



LEARNING TOXICOLOGY  
THROUGH OPEN EDUCATIONAL

# DIBENZO-P-DIOSSINE POLICLORINATE E DIBENZOFURANI POLICLORINATI (PCDD/PCDF)

Ileana MANCIULEA, Lucia DUMITRESCU

Transilvania University of Braşov

[i.manciulea@unitbv.ro](mailto:i.manciulea@unitbv.ro), [lucia.d@unitbv.ro](mailto:lucia.d@unitbv.ro)



## INTRODUZIONE

Dibenzo-p-diossine policlorurate e dibenzofurani policlorurati (PCDD/PCDF) sono un gruppo di composti organici pericolosi, emessi principalmente da fonti antropogeniche, che hanno effetti negativi sulla salute umana. PCDD/PCDF (diossine/furani), non sono prodotti commercialmente, sono sottoprodotti derivanti dalla produzione di altri prodotti chimici e non sono noti. Non sono mai stati prodotti intenzionalmente (tranne che per le sostanze pure utilizzate come riferimenti nella ricerca analitica/tossicologica e non hanno mai avuto alcuna altra applicazione utile). Le diossine/furani si formano come sottoprodotti indesiderati in molti processi industriali e di combustione. formata nell'ambiente, da incendi boschivi/eruzioni vulcaniche, e anche da processi enzimaticamente catalizzati. La formazione naturale è generalmente di minore importanza, rispetto alla formazione antropogenica. Le diossine/furani possono essere rilasciati nell'ambiente attraverso la produzione di pesticidi e altri composti organici clorurati.

Le diossine/furani sono legati alle reazioni di incenerimento e alla sintesi e all'uso di una varietà di prodotti chimici. I furani sono i principali contaminanti dei PCB. Sono state rilevate diossine/furani nelle emissioni dell'incenerimento di carbone, torba, legno trattati con PCP, rifiuti ospedalieri, rifiuti urbani, rifiuti di pesticidi, rifiuti pericolosi, ecc. Fumo di sigaretta, alcuni sistemi di riscaldamento e gli scarichi dei veicoli che utilizzano benzine al piombo/senza piombo, nonché i carburanti diesel, producono anche piccole quantità di diossine/furani (EPA, 2013, Dopico et. Al., 2015). Le fonti primarie di contaminazione ambientale con diossine/furani in passato erano la produzione e l'uso di prodotti chimici organici contenenti cloro, pesticidi, i processi ad alta temperatura come quelli dell'industria metallurgica, dell'incenerimento dei rifiuti, del riscaldamento domestico e di altri processi di produzione di energia. I fattori favorevoli alla formazione di diossine/furani sono alte temperature, ambienti alcalini, presenza di luce ultravioletta e radicali nel processo chimico (Fiedler, 2007). Una delle principali fonti di diossine/furani era la produzione di pentaclorofenolo e il processo di sbiancatura nell'industria della cellulosa e della carta. Oggigiorno, i cambiamenti nei processi industriali hanno determinato una riduzione della concentrazione di diossine/furani nei prodotti. Mentre in passato l'industria chimica e l'industria della carta e della cellulosa erano le principali fonti di formazione di diossine e furani e di molti siti contaminati, l'attuale inquinamento da diossine/furani è correlato ai processi termici (Booth et al., 2013). Diossine/furani si trovano anche in residui solidi di qualsiasi processo di combustione come ceneri pesanti, scorie e ceneri volatili. Con la tecnologia avanzata e il migliore trattamento esaustivo delle ceneri e delle scorie, le concentrazioni di diossine/furani nell'ambiente sono diminuite. Poiché la formazione di diossine/furani dipende da fonti antropogeniche, lo sviluppo dell'industria chimica

