

## Capitolo 5

### I COMPOSTI ORGANICI ALOGENATI NELL'AMBIENTE

#### Introduzione

Gli inquinanti organici persistenti (*Persistent Organic Pollutants* (POP)) sono un gruppo di inquinanti diffusi nell'ambiente tra i quali figurano molti composti organici clorurati. I pesticidi clorurati (come il DDT) che saranno descritti nel Capitolo 8. I dodici POP prioritari sono:

Aldrin  
Clordano  
DDT (diclorodifeniltricloroetano)  
Dieldrin  
Endrin  
Eptacloro  
Mirex  
Toxafene  
Policlorobifenili (PCB)  
Esaclorobenzene  
Diossine  
Furani

Oltre ai pesticidi (DDT, aldrin, clordano, etc.), ci sono prodotti di uso industriale (policlorobifenili (PCB), esaclorobenzene (HCB), polibromodifenileteri (PBDE)) e sottoprodotti di reazioni di combustione come le "diossine" (policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF)). I POP sono inquinanti ambientali che entrano nelle catene alimentari e, in virtù della loro lipofilità e persistenza, si accumulano nella frazione lipidica degli organismi, aumentano di concentrazione facendo salire il livello trofico. L'esposizione alimentare rappresenta la maggiore fonte (circa il 90%) di assunzione di questi inquinanti.

#### I composti alifatici alogenati

Appartengono a questa categoria numerosi composti utilizzati in sintesi industriali: cloruro di vinile, diclorometano, cloroformio, 1,2 dicloroetano, cloruro di metilene, tetraclorometano, 1,2 dicloroetilene, tricloroetilene (TCE), tetracloroetilene (PCE), bromometano, bromoformio, esaclorobutadiene, ecc.

	Solubilità (Molarità)
CH <sub>3</sub> Cl	0,105
CH <sub>2</sub> CHCl	0,00520
CCl <sub>4</sub>	0,00780
1,2 dicloroetano	0,0646
1,1 dicloroetilene	0,0250
Tetracloroetilene	0,00724

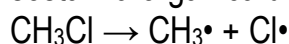
	Costante di Henry ( $K_H$ , M/atm)
$CCl_4$	0,0334
1,1,1 tricloroetano	0,0568
1,1 dicloroetilene	0,0382
$CH_3Cl$	0,109
$CH_2CHCl$	0,0373

Questi composti sono utilizzati anche come solventi industriali, sgrassanti di superfici, ecc. Vengono utilizzati per la pulitura a secco, come solventi per l'estrazione di particolari composti, nei processi di lavorazione della plastica, della gomma, della carta e di vernici ed adesivi. In particolare, il cloruro di vinile è uno degli intermedi di sintesi più importanti per la produzione di plastica PVC.

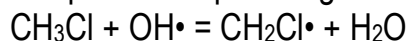
	$T_b$ (°C)	$\log p_v^*/Pa$ at 25 °C
Chlorobenzene	131.7	3.20
1,2-Dichlorobenzene	180.0	2.26
1,4-Dichlorobenzene	174.0	2.37

I trialometani (THM) di formula generale  $CHX_3$ , tra cui cloroformio, bromoformio ecc., si possono formare nelle acque potabili, a seguito dei processi di clorazione delle acque, in particolare quelli condotti utilizzando ipoclorito di sodio ( $NaClO$ ).

I composti alogenati naturali, come  $CH_3Cl$ , si possono ottenere dalla reazione di  $Cl^-$  con la sostanza organica disciolta, come il  $OH^\bullet$ . Per azione dei raggi UV, si ha:



La specie  $OH^\bullet$  può reagire sottraendo un H:

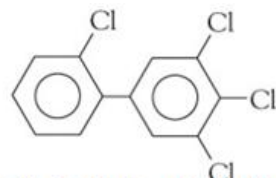
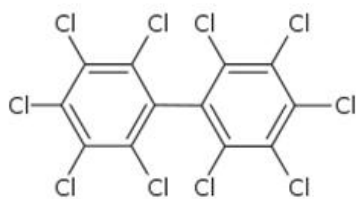


## **Esposizione ed effetti sulla salute**

I composti alifatici alogenati, hanno proprietà narcotiche e neurotossiche e quasi tutti possiedono tossicità epatica, renale ed emopoietica. Le intossicazioni possono determinarsi attraverso le vie respiratorie oppure per assorbimento cutaneo. In caso di un'esposizione acuta provocano irritazioni alle vie respiratorie e digestive, agli occhi e possono inoltre comportare delle reazioni allergiche. I soggetti colpiti possono denotare disturbi neurologici, mal di testa, vertigini o nausea, lacrimazione, fotofobia, disturbi della vista, afonia, prurito, eczemi. L'esposizione cronica nuoce al sistema immunitario e un assorbimento prolungato può dare origine ad anemie, effetti genotossici, leucemie, neoplasie di cute e mucose e altre forme tumorali.

## **I policlorobifenili (PCB)**

I PCB sono miscele liquide viscosi di diversi isomeri di posizione e diverse molecole a differente grado di clorurazione. Sono poco solubili in acqua e poco volatili. Sono inoltre tutti molto solubili in sostanze idrofobe come oli e lipidi. Sono sostanze molto stabili, che possono essere distrutte solo per incenerimento o attraverso processi catalitici.



