

## Gli idrocarburi policiclici aromatici

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) costituiscono una vasta classe di composti organici la cui caratteristica strutturale è la presenza di due o più anelli benzenici uniti tra loro.

Sono noti IPA con un numero d'anelli variabile da 2 a 7 che, secondo la posizione in cui è avvenuta la condensazione, si presentano sotto forma di diversi isomeri. La numerosità della famiglia cresce considerando la possibile presenza di sostituenti (alchile, arile, idrossi, nitro, amino) sugli anelli aromatici e/o eteroatomi negli anelli stessi. Sono usualmente suddivisi in funzione del peso molecolare e del numero d'atomi che comprendono in IPA leggeri (2-3 anelli condensati) e IPA pesanti (4-6 anelli). In particolare, con il nome di IPA si individuano quei composti contenenti solo atomi di carbonio e idrogeno (vale a dire gli IPA non sostituiti e i loro derivati alchil-sostituiti), mentre con il nome più generale di "composti policiclici aromatici" s'intendono anche i derivati funzionali (es. i nitro-IPA) e gli analoghi eterociclici (es. gli aza-areni).

Le proprietà chimico-fisiche degli IPA sono legate ai sistemi coniugati degli elettroni  $\pi$  e variano piuttosto regolarmente con il numero degli anelli ed il peso molecolare. A temperatura ambiente tutti gli IPA sono comunque allo stato solido. Presentano un alto punto di fusione e d'ebollizione, una bassa pressione di vapore e una scarsissima solubilità in acqua; in genere la solubilità in acqua diminuisce con l'aumentare del peso molecolare. Gli IPA sono solubili nella maggioranza dei solventi organici e sono molto lipofili. La pressione di vapore generalmente tende a diminuire con l'aumentare del peso molecolare e questa circostanza influenza le differenti percentuali con cui i singoli IPA sono assorbiti sul particolato atmosferico. Composti a basso peso molecolare sono quasi totalmente presenti nella fase gassosa, mentre composti con 5 o più anelli sono per lo più assorbiti sul particolato atmosferico.

Gli IPA sono chimicamente piuttosto stabili, sebbene in seguito a fotodecomposizione in presenza d'aria e luce danno luogo a molti prodotti d'ossidazione, soprattutto chinoni ed endoperossidi. Studi sperimentali hanno evidenziato la capacità degli IPA di reagire anche con ossidi d'azoto e acido nitrico per formare nitroderivati, nonché con ossidi di zolfo e acido solforico per formare i relativi acidi solfinici e solfonici.

Gli IPA si formano durante la combustione incompleta o la pirolisi di materiale organico contenente carbonio, come carbone, legno, prodotti petroliferi e rifiuti. Il meccanismo di formazione degli IPA durante il processo di combustione è alquanto complesso; consiste principalmente nella ripolimerizzazione di frammenti d'idrocarburo, che si formano durante il processo noto come *cracking* (la frammentazione in numerose parti delle molecole più grosse del combustibile a contatto con il fuoco). La reazione di ripolimerizzazione avviene soprattutto in

condizioni di mancanza d'ossigeno e, conseguentemente, la velocità di formazione degli IPA aumenta con il diminuire del rapporto ossigeno/combustibile.

Ciò detto, appare evidente come numerose possano essere le sorgenti di formazione degli IPA:

1. processi industriali vari (in particolare: produzione d'alluminio, ferro e acciaio, fonderie);
2. lavorazioni del carbone e del petrolio;
3. impianti di generazione d'energia elettrica;
4. inceneritori;
5. riscaldamento domestico (specialmente a legna e carbone);
6. emissione veicolare;
7. incendi di foreste;
8. combustioni in agricoltura;
9. fumo di tabacco;
10. vulcani, che possono rappresentare una sorgente naturale con un impatto locale rilevante.

A causa di queste numerose fonti, gli IPA sono ubiquitari e si diffondono in tutti i comparti ambientali. Durante ogni processo di formazione, gli IPA sono sempre presenti come classe (mai come composti singoli) in miscele complesse contenenti anche altre sostanze e classi chimiche. Per lo stesso motivo, si ritrovano come classe nei vari comparti ambientali e matrici (aria, acqua, suolo e alimenti) alle quali è comunemente esposta la popolazione.

Gli IPA contenenti quattro anelli, o un numero inferiore, in genere rimangono in forma gassosa quando sono immessi nell'atmosfera. Nell'arco delle 24 ore iniziano poi a degradarsi attraverso una sequenza di reazioni radicaliche.

Di contro, gli IPA con più di quattro anelli benzenici non permangono a lungo nell'atmosfera come molecole gassose. A causa della loro bassa tensione di vapore, tendono rapidamente a condensarsi e ad essere adsorbiti sulla superficie delle particelle di fuliggine e di cenere.

