# **Il particolato PM<sub>10</sub> Chimica, distribuzione e reattività**

di Patrizia Davit, Gianmario Martra, Salvatore Coluccia, Bice Fubini e Ivana Fenoglio

L'attenzione alla qualità dell'aria è diventata uno dei fattori ineludibili ai fini della preservazione, e del miglioramento della qualità della vita nelle città. Il presente contributo riporta i risultati preliminari di una ricerca svolta su PM<sub>10</sub> prelevato in area urbana ad intenso traffico veicolare, con l'obiettivo di determinare la distribuzione dimensionale, la composizione della frazione inorganica, la natura delle specie metalliche e di effettuare le prime valutazioni circa il loro potenziale patogeno.



I termine generico particolato aerosospeso (particulate matter, PM) si riferisce a tutte le particelle microscopiche solide o liquide presenti in sospensione in atmosfera. È importante evidenziare che, essendo le fonti molteplici e differenti i meccanismi di formazione, il particolato è un materiale intrinsecamente eterogeneo, sia dal punto di vista della sua composizione chimica, sia per quanto concerne la dimensione delle particelle che lo compongono.

Nelle principali nazioni europee, la forte industrializzazione, i processi di combustione (industriali o residenziali) ed i grandi volumi di traffico veicolare rappresentano le fonti antropogeniche di particolato atmosferico predominanti, soprattutto nelle aree ad alta urbanizzazione. Il particolato dovuto al trasporto su strada (traffico veicolare pesante e leggero) deriva prevalentemente dallo scarico dei motori dei veicoli, e si suppone sia la fonte principale di particolato nei centri urbani.

I motori a benzina emettono quantità trascurabili di particolato, ed i loro gas di scarico sono essenzialmente costituiti da  $CO_2$ ,  $H_2O$ , ossidi di zolfo (SO<sub>x</sub>), ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), CO ed idrocarburi (HC). D'altra parte, i motori diesel, pur producendo HC in quantità da 3 a 9 volte inferiori rispetto ai motori a benzina e quantitativi trascurabili di CO, emettono NO<sub>x</sub> in quantità paragonabili, e soprattutto danno origine a considerevoli quantità di piccole particelle carboniose in cui possono essere presenti vari composti organici ed inorganici. Il particolato prodotto da motori diesel viene denominato *soot*.

Il particolato atmosferico viene generalmente classificato in base alla dimensione media delle particelle che lo compongo-

no; si definisce PM<sub>10</sub> il particolato aerosospeso caratterizzato da particelle con diametro aerodinamico medio, pari o inferiore a 10 µm. La frazione costituita da particelle di diametro pari o inferiore a 2,5 µm (PM<sub>2.5</sub>) viene ulteriormente distinta e prende il nome di frazione fine.

La dimensione delle particelle è considerata il parametro fondamentale nel determinare il tempo di residenza del particolato in atmosfera, e pertanto i potenziali effetti sulla salute. Le particelle fini possono infatti permanere in sospensione per giorni o persino settimane, mentre quelle grossolane si depositano più facilmente per effetto gravitazionale, e quindi rimangono in atmosfera per periodi più brevi, pari a poche ore o pochi giorni. Inoltre, alle dimensioni delle particelle è strettamente legata la possibilità di inalazione e di deposizione nell'apparato respiratorio e quindi la potenziale nocività: le particelle di dimensioni comprese tra 4 e 10  $\mu$ m vengono trattenute al livello tracheo-bronchiale delle vie respiratorie, mentre quelle di dimensioni attorno ai 2-3  $\mu$ m o inferiori possono raggiungere gli alveoli nelle parti distali dei polmoni [1].

Tenendo conto della distribuzione della popolazione, concentrata principalmente in grandi centri urbani, e dell'andamento di questi ultimi decenni, che vede diminuire il ruolo degli impianti fissi ed accrescersi invece il contributo dei mezzi di trasporto (soprattutto motori diesel) quali fonte di inquinamento, risulta chiaro che, ai fini della tutela della salute pubblica, l'attenzione si è sempre più concentrata sulle emissioni veicolari nei centri urbani.