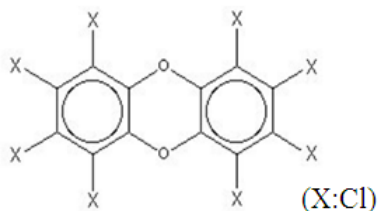
2.3'.4'.5'-tetrachlorobifenile

Le miscele di PCB hanno una elevata stabilità chimica, sono non infiammabili, isolanti termici ed elettrici. Gli oli venivano usati come fluidi dielettrici per condensatori e trasformatori, fluidi per scambio termico, fluidi per circuiti idraulici, lubrificanti e oli da taglio. I PCB erano usati anche come additivi in vernici, pesticidi, carte copiatrici, adesivi, sigillanti e ritardanti di fiamma. La loro stabilità è tuttavia anche responsabile della loro persistenza nell'ambiente.

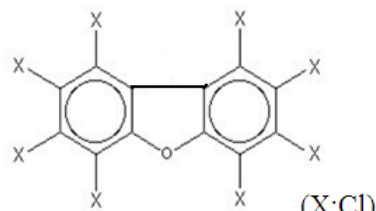
I composti non orto PCB, e PCB coplanari rispetto ai due anelli aromatici sono i più tossici e più simili alla diossina per effetti e proprietà. Inoltre, negli stessi, l'ossidazione parziale, anche in seguito a combustione incompleta, può originare diossine clorurate, tra cui la TCDD. Gli effetti più comunemente osservati sulla salute umana sono la cloracne e le eruzioni cutanee. Studi su lavoratori esposti hanno mostrato danni al fegato.

## I policlorodibenzodiossine (diossine, PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF)

Le policlorodibenzo-para-diossine (PCDD) e i policlorodibenzo-para-furani (PCDF) sono un gruppo di sostanze organiche chiamate generalmente "diossine". Si hanno 75 congeneri per le PCDD e 135 per i PCDF, in tutto quindi 210 diverse molecole, che si differenziano per il numero di atomi di cloro.



PCDD



PCDF

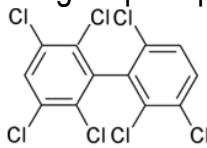
Sono composti lipofili con un'alta temperatura di fusione ( $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), una bassa tensione di vapore ( $< 10^{-6}\text{ Pa}$ ), molto poco solubili in acqua (circa  $10^{-4}\text{ ppm}$ ), ma solubili nei lipidi (circa  $500\text{ ppm}$ ), dove tendono ad accumularsi. Questi composti si formano solo come prodotti intermedi di processo, come sottoprodotti di alcune reazioni chimiche dove è presente il cloro, nei processi di combustione dove è presente del cloro (anche in minime quantità). Le diossine si generano anche in assenza di combustione, ad esempio nella sbiancatura della carta e dei tessuti fatta con cloro e nella produzione di clorofenoli (gli erbicidi come acido 2,4-diclorofenossiacetico e acido 2,4,5-triclorofenossiacetico).

Il tempo di emivita delle diossine varia da 0,5 a 10 anni.

L'immissione e la distribuzione nell'ambiente avviene attraverso il particolato: vengono quindi assorbite dalle piante dopo la loro deposizione al suolo e quindi entrano nella catena alimentare. Anche negli alimenti e negli integratori alimentari si possono rilevare tracce di queste sostanze e quindi, di conseguenza, nell'alimentazione umana. Nella catena alimentare si accumulano soprattutto nei lipidi animali e nel latte materno. L'assorbimento da parte dell'uomo di queste sostanze avviene per il 90% attraverso l'alimentazione. Le diossine sono

ubiquitarie: i primi studi sulle diossine risalgono già agli anni sessanta quando veniva utilizzato il cosiddetto "Agent Orange" (agente arancio) come defogliante nella guerra del Vietnam, prodotto con un elevato tenore di diossine. L'incidente di Seveso del 1976 per la prima volta accende l'attenzione verso questi prodotti. In quella occasione, proprio la più tossica fra tutte le 210 molecole, la 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8 tetraclorodibenzodiossina), fu rilasciata nell'ambiente. I congeneri che contengono il cloro nelle posizioni 2,3,7,8 sono quelli particolarmente tossici. Per la loro tendenza ad accumularsi nei tessuti viventi, anche un'esposizione prolungata a livelli minimi può recare danni. Le diossine causano una forma persistente di acne, nota come cloracne; sugli animali hanno effetti cancerogeni ed interferiscono con il normale sviluppo fisico. È stato inoltre dimostrato che l'esposizione alla diossina può provocare l'endometriosi (infiammazione dell'endometrio, parete interna dell'utero).

La tossicità delle diossine sembra essere legata principalmente alla conformazione planare.



La planarità e la idrofobicità permetterebbero loro di legare il recettore Ah e di mimare le basi azotate, intercalandosi nel DNA ed inducendo distorsioni nella doppia elica. 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. La sequenza di reazioni è:

- Legame fra diossina e recettore Ah;
- Traslocazione nel nucleo cellulare ed associazione ad una proteina nucleare, chiamata ARNT (*Ah Receptor Nuclear Translocator*);
- Legame del complesso con il DNA.

In tal modo si attiva l'attività trascrizionale per alcuni geni (meccanismo simile ad alcuni ormoni steroidei).