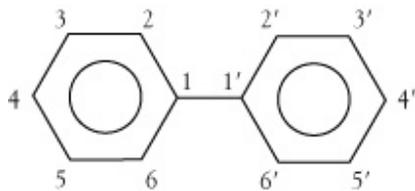
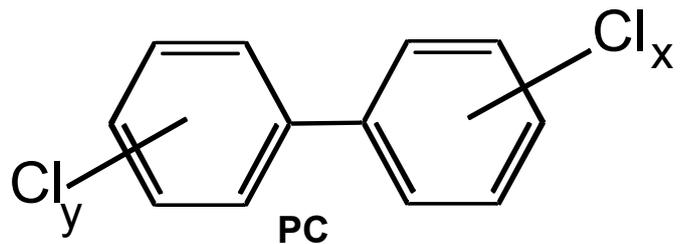
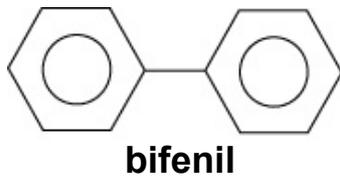
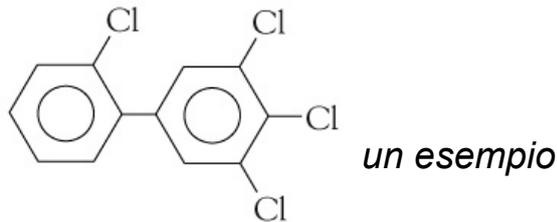
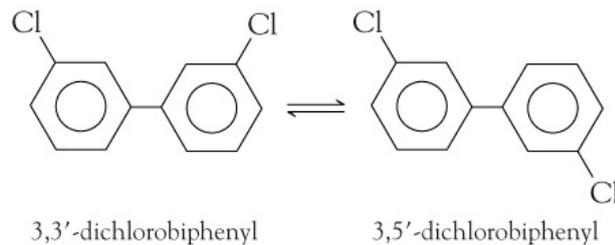


I PCB: policlorobifenili



Schema di numerazione dei sostituenti



2,3,4,5'-

Rotazione intorno al legame singolo (possibile a meno che non sia molto ingombrato)
Conformazione più stabile quella con gli anelli complanari, a volte impedita da atomi di cloro ingombranti vicino al punto di giunzione: i PCB planari sono ritenuti più tossici.

I PCB: Poli-cloro bifenili

Sono il prodotto della clorurazione del bifenile. Reagendo con vari equivalenti di cloro, si possono ottenere bifenili clorurati in modo multiplo, in miscele. Sono possibili 209 composti, detti **congeneri**, che si formano in funzione del rapporto cloro:bifenile e delle condizioni di reazione.

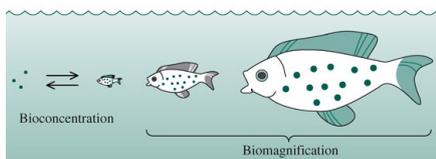
Molti PCB sono solidi, le miscele sono di solito liquide.

Sono commercializzati come miscele parzialmente purificate, classificate per il contenuto medio di cloro (dal 21 al 68%).

Sono praticamente **insolubili in acqua**. Sono solubili nei mezzi idrofobici, come le sostanze grasse. Sono **sostanze chimicamente, termicamente e biologicamente inerti** e difficili da bruciare. Sono liquidi con una ridotta tensione di vapore. La loro produzione non è costosa. Sono ottimi isolanti elettrici.

Resistono agli inceneritori convenzionali (escono come vapori dai camini) ma possono essere distrutti con speciali processi di incenerimento (sono *refiuti speciali*).

Le due modalità di bioaccumulo che si riscontrano in un corpo idrico: **bioconcentrazione** e **biomagnificazione**



Le proprietà fisiche di alcuni PCB:

