

CHEMICAL SAFETY PROBLEMS

Valery S. Petrosyan*

Department of Chemistry, M.V. Lomonosov University, Moscow

Keywords: global contamination, public health, safety

1. Introduction

Chemical safety is a situation in which people and biota do not experience chemical stresses, i.e. the effects of organic, inorganic and organometallic toxicants are at an environmentally safe level and allow people to maintain good health and preserve the biodiversity of ecosystems. The negative toxic (human) and ecotoxic (biota) effects of many compounds, contaminating air, water, sediments, soil, plants, animals and humans, have been established unambiguously and have become (at least, in some developed countries) an important focal point within national strategies for safety. For example, the Ministry for the Environment in Japan, triggered by environmental contamination problems, has systematically been carrying out a survey since 1974 to determine the actual state of pollution caused by toxic chemicals, particularly, by persistent organic pollutants (POPs). Substantial efforts have also been undertaken for the last thirty years in the European Union and North America (Canada and the USA), to prevent further contamination of the environment with persistent toxic substances (PTS), including POPs (and more recently with priority toxic organometallic compounds, mostly organic derivatives of mercury, tin and lead).

A specific challenge has been proclaimed from the viewpoint of human health. In particular, in the USA the concept of disease as a manifestation of an imbalance between the environment and the individual has received serious scientific attention since 1990, when the US Public Health Services Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) commissioned the National Research Council (NRC) of the National Academy of Sciences to explore this challenge in a way that would be understandable to scientists, regulators, legislators, and the general public. The special workshop that was set up has been discussing three major topics and attempting to answer the following questions: "How do people become exposed?", "How can we tell that people have been exposed?", and "What happens after exposure?"

International efforts are also being undertaken to stop contamination of the environment with organic and organometallic compounds, particularly with hydrophobic and volatile POPs, as well as with other PTS.

The Stockholm Convention (May 2001) has proclaimed measures which will reduce and/or eliminate the emissions and discharges of twelve POPs:

1-8) organochlorine pesticides: aldrin, chlordane, DDT, dieldrin, endrin, heptachlor, mirex, toxaphene;

* Corresponding author: petros@org.chem.msu.ru valpetros@mail.ru

9-10) industrial products: polychlorinated biphenyls (PCBs) and hexachlorobenzene (HCB);

11-12) unintentional products: polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs).

Another 16 toxic compounds were recommended by the European Working Group of the UNEP experts as PTS to be added to the list of 12 Stockholm POPs. The list of these compounds was discussed at the 1st UN Conference on POPs (Punta del Este, Uruguay, May 2-6, 2005):

1-5) Pesticides: atrazine, chlorodecone, endosulphane, hexachlorocyclohexanes, pentachlorophenol;

6-14) Industrial products: hexabromobiphenyl, nonyl- and octylphenols, organolead and organotin compounds, PBDEs, PFOS, phthalates, short-chain chlorinated paraffins;

15-16) Unintentional products: methylmercury compounds and polyaromatic hydrocarbons (PAHs).

The following present particular problems with POPs and PTS:

- 1) Bioaccumulation in food webs;
- 2) Contamination of air in big cities;
- 3) Contamination of drinking water;
- 4) Negative effects on humans and biota.

2. Chemical Sputniks of Earth and Global Contamination of Biosphere

According to the definition, introduced by us in 2005, Chemical Sputniks of Earth are the compounds, which enter the atmosphere from various anthropogenic sources and perform short and long (including around the world) itineraries before being deposited with rain and snow in various regions of our planet.

Several models have been developed in various countries to analyze the Long Range Transfer (LRT) of various chemicals around the world. Some examples of the existing global models are given in Table 1.

Table 1. Examples of existing global models

Model name	Description/Field of application	Reference
MPI-MCTM	Multicompartmental chemistry transport model	Max Planck Institute for Meteorology
Chem Range	Distribution model for the assessment of LRT and persistence of chemicals	Scheringer
Globo-POP	Multicompartmental mass balance model for evaluation of fate in the global environment	Wania and Mackay

All three main types of chemicals: inorganic, organic and organometallic can behave like Chemical Sputniks. First, let us examine the size of anthropogenic heavy metal emissions in Europe. These are shown in Table 2.

Table 2. Heavy metal emissions in Europe (t/yr)

Country	Lead	Cadmium	Mercury
France	1190	14.0	36.0
Germany	632	11.0	31.0
Italy	2174	29.9	13.2
Poland	736	55.4	29.5
Russia	2262	49.0	9.4
Spain	944	14.0	18.0
Ukraine	3102	54.0	36.0
United Kingdom	1033	13.0	12.4

These high levels of heavy metal emissions lead to substantial depositions of these heavy metals and, as a consequence, to high concentrations of lead, cadmium and mercury in the environment. The analysis of the situation with these three important metals is shown below:

Lead: the highest concentrations are in the atmosphere of Central and Eastern Europe (100 ng/m^3); maximum levels in depositions can reach $10 \text{ } \mu\text{g/l}$.

Cadmium: the maximum levels of atmospheric pollution are in Poland, Czech Republic and Slovakia (3 ng/m^3); the highest concentrations in depositions are $1.4 \text{ } \mu\text{g/l}$.

Mercury: the highest concentrations ($660 \text{ g/km}^2/\text{yr}$) are in the atmosphere and depositions of eastern Germany, south-western Poland, central Russia and eastern Ukraine.

It is important to bear in mind, that the emissions of toxicants, produced in any country, will commonly, first of all, contaminate this country, secondly, its neighbours and, thirdly, other countries. The example of Germany, illustrating this clearly, is shown in Table 3.

Table 3. Depositions of Heavy Metals, Exported from Germany (%)

Metals Countries	Pb	Cd	Hg
Germany	55	61	62
Poland	8	13	9
Russia	5	5	4
Czech Republic	3	4	4
France	3	2	0
Ukraine	2	2	2
Other countries	24	13	19

The other sadly well-known example is that of the radioactive elements, which appeared in the environment (first in the atmosphere and secondly in soils and waters) after the explosion at Chernobyl atomic power station in April 1986. During the very first days the radionuclides were carried with the wind to Scandinavian countries and were deposited there with the rain. Afterwards, when the wind changed direction, the radioisotopes were blown towards Western European countries. In only two weeks, when the wind started blowing to the east, the radionuclides were carried to the eastern parts of Belorussia and the Ukraine, as well as to the European part of Russia.