Nonostante gli studi epidemiologici abbiano evidenziato con chiarezza gli effetti dannosi del particolato sulla salute dell'uomo [2, 3], il meccanismo biologico dell'azione patogena non è stato ancora compreso nella sua interezza. Ciò è in parte dovuto all'eterogeneità chimica, strutturale e morfologica del ma-

P. Davit, G. Martra, S. Coluccia, B. Fubini, I. Fenoglio, Dipartimento di Chimica IFM - Università di Torino - Via P. Giuria, 7 - 10125 Torino. salvatore.coluccia@unito.it

teriale, che verosimilmente determina un'azione mediata da più meccanismi.

Il soot è formato essenzialmente da particelle fini di natura carboniosa sulle quali sono adsorbite svariate classi di composti organici che includono idrocarburi lineari (*n*-alcani e corrispondenti 2-alcheni), sterani, politerpani, hopani, idrocarburi ossigenati (aldeidi, chetoni, esteri, acidi organici a catena lineare mono- e di-carbossilici), idrocarburi policiclici aromatici (lpa) e corrispondenti derivati con gruppi sostituenti polari (nitro, carbonile, idrossile, carbossile), composti eterociclici contenenti azoto, zolfo o ossigeno, composti alogenati.

La mutagenicità di alcuni idrocarburi policiclici aromatici è stata ampiamente comprovata da numerosi autori per mezzo del test di Ames. L'ente americano Environmental Protection Agency (Epa; sito web: www.epa.gov) ha incluso nella lista delle sostanze inquinanti più pericolose i seguenti Ipa: naftalene, acenaftilene, 9H-fluorene, fenantrene, antracene, pirene, fluorantene, benz(a)antracene, crisene, benzo(b)fluorantene, benzo[k]fluorantene, benzo(a)pirene, benzo(ghi)perilene, indeno[1,2,3-cd]pirene, dibenzo[a,h]antracene.

Oltre agli effetti di queste sostanze organiche altamente tossiche, recenti studi [4, 5] mettono in evidenza la patogenicità dovuta alla presenza di metalli di transizione e, tra questi, degli ioni ferro.

Sulla base di questi dati, largamente acquisiti, i ricercatori del Dipartimento di Chimica Ifm e del Dipartimento di Chimica Analitica dell'Università di Torino hanno sviluppato un'intensa collaborazione, avvalendosi del contributo della Provincia di Torino, con i seguenti obiettivi:

- messa a punto di strategie di campionamento del PM<sub>10</sub> aerosospeso in un'area di intenso traffico veicolare e scarsa presenza di impianti fissi, sia industriali che civili;
- determinazione della distribuzione dimensionale e della composizione (organico/carboniosa e inorganica) delle varie frazioni;
- determinazione delle caratteristiche della fase carboniosa e della natura degli idrocarburi alifatici e aromatici polinucleari e dei loro derivati;
- determinazione della natura delle specie metalliche (con particolare attenzione agli ioni ferro) presenti nel particolato e prime valutazioni del loro potenziale patogeno.

Il gruppo di Chimica Fisica del Dipartimento di Chimica Ifm ha specificamente considerato i punti 2 e 4, ed i primi risultati sono illustrati in questo contributo.

# Distribuzione dimensionale del particolato $PM_{10}$ raccolto in condizioni diverse

La campagna di raccolta è stata realizzata dal gruppo di Chimica analitica mediante campionatore conforme alle leggi vigenti, ed ha permesso l'acquisizione di materiale particolato in condizioni atmosferiche e temporali differenti su filtri di fibra di vetro.

Le caratteristiche del sito di campionamento, posto in prossimità di una strada ad intenso traffico veicolare situata in una cittadina provinciale senza altre particolari fonti di inquinamento, sono state scelte al fine di ridurre le interferenze e focalizzare l'attenzione sulle emissioni veicolari.

