

# Capitolo 4

## GLI IDROCARBURI NELL'AMBIENTE

### Introduzione

#### Tensione di vapore

La volatilità di una sostanza si misura dalla sua tensione (pressione) di vapore. Essa rappresenta la pressione del vapore saturo della sostanza in equilibrio con una soluzione acquosa (a T e P costanti). Esprime la capacità di una sostanza di passare allo stato di vapore.

	$T_b$ (°C)	$\log p_v^*/\text{Pa}$ at 25 °C
Benzene	80.1	4.10
Methylbenzene (Toluene)	110.6	3.57
Ethylbenzene	136.2	3.09
n-Hexane	68.7	4.30
n-Decane	174.1	2.24
n-Hexadecane	287.0	-0.73
Naphthalene	218.0	1.75
Anthracene	341.0	-1.15
Phenanthrene	339.0	-1.14

I composti organici volatili (COV) caratterizzati da un'alta tensione di vapore maggiore di 100 Pa ( $10^{-3}$  Atm) sono volatili a temperatura ambiente.

#### Punto di infiammabilità (Flash Point)

Molti idrocarburi sono utilizzati come solventi in numerosi processi. Si definisce punto di infiammabilità o flash point la temperatura minima alla quale un liquido forma vapori che possono con l'aria dare una miscela esplosiva. Nella tabella sono riportate le temperatura di infiammabilità di alcune sostanze.

Solvente	°C	Solvente	°C
Benzene	-11.0	Eptano	-4.0
Benzina	-45.0	Esano	-22.0
Cherosene	38-66	Etere etilico	-45.0
Cicloesano	-20.0	Etilbenzene	15.0
Cicloesene	-6.0	GPL	-108.0
Ciclopentano	-7.0		

In genere solventi con bassa tensione di vapore, alto peso molecolare e temperatura di ebollizione elevata presentano un flash point elevato, a cui corrisponde un minor rischio di infiammabilità.

Esiste una relazione empirica tra il valore di FP (flash point) e la temperatura di ebollizione ( $T_B$ ):

$$FP = 0,736x(273 + T_B) - 273 \text{ (°C)}$$

### **Esempio**

Solvente: 1-metiletilchetone:  $T_B = 80$  °C

FP (calcolato) =  $(-13 \pm 5)$  °C (cioè compreso tra  $[-18, -8]$ )

FP (reale) =  $-7$  °C

Il calore di combustione degli alcoli e degli esteri è molto minore rispetto agli altri idrocarburi. I solventi clorurati sono non–infiammabili (anche se molto tossici). I materiali infiammabili non sono solo solventi, ma anche resine plastiche (poliammidiche, epossidiche, viniliche, ciano acriliche, cellulosa ed esteri della cellulosa).

### **Limiti di infiammabilità di miscele solvente/aria % (vol/vol)**

Le miscele solvente/aria sono infiammabili in un determinato limite di concentrazione definito dal limite inferiore (Li) e da quello superiore (Ls). Se la concentrazione combustibile/aria si trova sotto il limite inferiore, anche in caso di innesco non si avrà propagazione della fiamma; se invece la concentrazione combustibile/aria si trova sopra il limite superiore di infiammabilità non si verificherà l'esplosione in quanto l'ossigeno non è sufficiente a sostenere la combustione della miscela intera. Nella tabella sono riportati i limiti di infiammabilità di alcuni solventi, in % (vol/vol).

<i>Solvente</i>	<i>Li</i>	<i>Ls</i>	<i>Solvente</i>	<i>Li</i>	<i>Ls</i>
Acetone	2.6	12.8	Dimetilacetamide	1.8	13.8
Acetonitrile	4.0	16.0	Dimetilformamide	2.2	15.2
Acroleina	3.0	31.0	Dimetilsolfossido	2.6	28.5
Acido formico	18.0	57.0	1,4-diossano	2.0	22.2
Alcol etilico	3.3	19.0	Etilbenzene	1.0	6.7
Acido cianidrico	6.0	41.0	Eptano	1.2	6.7
Alcol metilico	6.0	36.5	Esano	1.1	7.5
Benzene	1.4	8.0	Etere etilico	1.8	46.0

### **Infiammabilità di miscele solvente/acqua**

Le miscele che superano un dato valore di percentuale di acqua sono non–infiammabili.

