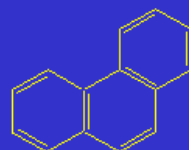
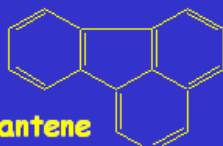


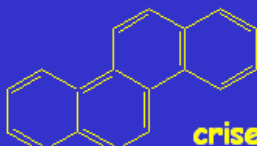
antracene



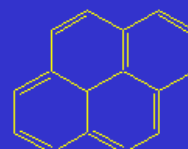
fenantrene



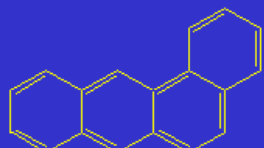
fluorantene



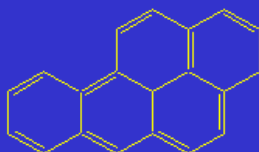
crisene



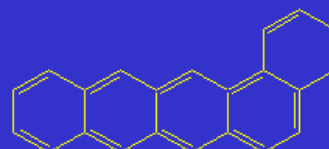
pirene



Benzo[a]antracene



Benzo[a]pirene



dibenzo[a,h]antracene

Laboratorio Mobile

Campagna di Misura degli

Idrocarburi Policiclici Aromatici

COMUNE DI CUSANO MILANINO

24/02/2005 - 21/03/2005



Agenzia Regionale
per la Protezione dell'Ambiente
della Lombardia

Campagna di Misura

Idrocarburi Policiclici Aromatici

COMUNE DI CUSANO MILANINO

MONZA,

Rif. n. /ALM

Gestione e Manutenzione Tecnica

p.i. Davide Paladini

p.i. Valter Meda

Il Responsabile del Procedimento

dott. Raffaella Marigo

Il Responsabile dell'U. O. Sistemi Ambientali

dott. geol. Madela Torretta

INDICE

Premessa	4
Introduzione	5
Gli idrocarburi policiclici aromatici	6
Meccanismo di formazione degli IPA	6
Caratteristiche chimico - fisiche	7
Sorgenti di IPA nell'ambiente	7
Il principio di cancerogenesi negli IPA	9
Addotti degli IPA al DNA e alle proteine	10
Nitro-IPA	11
Cenni di normativa	12
Campagna di misura Idrocarburi Policilcici Aromatici	13
Campionamento dell'aria per l'analisi degli IPA	15
Metodo di riferimento per la determinazione degli IPA in aria	17
Analisi dei risultati	18
Conclusioni	25
Bibliografia	26

Premessa

Il particolato atmosferico (PM) è costituito da centinaia di diverse specie chimiche, inorganiche ed organiche. Per quanto riguarda la frazione organica la classe degli Idrocarburi Policiclici Aromatici costituisce una frazione inconsistente della massa totale del particolato atmosferico (< 0,1%), ma ha un importante interesse tossicologico, in relazione all'attività mutagena e cancerogena di alcuni IPA.

In particolare l'EPA (United States Environmental Protection Agency) ha identificato all'interno di tale classe 16 inquinanti prioritari, alcuni dei quali appartengono alla classe di cancerogenicità 2A (probabile cancerogeno per l'uomo) e 2B (possibile cancerogeno per l'uomo) come definite dalla IARC (Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro) .

Attualmente la Normativa Italiana prevede un limite di legge solo per il benzo[a]pirene (DM 25/11/1994), stabilendo che la sua concentrazione nel PM10 deve rispettare l'obiettivo di qualità di 1 ng/m³ come valore medio annuale, valore da non superare al fine di minimizzare il rischio associato all'esposizione.



Introduzione

In seguito alla richiesta del Comune di Cusano Milanino, il Dipartimento ARPA di Monza ha effettuato una valutazione delle concentrazioni di IPA e nitro - IPA su campioni di PM10 raccolti durante la campagna di qualità dell'aria effettuata nel periodo 24/02/2006 - 21/03/2006 sul territorio Comunale.

La determinazione di tali inquinanti è stata effettuata su 17 campioni di filtri PM10 nel periodo 24 febbraio - 12 marzo 2005.

Le analisi chimiche su tali campioni sono state effettuate dall'U.O. Laboratorio del Dipartimento ARPA di Monza. I risultati delle analisi sono stati trasmessi all'U.O. Sistemi Ambientali in data 22.06.2006 (rif. int. n. 287/06).



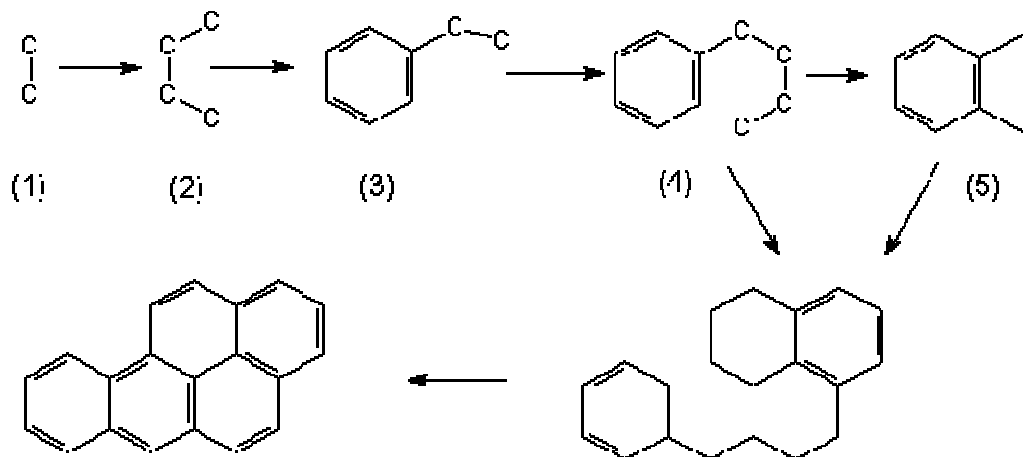
Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Gli IPA sono comuni inquinanti dell'atmosfera di origine antropica e derivano dai processi di combustione incompleta di materiale organico. In ambiente urbano le elevate concentrazioni di IPA in atmosfera sono principalmente legate al traffico autoveicolare (~ 80%) ed agli impianti di riscaldamento alimentati con combustibili liquidi e solidi laddove non è diffusa in modo capillare la metanizzazione. In particolare la loro presenza nei gas di scarico degli autoveicoli, alimentati sia a gasolio che a benzina, è dovuta in parte, alla quantità di IPA già presente nel carburante, in parte alla loro formazione durante la combustione per pirosintesi fra radicali derivanti dai componenti paraffinici e composti aromatici.

Diversi studi hanno messo in evidenza fattori di emissione crescenti di IPA, per autoveicoli, all'aumentare del grado di usura del veicolo e del tenore di aromatici totali nel carburante.

Meccanismo di formazione degli IPA

Il meccanismo di formazione degli IPA non è completamente chiarito; si pensa che avvenga in due stadi: pirolisi e pirosintesi. Ad alte temperature i composti organici sono parzialmente trasformati in molecole più piccole e instabili (cracking pirolitico: frammentazione in numerose parti delle molecole del combustibile a contatto con il fuoco). Questi frammenti, principalmente radicali, si ricombinano per formare molecole più grandi e stabili quali gli idrocarburi aromatici policiclici (pirosintesi).



La reazione di ripolimerizzazione avviene soprattutto in condizioni di carenza di ossigeno; in genere la velocità di formazione degli IPA aumenta con il diminuire del rapporto ossigeno/combustibile: i frammenti spesso perdono qualche atomo di idrogeno, che genera acqua dopo essersi combinato con l'ossigeno durante le varie fasi della reazione: i frammenti ricchi di carbonio si combinano in modo tale da formare gli idrocarburi aromatici policiclici, che rappresentano le molecole più stabili, con un rapporto C/H elevato.

Caratteristiche chimico-fisico

Gli *idrocarburi policiclici aromatici (IPA)* sono un'ampia classe di inquinanti ambientali che presentano un elevato peso molecolare ed una particolare stabilità chimica.

La molecola di questi inquinanti é formata da due o più anelli benzenici, saldati in modo da avere in comune due o più atomi di carbonio.

Gli IPA si dividono in:

- IPA leggeri: costituiti da 2 o 3 anelli
- IPA pesanti: costituiti da 4 o più anelli

Gli IPA contenenti 4 anelli o un numero inferiore in genere rimangono in forma gassosa quando vengono immessi in atmosfera. Dopo aver stazionato meno di 24 ore nell'aria esterna, di solito, vengono degradati in seguito ad una sequenza di reazioni.

Gli IPA con più di 4 anelli benzenici non permangono a lungo nell'atmosfera come molecole gassose. A causa della loro bassa tensione di vapore, queste sostanze tendono rapidamente a condensarsi e a venire adsorbite alla superficie delle particelle di fuliggine e di cenere.

Anche gli IPA con 2 - 4 anelli aderiscono a tali particelle nel periodo invernale, dato che la loro tensione di vapore si riduce bruscamente con l'abbassarsi della temperatura.

Le superfici delle particelle di fuliggine infatti per le loro caratteristiche chimiche risultano degli ottimi adsorbenti delle molecole gassose.

Gli IPA sono:

- scarsamente solubili in acqua
- fortemente lipofili
- facilmente solubili in solventi polari
- scarsamente volatili (tranne i componenti a più basso peso molecolare)
- ampiamente diffusi in varie matrici a causa della loro bassa reattività

Sorgenti di IPA nell'Ambiente

Gli IPA presenti nell'ambiente provengono da numerose fonti.

