

Capitolo 6

I COMPOSTI OSSIGENATI NELL'AMBIENTE

Introduzione

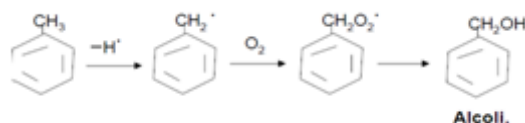
I composti ossigenati sono: alcoli, aldeidi, chetoni, fenoli, eteri ed acidi carbossilici.

Gli alcoli nell'ambiente

Sono rappresentati dal metanolo, alcol etilico, glicerolo e glicol etilenico. Il metanolo si utilizza nella produzione di formaldeide, acido acetico, materie plastiche nonché nella composizione di carburanti. Anche l'etanolo è coinvolto negli stessi usi.

	T_b (°C)	$\log p_v^*/\text{Pa}$ at 25 °C
Ethanol	78.3	3.90
Hydroxybenzene (Phenol)	181.8	1.74
Benzylalcohol	205.3	1.18

Il metanolo è usato come solvente nei prodotti domestici. La principale via di assorbimento è quella gastro-intestinale. In ambito lavorativo la via principale di assunzione è quella inalatoria. Nell'aria gli alcoli aromatici si possono formare da COV (BTX) e radicali $\text{OH}\cdot$.



Aldeidi e chetoni nell'ambiente

Il principale composto è rappresentato dall'acetone.

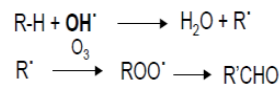
Esso si utilizza nell'industria come intermedio di sintesi, è presente in colle, vernici, inchiostri, nonché nei prodotti domestici, nei pennarelli e nello smalto per unghie. La fonte di assorbimento è per via inalatoria (50%), modesto è l'assorbimento cutaneo. Viene metabolizzato a CO_2 e acqua, in piccola parte ad acetato e formiato. Una piccola percentuale escreto con le urine e l'aria espirata.

I composti carbonilici hanno come sorgenti principali le emissioni dei motori dei veicoli, le reazioni fotochimiche e processi industriali. Anche l'aggiunta di additivi ossigenati alle benzine (come il metil-terbutiletere) porta ad un aumento delle concentrazioni di questi composti.

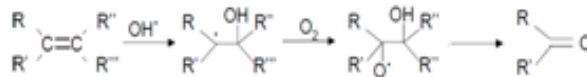
Formazione di composti carbonilici nell'aria

I composti carbonilici si formano nell'atmosfera per reazioni con alcani e alcheni:

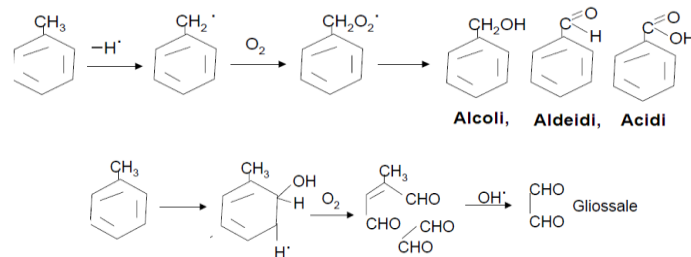
– Reazioni di alcani:



– Reazioni con alcheni:



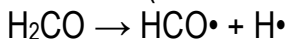
Composti carbonilici aromatici si possono formare sempre dalle reazioni tra OH• e COV aromatici, formando numerosi derivati ossigenati:



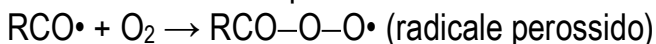
I composti carbonilici che si formano sono più idrosolubili e meno volatili di quelli di partenza, quindi si sottraggono composti organici dall'atmosfera e si trasferiscono all'acqua.

Fotolisi di composti carbonilici

Le aldeidi (come la formaldeide) possono assorbire raggi UV e si decompongono:



Aldeidi come RHCO producono radicali RCO•

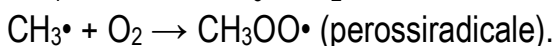
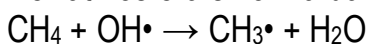


Per reazione con NO₂• si forma il perossiacetilnitrato (PAN).

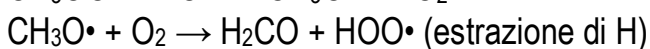
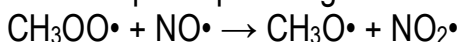
Formaldeide (H₂C=O)

E' presente in ambienti indoor e viene rilasciata da mobili (truciolato e compensato) e dal fumo di sigaretta.