#### **Esempio**

Alcol isopropilico/acqua % (vol/vol)

(40/60): infiammabile

(30/70): non infiammabile

Alcol propilico/acqua

(70/30): infiammabile

(60/40): non infiammabile

In generale, nella miscelazione di due liquidi, di cui uno non infiammabile, si ha una riduzione di infiammabilità, se non addirittura l'annullamento, della miscela all'aumentare della percentuale del solvente non infiammabile.

### **Autoaccensione**

La "temperatura di autoaccensione" è la temperatura più bassa alla quale una miscela combustibile/comburente prende fuoco senza innesco.

I dati sperimentali delle temperature di autoaccensione dipendono notevolmente dai fattori chimico–fisici in cui si viene a trovare il solvente. Nella tabella sono riportati degli esempi per evidenziare questo aspetto.

<i>Solvente</i>	<i>Temperature ottenute con dispositivi sperimentali diversi</i>	
	°C	
Acetone	140	185
Acetato di butile	370	425
Alcol etilico	365	425
Alcol isopropilico	399	410
Alcol metilico	385	455

Per avere una combustione di un solvente la cui concentrazione è all'interno della zona di infiammabilità è necessario riscaldare un certo volume della miscela combustibile/aria ad una temperatura tale che si inneschi la reazione a catena della combustione stessa.

Questa temperatura deve essere fornita da una sorgente d'innesco, che può essere fiamma, materiali incandescenti, scintille elettriche, ecc.

## **Valori limite di soglia negli ambienti di lavoro (TLV: *Threshold Limit Value*)**

### **Esposizioni prolungate**

TLV–TWA (*Threshold Limit Value–Time Weighted Average*)

Concentrazione media ponderata nel tempo relativa ad una esposizione per 8 ore/giorno su 40 ore/settimana alla quale quasi tutti i lavoratori possono essere ripetutamente esposti, giorno dopo giorno, senza effetti negativi sulla salute.

TLV–C (*Threshold Limit Value–Ceiling*)

Concentrazione massima che non deve mai essere superata. Valore limite alternativo al TWA per sostanze con effetto immediato sulla salute.

### **Esposizioni brevi**

TLV–STEL (*Threshold Limit Value–Short Time Exposure Limit*)

Concentrazione alla quale i lavoratori possono essere esposti su un periodo di 15 minuti (non più di 4 volte al giorno, intervallate da almeno 60 minuti), che non deve mai essere superata nella giornata lavorativa (anche se la media ponderata su 8 ore è inferiore ai TLV), purché il TLV–TWA giornaliero non venga superato, senza che insorgano effetti sulla salute (irritazione, danno cronico o irreversibile del tessuto, ecc.). Il TLV–STEL integra il TLV–TWA di una sostanza la cui azione tossica sia principalmente di natura cronica. Gli TLV–STEL vengono raccomandati quando l'esposizione umana o animale ad alta concentrazione per breve durata ha messo in evidenza effetti tossici.

### **Esempio**

Quanti grammi di butilamina (TLV–TWA = 15 mg/m<sup>3</sup>) devono evaporare in un ambiente di 5 m x 4 m x 3 m per raggiungere il TLV–TWA?

Volume ambiente = 5 m x 4 m x 3 m = 60 m<sup>3</sup>

m = TLV x 60 m<sup>3</sup> = 900 mg = 0,9 g

### **Valutazione del TLV di miscele di solventi**

Nel caso di miscele di 3 solventi, A, B e C (con concentrazione C<sub>A</sub>, C<sub>B</sub> e C<sub>C</sub> nell'ambiente), deve verificarsi la seguente condizione:

$$C_A/TLV_A + C_B/TLV_B + C_C/TLV_C \leq 1$$

C<sub>A</sub>, C<sub>B</sub> e C<sub>C</sub> sono le concentrazioni nell'ambiente.