tra il 1920 e il 1970 ha determinato l'aumento delle emissioni di diossine/furani e dei livelli di concentrazione nell'aria, nel suolo e nell'acqua correlata all'ignoranza degli effetti negativi di questi composti nella vita degli organismi (Hites, 2010). La mancanza di controllo e le procedure di emergenza negli impianti industriali del tempo sono state associate a incidenti in diverse parti del mondo con effetti ambientali catastrofici (Seveso, Italia), diossine/furani sono presenti anche nei conflitti armati (gas agente Orange nella guerra del Vietnam). Dopo il 1970, a causa di una legislazione più severa e l'introduzione di tecnologie industriali verdi più efficienti, è stata registrata una riduzione dei livelli di emissione e contaminazione di diossine e furani da fonti industriali (Kulkarni et al., 2008). Attualmente, il principale meccanismo nella formazione di diossine e furani è considerato "*sintesi de novo*", che consiste nella scomposizione ossidativa e nella trasformazione di polimeri/strutture di carbonio macromolecolare in composti aromatici. Le diossine/furani risultanti dalla *sintesi de novo* rimangono parzialmente nella fase solida e l'altra parte si desore nella fase gassosa e è trasportata dal flusso di gas di scarico. Al giorno d'oggi, le emissioni da fonti non industriali (come il riscaldamento residenziale e la combustione di rifiuti domestici), rimaste più o meno costanti, rappresentano la principale fonte di proliferazione di diossine/furani (Booth et al., 2013, Dopico et al., 2015).

La produzione annuale di diossina/furani è di 17.226 kg. Considerando la velocità di emissione annua complessiva di diossine nell'atmosfera, rimangono solo 9 kg (3%) nell'aria, il resto (57%) è depositato nelle aree terrestri (163 kg) e il rimanente (40%), (354 kg/anno) viene assorbito dalle acque oceaniche (Morales et al., 2014).

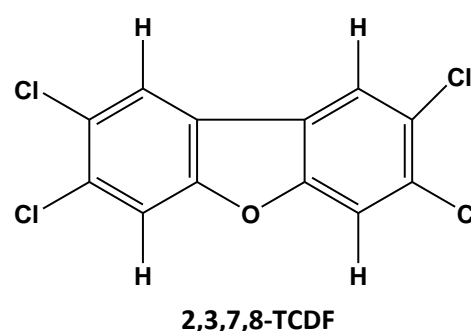
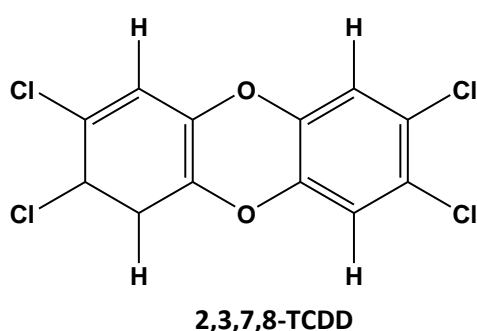
Il continente europeo è uno dei principali produttori di diossina in tutto il mondo. Le emissioni provengono sia da attività industriali che da processi di combustione non industriale, e la concentrazione ambientale varia a seconda del clima, delle attività residenziali e del grado di sviluppo e della consapevolezza sociale degli abitanti dei rispettivi paesi (Dopico et al., 2015). Diossine/furani e composti correlati vengono solitamente rilasciati a concentrazioni relativamente basse (ad esempio, parti per trilione o parti per quadrilione), ma poiché sono molto persistenti, rimangono nell'ambiente e possono accumularsi nei tessuti degli animali (EPA, 2013).

## STRUTTURA CHIMICA DI DIOSSINE E FURANI

Diossine/furani sono un gruppo di idrocarburi aromatici, con proprietà chimiche e fisiche simili, formati da una struttura a triplo anello di due anelli benzenici interconnessi da un terzo anello ossigenato. A seconda della loro configurazione strutturale, in particolare delle posizioni in cui possono essere attaccati gli atomi di cloro, si possono formare diverse forme e congeneri di diossine/furani. Teoricamente, sono possibili 75 diossine e 135 congeneri di furani, le cui proprietà fisiche e chimiche sono determinate dal numero di atomi di cloro e dalla loro posizione sul nucleo

