza e tessuto adiposo, rivelando così un'esposizione a più lunga durata (RoC Monograf, 2014). A partire dagli ultimi 30-40 anni ad oggi, è stata ridotta l'esposizione conformemente alle azioni intraprese dall'EPA nel 1987 per ridurre l'utilizzo del PCP come preservante del legno, vietandone e restringendone l'impiego per altri materiali diversi dal legno. Le principali fonti di esposizione del grande pubblico sono l'inalazione dell'aria, l'ingestione di alimenti e altre potenziali fonti. Le emissioni del PCP possono derivare dalla presenza nell'ambiente di legname trattato, così come dalle emissioni conseguenti alla produzione, alla trasformazione e all'utilizzo di prodotti per il trattamento del legno. Il PCP è stato rilevato negli alimenti a livelli compresi tra 0,01 e 0,02 ppm nel prosciutto (crudo e cotto), nel petto di pollo arrosto (privo di pelle), in carne, pesce, prodotti lattiero-caseari, cereali e verdure. Inoltre, sono stati individuati alti livelli di esposizione per le persone che vivono in case di tronchi o in case trattate con PCP; l'esposizione al PCP per il grande pubblico è rappresentata dalla polvere e dai luoghi per i rifiuti pericolosi (FDA, 2006). Il PCP è stato individuato negli approvvigionamenti di acqua potabile, nelle falde acquifere e nell'acqua di

superficie (Zheng, 2011). Nell'aria, nel suolo e nell'acqua di superficie, il PCP dura da ore a giorni. La clorurazione dei composti fenolici durante il trattamento delle acque ha prodotto livelli rilevabili di PCP; inoltre, pesticidi comuni come lindano, HCH, PCB ecc sono noti perché vengono metabolizzati da piante, animali e microorganismi in PCP. Il PCP è una contaminazione ambientale importante anche nei paesi dove non viene più utilizzato, perché viene importato con i materiali trattati con PCP. La popolazione può essere esposta al PCP tramite prodotti tessili, in pelle e carta trattati e, soprattutto, mediante l'inalazione dell'aria di luoghi chiusi contaminati. Il PCP viene metabolizzato in altre molecole e quindi la sua assenza nei tessuti animali non è definitiva; d'altro canto è uno dei principali prodotti del metabolismo del HCH e altri pesticidi comuni nei mammiferi. Gli studi sull'uomo e sugli animali di laboratorio mostrano che il PCP viene assorbito per via orale, per inalazione e contatto cutaneo. Nonostante il PCP sia ampiamente diffuso, l'accumulo nei tessuti sembra essere limitato alle proteine del plasma dei ratti e dell'uomo (RoC Monograf, 2014). Gli studi sulla distribuzione tissutale, eseguiti su animali di laboratorio, mostrano che le concentrazioni più elevate si trovano negli organi associati al metabolismo e all'escrezione come fegato, colecisti, reni e apparato gastrointestinale. Il PCP viene escreto principalmente attraverso le urine, né intatto né come metabolite. Negli Stati Uniti i livelli sono generalmente più bassi rispetto a tre o quattro decenni fa, quando negli anni '80 è stato ridotto l'utilizzo del PCP. Negli studi pubblicati negli anni '60 e '80, è stata registrata la presenza di PCP in valori compresi tra le decine e le centinaia di microgrammi per litro di sangue e circa 10 mg/L nelle urine degli abitanti degli Stati Uniti (Zheng, 2011).

PERICOLI PER LA SALUTE

Tossicocinetica. Il PCP viene assorbito velocemente e in modo completo dall'apparato digerente. Dopo essere entrato nel sangue, dove si combina con almeno in parte le proteine del plasma, le concentrazioni più alte di PCP si

torvano nel fegato e nel cervello, ma la tendenza al processo di bioaccumulo rimane molto bassa. Da studi condotti sull'uomo e sugli animali risulta che il PCP non viene metabolizzato in modo considerevole. Il PCP viene eliminato principalmente attraverso l'urina, indipendentemente dalla specie (uomo incluso) e dalla fonte di esposizione. Nel plasma, il PCP possiede un'emivita di 30 ore (RoC Monograph, 2014).

Per quanto riguarda gli effetti sulla salute dell'uomo, i dati sperimentali relativi al PCP sono ben documentati per l'esposizione orale cronica a basso dosaggio e indicano l'impatto sul fegato caratterizzato da cambiamenti biochimici, funzionali e istologici, l'impatto sul sistema immunitario e le alterazioni significative dei livelli dell'ormone della tiroide con esposizione a 1 o 2 mg/kg per peso corporeo al giorno (RoC Monograf, 2014). I dati sui lavoratori, sottoposti a esposizione professionale, confermano gli effetti sul sistema immunitario e sul fegato. La caratterizzazione della salute del PCP indica un potenziale per il numero di effetti sulla salute dell'uomo correlati all'esposizione cronica di basso livello per via orale, come risultato dell'esposizione professionale. Il PCP introdotto nell'ambiente ha potenziale per il trasporto transfrontaliero a grande distanza nell'atmosfera e può raggiungere le derrate alimentare e l'acqua potabile destinate all'uomo (UNEP, 2016). L'esposizione per ingestione acuta (a breve termine) e inalazione rende il PCP estremamente tossico per l'uomo. L'esposizione acuta per inalazione causa nell'uomo effetti neurologici, ematici ed epatici e irritazione oculare. L'esposizione cronica (a lungo termine) al PCP tramite inalazione ha causato nell'uomo problemi a vie respiratorie, sangue, reni, fegato, sistema immunitario, occhi, naso e pelle. Gli studi sull'uomo che riguardano l'esposizione al PCP e gli effetti sul sistema riproduttivo sono inconcludenti, e suggeriscono un collegamento tra l'esposizione al PCP e la possibilità di sviluppare tumori. L'EPA ha classificato il PCP e l'NaPCP come gruppo B2, cioè come probabile sostanza cancerogena per l'uomo (EPA, 2010). Nel complesso, i risultati del monitoraggio per il PCP nelle matrici abiotiche (aria, suolo e acqua) mostrano una tendenza al ribasso,

probabilmente dovuta ad azioni regolamentari messe in atto a livello globale (divieti, restrizioni e regolamenti) (UNEP, 2016).

BIBLIOGRAFIA

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. Agenzia per la protezione dell'ambiente. *Drinking Water Glossary: Surface Water*. U.S. EPA, Office of Water.
5. [EPA, 2013](#). TRI Explorer Chemical Report. U.S. EPA. Ultimo aggiornamento: 7/8/13. [Http://www.epa.gov/triexplorer](http://www.epa.gov/triexplorer), selezionare Pentachlorophenol.
6. [FDA, 2006](#). Total Diet Study Market Baskets 1991-3 through 2003-4. U.S. Food and Drug Administration.
7. [\(2002\) Monitoring and releases of POPs. 2002.](#)
(http://irptc.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/slovenia/KOVACS.html). Kovács, G.
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](#). Convenzione di Stoccolma sui POP. 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. [OMS, 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

U. PORTO



**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