



LEARNING TOXICOLOGY
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

POLICLORODIFENILI

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Braşov

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

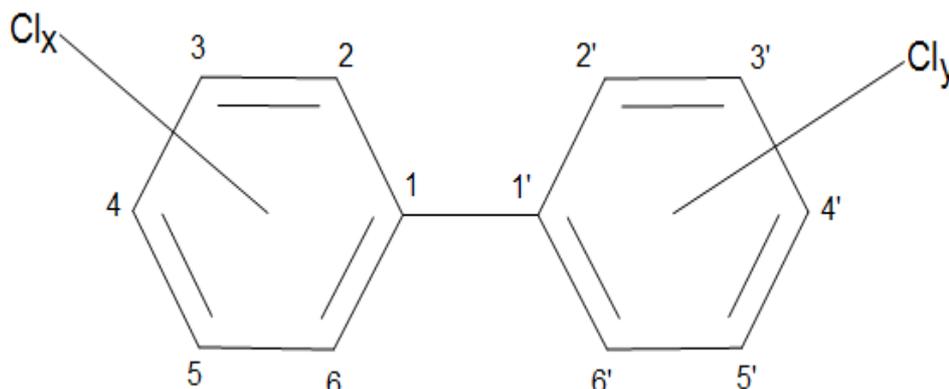


INTRODUZIONE

I policlorobifenili (PCB) sono un gruppo di composti organici xenobiotici, miscele di idrocarburi aromatici clorurati. Sono costituiti dalle strutture bifeniliche con due anelli benzenici collegati, in cui alcuni o tutti gli atomi di idrogeno sono stati sostituiti da atomi di cloro. Vi sono 209 possibili congeneri di PCB, basati su varie combinazioni del numero e delle posizioni degli atomi di cloro sulla molecola di bifenile. I PCB sono stati fabbricati/commercializzati principalmente negli Stati Uniti tra il 1930 e il 1977 con il nome commerciale di Aroclor (ad esempio Aroclors 1016, 1242, 1248, 1254, 1260, ecc.). Negli Stati Uniti sono stati commercializzati oltre 600 milioni di kg di PCB e la produzione mondiale di PCB è stata circa il doppio di quella quantità. A causa della loro stabilità chimica, delle proprietà di isolamento elettrico e della relativa infiammabilità, i PCB sono stati utilizzati in molte applicazioni industriali come lo scambio di calore e i fluidi dielettrici nei trasformatori e nei condensatori; fluidi idraulici e lubrificanti; oli per pompe a diffusione; ritardanti di fiamma; plastificanti; estensori per pesticidi e come additivi in composti per calafataggio, rivestimenti, vernici, adesivi, inchiostri, carta carbone e plastica senza carbonio. (EPA, ATSDR, 2004). A causa dell'evidenza che i PCB persistono e si accumulano nell'ambiente e possono causare effetti tossici, nel 1979 l'EPA ha emanato regolamenti definitivi che vietavano la fabbricazione e l'uso di PCB. Nel 1985, l'uso e la commercializzazione dei PCB nella Comunità europea sono stati ristretti e nel 2004 la produzione, l'immissione sul mercato e l'uso di PCB sono stati totalmente vietati dal regolamento (CE) n. 850 (Stockholm Commission, 2004). Nonostante i regolamenti finali che vietano la produzione/l'uso di PCB, nel 1979, i PCB continuano ad essere presenti nell'aria, nel suolo, nei sedimenti, nel cibo e vengono ridistribuiti da un comparto ambientale all'altro. I PCB possono anche essere rilasciati attraverso l'uso e lo smaltimento continui di prodotti contenenti PCB (smalti di finestre, reattori a luce fluorescente, rivestimenti per controsoffitti, vernici e finiture per pavimenti e potenziali fonti di PCB nell'ambiente interno (Lehmann et al., 2015).

STRUTTURA CHIMICA DEI PCB

Esistono 209 possibili isomeri di PCB, da tre isomeri monoclorinati all'isomero decachlorobifenile completamente clorurato. Le proprietà e la tossicità degli isomeri dei PCB sono determinate dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro. Il grado di tossicità è anche funzione del grado di clorazione. Generalmente, la solubilità in acqua e la pressione del vapore diminuiscono con l'aumentare del grado di sostituzione e la solubilità lipidica aumenta con l'aumento della sostituzione del cloro. Impurezze, come i dibenzofurani policlorurati (PCDF), i naftaleni (PCN) e i quarterfenili (PCQ), sono stati identificati anche nei prodotti commerciali dei PCB.



