



Università
Ca' Foscari
Venezia

**Dottorato di ricerca
in Scienze Ambientali
Scuola di dottorato in Scienze e Tecnologie
Ciclo XXIV
(A.A. 2010 - 2011)**

Titolo:

**ESPERTO NEL TRATTAMENTO
DELL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO
DA MICROINQUINANTI ORGANICI ED
INORGANICI DA PARTICOLATO
ULTRAFINE.**

**SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE DI AFFERENZA: CHIM/12
Tesi di dottorato di Silvia De Pieri, matricola 955576**

Coordinatore del Dottorato

Prof. Bruno Pavoni

Tutore del dottorando

Prof. Gabriele Capodaglio

Indice

1. INTRODUZIONE	7
2. OBIETTIVI	8
3. L'AEROSOL ATMOSFERICO	10
3.1 <i>Classificazione e composizione</i>	10
3.2 <i>Effetti</i>	14
4. VALUTAZIONE DEL RISCHIO	19
5. SITI DI INDAGINE	24
5.1 <i>Sarajevo</i>	24
5.2 <i>Belgrado</i>	26
5.3 <i>Venezia</i>	28
6.1 <i>Normativa della Bosnia Erzegovina</i>	32
6.2 <i>Normativa della Repubblica di Serbia</i>	33
6.3 <i>Normativa italiana</i>	35
7. CASI DI STUDIO	39
7.1 SITI DI CAMPIONAMENTO	40
7.1.1 <i>Sarajevo</i>	40
7.1.2 <i>Belgrado</i>	44
7.1.3 <i>Venezia</i>	47
7.2 IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA)	48
7.2.1 <i>Sarajevo</i>	48
7.2.1.1 <i>Night&day</i>	49
7.2.1.2 <i>Diagnostic ratio</i>	52
7.2.1.3 <i>Valutazione del rischio cancerogeno</i>	53
7.2.2 <i>Belgrado</i>	56
7.2.2.1 <i>Night&day</i>	58
7.2.2.2 <i>Diagnostic ratio</i>	59
7.2.2.3 <i>Valutazione del rischio cancerogeno</i>	61
7.2.3 <i>Venezia</i>	63
7.2.3.1 <i>Diagnostic Ratio</i>	70
7.2.3.2 <i>Valutazione del rischio cancerogeno</i>	74
7.3 ELEMENTI IN TRACCE	76
7.3.1 <i>Sarajevo</i>	76
7.3.1.1 <i>Valutazione del rischio cancerogeno</i>	87
7.3.2 <i>Belgrado</i>	88
7.3.2.1 <i>Valutazione del rischio cancerogeno</i>	98
7.3.3 <i>Venezia</i>	99
7.3.3.1 <i>Valutazione del rischio cancerogeno</i>	99
8. DISCUSSIONE	100
9. APPROFONDIMENTI	102
9.1 <i>L'acrilammide</i>	102
9.2 <i>Il particolato ultrafine</i>	106
10. CONCLUSIONI	124
ALLEGATO A	127

ANALITI	127
<i>L'acrilammide</i>	127
<i>Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)</i>	129
<i>I PoliBromoDifenilEteri (PBDE)</i>	133
<i>I PoliCloroNaftaleni (PCN)</i>	136
<i>Gli elementi in tracce</i>	137
ALLEGATO B	142
CAMPIONAMENTO E METODOLOGIA ANALITICA	142
<i>Campionamento</i>	142
<i>Determinazione degli IPA nelle fasi particolata e dispersa</i>	146
<i>Determinazione dei composti organici nel particolato ultrafine</i>	148
<i>Determinazione dell'Acrilammide</i>	151
<i>Determinazione degli elementi in tracce</i>	152
BIBLIOGRAFIA	155

Indice delle figure

Fig. 1: Distribuzione dimensionale in termini di massa o volume delle particelle aerodisperse.....	12
Fig. 2: Distribuzione in numero, area superficiale e volume del particolato atmosferico (Whitby, 1978).....	13
Fig. 3: Principali livelli di deposizione polmonare a seconda del diametro delle particelle (Cormier et al., 2006).	17
Fig. 4: Collocazione geografica della Bosnia Erzegovina e della città di Sarajevo.	24
Fig. 5: Sito di campionamento da Google Heart 2010 – elev. 530 m.	25
Fig. 6: Collocazione geografica della Serbia e della città di Belgrado.	26
Fig. 7: Sito di campionamento da Google Heart 2010 – elev. 106 m.	27
Fig. 8: Siti di campionamento in Venezia da Google Heart 2010.	30
Fig. 9: Campionatori installati sul tetto della facoltà.	40
Fig. 10: Rosa dei venti e sito di campionamento.	43
Fig. 11: Rosa dei venti e sito di campionamento.	46
Fig. 12: Cluster Analysis.	72
Fig. 13: Dendrogramma della distanza euclidea degli elementi.	80
Fig. 14: Mappa della Bosnia Erzegovina e relative attività www.mapcruzin.com	86
Fig. 15: Rosa dei venti nel periodo ottobre-dicembre.	89
Fig. 16: Cluster Analysis.	93
Fig. 17: Distribuzione degli impianti industriali nel territorio di Belgrado.	97
Fig. 18: Cluster Analysis acrilammide e IPA.	104
Fig. 19: Cluster Analysis per l'acrilammide, IPA e amminoacidi.	105
Fig. 20: Formula bruta C_3H_3NO	127
Fig. 21: Esempi di IPA.	129
Fig. 22: Formula di struttura del Benzo(a)Pirene.	132
Fig. 23: Formula di struttura dei PBDE.	133
Fig. 24: Vie di esposizione basate sul modello descritto da Thomsen et al., 2006.	135
Fig. 25: Formula di struttura dei PCN.	136
Fig. 26: Schema del campionatore HV PUF.	142
Fig. 27 Schema dell'impattore.	144
Fig. 28: Campionatore DEKATI-LPI.	144
Fig. 29: Schema del campionatore Andersen.	145
Fig. 30: Impattore.	145
Fig. 31: Schema del GCHR-HRMS.	148
Fig. 32: Schema dello strumento HPLC.	151
Fig. 33: Schema del ICP-MS.	153

Indice delle tabelle

Tab. 1: Confronto dei valori limite previsti dalla Comunità Europea e dalla Serbia	33
Tab. 2: Confronto dei valori limite previsti dalla Comunità Europea e dalla Serbia	34
Tab. 3: Valori limite delle concentrazioni di PM_{10} - D.M. 60/2002.	35
Tab. 4: Valori limite all. XIII D.Lgs. 155/2010.	37
Tab. 5: Valori obiettivo legislativi per i metalli.	37
Tab. 6: Direttive europee e loro recepimento dalle leggi italiane	37
Tab. 7: Strategia di campionamento.	40
Tab. 8: Dati meteo in Sarajevo nel periodo di indagine.	42
Tab. 9: Strategia di campionamento.	44
Tab. 10: Dati meteo nel periodo di campionamento.	45
Tab. 11: Strategia di campionamento.	47
Tab. 12: Concentrazioni medie, minime e massime ($ng\ m^{-3}$) delle fasi gassosa e particolata.	48
Tab. 13: Concentrazioni di IPA (ΣIPA) e IPA_{canc} in $ng\ m^{-3}$ nei campioni night&day.	50
Tab. 14: Valori di p "livello di confidenza".	51
Tab. 15: Concentrazioni massime, minime medie determinate in fase gassosa e particolata (campioni nelle 24 ore).	56
Tab. 16: Concentrazioni in $ng\ m^{-3}$ determinate in fase gassosa e particolata (campioni nelle 12 ore).	58
Tab. 17: Valori di p "livello di confidenza".	59
Tab. 18: Concentrazioni in $ng\ m^{-3}$ medie, minime e massime per singolo congenere in fase particolata e gassosa.	63
Tab. 19: Volumi, tempi e concentrazioni determinate per entrambi i campionatori.	66
Tab. 20: Concentrazioni, medie, minime e massime determinate nella fase gassosa in $ng\ m^{-3}$	67
Tab. 21: Concentrazioni, medie, minime e massime determinate nella fase particolata in $ng\ m^{-3}$	67
Tab. 22: Indici diagnostici calcolati per l'anno 2007.	70
Tab. 23: Indici diagnostici calcolati per l'anno 2009.	71
Tab. 24: Matrice di correlazione tra gli IPA.	73
Tab. 25: Quantità di particolato prelevato per singolo stadio in grammi.	76
Tab. 26: Percentuale di presenza delle singole classi sul PT campionato.	77
Tab. 27: Concentrazioni medie, minime e massime ($ng\ m^{-3}$) e percentuale di presenza degli elementi.	78
Tab. 28: Confronto con i valori di legge.	79
Tab. 29: Percentuali di distribuzione dei singoli elementi nelle sei classi dimensionali.	79
Tab. 30: Factor Loadings.	81
Tab. 31: FA per gli elementi indagati.	82
Tab. 32: Quantità di particolato prelevato per singolo stadio in grammi.	88
Tab. 33: Percentuale di presenza delle singole classi sul PT campionato.	90
Tab. 34: Concentrazioni medie, deviazione standard, minime e massime in $ng\ m^{-3}$ di ciascun elemento nell'intero periodo.	91
Tab. 35: Confronto dei dati con i limiti di legge.	91
Tab. 36: Percentuali di frazionamento dei singoli elementi nelle sei classi dimensionali.	92
Tab. 37: PCA.	93
Tab. 38: Livello di rischio nei tre casi di studio.	101
Tab. 39: Classi dimensionali.	108
Tab. 40: Strategia di campionamento.	108
Tab. 41: Particolato raccolto per classe dimensionale in μg	109
Tab. 42: Media, deviazione standard, errore medio percentuale e deviazione standard relativa percentuale per ciascun IPA.	112
Tab. 43: Media, deviazione standard e LOD calcolati per ciascun IPA.	112
Tab. 44: Media, deviazione standard, errore percentuale e deviazione standard relativa percentuale per congenere PBDE.	115
Tab. 45: LOD strumentale per i PBDE (Tesi E. Argiriadis a.a. 2009-2010).	115
Tab. 46: Percentuale di presenza dei singoli congeneri PBDE.	117
Tab. 47: Media, deviazione standard, errore relativo, deviazione standard percentuale e LOD per ciascun congenere PCN.	118
Tab. 48: Percentuale di presenza nei tre gruppi dimensionali campione C2.	122
Tab. 49: Percentuale di presenza nei tre gruppi dimensionali campione C3.	122
Tab. 50: Principali caratteristiche chimico-fisiche dell'acrilammide.	127
Tab. 51: Classificazione degli IPA in funzione della loro cancerogenicità (IARC, 2006).	131
Tab. 52: Composizione della miscela Penta-BDE.	134
Tab. 53: Composizione della miscela Octa-BDE.	134
Tab. 54: composizione della miscela Deca-BDE.	134
Tab. 55: Fonti d'emissione naturali in atmosfera con i relativi elementi indicatori.	137
Tab. 56: Abbondanza degli elementi (Warnech, 1988).	138
Tab. 57: Composizione del sale marino (Schneider e Gagosian, 1985).	138
Tab. 58: Emissioni e corrispettivi elementi traccianti (Querol et al., 2007).	139
Tab. 59: Fonti di emissione ed elemento indicatori.	139
Tab. 60: Concentrazione e distribuzione modale di vari elementi.	140
Tab. 61: Effetti avversi dei metalli sui diversi sistemi corporei (Kampa e Castannas, 2007).	141
Tab. 62: Strategia di impiego dei campionatori nei tre siti di indagine.	145
Tab. 63: Analiti determinati per ciascuna area di indagine.	145

Indice dei grafici

Graf. 1: Percentuale di presenza dei singoli congeneri	49
Graf. 2: Concentrazioni nei due periodi di campionamento	51
Graf. 3: Diagnostic ratio	52
Graf. 4: Livello di rischio in Sarajevo night	54
Graf. 5: Livello di rischio in Sarajevo day	54
Graf. 6: Livello di rischio in Sarajevo 24h	55
Graf. 7: Andamento delle concentrazioni degli IPAtot in fase gassosa e particolata	57
GrGraf. 8: Diagnostic ratio campioni da 24 ore	59
Graf. 9: Diagnostic ratio campioni night&day	60
Graf. 10: Percentuale di presenza di IPA nelle fasi gassosa e particolata distinte in periodo diurno e notturno	61
Graf. 11: Livello di rischio a Belgrado night	61
Graf. 12: Livello di rischio a Belgrado day	61
Graf. 13: Livello di rischio a Belgrado	62
Graf. 14 - 15: Concentrazione di IPA (Σ IPA) nella frazione gassosa e particolata	64
Graf. 16: Concentrazione di IPA in fase gassosa vs. tonnellaggio navi	64
Graf. 17: Concentrazione di IPA in fase particolata vs. tonnellaggio navi	65
Graf. 18: Concentrazione di IPA in $\mu\text{g m}^{-3}$ in fase gassosa	68
Graf. 19: Concentrazione di IPA in $\mu\text{g m}^{-3}$ in fase particolata	68
Graf. 20: Percentuali di presenza dei singoli IPA in fase gassosa nei due casi indagati	69
Graf. 21: Percentuali di presenza dei singoli IPA in fase particolata nei due casi indagati	69
Graf. 22: Livello rischio calcolato in fase gassosa e particolata in Venezia (2007)	74
Graf. 23: Livello rischio calcolato in fase gassosa e particolata in Venezia (2009)	74
Graf. 24: Livello rischio calcolato in fase gassosa e particolata in Venezia quando il sito è sottovento	75
Graf. 25: Andamento del PT (Σ Fx) in $\mu\text{g m}^{-3}$ vs temperatura in $^{\circ}\text{C}$	77
Graf. 26: Percentuale delle 6 classi per data di campionamento	78
Graf. 27, 28: Livello di Rischio degli elementi inorganici a Sarajevo	87
Graf. 29: Andamento del PT in $\mu\text{g m}^{-3}$	89
Graf. 30: Percentuale delle 6 classi per data di campionamento	90
Graf. 31, 32: Livello di Rischio degli elementi inorganici	98
Graf. 33: Livello di Rischio degli elementi inorganici a Venezia	99
Graf. 34: Andamento temporale dell'acrilammide nel particolato atmosferico di Venezia	103
Graf. 35: Andamento dell'acrilammide vs temperatura	103
Graf. 36: Quantità di particolato raccolto per stadio dimensionale, nei campioni C1 e C4	109
Graf. 37: Quantità di particolato raccolto nelle 13 classi dimensionali, nei campioni C2 e C3	110
Graf. 38: Contributo delle classi dimensionali	111
Graf. 39: Andamento degli IPA nel campione C1 (agosto)	113
Graf. 40: Andamento degli IPA nel campione C4 (dicembre)	113
Graf. 41: Percentuale di presenza dei singoli IPA nel campione C1 agosto	114
Graf. 42: Percentuale di presenza dei singoli IPA nel campione C4 dicembre	114
Graf. 43: Andamento dei Σ PBDE nel campione C1 (agosto)	116
Graf. 44: Andamento dei Σ PBDE nel campione C4 (dicembre)	116
Graf. 45: Andamento dei PCN e del particolato nelle 13 classi dimensionali, campione C1 (agosto)	118
Graf. 46: Andamento dei PCN e del particolato nelle 13 classi dimensionali, campione C4 (dicembre)	119
Graf. 47: Andamento degli elementi nelle 13 classi dimensionali campione C2	121
Graf. 48: Andamento degli elementi nelle 13 classi dimensionali campione C3	121
Graf. 49: Distribuzione percentuale degli elementi in tre frazioni campione C2	123
Graf. 50: Distribuzione percentuale degli elementi in tre frazioni campione C3	123

Acronimi :

AcAm = Acrilammide

Ace = acenaftene

Aci = acenaftilene

B(a)A = benzo(a)Antracene

B(a)P = benzo(a)pirene

B(b)F = benzo(b)Fluorantene

B(k)F = benzo(k)Fluorantene

BP = benzo(ghi)Perilene

Cri = crisene

DB = dibenzo(a,h)Antracene

Fen = fenantrene

Fg = fase gassosa

Fg+Fp = fase gassosa + fase particolata

Fg24h = fase gassosa in campioni da 24 ore

Fgday = fase gassosa in campioni diurni

Fgnight = fase gassosa in campioni notturni

Flt = fluorantene

Flu = fluorene

Fp = fase particolata

Fp 24h = fase particolata in campioni da 24 ore

Fpday = fase particolata in campioni diurni

Fpnight = fase particolata in campioni notturni

Ind = indeno(1,2,3,c-d)Pirene

IPA_{can} = IPA cancerogeni

Naft = naftalene

n.d = non determinato, concentrazione inferiore al LOD

PBL = Planetary Boundary Layer Strato Limite Planetario

Pir = pirene

TEL = Piombo TetraEtile

TML = Piombo TetraMetile

1. INTRODUZIONE

Implementare la conoscenza del sistema Terra che ci circonda ed ospita, è una dimostrazione della capacità decisionale per la salvaguardia del Pianeta stesso, a garanzia nel contempo dello sviluppo e della sostenibilità. Ciò necessita essenzialmente di conoscenza, intesa come la capacità di descrivere il sistema stesso, di predirne l'evoluzione e, quindi, quando è possibile, evitarne e/o mitigarne gli effetti deleteri.

Negli ultimi decenni l'utilizzo da parte dell'uomo delle risorse naturali - e spesso non rinnovabili - con la conseguente alterazione dell'ambiente, sono state le principali argomentazioni che hanno mosso le politiche di pianificazione dei paesi industrializzati e maggiormente urbanizzati a promulgare leggi sulla gestione delle stesse.

Tutte le sostanze di scarto che l'uomo immette nell'ambiente trovano come ricettacolo finale i comparti ambientali quali acqua, aria, suolo, sedimento. Queste matrici sono legate tra loro poiché sono da considerarsi dei sistemi aperti che consentono continui scambi di materia (*cicli biogeochimici*) mediati da processi di natura chimica e/o fisica.

Nel presente lavoro di tesi l'attenzione è stata rivolta all'atmosfera la cui tutela, per l'importanza che assume, quale comparto ambientale direttamente a contatto con l'uomo, è diventata una necessità sempre più complessa coinvolgendo vari ambiti e tematiche.

In questo contesto risultano oggi importanti e fervide le attività di controllo e valutazione degli scenari emissivi, l'identificazione delle criticità presenti in una determinata area così come le relazioni con le condizioni meteorologiche, al duplice scopo di approfondire le conoscenze sull'argomento, e renderle strumento per lo sviluppo di politiche che dettino i criteri per la scelta di azioni efficaci da intraprendere per la tutela e il risanamento del comparto oggetto di studio. I risultati delle misure della qualità dell'aria rappresentano il punto di partenza per la descrizione e lo studio dei fenomeni d'inquinamento. Ai dati sperimentali si richiede oltre che essere rappresentativi dell'area in esame anche di essere presentati in una forma e con contenuti utilizzabili dagli enti responsabili della gestione della qualità dell'aria (QA) ma anche da soggetti che pur non essendo responsabili delle scelte politiche del paese sono coinvolti da queste come parte del ecosistema: i cittadini.

Nel corso degli ultimi decenni sono stati individuati particolari tipi di inquinanti che, a causa della loro consistente presenza, o dei loro effetti nocivi sulla salute degli esseri umani e degli ecosistemi, si è reso necessario controllare e monitorare in modo sistematico seguendo quanto previsto da opportune disposizioni legislative. Il materiale particolato (*Particulate Matter*, PM, o polveri sottili, o polveri totali sospese PTS) rappresenta al momento uno dei parametri ambientali che catalizzano maggiormente l'attenzione politica, sociale e scientifica. Questa componente atmosferica ha visto aumentare notevolmente la sua concentrazione, a causa delle emissioni antropiche legate per lo più alle combustioni, all'industria e al traffico veicolare, questo soprattutto nelle aree urbane dei paesi sviluppati, durante il periodo invernale, dove tale inquinante raggiunge livelli elevati che superano spesso i limiti previsti dalla legge.

2. OBIETTIVI

Sempre più spesso la letteratura medica pubblica studi scientifici che riguardano casi di malattie croniche e/o acute legate alla qualità dell'aria. Fra questi, studi epidemiologici condotti per indagare lo stato di salute delle popolazioni residenti in aree limitrofe a impianti di incenerimento e/o dei lavoratori addetti a particolari cicli produttivi, evidenziano effetti avversi sulla salute, anche di tipo neoplasico (Cormier *et al.*, 2006). Sono noti gli effetti neoplasici imputabili a composti organici come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), le diossine (e più in generale degli *endocrin disruptor*) e al particolato emesso (Dockery *et al.*, 1993, Brook *et al.*, 2004). Considerando la diretta relazione tra inquinamento atmosferico e malattie neoplasiche soprattutto a carico dell'apparato respiratorio, negli ultimi anni si è registrato un crescente interesse sui composti responsabili e sulla loro presenza nell'aerosol atmosferico. Le conoscenze sul particolato atmosferico hanno messo in luce il ruolo di questo inquinante nel contesto sanitario, sia negli studi dei cambiamenti climatici, sia per i danni a costruzioni ed opere architettoniche. In tali circostanze trovano spazio progetti di ricerca, come il presente lavoro di tesi, che hanno lo scopo di approfondire la conoscenza sulla composizione e distribuzione dell'aerosol atmosferico e nel contempo vogliono essere utili strumenti di valutazione per le amministrazioni chiamate a prendere decisioni sull'*audit* dello sviluppo sociale ed economico.

Nello specifico questo lavoro di tesi è parte integrante di due progetti:

- ✓ il primo, finanziato dalla Regione Veneto che mira allo sviluppo di capitale umano, e prevede l'investimento e la formazione di nuove figure professionali; (Cod. progetto 2120/1/1/1017/2008 - Percorso di Dottorato di Ricerca (DGR 1017 del 6/5/2008).
- ✓ il secondo è parte del *Nuovo Programma di Prossimità Adriatico INTERREG/CARDS-PHARE Adriatic New neighborhood Program, Grant n° 06SERr02/01/04* e si sviluppa attraverso il progetto *SIMCA di cooperazione scientifica tra istituti di ricerca per lo studio delle polveri sottili in importanti città dell'area adriatica*, che si pone l'obiettivo di studiare l'aerosol atmosferico di città che per posizione geografica, condizioni socio-economico-politiche locali risultano essere molto diverse tra loro. A tale proposito sono state coinvolte due capitali europee: Sarajevo e Belgrado, e la città di Venezia.

Le attività previste sono state:

- ✓ campionamenti di materiale particolato;
- ✓ caratterizzazione chimico-fisica dello stesso;
- ✓ identificazione e valutazione delle sorgenti inquinanti;
- ✓ stima del rischio da contaminati cancerogeni;
- ✓ trasferimento di *know-how* tra i diversi istituti.

Obiettivo primario di questo lavoro è stata dunque la caratterizzazione dell'aerosol atmosferico attraverso lo studio chimico-fisico dello stesso e la valutazione di eventuali relazioni con le condizioni meteorologiche. Lo studio ha previsto l'utilizzo sia di procedure analitiche note, sia l'applicazione di tecniche di studio specifiche per aree diversamente urbanizzate mettendo a

confronto i tre casi di studio: Sarajevo (Bosnia-Erzegovina), Belgrado (Serbia) e Venezia (Italia). I dati ottenuti dalla caratterizzazione chimica sono stati utilizzati per la valutazione delle possibili sorgenti di contaminazione e alla stima dell'impatto sulla salute della popolazione in termini di rischio cancerogeno.

Infine come approfondimento è stata effettuata la caratterizzazione chimica delle particelle ultrafini (con diametro aerodinamico inferiore ad $1 \mu\text{m}$) che rappresentano una frazione dell'aerosol ancora non del tutto conosciuta ma particolarmente interessante.

L'approccio proposto nel presente lavoro di tesi di dottorato mira quindi a:

- utilizzare l'informazione rilevata dalle reti di monitoraggio dei parametri meteorologici;
- descrivere, organizzare ed elaborare i dati derivanti dalla caratterizzazione chimico-fisica dell'aerosol atmosferico;
- elaborare i dati ottenuti dal punto tossicologico per individuare eventuali situazioni critiche;
- fornire uno strumento di supporto per la definizione di politiche mirate e sitospecifiche rivolte alla tutela della qualità dell'aria.

La presente tesi tratterà una prima parte introduttiva sulla descrizione della matrice in esame: l'aerosol atmosferico. Successivamente verranno descritti i siti di campionamento mettendone in risalto le specificità e le differenze, le normative vigenti nei tre Stati interessati dallo studio: Bosnia-Erzegovina, Serbia ed Italia, ed infine i risultati ottenuti per i tre casi.

Gli allegati riportano le specifiche sugli analiti indagati, gli strumenti utilizzati sia nella fase di campionamento che nelle fasi preanalitiche e analitiche e le metodiche applicate.

L'investimento da parte della Regione Veneto e della Comunità Europea ha permesso di supportare uno studio di tre anni su una importante problematica ambientale che è l'inquinamento atmosferico, dimostrando la necessità di una forte collaborazione del mondo politico con quello scientifico nonché il bisogno di valutare la medesima problematica con il maggior numero possibile di osservazioni e competenze.

3. L'AEROSOL ATMOSFERICO

3.1 Classificazione e composizione

Il particolato atmosferico viene correntemente misurato come PM_{10} , che è definito dalla normativa italiana come “la frazione di materiale particolato sospeso in aria ambiente che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale particolato di diametro aerodinamico di 10 μm con una efficienza di campionamento pari al 50%” (Min. Ambiente, 2002 - <http://www.minambiente.it>).

Con il termine *particolato* (*particulate matter PM*) o *polveri totali sospese* (PTS) o *polveri sottili* si fa riferimento all'insieme di particelle disperse in atmosfera, solide e/o liquide, con diametro compreso tra qualche nanometro (nm) e centinaia di micrometri (μm).

Il particolato è costituito da una complessa miscela di sostanze, organiche ed inorganiche, allo stato solido o liquido che, a causa delle loro piccole dimensioni, restano sospese in atmosfera per tempi più o meno lunghi. Risulta essere costituito da sostanze diverse come sabbia, ceneri, polveri, fuliggine, sostanze silicee di varia natura, sostanze vegetali, composti metallici, fibre tessili naturali e artificiali, sali, elementi come il carbonio o il piombo, etc.

Il particolato viene classificato in base alla natura e alle dimensioni nelle seguenti classi: (Marconi, 1996):

- ✓ gli aerosol, costituiti da particelle solide e/o liquide sospese in aria e con un diametro inferiore a 1 μm ;
- ✓ le foschie, date da goccioline con diametro inferiore a 2 μm ;
- ✓ le esalazioni, costituite da particelle solide con diametro inferiore ad 1 μm e rilasciate solitamente da processi chimici e metallurgici;
- ✓ il fumo, dato da particelle solide con diametro inferiore ai 2 μm e trasportate da miscele di gas;
- ✓ le polveri (vere e proprie), costituite da particelle solide con diametro fra 0.25 e 500 μm ;
- ✓ le sabbie, date da particelle solide con diametro superiore ai 500 μm .

Spesso il termine particolato è usato come sinonimo di aerosol anche se quest'ultimo è una sospensione di materiale solido o liquido, con bassa velocità di sedimentazione, in un mezzo gassoso, mentre per particolato si intende una sospensione di materiale solido. Nel presente lavoro i due termini verranno utilizzati come sinonimi; si evidenzia che la differenza tra i due riguarda l'acqua, che non viene considerata quando si discute di particolato.

La morfologia della particelle aerodisperse in atmosfera presenta forme irregolari, da ciò l'esigenza di approssimare queste forme ad una di riferimento. Per questo è stato introdotto il concetto di *diametro aerodinamico equivalente* (d_{ae}) definito come "il diametro di una sfera di densità 1 $gr\ cm^{-3}$ avente la stessa velocità terminale della particella presa in esame sottoposta alla forza gravitazionale

in aria statica, nelle medesime condizioni di temperatura, pressione e umidità relativa" (D.M. 25/11/1994).

Il concetto di diametro aerodinamico equivalente è utile ai fini della classificazione del particolato in classi dimensionali. In tal senso si può ricorrere ai seguenti termini:

- ✓ PTS Particelle Totali Sospese: sono le particelle con d_{ae} inferiore a 100 μm .
- ✓ PM_{10} : è la frazione di particolato con d_{ae} minore-uguale a 10 μm .
- ✓ $\text{PM}_{2.5}$: è la frazione di particolato con d_{ae} minore-uguale a 2.5 μm .

In funzione del diametro aerodinamico è possibile utilizzare anche la seguente classificazione:

✓ ultra sottile (*ultrafine*): particelle con d_{ae} compreso tra 0.01 e 0.1 μm ; generalmente sono costituite dai prodotti della nucleazione omogenea dei vapori sovrasaturi;

✓ sottile (*fine*): particelle con d_{ae} compreso tra 0.1 e 2.5 μm ; la loro formazione avviene per coagulo di particelle ultrafini e attraverso i processi di conversione gas-particella oppure per condensazione di gas su particelle preesistenti nell'intervallo di accumulazione. I maggiori costituenti di queste particelle nelle aree industrializzate sono i solfati, i nitrati, lo ione ammonio, il carbonio elementare e quello organico; a questi si aggiungono particelle di origine biologica come spore fungine, lieviti, batteri etc.;

✓ grossolana (*coarse*): con d_{ae} compreso tra 2.5 e 100 μm ; essenzialmente prodotte da processi meccanici (erosione, risospensione meccanica o eolica, macinazione), esse contengono elementi presenti nel suolo e nei sali marini; essendo inoltre relativamente grandi esse tendono a sedimentare in tempi di poche ore o minuti, ritrovandosi spesso vicino alle sorgenti di emissione (Berner *et al.*, 1979).

Un'altra classificazione si basa oltre che sulle dimensioni delle particelle anche sul processo di formazione delle stesse; in relazione a ciò si definiscono propriamente tre *mode*:

✓ *moda grossolana* con d_{ae} maggiore di 2 μm , derivante principalmente da processi meccanici. A questa classe appartengono le polveri dei suoli e quelle prodotte dall'attività industriale e lo spray marino;

✓ *moda di accumulazione* con d_{ae} compreso fra 0.2 e 2 μm , derivante da fenomeni di condensazione e di coagulazione dei vapori;

✓ *moda di nucleazione* con d_{ae} minore di 0.2 μm , originata principalmente dalle combustioni.

La moda di nucleazione viene a sua volta distinta in due sottoclassi:

- *le particelle ultrafini* vere e proprie, trovano origine dai gas raffreddati subito dopo l'emissione (Colbeck, 1992);

- *i nuclei di Aitken* con d_{ae} compreso fra 0.01 e 0.1 μm , derivano prevalentemente da fenomeni di combustione (Colbeck, 1992).

Le particelle una volta immesse in atmosfera sono coinvolte in una serie di processi che portano alla loro aggregazione e alla conseguente formazione di *mode* dimensionalmente maggiori. Studi condotti sull'accrescimento delle particelle in atmosfera hanno messo in evidenza i seguenti fenomeni:

✓ *la nucleazione*, ad opera dell'acido solforico che funge da iniziatore di questo processo, aggregandosi con l'acqua prima e con l'ammoniaca poi, così da formare *cluster* che, a loro volta favoriscono la formazione delle particelle più grandi (Raes *et al.*, 2000);

✓ *la condensazione*, sono stati condotti molti studi che hanno evidenziato come le particelle dalla nucleazione - principalmente le particelle con diametro compreso tra 0.1 μm e 1 μm - possono produrre particelle di dimensioni ancora maggiori;

✓ *la coagulazione*, che coinvolge sia particelle solide che liquide, le quali interagiscono con quelle prodotte dalla nucleazione. Il risultato di questa interazione porta ad un accrescimento ulteriore delle loro dimensioni; la coagulazione può interessare anche i prodotti derivanti da reazioni omogenee che avvengono in atmosfera (Raes *et al.*, 2000).

Il seguente schema riporta la distribuzione dimensionale delle particelle aerodisperse, la loro origine e i diversi processi a cui sono soggette nel mezzo indagato:

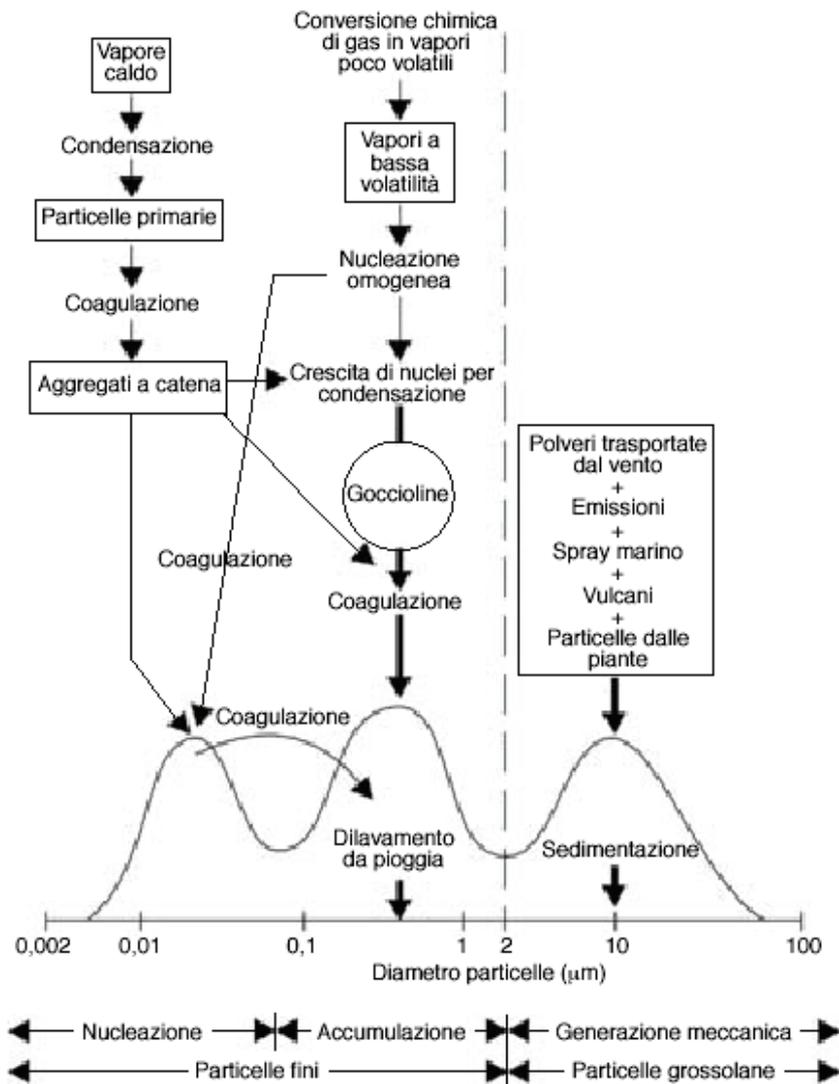


Fig. 1: Distribuzione dimensionale in termini di massa o volume delle particelle aerodisperse (Marconi, 2003).

Come si può osservare dalla figura, in funzione del diametro viene individuata una ripartizione trimodale delle particelle. A ciascuna di queste classi è possibile assegnare una serie di complesse reazioni che possono portare alla formazione di una nuova classe (come nel caso della nucleazione e della condensazione), oppure all'accrescimento delle stesse (come per la coagulazione).

I seguenti diagrammi (Fig. 2) rappresentano la distribuzione in atmosfera del particolato in funzione del numero di particelle (N), della loro superficie (A) e del volume (V).

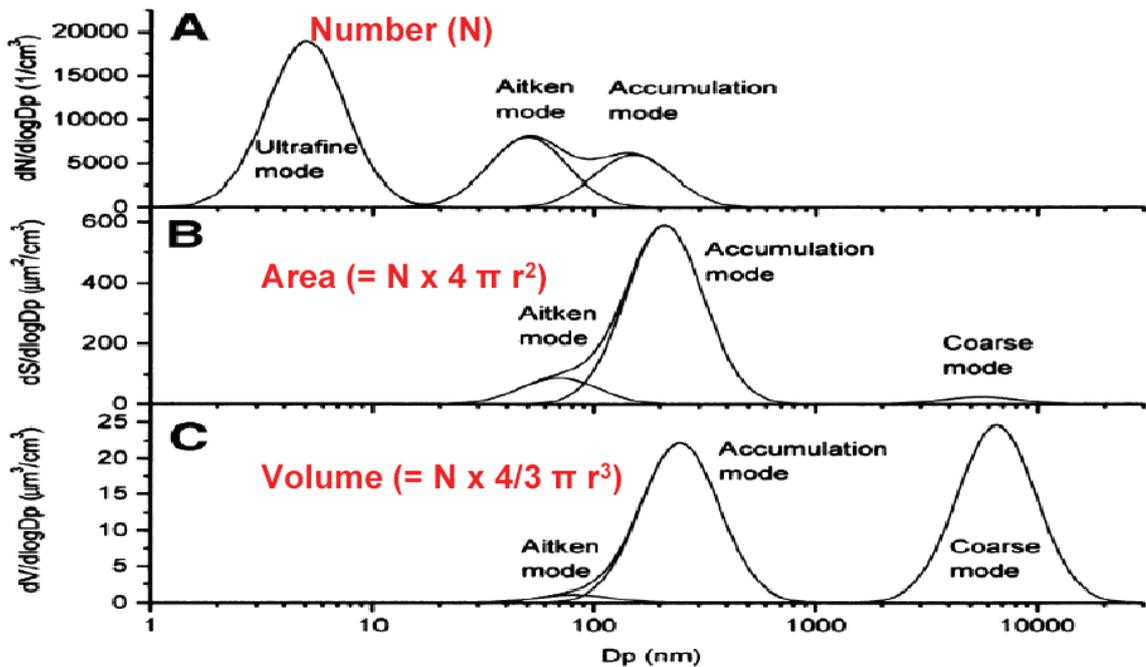


Fig. 2: Distribuzione in numero, area superficiale e volume del particolato atmosferico (Whitby, 1978).

Come si può osservare, le distribuzioni risultano differenti se si valuta il numero (N), la superficie (A) o il volume (V). A partire da quest'ultimo si osserva una distribuzione bimodale riconducibile alla moda di accumulazione e alla moda grossolana. Valutando la superficie (A), prevale la moda di accumulazione mentre in funzione del numero (N) la moda che risulta preponderante è l'ultrafine.

Un'altra classificazione del particolato atmosferico prende in considerazione la sua origine, distinguendo il particolato di genesi primaria e secondaria.

Il *particolato primario* è costituito da particelle, sia fini che grossolane, originatesi direttamente da processi meccanici di erosione, dilavamento e rottura di particelle più grandi, da processi di evaporazione dello spray marino in prossimità delle coste, da processi di combustione. Il *particolato primario* è emesso in atmosfera direttamente nella sua forma finale da sorgenti identificabili. Esso sarà dunque molto concentrato nell'aria immediatamente circostante il suo punto di emissione.

Il *particolato secondario* è costituito dagli aerosol, contenenti quasi esclusivamente particelle fini, dal diametro inferiore ad 1 μm , che si generano dalla conversione dei gas in particelle

solide. Il *particolato secondario*, infatti, si forma grazie a processi di condensazione di sostanze a bassa tensione di vapore (Brasseur *et al.*, 1999).

Infine, a seconda della sorgente di emissione, l'aerosol atmosferico può essere distinto in naturale o antropico.

Le sorgenti antropiche sono legate principalmente all'uso di combustibili fossili (produzione di energia, riscaldamento domestico), alle emissioni degli autoveicoli, all'usura dei pneumatici, dei freni e del manto stradale, a vari processi industriali (raffinerie, processi chimici, operazioni minerarie, cementifici), allo smaltimento di rifiuti (inceneritori), etc (USEPA,1999).

Le sorgenti naturali sono le particelle di roccia e di suolo erose, sollevate o risospese dal vento, il materiale organico e le ceneri derivanti da incendi boschivi o da eruzioni vulcaniche, le piante (pollini e residui vegetali), le spore, lo spray marino, i resti degli insetti, etc.

Solitamente le particelle di dimensioni grossolane dalle forme irregolari, principalmente costituite da sali carbonatici, ossidi di ferro e di alluminio, composti della silice e minerali tipici della litosfera, sono di origine naturale; mentre particelle dalle dimensioni più piccole e dalle forme regolari costituite da solfati, nitrati, composti organici del piombo, idrocarburi, sono tipicamente prodotti dell'attività antropica (Marconi, 2003).

La composizione del particolato è quindi funzione dell'area di provenienza, della tipologia di sorgente di emissione non dimenticando poi che la composizione finale è legata alle molteplici reazioni chimiche a cui lo stesso è soggetto nel mezzo gassoso che sono funzione delle specie chimiche presenti nella massa d'aria.

Alla luce di quanto descritto i fattori condizionanti per entrambe queste tipologie di particolato sono ad esempio la litologia dei suoli, la meteorologia dei siti oppure i sistemi di abbattimento, la tipologia di combustibile utilizzato e le conduzioni degli impianti.

3.2 Effetti

Il particolato atmosferico esplica effetti diretti ed indiretti sul bilancio energetico della Terra: nel primo caso infatti può assorbire e/o riflettere le radiazioni provenienti dal Sole e ciò è funzione della dimensione e della composizione chimica delle particelle che lo compongono; oppure, può favorire la formazione di nubi che a loro volta hanno un duplice effetto di riflessione della luce solare incidente, favorendo il raffreddamento terrestre, e di assorbimento della radiazione infrarossa emessa dalla Terra, contribuendo al riscaldamento della stessa.

Infine sulle città le attività umane producono grandi quantità di particelle che fungono da nuclei di condensazione che favoriscono la formazione di nubi e nebbie, determinando così un aumento delle precipitazioni sulle città.

Un altro elemento non trascurabile consiste nel fatto che l'aumento della concentrazione di particolato in atmosfera incide sulla visibilità, definita come la più grande distanza, in una certa direzione, alla quale viene visto e identificato un oggetto scuro alla luce del giorno, o una fonte di luce non focalizzata nella notte (Samara *et al.*, 2003). La riflessione della radiazione solare ad opera

del particolato, nello specifico ad opera delle particelle di dimensioni nell'ordine della lunghezza d'onda del visibile, è la causa principale della diminuzione della visibilità atmosferica.

Tra gli effetti imputabili a questo particolare inquinante non si possono dimenticare i danni ai processi metabolici sugli organismi viventi (vegetali), distinguibili in effetti diretti ed indiretti. Tra quest'ultimi si può citare il fenomeno di deposizione secca o umida che può contribuire ai processi di acidificazione (associata in particolare agli acidi solforico e nitrico) e di eutrofizzazione (associata ai sali nitrati) degli ecosistemi terrestre e acquatico. L'acidificazione dei suoli e dei corpi idrici può portare al rilascio di elementi tossici inorganici (come per esempio l'alluminio) provocando seri danni alle piante e alle varie forme di vita acquatica.

Gli effetti diretti sulla vegetazione si svolgono per azione delle particelle che comporta il danneggiamento dei tessuti vegetali, come per esempio le polveri provenienti dai forni per cemento. Il particolato prodotto ed immesso in ambiente da questo processo di lavorazione è ricco di calcio idrossido in grado di alterare il pH della superficie fogliare sino a valori estremamente basici (pH 12). Questo grado di alcalinità provoca l'idrolisi dei lipidi, la penetrazione delle cuticole e la denaturazione delle proteine ed infine la plasmolisi della foglia (Guderian, 1986). Inoltre la polvere di cemento interagendo con la nebbia o la pioggia, forma una spessa crosta sulla superficie fogliare a formare un "rivestimento" che interferisce con la penetrazione della luce solare e di conseguenza con la fotosintesi, con effetto finale di inibizione dello sviluppo della pianta.

Riassumendo il particolato atmosferico esplica quindi effetti diretti sulla vegetazione per deposizione sulla superficie fogliare alterando la quantità di luce che raggiunge i pigmenti atti alla fotosintesi (Grantz *et al.*, 2003); e indiretti perché favorisce il cambiamento delle caratteristiche chimiche dei suoli (inteso sia come fenomeno di acidificazione sia come alterazione dei cicli dei nutrienti) e di conseguenza l'*uptake* delle piante.

Gli agenti atmosferici e l'inquinamento atmosferico, interagendo tra loro, degradano il patrimonio artistico, architettonico ed archeologico, ed è stato osservato che i danni ai materiali sono legati soprattutto alla composizione chimica e allo stato fisico dell'inquinante. Un primo danno è causato dall'annerimento dei materiali dovuto alla sedimentazione del particolato il quale può, fungere sia da serbatoio di acidi provocando corrosioni, sia da sito di adsorbimento e successivamente da *pabulum* metabolico per l'attecchimento di microrganismi potenziali biodeteriogeni. I processi corrosivi si intensificano con l'aumento dell'umidità in atmosfera, infatti il particolato funge da nucleo di condensazione per le goccioline di acqua nelle quali si dissolvono molti gas che favoriscono l'abbassamento del pH (Fassina 1978; Van Grieken *et al.*, 1998).

Gli studi condotti sugli effetti del particolato atmosferico sulla salute dell'uomo sono relativamente recenti. La maggior parte delle ricerche sul particolato effettuate finora mostrano l'esistenza di relazioni statistico-epidemiologiche, ovvero una relazione causa-effetto tra l'aumento dell'inquinamento e l'aumento di patologie come ad esempio l'ipersecrezione cronica che a lungo andare può provocare una trasformazione metaplasica dell'epitelio polmonare (Basbaum *et al.*, 1999; Kohläufi *et al.*, 2000).

Il particolato atmosferico può essere considerato un materiale adsorbente in grado di aggregare attorno a se contaminanti aerodispersi, che possono quindi venir trasportati all'interno

degli organismi attraverso le vie respiratorie. Il particolato viene collocato tra i principali fattori di rischio ambientale per la salute umana infatti l'esposizione all'inquinamento atmosferico è particolare perché ne è soggetta tutta la popolazione ed è quindi praticamente inevitabile e non riducibile a zero. Il primo *target* è l'apparato respiratorio e le alterazioni a suo carico sono strettamente correlate alle dimensioni delle particelle in quanto da esse dipende la capacità di penetrazione nelle vie respiratorie. In funzione di tale capacità si distinguono tre frazioni:

- ✓ *frazione inalabile*: include tutte le particelle che riescono ad entrare dalle narici e dalla bocca;
- ✓ *frazione toracica*: comprende le particelle che riescono a passare attraverso la laringe e ad entrare nei polmoni durante l'inalazione, raggiungendo la regione tracheo-bronchiale (inclusa la trachea e le vie cigliate);
- ✓ *frazione respirabile*: include le particelle sufficientemente piccole in grado di raggiungere la regione alveolare, incluse le vie aeree non cigliate e i sacchi alveolari.

Le particelle appartenenti al PM₁₀ e PM_{2.5} sono assimilabili rispettivamente alle frazioni toracica e respirabile.

Queste classi dimensionali, definiscono anche delle convenzioni per il campionamento a cui devono sottostare gli strumenti di prelievo delle particelle delle varie frazioni. Le nuove convenzioni sono state definite per il campionamento *indoor* delle classi: *inalabile*, *toracica* e *respirabile* (come porzioni delle polveri totali), e sono rappresentate da curve aventi il 50 % di efficienza di campionamento in corrispondenza del d_{ac} rispettivamente, 100 μm , 10 μm (o PM₁₀) e 4 μm (o PM₄). Per la salvaguardia delle persone più suscettibili negli ambienti di vita è stata definita anche una curva con il 50 % di efficienza di campionamento in corrispondenza del d_{ac} di 2.5 μm (PM_{2.5}).

La valutazione dello stato di inquinamento da PM contribuisce a determinare l'entità e la qualità dell'esposizione per via inalatoria dei soggetti ed, in particolare, dei residenti nei centri urbani.

Lo studio degli effetti del PM sugli organismi viene oggi condotto *in vitro* avvalendosi di linee cellulari quali ad esempio le cellule dell'epitelio bronchiale (BEAS-2B), quelle dell'epitelio alveolare (A549) e i macrofagi, cioè cellule direttamente coinvolte nei normali processi respiratori e infiammatori (Camatini *et al.*, 2008). I protocolli operativi per questo tipo di indagine prevedono che queste cellule vengano messe a contatto con il particolato atmosferico e vengano monitorati determinati parametri quali:

- ✓ vitalità cellulare per valutare la relazione tra dose ed effetto,
- ✓ specie reattive all'ossigeno (ROS), prodotte in seguito all'esposizione a particolari sostanze (metalli di transizione, IPA) e la cui presenza può favorire reazioni con macromolecole quali fosfolipidi, DNA, e proteine;
- ✓ produzione di citochine che sono molecole proteiche in grado di regolare il comportamento metabolico delle stesse cellule produttrici (*effetto autocrino*), o di cellule adiacenti (*effetto paracrino*) o addirittura di cellule molto lontane (*effetto endocrino*). Il loro rilevamento quantitativo viene utilizzato come *marker* di un effetto infiammatorio da PM;
- ✓ danno al DNA, dovuto alla presenza di metalli pesanti, IPA, nitroderivati, in grado di interagire con le basi azotate dell'acido nucleico.

Questi studi *in vitro* hanno permesso di evidenziare i meccanismi d'azione degli inquinanti (nello specifico il PM) dando risultati comparabili con test *in vivo* condotti su topi o ratti (Camatini *et al.*, 2008).