We have shown (Table 4), that the endemic biota in Lake Baikal is primarily contaminated with POPs and PTS, brought to the lake by LRT via the atmosphere – polyaromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs), as well as water (DDT with metabolites, DDD and DDE).

Table 4. Content of PTS in the Lake Baikal food web (ng/g)

PTS Biota	PAHs	PCBs	DDT and its metabolites
Phytoplankton	5030	nd	nd
Zooplankton	7420	nd	nd
Omul'	86	38	nd
Golomyanka	1018	1170	443
Young nerpas	312	1710	2200
Female nerpas	681	12810	7760
Male nerpas	1762	71074	80740

LRT of PTS can occur through the following modes:

- As a vapor, sorbed to suspended particles or dissolved in cloud water in the atmosphere;
- Dissolved in water and sorbed to sediment particles in aquatic ecosystems;
- In tissues of migratory animals;
- Anthropogenic transport in the form of products and waste.

It has been proposed (Wania and Mackay), that chemicals after deposition in a particular phase without being degraded can be released back into the atmosphere, allowing for a short transport, after which it can be trapped again and the procedure may continue until the chemical is ultimately degraded ("grasshopper effect").

An observation was made on a global scale (Iwata et al.), stating that the temperature gradients in space in combination with atmospheric mixing favour gradual transfer from warm to cold regions. This can result in higher concentrations of PTS in polar and high altitude regions. We have proposed to call this effect "polar distillation". Wania and Mackay use the term "cold condensation".

The HCB emissions and depositions in a number of Mediterranean countries (Table 5) also illustrate very clearly the efficiency of the Chemical Sputniks concept.

Table 5. HCB emissions and depositions in some Mediterranean countries

Country	Emissions (kg/year)	Depositions (kg/year)
Croatia	80	10.9
France	1290	113.9
Greece	180	9.6
Italy	800	48.3
Portugal	150	5.4
Slovenia	20	5.7
Spain	1170	52.9

The PCB depositions are also very intensive in Europe, specifically in the central part of the continent (20g/km²/yr). This gives the amount 113 t/yr for the 42 countries considered. Maximal depositions were observed in Paris (28g/km²/yr).

Very large amounts of benzo[a]pyrene are deposited in the Mediterranean countries. The particular results, obtained within the model calculations are shown in Table 6.

Table 6. Benzo[a]pyrene depositions in some Mediterranean countries

Countries-receptors	Depositions from European countries (kg)			
France	France 6922	Germany 537	Spain 325	Other 1191
Italy	Italy 2617	France 306	Austria 153	Other 1122
Spain	Spain 2012	France 384	Portugal 148	Other 147

As to dioxins, it has recently been shown (Shatalov et al), that the typical levels of PCDD and PCDF concentrations in the air of the Mediterranean region are of 1 to 10 fg ITE q/m³ over land with the highest levels in Italy (13.7 fg ITE q/m³). As to the typical levels of PCDD and PCDF concentrations in the aquatic ecosystems, it has been shown, that they are of 2 to 20 pg ITE q/l in the Mediterranean Sea, with the highest levels near the coasts of France and Italy.

Table 7 contents show the data on the depositions of some PTS in European Seas. These data were obtained by means of model calculations.

Table 7. The depositions of some PTS on European Seas

PTS	Unit	Mediterranean Sea	Baltic Sea	North Sea
PCB	kg/yr	1623	715	594
B[a]P	t/yr	30	7	12
2,3,4,7,8-PeCDF	g ITEq/yr	492	65	101
Lindane	t/yr	56	18	26

3. Chemical Boomerangs and Public Health

According to the definition, proposed by us in 2005, **Chemical Boomerangs** are the compounds, which, are introduced by people into our life after carrying out special tasks (for example, to protect plants – pesticides, to exchange heat - PCBs, to retard flame – polybrominated diphenyl ethers, PBDEs). On completion of these tasks, they return to people affecting their health negatively.

Major sources of POPs and PTS to the environment:

- 1) Manufacturing (textile, chlorinated chemicals, oil products and catalysts, pulp and paper);
- 2) Thermal manufacturing (metallurgy, coke, lime, ceramic, glass and bricks);
- 3) Combustion (coal, oil, wood, wastes, biomass, sludge, plastics);
- 4) Product application (pesticides, dies, paints, bleaching agents, PCBs);
- 5) Recycling (metals, paper, oil, solvents);
- 6) Waste disposal (obsolete pesticides, ash).

The problem of obsolete pesticides in Central and Eastern Europe (CEEC) and Newly Independent States (NIS) is particularly severe, first of all, due to the overall quantity of about 150 000 tons: Azerbaijan: 20 000t, Belorussia: 7 000t, Bulgaria: 4 000t, Estonia: 8 000t, Lithuania: 4 500t, Moldova: 6 500t, Poland: 60 000t, Russia: 20 000t, Slovenia: 400t, Ukraine: 15 000t.

The PCB releases to air have been assessed with a total emission over 74 tons, while the HCB emissions to air have been estimated to be over 8 200 tons. High values of PCB atmospheric deposition have been reported for the Baltic Sea (10-15 ng/m²/day). The Mediterranean region has similar values ranging from 1.2 to 5.6 ng/m²/day. The most severe contamination of aquatic ecosystems took place in the Balkans during the Kosovo war, and there was a real ecological disaster on the Krupa River (Slovenia) in 1983, due to incorrect operations with transformers.

Due to the danger of PCBs (carcinogens, endocrine disruptors, dioxin predecessors), utilization of used oils has to be performed on the basis of modern technologies. Transformers must be washed and dried, before they can be reused or utilized. Used oils must be utilized employing environment friendly technologies. The total emissions of PCDDs and PCDFs to the atmosphere have been estimated at a level of over 7 tons with typical concentrations from <1 to 14 800 fg TEQ/m³. The releases to soils in different countries are 4-30 times higher. The releases to water have not been assessed across the globe.