molecolare. La tossicologia delle diossine/furani è controllata dalla presenza di atomi di cloro nelle posizioni 2, 3, 7 e 8 dei diversi congeneri. Ci sono 7 diossine e 10 furani con lo schema del composto 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD), il congenere più tossico e importante di tutte le classi diossina-simili, con un fattore di equivalenza tossico (TEF) di 1,0 (WHO, 2010) classificato come cancerogeno del gruppo 1 dalla IARC (Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro). Tutti i PCDD 2,3,7,8 sostituiti (senza sostituzione del cloro nelle posizioni orto) mostrano lo stesso tipo di attività biologica e tossica. Gli equivalenti tossici (TEQ) sono usati per descrivere la tossicità di 16 altre forme rispetto al 2,3,7,8-TCDD. Le differenze tra l'attività tossica dei congeneri non sono superiori al 28%. (EPA Dioxine, 2013).

### Formule di Diossine e Furani



### PROPRIETÀ DI DIOSSINE E FURANI

Diossine/furani sono insolubili in acqua, lipofili e molto persistenti. Poiché le proprietà chimiche di ciascuno degli isomeri non sono state chiarite, la discussione riguardante le loro proprietà deve tener conto della correlazione con il numero di atomi di cloro presenti nella molecola. Nella Tabella 1 sono presentate le proprietà di alcune diossine e furani.

Tabella 1. Proprietà fisico-chimiche per alcune diossine e furani.

	TEF	$P_L$ Pa	S mg/m <sup>3</sup> (ng/L)	log $K_{ow}$	H (Pa m <sup>3</sup> / mol)	log $K_{oa}$
1-CDD	<b>0</b>	0.075	417	4.75	6.288	7.34
2,3,7,8-TCDD	<b>1</b>	$1.18 \times 10^{-4}$	0.0193	6.80	3.337	9.67
OCDD	0.001	$9.53 \times 10^{-7}$	0.000074	8.20	0.684	11.8
2,8-CDF	<b>0</b>	$1.46 \times 10^{-2}$	14.5	5.44	6.377	8.03
2,3,4,7,8-PCDF	<b>0.5</b>	$1.72 \times 10^{-5}$	0.236	6.5	0.505	10.2
OCDF	0.001	$1.01 \times 10^{-7}$	0.00116	8.00	0.191	12.1

Pressione del liquido sottoraffreddato ( $P_L$ ), solubilità in acqua (S), coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua ( $K_{ow}$ ), costante di Henry (H), coefficiente di ripartizione ottanolo/aria ( $K_{oa}$ ). Da Mackay e altri 1991. determinato a 25 °C.

Diossine/furani sono caratterizzati dalla loro lipofilia, semi-volatilità e resistenza alla degradazione chimica e biochimica. La fotodegradazione di diossine/furani legati alle particelle nell'aria è risultata trascurabile e li predispone a una lunga persistenza ambientale e a un trasporto a lungo raggio (LRT). Sono anche in grado di bioconcentrare e biomagnificare in condizioni ambientali tipiche e potenzialmente di raggiungere concentrazioni tossiche (WHO, 2010). Il PCDD tetra-octa ha pressioni di vapore più basse rispetto ai PCB e pertanto non è previsto che subiscano LRT nella stessa misura, ma ci sono prove di deposizione nei terreni e nei sedimenti artici (AMAP, 2014). La tossicità di diossine/furani può essere espressa in diverse forme (N-TEQ, I-TEQ e WHO-TEQ) in base ai fattori di tossicità equivalente (TEF) utilizzati per la loro stima (EPA, 2013). Al fine di confrontare la tossicità delle miscele di diossine/furani, i fattori di tossicità equivalente internazionale (TEF) sono stati assegnati a singole diossine/furani, sulla base di un confronto della tossicità con 2,3,7,8-tetra-clorodibenzodiossina (2,3,7,8-TCDD), che è stato dimostrato essere tossico un decimo come 2,3,7,8-TCDD nei test sugli animali, avendo TEF 0,1. I TEF sono considerati degli strumenti di gestione del rischio e in realtà tendono a sovrastimare la tossicità delle miscele. Diossine/furani vengono solitamente rilasciati in concentrazioni relativamente basse (ad esempio, parti per trilione o parti per quadrilione), ma poiché sono molto persistenti, rimangono nell'ambiente e possono accumularsi nei tessuti degli animali (Dopico et al., 2015).