Da sottolineare che nei modelli *in vivo*, l'esposizione a concentrazioni differenti di PM₁₀ e PM_{2,5} non mettono in evidenza effetti in funzione delle dimensioni del particolato. Mentre i test *in vitro* sono idonei a dare indicazioni sulla risposta: dimensione-concentrazione-dose-tempi di esposizione ed effetti. Alcuni studi hanno dimostrato che le particelle ultrafini e fini, oltre ad esplicare tossicità a livello polmonare, sono in grado di provocare effetti su diversi organi, come ad esempio il cuore, per diffusione delle stesse attraverso il circolo sanguigno (Camatini *et al.*, 2008).

L'impatto delle particelle sulle pareti del sistema respiratorio si ha quando la velocità delle stesse si annulla per effetto delle forze di resistenza inerziale alla velocità di trascinamento dell'aria, che decresce dal naso sino agli alveoli. Questo significa che man mano che si procede dal naso o dalla bocca attraverso le vie più intime del sistema respiratorio sino a giungere agli alveoli, diminuisce il diametro delle particelle che penetrano e si depositano.

Nei meccanismi di difesa dell'organismo umano si deve considerare che le vie aeree hanno la capacità di rimozione di sostanze estranee in quanto sono rivestite da una mucosa, costituita soprattutto da cellule cigliate e da cellule caliciformi, che secernono muco. Le ciglia delle cellule si muovono a onda, in modo coordinato tale da trasportare la sottile patina di muco e le sostanze estranee che vi restano attaccate verso la cavità orale, dove vengono inghiottite. Inoltre queste cellule sono innervate da finissime terminazioni nervose le quali possono essere irritate dalle sostanze nocive presenti nell'aria, e possono determinare una contrazione della muscolatura dei bronchi, un aumento della secrezione di muco con conseguente tosse, nel migliore dei casi, e/o fenomeni asmatici ed allergici se l'esposizione si protrae nel tempo.

Negli alveoli, cioè le parti più profonde dei polmoni, la funzione di ripulitura non è più svolta da queste cellule, ma da altre chiamate macrofagi, cellule spazzine che fagocitano e smaltiscono gli elementi estranei come i batteri penetrati nell'organismo, gli elementi corpuscolari nonché i resti di cellule distrutte.

Il seguente disegno (Fig. 4) mostra schematicamente i principali livelli di deposizione nell'apparato respiratorio a seconda del diametro delle particelle ispirate.

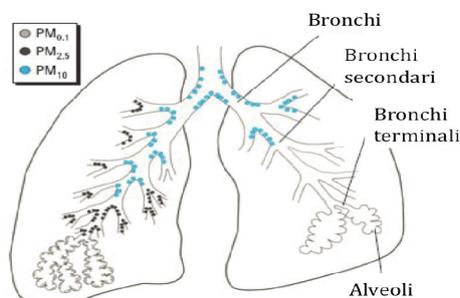


Fig. 3: Principali livelli di deposizione polmonare a seconda del diametro delle particelle (Cormier *et al.*, 2006).

Alla luce di quanto descritto si può desumere che le particelle che possono produrre degli effetti negativi sull'uomo sono sostanzialmente quelle di dimensioni più ridotte, mentre quelle maggiori di 15 µm vengono generalmente rimosse dalle vie aeree superiori come il naso.

Gli effetti che maggiormente si manifestano a livello del tratto respiratorio superiore (cavità nasali, faringe e laringe) causate dalle particelle più grossolane sono: infiammazione e secchezza del naso e della gola, a cui si aggiungono effetti molto più gravi qualora le particelle abbiano assorbito sostanze acide come il biossido di zolfo, gli ossidi di azoto, composti organici, etc (Brunekreef *et al.*, 1996).

Le particelle più piccole, come già scritto, sono le più pericolose perché riescono a penetrare le vie più intime del sistema respiratorio portando con se eventuali sostanze ad esse adsorbite. Studi condotti hanno dimostrato la capacità delle particelle nanometriche di diffondere anche nel sangue con conseguente intossicazione o peggioramento delle malattie respiratorie croniche come l'asma, la bronchite e l'enfisema (Kraft *et al.*, 2005).

4. VALUTAZIONE DEL RISCHIO

L'ampia ed incontrollata immissione nell'ambiente da parte dell'uomo di numerosi inquinanti ha sconvolto gli ecosistemi, alterando l'aria, le acque e il suolo e, conseguentemente, danneggiando gli organismi e le reti alimentari. Composti chimici quali i POPs ed elementi come Pb, Cd e Hg, sono ormai noti per la loro tossicità nei confronti dei sistemi biologici. Le specifiche capacità di bioaccumulo e biomagnificazione nelle catene trofiche hanno fatto sì che molti di questi contaminanti abbiano raggiunto concentrazioni piuttosto elevati nei tessuti degli organismi, ed in particolare di quelli posti ai vertici delle catene trofiche, come l'uomo (Borlakoglu e Dils, 1991; Duarte-Davidson, 1994). Diversi sono gli effetti che queste sostanze possono espletare sugli organismi: alcune classi di contaminanti, come le diossine, per esempio, sono modulatori del sistema endocrino in grado di alterare la funzionalità in molti organismi, uomo compreso, definite perciò "endocrin disruptor". Un altro esempio è il manganese che è in grado di provocare il deperimento delle funzioni neurocomportamentali, o il metilmercurio il cui accumulo si manifesta con tremori alle mani, aumento dei disturbi della memoria e leggere disfunzioni del sistema nervoso centrale.

Nel corso della vita l'uomo è esposto a molti contaminanti che sono continuamente scambiati tra i diversi comparti ambientali. Le conseguenze dell'esposizione possono essere più o meno gravi in funzione del tempo di esposizione, della via di esposizione (contatto, inalazione, ingestione..), del grado di contaminazione che espleta effetti reversibili o irreversibili. L'uomo è doppiamente esposto alla contaminazione in quanto ha tempi di vita molto lunghi (mediamente 70 anni), ed è all'apice della catena trofica; ciò amplifica i processi di biomagnificazione e di bioaccumulo (Vighi *et al.*, 1998).

La pericolosità di un contaminante viene calcolata mediante tre fattori principali:

- ✓ la natura chimica, che esprime quanto esso sia attivo e dannoso;
- ✓ la concentrazione, ovvero la quantità per unità di volume del comparto considerato;
- ✓ la persistenza, che indica il tempo di permanenza nei vari comparti considerati senza che ne sia alterato il suo effetto tossico.

Nell'ultimo secolo le tecniche di valutazione dell'esposizione ad una sostanza si basavano sull'attività di monitoraggio dei fluidi corporei e dei tessuti, allo scopo di definire gli effetti delle esposizioni ambientali di tipo professionale. Questo protocollo prende il nome di HBM: *Human Biomonitoring*. Solo recentemente l'HBM è stato riconosciuto come un mezzo appropriato per l'individuazione del rischio e del controllo della salute pubblica, in seno alla sorveglianza sanitaria e alla sensibilizzazione ambientale, così come riportato da Casteleyn *et al.* (2009).

Nel campo della politica ambientale e della pubblica sanità, è fondamentale avere degli strumenti scientifici che permettano di verificare se i divieti di utilizzo di determinate sostanze, o le sole restrizioni sul loro utilizzo, portino effettivamente ad una riduzione delle esposizioni. Così come è utile ai decisori avere degli strumenti di allarme qualora necessitino di dati che rivelino se vi sono elevate concentrazioni nella popolazione. I moderni modelli di valutazione delle vie di esposizione, e soprattutto le effettive valenze delle restrizioni intraprese, prendono in considerazione la

tossicocinetica e le differenze metaboliche individuali, nonché le abitudini sociali che per esempio possono influenzare il peso corporeo (parametro importante in termini di dosaggio). Esempi di applicazioni politiche di modelli scientifici che hanno avuto risvolti positivi sono stati citati alla Conferenza Internazionale sul HBM a Berlino nel 2010 dal Ministro dell'Ambiente tedesco, il quale ha dimostrato come le moderne politiche di controllo degli inquinanti organici persistenti e dei metalli siano risultate ottimali per garantire la riduzione della loro concentrazione nei fluidi corporei (Joas *et al.*, 2011). Tra gli altri sono stati riportati i seguenti *endpoint*, raggiunti con successo in pochi anni:

- ✓ la riduzione dell'utilizzo della benzina arricchita al TEL e al TML, ha portato ad una drastica riduzione dei livelli di piombo nel sangue;
- ✓ la riduzione nel sangue dei prodotti commerciali come il penta e octa-BDE è immediatamente sopravvenuta dalla messa al bando delle miscele;
- ✓ l'efficienza delle campagne di informazione ai consumatori per ridurre e/o diversificare il consumo di pesce a causa di elevate concentrazioni di diossine e PCB.

Negli ultimi anni la crescente importanza di avere veloci riscontri sull'utilizzo di nuove sostanze e sui loro possibili effetti hanno permesso la creazione di "biobanche" che sono dei registri di ripetuti cicli di misura e memorizzazione dei dati tossicologici ottenuti con ampie campagne di monitoraggio mirate, a disposizione degli organi legislatori. Un enorme sforzo stanno compiendo i Paesi della Comunità Europea (CE) allo scopo di armonizzarsi e coordinarsi in tal senso, tanto che la Commissione della Comunità Europea nel 2003, ha stabilito la necessità di uno studio pilota come primo passo. I Paesi appartenenti alla Comunità vengono oggi spronati ad attivarsi per amplificare le attività di ricerca, di sorveglianza, di sensibilizzazione nonché nel reperire e gestire le informazioni derivanti dalle analisi sui tessuti e fluidi umani. L'Italia con il progetto PROBE "Biomonitoraggio della popolazione italiana per l'esposizione ai metalli: valori di riferimento 1990 - 2009" si sta allineando in tal senso.

Oltre ai biomonitoraggio, un altro utile strumento per la tutela della salute è quello di definire il rischio sanitario correlato alla presenza di un determinato inquinante in una specifica area e matrice, attraverso la valutazione dell'introito giornaliero a cui è soggetta la popolazione ivi residente. In tal senso vengono quindi definiti i concetti di scenario, inteso come descrizione quali e quantitativa dell'area indagata e di esposizione attraverso la definizione di standard sanitari. Operativamente il problema viene affrontato dal punto di vista della stima del rischio. Nel presente lavoro, l'approccio utilizzato ha previsto l'applicazione del principio del "peggior caso possibile" nel quale tutte le variabili prese in considerazione hanno effetto additivo nel computo del rischio.

Nello specifico nel presente studio si è valutato il rischio cancerogeno che valuta la probabilità di manifestare malattia neoplastica per esposizione (mediante inalazione) a dosi giornaliere di cancerogeni.

La valutazione del rischio è stata effettuata mediante quattro *steps*:

1- raccolta dei dati inerenti al sito, ha previsto il prelievo del PM nell'area oggetto di indagine e l'analisi dei campioni, i risultati ottenuti sono stati destinati alla valutazione quali e quantitativa del sito stesso.

2- valutazione della tossicità delle sostanze chimiche presenti nell'area indagata; intesa sia come valutazione della tossicità potenziale degli inquinanti presi in considerazione sia come relazione tra dose ed effetto. Nel presente lavoro ci si è avvalsi di indici ottenuti da indagini tossicologiche ed epidemiologiche;

3- valutazione dell'esposizione delle popolazioni presenti nel sito; è condotta allo scopo di stimare la rilevanza dell'esposizione della popolazione agli inquinanti identificati;

4- caratterizzazione del rischio; vengono combinati i risultati dei punti precedenti al fine di configurare il rischio sanitario per la popolazione.

Nel presente lavoro si è voluto confrontare il rischio cancerogeno assumendo l'esposizione per inalazione ad un'atmosfera inquinata da una miscela costituita da metalli e IPA (entrambi cancerogeni). Per ottenere ciò si sono *in primis* determinate le concentrazioni per ciascun sito indagato e in un secondo tempo, avvalendosi delle informazioni tossicologiche emanate dall'EPA, si è calcolato il grado di rischio associato.

Tale valutazione ha previsto il calcolo della dose giornaliera introdotta espressa in unità di massa divisa il tempo di contatto e normalizzata sul peso corporeo. In questo contesto si è determinato il *Chronic Daily Intake* (CDI che si misura in $\text{mg Kg}^{-1} \text{d}^{-1}$) inteso come il quantitativo medio di sostanza introdotto quotidianamente. Il CDI è funzione dell'inquinante considerato in termini di massa (mg), del peso del soggetto espresso in (Kg), e del tempo di esposizione (day). Secondo la definizione EPA 1992 e 1996, il CDI può essere calcolato secondo la seguente equazione:

$$CDI = CC \cdot IF \quad \text{eq. 1}$$

dove:

CC, *Concentration Compounds*, è la concentrazione del singolo IPA o metallo espressa in mg m^{-3} ;

IF, *Intake Factor* ($\text{m}^{-3} \text{Kg}^{-1} \text{d}^{-1}$), definito secondo la seguente equazione:

$$IF = \frac{IR \cdot EF \cdot ED \cdot ET}{BW \cdot AT} \quad \text{eq. 2}$$

dove:

IR, *InhalationRate* è la quantità di aria inalata espressa in $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ (pari a $20 \text{m}^3 \text{h}^{-1}$);

EF, *Exposure Frequency*, è la frequenza di esposizione intesa come giorni in cui il soggetto è esposto all'azione del tossico, considerando un'esposizione continuativa di 365 giorni (day);

ED, *Exposure Duration*, è la durata dell'esposizione (anni) considerando l'esposizione continua per 70 anni vita media di un uomo;

ET, *Exposure Time*, è il numero di ore di esposizione giornaliera (h day^{-1}), considerando 24h day^{-1} ;

BW, *Body Weight*, è peso medio dell'individuo, considerando mediamente il peso di un uomo di 70 Kg;

AT, *Averaging Time*, è tempo medio inteso come il tempo espresso in giorni (day) nel quale l'esposizione può manifestare neoplasie, convenzionalmente pari a $35 \cdot 500 \text{ day}$.

Il calcolo del rischio in casi di esposizione per inalazione viene effettuato mediante il prodotto tra la dose giornaliera assimilata dal soggetto nell'arco della vita il LADD (LADD definito *Life Average Daily Dose* che coincide con il CDI), e l'SF (*Slope Factor*) che rappresenta la pendenza della retta dose/risposta relativa all'inquinante considerato ed esprime la relazione lineare dose-effetto. Lo *Slope Factor* è inteso come la quantità minima di sostanza che viene introdotta nel soggetto per esposizione giornaliera nell'arco della vita e che probabilmente porterà al cancro.

$$RISCHIO = LADD \cdot SF \quad \text{eq. 3}$$

SF ($\frac{mg}{Kg \cdot d}$)⁻¹, si calcola con la seguente equazione:

$$SF \left[\frac{mg}{Kg \cdot d} \right]^{-1} = \frac{IUR \cdot 70 \cdot 1000}{20} \quad \text{eq. 4}$$

dove:

IUR *Inhalation Unit Risk* ($\frac{1}{\mu g m^{-3}}$) è il fattore di potenzialità di manifestare il cancro determinato per singolo IPA e metallo (OEHHA, 2002; EPA, 2003);

70 è il peso corporeo considerando un soggetto di corporatura media in Kg;

1000 $\frac{\mu g}{mg}$ fattore di conversione;

20 m³ h⁻¹ è l'aria inalata in un'ora;

In accordo con le direttive EPA (2003), qualora il livello di rischio risulti essere maggiore a 1E-06 il dato è da considerarsi "significativo" in quanto valuta che una persona su un milione può manifestare il cancro se continuamente esposta alle concentrazioni che hanno favorito tale rischio.

Le evidenze scientifiche sul rischio di tumori in relazione all'esposizione all'inquinamento atmosferico urbano, sono limitate a causa delle carenti informazioni sperimentali di definizione di una corrispondenza tra dose ed effetto. La scarsità dei dati sperimentali dipende da un lato dalla impossibilità di riprodurre in laboratorio il profilo di esposizione dei residenti nelle aree urbane e, dall'altro, agli ampi margini di incertezza associati alla stima delle proprietà tossicologiche di miscele complesse a partire da quelle dei singoli componenti (Lagorio *et al.*, 2000).

Un altro fattore da non sottovalutare è la complessità della matrice in esame: l'aria, che è costituita da una miscela di componenti in continua "evoluzione". Tali cambiamenti sono dovuti alle diverse proprietà chimico-fisiche delle sostanze presenti, alla loro persistenza ambientale e all'eventuale trasporto di *long-range*, nonché alle reazioni che possono dare a seconda delle specie chimiche che incontrano in atmosfera. Questi sono fattori che determinano la grande variabilità situ-tempo-specifica e che ne influenza contenuti, quantità e speciazione fisica. Effettuare una valutazione del potenziale rischio tossicologico a cui una popolazione è esposta, non risulta pertanto né immediato né facile, avendo così tante variabili da quantificare. A ciò si aggiunge che non si può prescindere dal considerare le differenze sociali-culturali che caratterizzano ogni singolo Paese,

diversità che possono influenzare parametri importanti per il calcolo del rischio, a cominciare dalla percezione dello stesso.

Alla luce di quanto esposto nel presente lavoro è stato calcolato il rischio cancerogeno inteso come probabilità o frequenza con la quale si possono manifestare effetti avversi sulla salute utilizzando le linee guida atte a dare un'indicazione quantitativa della criticità di un'area (definendo il rischio) approssimando l'atmosfera urbana del sito indagato come una miscela unicamente costituita da un insieme di 15 composti IPA e 5 metalli trascurando effetti sinergici, inibitori o antagonistici degli stessi.

5. SITI DI INDAGINE

5.1 Sarajevo

Sarajevo è la capitale della Federazione della Bosnia-Erzegovina.

La Bosnia Erzegovina oltre a Sarajevo presenta altre importanti città: Tuzla quale importante centro industriale a pochi chilometri dalla capitale, Mostar, dove il vecchio ponte sulla Neretva è stato ricostruito dopo la recente guerra.

Sarajevo è un importante centro urbano con una densità abitativa pari a 2153 abitanti per Km² (dati risalenti al 2008) nonché centro industriale. Geograficamente è situata a 630 m s.l.m. (stazione di Bjelave) tra i monti Bjelasnica, Igman e Trebevic, e attraversata dal fiume Milijacka.



Fig. 4: Collocazione geografica della Bosnia Erzegovina e della città di Sarajevo.

Le temperature medie variano da -9.5° C registrati nel mese più freddo (gennaio) ai 19 °C di luglio. Le precipitazioni medie sono intorno ai 932 mm anno⁻¹, ben distribuite lungo tutto l'anno anche se i mesi più piovosi risultano essere novembre e giugno.

La circolazione atmosferica presenta quale componente principale la direzione Est-Ovest (Škarek, *et al.* 2007).

Il momento di massimo sviluppo di Sarajevo si ebbe agli inizi degli anni Ottanta quando la città venne nominata per ospitare i Giochi Olimpici Invernali. A causa dell'inizio della guerra in Jugoslavia, il 6 aprile 1992 la città venne accerchiata ed in seguito assediata dalle forze serbe. La guerra, che è durata fino all'ottobre del 1995, ha portato distruzione su larga scala.

Sebbene già nel 2003 la maggior parte della città presentasse il frutto dei primi processi della ricostruzione, Sarajevo ancora oggi mostra i segni profondi del conflitto, sia nella parte nuova che in quella più antica.

I grandi impianti di combustione, l'industria metallurgica e le raffinerie, il traffico sono le sorgenti emissive più pesanti del territorio bosniaco. Il rapporto dell'EEA riguardante gli anni 1990 - 2010 individua una riduzione dal 30 al 40 % delle emissioni di SO_x, nel decennio considerato,

probabilmente imputabile all'effetto della guerra che ha ridotto ai minimi termini le produzioni principali di questo inquinante.

Nel presente lavoro di dottorato è stato analizzato l'aerosol atmosferico della città di Sarajevo distinto nella frazione gassosa e particolata per l'analisi dei composti organici; e distinto in sei classi dimensionali per l'indagine degli elementi in tracce.

I campionatori (HV-PUF e HV- Tisch[®]-Andersen) sono stati collocati sul tetto della facoltà di Chimica Analitica dell'Università di Sarajevo - Zmaja od Bosne 33-35 71000 Sarajevo- (Lat. 43°51'15.12"N- Long. 18°23'41.52"E).

Nella seguente immagine si riporta il sito di campionamento.

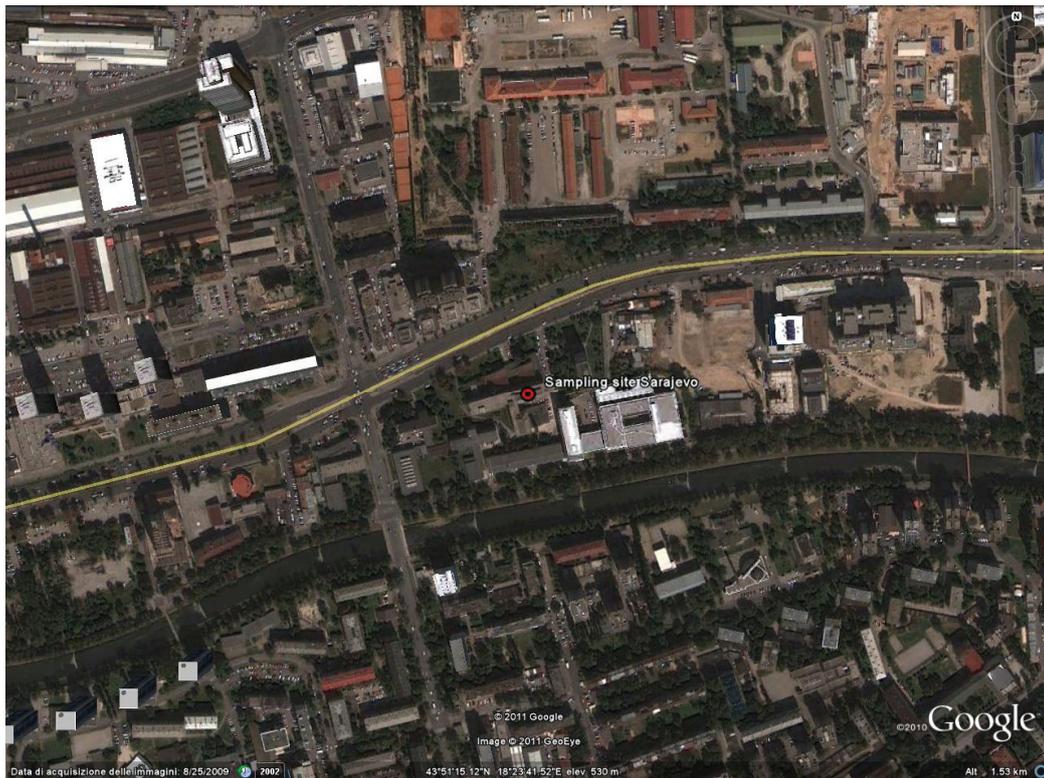


Fig. 5: Sito di campionamento da Google Heart 2010 – elev. 530 m.

5.2 Belgrado

Belgrado è la capitale della Repubblica di Serbia, si trova a 116 m slm, ha più di 1.600.000 abitanti e presenta una densità di 504.4 abitanti/km². La zona urbana di Belgrado copre circa un'area di 360 km². La città è situata nel punto di confluenza tra il fiume Sava e il fiume Danubio, confina a Nord con la pianura Pannonica e a Sud con le zone montuose della regione.



Fig. 6: Collocazione geografica della Serbia e della città di Belgrado.

E' caratterizzata da un clima continentale temperato con inverni piuttosto freddi ed estati calde. Il vento prevalente ha direzione Nord-Nord-Ovest, ma una peculiarità della città di Belgrado è la presenza di un vento chiamato Košava, il quale è caratterizzato da raffiche molto fredde provenienti da Sud-Sud-Est, dai monti Carpazi, e discende verso la regione di Belgrado.

Il Košava soffia con una frequenza del 26 % l'anno con una velocità media di 4 m s⁻¹ (Unkašević, 1994). Il vento soffia generalmente ininterrottamente per due o tre giorni consecutivi (Unkašević *et al.*, 1999). Fortunatamente il Košava proviene da zone non pesantemente inquinate e migliora efficacemente la dispersione orizzontale e la diluizione degli inquinanti in atmosfera a livello del suolo della città di Belgrado (Anićić *et al.*, 2009).

Merita citazione la città di Pancevo sita a circa 20 Km a Nord-Est di Belgrado, è una cittadina di 80.000 abitanti, localizzata sulla riva orientale del Danubio. Nella parte meridionale di Pancevo si trova un grande complesso industriale, tra cui un impianto petrolchimico, uno stabilimento di fertilizzanti e una raffineria di petrolio. Questa zona industriale è stata duramente colpita dai bombardamenti NATO nell'aprile 1999. Come risultato degli attacchi, numerose sostanze altamente tossiche sono state rilasciate nell'ambiente, sia direttamente da impianti di stoccaggio che dagli incendi dei vari stabilimenti.

Quest'area, mostra quindi delle caratteristiche critiche sia a livello ecologico che per la salute umana, ma si presenta sottovento rispetto a Belgrado e pertanto sembra “non incidere” sulla qualità dell'aria della città.

Nel presente lavoro di dottorato è stato analizzato l'aerosol atmosferico della città di Belgrado distinto nella frazione gassosa e particolata per l'analisi dei composti organici e in sei classi dimensionali per l'indagine degli elementi in tracce.

I campionatori (HV-PUF e HV-Tisch-Andersen) sono stati collocati in un'area verde nel campus universitario dell'Istituto di Chimica, Tecnologia e Metallurgia dell'università di Belgrado (Lat. 44°49'12.63''N - Long. 20°27'34.59''E).

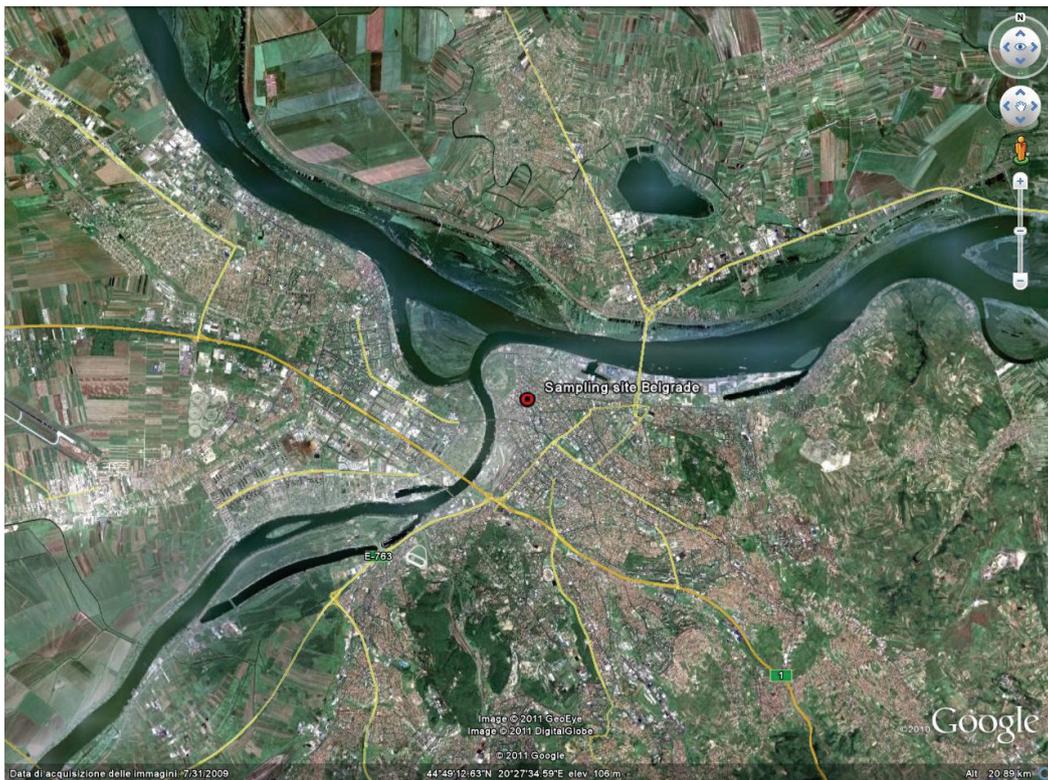


Fig. 7: Sito di campionamento da Google Earth 2010 – elev. 106 m..

5.3 Venezia

La laguna di Venezia sia per la storia che per la sua geografia risulta essere particolare. La città guarda a Nord il mare Adriatico e a Sud-Est la pianura Padana. Il suo territorio di circa 550 Km² si estende in parte sulla terra ferma (Mestre, Marghera, etc) e in parte su isole poste all'interno del bacino lagunare che separano la costa dal mare.

Due i lembi di terra che confinano la città e il mare, e tre le bocche di porto attraverso cui la laguna comunica col mare stesso.

Dal punto di vista ecologico, Venezia e la sua laguna, rappresentano un ambiente di transizione fra la terra ferma e il mare, propriamente detto ecotono. Essa è permanentemente in equilibrio instabile e, senza l'influenza dell'uomo, con il tempo tenderebbe spontaneamente a trasformarsi in un ambiente marino o in uno terrestre.

Fin dall'antichità è risultata evidente la fragilità dell'ecosistema lagunare e la necessità di trovare il giusto compromesso tra due esigenze contrastanti: mantenere una via di comunicazione con l'Adriatico e proteggere Venezia dalla violenza del mare. Per la città era quindi essenziale che la laguna mantenesse la sua identità e non evolvesse secondo la successione naturale, né in una baia, né in un ambiente terrestre.

Oggi Venezia risulta essere una città attiva sia dal punto di vista turistico, che commerciale che industriale; presenta un'importante arteria stradale che collega l'isola alla "terraferma" della città. La zona di Marghera ospita una vasta area industriale che comprende diversi tipi di lavorazioni tra i quali si citano l'impianto per la produzione di energia, l'impianto petrolchimico e l'inceneritore di rifiuti.

Le principali fonti di inquinamento atmosferico risultano essere: il riscaldamento domestico, il traffico navale sia di linea che turistico che trasporto merci e le vetriere di Murano ed infine l'aeroporto (Stortini *et al.*, 2009).

Nella valutazione della qualità dell'aria in un determinato sito non si può prescindere dalla conoscenza delle condizioni meteorologiche del sito stesso e del censimento delle fonti emissive che insistono sul territorio. Di seguito quindi si riportano le principali caratteristiche meteo climatiche di Venezia con le quali sono stati interpolati i risultati del presente lavoro. A tal proposito sono presi in considerazione i dati ottenuti da un progetto di monitoraggio delle bocche di porto della città lagunare effettuato dal Magistrato alle Acque di Venezia.

I dati meteo mostrano un tipico andamento delle aree temperate con temperature massime registrate nel periodo maggio-settembre, e minime nel periodo ottobre-aprile. Per quanto riguarda le precipitazioni, l'area risulta essere interessata a questo fenomeno meteorico soprattutto in primavera (aprile, maggio, giugno) e all'inizio dell'autunno (ottobre). Infine per quanto riguarda la ventosità, l'area veneziana risulta essere investita da due tipici fenomeni: la brezza durante le prime ore del mattino il cui sviluppo è causato dal riscaldamento differenziale tra la pianura e il mare Adriatico; che subisce un'inversione nel pomeriggio dovuta alla somma della rotazione della forza di Coriolis.

Al contrario, nell'entroterra, dove domina l'influenza delle Alpi e della Val Padana, la circolazione diurna non risente dell'arrivo della brezza marina (Camuffo,1978).

La circolazione atmosferica che caratterizza Venezia è costituita principalmente da due venti: lo Scirocco e la Bora.

Per quanto riguarda la direzione e l'intensità del vento si può far riferimento a due periodi dell'anno: il semestre caldo e il semestre freddo. Il semestre caldo presenta prevalentemente venti da Nord-Nord-Est con una forte componente da Sud-Est con velocità comprese tra i 2 e 4 m s⁻¹. Anche nel semestre freddo l'intervallo di velocità prevalente è tra i 2 e 4 m s⁻¹ e permane come principale la componente Nord-Nord-Est. Si nota che nel semestre freddo non è presente con la stessa frequenza la componente del vento da Sud-Est, riscontrata nel semestre caldo; questo è dovuto a fenomeni di brezza che nel periodo estivo creano venti provenienti dal mare durante il giorno (brezza marina) e venti provenienti da terra durante la notte (brezza di terra).

Infine la classificazione della stabilità dell'atmosfera della città di Venezia, secondo la scala di Pasquill, pone la città nelle seguenti classi: E -stabilità debole-, D -neutralità forte-, F -stabilità moderata-. In questo tipo di condizioni di stabilità atmosferica l'aria è tendenzialmente più calda in quota rispetto al suolo e questo non favorisce i movimenti verticali e la diffusione degli inquinanti.

Per quanto riguarda le attività che insistono sul territorio, la provincia di Venezia dispone di un catasto delle fonti fisse di origine industriale; inoltre alcuni enti locali (ARPAV, 2006, ed Ente della Zona industriale di Marghera, 2009) hanno censito le principali sorgenti di emissione che insistono nell'area lagunare per definire la qualità dell'ecosistema. Il censimento effettuato ha valutato i siti produttivi ubicati a Porto Marghera, gli impegni adempiuti dalle singole imprese per la tutela dell'ambiente, ed utilizzando i dati raccolti per la stesura del Piano d'Azione del comune di Venezia è stata stimata l'incidenza dei singoli settori produttivi sulla QA.

I risultati di questi studi hanno evidenziato che le sorgenti principali di PM₁₀ sono le centrali termoelettriche per la produzione di energia e il petrolchimico mentre le vetrerie artistiche di Murano sono le sorgenti principali delle emissioni di metalli pesanti. L'indagine condotta evidenzia inoltre che la combustione residenziale e la produzione di energia elettrica sono le fonti principali di IPA.

Nel presente studio, il lavoro condotto ha previsto l'impiego di campionatori che sono stati collocati in siti differenti (Fig. 8) ossia nell'isola di Sacca San Biagio (Lat. 45°25' 40.14''N - Long 12°18'36.73''E) sono stati installati due campionatori HV-PUF per raccogliere l'aerosol destinato all'analisi degli IPA, mentre sul tetto dell'Università Cà Foscari Venezia, sede di Santa Marta (Lat. 42°25' 57.69''N- Long 12°18'52.47''E) è stato installato un LPI-DEKATI per prelevare la frazione ultrafine destinata all'analisi degli elementi in tracce, degli IPA e dei POPs (PBDE e PCN). La disponibilità di campioni, in termini di facilità di reperimento ha permesso l'approfondimento dello studio con la determinazione di un particolare *marker* di combustione quale è l'acrilammide. Tale analita è stato determinato nella frazione particolata dell'aerosol.



Fig. 8: Siti di campionamento in Venezia da Google Heart 2010.

6. IMPEGNO INTERNAZIONALE

A differenza di altre forme di inquinamento che coinvolgono direttamente la zona di emissione e le aree limitrofe, l'inquinamento atmosferico rappresenta un fattore di degrado ambientale i cui effetti possono essere osservati anche a notevoli distanze dalle sorgenti.

Proprio perchè considerata bene comune l'aria deve essere tutelata dall'impegno sinergico di tutti i Paesi. *Gli Stati coopereranno in uno spirito di partnership globale per conservare, tutelare e ripristinare la salute e l'integrità dell'ecosistema terrestre* (Dichiarazione di Rio de Janeiro su ambiente e sviluppo, 1992).

Di rilievo per la tutela del comparto aria, risultano essere i trattati di Montreal e di Kyoto stipulati rispettivamente negli anni 1987 e 1997; e, mentre il protocollo di Montreal volge l'attenzione alle sostanze che interagiscono con lo strato di ozono; il trattato di Kyoto volge attenzione a tutte le sostanze inquinanti obbligando i Paesi industrializzati ad adoperarsi per la riduzione delle emissioni e ciò per ottenere un abbattimento pari al 5 % rispetto alle emissioni registrate nel 1990 (considerato come anno base). Questo traguardo dovrà essere raggiunto nel periodo 2008 - 2012.

Il Protocollo di Kyoto introduce il concetto di **Meccanismo Flessibile** e di **Meccanismo di Sviluppo Pulito**, entrambi con l'obiettivo di ridurre le emissioni mediante scelte politico-commerciali che comportino il minimo costo possibile; in altre parole, a massimizzare le riduzioni ottenibili a parità di investimento.

E' evidente come nell'ultimo ventennio le politiche pianificatorie dei Paesi si stiano proponendo delle operazioni di massa che coinvolgono tutti al fine di migliorare la qualità del bene comune quale è l'ambiente e nel caso specifico il comparto atmosferico.

6.1 Normativa della Bosnia Erzegovina

Prima di argomentare la normativa della Bosnia Erzegovina a proposito di inquinamento atmosferico è doverosa un'introduzione sulla nascita di questo Stato. Il 21 novembre 1995 nella base *Wright-Patterson Air Force* di Dayton, Ohio (USA) venne firmato l'**Accordo di Dayton**, o più precisamente il **General Framework Agreement for Peace (GFAP)**, con il quale venne messa la parola fine alla guerra civile jugoslava. Dal momento della firma e della messa in atto dell'accordo di Dayton le autorità competenti della Ministero Federale della progettazione urbanistica e ambientale della Federazione della Bosnia ed Erzegovina (FBosnia ed Erzegovina), il Ministero della progettazione di ingegneria civile e dell'ecologia della Repubblica di Srpska (RS) con il Dipartimento per i lavori comunali nel governo di Brcko hanno collaborato per la stesura di un *framework* attraverso il quale tutti e tre i distretti si pongono obiettivi comuni sulla gestione ambientale, e nello specifico con l'emanazione di leggi su:

- protezione ambientale;
- gestione dell'aria;
- protezione della natura;
- gestione dei rifiuti;
- regolamentazione della gestione dell'acqua;
- erogazione e gestione di fondi da destinarsi all'ambiente.

Questo set di leggi esiste in maniera autonoma nelle due grandi entità politiche, la Federazione della Bosnia Erzegovina e della Repubblica Srpska ma non sono coerenti né armonizzate tra loro. Le leggi sulla protezione dell'aria (*LAP Law on air Protection*) hanno l'obiettivo di prevenire e dove non è possibile ridurre le emissioni delle attività antropiche in ambiente attraverso l'istituzione di un inventario delle sorgenti emmissive, reti di monitoraggio, e leggi sanzionatorie.

Queste misure sono state prese in accordo con i principi di approccio integrato tra la protezione dell'ambiente includendo la gestione delle seguenti risorse: acqua, suolo, rifiuti e aria attraverso l'applicazione della miglior tecnologia disponibile (*Best Available Technology* BAT); sanzioni per gli inadempienti, emanazione di adeguate norme di salvaguardia della salute dei lavoratori e miglioramento della qualità dell'aria

Il set di leggi varate dalla Bosnia Erzegovina rappresentano il primo passo per il recepimento delle norme della comunità europea. Anche se è ben noto lo sforzo che tale Stato sta compiendo al fine di armonizzare la propria legislazione a quella europea, nessuna informazione è a nostra disposizione sui limiti di legge per i diversi parametri ambientali a riguardo della QA.

6.2 Normativa della Repubblica di Serbia

La legge¹ nazionale sulla protezione ambientale entrata in vigore qualche anno fa getta le basi per stabilire e regolamentare i sistemi di monitoraggio della qualità dell'aria nella Repubblica di Serbia basandosi sulla vecchia legislazione² nazionale in vigore nel Paese dal 1991, proponendosi di armonizzare la legge nazionale con le richieste della Comunità Europea.

L'introduzione della complessa rete di normative europee 96/62/EC, 99/30/EC, 2000/69/EC, 02/3/EC, 04 /107/EC ha reso difficile il recepimento da parte dello stato serbo per una serie di problematiche legate ad un diverso concetto di zonazione *i.e* la direttiva comunitaria introduce il concetto di zonazione definendo gli agglomerati quali aree territoriali con più di 25'000 abitanti. Tale criterio non sempre è applicabile nel territorio che è distinto in municipalità. Inoltre la differente strumentazione in uso dagli enti di ricerca europei e serbi rende difficile la standardizzazione delle tecniche di monitoraggio, campionamento ed analisi e di conseguenza l'armonizzazione dei risultati.

Nella seguente tabella si riporta un confronto tra i limiti previsti dalla Comunità Europea e quelli previsti dalla repubblica di Serbia.

Tab. 1: Confronto dei valori limite previsti dalla Comunità Europea e dalla Serbia.

Inquinante	Comunità Europea			Serbia	
	Valore limite	Periodo di riferimento	note	Valore limite	Periodo di riferimento
SO ₂	350 µg m ⁻³	1h	Superabile 24 volte	350 µg m ⁻³	1h
	125 µg m ⁻³	24h		125 µg m ⁻³	24h
	20 µg m ⁻³	1 anno		50 µg m ⁻³	1 anno
NO ₂	200 µg m ⁻³	1h	Superabile 18 volte	150 µg m ⁻³	1h
	40 µg m ⁻³	1 anno		85 µg m ⁻³	24h
	30 µg m ⁻³	1 anno		60 µg m ⁻³	1 anno
CO	10 mg m ⁻³	8h		5 mg m ⁻³	24 h
C ₆ H ₆	5 µg m ⁻³	1 anno		5 µg m ⁻³	1 anno
TSP	-----	-----		120 µg m ⁻³	24 h
PM ₁₀	50 µg m ⁻³	24 h	Superabile 35 volte	-----	-----
Pb	0.5 µg m ⁻³	1 anno		1 µg m ⁻³	24 h
ceneri	-----	-----		50 µg m ⁻³	24 h

Come si evince dalla tabella 1 i criteri adottati dalla Serbia sono solo parzialmente in armonia con la direttiva europea. Ad esempio per la SO₂ il valore limite media annuale è pari a 20 µg m⁻³ per la Comunità Europea e pari a 50 µg m⁻³ per la Repubblica di Serbia. La tabella evidenzia valori limite differenti per la CO rispettivamente pari a 10 mg m⁻³ media nelle 8h per la CE, mentre per la Serbia il valore limite per la CO è pari a 5 mg m⁻³ media oraria. Ancora da normare è il PM₁₀, che è regolato

¹ Law on Environmental Protection, <http://www.ekoserb.sr.gov.yu/dokumenti/zakon/LAW%20on%20Environmental%20Protection.pdf>

² Law on Environmental Protection, Official Journal of Republic of Serbia, 66(1991) 2700-2743

dalla Comunità Europea e invece non viene considerato in Serbia, dove si valuta, per disponibilità dei mezzi di campionamento, il PTS e le ceneri.

Nella tabella a seguire si riportano i valore limite rischio per la salute sia per la comunità europea che per la Serbia.

Tab. 2: Confronto dei valori limite previsti dalla Comunità Europea e dalla Serbia.

Inquinante	Comunità europea		Serbia	
	Valore limite rischio per la salute	Periodo di riferimento	Valore limite rischio per la salute	Periodo di riferimento
NO ₂	400 µg m ⁻³	3 h	300 µg m ⁻³	1 h
	40 µg m ⁻³	1 anno	85 µg m ⁻³	24h
	30 µg m ⁻³	1 anno	60 µg m ⁻³	1 anno
CO	10 mg m ⁻³	8 h	10 mg m ⁻³	1 h
	* 120 µg m ⁻³	8 h		
O ₃	** 240 µg m ⁻³	1 h	200 µg m ⁻³	1 h
	*** 180 µg m ⁻³	1 h		
B(a)P	1 ng m ⁻³	1 anno	1 ng m ⁻³	1 anno
As	6 ng m ⁻³	1 anno	6 ng m ⁻³	1 anno
Cd	5 ng m ⁻³	1 anno	5 ng m ⁻³	1 anno
Ni	20 ng m ⁻³	1 anno	20 ng m ⁻³	1 anno

* obiettivo a lungo termine

** valore di allerta

*** valore di informazione di allarme

Anche in questo caso vi sono dei parametri che vengono regolamentati in modo differente, sia dal punto di vista del valore limite per la salute umana sia come periodo di riferimento temporale.

Tra il 1996 e il 2004 la Comunità Europea ha adottato una serie di direttive allo scopo di tutelare la qualità dell'aria a partire da concetti importanti come il monitoraggio e il rapporto tra qualità dell'aria e qualità dei controlli (QA/QC): ciò sta alla base della "nuova generazione" di normative che hanno l'obiettivo di tutelare il bene in questione ponendo dei traguardi nel tempo. La Serbia si sta muovendo in tal senso per allineare e armonizzare la legislazione interna con quella della Comunità Europea, della quale ancora non è parte ma è sostenitrice.

Per conseguire tale obiettivo la Serbia sta compiendo uno sforzo importante sia da parte del legislatore sia per la standardizzazione delle tecniche di monitoraggio, campionamento ed analisi. Nel prossimo futuro sarà necessario creare un inventario delle emissioni, adottare tecniche di campionamento secondo gli standard comunitari, legiferare a proposito del PM₁₀ non ancora previsto dalla normativa dello Stato, fissare limiti e valori traguardo per metalli pesanti e del Benzo(a)Pirene coerenti con la normativa europea.

6.3 Normativa italiana

La normativa comunitaria e conseguentemente quella nazionale in materia di valutazione e gestione della qualità dell'aria risulta essere in continua evoluzione. La normativa europea che disciplina il problema dell'inquinamento da PM₁₀ è la **Direttiva Quadro 96/62/CE**. Essa fissa le soglie massime ammesse e introduce rilevanti novità nella valutazione e nel controllo della qualità dell'aria; prevede campagne di monitoraggio per inquinanti come ad esempio il piombo, il cadmio, il nichel, il mercurio. Tale direttiva europea è stata recepita dallo Stato italiano con il Decreto Legislativo n° 351 del 4 Agosto 1999. Tale decreto stabilisce i principi base di una strategia comune volta a definire e fissare obiettivi concernenti la qualità dell'aria per evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi per la salute umana e per l'ambiente, inoltre per valutare negli Stati membri la qualità dell'aria e migliorarla e informare il pubblico quando non è soddisfacente.

Gli stati membri sono responsabili dell'attuazione della direttiva madre e, negli atti di recepimento, vengono individuate le autorità a cui attribuire le responsabilità degli adempimenti da compiere: in Italia le autorità individuate sono le regioni e le province autonome.

Entrano più in dettaglio per quanto riguarda la gestione dell'aria fissando i valori del PM₁₀ e del Pb le **Direttive 99/30/CE** (denominata prima direttiva figlia) e **00/69/CE** (denominata seconda direttiva figlia). Queste prime due direttive europee sono state recepite dallo Stato Italiano con il Decreto Ministeriale 60/2002.

Tra le novità introdotte da questo decreto si vuole citare:

- ✓ l'individuazione di "agglomerati o zone" intese come unità territoriali di base per la gestione e la valutazione della qualità dell'aria;
- ✓ l'introduzione di un "margine di sicurezza" che si riduce progressivamente allo scopo di effettuare un percorso per un graduale raggiungimento del valore limite;
- ✓ l'introduzione del concetto di "valutazione integrata" della qualità dell'aria, intendendo definire lo stato dell'inquinamento atmosferico attraverso approcci differenti che prevedono sia reti di monitoraggio, sia stime obiettive (inventari di emissioni) sia modelli.

Nel D.M. 60/02 (art.17, All. III) vengono fissati i valori limite di PM₁₀ per la protezione della salute umana, rispettivamente a 40 µg m⁻³ per la media annuale e 50 µg m⁻³ per la media giornaliera da non superare più di 35 volte in un anno.

In tabella 3 si riassumono i valori limite descritti nell'Allegato III del D.M. 60/2002.

Tab. 3: Valori limite delle concentrazioni di PM₁₀ - D.M. 60/2002.

FASE 1			
Valore limite di 24 ore per la protezione della salute umana	24 ore	50 µg m ⁻³ PM ₁₀ da non superare più di 35 volte per anno civile	1° gennaio 2005
Valore limite annuale per la protezione della salute umana	Anno civile	40 µg m ⁻³ PM ₁₀	1° gennaio 2005
FASE 2			
Valore limite di 24 ore per la protezione della salute umana	24 ore	50 µg m ⁻³ PM ₁₀ da non superare più di 7 volte per anno civile	1° gennaio 2010
Valore limite annuale per la protezione della salute umana	Anno civile	20 µg m ⁻³ PM ₁₀	1° gennaio 2010

Il D.M. 60/02 stabilisce i nuovi valori limite per biossido di zolfo, biossido di azoto, ossido di azoto, polveri PM₁₀, piombo, monossido di carbonio e benzene, sia con riferimento alla protezione della salute umana che alla protezione della vegetazione. I valori limiti indicati per il PM₁₀ distinguono innanzitutto l'esposizione in acuta e cronica e fissano per entrambe dei valori limite da non superare un certo numero di volte l'anno. Per l'esposizione acuta il D.M. 60/02 fissa - in fase 1 - come valore limite a 50 µg m⁻³ (limite di 24 ore) da non superare più di 35 volte l'anno civile; e - in fase 2 - lo stesso valore limite precedente, sempre nelle 24 ore, da non superare più di 7 volte nell'anno civile. Per l'esposizione cronica - fase 1 - il D.M. 60/02 fissa un valore limite annuale pari a 40 µg m⁻³ da raggiungere entro il 1° gennaio 2005; e in fase 2 il limite fissato è pari a 20 µg m⁻³ entro 1° gennaio 2010. Il decreto prevede anche il monitoraggio del particolato fine PM_{2,5} senza però individuarne i limiti.

