

Torino: Einaudi, 1978, p. 30. Traduzione di Mario Trincherò; corsivi nel testo originale.

[8] *Ib.*, § 161, p. 29.

[9] L. Wittgenstein, *On Certainty*, Oxford: Blackwell, 1998, p. 23.

[10] *Rif.* [7], § 603, p. 98.

[11] I. Scheffler, *Conditions of Knowledge. An Introduction to Epistemology and Education*, Glenview: Scott, 1965, p. 61. Come indicato, il corsivo è nel testo.

[12] *Ib.*, p. 63.

[13] Jamie McKenzie, "Comparing & Evaluating Web Information Sources", URL: <http://www.fno.org/jun97/eval.html>, ultimo accesso 16 ottobre 2000. In questa pagina si trova la scheda di valutazione e una serie di indirizzi, interessanti e commentati, sullo stesso tema.

[14] E. Grassian, "Thinking Critically about World Wide Web Resources", <http://www.library.ucla.edu/libraries/college/instruct/web/critical.htm>, ultimo accesso 16 ottobre 2000.

[15] E. Grassian, "Thinking Critically about Discipline-Based World Wide Web Resources",

<http://www.library.ucla.edu/libraries/college/instruct/web/discp.htm>, ultimo accesso 16 ottobre 2000.

[16] "Why we need to evaluate what we find on the Internet", <http://thorplus.lib.purdue.edu/~techman/eval.html>, ultimo accesso 16 ottobre 2000.

[17] Hope N. Tillman, "Evaluating Quality on the Net", <http://www.hopetillman.com/findqual.html>, ultimo accesso 16 ottobre 2000.

[18] *Rif.* [11], p. 2.

[19] Guido Martinotti, "Il sapere e la storia", *Iter. Scuola, cultura, società*, gennaio-aprile 1998, pp. 21-26. Cit. a p. 26.

[20] F. Turco, "Marie Curie, nata Marya Sklodowska. Un profilo biografico e la nota del 12 aprile 1898 - I parte", *CnS-La Chimica nella Scuola*, **XXI**, 3, settembre-ottobre 2000, p. 113.

[21] Éve Curie, *Vita della signora Curie*, ed. Biblioteca moderna Mondadori, 1948. Prima edizione del 1937.

[22] L. Cerruti, *La mole. Uno studio sulla epistemologia regionale dei chimici*, monografia n. 17, Torino: Istituto di Metrologia "Gustavo Colonnetti", 1984, p. 43.

[23] V. nota [1].

[24] S. Quinn, *Marie Curie, a life*, Perseus book, 1996.

DIVULGAZIONE E AGGIORNAMENTO

Inquinamento da nanopolveri

Abstract

Aerosol produced by combustion processes, mainly the submicronic fraction of particulate matter, represents a hazard for health. Road traffic is the main source of this material in urban areas. Adsorption, accumulation, coagulation and photo oxidation phenomena in the atmosphere create secondary particles that become a vehicle for oxygenate organic compounds, a part of which is known for its carcinogenic effects. The solubility in water of many of these compounds favours, as a consequence of inhalation of the particulate, their access into the circulatory system together with an immediate inflammatory effect on pulmonary parenchyma.

In ogni centimetro cubo d'aria in ambiente esterno è sospeso un aerosol contenente da migliaia fino a milioni di particelle solide (polvere, fuliggine)

MICHELE SANTORO (*)

e liquide (nebbia, caligine), con dimensioni lineari variabili tra meno di 0,01 μm e alcuni centesimi di millimetro. Le particelle sono in grado di assorbire all'interno della loro massa altre sostanze presenti in atmosfera o di adsorbirle sulla loro superficie e possono inoltre coagulare aumentando le loro dimensioni iniziali. Secondo le attuali norme le particelle con diametro aerodinamico [i] inferiore a 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$) costituiscono il particolato fine, mentre quelle con dimensioni superiori a questo limite formano il particolato grossolano; rientrano in questa categoria una parte delle parti-

celle con diametro inferiore a 10 μm (PM_{10}) e precisamente la frazione compresa fra 2,5 e 10 μm e le polveri sospese totali (PST). Il decreto legislativo 4/8/1999 n. 351 sulla qualità dell'aria, fissa per il PM_{10} l'obiettivo di $40\mu\text{g}/\text{m}^3$ come limite medio annuo, mentre resta sempre valido il limite medio annuo di $60\mu\text{g}/\text{m}^3$, con una media giornaliera di $150\mu\text{g}/\text{m}^3$, per le polveri sospese totali, ma non esiste attualmente uno standard ambientale per il $\text{PM}_{2,5}$.

Le particelle della frazione fine possono rimanere in aria per giorni o settimane e possono spostarsi in atmosfera per centinaia o migliaia di chilometri prima di depositarsi al suolo con la pioggia o per sedimentazione. Viceversa il particolato grossolano scende al suolo rapidamente (dopo

[i] Detto anche diametro di Stokes. La legge di Stokes (la velocità di sedimentazione di una particella dipende dalle sue dimensioni e dalla sua densità) permette di determinare il diametro equivalente di una particella irregolare. Usualmente la densità della particella non è nota, per cui le viene assegnata una densità arbitraria di 1 (gr/cm^3). Poiché gli aerosol sono formati normalmente da particelle di valori di densità, forme e dimensioni distribuite su un certo intervallo, il diametro aerodinamico viene fatto corrispondere al diametro della massa mediana, cioè di un'ipotetica particella sferica di densità uno e di diametro corrispondente alla mediana della distribuzione [1].

