

INTRODUZIONE

L'inquinamento atmosferico interessa principalmente i grandi centri urbani e gli abitati prossimi ai complessi industriali. Nell'atmosfera di una città quotidianamente s'immettono tonnellate di anidride solforosa, di polveri in sospensione, di idrocarburi, di ossidi di azoto. Nella tabella 1 sono riportati, i principali inquinanti atmosferici:

Inquinanti	Principali fonti antropogeniche	Emissioni antropogeniche sul totale per anno (milioni di tonnellate)	Tempo medio di permanenza nell'atmosfera
Monossido di carbonio	Uso di combustibili fossili, combustione di biomasse	700/2000	mesi
Anidride carbonica	Uso di combustibili fossili, deforestazione	5000/5500	100 anni
Metano	Discariche, produzione di combustibili	300/550	100 anni
Ossidi di azoto	Uso di combustibili fossili	20/50	giorni
Idrocarburi policiclici aromatici	Combustioni	10/20	mesi
Biossido di zolfo	Uso di combustibili fossili, fonderie	100/200	da giorni a settimane

Tab. 1 - Origine e concentrazioni dei più importanti inquinanti presenti nell'atmosfera.

La natura chimica e lo stato fisico, sotto il quale si ritrovano presenti nell'atmosfera, sono due caratteristiche importantissime degli inquinanti atmosferici, in quanto determinano sia il tipo sia l'entità degli effetti, che i contaminanti svolgono all'interno dell'organismo umano.

È questo il motivo per cui abbiamo riposto la nostra attenzione su una particolare classe di molecole inquinanti: **gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA)**.

Gli IPA sono ritenuti tra i maggiori responsabili della comparsa di danni alla salute delle popolazioni; inoltre le loro caratteristiche chimico-fisiche fanno sì che, pur essendo usualmente emessi nell'atmosfera sotto forma gassosa, tendano rapidamente a condensarsi. Tale caratteristica facilita l'adsorbimento sulla superficie del particolato, per questo il motivo nella nostra ricerca ci siamo occupati anche del particolato atmosferico.

Riguardo alla potenzialità di danno degli IPA, vari studi hanno dimostrato che l'esposizione ad elevate concentrazioni provoca un aumento dell'incidenza di patologie tumorali ai polmoni, alla pelle e ad altre zone esposte a questi composti.

Il potenziale effetto cancerogeno differisce tra le vari molecole e per alcune di queste non è stata ancora determinata l'effettiva capacità di danno. L'Agenzia per la Ricerca sul Cancro (IARC) ha classificato, fino ad ora, 48 IPA in funzione della loro capacità di fungere da induttori tumorali; di questi riportiamo la classificazione dei composti che più frequentemente si ritrovano nell'aria:

Nome	Grado di cancerogenicità (IARC) ¹
Benzo[a]pirene	2A
Benzo[a]antracene	2A
Dibenzo[ah]antracene	2A
Benzo[b]fluorantene	2B
5-metil-crisene	2B
Dibenzo[a,h]acridine	2B
Dibenzo[a,i]pirene	2B
Benzo[ghi]perilene	3
Metilfenantrene	3
Crisene	3
Antracene	3
Fluorene	3

Tab. 2 - Classificazione dei principali IPA e loro cancerogenicità

¹ 2A: Probabilmente cancerogeno per l'uomo; 2B: possibile cancerogeno sull'uomo; 3: Non classificabile come cancerogeno per l'uomo.

Gli IPA (idrocarburi policiclici aromatici)

a) struttura e nomenclatura

Gli idrocarburi ad anelli benzenici condensati rappresentano una vasta classe di molecole aromatiche, essi sono costituiti dalla fusione di due o più anelli benzenici, gli anelli vicini sono uniti fra loro tramite una coppia di atomi di carbonio condivisi. I termini più rappresentativi sono riportati nella figura 1