Deposition of PAHs is clearly higher than other reported PTS by 1 to 3 orders of magnitude with values as high as 5.2 mg/m²/day. The highest values in waters are in coastal and estuarine samples (up to 8 500 ng/L). In sediments, values up to 35.2 µg/kg were found in the southern Baltic Sea. In the eastern Gulf of Finland and in the northern Gulf of Bothnia the values are 17.0 µg/kg and 20.9 µg/kg.

Organotin compounds, mainly tributyl tins and triphenyl tins, are predominantly entering the environment as antifouling paints for various types of ships and different underwater structures. They are also used as catalysts in several chemical technological processes and as stabilizers for polyurethane foams. (C₄H₉)₃SnX (TBT) is lipophilic and tends to accumulate in aquatic organisms. Oysters exposed to very low concentrations exhibit bioconcentration factor values from 1000 to 6000. Small doses of TBT were shown to perform shell malformations of oysters and imposex in

marine snails. Large doses of TBT have been shown to damage the reproductive and central nervous systems, bone structure, and the liver bile duct of mammals.

Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) have been in production since the 1960s and were used principally to flame retard polyurethane foams in furniture, carpet underlay and bedding. They have already been found in high concentrations in marine birds and mammals. Lower (tetra- to hexa) PBDE congeners are likely to be carcinogens, endocrine disruptors and neurodevelopmental toxicants.

Short Chain Chlorinated Paraffins (SCCPs) are used mostly as a flame retardant in textile and rubber, paints, and in metal working fluids. SCCPs bioaccumulate readily in aquatic species. They have been shown to be toxic for fish and other forms of aquatic life after long-term exposure. The NOEC identified in the EU risk assessment for the most sensitive aquatic species tested, was 5 g/l.

Polyfluorinated octane sulphonate (PFOS) has been widely used since 1948 for the protection of fabrics and papers and in fire fighting foams. It is persistent in the environment and bioconcentrates in fish and marine mammals. The half-life in humans is, on average, 8.67 years. An increase in mortality resulting from bladder cancer and increased risk of neoplasms of the male reproductive system and of the gastrointestinal tract has been shown.

Atmospheric releases of Hg in 1995 (metric tons/year):

- Stationary combustion – 186
- Cement production – 26
- Metal production – 25
- Waste disposal – 12

The following ecotoxic effects have been shown over large parts of Europe: 1) the reduction of microbiological activity vital to the terrestrial food chain in soils due to mercury pollution at the 0.07-0.3 mg/kg level; 2) in birds, adverse effects of mercury on reproduction can occur at egg concentrations as low as 0.05 to 2.0 mg/kg. Levels of mercury in Arctic ringed seals and beluga whales have increased 2-4 times over the last 25 years.

Toxicological effects: methylmercury is the central nervous toxicant, and the kidneys are the organs most vulnerable to damage from inorganic mercury. Significant effects on reproduction are also attributed to mercury, and methylmercury poses a particular risk to the developing fetus since it readily crosses the placental barrier and can damage the developing nervous system.

The maximum allowable level (MAL) of Hg content in fishery products in Europe – 0.5 mg/kg. For the majority of commercial marine products (anglerfish, Atlantic catfish, bass, blue ling, bonito, eel, halibut, little tuna, marlin, pike, plain bonito, Portuguese dogfish, rays, redfish, sail fish, scabbard fish, shark, snake mackerel, sturgeon, swordfish and tuna) the MAL value is higher – 1.0 mg/kg .

The US EPA's regulations for methylmercury are very rigid: the number of fish meals is limited to one per two months if the content of methylmercury in fish tissue is at a level of 1.0 mg/kg (wet weight).

Concluding this brief consideration of the concept of Chemical Boomerangs, it is important to underline once again the negative effects of POPs and PTS on public health. The most important diseases, initiated by the above mentioned toxicants are the following: genotoxicity, estrogenicity, carcinogenicity, immunotoxicity, neurotoxicity, necrosis, inflammation, enzyme dysfunction and substrate pool shift, general cytotoxicity and hystopathology.

And, finally, how to secure chemical safety? The United Nations many years ago founded the International Register of Toxic Chemicals. 19.11.2005 the European Parliament approved the special program under the title "Registration and Assessment of Chemicals"(REACH), within a framework of which 3.2 bln euros will be spent till 2011 for the registration and assessment of priority chemicals sold on the European market. There is an assessment showing that REACH will help to save 30 bln. euros within the same period of time due to the improvement of public health in Europe.

Another important conclusion deals with the ethics in teaching chemistry in the 21st century. Distinguished achievements of modern chemistry in the life of people, on the one hand, and the "boomerang" toxicological and ecotoxicological effects of many chemicals, widely used in our life, on the other hand, undoubtedly show that ethics in teaching chemistry surmises an obligatory discussion of problems regarding chemical safety together with the consideration of achievements in basic chemistry.

La salvaguardia in ambienti esterni e interni, a seguito della presenza di sostanze chimiche provenienti da attività antropiche e naturali, costituisce una delle tematiche tra le più attuali e gravi che coinvolgono i comparti aria, acqua, suolo oltre il biota. La nota di Valery S. Petrosyan investe la sfera mondiale, in un confronto delle diverse situazioni collegate a emissioni e deposizioni di composti organici, inorganici, organometallici, la cui potenziale pericolosità riguarda anche manufatti di interesse storico-artistico presenti nei nostri paesi. Si tratta di un quadro completo e particolarmente interessante nell'ambito della conoscenza delle situazioni più critiche per il biota, per la biosfera ed anche per i beni culturali nei paesi che possono vantare una significativa concentrazione di tali beni.