	PCB 1	PCB 77	PCB 81	PCB 105	PCB 118	PCB 126	PCB 138	PCB 153	PCB 156	PCB 163	PCB 169	PCB 180
Chlorine substitution (IUPAC No.)	2	34-3'4'	345-4'	234-3'4'	245-3'4'	345-3'4'	234-2'4'5'	245-2'4'5'	2345-3'4'	2356-3'4'	345-3'4'5'	2345-2'4'5'
Relative molecular mass	188.7	292.0	292.0	326.4	326.4	326.4	360.9	360.9	390.6	390.6	360.9	395.3
Molecular formula	C ₁₂ H ₆ Cl	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	C ₁₂ H ₃ Cl ₇
Boiling point (°C)	274	360 (calc.)					400 (calc.)					240–280 (20 mmHg ^c)
Water solubility (mg/litre at 25°C)	4.83	0.175		0.0034	0.0134 (20 °C)		0.0159 (calc.)	0.000 91 0.000 86	0.005 33	0.001 195	0.000 036– 0.012 30 (calc.)	0.000 31– 0.006 56 (calc.) 0.000 23
Log K_{ow}	4.53	6.04–6.63		6.98	7.12		6.50–7.44 (calc.)	8.35 6.72	7.60	7.20	7.408	6.70–7.21 (calc.)
Vapour pressure (mmHg^c at 25°C)	1.38 × 10 ⁻³	4.4 × 10 ⁻⁷		6.531 × 10 ⁻⁶	8.974 × 10 ⁻⁶		4 × 10 ⁻⁶	3.80 × 10 ⁻⁷	1.61 × 10 ⁻⁶	5.81 × 10 ⁻⁷	4.02 × 10 ⁻⁷	9.77 × 10 ⁻⁷
Henry's law constant (atm·m³/mol^d at 25°C)	7.36 × 10 ⁻⁴	0.43 × 10 ⁻⁴ 0.94 × 10 ⁻⁴ 0.83 × 10 ⁻⁴		8.25 × 10 ⁻⁴	2.88 × 10 ⁻⁴		1.07 × 10 ⁻⁴ 0.21 × 10 ⁻⁴	2.78 × 10 ⁻⁴ 1.32 × 10 ⁻⁴ 1.31 × 10 ⁻⁴	1.43 × 10 ⁻⁴	0.15 × 10 ⁻⁴	0.15 × 10 ⁻⁴ 0.59 × 10 ⁻⁴	1.07 × 10 ⁻⁴ 0.32 × 10 ⁻⁴

I PCB: Poli-cloro bifenili

Sono sostanze industriali che sono divenute un problema ambientale

Sono divenute un problema perché sono stati prodotti in grande quantità (un milione di tonnellate dal 1950) e sono sostanze molto persistenti nell'ambiente e si **bioaccumulano** dei viventi.

Per le loro proprietà, sono stati usati come fluidi refrigeranti per trasformatori o condensatori. Sono stati usati anche come **plastificanti** per materiali polimerici.

Sono stati usati come solventi per eliminare l'inchiostro nel riciclaggio della carta dei giornali.

Anche usati come agenti impermeabilizzanti: impregnanti di cotone e asbesto.

Askarel è uno dei nomi commerciali di fluidi dielettrici contenenti 50-70% di PCB. Altri nomi commerciali: Aroclor, Pyranol, Pyroclor (USA), Phenochlor, Pyralene (Francia), Clophen, Elaol (Germania), Kanechlor, Santotherm (Giappone), Fenchlor, Apirolio (Italia), Sovol (URSS).

A causa della loro stabilità e dell'uso indiscriminato che ne è stato fatto, sono divenuti importanti inquinanti ambientali. Ne è stata interrotta la produzione già dagli anni '70 e '80, ma sono ancora in uso macchinari che li contengono.

In passato i PCB venivano gettati nelle discariche e interrati, contribuendo alla loro dispersione nell'ambiente. Ora vengono inceneriti con processi speciali.

Oltre il 95% della popolazione statunitense ha concentrazioni misurabili di PCB nel proprio corpo!

I PCB: un esempio di inquinamento

Il fiume Hudson (U.S.A.) a valle di due fabbriche di trasformatori (chiuso nel 1976) ha sedimenti che contengono circa 10 ppm di PCB (10-100 volte di più dei livelli medi nei fiumi).

Nel 1981 fu consigliato ai cacciatori della zona di limitare il consumo delle anatre selvatiche perché si ritenevano contaminate da un insetticida. Le anatre dell'Hudson risultarono contenere anche per 7.5 ppm di PCB contro il limite legale di 3 ppm fissato per la carne di pollo. Si suggerì di non mangiare le anatre più di 2 volte al mese e di rimuovere attentamente pelle e grasso (*perché?*). Fu suggerito inoltre che se le anatre venivano cucinate con il ripieno, questo non venisse mangiato. Il bioaccumulo dei PCB nel biosistema (nella catena alimentare) dei grandi laghi (dati degli anni '90).