La più importante fonte di emissione degli IPA è quella dei motori a combustione interna, alimentati da benzina e da gasolio, in particolare si ha:

- impianto di riscaldamento emissioni veicoli a benzina: l'IPA più abbondante è il CicloPenta-(cd)Pirene (la sua concentrazione risulta 10 volte maggiore rispetto al Benzo(a)Pirene);
- emissioni veicolo diesel: sono caratterizzate dalla presenza di Benzo-Nafto-Tiofene, che si forma nel processo di combustione tra le molecole organiche e lo zolfo presente nel combustibile;

Altri fonti di emissione sono rappresentate da:

- impianti di riscaldamento alimentato a olio combustibile (in questo caso oltre ad emettere il Benzo-Nafto-Tiofene viene rilasciata una elevata quantità di Benzo(a)Antracene e Crisene);
- centrali termoelettriche;
- raffinerie;
- impianti di bitumazione;
- incenerimento dei rifiuti;
- fumo esalato dalla combustione di legno e di carbone e da altri processi di combustione in cui il carbonio del combustibile non viene completamente convertito in CO e CO₂.

Sebbene gli IPA rappresentino solo circa lo 0.1% del particolato atmosferico, la loro presenza come inquinanti dell'aria rimane comunque un problema e molti di essi si rivelano cancerogeni, almeno sugli animali da esperimento.

Tra gli IPA a presumibile azione cancerogena per l'uomo vengono indicati il benzo[a]antracene, il benzo[k]fluorantene, benzo[b]fluorantene, il benzo[j]fluorantene, il benzo[a]pirene, il dibenzo[a,h]antracene, l'indeno[1,2,3-cd]pirene.

Si riporta qui di seguito la tabella dell' International Agency for Research on Cancer (IARC) nella quale viene riportata la classe di rischio per singolo composto:

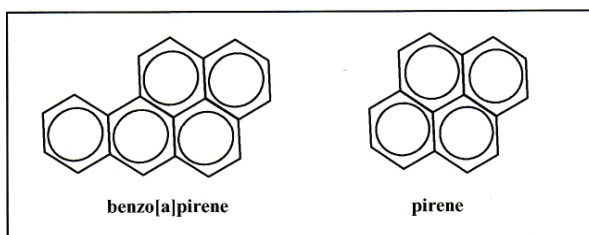
COMPOSTO	CLASSE IARC
Benzo(a)Antracene	2 A
Benzo(k)Florantene	2 B
Benzo(b)Florantene	2 B
Benzo(j)Florantene	2 B
Benzo(a)Pirene	2 A
Di Benzo (ah)Antracene	2 A
Indeno(1,2,3 -cd)Pirene	2 B

Legenda:

- Classe 2 A: probabile cancerogeno
- Classe 2 B: possibile cancerogeno

La determinazione del benzo[a]pirene (BP) viene considerata rappresentativa dei 7 IPA "probabili/possibili" cancerogeni e questa sostanza viene quindi assunta come "marker" dell'esposizione a IPA.

Il benzo(a)pirene (BaP) è un derivato del pirene, che contiene 5 anelli benzenici condensati



Il B(a)P è un comune sottoprodotto della combustione incompleta dei combustibili fossili, della materia organica e del legname; esso è risultato un potente cancerogeno negli animali da esperimento e un probabile cancerogeno per l'uomo.

Il principio di cancerogenesi negli IPA

Gli IPA non sono di per sé agenti cancerogeni, ma solo alcuni derivati in cui essi vengono convertiti dall'organismo nel tentativo di renderli idrosolubili.

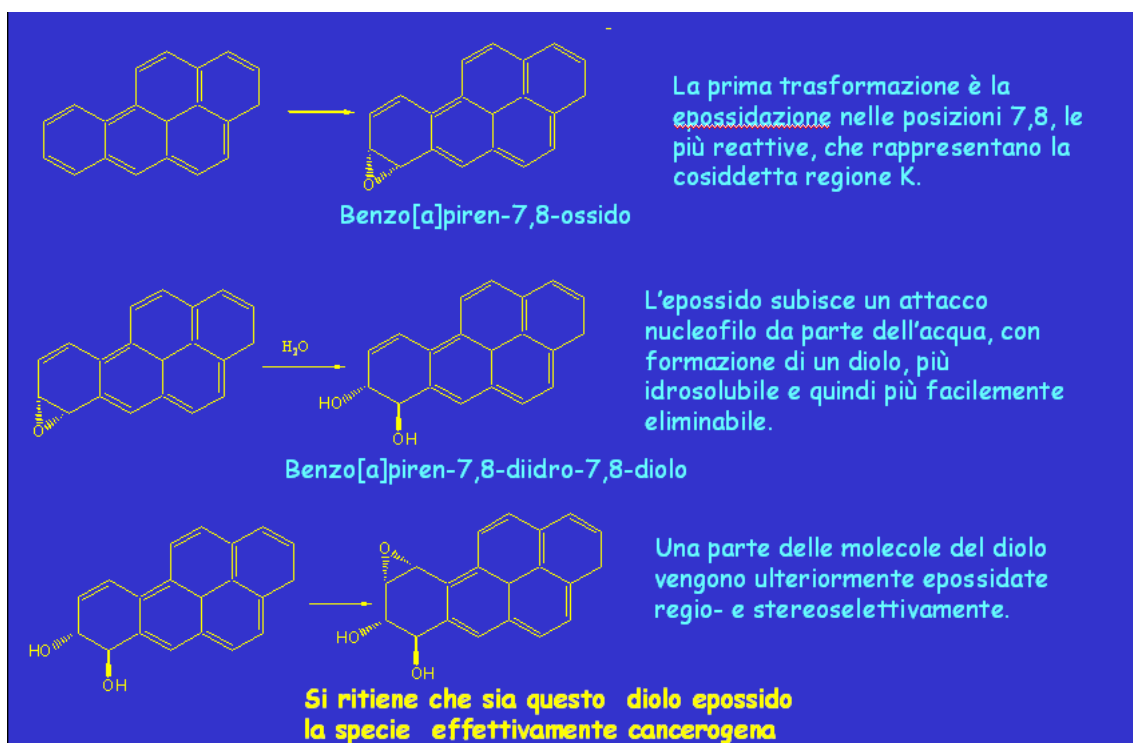
Il meccanismo con cui questi composti agiscono come cancerogeni è ancora poco chiaro e diverse teorie sono state formulate a proposito. La più conosciuta è quella della "bay region", che riguarda, tra altri composti, il benzo[a]pirene, uno degli IPA con maggiore potenziale cancerogeno.

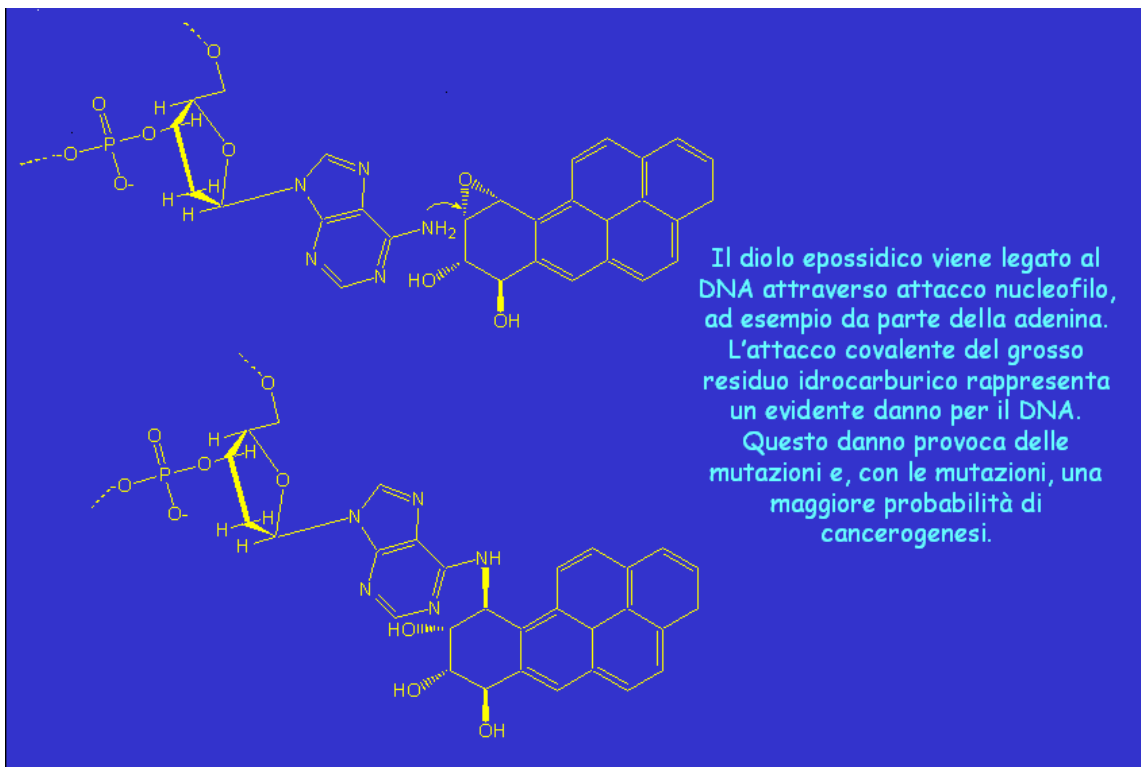
Questa teoria si basa sul metabolismo del benzo[a]pirene ad opera degli enzimi ossidativi a formare, da prima un epossido e poi un diolo epossido.

In accordo con questa teoria, il diolo epossido formato deve possedere la funzione epossidica su un atomo di carbonio della baia e i due gruppi idrossilici che costituiscono il diolo preferenzialmente collocati nella regione pre-baia.