(Il Direttore Scientifico)

Problematiche di sicurezza chimica

Parole chiave: contaminazione globale, sanità pubblica, sicurezza

1. Introduzione

Ci si trova in una situazione di sicurezza chimica quando le persone e il biota non provano stress chimico, ad esempio quando gli effetti delle sostanze tossiche organiche, inorganiche e organometalliche sono ad un livello di sicurezza ambientale e permettono alle persone di mantenere una salute buona e di preservare la biodiversità degli ecosistemi. Sono stati stabiliti senza ambiguità gli effetti tossici negativi sugli umani e quelli ecotossici sul biota di molti composti che contaminano l'aria, l'acqua, i sedimenti, il suolo, le piante, gli animali e gli umani, diventando (perlomeno in alcuni paesi sviluppati) un punto focale per le strategie nazionali in materia di sicurezza. Ad esempio, il Ministro per l'Ambiente in Giappone, mosso dai problemi di contaminazione ambientale, a partire dal 1974, ha sistematicamente portato avanti una campagna per la determinazione dell'attuale stato di inquinamento causato dalle sostanze chimiche tossiche, e in particolar modo, dagli inquinanti organici persistenti (POPs). Nell'ultimo trentennio nell'Unione Europea e nel Nord America (Canada e USA) sono stati profusi notevoli sforzi per prevenire la contaminazione dell'ambiente con sostanze tossiche (PTS), inclusi i POPs (e più di recente è stata posta la priorità sui composti tossici organometallici, perlopiù organici, derivanti da mercurio, stagno e piombo).

È stata proclamata una difficile sfida dal punto di vista della salute pubblica umana. In particolare, negli USA il concetto di malattia/disturbo come una manifestazione di uno squilibrio tra l'ambiente e l'individuo ha ricevuto notevole attenzione scientifica dal 1990, quando l'Agenzia dei Servizi per la Salute Pubblica per le Sostanze Tossiche e il Registro delle Malattie degli Stati Uniti (ATSDR) commissionò al Consiglio Nazionale della Ricerca (NRC) dell'Accademia Nazionale delle Scienze di esplorare il contesto in modo tale che fosse comprensibile per gli scienziati, i regolatori, i legislatori e il pubblico generico. Lo specifico workshop avviato ha discusso tre temi principali

e ha cercato di rispondere alle seguenti domande: "Come divengono le persone esposte?", "Come possiamo dare notizia alle persone che sono state esposte?", e "Cosa succede dopo l'esposizione?".

Gli sforzi internazionali sono stati intrapresi anche per fermare la contaminazione dell'ambiente da composti organici e organometallici, in particolar modo dagli idrofobici e volatili POPs, così come dai PTS.

La Convenzione di Stoccolma (Maggio 2001) ha proclamato delle misure per ridurre e/o eliminare le emissioni e gli scaricamenti di dodici POPs:

1-8) pesticidi organoclorurati: aldrin, clordano, DDT, dieldrin, endrin, eptacloro, mirex, toxafene;

9-10) prodotti industriali: bifenili policlorurati (PCBs) ed esaclorobenzene (HCB);

11-12) prodotti non intenzionali: dibenzodiossine policlorurate (PCDDs) e dibenzofurani (PCDFs).

Il Gruppo di Lavoro Europeo di esperti dell'UNEP ha raccomandato di aggiungere altri 16 composti tossici alla lista dei 12 POPs di Stoccolma. La lista di questi prodotti è stata discussa alla I Conferenza UN sui POPs (Punta del Este, Uruguay, Maggio 2-6, 2005):

1-5) Pesticidi: atrazina, clordecone, endosulfan, esaclorocicloesano, pentaclorofenolo;

6-14) Prodotti industriali: esabromobifenolo, enna- e ottilfenoli, composti organici del piombo e dello stagno, PBDEs, PFOD, ftalati, paraffine clorurate a catena corta;

15-16) Prodotti non intenzionali: metilmercurio e idrocarburi policromatici (PAHs).

Di seguito si presentano i problemi specifici di POPs e PTS:

- 1) Bioaccumulo nelle catene alimentari;
- 2) Contaminazione nell'aria delle grandi città;
- 3) Contaminazione dell'acqua potabile;
- 4) Ripercussioni su umani e biota.

2. Sputnik terrestri e la Contaminazione Globale della Biosfera

Secondo la definizione, da noi introdotta nel 2005, gli Sputnik chimici terrestri sono i composti che entrano nell'atmosfera da diverse sorgenti antropiche e percorrono itinerari di diversa lunghezza sulla Terra prima di essere depositati nelle varie regioni del nostro pianeta tramite piogge e neve.

In diversi paesi sono stati sviluppati svariati modelli per analizzare i range di percorrenza (Long Range Transfer, LRT) dei diversi prodotti chimici. Alcuni esempi dei modelli di percorrenza globale sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Esempi dei modelli di percorrenza globale

Nome del modello	Descrizione/Ambito di applicazione	Reference
MPI-MCTM	Modello di trasporto chimico multicompartimentale	Max Planck Institute for Meteorology
Chem Range	Modello di distribuzione per la valutazione della LRT e la persistenza delle sostanze chimiche	Schering
Globo-POP	Modello multicompartimentale di equilibrio di massa per la valutazione dell'ambiente globale	Wania and Mackay

Tutte le tre principali tipologie di prodotti chimici, organici, inorganici e organometallici, si possono comportare come Sputnik chimici terrestri. In primo luogo esaminiamo le emissioni antropiche di metalli pesanti in Europa riportati in Tabella 2.

Tabella 2. Emissioni di metalli pesanti in Europa (t/yr)

Nazione	Piombo	Cadmio	Mercurio
Francia	1190	14.0	36.0
Germania	632	11.0	31.0
Italia	2174	29.9	13.2
Polonia	736	55.4	29.5
Russia	2262	49.0	9.4
Spagna	944	14.0	18.0
Ucraina	3102	54.0	36.0
Inghilterra	1033	13.0	12.4

Queste elevate emissioni di metalli pesanti portano sostanzialmente al deposito di tali prodotti e, di conseguenza, ad alte concentrazioni di piombo, cadmio e mercurio nell'ambiente. L'analisi del quadro globale secondo la concentrazione di metalli è riportata di seguito:

Piombo: le concentrazioni più elevate si trovano nell'atmosfera dell'Europa Centrale e Orientale (100 ng/m^3); i livelli massimi di deposito possono raggiungere $10 \mu\text{g/l}$.

Cadmio: i livelli massimi di inquinamento atmosferico si trovano in Polonia, Repubblica Ceca e Slovacchia (3 ng/m^3); i livelli massimi di deposito possono raggiungere $1.4 \mu\text{g/l}$.