Attenzione: il bioaccumulo dipende dal congenere e dalla specie secondo dinamiche complesse.

Il destino di una sostanza chimica nell'ambiente

-resta confinata nella matrice del sistema di immissione

e/o subisce degradazioni

e/o viene trasportata al di fuori del comparto di immissione

Ad esempio, i PCB sono stati ritrovati nel terreno (in Gran Bretagna) in alte concentrazioni durante il periodo di maggior produzione. In seguito (dopo il 1970) i livelli sono diminuiti. Contemporaneamente, si ritrovavano nel terreno soprattutto i PCB maggiormente clorurati, mentre i PCB a più basso peso molecolare venivano volatilizzati e trasportati nell'aria a grandi distanze.

Concentrazioni relativamente alte di PCB sono state trovate in regioni remote artiche e subartiche a causa della condensazione nei climi freddi dei PCB volatilizzati nelle regioni più calde.

PCB poco solubili in H₂O (di più nelle particelle sospese) si volatilizzano continuamente dall'acqua per essere trasportati dall'aria per giorni e ridepositarsi nel terreno. I sedimenti dei laghi e oceani fungono da deposito per decenni e il ricircolo così può continuare.

Il bilancio di massa (dei PCB nel lago Superiore U.S.A.)

La variazione di massa di un contaminante in un comparto ambientale è data dalla sommatoria:

$$\Delta M = Q_{in} + Q_{out} + Q_{prod} - Q_{cons}$$

A fianco un esempio del bilancio di massa dei PCB nel lago. In periodi recenti, l'entrata dei PCB nel lago è principalmente dovuta all'aria, grazie al fatto che non vi sono più stabilimenti di produzione che possono scaricare nei fiumi tributari.

Il lago quindi sta eliminando il proprio contenuto di PCB, accumulato durante il periodo di grande produzione ed impiego di questi composti.

I **sedimenti** sono gli strati di minerali e particelle organiche, spesso a grana fine, presenti sul fondo dei corpi idrici come i laghi, i fiumi e gli oceani.

Colonna d'acqua: una colonna d'acqua concettuale dalla superficie di un corpo idrico fino al sedimento.

Il trasporto dei PCB

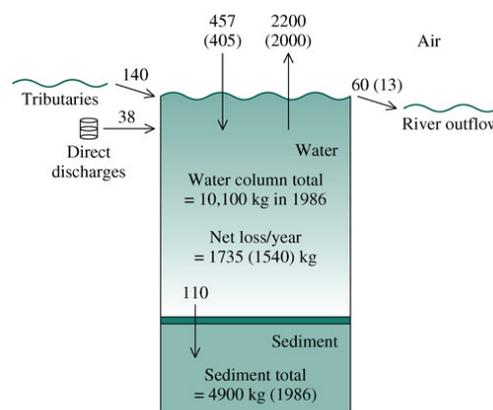
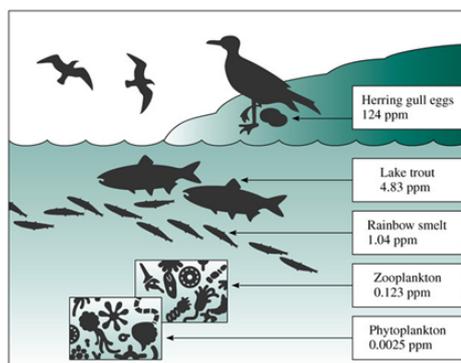
I valori della costante di Henry per gli Aroclor variano 29-47 Pa m³/mol, che indica che la vaporizzazione può essere un metodo efficiente di trasporto per i PCB dissolti presso la superficie dell'acqua, specie quando l'alta quantità di limo (particelle sospese) tiene alta la concentrazione di PCB nell'acqua. È un processo particolarmente efficiente nelle cascate e nei sistemi idrici ad alta aerazione.

Le differenze in solubilità e volatilità dei congeneri porta a ridistribuzioni nelle acque superficiali e nei sedimenti (i PCB altamente clorurati sono spesso immobilizzati nei sedimenti). I sedimenti possono fungere da deposito ambientale di PCB e rilasciarli anche a distanza di molto tempo (maggiormente in estate).