minuti o ore) e viene trasportato lungo percorsi molto più brevi (al massimo decine di chilometri), tranne nelle tempeste di polvere in cui le particelle possono raggiungere distanze di migliaia di chilometri dall'origine. Mentre il particolato fine è in gran parte costituito da prodotti di combustione, o contiene composti formati in atmosfera attraverso reazioni fotochimiche [iii], le particelle solide di maggiori dimensioni non hanno origine da processi chimici e sono formate da materiale inorganico di origine minerale (polveri di eruzioni vulcaniche, polvere sollevata nella coltivazioni di campi, di cave e miniere, dal passaggio di veicoli, in genere dall'abrasione di superfici prodotta dal vento o da altri agenti atmosferici) o sono costituite da spore fungine, polline, frammenti di piante ed insetti o da aerosol naturali come lo spray marino [iii]. Per questioni energetiche la disgregazione meccanica di particelle più grandi porta, generalmente, alla formazione di polveri con diametro non inferiore a $1\mu\text{m}$ [2], quindi particelle più piccole derivano normalmente da processi di nucleazione (neoformazione). Da queste considerazioni, ma soprattutto dai dati riguardanti l'analisi statistica dimensionale delle particelle, è stata recentemente introdotta una nuova classificazione dell'aerosol liquido o solido disperso nell'aria che individua tre distribuzioni distinte [iv]: particelle grossolane (con diametro superiore a $1\mu\text{m}$), particelle fini (comprese fra $0,1$ e $1\mu\text{m}$) e particelle ultrafini o nanoparticelle (con diametro inferiore a $0,1\mu\text{m}$). Le particelle ultrafini (particelle primarie o nuclei) sono, in gran parte, direttamente prodotte dalle combustioni, mentre le particelle fini derivano dai nuclei in seguito a fenomeni di condensazione e di coagulazione [v] (particelle secondarie generalmente supersature di acido solforico e di solfati derivanti dall'ossidazione fotochimica atmosferica del diossido di zolfo [vi]). Particelle fini ed ultrafini costituiscono

insieme il PM_{10} , mentre le nanoparticelle vanno a formare il $\text{PM}_{0,1}$. Le concentrazioni medie di polveri fini nell'aria urbana variano nell'intervallo $20 - 30\mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre quelle delle ultrafini presentano valori compresi fra 1 e $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ [vii]. Le nanoparticelle - che sono generate dalle emissioni dei veicoli a motore e da tutte le fonti in cui avvengono processi di combustione -, hanno una vita breve di minuti od ore e non si spostano oltre dieci chilometri prima di diventare particelle fini (o di accumulazione), mentre quelle di accumulazione (in cui si sono attuati fenomeni di condensazione e di coagulazione) permangono in atmosfera per giorni e settimane percorrendo centinaia o migliaia di chilometri, condizioni che favoriscono l'ossidazione fotochimica delle sostanze costituenti. Nell'ambiente urbano l'aerosol proveniente dalle emissioni degli autoveicoli, rientra in gran parte alla distribuzione delle particelle ultrafini [6] e figura così come un inquinante molto pericoloso per la sua capacità di penetrare in profondità nei polmoni. Dall'analisi della capacità di penetrazione nelle nostre vie respiratorie di particelle di dimensioni diverse è stato dimostrato che quelle comprese fra 5 e $30\mu\text{m}$ di diametro aerodinamico vengono bloccate nel tratto nasofaringeo, quelle comprese fra 1 e $5\mu\text{m}$ raggiungono i bronchioli e quelle inferiori ad $1\mu\text{m}$ raggiungono in profondità gli alveoli. Mentre le particelle fini sono ritenute negli alveoli con una percentuale del $30-40\%$, le nanoparticelle possono superare l' 80% di ritenzione [7]. L'esistenza di una stretta correlazione fra inquinamento da polveri e incidenza di malattie (riduzione della funzionalità polmonare, asma, bronchiti croniche etc.), ospedalizzazioni e tassi di mortalità nelle aree urbane è confermata da numerosi studi epidemiologici [8]. Negli ultimi anni negli Stati Uniti, in Europa ed in parte anche in Italia sono stati svolti o si stanno svolgendo studi epidemiologici sul-

l'esposizione all'aerosol fine ed ultrafine, a breve e a lungo termine. Dai dati emerge in generale che il fattore di rischio - rischio relativo fra campioni esposti e non esposti - è apprezzabilmente superiore a uno per le popolazioni esposte al particolato fine e soprattutto al nanoparticolato [5]. Nella valutazione degli effetti sanitari l'applicazione di elaborati metodi statistici permette di eliminare gli effetti confondenti (abitudine al fumo, preesistenza di affezioni polmonari non imputabili alle polveri, ruolo di altri inquinanti etc.).

Il ruolo del traffico nella genesi delle particelle fini e ultrafini.

Tutti i processi di combustione ad alta temperatura sono un'importante fonte di accumulazione atmosferica di aerosol fine ed ultrafine (l' 80% delle particelle primarie presenti nelle emissioni hanno un diametro compreso fra $0,05$ e $0,5\mu\text{m}$), appartengono a questa categoria processi naturali ed antropogenici come la combustione di biomasse, di carbone, di olio combustibile di grandi impianti termoelettrici, gli inceneritori, i cementifici, gli impianti di riscaldamento, i veicoli a motore. L'aerosol atmosferico presenta delle variazioni stagionali, i valori più alti delle concentrazioni sono osservati nel periodo invernale, ma il $\text{PM}_{2,5}$ non mostra differenze superiori al 50% . Di conseguenza la fonte predominante e continua di polveri sospese nelle aree urbane è il traffico veicolare, che contribuisce al livello complessivo dell'inquinamento atmosferico con il $50 - 60\%$ del particolato fine ed ultrafine, e con una quota proveniente dai veicoli a benzina che può arrivare al 40% [9]. Nell'aria urbana aleggiano quindi polveri fini ed ultrafini: il 40% del particolato prodotto dai veicoli a benzina e diesel ha dimensioni inferiori a $0,05\mu\text{m}$. Attualmente la valutazione del livello d'inquinamento viene effettuata misurando le concentrazioni nelle emissioni e in atmosfera, ma nel caso del

[iii] la composizione percentuale del $\text{PM}_{2,5}$ assume valori compresi nei seguenti intervalli: minerali vari $4 - 15\%$; SO_4^{2-} $11 - 34\%$; NH_4^+ $7 - 13\%$, NO_3^- $1 - 16\%$; carbonio organico $20 - 50\%$; carbonio elementare $4 - 15\%$.