I risultati qui illustrati si riferiscono a campioni raccolti in condizioni molto diverse:

- campionamento diurno (Filtri A1 e A2);
- campionamento notturno (Filtri B1 e B2)



Figura 1 - Micrografie SEM da elettroni secondari e istogrammi relativi alle particelle raccolte con campionamento diurno (filtro A1, in alto), campionamento notturno (filtro B1, al centro) e campionamento diurno dopo precipitazioni piovose (filtro C, in basso). La struttura a fibre, visibile in tutte e tre le immagini e predominante in quelle del campione B1 e C, è quella caratteristica dei filtri usati per la raccolta del particolato



Figura 2 - Micrografia SEM da elettroni secondari del filtro A1 (1250X, in alto), spettro EDS della particella A (in basso, a sinistra) e spettro EDS della particella B (in basso, a destra). I segnali con asterisco sono quelli degli elementi di cui sono costituite le fibre del filtro

- campionamento diurno dopo precipitazione piovosa (Filtro C). Le tre tipologie di campioni presenti hanno permesso di valutare l'efficienza di alcuni fenomeni (sedimentazione, dilavamento) in grado di rimuovere le particelle in sospensione in atmosfera.

In Figura 1 sono riportate le immagini da elettroni secondari ottenute mediante microscopia elettronica a scansione (SEM)



Figura 3 - Micrografia SEM da elettroni secondari del filtro A2 (5000X, in alto) e spettro EDS della particella C (in basso). I segnali con asterisco sono quelli degli elementi di cui sono costituite le fibre del filtro rappresentative delle tre differenti tipologie di campioni (diurno, notturno, diurno dopo precipitazione piovosa), con i corrispondenti istogrammi ottenuti della distribuzione delle dimensioni delle particelle.

Appare evidente che nei campioni relativi alla raccolta notturna o dopo una precipitazione piovosa, il numero e le dimensioni delle particelle risultano significativamente minori rispetto a quelli del campione diurno.

Più precisamente, il confronto degli istogrammi evidenzia che nel filtro diurno la maggior parte delle particelle (circa il 70%) appartiene alla frazione grossolana (da 2,5 a 10 μm), mentre nel filtro

notturno il 65% circa di particelle appartiene alla frazione fine (di dimensioni inferiori a 2,5  $\mu m).$ 

Risulta pertanto chiaro che un calo di intensità delle emissioni dovuto alla riduzione del traffico nelle ore notturne consente alla frazione di particelle grossolane di sedimentare, diminuendone significativamente il numero, mentre la quantità di particelle fini, aventi un tempo di sedimentazione più elevato, diminuisce in maniera più contenuta.

Il confronto dei dati relativi al campionamento diurno e diurno dopo precipitazione piovosa mostra che anche il dilavamento determina un'evidente diminuzione delle particelle appartenenti alla frazione grossolana; inoltre l'azione della pioggia ha una certa efficienza anche per l'abbattimento delle particelle più grandi tra quelle appartenenti alla frazione fine, maggiore rispetto alla sedimentazione notturna.

#### Composizione della frazione inorganica del PM<sub>10</sub>

L'analisi della composizione della frazione inorganica del PM<sub>10</sub> è stata realizzata mediante spettroscopia a raggi X a dispersione di energia accoppiata alla microscopia elettronica a scansione (SEM-EDS). Per ogni campione è stata effettuata preliminarmente un'analisi EDS a scansione su zone dei filtri ad ingrandimento costante, accompagnata da una mappatura (acquisizione selettiva del segnale EDS di un determinato elemento, e visualizzazione sull'immagine dei punti da cui tale segnale viene emesso) della distribuzione di S e Fe, i due elementi ritrovati più abbondanti oltre al C, seguita da analisi puntuali su particelle di particolare interesse.

La mappatura dello S ha evidenziato l'abbondanza di tale elemento in particelle di dimensioni relativamente elevate e forma poliedrica (Figura 2, particella A).