I PCB sono rimossi dall'atmosfera mediante deposizioni e a secco ed in umido. La deposizione a secco avviene per precipitazione gravitazionale di particolato e dall'impatto di PCB in fase vapore con le superfici del suolo e dei corpi idrici. La deposizione a umido avviene grazie alla pioggia, la neve, la nebbia.

L'adsorbimento al suolo dipende dal contenuto di carbonio organico del suolo. L'evaporazione dal suolo è più alta per terreni umidi (attraverso l'acqua). L'erosione del suolo può trasportare i PCB. Gli insetti possono contribuire significativamente al trasporto dei PCB. Il bioaccumulo negli animali marini può anche dipendere dalla profondità a cui si nutrono abitualmente.

Degradazione dei PCB



Notes: 1. Data are for 1986; where data for 1992 differ from 1986, they are shown in parentheses.
2. Note that burial in sediment represents the small difference between large deposition and resuspension from surface sediments.

Nell'atmosfera, la reazione con i radicali OH (formati fotochimicamente dalla luce del sole) è il processo dominante.

I tempi di emivita per questa reazione aumentano con il numero dei sostituenti cloro sul PCB:

3.5-7.6 giorni per i monoclorobifenili,

5.5-11.8 giorni per i dicloro,

9.7-20.8 giorni per i tricloro,

17.3-41.6 giorni per i tetracloro,

41.6-83.2 giorni per i pentacloro

Nell'acqua, processi come l'idrolisi ed l'ossidazione non degradano significativamente i PCB. La fotolisi è un processo possibile. I PCB con fino a 6 clori non assorbono molto efficientemente la luce: i tempi di emivita dei PCB con 1-4 sostituenti cloro in estate ed in acque basse (0.5 m) variano tra 17 e 210 giorni. In inverno il processo è più lento. La velocità di fotolisi è maggiore per PCB più sostituiti che assorbono più luce.

Biodegradazione dei PCB.

I PCB densi, insolubili ed idrofobi scaricati nell'acqua di un fiume si accumulano nei sedimenti. **Si verifica un bioaccumulo nei pesci.** Metodi di rimozione come il dragaggio sono generalmente ritenuti troppo costosi o a volte essi stessi possibile fonte di inquinamento e problemi di smaltimento.

I batteri **aerobici** possono degradare PCB con 1 o 2 Cl. Molti dei congeneri ne hanno di più (quelli dell'Hudson 3.5 in media). I batteri **anaerobi** convertono PCB con Cl multipli in PCB con 1 o 2 Cl. Questo avviene in condizioni anaerobiche ed in tempi lunghi.

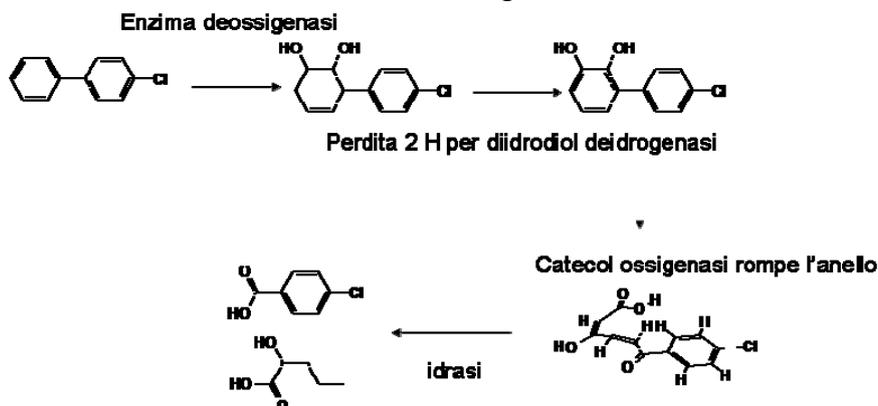
I PCB mono e diclorurati sono poi degradati dai batteri aerobici. Alla fine i PCB vengono mineralizzati a *cloruro inorganico, biossido di carbonio, acqua.*

Affinché questo processo si completi, quindi, è necessario assicurare le condizioni aerobiche a seguito della fase anaerobica. Questo sarebbe un compito dell'uomo.

Questi complessi fenomeni sono anche responsabili di *una variazione della distribuzione relativa dei diversi congeneri dei PCB negli ambienti* (ad esempio nei pesci o negli uccelli): nel tempo aumenta la percentuale dei congeneri ad alto peso molecolare.