Vi è poi la **terza direttiva figlia (2002/3/CE)** che sancisce i nuovi limiti per l'ozono recepita dallo Stato italiano con il Decreto Legislativo n° 183 del 21 maggio 2004. Tale decreto dedicato all'ozono, come per gli altri inquinanti, prevede, oltre ai valori di riferimento, anche che sia effettuata una zonizzazione del territorio secondo il livello di criticità di ciascuna.

Infine la **quarta Direttiva figlia (2004/107/CE)** concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici (utilizzando il benzo(a)pirene come "rappresentante" dell'intera classe di composti organici). Tale direttiva è stata recepita dal Decreto legislativo n. 152 del 3 Agosto 2007 che definisce i metodi e i criteri per la valutazione delle concentrazioni di questi inquinanti nell'aria ambiente e nelle deposizioni atmosferiche.

Inoltre un'altra **direttiva europea la 08/50/CE** attua una revisione dello studio della qualità dell'aria con il bivalente obiettivo di ridurre l'inquinamento atmosferico e di migliorare l'informazione al pubblico. La direttiva introduce limiti e criteri di misura del PM_{2,5}, misura intesa sia in termini di concentrazione che di composizione chimica e la possibilità di prorogare il termine di conseguimento del valore limite del PM₁₀. Fissa dei valori obiettivo PM_{2,5} pari a 25 µg m⁻³ da raggiungere entro il 1° gennaio 2007; a 24 µg m⁻³ entro 1° gennaio 2010; e 20 µg m⁻³ entro il 1° gennaio 2020.

Il 13 agosto 2010 il Parlamento italiano ha emanato il D.Lgs. 155/2010 "Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa". Nel decreto si definiscono rispettivamente il PM₁₀ come "materiale particolato che penetra attraverso un ingresso dimensionale selettivo conforme al metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM₁₀ (norma UNI EN12341), con un'efficienza di penetrazione del 50% per materiale particolato con diametro aerodinamico di 10 µm"; e il PM_{2,5} "il materiale particolato che penetra attraverso un ingresso dimensionale selettivo conforme al metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM_{2,5} (norma UNI EN 14907), con un'efficienza di penetrazione del 50 % per materiale particolato di un diametro aerodinamico di 2.5 µm". Per il PM_{2,5} la norma inserisce l'Indicatore di Esposizione Media (IEM), un obiettivo nazionale di riduzione dell'esposizione. Lo IEM viene calcolato con la media delle concentrazioni del triennio in corso e quindi lo IEM 2010 comprende le concentrazioni misurate negli anni 2009 – 2010 - 2011.

In allegato XIII del D. Lgs. 155/2010 vengono sanciti i valori obiettivo per alcuni elementi (arsenico, cadmio e nichel) e per il benzo(a)pirene secondo quanto riportato nella seguente tabella.

Tab. 4: Valori limite all. XIII D.Lgs. 155/2010.

Inquinante	valore obiettivo* ng m ⁻³
Arsenico	6,0
Cadmio	5,0
Nichel	20,0
Benzo(a)pirene	1,0

* il valore obiettivo è riferito a ciascun inquinante nella frazione PM₁₀ calcolato su media annuale

Riassumendo nella seguente tabella si riportano i valori obiettivo per i metalli normati e il riferimento legislativo.

Tab. 5: Valori obiettivo legislativi per i metalli.

Inquinante	Tipologia	Valore (ng m ⁻³)	Riferimento legislativo
Ni	Valore obiettivo anno civile	20	Decreto legislativo n° 152 del 3 Agosto 2007
As	Valore obiettivo anno civile	6	Decreto legislativo n° 152 del 3 Agosto 2007
Cd	Valore obiettivo anno civile	5	Decreto legislativo n° 152 del 3 Agosto 2007
Pb	Valore limite annuale	500	DM n° 60 del 4 aprile 2002

Tale decreto definisce la responsabilità delle regione e delle province autonome ad attivarsi con piani di risanamento qualora i livelli degli inquinanti superino, sulla base della valutazione, i valori limite. Tali provvedimenti devono attuare le misure necessarie sulle principali sorgenti di emissione aventi influenza sulle aree di competenza di superamento al fine di raggiungere i valori limite nei termini prescritti.

Da quanto descritto risulta evidente la complessità delle normative e delle leggi che “gestiscono” l’inquinamento atmosferico. Nella seguente tabella si riportano le direttive comunitarie (CE) e le relative norme attuate dallo stato italiano per armonizzare la legge statale alle direttive della Comunità Europea.

Tab. 6: Direttive europee e loro recepimento dalle leggi italiane.

Direttiva comunitaria	Recepimento italiano
Direttiva. 96/62/CE : Direttiva madre	D. Lgs. n° 351 del 4 agosto 1999
Direttiva. 99/30/CE : concernente i valori limite per il biossido di zolfo, gli ossidi d’azoto, il biossido d’azoto, le polveri PM e il piombo.	D.M. n° 60 del 4 aprile 2002
Direttiva 2000/69/CE: concernente i valori limite per il benzene e il monossido di carbonio.	D.M. n° 60 del 4 aprile 2002
Direttiva 2002/3/CE: interamente dedicata al parametro ozono.	D. Lgs. n° 183 del 21 maggio 2004
Direttiva 2004/107/CE : concernente l’arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell’aria.	D. Lgs. n° 152 del 3 Agosto 2007
Direttiva 08/50/CE: obiettivo di ridurre l’inquinamento atmosferico e di migliorare l’informazione al pubblico	D. Lgs. n° 155 del 13 agosto 2010

In ambito legislativo la regione Veneto con la Delibera del Consiglio Regionale n. 57 del 11 novembre 2004, ha approvato il “Piano Regionale di Tutela e Risanamento dell’Atmosfera”, con l’obiettivo di mettere a disposizione delle Province, dei Comuni, di tutti gli altri enti pubblici e

privati e dei singoli cittadini un quadro della situazione attuale per quanto riguarda la qualità dell'aria, di presentare una stima dell'evoluzione dell'inquinamento atmosferico e di classificare il territorio regionale in zone a diverso grado d'inquinamento. Oltre alla valutazione della qualità dell'aria, che deve essere periodicamente aggiornata, nel documento sono elencate alcune misure ed azioni di carattere strutturale ed emergenziale finalizzate al raggiungimento dei valori limite stabiliti per tutti gli inquinanti e in modo particolare per il PM₁₀, misure che devono essere recepite dai singoli comuni nei loro piani.

Per quanto concerne la città di Venezia, nel 2005 è stato sviluppato un "Piano di azione comunale per il risanamento dell'atmosfera" secondo quanto disposto dalla zonazione fatta dal Piano Regionale e secondo le disposizioni del D. Lgs. 351/99. L'obiettivo di questo piano è stato individuare le pressioni e lo stato dell'aria nel comune di Venezia e di promuovere azioni di emergenza e strutturali a medio e lungo tempo per risolvere e migliorare le problematiche emerse. Oltre ai piani e normative regionali, a Venezia è stato stipulato nel novembre 1999 l'Accordo di Programma sul Vetro con lo scopo di ridurre nel tempo e in modo programmato l'impatto ambientale dovuto alla lavorazione del vetro (Isola di Murano), per evitare di superare i limiti previsti dalla normativa mantenendo la competitività del settore.

7. CASI DI STUDIO

Nel presente lavoro di tesi sono state prese in considerazione le aree urbane di Sarajevo, Belgrado e Venezia con l'obiettivo di determinare le concentrazioni di microinquinanti organici, e degli elementi in tracce nell'aerosol atmosferico.

I dati ottenuti sono stati trattati al fine di verificare eventuali evoluzioni temporali sia di tipo stagionale che giornaliera, le distribuzioni in classi dimensionali degli elementi, nonché si sono utilizzati degli indici per l'identificazione delle possibili sorgenti di contaminazione ed infine individuare un'indice tossicologico col quale confrontare i tre siti.

Nei paragrafi a seguire si riportano i risultati ottenuti in questo triennio di studi.

7.1 SITI DI CAMPIONAMENTO

7.1.1.Sarajevo

Nel centro della capitale della Bosnia Erzegovina (BH), in un'area interessata dal passaggio di un'importante arteria stradale, sorge il dipartimento di chimica analitica dell'università di Sarajevo - 71000 Sarajevo, (BH), sul cui tetto sono stati posizionati due campionatori (Fig. 9) per il prelievo del particolato atmosferico. Il primo campionatore è un alto volume HV-PUF che permette di distinguere l'aerosol atmosferico nella fase particolata e gassosa. I campioni così prelevati sono stati destinati all'analisi dei composti organici (IPA). Il secondo campionatore è l'HV-Tisch[®] munito di impattore a cascata permette di distinguere l'aerosol in sei intervalli dimensionali sulla base del d_{ac} . Il materiale così raccolto è stato destinato all'analisi dei microinquinanti in tracce.



Fig. 9: Campionatori installati sul tetto della facoltà.

La strategia di campionamento prevista ed applicata in questo sito è riportata in tabella 7.

Tab. 7: Strategia di campionamento.

Periodo di campionamento		ore	Data	Analiti
Marzo-Giugno	Day+Night	24 ore	dal 6 marzo al 26 giugno	Composti organici
Settembre -Ottobre	Day	12 ore	dal 22 settembre al 14 ottobre	Composti organici
	Night	12 ore		
Agosto- Dicembre	Day+Night	48 ore	dal 9 agosto al 19 dicembre	Elementi

Il campionamento per l'analisi dei composti organici si suddivide in due periodi: il primo da marzo a giugno 2008 e il secondo da settembre a ottobre dello stesso anno. Nella prima campagna di campionamento sono stati effettuati prelievi giornalieri da 24 ore ciascuno, mentre nel secondo periodo sono stati effettuati campionamenti da 12 ore in modo da distinguere un aerosol diurno dal notturno.

Il campionamento per l'analisi degli elementi in tracce è stato effettuato nel periodo agosto-dicembre 2008 con frequenza di 48 ore.

Il volume medio di aria campionato con l'HV-PUF varia da 150 m³ (dei campioni da 12 ore) a 370 m³ (dei campioni da 24 ore), mentre per quanto riguarda il campionamento con l'HV-Tisch[®] il volume medio campionato è pari a 4053,77 m³ (campioni da 48 ore).

Le metodiche analitiche per il trattamento dei campioni sono descritte nell'allegato B mentre di seguito si riportano i risultati ottenuti per la determinazione degli IPA e degli elementi in tracce.

Prima di procedere allo studio dei risultati, nel paragrafo a seguire, verrà proposta la descrizione delle condizioni meteorologiche del sito.

7.1.1.1 Dati meteo

In tabella 8 si riportano le medie giornaliere nel periodo indagato, si segnala la mancanza di informazioni per i mesi antecedenti ad agosto e nelle ultime tre date di campionamento (mese di dicembre). La ricerca dei dati meteo è risultata alquanto difficile per la mancanza nel contempo di dati certificati e di un *database* contenente lo storico dei rilievi.

Tab. 8: *Dati meteo in Sarajevo nel periodo di indagine.*

	Temperatura media °C	Umidità media %	Pressione media slm hPa	Velocità media del vento Km h ⁻¹	Direzione del vento gradi	Condizioni meteo segnalate
9/8/2008	18	84	1013	8	294	Temporale
20/8/2008	21	54	1016	5	316	
23/8/2008	22	51	1012	5	229	
1/9/2008	17	61	1019	3	319	
3/9/2008	19	66	1017	3	322	
8/9/2008	23	58	1016	10	306	Pioggia
13/9/2008	19	75	1011	5	310	
15/9/2008	8	96	1012	5	297	Pioggia
19/9/2008	8	69	1021	5	296	
22/9/2008	9	85	1015	3	297	Pioggia
23/9/2008	11	79	1015	5	293	Pioggia
24/9/2008	13	78	1017	3	325	
25/9/2008	9	92	1018	3	281	Pioggia
26/9/2008	10	91	1021	6	291	Pioggia
27/9/2008	10	84	1025	6	293	Pioggia
3/10/2008	16	82	1010	3	146	Nebbia-Pioggia
4/10/2008	12	84	1011	10	291	Temporale
5/10/2008	8	69	1018	11	287	Pioggia
6/10/2008	9	76	1021	2	276	
7/10/2008	11	78	1021	2	263	Nebbia
8/10/2008	13	74	1020	3	326	
9/10/2008	12	80	1026	3	272	Nebbia
10/10/2008	13	85	1033	2	5	Pioggia
11/10/2008	12	87	1034	2	-1	Nebbia
12/10/2008	12	84	1031	3	215	Nebbia
13/10/2008	12	79	1026	3	357	Nebbia
14/10/2008	12	81	1022	2	307	
17/10/2008	11	88	1018	6	290	Pioggia
22/10/2008	13	77	1020	3	35	
24/10/2008	13	79	1026	3	269	
3/11/2008	12	80	1022	2	170	Nebbia
7/11/2008	14	65	1017	6	141	Pioggia
10/11/2008	8	84	1030	2	-1	Nebbia
12/11/2008	6	93	1022	3	136	Nebbia
17/11/2008	6	81	1024	5	290	Pioggia
19/11/2008	0	81	1019	3	143	
28/11/2008	-6	94	1017	3	80	Nebbia-Pioggia

La temperatura media calcolata nei giorni di campionamento è pari a 11.4° C con un ΔT nell'intero periodo di 29 °C. La pressione media è pari a 1020.34 hPa; l'umidità media registrata è pari a 78 %, la direzione del vento media nell'intero periodo è Nord-Ovest (Fig.10), con una velocità media pari a 6 m s⁻¹.

A seguito delle difficoltà nel reperire i dati meteo, non è possibile conoscere ad esempio la quantità di pioggia nei giorni in cui l'evento è stato registrato. Così come non è possibile dare informazioni sull'insolazione e sull'altezza del PBL nel periodo indagato.



Fig. 10: Rosa dei venti e sito di campionamento.

7.1.2 Belgrado

La strategia di campionamento prevista per il sito in Belgrado è riportata in tabella 9. Come per Sarajevo sono stati impiegati due campionatori per il prelievo dell'aerosol distinto in fasi (particolata e gassosa) e in sei classi dimensionali.

Il sito di campionamento scelto è un'area del centro urbano della città all'interno del campus universitario del Istituto di Chimica, Tecnologia e Metallurgia dell'Università di Belgrado.

Le campagne di campionamento sono state distinte in tre periodi:

- ✓ da luglio a novembre 2008 per campionare l'aerosol atmosferico nelle 24 ore;
- ✓ una settimana a dicembre 2008 per distinguere l'aerosol diurno dal notturno (*night&day*);
- ✓ nel semestre giugno-dicembre 2008, per campionare particolato destinato all'analisi degli elementi.

Tab. 9: Strategia di campionamento.

Periodo di campionamento		ore	Data	Analiti
Luglio-Novembre	Day+Night	24 ore	Dal 26 luglio al 24 novembre	Composti organici
	Day	12 ore		
Dicembre	Night	12 ore	Dal 5 al 13 dicembre	Composti organici
Giugno-Dicembre	Day+Night	48 ore	Dal 21 giugno al 24 dicembre	Elementi

I volumi medi campionati nelle due campagne per organici (IPA) sono rispettivamente 189.27 m³ nel campionamento *night&day*, e 358.79 m³ nel campionamento giornaliero mentre per l'indagine degli elementi il volume medio campionato è pari a 3465.26 m³.

7.1.2.1 Dati meteo

Di seguito si riportano (in tab. 10) le informazioni meteo del periodo indagato al fine di caratterizzare il sito.

Tab. 10: Dati meteo nel periodo di campionamento.

	Temperatura media °C	Umidità Media %	Pressione media a livello del mare hPa	Velocità media del vento Km/h	Direzione del vento in gradi	Eventi
21/6/2008	23	58	1020	5	17	
27/6/2008	27	58	1016	13	58	Pioggia-Temporale
3/7/2008	24	44	1013	6	34	
9/7/2008	21	49	1017	11	319	
15/7/2008	18	80	1020	21	296	Pioggia-Temporale
21/7/2008	22	55	1013	13	327	Pioggia-Temporale
26/7/2008	22	84	1009	11	295	
27/7/2008	23	77	1011	13	322	Pioggia-Temporale
2/8/2008	27	49	1017	13	122	
8/8/2008	27	56	1009	11	165	Pioggia-Temporale
14/8/2008	28	47	1014	8	125	
20/8/2008	24	41	1013	8	256	
26/8/2008	19	52	1022	5	1	Nebbia
27/8/2008	21	48	1021	5	285	
1/9/2008	20	52	1018	8	105	
7/9/2008	28	35	1012	8	123	
13/9/2008	18	84	1011	11	3	Pioggia-Temporale
19/9/2008	11	73	1020	10	286	
20/9/2008	10	85	1019	8	316	Pioggia
25/9/2008	12	87	1018	8	16	Pioggia
26/9/2008	12	96	1022	16	47	Pioggia
1/10/2008	16	56	1014	10	182	
7/10/2008	16	64	1019	11	250	
13/10/2008	16	75	1025	6	213	
19/10/2008	12	65	1025	8	82	
20/10/2008	14	68	1025	5	60	
25/10/2008	10	86	1030	8	342	
26/10/2008	10	82	1029	6	80	
31/10/2008	14	63	1016	10	152	
6/11/2008	17	71	1018	6	93	
12/11/2008	7	74	1021	8	101	
18/11/2008	4	76	1021	8	137	Nebbia
19/11/2008	3	75	1019	11	196	
24/11/2008	3	49	1005	21	148	
25/11/2008	4	90	1005	19	284	Pioggia-Neve
30/11/2008	8	71	1011	16	137	
1/12/2008	13	56	1010	24	154	Pioggia
2/12/2008	11	64	1012	11	146	
3/12/2008	7	95	1008	6	179	Nebbia-Pioggia
4/12/2008	8	97	1005	6	23	Nebbia-Pioggia
5/12/2008	10	64	1006	18	165	Pioggia
6/12/2008	10	80	1009	14	141	Pioggia-Temporale
8/12/2008	3	81	1023	21	291	Pioggia
9/12/2008	4	74	1023	10	196	
10/12/2008	3	62	1019	13	126	
11/12/2008	8	55	1015	39	133	Pioggia
12/12/2008	7	64	1012	40	122	Pioggia
13/12/2008	7	77	1013	27	118	Pioggia
18/12/2008	8	80	1009	26	132	Nebbia-Pioggia
24/12/2008	1	71	1027	18	291	Neve

La temperatura media registrata nell'intero periodo è pari a 13.1° C, con un'escursione termica pari a 27° C. La pressione media di campionamento è pari a 1016.18 hPa, l'umidità è pari a 67.9 %, la velocità media del vento è pari a 3.5 m s⁻¹ e la direzione prevalente è Nord Ovest (Fig. 11).

La reperibilità dei dati meteo è risultata alquanto ostica a causa della mancanza di sistemi integrati di controllo delle centraline meteo. In Belgrado vengono a mancare dati certificati e le serie storiche; ed è proprio per tale motivo che nel presente lavoro è stata difficile la definizione di parametri

importanti come l'altezza del PBL quale metro di valutazione della dispersione degli inquinanti oppure l'intensità delle precipitazioni per evidenziare fenomeni di dilavamento dell'atmosfera.

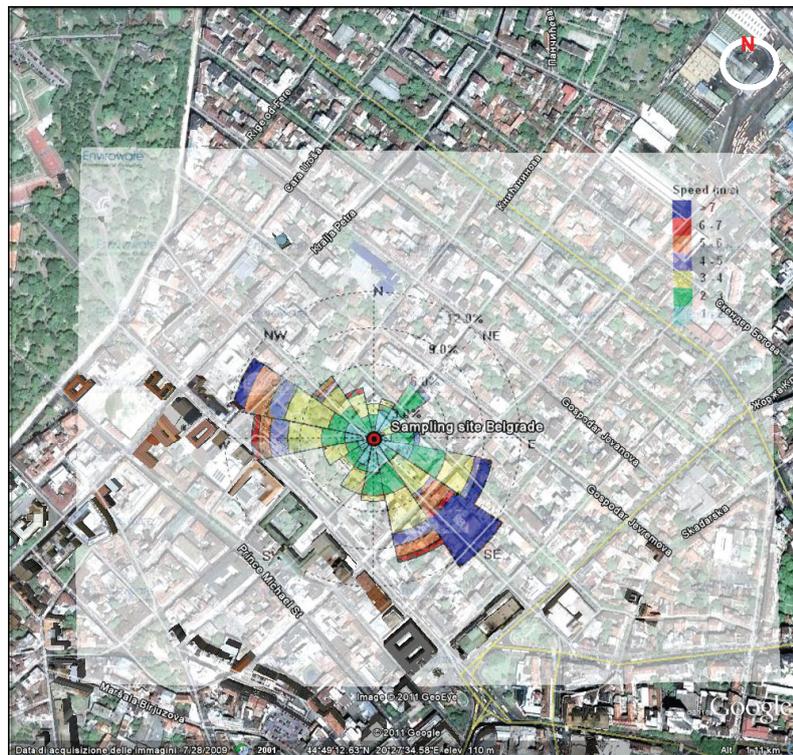


Fig. 11: Rosa dei venti e sito di campionamento.

7.1.3 Venezia

L'inquinamento atmosferico e il suo ruolo nella contaminazione della qualità dell'aria di Venezia trova interesse da parte della comunità scientifica tanto che nell'ultimo decennio molta è stata la produzione in tale contesto: Manodori *et al.*, (2006a,b); Manodori *et al.*, (2007); Rampazzo *et al.*, (2008), Prodi *et al.*, (2009), Stortini *et al.*, (2009); Masiol *et al.*, (2010).

Venezia oltre che città storica, è nel contempo un importante sito produttivo dove sia l'attività industriale, che il settore manifatturiero che il terziario trovano ampio spazio. La città è anche un importante porto turistico ed industriale.

L'indagine condotta su questo sito, ha previsto la determinazione della concentrazione di IPA nell'aerosol atmosferico prelevato in due campagne distinte:

- ✓ da marzo a novembre 2007;
- ✓ da luglio a ottobre 2009.

I dati ottenuti dalla campagna 2007 sono stati utilizzati anche per calcolare l'eventuale influenza del traffico navale sulla composizione chimica dell'aerosol atmosferico, progetto fortemente voluto e finanziato dall'Autorità Portuale, mentre il prelievo effettuato nel 2009 è stato condotto allo scopo di indagare la concentrazione di IPA nell'aerosol atmosferico distinguendo una particolare direzione del vento rispetto al totale.

Infine (nel 2010) è stata condotta una preliminare indagine sulla frazione ultrafine dell'aerosol indagando in essa i POPs, gli IPA e gli elementi.

Nel presente lavoro si discuteranno i dati ottenuti dalle campagne riportate in tabella 11.

Tab. 11: Strategia di campionamento.

Periodo di campionamento	Sito	note	Analiti
Marzo - Novembre 2007	Sacca San Biagio	HV-PUF	Composti organici: IPA, acrilammide
Luglio - Ottobre 2009	Sacca San Biagio	Due campionatori HV-PUF in parallelo. L'uno preleva aerosol in tutte le direzioni, l'altro in direzione NO-NE con velocità del vento $>1.5\text{ms}^{-1}$	Composti organici: IPA
Agosto e Dicembre 2010	Santa Marta	LPI-DEKATI	Composti organici: IPA, PBDE, PCN ed elementi

I dati meteo utilizzati per la valutazione dell'inquinamento da IPA nell'area urbana veneziana, provengono dalla collaborazione con un progetto di monitoraggio delle bocche di porto della laguna: Chioggia, Malamocco e Punta Sabbioni, voluto dal Ministero delle Infrastrutture e dei Trasporti e dal Magistrato alle acque di Venezia tramite il suo concessionario: il Consorzio Venezia Nuova. I tre siti sono stati monitorati in continuo nel triennio in esame e i dati meteo, non esplicitamente riportati, sono stati utilizzati per le tarature delle strumentazioni e per l'elaborazione statistica dei risultati.

7.2 IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA)

7.2.1 Sarajevo

In tabella 12 si riportano le concentrazioni massime, minime, medie (ng m^{-3}) e deviazione standard (ds) dei singoli composti IPA determinati nella fase particolata e gassosa dell'aerosol atmosferico prelevato nella città di Sarajevo e le concentrazioni medie totali in fase particolata e gassosa a confronto con il contenuto di IPAcancerogenici (IPA_{canc}).

Tab. 12: Concentrazioni medie, minime e massime (ng m^{-3}) delle fasi gassosa e particolata.

	Fase gassosa				Fase particolata			
	Media	Max	Min	ds	Media	Max	Min	ds
naftalene	5.1	49.70	0.15	11.0	0.1	0.32	0.03	0.07
acenaftilene	3.0	18.11	0.08	4.0	0.05	0.14	0.01	0.04
acenaftene	0.5	3.06	0.03	0.7	0.03	0.27	0.01	0.05
fluorene	4.5	25.40	0.36	6.0	0.07	0.44	0.00	0.1
fenantrene	15.8	55.21	2.54	15.0	0.9	3.55	0.06	0.8
antracene	1.6	5.63	0.32	2.0	0.2	0.46	0.01	0.1
fluorantene	5.6	21.39	1.99	5.0	3.3	12.10	0.05	3
pirene	4.3	17.83	0.47	4.0	2.8	10.08	0.00	3
benzo(a)antracene	0.2	0.99	0.02	0.3	3.6	9.45	0.05	3
crisene	0.3	1.72	nd	0.5	4.8	11.88	0.05	3
benzo(b)fluorantene	0.04	0.49	nd	0.1	3.7	26.87	0.04	5
benzo(k)fluorantene	nd	0.04	nd	nd	3.1	32.99	0.04	6
benzo(a)pirene	nd	0.02	nd	nd	5.4	12.91	0.06	3
benzo(g,h,i)perilene	nd	0.02	nd	nd	5.7	12.42	0.07	3
indeno(1,2,3-cd)pirene	nd	0.04	nd	nd	5.7	11.99	0.07	3
dibenzo(a,h)antracene	nd	0.01	nd	nd	0.88	2.00	0.01	0.6
Σ IPA media nel periodo	42.55				29.61			
IPA_{canc} media nel periodo*	0.49				21.60			

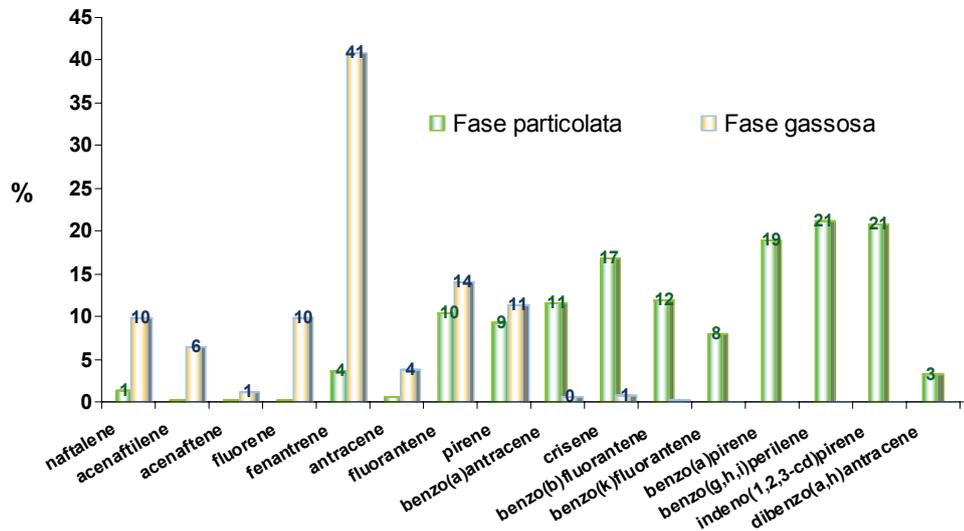
* IPA_{canc} si considera la somma del benzo(a)antracene, crisene, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)pirene, dibenzo(a,h)antracene, benzo(ghi)perilene, indeno(1,2,3-cd)pirene.

La concentrazione media intesa come somma delle medie dei singoli IPA (ad esclusione del naftalene) è 42.55 ng m^{-3} nella fase gassosa e 29.61 ng m^{-3} nella fase particolata. I valori ottenuti sono confrontabili con dati di letteratura. Škarek *et al.*, (2007) riportano che le concentrazioni determinate in Tuzla oscillano nel range tra 22.1 e 121.2 ng m^{-3} , altresì Klánová *et al.*, (2007) riportano che la concentrazione di IPA in Bosnia Erzegovina è compresa nel range $3 - 210 \text{ ng m}^{-3}$; nel presente lavoro la concentrazione media determinata, intesa come somma delle due fasi, risulta essere pari a 72.16 ng m^{-3} .

La somma degli IPA_{canc} determinata nel presente studio in fase particolata risulta essere maggiore a quella determinata da Škarek *et al.*, (2007). Nel presente lavoro la concentrazione determinata di IPA_{canc} è pari a 21.60 ng m^{-3} (in fase particolata) mentre dati di letteratura riportano un valore massimo pari 5.9 ng m^{-3} . Gli IPA_{canc} nel presente lavoro contribuiscono sul totale per circa il 37 %, valore circa tre volte la percentuale trovata da Škarek *et al.*, (2007). La concentrazione media di benzo(a)pirene nel presente lavoro è pari a 5.3 ng m^{-3} , valore ben più elevato di quello individuato dell'autore pari a $0.48 - 0.75 \text{ ng m}^{-3}$.

Lo studio del *pattern* di IPA che costituiscono la miscela nell'aerosol atmosferico di Sarajevo individua il fenantrene quale composto preponderante in fase gassosa, con una percentuale

di presenza pari al 41 %, mentre il benzo(g,h,i)perilene, indeno(1,2,3-cd)pirene (21 %), e il benzo(a)pirene (19 %), sono i più abbondanti in fase particolata. Nel seguente grafico si riportano le percentuali di presenza dei singoli composti.



Graf. 1: Percentuale di presenza dei singoli congeneri.

Dal grafico si evince che in fase particolata tendono ad accumularsi gli IPA ad alto peso molecolare (*High Molecular Weight* HMW) mentre in fase gassosa tendono ad accumularsi gli IPA a basso peso molecolare (*Low Molecular Weight* LMW). La ripartizione degli IPA tra la fase gassosa e quella particolata è regolata da parametri come ad esempio la pressione parziale del composto, la lipofilità, la temperatura, l'umidità relativa, dalla quantità assorbibile dalla particella, e in ultima analisi dall'origine della particella stessa (Yamasaki *et al.*, 1982; Bidleman *et al.*, 1986; Pankow 1987; Bidleman *et al.*, 1988; Cotham and Bidleman, 1995). Quando gli IPA sono maggiormente legati alla fase particolata sono anche oggetto dei processi di rimozione attraverso le deposizioni. Subramanyam *et al.*, 1994, Odabasi *et al.*, 1999 evidenziano che gli IPA a basso peso molecolare tendono a distribuirsi nella fase gassosa, mentre gli IPA ad alto peso molecolare tendono ad accumularsi nella fase particolata, quindi la distribuzione individuata nel presente lavoro risulta essere in accordo con questi studi.

7.2.1.1 Night&day

In tabella 13 si riportano le concentrazioni espresse come somma totale dei composti determinati (ΣIPA) e IPA_{canc} nelle due fasi, gassosa e particolata, prelevate distinguendo l'aerosol diurno dal notturno.

Tab. 13: Concentrazioni di IPA (ΣIPA) e IPA_{canc} in $ng\ m^{-3}$ nei campioni *night&day*.

	Fase particolata				Fase gassosa			
	diurno		notturno		diurno		notturno	
	ΣIPA	IPA_{canc}	ΣIPA	IPA_{canc}	ΣIPA	IPA_{canc}	ΣIPA	IPA_{canc}
22-23-sett	---	---	42.79	35.84	---	---	1469.90	30.83
24-25-sett	---	---	59.82	61.39	---	---	14.94	0.54
26-27-sett	53.70	41.60	13.38	10.91	38.42	0.35	22.36	0.45
3-4-ott			0.74	0.39			91.33	2.35
4-5-ott	61.58	53.69	15.43	11.80	44.10	0.33	12.36	0.21
5-6-ott	---	---	23.64	20.08	---	---	---	---
6-7-ott	63.02	46.68	---	---	27.16	1.03	---	---
8-9-ott	---	---	74.02	59.02	---	---	39.90	0.37
9-10-ott	---	---	56.27	48.31	---	---	17.02	0.20
10-11-ott	33.83	28.29	59.58	50.00	172.70	2.58	83.84	1.10
11-12-ott	13.17	12.15	---	---	---	---	---	---
12-13-ott	108.60	91.57	---	---	28.09	0.35	---	---
13-14-ott	43.44	35.59	281.47	231.76	35.57	0.39	101.3	0.57
MEDIA	53.9	44.2	38.4	33.1	57.7	0.8	47.9	0.7

Dalla tabella si evince che gli IPA_{canc} sono quasi la totalità degli IPA in fase particolata rappresentano infatti l'80 % del totale; mentre in fase gassosa rappresentano l'1 %.

L'analisi dei dati ottenuti dai campioni *night&day* mostra – vedi tab. 13 - che la somma degli IPA (ΣIPA) determinati nei campioni diurni sono tendenzialmente più alte delle stesse determinate nei campioni notturni e ciò in entrambe le fasi considerate. Le medie del totale IPA determinate nel periodo settembre-ottobre sono:

- $53.9 \pm 35\ ng\ m^{-3}$ in fase particolata diurna;
- $38.4 \pm 28\ ng\ m^{-3}$ in fase particolata notturna;
- $57.7 \pm 57\ ng\ m^{-3}$ in fase gassosa diurna;
- $47.9 \pm 38\ ng\ m^{-3}$ in fase gassosa notturna.

La sola analisi descrittiva dei valori medi, con le relative deviazioni standard, rende alquanto problematico indicare se le concentrazioni diurne sono effettivamente differenti da quelle notturne. Per poter affermare se la differenza osservata non sia dovuta al caso ma che, invece, esiste veramente una diversità tra le medie dei due *set* di campioni analizzati, è stato applicato un test statistico. Il *test t* può essere applicato a un *dataset* che rispetti nel contempo le seguenti osservazioni:

- 1) le variabili devono avere distribuzione normale;
- 2) le varianze dei due *set* di dati devono essere uguali.

Nella seguente tabella si riporta il valore di *p* (livello di confidenza) dei test effettuati per definire se la distribuzione dei dati sia di tipo normale o meno e se sono omoschedastici ed infine il valore di *p* nel *t-test*. Nei campioni diurni, in entrambe le fasi, le medie hanno una distribuzione normale $p = 0.67$; $p = 0.59$ in fase gassosa e particolata rispettivamente; così come le medie in fase particolata notturna ($p = 0.44$). Non è confermata la distribuzione normale per i campioni notturni in fase gassosa ($p = 0.04$). L'omoschedasticità dei dati (cioè i due *set* di dati devono avere la stessa

varianza) è stata valutata attraverso l’F-test che evidenzia che i dati della fase particolata ($p = 0.69$) sono omoschedastici; non è invece confermata per i dati in fase gassosa $p > 0.01$.

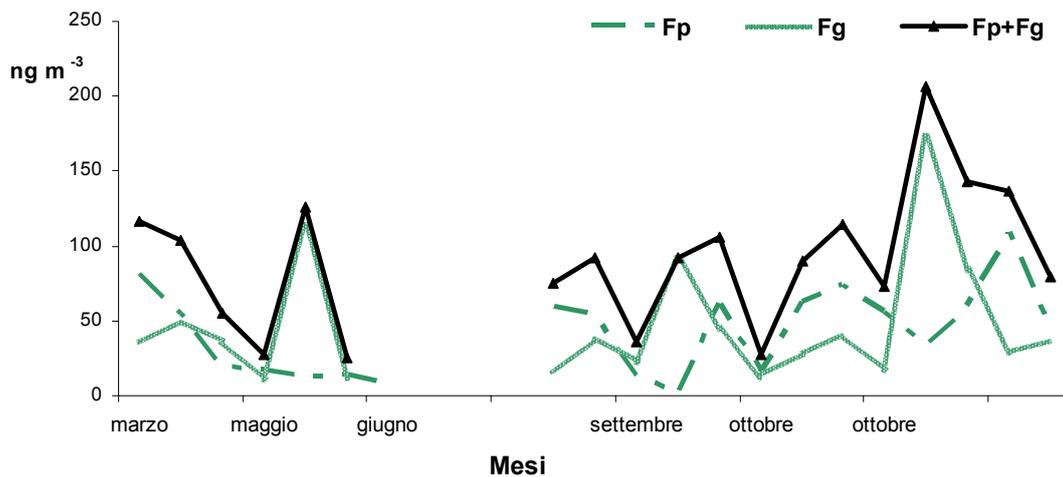
Tab. 14: Valori di p “livello di confidenza”.

Fase particolata	p	Fase gassosa	p
normalità dati day n=6	$p = 0.67$	normalità dati day n=6	$p = 0.59$
normalità dati night n=8	$p = 0.44$	normalità dati night n=8	$p = 0.04$
omoschedasticità (F-test)	$p = 0.69$	omoschedasticità (F-test)	$p < 0.01$
t-test	$p = 0.28$	t-test	$p = 0.46$
		K-S test	$p > 0.10$

In fase particolata è dunque possibile applicare il t -test e quindi effettuare il confronto delle medie. Il risultato mostra un grado di confidenza pari a $p = 0.28$ per il quale è possibile concludere che le medie non hanno diversità statistica. La fase particolata dunque non risente di gradienti legati all’alternanza del giorno e della notte. Mentre, per quanto riguarda la fase gassosa, non è possibile applicare il t -test per la mancata omoschedasticità dei dati. In questo caso si è proceduto con un test non parametrico, *Kolmogorov-Smirnov* (K-S test). Quest’ultimo, anche se meno robusto del t -test, indica che per un grado di confidenza $p > 0.10$ i dati risultano non statisticamente differenti. Quindi anche la fase gassosa non risente dell’avvicendamento del giorno e della notte; è probabile quindi che il contributo delle sorgenti si mantenga costante per l’intera giornata.

Nel paragrafo a seguire “*Diagnostic ratio*” verranno indagate le sorgenti che maggiormente incidono sull’arricchimento di IPA nell’aerosol della città di Sarajevo.

Nel seguente grafico vengono messi a confronto i dati ottenuti in entrambe le campagne di campionamento da 24 e 12 ore.



Graf. 2: Concentrazioni nei due periodi di campionamento.

Si osserva un incremento delle concentrazioni nel periodo autunnale. Questo aumento può trovare spiegazione sia nella probabile accensione del riscaldamento domestico oppure al fatto che nei mesi più freddi lo Strato Limite Planetario (PBL) tende ad abbassarsi sulla Troposfera rendendo più

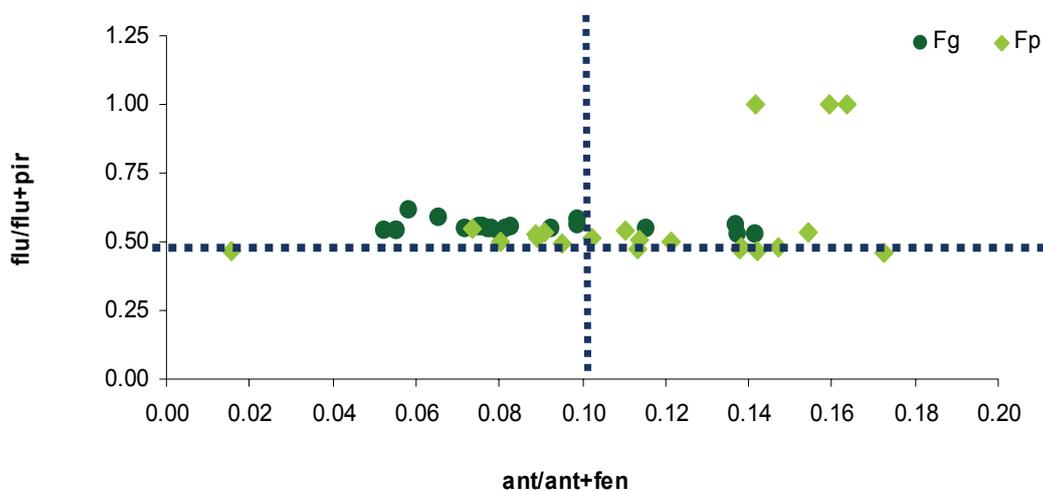
difficoltosa la dispersione degli inquinanti, oppure alla ridotta attività fotolitica nel periodo invernale oppure nel contempo, per effetto sinergico delle ipotesi vagliate.

7.2.1.2 Diagnostic ratio

Gli IPA sono inquinanti ubiquitari derivanti da diverse processi sia naturali come le eruzioni vulcaniche, la combustione di biomassa, e processi diagenetici (Wang *et al.*, 2007) che da processi antropici come le combustioni di carbone, petrolio e derivati, e da sversamenti di carburanti liquidi. Gli IPA vengono prodotti in miscele e le concentrazioni relative possono essere considerate caratteristiche delle sorgenti di provenienza. Lo studio dei *diagnostic ratio* permette di dare indicazioni in relazione a rapporti (o elaborazioni di rapporti) tra congeneri sulla probabile sorgente emissiva. Solitamente gli IPA a basso peso molecolare vengono prodotti durante combustioni a basse temperature, *i.e.* la combustione della legna, mentre gli IPA ad alto peso molecolare vengono prodotti durante processi di combustione ad alte temperature (Mostert *et al.*, 2010).

Tam *et al.*, (2001) propongono una serie di rapporti tra IPA che possono dare indicazioni, a seconda del loro valore, sulle possibili sorgenti di contaminazione. Per individuare se il processo di generazione di IPA sia di tipo pirolitico o petrogenico solitamente si utilizza il rapporto tra i composti omologhi di peso molecolare 178 (antracene vs fenantrene) e 202 (fluorantene vs pirene) (Hwang *et al.*, 2003). Nel caso oggetto di studio, si riporta di seguito nel graf. 3, il rapporto $fl/(fl+pir)$ contro $ant/(ant+fen)$.

Si osserva che il rapporto $fl/(fl+pir)$ ha valori mediamente maggiori di 0.5, secondo la letteratura, la sorgente di emissione è imputabile alla combustione diesel, di materiale legnoso e di carbone (Yunker *et al.*, 2002; Ravindra *et al.*, 2008). Tale risultato si allinea a quanto trovato da Zencak *et al.*, (2007); *diagnostic ratio* applicati dall'autore, infatti, individua un valore variabile da 0.52 a 0.57 per il rapporto $fl/(fl+pir)$ e suggerisce quale sorgente di possibile contaminazione di IPA, l'utilizzo combustibile fossile e la combustione di legna.



Graf. 3: Diagnostic ratio.

Altresì lo stesso grafico riporta i risultati del calcolo del rapporto $\text{ant}/(\text{ant}+\text{fen})$, con valori intorno al 0.08 ± 0.03 in fase gassosa e 0.15 ± 0.14 in fase particolata. I due valori differiscono all'intorno dell'indice riportato in letteratura per questo rapporto. Infatti secondo Blasco *et al.*, (2006) qualora il rapporto $\text{ant}/(\text{ant}+\text{fen})$ assume valori minori di 0.1 la sorgente di contaminazione è di tipo petroligenico (nel presente studio riguarda la fase gassosa); qualora, invece, tale rapporto risulti essere maggiore di 0.1 (nel presente studio riguarda la fase particolata) la sorgente di contaminazione è di tipo pirolitico.

E' possibile, inoltre, utilizzare il rapporto tra gli IPA non alchilati derivanti per lo più dalla combustione (*combIPA*= somma dei seguenti congeneri: fluorantene, pirene, benzo(a)antracene, crisene, benzo(b)fenantrene, benzo(k)fenantrene, benzo(a)pirene, indeno(1,2,3,c-d)pirene, benzo(ghi)perilene) e la somma totale dei 15 congeneri IPA. Nel presente lavoro si ottengono valori differenti in fase gassosa (0.26 ± 0.09) e in fase particolata (0.94 ± 0.01).

Alla luce di quanto descritto, si può ipotizzare che la sorgente principale di IPA nella città di Sarajevo sia la combustione di derivanti dal petrolio (benzina, gasolio) e di legna.

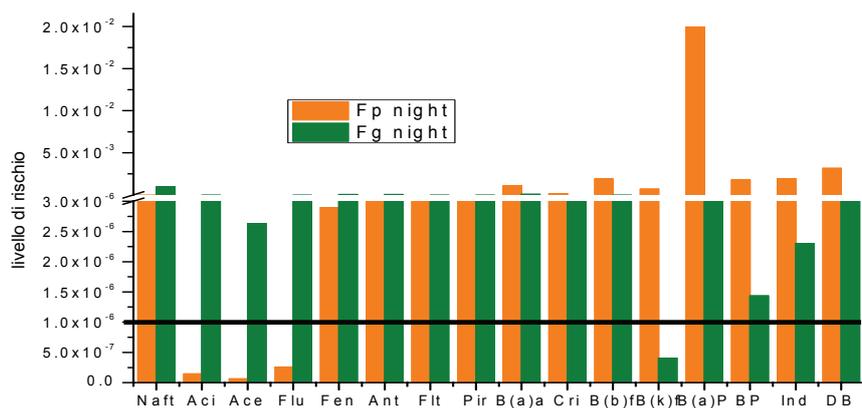
L'applicazione di *diagnostic ratio* nei campioni *night&day* evidenzia che il rapporto $\text{flt}/(\text{flt}+\text{pir})$ assume un valore medio maggiore di 0.5 sia in fase gassosa che in fase particolata ad indicare che la sorgente principale di contaminazione è la combustione del gasolio e della legna (Ravindra *et al.*, 2006 e 2008). Inoltre ad un'indagine più attenta sul *pattern* di presenza di IPA si osserva che durante la notte sono state riscontrate basse concentrazioni degli IPA legati al traffico veicolare: fenantrene, antracene, fluorantene e pirene (Benner *et al.*, 1989).

Riassumendo gli IPA presenti nell'atmosfera urbana di Sarajevo sono imputabili a sorgenti primarie che contribuiscono all'arricchimento di IPA in aria non permettendo di distinguere attività diurne dalle notturne. La composizione della miscela IPA prelevata nelle 12 ore permette di ipotizzare, tramite l'applicazione di *diagnostic ratio*, che la sorgente emissiva principale sia il traffico veicolare e la combustione di derivati del petrolio. Quanto descritto risulta essere in accordo con la relazione dell'Agenzia Europea per l'Ambiente (*European Environmental Agency* - EEA -) sulla qualità dell'aria in Bosnia Erzegovina. Il *report* indica tra le maggiori sorgenti di contaminazione dell'aria in Bosnia Erzegovina il traffico veicolare sul quale si basa tutto il trasporto locale con un numero considerevole di veicoli a motorizzazione obsoleta e una scarsa e non controllata qualità del carburante.

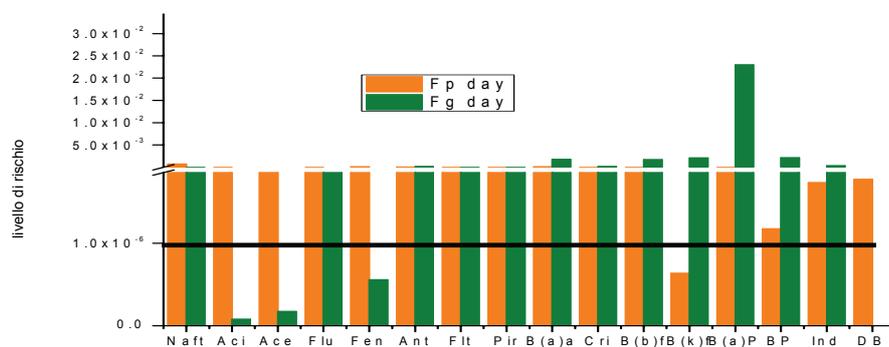
7.2.1.3 Valutazione del rischio cancerogeno

Dopo aver quantificato e caratterizzato la miscela di IPA presente in atmosfera urbana di Sarajevo, si è proceduto al calcolo del rischio.

Nei grafici a seguire si riporta il livello di rischio in Sarajevo durante la notte (graf. 4), durante il giorno (graf. 5) e nelle 24 ore (graf. 6).



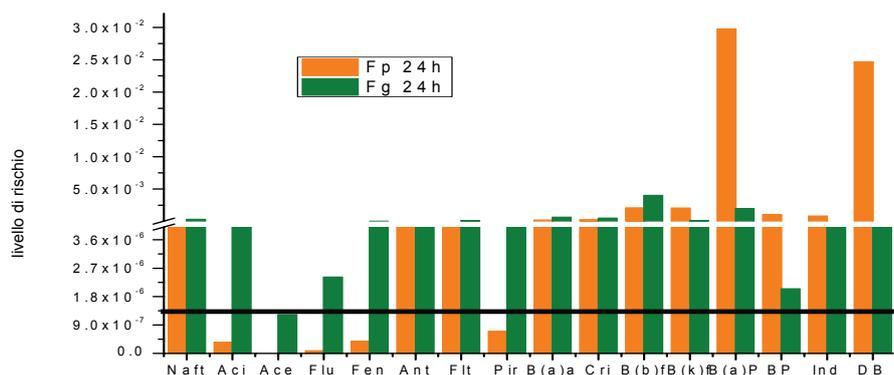
Graf. 4: Livello di rischio in Sarajevo night.