X = 1 to 5, Y = 1 to 5

Figura 1. Struttura chimica dei PCB

Per stimare le proprietà e il comportamento di tutti i 209 PCB, può essere usato come riferimento per il composto PCB-153, poiché è un componente della miscela di calibrazione utilizzata per l'identificazione e la stima quantitativa di tutti i 209 congeneri di PCB. Il PCB-153 è un esanoomero (2,2', 4,4', 5,5'-esaclorobifenile) che è un costituente dei bifenili policlorurati. Ci sono 42 esaclorobifenili. Sebbene il PCB-153 non sia tossico, può essere un modulatore di impatti tossici di altri congeneri di PCB. Il più importante è che PCB-153 è presente praticamente in tutte le miscele tecniche in quantità sufficientemente elevate, dal 5 al 17% (in media al 10%). Pertanto, il PCB-153 può anche essere un indicatore di come i PCB entrino nell'ambiente e della loro rimozione (Alcock et al., Joint WHO, 2003).

PROPRIETÀ CHIMICA DEI PCB

Nomi commerciali per miscele diverse (elenco parziale): Aroclor, Pyranol, Pyroclor, Phenochlor, Pyralene, Clophen, Elaol, Kanechlor, Santotherm, Fenchlor, Apirolio, Sovol.

CAS No.: 1336-36-3

Alcune proprietà chimiche dei PCBs sono in Tabella 1.

Tabella 1. Proprietà chimiche dei PCBs

Gruppo congenere	Massa Molecolare	Pressione di vapore Pa	Solubilità in acqua (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

Fonte: adapted after Ritter et al.1996

I PCB sono insolubili in acqua e solubili nella maggior parte dei solventi organici e hanno la tendenza a partizionare nell'atmosfera. I PCB formano vapori più pesanti dell'aria e quindi i loro residui sono stati rilevati nella regione artica, nell'acqua e negli organismi viventi. La solubilità in acqua varia da $1,08 \times 10^{-5}$ a $9,69 \times 10^{-10}$ mol/litro e generalmente diminuisce con la massa molecolare. Le costanti della legge di Henry vanno da $0,3 \times 10^{-4}$ a $8,97 \times 10^{-4}$ atm x m³/mol e aumentano con il grado di sostituzione del cloro. La pressione del vapore generalmente diminuisce con la massa molecolare e aumenta con l'aumentare del grado di sostituzione del cloro. I valori di log Kow vanno da 4.46 a 8.18 per tutti i congeneri. I PCB nell'ambiente possono essere associati ai componenti organici di terreni, sedimenti e tessuti biologici, con carbonio organico disciolto in sistemi acquatici, piuttosto che essere solubilizzati in acqua. I PCB si volatilizzano dalle superfici dell'acqua nonostante la loro bassa pressione di vapore e in parte a causa della loro idrofobicità. Di conseguenza il trasporto atmosferico può essere un percorso significativo per la distribuzione dei PCB nell'ambiente (Ritter et al., 1996).

PERSISTENZA DEI PCB

Nonostante il divieto di fabbricazione, i PCB continuano ad essere presenti nell'ambiente (ad esempio aria, suolo, sedimenti, alimenti) e vengono ridistribuiti da un comparto ambientale all'altro. La natura persistente dei PCB e la loro distribuzione attraverso la catena alimentare hanno portato alla continua esposizione umana.

Possono anche essere rilasciati attraverso l'uso e lo smaltimento continui di prodotti contenenti PCB. Materiali da costruzione contenenti PCB, come vetri per finestre, reattori a fluorescenza (FLB), pannelli per controsoffitti, rivestimenti, mastici, vernici e finiture per pavimenti sono potenziali fonti di PCB nell'ambiente interno (EPA, ATSDR, 2012). Assorbono facilmente materiali organici come sedimenti e terreni, con un aumento dell'adsorbimento con il contenuto di cloro della miscela e il contenuto organico dei media ambientali. I PCB hanno poca o nessuna mobilità nel suolo e sono relativamente insolubili in acqua. La volatilizzazione dalle superfici umide del suolo e dell'acqua può essere attenuata dall'adsorbimento ai solidi. Nell'aria, i PCB sono presenti sia nelle fasi di vapore che di particolato e i meccanismi di trasporto atmosferico hanno disperso i PCB a livello globale. I PCB in fase vapore sono fotoliticamente degradati con emivite che vanno da 3-490 giorni. I PCB a particolato sono rimossi dall'atmosfera mediante deposizione umida o secca. In generale, la biodegradazione dei PCB è lenta, i congeneri clorurati più alti sono i più resistenti alla biodegradazione ambientale (EPA, HSDB, 2011). Di conseguenza, i PCB sono stati rilevati in una varietà di media ambientali che possono essere fonti di esposizione umana. È stato dimostrato che i PCB possono essere trasportati dall'aria, dal vento e dalla diffusione atmosferica per lunghe distanze dalle aree di origine, comprese le regioni artiche e antartiche (AMAP, 2014). Nell'atmosfera, acqua e suolo, i PCB sono per lo più assorbiti dalle particelle e la tendenza ad assorbire aumenta con il grado di clorazione. Nell'atmosfera, il processo di trasformazione dominante è la reazione dei PCB in fase vapore con radicali idrossili. L'emivita stimata per questa reazione è di 10 giorni per monoclorobifenile a 1,5 anni per eptaclorobifenile. Negli ambienti acquatici, i PCB non sono significativamente degradati dall'idrolisi e dall'ossidazione.