[iii] la frazione grossolana compresa fra $2,5$ e 10mm è composta mediamente da: minerali $50 - 70\%$; SO_4^{2-} $3 - 5\%$; NH_4^+ $1 - 2\%$; non determinato $30 - 45\%$, quantità minime di carbonio organico, di carbonio elementare e di nitrati.

[iv] Distribuzione lognormale trimodale

[v] l'effetto dell'elevata tensione interfacciale delle particelle atmosferiche prevale sulla tendenza delle sostanze volatili adsorbite a ritornare in fase vapore [1].

[vi] molecole e radicali ossigenati, formati sotto il bombardamento delle radiazioni elettromagnetiche solari ($200-400\text{nm}$), ossidano SO_2 a SO_3 o a H_2SO_4 . La specie più attiva è il radicale ossidrilico [3] [4].

[vii] la loro composizione è grossomodo la seguente: carbonio organico $30 - 50\%$, $5 - 10\%$ di carbonio elementare, metalli $5 - 30\%$, nitrati e solfati (in gran parte come sali di ammonio) $2 - 4\%$; il $20 - 40\%$ è formato da materiale non ancora identificato [5].

particolato fine e del nanoparticolato sarebbe più significativo contare il numero di particelle per unità di volume, perché da questo dipende lo sviluppo superficiale complessivo delle polveri e la capacità adsorbente. In tabella 1 sono stati sintetizzati i dati comparativi di campioni di aerosol in termini di numero di particelle, di tassi chilometrici di emissioni, di percentuale di carbonio elementare e di carbonio organico, confrontando le emissioni di autoveicoli a benzina dotati di convertitore catalitico con quelle di automezzi non catalizzati e di veicoli dotati di motori diesel. Dai dati riportati si osserva che anche i motori diesel più recenti producono più particolato dei motori a benzina catalizzati, e che i motori diesel sono la fonte predominante del particolato submicronico [6] ed inoltre che nella composizione dell'aerosol diesel il carbonio elementare è prevalente sul carbonio organico (costituito in gran parte da idrocarburi policiclici aromatici e di loro derivati).

Nelle emissioni dei veicoli a benzina dotati di convertitori catalitici la quantità media di polveri è quasi i due terzi di quanto prodotto dai veicoli non catalizzati e ma il particolato ultrafine nelle emissioni risulta maggiore rispetto ai veicoli non catalizzati [10]. In ambedue i tipi di autoveicoli il carbonio elementare deriva molto probabilmente dalla grafitizzazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) [11].

L'uso di catalizzatori nei motori diesel sembra in grado di abbassare la quantità di particolato e in particolare di nanoparticelle, con opportuni filtri è possibile ridurre il numero di un fattore 100: da 10^6 a 10^4 per cm^3 . Nei nuovi motori diesel però la produzione di polveri ultrafini può aumentare di oltre 30 volte [12]. Negli aerosol dei veicoli diesel si osserva la presenza di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) a basso peso molecolare (come fenantrene, crisene, fluorantene, pirene, benzo[a]antracene), mentre i veicoli a benzina presentano IPA a più alto peso molecolare (come benzo[a]pirene, benzo[k]fluorantene, indeno[1,2,3-cd]pirene, benzo[a]antracene, dibenzo[a,h]antracene).

Gli idrocarburi policiclici aromatici a basso peso molecolare sono originati in gran parte dal carburante

54

incombusto e dall'olio lubrificante. L'80% è presente sulla fase ultrafine. Non esistono purtroppo studi e dati

Tabella 1. [cfr. riferimenti bibliografici]

	Veicoli a benzina non catalizzati	Veicoli a benzina catalizzati	Veicoli diesel
Numero di particelle ultrafini / cm^3 [11]	fino a 10^6	fino a 10^5	
Numero di particelle fini / cm^3 [11]		fino a 10^3	
Tassi di emissione numero di particelle ultrafini /km [11]	fino a 10^{12}	fino a 10^{11}	1,5 – 1,8 volte i veicoli catalizzati
Rapporto polveri fini/ultrafini	~ 5 [11]	< 1 [10] ~ 2 [11]	< 1 [8] ~ 2 [6]
Rapporto polveri veicoli x/ veicoli non catalizzati [5]	1	~ 0,7	
Rapporto carbonio organico/carbonio elementare nelle polveri	> 3 [10] fino a 20 [11]	> 3 [10] fino a 20 [11]	< 0,7 [10] < 0,4 [8]
Tassi di emissione di carbonio organico in mg/km	5 – 60 [2]	5 – 60 [2]	90 – 230 [2]
Tassi di emissione di carbonio elementare mg/km	2 – 70 [2]	2 – 70 [2]	160 – 900 [2]

sul particolato fine ed ultrafine prodotto da motoveicoli.

In uno studio recente [13] sono state confrontate le composizioni del particolato fine in diverse località urbane nel mondo per individuare le composizioni quantitative tenendo conto dell'uniformità della composizione dell'aerosol, della similarità nell'origine in località diverse (tale informazione risulta fondamentale per gli studi epidemiologici), con il fine di armonizzare gli standard in diversi paesi. I risultati dello studio dimostrano interessanti correlazioni fra località che dimostrano caratteristiche simili dal punto di vista economico-sociale-produttivo.