Graf. 5: Livello di rischio in Sarajevo day.

Dai due grafici precedenti si evince che il livello di rischio è significativo (maggiore di $1E-06$) per la maggior parte dei composti e coinvolge indistintamente sia la fase gassosa che particolata sia di giorno che di notte. Dai valori di rischio ottenuti si può determinare la percentuale di incidenza delle due fasi. Sia durante la notte che durante il giorno la fase che maggiormente incide sul livello di rischio è quella particolata con una percentuale pari al 96 %. Tale valore è coerente alla percentuale di incidenza determinata da Bartos *et al.*, (2009) per la città di Sarajevo pari al 90 %. Questi risultati sono in armonia con quanto ipotizzato a riguardo delle sorgenti di contaminazione che insistono sulla città. Lo studio condotto sul sito ha infatti evidenziato l'influenza della combustione di derivati del petrolio, della legna e del traffico veicolare con la conseguente emissione di quantità degne di nota di IPA quali fenantrene, fluorene e pirene.

Il calcolo del livello di rischio totale (somma del rischio IPA fase particolata e il rischio IPA fase gassosa) è pari a $2E-04$, quindi di molto superiore al livello di significatività.



Graf. 6: Livello di rischio in Sarajevo 24h.

Analoghe considerazioni possono essere riferite al livello di rischio calcolato nei campioni da 24 ore (graf. 6). Si osserva che la maggior parte dei composti sia in fase gassosa che particolata hanno un livello di rischio maggiore del significativo. La fase particolata incide sul rischio con una percentuale pari al 88 % . Il livello di rischio totale (somma del rischio IPA in fase particolata e il rischio IPA in fase gassosa) è pari a 7E-02, quindi di molto superiore al livello di significatività.

Dai risultati ottenuti dallo studio condotto nella città di Sarajevo possiamo concludere che le maggiori fonti emissive sono legate al traffico veicolare e che la popolazione è sottoposta ad una miscela di IPA che favorisce la probabilità di manifestare neoplasie essendo il livello di rischio di molto superiore al livello di significatività.

7.2.2 Belgrado

In tabella 15 si riportano le concentrazioni massime, minime e medie di IPA in fase gassosa e particolata determinate nella città di Belgrado nelle 24 ore. La concentrazione in fase gassosa varia da 1.68 ng m⁻³ del 27 - 28 luglio a 10.80 ng m⁻³ determinata il 25 - 26 settembre; in fase particolata l'intervallo delle concentrazioni varia da 2.10 ng m⁻³ registrati il 27 - 28 luglio a 26.58 ng m⁻³ del 24 - 25 novembre. Il contributo degli IPA_{canc} assume percentuali molto differenti considerando la fase particolata (74 %) e gassosa (1 %).

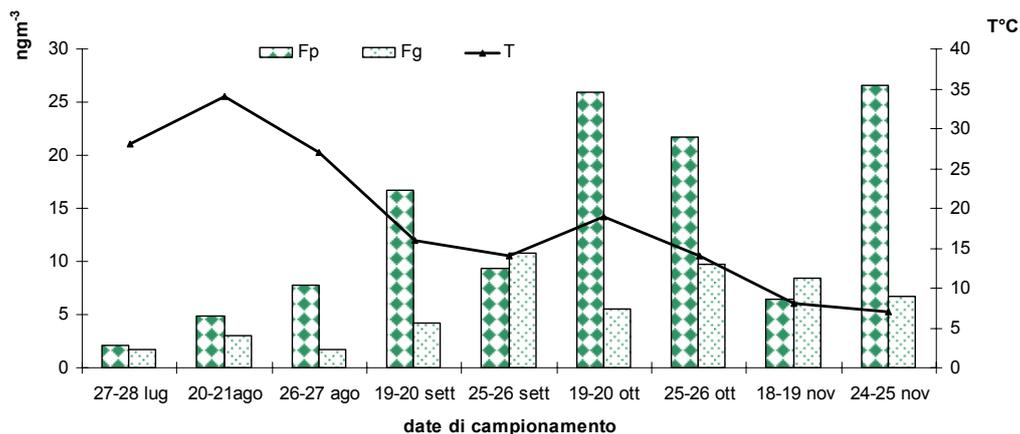
Tab. 15: Concentrazioni massime, minime medie determinate in fase gassosa e particolata (campioni nelle 24 ore).

	Fase gassosa ng m ⁻³				Fase particolata ng m ⁻³			
	<i>Max</i>	<i>Min</i>	<i>Media</i>	<i>ds</i>	<i>Max</i>	<i>Min</i>	<i>Media</i>	<i>ds</i>
<i>Acenaftilene</i>	1.56	0.03	0.5	0.5	0.12	0.02	0.04	0.03
<i>Acenaftene</i>	0.46	0.03	0.1	0.1	0.29	0.01	0.1	0.08
<i>Fluorene</i>	3.18	0.17	1.1	0.9	0.19	0.02	0.09	0.06
<i>Fenantrene</i>	4.51	0.03	2.2	2	0.98	0.16	0.4	0.3
<i>Antracene</i>	0.53	0.04	0.2	0.2	0.25	0.01	0.06	0.07
<i>Fluorantene</i>	1.60	0.24	0.8	0.5	3.53	0.03	1.2	1
<i>Pirene</i>	1.23	0.19	0.7	0.3	3.78	0.17	1.4	1
<i>Benzo(a)antracene</i>	0.10	n.d	0.03	0.03	1.90	0.04	0.7	0.6
<i>Crisene</i>	0.16	0.01	0.05	0.05	2.85	0.10	1.1	0.9
<i>Benzo(b)flurantene</i>	n.d	n.d	n.d	n.d	2.54	0.15	1.3	0.9
<i>Benzo(k)flurantene</i>	0.01	n.d	n.d	n.d	2.93	0.07	1.3	1
<i>Benzo(a)pirene</i>	0.01	n.d	n.d	n.d	2.70	0.11	1.2	0.9
<i>Benzo(g,h,i)perilene</i>	0.02	n.d	n.d	nd	4.81	0.29	2.3	2
<i>Indeno(1-2-3, c-d)pirene</i>	0.06	n.d	0.01	0.02	3.88	0.40	2.0	1
<i>Dibenzo(a,h)antracene</i>	n.d	n.d	n.d	n.d	0.75	0.04	0.40	0.3
ΣIPA	13.42	0.73	5.8	4	31.52	1.61	13.5	10
IPA_{canc}			0.08				10.2	

n.d = non determinabili

Le concentrazioni determinate nel presente lavoro si allineano alle concentrazioni determinate da Klánová *et al.*, (2007) che individuano concentrazione di IPA nell'atmosfera della Serbia compresi nel range tra i 10 e i 1290 ng m⁻³, quest'ultima elevata concentrazione è stata determinata nella città di Pancevo.

Nel grafico a seguire si riportano le concentrazioni di IPA (ΣIPA), nell'intero periodo, per entrambe le fasi indagate: fase gassosa (Fg) e fase particolata (Fp) in relazione alla temperatura.



Graf. 7: Andamento delle concentrazioni degli IPAtot in fase gassosa e particolata.

E' evidente che la concentrazione degli IPA in fase particolata è preponderante rispetto alla stessa in fase gassosa. Si osserva un incremento delle concentrazioni a partire da qualche nanogrammo per metro cubo determinato a luglio sino al valore massimo registrato il 24-25 novembre (26.58 ng m^{-3}). L'andamento stagionale descritto risulta essere in accordo con dati di letteratura che riportano concentrazioni di IPA maggiori nella stagione fredda, quando intensivo è l'utilizzo del riscaldamento domestico, ridotto è il processo di fotodegradazione, e nel contempo, solitamente, più basso è il PBL, e quindi viene meno il processo di diluizione.

Lo studio del *pattern* della miscela di IPA individua nel fenantrene il composto più abbondante, rappresenta il 36 % del totale IPA, a seguire il fluorene e il fluorantene con percentuali rispettivamente del 20 e 15 %; mentre l'indagine sulla percentuale di presenza in fase particolata, evidenzia che i composti preponderanti risultano essere il benzo(ghi)perilene e l'indeno(1,2,3, c-d)pirene che rappresentano entrambi il 16 % del totale IPA, a seguire il pirene con un 10 % e benzo(k)fluorantene e benzo(b)fluorantene con percentuali pari al 9 %.

7.2.2.1 Night&day

Nella seguente tabella si riportano le concentrazioni determinate nel periodo di indagine.

Tab. 16: Concentrazioni in ng m^{-3} determinate in fase gassosa e particolata (campioni nelle 12 ore).

	Fase gassosa				Fase particolata			
	diurna		notturna		diurna		notturna	
	ΣIPA	IPA_{canc}	ΣIPA	IPA_{canc}	ΣIPA	IPA_{canc}	ΣIPA	IPA_{canc}
1-2 dicembre	---	---	14.45	0.09	---	---	14.50	8.06
2-3 dicembre	---	---	18.62	13.74	---	---	35.98	25.90
4 dicembre	29.47	0.71	---	---	41.66	31.44	---	---
4-5 dicembre	---	---	32.57	0.66	---	---	22.44	13.31
5 dicembre	34.00	0.05	---	---	5.60	3.51	---	---
5-6 dicembre	---	---	24.11	0.07	---	---	---	---
6 dicembre	40.16	0.61	---	---	30.59	24.09	---	---
8 dicembre	38.91	0.00	---	---	9.83	0.00	---	---
8-9 dicembre	---	---	29.33	0.07	---	---	19.61	12.56
9 dicembre	33.70	2.51	---	---	48.50	28.37	---	---
9-10 dicembre	---	---	95.97	0.04	---	---	57.50	39.94
12-13 dicembre	---	---	31.00	0.31	---	---	6.25	3.54
MEDIA	35.25	0.78	35.15	2.14	27.24	17.49	26.05	17.22

Dalla tabella 16 si evince che sia in fase gassosa che in fase particolata la concentrazione di IPA_{canc} ha un contributo sul totale importante. In fase particolata il contributo diurno degli IPA_{canc} è in media pari al 55 %; nella stessa fase durante la notte sale a 63 %. Nella fase gassosa il contributo degli IPA_{canc} sul totale varia da 2 % durante le ore il giorno a 11 % durante la notte.

Nei campioni *night&day* sono state individuate le seguenti concentrazioni:

$35.25 \pm 4 \text{ ng m}^{-3}$ concentrazione media diurna in fase gassosa;

$35.15 \pm 30 \text{ ng m}^{-3}$ concentrazione notturna nella stessa fase;

$27.24 \pm 18 \text{ ng m}^{-3}$ concentrazione media diurna in fase particolata;

$26.05 \pm 18 \text{ ng m}^{-3}$ concentrazione media notturna in fase particolata.

Analogamente a quanto già sostenuto per Sarajevo è necessario effettuare un test statistico per evidenziare effettive differenze tra le medie calcolate nei campioni diurni e notturni.

Nei campioni diurni, in entrambe le fasi, le medie hanno una distribuzione normale ($p > 0.05$); così come le medie in fase particolata notturna. Non è confermata la distribuzione normale per i campioni notturni in fase gassosa ($p < 0.04$). In seconda istanza si è verificata l'omoschedasticità dei dati (cioè i due set di dati devono avere la stessa varianza) attraverso l'F-test. Tale risulta confermata per la fase particolata ($p = 0.55$); non è invece confermata in fase gassosa.

Nella seguente tabella si riporta il valore di confidenza (p) dei test effettuati per definire se la distribuzione dei dati sia di tipo normale o meno e se sono omoschedastici ed infine il valore di p nel *t-test*.

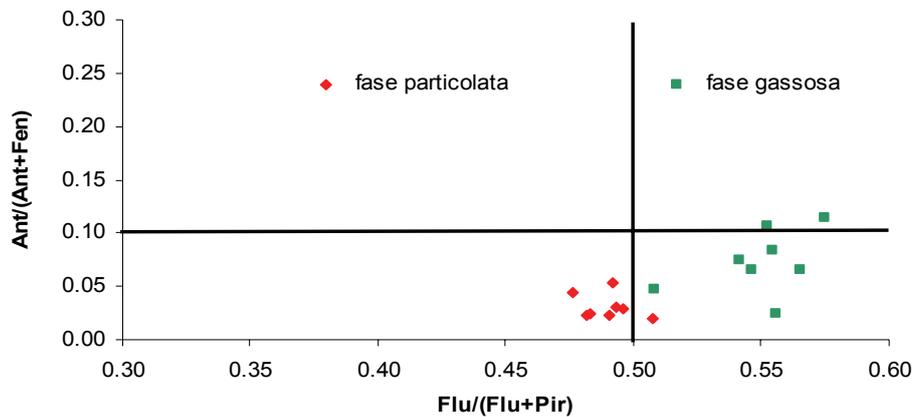
Tab. 17: Valori di p "livello di confidenza".

Fase particolata	p	Fase gassosa	p
normalità dati day n = 6	$p = 0.51$	normalità dati day n=6	$p = 0.62$
normalità dati night n = 8	$p = 0.48$	normalità dati night n=8	$p < 0.05$
omoschedasticità (F-test)	$p = 0.55$		
t-test	$p = 0.73$		
K-S test		$p > 0.10$	

In fase particolata è dunque possibile applicare il t -test e quindi ottenere un confronto delle medie. Il risultato del t -test mostra un grado di confidenza pari a $p = 0.73$ le medie quindi non hanno diversità statistica. La fase particolata non risente di gradienti legati alla all'alternanza del giorno e della notte. Per quanto riguarda la fase gassosa non è possibile applicare il t -test per la mancata omoschedasticità dei dati. In questo caso si è proceduto con un test non parametrico, *Kolmogorov-Smirnov*. Quest'ultimo, anche se meno robusto del t -test, indica che per un grado di confidenza $p > 0.10$ i dati risultano non statisticamente differenti. In Belgrado dunque sussistono sorgenti di contaminazione di IPA che agiscono nel contempo sia nelle ore notturne che diurne.

7.2.2.2 Diagnostic ratio

L'individuazione delle sorgenti di contaminazione è sicuramente un aspetto da non trascurare nella valutazione della qualità dell'aria di un sito. Nel grafico 8 si riportano due rapporti: $flt/(flt + pir)$ vs $ant/(ant + pir)$ calcolati sia per la fase gassosa che particolata.



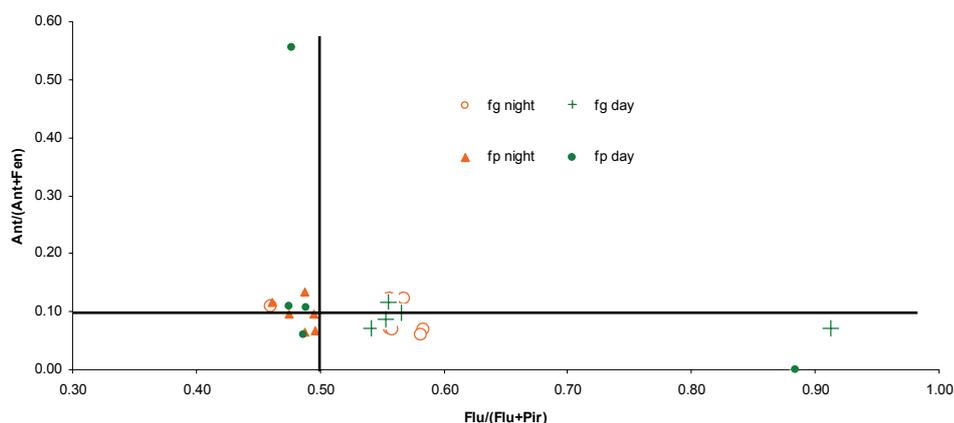
GrGraf. 8: Diagnostic ratio campioni da 24 ore.

Si osserva che il rapporto $flt/(flt+pir)$ ha valori maggiori di 0.5 (per la fase gassosa), secondo la letteratura la sorgente di emissione è imputabile alla combustione diesel e di materiale legnoso (Yunker *et al.*, 2002; Ravindra *et al.*, 2008), mentre valori inferiori a 0.5 indicano come sorgente di contaminazione più probabile la combustione di derivati del petrolio (Rogge *et al.*, 1993,b, Mandalakis *et al.*, 2002, Fang *et al.*, 2004, Ravindra *et al.*, 2006a, b); nel presente studio tale situazione riguarda la fase particolata. Altresì lo stesso grafico riporta i valori del rapporto $ant/(ant + fen)$, con valori intorno al 0.13 ± 0.18 in fase gassosa e 0.13 ± 0.29 in fase particolata. Blasco *et al.*,

(2006) riporta che qualora il rapporto $\text{ant}/(\text{ant} + \text{fen})$ assume valori maggiori di 0.1 (come nel presente studio) la sorgente di contaminazione è di tipo pirolitico.

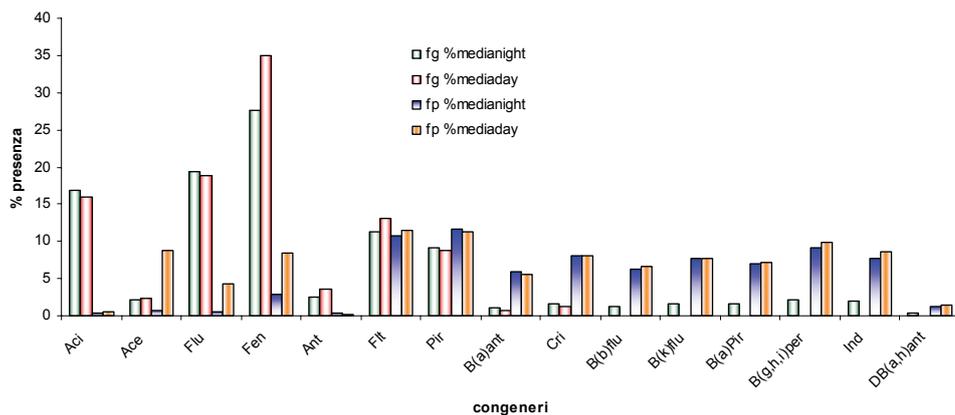
Questi risultati rafforzano le considerazioni già esplicitate che la principale fonte emissiva di IPA nella città di Belgrado sia il traffico veicolare. Molti studi riportano che la maggior parte degli inquinanti che caratterizzano l'atmosfera della città derivino dal traffico composto per lo più da motori obsoleti e da insoddisfacenti controlli delle loro emissioni, (IPH, 2002). Rogge *et al.*, (1993) evidenziano che le emissioni dei veicoli non catalizzati presentano preponderanti concentrazioni di IPA ad alto peso molecolare. E' questo il caso di Belgrado ove la maggior parte dei veicoli ancora in uso non sono catalizzati. A ciò si aggiungono impianti a carbone per la produzione di energia (a Obrenovac - città a 20 Km da Belgrado), e impianti di produzione di fertilizzanti nonché un petrolchimico nella zona di Pancevo a circa 20 Km da Belgrado (Zucmirović *et al.*, 1987).

Interessante risulta essere l'applicazione di *diagnostic ratio* anche ai campioni *night&day* (graf. 9). Da essa si evince che il rapporto $\text{ant}/(\text{ant} + \text{fen})$ è pressoché invariato per ciascuna delle fasi considerate, mentre il rapporto $\text{flu}/(\text{flu} + \text{pir})$ separa la fase gassosa (per la quale il valore è tendenzialmente maggiore di 0.5) dalla fase particolata (per la quale il valore è tendenzialmente minore di 0.5). E' ipotizzabile dunque che la contaminazione della frazione particolata sia legata al traffico veicolare.



Graf. 9: Diagnostic ratio campioni *night&day*.

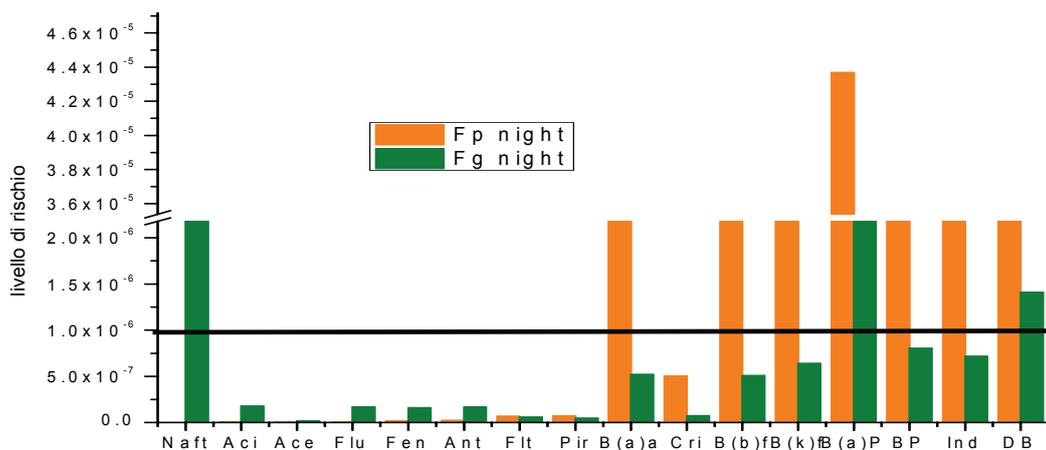
Nel grafico a seguire si riportano le percentuali medie di presenza dei singoli IPA nelle fasi gassosa (Fg) e particola (Fp) nei campioni *night&day*. Si evidenzia nuovamente che i composti ad alto peso molecolare tendono a distribuirsi nella fase particolata; inoltre la presenza di IPA prodotti dal traffico veicolare: fenantrene, antracene, fluorantene e pirene (Benner *et al.*, 1989) sono abbondanti sia durante il giorno che durante la notte.



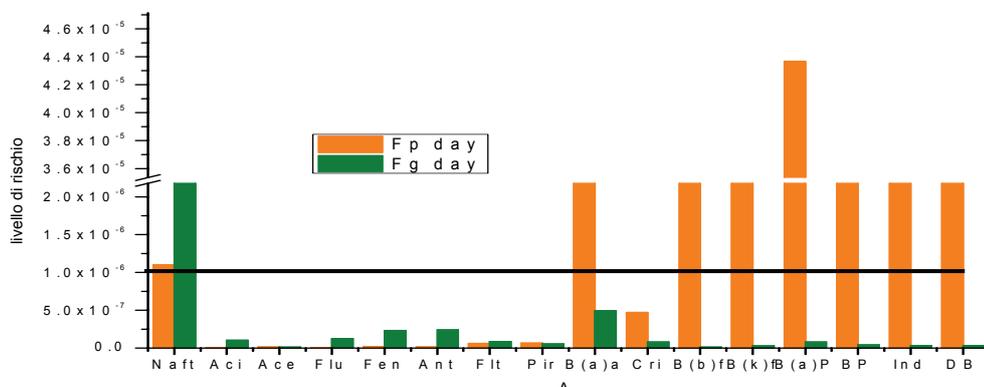
Graf. 10: Percentuale di presenza di IPA nelle fasi gassosa e particolata distinte in periodo diurno e notturno.

7.2.2.3 Valutazione del rischio cancerogeno

Anche per Belgrado è stato calcolato il livello di rischio partendo dalle concentrazioni determinate nella settimana *night&day*, ossia quando l'aerosol è stato prelevato ogni 12 ore in modo da distinguere l'esposizione notturna dalla diurna (graf. 11 e graf. 12).



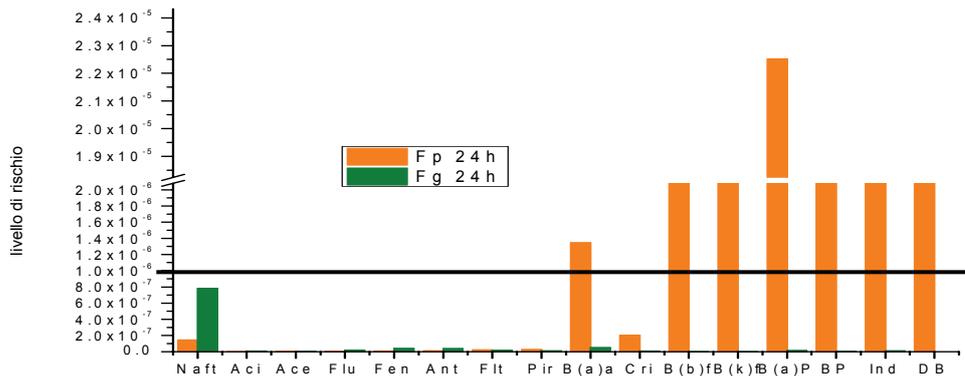
Graf. 11: Livello di rischio a Belgrado night.



Graf. 12: Livello di rischio a Belgrado day.

I grafici 11- 12 evidenziano che il livello di rischio significativo viene superato sia di giorno che di notte, ed è soprattutto correlato ai congeneri ad alto peso molecolare associati alla fase particolata; quest'ultima rappresenta l'83 % di rischio totale calcolato nell'aerosol notturno e il 95 % del rischio nell'aerosol diurno. Dai grafici si osserva inoltre che, a differenza di Sarajevo, i composti più volatili non superano il livello di rischio significativo. Il livello di rischio totale (somma del rischio IPA fase particolata e il rischio IPA fase gassosa) è pari a $2E-04$.

Nel grafico seguente si riportano i livelli di rischio dei singoli IPA determinati nei campioni da 24 ore nella capitale della Serbia.



Graf. 13: Livello di rischio a Belgrado.

Il grafico 13 conferma la maggior incidenza dei composti ad alto peso molecolare e soprattutto della fase particolata. Quest'ultima rappresenta il 94 % del rischio totale che è pari a $5E-05$.

Dai risultati ottenuti si può concludere che Belgrado quale centro urbano risente del intenso traffico, e del conseguente arricchimento di IPA nell'aerosol della città. Il *pattern* di IPA e la concentrazione dei singoli composti permette di valutare un rischio superiore al livello di significatività.

7.2.3 Venezia

Campagna 2007

Nella tabella seguente si riportano le concentrazioni medie, massime e minime determinate nella frazione gassosa e particolata.

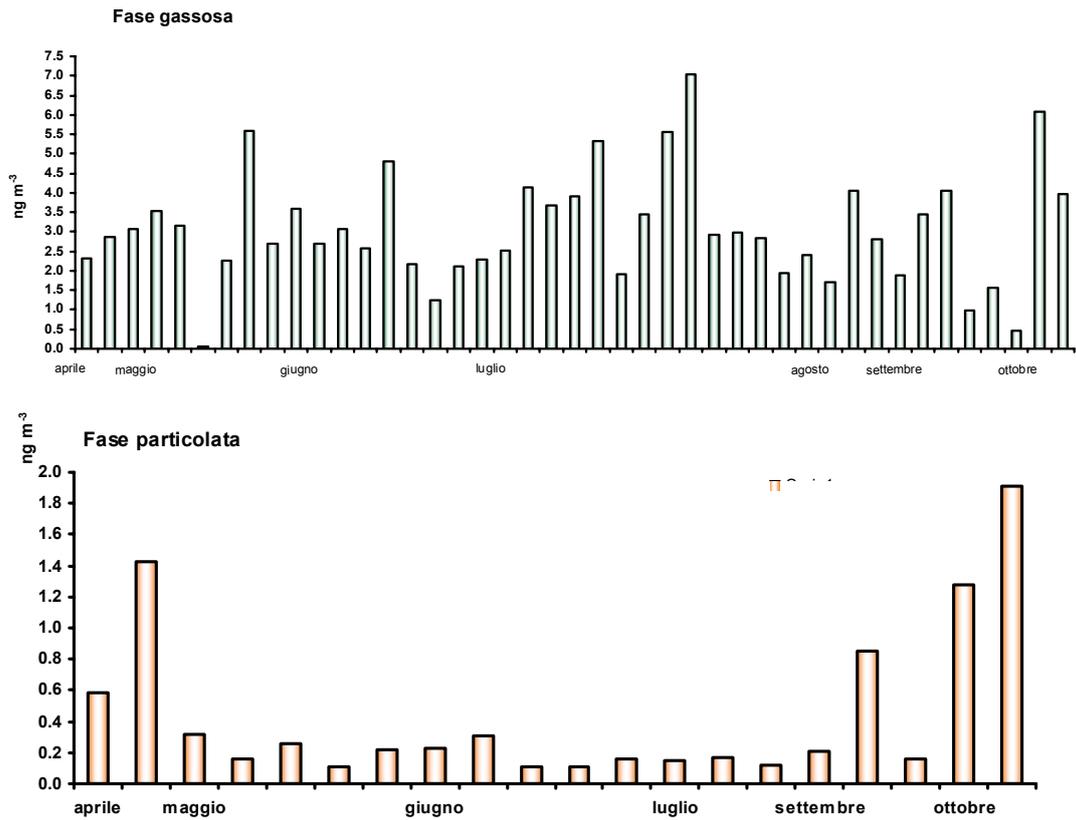
Tab. 18: Concentrazioni in ng m^{-3} medie, minime e massime per singolo congenere in fase particolata e gassosa.

	Fase gassosa			Fase particolata		
	Media	Min	Max	Media	Min	Max
naftalene	0.14	nd	1.65	0.22	nd	0.64
acenaftilene	0.05	nd	1.31	0.01	nd	0.03
acenaftene	0.08	0.01	0.26	0.02	0.01	0.05
fluorene	0.54	0.01	2.76	0.02	0.01	0.07
fenantrene	1.93	nd	4.96	0.07	0.02	0.26
antracene	0.07	nd	0.36	0.01	nd	0.03
fluorantene	0.60	nd	1.67	0.08	0.01	0.27
pirene	0.23	nd	0.71	0.07	0.01	0.29
benzo(a)antracene	0.03	nd	0.08	0.03	nd	0.10
crisene	0.02	nd	0.10	0.05	nd	0.21
benzo(b)fluorantene	nd	nd	nd	0.05	nd	0.15
benzo(k)fluorantene	0.01	nd	0.01	0.07	nd	0.25
benzo(a)pirene	nd	nd	nd	0.04	nd	0.12
benzo(g,h,i)perilene	nd	nd	nd	0.05	nd	0.16
indeno(1,2,3-cd)pirene	nd	nd	nd	0.06	nd	0.19
dibenzo(a,h)antracene	0.01	nd	0.01	0.01	nd	0.03
ΣIPA	3.20	0.05	7.04	0.48	0.11	1.91

Si osserva che per la maggior parte degli IPA analizzati le concentrazioni sono nell'ordine di frazioni di nanogrammo per metro cubo d'aria ad eccezione del fenantrene la cui concentrazione massima raggiunge 1.93 ng m^{-3} (in fase gassosa). Ciò rende il fenantrene il composto maggiormente presente per tutto il periodo indagato con una percentuale di presenza intorno al 60 %. A seguire il fluorantene e il fluorene con rispettivamente una percentuale di presenza pari a 13 e 17 %.

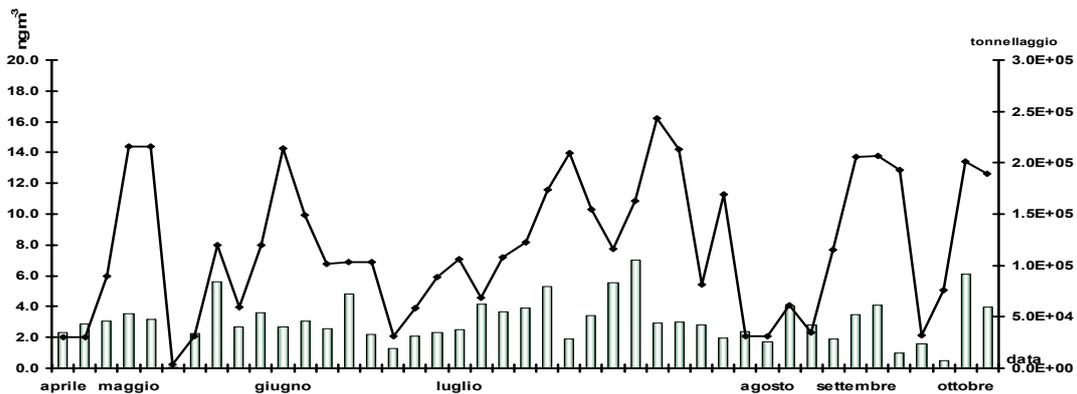
Per quanto riguarda la fase particolata sono state determinate concentrazioni mediamente inferiori rispetto alle precedenti. La concentrazione massima è del pirene pari a 0.29 ng m^{-3} . I composti maggiormente presenti in fase particolata nell'intero periodo sono il fluorantene con il 17 % e a seguire il pirene e il crisene con un contributo rispettivamente pari al 15 e 10 %.

Nei seguenti grafici si riportano gli andamenti temporali delle concentrazioni di IPA (somma di 15 IPA) nelle due frazioni. Risulta evidente che la maggior parte degli IPA si trova in fase gassosa.

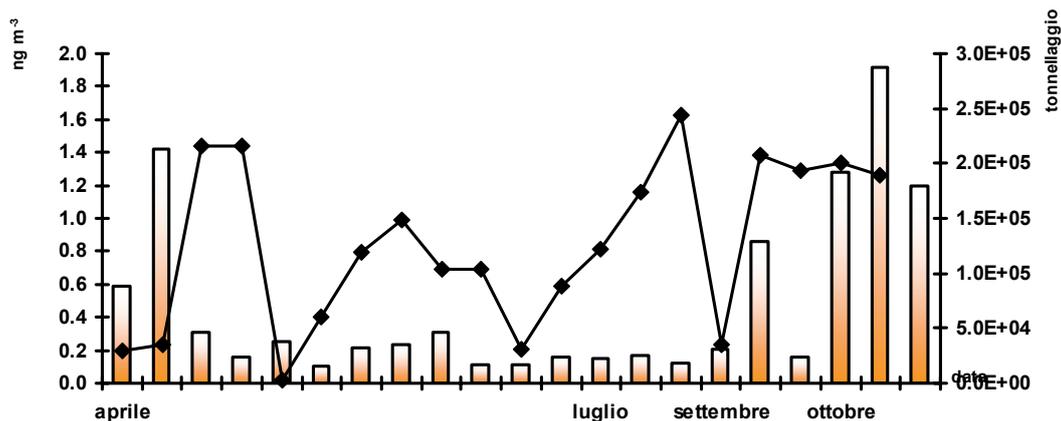


Graf. 14 - 15: Concentrazione di IPA (Σ IPA) nella frazione gassosa e particolata.

Come spiegato nel capitolo 5.3, la campagna 2007 è stata effettuata in collaborazione con l’Autorità Portuale di Venezia e i dati ottenuti sono stati impiegati per stimare l’eventuale influenza del traffico navale sulla contaminazione dell’aerosol atmosferico. Nei successivi grafici sono stati riportati gli andamenti temporali degli IPA in relazione al tonnellaggio complessivo delle navi (unico dato al quale riferire il numero delle navi in sosta, movimento o manovra nell’area portuale).



Graf. 16: Concentrazione di IPA in fase gassosa vs. tonnellaggio navi.



Graf. 17: Concentrazione di IPA in fase particolata vs. tonnellaggio navi.

L'individuazione di una relazione tra la stazza delle navi e la concentrazione di IPA si è dimostrata alquanto difficile utilizzando tutti i risultati ottenuti. E' stato necessario "filtrare" i dati eliminando i casi in cui il sito di campionamento risultava non essere sottovento rispetto alla sorgente emissiva. Per quantificare l'influenza dell'attività portuale sull'area lagunare si è calcolato un "indice di arricchimento percentuale" (ϵ) secondo la seguente formula:

$$\epsilon = \left(\frac{C_{pn} - C_{sn}}{C_t} \right) \cdot \frac{ns}{nt} \cdot 100 \quad \text{eq. 5}$$

dove:

C_{pn} , la concentrazione media dei casi in cui la stazione di campionamento si trova sottovento per più di 8 ore giornaliere;

C_{sn} , la concentrazione media dei casi in cui la stazione di campionamento si trova sottovento per meno di 4 ore giornaliere;

C_t , la concentrazione media totale di tutti i casi di studio;

ns , numero di casi in cui la stazione si trova sottovento per più di otto ore al giorno (23);

nt , numero di casi totali (46).

I risultati hanno messo in evidenza che il contributo di IPA imputabile al traffico marittimo è stimabile intorno al 10%.

Campagna 2009

Allo scopo di individuare specifiche sorgenti di emissione, nella campagna 2009 è stata modificata la strategia di indagine. Nel periodo luglio-novembre si sono impiegati contemporaneamente due campionatori HV-PUF l'uno prelevava l'aerosol indistintamente dal vento; l'altro campionava l'aerosol proveniente dal quadrante Nord-Ovest-Nord-Est ossia qualora il sito risultava in condizioni di sottovento rispetto all'arteria stradale del ponte della Libertà, e più lontanamente dell'aeroporto.

Il primo campionatore prelevava aerosol in continuo nelle 48 ore, fungendo da *background* poichè i dati ottenuti hanno dato informazioni sul contenuto di IPA nell'aerosol atmosferico complessivo (indipendente dalla direzione del vento) della laguna. Il secondo campionatore era munito di anemometro ed attivo quando venivano rispettate contemporaneamente due condizioni di vento:

- il vento spirava nella direzione NO-NE (315° - 45°);
- con velocità superiore al 1.5 m s⁻¹.

I campioni prelevati dai due strumenti sono identificati come due casi differenti: campionamento a 360° o di vento totale e vento NO-NE o in direzione vento rispettivamente.

Nella tabella seguente si riportano i volumi medi campionati dai due strumenti nell'intero periodo di indagine, il tempo di funzionamento e le concentrazioni medie di IPA per entrambi i casi valutati.

Tab. 19: Volumi, tempi e concentrazioni determinate per entrambi i campionatori.

Volume medio campionato NO-NE m ³	86.25
Volume medio campionato vento 360° m ³	870.97
Tempo di campionamento NO-NE*	6.00
Tempo di campionamento vento 360°*	46.00
conc. media sum IPA-naft NO-NE ng m ⁻³	25.18
conc. media sum IPA-naft vento 360° ng m ⁻³	4.25

* il tempo di campionamento viene calcolato come differenza tra la fine e l'inizio di campionamento riportato nel *counter* dello strumento

Si osserva che il volume d'aria campionato a 360° risulta essere di un ordine di grandezza superiore al volume campionato nella direzione Nord-Ovest-Nord-Est; mentre il tempo di campionamento a 360° è circa 8 volte maggiore a quello di accensione del campionatore munito di anemometro; ed infine la concentrazione media calcolata per l'intero periodo in direzione vento NO-NE è circa 6 volte superiore a quella determinata a 360°.

Nelle seguenti tabelle si riportano le concentrazioni di IPA in nanogrammi per metro cubo d'aria nelle due frazioni (gassosa e particolata) in entrambi i casi valutati.

Tab. 20: Concentrazioni, medie, minime e massime determinate nella fase gassosa in ng m⁻³.

	vento NO-NE			vento 360°		
	Media	Min	Max	Media	Min	Max
naftalene	4.55	0.02	19.98	0.01	0.00	0.09
acenaftilene	0.39	nd	3.02	nd	nd	0.01
acenaftene	2.74	0.09	12.19	0.01	nd	0.01
fluorene	3.85	0.39	9.45	nd	nd	0.01
fenantrene	9.17	2.46	23.41	0.06	0.03	0.14
antracene	0.40	nd	1.49	0.01	0.00	0.02
fluorantene	2.96	0.47	10.37	0.09	0.05	0.24
pirene	1.86	0.09	7.54	0.09	0.04	0.21
benzo(a)antracene	0.20	nd	1.07	0.04	0.01	0.10
crisene	0.44	nd	2.08	0.12	0.04	0.27
benzo(b)fluorantene	0.10	nd	0.87	0.16	0.05	0.37
benzo(k)fluorantene	0.03	nd	0.27	0.09	0.03	0.18
benzo(a)pirene	0.07	nd	0.38	0.11	0.03	0.25
benzo(g,h,i)perilene	0.88	nd	7.29	0.22	0.05	0.61
indeno(1,2,3-cd)pirene	1.64	nd	14.71	0.25	0.08	0.64
dibenzo(a,h)antracene	0.58	nd	6.42	0.05	nd	0.13
ΣIPA-naft	25.33	3.49	100.56	1.31	0.41	3.18

Tab. 21: Concentrazioni, medie, minime e massime determinate nella fase particolata in ng m⁻³.

	vento NO-NE			vento 360°		
	Media	Min	Max	Media	Min	Max
naftalene	1.16	nd	6.11	0.01	nd	0.09
acenaftilene	0.12	nd	0.31	nd	nd	0.01
acenaftene	0.41	0.03	2.33	0.01	nd	0.01
fluorene	0.19	nd	0.82	nd	nd	0.01
fenantrene	1.31	0.06	4.35	0.06	0.03	0.14
antracene	0.07	nd	0.29	0.01	nd	0.02
fluorantene	1.03	0.06	5.18	0.09	0.05	0.24
pirene	0.73	0.05	3.60	0.09	0.04	0.21
benzo(a)antracene	0.18	0.02	0.36	0.04	0.01	0.10
crisene	0.51	0.06	1.54	0.12	0.04	0.27
benzo(b)fluorantene	0.25	0.05	0.51	0.16	0.05	0.37
benzo(k)fluorantene	0.15	nd	0.38	0.09	0.03	0.18
benzo(a)pirene	0.17	nd	0.32	0.11	0.03	0.25
benzo(g,h,i)perilene	0.19	nd	0.84	0.22	0.05	0.61
indeno(1,2,3-cd)pirene	0.23	nd	0.92	0.25	0.08	0.64
dibenzo(a,h)antracene	0.02	nd	0.15	0.05	nd	0.13
ΣIPA-naft	5.57	0.33	21.89	1.30	0.41	3.18

Per ogni data di campionamento è stata calcolata la percentuale di arricchimento in direzione NO-NE piuttosto che in direzione 360° secondo la seguente equazione:

$$\%A = \left(\frac{Q_{\text{dirvento}}}{Q_{\text{ventotot}}} \right) \cdot 100 \quad \text{eq. 6}$$

dove:

Q.tà dirvento= è la quantità in termini assoluti (ng) di IPA (somma dei composti) determinata nel caso in cui la stazione si trovava sottovento rispetto alle attività indicate;

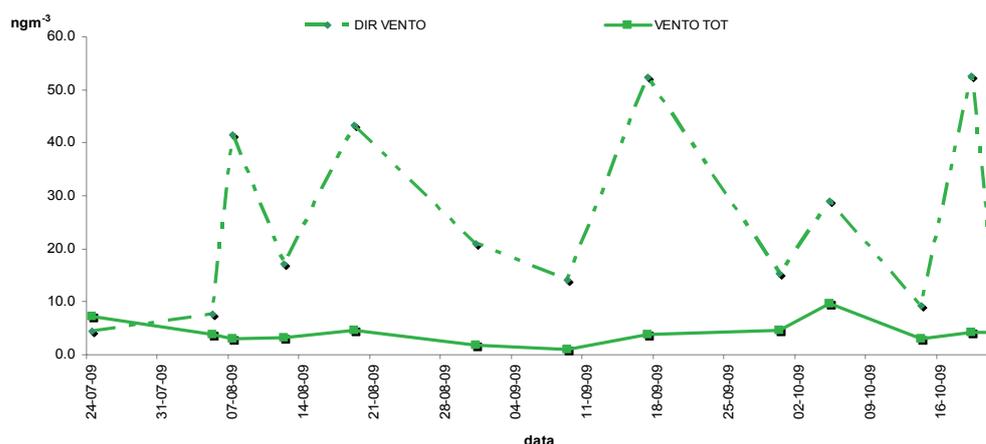
Q.tà dirtot= è la quantità in termini assoluti (ng) di IPA (somma dei composti) determinata nei supporti campionati in continuo nelle 48ore.

Il valore della mediana di %A nell'intero periodo è risultato pari al 27%.

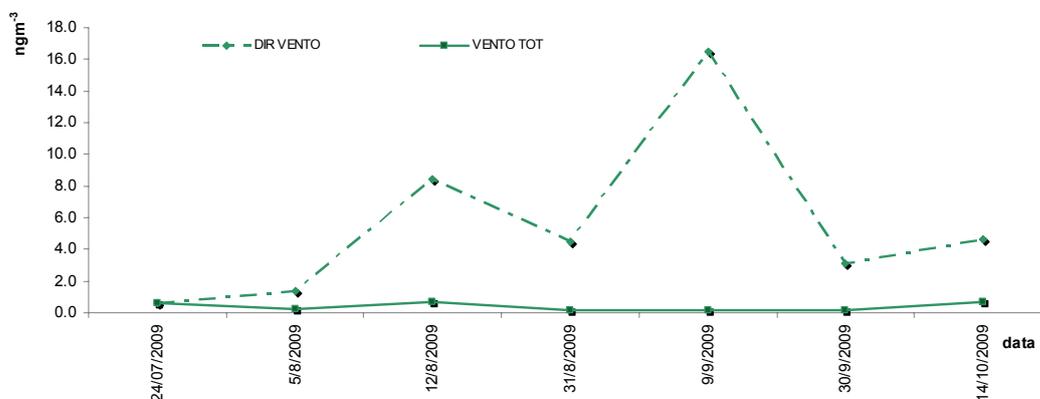
Ci sono dei casi che devono essere citati: il primo fra questi il campionamento effettuato il 23 - 24 luglio 2009. In questo giorno il tempo di prelievo dei due campionatori risulta essere simile: 22.27 ore in direzione vento, e 22 ore a 360° con una differenza di volume campionato pari a 6 m^{-3} (300 m^{-3} contro 294 m^{-3}). Le concentrazioni di IPA risultano essere 7.75 ng m^{-3} e 7.28 ng m^{-3} rispettivamente in direzione NO-NE e a 360°. Ciò permette di sottolineare la "riproducibilità" dei campionatori qualora vengano posti nelle medesime condizioni.

Gli altri casi da citare riguardano tre giorni: 5 - 7 agosto, 17 - 19 agosto e 14 - 16 settembre quando, sebbene in direzione vento NO-NE il tempo di campionamento è brevissimo pari a 0.1 e 0.4 ore si ha una concentrazione molto elevata (13 volte) rispetto ai campioni relativi a 360°.

Nei seguenti grafici si riportano, per ogni data indagata, le concentrazioni giornaliere (in fase gassosa e particolata) misurate in entrambi i casi considerati.



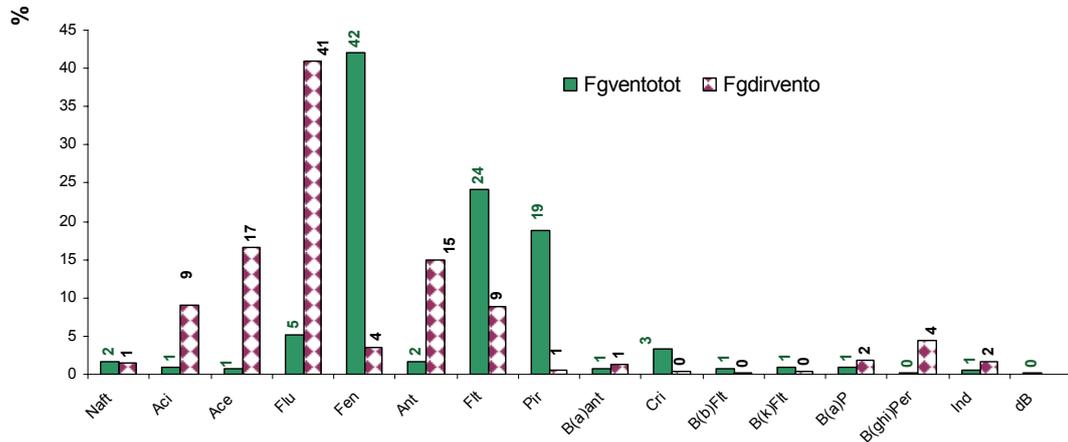
Graf. 18: Concentrazione di IPA in ng m^{-3} in fase gassosa.



Graf. 19: Concentrazione di IPA in ng m^{-3} in fase particolata.

Dai grafici precedenti si osserva che le concentrazioni di IPA determinate nei campioni rappresentativi dell'aerosol a 360° costituiscono una sorta di *background*, mentre le concentrazioni determinate per l'intero periodo in direzione NO - NE mostrano dei picchi ben definiti.

Lo studio del *pattern* nella miscela IPA indagata evidenzia sostanziali differenze tra fase particolata e gassosa. Si riportano di seguito le percentuali di presenza dei singoli IPA per fase e per caso considerato.

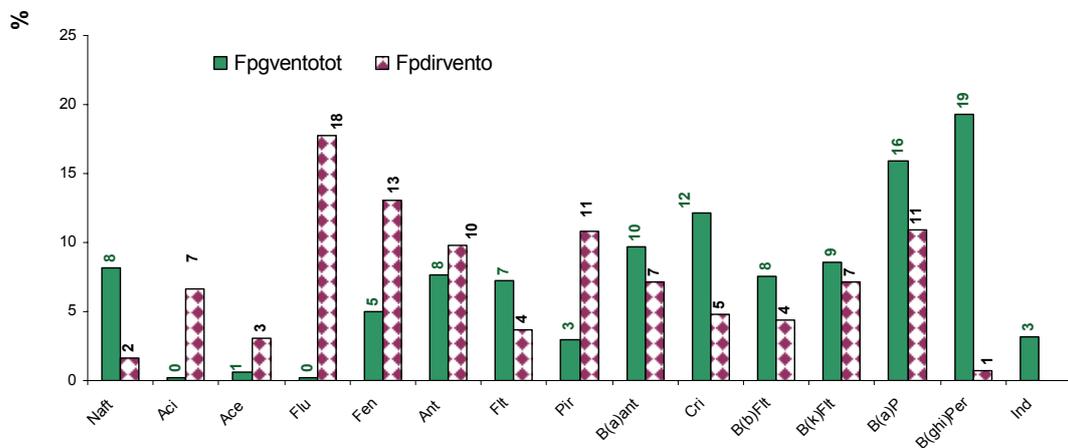


Graf. 20: Percentuali di presenza dei singoli IPA in fase gassosa nei due casi indagati.