BIOACCUMULAZIONE DEI PCB

I PCB sono persistenti e si bioaccumulano. Sono altamente solubili nei lipidi biologici, si accumulano negli animali acquatici e terrestri e nell'uomo, e biomagnificano nella catena alimentare. Le proprietà fisico-chimiche dei PCB consentono il loro rapido assorbimento negli organismi. L'elevata solubilità lipidica e la bassa solubilità in acqua portano alla ritenzione dei PCB e dei loro metaboliti nei tessuti grassi e nelle combinazioni con le proteine. I tassi di accumulo negli organismi variano a seconda della specie, della concentrazione, della durata dell'esposizione e delle condizioni ambientali. L'elevata ritenzione dei PCB e dei loro metaboliti determina nel tempo effetti tossici nell'organismo. La persistenza dei PCB, combinata con i coefficienti di partizione alti di vari isomeri (log KOW compresi tra 4,3 e 8,26) fornisce le condizioni

per il bioaccumulo di PCB negli organismi. Fattori di bioconcentrazione di 120.000 e 270.000 sono stati riportati in pesciolini. I fattori di concentrazione nei pesci esposti alla dieta dei PCB erano inferiori a quelli dei pesci esposti ai PCB in acqua, suggerendo che i PCB sono bioconcentrati (prelevati direttamente dall'acqua) invece di essere bioaccumulati (prelevati da acqua e cibo). Il fattore di bioconcentrazione (BCF) per Aroclor 1254 negli organismi acquatici varia da 0,24 a 165, nelle piante da 0,001 a 0,041, e negli uccelli e nei mammiferi da 5,15 a 28,5 (EPA, 2011). La degradazione dei PCB nell'ambiente dipende dal grado di clorazione, con la persistenza che aumenta con l'aumentare del grado di clorazione. Le emivite per la fotodegradazione dei PCB vanno da 10 giorni per il monoclorobifenile a 1,5 anni per l'eptaclorobifenile. L'emivita di degradazione nei terreni per esaclorobifenili è di 6 anni. I valori di emivita di degradazione in acqua per la frazione di PCB 153 disciolta sono 480 per l'acqua dolce e 1600 giorni per l'acqua di mare costiera e l'oceano aperto. Nell'atmosfera, l'emivita di degradazione del PCB 153 (dovuta alla reazione con il radicale idrossilico) era di 13 giorni in estate, 34 giorni in primavera/autunno, 300 giorni in inverno (EPA, 2012). Oggi, dopo 40 anni dalla prima identificazione di PCB negli organismi viventi (tessuti umani e selvatici), il costo reale della contaminazione dell'ecosistema da parte dei PCB è ancora sconosciuto e la comunità scientifica sta ancora cercando di chiarire gli effetti sulla salute derivanti dall'esposizione di fondo in tutto il mondo.

ESPOSIZIONE UMANA AI PCB

Gli esseri umani possono essere esposti ai PCB tramite ingestione, inalazione o contatto cutaneo. Il consumo di alimenti contaminati è stato storicamente considerato la principale via di esposizione tra la popolazione, i cibi grassi (pesce, carne, latticini) sono i principali fattori che contribuiscono all'esposizione alimentare.

L'assunzione nella dieta di contaminanti specifici ed esposizioni dietetiche ai PCB è diminuita negli ultimi decenni da 27 ng/kg/giorno nel 1978 a 2 ng/kg/giorno nel 1997. (ATSDR 2000; Lehmann et al., 2015). La principale fonte di esposizione dei PCB alla popolazione generale è il consumo di pesci sportivi contaminati, in particolare le specie che alimentano il fondo da acque contaminate con PCB, che aumenta il livello di esposizione ai PCB. Sebbene i PCB siano facilmente assorbiti nel corpo, vengono metabolizzati ed espulsi solo lentamente. Gli studi sugli animali suggeriscono che i PCB assorbiti si distribuiscono tra i compartimenti acquosi e lipidici del corpo, secondo uno schema bifasico. Dopo aver prima distribuito preferenzialmente sul fegato e sul tessuto muscolare, i PCB sono successivamente ridistribuiti al tessuto adiposo, alla pelle e ad altri organi contenenti grassi. La velocità di metabolismo del singolo congenere dipende dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro. Nei ratti, l'emivita dei PCB varia da 1 a 460 giorni, a seconda del grado di clorazione. In generale,

