

## **Presenza di Idrocarburi Polinucleari Aromatici nei derivati del Bitume: Un rischio per l'ambiente?**

Dipartimento di Chimica Organica "A. Mangini" Facoltà di Chimica Industriale, Bologna, Italia

Traduzione dal testo originale a cura di Giulia Gallizioli alla quale vanno i ringraziamenti del Comitato di salute pubblica Noce per la sua collaborazione.

**Sintesi:** Il Bitume e le parti di Bitume nell'asfalto sono analizzate principalmente con il metodo GC-MS. La presenza di Idrocarburi Polinucleari Aromatici (IPA) è lo 0,2% della parte di Bitume nell'asfalto. Tale quantità decresce nell'asfalto di vecchia manifattura. Alcuni dati quantitativi riguardo al riscaldamento dell'asfalto nell'aria rivelano la formazione di grandi quantità di Alftene durante la preparazione dell'asfalto immediatamente precedente alla sua utilizzazione, e la formazione di alcuni ossidi derivati dagli IPA. Considerando l'estensione delle superfici coperte da derivati del Bitume, gli autori pongono la domanda se il IPA del Bitume siano veramente pericolosi per coloro che lavorano a contatto con l'asfalto e per i cittadini.

La presenza di agenti inquinanti nell'aria urbana è un drammatico problema che riguarda la sicurezza dei cittadini e, di conseguenza, elevati costi sociali.

Gli Idrocarburi Polinucleari Aromatici (IPA) fanno parte di un gruppo di agenti inquinanti<sup>1</sup> durevoli e molto pericolosi. La loro struttura include anelli aromatici policondensati, il più semplice è la Naftalina. Molteplici studi indicano una connessione di causa-effetto tra l'esposizione agli IPA e malattie respiratorie, nervose e della vista<sup>(2)</sup>, ma il rischio maggiore nell'esposizione agli IPA nasce dalla loro alta attività cancerogena e mutagenica. Sono presenti indicazioni che i metaboliti degli IPA, probabilmente i loro derivati di ossidazione, sono agenti biologicamente attivi<sup>(3)</sup>. Nitroderivati degli IPA sono stati riconosciuti come cancerogeni e genotossici negli esperimenti sugli animali<sup>(4)</sup>, e alcuni di questi nitroderivati (o alcuni dei loro metaboliti, come gli amino derivati) sono elencati nel gruppo 2B( possibili agenti cancerogeni per gli umani) dall' Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro. (IARC).

Anche se ogni singolo IPA produce tumori negli esperimenti sugli animali, l'esposizione alle loro miscele complesse (come le miscele presenti nei derivati del Bitume e nei loro fumi) è considerata poco pericolosa<sup>(5)</sup> dalla legge, nonostante la IARC includa il Bitume nel gruppo 2B. E' dunque ragionevole ammettere che il combinato rischio di carcinoma prodotto dalle miscele di IPA è molto più alto di quello che ci si aspettava dal singolo IPA (o dalla dose equivalente di benzopirene) <sup>(6)</sup>. Per il IPA (così come per altri agenti cancerogeni) non c'è un livello di esposizione completamente sicuro.

Gli IPA sono scarsamente ricercati nel normale controllo dell'aria urbana. Infatti, mentre la presenza di molti agenti inquinanti (come per esempio il Monossido di Carbonio, gli ossidi dello zolfo e dell'azoto, benzene, polveri sottili, e l'ozono) è ricercata in maniera più estesa, si pone meno attenzione ai derivati degli IPA. Di recente, sono state pubblicate alcune ricerche riguardanti la presenza di IPA nell'aria polverosa ottenuta in aree urbane<sup>(7)</sup>. Per esempio, c'è una rilevante discrepanza (non controllata con cura) nella presenza di IPA (estratto dalla materia particolata) nell'aria della città in estate e in inverno<sup>(8)</sup>: la quantità di IPA è circa un ordine di grandezza più alto in inverno che in estate<sup>(9)</sup>.

In aggiunta, la presenza nell'aria di alcuni IPA è più alta di quella rilevata nel particolato fine

Per ottenere una drastica riduzione di sostanze velenose nell'aria è necessario avere informazioni corrette sulle loro fonti.

Solitamente, l'emissione di motori a combustione interna è indicata come la maggiore fonte di IPA insieme ai fumi di emissione formati dalla combustione parziale di sostanze organiche. Gli IPA sono presenti in quantità rilevanti nei carburante fossili carbone e petrolio.

I bitumi da petrolio sono sottoprodotti nel processo di distillazione per ottenere la benzina, e sono materia prima per i suoi derivati, inclusi tutti i tipi di asfalto usati per coprire strade, pavimenti, tetti e così via.