La genesi del particolato primario e le trasformazioni in atmosfera

Il particolato primario (vale a dire i nuclei che si formano nella combustione) che viene emesso in atmosfera, passa attraverso trasformazioni chimiche e fisiche che ne determinano poi l'azione specifica come inquinante. Sono ipotizzabili due meccanismi nella formazione dell'aerosol: processi di combustione che portano alla formazione di particelle carboniose, in gran parte ultrafini (particolato primario), separabili in due categorie: carbonio elementare o nerofumo, e carbonio organico poco volatile e processi non termici, che avvengono in

atmosfera in presenza di radiazioni solari e di radicali molto attivi (ossidrilie, ozono, idroperossili, ossidi di azoto etc.), che coinvolgono gli idrocarburi policiclici aromatici primari della fase organica e che portano alla formazione di particolato secondario, che è caratterizzato da un rapporto carbonio organico/carbonio elementare normalmente molto più grande di uno.

Il carbonio elementare primario si trova in maggiore quantità nella frazione ultrafine, il che suggerisce che la sua formazione sia il risultato di un processo di grafitizzazione del materiale iniziale, che deriva soprattutto dalla condensazione fisico/chimica degli idrocarburi policiclici aromatici nella fiamma in condizioni di scarsa ossidazione e ridotta turbolenza.

Il carbonio organico particolato che si forma nella combustione è costituito in gran parte da materiale catramoso ad alto peso molecolare, quindi da strutture di tipo non esclusivamente aromatico. L'identificazione di gran parte del materiale mostra la presenza di composti ad elevato peso molecolare in cui coesistono caratteri funzionali aromatici ed alifatici. La formazione di carbonio organico procede attraverso diverse fasi. Durante l'ossidazione termica si formano piccoli radicali che crescono con formazione di anelli aromatici

Marzo - Aprile 2001

sempre più grandi. La crescita superficiale avviene inoltre per addizione dei gas ad alta temperatura presenti nella fiamma [14]. La formazione di particolato primario avviene quindi per coagulazione di grandi strutture aromatiche passando dalla scala molecolare di pochi angstrom a particelle delle dimensioni dell'ordine dei 10 nm. Quindi gran parte del materiale carbonioso rientra nell'ambito delle nanoparticelle.

Se si analizzano le emissioni dei motori diesel si osserva come il carbonio elementare prevalga sul carbonio organico. Una spiegazione del fenomeno va individuata nel fatto che l'ossidazione del carburante avviene in condizioni in cui risultano limitati gli effetti diffusivi. Il carburante viene iniettato nell'aria, già compressa a 30-40 atmosfere, ad una pressione che può arrivare a 2000 atmosfere – la turbolenza è molto minore che nei motori a benzina in cui è la miscela di aria e carburante che viene compressa invece a 14-18 atmosfere prima dell'accensione. Inoltre il gasolio è una miscela di idrocarburi a maggiore viscosità e maggiore tensione superficiale della benzina, per cui, mentre gli iniettori di aria e benzina portano nel cilindro del motore una miscela omogenea praticamente gassosa, il gasolio viene iniettato sotto forma di aerosol liquido. Un'efficiente micronizzazione delle particelle di gasolio favorisce la combustione, ma i tempi brevissimi del processo non permettono l'ossidazione completa di tutte le particelle di carburante, con la conseguente formazione di nanoparticolato costituito in gran parte da carbonio elementare.

Dopo la dispersione in atmosfera dell'aerosol primario si osservano complessi fenomeni evolutivi. Una porzione sostanziale della massa organica atmosferica è presente in fase gassosa e i composti ossigenati prodotti per via fotochimica costituiscono una frazione significativa (dal 30-50%) della massa dei composti organici volatili (VOC). È quindi presumibile che gli aerosol organici (particelle secondarie) siano il risultato di reazioni in atmosfera, che trasformano per condensazione i composti organici volatili in particolato organico, e di reazioni chimiche superficiali che avvengono sul particolato di solfati e nitra-

ti derivanti da SO_2 e NO_x che vengono immessi normalmente in atmosfera nei processi di combustione. Solfati e nitrati sono comunque meno della metà della massa del particolato atmosferico, il rimanente risulta formato da carbonio elementare e da carbonio organico oltre ad elementi in tracce (come i metalli pesanti). Il carbonio organico volatile ossigenato viene studiato, come fonte di aerosol secondario per i suoi effetti sanitari ed ecosistemici. Ma non è facile isolarne i componenti a causa della loro grande reattività. In laboratorio il trattamento degli IPA con ozono e radiazione ultravioletta porta alla formazione di chinoni (B[a]P-1,6-dione; B[a]P-3,6-dione; B[a]P-6,12-dione) che risultano fortemente genotossici. La presenza di questa classe di composti è stata determinata sul particolato atmosferico a pochi metri di altezza dal suolo [9]. Attualmente la fase particolata organica atmosferica formata per il 20-60% da pulviscolo fine e ultrafine, non è stata ben caratterizzata, solo il 10-20% è stata in parte identificata a livello molecolare [viii]. Un'alta percentuale della frazione solubile dell'aerosol organico è formata da specie macromolecolari analoghe agli acidi umici naturali. Per la conoscenza e la quantificazione, sia dal punto di vista scientifico che tecnologico dei fenomeni e dei processi di combustione (formazione/ossidazione ed emissione del particolato insieme ai gas esausti dei veicoli a motore e di sorgenti stazionarie), è determinante l'individuazione dei meccanismi che regolano la distribuzione dimensionale del particolato, la natura chimica delle particelle emesse in atmosfera e la conoscenza della cinetica delle loro trasformazioni. Le proprietà specifiche del nanoparticolato implicano l'analisi e l'interpretazione di fenomeni come la formazione, la crescita superficiale e la coagulazione delle nanoparticelle di carbonio. Sono questi, quindi, i nuovi temi di ricerca sull'inquinamento atmosferico e le indicazioni che si potranno trarre serviranno a fornire ulteriori elementi per la modellizzazione e la sperimentazione. La modellizzazione ha però bisogno di elementi quali la conoscenza della composizione atmosferica della frazione fine - conoscenza ancora mol-