Il diolo epossido del benzo[a]pirene è un mutageno e viene ritenuto il responsabile della attività cancerogena di questo IPA. Il meccanismo con cui agirebbe è quello che passa attraverso la formazione di addotti.

Si riporta qui di seguito il metabolismo del benzo[a]pirene e la formazione del diolo epossido:





Addotti degli IPA al DNA e alle proteine

Gli addotti sono il risultato di una reazione di addizione tra molecole molto reattive, generalmente elettrofile, ottenute da trasformazioni metaboliche ossidative degli xenobiotici e gruppi nucleofili presenti sul DNA e/o proteine. I dioli epossidi degli IPA, ad esempio quello derivato dal benzo[a]pirene, sono in grado di reagire con le macromolecole cellulari e dare gli addotti al DNA e alle proteine. Gli addotti al DNA, qualora non riparati, possono iniziare il processo di cancerogenesi attraverso la formazione di mutazioni. Su questa base alcuni ricercatori hanno suggerito che gli addotti al DNA possano essere utilizzati per la valutazione del rischio cancerogeno e che la loro quantificazione possa riflettere la dose biologicamente efficace.

Gli addotti al DNA vengono generalmente determinati nei globuli bianchi, in particolare nei linfociti, che hanno un tempo di vita medio di circa 15 giorni. Nel caso delle proteine, in particolare albumina ed emoglobina, il tempo di vita medio è circa di 24 e 120 giorni, rispettivamente. Per questa ragione gli addotti possono essere considerati indicatori biologici di esposizione cumulativa.

Gli addotti tra IPA e proteine sono stati indagati fino ad ora in maniera molto superficiale, mentre numerosi studi sono stati condotti sugli addotti al DNA.

I metodi a disposizione per la valutazione degli addotti al DNA degli IPA sono di 3 tipi:

- **Immunologici.** Questi metodi sono basati sulla reazione antigene-anticorpo, sono generalmente poco sensibili (1-4 addotti/10⁸ basi), e la possibilità di reazioni incrociate dell'anticorpo verso altri antigeni ne limita la specificità e rende problematica la determinazione quantitativa.

- Marcatura con atomi radioattivi. Questi metodi utilizzano la tecnica della post marcatura con ^{32}P del nucleotide modificato (addotto), sono molto sensibili (1 addotto/1010 basi) e richiedono piccole quantità di campione (μg). La maggiore limitazione di questa tecnica è la scarsa specificità.
- Cromatografici accoppiati con rivelatore a fluorescenza. In questo caso si sfrutta la fluorescenza specifica di alcuni IPA, come il benzo[a]pirene e i suoi metaboliti, che sono i composti generalmente determinati utilizzando questo metodo. La tecnica è specifica, anche se non applicabile a tutti gli IPA. La sensibilità del metodo è limitata a 1 addotto/107 basi.

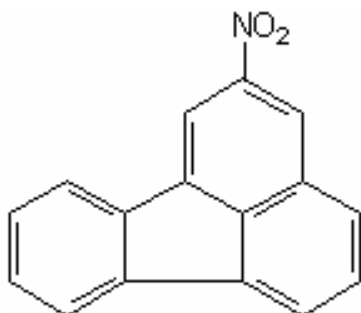
I risultati ottenuti determinando gli addotti con ciascuno di questi metodi sono scarsamente correlati, questo significa, che, soprattutto alle basse esposizioni, le tecniche misurano composti differenti. Va inoltre specificato che queste tecniche, che richiedono l'estrazione del DNA, la sua purificazione e, talvolta, la sua marcatura con atomi radioattivi, sono complesse e richiedono tempi lunghi ed una notevole esperienza per essere eseguite. Inoltre la standardizzazione dei metodi, il controllo di qualità intra- e inter-laboratoriale sono spesso lacunosi. Per queste ragioni queste tecniche non possono essere considerate di routine.

Nitro IPA

Gli idrocarburi policiclici aromatici nitrati (Nitro-IPA) sono composti organici caratterizzati dalla presenza di uno o più gruppi nitro (NO_2) che sostituiscono gli idrogeni presenti nelle strutture degli idrocarburi policiclici aromatici.

Le sorgenti atmosferiche dei Nitro-IPA sono le reazioni di combustione in presenza di ossidi di azoto e le reazioni radicaliche tra gli IPA e gli agenti nitranti prodotti durante i fenomeni di smog fotochimico. La presenza in atmosfera dei Nitro-IPA costituisce quindi un indice dei fenomeni di inquinamento fotochimico

I Nitro-IPA sono da tempo oggetto di studio per il loro impatto sulla salute dell'uomo. Tali composti risultano essere tra le specie più mutagene e per alcuni di essi sono state provate anche proprietà cancerogene. Fra i Nitro-IPA uno dei composti dotati di maggior potere mutageno è il *2-Nitrofluorantene*, che si forma essenzialmente durante gli eventi di smog fotochimico.



$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NO}_2$ (2-Nitrofluorantene)

Pur non appartenendo alla categoria degli inquinanti le cui concentrazioni in atmosfera o nelle emissioni sono regolamentate, tuttavia la loro presenza diffusa

nell'ambiente e la relazione dimostrata con alcune sorgenti specifiche ha stimolato l'identificazione e quantificazione di N-IPA in atmosfera e nelle emissioni antropiche (in primis, il traffico autoveicolare).

La loro concentrazione all'interno del particolato atmosferico è inferiore, rispetto a quello degli IPA, di un fattore 10.

Cenni di Normativa

I valori di concentrazione e di esposizione degli inquinanti atmosferici individuati dalla normativa italiana sono definiti sulla base di indicazioni dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS).

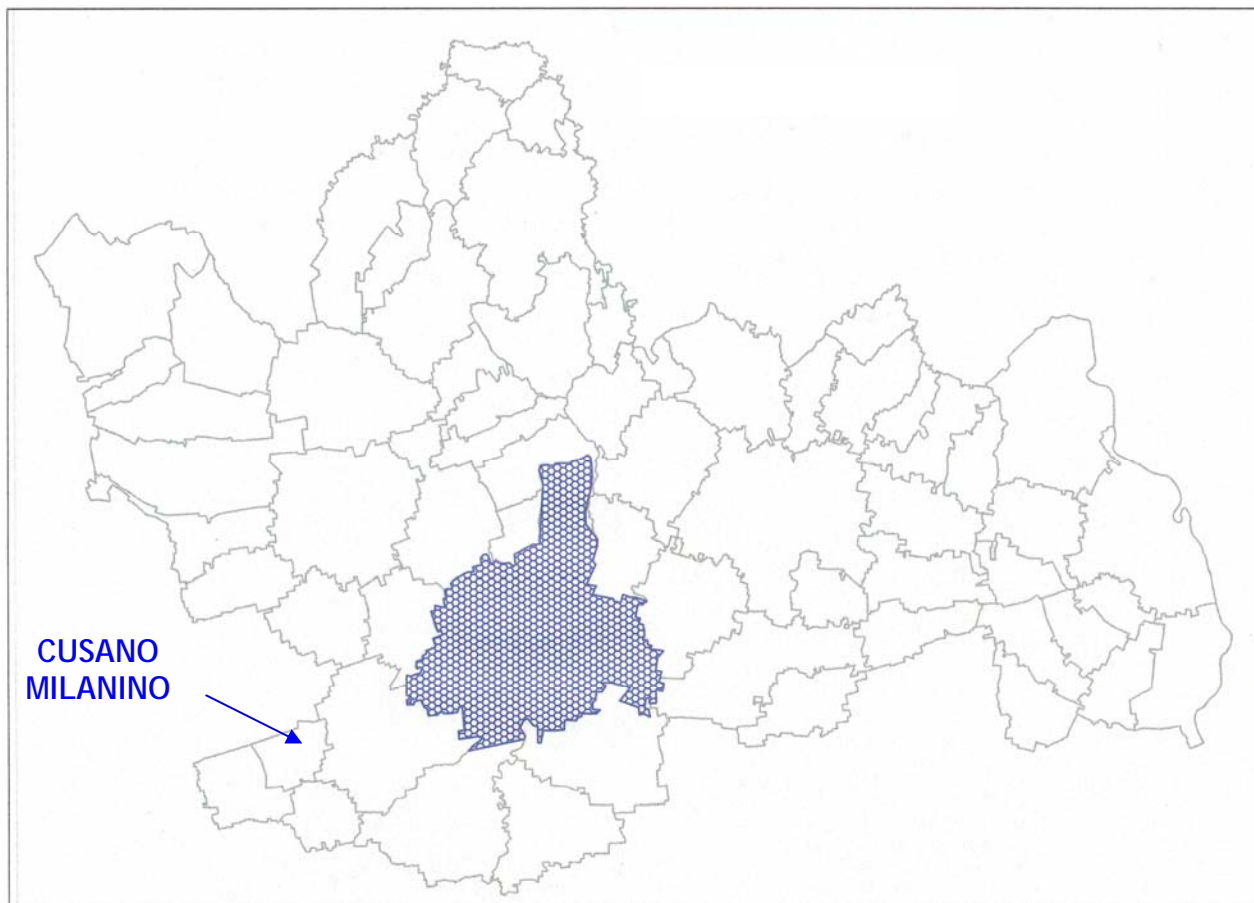
E' stato inoltre definito, per le grandi aree urbane, con i D.M. 15.4.1994 e D.M. 25.11.1994, un obiettivo di qualità.