gli isomeri meno clorurati sono più facilmente metabolizzati rispetto ai congeneri più altamente clorurati. Come risultato del metabolismo preferenziale, i congeneri più altamente clorurati tendono a rimanere nel corpo più a lungo rispetto ai congeneri meno clorurati. Congeneri di PCB altamente clorurati sono immagazzinati nei tessuti adiposi e il lento metabolismo dei PCB porta al bioaccumulo, che può anche verificarsi a bassi livelli di esposizione (nei molluschi, livelli attuali di 760 e 1.400 ng/g di grassi). Le principali fonti di PCB nelle diete vietnamite (riso e verdure) e l'assunzione giornaliera di 3,7 µg/persona/giorno sono paragonabili a quelle di alcuni paesi industrializzati. Sebbene la fabbricazione di PCB sia stata vietata negli Stati Uniti nel 1979, molti edifici costruiti prima di tale data contengono ancora potenziali fonti di contaminazione da PCB nell'aria interna. In alcuni ambienti interni e per alcuni gruppi di età, l'inalazione può contribuire maggiormente all'esposizione totale del PCB rispetto a qualsiasi altra via di esposizione. I materiali usati per la calefazione e altri materiali da costruzione contenenti PCB sono stati ampiamente utilizzati negli anni '50-'70. Benchè vietati negli anni '70, molti edifici hanno ancora illuminazione fluorescente che contiene PCB e/o residui di PCB. (EPA 2012). Pertanto, l'esposizione umana per inalazione ai PCB potrebbe essere più diffusa di quanto si pensasse in precedenza.

TOSSICITÀ DEI PCB

Essendo altamente lipofili, i PCB sono bioaccumulati nei tessuti grassi di animali, uccelli e esseri viventi acquatici. La tossicologia dei PCB è influenzata dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro (Alcock et al., Joint WHO 2003). La sostituzione in posizione orto impedisce la rotazione degli anelli aromatici. I PCB senza sostituzione orto sono generalmente definiti complanari e tutti gli altri come non complanari. I PCB complanari, come diossine e furani, possono presentare effetti diossina-simili e possono agire come promotori del tumore. Tuttavia, la produzione di PCB è stata bandita dal 1977, vi sono prove che suggeriscono che l'inalazione di PCB può rappresentare un pericolo per la salute umana (ATSDR, 2004). Le maggiori esposizioni umane a questi composti avvengono attraverso il consumo di pesci contaminati e in determinati contesti lavorativi, attraverso il contatto con attrezzature o materiali realizzati prima del 1977. Studi recenti indicano che il consumo materno di pesci contaminati da PCB può causare disturbi nei parametri riproduttivi e neurocomportamentali e deficit di sviluppo nei neonati e nei bambini più grandi. I livelli ematici di PCB generalmente aumentano con l'età, perché queste sostanze chimiche sono persistenti. Nell'uomo sono state osservate reazioni avverse riproduttive e riproduttive epatotossiche, endocrine, dermiche, oculari, immunologiche e neurologiche in seguito all'esposizione professionale ai PCB. I PCB si accumulano nei lipidi corporei e possono essere trasferiti ai neonati attraverso il latte materno. L'esposizione alla lattazione avviene a livelli più alti e in un periodo di tempo più breve rispetto all'esposizione materna, che si verifica a lungo termine prima/durante la gravidanza e l'allattamento (ATSDR EPA, 2015). Sulla base di prove sufficienti di cancerogenicità nell'uomo e negli animali da esperimento, l'IARC

(*International Agency for Research on Cancer*) ha classificato i PCB come cancerogeni per l'uomo (gruppo 1). Tuttavia, il calo dei livelli di PCB nell'ambiente e negli alimenti, negli ultimi trent'anni, suggerisce che i giovani oggi siano esposti a livelli inferiori di PCB rispetto alle generazioni precedenti (EPA, 2016) e i livelli ambientali dei PCB siano in declino, si teme che alcune emissioni passate di PCB intrappolate nel ghiaccio polare possano essere rilasciate all'ambiente, nei prossimi anni, con l'aumento delle fusioni del ghiaccio (AMAP, 2014). Inoltre, gli ambienti in cui si è verificata una contaminazione pesante dei PCB in precedenza continuano a essere bonificati, causando una rimozione o esposizione aggiuntiva ai PCB. La Convenzione di Stoccolma sui POP (2016) impone alle Parti interessate di eliminare l'uso dei PCB nelle apparecchiature entro il 2025 e di garantire a livello ambientale la gestione dei rifiuti dei liquidi contenenti PCB e di apparecchiature contaminate da PCB entro il 2028.

BOBLOGRAFIA

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
UNIVERSITA DI BOLOGNA



South-Eastern Finland
University of Applied Sciences



**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