to limitata per la frazione organica e le associazioni statistiche tra i parametri degli aerosol che vengono misurati, gli indicatori biologici presi in considerazione e gli effetti in modelli animali ed umani in modo da poter identificare i costituenti organici che risultano biologicamente attivi. I dati allarmanti sulla concentrazione di polveri nelle aree urbane, e gli elementi che si potrebbero ottenere dalla ricerca, dovrebbero servire ad indirizzare la tecnologia verso la progettazione di apparecchiature per la combustione in cui sia ridotta al minimo la produzione del nanoparticolato organico ed inorganico.

Le conseguenze sanitarie del particolato fine ed ultrafine

L'obiettivo principale della ricerca in campo medico sul particolato atmosferico consiste nel valutare la plausibilità dei risultati epidemiologici e di sviluppare l'indagine sui meccanismi con cui avvengono i danni alla salute indotti dalle polveri, al fine di identificare le classi dimensionali ed i costituenti del pulviscolo attivi biologicamente [15]. Per raggiungere la conoscenza dei meccanismi di azione delle polveri, vengono generati in laboratorio aerosol di date composizione e dimensioni per testare su animali le ipotesi riguardanti gli agenti causali degli effetti che gli studi epidemiologici osservano sugli organismi. Altri metodi d'indagine consistono nella concentrazione fino a 100 volte di aerosol atmosferici, che vengono fatti inalare ad animali per individuare le correlazioni tra proprietà misurate del particolato ed effetti osservati sui modelli animali. Vengono inoltre raccolti campioni sul campo in campagne intensive per misurare le classi dimensionali del materiale particolato. I dati raccolti sono utilizzati nelle analisi epidemiologiche, particolarmente in quelle di ultima generazione che si interessano del ruolo delle particelle più fini.

Un altro problema che la ricerca è costretta ad affrontare è che esistono effetti confondenti di alcuni inquinanti sul legame tossicologia-epidemiologia, ma anche se una relazione diretta causa-effetto fra particolato e conseguenze sanitarie cardiopolmonari non è stata ancora chiaramente identificata, i dati epidemiologici sono ormai

[viii] n-alcane, acidi alchilici, aldeidi, esteri, aldeidi diterpenoidi, acidi aromatici policarbossilici, idrocarburi policiclici, chetoni policiclici aromatici, chinoni policiclici aromatici, acidi alifatici dicarbossilici, acidi dicarbossilici aromatici, gliosali, perossidi organici, polialcoli, idrossilammine, aminoacidi, nitrofenoli, diossine e difenilfurani variamente clorurati [15].

sufficienti a confermare l'esistenza di un legame. I meccanismi ipotizzati per spiegare i danni che il particolato ultrafine può causare alla salute sono vari e sono strettamente collegati con le caratteristiche chimiche e fisiche delle particelle e dei loro costituenti. A causa della capacità di penetrazione negli alveoli polmonari e quindi della loro elevata concentrazione sul parenchima polmonare e dell'enorme rapporto superficie/massa, è possibile che tali particelle inibiscano l'azione dei macrofagi alveolari, che hanno il ruolo di ripulire il tessuto polmonare dalle sostanze estranee inalate, è inoltre possibile che i macrofagi, per la presenza di un sovraccarico di particolato ultrafine, nel tentativo di distruggere il materiale, aumentino la produzione di mediatori citotossici (specie reattive ossigenate, enzimi e tossine), portando ad un aumento della suscettibilità alle infezioni, con infiammazioni e danni polmonari. Anche i lipopolissaccaridi (antigeni batterici immunoreattivi esocellulari), sembrano poter causare processi infiammatori [15]. Ulteriore danno ai tessuti deriva dal fatto che il particolato ultrafine è in grado di adsorbire acidi forti, come l'acido solforico (derivante da ossidi di zolfo presenti in atmosfera), danneggiando i tessuti degli alveoli. La presenza di metalli (ferro, manganese, vanadio o nichel derivati dalla combustione o platino, palladio e rodio presenti nei convertitori catalitici dei veicoli a motore), sulla superficie delle particelle, aumenta l'irritazione dei tessuti e ne permette il trasferimento alle cellule, il loro effetto catalitico favorisce la formazione in loco di sostanze ossidanti dannose per i tessuti.

In seguito alla deposizione del particolato nei polmoni, la risposta dell'organismo dipenderà dalla composizione del pulviscolo atmosferico e da come i composti vengono veicolati nei fluidi polmonari. Una larga porzione di pulviscolo organico ultrafine è solubile in acqua, questo fatto ha importanti implicazioni nel determinare l'entità dell'esposizione ed i meccanismi tossicologici dato che l'acqua costituisce il 90% dei fluidi che circolano nei polmoni. Mentre i materiali insolubili sono internalizzati dalle cellule fagocitiche, la frazione solubile può alterare la composizione del fluido polmonare ed essere assorbita dai tessuti o entrare direttamente nel sistema linfatico e circolatorio. In

particolare il carbonio organico, caratterizzato da un complesso schema di funzionalità chimiche, dimostra di avere una specifica attività nei fluidi organici presenti all'interno degli alveoli [14].