Il D.M. 25.11.1994 prende in considerazione gli IPA più pericolosi (4-5 anelli); l'obiettivo di qualità fa riferimento alle concentrazioni del solo Benzo(a)Pirene che viene quindi scelto come tracciante rappresentativo dell'intera classe.

OBBIETTIVO DI QUALITA' PER IL BaP (D.M. 25.11.1994)		
Parametro	Dal 01.01.1996 al 31.12.1998	Dal 01.01.1999
Media Mobile Giornaliera su un anno	2.5 ng/m ³	1 ng/m ³

Campagna di Misura Idrocarburi Policiclici Aromatici

Sito di Misura



Periodo di misura	24 febbraio – 12 marzo 2006
Sito di misura:	Via Buffoli angolo via Tuberose
Assi stradali provinciali:	S.P. 9 Vallassina S.P. 153 Rho – Cusano Milanino
Assi stradali comunali	Via Sormani V.le Cooperazione V.le Unione
Autostrade e tangenziali:	A4 Torino – Milano – Venezia

Lo scenario analizzato è illustrato in figura 1.

La postazione di misura è caratterizzata da una situazione di fondo urbano interessato solo da traffico di tipo locale, si trova infatti in una zona residenziale del comune a ridosso di un'area agricola.

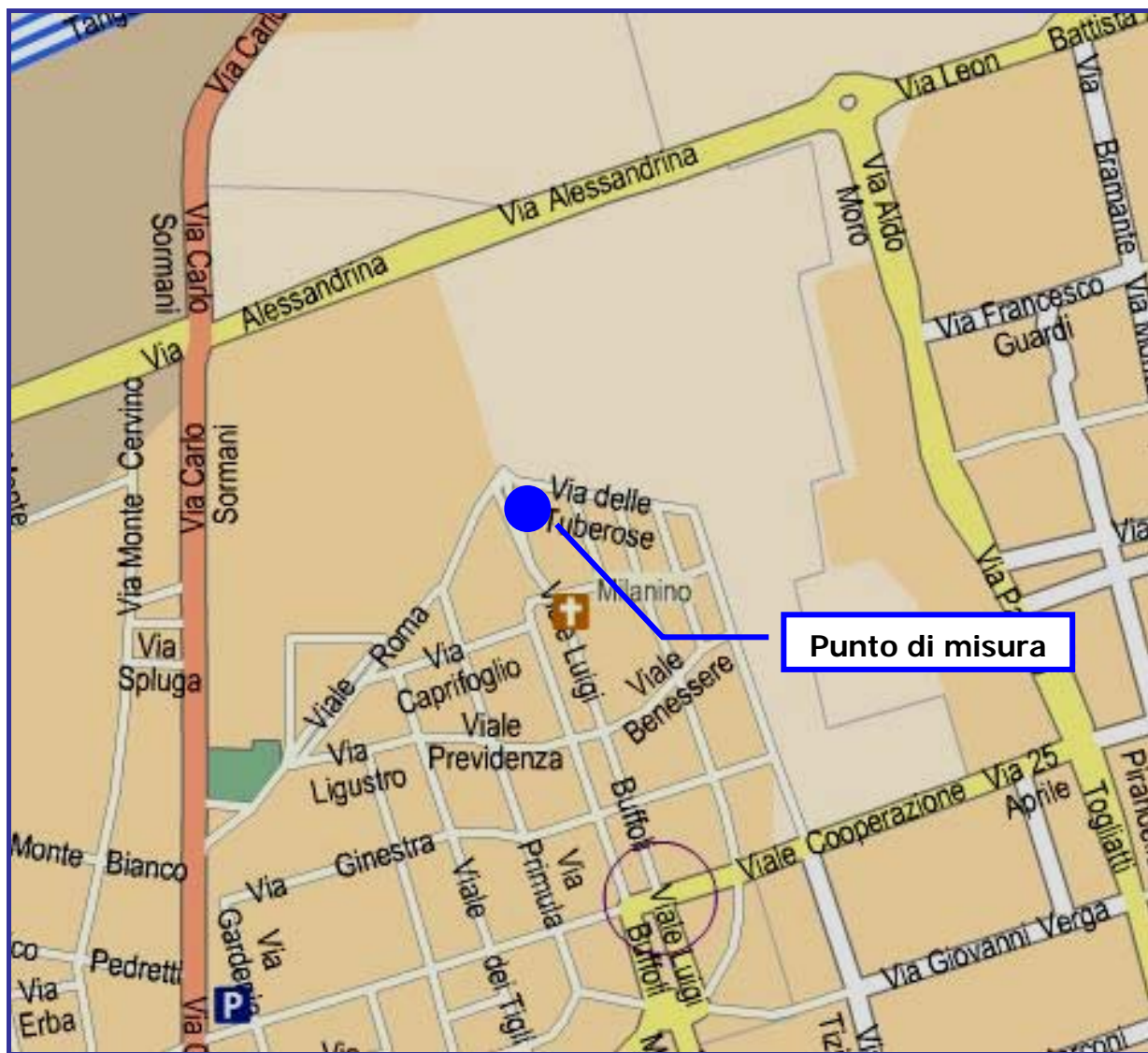


Figura 1: posizionamento del Laboratorio mobile nel Comune di Cusano Milanino

Campionamento dell'aria per l'analisi degli IPA

I prelievi di aria per l'analisi degli IPA sono stati effettuati tramite un campionatore di polveri PM10 con metodo gravimetrico, costituito da un modulo sequenziale Sentinel PM per la sostituzione automatica dei filtri (fig. 1) e dotato di testa di prelievo, per il taglio delle particelle a 10 µm, di tipo EPA (americana - fig.2) omologata e dimensionata per operare con un flusso di 1 m³/h.

La testa di prelievo tramite il raccordo per la connessione al sistema di campionamento, è collegata ad una pompa che aspirando l'aria fa in modo che il particolato atmosferico impatti sulla membrana all'interno della testa e vi aderisca. L'attività della pompa è regolata da una centralina che, grazie all'azione di una valvola di by-pass assicura una porta d'aria in ingresso costante.

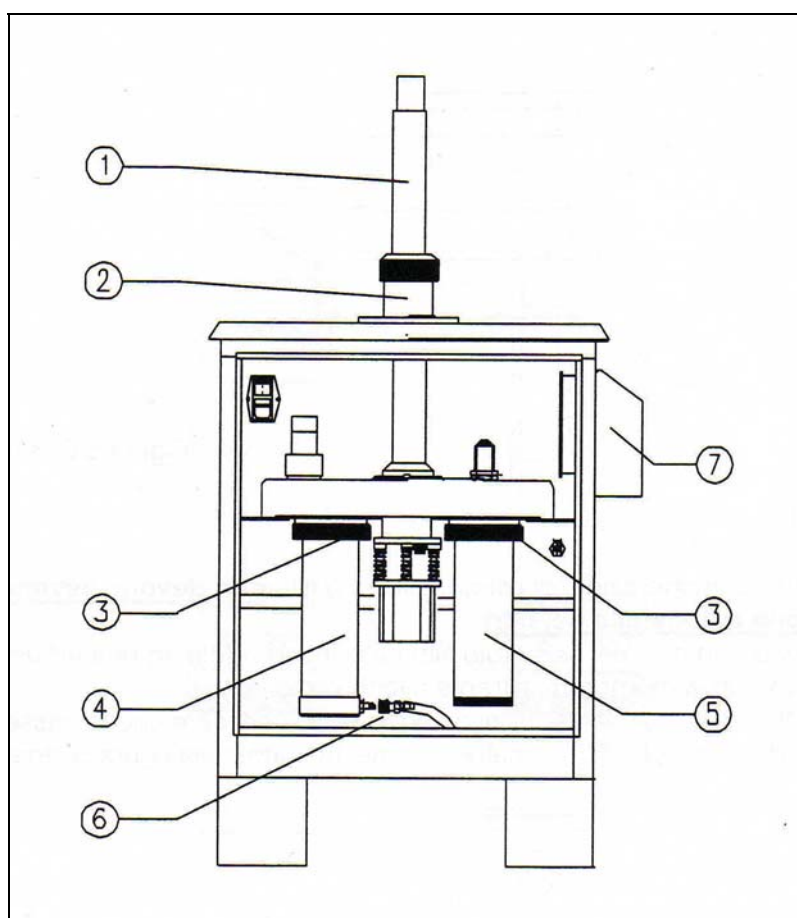


Figura 1

1. tubo di aspirazione
2. gruppo di scorrimento
3. ghiera filettate di serraggio caricatori filtri
4. caricatore filtri puliti
5. serbatoio filtri esposti
6. connessione pneumatica per carico filtri
7. carter uscita aria ventilazione interna

