



REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA

ASSESSORATO DELLA DIFESA DELL'AMBIENTE

Servizio Tutela dell'Atmosfera e del Territorio
con il supporto dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente
Direzione tecnico-scientifica
Servizio valutazione, monitoraggio e controlli ambientali

Relazione annuale sulla qualità dell'aria in Sardegna per l'anno 2008

Appendice E – Gli inquinanti e i loro effetti

Cagliari, 18 NOVEMBRE 2009



REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA

ASSESSORATO DELLA DIFESA DELL'AMBIENTE

Ossidi di zolfo

Gli ossidi di zolfo sono principalmente costituiti da SO_2 , che è un gas incolore, non infiammabile di odore pungente. Piccole quantità di fondo naturale (0.002-0.008 ppm) di SO_2 derivano in primo luogo da attività microbiche e da emissioni vulcaniche. Le principali sorgenti sono antropiche e cioè, in ordine decrescente di importanza: le centrali termoelettriche, gli impianti industriali (raffinerie, fonderie), gli impianti termici non alimentati a gas naturale, gli autoveicoli diesel. Il tempo di residenza in atmosfera dell'anidride solforosa è mediamente di 5 giorni. La presenza in aria di tale inquinante è breve poiché le precipitazioni lo rimuovono in buona parte e inoltre poiché si ossida a SO_3 per trasformarsi successivamente, a contatto con il vapore acqueo, in acido solforico.

Tra i principali effetti sanitari di questi inquinanti si segnalano arrossamento delle mucose delle prime vie respiratorie fino a bronchiti croniche. Particolarmente sensibili all'effetto degli ossidi di zolfo sono le persone con problemi asmatici. Indirettamente, poiché aggrava la funzione respiratoria, questo inquinante ha effetti anche sul sistema cardiovascolare. Può agire anche in sinergia con le polveri fini.

Gli ossidi di zolfo provocano inoltre danni sugli ecosistemi acquatici e della vegetazione poiché SO_2 si ossida a SO_3 per trasformarsi successivamente, a contatto con il vapore acqueo, in acido solforico, che è uno dei costituenti principali delle cosiddette "piogge acide".

Gli ossidi di zolfo sono anche inquinanti fitotossici (tossici per la vegetazione) la cui azione viene amplificata nei climi freddi. Effetti sulla vegetazione sono, ad esempio, il degrado della clorofilla o la riduzione della fotosintesi. Le piante più suscettibili sono i licheni che vengono considerati indicatori biologici di tali composti.

L'acqua presente sulle pareti dei manufatti funge da veicolo per molti inquinanti solubili in essa, tra cui SO_2 , che possono così penetrare nelle porosità. La condensazione del vapore acqueo in acqua liquida è facilitata sulle superfici fredde, quali sono ad esempio quelle dei monumenti. I monumenti di pietra calcarea sono i più colpiti, perché l'acido solforico contenuto nelle deposizioni acide trasforma il carbonato di calcio, di cui sono costituiti, in solfato di calcio che viene facilmente dilavato dalle acque piovane, così la nuova superficie è pronta per essere ulteriormente aggredita.

Ossidi di azoto

Gli ossidi di azoto (NO_x) sono emessi dai processi di combustione; le principali sorgenti sono il traffico autoveicolare, gli impianti di riscaldamento ed alcuni processi industriali. Al momento della emissione il monossido di azoto (NO) costituisce circa il 95% degli NO_x . Una volta emessi in atmosfera gli ossidi subiscono una complessa serie di trasformazioni fisico chimiche contribuendo alla formazione di numerosi inquinanti secondari, in primo luogo l'ozono (O_3). Fondamentale per la formazione dell'ozono in atmosfera è la presenza di biossido di azoto (NO_2) ottenuto per la maggior parte dall'ossidazione del monossido di azoto.

Il tempo di residenza medio in atmosfera degli ossidi di azoto è piuttosto breve: di circa 2-3 giorni per il monossido di azoto, fino a 6 per il biossido di azoto. Ciò fa pensare che possano intervenire meccanismi di rimozione naturali, che eliminino gli ossidi di azoto dall'atmosfera trasformandoli in acido nitrico (HNO_3), il quale poi precipita sotto forma di nitrati o con la pioggia o con la polvere. Non sono ancora ben chiari i meccanismi che permettono una trasformazione così veloce degli ossidi di azoto.

La presenza di NO_2 può provocare irritazione agli occhi mentre la sua inalazione comporta intensa irritazione alle vie aeree. A concentrazioni elevate può portare a bronchite, edema polmonare, enfisema o fibrosi del tessuto polmonare.



REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA

ASSESSORATO DELLA DIFESA DELL'AMBIENTE

Gli ossidi di azoto sono fondamentali per la produzione di ozono e, quindi, sono in qualche modo responsabili anche dei danni ambientali provocati da questo inquinante. Inoltre gli ossidi di azoto trasformandosi in acido nitrico e nitrati contribuiscono alla formazione delle deposizioni acide.