La solubilità nei liquidi polmonari, la reattività, la capacità di formare radicali liberi, la concentrazione di endotossine, l'igroscopicità del particolato sono proprietà del pulviscolo organico che sono considerate importanti per la comprensione delle conseguenze sulla salute umana. È interessante analizzare la situazione sia dal punto di vista degli epidemiologi che da quello dei tossicologi, relativamente alla formazione dei composti presenti sulle particelle ultrafini e le vie di azione sull'organismo. Mentre i tossicologi sono naturalmente impegnati nella comprensione delle interazioni biologiche fra tessuti polmonari e particolato, dai dati epidemiologici emergono elementi che portano a ritenere che siano concentrazioni molto più basse quelle associate con effetti negativi rispetto a quanto emerge da studi tossicologici in laboratorio, che in compenso non sono ancora in grado di individuare l'effettivo meccanismo attraverso cui le concentrazioni di particolato molto fine possono causare seri danni alla salute.

Dalle ricerche tossicologiche basate sulla concentrazione di aerosol atmosferici emergono dati interessanti: alcuni animali cavia sottoposti ad un'atmosfera concentrata di particolato fine hanno manifestato alterazione dell'elettrocardiogramma e disordini del ritmo cardiaco che sono risultati fatali [16]. Studi tossicologici effettuati su un gruppo di idrocarburi policiclici aromatici (il dibenzo[*a,i*] pyrene, il dibenzo[*a,l*] pyrene, il dibenzo[*a,h*] pyrene), hanno confermato che questi causano tumori della pelle nei topi e cancro mammari nei ratti e l'elevata mutagenicità del benzopirene [16]. Nell'atmosfera urbana questa classe di composti, che risultano adsorbiti sulla fase particellare e in gran parte sulla frazione delle particelle fini ed ultrafini, presenta livelli sufficientemente alti (0.01 - 1.0 µg/g di aerosol).

La non approfondita conoscenza dei meccanismi biologici di azione sulla salute ostacola però lo sviluppo di strategie di controllo efficaci sull'inquinamento atmosferico e gli studi tossicologici tradizionali, che utilizza-

no aerosol generati in laboratorio con componenti di pulviscolo noti, non sono ancora in grado di determinare nel dettaglio i meccanismi o gli agenti causali responsabili degli effetti osservati.

Il punto sulla situazione

Varie sono quindi le ipotesi che cercano di spiegare la tossicità del particolato atmosferico: si pensa che questa derivi dall'accumulazione di materiale solido nel rivestimento epiteliale dei polmoni e che gli effetti siano primariamente associati con la frazione più fine delle particelle (quelle ultrafini o i nuclei ultrafini del particolato fine più solubile); che siano certi costituenti chimici ad essere particolarmente responsabili come i metalli di transizione; oppure un'ipotesi alternativa assume che i danni risultino dall'attivazione dei macrofagi polmonari derivante dagli ossidanti solubili in acqua (perossidi organici) che sono trasportati in profondità negli alveoli polmonari associati con il particolato. È probabile che i componenti metallici dell'aerosol primario siano importanti agenti catalitici e portino ad un aumento della produzione di mediatori con attività infiammatoria come le citochine (con un responso metallospecifico). In particolare è importante la dose di metalli solubili, nello specifico la prima serie dei metalli di transizione, che sono in grado di produrre specie ossigenate molto reattive.

Come si è visto le ipotesi formulate marcano la sfasatura fra studi epidemiologici e studi tossicologici poiché questi ultimi si sono soffermati finora sul particolato fine e non sull'ultrafine. La caratterizzazione chimica del particolato ultrafine costituisce quindi un campo di ricerca estremamente importante, e quello che si sa attualmente è che la composizione media delle polveri ultrafini in atmosfera urbana contiene attorno al 50% di carbonio organico (con valori medi di 0.3µgm⁻³) e meno del 10% di carbonio elementare (0.05 µgm⁻³) [17]. Le attuali conoscenze portano a concludere che l'aerosol urbano sia formato da una complessa miscela di aerosol recente e datato che proviene da una varietà di sorgenti puntuali di combustione ad alta temperatura e che sia in grado nel causare risposte fisiopatologiche. Osservazioni effettuate su diverse distribuzioni di aerosol forniscono le seguenti

informazioni: gli aerosol di accumulazione recente sono conservati dopo l'emissione nell'ambiente, la loro distribuzione dimensionale (0.1 -0.3 μm) non cambia di molto nel trasporto su scala urbana ed è caratterizzata dalla presenza di traccianti elementari che differenziano le fonti e l'accumulazione è fortemente condizionata dall'umidità relativa. L'aerosol contiene metalli pesanti che hanno lunghi tempi di residenza e sono depositati nel tratto respiratorio umano.

Una chiara associazione fra aumento della mortalità ed episodi di forte inquinamento determinato dall'inversione termica è stata riscontrata negli anni passati (Londra 1952 e 1956, New York 1963, etc.) e dagli studi epidemiologici è ormai evidente una correlazione fra affezioni respiratorie ed inquinamento atmosferico. Mentre, attraverso l'introduzione di norme e di controlli e di tecnologie più raffinate, sono state ridotte le emissioni di polveri sospese e le emissioni associate di SO_2 e di NO_x , non altrettanto proporzionalmente risulta diminuita la casistica di malattie e mortalità che risultano associate con l'inquinamento derivante da polveri ultrafini. Inoltre studi effettuati su serie storiche, condotti in varie differenti città con differenti climi e popolazioni, dimostra l'inesistenza di una soglia sotto di cui non sono osservati effetti, e come tali effetti siano comunque correlati in tempi brevi con variazioni della concentrazione di inquinanti in atmosfera. Le proprietà chimiche e fisiche del particolato ed in particolare della frazione misurabile più piccola del particolato (nanoparticelle) ritenuta la più probabile causa principale degli effetti sulla salute sono oggetto degli studi più recenti; risulta quindi, dal punto di vista epidemiologico, statisticamente significativa la correlazione fra il particolato fine ma ancora più significativa la correlazione con l'ultrafine [8].