Mercurio: le concentrazioni più elevate ($660 \text{ g/km}^2/\text{yr}$) e i depositi maggiori si trovano nell'atmosfera della Germania orientale, nel sud-ovest della Polonia, nella Russia centrale e nell'Ucraina orientale.

È importante tenere a mente che le emissioni di materiali tossici prodotte in qualsiasi nazione contamineranno in primo luogo il paese stesso, ma successivamente anche quelli confinanti e, infine, gli altri paesi. Il caso della Germania dimostra tutto questo in modo molto chiaro, come riportato in tabella 3.

Tabella 3. Depositi di metalli pesanti prodotti in Germany (%)

Metalli	Pb	Cd	Hg
Nazione			
Germania	55	61	62
Polonia	8	13	9
Russia	5	5	4
Repubblica Ceca	3	4	4
Francia	3	2	0
Ucraina	2	2	2
Altre nazioni	24	13	19

Un altro triste e conosciuto esempio è quello relativo agli elementi radioattivi entrati in atmosfera (prima in atmosfera e successivamente nel suolo e nelle acque) dopo l'esplosione della centrale atomica di Chernobyl nell'aprile 1986. Durante i primissimi giorni i radionuclidi furono trasportati dal vento fino ai territori scandinavi e vi si depositarono con le piogge. In seguito, quando il vento cambiò direzione, i radioisotopi furono sospinti nei paesi dell'Europa occidentale. Quando il vento cominciò a soffiare da est, in sole due settimane, i radionuclidi furono trasportati nei territori orientali della Bielorussia e dell'Ucraina così come nella Russia europea.

Si mostra (Tabella 4) come il biota endemico del lago Baikal sia principalmente contaminato da POP e PTS, trasportati fino al lago dagli LRT attraverso l'atmosfera – idrocarburi poliaromatici (PAH) e bifenoli policlorurati (PCB), così come le acque (DDT con metabolici, DDD e DDE).

Tabella 4. Contenuto di PTS nella catena alimentare del lago Baikal (ng/g)

Biota	PTS	PAHs	PCBs	DDT e metaboliti
Fitoplancton		5030	nd	nd
Zooplancton		7420	nd	nd
Omul'		86	38	nd
Golomyanka		1018	1170	443
Giovani nerpas		312	1710	2200
Nerpas (femmine)		681	12810	7760
Nerpas (maschi)		1762	71074	80740

L'LRT dei PTS si può presentare nei seguenti modi:

- Come vapore, assorbito da particelle sospese o disciolte nell'acqua meteorica e nell'atmosfera;
- Disciolto nell'acqua e assorbito dalle particelle di sedimento presenti negli ecosistemi acquatici;
- Nei tessuti degli animali migratori;
- Trasportato da agenti di origine antropica, sotto forma di prodotti e rifiuti.

È stato suggerito (Wania e Mackay) che i prodotti chimici, dopo il deposito in una fase specifica e non degradati, possano essere rilasciati nell'atmosfera permettendone un trasporto breve dopo il quale possano essere intrappolati nuovamente in modo che la procedura possa continuare fino a che la sostanza non sia finalmente degradata ("effetto cavalletta"). (?)

Un'osservazione su scala globale (Iwata et al.) afferma che il gradiente di temperatura dell'ambiente, in combinazione con una situazione atmosferica favorevole, si sposti gradualmente dalle regioni calde a quelle fredde. Questo potrebbe spiegare le sempre maggiori concentrazioni di PTS nelle zone polari e nelle regioni ad elevata altitudine. Si propone di chiamare questo fenomeno "**distillazione polare**". Wania e Mackay usano il termine "condensazione fredda".

Le emissioni HCB e i depositi in numerosi paesi mediterranei (tabella 5) mostrano molto chiaramente l'efficienza del concetto degli Sputnik chimici terrestri.

Table 5. Emissioni HCB e depositi in alcuni paesi mediterranei

Nazione	Emissioni (kg/year)	Depositati (kg/year)
Croazia	80	10.9
Francia	1290	113.9
Grecia	180	9.6
Italia	800	48.3
Portogallo	150	5.4
Slovenia	20	5.7
Spagna	1170	52.9

Il depositi di PCB sono molto intensi in Europa, in modo particolare nella parte centrale del continente ($20\text{g}/\text{km}^2/\text{yr}$) che porta all'ammontare di $113\text{ t}/\text{yr}$ nei 42 paesi considerati. I depositi massimi sono stati osservati a Parigi ($28\text{g}/\text{km}^2/\text{yr}$).

Nei paesi mediterranei sono depositate grandi quantità di benzo[a]pirene. I risultati ottenuti con un preciso modello di calcolo sono riportati in Tabella 6.

Table 6. Depositati di Benzo[a]pirene in alcuni paesi mediterranei

Paesi recettori	Depositati nei paesi mediterranei (kg)			
Francia	Francia 6922	Germania 537	Spagna 325	Altri 1191
Italia	Italia 2617	Francia 306	Austria 153	Altri 1122
Spagna	Spagna 2012	Francia 384	Portogallo 148	Altri 147

Per quanto riguarda le diossine, è stato recentemente dimostrato (Shatalov et al) che i livelli tipici di concentrazione di PCDD e PCDF nell'aria della regione mediterranea vanno da 1 a $10\text{ fg ITE q}/\text{m}^3$ sulla terra, con i livelli maggiori in Italia. Per quanto riguarda i livelli tipici di concentrazione di PCDD e PCDF negli ecosistemi acquatici, è stato dimostrato che nel Mar Mediterraneo vanno da 2 a $20\text{ pg ITE q}/\text{l}$, con i livelli più elevati in prossimità delle coste di Francia e Italia.

Il contenuto della Tabella 7 mostra i dati dei depositi di alcuni PTS nei mari europei ottenuti attraverso specifici modelli di calcolo.