Composti organici volatili

I composti organici volatili (COV) possono essere definiti come quelle sostanze che in aria abbandonano il loro stato fisico originario, liquido o solido, per passare alla fase gassosa. Tuttavia, anche le sostanze in fase gassosa a temperatura ambiente possono essere trattate come COV (ad esempio il metano). Il termine composti organici volatili denota quindi l'intero insieme dei composti organici in fase gassosa presenti in atmosfera con esclusione del CO e della CO₂.

I composti organici volatili presenti nelle aree urbane sono legati alle emissioni di prodotti incombusti provenienti dal traffico e dal riscaldamento domestico e all'evaporazione dei carburanti durante le operazioni di rifornimento nelle stazioni di servizio o dai carburatori degli autoveicoli stessi. Negli ultimi anni l'uso sempre più frequente di benzine con basso tenore di piombo ha aumentato la frazione aromatica dal 30% al 45% in peso. Fonti secondarie, ma non trascurabili, sono le emissioni dirette di solventi usati in attività di lavaggi a secco, di sgrassatura e di tinteggiatura.

I COV hanno un'importanza fondamentale sia nella chimica su scala urbana che su scala globale.

Per quanto riguarda la formazione di ozono troposferico, alcune specie, ad esempio il toluene, l'etilbenzene e gli isomeri dello xilene, reagiscono piuttosto facilmente con il radicale ossidrilico (OH), o per addizione di questo all'anello aromatico, o per estrazione dell'atomo di idrogeno dal gruppo metile (CH₃). Si formano pertanto dei radicali liberi che possono sostituire il ruolo dell'ozono nell'ossidazione del monossido di azoto.

Il metano è uno dei gas responsabili dell'effetto serra, secondo in importanza solo alla CO₂. Pur essendo la concentrazione atmosferica di CH₄ inferiore rispetto a quella del biossido di carbonio, il suo GWP (global warming potential) è 21 volte quello della CO₂.

Benzene

Sorgenti di benzene (C₆H₆) in aria sono la combustione e l'evaporazione di combustibili che lo contengono, le industrie petrolchimiche e i processi di combustione. In ambienti chiusi è un importante sorgente anche il fumo di sigaretta.

Valori tipici di concentrazione di benzene in ambiente rurale e urbano sono rispettivamente 1 µg/m³ (milionesimi di grammo per metro cubo) e 5-20 µg/m³. Le concentrazioni sono ovviamente maggiori in prossimità delle sorgenti di tale inquinante, come ad esempio le stazioni di servizio.

Il benzene, pur appartenendo alla famiglia dei composti organici volatili, ha una bassa importanza relativa dal punto di vista della formazione dell'ozono troposferico a causa della sua scarsa reattività, ma è molto importante studiarlo a causa degli effetti deleteri sulla salute umana.

Il benzene è un sicuro elemento cancerogeno per l'uomo. Il benzene danneggia gli organi legati alla formazione del sangue anche a concentrazioni che non causano irritazioni alle mucose. Questo comportamento si manifesta nell'insorgenza di anemia, leucopenia, trombocitopenia e a volte nell'ingrossamento pronunciato della milza. Il principale motivo di esposizione al benzene è l'inalazione, che può avere valori molto elevati in corrispondenza a particolari azioni, quali ad esempio il rifornimento di carburante nelle automobili (che è il secondo motivo di esposizione personale dopo il fumo di sigaretta).



REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA

ASSESSORATO DELLA DIFESA DELL'AMBIENTE

Ozono

L'ozono (O_3) è la molecola composta da tre atomi di ossigeno; è un inquinante secondario, non emesso (non prodotto da attività antropiche), ma prodotto prevalentemente da reazioni complesse che coinvolgono gli ossidi di azoto, il CO, i Composti Organici Volatili, accelerate dall'irraggiamento solare e dalla temperatura.

La tossicità dell'ozono, e dei vari altri inquinanti appartenenti alla categoria del fotosmog, è dovuta al loro potere ossidante, cioè al fatto che reagiscono con ogni tipo di sostanza biologica. Essendo però l'ozono particolarmente reattivo, la sua vita media nei mezzi liquidi e solidi è molto breve. Esso esercita pertanto la sua azione soprattutto per contatto diretto, quando è ancora in forma gassosa. I danni maggiori gravano quindi sul sistema respiratorio e sulle parti esposte all'aria, dove l'ozono esercita la sua azione soprattutto sulle proteine e sui lipidi delle membrane cellulari. Sono stati osservati sull'uomo fenomeni di irritazione degli occhi, del naso, e della gola, mal di testa, difficoltà di respirazione e tosse collegabili alla presenza di ozono a partire da concentrazioni medie orarie di $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Sono state evidenziate difficoltà di respirazione nei bambini per concentrazioni medie orarie da 160 a $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Studi su più specie animali, tra cui topi, gatti, scimmie, sottoposti a concentrazioni di $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per quattro ore, hanno dimostrato infiammazioni ed alterazioni alle cellule ciliate nasofaringee e tracheobronchiali. Sebbene l'ozono non riesca a giungere nel sangue (poiché reagisce prima), gli studi su animali hanno dimostrato anche effetti extrapolmonari seguenti un'esposizione di ozono di $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per quattro ore. Sono infatti state osservate modificazioni della forma dei globuli rossi del sangue e della circolazione di vari componenti del siero e cambiamenti dell'attività enzimatica.