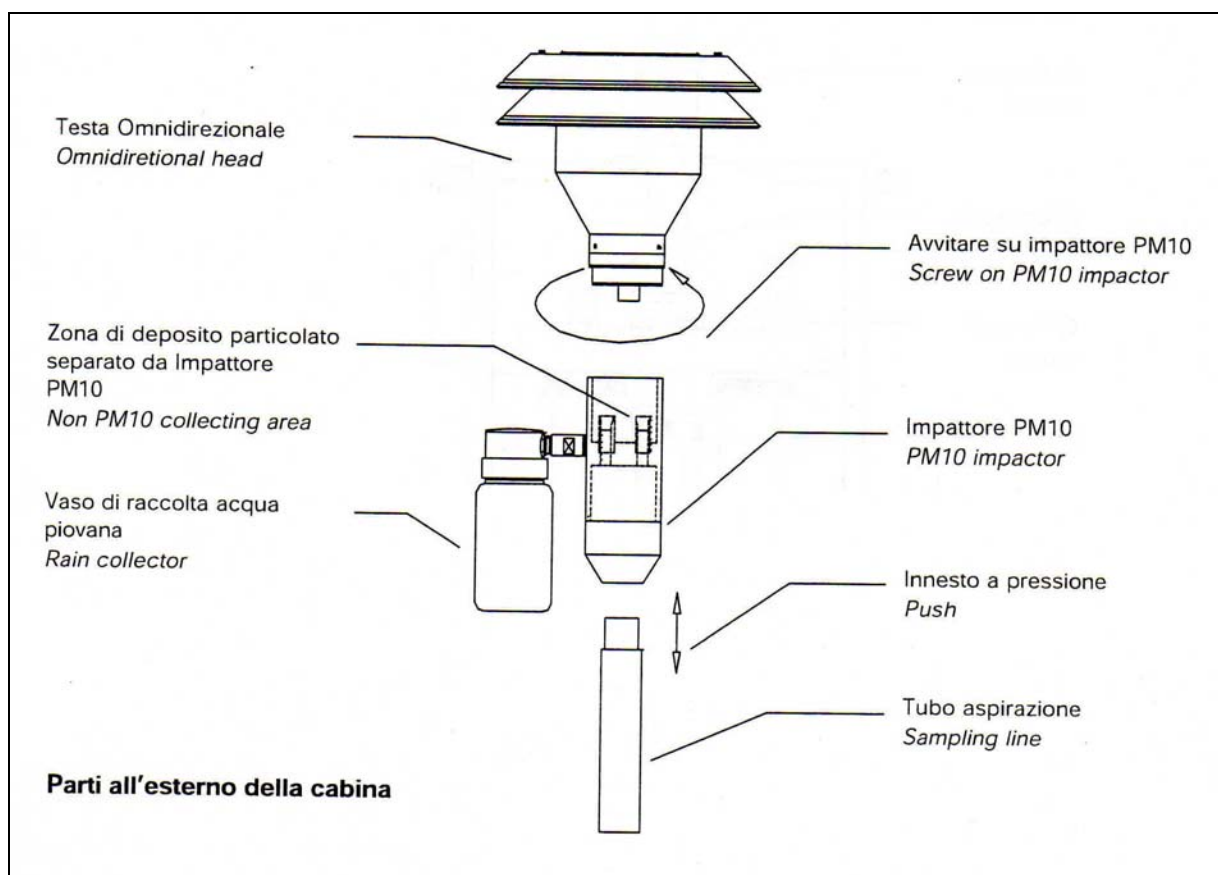


Figura 2

Durante la campagna di misura delle polveri è stato impostato un flusso di campionamento pari: $Q_a = 16.67 \text{ l/min}$.

Per la raccolta del PM10 sono stati utilizzati filtri in borosilicato, tra i più adatti, secondo i dati di letteratura, per l'analisi degli IPA.

Ogni singolo campione è rimasto in misura per un periodo di 24 ore.

Al termine delle 24 ore di campionamento la pompa interrompe l'aspirazione, il pistone si solleva, il sequenziatore ruota orizzontalmente, spostando il filtro appena utilizzato e posizionando quello nuovo, il pistone si riabbassa chiudendo ermeticamente il filtro e la pompa riprende ad aspirare. Questo ciclo si ripete giornalmente.

Metodo di riferimento per la determinazione di IPA in Aria

Questo metodo permette la determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici con 4 - 6 anelli, presenti nel particolato atmosferico:

- Benz[a]Antracene
- Benzo[b]Fluorantene
- Benzo[j]Fluorantene
- Benzo[k]Fluorantene
- Benzo[a]Pirene
- Indeno[1,2,3-cd]Pirene
- Dibenz[a,h]Antracene

Il metodo é applicabile in ambienti esterni, a concentrazione di singoli IPA [C_{IPA}] > 0.05 ng/m³

Tramite un campionatore ad alto volume viene raccolta, per aspirazione, una quantità nota di materiale particolato atmosferico su appositi filtri privi di leganti organici.

Il prelievo deve cominciare nelle prime ore del mattino e la durata del campionamento deve essere di 24 ore.

Il materiale raccolto viene sottoposto ad estrazione con cicloesano mediante ultrasuoni. L'estratto viene poi purificato mediante cromatografia su strato sottile (TLC) di gel di silice.

L'identificazione ed il dosaggio degli IPA vengono effettuati mediante gascromatografia (GC) con colonna capillare e rivelatore a ionizzazione di fiamma. L'identificazione degli IPA viene confermata mediante gascromatografia - spettrometria di massa su campioni selezionati.

Il metodo utilizzato è stato sviluppato dall'Università di Milano Bicocca (Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio) in collaborazione con ARPA Lombardia; permette la determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e nitro derivati (nitroIPA) presenti nel particolato atmosferico.

Il metodo messo a punto permette la determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e nitroderivati (NITROIPA), presenti nel particolato atmosferico.

Il metodo consiste nell'estrazione degli analiti dal filtro mediante bagno ad ultrasuoni con acetonitrile, comune per IPA e Nitro-IPA.

L'estratto viene suddiviso in due aliquote, la prima viene analizzata direttamente in HPLC (IPA), l'altra viene sottoposta a ulteriore trattamento mediante riduzione ad Ammino-IPA (con Si e Zn). La conversione è necessaria per rendere fluorescenti e quindi migliorare le caratteristiche di specificità e sensibilità del metodo, soprattutto in relazione alle basse concentrazioni ipotizzabili nel particolato.

Per quanto riguarda poi l'analisi degli IPA si è utilizzato e adattato un metodo già in uso presso l'U.O. Laboratorio per altre matrici (acque, terreni), mentre per i NitroIPA è stata messa a punto una nuova procedura.

Le analisi strumentali di IPA e di Nitro-IPA vengono effettuate con colonne diverse; l'utilizzo di due colonne e quindi la necessità di effettuare due corse cromatografiche è motivata dalla co-eluzione di Nitro/Ammino e alcuni IPA.

La separazione viene effettuata con lo stesso gradiente per le due colonne utilizzando Acqua ultrapura e Acetonitrile .

Il cromatogramma viene acquisito monitorando in DAD e Fluorimetria.

Analisi dei risultati

In questo capitolo si descrivono i trend degli IPA riscontrati nel Comune di Cusano Milanino presso la postazione di via Buffoli, angolo via Tuberose, un viale residenziale alberato del centro cittadino con sede stradale a doppio senso di marcia, circondata da edifici.

A circa un Km dal punto di misura si trova l'imbocco della tangenziale Est e lo snodo della SS Milano - Meda, due arterie viarie interessate durante tutta la settimana da ingenti volumi di traffico, in genere lento e continuo per la frequente formazione di code.

Il campionamento per la misura degli IPA in atmosfera è stato eseguito secondo quanto previsto dal D.M. 25 Novembre 1994 con prelievi giornalieri di particolato: la metodica analitica per la determinazione dei vari Idrocarburi Policiclici Aromatici nei campioni prelevati è stata standardizzata nel 2005¹.

La normativa sopra indicata prevede un obiettivo di qualità dell'aria pari a 1 ng/m³ su base annua delle concentrazioni di IPA facendo riferimento alla concentrazioni di benzo(a)pirene.

Esaminando l'indicatore proposto dalla normativa, appare subito evidente che la scala temporale adeguata per una valutazione è generalmente quella annuale. Una campagna di misura condotta per un periodo più breve può essere utile in un'ottica di approccio preliminare alla caratterizzazione dei livelli di immissione nel luogo soggetto all'indagine.

La **Tabella 1**, presenta i risultati delle determinazioni analitiche degli IPA sui singoli campioni giornalieri (17 campioni).

Il grafico dei risultati analitici è riportato in **figura 1**, considerando gli IPA totali, intesi cioè come somma delle concentrazioni dei singoli IPA esaminati.

Il *benzo(a)antracene* ed il *crisene* indicatori delle fonti di inquinamento da impianti di riscaldamento alimentati ad olio combustibile, contribuiscono rispettivamente per il 4% ed il 16% (**figura 2**).

¹ Cfr. pag. 17 per il metodo di analisi.

Tabella 1: valori medi giornalieri in ng/m³ degli IPA, rilevati con laboratorio mobile in via Buffoli nel comune di Cusano Milanino

IPA (ng/m ³)	IARC ^{*)}	24-feb	25-feb	26-feb	27-feb	28-feb	01-mar	02-mar	03-mar	04-mar	05-mar	06-mar	07-mar	08-mar	09-mar	10-mar	11-mar	12-mar
FENANTILENE		0.89	0.16	0.11	0.26	0.61	0.74	0.43	0.3	0.42	0.07	0.12	0.2	0.22	0.31	0.37	0.29	0.26
ANTRACENE		0.14	<0.007	<0.007	<0.007	<0.007	0.050	<0.007	0.010	<0.007	<0.007	0.010	<0.007	0.010	<0.007	0.020	<0.007	0.007
FLUORANTENE		<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
PIRENE		0.90	0.35	0.19	0.38	0.66	0.70	1.22	0.51	0.67	0.30	0.35	0.41	0.40	0.47	0.75	0.58	0.36
BENZO(a)ANTRACENE	2A	0.74	0.21	0.11	0.24	0.30	0.63	0.47	0.48	0.62	0.13	0.19	0.26	0.26	0.27	0.38	0.49	0.19
CRISENE	2B	3.00	0.94	0.62	1.26	1.26	2.49	1.30	1.40	1.86	0.57	0.76	0.95	0.91	1.19	1.47	1.93	0.73
BENZO(b)FLUORANTENE	2B	2.28	0.82	0.59	0.84	0.74	1.80	0.85	1.19	2.22	0.74	0.43	0.62	0.69	1.23	1.10	1.33	0.60
BENZO(k)FLUORANTENE	2A	1.13	0.42	0.27	0.38	0.39	0.91	0.48	0.68	1.20	0.41	0.24	0.35	0.39	0.64	0.61	0.66	0.33
BENZO(a)PIRENE		2.42	0.79	0.46	0.66	0.67	1.93	0.86	1.37	2.70	0.67	0.41	0.71	0.78	1.17	1.17	1.25	0.57
BENZO(gli)PERILENE	2A	2.38	1.00	0.69	0.84	0.75	2.38	1.16	1.72	3.29	1.09	0.56	0.76	1.01	1.61	1.49	1.19	0.68
DIBENZO(a;h)ANTRACENE	2B	0.15	0.04	0.04	<0.05	0.04	0.06	0.04	0.05	0.11	0.04	<0.02	0.03	<0.03	0.05	0.04	0.06	0.04
INDENO(123cd)PIRENE		1.97	0.56	0.24	0.24	0.47	1.37	0.78	0.70	1.73	0.59	0.33	0.54	0.80	1.05	1.08	1.70	0.63
BENZO(e)PIRENE		2.21	0.54	0.32	0.56	0.61	1.51	1.28	0.69	1.13	0.29	0.26	0.42	0.5	0.66	0.73	1.1	0.53