## Esempio

	TLV–TWA (ppm)	Conc. in aria (ppm)
A – alcol etilico	1000	300
B – acetone	500	200
C – ottano	300	100

Condizione:  $300/1000 + 200/500 + 100/300 = 0,30 + 0,40 + 0,33 = 1,03 (> 1)$

Esempi di valori

### Ambienti industriali:

Esano: TLV–TWA: 50 ppm; 176 mg/m<sup>3</sup> (cute)

Tetracloruro di carbonio: A2, TLV–TWA: 5 ppm; TLV–STEL: 10 ppm; 63 mg/m<sup>3</sup> (cute)

Cicloesano: TLV–TWA: 100 ppm; 344 mg/m<sup>3</sup>

Toluene: A4, TLV–TWA: 50 ppm; 188 mg/m<sup>3</sup> (cute)

Stirene: A4, TLV–STEL: 40 ppm; 170 mg/m<sup>3</sup>

Trimetilbenzene: TLV–TWA: 25 ppm; 123 mg/m<sup>3</sup> (pelle)

Diottilftalato: A3, TLV–TWA: 5 mg/m<sup>3</sup>

### Ambienti indoor:

Formaldeide: A2, TLV–STEL: 0,3 ppm

Acetone: A4, TLV–STEL: 750 ppm; 1782 mg/m<sup>3</sup>

Acetaldeide: A3, TLV–C: 25 ppm; 45 mg/m<sup>3</sup>

Isobutanolo: TLV–TWA: 50 ppm; 152 mg/m<sup>3</sup>

Butadiene: A2, TLV–TWA: 2 ppm; 4,4 mg/m<sup>3</sup>

Isobutanolo: TLV–TWA: 50 ppm; 152 mg/m<sup>3</sup>

Benzene: A1, TLV–TWA: 0,5 ppm; 1,6 mg/m<sup>3</sup>

TLV–STEL: 2,5 ppm; 8 mg/m<sup>3</sup> (cute)

## Solubilità

La solubilità è la concentrazione della sostanza nella fase acquosa in equilibrio con la fase pura (liquido o solido). La solubilità è influenzata dal contenuto salino della soluzione acquosa. I composti insolubili presentano una solubilità < 1.0 mg/dm<sup>3</sup>.

	Solubilità (Molarità)
Benzene	0,0228
Toluene	0,00576
Naftalene	0,000242

	Costante di Henry (K <sub>H</sub> , M/atm)
Benzene	0,18
Toluene	0,15
Naftalene	2,32

## Esempio

Una cisterna contenente  $1000 \text{ dm}^3$  di acqua è stata inquinata con benzene. Sapendo che la solubilità del benzene è  $0,0228 \text{ M}$  calcolare la massima quantità (in g) di benzene disciolta nella cisterna. (P.M.  $(\text{C}_6\text{H}_6) = 78,11 \text{ g/mol}$ ).

$$n(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,0228 \text{ mol/dm}^3 \times 1000 \text{ dm}^3 = 22,8 \text{ mol}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_6) = 22,8 \text{ mol} \times 78,11 \text{ g/mol} = 1,78 \text{ kg}$$

## Il Coefficiente di ripartizione

Considerando la distribuzione di una sostanza X tra due liquidi immiscibili ( $L_1$  ed  $L_2$ ) (ripartizione), si definisce il coefficiente di ripartizione:

$$K_R = [X_{L_1}]/[X_{L_2}]$$

Nel caso che i due liquidi immiscibili siano l'ottanolo (O) e l'acqua (W), si definisce il coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua ( $K_{OW}$ ):

$$K_{OW} = [X_O]/[X_W]$$

La grandezza definita misura la polarità degli inquinanti. Considerando il logaritmo:

$$\log K_{OW} > 4-5 \text{ (non polare)}$$

$$\log K_{OW} > 1,5-4 \text{ (poco polare)}$$

$$\log K_{OW} < 1-1,5 \text{ (polare)}$$

Composto	$\log K_{OW}$
n-butanolo	0,88
fenolo	1,49
n-dodecanolo	5,13
p-clorofenolo	1,70
benzene	2,01
antracene	4,54
fenantrene	4,57
2,4,5,2',4',5'-PCB	6,72
o-diclorobenzene	3,38
DDT	4,98
1,1,1, tricloroetano	2,49