L'analisi EDS di tali particelle ha indicato che esse sono composte principalmente da S, O e Mg. È interessante segnalare che la presenza di solfati di Mg, riscontrata soprattutto nei campioni diurni, è indicativa del prevalere delle emissioni veicolari nella costituzione del particolato. Nei motori a combustione interna, infatti, è possibile la formazione di particelle inorganiche di solfato tramite reazione degli ossidi di zolfo con gli ossidi basici originati dalla combustione di additivi presenti negli oli lubrificanti. Tali composti non risultano tossici nei confronti dell'organismo umano, e pertanto non costituiscono un rischio per la salute.

La mappatura del Fe ha invece messo in evidenza la presenza di tale elemento in particelle di dimensioni più ridotte. In particolare, l'analisi EDS effettuata sulle singole particelle ha permesso di effettuarne un'ulteriore distinzione in due tipi differenti.

Il primo tipo di particelle (Figura 2, particella B) ha dimensioni medie attorno ai 4-5  $\mu$ m e forma relativamente irregolare, e contiene Fe disperso nella matrice carboniosa.

In tutti i filtri è stata inoltre riscontrata un'altra tipologia di particelle ad alto contenuto di ferro (Figura 3, particella C). Tali particelle, con forma essenzialmente sferica e dimensioni dell'ordine di 1-2  $\mu$ m sono risultate costituite da O e Fe, e sono quindi identificabili come particelle di ossidi di ferro.

Per determinare la quantità di ferro, i campioni sono stati trattati mediante fusione con carbonato di sodio a 900 °C, successiva dissoluzione acida con HCl ed analisi mediante spettrofotometria di assorbimento atomico. Sotto sono riportate le quantità di Fe nei filtri analizzati, espresse in  $\mu$ g per m<sup>3</sup> di aria campionata:

Filtro	Fe (mg m <sup>-3</sup> )
A1	5,52
A2	1,05
B1	0,97
B2	0,56
С	0.40

È ben noto che l'azione dannosa del ferro nei tessuti biologici è essenzialmente legata alla sua tendenza a favorire la formazione di radicali, iniziatori di reazioni redox in grado di provocare gravi stress ossidativi a livello cellulare.

È importante, dunque, verificare se il ferro ritrovato nel particolato può promuovere la formazione di specie coinvolte in processi di stress ossidativo.

#### Determinazione dell'attività radicalica del PM<sub>10</sub>

È ben noto che all'interno del nostro organismo il ferro è presente nella struttura di almeno un centinaio di proteine, e presiede a funzioni essenziali quali il trasporto dell'ossigeno e reazioni importanti per i processi di sviluppo e riproduzione cellulare. Il problema sorge quando ioni ferro sfuggono ai canonici meccanismi fisiologici e presentandosi come ferro non legato a transferrina o a ferritina catalizzano l'ossidazione di proteine, lipidi e Dna [6]. Agenti chelanti come il citrato, acetato e composti fosforati fisiologicamente presenti nell'organismo, come Atp e Gtp, sono infatti in grado di legare ioni ferro liberi, ma al contrario delle proteine non sono in grado di controllarne l'attività redox. Proprio la possibilità del ferro di partecipare a reazioni di ossido-riduzione permette la generazione di "specie ossigeno reattive" (Ros), ad esempio il radicale ossidrile (HO•) che, grazie alla sua altissima reattività è in grado di provocare seri danni alle strutture di vari tipi di molecole biologiche.

Parecchi meccanismi sono stati proposti per spiegare il coinvolgimento del ferro nella produzione di radicali liberi, fra i quali le seguenti reazioni di Haber-Weiss:

 $\begin{array}{l} \mbox{riducente}^{n} + \mbox{Fe(III)} \rightarrow \mbox{riducente}^{n+1} + \mbox{Fe(II)} \\ \mbox{Fe(II)} + \mbox{O}_2 \rightarrow \mbox{Fe(III)} + \mbox{O}_2^{\bullet-} \\ \mbox{O}_2^{\bullet-} + \mbox{H}^+ \rightarrow \mbox{H}_2 \mbox{O}_2 + \mbox{H}_2 \mbox{O}_2 \\ \mbox{H} \mbox{O}_2^{\bullet-} + \mbox{H}^+ \rightarrow \mbox{O}_2 + \mbox{H}_2 \mbox{O}_2 \end{array}$ 