In merito all'epidemiologia sull'inquinamento da polveri l'ufficio generale per l'Europa dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS), in occasione della conferenza londinese dei ministri per l'ambiente e la salute del giugno del 1999, ha pubblicato uno studio [18] sui costi esterni (cioè costi non pagati da chi inquina ma dall'intera società) dell'inquinamento atmosferico dovuto al traffico stradale svolto in collaborazione fra i ministri dell'ambiente di Francia, Sviz-

zera ed Austria. Il documento si occupa della relazione inquinamento-epidemiologia-economia, in altre parole delle conseguenze economiche dei danni alla salute derivanti dall'esposizione della popolazione all'inquinamento atmosferico determinato dalla circolazione dei veicoli a motore, sovrapponendo la mappa del PM_{10} alla mappa della popolazione. È stato scelto come indicatore il PM_{10} , perché il particolato è considerato una sintesi degli inquinanti presenti in aria. Nel documento viene posto l'accento sulla necessità in futuro di ripetere lo studio usando indicatori più raffinati come il $\text{PM}_{2.5}$ e ancora meglio il PM_1 , quando i paesi europei saranno in grado di monitorare in modo sistematico anche queste frazioni più fini di particolato.

I risultati dello studio individuano fattori di rischio relativo superiori ad uno per le popolazioni esposte a concentrazioni superiori a $7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sia per effetti letali che per varie affezioni respiratorie, in particolare viene osservato un fattore di 1,306 per le bronchiti nella fascia d'età sotto i 15 anni. Altri risultati della ricerca sono che il traffico stradale è responsabile di oltre il 30% della concentrazione totale del PM_{10} , che il 50% della popolazione è esposta a concentrazioni comprese fra 20 e $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e che i costi esterni annuali individuali medi derivanti dal traffico ammontano approssimativamente a 350 Euro, cioè circa 700.000 lire.

Nell'agosto del 2000 l'OMS ha replicato in Italia lo studio del 1999 [19], ponendo sotto osservazione otto città con popolazione superiore a 400.000 abitanti (Torino, Genova, Milano, Bologna, Firenze, Roma, Napoli e Palermo), corrispondenti al 15% della popolazione italiana. I risultati conseguiti, relativamente ai fattori di rischio, risultano analoghi a quelli dello studio trilaterale. Nelle otto città campione la concentrazione media annuale nel 1998-99 risulta superiore a $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$: da un minimo di 44,4 (Palermo) ad un massimo di 53,8 (Torino). Le proiezioni dello studio portano inoltre a prevedere la riduzione di 5500 morti per anno se si riuscisse a far scendere il PM_{10} a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

In Italia l'assenza di una legge quadro che riassume ed aggiorni tutti i provvedimenti legislativi disseminati nell'arco di alcuni decenni per la prevenzione ed il controllo dell'inquinamento atmosferico, crea non poche difficoltà a chi si ponga nella prospet-

tiva di uno scenario chiaro e facilmente individuabile, anche in considerazione di norme, piani e programmi delegati alle regioni. Il decreto legislativo 351 del 4/8/99 del Ministero dell'Ambiente con il recepimento della direttiva europea 62/96 è indirizzato a colmare questa lacuna, ma fintanto che non usciranno le specifiche direttive riguardanti i singoli inquinanti, il DL 351 rimane solo una legge quadro generale. Nella logica del D.L. 351 sul particolato atmosferico, esiste un decreto del Ministero dell'Ambiente, uscito nel giugno del 1999 (decreto benzene), che fissa un valore-obiettivo (ma non un limite) di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, come valore medio annuo, per il PM_{10} . Sul tema particolato fine l'Unione Europea, con la direttiva 30/99 del Consiglio, affronta ed allarga nell'art. 5 l'indagine delle particelle al $\text{PM}_{2.5}$, ma nell'allegato III pone dei limiti solo al PM_{10} ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nelle 24 ore da non superare più di 35 volte nell'arco dell'anno e $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nell'arco dell'anno, emendato dal parlamento europeo in $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) fissando però al 1/1/2005 la data entro la quale questi limiti devono essere applicati.

Mentre le strategie messe in atto per il controllo delle particelle primarie nelle metropoli degli USA stanno riducendo le concentrazioni atmosferiche di particelle comprese fra 0.1 -0.3 μm (carbonio elementare e carbonio organico) e sopra 2.5 μm [20], l'argomento particelle ultrafini è invece ancora ignorato nelle norme europee.

Uno dei prossimi obiettivi dell'agenzia europea per ambiente (EEA) dovrà essere l'individuazione delle correlazioni fra gli indicatori PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$ e le corrispondenti frazioni di polveri ultrafini.

Bibliografia

- [1] E Stanley Manahan. *Environmental chemistry*, Lewis Publishers, Chelsea, 1991.
- [2] *Air Quality Criteria for Particulate Matter*. United States Environmental Protection Agency; vol I, 1999
- [3] R.H. Harrison. *Pollution, causes, effects and control*. Royal Society of Chemistry. Cambridge, 1990; 167-169
- [4] cfr. V. Carassiti, *Annali di Chimica*, 1997, **11-12**, 657-666.
- [5] M. Matti Mariq, *Environmental science and technology*, 1999, **12**, 2007-2015.
- [6] U. Matter and H.C. Siegmann, *Environmental science and technology*, 1999, **11**, 1946-1952.

[7] R. Lauwerys, *Manuale di tossicologia industriale e delle intossicazioni professionali*, Casa Editrice Ambrosiana Milano, 1980, 398-402.