## Adsorbimento

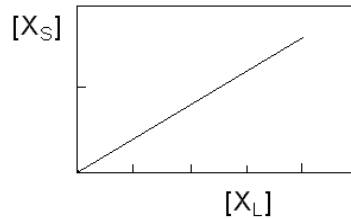
L'interazione di una specie chimica X con una fase solida si chiama adsorbimento. Il coefficiente di adsorbimento è uguale a  $K_D$ :

$$K_D = [X_S]/[X_L]$$

dove  $[X_S]$  è la concentrazione di X sul solido, mentre  $[X_L]$  è la concentrazione di X nella fase in equilibrio (che può essere liquida oppure gassosa).

La concentrazione dell'inquinante nella fase solida è:

$$[X_S] = K_D [X_L]$$



Alcune sostanze possono presentare un adsorbimento regolato dall'equazione di Langmuir (Capitolo 2):

$$[X_s] = \frac{C_M K_L [X_L]}{(1 + K_L [X_L])}$$

### **Coefficiente di adsorbimento della fase organica (K<sub>OC</sub>)**

Si osserva che K<sub>OW</sub> è una misura della lipofilità della sostanza. Inoltre risulta che K<sub>OW</sub> è inversamente proporzionale alla solubilità, S, del composto in acqua. L'entità dell'adsorbimento delle sostanze organiche sulle fasi solide dipende dal contenuto di carbonio organico dell'adsorbente. In altre parole, il materiale organico nei sedimenti si comporta come il n-ottanolo. Indicando con f<sub>OC</sub> la frazione del carbonio organico contenuto nella fase solida (suolo), una sostanza X si adsorbe rispetto ad una soluzione acquosa (L) in equilibrio secondo il coefficiente di adsorbimento della fase organica K<sub>OC</sub>:

$$K_{OC} = [X_{OC}]/[X_L]$$

X<sub>OC</sub> (concentrazione di X adsorbito sul carbonio organico (mg/g))

X<sub>L</sub> (concentrazione di X nella soluzione (mg/cm<sup>3</sup>))

Esiste una relazione tra K<sub>OW</sub> e K<sub>OC</sub>:

$$K_{OC} = b \times (f_{OC}) \times K_{OW}^a \quad (a, b \text{ costanti})$$

Indicando con K<sub>D</sub> il coefficiente di adsorbimento del composto X tra la fase solida (S) ed il liquido (L), esiste una relazione tra K<sub>D</sub>, f<sub>OC</sub> e K<sub>OW</sub>:

$$K_D = (f_{OC}) \times K_{OC}$$

### **Il fattore di bioaccumulo**

L'accumulo di sostanze xenobiotiche negli organismi è importante per stabilire la loro pericolosità nella catena alimentare e nell'ambiente. Tale accumulo è proporzionale alla loro lipofilità (coefficiente K<sub>OW</sub>). Il bioaccumulo esprime il progressivo aumento della concentrazione di sostanze xenobiotiche negli organismi viventi e quindi nella catena alimentare. Il fattore di bioaccumulo, BCF (rapporto tra la concentrazione nell'organismo e la concentrazione nella soluzione) è legato al coefficiente K<sub>OW</sub> attraverso l'equazione empirica:

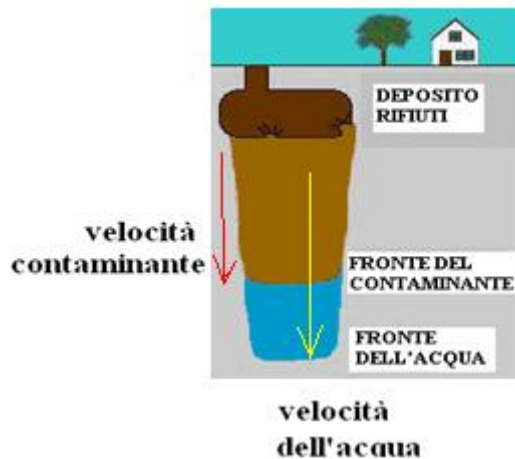
$$\log BCF = y \log K_{OW} - x \quad (x, y \text{ costanti})$$

### **Trasporto degli inquinanti organici nell'ambiente**

Si consideri un inquinante che viene trasportato da un flusso d'acqua sotterranea, e interagisce con i componenti del suolo. Si definisce fattore di ritardo, R, la grandezza:

$$R = v / v_c$$

dove v = velocità media del flusso di acqua negli acquiferi v<sub>c</sub> = velocità media del contaminante.