Meccanismo di biodegradazione dei PCB

L'impiego di popolazioni microbiche adattate (pre-esposte) e l'aggiunta di substrati opportuni facilita la biotrasformazione e la biodegradazione dei PCB.



Esposizione ai PCB

La popolazione può essere esposta ai PCB attraverso l'aria, l'acqua potabile, il cibo.

Table 8: Concentration of different PCB isomers in pooled human milk samples (pool size 5–20) from different countries in 1993.^a

PCB number	Chlorine substitution	Concentration in milk (ng/g fat)								
		Albania (Tirana)	Albania (Librazhd)	Austria (Vienna)	Belgium (Brussels)	Canada (Quebec)	Canada (Hudson Bay)	Netherlands	Pakistan (Lahore)	Ukraine (Kiev)
Marker PCBs										
28	24-4'	1.6	<1.5	3.9	3.8	3.9	3.3	3.9	3.3	4.2
52	25-25'	<1.0	<1.0	1.7	<1.0	1.6	2.3	0.4	<1.0	c
101	25-245'	<1.0	<1.0	2.0	1.5	<1.03	6.4	0.8	1.2	2.7
138	234-245'	18.0	12.8	149.0	78.6	48.0	342.1	77.2	5.2	93.8
153	245-245'	32.2	22.2	146.0	122.1	59.5	716.7	113.3	5.7	122.7
180	2345-245'	11.6	7.5	78.0	54.5	24.3	290.6	57.6	3.6	40.1

Concentrazione atmosferica media sulla costa: 0.1 ng/m³

Sulla superficie dei grandi laghi USA: 1 ng/m³ (anni '80)

Aria in zone urbane: 5 ng/m³

Dalla fine degli '70 alla fine dei '90, i PCB nell'acqua piovana U.S.A. sono diminuiti di 4-5 volte (da 20 a 5 ng/l in aree rurali, da 50 a 10 ng/l in aree urbane),

Il contenuto di PCB nell'aria in interni è 1 o 2 ordini di grandezza maggiore (dipendentemente dal locale). Elettrodomestici o componenti dell'impianto elettrico o materiali edili (impermeabilizzanti) possono liberare PCB nell'aria.

Esposizione umana ai PCB

Se nell'aria (USA, fine anni '80) ci sono 5 ng/m³, e un uomo inala 23 m³/giorno, l'esposizione giornaliera è di circa 100 ng.

In interni può essere almeno un ordine di grandezza di più.

Nelle discariche che trattano PCB, sono stati registrati valori fino a 40000 ng/m³.

La via principale di esposizione è attraverso la dieta. L'assunzione media giornaliera era <0.001 µg/kg peso corporeo al giorno per bambini di 6 mesi e 25–30 anni e 0.002 µg/kg peso corporeo al giorno per bambini di 2 anni alla fine degli anni '80 (U.S.A.).

Alla metà degli anni '90 non era diminuito: 3–5 ng/kg peso corporeo al giorno per gli adulti e 2–12 ng/kg peso corporeo al giorno per bambini.

Il contenuto di PCB nel latte umano sembra seguire la tendenza del livello di PCB nel cibo, con massimi intorno alla metà degli anni '70, in seguito diminuiti significativamente.

Si è verificata una correlazione tra consumo di pesce di cattura da laghi inquinati e livello serico di PCB: 2–4 µg/l per consumatori frequenti di pesce catturato e 0.9–1.5 µg/l per consumatori infrequenti, 0.9–15 ng/ml per non consumatori (media USA).

Effetti dei PCB sulla salute

L'evidenza clinica suggerisce un legame tra l'esposizione ai PCB ed un aumento nel rischio di cancro del sistema digerente (fegato) e del melanoma maligno. L'esposizione è anche associata a deficit riproduttivi, ritardo nella crescita, ritardo nello sviluppo, effetti neurologici (anche transienti), alterazioni del sistema immunitario (aumento di probabilità di contrarre malattie, alterazioni nei linfociti circolanti), cloracne e alterazioni della pigmentazione della cute, alterazioni alle unghie e alle gengive.

I PCB sono assorbiti prontamente dal tratto digerente, meno prontamente per via epidermica. Sono trasportati dalle lipoproteine del plasma. Per la loro natura lipofila, si accumulano nel fegato, nel tessuto adiposo, nel cervello nella pelle.