Nitro - IPA (ng/m ³)	24-feb	25-feb	26-feb	27-feb	28-feb	01-mar	02-mar	03-mar	04-mar	05-mar	06-mar	07-mar	08-mar	09-mar	10-mar	11-mar	12-mar
4-NITROBIFENILE	0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004
1-NITROPIRENE	<0.002	<0.004	<0.004	0.014	0.014	0.011	<0.004	<0.004	<0.004	0.01	<0.004	<0.004	0.012	0.025	0.009	<0.004	0.014
6-NITROCRISENE	<0.004	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	0.009	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008	<0.008
6-NITROBENZO(a)PIRENE	<0.002	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004	<0.004

*) Legenda:

Classe 2A: probabile cancerogeno

Classe 2B: possibile cancerogeno

IPA TOTOTALI - VIA BUFFOLI - CUSANO MILANINO

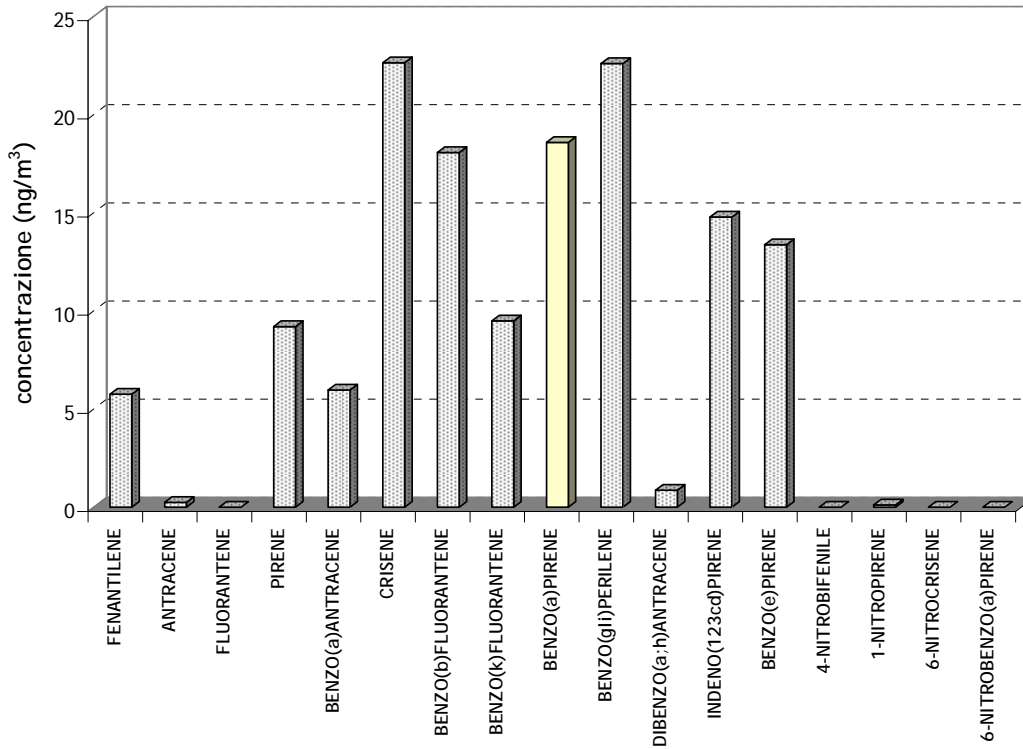


Figura 1

FRAZIONE PERCENTUALE IPA

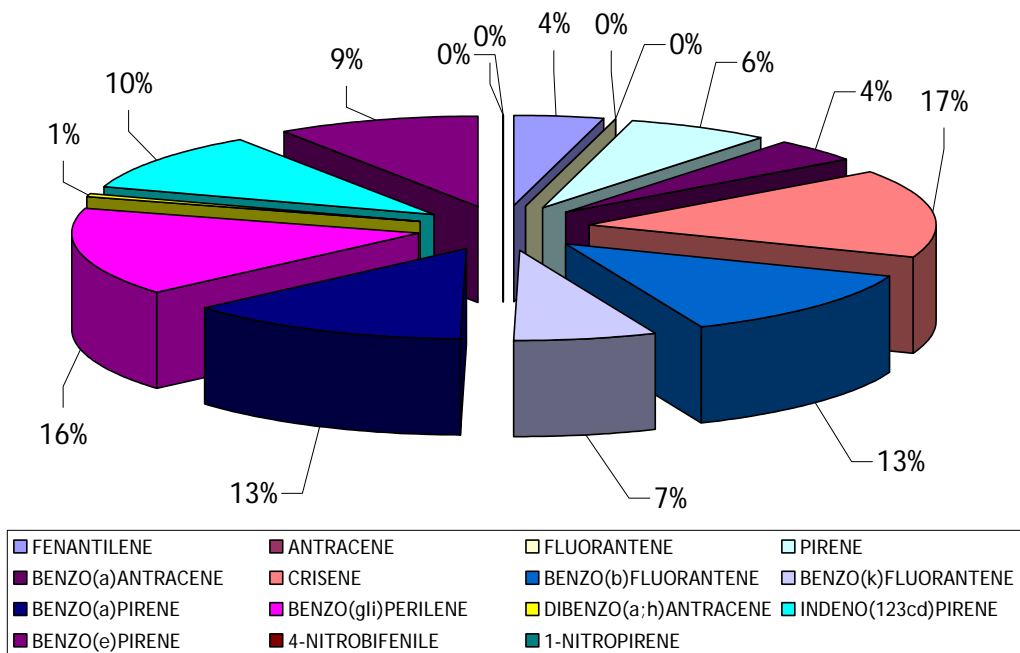


Figura 2

Non essendo riscontrabili evidenti picchi di indeno(1,2,3,cd)pirene (10%) e benzo(g)perilene (16%) rispetto al benzo(a)pirene (17%), non è possibile ipotizzare il

prevalere di inquinamento urbano per emissioni da combustione relativamente a tutta la campagna di misura (figura3).

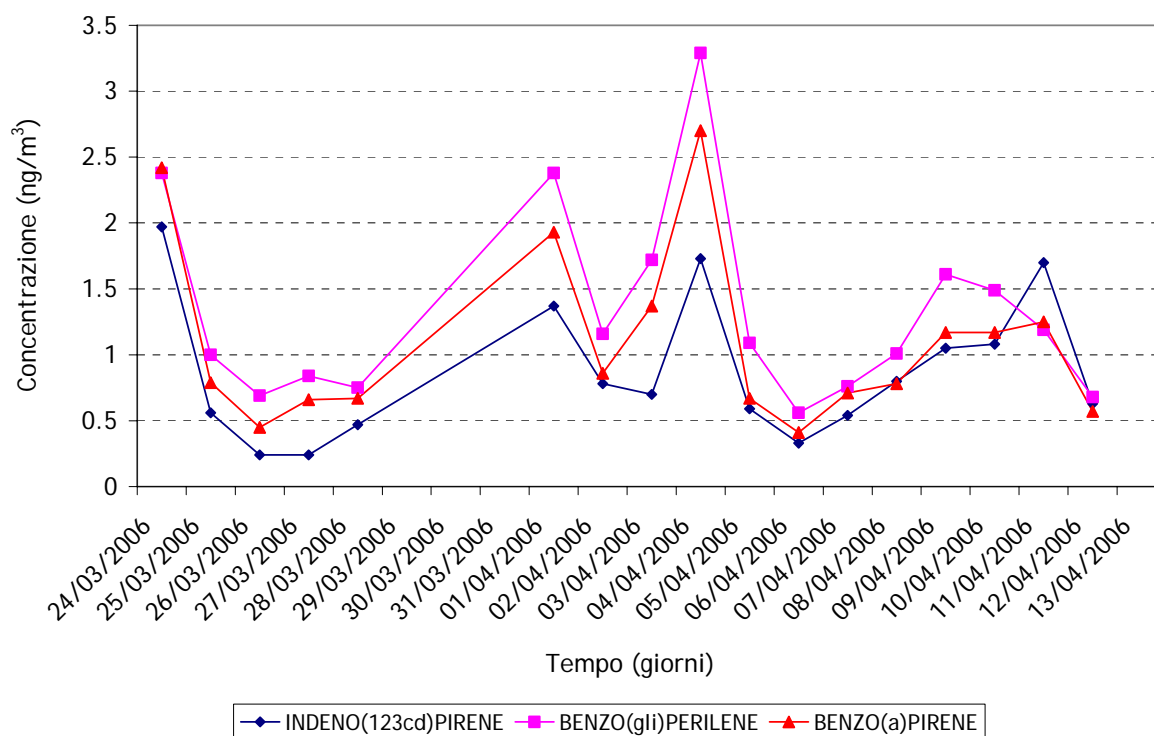


Figura 3

Per una migliore caratterizzazione, sono stati allora riportati gli andamenti medi di NO_2 e CO (figura 4 e 5) rilevati durante la campagna di qualità dell'aria, infatti questi gas, pur non essendo una causa diretta della formazione del particolato, sono, in generale, dei buoni indicatori di inquinamento antropico da traffico e per questo motivo, in alcuni casi, possono essere considerati buoni descrittori dell'andamento del particolato atmosferico per un determinato sito. I coefficienti di correlazione (R)² ottenuti confrontando le concentrazioni di IPA totali (ng/m^3) con quelle di CO (mg/m^3) ed NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) mostrano una discreta correlazione ($R_{\text{CO}} = 0.6 - R_{\text{NO}_2} = 0.6$) ma non permettono di affermare con certezza che la formazione degli IPA nel sito di campionamento è dovuta principalmente al traffico veicolare.