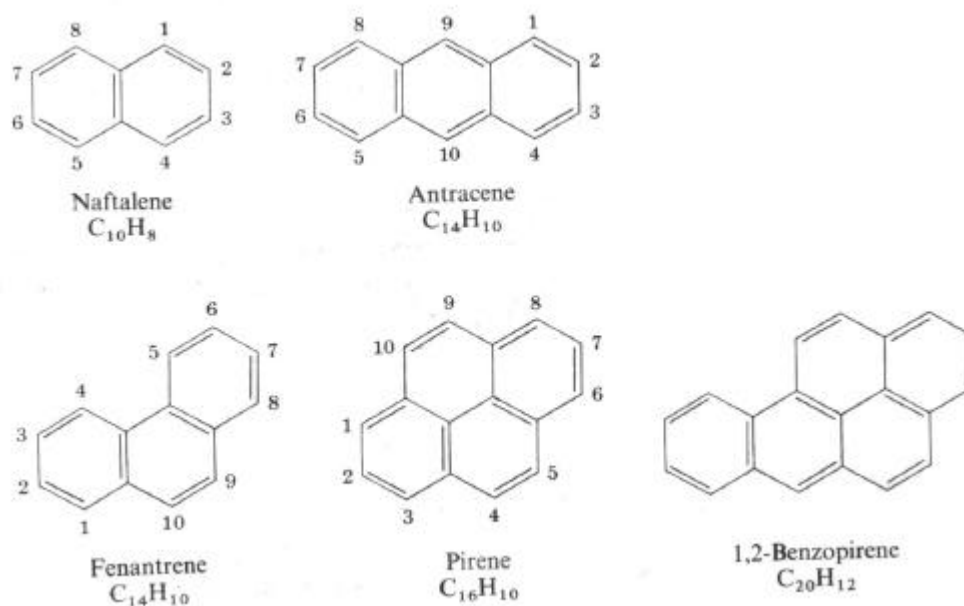


Fig. 1 - Idrocarburi aromatici ad anelli benzenici condensati.

Possiamo notare come l'antracene e il fenantrene siano due isomeri; nel primo i tre anelli benzenici sono fusi in maniera lineare, nel secondo in maniera angolare.

Teoricamente il numero di IPA è enorme; per esempio, l'unione di cinque anelli benzenici, nelle varie combinazioni, può dare origine a ventidue composti diversi. È possibile ottenere 88, 333 e 1448 composti, utilizzando rispettivamente sei, sette e otto anelli.

La nomenclatura IUPAC attribuisce un numero progressivo agli atomi di carbonio, capaci di legare un sostituito e una lettera minuscola (a - b - c - ecc.) unita al numero dell'atomo di carbonio immediatamente precedente, a quelli che costituiscono una giunzione tra due anelli:

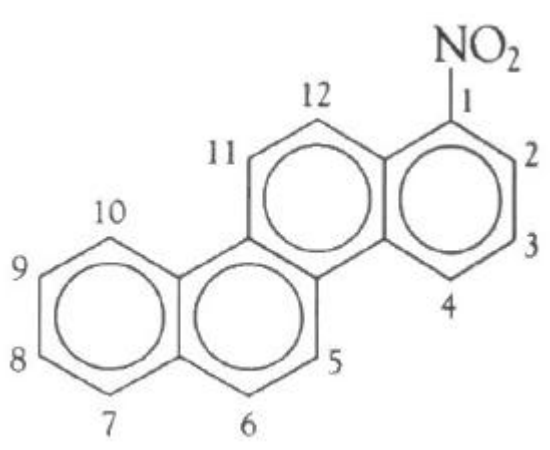


Fig. 2 - 1_Nitropyrene.

Inoltre, si conoscono molti idrocarburi polibenzenoidi che vengono denominati benzo-derivati, nei quali la posizione di fusione

è identificata da una lettera tra parentesi quadra, che indica su quale lato del sistema genitore è avvenuta la fusione:

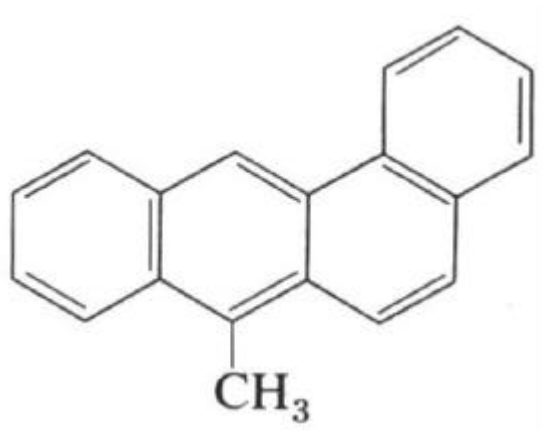


Fig. 3 - 7_Metilbenz[a]antracene.

b) proprietà chimico- fisiche e reattività

Come tutti i composti aromatici, anche gli IPA, presentano proprietà simil-benzeniche: stabilità elevata, struttura geometrica piana.

Le proprietà chimiche e fisiche dipendono dalle loro dimensioni (numero di atomi di carbonio) e dalla struttura del sistema di elettroni π . Gli IPA sono solidi a temperatura ambiente e hanno punti di ebollizione e di fusione elevati.⁽¹⁾ Tali composti sono altamente lipofili e sono generalmente insolubili in acqua.