Per i composti inorganici si dimostra:

$$R = 1 + (\rho/\varepsilon) \times K_D$$

$\rho$  = densità suolo (1,6–2,1 Kg/dm<sup>3</sup>)

$\varepsilon$  = porosità suolo = 0,2–0,4

In genere  $4 < \rho/\varepsilon < 10$

Per i composti organici, poiché:

$$K_D = (f_{oc}) \times K_{oc}$$

si ottiene:

$$R = 1 + 0,63 \times (\rho/\varepsilon) \times (f_{oc}) \times K_{oc}$$

### **Esempio**

Valutare il tempo necessario per la diffusione del tetracloroetilene e tetraclorobenzene in una falda sotterranea con velocità  $v = 2$  m/giorno dopo averla percorsa per 25 m noti i seguenti parametri:

suolo:  $\rho/\varepsilon = 10$

tetracloroetilene:  $K_D = 0,2$        $R = 3$

tetraclorobenzene:  $K_D = 5,8$        $R = 59$

velocità del tetracloroetilene nella falda:  $v_c = 2/3 = 0,67$  m/giorno

velocità del tetraclorobenzene nella falda:  $v_c = 2/59 = 0,034$  m/giorno

Per raggiungere un sito posto a 25 m occorrono:

tetracloroetilene:  $t_c = 25 \text{ m} / (0,6 \text{ m/giorno}) = 37,3$  giorni

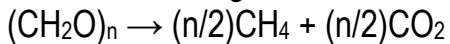
tetraclorobenzene:  $t_c = 25 \text{ m} / (0,034 \text{ m/giorno}) = 735,3$  giorni

### **Gli idrocarburi alifatici**

Gli idrocarburi presenti nell'ambiente derivano prevalentemente dal petrolio e dai processi di lavorazione. La benzina per autotrazione è costituita da alcani e cicloalcani (con 6 e 8 atomi di carbonio) 18%, idrocarburi aromatici (benzene, toluene e derivati) 35%, additivi (eteri, benzene) 22%. Il gasolio per motori diesel contiene soprattutto idrocarburi con 10–15 atomi di carbonio.

Il metano, CH<sub>4</sub>, si origina da:

– Processi di degradazione anaerobica della materia organica:



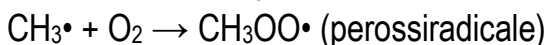
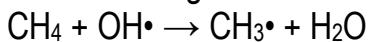
Si verifica in ambienti umidi naturali (stagni, paludi, risaie). E' conosciuto come gas delle paludi. E' presente anche:

- Nei bacini per la produzione di energia idroelettrica;
- Perdite dai giacimenti di gas e di carbone;
- Allevamenti di animali ruminanti (bovini), a seguito del processo digestivo della cellulosa;
- Decomposizione anaerobica dei rifiuti urbani;
- Combustione di biomasse (foreste, savane delle zone tropicali).

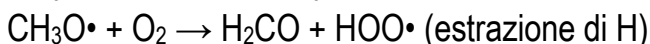
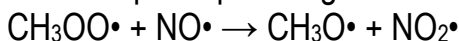
Il tempo di permanenza del metano è di circa 10 anni. La concentrazione nell'atmosfera è circa 2 ppm. Insieme a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O è il terzo gas responsabile dell'effetto serra.