L'ozono è un elemento tossico anche per la vegetazione perché, oltre ad avere un elevato potere ossidante, ha una grande facilità di penetrazione nelle foglie nonché una solubilità in acqua (e quindi nei liquidi cellulari) dieci volte superiore a quella dell'ossigeno. Ne consegue tra l'altro un invecchiamento fogliare e talvolta l'insorgere di necrosi. Si è riscontrato un ingiallimento degli aghi nel pino silvestre dopo sole tre settimane di fumigazione con $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre nel faggio e nell'abete rosso i primi sintomi visibili sono comparsi dopo sei settimane con concentrazioni di $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Questa sensibilità della vegetazione verso variazioni delle concentrazioni di ozono rispetto al fondo, fornisce un metodo di analisi quantitativa dei livelli di ozono, tanto che si può parlare di monitoraggio biologico. Per esempio il tabacco costituisce un buon bioindicatore perché manifesta caratteristici danni visibili già dopo 24 - 48 ore di esposizione ad aria ambiente. Studi in proposito sono stati condotti anche utilizzando altre specie vegetali come il trifoglio o la pianta del fagiolo.

Per quel che riguarda i beni naturali, un effetto caratteristico dell' O_3 è l'infrangimento, fino a rottura, delle gomme sia naturali che artificiali. Danni significativi si manifestano anche per le fibre a base di cellulosa e per le vernici.

Monossido di carbonio

Il monossido di carbonio è un inquinante tipico delle aree urbane, proviene principalmente dai gas di scarico degli autoveicoli a benzina e varia proporzionalmente alla densità del traffico automobilistico. Esso è inoltre emesso nei processi di combustione in difetto d'aria/ossigeno nelle acciaierie, nelle raffinerie, nelle autofficine e nei garage. Il CO ha un tempo di residenza in atmosfera di circa 4 mesi.

I principali effetti sanitari sono legati alla maggiore affinità del monossido di carbonio rispetto all'ossigeno (circa 200-300 volte superiore) nel legarsi con l'emoglobina con la quale forma carbossemoglobina (HbCO). Il gas inalato si fissa così nel sangue, disturbando l'ossigenazione dei tessuti, dei muscoli e del cervello. Conseguentemente provoca mal di testa, disturbi psicomotori, infarti. Con una concentrazione di 20-40 mg/m^3 (milligrammi per metro cubo), valori che caratterizzano strade strette e con molto traffico, il tenore di HbCO nel sangue sale da un minimo dell'1.5-2%, al 3% se si sta facendo intensa attività fisica, fino a raggiungere valori attorno al 7% se contemporaneamente si fuma. Tali valori possono causare disturbi nelle



REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA

ASSESSORATO DELLA DIFESA DELL'AMBIENTE

funzioni del sistema nervoso centrale: vengono ridotte le capacità di reazione, la capacità visiva e la cognizione del tempo con un conseguente aumento di rischio di incidenti.

Particolato atmosferico

Con il termine particolato atmosferico si definisce genericamente un'ampia classe di sostanze con diverse proprietà chimiche e fisiche presenti in atmosfera sotto forma di particelle liquide (con esclusione dell'acqua pura) o solide. Il particolato atmosferico è un inquinante particolare in quanto esso non è composto da un'unica specie chimica ma piuttosto da una miscela di specie chimiche.

Uno dei parametri più importanti per la definizione delle proprietà del particolato atmosferico è la sua dimensione. Infatti essa influisce sugli effetti di rimozione dall'atmosfera, sugli effetti sulla salute umana e sulla visibilità.

Una definizione molto importante, anche dal punto di vista epidemiologico, è quella di PM_x, dove x è una dimensione espressa in µm (millesimi di millimetro), che indica il particolato con diametro equivalente minore di x µm. Ad esempio PM₁₀ e PM_{2.5} indicano la frazione di particolato con diametro equivalente minore di 10 µm e 2.5 µm rispettivamente.