La superficie della città e di ogni tipo di strada coperta in derivati del bitume è molto grande e dunque il passaggio (attraverso l'evaporazione/sublimazione) degli IPA dal suolo all'aria(10), o all'acqua, probabilmente attraverso percolazione dell'acqua, potrebbe contribuire, in linea di principio, all'inquinamento dell'ambiente.

I catrami provenienti dalla distillazione del carbone fossile, derivati del carbone, contengono IPA  $10^4$  o  $10^5$  volte maggiori del bitume derivato dal petrolio(11). Il riciclo di vecchio asfalto, (se non controllato) potrebbe generare serie quantità di inquinamento.

La presenza di vari idrocarburi nel bitume, dipende dall'origine del petrolio greggio e dalle condizioni pratiche di distillazione. Tuttavia, la presenza di IPA oscilla entro una percentuale di pochi decimali.

La composizione del bitume è stata ricercata da diversi autori(12)(13), anche al fine di valutare l'esposizione dei lavoratori ai fumi del Bitume(14).

Mirando ad ottenere altre informazioni sulla presenza di IPA nell'asfalto e ad avere indicazioni sulla modifica della parte di Bitume nell'asfalto e sulla persistenza del IPA sulla strada, abbiamo iniziato una ricerca concentrata sulla presenza nel Bitume e nell'asfalto.

## **Materiali e Metodi**

### *Generale*

Abbiamo ottenuto campioni di asfalto appena preparato e del bitume usato per produrlo (e campioni di vecchio asfalto che veniva sostituito) durante l'applicazione dell'asfalto stesso.

In ogni caso, l'asfalto contiene circa il 5% di bitume e i campioni di asfalto sono stati raccolti nella quantità necessaria.

/-----/  
~  
/-----/

## **Risultati e discussione**

### *Presenza di IPA nel bitume e nelle parti in bitume dell'asfalto.*

Le pubblicazioni in materia affermano che il contenuto di IPA del bitume dipende dalle fonti di petrolio e dal trattamento usato per raffinare i derivati del petrolio.

La tabella 1 riporta i dati (ottenuti con il metodo GC-MS, vedi Sperimentale) sulla presenza di IPA nel bitume e nelle parti in bitume dell'asfalto. La presenza dei singoli IPA nei campioni include i suoi derivati alcalini. Il totale (e la percentuale relativa) per ciascuna classe di composti è ottenuto aggiungendo il contenuto ritrovato di ogni singolo frammento eluito dalle colonna di gel di silice. Le differenze osservate chiaramente dipendono anche dalle condizioni di lavoro nella preparazione ei derivati del bitume fabbricati, come ad esempio l'asfalto.

Il bitume 1 è il materiale iniziale per preparare l'asfalto 1 e mostra un totale di IPA molto minore di quello osservato nella parte in bitume dell'asfalto 1 (circa uno alla decima potenza). La differenza potrebbe essere attribuita alla perdita di componenti volatili (componenti aromatici e alifatici che sono solubili nell'esano) del bitume quando quest'ultimo è stato steso ad alta temperatura sulla

pietra inerte. La conseguenza è un innalzamento apparente del valore di IPA nel contenuto in bitume dell'asfalto appena preparato.

In aggiunta agli omociclici derivati del IPA, un numero di omologhi eterociclici IPA sono stati ritrovati sia nel Bitume sia nell'asfalto. In particolare, abbiamo ritrovato significative quantità di alcuni idrocarburi policiclici aromatici etero cicli con zolfo (PASHs) contenenti l'anello di tiofene (come il tiofene, benzotiofene, naftotiofene, benzonaftotiofene) e alcuni dei suoi derivati alchilati. La quantità di derivati del tiofene non è riportata nella tabella 1, tuttavia, la quantità di derivati solforati totali PASHs è circa il 10% degli IPA omociclici totali.

Noi enfatizziamo il fatto che alcuni PASH si sono rivelati essere più mutagenici del benzopirene, però il campo dei PASH è ancora largamente sconosciuto.

*Scaldare il Bitume nell'aria.*

Siccome ci sono indicazioni che le maggiori modifiche nel contenuto dei componenti e delle proprietà tecniche del bitume avvengono durante il mescolamento (a 140-160°C) dell'emulsione di bitume e acqua abbiamo provato a valutare l'ossidazione o l'invecchiamento del bitume con il metodo RTOF (Rolling Thon-Film Oven Test), (19) che potrebbe essere considerato il primo passo di un trattamento a ossidazione tenue.