### Ossidazione degli idrocarburi nell'atmosfera

Il metano reagisce con il radicale ossidrilico (sottraendo H):



Tale composto può reagire con NO•:



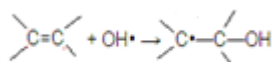
Alcuni idrocarburi reagiscono più rapidamente del metano perché hanno legami C–H più deboli (per questo si chiamano idrocarburi non metanici). L'ossidazione degli alcani produce composti ossigenati:



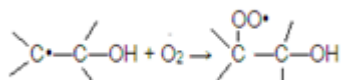
### 1,3 butadiene (CH<sub>2</sub>=CH–CH=CH<sub>2</sub>)

Si ottiene dalla combustione incompleta di combustibili fossili (carbone, ecc.). E' emesso anche nel fumo di sigarette. Ci sono evidenze che lo correlano ad alcune forme di leucemia.

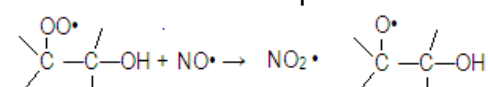
Gli alcheni possono dare reazioni di ossidazione aggiungendo un radicale ossidrilico:



Si ha poi l'aggiunta di ossigeno, con formazione di un perossiradicale.



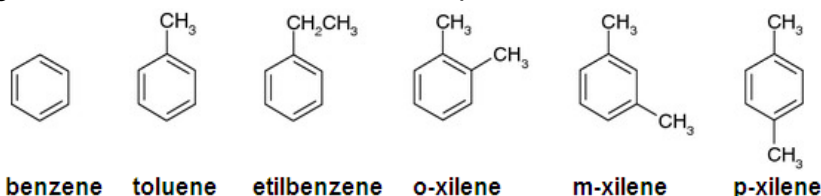
La reazione con NO• produce NO<sub>2</sub>•:



La fotodecomposizione di NO<sub>2</sub>• produce NO• e O che si combina con O<sub>2</sub> formando ozono (formazione dello smog fotochimico). Il radicale si decompone spontaneamente in composti carbonilici.

## Gli idrocarburi aromatici: il benzene ed i suoi derivati (BTEX)

Il benzene è presente nell'aria principalmente nella fase vapore, con tempi di permanenza che variano da alcune ore ad alcuni giorni. Il benzene viene aggiunto nelle benzine, insieme ad altri composti aromatici, per conferire proprietà antidetonanti in sostituzione della benzina verde che contiene composti del piombo. Di conseguenza circa l'80% delle emissioni di benzene sono legate alla combustione di benzina quindi al traffico autoveicolare.



Il benzene, inoltre, trova impiego come materia prima per numerosi composti secondari (tra cui etilbenzene, cicloesano, stirene e cumene), utilizzati per produrre plastiche, resine, detergenti, pesticidi, intermedi per l'industria farmaceutica, vernici, collanti, inchiostri e adesivi. Negli ambienti chiusi, il fumo di sigaretta rappresenta la causa di contaminazione più importante; altre sorgenti sono materiali da costruzione, arredi, prodotti utilizzati per la pulizia e, sistemi di riscaldamento.

I composti nitroderivati, come il nitrobenzene, sono utilizzati per la produzione di anilina e i composti clorurati (cloronitrobenzene e cloronitrotoluene) come intermedi di sintesi nell'industria dei coloranti.

### Esposizione ed effetti sulla salute

Il benzene è un agente cancerogeno accertato per l'uomo, il toluene è riconosciuto come teratogeno ed ha effetti sul sistema nervoso, gli idrocarburi aromatici superiori, come gli xileni e i trimetilbenzeni, hanno caratteristiche di tossicità sia a breve che a lungo termine ma senza evidenza di cancerogenicità per l'uomo.

Il benzene è assorbito per inalazione, contatto cutaneo e ingestione. Il benzene può attraversare la placenta. Il limite per il benzene nell'aria è di 5 µg/m<sup>3</sup>.