A causa dell'alta lipofilia, gli IPA tendono ad associarsi con le sostanze particellari o con le sostanze oleose presenti nei sistemi acquosi. La solubilità in acqua decresce all'aumentare del peso molecolare, per cui gli IPA con più di quattro anelli si trovano sempre legati alle sostanze particellari, mentre gli IPA a basso peso molecolare (due o tre anelli) possono anche trovarsi liberi nei sistemi acquosi.

La tensione di vapore di questo composti è bassa ed è inversamente proporzionale al numero di anelli contenuti. Per questo motivo spesso gli IPA nell'atmosfera si associano con il particolato

aereo. Inoltre si può osservare come al diminuire della temperatura, gli IPA aventi peso molecolare più elevato (≥ 4 anelli), caratterizzati da una bassa tensione di vapore, tendano rapidamente a condensare e a venire adsorbiti alla superficie delle particelle di fuliggine e di cenere, mentre quelli a minore peso molecolare (3 anelli), aventi un'alta tensione di vapore, rimangono parzialmente nella fase di vapore per poi condensare. Quindi in un campione di aria gli IPA ad elevato peso molecolare si trovano esclusivamente legati al particolato, mentre quelli a basso peso molecolare possono anche trovarsi liberi nell'atmosfera.

Sono stati misurati i rapporti tra le concentrazioni degli IPA, presenti sotto forma di particelle condensate, e quelle degli stessi composti in fase gassosa, in questo modo è stato possibile evidenziare la distribuzione dei composti analizzati. ⁽²⁾

Gli idrocarburi policiclici aromatici subiscono facilmente reazioni di sostituzione piuttosto che di addizione sull'anello. Questo avviene perché le reazioni di sostituzione non distruggono la nuvola di elettroni π delocalizzati, nuvola che contribuisce alla stabilità della molecola.

La reattività chimica degli IPA è influenzata da molti fattori ambientali fra i quali la temperatura, la luce, i livelli di ossigeno e di ozono, la presenza di co-inquinanti e di materiale capace di adsorbirli.

È stato osservato che la reattività degli IPA puri è maggiore rispetto a quella riscontrata negli idrocarburi adsorbiti su fuliggine, ciò suggerisce che l'adsorbimento su materiale particolato funge da protezione nei riguardi della foto-ossidazione. L'ossidazione fotochimica è uno fra i più importanti processi di decomposizione degli IPA.

In genere, gli idrocarburi policiclici aromatici mostrano due bande di assorbimento nella regione dell'ultravioletto, la prima cade a circa 200 nm, ed è la più intensa, la seconda si trova a lunghezze d'onda più alte, intorno a 260 nm, è risulta sempre più debole. Se nell'anello vengono introdotti dei gruppi in grado di estendere la delocalizzazione del sistema di elettroni π , entrambe le bande si spostano verso lunghezze d'onda più alte. Un analogo spostamento si osserva nei composti policiclici in cui gli anelli benzenici sono fusi linearmente tra loro.