Nell'atmosfera si forma dal metano:



Tale composto può reagire con NO•:



Negli ambienti indoor i livelli di formaldeide sono generalmente compresi tra 10 e 50 µg/m³.

Concentrazioni particolarmente elevate sono state osservate in certe situazioni quali in case prefabbricate ed in locali con recente posa di mobili in truciolato o moquette.

Acetaldeide (CH₃CH=O)

Si forma dalla combustione incompleta del legno, dai camini a legna, dal trattamento di alcuni alimenti (per esempio dalla tostatura del caffè), dal fumo di sigarette, da emissioni autoveicolari, dalla raffinazione del carbone e da impianti di trattamento dei rifiuti.

Acetone ((CH₃)₂C=O)

Deriva dalle emissioni da autoveicoli, dalle emissioni industriali, e dalla vegetazione. L'ossidazione del propano e del 2 propanolo con radicali ossidrilici può essere considerata l'origine secondaria.

L'acetone è utilizzato nella produzione di vernici, lacche, composti organici e farmaceutici, adesivi, acido acetico, cloroformio, iodoformio, esplosivi, film fotografici, ecc. È inoltre impiegato come solvente nella preparazione di acetato di cellulosa, nitrocellulosa, grassi, oli, resine e plastiche.

Acroleina (CH₂=CH-CH(=O))

Si forma durante la combustione del legno, del tabacco e durante la combustione dei carburanti negli autoveicoli (gas di scarico dei motori). Viene usata nella produzione di acido acrilico, come materiale di partenza per i polimeri acrilati. È anche usata nella produzione di DL-metionina e come erbicida.

Esposizione ed effetti sulla salute

I livelli di formaldeide più alti sono stati riscontrati in ambiente indoor (tra 9 e 70 µg/m³). Nell'atmosfera urbana la media annuale è di circa 5-10 µg/m³. La formaldeide è stata classificata come agente cancerogeno. L'inalazione rappresenta la via di esposizione principale, anche se si può avere esposizione per ingestione e assorbimento cutaneo. Essendo solubile in acqua, la formaldeide viene rapidamente assorbita nel tratto respiratorio e gastrointestinale e metabolizzata.

L'acetaldeide mostra effetti tossici sulla crescita delle cavie da laboratorio. Come per la formaldeide, l'effetto primario acuto, derivante dall'esposizione per inalazione, è rappresentato da fenomeni di irritazione degli occhi, della pelle e delle vie respiratorie. Possono anche verificarsi eritemi, tosse, edema polmonare, necrosi cellulare, e ad alte concentrazioni, paralisi respiratoria e morte.

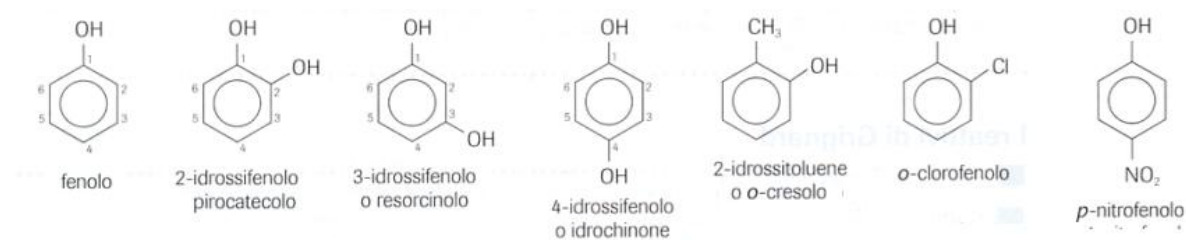
I dati sulla cancerogenità nell'uomo sono insufficienti. L'acetaldeide è stata classificata dalla IARC nel Gruppo B2 (possibile carcinogeno dell'uomo).

L'acetone sembra essere poco tossico per ingestione, irritante per gli occhi, la pelle e le vie respiratorie. Esso risulta narcotico ad alte concentrazioni. Per decomposizione termica forma CO, CO₂ e altri composti organici. L'acetone è stato classificato non cancerogeno.

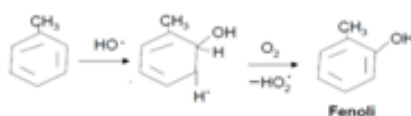
L'acroleina è irritante, dopo esposizione per inalazione viene fortemente ritenuta nel tratto respiratorio, probabilmente a causa di una sua alta reattività con il tessuto, conseguentemente presenta una bassa distribuzione negli altri organi. L'acroleina è stata definita dalla IARC come non cancerogeno (Gruppo 3).