Il particolato atmosferico con diametro superiore a 10 µm può essere considerato relativamente poco pericoloso perché si deposita al suolo rapidamente e, se viene inalato, è trattenuto dalle prime vie respiratorie. Diverso il discorso riguardante le particelle con diametro inferiore, più pericolose perché riescono a penetrare più profondamente. L'inalazione di aerosol metallici può recare danno al sistema nervoso e al sistema circolatorio. Le sostanze organiche e in particolare gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) possono avere azione carcinogena sulle cellule polmonari, mentre le particelle inorganiche possono fungere da vettori per virus e batteri.

Per quanto concerne la vegetazione, i meccanismi principali con cui le particelle sospese influiscono su di essa sono:

- asfissia della superficie fogliare;
- blocco fisico delle aperture stomatali a causa della deposizione di particolato;
- reazioni chimiche delle sostanze portate dal particolato;
- effetti indiretti sull'acidità del suolo e sulla composizione ionica.

Le aperture stomatali sono le zone più importanti per l'interazione inquinanti vegetazione. Esse hanno dimensioni paragonabili con quelle di una certa frazione del particolato (10-12 µm in lunghezza e 2-8 µm in larghezza), quindi possono essere da questo bloccato. L'asfissia della superficie delle foglie riduce la trasmissione della luce e influisce sui processi fotosintetici. A causa della deposizione delle particelle sulle foglie si riscontra la presenza di metalli quali Al, Cr, Fe, Ni, Sc, Sm e V. Inoltre la deposizione di particelle contenenti sali di cloro può provocare la lesione delle foglie.

L'ostruzione fisica delle aperture stomatali riduce la resistenza stomatale facendo aumentare la quantità di gas inquinanti (ad esempio fitotossici come NO₂, SO₂ e O₃) che possono entrare nella foglia. Inoltre essa influisce anche sullo scambio di vapore d'acqua. In generale l'accumulo di particelle sulla superficie fogliare rende la pianta più suscettibile ad altri tipi di stress.

Il particolato atmosferico ha effetti dannosi su numerosi materiali potendo agire come catalizzatore per la conversione di ossidi di azoto (NO_x) e biossido di zolfo (SO₂) in acido nitrico (HNO₃) e acido solforico (H₂SO₄). Queste particelle acidificate possono accelerare la degradazione del materiale suscettibile presente sulle superfici su cui esse si depositano. Attraverso meccanismi di questo tipo il particolato atmosferico può avere effetti dannosi sia sui metalli (ad esempio cupole di rame dei monumenti) che sulle pietre (marmo).



REGIONE AUTONOMA DELLA SARDEGNA

ASSESSORATO DELLA DIFESA DELL'AMBIENTE

Effetti dannosi del particolato sulle vernici sono stati verificati attraverso appositi studi finanziati soprattutto dalle case automobilistiche.

Infine il particolato nella dimensione ultrafine (diametro inferiore a 1 μm) ha effetti dannosi sui dispositivi elettronici. Questi effetti sono provocati ad esempio dalla proprietà igroscopica del particolato: il sottile film di umidità che si forma può creare contatti tra superfici che dovrebbero invece rimanere isolate.

Alte concentrazioni di particolato atmosferico, soprattutto nella frazione fine, alterano in modo evidente la visibilità riducendo il campo visivo; ciò può influire sia sulla godibilità di certi panorami, sia sulle le operazioni di atterraggio degli aeroplani.

IPA (IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI)

Gli IPA sono idrocarburi aromatici a elevato peso molecolare, la cui molecola è formata da due o più anelli benzenici, saldati in modo da avere in comune due o più atomi di carbonio. Esistono diversi isomeri all'interno di questa classe di composti che vengono contraddistinti con le lettere dell'alfabeto.

Gli IPA sono scarsamente solubili in acqua e scarsamente volatili (tranne i componenti a più basso peso molecolare). Essi sono inoltre microinquinanti ambientali ampiamente diffusi in varie matrici a causa della loro bassa reattività.

Gli IPA si formano durante la combustione di numerosi composti del carbonio da idrocarburi alifatici, aromatici per combustione incompleta e per processi pirolitici. Sono contenuti nei combustibili fossili liquidi e solidi in quantità di mg/kg.

In atmosfera questi composti si trovano soprattutto nel materiale particolato: benché essi vengano emessi in fase di vapore, infatti, a causa della loro bassa tensione di vapore, condensano rapidamente e si adsorbono sulle particelle sia inorganiche che carboniose (fuliggine).

Le principali fonti di inquinamento da IPA sono le seguenti:

- impianti di distillazione del carbone
- raffinerie
- centrali termoelettriche
- impianti per la produzione e fusione di miscele composte da bitumi e catrami
- impianti per la produzione di carbone o elettrografite mediante la cottura
- impianti di incenerimento
- emissioni prodotte dal traffico autoveicolare (soprattutto diesel)
- impianti di riscaldamento alimentati a gasolio a carbone legna