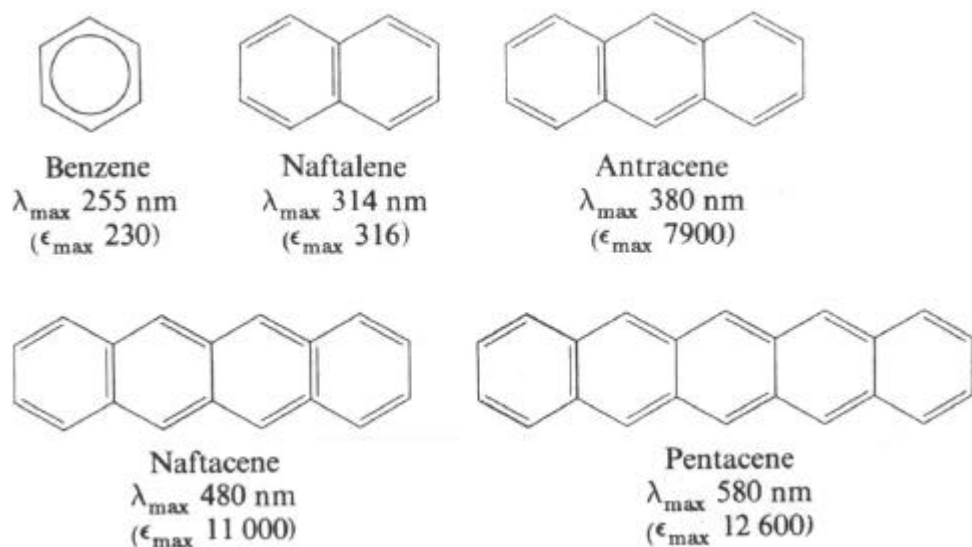


Fig. 4 - Composti policiclici aromatici con anelli benzenici fusi linearmente

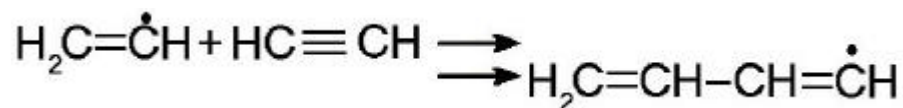
Gli IPA possono subire anche ossidazioni chimiche reagendo con i radicali liberi e con l'ozono. Queste reazioni non sono influenzate dalla luce. La reazione con l'ozono dipende solo dalla struttura degli IPA. Altri studi hanno dimostrato come alcuni IPA si ossidano rapidamente al buio solo se sono adsorbiti su particelle contenenti radicali liberi.⁽³⁾

Gli IPA possono reagire con NO_2 , SO_2 e SO_3 se sono esposti alla luce e in presenza di acido solforico e nitrico.

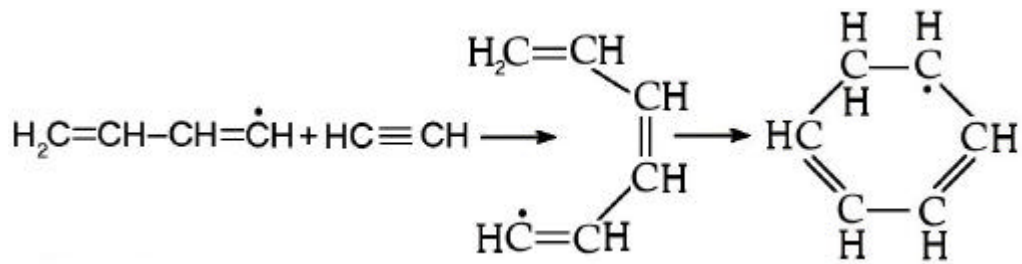
c) meccanismo di formazione degli IPA

Gli IPA si formano in seguito a processi di combustione incompleta di materiali organici contenenti carbonio. Il meccanismo è alquanto complesso: si ha una ripolimerizzazione, in carenza di ossigeno, dei frammenti di idrocarburo che si formano durante il processo di cracking, termine con cui è indicato il processo di demolizione delle frazioni più altobollenti, ricavate dalla distillazione del petrolio, in frazioni più volatili. Durante questo processo le molecole si spezzano e si riarrangiano in molecole più piccole. In generale, dopo i processi di cracking e di combustione, si nota il prevalere dei frammenti contenenti due soli atomi di carbonio. Questi radicali liberi a due atomi di carbonio reagiscono con una molecola di acetilene, C_2H_2 .

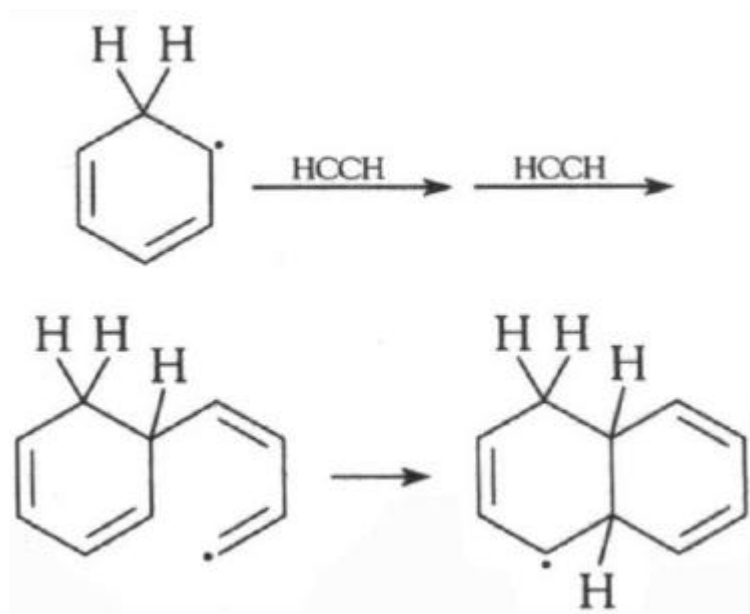
Il risultato di tale reazione è un altro radicale a quattro atomi di carbonio:



Il radicale che si forma in questa reazione può in seguito addizionare un'altra molecola di acetilene e formare un anello a sei atomi di carbonio:



A questo punto l'atomo di idrogeno, legato al carbonio del CH₂, può staccarsi dando origine a una molecola di benzene oppure può aggiungere altre molecole di acetilene dando luogo a catene laterali che formano ulteriori anelli benzenici condensati:



Le temperature elevate (650-900 °C) e la carenza di ossigeno favoriscono la formazione degli IPA; infatti, generalmente, col diminuire del rapporto ossigeno-combustibile si ha un incremento della velocità della loro formazione ⁽⁴⁾.

d) origine degli IPA

Gli IPA fra i comuni inquinanti ambientali sono una delle classi più pericolose; le principali fonti sono rappresentate dal traffico autoveicolare (emissioni dagli scarichi dei motori a diesel e a benzina), dai processi industriali, dal catrame, dal fumo esalato durante la combustione incompleta del carbone o del legno, e in misura minore dal fumo delle sigarette e dalla superficie di alimenti affumicati; a queste sorgenti artificiali bisogna, poi, aggiungere le fonti naturali rappresentate dalle eruzioni vulcaniche e dagli incendi delle foreste.

Le polveri dell'ambiente urbano sono composte da vari tipi di fuliggine, che vengono emessi essenzialmente dai veicoli a motore. Questa fuliggine contiene quantità variabili di composti genotossici attivi altamente adsorbiti fra i quali, oltre agli idrocarburi policiclici aromatici, si trovano anche i loro nitroderivati (fra i quali il nitropirene e il dinitropirene) e i nitroareni, particolarmente abbondanti nel particolato ultrafine ($<1.1 \mu\text{m}$) dei motori diesel; spesso questi composti sono risultati cancerogeni più attivi dei corrispondenti idrocarburi non sostituiti. Per questo motivo *le emissioni diesel sono state considerate come probabili agenti*

cancerogeni per l'uomo dall'Agencia Internazionale per la Ricerca sul Cancro. ⁽⁵⁾

Questi composti possono essere inalati in quantità notevoli dall'uomo in certe attività lavorative: asfaltatura di strade, impermeabilizzazioni edilizie mediante catramatura a caldo, conduzione di forni a carbone; inoltre è stato evidenziato un possibile rischio per coloro che lavorano in zone ad elevato traffico autoveicolare, come i vigili urbani e gli addetti ai servizi di pulizia delle strade del centro.

L'esposizione professionale a sostanze contenenti questi idrocarburi causa un aumento dell'incidenza di varie patologie fra cui il carcinoma polmonare e gli epitelomi cutanei. Sono numerose le sperimentazioni che hanno dimostrato come il contatto cutaneo ripetuto produce epitelomi in tutte le specie animali. Neoplasie attribuibili a questi idrocarburi sono state osservate, anche di recente, soprattutto nei lavoratori del catrame esposti per via inalatoria o per contatto cutaneo. In passato sono state descritte casistiche di neoplasie polmonari nei soggetti addetti alla produzione del gas dal carbone fossile e di tumori cutanei nei soggetti esposti a oli minerali.

Poiché gli IPA sono potenti cancerogeni nella sede di contatto, per molti anni sono stati classificati tra i cancerogeni ad azione diretta; ricerche più recenti sembrano indicare che anche per queste molecole il vero composto attivo sia un derivato metabolico in forma di epossido.

Purtroppo, oggi gli IPA rischiano di contaminare in modo irreparabile tutte le matrici ambientali, infatti, in seguito alla fuoriuscita del petrolio dalle navi-cisterna, dalle raffinerie e dai punti di trivellazione, si sono rinvenute tracce di questi inquinanti anche nelle acque (mari, fiumi, falde acquifere) e nel suolo, oltre che naturalmente nell'aria. Inoltre, sempre più spesso si osservano fenomeni di bio-accumulo, poiché gli IPA a più alto peso molecolare tendono ad accumularsi nei tessuti adiposi di alcuni organismi marini e questo spiega l'aumento dell'insorgenza di lesioni e tumori epatici in alcuni pesci.

Gli IPA sono contenuti anche nel fumo da tabacco, caratterizzato da una costituzione chimica complessa. Numerose ricerche sono state eseguite per accertare la pericolosità di tali sostanze nei confronti delle persone che fumano e di quelle che vi si trovano esposte (inquinamento indoor).⁽⁶⁻⁷⁾