La reazione responsabile della produzione dei radicali ossidrilici è invece nota come reazione di Fenton, che è promossa da ferro nello stato di ossidazione (II):

 $Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow Fe(III) + OH^- + HO^-$ 

Il perossido d'idrogeno consumato in tale reazione può essere generato dalla reazione spontanea o catalizzata da enzimi del radicale idroperossido (HO<sub>2</sub>•) con quello superossido (O<sub>2</sub>•-), come indicato dal ciclo di reazioni di Haber-Weiss oppure può essere prodotto dai macrofagi preposti all'aggressione dei corpi estranei che giungono negli alveoli polmonari.

Gli ioni ferrosi coinvolti nella reazione di Fenton possono essere normalmente presenti sui corpi estranei inalati, ma anche nell'eventualità in cui il ferro sia nello stato di ossidazione più alto, la sua riduzione può avvenire ad opera di sostanze riducenti fisiologicamente presenti nell'organismo come ascorbato e cisteina. L'attività radicalica dei vari campioni di PM<sub>10</sub> è stata studiata mediante spettroscopia EPR abbinata ad una tecnica spin-trapping [7], utilizzando come molecola target proprio il perossido di idrogeno. La tecnica spin-trapping consiste nel far reagire il radicale libero, altamente reattivo, con una molecola diamagnetica (detta "spin-trap") per dare origine ad un radicale libero a maggiore stabilità (addotto), di cui può essere registrato lo spettro EPR. Per la determinazione dei radicali OH• il composto utilizzato come spin-trap è il 5,5-dimetil-1-pirrolin-Nossido (DMPO).

Le sospensioni delle particelle di  $PM_{10}$  dei vari filtri, ottenute ponendo i filtri in tampone fosfato 1 M a pH 7,4 e sottoponendoli a sonicazione, sono state addizionate di  $H_2O_2$  e della molecola spin-trap DMPO, e poi poste in incubatore a 37 °C sotto moderata agitazione.

Dopo 30 minuti si sono prelevate aliquote di circa 1 ml delle sospensioni in esame che, dopo filtrazione, sono state sottoposte alla registrazione degli spettri EPR.

In Figura 4 sono riportati gli spettri EPR delle sospensioni delle tre diverse tipologie di filtri. Si può rilevare che il segnale EPR generato dall'addotto [DMPO-OH]• è presente nel caso dei filtri A1 e B1; le intensità relative degli spettri sembrerebbero inoltre indicare che la capacità di produrre radicali è dipendente dalla quantità di ferro presente nel particolato. Tuttavia si deve osservare che il filtro C, che all'analisi elementare aveva presentato un contenuto in ferro minore rispetto agli altri due filtri, ma non trascurabile, non mostra segnali EPR relativi all'addotto [DMPO-OH]•, facendo ipotizzare che l'attività radicalica possa, almeno in parte, essere indipendente dalla presenza del ferro.

Per verificare tale ipotesi una seconda aliquota della sospensione ottenuta dal filtro A1 (che aveva mostrato i segnali EPR più intensi) è stata sottoposta ad un ulteriore test di attività radicalica utilizzando la stessa metodica di preparazione del campione, ma in presenza di desferrioxamina B (N-[5-[4-[5-(acetilidrossamino)pentil]amino]-1,4-diossibutil]idrossamino]pentil]-N-(5-aminopentil]-N-idrossibutandiamide), un legante specifico per il ferro nello stato di ossidazione (III), ma in grado di complessare anche ioni ferrosi, e capace di limitare sensibilmente l'attività redox degli ioni ferro in entrambi gli stati di ossidazione.



Figura 4 - Spettri EPR dell'addotto [DMPO-OH]<sup>•</sup> (struttura nello schema nell'inserto) ottenuto addizionando DMPO alle sospensioni di  $PM_{10}$  dei filtri A1 (in alto), B1 (in centro) e C (in basso) in soluzione di  $H_2O_2$ 

Come si può osservare in Figura 5, il trattamento con tale composto chelante provoca una sensibile diminuzione (ma non una completa inibizione) dell'intensità dei segnali relativi all'addotto [DMPO-OH]•, indicando pertanto che il ferro può essere il responsabile di almeno una parte dell'attività radicalica osservata. Tale risultato è in accordo con quanto osservato da Donaldson *et al.* [4] in studi di stress ossidativo su Dna.