Tabella 7. I depositi di alcuni PTS nel Mar Mediterraneo

PTS	Unità	Mar Mediterraneo	Mar Baltico	Mare del Nord
PCB	kg/yr	1623	715	594
B[a]P	t/yr	30	7	12
2,3,4,7,8-PeCDF	g ITEq/yr	492	65	101
Lindano	t/yr	56	18	26

3. I Boomerang chimici e la salute pubblica

Secondo la definizione da noi proposta nel 2005, i Boomerang chimici sono quei composti introdotti dalle persone nella propria vita per lo svolgimento di compiti specifici (per esempio, proteggere le piante – pesticidi, scambi termici – PCB, ritardare le fiamme - etere di difenile polibromurato, PBDE). Nel raggiungimento dei loro obiettivi, questi prodotti influenzano negativamente la salute delle persone.

Le principali sorgenti di POP e PTS sono:

- 1) Produzione (tessile, prodotti chimici clorurati, prodotti petroliferi e catalizzatori, cellulosa e carta);
- 2) Lavorazioni termiche (metallurgia, coke, calce, ceramica, vetro e mattoni);
- 3) Combustione (carbone, petrolio, legno, rifiuti, biomassa, fanghi, materie plastiche);
- 4) Applicazione del prodotto (pesticidi, coloranti, vernici, sbiancanti PCB);
- 5) Riciclaggio (metalli, carta, olio, solventi);
- 6) Smaltimento dei rifiuti (pesticidi obsoleti, frassino).

Il tema dei pesticidi obsoleti in Europa centrale e orientale (CEEC), e nei Nuovi Stati Indipendenti (NIS), è particolarmente difficile, soprattutto per le loro quantità totali di circa 150.000 tonnellate: Azerbaijan: 20.000t, Bielorussia: 7.000t, Bulgaria: 4.000t, Estonia: 8.000t, Lituania: 4.500t, Moldova: 6.500t, Polonia: 60.000t, Russia: 20.000t, Slovenia: 400t, Ucraina: 15.000t.

I PCB rilasciati nell'aria sono stati valutati in una quantità di emissione totale che supera le 74 tonnellate, mentre le emissioni di HCB in atmosfera sono state stimate superiori alle 8.200 tonnellate. Sono stati riportati gli elevati valori di depositi atmosferici di PCB nel Mar Baltico (10-15 ng/m²/day). La regione mediterranea ha valori simili che si aggirano tra i 1.2 e i 5.6 ng/m²/day. La contaminazione più grave degli ecosistemi acquatici avvenne nei Balcani durante la guerra del Kosovo e ci fu un disastro ecologico reale sul fiume Krupa (Slovenia) nel 1983 dovuto ad erronee operazioni svolte con i trasformatori.

A causa della pericolosità dei PCB (cancerogeni, distruttori endocrini, predecessori di diossine) l'utilizzo di oli usati deve essere effettuata sulla base di tecnologie moderne rispettose dell'ambiente. I trasformatori devono essere lavati e asciugati prima del loro riutilizzo. Le emissioni totali in atmosfera di PCDD e PCDF sono state stimate superiori alle 7 tonnellate, con una concentrazione tipica compresa tra valori <1 fino a 14.800 fg TEQ/m³. Il rilascio nei suoli di altri paesi è dalle 4 alle 30 volte superiore. La situazione dell'acqua non è stata valutata in tutto il globo.

I depositi di PAH sono chiaramente superiori rispetto a quelli riportati del PTS in una scala di magnitudo da 1 a 3 con valori elevati quali 5.2 mg/m²/day. I valori più elevati nelle acque si trovano lungo le coste e nei campioni prelevati negli estuari (superiori a 8 500 ng/L). Nel mar Baltico meridionale sono stati rilevati nei sedimenti valori superiori a 35.2 µg/kg. Nella parte orientale del Golfo della Finlandia e nella parte settentrionale del Golfo di Bothnia i valori si aggirano tra i 17.0 µg/kg e 20.9 µg/kg.

I composti organici a base di stagno, soprattutto barattoli e lattine, tributil e trifenile, vengono introdotti nell'ambiente principalmente come vernici antivegetative per varie tipologie di nave e diverse strutture sottomarine. Sono anche usati come catalizzatori in diversi processi chimici e tecnologici, e come stabilizzatori per le schiume poliuretatiche. Il liofilo (C₄H₉)₃SnX (TBT) tende ad accumularsi negli organismi acquatici. Le ostriche esposte a concentrazioni molto basse mostrano fattori di bioconcentrazione compresi tra 1000 e 6000. È stato dimostrato che piccole concentrazioni di TBT causano malformazioni nelle conchiglie delle ostriche e imposex nelle lumache marine. È stato inoltre dimostrato che grandi dosi di TBT possono danneggiare il sistema nervoso centrale e quello riproduttivo, la struttura ossea, e il dotto biliare del fegato dei mammiferi.

L'etere di difenile polibromurato (PBDE) è prodotto dagli anni '60 e veniva usato principalmente per schiume poliuretatiche ritardante di fiamma nei mobili, moquette e biancheria da letto. È stato rilevato in alte concentrazioni nei volatili marini e nei mammiferi. I congeneri più bassi (dai tetra- agli esa-) del PBDE potrebbero essere cancerogeni, perturbatori endocrini e tossici per lo sviluppo neurologico.

Le paraffine clorurate a catena corta (SCCP) sono usate perlopiù come ritardanti di fiamma nei tessuti, gomme, vernici, e nei fluidi la lavorazione dei metalli. Gli SCCP si accumulano nelle specie acquatiche. È stato dimostrato che per lunghi tempi di esposizione sono tossici per i pesci e le altre forme di vita acquatica. Il

NOEC identificato dall'Unione Europea per la valutazione del rischio per le specie acquatiche più delicate è di 5 g/l.

L'ottano sulfonato polifluorinato (PFOS) è stato largamente usato a partire dal 1948 per la protezione di tessuti, carte e schiume antincendio. È persistente nell'ambiente e concentrato nei pesci e nei mammiferi marini. Il tempo di dimezzamento negli uomini è in media 8,67anni. È stato provato un incremento della mortalità legato al cancro alla vescica, il rischio crescente di neoplasie per il sistema riproduttivo maschile e il tratto gastrointestinale.