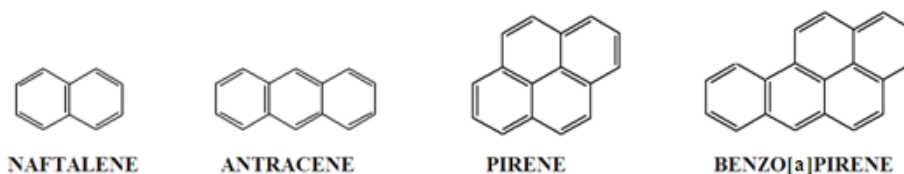
## Gli idrocarburi aromatici policiclici (IPA o PAH, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono inquinanti ambientali ubiquitari, immessi in atmosfera durante la combustione incompleta di materiali organici, in particolare dei combustibili fossili. Durante i processi di combustione possono formarsi centinaia di singoli IPA. In atmosfera, quelli di interesse sanitario per la loro attività cancerogena si trovano quasi totalmente adsorbiti sul materiale particolato.

Le sorgenti principali in un ambiente chiuso (indoor) sono le fonti di combustione (caldaie a cherosene) ed il fumo di sigaretta. La zona della sigaretta attiva raggiunge 700–950 °C, producendo CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Nella zona fredda (200–600 °C) si ha la formazione degli altri idrocarburi e composti ossigenati.

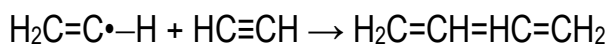
L'esposizione conseguente all'uso delle stufe a legna può comportare livelli indoor di benzo[a]pirene (BaP) superiori a quelli esterni, con concentrazioni indoor fino a 20 ng/m<sup>3</sup>.

Il benzo[a]pirene è il composto più studiato, sia nei sistemi biologici che nelle matrici ambientali.

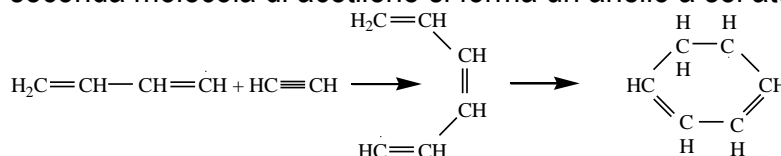


I rapporti quantitativi tra il BaP e gli altri IPA cancerogeni sono sostanzialmente costanti per ogni tipo di emissione. Per questo motivo, il BaP viene generalmente usato come indicatore di esposizione per l'intera classe degli IPA di interesse sanitario. L'incremento di vetture con marmitta catalitica ha comportato la riduzione del contributo dei veicoli a benzina rispetto a quelli diesel. La presenza del catalizzatore riduce infatti di circa il 90% le concentrazioni di BaP nei gas di scarico. In Italia, l'esposizione (non occupazionale) ad IPA riguarda essenzialmente la popolazione residente nelle aree urbane.

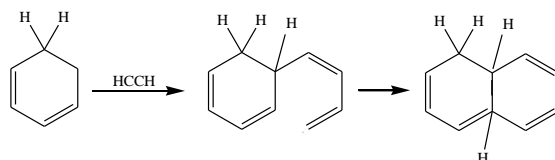
Gli IPA si formano in seguito a processi di combustione incompleta (in assenza di ossigeno) di composti organici. Durante tali processi le molecole si frammentano (cracking) e si riarrangiano in strutture con basso peso molecolare. La velocità di formazione degli IPA aumenta con la temperatura (700–900 °C) e al diminuire del rapporto ossigeno/combustibile. Dopo i processi di cracking, si nota la formazione di radicali liberi a due atomi di carbonio. La reazione con una molecola di acetilene da origine ad un altro radicale:



Addizionando una seconda molecola di acetilene si forma un anello a sei atomi di carbonio:



Da tale radicale si origina una molecola di benzene oppure, mediante addizione di altre molecole di acetilene si possono formare anelli benzenici condensati:



## **Esposizione ed effetti sulla salute**

La IARC ha classificato alcuni IPA, tra cui il BaP, come “probabilmente” cancerogeni per l'uomo (categoria 2A) ed altri come “possibili” cancerogeni (2B).