La reattività residua può invece essere imputata alla presenza di composti organici in grado di promuovere la formazione di radicali  $OH^{\bullet}$  in seguito a reazione con  $H_2O_2$ .

Al fine di valutare l'effettiva azione patogena del ferro presente nel particolato è importante inoltre determinare quale sia la capacità degli ioni ferro di passare in soluzione, promuovendo così la produzione di specie HO• anche in zone diverse dalla superficie delle particelle che contengono ioni ferro.

La solubilizzazione del ferro è un aspetto fondamentale per quanto concerne il suo effettivo potenziale patogeno, in quanto i radicali generati alla superficie del particolato hanno un raggio di azione molto limitato (circa 10 Å). La mobilizzazione di ioni ferro, ad esempio ad opera di agenti chelanti, può invece portare alla formazione di complessi capaci di diffondere attraverso il mezzo biologico e raggiungere regioni lontane delle cellule, dove esplicare la loro attività redox.

Tramite l'aggiunta di opportuni indicatori in grado di formare complessi colorati con Fe(II) e Fe(III), che hanno assorbimenti caratteristici a diversa lunghezza d'onda nella regione spettrale Uv-Vis, è possibile inoltre caratterizzare lo stato di ossidazione degli ioni passati in soluzione.

Il test è stato eseguito ritagliando in piccole strisce le fibre del filtro A1 ed effettuando l'incubazione delle stesse a 37 °C in 8 ml di tampone fosfato 1 M a pH 7,4. Dopo filtrazione la sospensione risultante è stata suddivisa in due aliquote, alle quali sono stati aggiunti, rispettivamente desferrioxamina B e ferrozina (acido 3-(2-piridil)-5,6-difenil-1,2,4-triazina-p,p-solfonico). Il complesso Fe(III)-desferrioxamina, colorato intensamente in rosso scarlatto, mostra una larga banda di assorbimento centrata a 428 nm, mentre il complesso Fe(II)-ferrozina, intensamente colorato in viola mostra un segnale con



Figura 5 - Spettri EPR dell'addotto [DMPO-OH]<sup>•</sup> (struttura nello schema nell'inserto) ottenuto addizionando DMPO alle sospensioni di  $PM_{10}$  del filtro A1 in assenza (in alto) ed in presenza di desferrioxamina B (in basso) in soluzione di  $H_2O_2$ 



Figura 6 - Spettri Uv-Vis ottenuti addizionando desferrioxamina B (curva a) e ferrozina (curva b) al filtrato della sospensione di  $PM_{10}$  in tampone fosfato 1 M a pH 7,4

massimo attorno a 560 nm. La presenza di una spalla nello spettro relativo alla sospensione trattata con desferrioxamina (Figura 6, a) mette in evidenza che almeno una parte del ferro presente sulle particelle di particolato è in grado di passare in soluzione durante l'incubazione con tampone fosfato. Ciò indica quindi che il ferro può essere mobilizzato in condizioni simili a quelle presenti nel mezzo biologico, nel quale potrebbe quindi diffondere attraverso la cellula, catalizzando la formazione di specie Ros in grado di danneggiare il Dna.

Inoltre, tale frazione solubile si trova nello stato di ossidazione (III), mentre non si ha evidenza (Figura 6, b) di ferro in stato di ossidazione (II), il quale sarebbe la specie responsabile della formazione, attraverso la reazione di Fenton, dei radicali OH<sup>•</sup>. Ciò suggerisce che la produzione di radicali è anche il risultato di processi più complessi della reazione di Fenton descritta in precedenza, che richiederebbe la presenza del ferro nello stato di ossidazione (II).