Il rilascio in atmosfera di Hg nel 1995 (tonnellate/anno) è legato a:

Combustione stazionaria – 186

Produzione di cemento – 26

Produzione di metalli – 25

Smaltimento dei rifiuti – 12

In Europa sono state mostrate le seguenti conseguenze ecotossiche: 1) la riduzione dell'attività vitale microbiologica nelle catene alimentari terrestri del suolo dovute all'inquinamento da mercurio a livelli 0.07-0.3 mg/kg; 2) nei volatili gli effetti negativi del mercurio sulla riproduzione possono verificarsi a basse concentrazioni comprese tra i 0.05 e i 2.0 mg/kg. I livelli di mercurio nelle foche artiche e nelle balene beluga sono aumentati di 2-4 volte negli ultimi 25 anni.

Conseguenze tossicologiche: il metilmercurio è tossico per il sistema nervoso centrale, mentre i reni sono gli organi più vulnerabili al mercurio inorganico. Sono attribuiti al mercurio anche effetti significativi sulla riproduzione, e il metilmercurio implica particolari rischi per lo sviluppo del feto poiché è in grado di superare la barriera della placenta e danneggiare il sistema nervoso in via di sviluppo.

Il livello massimo permesso (MAL) di Hg nei prodotti ittici in Europa è di 0.5 mg/kg. Per la maggioranza dei prodotti marini commercializzati (rane pescatrici, pescegatti atlantici, orate, pesci azzurri, boniti, anguille, ippoglossi, piccoli tonni, marlin, lucci, boniti comuni, pescecani portoghesi, razze, scorfani, pesci vela, pesci sciabola, squali, sgombri, storioni, pescespada e tonno) il valore di MAL supera 1.0 mg/kg.

I regolamenti EPA americani per il metilmercurio sono molto rigidi: il numero di pasti a base di pesce è limitato ad uno ogni due mesi se il contenuto di metilmercurio nei tessuti ittici è a livello 1.0 mg/kg (peso fresco).

In conclusione, queste brevi considerazioni sul concetto di Boomerang Chimici, sono importanti per sottolineare ancora una volta gli effetti negativi di POP e PTS in relazione alla salute pubblica. Le malattie più importanti legate alla presenza delle sostanze tossiche menzionate nell'articolo sono: genotossicità, estrogenicità, cancerogenicità, immunotossicità, neurotossicità, necrosi, infiammazioni, disfunzioni enzimatiche, citotossicità generale e istopatologie.

Infine, come mantenersi in condizioni di sicurezza chimica? Le Nazioni Unite molti anni fa fondarono il Registro Internazionale dei Prodotti Chimici Tossici. Il 19 Novembre 2005 il Parlamento Europeo ha approvato il programma speciale chiamato "Registrazione e Valutazione dei Prodotti Chimici" (REACH), stanziando una spesa di 3.2 milioni di euro fino al 2011 per la registrazione e la valutazione delle priorità dei prodotti chimici venduti sul mercato europeo.

Vi è una valutazione che mostra che REACH aiuterà a salvare 30 milioni di euro nello stesso periodo di tempo dedicato al miglioramento della salute pubblica in Europa.

Un'altra importante conclusione è legata all'etica dell'insegnamento della chimica nel XXI secolo. I notevoli miglioramenti della chimica moderna nella vita delle persone da una parte, e il "boomerang" degli effetti tossicologici ed ecotossicologici di molti prodotti chimici largamente usati nella nostra vita dall'altra, indubbiamente dimostrano che un'etica di insegnamento della chimica porta ad una discussione obbligatoria relativa ai problemi legati alla sicurezza chimica, senza trascurare i risultati della chimica di base.

Summary

A situation of chemical safety is reached when the effects of organic, inorganic and organometallic toxic substances enable people to maintain good health and to preserve the biodiversity of ecosystems. After establishing that many compounds

which contaminate the environment produce adverse toxic effects on humans and ecotoxic effects on the biota, numerous efforts have been undertaken both nationally and internationally to reduce and/or eliminate emissions and the discharge of toxic substances (PTS), including POPs. Terrestrial chemical sputniks are compounds that enter the atmosphere through various anthropic sources and travel varying distances on the Earth before being deposited in the different regions of our planet via rain and snow. The emission of toxic materials produced in any one nation will firstly contaminate the country itself, then spread to neighbouring countries and will finally affect countries further afield. Observation on a global scale has shown that the temperature gradient of the environment, combined with a favourable atmospheric situation, gradually moves from hot to cold regions leading to “polar distillation”, in other words a continuously increasing concentration of compounds in polar areas and high altitude regions. Chemical Boomerangs are those compounds introduced by people into their lives to carry out specific tasks (for example, pesticides, paints, coal, solvents, petroleum).

Riassunto

Si raggiunge una situazione di sicurezza chimica quando gli effetti delle sostanze tossiche organiche, inorganiche e organometalliche permettono alle persone di mantenere una salute buona e di preservare la biodiversità degli ecosistemi. Stabiliti gli effetti tossici negativi sugli umani e quelli ecotossici sul biota, di molti composti che contaminano l'ambiente, numerosi sforzi sono stati intrapresi sia in campo nazionale che internazionale per ridurre e/o eliminare le emissioni e lo scarico di sostanze tossiche (PTS), inclusi i POPs. Gli Sputnik chimici terrestri sono i composti che entrano nell'atmosfera da diverse sorgenti antropiche e percorrono itinerari di diversa lunghezza sulla Terra prima di essere depositati nelle varie regioni del nostro pianeta tramite piogge e neve. Le emissioni di materiali tossici prodotte in qualsiasi nazione contamineranno in primo luogo il paese stesso, ma successivamente anche quelli confinanti e, infine, gli altri paesi. Un'osservazione su scala globale ha evidenziato che il gradiente di temperatura dell'ambiente, in combinazione con una situazione atmosferica favorevole, si sposta gradualmente dalle regioni calde a quelle fredde determinando la “distillazione polare” cioè la concentrazione sempre maggiore di composti nelle zone polari e nelle regioni con elevate altitudini. I Boomerang chimici sono quei composti introdotti dalle persone nella propria vita per lo svolgimento di compiti specifici (per esempio:pesticidi, vernici, carbone, solventi, petrolio).