² Il coefficiente di correlazione di Pearson misura il grado di correlazione lineare tra due variabili X e Y calcolando il rapporto tra la loro covarianza ed il prodotto delle rispettive deviazioni standard: il valore deve essere compreso tra 0 e 1. Più ci si avvicina ad 1 più le grandezze sono correlate.

$$r = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sqrt{\text{var}(X) \cdot \text{var}(Y)}}$$

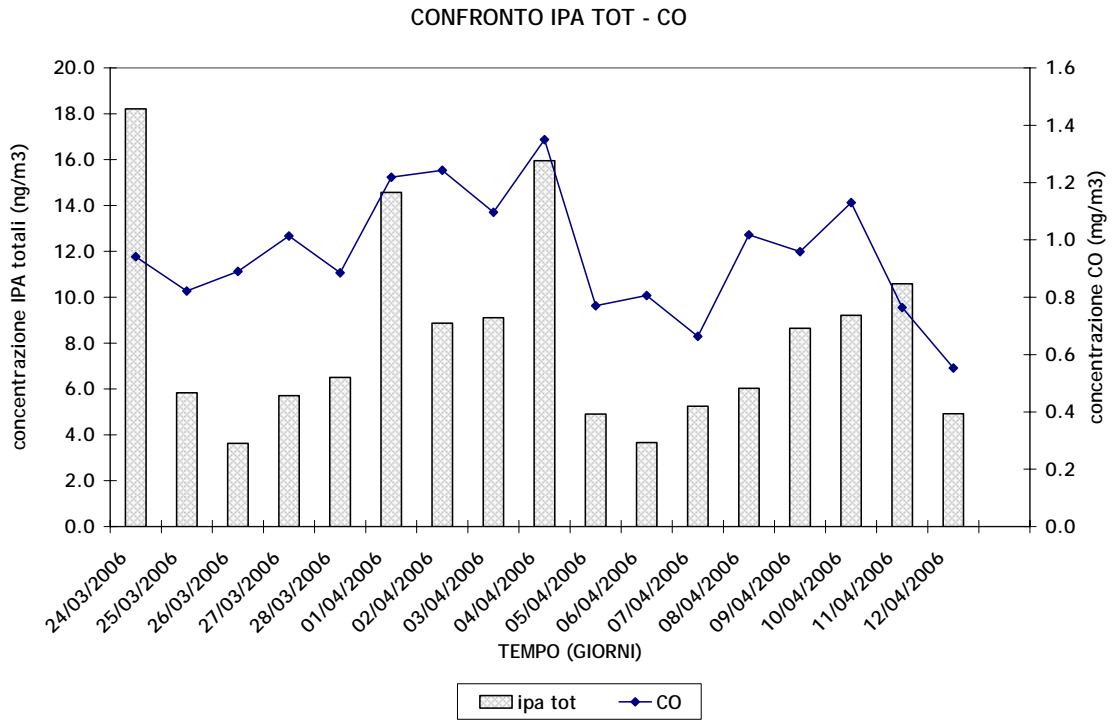


Figura 4

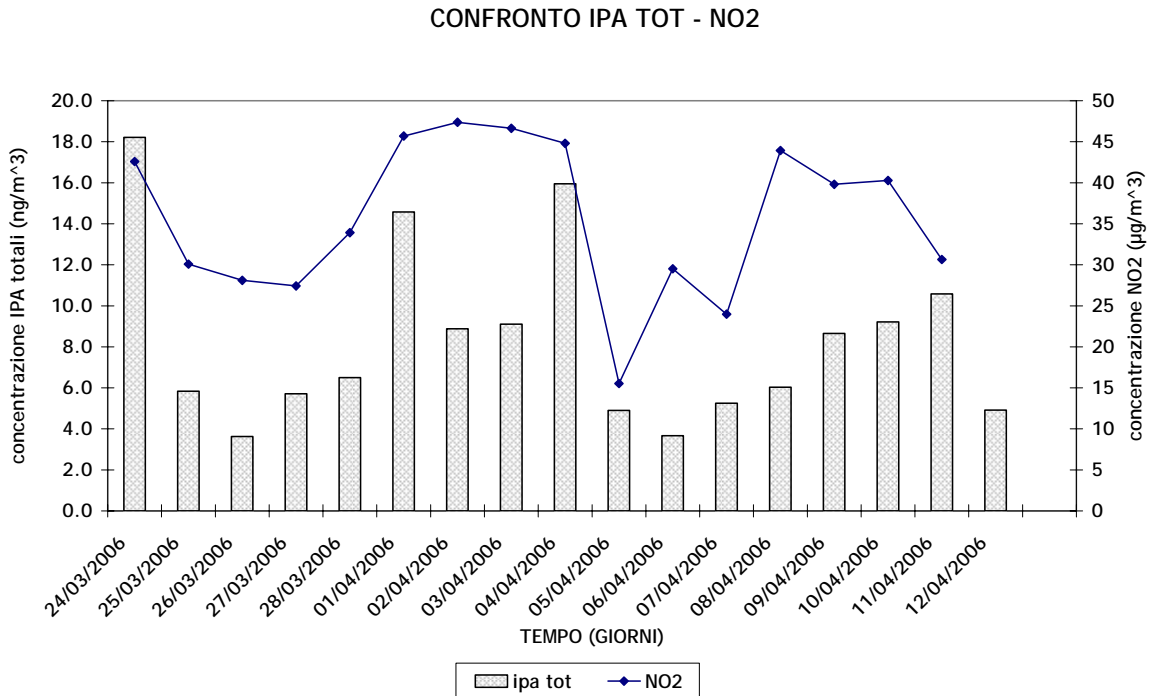


Figura 5

La figura 6 presenta l'andamento del *benzo(a)pirene* relativamente al periodo di misura. Anche se non è stato possibile ricavare la media mobile annua per la scarsità di dati è possibile osservare che su 17 giorni di monitoraggio si sono verificati 4 giorni di superamento del limite di legge, fissato per questo inquinante ad 1 ng/m^3 (inteso come media annuale).

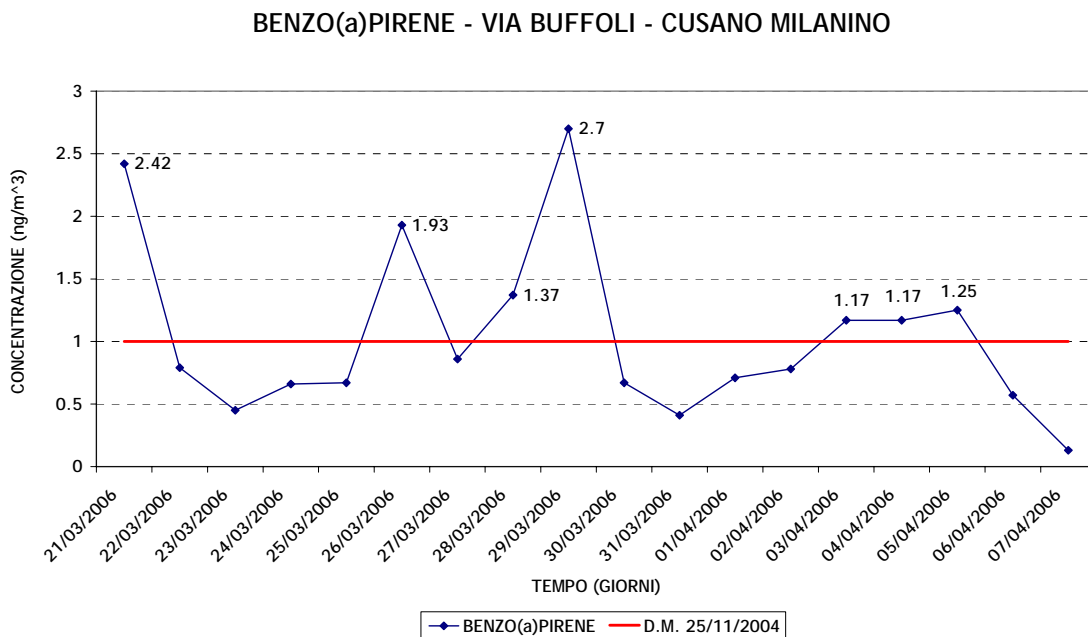


Figura 6

Al fine poi di confermare quanto riportato in letteratura e cioè che il *benzo(a)pirene* può essere considerato un "marker" degli IPA, si è voluto verificare il grado di correlazione esistente tra il Benzo(a)Pirene e gli altri IPA. E' interessante notare come dal confronto sia risultata un'ottima correlazione ($R = 0.97$) fra i livelli di IPA totali e i livelli di B(a)P determinati nei campioni giornalieri ($n=17$).