[8] *Air Quality Criteria for Particulate Matter*. United States Environmental Protection Agency; vol II, 1999

[9] R. Koeber, J. M. Bayona, R. Niessner, *Environmental science and technology*, 1999, **10**, 1552-1558.

[10] A.H. Miguel, T. W. Kirchstetter, R. A. Harley and S. V. Hering, *Environmental science and technology*, 1998, **4**, 450-455.

[11] M.J. Kleeman et al., *Environmental science and technology*, 1998, **13**, 1928-1932.

[12] *Diesel Emission Control Strategies*, ESI International, Washington, 1999

[13] V. Wongphatarakul, S. K. Friendlander, J.P. Pinto, *Environmental science and technology*, 1998, **24**, 3926-3934.

[14] A. D'Alessio, A. D'Anna, G. Gambi, P. Minutolo, L.A. Sgro, A. Vio-li, *La Chimica e l'Industria*, 1999, **8**, 1001-1006

[15] B.J. Turpin, *Environmental science and technology*, 1999, **3**, 76A-79A.

[16] J.O. Allen, *Environmental science and technology*, 1998, **13**, 1928-1932.

[17] L.S. Hughes, G.R. Cass, J. Gone, M. Ames, Olmez, *Environmental science and technology*, 1998, **9**, 1153-1175.

[18] *Health costs due to road traffic-related air pollution*, World Health Organization, Regional office for Europe, 1999

[19] C. Galassi et al., *ISEE 2000*, Buffalo, New York, USA, August 19-22, 2000

[20] M.J. Kleeman, G.R. Cass, *Environmental science and technology*, 1999, **1**, 177-189.

Recensione

A Question of Chemistry: Creative Problems for Critical Thinkers di John Garratt, Tina Overton, Terry Threlfall, Pearson Education Ltd.: Essex, England, 1999, pp. xii + 162, ISBN 0-528-29838-5, £ 12,99; in broccura.

Ci sono molti buoni testi sui problemi chimici e forse ci si può chiedere che bisogno c'è di recensire questo libro: cercherò di convincervi che questo volumetto è completamente e distintamente diverso dai molti libri in commercio e il sottotitolo ne evidenzia la positiva diversità e quasi unicità. I nostri studenti sono abituati a svolgere problemi che richiedono un risultato numerico come risposta: gli esercizi riportati in questo libro in genere non richiedono calcoli, con la possibile eccezione della parte riguardante gli equilibri ("back-of-the-envelope calculation"). Desiderio degli autori è che gli studenti imparino come ragionare e non solamente su cosa ragionare. Attraverso questi problemi gli studenti vengono incoraggiati a ragionare come fanno gli scienziati e imparano che molte questioni interessanti possono essere affrontate in differenti maniere e che i problemi reali spesso non hanno un'unica risposta.

A Question of Chemistry è organizzato in cinque sezioni e ciascuna contiene diversi problemi concettuali che riguardano un po' tutti gli aspetti del

la chimica. In ogni sezione si trovano dei problemi facili, sebbene mai banali, collocati all'inizio nelle sezioni, e dei problemi che costituiscono una sfida per gli studenti e forse anche per i docenti. In ogni sezione si trovano problemi di chimica organica, chimica inorganica, chimica fisica, chimica analitica e chimica biologica; volutamente gli autori non hanno suddiviso le questioni attraverso queste usuali categorie sia per la loro convinzione dell'arbitrarietà e artificiale suddivisione della scienza, sia perché in molti casi assegnare un problema ad una certa categoria non è un'impresa facile.

Nella prima sezione, *Understanding an argument*, sono riportati 30 esercizi. La discussione trattata negli esercizi non riguarda una controversia, ma la valutazione critica di un ragionamento concatenato; possiamo convenire che i nostri studenti non sono abituati a valutare un'argomentazione scientifica e a spiegarne le conclusioni. Ogni esercizio viene fatto seguire da quattro o cinque affermazioni e il compito consiste nello scegliere quella che:

più rafforza il ragionamento;
meglio identifica il difetto o la debolezza nel ragionamento;
più indebolisce il ragionamento;
meglio identifica un'assunzione implicita nel ragionamento.

Ciò che rende a volte difficili questi esercizi è che le affermazioni riportate, oltre che essere vere, non sempre sono irrilevanti. In questa sezione ci si stupirà di trovare una discussione sul sangue di S. Gennaro.

Nella sezione seguente, *Constructing*

an argument, sono riportati 40 esercizi e ogni esercizio è formato da tre affermazioni. Il compito consiste nell'arrangiare la successione di queste frasi in modo da formare un'argomentazione che conduce ad una conclusione logica. La costruzione logica di un argomento fa parte del processo di interpretare le osservazioni sperimentali, collegarle con quanto già conosciuto e comunicarle ad altri. Questi esercizi sono formati da tre possibili strutture:

X, Y, perciò è vero Z;

X, Y, questo illustra o dimostra Z;

X, Y, questo spiega perché Z.

Nei problemi di inferenza logica è dove sono andato meglio: non ho difficoltà ad ammettere di aver sbagliato qualche risposta.

La terza sezione, *Critical reading*, riporta 37 esercizi, tutti tratti da libri, giornali scientifici, manuali o riviste. Gli autori precisano che il significato di "critico" deve essere inteso come 'con attenzione' e hanno escluso brani con errori, ambiguità, doppi sensi, scritti in una forma poco chiara o comunque non soddisfacente. A volte la lettura comporta l'interpretazione del testo, specie quando i bisogni del lettore non trovano una corrispondenza nelle parole scritte. Interpretare significa rispondere a delle domande.

L'autore ha fatto delle assunzioni circa le conoscenze del lettore, riguardo alla conoscenza di fatti o di principi che voi in realtà non conoscete?

Vi rendete conto di come le nuove idee si integrano con quanto già conoscete?



Continua a pag. 69