Quando il campionamento viene effettuato in continuo (Fgventotot) la distribuzione degli IPA evidenzia il fenantrene (42 %), quale IPA più abbondante, quindi il fluorantene (24 %) ed infine il pirene (19 %).

Quando il campionamento viene effettuato con stazione sottovento (Fgdirvento) le percentuali dei singoli composti mostrano delle divergenze. Si osserva la preponderanza del fluorene 41 %, acenaftene 17 %, e antracene 15 %; e percentuali rilevanti dei composti più pesanti quali: indenopirene (2 %), benzo(ghi)perilene (4 %).

Nel grafico 21 si riportano le percentuali di presenza dei composti nella frazione particolata con vento in direzione Nord-Ovest-Nord-Est (Fpdirvento) e con vento in tutte le direzioni (Fpventotot).



Graf. 21: Percentuali di presenza dei singoli IPA in fase particolata nei due casi indagati.

La distribuzione percentuale dei composti individua nel fluorene l'IPA più presente (18 %) a seguire il fenantrene (13 %) e il benzo(a)pirene (11 %) in fase particolata in direzione vento. Le percentuali di presenza degli IPA nella frazione particolata con vento totale individua una distribuzione differente: il più abbondante è il benzo(g,h,i)perilene (19 %) quindi il benzo(a)pirene (16 %) e il crisene (12 %).

L'analisi dei grafici sopra riportati mostra una distribuzione atipica nella fase particolata in direzione vento dove sono presenti in percentuali degne di nota anche degli IPA a basso peso molecolare. Passando dall'aerosol campionato in direzione vento a quello di vento totale si potrebbe supporre una sorta di *maturazione e/o invecchiamento* dell'emissione tanto da ridurre il contenuto di IPA leggeri (in Fpdirvento) e favorire l'arricchimento degli IPA più pesanti (Fpventot).

Quindi a partire dalla fase gassosa campionata a 360° a seguire poi con la stessa fase campionata in direzione NO-NE e quindi passando alla fase particolata campionata in direzione vento NO-NE si osserva che, progressivamente, i composti più abbondanti fenantrene, fluorene, fluorantene vengono sostituiti da IPA più pesanti, come l'indeno(1,2,3-cd)pirene, benzo (g,h,i)perilene.

Questa particolare distribuzione permette di supporre che la sorgente di contaminazione sia vicina al sito di prelievo; e quindi l'emissione non abbia ancora raggiunto il tipico equilibrio di ripartizione tra fase gassosa particolata.

7.2.3.1 Diagnostic Ratio

Esistono specifici composti che fungono da indicatori di particolari processi di rilascio di IPA in ambiente. Questi sono chiamati IPA *markers*, o traccianti. La loro concentrazione o il rapporto delle loro concentrazioni possono essere correlati a differenti sorgenti. Alcuni autori, caratterizzano gli IPA *markers* distinguendo tre differenti sorgenti: la combustione del riscaldamento domestico, le emissioni dei motori diesel, le emissioni dei motori a gasolio. Altri autori propongono di utilizzare degli indici attraverso i quali poter dare indicazione sulle sorgenti di IPA distinguendo diverse tipologie di motorizzazione in funzione del combustibile.

Di seguito si riportano in tabella 22 gli indici calcolati per le concentrazioni determinate per la campagna 2007.

Tab. 22: Indici diagnostici calcolati per l'anno 2007.

	media Fg	media Fp
Ind/(Ind+B(ghi)P)	0.77	0.59
Flu/(Fluo+Pir)	0.71	0.29
B(a)P/B(a)P+Cri	0.10	0.20
B(b)F/B(k)F	1.45	1.04
B(a)P/(B(ghi)P)	1.08	1.41
Ind/B(ghi)P	1.07	0.43
CIPAs/ Σ IPA	0.23	1.10
Fluorantene/Pir	2.58	1.21
Flt/Pir	2.58	1.10
Fen/Ant	33.92	10.73

Il confronto con i dati ottenuti e la tabella dei riferimenti bibliografici ci permette di utilizzare l'indice:

Ind/(Ind+B(ghi)P) per il quale la sorgente probabile risulta essere i motori diesel;
 B(b)Fluo/B(k)Fluo per il quale la sorgente risulta essere ancora i motori diesel;
 Fen/Antr per il quale la sorgente risulta essere di tipo pirolitico;
 Fluo/Pir per il quale la sorgente risulta essere di tipo petrogenico.

Nella seguente tabella 23 si riportano gli indici calcolati nella campagna 2009:

Tab. 23: Indici diagnostici calcolati per l'anno 2009.

	Fg NO-NE	Fg 360°	Fp 360°	Fp NO-NE
	media	media	media	media
Ind/(Ind+B(ghi)P)	0.75	0.55	0.58	0.55
Flu/(Fluo+Pir)	0.65	0.26	0.20	0.03
B(a)P/B(a)P+Cri	0.24	0.08	0.31	0.47
B(b)F/B(k)F	2.58	0.59	1.57	1.64
B(a)P/(B(ghi)P)	0.68	27.22	0.57	0.60
Ind/B(ghi)P	1.62	1.01	1.40	1.27
CIPAs/ Σ IPA	0.33	0.49	0.70	0.91
Flt/Pir	1.99	1.46	1.33	1.05
Fen/Antr	29.74	34.84	29.86	22.90

Il confronto con i dati ottenuti e la tabella dei riferimenti bibliografici dei rapporti diagnostici permette di concludere che dal rapporto Ind/(Ind+B(ghi)P) la sorgente probabile risulta essere i motori diesel; confermata poi dal rapporto Fluo/ Fluo+Pir e B(b)Fluo/B(k)Fluo mentre secondo la *ratio* B(a)P/(B(ghi)P) la sorgente l'emissione è il traffico veicolare.

A volte l'utilizzo di indici diagnostici (*diagnostic ratio*) può portare a delle discrepanze con conseguenti oggettive difficoltà nell'indicare una precisa sorgente di contaminazione. Ciò è particolarmente spiccato qualora la matrice in esame sia l'aria. Essa è continuamente soggetta a rimescolamenti e diluizioni, e se a ciò aggiungiamo la reattività degli IPA in relazione ad altre specie chimiche che possono essere presenti in atmosfera, come l'ozono o gli ossidi di azoto (Robinson *et al.*, 2006) ecco perchè i *fingerprints* possono non essere sempre decisivi. Si sottolinea inoltre che specie chimiche come gli IPA possono andare incontro a processi di degradazione durante la fase di campionamento che può alterare il contenuto del campione prelevato e di conseguenza il reale rapporto tra congeneri (Tsapakis and Stephanou, 2003). Nel caso in cui il prelievo avvenga in prossimità della sorgente -come nel presente lavoro- l'errore di interpretazione di *diagnostic ratio* dovuto ai fenomeni descritti risulta essere minimizzato; e ulteriormente ridotto per gli IPA con proprietà chimico fisiche simili.

Alla luce di quanto descritto possiamo dare come indicazione di sorgente prevalente di contaminazione la combustione derivante dai motori diesel, motorizzazione peraltro tipica delle imbarcazioni.

L'identificazione delle sorgenti di contaminazione può essere eseguita anche attraverso la *cluster analysis*. Di seguito si riporta il dendrogramma (Fig.12) determinato con i valori di concentrazione dei campioni in direzione vento.

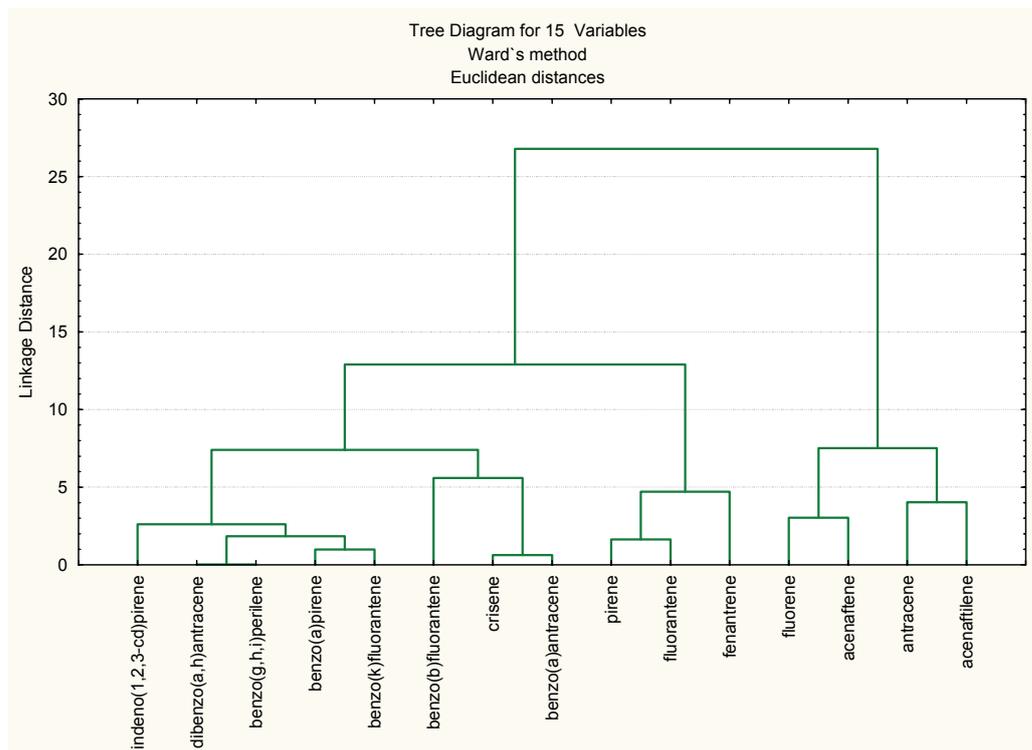


Fig. 12: Cluster Analysis.

Il grafico mostra la relazione tra le diverse variabili che si esprime in termini di distanza euclidea, tanto più vicine sono due variabili, tanto più forte è la loro relazione. Si osserva che i primi congeneri a legarsi in un gruppo sono il dibenzo(a,h)antracene e il benzo(g,h,i)perilene, a seguire il benzo(a)antracene e il crisene, quindi il benzo(a)pirene e il benzo(k)fluorantene e poi il fluorantene e il pirene.

Nella pagina seguente si riporta la matrice di correlazione, che indica il coefficiente di relazione tra le variabili.

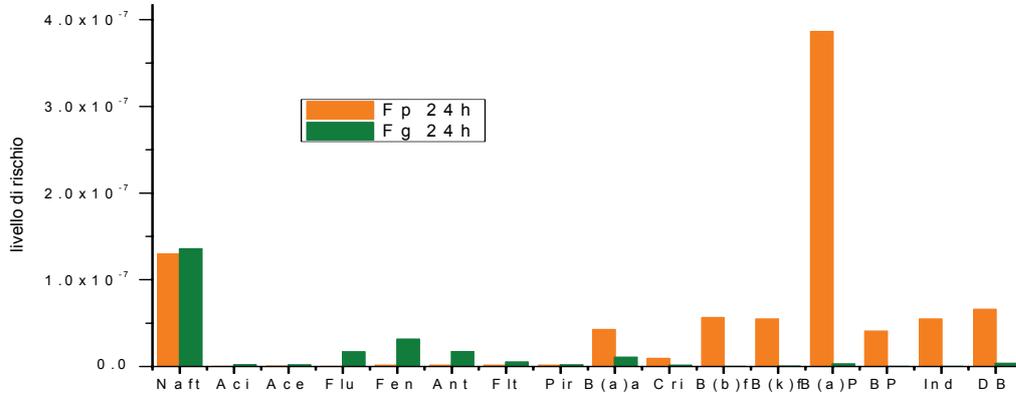
Dalla tabella 24 si evince una forte relazione tra il fluorantene e il pirene (**0.96**) che suggerisce, quale possibile sorgente di contaminazione la combustione di gasolio (Duval and Friedlander, 1981; Masclet *et al.*, 1986; Khalili *et al.*, 1995); cosa che trova conferma nella relazione tra benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(ghi)perilene, indeno(1,2,3,c-d)pirene (Guo *et al.*, 2003).

Tab. 24: Matrice di correlazione tra gli IPA.

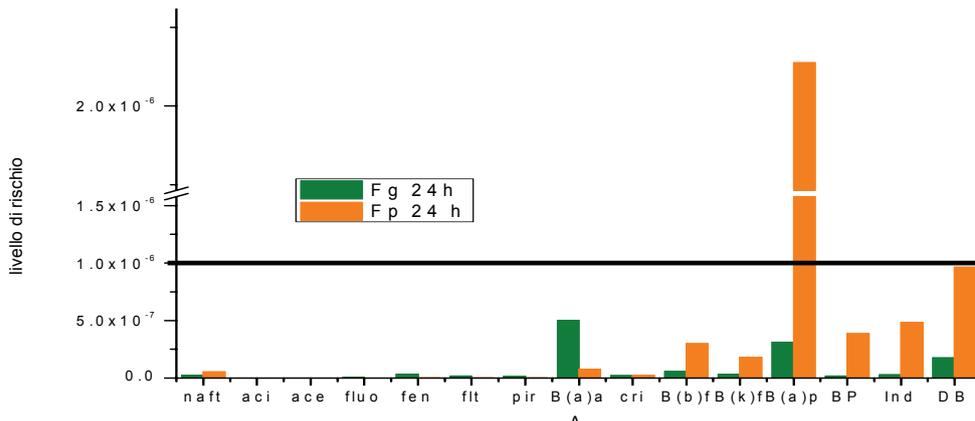
	Aci	Ace	Flu	Fen	Ant	Flt	Pir	B(a)A	Cri	B(b)Flu	B(k)Flu	B(a)Pir	B(ghi)Per	Indo	dB(ab)Ant
Aci	1.00														
Ace	0.55	1.00													
Flu	0.69	0.85	1.00												
Fen	-0.07	-0.02	-0.28	1.00											
Ant	0.73	0.34	0.34	0.17	1.00										
Flt	-0.33	-0.08	-0.35	0.75	-0.05	1.00									
Pir	-0.31	-0.12	-0.37	0.73	-0.04	0.96	1.00								
B(a)A	-0.20	-0.05	-0.23	0.51	0.07	0.78	0.84	1.00							
Cri	-0.21	-0.04	-0.24	0.53	0.06	0.80	0.83	0.99	1.00						
B(b)Flu	-0.14	-0.07	-0.13	0.30	0.02	0.52	0.56	0.69	0.68	1.00					
B(k)Flu	-0.14	-0.07	-0.12	0.34	0.01	0.47	0.54	0.83	0.78	0.98	1.00				
B(a)Pir	-0.14	-0.10	-0.14	0.35	0.02	0.47	0.54	0.81	0.81	0.98	0.98	1.00			
B(ghi)Per	-0.11	-0.06	-0.12	0.39	0.04	0.49	0.56	0.84	0.84	0.98	0.98	0.98	1.00		
Indo	-0.15	-0.11	-0.15	0.46	-0.01	0.53	0.58	0.82	0.82	0.92	0.92	0.92	0.95	1.00	
dB(ab)Ant	-0.11	-0.06	-0.12	0.39	0.04	0.49	0.56	0.84	0.84	0.98	0.98	0.98	1.00	0.95	1.00

7.2.3.2 Valutazione del rischio cancerogeno

Nei grafici a seguire (graf. 22 e graf. 23) si riportano i livelli di rischio calcolati rispettivamente per la campagna di campionamento 2007 e 2009 (vento a 360°).



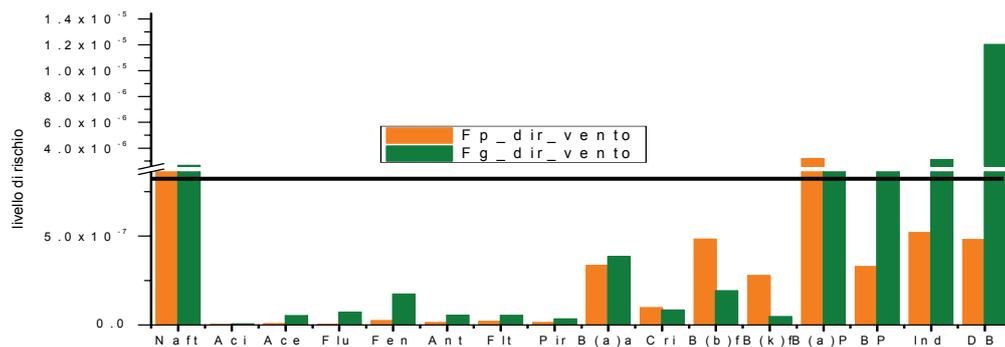
Graf. 22: Livello rischio calcolato in fase gassosa e particolata in Venezia (2007).



Graf. 23: Livello rischio calcolato in fase gassosa e particolata in Venezia (2009).

Dai grafici si evince che tutti i composti sia in fase gassosa (Fg) che in fase particolata (Fp) hanno un indice di rischio inferiore a 1E-6. L'unico IPA che supera il livello di significatività è il benzo(a)pirene (graf. 23).

Di seguito si riporta nel grafico 24 il livello di rischio calcolato nella campagna 2009, in direzione vento, confrontando i singoli IPA determinati sia nella fase gassosa che nella fase particolata, entrambe campionate selezionando il vento nella direzione NO - NE, così da simulare il caso in cui l'individuo si trovi sottovento rispetto all'ipotizzata sorgente di emissione (traffico veicolare, attività aeroportuali..).



Graf. 24: Livello rischio calcolato in fase gassosa e particolata in Venezia quando il sito è sottovento.

Dal grafico si evince che il superamento del limite coinvolge il naftalene e il benzo(a)pirene in entrambe le fasi considerate e benzo(ghi)perilene, indeno(1,2,3, c-d)pirene e dibenzo(a,h)antracene in fase gassosa. Il livello di rischio associato alla fase gassosa è pari al 66 %, risulta essere maggiore al rischio associato alla fase particolata 33 %. Questo dato contraddistingue Venezia dagli altri siti indagati, ove la fase particolata ha un ruolo principale sul livello di rischio. Il rischio totale è pari a $3E-5$, anche a Venezia dunque viene superato il livello di rischio significativo.

7.3 Elementi in tracce

7.3.1 Sarajevo

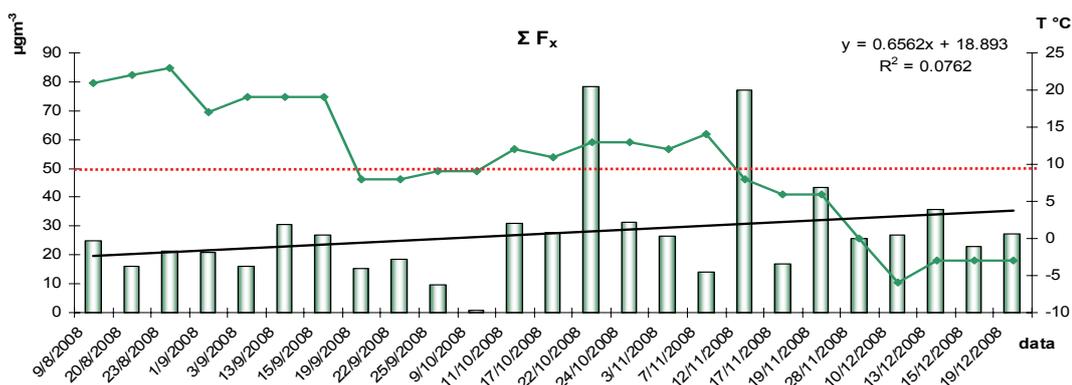
La caratterizzazione dell'aerosol atmosferico nella città di Sarajevo ha previsto la determinazione degli elementi in tracce distinti in sei classi dimensionali.

L'indagine gravimetrica del totale particolato campionato, (di seguito indicato come particolato totale PT) dato dalla sommatoria del particolato nei sei intervalli indagati (ΣF_x), viene riportata nella seguente tabella.

Tab. 25: *Quantità di particolato prelevato per singolo stadio in grammi.*

	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	PT (ΣF_x)
9/8/2008	0.00986	0.01654	0.00982	0.01199	0.01264	0.02989	0.09075
20/8/2008	0.00049	0.01222	0.00126	0.00199	0.00467	0.038157	0.05880
23/8/2008	0.00634	0.01210	0.00692	0.00952	0.01071	0.030993	0.07659
1/9/2008	0.00247	0.01172	0.00319	0.00832	0.01115	0.039233	0.07609
3/9/2008	0.00609	0.01295	0.00329	0.00597	0.00654	0.023010	0.05786
13/9/2008	0.01094	0.01457	0.01404	0.01603	0.01784	0.037743	0.11117
15/9/2008	0.01038	0.01344	0.01047	0.01229	0.01377	0.036710	0.09707
19/9/2008	0.01041	0.00350	0.00843	0.04270	0.01903	0.00000	0.08407
22/9/2008	0.00716	0.01126	0.00712	0.01813	0.02250	0.00000	0.06617
25/9/2008	0.00130	0.00429	0.00221	0.01158	0.01623	0.00000	0.03562
9/10/2008	0.00030	0.00054	0.00043	0.00040	0.00051	0.00013	0.00232
11/10/2008	0.00395	0.02107	0.00980	0.01827	0.02632	0.035347	0.11477
17/10/2008	0.00770	0.02578	0.01490	0.02416	0.02720	0.054337	0.15409
22/10/2008	0.02482	0.01647	0.02477	0.02757	0.04210	0.144367	0.28011
24/10/2008	0.00809	0.02336	0.01517	0.03880	0.04197	0.04646	0.17385
3/11/2008	0.00620	0.03045	0.01655	0.01793	0.01161	0.00601	0.08876
7/11/2008	0.00213	0.01634	0.00665	0.00738	0.01107	0.034913	0.0785
12/11/2008	0.00675	0.02831	0.01344	0.03716	0.05916	0.13295	0.27779
17/11/2008	0.00101	0.00847	0.00261	0.00787	0.01426	0.02616	0.06039
19/11/2008	0.00587	0.02031	0.01069	0.02074	0.03298	0.066137	0.15673
28/11/2008	0.00059	0.00920	0.00510	0.03049	0.03683	0.046137	0.12835
10/12/2008	0.00934	0.01637	0.01063	0.01663	0.01710	0.031387	0.10147
13/12/2008	0.00291	0.01677	0.00703	0.02334	0.03204	0.0496	0.13170
15/12/2008	0.00315	0.01730	0.01121	0.01247	0.00909	0.0271	0.08036
19/12/2008	0.00691	0.01635	0.01110	0.02239	0.02853	0.06323	0.14852
	$F_1 (7.2 \mu\text{m} \leq x \leq 10 \mu\text{m})$		$F_2 (3.0 \mu\text{m} \leq x \leq 7.2 \mu\text{m})$		$F_3 (1.5 \mu\text{m} \leq x \leq 3.0 \mu\text{m})$		
	$F_4 (0.95 \mu\text{m} \leq x \leq 1.5 \mu\text{m})$		$F_5 (0.49 \mu\text{m} \leq x \leq 0.95 \mu\text{m})$		$F_6 (x \leq 0.49 \mu\text{m})$		

Nel grafico 25 si riporta l'andamento del PT (ΣF_x) determinato in $\mu\text{g m}^{-3}$ in funzione della temperatura in evidenza il limite della Direttiva Comunitaria 1999/30/CE per il PM₁₀ ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) media nelle 24 ore.



Graf. 25: Andamento del PT (ΣF_x) in $\mu\text{g m}^{-3}$ vs temperatura in $^{\circ}\text{C}$.

Dal grafico si osserva che il *trend* stagionale del PT risulta essere inversamente proporzionale alla temperatura; infatti la concentrazione di PT è mediamente più alta nel periodo invernale. È fondamentale precisare che il PT determinato nel presente lavoro potrebbe non coincidere con il valore di PM_{10} prelevato con strumentazione opportuna secondo norma UNI EN 12341 prevista dal DM 60/02 allegato XI. Nel caso in studio si approssima che il valore del PT coincida con il valore del PM_{10} ; e nel grafico è stato confrontato con il limite tabellare. Si evince che il limite di $50 \mu\text{g m}^{-3}$ previsto per campioni da 24 ore dalla normativa viene superato in due giorni: il 22 ottobre e l'12 novembre. Le informazioni sull'evento meteorologico in atto il 22 ottobre non sono disponibili; mentre per il 12 novembre si registra quale evento atmosferico la nebbia. Entrambi i giorni presentano un valore di umidità relativa oltre il 70 %, rispettivamente 77 e 93 % e soprattutto si registrano condizioni di alito di vento (3 m s^{-1}) con direzione Sud-Est e Ovest rispettivamente.

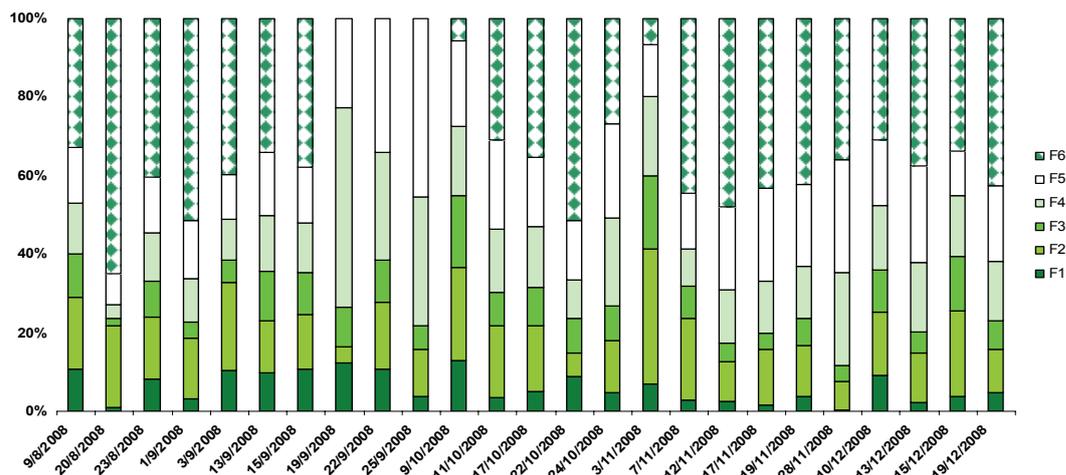
La concentrazione massima di particolato è pari a $78.3 \mu\text{g m}^{-3}$ prelevata proprio il 22 ottobre 2008, la concentrazione minima è pari a $0.6 \mu\text{g m}^{-3}$ misurata il 9 ottobre; la concentrazione media risulta essere $27.4 \mu\text{g m}^{-3}$. Il confronto con i dati di letteratura è possibile con la città di Zenica nella quale sono state riscontrate nel periodo 1997 - 2008 concentrazioni di materiale particolato pari a $81 \mu\text{g m}^{-3}$ (Durmisevic *et al.*, 2008).

Di seguito si è calcolata la percentuale di presenza delle singole classi per definire quale è la taglia dimensionale delle particelle che costituiscono l'aerosol atmosferico della città di Sarajevo; nella seguente tabella si riportano le percentuali medie di presenza delle sei classi e si osserva che la classe F_6 : con d_{ac} inferiore ai $0.49 \mu\text{m}$ è la classe maggiormente incidente.

Tab. 26: Percentuale di presenza delle singole classi sul PT campionato.

	%F ₁	%F ₂	%F ₃	%F ₄	%F ₅	%F ₆
media	6.7	15.5	8.7	17	19.5	32.6

Nel grafico a seguire sono riportate le percentuali delle singole classi dimensionali nell'intero periodo di indagine.



Graf. 26: Percentuale delle 6 classi per data di campionamento.

Nella seguente tabella si riportano le concentrazioni medie (con relativa deviazione standard -ds-), minime e massime e la percentuale di presenza per ciascun elemento indagato nell'intero periodo di indagine.

Tab. 27: Concentrazioni medie, minime e massime (ng m^{-3}) e percentuale di presenza degli elementi.

	media	ds	max	min	% presenza
Litio	0.15	0.15	0.64	0.00	0.06
Sodio	82.76	71	337.57	14.48	4
Magnesio	164.18	85	345.12	24.67	7
Alluminio	231.64	149	658.82	49.43	10
Potassio	215.19	156	720.35	43.92	9
Calcio	883.98	483	2264.33	161.92	39
Vanadio	0.74	0.4	1.69	0.21	0.03
Cromo	2.22	0.9	4.36	0.89	0.1
Manganese	10.53	3.5	19.96	5.51	0.5
Ferro	578.79	209	1061.83	248.95	26.3
Cobalto	0.12	0.07	0.35	0.03	0.01
Nichel	0.89	0.4	1.65	0.21	0.04
Rame	15.75	6.0	28.92	6.23	0.7
Zinco	44.17	24.6	99.38	8.63	2.3
Gallio	0.43	0.2	1.06	0.08	0.02
Arsenico	0.85	0.6	2.52	0.06	0.04
Molibdeno	0.71	0.3	1.35	0.24	0.03
Cadmio	0.22	0.2	0.84	0.04	0.01
Antimonio	3.33	1.5	7.24	1.35	0.15
Tallio	0.06	0.06	0.28	0.00	0.07
Piombo	14.07	6.0	33.60	5.92	0.6
Bismuto	0.12	0.05	0.24	0.06	0.01
Uranio	0.03	0.03	0.07	0.00	0.03

Gli elementi maggiormente presenti sono il calcio con una concentrazione media nell'intero periodo pari a 883.98 ng m^{-3} , a seguire il ferro con 578.79 ng m^{-3} , quindi l'alluminio con 231.64 ng m^{-3} . Le rispettive percentuali di presenza sono 39 % del calcio, 26 % del ferro e 10 % dell'alluminio. Percentuali di presenza maggiori all'unità sono state registrate per il sodio, per il magnesio, e per lo

zinco, rispettivamente: 3, 7 e 2 %. Per gli altri elementi sono state calcolate percentuali di presenza inferiori all'unità.

Alluminio, ferro e magnesio sono tipicamente elementi multisorgente, la cui presenza in atmosfera può essere legata sia all'attività antropica che a sorgenti naturali, quali ad esempio l'erosione dei suoli costituiti da specie mineralogiche quali idrossidi di alluminio e di ferro, in tale contesto probabilmente correlati alla presenza di bauxite nel suolo della Bosnia Erzegovina.

In tabella 28 si confrontano i valori degli elementi normati: arsenico, cadmio, nichel e piombo con i limiti fissati dalle norme della CE, risulta evidente che le medie determinate nel presente lavoro sono al di sotto del limite di legge.

Tab. 28: Confronto con i valori di legge.

Inquinante	Valori limite	Concentrazioni Medie determinate nel presente lavoro (ng m ⁻³)
	(ng m ⁻³) CE 2004/107 *CE 1999/30	
As	6	0.85 ± 0.61
Cd	5	0.22 ± 0.18
Hg	---	---
Ni	20	0.89 ± 0.39
Pb	500*	14.07 ± 6.06

Nella seguente tabella sono riportate le percentuali di presenza per classe dimensionale, dei singoli elementi calcolate nell'intero periodo di indagine. Si osserva che alcuni elementi (Li, Mg, Al, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Mo, Sb, Bi e U) tendono ad accumularsi negli stadi F1, F2, F3, quindi tendono ad aggregarsi al particolato dalle dimensioni comprese tra i 1.5 µm e i 10 µm: frazione grossolana. Mentre elementi come K, Zn, As, Cd, Tl e Pb tendono ad accumularsi negli stadi F4, F5 e F6 ossia nei tagli dimensionali tra i 0.49 µm ai 1.5 µm: frazione fine.

Tab. 29: Percentuali di distribuzione dei singoli elementi nelle sei classi dimensionali.

	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
% F1	12.03	11.58	17.97	12.92	3.09	18.78	9.53	11.79	12.15	14.06	15.56	10.43
% F2	50.85	36.20	42.03	37.78	13.19	45.69	29.68	38.76	30.00	35.72	47.48	33.09
% F3	20.81	20.40	17.16	21.01	6.74	16.53	16.16	21.47	19.27	22.06	20.59	17.56
% F4	13.07	17.19	12.50	16.90	13.39	10.02	15.83	16.53	18.46	17.42	13.58	15.27
% F5	1.87	8.13	4.89	6.50	23.54	4.17	13.45	6.76	11.23	6.43	1.90	9.90
% F6	1.36	6.49	5.44	4.89	40.06	4.81	15.34	4.69	8.89	4.30	0.89	13.76

	Cu	Zn	Ga	As	Mo	Cd	Sb	Tl	Pb	Bi	U
% F1	8.03	4.47	9.40	3.18	6.53	0.00	5.76	3.53	2.84	4.04	15.95
% F2	33.79	11.91	40.36	11.45	37.25	0.59	31.30	5.03	10.79	32.31	21.96
% F3	22.69	8.97	22.26	7.33	22.73	0.75	19.50	4.76	9.50	19.52	17.63
% F4	18.35	18.93	16.90	17.65	19.23	15.64	17.92	14.49	20.53	19.97	17.21
% F5	9.28	18.72	6.05	27.22	8.03	32.13	12.65	25.65	22.60	13.06	14.53
% F6	7.85	37.00	5.04	33.17	6.23	50.89	12.86	46.55	33.74	11.09	12.72

F₁ (7.2 µm ≤ x ≤ 10 µm)

F₂ (3.0 µm ≤ x ≤ 7.2 µm)

F₃ (1.5 µm ≤ x ≤ 3.0 µm)

F₄ (0.95 µm ≤ x ≤ 1.5 µm)

F₅ (0.49 µm ≤ x ≤ 0.95 µm)

F₆ (x ≤ 0.49 µm)

L'indagine statistica applicata ai dati ha previsto l'impiego della *Cluster Analysis*, utilizzando il programma *Statistica 8 Six Sigma*. In questo tipo di rappresentazione -dendrogramma- minore è la distanza di legame (distanza Euclidea) più forte è la relazione esistente tra le variabili indagate. La

Cluster Analysis, ricerca dei gruppi (*cluster*) utilizzando il concetto di similarità. Nel presente lavoro (Fig. 13) sono stati individuati i seguenti gruppi di elementi:

- ✓ I gruppo: costituito da Co, Fe, Mn, Ga, Ni, Cr, V, Al, Ca, Mg;
- ✓ II gruppo: costituito da Mo, Sb e Cu;
- ✓ III gruppo: formato da Cd, Pb, As e Na;
- ✓ IV gruppo: formato da U, Bi, Zn, Tl, K.

Il primo gruppo costituito da Fe, Mn, Ca, Al, Mg può attribuirsi alla componente crostale; il secondo gruppo (Mo, Sb e Cu) da considerarsi legato alla componente antropogenica; nel terzo gruppo la presenza di U e Bi permette di ipotizzare il fenomeno di risospensione dai suoli, nonché di formulare l'ipotesi che la loro concentrazione derivi dagli ordigni bellici utilizzati nell'ultimo conflitto e che ha visto la città di Sarajevo assediata negli anni '90.

Infine il quarto gruppo con Cd, Pb, As evidenzia quale possibile sorgente il traffico veicolare e attività di tipo industriale.

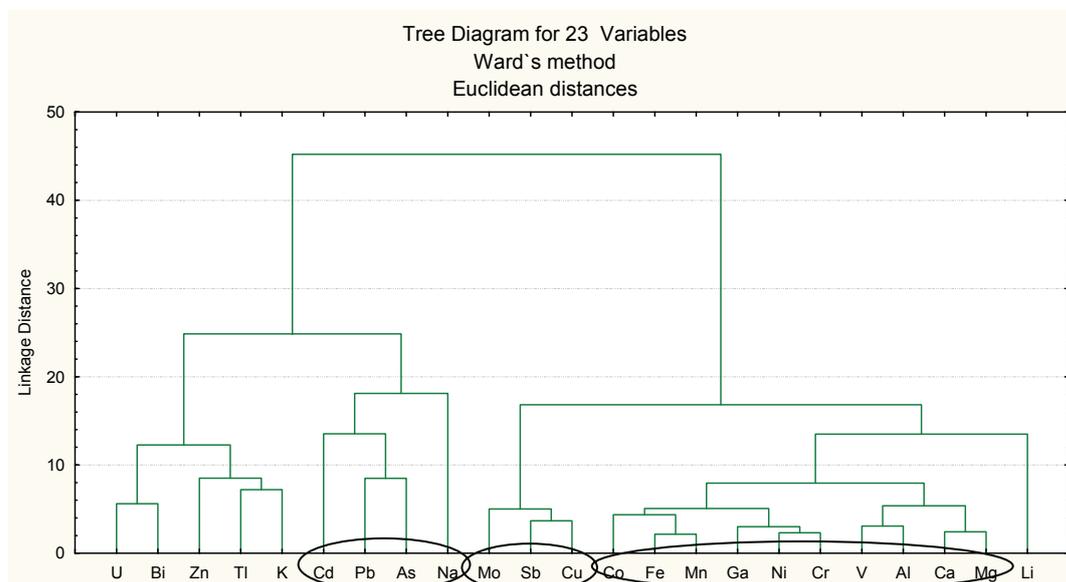


Fig. 13: Dendrogramma della distanza euclidea degli elementi.

Ai dati è stata inoltre applicata l'indagine statistica *Principal Component Analysis* per identificare eventuali sorgenti di emissione comuni. L'utilizzo dei metodi chemiometrici su numerose variabili risulta un utile strumento che permette di mettere in luce eventuali relazioni tra le variabili ed eventualmente la loro importanza relativa. Di seguito nella tabella 30 si riportano i *Factors Loadings*, ossia dei coefficienti di relazione tra le diverse variabili.

Tab. 30: Factor Loadings.

Factor Loadings (Varimax normalized)			
Extraction: Principal components			
(Marked loadings are >.700000)			
	PC1	PC2	PC3
Li	0.67596	-0.184545	0.331679
Na	0.13846	-0.062182	0.604493
Mg	0.95986	0.212023	0.030243
Al	0.92536	0.117566	0.268385
K	0.48240	0.794125	0.035033
Ca	0.95426	0.136346	0.120363
V	0.92294	0.219137	0.247796
Cr	0.90642	0.112078	0.382071
Mn	0.90987	0.173364	0.309223
Fe	0.94057	0.145592	0.250517
Co	0.92282	0.045352	0.295022
Ni	0.88459	0.168226	0.399488
Cu	0.79499	0.139828	0.557209
Zn	0.73193	0.568506	-0.014035
Ga	0.87326	0.075238	0.468471
As	0.00764	0.615349	0.704975
Mo	0.60658	0.040663	0.677317
Cd	-0.40420	0.843842	0.002236
Sb	0.78100	0.231328	0.458873
Tl	0.43804	0.824760	-0.107321
Pb	0.34755	0.753035	0.470820
Bi	0.81899	0.371390	-0.050615
U	0.84997	0.378399	-0.158435
Expl Var	13.19459	3.910825	3.133784
Prp. Totl	0.57368	0.170036	0.136251

Dalla tabella si osserva che nella prima componente (PC 1) sono correlati gli elementi prettamente di origine crostale Mg, Al, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga ai quali si aggiungono Bi e U (“consolidando” l’ipotesi che derivino dall’erosione dei suoli e/o risospensione di polveri minerali). L’interpretazione di questa componente permette di includere anche le attività estrattive; Nriagu e Pacyna (1998), riportano infatti che Cu e Zn derivano dalla lavorazione mineraria.

In seconda componente (PC 2) sono raggruppati Pb, Tl, Cd e K elementi provenienti per lo più dalle combustioni. Nriagu, (1990) riporta quale sorgente principale di Pb in aria il traffico veicolare e nello specifico dalla combustione di benzine arricchite al piombotetraetile (TEL) o piombotetrametile (TML). Infine in PC 3 si trova solo l’As derivante probabilmente da processi industriali.

Un indicatore normalmente utilizzato per identificare se la sorgente è antropica e/o naturale è il *fattore di arricchimento* (FA). Il FA si calcola per ciascun elemento mediante un quoziente di rapporti tra la concentrazione dell’elemento in aria e nel suolo e la concentrazione di uno di riferimento.

$$FA = \frac{([M]_{atm} / [Me]_{atm})}{([M]_{soil} / [Me]_{soil})}$$

La scelta del riferimento è funzione della “certezza” che la concentrazione in aria sia sicuramente dovuta all’erosione del suolo e alle capacità strumentali di determinare concentrazioni apprezzabili. Se il rapporto è maggiore di 1 (per il Mn FA>5) allora per quel elemento esiste una sorgente differente alla risospensione dai suoli; più il rapporto eccede tale valore, maggiore è la probabilità che la sorgente di contaminazione sia prettamente antropogenica. Qualora FA risulti minore di 1 allora la sorgente di contaminazione è pressocchè crostale.

Le concentrazioni degli elementi di riferimento sono state tratte da Wedepohl *et al.* (1995).

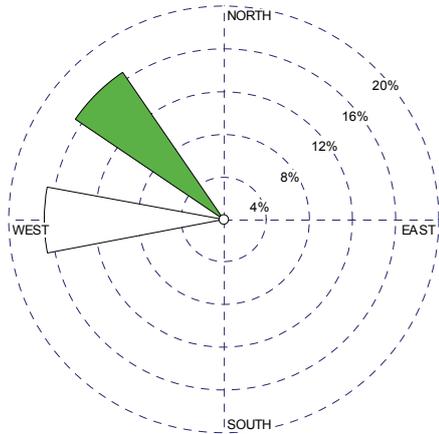
Nel presente lavoro si sono utilizzati quali elementi di riferimento il manganese e il ferro (tabella 31) escludendo elementi classicamente utilizzati come il potassio, per le considerazioni sulla sua provenienza dalle combustioni; e l’alluminio per la sua presenza nella struttura del campionatore.

Tab. 31: FA per gli elementi indagati.

	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
rif. Fe	0.00	0.22	0.73	0.15	0.19	1.68	0.60	3.14	0.99	1.00	1.97	2.27	50.75
rif Mn	0.28	0.22	0.74	0.15	0.19	1.70	0.61	3.18	1.00	1.01	2.00	2.30	51.44
	Zn	Ga	As	Mo	Cd	Sb	Tl	Pb	Bi	U			
rif. Fe	30.64	1.43	11.27	21.56	36.21	269.93	2.06	24.55	30.19	0.76			
rif Mn	31.05	1.45	11.42	21.86	36.70	273.58	2.09	24.89	30.60	0.77			

Dalla tabella si evince che FA per gli elementi come il Ca, Cr, Mn, Zn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Mo, Cd, Sb, Tl, Pb, Bi è maggiore dell’unità, e quindi si può rafforzare l’ipotesi che questi elementi derivino dalle attività estrattive e industriali; per lo Zn, As, Mo, Cd, Sb, Pb, Bi tale considerazione viene ulteriormente consolidata con i risultati del secondo riferimento: il Mn.

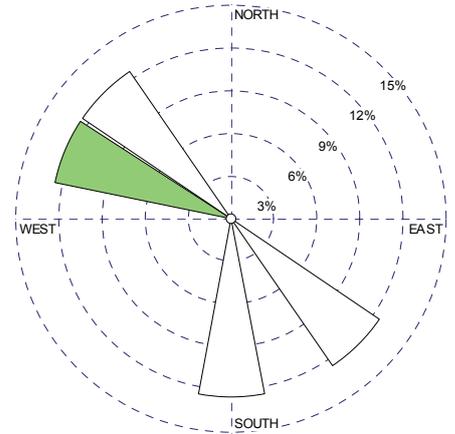
Infine i dati ottenuti stadio per stadio sono stati oggetto di indagine statistica PCA e successivamente le componenti principali di ciascuna frazione sono state interpolate con la direzione del vento. Per ottenere un insieme di grafici a rosa nei quali si individua quale è la direzione del vento che maggiormente influenza la componente principale interpolata. Quest’ultime descrivono una serie di elementi e quindi in modo indiretto è possibile descrivere quanto la direzione del vento incide sugli elementi rappresentati dalla componente principale. Di seguito si riportano le rose calcolate stadio per stadio per le prime due componenti, si evidenzia che la modalità di lettura dei grafici non permette né il confronto di due rose differenti, le quali sono calcolate ciascuna come percentuali relative del proprio set di dati, né il confronto della colorazione, questa non ha alcuna valenza in termini interpretativi.