Nel corpo i PCB possono essere metabolizzati a forme idrossilate o metil-sulfonate che non sono escrete, ma accumulate in tessuti specifici. Il destino ed il tempo di emivita può essere diverso per i congeneri.

Nei ratti, sono stati trovati LD50 di 1 – 4 g/kg corporeo per diversi PCB **in base ad una dose singola**. I ratti immaturi sono più sensibili degli adulti. Segni clinici includono diarrea, depressione respiratoria, disidratazione, ridotta risposta al dolore, coma. Effetti patologici sono stati rilevati a carico dei polmoni, dello stomaco, del pancreas.

Effetti patologici – specie quelli a lungo termine – possono anche dipendere dalle impurità dei prodotti commerciali.

Studi su lunghi periodi hanno dimostrato un aumento significativo di tumori (specie del fegato) in seguito a somministrazione con la dieta (circa 5 mg/kg peso corporeo/giorno). Non sono stati evidenziati effetti citotossici diretti.

Effetti documentati sugli uomini

C'è una grande variabilità nell'esposizione ai PCB, ai diversi congeneri e ai contaminanti delle miscele. L'evidenza è di un aumento di rischio per il cancro al sistema digerente (specie al fegato) ed di melanomi maligni.

Uno studio retrospettivo ha studiato la mortalità per cancro su 544 lavoratori e 1556 lavoratrici impegnati per almeno una settimana in un impianto italiano di produzione di capacitori impregnati di PCB tra il 1946 e il 1978. Le miscele di PCB sono variate durante gli anni di produzione (54% fino al 1964, 42% fino al 1970; Pyralene 3010 e 3011 fino al 1978). Misure di contaminazione dell'aria dell'impianto sono disponibili: nel 1954, 6 mg/m³. Nel 1977, 0.2 mg/m³. Nel 1977 c'erano concentrazioni di 0.2 – 159 µg/cm² sulle superfici dell'azienda e 0.3 – 9.2 µg/cm² sulle mani dei lavoratori. Nel 1977 e 1982, la concentrazione media di PCB con 54% di cloro nel sangue dei lavoratori era 282.8 and 202.8 µg/l, rispettivamente. Negli uomini, la mortalità globale per cancro è stata elevata (14 osservata rispetto 7.6 attesa, 183%) e così quella per tumori del sistema digerente (6 osservati rispetto 2.2 attesi, 274%). Nelle donne, analogamente alta la mortalità da tumori maligni (12 osservati, 5.3 attesi, 226 %) e così la mortalità per tumori ematologici (4 osservati, 1.1 attesi).

Alcuni studi su primati hanno stabilito una *'no adverse effect level'* di 20 ng/kg di peso corporeo al giorno per miscele di PCB.

Stima di assunzione ambientale: (negli USA)

<0.2 ng/kg di peso corporeo al giorno dall'ingestione di 2 l/giorno di acqua a 6 ng/l)

0.3–3 ng/kg di peso corporeo al giorno dall'inalazione di aria urbana (23m³ di 1-10 ng/m³)

0.5 to 5 ng/kg di peso corporeo al giorno dal cibo (soprattutto dalla carne, su dati degli anni '90)

per un totale di circa 1–8 ng/giorno per kg di peso corporeo: circa 1000 volte inferiore alla dose che procura effetti avversi negli animali e 4 volte inferiore dell'assunzione tollerabile di 20 ng/kg.

Esposizione professionale ai PCB (aziende che usano PCB nelle lavorazioni)

Regione	Totale aziende	Totale addetti
PIEMONTE	4666	54332
LOMBARDIA	12030	160471
VENETO	5012	70036
FRULI VENEZIA GIULIA	991	13074
LIGURIA	979	7485
EMILIA ROMAGNA	5050	59670
TOSCANA	3231	27007
UMBRIA	770	6417
MARCHE	2200	21003
LAZIO	3017	61660
ABRUZZO	1002	10010
MOLISE	194	1655
CAMPANIA	2325	21025
PUGLIA	2154	10067
BASILICATA	340	3457
CALABRIA	900	3191
SICILIA	2542	15473
SARDEGNA	062	0106
Provincia autonoma di BOLZANO	277	4329
Provincia autonoma di TRENTO	406	5490
VALLE D'AOSTA	95	709

[dati recenti del Centro Regionale di Documentazione per la Promozione della Salute – Regione Piemonte www.dors.it]