A differenza del mezzo biologico, nel quale sono normalmente presenti le sostanze riducenti in grado di portare il ferro nella forma Fe(II), nelle prove di laboratorio un meccanismo di riduzione del ferro ipotizzabile potrebbe essere il seguente [8]:

$$\begin{split} &\mathsf{Fe}(\mathsf{III}) + \mathsf{H}_2\mathsf{O}_2 \to \mathsf{O}_2^{\bullet^*} + 2\mathsf{H}^+ + \mathsf{Fe}(\mathsf{II}) \\ &\mathsf{Fe}(\mathsf{II}) + \mathsf{H}_2\mathsf{O}_2 \to \mathsf{Fe}(\mathsf{III}) + {}^\bullet\!\mathsf{OH} + \mathsf{OH}^- \\ &\mathsf{H}_2\mathsf{O}_2 + \mathsf{O}_2^{\bullet^*} \to \mathsf{O}_2 + {}^\bullet\!\mathsf{OH} + \mathsf{OH}^- \end{split}$$

Tutti questi aspetti, così come lo studio del ruolo di altri metalli di transizione, costituiscono gli argomenti dello sviluppo del progetto.

#### Conclusioni

Gli studi di microscopia elettronica a scansione hanno permesso di ottenere informazioni dettagliate sulla distribuzione dimensionale delle particelle presenti nei campioni raccolti in diverse condizioni climatiche e temporali.

L'analisi degli spettri dimensionali ha messo in evidenza una minore efficienza dei fenomeni di sedimentazione e dilavamento del particolato sulle particelle di tipo fine con conseguente maggiore permanenza di tale frazione in sospensione in atmosfera.

L'analisi EDS ha inoltre permesso di rilevare la presenza di particelle di tipo inorganico, quali solfati, che non costituiscono fonte di rischio per la salute umana, con dimensioni mediamente superiori a 5-6  $\mu$ m (particelle di tipo coarse), e particelle di dimensioni inferiori, contenenti ferro, che possono avere un potenziale patogeno.

Gli studi EPR relativi alla reazione con  $H_2O_2$  hanno rivelato che il particolato è attivo nel rilascio di radicali OH•, che sono tra le specie coinvolte in reazioni responsabili del danneggiamento di strutture cellulari, e che anche ioni ferro presenti nel particolato sono attivi nella produzione di tali radicali. Come evidenziato dagli studi di spettroscopia Uv-Vis, gli ioni ferro presenti sulle particelle possono essere solubilizzati. Ciò indica che attraverso tale meccanismo il ferro veicolato nell'organismo dal particolato può essere trasportato in regioni del mezzo biologico anche lontane dal luogo in cui sono localizzate le particelle inalate, mantenendo la capacità di generare radicali ossidrilici.

#### Bibliografia

[1] CEPA/FPAC Working Group on Air Quality Objectives and Guidelines, National Ambient Air Quality Objectives for Particulate Matter, 1998.

[2] K. Donaldson, W. MacNee, The Mechanism of Lung Injury Caused by  $PM_{10}$ , in Air Pollution and Health, R.E. Hester, R.M. Harrison (Eds.), 1998.

[3] D.W. Dockery et al., N. Engl. J. Med., 1993, 329, 1753.

[4] K. Donaldson *et al., Environ. Health Perspect.,* 1997, **105**(5), 1285.

- [5] K.R. Smith, A.E. Aust, Chem. Res. Toxicol., 1997, 10, 828.
- [6] J.A. Hardy, A.E. Aust, Chem. Rev., 1995, 95, 97.

[7] B. Fubini et al., Free. Rad. Res., 1995, 23, 593.

[8] B. Halliwell, J.M.C. Gutteridge, Free Radical in Biology and Medicine. Clarendon Press, London, 1989.

**Ringraziamenti** - Queste tematiche rientrano nel piano di ricerca "Chimica dell'Atmosfera Urbana" del Consorzio Interuniversitario "La Chimica per l'Ambiente" (Inca) che vede impegnate sei Unità di Ricerca delle Università di Torino, Alessandria, Milano, Trieste, Bologna e Catania. Si ringraziano inoltre la Provincia di Torino e l'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale (Arpa) del Piemonte.