Résumé

On atteint une situation de sécurité chimique quand les effets des substances toxiques organiques, inorganiques et organométalliques permettent aux personnes de maintenir une bonne santé et de préserver la biodiversité des écosystèmes. Après avoir établi les effets toxiques négatifs sur les humains et ceux éco-toxiques sur le biote, de nombreux composés qui contaminent l'environnement, de nombreux efforts ont été entrepris tant au niveau national qu'international pour réduire et/ou éliminer les émissions et le dépôt de substances toxiques (PTS), y compris les POPs. Les *Sputniks* chimiques terrestres sont les composés qui entrent dans l'atmosphère par diverses sources anthropiques et parcourent des itinéraires de diverse longueur sur

la Terre avant d'être déposés dans les différentes régions de notre planète à travers les pluies et la neige. Les émissions de matériaux toxiques produites en n'importe quelle nation contamineront d'abord le pays lui-même mais successivement aussi les pays frontaliers et à la fin tous les autres. Une observation sur échelle globale a mis en évidence que le gradient de température de l'environnement, en combinaison avec une situation atmosphérique favorable, se déplace graduellement des régions chaudes aux régions froides déterminant la « distillation polaire » c'est-à-dire la concentration de plus en plus grande de composés dans les régions polaires et dans les régions à altitudes élevées. Les *Boomerangs* chimiques sont ces composés introduits par les personnes dans leur propre vie pour le développement de tâches spécifiques (par exemple: pesticides, peintures, carbone, solvants, pétrole).

Zusammenfassung

Eine Situation der chemischen Sicherheit ist erreicht, wenn die Auswirkungen organischer, anorganischer oder metallorganischer toxischer Substanzen so sind, dass die Gesundheit der Menschen und die Biodiversität der Ökosysteme nicht gefährdet werden. Nachdem die negativen toxischen Auswirkungen vieler umweltbelastender Verbindungen auf die Menschen und die der umweltgiftigen auf die Biota festgestellt wurden, gab es auf nationaler und internationaler Ebene zahlreiche Bemühungen, die Emissionen und die Ausleitung toxischer Substanzen (PTS), einschließlich der POPs, zu reduzieren oder zu unterbinden. Die terrestrischen chemischen Sputniks sind Verbindungen, die aus unterschiedlichen anthropischen Quellen in die Atmosphäre gelangen und unterschiedlich lange Strecken auf der Erde zurücklegen, bevor sie in verschiedenen Gegenden unseres Planeten durch Regen oder Schnee abgelagert werden. Die Emissionen toxischer Materialien, die in einem Land erzeugt werden, kontaminieren in erster Linie dieses Land selbst, aber anschließend auch die Nachbarstaaten und dann weiter entfernte Länder. Eine Beobachtung im globalen Maßstab hat ergeben, dass sich der Temperaturgradient im Zusammenwirken mit einer günstigen atmosphärischen Situation allmählich von den warmen in die kalten Zonen verschiebt und die „polare Destillation“ bewirkt, das heißt die immer höhere Konzentration an Verbindungen in den Polargebieten und in den höher gelegenen Zonen. Chemische Bumerangs sind Verbindungen, die vom Menschen zur Erledigung bestimmter Aufgaben in sein Alltagsleben eingeführt werden (zum Beispiel: Pestizide, Lacke, Kohle, Lösungsmittel, Erdöl).

Resumen

Se alcanza una situación de seguridad química cuando los efectos de las sustancias tóxicas orgánicas, inorgánicas y organometálicas permiten mantener la buena salud de las personas y preservar la biodiversidad de los ecosistemas. La identificación de los efectos tóxicos y ecotóxicos, negativos en los humanos y en la biota respectivamente, de muchos compuestos que contaminan el medio ambiente, ha llevado a emprender numerosos esfuerzos tanto en campo nacional como internacional para reducir o eliminar las emisiones y las descargas de sustancias tóxicas (PTS), incluidos los POPs. Los Sputnik químicos terrestres son los compuestos de diversas fuentes antrópicas que entran en la atmósfera y recorren itinerarios más o menos largos en la Tierra antes de depositarse en las distintas regiones de nuestro planeta mediante la lluvia y

la nieve. Las emisiones de materiales tóxicos producidas en una nación contaminarán en primer lugar ese mismo país, pero seguidamente pasarán a los países limítrofes y, por último, a los demás países. Una observación a escala global ha mostrado que el gradiente de temperatura ambiente, combinado con una situación atmosférica favorable, se desplaza gradualmente de las regiones cálidas a las frías, determinando así la „destilación polar“, es decir una concentración cada vez mayor de compuestos en las zonas polares y en las regiones de mayor altitud. Los bumerang químicos son los compuestos introducidos por las personas en su vida para realizar funciones específicas (por ejemplo: pesticidas, pinturas, carbón, disolventes, petróleo).

Резюме

Достигается ситуация химической надежности, когда эффекты токсичных органических, неорганических и органометаллических веществ позволяют людям оставаться здоровыми и сохранять биологическое разнообразие экосистем. После определения негативных токсичных эффектов многих соединений на людей и экотоксичных на биоты, которые загрязняют окружающую среду, было приложено много усилий, как на национальном, так и на международном уровне чтобы уменьшить или устранить выбросы токсичных веществ PTS (общая взвешенная пыль), включая POPs (стойкие органические загрязнители). Химические земные спутники – это соединения, которые попадают в атмосферу из источников человеческой деятельности и проходят пути разной протяженности по Земле до того, как выпасть в различных регионах нашей планеты с дождем или снегом. Выбросы токсичных веществ, произведенных в любой стране, поразят в первую очередь эту страну, но позже, прилегающие страны и, наконец, и более удаленные страны. Наблюдение за общей шкалой показало, что градиент температуры окружающей среды в сочетании с благоприятной атмосферной ситуацией смещается постепенно из теплых регионов в холодные, обуславливая «полярную дистилляцию», т.е. все большую концентрацию соединений в полярных областях и регионах, расположенных высоко над уровнем моря. Химические бумеранги – это вещества, используемые людьми в их жизни для специфических целей (например пестициды, лаки, уголь, растворители, нефть).