## PERSISTENZA DI DIOSSINE/FURANI IN ARIA, ACQUA, SUOLO E SEDIMENTI

Le concentrazioni di diossine/furani nell'acqua potabile e nelle acque superficiali sono molto basse, perché sono poco solubili in acqua. La bassa pressione di vapore, la bassa solubilità in acqua e la forte capacità di aderire al particolato assicurano l'immobilità di diossine/furani nei terreni e nei sedimenti e accumulo nei tessuti contenenti grassi (EPA, 2013). Le diossine/furani vengono trasferite e immesse nell'ambiente da "fonti primarie" (formate in processi industriali o di combustione). Diossine/furani sono già presenti nell'ambiente da "fonti secondarie" (serbatoi nell'ambiente), o come prodotti chimici in discariche, terreni contaminati e sedimenti (Fiedler, 2007, Dopico et. Al., 2015).

A causa della loro natura persistente e lipofilia, una volta che diossine/furani entrano nell'ambiente e negli organismi viventi, rimarranno per un tempo molto lungo, come molti altri composti aromatici alogenati (Booth et al., 2013). L'adsorbimento di diossine/furani al carbonio organico nei suoli e nelle particelle dei sedimenti determina la loro mobilitazione, mediante lisciviazione, in strati più profondi di suolo e acqua freatica o di deflusso, dal suolo superficiale, nell'ambiente. Durante la degradazione fotochimica, l'emivita di diossine/furani nel suolo è di 10-12 anni. Le diossine/furani altamente clorurati sono più resistenti al degrado rispetto a quelli con pochi atomi di cloro.

L'aria è un compartimento significativo per la distribuzione ambientale di diossine/furani che possono essere legati alle particelle, mentre il resto sarà in fase gassosa e può essere soggetto a LRT fino a migliaia di chilometri. Monitorare le concentrazioni di aria ambiente rappresenta un'importante fonte di informazioni sull'evoluzione degli inquinanti, posizione, variabili meteorologiche, meccanismi di trasporto, deposizione, dispersione (EPA, 2013; Gunes, 2014). La concentrazione di diossine/furani nell'aria ambiente è maggiore durante i mesi invernali (AMAP, 2014).

Nella fase di particolato, questi processi sono di minore importanza e l'intervallo di trasporto della fase particellare dipenderà principalmente dalla dimensione delle particelle. Le diossine/furani sono estremamente resistenti all'ossidazione chimica e all'idrolisi e questi processi non sono significativi nell'ambiente acquatico.

La fotodegradazione e la trasformazione microbica sono le vie di degrado più importanti nelle acque superficiali e nei sedimenti (Onofrio et al., 2011). Per la frazione di diossine/furani che viene depositata o assorbita nei terreni e nelle acque, i livelli di concentrazione più bassi si trovano nell'Antartide e nell'Oceania, mentre l'Europa presenta le concentrazioni più elevate nei terreni. D'altra parte, il nord dell'Oceano Pacifico e il Mar Mediterraneo mostrano i più alti livelli di diossina nell'acqua (Booth et al., 2013).

## BIOACCUMULO DI DIOSSINE E FURANI

I rilasci di diossine/furani nell'aria, da incenerimento inadeguato, e da siti contenenti rifiuti, da suolo contaminato e sedimenti acquatici, determinano il loro bioaccumulo e la bioconcentrazione attraverso le catene alimentari. Le diossine/furani

e i congeneri più altamente clorurati con posizioni specifiche di clorazione, persistono più a lungo nell'ambiente e mostrano una maggiore bioaccumulazione (Booth et al., 2013). Le diossine/furani hanno una bassa solubilità in acqua e una elevata solubilità nei grassi, che può portare a concentrazioni più elevate negli alimenti grassi, come i latticini, alcuni pesci, carne e molluschi. La maggior parte dell'esposizione umana avviene attraverso l'ingestione di alimenti contaminati, e questi composti persistono nel tessuto adiposo, con emivite nell'uomo oltre i 7 anni (WHO, 2010; EPA, 2013).