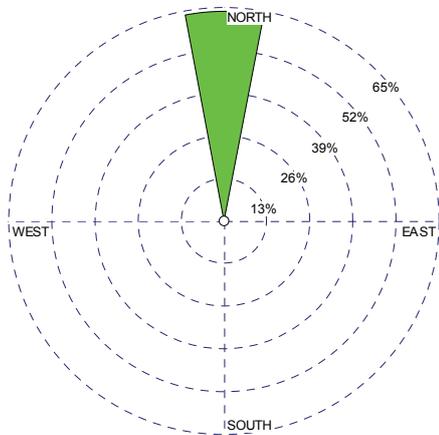
PC1_F1

F₁ (7.2 μm ≤ x ≤ 10 μm)

	PC1	PC2
Li	0.27775	0.931333
Mg	0.90052	0.414314
Al	0.79669	0.496765
K	0.91674	0.331401
Ca	0.82406	0.549264
V	0.82418	0.538556
Cr	0.72194	0.634625
Mn	0.74673	0.628356
Fe	0.80043	0.566632
Co	0.66478	0.739181
Ni	0.69494	0.636069
Cu	0.63269	0.634002
Zn	0.93006	0.302052
Ga	0.67039	0.670560
As	-0.28521	0.734501
Mo	0.32667	0.778350
Sb	0.79318	0.552732
Tl	0.97440	0.069210
Pb	0.67931	0.562256
Bi	0.95486	0.172567
U	0.97988	0.074414



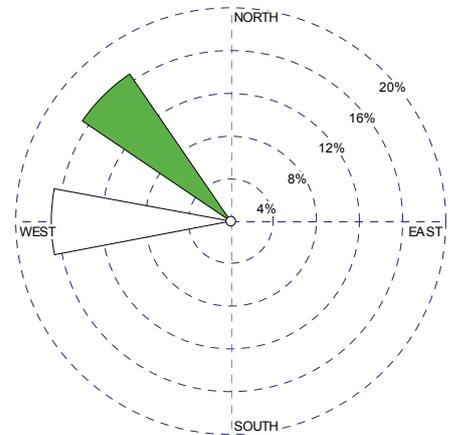
PC2_F1



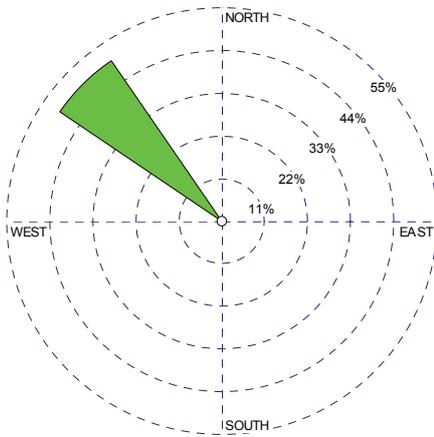
PC1_F2

F₂ (3.0 μm ≤ x ≤ 7.2 μm)

	PC1	PC2
Li	0.917936	0.324877
Mg	0.738178	0.393376
Al	0.886472	0.276200
K	0.700061	0.111020
Ca	0.824106	0.187338
V	0.776680	0.245703
Co	0.768730	0.021593
Sb	0.338768	0.516720
Tl	0.032808	0.888669
Pb	0.262780	0.155983
Bi	0.204979	0.808898
U	0.080499	0.909741



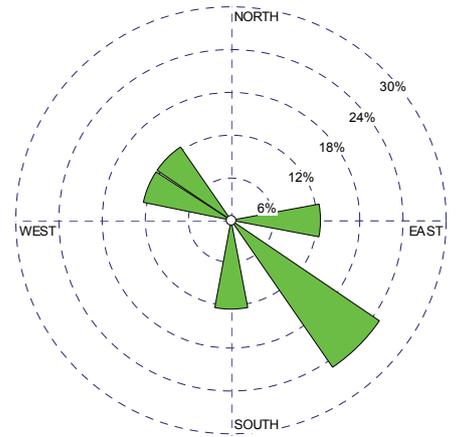
PC2_F2



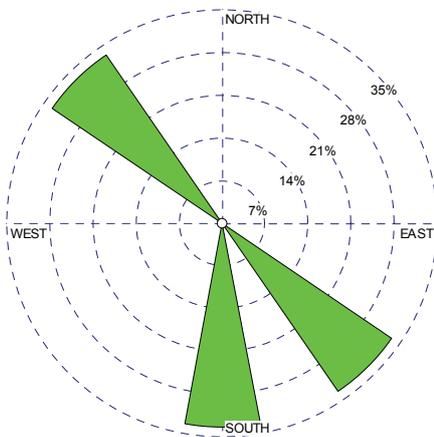
PC1_F3

F₃ (1.5 μm ≤ x ≤ 3.0 μm)

	PC1	PC2
Li	0.22458	0.819654
Mg	0.98193	0.021212
Al	0.92916	0.231859
K	0.87647	0.146276
Ca	0.96878	0.106366
V	0.95703	0.184695
Cr	0.94032	0.005334
Mn	0.81306	-0.166497
Fe	0.90215	-0.071478
Co	0.94645	0.203860
Ni	0.93674	0.053740
Cu	0.86236	0.088670
Ga	0.91722	0.236248
As	0.77850	0.033718
Mo	0.86931	0.060732
Sb	0.90743	-0.023209
Tl	0.74499	-0.584524
Pb	0.67937	-0.064710
Bi	0.92702	-0.320287
U	0.84665	-0.480514



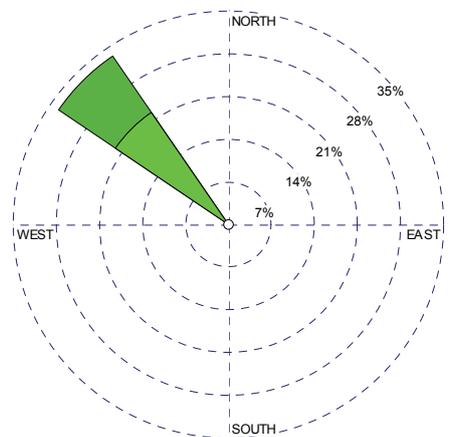
PC2_F3



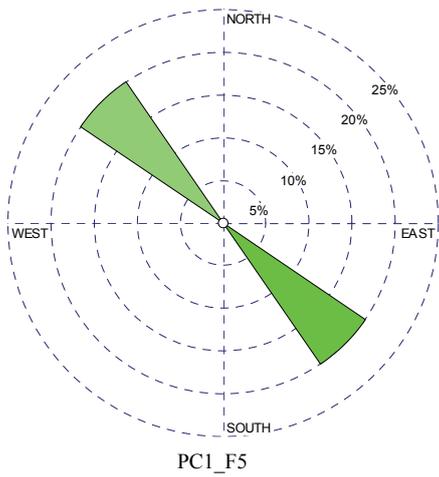
PC1_F4

F₄ (0.95 μm ≤ x ≤ 1.5 μm)

	PC1	PC2
Li	0.964899	0.03393
Na	0.740997	0.36371
Mg	0.607872	0.78199
Al	0.840163	0.48301
K	0.798081	0.40181
Ca	0.610175	0.78816
V	0.725964	0.67414
Cr	0.565405	0.81570
Mn	0.681471	0.70176
Fe	0.678321	0.72188
Co	0.726384	0.67669
Ni	0.612114	0.78225
Cu	0.584720	0.79581
Ga	0.707224	0.69745
As	0.365697	0.66265
Mo	0.609813	0.76768
Sb	0.578005	0.79545
Tl	-0.003061	0.82737
Pb	0.628378	0.70863
Bi	0.307122	0.91652
U	0.290739	0.92424

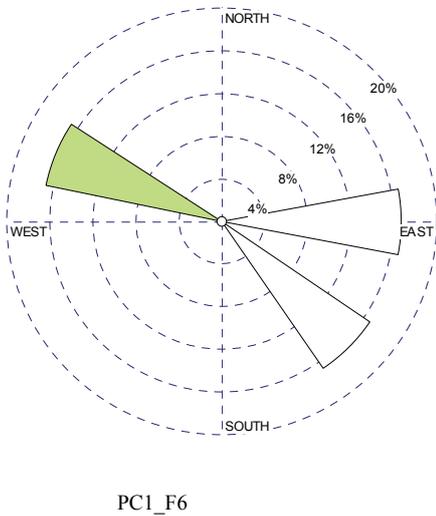
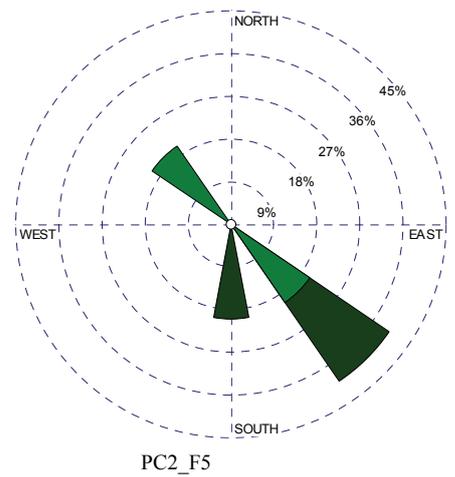


PC2_F4



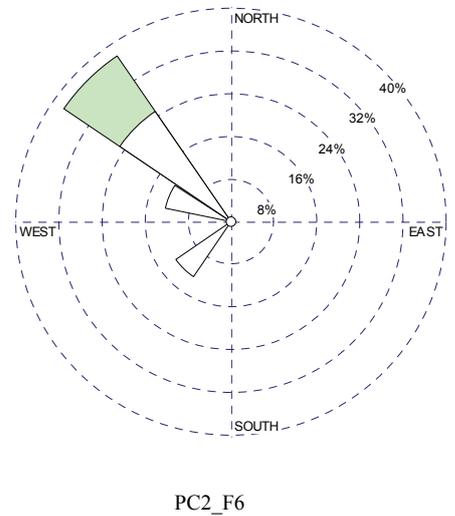
F₅ (0.49 μm ≤ x ≤ 0.95 μm)

	PC1	PC2
Li	0.18516	0.145048
Na	0.82832	0.255240
Mg	0.97086	0.108823
Al	0.95637	0.052764
K	0.23898	0.883557
Ca	0.97955	0.158399
V	0.94503	0.081847
Cr	0.97237	0.051424
Mn	0.96948	0.136122
Fe	0.99047	0.080412
Co	0.96037	0.051464
Ni	0.95979	0.195899
Cu	0.95994	0.159735
Zn	0.57825	0.690958
Ga	0.88201	0.290496
As	-0.04140	0.899578
Mo	0.94653	0.203170
Cd	0.02686	0.663086
Sb	0.90027	0.112188
Pb	0.84109	0.328183
Bi	0.85696	-0.009974
U	0.82222	-0.169110



F₆ < 0.49 μm

	PC1	PC2
Na	0.88518	0.370525
Mg	0.07627	0.980720
Al	0.29140	0.937455
K	0.97215	0.080869
Ca	0.13500	0.953009
V	0.47092	0.767665
Cr	0.59415	0.779934
Mn	0.77191	0.628976
Fe	0.51482	0.825271
Co	0.03171	0.924285
Ni	0.60667	0.594236
Cu	0.88990	0.426974
Zn	0.95130	0.226234
Ga	0.78293	0.255570
As	0.98520	0.063503
Mo	0.80367	0.546115
Cd	0.95160	0.208450
Sb	0.85803	0.411295
Tl	0.92006	0.179719
Pb	0.94679	0.287209
Bi	0.39415	0.695710
U	0.62445	0.619827



Dai grafici a rose si può dedurre che gli stadi F1, F3, F4, F5, F6 in prima componente sono influenzati dal vento in direzione Nord-Ovest; mentre lo stadio F2 in prima componente è influenzato dal vento in direzione Nord, e in seconda componente è maggiormente inficiato dal vento in direzione Nord-Ovest.

Tale direzione del vento risulta essere la prevalente del periodo indagato. Il vento in direzione Sud-Est fa risentire la propria influenza a partire dallo stadio F4 (in PC1), F5 in PC1 e PC2 ed F6 in PC1.

Dalla mappa della Bosnia Erzegovina di seguito riportata (Fig. 14), si osserva che nelle direzioni Nord-Nord-Ovest Sarajevo risulta sottovento rispetto alle attività metallurgiche e minerarie.

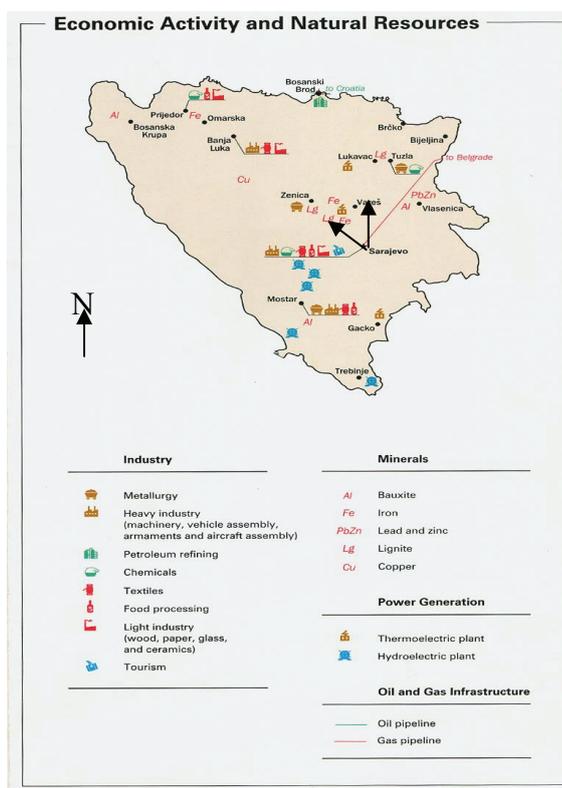


Fig. 14: Mappa della Bosnia Erzegovina e relative attività www.mapcruzin.com.

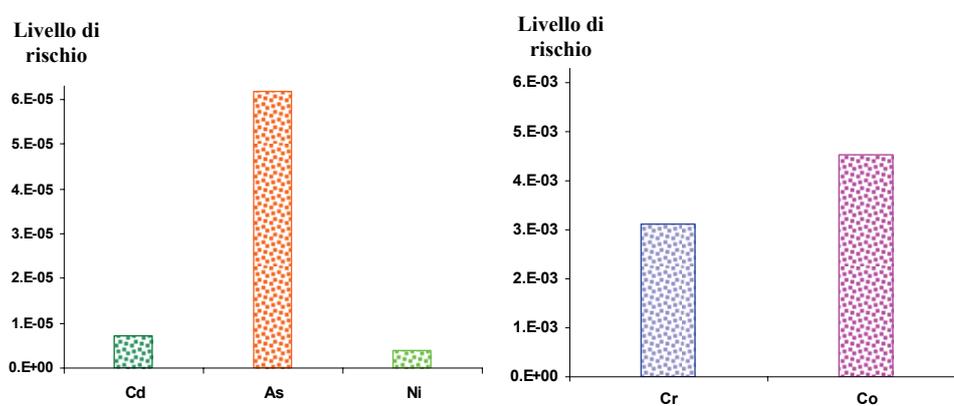
Interpolando i dati ottenuti dal presente studio con le informazioni sulla conformazione della città (disposta in una valle) e con l'andamento dei venti, si può pensare che il fenomeno della risospensione di polveri crostali amplificata dalle attività antropiche estrattive sia da considerarsi una sorgente vera e propria.

Nel sito considerato è dunque ostico riuscire a scindere completamente il contributo antropico dal crostale, statisticamente elementi tipici del comparto antropico non vengono messi in evidenza rispetto a quelli pressoché di origine geochimica, ciò fa supporre che i due ambiti siano intrinsecamente correlati tra loro. La complessità del sistema geologico della Bosnia Erzegovina, rende il processo di erosione dei suoli, amplificato dalle attività estrattive, attore principale nella contaminazione dell'aerosol atmosferico. Le risorse naturali su cui si basa l'economia dello Stato favoriscono l'arricchimento in elementi del materiale particolato.

7.3.1.1 Valutazione del rischio cancerogeno

Come detto in precedenza è possibile effettuare la valutazione del rischio per alcuni elementi inorganici (Ar, Cd, Co, Cr, Ni) per i quali sono noti gli effetti cancerogeni e per i quali sono disponibili i valori di IUR. Gli indici di esposizione, che mettono in relazione la sostanza tossica con i possibili effetti avversi, sono stati calcolati dal *National Center for Environmental Assessment* (NCEA) dell'EPA ed inclusi in un database elettronico: *The Integrated Risk Information System*, IRIS.

Nei seguenti grafici si riportano i livelli di rischio per cromo, cadmio, arsenico, nichel e cobalto determinati nelle città di Sarajevo.



Graf. 27, 28: Livello di Rischio degli elementi inorganici a Sarajevo.

Dai grafici si osserva che il maggior rischio cancerogeno è legato al cobalto e al cromo. L'indagine statistica ha individuato per questi elementi una sorgente collegata al contesto geochimico e la loro concentrazione determinata nel PT risulta favorire valori di rischio estremamente alti (3E-3, 4E-4) ad indicare che 3 persone su 1'000 e 4 su 10'000 potrebbero contrarre malattia neoplasica ad opera della presenza nell'aerosol di questi due elementi. Anche l'arsenico gioca un ruolo principale nella valutazione del rischio. Questo elemento è massicciamente presente nel sottosuolo della Bosnia, infatti Dangič and Dangič, (1997) riportano che alte concentrazioni di As sono presenti nel contesto minerario di Olovo dove sono noti i depositi di piombo-cerrusite; in quest'area infatti sono state determinate quantità di As pari a 0.25 mg Kg^{-1} nella frazione delle argille, ciò spiegherebbe perché questo elemento è presente in atmosfera associato alla frazione fine dell'aerosol. Inoltre un ulteriore contributo all'arricchimento in As è legato al suo utilizzo nelle attività estrattive di Pb, Zn, Cu e Au. Tale elemento è responsabile di un livello di rischio pari a 6E-5 ossia 6 persone su 100'000 potrebbero essere colpite da un cancro per inalazione di arsenico.

Il rischio totale per gli elementi inorganici considerati dato dalla somma dei singoli rischi è pari a 2E-1.

7.3.2 Belgrado

Nella tabella a seguire si riportano i valori di particolato pesato per ciascuno stadio, e la somma dei sei contributi.

Tab. 32: *Quantità di particolato prelevato per singolo stadio in grammi.*

	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	ΣF _x
21/6/2008	0.00362	0.00749	0.00582	0.00989	0.00671	0.01863	0.05217
27/6/2008	0.01332	0.02383	0.01593	0.01384	0.01133	0.03955	0.11782
3/7/2008	0.01170	0.01972	0.01182	0.01010	0.01122	0.04124	0.10582
9/7/2008	0.01129	0.02052	0.01068	0.00977	0.00969	0.04729	0.10925
15/7/2008	0.01506	0.01911	0.01430	0.01583	0.01617	0.04948	0.12998
21/7/2008	0.01640	0.01960	0.01801	0.01534	0.01830	0.04823	0.13589
27/7/2008	0.01109	0.01731	0.01086	0.01097	0.01469	0.02525	0.09019
2/8/2008	0.00948	0.01547	0.00901	0.00866	0.01256	0.05734	0.11253
8/8/2008	0.01292	0.02071	0.01639	0.01508	0.01568	0.05079	0.13159
14/8/2008	0.01247	0.02028	0.01359	0.01306	0.01240	0.05069	0.12251
20/08/2008	0.00561	0.01562	0.00678	0.00456	0.00537	0.04570	0.08365
26/08/2009	0.00668	0.01793	0.00892	0.00631	0.00623	0.02005	0.06620
1/9/2008	0.00608	0.01582	0.00631	0.00585	0.00754	0.05417	0.09580
7/9/2008	0.01971	0.03195	0.02658	0.02511	0.02048	0.05890	0.18275
13/09/2008	0.01611	0.01592	0.01517	0.01444	0.01599	0.04556	0.12320
19/09/2008	0.00410	0.00685	0.00483	0.00538	0.00928	0.03889	0.06936
25/09/2008	0.00310	0.00726	0.00448	0.00571	0.00911	0.00409	0.03378
1/10/2008	0.00913	0.01831	0.01097	0.00883	0.01091	0.01810	0.07627
7/10/2008	0.01224	0.02904	0.01326	0.01433	0.01695	0.06009	0.14593
13/10/2008	0.00553	0.01295	0.01814	0.01481	0.02137	0.09373	0.16655
19/10/2008	0.00643	0.01864	0.01068	0.01085	0.02370	0.03837	0.10879
25/10/2008	0.00321	0.00823	0.01290	0.00776	0.02087	0.02539	0.07838
31/10/2008	0.01295	0.01625	0.01369	0.01232	0.00745	0.00304	0.06572
6/11/2008	0.00661	0.01852	0.00966	0.01150	0.01696	0.01145	0.07472
12/11/2008	0.01031	0.01643	0.01182	0.01257	0.02045	0.02433	0.09593
18/11/2008	0.00426	0.00948	0.00659	0.00760	0.01244	0.02115	0.06156
24/11/2008	0.00307	0.00610	0.00442	0.00615	0.01274	0.00016	0.03256
30/11/2008	0.00231	0.00844	0.00548	0.00376	0.00448	0.01491	0.03941
6/12/2008	0.00079	0.00297	0.00245	0.00343	0.00628	0.01161	0.02754
12/12/2008	0.00187	0.00246	0.00165	0.00121	0.00296	0.01620	0.02631
18/12/2008	0.00187	0.00519	0.00412	0.00544	0.00875	0.02419	0.04958
24/12/2008	0.00187	0.00366	0.00314	0.00478	0.00920	0.00196	0.02464

$F_1 (7.2 \mu\text{m} \leq x \leq 10 \mu\text{m})$

$F_2 (3.0 \mu\text{m} \leq x \leq 7.2 \mu\text{m})$

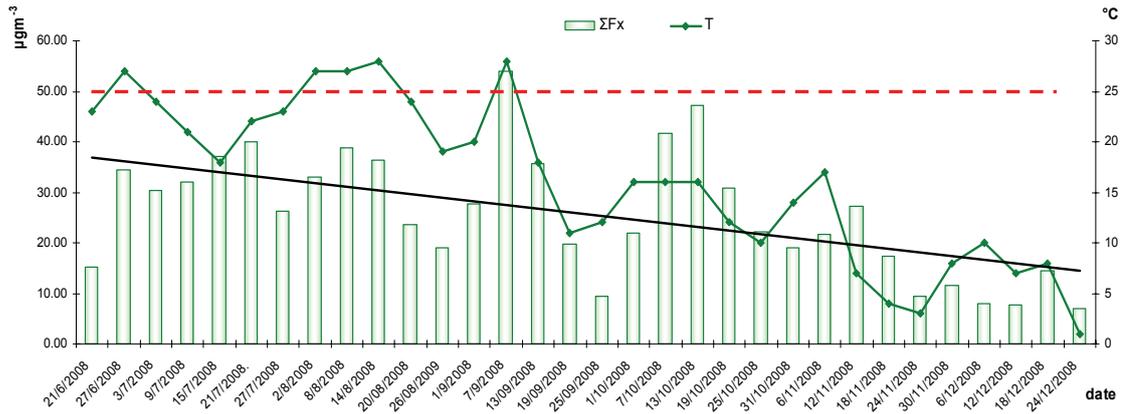
$F_3 (1.5 \mu\text{m} \leq x \leq 3.0 \mu\text{m})$

$F_4 (0.95 \mu\text{m} \leq x \leq 1.5 \mu\text{m})$

$F_5 (0.49 \mu\text{m} \leq x \leq 0.95 \mu\text{m})$

$F_6 (x \leq 0.49 \mu\text{m})$

Nel grafico a seguire si riporta l'andamento del PT determinato in $\mu\text{g m}^{-3}$ in funzione della temperatura in evidenza il limite della Direttiva Comunitaria 1999/30/CE per il PM_{10} ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) media nelle 24 ore.



Graf. 29: Andamento del PT in $\mu\text{g m}^{-3}$

Dal grafico si osserva che il *trend* stagionale del PT risulta essere proporzionale alla temperatura. Tale *trend* è in disaccordo con dati di letteratura che solitamente descrivono incrementi del materiale particolato nelle atmosfere urbane durante il periodo invernale. Si è quindi calcolata la rosa dei venti nel periodo indagato (Fig. 15) osservando che il vento prevalente proviene da Sud Est. Tale vento è presumibilmente il Kosava noto per giungere da aree a basso impatto antropico e con funzione di favorire la dispersione e la diffusione degli inquinanti tra cui il materiale particolato nell'atmosfera urbana di Belgrado.

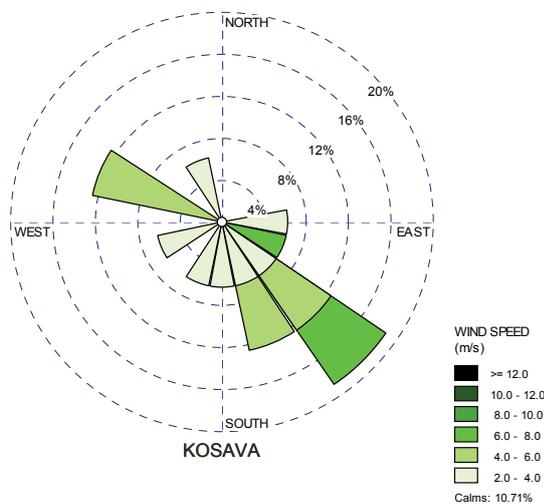


Fig. 15: Rosa dei venti nel periodo ottobre-dicembre.

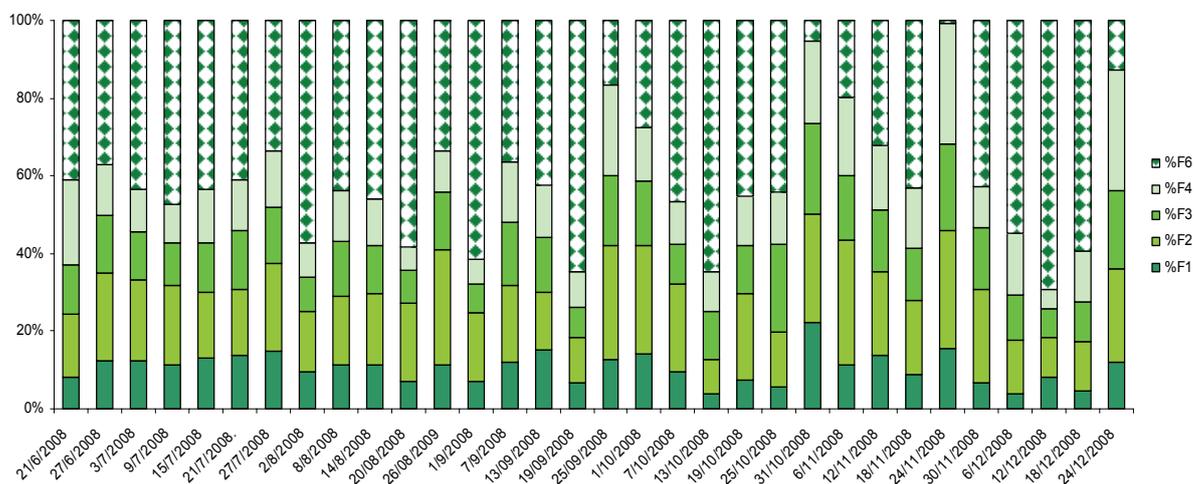
Il confronto con il limite di legge del PTS di $50 \mu\text{g m}^{-3}$ previsto per campioni da 24, evidenzia un solo superamento il 7 settembre. La concentrazione massima di PT misurata è pari a $54.5 \mu\text{g m}^{-3}$ del 7 settembre, la concentrazione minima è stata misurata il 24 dicembre ed è pari a $6.88 \mu\text{g m}^{-3}$, la media dell'intero periodo è pari a $4.38 \mu\text{g m}^{-3}$. Tale risultato si discosta dai dati riportati da Rajsic *et al.*, (2004) che indica quale concentrazione media di PM_{10} in Belgrado $77 \mu\text{g m}^{-3}$.

Di seguito si riporta la percentuale di presenza delle singole classi dimensionali rispetto al totale, per definire quale taglia risulta essere la preponderante. Si osserva che la classe F_6 con diametro aerodinamico inferiore ai $0.49 \mu\text{m}$, rappresenta il maggior contributo.

Tab. 33: Percentuale di presenza delle singole classi sul PT campionato.

	%F ₁	%F ₂	%F ₃	%F ₄	%F ₅	%F ₆
media	8.83	16.78	11.56	11.61	15.87	35.31

Nel grafico a seguire si riportano le percentuali delle classi dimensionali nei giorni di campionamento.



Graf. 30: Percentuale delle 6 classi per data di campionamento.

Nella seguente tabella si riportano le concentrazioni medie (con relativa deviazione standard -ds-), minime e massime e percentuale di presenza per ciascun elemento indagato nell'intero periodo.

Tab. 34: Concentrazioni medie, deviazione standard, minime e massime in ng m⁻³ di ciascun elemento nell'intero periodo.

	media	ds	max	min	%presenza
Li	0.14	0.1	0.68	0.00	0.01
Na	66.98	33.2	166.59	15.01	5.4
Mg	65.43	43.0	213.03	15.42	5.4
Al	241.44	182.7	939.73	41.11	18.3
K	161.97	83.3	348.93	45.07	12.3
Ca	314.12	161.7	678.56	62.76	24.3
V	3.99	3.2	11.19	0.45	0.3
Cr	1.22	0.6	2.17	0.29	0.1
Mn	6.74	3.0	13.59	1.73	0.5
Fe	361.21	192.4	775.42	89.15	27.3
Co	0.19	0.08	0.46	0.05	0.01
Ni	2.10	1.5	6.02	0.23	0.2
Cu	8.38	3.8	16.44	2.78	0.6
Zn	43.72	33.2	123.49	4.52	3.1
Ga	0.29	0.2	0.66	0.06	0.02
As	1.99	1.6	6.38	0.08	0.1
Mo	0.68	0.9	3.34	0.09	0.05
Cd	0.27	0.2	1.04	0.03	0.02
Sb	1.48	1.0	3.99	0.00	0.1
Tl	0.08	0.03	0.12	0.00	0.01
Pb	23.24	25.0	136.31	3.78	1.8
Bi	0.11	0.07	0.27	0.00	0.01
U	0.06	0.03	0.09	0.00	0.07

Dalla tabella si evince che la percentuale maggiore si registra per il Fe, Ca, Al rispettivamente del 27.3 %, 24.3 % e 18.3 %. A seguire elementi come il Na, Mg e Zn con percentuali rispettivamente pari a 5.4 % e 3.1 %.

In tabella 35 si confrontano i valori di arsenico, cadmio, nichel e piombo con i limiti di legge; si osserva che nessuno dei parametri supera il valore normato.

Tab. 35: Confronto dei dati con i limiti di legge.

Inquinante	Valori limite (ng m ⁻³) CE 2004/107 CE 1999/30	Concentrazioni medie determinate nel presente lavoro (ng m ⁻³)
As	6	1.99 ± 1.6
Cd	5	0.27 ± 0.2
Hg	---	---
Ni	20	2.10 ± 1.5
Pb	500*	23.24 ± 25

Nella seguente tabella (Tab. 36) sono riportate le percentuali dei singoli elementi calcolate nell'intero periodo di indagine. La tabella evidenzia che alcuni elementi (Li, Na, Mg, Al, Ca, Fe, Co, Cu, Ga, Mo) tendono ad accumularsi nelle frazioni F1, F2, quindi tendono ad aggregarsi al particolato dalle dimensioni comprese tra i 3 e i 10 µm: frazione grossolana. Mentre elementi come K, V, As, Cd, Tl, U tendono ad accumularsi nelle frazioni F4, F5 e F6 ossia nei tagli dimensionali tra i 0.49 ai 1.5 µm: frazione fine. Una distribuzione più complessa si trova per Mn, Ni, Cu, Zn, Pb e Bi, che tendono ad accumularsi nelle frazioni F2 ed F6 rispettivamente tra i 3.0 e i 7.2 µm e minore di 0.49 µm.

Tab. 36: Percentuali di frazionamento dei singoli elementi nelle sei classi dimensionali.

	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co
%F1	11.70	7.78	12.00	11.22	4.13	15.22	3.63	9.14	11.06	10.70	17.77
%F2	29.71	23.19	28.42	27.07	11.25	32.59	9.31	27.83	23.80	29.01	30.04
%F3	19.69	16.67	17.65	17.60	6.59	19.19	6.60	19.60	16.25	20.93	22.96
%F4	15.15	14.42	13.62	14.23	6.01	13.17	7.14	12.36	13.55	16.17	19.64
%F5	6.36	16.52	10.91	12.17	12.99	7.62	8.35	11.21	12.32	9.64	2.58
%F6	17.36	21.43	17.39	17.70	59.04	12.21	64.96	19.87	23.02	13.55	7.01

	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Mo	Cd	Sb	Tl	Pb	Bi	U
%F1	4.25	8.53	4.70	10.17	2.57	11.40	1.05	6.75	16.53	5.81	8.51	5.05
%F2	13.33	24.82	10.55	26.40	8.39	21.21	1.98	19.82	17.05	15.37	18.22	7.99
%F3	9.03	18.02	6.71	18.64	6.90	18.34	2.46	16.53	17.93	11.19	16.62	7.30
%F4	9.11	14.96	6.76	14.41	8.73	17.05	6.31	14.53	18.52	12.81	16.51	6.47
%F5	9.85	11.37	6.83	12.29	11.72	13.89	15.02	8.76	9.58	14.36	14.78	37.10
%F6	54.43	22.31	64.45	18.08	61.69	18.10	73.19	33.62	20.37	40.45	25.36	36.10

$F_1 (7.2 \mu\text{m} \leq x \leq 10 \mu\text{m})$	$F_2 (3.0 \mu\text{m} \leq x \leq 7.2 \mu\text{m})$	$F_3 (1.5 \mu\text{m} \leq x \leq 3.0 \mu\text{m})$
$F_4 (0.95 \mu\text{m} \leq x \leq 1.5 \mu\text{m})$	$F_5 (0.49 \mu\text{m} \leq x \leq 0.95 \mu\text{m})$	$F_6 (x \leq 0.49 \mu\text{m})$

La trattazione statistica (*Cluster Analysis*) - Fig. 16 - applicata al fine di poter indicare eventuali sorgenti comuni ha permesso di individuare tre gruppi di elementi:

- U, Cd, Zn, Ni, V, As, K;
- Tl, Pb, Bi, Sb, Cu, Ga, Cr, Mn, Ca, Mg, Na;
- Fe, Al, Li.

Dal dendrogramma si osserva che i primi elementi ad esprimere una stretta relazione sono il Ni e il V, la relazione coinvolge in secondo luogo lo Zn quindi As e K e solo in ultima istanza con U e Cd. Tale successione rende plausibile ipotizzare che la sorgente principale sia legata alle attività antropiche, nello specifico: la presenza del potassio soprattutto nella frazione fine (F5 ed F6) permette di supporre che derivi dalla combustione; per lo zinco, invece, la sua presenza potrebbe essere legata alla lavorazione dell'acciaio.

Nel secondo gruppo la presenza di Cu, Ca, Mn e Na rafforzano l'ipotesi che la sorgente sia di tipo crostale (attività estrattive), altresì elementi quali Tl, Bi e Pb, Sb, derivano rispettivamente da lavorazioni industriali e dal traffico urbano.

La presenza inoltre di un *pattern* composto da Na, Ca, Mn, Fe, Mg, Li, Al, Cr, Ti, permette di legare questo *cluster* alla presenza di minerali quali i pirosseni, peraltro significativi nel sottosuolo serbo; così come gli elementi del terzo gruppo (Fe, Al, e Li) possono essere attribuiti principalmente al contesto geochimico.

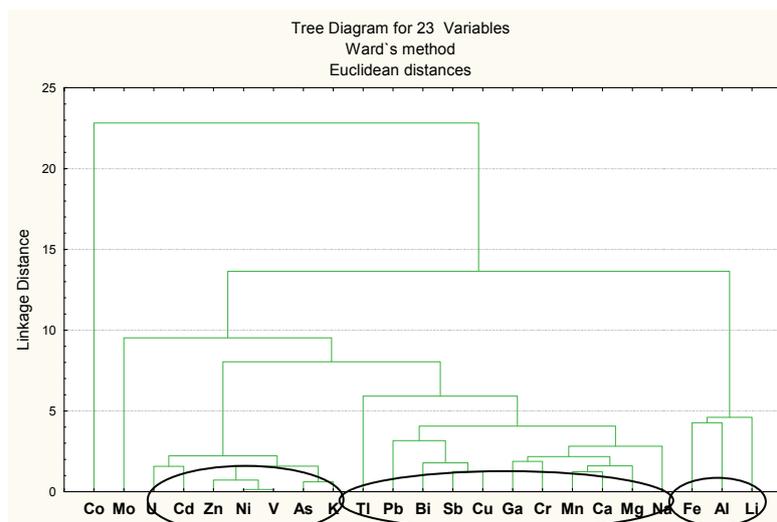


Fig. 16: Cluster Analysis.

Mediante l'applicazione della indagine statistica PCA (tab. 37) con rotazione *Varimax normalizzata* si ottengono due componenti principali, le quali sono sufficienti a descrivere il 75 % della varianza spiegata. Nella prima componente vengono descritti (per *loadings* in valore assoluto maggiori di 0.7) Mg, Al, Ca, K, Cr, Mn, Fe, Co, e Ga, quindi elementi per lo più associati alla componente crostale. La seconda componente (PC 2), invece, evidenzia i contributi di elementi quali il V e Ni e ciò rende plausibile supporre che derivino dalla combustione di carburanti fossili e da processi industriali.

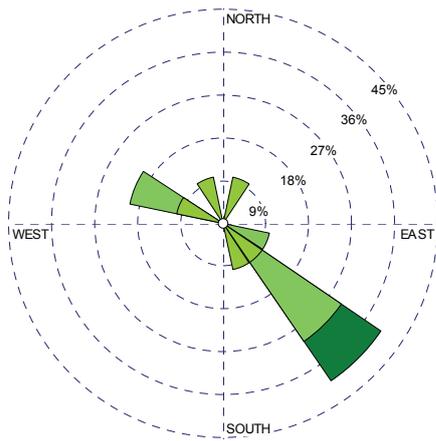
Tab. 37: PCA.

	PC1	PC2
Li	0.66	-0.08
Na	0.62	0.38
Mg	0.96	-0.05
Al	0.91	-0.13
K	0.77	0.15
Ca	0.88	0.09
V	-0.02	0.95
Cr	0.87	0.01
Mn	0.90	-0.05
Fe	0.85	0.07
Co	0.88	0.03
Ni	0.08	0.91
Cu	0.51	0.15
Zn	-0.08	0.27
Ga	0.93	0.01
As	0.00	0.65
Mo	0.38	-0.04
Cd	-0.01	0.29
Sb	0.21	0.26
Tl	0.12	0.20
Pb	0.20	-0.07
Bi	0.14	0.23
U	0.06	0.22
Var Expl	8.51	2.81
Prp. Totl	0.37	0.12

Dati di letteratura (Srečkovič *et al.*, 2002) che hanno studiato l'area indagata caratterizzando il contesto geochimico, evidenziano nel sottosuolo della capitale serba, un complesso sistema di ofioliti (silicati contenenti Mg e Fe), anfiboli (rocce costituite da minerali quali orneblenda e plagioclasti ricchi in Mg, Fe, Al, Ca, K) e arenarie (rocce costituite da quarzo, feldspati e miche: Ca, Na, K, Al, Mg, Fe) presenti in una matrice argillo-siltitica.

I risultati ottenuti trovano accordo con l'indagine geologica, cosicché si può desumere che per alcuni di questi elementi è molto probabile che la sorgente di contaminazione sia legata all'erosione del suolo favorita dalle attività estrattive.

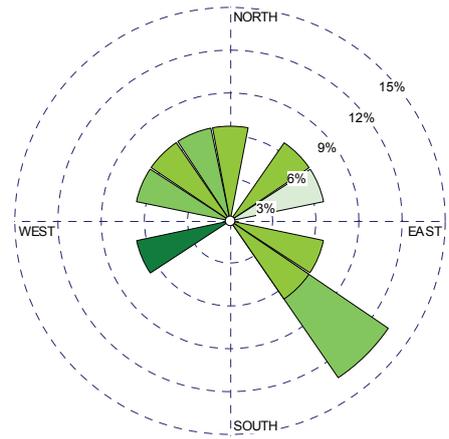
Analogamente a quanto discusso per Sarajevo, di seguito si riportano i risultati ottenuti in funzione delle condizioni di vento che hanno caratterizzato il sito durante il campionamento. Sono state calcolate le componenti principali per ciascun stadio dimensionale; queste sono state plottate con la direzione del vento, così da poter descrivere quale è la direzione del vento che maggiormente influenza le componenti principali. Quest'ultime descrivono implicitamente più elementi, quindi esprimere una determinata percentuale di influenza della direzione del vento su una delle componenti principali, permette in modo "transitivo", di riferire l'influenza del vento sul medesimo gruppo di elementi da essa rappresentati. La relazione tra la componente e gli elementi viene espressa numericamente attraverso i *loadings*; solitamente la relazione viene considerata "buona" qualora il valore del *loading* sia, in valore assoluto, maggiore di 0.7.



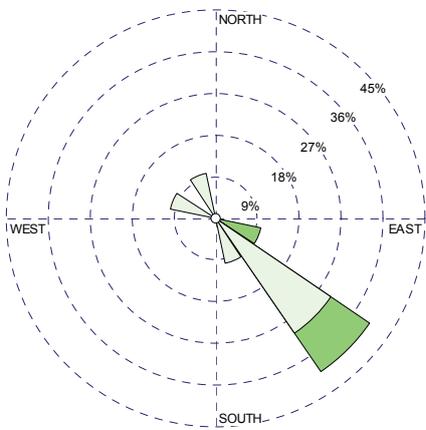
PC1_F1

F₁ (7.2 μm ≤ x ≤ 10 μm)

	PC1	PC2
Mg	0.433910	0.864740
Al	0.426470	0.834831
V	0.904924	0.293076
Cr	0.302399	0.811552
Co	0.960375	0.188078
Ni	0.863372	0.362660
Cu	0.824742	0.322448
Sb	0.881260	0.247080
Tl	0.983256	0.044460
Bi	0.904020	0.099655
U	0.952736	0.081338



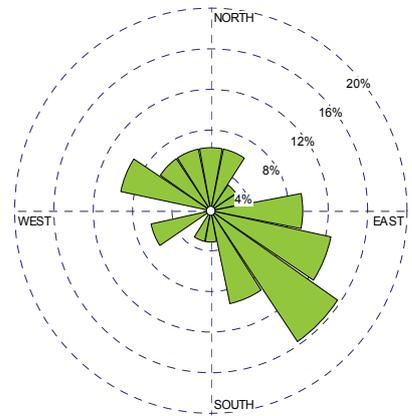
PC2_F1



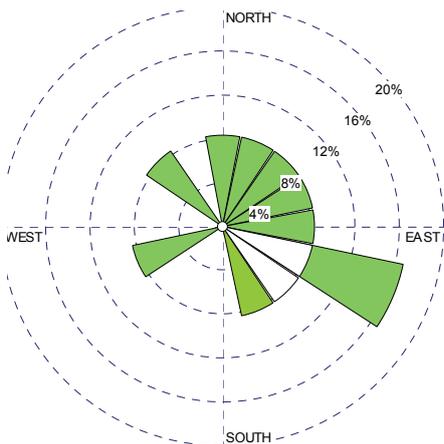
PC1_F2

F₂ (3.0 μm ≤ x ≤ 7.2 μm)

	PC1	PC2
Li	0.866196	0.018779
Mg	0.977201	0.130720
Al	0.944716	0.139800
K	0.878241	-0.224662
Ca	0.849982	0.398348
V	0.088759	0.920315
Cr	0.793332	0.325752
Mn	0.930034	0.279414
Fe	0.773908	0.477519
Ni	0.087247	0.927074
Ga	0.885694	0.034574
Tl	0.086970	0.872167



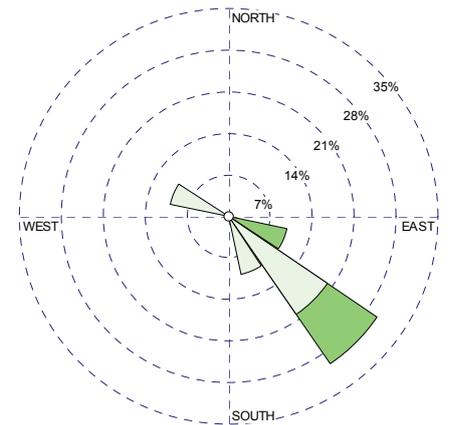
PC2_F2



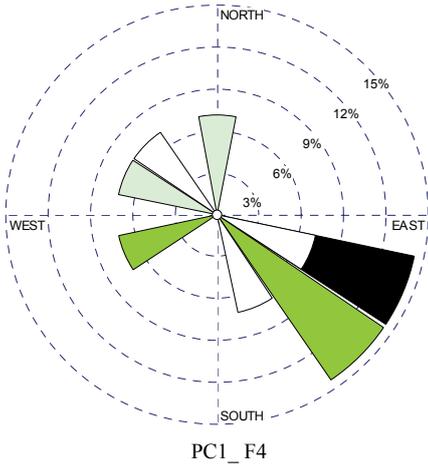
PC1_F3

F₃ (1.5 μm ≤ x ≤ 3.0 μm)

ST_3	PC1	PC2
Mg	0.844496	0.190677
Al	0.765556	0.260573
V	0.027367	0.916060
Co	0.276308	0.916366
Ni	0.112928	0.850691
Ga	0.939541	-0.093984
Tl	-0.043851	0.947232

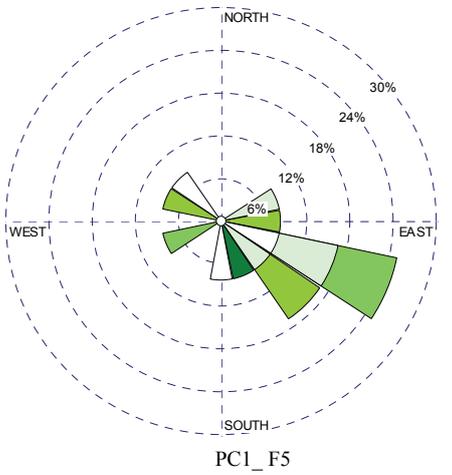
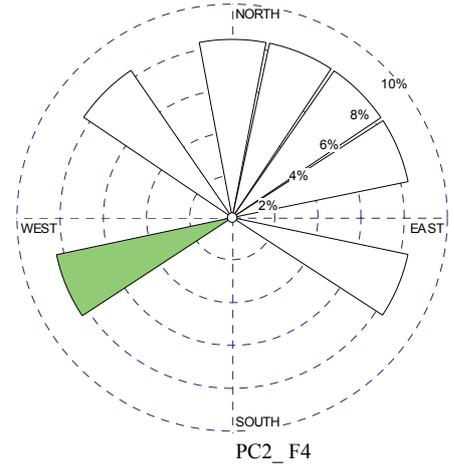


PC2_F3



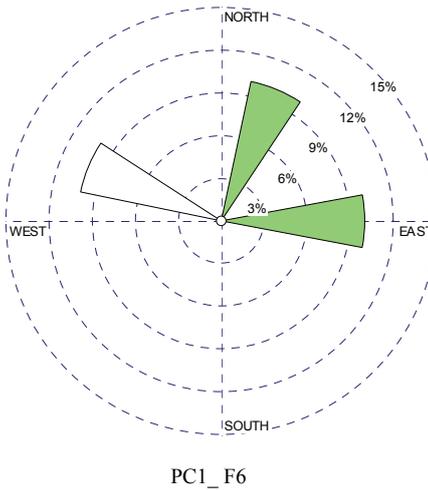
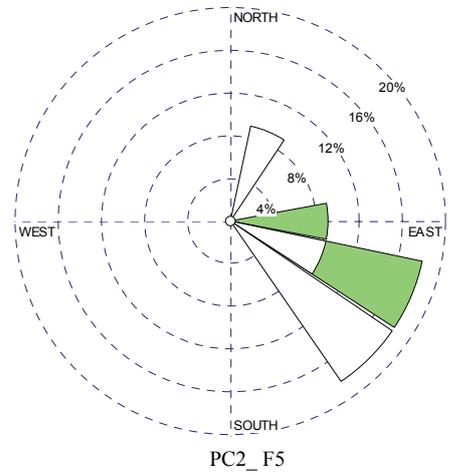
F₄ (0.95 μm ≤ x ≤ 1.5 μm)

	PC1	PC2
K	-0.242792	0.770010
Co	0.955330	-0.036368
Ga	0.105060	0.888482
Tl	0.931394	-0.185242
U	0.811651	-0.129637



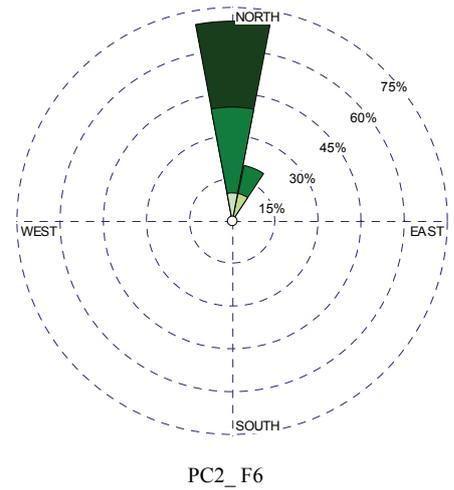
F₅ (0.49 μm ≤ x ≤ 0.95 μm)

	PC1	PC2
Li	0.925111	-0.005225
Mg	0.909298	0.010865
Al	0.920769	0.112198
Co	0.237707	-0.093808
Ni	0.079574	0.093619
Cd	-0.004127	0.878206
Pb	0.050260	0.801124



F₆ (x ≤ 0.49 μm)

ST_6	PC1	PC2
Li	0.88938	0.177883
Na	0.88690	0.403605
Mg	0.82542	0.056674
Al	0.82193	-0.047472
K	0.70445	0.606273
Ca	0.80565	0.194302
V	0.13785	0.957669
Cr	0.81629	0.092535
Mn	0.92073	0.304346
Fe	0.93642	0.208170
Ni	0.21476	0.931493
Cu	0.90198	0.301293
Zn	0.70917	0.479725
Ga	0.75852	0.296048
As	0.30487	0.907120
Cd	0.69714	0.617334
Sb	0.76967	0.472315
Tl	0.84890	0.413748
Pb	0.90387	0.313521
Bi	0.81464	0.522130
U	0.78723	0.439900



Dalle rose di distribuzione sopra riportate si osserva che la maggior parte dei tagli dimensionali sembrano essere influenzati dal vento in direzione Sud-Est - PC1 -; mentre la seconda componente dello stadio 4 (PC2-F4) è influenzata anche dal vento in direzione Sud-Ovest. Infine la classe dimensionale più fine e soprattutto la più abbondante ha un comportamento del tutto differente dalle precedenti, infatti, è influenzata dal vento in direzione Nord-Est-Nord-Ovest in prima componente e dal vento in direzione Nord-Nord-Est in seconda componente.

Si sottolinea che i venti sopra descritti non sono i venti prevalenti.

L'immagine seguente (Fig. 17) riporta le principali sorgenti emissive di Belgrado; si osserva come, per le direzioni dei venti sopra riportate, il sito indagato sia sottovento rispetto alle lavorazioni industriali.

In conclusione, dalle elaborazioni effettuate possiamo dire che mentre per alcuni elementi come l'arsenico si possono ripetere le considerazioni effettuate per Sarajevo, e dunque l'alta concentrazione di questo elemento è legata al contesto crostale e all'amplificazione dei fenomeni erosivi ad opera delle attività estrattive; a queste e alle attività industriali è possibile attribuire la contaminazione dell'aerosol per la maggior parte degli elementi indagati. Fatta eccezione per il Ni e il V la cui presenza è legata unicamente alle attività industriali.

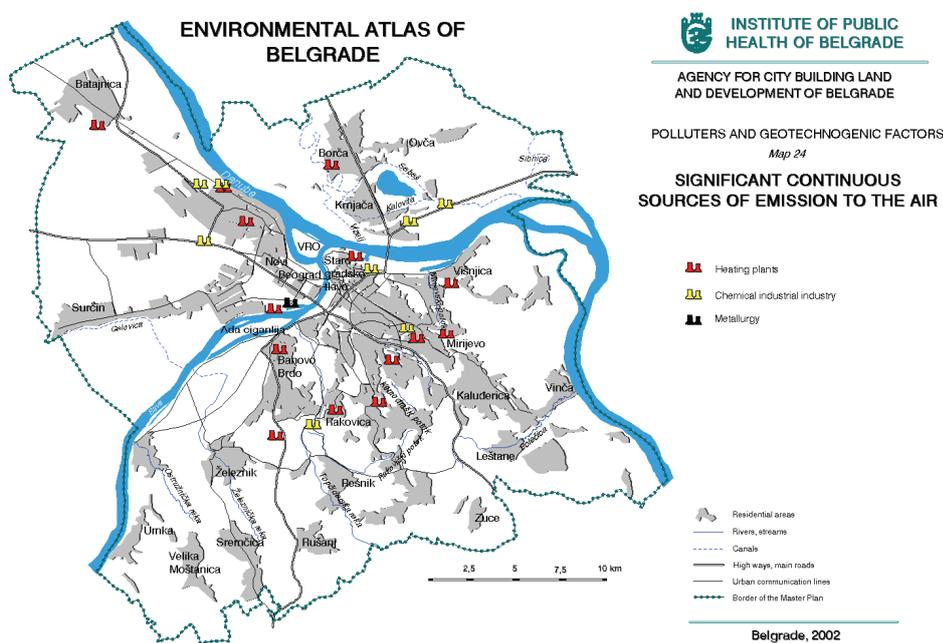
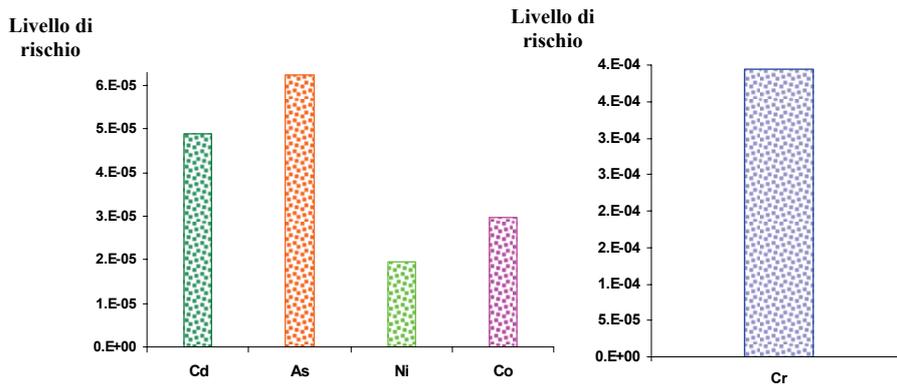


Fig. 17: Distribuzione degli impianti industriali nel territorio di Belgrado.