I dati ottenuti dall'analisi dei derivati del bitume sono riportati nella tabella 2. Tutti i dati nella tabella 2 indicano chiaramente che il riscaldamento del bitume nell'aria (durante la preparazione dell'asfalto) produce rilevanti quantità di asfaltene (20). Il Bitume 3, direttamente riscaldato dalla raffineria, poiché contiene grandi quantità di asfaltene, non è modificato dal trattamento RTOF. La differenza tra la presenza di asfaltene nel bitume e la presenza di parti in Bitume nell'asfalto (Tabella 2, entrate 1,2,4,5) è molto grande e potrebbe essere spiegata dalle elevate temperature (150-160°) di lavorazione e dalla larga superficie di bitume stesa su pietre inerti: c'è un'evidente ossidazione da parte dell'ossigeno dell'aria.

Analisi dei campioni di bitume 1 trattati con il metodo RTOF (valori tra parentesi nella Tabella 2, entrata 1) rivelano un moderato miglioramento nel contenuto di asfaltene (circa 5%), così l'intero contenuto di asfaltene raggiunge il 20-30% del Bitume 1. La quantità di asfaltene formatasi durante la lavorazione dell'asfalto 1

È sostanzialmente più elevata e raggiunge il 60% (Tabella 2, entrata 4). Chiaramente, nel trattamento RTOF la superficie della parte in Bitume dell'asfalto esposta all'ossidazione dell'aria è considerevolmente più bassa (così come la temperatura usata) che quella del bitume nella preparazione dell'asfalto.

Nei campioni di bitume usati per il trattamento RTOF, sono stati anche rilevati derivati dimerizzati del naftalene e fenantrene, e dalla separazione della colonna cromatografica usando il metanolo come eluente, dei campioni RTOF, sono stati rilevati altri composti ossidi (acidi bicarbossilici, come gli acidi butanoici, pentanoici o esanolic). (21)

Dai dati, ne deduciamo che le condizioni sperimentali per la simulazione dell'invecchiamento del bitume attraverso il metodo RTOF sono molto differenti dalle condizioni pratiche. (confrontare le entrate 1,2 tra parentesi con le entrate 4, 5 della tabella 2). Un'altra differenza è la presenza dell'acqua (per avere un'emulsione nella preparazione dell'asfalto) e di altri solventi (principalmente cherosene), sostanze tensioattive o, in generale, altri additivi assenti nei campioni di bitume usati per il trattamento RTOF.

La comparazione tra il Bitume 1 e l'asfalto 1 è omogeneo in quanto hanno la stessa origine.

Ovviamente, una comparazione che comprende l'asfalto 2 è solo indicativa.

Tuttavia, La formazione di asfalteni è il principale effetto della lavorazione del bitume ad alte temperature. Un altro effetto è la formazione di alcuni derivati degli IPA ossidati.

In particolare, siamo riusciti ad osservare la presenza di naftalenedione, antracenedione, fenantrendione e crisenone.

## Conclusione

La quantità totale di IPA nell'asfalto fresco è lo 0.20%. Questa percentuale corrisponde ad una quantità di 40Kg di IPA per 1Km lineare di una strada comune coperta da asfalto spesso 5cm. Questa quantità potrebbe essere fortemente aumentata nell'asfalto prodotto riciclando vecchio asfalto ottenuto da catrami da carbon fossile nei quali il contenuto di IPA è molto alto.

In apparenza, nel vecchio asfalto fabbricato questa quantità è molto ridotta. La quantità di IPA persa potrebbe avere tre principali vie di dispersione, che potrebbero essere considerate comuni a tutti i materiali coprenti, includendo il bitume.

- 1) semplice sublimazione nell'aria
- 2) infiltrazione nel suolo per mezzo dell'acqua, anche se questa possibilità è abbastanza inusuale visto che gli IPA sono poco solubili in acqua.
- 3) Trasformazione in derivativi (24) attraverso reazioni di ossidazione, principalmente reazioni di foto-ossidazione o altre reazioni. L'esposizione alla luce del sole dei derivati del bitume potrebbe essere molto alta. E' dunque importante enfatizzare che i derivativi ossidati ( come i derivativi nitrati) degli IPA sono più pericolosi degli idrocarburi di partenza.

A causa dell'importanza chimica della struttura dei IPA, ricerche riguardanti il loro funzionamento potrebbero essere di largo interesse, non solo con l'intenzione di eliminare una parte dei IPA, ma anche di ottenere intermediati interessanti alla produzione della chimica fine partendo da un materiale comune e poco prezioso.

Infine, l'asfalto usato per ricoprire le strade, potrebbe rilasciare IPA sotto forma di particolato (PM), che deriva dalla frizione tra i pneumatici e l'asfalto (25), il particolato (e in particolare le polveri ultrasottili) è lei stessa un agente inquinante molto pericoloso nell'aria (26) e potrebbe essere un portatore di IPA nel tratto respiratorio umano.

*Ringraziamenti:* l'autore ringrazia MIUR (Ministero dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca, progetto PRIN 2004: SITECOS), e l'università di Bologna (ex 60% MIUR e fondi per la ricerca selettiva argomenti A.A. 2001-2003)