I fenoli nell'ambiente

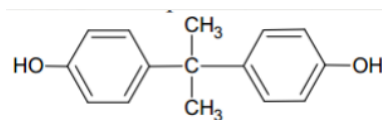
Il fenolo è una materia prima nella produzione di coloranti, di farmaci (tra cui l'aspirina) e di polimeri e per le sue proprietà antisettiche è stato usato anche come disinfettante.



Nell'aria i fenoli si possono formare da reazioni con idrossiradicali.



Il bisfenolo A viene utilizzato nella produzione della plastica, soprattutto policarbonati, ma anche rivestimenti per contenitori alimentari, giocattoli per bambini e otturazioni dentarie.

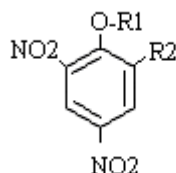


Il bisfenolo A è un estrogeno ambientale, cioè simula l'azione di ormoni sessuali e causa disturbi dell'apparato riproduttivo. Un composto simile è il tetrabromo-bisfenolo A ritardante di fiamma molto utilizzato.

Un'altra classe di fenoli presenti nell'ambiente sono gli alchilfenoli (come il nonilfenolo).



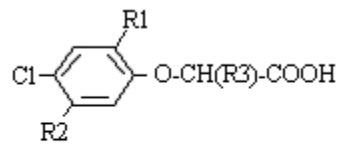
Il nonilfenolo ed i suoi derivati etossilati sono composti utilizzati nella sintesi di pesticidi, detersivi industriali, emulsionanti per polimeri, e nei processi di tintura di lana, pelle, cotone e metalli. E' un estrogeno ambientale. Alcuni fenoli sono utilizzati come pesticidi.



Di nitro-o-cresolo (DNOC): (R1: H, R2: CH₃)

Dinoterb acetato: (R1: CH₃-C(=O), R2: (CH₃)₃-C)

Acidi fenossialcanoici



ACIDI FENOSSI-ALCANOICI
(ERBICIDA)

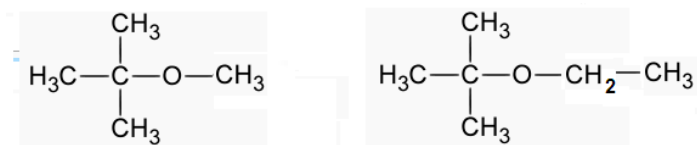
Due composti utilizzati sono:

2,4-D (acido 2,4-diclorofenossiacetico): (R1: Cl, R2: H, R3: H)

2,4,5-T (acido 2,4,5-triclorofenossiacetico): (R1: Cl, R2: Cl, R3: H)

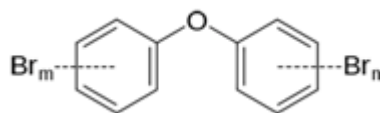
Gli eteri nell'ambiente

Il metil-terz-butiletere (MTBE) e l'etil-terz-butiletere (ETBE) sono additivi della benzina verde, utilizzati per aumentare le prestazioni del motore, in sostituzione dei composti organici del piombo.



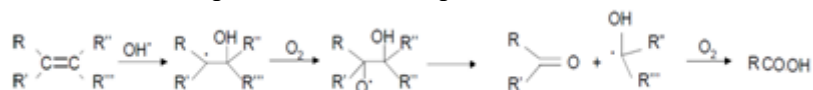
Tale composto può trovarsi anche nelle acque, per le perdite durante il trasporto di cisterne di benzina (anche se è poco solubile in acqua). E' resistente alla degradazione biologica (avendo una catena ramificata) e permane nell'ambiente per alcuni anni.

Polibromodifenileteri (PBDE) sono sostanze chimiche ritardanti di fiamma; se liberate allo stato gassoso sono tossiche e cancerogene per l'uomo.



Gli acidi carbossilici nell'ambiente

Nell'aria la formazione di acidi organici si ha in seguito alla reazione di radicali con alcheni:



Reazioni radicaliche con composti carbonilici portano alla formazione di acidi.

Dall'ossidazione degli acidi umici durante il processo di clorazione, si possono formare derivati acilici:



Per idrolisi si formano acidi carbossilici e cloroformio:



Pesticidi acidi: acidi benzoici (erbicidi)

Acido acetico, propionico, benzoico e derivati.



Alcuni pesticidi appartenenti a questa categoria sono:

2,3,6-TBA: (R1 = Cl, R2 = Cl, R3 = 6-Cl)

Dicamba (R1 = CH₃-O, R2 = Cl, R3 = 6-Cl)