7.3.2.1 Valutazione del rischio cancerogeno

Anche per Belgrado è stato calcolato il livello di rischio associato alla presenza di elementi inorganici nel materiale particolato.

Nei grafici a seguire si riporta il livello di rischio per As, Cd, Co, Cr e Ni.



Graf. 31, 32: Livello di Rischio degli elementi inorganici.

In Belgrado è il cromo ad essere il responsabile del livello di rischio più alto (4E-4) ossia 4 persone su 10'000 potrebbero manifestare malattia neoplasica se continuamente sottoposte alla concentrazione di cromo in atmosfera così come è stata studiata nel presente lavoro.

Tutti gli elementi mostrano un livello di rischio maggiore del limite di significatività.

7.3.3 Venezia

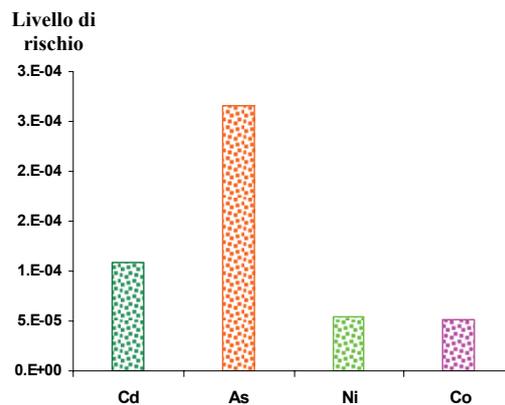
7.3.3.1 Valutazione del rischio cancerogeno

La valutazione del rischio cancerogeno nella città di Venezia è stata effettuata avvalendoci delle concentrazioni di elementi determinati da altri autori (Stortini *et al.*, 2009), non avendo effettuato in questo lavoro alcuna indagine elementale sull'aerosol nel sito veneziano.

Nel seguente grafico si riporta il valore di rischio per il cadmio, arsenico, nichel e cobalto (il cromo è inferiore al LOD del metodo e quindi non è stato quantificato).

Si osserva che anche in Venezia questi elementi sono responsabili di un livello di rischio maggiore al limite significativo. L'arsenico gioca un ruolo principale essendo responsabile del contributo maggiore: $3E-4$ ossia 3 persone su 10'000 potrebbero essere soggette a malattia neoplasica.

A differenza degli altri due siti indagati in Venezia, mancando il contributo crostale, possiamo imputare la presenza e la contaminazione di questi elementi dell'aerosol atmosferico della città lagunare alle attività antropiche che insistono sull'area.



Graf. 33: Livello di Rischio degli elementi inorganici a Venezia.

8. DISCUSSIONE

La valutazione del rischio effettuata nel presente lavoro è legata ad alcune approssimazioni: la prima di queste consiste nel descrivere l'aerosol urbano attraverso un unico punto di campionamento, assumendo che le concentrazioni determinate siano rappresentative dell'intera area; la seconda considera il rischio quale sommatoria dei rischi associati ai singoli elementi e composti analizzati e per i quali è disponibile un indice IUR, trascurando quindi eventuali effetti sinergici, inibitori o antagonistici degli stessi. L'approccio condotto considera che un campione di aerosol reale sia costituito da una miscela di IPA e metalli, tralasciando che questi siano associati a particelle fini, anche se evidenze sperimentali hanno attribuito anche a quest'ultime la capacità di indurre tumore al polmone a seguito di processi infiammatori (Heinrich, 1994). Quindi l'aerosol è una miscela di composti organici, ed elementi inorganici che necessita di essere valutata dal punto di vista tossicologico nella sua completezza e non settorialmente.

Solitamente, in altre matrici ambientali, la stima del rischio viene effettuata in *primis* definendo la composizione chimica della miscela, e, in secondo luogo assumendo che l'effetto della miscela coincida alla sommatoria dei singoli effetti quindi si calcola l'attività cancerogena totale sommando il contributo dei componenti. I dati di tossicità dei singoli IPA vengono però calcolati rispetto alla potenza cancerogena di un composto di riferimento il B(a)P, il loro contributo quindi viene normalizzato in B(a)P-equivalenti. In questo caso si definisce propriamente il fattore di tossicità equivalente, (*Toxicity Equivalence Factors* -TEF), del tutto simile a quelli impiegati per il computo del rischio attribuibile a miscele di diossine. Si sottolinea che solitamente i dati di TEF fanno riferimento a vie di esposizione differenti dall'inalazione (prevalentemente per applicazione cutanea) e ciò fa sì che tale approccio venga tralasciato in valutazioni del rischio per esposizione a particolari atmosfere come nel presente studio.

Si deve tener conto, inoltre, che la stima di un fenomeno biologico complesso come la cancerogenesi è legato a numerosi fattori di incertezza primo fra tutti la variabilità interindividuale, al fatto che ogni possibile stima venga calcolata su parametri standard che valutano per esempio corporature di uomini di 70 Kg per un periodo di esposizione pari a 70 anni di vita media, senza tener presente che la popolazione presenta tipologie individuali differenti a partire dai bambini, anziani, e le donne per i quali il valore dell'*Intake Factor* (IF) varia per la diversità del peso corporeo e per la durata della vita media.

Non meno importanti sono le incertezze legate ai non sempre accertati - né stimati - effetti antagonisti o sinergici tra IPA cancerogeni e non, e tra IPA ed altre specie di co-inquinanti.

A causa di queste incertezze, e in assenza di ulteriori informazioni sui meccanismi di cancerogenesi sarebbe opportuno adottare politiche di salvaguardia della popolazione basate sulla cautela e soprattutto sul principio secondo cui l'esposizione debba essere la più bassa ragionevolmente ottenibile anche con lo sforzo dell'intera società urbana e produttiva.

Lo studio effettuato nel presente lavoro della miscela IPA e la ripartizione tra fase gassosa e particolata evidenzia che in Sarajevo e Belgrado il livello di rischio supera la soglia di significatività per la presenza di IPA diversi dal benzo(a)pirene e per i quali non è previsto un limite di legge. Risulta evidente la necessità di caratterizzare dal punto di vista chimico la miscela di IPA presente nell'atmosfera, e riferire per ciascun composto una concentrazione limite in armonia con i dati tossicologici.

Il confronto dei tre siti sulla base della contaminazione da IPA (tab. 38) mostra che in Sarajevo 7 persone su 100 e 3 su 100 potrebbero essere colpiti da cancro per esposizione ad IPA nelle 24 e 12 ore rispettivamente; mentre in Belgrado 5 su 100'000 e 2 su 10'000 potrebbero manifestare la malattia per esposizione agli IPA nelle 24 e 12 ore; infine a Venezia 6 persone su 1'000'000 potrebbero manifestare la neoplasia, e 3 su 100'000 qualora si trovino sottovento rispetto ad una supposta sorgente di contaminazione.

La comparazione dei siti in funzione della contaminazione da elementi in tracce evidenzia che Sarajevo risulta essere la città con più alto livello di pericolosità: 2 persone su 10 potrebbero manifestare problematiche neoplasiche legate all'esposizione alle concentrazioni di metalli; a seguire Belgrado con 6 persone su 100 ed infine Venezia con 5 persone su 10'000.

Tab. 38: Livello di rischio nei tre casi di studio.

	Σ RISCHIO METALLI	Σ RISCHIO IPA 24h	Σ RISCHIO IPA 12h ^a	Σ RISCHIO ^c
SARAJEVO	2.E-01	7.E-02	3.E-02	3.E-01
BELGRADO	6.E-02	5.E-05	2.E-04	6.E-02
		Σ IPA 24h	Σ IPA 24h ^b	
VENEZIA	5.E-04	6E-06	3E-05	5E-04

^a Campionamento night&day

^b IPA nelle 24 ore caso in cui il sito sia sottovento

^c Rischio totale (somma Σ RISCHIO METALLI + Σ RISCHIO IPA 24h + Σ RISCHIO IPA 12h)

La valutazione dei risultati analitici ed il confronto con i limiti previsti dalla normativa europea mostra che proprio la città ove ancora non è presente un testo legislativo di tutela del comparto atmosferico si ha il maggior rischio tossicologico (Sarajevo); a seguire poi la città ove esistono delle leggi statali ma non ancora del tutto attuate (Belgrado), ed infine il rischio minore è stato calcolato nella città (Venezia) ove insistono politiche pianificatorie e sanzionatorie di tutela della QA.

Alla luce di quanto esposto si può ritenere che la promozione di politiche pianificatorie che tendano alla riduzione delle emissioni e al monitoraggio delle stesse sia un'importante passo per la tutela dei cittadini. Gli organi preposti devono tener presente che per sostanze cancerogene genotossiche come ad esempio gli IPA non è possibile definire una dose soglia e di conseguenza non possono essere indicati livelli di esposizione umana completamente privi di rischio. Alla luce di ciò la problematica si sposta nel piano soggettivo della "disponibilità" di accettare o meno il livello di rischio e quindi diventa pertinenza della "gestione del rischio" (*risk management*), che considera argomenti e criteri diversi rispetto a quelli esclusivamente scientifici e sperimentali presentati in questo studio.

9. APPROFONDIMENTI

Come detto nel capitolo 7.2.3. i campioni di materiale particolato prelevati a Venezia nel 2007 sono stati utilizzati anche per la messa a punto della metodica analitica per la determinazione dell'acrilammide. Lo studio ha permesso di indagare la presenza di questa amide nell'aerosol e di poter dare alcune indicazioni sulle probabili sorgenti. Inoltre (nel 2010) è stata condotta una preliminare indagine sulla frazione ultrafine dell'aerosol indagando in essa i POPs, gli IPA e gli elementi.

Di seguito si riportano i risultati delle due indagini.

9.1 L'acrilammide

L'acrilammide è un tracciante di combustione, derivante principalmente da reazioni di combustione di materiale organico. La metodica analitica utilizzata è stata illustrata in allegato B. Brevemente, i filtri campionati sono stati spezzettati e marcati con $^{13}\text{C}_3$ Acrilammide, quindi estratti in bagno ultrasuoni in metanolo. L'estratto è stato filtrato con filtri PTFE e metanolo, al fine di rimuovere tracce di filtro e di particolato. Quindi è stata aggiunta acqua ultrapura e il volume è stato ridotto in turbovap[®] a volume finale di 500 μL . Aggiunto 1 mL di acqua ultrapura e agitato per due minuti in Vortex. Quindi si è provveduto a diluire il campione 1/10 v/v e proceduto all'analisi strumentale in HPLC/ESI(+)/MS-MS.

La metodica è stata messa a punto (Zangrando *et al.*, 2011) valutando:

✓ la ripetibilità strumentale è stata calcolata iniettando ogni soluzione tre volte: la variazione calcolata risulta essere pari a 6% per la soluzione standard a 0.02 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ e al 1 % per la soluzione standard a 100 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ (ripetibilità strumentale).

✓ Il bianco di procedura è stato determinato analizzando 5 filtri in fibra di quarzo ottenendo un valore medio pari a 150 pg assoluti (CV% = 8 %).

✓ Il limite di rilevabilità strumentale è stato calcolato valutando il rapporto segnale/rumore del picco prodotto dall'iniezione di soluzioni standard di acrilammide. La soluzione alla concentrazione di 0.02 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ presenta un rapporto segnale rumore S/N pari a 3.2 (LOD) mentre per la soluzione a concentrazione 0.08 $\text{pg } \mu\text{L}^{-1}$ risulta un rapporto segnale rumore (S/N) uguale a 11.5 (LOQ);

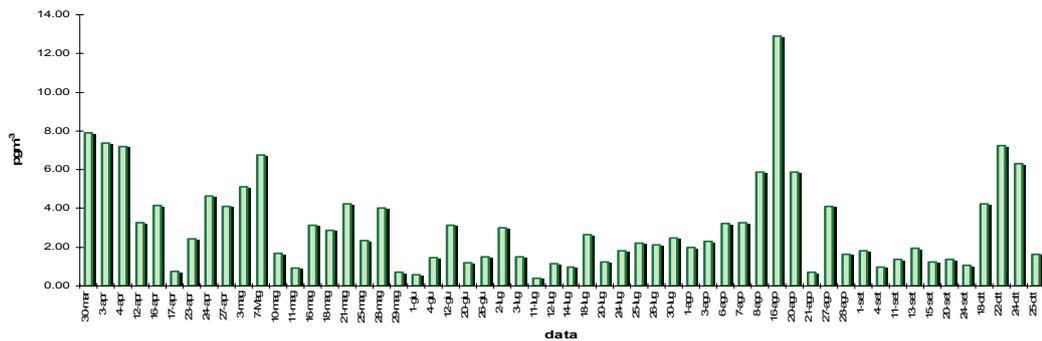
✓ Il limite di rilevabilità della procedura analitica (LOD) è stato valutato in seguito all'analisi di 6 filtri bianchi di campo ai quali è stata aggiunta una quantità nota di standard interno (2500 pg assoluti). Il bianco di campo medio risulta 258 pg assoluti (CV% = 22%). Il limite di rilevabilità è pari a 173 pg assoluti.

Considerando il volume di campionamento medio di aria, pari a 440 m^3 , il LOD risulta 0,4 $\text{pg } \text{m}^{-3}$.

La mancanza di materiale certificato di riferimento per stimare la resa, l'accuratezza e la precisione della metodica, ha comportato l'utilizzo di filtri marcati con soluzioni a titolo noto di acrilammide nativa e marcata.

- ✓ L'accuratezza del metodo espressa come errore medio è stata stimata del 2 % rispetto alla quantità nota aggiunta. La deviazione standard relativa di cinque prove ripetute è del 8 % ;
- ✓ la resa percentuale media risulta pari a $52 \pm 8 \%$.

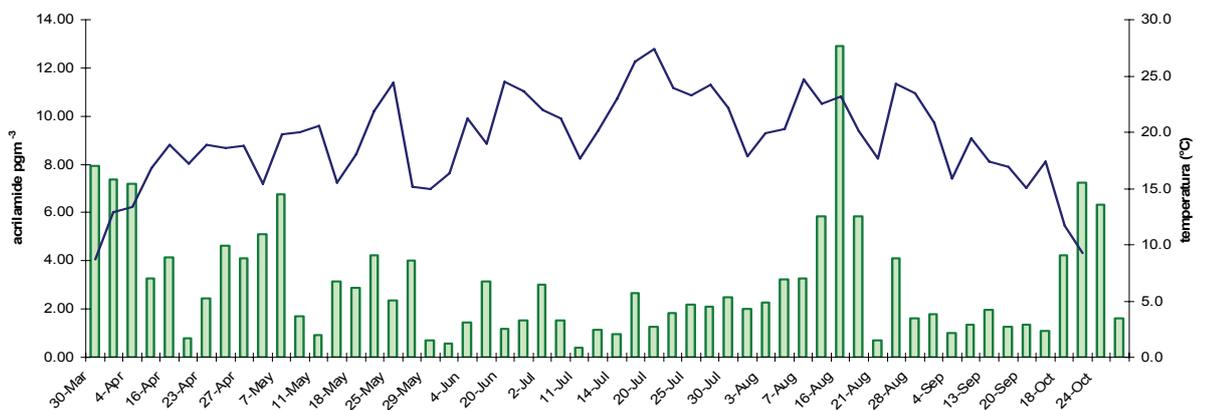
I dati ottenuti dall'indagine temporale sono riportati nel grafico di seguito:



Graf. 34: Andamento temporale dell'acrilammide nel particolato atmosferico di Venezia.

La concentrazione media determinata è $3.07 \pm 2.4 \text{ pg m}^{-3}$, con un range che oscilla da 0.4 pg m^{-3} misurato l'11 luglio a 12.89 pg m^{-3} del 16 agosto.

Sono state effettuate delle prove di correlazione tra l'analita e parametri ambientali come ad esempio la temperatura, ma non sono state riscontrate delle relazioni come si osserva dal grafico 35.



Graf. 35: Andamento dell'acrilammide vs temperatura.

Si può desumere quindi che questo composto non risente di variazioni di temperatura, quindi è ipotizzabile che non sia oggetto di fenomeni di adsorbimento e desorbimento dalle superfici.

Il presente studio risulta essere l'unico lavoro (a nostra conoscenza) condotto sull'acrilammide in ambiente, essendo questa specie chimica monitorata solo negli ambienti di lavoro (*indoor*). Da ciò la

difficoltà del confronto dei dati ottenuti con la letteratura. Livelli di acrilammide *indoor* sono stati determinati da McLean *et al.*, (1978) in impianti industriali ($0.03 - 3.0 \text{ mg m}^{-3}$); e valori pari a $12.5 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ e $4.22 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ sono stati determinati nei luoghi di lavoro dove si utilizza acrilammide in polvere e/o in soluzione (Pantusa *et al.*, 2002); concentrazioni ben più alte (1037 ng m^{-3} e 0.2 ng m^{-3}) sono state determinate in uscita dai forni di essiccazione del cibo (Eriksson *et al.*, 2007).

Essendo l'acrilammide prodotta principalmente dalle reazioni di combustione e nello specifico dalla cottura dei cibi, si è provveduto ad una correlazione di questo analita con la concentrazioni di IPA determinate nei campioni prelevati nelle medesime condizioni di campionamento. Di seguito si riporta la *Cluster Analysis* effettuata sulle 17 variabili prese in considerazione.

Si osserva la formazione di 4 gruppi; in seno a questi gruppi l'acrilammide risulta essere correlata alla coppia di congeneri (antracene/fenantrene) solitamente utilizzati per l'identificazione delle sorgenti pirolitiche.

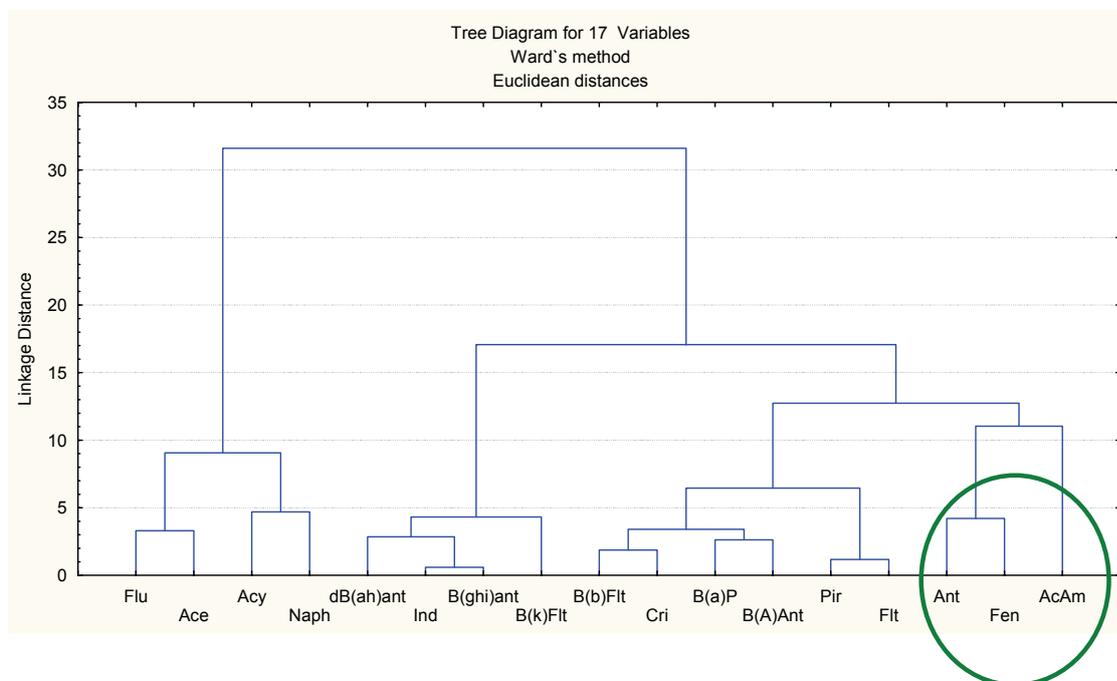


Fig. 18: Cluster Analysis acrilammide e IPA.

Si convalida l'ipotesi che la presenza di questa amide sia correlata a fenomeni di combustione. A conferma di quanto espresso si è voluto correlare il contenuto di acrilammide alla concentrazione di amminoacidi determinati nello stesso sito con lo stesso campionatore e negli stessi supporti nei quali sono stati determinati gli IPA e l'acrilammide (Barbaro *et al.*, 2011). L'indagine statistica riportata nel dendrogramma seguente, evidenzia una stretta relazione dell'analita con alcuni amminoacidi: Asparagina (Asn), acido Aspartico (Asp) e Glutamina (Gln). Questa relazione trova conferma nella biochimica del processo di deaminazione della Gln e Asn con relativa formazione di acrilammide. Questi amminoacidi sono importanti nel processo metabolico di trasporto dell'azoto nelle piante. Nella fattispecie la Gln fornisce l'azoto necessario alla biosintesi di amminoacidi necessari alla

sintesi di acidi nucleici, ed altri composti azotati. L'Asn è un trasportatore di azoto per le riserve cellulari.

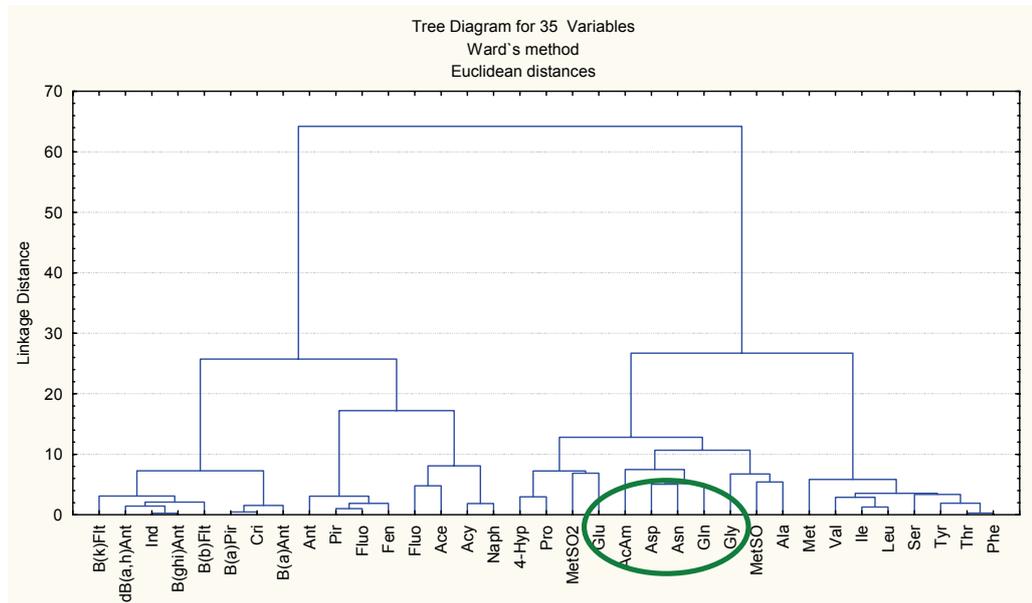


Fig. 19: Cluster Analysis per l'acrilammide, IPA e amminoacidi.

Si può concludere che l'acrilammide risulta essere un componente della frazione organica che costituisce l'aerosol atmosferico, la sua presenza è sicuramente imputabile alla deaminazione degli amminoacidi Asparagina, acido Aspartico e Glutamina e soprattutto dal loro "riscaldamento". Escludendo la possibilità che tale degradazione degli amminoacidi possa avvenire per via naturale per esempio ad opera di enzimi; ma che avvenga per riscaldamento, allora la sorgente di acrilammide in atmosfera è legata alla cottura di cibi.

9.2 Il particolato ultrafine

Con il termine generico “aerosol” vengono intese particelle appartenenti a classi dimensionali molto diverse fra loro. L’intervallo dimensionale a cui si fa normalmente riferimento varia dai 10 μm a 1 nm. Nella frazione più fine di questa grande classe si trovano le nanoparticelle o particelle ultrafini. Le caratteristiche chimico fisiche delle particelle di dimensioni maggiori sono note, mentre le taglie più piccole, inferiori al 1 μm , sono oggi in fase di studio.

Nel presente lavoro di tesi è stato svolto un approfondimento sulla composizione chimica dell’aerosol appartenente anche alle classi dimensionali più fini, e nello specifico si sono indagate le particelle appartenenti ai seguenti intervalli dimensionali: 0.03; 0.06; 0.108; 0.17; 0.26; 0.4; 0.65; 1; 1.6; 2.5; 4.4; 6.8, 10 μm .

La terminologia utilizzata per identificare le differenti classi dimensionali è sostanzialmente funzione del campo di applicazione. La tossicologia, per esempio, distingue le particelle in tre classi: ultrafine (*UFP ultrafine particles*) individuando le particelle con d_{ae} inferiore a 100 nm; *fine* (*FP fine particles*) quelle con d_{ae} inferiore a 1000 nm e grossolane (*CP coarse particles*) le particelle con d_{ae} superiore a 1000 nm (Oberdörster, *et al.* 2005). Gli enti governativi, invece, preferiscono utilizzare terminologie quali PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, PM_1 per indicare il materiale particolato con d_{ae} inferiore a 10, 2.5 e 1 μm rispettivamente. Queste definizioni sono strettamente legate sia alla possibilità strumentale di distinguere queste taglie sia alla diversa capacità di penetrare le vie respiratorie. La scienza che studia prettamente gli aerosol, invece, distingue le *mode*, definizione peraltro già discussa nel capitolo 4, così da definire nel contempo: sorgenti, tagli dimensionali, meccanismi di formazione (Kumar *et al.*, 2010). Moraska *et al.*, (2008). Tale classificazione definisce le particelle ultrafini quelle con d_{ae} inferiore a 0.1 μm e come nanoparticelle quelle con d_{ae} inferiore ai 0.5 μm . Anastasio e Martin (2001) utilizzano il termine nanoparticelle per indicare le particelle con d_{ae} inferiore ad 1 μm .

Nel presente lavoro si sono studiate le particelle con d_{ae} compreso tra 10 μm e 3 nm addentrando quindi sino alla frazione UFP, secondo Oberdörster, o nella frazione PM_1 allineandoci al linguaggio degli enti governativi o nella frazione delle nanoparticelle secondo Moraska. Per gestire al meglio senza fraintendimenti lo svolgersi del lavoro, nel presente testo si utilizzeranno in qualità di sinonimi i termini di particelle ultrafini e di nanoparticelle.

Lo studio di questa *subfrazione* di aerosol è di interesse per la comunità scientifica poiché tali particelle hanno:

✓ tempi di permanenza in aria molto lunghi, allungando quindi i tempi di esposizione della popolazione (AQEG, 2005 e Kittelson, 1998). Le forze fisiche che normalmente agiscono e regolano il tempo di permanenza delle particelle più grossolane in atmosfera, non hanno alcun effetto sulle particelle più fini alle quali i fisici dell’atmosfera attribuiscono un comportamento via via meno deterministico e più browniano al diminuire del diametro (Prodi e Belosi, 2009). Le particelle più fini risentono infatti di gradienti di concentrazione e tendono a spostarsi da aree a maggior concentrazione ad aree a minor

concentrazione, il loro coefficiente di diffusione è inversamente proporzionale al loro diametro quindi più piccole sono più diffondono rapidamente. E' stato dimostrato che le particelle con diametro inferiore a 1 μm hanno velocità di sedimentazione dell'ordine di 10^{-5} - 10^{-6} cm s^{-1} contro 10^{-1} cm s^{-1} delle particelle con d_{ac} intorno ai 10 μm . La sedimentazione è un importante processo di rimozione delle particelle sia dall'atmosfera sia dalle vie aeree principali. Si può quindi desumere che mentre il destino delle particelle grossolane è quello di essere rimosse dall'atmosfera per gravità o per dilavamento, le particelle più fini sono soggette ad una serie di forze che ne regolano il comportamento e le mantengono nella massa d'aria. Tra queste ricordiamo forze elettrostatiche il cui effetto sarà tanto maggiore quanto più le particelle risultano cariche, forze foretiche legate a gradienti di temperatura e favoriscono processi di crescita delle particelle e di condensazione con particelle d'acqua.

✓ Effetti delle frazioni più fini sulla salute umana: sono infatti capaci di penetrare le vie più intime del sistema respiratorio (Donaldson *et al.*, 2005; ICRP, 1994); il fatto stesso di non rispondere ai normali meccanismi di sedimentazione, fa sì che la dinamica del fluido che attraversa il sistema respiratorio non garantisca in nessun stadio la loro deposizione se non nella parte terminale e più intima;

✓ alta superficie specifica che amplifica fenomeni di adsorbimento di composti organici che possono essere potenzialmente cancerogeni (Donaldson *et al.*, 2005; EPA, 2002);

✓ sono in grado di attraversare le cellule dell'epitelio gastrointestinale e accumularsi a livello dei linfonodi (Net *et al.*, 2006) attraversare le membrane biologiche e provocare stress ossidativi a carico del DNA (Oberdörster *et al.*, 2005a; Oberdörster *et al.*, 2005b; Marconi, 2009).

L'origine delle nanoparticelle può essere sia naturale che antropica. I vulcani, le attività metaboliche di alcuni batteri e di alghe così come processi di combustione sono sorgenti naturali di nanoparticelle. Le particelle di origine antropica, invece, sono per lo più legate ad attività quali le costruzioni, la cosmetica, la farmacologia e le combustioni. L'attività antropica può produrre nanoparticelle sia "costruite", delle quali se ne conoscono forma composizione e proprietà, sia nanoparticelle "casuali" le quali derivano da produzioni non intenzionali. Quest'ultime sono dei "sottoprodotti" delle attività di saldatura, di combustione dei motori diesel, trattamento dei metalli etc., e delle quali non se ne conoscono forma, composizione e proprietà.

Lo studio delle particelle ultrafini risulta dunque fondamentale per spiegare il loro impatto sulla salute umana (Murr e Garza, 2009), sulla visibilità (Horvath, 1994) sui cambiamenti climatici che interessano l'intero pianeta: *global climate change* (Strawa *et al.*, 2007), così come la loro influenza sulla composizione chimica dell'atmosfera e sulla reattività delle componenti chimiche in esse presenti (Kulmala *et al.*, 2004).

La strumentazione moderna a disposizione, vede l'aumento dei contatori di particelle (contatori ottici e contatori a condensazione) e degli strumenti in grado di separare e selezionare delle classi dimensionali, ma manca di un supporto chimico standardizzato per la caratterizzazione di questa subfrazione. Il presente lavoro di tesi si inserisce in questo contesto con l'obiettivo di divenire un utile strumento di sviluppo di un *framework* analitico a proposito delle nanoparticelle.

Nel presente lavoro di dottorato si è utilizzato un impattore a stadi in grado di selezionare 13 classi dimensionali che vanno dai 30 nm ai 10 μm (tab. 39). Lo studio ha previsto la messa a punto di una strategia di campionamento che permettesse il prelievo di un quantitativo di particolato sufficiente alla determinazione analitica degli inquinanti. Per ottenere ciò si è proceduto per *step* successivi sino alla conclusione finale che il tempo medio di campionamento doveva essere superiore alle 40 ore, tempo necessario ad accumulare un quantitativo di particolato, per la maggior parte delle classi dimensionali, sufficiente all'analisi gravimetrica e alla caratterizzazione chimica.

Tab. 39: Classi dimensionali.

stage	D50% μm
13	10
12	6,8
11	4,4
10	2,5
9	1,6
8	1,0
7	0,65
6	0,40
5	0,26
4	0,17
3	0,108
2	0,060
1	0,030

Il sito di campionamento scelto per questa indagine esplorativa è stato il tetto della Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali del Dipartimento di Scienze Ambientali Informatiche e Statistiche, Santa Marta Venezia (Lat. 45°25'57.71N, Long. 12°18'52.43E) e la strategia di campionamento è brevemente riportata in tabella 40.

Tab. 40: Strategia di campionamento.

Denominazione campione	Periodo di campionamento	Supporto	Volume campionato m^3	Tempo	Analiti
C1	9 - 13 agosto	alluminio	92.4	51h 00'	PBDE+PCN + IPA
C2	16 - 20 agosto	policarbonato	92.6	50h 05'	elementi
C3	23 - 27 agosto	policarbonato	95.3	56h 40'	elementi
C4	20 - 24 dicembre	alluminio	92.0	51h 07'	PBDE+PCN + IPA

Di seguito si riporteranno i dati finali di questo studio tralasciando le prove effettuate a 8, e 24 ore di campionamento.

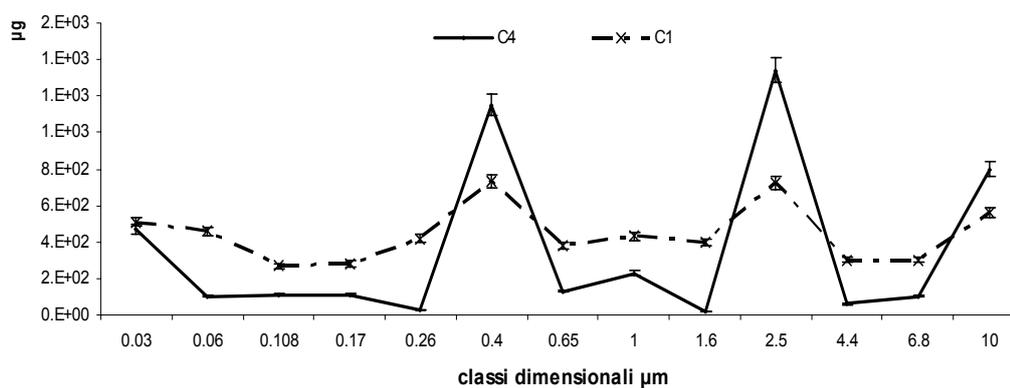
La metodica analitica ha previsto innanzitutto la determinazione gravimetrica della quantità di particolato campionato così da poter individuare una distribuzione dimensionale delle particelle raccolte. Infine si è proceduto alla determinazione degli IPA e dei POPs così come è stato descritto in allegato B.

La valutazione della metodica ha previsto la stima dell'accuratezza e del Limite di Rilevabilità della metodica (LOD) per ciascuna classe di inquinanti.

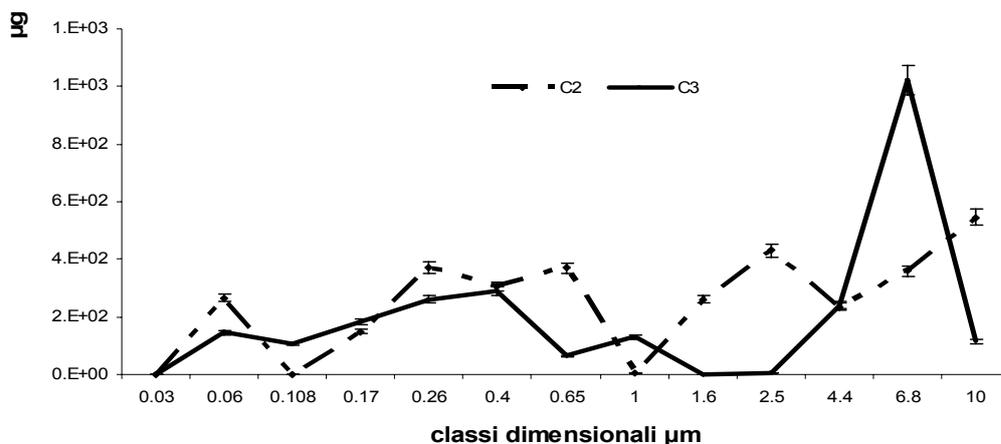
Per quanto riguarda l'indagine gravimetrica è stata effettuata seguendo le indicazioni dell'allegato XI della legge n. 60 del 2002. Ogni supporto pre e post campionamento è stato condizionato in un box di azoto a temperatura e umidità controllate e sono state effettuate 3 pesate a distanza di 24 ore l'una dall'altra. Si riportano di seguito i risultati ottenuti su tre campioni prelevati nel mese di agosto e un campione prelevato nel mese di dicembre 2010. Nella seguente tabella 41 e nei grafici 36 e 37 si riporta il contenuto di particolato raccolto per campione e per classe dimensionale.

Tab. 41: Particolato raccolto per classe dimensionale in μg .

Classi dimensionali	C1	C2	C3	C4
	μg	μg	μg	μg
0.03	510	545	115	470
0.06	460	360	1020	nd
0.108	270	235	240	nd
0.17	280	430	5	110
0.26	730	260	nd	30
0.4	420	5	130	1150
0.65	380	370	65	130
1	430	307	290	230
1.6	400	372	260	20
2.5	420	150	182	134
4.4	300	Nd	105	nd
6.8	300	267	145	nd
10	560	nd	nd	nd
somma	5460.00	3300.00	2556.67	3480.00
$\mu\text{g m}^{-3}$	59.09	35.63	26.82	37.82



Graf. 36: Quantità di particolato raccolto per stadio dimensionale, nei campioni C1 e C4.



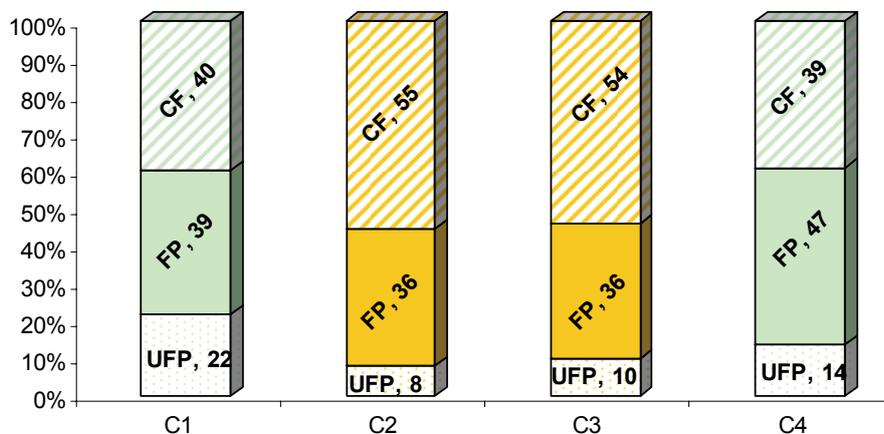
Graf. 37: Quantità di particolato raccolto nelle 13 classi dimensionali, nei campioni C2 e C3.

Si osserva che nei campioni C1 e C4, sono evidenti due picchi appartenenti alle classi 0.4 e 2.5 µm. Nei campioni C2 e C3 la distribuzione evidenzia un massimo in corrispondenza della classe 0.65 e 2.5 µm per il campione C2, cosa che peraltro non si ripete nel campione C3, che invece mostra un massimo assoluto in classe 6.8 µm. Di Filippo *et al.*, (2010) ad analogo studio riscontrano una distribuzione bimodale del particolato raccolto nella città di Roma con i due massimi in corrispondenza delle classi 0.4 µm e a 6.8 µm. Song *et al.*, (2008) studiando il particolato di una metropoli del New Jersey individua come classi dominanti l'intervallo tra i 0.32 - 0.56 µm, cosa peraltro confermata da Gnauk *et al.*, (2008) nello studio della distribuzione del particolato nella città di Pearl River Delta in Cina. Considerando anche nel presente lavoro l'intervallo studiato da questi autori si conferma la presenza di un massimo nel campione invernale (C4) nell'intervallo da loro indicato.

Di Filippo, *et al.* 2010 propongono di suddividere le 13 classi dimensionali in tre gruppi secondo la seguente classificazione:

- ✓ somma delle classi 1-3 sulle quali si raccolgono le particelle con $d_{ae} < 0.1 \mu\text{m}$ viene indicata come frazione ultrafine (*ultrafine particles* UFP);
- ✓ somma delle classi 4-8 sulle quali si raccolgono le particelle con $0.17 \mu\text{m} < d_{ae} < 1 \mu\text{m}$ viene indicata come frazione fine (*fine particles*, FP);
- ✓ somma delle classi 9-13 sulle quali si raccolgono le particelle con $d_{ae} > 1 \mu\text{m}$ viene indicata come frazione grossolana (*coarse fraction*, CF).

Applicando la stessa classificazione ai dati raccolti nel presente lavoro otteniamo il seguente grafico.



Graf. 38: Contributo delle classi dimensionali.

Secondo Di Filippo, *et al.* 2010 la frazione ultrafine rappresenta il 44 % dell'intero periodo di indagine con un minimo nella stagione estiva ed un massimo nella stagione invernale. Nel presente lavoro la stessa frazione sull'intero periodo mostra un valore medio estivo pari a 13 % \pm 7 e un valore invernale pari al 14 % .

La frazione prevalente è la CF con percentuali dal 39 % del campione C4 al 55 % del campione C2.

La classe FP assume valori pari a 39 % nel campione C1, 36 % nei campioni C2 e C3 e 47 % nel campione C4.

Si ricorda che i campioni C1, C2 e C3 sono stati collezionati in tre settimane consecutive di agosto, mentre il campione C4 è stato prelevato a dicembre.

Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Per quanto riguarda gli IPA nella tabella seguente si riportano le quantità medie delle 5 ripetizioni effettuate determinate per ogni singolo composto, la deviazione standard, l'errore percentuale relativo e la ripetibilità espressa come deviazione standard relativa percentuale. Questi dati sono stati ottenuti quantificando 5 filtri ai quali è stata aggiunta una quantità nota di miscela di IPA nativi e di IPA marcati.

Tab. 42: Media, deviazione standard, errore medio percentuale e deviazione standard relativa percentuale per ciascun IPA.

Nome IPA	media (ng)	ds	ER%	dsr %
naftalene	19.64	2.37	-1.80	12.05
acenaftilene	18.95	1.66	-5.23	8.76
acenaftene	19.07	1.93	-4.65	10.13
fluorene	19.63	1.89	-1.84	9.62
fenantrene	18.73	0.84	-6.34	4.49
antracene	18.98	1.43	-5.10	7.53
fluorantene	20.72	3.39	3.59	16.35
pirene	22.14	3.71	10.71	16.77
benzo(a)antracene	15.47	3.68	-22.66	23.82
crisene	16.96	3.61	-15.22	21.32
benzo(b)fluorantene	18.21	2.32	-8.97	12.75
benzo(k)fluorantene	18.60	2.28	-6.99	12.27
benzo(a)pirene	18.88	1.36	-5.61	7.22
benzo(g,h,i)perilene	15.46	1.61	-22.68	10.42
indeno(1,2,3-cd)pirene	16.44	1.73	-17.81	10.55
dibenzo(a,h)antracene	15.10	1.72	-24.52	11.38
media		2.2	-8.4	12.2

Si osserva che la metodica applicata ha un ER% medio pari a - 8.4 %. Nella seguente tabella si riporta il valore del LOD (ng) per singolo IPA determinato. Il LOD è stato determinato a partire da dei filtri decontaminati ai quali è stata aggiunta una quantità nota di IPA marcati ¹³C, una volta determinate le quantità presenti per il calcolo si è utilizzata l'equazione 13 in allegato B.

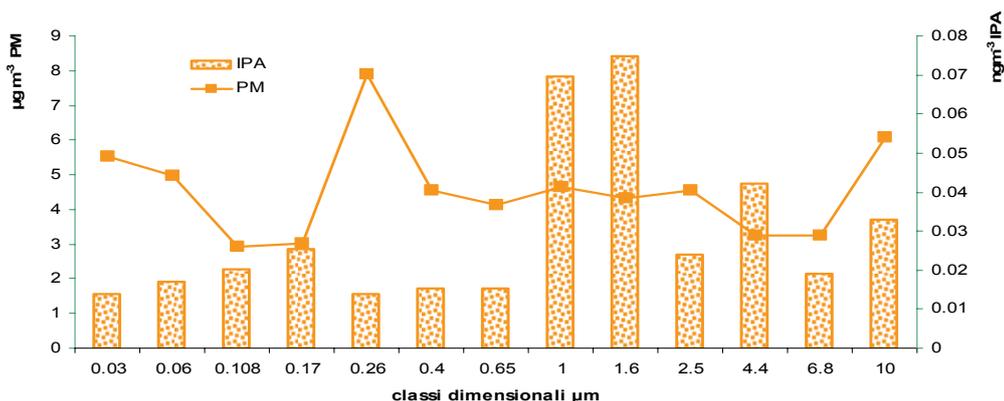
Tab. 43: Media, deviazione standard e LOD calcolati per ciascun IPA.

Nome IPA	Media n=5 (ng)	ds	LOD (ng)
naftalene	1.58	0.4	2.75
acenaftilene	0.06	0.01	0.08
acenaftene	nd	nd	nd
fluorene	nd	nd	nd
fenantrene	0.09	0.01	0.11
antracene	0.07	0.01	0.10
fluorantene	nd	nd	nd
pirene	nd	nd	nd
benzo(a)antracene	nd	nd	nd
crisene	nd	nd	nd
benzo(b)fluorantene	nd	nd	nd
benzo(k)fluorantene	nd	nd	nd
benzo(a)pirene	nd	nd	nd
benzo(g,h,i)perilene	nd	nd	nd
indeno(1,2,3-cd)pirene	nd	nd	nd
dibenzo(a,h)antracene	nd	nd	nd

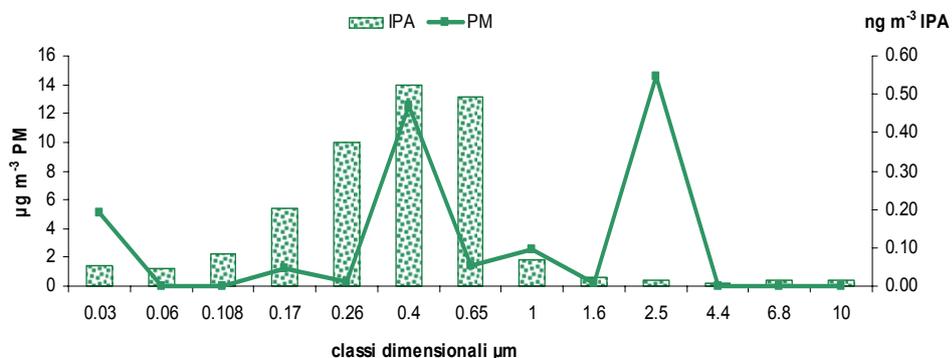
Il LOD varia da 2.75 ng del naftalene a 0.10 ng dell'antracene, considerando un volume medio di campionamento pari a 93 m³, il LOD assume valori pari a 0.02 ng m⁻³ per il naftalene e 0.01 ng m⁻³ per l'antracene.

La metodica è stata quindi applicata ai campioni C1 e C4 rispettivamente di agosto e dicembre 2010.

Nel seguente grafico si riporta l'andamento del particolato prelevato espresso in µg m⁻³ contro la concentrazione in ng m⁻³ degli IPA.



Graf. 39: Andamento degli IPA nel campione C1 (agosto).

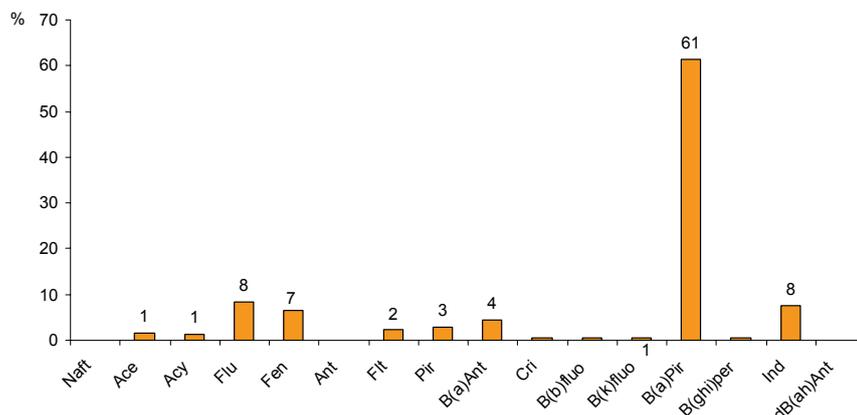


Graf. 40: Andamento degli IPA nel campione C4 (dicembre).