Anche gli IPA con due-quattro anelli aderiscono a tali particelle nel periodo invernale, dato che la loro tensione di vapore si riduce bruscamente con l'abbassarsi della temperatura. Poiché molte particelle di fuliggine, hanno dimensioni tali da poter essere respirate, gli IPA possono penetrare nei polmoni mediante la respirazione. Sebbene gli IPA rappresentino solo circa l'1 % del particolato atmosferico, la loro presenza come inquinanti dell'aria rappresenta un importante problema sanitario poiché molti di essi si sono rivelati cancerogeni su animali da laboratorio. A tal

riguardo, il più noto e comune idrocarburo policiclico aromatico con accertato effetto cancerogeno è il benzo[a]pirene (cinque anelli benzenici condensati).

La contaminazione alimentare da IPA può avere una duplice origine: ambientale e da tecnologia di produzione. Negli alimenti non sottoposti a trasformazione, la presenza degli IPA è essenzialmente dovuta a contaminazione ambientale: deposizione di materiale particolato atmosferico (ad esempio su grano, frutta e verdure), assorbimento da suolo contaminato (ad esempio patate), assorbimento da acque di fiume e di mare contaminate (ad esempio molluschi, pesci e crostacei). Sorgenti comuni di IPA negli alimenti trasformati o lavorati sono invece i trattamenti termici (cottura alla griglia e al forno e frittura) e alcuni processi di lavorazione. Tra questi ultimi di estrema rilevanza sono i processi d'essiccazione di matrici alimentari attraverso i fumi di combustione (ad esempio nel caso degli oli vegetali) e i processi d'affumicatura con i metodi tradizionali. Si possono quindi suddividere gli IPA provenienti da tecnologia di produzione degli alimenti in base alla loro origine, in:

1. IPA di formazione "endogena". Si neoformano sulla superficie degli alimenti, a causa di trattamenti termici severi (alte temperature, tempi lunghi di cottura e vicinanza alle fonti di calore). Questi comportano una pirolisi spinta di glucidi, lipidi e protidi. Secondo studi recenti, nei prodotti carnei grigliati, solo il diretto contatto dell'alimento con la fiamma dà rilevanti produzioni d'IPA (sino a circa 200 µg/Kg di BaP), mentre le braci di per sè ne emettono solo piccole quantità (1-20 µg/Kg BaP);

2. IPA di formazione "esogena". Derivano dalla combustione del carburante: i gas ed i fumi di combustione possono venire a contatto con l'alimento, contaminandolo in superficie. È quindi importante il tipo di combustibile impiegato e le condizioni di produzione dei fumi, soprattutto nei processi d'affumicatura.

La presenza d'IPA nell'acqua potabile è generalmente trascurabile e occasionalmente riconducibile alla cessione dai rivestimenti, in catrame o bitume, delle condutture di distribuzione dell'acqua stessa.

Sotto il profilo tossicologico, le osservazioni sperimentali indicano, ad oggi, che condizione necessaria, ma non sufficiente, per la cancerogenicità degli IPA è una struttura in cui vi siano almeno quattro anelli condensati. La condensazione degli anelli diminuisce, infatti, la loro aromaticità e rende più facili le reazioni metaboliche d'epossidazione con formazione di composti dotati di maggiore cancerogenicità. A riguardo è opportuno sottolineare come i diidrodiolepossidi, che derivano dai rispettivi IPA, sono i veri agenti cancerogeni. Gli IPA, difatti, sono in genere privi delle caratteristiche d'elettrofilicità che permettono l'interazione covalente con i centri nucleofili del DNA (atomi d'azoto, ossigeno, fosforo). La conversione metabolica degli IPA da parte di

sistemi microsomiali ossidativi genera tuttavia intermedi (epossidi e dioloepossidi) capaci di formare specie molto reattive (carbocationi) responsabili dell'attacco al DNA. Il prodotto d'addizione così formato provoca una distorsione della struttura della doppia elica del DNA, compromettendone la funzione e promuovendo la fissazione dell'addotto in un'alterazione genetica stabile. Numerose evidenze sperimentali indicano nel benzo(a)pirene 7,8-diol-9,10-eossido la specie maggiormente responsabile degli effetti mutageni e cancerogeni indotti dal BaP.

Le sostituzioni sugli anelli aromatici degli IPA con alogeni diminuiscono o sopprimono l'attività cancerogena, dato che la dealogenazione permette di ottenere idrossiderivati senza passare attraverso gli epossidi. I nitroderivati, di contro, sono di solito cancerogeni più potenti e spesso la nitrazione trasforma in composti cancerogeni IPA che non lo sono. Il pirene, ad esempio, non è cancerogeno, mentre il nitropirene è un potente cancerogeno. I metaboliti reattivi dei nitro-IPA non sono però i dioloepossidi, ma i prodotti di riduzione dei nitrogruppi (N-idrossiderivati).