Le proprietà fisico-chimiche delle diossine/furani e dei loro metaboliti consentono a questi composti di essere facilmente assorbiti dagli organismi viventi. I tassi di accumulo negli organismi viventi variano a seconda della specie, della durata dell'esposizione, della concentrazione di diossine/furani e delle condizioni ambientali. L'alta ritenzione di diossine/furani e dei loro metaboliti, implica che gli effetti tossici possono verificarsi negli organismi spazialmente e temporalmente lontani dal rilascio originale (Ding et al., 2013), l'emivita negli animali è di circa 1 anno nelle scimmie e 7-10 anni negli umani. I livelli di diossina nelle uova di uccelli, espressi come TEQ, sono diminuiti da 3,3 ng/g di lipidi a circa 1 ng/g tra il 1969 e il 1990, la stessa tendenza osservata per i pesci da allevamento.

## ESPOSIZIONE A DIOSSEINE E FURANI

Attualmente, la principale fonte di esposizione a diossine/furani nell'ambiente più ampio sembra essere la redistribuzione di composti precedentemente introdotti. Diossine/furani si trovano oggi in quasi tutti i compartimenti dell'ecosistema globale, almeno in tracce. Sono presenti nel suolo, nei sedimenti e nell'aria. Escludendo esposizioni professionali o accidentali, la maggior parte dell'esposizione umana di fondo a diossine/furani avviene attraverso la dieta con alimenti di origine animale che sono la fonte principale, poiché sono persistenti nell'ambiente e si accumulano nel grasso animale (Dopico et al., 2015). L'esposizione umana passata e presente a diossine/furani deriva principalmente dal loro trasferimento lungo il percorso: emissioni atmosferiche → aria → deposizione → catena alimentare terrestre/acquatica → dieta umana. I dati delle indagini sugli alimenti nei paesi industrializzati indicano un consumo giornaliero di diossine/furani di 50-200 pg per anno per un adulto di 60 kg (WHO, 2010).

Studi recenti di paesi che hanno iniziato ad attuare misure per ridurre le emissioni di diossine/furani mostrano la diminuzione dei livelli di diossine/furani negli alimenti e, di conseguenza, un apporto alimentare inferiore di questi composti negli ultimi 10 anni. Il livello di diossine/furani si accumula tessuto umano adiposo, riflette la storia dell'assunzione (Sroggi, 2006). Il latte materno rappresenta la matrice più utile per valutare le variazioni temporali di diossine/furani e altri POP. I fattori che influenzano il contenuto di diossine/furani del latte materno umano sono l'età della madre, la durata dell'allattamento al seno e il contenuto di grassi del latte. Studi provenienti da 21 paesi hanno stabilito che la popolazione è principalmente esposta a diossine/furani attraverso alimenti grassi di origine animale, carne, alcuni pesci e

prodotti a base di latticini e molluschi. Nel corpo, diossine/furani si accumulano nei tessuti grassi e vengono rilasciati lentamente. L'allattamento o la perdita di peso aumenta il rilascio delle sostanze nel sangue. Diossine/furani possono attraversare la placenta dalla madre al feto e vengono escreti nel latte materno, determinando le concentrazioni nel latte umano generalmente più elevate rispetto al latte vaccino o ad altri alimenti per l'infanzia. Di conseguenza, i bambini allattati al seno subiscono una maggiore esposizione alimentare rispetto a quelli che non sono allattati al seno, in particolare per i bambini delle donne la cui dieta è basata su pesci provenienti da fiumi e laghi altamente contaminati (come i Grandi Laghi e il Mar Baltico). Le concentrazioni di diossina/furani nel latte umano sono diminuite significativamente nei paesi che hanno adottato misure contro queste sostanze (EPA, 2013, WHO, 2010).

## EFFETTI SULLA SALUTE UMANA

Il principale rischio di diossine/furani per la salute umana è che possono alterare lo sviluppo di molte cellule e possono essere la causa di malattie come il cancro, la distruzione del sistema endocrino o problemi di sviluppo e riproduzione (Srogi, 2008; Booth et al., 2013).