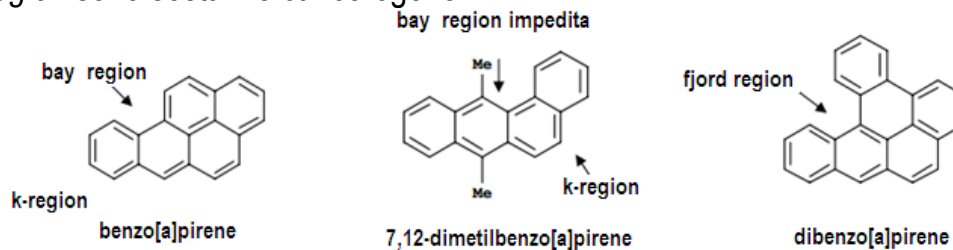
Il più importante organo bersaglio risulta il polmone, ma in alcune lavorazioni sono stati osservati anche eccessi di rischio per i tumori della pelle (a seguito di elevata esposizione cutanea) e della vescica.

Le concentrazioni atmosferiche consentite di IPA, nelle aree urbane, sono fino a 10 ng/m<sup>3</sup> (il BaP è tra 0,2 e 2,6 ng/m<sup>3</sup>). Negli ambienti confinati, il fumo di tabacco, uso di carbone e legna per il riscaldamento e la cucina rappresentano fonti di emissione degli IPA. L'esposizione indoor media di BaP è tra 5 e 10 ng/m<sup>3</sup>.

La differenza di reattività delle varie posizioni aumenta all'aumentare del numero di anelli.

L'attività cancerogena degli IPA è da mettere in relazione con la presenza di una zona ad alta densità elettronica (*K-region*) ed una regione della molecola stericamente impedita (*bay-*

*region*, oppure *fjord-region*, a seconda del composto), come indicato nelle strutture chimiche riportate in seguito. In particolare, gli IPA che presentano una *K-region*, una *bay-region* ed una *fjord-region* sono sostanze cancerogene.



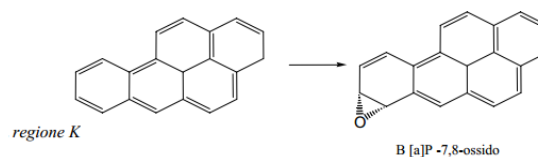
La tossicità degli IPA sembra essere associata alla conformazione planare. La planarità e la idrofobicità permetterebbero loro di associarsi al DNA. I PCB in cui le posizioni 2 e 6 (2' e 6') sono occupate da atomi di cloro (PCB orto) non possono assumere la conformazione planare e non possono comportarsi come le diossine. I PCB le cui posizioni orto sono libere sono 12 e sono detti PCB diossina-simili.

L'azione tossica di alcuni IPA e delle diossine (Capitolo 5) è mediata dall'azione del recettore cellulare AHR (Aryl Hydrocarbon Receptor), una proteina solubile intracellulare.

L'affinità (e quindi la tossicità) diminuisce al diminuire dei sostituenti Cl laterali e all'aumentare del numero totale dei sostituenti Cl.

Il recettore AHR possiede caratteristiche biochimiche affini ai recettori per gli ormoni steroidi, cioè a quelle dei recettori per i glucocorticoidi. La molecola di IPA che si trova nei tessuti allo stato libero, diffonde liberamente all'interno delle cellule, dove incontra il recettore AHR. Il complesso si associa da una seconda proteina nucleare, chiamata ARNT (*Ah Receptor Nuclear Translocator*). Il complesso possiede una elevata affinità per alcune sequenze di DNA. Tra gli IPA, ci sono 3 composti cancerogeni: benzo[a]pirene, dibenzo[a,h]antracene, benzo[a]antracene.

La prima trasformazione è la epossidazione nelle posizioni 7,8 che risultano più reattive e rappresentano la cosiddetta regione K. L'eossido subisce un attacco nucleofilo da parte dell'acqua, con formazione di un diolo, più idrosolubile e quindi più facilmente eliminabile. Una parte della molecola del diolo è ulteriormente epossidata.



Si ritiene, comunemente, che sia questo diolo epossidico la specie effettivamente cancerogena che viene legato al DNA attraverso un attacco nucleofilo, ad esempio da parte della adenina. L'attacco covalente della molecola di IPA voluminoso e planare rappresenta un evidente danno per il DNA. La formazione di questo addotto provoca delle mutazioni e, con esse, una maggiore probabilità di cancerogenesi.