Prendendo come marker degli IPA il *benzo(a)pirene*, si è voluto verificare se vi fosse qualche correlazione tra questo inquinante e le condizioni meteorologiche relative al periodo di misura.

Dai dati di letteratura risulta che gli IPA con alto peso molecolare come il *benzo(a)pirene*, presentino una variabilità in particolar modo con la temperatura (Halsall e coll.).

Dal grafico è possibile osservare come a picchi di radiazione corrispondano basse concentrazioni di B(a)P.

Gli IPA infatti reagiscono anche con l'ozono, come ampiamente documentato in letteratura³, con diversi possibili meccanismi.

³ Cfr. Rindone B., Beltrame P., De Cesaris A.L.: "IL benzene ed altri composti aromatici: monitoraggio e rischi per l'uomo.

**FLUTTUAZIONE DEL B(a)P IN RELAZIONE AI VALORI MEDI DI RADIAZIONE
CAMPAGNA DELL'ARIA - CUSANO MILANINO**

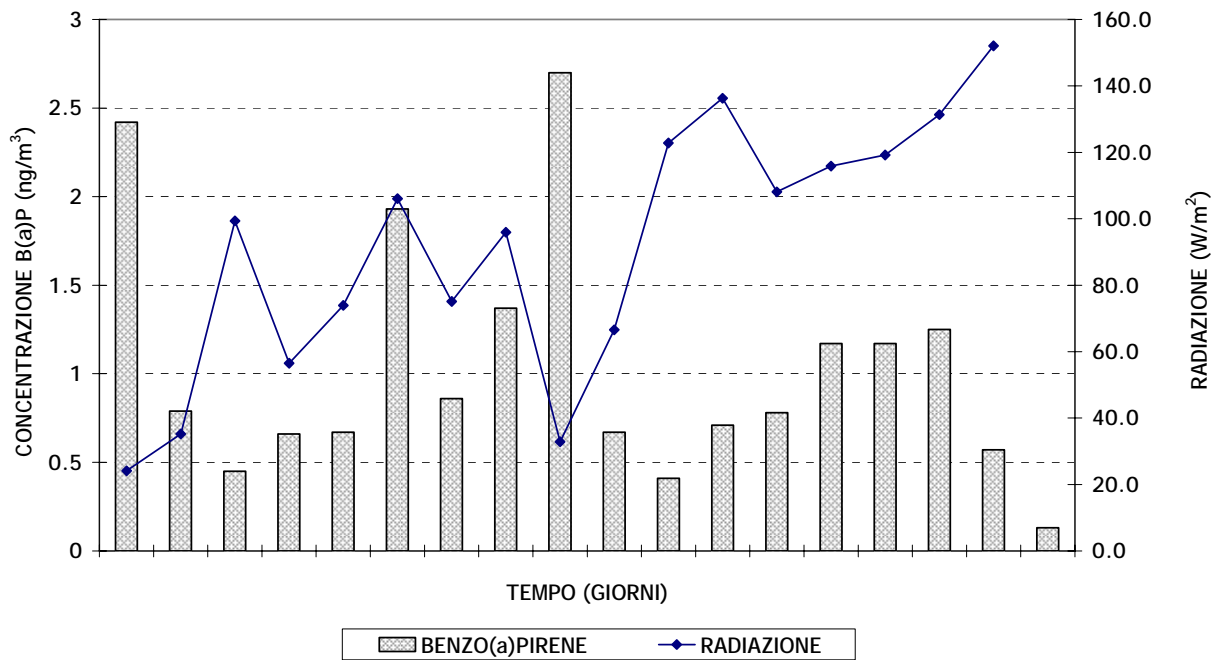


Figura 7

Nitro - IPA

Per quanto riguarda i nitro-IPA, le aliquote estratte dai campioni di PM10 hanno dato valori di concentrazione sotto la soglia di rilevabilità del metodo (si veda tab. 1) per tale motivo non è stato possibile fare alcuna valutazione in merito a tali inquinanti.

E' possibile però dire che i livelli di Nitro-IPA rilevati nel sito di misura erano presenti in quantità non significative.

Il campionamento per la misura degli IPA in atmosfera è stato eseguito secondo quanto previsto dal D.M. 25 Novembre 1994 con prelievi giornalieri di particolato.

Il monitoraggio degli IPA effettuato nell'area urbana di Cusano Milanino nel periodo 24/02/2006 - 12/03/2006 ha permesso un approccio preliminare alla caratterizzazione dei livelli di immissione nel luogo soggetto all'indagine.

Per quanto concerne il **Benzo(a)Pirene**, unico composto normato non è stato possibile ricavarne la media mobile annua dato il limitato periodo monitoraggio.

E' comunque interessante segnalare che *sono stati osservati 4 superamenti del limite di legge su 18 giorni di misura (D.M. 25.11.1994).*

Tale risultato deve essere inteso come campanello d'allarme ma non permette deduzioni conclusive sui livelli di IPA nel sito di misura in quanto il limite di legge è riferito all'intero anno.

Per poter meglio caratterizzare la zona, sarebbe necessario svolgere ulteriori campagne che permettano di raccogliere un maggior numero di dati; in particolare si consiglia di effettuare almeno due campagne di misura, di cui una nel periodo invernale ed una nel periodo estivo.

Bibliografia

- Atkinson, R., Carter, W. P. L., Plum, C. N., Winer, A. M., Pitts, J. N. 1984. Kinetics of gas-phase reactions of NO₃ radicals with a series of aromatics at 296±2K, *Int. J. Chem. Kinetics*, 16, 886.
- Becker, K-H., Cox, A., LeBras, G., Lesclaux, R., Moortgat, K., Sidebottom, W., Zellner, R. 1992. Reaction of OH radical. EUROTRAC, Annual Report, 9.
- Bierbaum, U. M., Filley, J., DePuy, C. H. 1994. Kinetic Isotope Effect in Gas-Phase induced elimination reactions. *American Chemical Society*, 107, 2818.
- Cassoni F., Bocchi C. ARPA Emilia Romagna. "Monitoraggio della mutagenicità del particolato atmosferico urbano: Rete Regionale dell'Emilia Romagna - Aggiornamento anno 2004.
- Cecinato, A., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M. 1993. Ruolo dei VOC nella formazione di ozono. Atti della giornata di studio inquinamento chimico e fotochimico in aree della Lombardia, Saronno 14 ottobre 1993.
- CISE 1996. Disaggregazione spaziale, temporale e dei composti organici volatili del censimento delle emissioni CORINAIR 1990. Applicazione alla Regione Lombardia.
- D. Igs. Minambiente e Minsalute n. 25 novembre 1994.
- DM n° 60 del 2/4/2002 "Recepimento della Direttiva 99/30/CE del Consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo e della Direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità dell'aria ambiente per il benzene e il monossido di carbonio.
- Elias, G., Siniscalco, F. 1972. L'inquinamento dell'aria: sorgenti, effetti e difese. Peg. ENEA 1995. CORINAIR project; air pollution emission inventory in Italy for the year 1990. Final report. ENEA, Dip. Ambiente, Roma.
- Fan, Z., Chen D., Birla, P., Kamens, R. M. 1995. Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon formation and decay in the atmosphere. *Atm. Env.*, 29, 1171-1181.
- Gaudioso, et al. , 1991. Le emissioni di composti organici volatili in Italia. *IA Ingegneria Ambientale*, vol. XX, n. 5, 244-251.
- Gualdi R., Lanzani G. e Cazzuli O. (2003) - "Razionalizzazione del monitoraggio della qualità dell'aria". ARPA Lombardia.
- Harrison, R. M., Smith, D. J. T., Luhana, L. 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Env. Sci. Tec.*, 30, 825-832.
- Meylan, W. M., Howard, P. H. 1993. Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. *Chemosphere*, 26, n. 12, 2293.
- Mitchell, D. N., Wayne, R. P., Allen, P. J., Harrison, R. P., Twin, R. J. 1980. Kinetics and photochemistry of NO₃. *J.C.S. Faraday II*, 785.
- Norma ISO 9359 (edizione 1989) "Air qualità. Stratified sampling method for assessment of ambient air qualità".
- Norma UNI EN ISO 9001 (2000) "Sistemi di gestione della qualità - Requisiti".
- Norma UNI EN ISO 14001 (1996) "Sistemi di gestione ambientale - Requisiti e guida per l'uso".
- Penning, T. M., Ohnishi, S. T., Harvey R. G. 1996; Generation of reactive oxygen species during the enzymatic oxidation of PAH trans-dihydrodiols catalyzed by dihydrodiol dehydrogenase. *Chem. Res.*
- Progetto SINA - Area di Epidemiologia Ambientale ARPA Emilia Romagna. "Analisi statistiche a supporto del monitoraggio della qualità dell'aria in Emilia Romagna".
- Rindone B., Beltrame P., De Cesaris A.L.. "Il benzene ed altri composti aromatici: monitoraggio e rischi per l'uomo"
- UNI - Commissione Ambiente - gruppo di lavoro GL4 "Qualità dell'aria" - Gruppo ristretto n. 8 (ottobre 2002) - "Pianificazione di campagne di misura della qualità dell'aria". Progetto di norma U53.00.051.0.