**L'esposizione a breve termine** ad alti livelli di diossine/furani in ambienti lavorativi o in seguito ad incidenti industriali può causare lesioni cutanee, note come cloracne, che è persistente.

**L'esposizione ambientale a più lungo termine** causa immunotossicità, effetti sullo sviluppo e sullo sviluppo neurologico e effetti sulla tiroide e sugli ormoni steroidei e sulla funzione riproduttiva. Lo stadio di vita più sensibile è considerato il feto o il neonato. Studi epidemiologici su animali e ambienti di lavoro indicano cancerogenicità umana in più siti. L'Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC) ha classificato diossine/furani nel gruppo 1 (cancerogeno per l'uomo) e alcune altre diossine nel gruppo 3 (non classificabili per quanto riguarda la loro cancerogenicità per l'uomo) IARC ha recentemente classificato 2,3,4,7, 8-pentaclorodibenzofurano e 3,3', 4,4', 5-pentaclorobifenile nel gruppo 1. Molti paesi e organizzazioni intergovernative hanno preso misure per prevenire la formazione e il rilascio di diossine/furani, hanno anche interdetto/limitato la produzione, l'uso, la manipolazione, il trasporto e lo smaltimento di diossine/furani. Il risultato di rilascio di diossine/furani nell'ambiente è diminuito in molti paesi sviluppati. Tuttavia, analisi di alimenti e latte materno mostrano che sono ancora presenti, ma in livelli inferiori a quelli misurati negli anni '60 e '70 (EPA, 2013, WHO, 2010).

## BIBLIOGRAFIA

1. [AMAP Technical Report No.7 Trends in Stockholm Convention on POPs in Arctic Air, Human media and Biota.](#) (AMAP 2014).





2. Booth, S., J. Hui, Z. Alojado, V. Lam, W. Cheung, D. Zeller, D. Steyn, and D. Global deposition of airborne dioxin. [Mar Pollut Bull.](#) 2013.
3. Ding, L., Y. Li, P. Wang, X. Li, Z. Zhao, T. Ruan, and Q. Zhang. 2013. Spatial concentration, congener profiles and inhalation risk assessment of dioxins/furans and PCBs in the atmosphere of Tianjin, China. *Chinese Sci. Bull.* (2013).
4. Dopico Miguel & Gómez Alberto (2015) Review of the current state and main sources of dioxins around the world, *Journal of the Air & Waste Management Association*, (2015).
5. EPA, 2013. Use of Dioxin TEFs in Calculating Dioxin TEQs at CERCLA and RCRA Sites.
6. Fiedler, H., 2007. National dioxins/furans release inventories under Stockholm Convention on POPs. *Chemosphere*, 67(9), (2007).
7. Gunes, G., and Saral. A., 2014. Seasonal variation of PCDD/Fs in the metropolis of Istanbul, Turkey. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (21), 2014.
8. Hites, R.A. 2010. Dioxins: An overview and history†. *Environ. Sci. Technol.* 45(1). (2010).
9. Kulkarni, P.S., J.G. Crespo, and C.A. Afonso. 2008. Dioxins sources and current remediation technologies a review. *Environ. Int.* 34(1). 2008.
10. Morales, L., J. Dachs, B. Gonzalez-Gaya, G. Hernan, M. Abalos, and E. Abad. 2014. Background concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, furans and biphenyls in the global oceanic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* (2004).
11. Onofrio, M., R. Spataro, and S. Botta. 2011. The role of a steel plant in northwest Italy to the local air concentrations of PCDD/Fs. *Chemosphere*, (82)
12. Srogi, K. 2008. Levels and congener distributions of dioxins/furans and PCBs in environmental and human samples: A review. *Environ. Chem. Lett.* 6(1), 2008.

13.WHO, 2010 Preventing disease through healthy environments.  
Exposure to dioxins and dioxin-like substances: a major public health concern.





**VNiVERSiDAD  
D SALAMANCA**

CAMPUS OF INTERNATIONAL EXCELLENCE



ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ 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