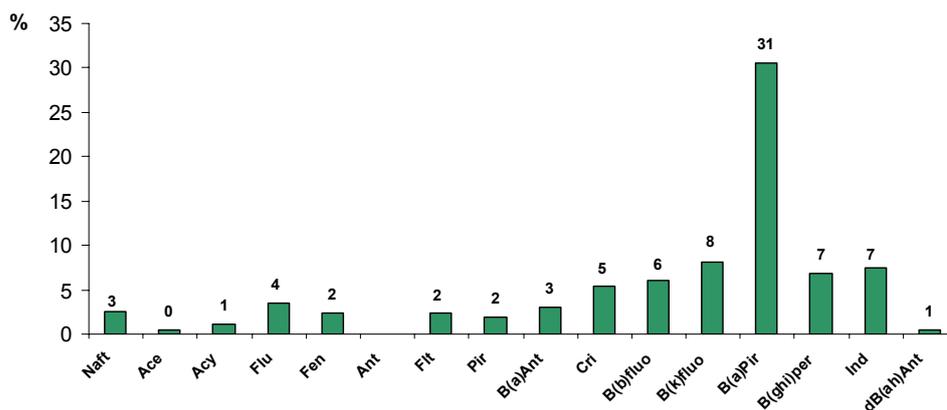
Il confronto dei due grafici 39 e 40 -campione di agosto C1, campione di dicembre C4- si osserva che le concentrazioni di IPA (Σ IPA) sono tendenzialmente ridotte (0.029 ng m⁻³) di un ordine di grandezza rispetto al campione di dicembre (0.15 ng m⁻³); ciò potrebbe essere correlato ai noti processi di fotodegradazione (che sono trascurabili nel periodo invernale) a cui gli IPA sono soggetti. Non sono evidenti relazioni tra l'andamento della concentrazione di IPA rispetto al quello del particolato raccolto. Si osservano - nel campione C1 - due picchi di IPA corrispondenti alle classi dimensionali 1 e 1.6 µm ai

quali, come detto, non corrispondono picchi di particolato; mentre nel campione C4 alla classe dimensionale 0.4 μm corrisponde un picco di concentrazione di IPA.

Di seguito si sono calcolate le percentuali di presenza dei singoli composti sul PM_{10} (somma dei 13 stadi) per identificare eventuali *trend* nella miscela di IPA indagata.



Graf 41 Percentuale di presenza dei singoli IPA nel campione C1 agosto.



Graf 42 Percentuale di presenza dei singoli IPA nel campione C4 dicembre.

In entrambi i campioni il B(a)P è il composto più abbondante; la sua percentuale di presenza risulta essere pari al 61 % nel campione di agosto e al 31 % nel campione di dicembre. Solitamente la miscela di IPA in atmosfera tende ad essere composta da composti come il fenantrene, fluorene, mentre negli intervalli dimensionali indagati è il B(a)P il maggiormente presente.

Il confronto con dati di letteratura risulta alquanto difficile poiché la bibliografia non presenta studi di determinazione degli IPA nelle frazioni considerate nel presente lavoro. Diversi sono gli studi scientifici condotti sulla contaminazione dell'aerosol atmosferico della laguna di Venezia, ma tutti rivolti ad un intervallo dimensionale differente nonché con metodologie di campionamento diverse da quelle prese in considerazione nel presente lavoro.

PoliBromoDifenilEteri (PBDE)

Per quanto riguarda i PBDE si riporta di seguito l'errore percentuale calcolato in 5 prove per la stima dell'accuratezza e la deviazione standard relativa percentuale per la stima della ripetibilità del metodo.

Tab. 44: Media, deviazione standard, errore percentuale e deviazione standard relativa percentuale per congenere PBDE.

	PBDE	Media (pg) n=5	ds	ER%	dsr %
2,2',4-TriBDE	17	23.5	1.9	-5.9	8.09
2,4,4'-TriBDE	28	25.9	1.7	3.71	6.56
2,3',4',6-TetraBDE	47	27	0	8.02	0.00
2,2',4,4'-TetraBDE	66	24.9	0.3	-0.2	1.20
2,3',4,4'-TetraBDE	71	26.3	0	5.06	0.00
2,2',3,4,4'-PentaBDE	85	23.2	3.3	-7.1	14.22
2,2',4,4',6-PentaBDE	99	27.5	0.1	9.87	0.36
2,2',4,4',5-PentaBDE	100	25.1	3.7	0.43	14.74
2,2',3,4,4',5'-HexaBDE	138	25.5	2.3	2.17	9.02
2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	153	24.3	1.2	-2.69	4.94
2,2',4,4',5,6'-HexaBDE	154	24.3	0.7	-2.62	2.88
2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE	183	21.27	0.1	-14.94	0.47
2,3,3',4,4',5,6-HeptaBDE	190	21.6	0.4	-13.66	1.85
DecaBDE	209	104.5	1.8	---	1.72

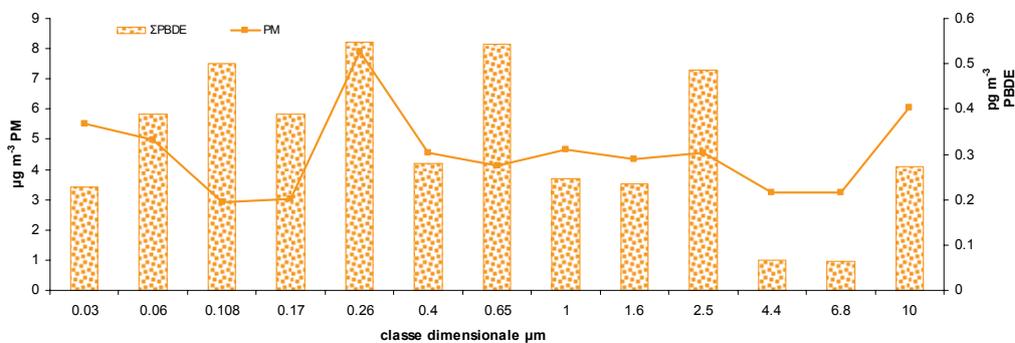
L'errore medio percentuale per la determinazione dei PBDE è pari a 1.4 % è quindi un errore di sovrastima.

Il LOD è stato calcolato come limite di rilevabilità strumentale visto che i valori i PBDE determinati nei bianchi risultavano essere inferiori alla sensibilità strumentale.

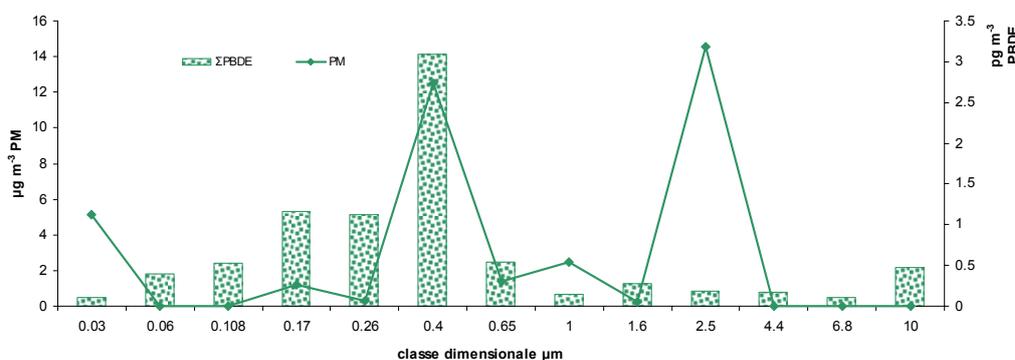
Tab. 45: LOD strumentale per i PBDE (Tesi E. Argiriadis a.a. 2009-2010).

PBDE	Nome IUPAC	LOD Q ass (pg)
17	2,2',4-TriBDE	0.5
28	2,4,4'-TriBDE	0.5
71	2,3',4',6-TetraBDE	0.5
47	2,2',4,4'-TetraBDE	0.2
66	2,3',4,4'-TetraBDE	0.5
85	2,2',3,4,4'-PentaBDE	0.5
100	2,2',4,4',6-PentaBDE	0.4
99	2,2',4,4',5-PentaBDE	0.2
138	2,2',3,4,4',5'-HexaBDE	0.2
153	2,2',4,4',5,5'-HexaBDE	0.4
154	2,2',4,4',5,6'-HexaBDE	0.4
183	2,2',3,4,4',5',6-HeptaBDE	0.7
190	2,3,3',4,4',5,6-HeptaBDE	1
209	DecaBDE	200

Nei grafici 43 e 44 si riportano le concentrazioni in pg m^{-3} determinate per i PBDE come somma dei congeneri rispetto al contenuto in massa del particolato raccolto, sia per il campione di agosto che di dicembre.



Graf. 43: Andamento dei ΣPBDE nel campione C1 (agosto).



Graf. 44: Andamento dei ΣPBDE nel campione C4 (dicembre).

Il campione C1 (graf. 43) risulta avere un contenuto medio di PBDE maggiore al campione di dicembre (graf 44) rispettivamente 2.47 pg m^{-3} (C1) rispetto a 0.63 pg m^{-3} (C4). Tale andamento non è tipicamente individuato per questi composti che similmente agli IPA tendono in presenza di luce a fotodegradarsi e quindi le concentrazioni estive dovrebbero essere ridotte. Watanabe *et al.*, (1987) hanno dimostrato che il PBDE 209 (DeBDE) subisce un processo di debrominazione per esposizione alla luce solare, per dare origine ad altri PBDE a più basso grado di bromurazione, soprattutto TrBDE e TeBDE, significativamente più persistenti.

Dai grafici si osserva inoltre che il campione di dicembre ha un picco di PBDE corrispondente ad un picco in massa (classe dimensionale $0.4 \mu\text{m}$) cosa che però non si ripete nello stesso campione nella classe dimensionale $2.5 \mu\text{m}$.

Nella seguente tabella 46 si riportano le percentuali di presenza dei singoli PBDE e si può osservare innanzitutto che per il PBDE 99, è decisamente il più abbondante rispetto agli altri. Inoltre per entrambi i campioni i PBDE 99, 47 e 100 sono decisamente i congeneri con maggior percentuale di presenza.

Tab. 46: *Percentuale di presenza dei singoli congeneri PBDE.*

PBDE	% presenza congeneri	
	C1	C4
17	0.00	0.09
28	0.25	0.00
47	44.86	38.59
66	0.25	1.10
71	2.74	3.07
85	1.38	1.53
99	32.09	30.34
100	7.44	5.88
138	0.59	3.75
153	2.12	3.40
154	0.73	0.31
183	5.17	2.55
190	2.39	2.37
209	0.00	0.00

Molti autori hanno riscontrato che la maggior presenza dei PBDE 47, 99, 100 e 183, (De Wit, 2002; Ter Shure *et al.*, 2002; Law *et al.*, 2006), è imputabile all'utilizzo della miscela commerciale Penta-BDE, largamente adoperata in Europa soprattutto negli anni '90.

Nessun raffronto diretto è possibile con dati di letteratura dato che i PBDE sono stati determinati in matrici differenti da quelle analizzate nel presente lavoro. Per questa classe di composti non sono previsti limiti normativi in seno alla qualità dell'aria. Vi sono, però, norme comunitarie (2002/95/CEE, la 2002/96/CEE e la 2003/108/CEE) che bandiscono l'utilizzo dei PBDE come ritardanti di fiamma e sanciscono la riduzione dell'uso di sostanze pericolose nelle apparecchiature elettriche ed elettroniche, tra i quali figurano anche i ritardanti di fiamma bromurati. Lo stato italiano ha recepito tali norme con Decreto legislativo del 25 luglio 2005, (n. 151) che vieta di immettere sul mercato apparecchiature elettriche ed elettroniche nuove contenenti PBDE a partire dal 1 luglio 2006.

PoliCloroNaftaleni (PCN)

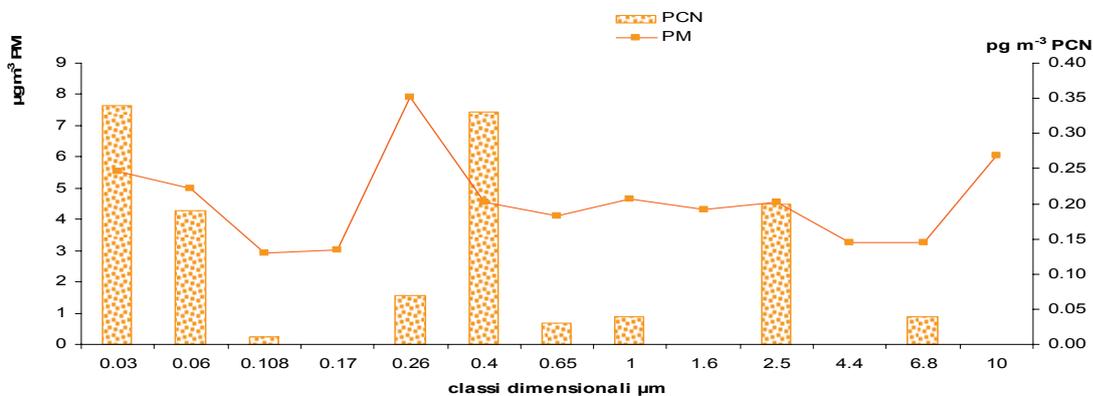
Nella tabella 47 si riportano la media e la deviazione standard delle misure effettuate su 5 prove, l'errore relativo determinato per stimare l'accuratezza della metodica, la deviazione standard relativa percentuale per stimare la ripetibilità e il LOD.

Tab. 47: Media, deviazione standard, errore relativo, deviazione standard percentuale e LOD per ciascun congenere PCN.

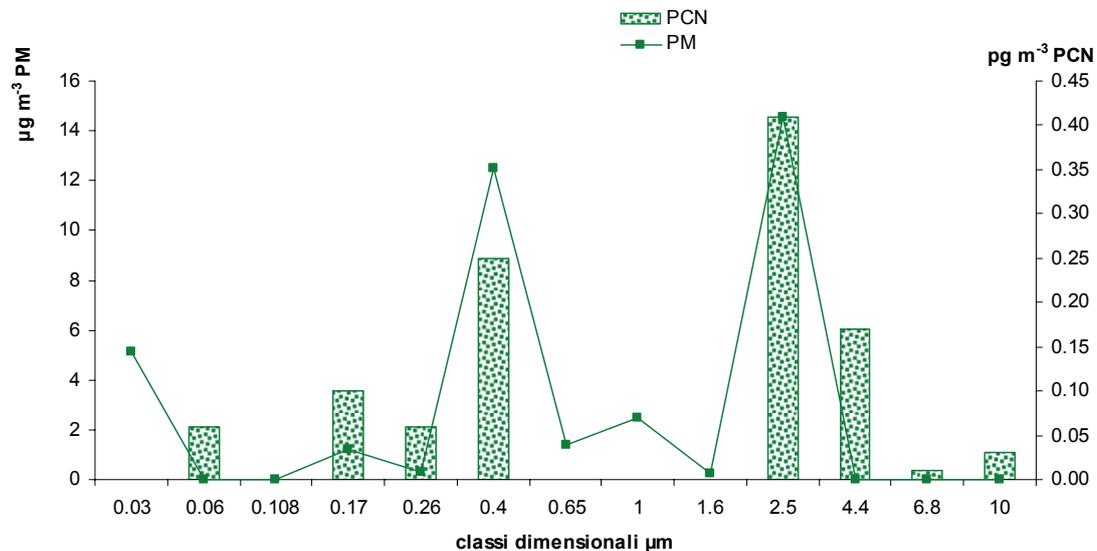
PCN	MEDIA (pg) n=5	dvs	ER%	dsr%	LOD pg
42	-10.77	0.96	-10.7	1.08	0.00
27	1.67	0.87	1.7	0.86	27.44
52	-3.70	0.99	-3.7	1.03	7.01
67	-1.51	1.67	-1.5	1.69	9.34
73	-1.68	2.74	-1.7	2.78	8.82
75	-34.59	0.76	-34.6	1.16	9.17

Per i PCN la metodica analitica mostra un'accuratezza media del 8.5 % in sottostima e un LOD calcolato pari a 0.29 pg m^{-3} per il PCN 27 e un LOD totale somma dei singoli PCN pari a 0.67 pg m^{-3} .

Nei grafici a seguire si riportano le concentrazioni di PCN determinate per classe dimensionale nei due campioni.



Graf. 45: Andamento dei PCN e del particolato nelle 13 classi dimensionali, campione C1 (agosto).



Graf. 46: Andamento dei PCN e del particolato nelle 13 classi dimensionali, campione C4 (dicembre).

I grafici precedenti evidenziano una distribuzione comune dei PCN nelle classi dimensionali 0.4 e 2.5 µm; infatti entrambi i campioni evidenziano un massimo di PCN in corrispondenza di tali intervalli. Il campione di agosto C1, in più mostra un picco di PCN in corrispondenza della classe 0.03 µm. Le concentrazioni di PCN intese come somma dei 13 stadi sono pari a 1.25 e 1.10 pg m⁻³. Manodori *et al.*, (2006) determinano concentrazioni di PCN pari a 1.29 pg m⁻³ e 1.47 pg m⁻³ nel medesimo sito.

Nel presente studio risulta difficile dare un'indicazione in termini assoluti dell'andamento dei PCN nelle due stagioni. Se l'andamento risultasse confermato, e quindi la concentrazione di PCN in questa frazione di aerosol risultasse maggiore nella stagione estiva rispetto alla stagione fredda, sarebbe in netto disaccordo con la letteratura scientifica che suggerisce per i PCN un comportamento simile ai IPA e quindi un *trend* stagionale che li vede preponderanti nella stagione invernale (Gambaro *et al.*, 2004a). Tale valutazione non considera però che i PCN possono essere emessi da sorgenti secondarie (rivolatizzazione da superfici su cui si sono depositati), per le quali è fondamentale il ruolo della temperatura. Dörr *et al.*, (1996) riporta come i PCN siano soggetti a fenomeni fotochimici e reazioni con radicali che ne riducono il contenuto proprio durante la stagione estiva.

Elementi in tracce

E' noto alla comunità scientifica che l'aerosol atmosferico rappresenta una complessa miscela di composti ed elementi la cui origine può essere sia di tipo antropico che naturale. In questa mescolanza di sostanze si vedono coinvolti materiale organico, polveri derivanti dall'erosione dei suoli, composti ionici come nitrati, solfati..., metalli in tracce, acqua... Appare evidente la difficoltà di caratterizzare l'aerosol atmosferico dal punto di vista dimensionale e chimico. Lo studio dell'aerosol nella sua completezza risulta essere maggiormente complesso se alle numerose e differenti sorgenti aggiungiamo la variabilità "sito-tempo specifica" a cui è soggetta questa matrice ambientale. E' infatti in funzione del sito indagato e soprattutto della pressione antropica a cui lo stesso è soggetto (tipi di emissioni, processi industriali, abitudini sociali) che potremo avere una prima caratterizzazione del particolato emesso (aerosol primario). A questa però dobbiamo aggiungere tutti quei processi secondari che avvengono in atmosfera e che ne mutano la composizione (aerosol secondario). Inoltre a seconda della circolazione atmosferica tipica del sito si possono avere fenomeni di rimescolamento, di diluizione e reazioni chimiche che rendono tale matrice estremamente complicata nella sua caratterizzazione.

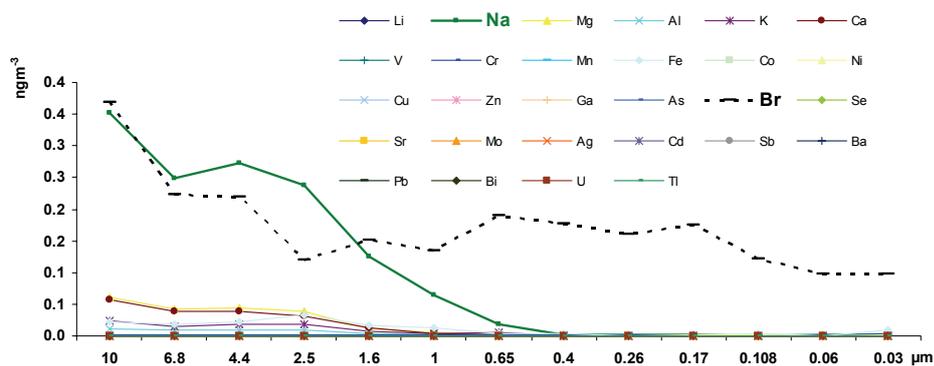
Nel presente lavoro si è studiato il particolato atmosferico distinto in 13 classi dimensionali da 10 a 0.03 μm . E' noto che la frazione più fine con $d_{ae} < 2.5 \mu\text{m}$ si forma da processi di combustione di combustibili fossili con l'emissione in atmosfera di elementi quali As, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Mg, Ni, Zn, e Se, (Manoli *et al.*, 2002; Wahlin *et al.*, 2006) ai quali si aggiungono differenti elementi derivanti dall'erosione dei suoli e del manto stradale, all'invecchiamento del sistema frenante delle auto Cd, Cr, Ni, Pb, Sb, Zn (Legret and Pagotto, 1999).

La ripartizione di questi elementi è funzione della sorgente di contaminazione, infatti mentre l'erosione del manto stradale favorisce l'accumulo degli elementi nella frazione grossolana PM_{10} , l'usura del sistema frenante favorisce l'accumulo di questi elementi nella frazione fine $\text{PM}_{2.5}$.

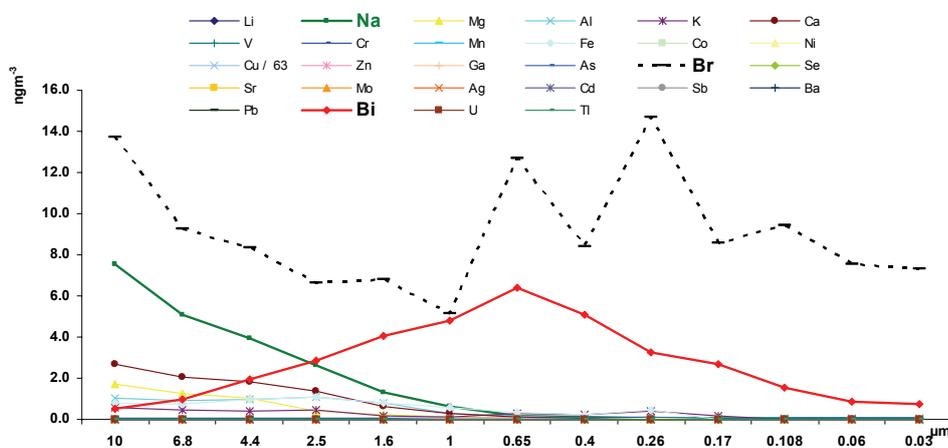
In questa complessa miscela di elementi non si può escludere la possibilità di reazioni in atmosfera attraverso processi di conversione fotochimica gas-particella, la formazione di particelle submicrometriche $\text{PM}_{0.1}$ (Seinfeld and Pandis, 2006).

La metodica analitica di digestione e analisi dei campioni è stata descritta in Stortini *et al.*, 2010 e riportata in allegato B.

Nei grafici a seguire si riportano le concentrazioni in ng m^{-3} di ciascun elemento.



Graf. 47: Andamento degli elementi nelle 13 classi dimensionali campione C2.



Graf. 48: Andamento degli elementi nelle 13 classi dimensionali campione C3.

Dal grafico 47 - campione C2 - si osserva che la concentrazione massima è di qualche decimo di nanogrammi per metrocubo d'aria, mentre nel grafico 48 che si riferisce al campione C3 si raggiungono concentrazioni di qualche decina di nanogrammi per metrocubo.

I due elementi che maggiormente incidono sulla concentrazione sono il sodio e il bromo; mentre il bromo è presente in tutte le classi dimensionali sino a raggiungere le frazioni più fini, il sodio raggiunge il suo minimo nella classe 0.4 μm nel campione C2 e 1 μm nel campione C3.

Nel campione C3 oltre al sodio e al bromo è presente anche il bismuto che raggiunge la concentrazione massima nella classe 0.65 μm.

La presenza di sodio e bromo può essere dovuta alla composizione salina dello spray marino (Schneider e Gagosian, 1985); mentre la presenza di bismuto in uno dei campioni fa supporre che derivi da un'attività non identificabile avvenuta nel periodo di indagine.

Nelle tabelle a pagina seguente si riportano le percentuali di presenza determinate per ciascun elemento nei tre gruppi dimensionali considerati: UFP, FP, FC nei due campioni.

Tab. 48: Percentuale di presenza nei tre gruppi dimensionali campione C2.

Stadio	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Se	As
%UFP	17.93	0.19	0.33	1.56	0.00	0.00	23.53	28.92	14.15	8.14	37.50	32.12	0.00	0.00	10.43	---	0.00	10.43
%FP	24.08	16.16	9.95	25.04	18.93	10.10	67.88	39.36	37.74	25.58	28.45	43.67	29.46	44.47	43.27	---	44.47	43.27
%CP	57.99	83.65	89.73	73.40	81.07	89.90	8.60	31.72	48.12	66.28	34.05	24.21	70.54	55.53	46.30	---	55.53	46.30

Stadio	Br	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Bi	U
%UFP	14.12	0.00	0.00	---	---	---	---	0.00	---	2.35	11.49	---
%FP	44.26	91.23	22.03	---	---	---	---	44.94	---	61.68	65.04	---
%CP	41.62	8.77	77.97	---	---	---	---	55.06	---	35.97	23.46	---

Tab. 49: Percentuale di presenza nei tre gruppi dimensionali campione C3.

Stadio	Li	Na	Mg	Al	K	Ca	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Br	Se	As
%UFP	22.73	0.62	0.00	1.72	0.40	0.18	23.68	17.63	13.21	0.09	21.13	12.39	0.00	3.11	21.96	20.50	14.42	7.68
%FP	46.25	10.71	9.84	26.26	41.59	12.87	57.88	52.01	47.93	40.23	48.21	67.77	44.91	70.94	46.63	47.47	65.34	---
%CP	31.02	88.67	90.16	72.03	58.02	86.95	18.44	30.36	38.86	59.69	30.66	19.84	55.09	25.95	31.41	32.04	20.23	0.00

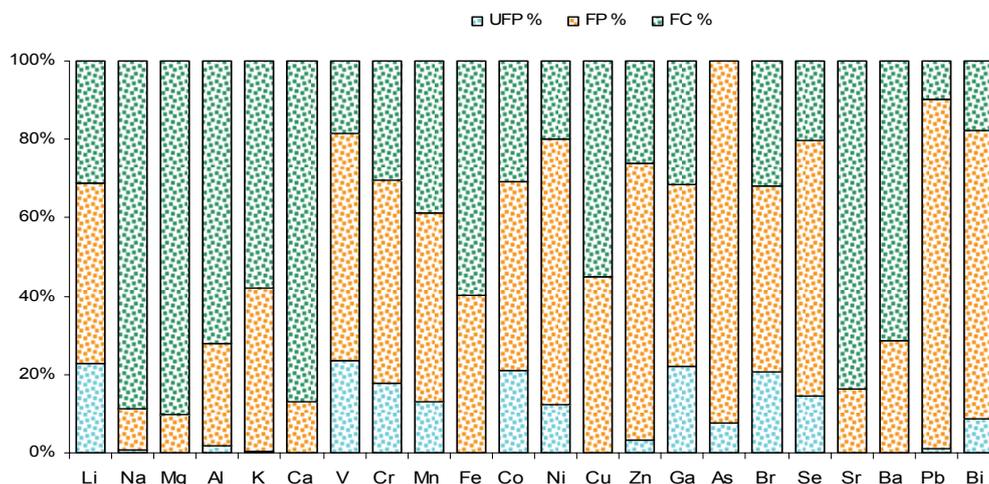
Stadio	Br	Se	Sr	Mo	Ag	Cd	Sb	Ba	Tl	Pb	Bi	U
%UFP	20.50	14.42	---	---	---	---	---	---	---	1.26	8.72	---
%FP	47.47	65.34	16.45	---	---	---	---	28.55	---	88.96	73.60	---
%CP	32.04	20.23	83.55	---	---	---	---	71.45	---	9.78	17.68	---

$$UFP = \sum(\text{STADIO}_{0,03} + \text{STADIO}_{0,06} + \text{STADIO}_{0,108})$$

$$FP = \sum(\text{STADIO}_{0,108} + \text{STADIO}_{0,17} + \text{STADIO}_{0,26} + \text{STADIO}_{0,40} + \text{STADIO}_{0,65} + \text{STADIO}_{1,0})$$

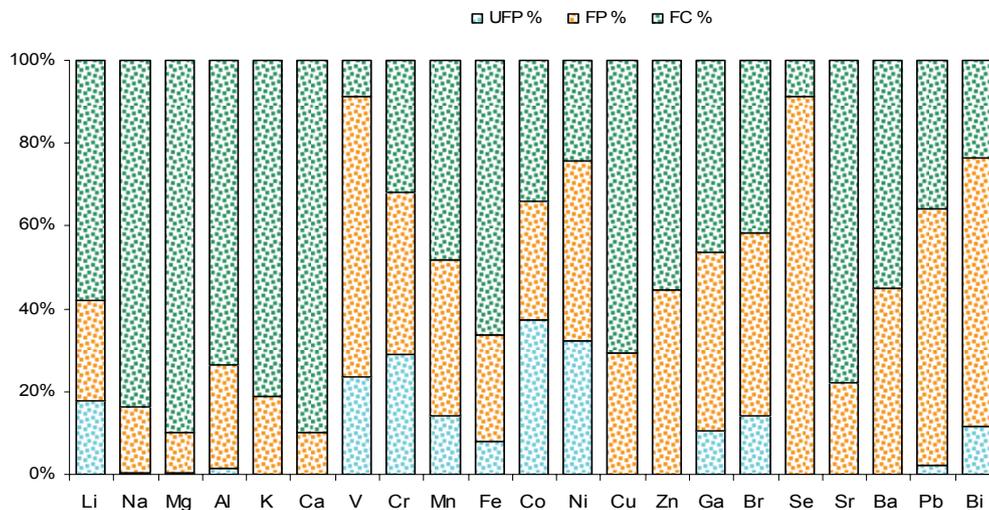
$$CP = \sum(\text{STADIO}_{1,6} + \text{STADIO}_{2,5} + \text{STADIO}_{4,4} + \text{STADIO}_{8,8} + \text{STADIO}_{10})$$

Nel grafico 49 si riportano le percentuali di presenza determinate per gli elementi in funzione delle classi dimensionali nel campione C2. Si osserva che la maggior parte degli elementi è presente nella frazione fine (FP) e grossolana (FC). Mentre il litio, l'alluminio, il vanadio, il cromo, il manganese, il ferro, il nichel, il bromo e il bismuto presentano anche una componente nella frazione Ultrafine (UFP).



Graf. 49: Distribuzione percentuale degli elementi in tre frazioni campione C2.

Di seguito il grafico riporta le percentuali di presenza per il campione C3.



Graf. 50: Distribuzione percentuale degli elementi in tre frazioni campione C3.

Analogamente al precedente si osserva la prevalenza della classe *coarse* e *fine*, per la maggior parte degli elementi. Litio, vanadio, cobalto, nichel, bromo, selenio, piombo e bismuto si presentano anche nella classe *ultrafine* in quantità apprezzabile.

10. CONCLUSIONI

La caratterizzazione dell'aerosol atmosferico condotto in questo triennio di lavoro ha permesso di distinguere i tre casi di studio. I risultati ottenuti hanno evidenziato le relazioni tra inquinamento atmosferico (nello specifico arricchimento di composti organici ed inorganici nel particolato atmosferico) e le attività economiche dei siti.

A partire dallo studio della città di Sarajevo si è potuto verificare che il traffico veicolare rappresenta il contributo principale alle emissioni di IPA. Ciò è stato confermato anche dai campioni *night&day* i quali hanno peraltro indicato che tale sorgente non risente della ciclicità giornaliera.

La composizione chimica elementare dell'aerosol atmosferico della città di Sarajevo risente dell'industria estrattiva presente nel territorio. L'interpolazione dei dati ottenuti con le informazioni geologiche ha dimostrato che in Sarajevo non si può scindere il contributo legato alla rimobilizzazione delle risorse naturali: attività estrattive, dalle attività industriali. Le interpretazioni statistiche dei dati evidenziano una forte correlazione tra composizione geochemica del suolo, risorse minerarie e conseguente attività estrattiva tali da rendere i contributi inseparabili.

A Belgrado lo studio del contenuto di IPA evidenzia che il maggior contributo a questa classe di microinquinanti deriva da sorgenti locali, nonché il *pattern* individuato e i *fingerprints* indicano il traffico veicolare quale sorgente prevalente. Lo studio *night&day* non evidenzia alcuna variabilità giornaliera ad indicare che le sorgenti che insistono sulla capitale serba gravano sia nelle ore notturne che diurne. Per quanto riguarda la composizione elementare, Belgrado risente dell'attività antropica industriale e della attività estrattiva. L'analisi statistica ha evidenziato il contributo legato all'attività estrattiva da quello legato all'attività industriale. A quest'ultima è infatti imputabile la presenza di elementi quali Ni e V mentre gli altri elementi si possono considerare "multisorgente" derivanti indistintamente sia dall'attività industriale che dall'attività estrattiva.

A Venezia sono state individuate quali sorgenti locali di IPA sia il traffico veicolare, il riscaldamento domestico e per un 10 % le attività portuali.

L'indagine ambientale condotta sul *marker* di combustione l'acrilammide ha determinato concentrazioni dell'ordine di qualche picogrammo per metrocubo d'aria. È stata evidenziata la relazione con tre amminoacidi e due composti IPA; ciò permette di ipotizzare che l'acrilammide derivi da processi di combustione. Nel capoluogo veneto inoltre è stato condotto uno studio preliminare sulle particelle ultrafini distinguendo 13 classi dimensionali. In questi stadi sono stati determinati composti organici: IPA, PBDE e PCN. Dai risultati si osserva che gli IPA tendono ad accumularsi principalmente nelle classi dimensionali 0.4 μm e 2.5 μm (C1) e 0.4 μm e 0.65 μm (C4); che il composto più abbondante nei 13 stadi è il B(a)P al contrario invece di altri campioni (

prelevati con differenti metodi di campionamento) ove solitamente il composto più abbondante è il fenantrene.

Per quanto concerne i PBDE la concentrazione media determinata è dell'ordine di qualche picogrammo per metro cubo d'aria, la classe dimensionale dove tendono ad accumularsi è la 0.4 µm nel campione invernale mentre nel campione estivo si distribuiscono uniformemente. La percentuale di presenza dei congeneri evidenzia che i più abbondanti sono i PBDE 99, 47 e 100 imputabili all'utilizzo della miscela penta-BDE.

Per i PCN le classi di maggior accumulo sono ancora la 0.4 µm e la 2.5 µm. Le concentrazioni determinate sono dell'ordine di frazioni di picogrammo per metrocubo d'aria, e ciò riguarda sia il campione estivo che quello invernale.

La composizione elementale nei 13 stadi evidenzia che vi sono quantità apprezzabili di elementi fino alla classe pari a 1 µm. Di particolare interesse sono gli andamenti del bromo e del bismuto. Il primo si trova in entrambi i campionamenti effettuati e arriva a concentrazioni di qualche nanogrammo per metrocubo d'aria nelle classi più sottili. L'origine di questo elemento è probabilmente imputabile allo spray marino; mentre il bismuto che non è rilevante nel primo campionamento, è presente nel secondo campione, con una concentrazione di qualche nanogrammo per metrocubo nella classe 0.65 µm; tale è probabilmente imputabile a qualche attività non monitorata avvenuta in aree vicine al sito di campionamento.

L'indagine tossicologica effettuata ha valutato la "pericolosità" del manifestarsi di sintomatologie neoplasiche secondo un approccio proposto dall'EPA (1998) che individua un livello di rischio calcolato in base al tempo di esposizione del soggetto nell'arco di una vita, al peso corporeo, al quantitativo di aria respirata in un giorno ed ovviamente alla concentrazione di inquinante considerato.

La città maggiormente a rischio risulta essere Sarajevo ove 2 persone su 10 possono manifestare neoplasie se continuamente esposte alle condizioni determinate dal presente lavoro; a seguire Belgrado con 6 persone su 100 ed infine Venezia con 5 persone su 10'000. Confrontando i risultati analitici con la normativa europea si evidenzia che le città di Sarajevo e Belgrado superano solo in casi particolari il limite di legge per il Benzo(a)pirene; ciò non accade per elementi quali As, Cd, Ni e Pb; mentre nel sito veneziano il contenuto di IPA e di metalli non supera il limite previsto.

Alla luce di quanto esposto è fondamentale sottolineare che il differimento dai limiti di legge oppure le singole concentrazioni determinate poco servono se non trovano un corretto utilizzo nell'ambito della salvaguardia degli organismi. Sarebbe quindi fondamentale avvalerci contemporaneamente del principio di *precauzione* e di *responsabilità* secondo i quali attenersi a comportamenti dettati dalla precauzione soprattutto nell'ambito di decisioni, come ad esempio, qualora si debbano fissare limite di legge o decidere se introdurre nuovi impianti produttivi, sottoponendo la popolazione ad emissioni che si sommano a quelle già esistenti aumentandone di conseguenza l'esposizione; e di responsabilità che induce a considerare che la maggior parte dei composti indagati provocano nell'immediato sintomatologie acute e solo in lungo tempo gli effetti diventano cronici e spesso mortali come le neoplasie.

Alla luce di quanto esposto, si può concludere che la corretta valutazione del sistema ambientale finalizzato a garantire la salute del cittadino richiede un approccio integrato; solamente con uno studio interdisciplinare è possibile fornire alle autorità competenti un supporto per gestire al meglio la risorsa ambiente, permettendo nel contempo lo sviluppo sociale e tecnologico garantendo il benessere e la salubrità ai cittadini.

Il presente lavoro, pur presentando ovviamente dei limiti dovuti alla semplificazione della complessa miscela atmosferica: prendendo in considerazione solo alcune classi di composti organici e 23 elementi inorganici ed al fatto che sono stati esaminati unici punti di prelievo, rappresenta un esempio di studio integrato realizzato utilizzando dati di varia natura e si presta all'applicazione in altre aree geografiche di particolare interesse ambientale.

ALLEGATO A

ANALITI

L'acrilammide

L'acrilammide (2,3-propenamamide) (Fig. 20) è una molecola α - β insatura che si presenta come un solido cristallino incolore e inodore. La struttura e le principali proprietà sono riportate in tabella 51 (USEPA 1994).

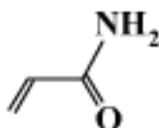


Fig. 20: Formula bruta C_3H_5NO .

Tab. 50: Principali caratteristiche chimico-fisiche dell'acrilammide.

FW	71,08
CAS n°	79-06-1
Punto di fusione	84.5°C
Punto di ebollizione	125°C
Densità	1.122 g cm ⁻³
Log KOW	-0.67

L'acrilammide trova largo impiego in diversi settori dell'industria; il monomero, infatti, è utilizzata nella sintesi di polimeri e copolimeri idrosolubili tra cui la "poliacrilammide". E' utilizzata nell'industria della carta e in quella tessile, come flocculante nei trattamenti di acque reflue, come stabilizzante nei suoli per ridurre l'erosione e ritardante della disidratazione del cemento, è applicata a processi minerari e nei cosmetici (Friedman, 2003).

L'acrilammide viene anche utilizzata nella ricerca scientifica per definire la struttura e la funzione delle proteine. I gel di poliacrilammide sono usati nella ricerca di laboratorio per separare le proteine e altri composti per elettroforesi. L'acrilammide è impiegata come intermedio chimico nella produzione di N-metilol acrilammide e N-butossiacrilammide e come superassorbente nei pannolini per neonati. E' usata come chiarificante nel succo della barbabietola da zucchero, come adesivo, come stabilizzante per inchiostri, come agente gelificante per esplosivi, come additivo per intonaci e addensante per latte. Infine può anche venir aggiunta ai pesticidi come agente addensante (USEPA 1994).

Recentemente è stato documentato che l'acrilammide è generata anche durante la cottura dei cibi

(Mottram, *et al.* 2002). Si pensa anche che questa sia la maggior fonte d'esposizione per l'uomo. Tareke *et al.*, (2002) determinano alti livelli di acrilammide in cibi commerciali precotti e in cibi cotti ad alte temperature specialmente in quelli ad elevato contenuto di carboidrati. Gli studi condotti hanno evidenziato l'assenza del monomero nei cibi crudi o sottoposti a bollitura, ma alte concentrazioni dello stesso sono state determinate in cibi cotti al forno o fritti. La presenza di carboidrati trattati a temperature comprese tra i 120 – 140 °C sono quindi le condizioni ideali di produzione di acrilammide durante la preparazione degli alimenti.

La formazione di acrilammide si osserva nelle miscele di amminoacidi e di zuccheri riducenti ad elevata temperatura. In particolare relativamente elevate quantità di acrilammide si ritrovano dopo cottura delle patate e dei cereali (Claus *et al.*, 2007); infatti, la reazione di formazione del monomero è la reazione di Millard ossia l'attacco nucleofilo del gruppo amminico - di un amminoacido - ad opera di un gruppo carbonilico di uno zucchero riducente (*i.e.* fruttosio e/o glucosio). Questa reazione porta nei cibi l'effetto di imbrunimento (browning) e la formazione di particolari aromi (Friedman, 2003).

Il comparto ambientale dove l'acrilammide tende maggiormente ad accumularsi è sicuramente l'acqua avendo una bassa tensione di vapore ($7 \cdot 10^{-3}$ torr); alcuni studi hanno evidenziato la presenza di questo composto anche nelle acque sotterranee, indice che l'acrilammide è in grado di attraversare il suolo raggiungendo la falda (USEPA, 1994). Dal comparto acqua l'acrilammide viene rimossa per biodegradazione ad opera di microrganismi: è stato calcolato che la degradazione di 10 - 20 ppm di acrilammide in acqua di fiume avviene in circa 12 giorni con microrganismi non acclimatati mentre è completa in soli 2 giorni se i microrganismi sono acclimatati (USEPA, 1994).

Il passaggio dal comparto acqua all'atmosfera risulta essere difficile, solo una piccola quantità di acrilammide esiste in fase vapore, pertanto si può supporre che si trovi adesa al particolato anche se non vi sono studi al riguardo. La scarsa presenza di questo composto in atmosfera è anche legata ad un breve tempo di vita - circa 6.6 ore - poiché in questo comparto l'acrilammide reagisce "velocemente" con il radicale ossidrilico.

La presenza e la biodegradazione dell'acrilammide dai suoli è un processo noto: in suoli aerobici il 74 - 94 % del composto viene degradato in 14 giorni e il tempo di semi-vita, che si aggira tra le 21 e le 36 ore, dipende dal tipo di suolo.

Come evidenziato in precedenza l'acrilammide è molto solubile in acqua e può venir rapidamente assorbita nel tratto gastrointestinale dell'uomo. Viene metabolizzata dal fegato via ossidazione in glicidamide ed escreta al 90% per via urinaria. L'escrezione è un processo veloce ($t_{1/2} = 3 - 5$ ore) (Tesi E. Barbaro aa. 2008 - 2009).

Gli effetti tossici dell'acrilammide si rilevano per assorbimento cutaneo e/o per inalazione. I tessuti dove maggiormente tende ad accumularsi sono: il tessuto muscolare, adiposo, nervoso, epiteliale e nel tessuto connettivo come il sangue. Gli organi bersaglio sono il fegato, intestino tenue, polmoni, cervello e la colonna spinale (USEPA, 1994).

L'acrilammide causa danni al DNA ed è genotossica in quanto causa aberrazioni cromosomiali, per lo più letali. L'esposizione prolungata induce tumori negli animali da laboratorio (mesotelioma peritoneale, cancro a tiroide, polmone, testicolo, mammella, sistema nervoso centrale (SNC), cavità

orale), ma non è stato dimostrato nell'uomo (Dybing e Sanner, 2003). E' in grado di indurre mutazioni geniche nelle cellule in coltura e si assume che sia in grado di aumentare il rischio di incorrere in patologie neoplasiche anche per esposizione a dosi molto basse (Dybing e Sanner, 2003).

L'acrilammide è irritante per la pelle per il tratto respiratorio con valori di LD₅₀ nei ratti compresi tra 159 e 300 mg Kg⁻¹.

L'agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC) ha classificato l'acrilammide come probabile cancerogeno "*probably carcinogenic to humans*" (Gruppo 2A) (IARC 1994).

La normativa nazionale vigente in attuazione della direttiva 98/83/CE relativa alla qualità delle acque destinate al consumo umano stabilisce per l'acrilammide un valore pari a 0,10 µg L⁻¹ mentre la *World Health Organization* ha stabilito un fattore di rischio di 10⁻⁵ d'insorgenza del cancro al valore di 0,5 µg L⁻¹ nelle acque potabili (WHO, 2003).

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) costituiscono un'ampia classe di composti organici, contenenti due o più anelli aromatici fusi, nella seguente figura si riportano due esempi di isomeri IPA.

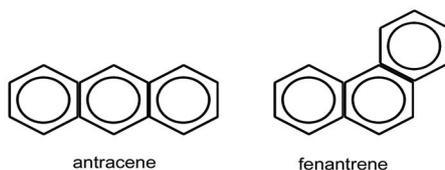


Fig. 21: Esempi di IPA.

Gli IPA a temperatura ambiente sono allo stato solido e hanno punti di ebollizione e di fusione elevati. Tali composti sono altamente lipofili, tendono ad associarsi con il materiale organico. Hanno tensione di vapore tendenzialmente bassa, inversamente proporzionale al numero di anelli contenuti (Neff, 1979). La loro solubilità in acqua decresce all'aumentare del peso molecolare, per cui gli IPA con più di quattro anelli si trovano di preferenza legati al particolato, mentre gli IPA a basso peso molecolare (due o tre anelli) possono anche trovarsi liberi nei sistemi acquosi (Neff, 1979). Il logaritmo della costante di ripartizione ottanolo/acqua ($\log K_{ow}$) varia da 3.3 a 6.8, per questa caratteristica sono poco solubili in acqua e prediligono accumularsi nel materiale lipidico.

Gli IPA con più di quattro anelli benzenici permangono solo per breve tempo nell'atmosfera come molecole gassose e, a causa della loro bassa tensione di vapore, tendono rapidamente a condensarsi e ad essere adsorbite dalle particelle sospese, soprattutto carboniose, o da goccioline di acqua.

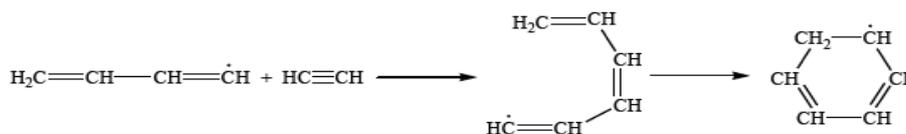
La loro presenza nei diversi comparti ambientali dipende fortemente dalle condizioni infatti gli IPA costituiti da quattro anelli o meno, con le temperature estive rimangono in forma gassosa una volta immessi in atmosfera; quelli più pesanti, invece, a causa della loro bassa tensione di vapore (p^0

< 10⁻⁵ Pa a 25 °C) tendono in qualunque stagione a condensare rapidamente e ad essere adsorbiti sulla superficie delle particelle di particolato sospeso.

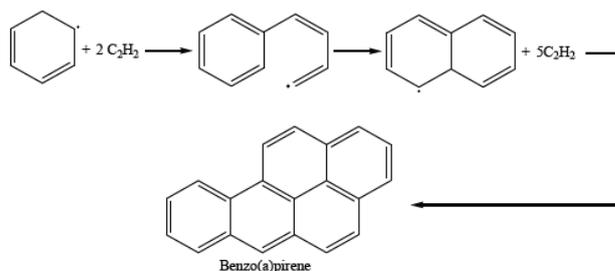
La loro genesi è legata alle combustioni incomplete e pirolisi di materiali organici (sorgente pirolitica) sia al petrolio (sorgente petrogenica) (NRC, 1983). I meccanismi di formazione di IPA sembrano essere sostanzialmente la piro-sintesi e la pirolisi (Baird *et al.*, 1995; Mastral e Callen, 2000). Sottoporre ad alte temperature materiale organico come combustibile fossile, legna etc, provoca la pirolisi dei composti organici in frammenti instabili che velocemente tendono a convertire in composti più stabili (pirosintesi). Le sorgenti degli IPA sono multiple, essendo prodotti ovunque avvenga una combustione incompleta; fonti sono dunque il traffico veicolare, il fumo di sigaretta, la combustione di biomassa. Il meccanismo di formazione degli IPA durante il processo di combustione è piuttosto complesso, e consiste sostanzialmente in un *cracking* dovuto alla temperatura e alla ripolimerizzazione dei frammenti. Quest'ultimi sono catene C₂ che possono combinarsi formando catene di radicali C₄. Questa reazione avviene rapidamente se uno dei frammenti C₂ di partenza è un radicale secondo la reazione di seguito riportata:



Il radicale C₄ prodotto tenderà a sua volta ad aggiungere un altro acetilene e chiudere la catena in modo da produrre un anello a sei atomi di carbonio, così come riportato di seguito.



Attraverso una serie di reazioni di questo tipo si ottengono catene laterali che formano gli anelli benzenici condensati, come di seguito indicato:



Tali reazioni a catena avvengono durante processi di combustione a basso tenore di ossigeno; tanto è che la velocità di formazione degli IPA è inversamente proporzionale al rapporto ossigeno/combustibile (Baird, *et al.* 2004).

La sorgente pirogenica – intesa come combustione incompleta ad alte temperature - genera principalmente IPA con 2 - 6 anelli benzenici condensati; ed intesa come combustione a basse temperature – porta alla formazione di IPA a 2 - 3 anelli (NRC, 1983; Masclat *et al.*, 1983). Inoltre un'altra fonte di IPA è la sorgente petrogenica: ove gli IPA derivano da sversamenti di derivati del petrolio; un'altra sorgente è legata a trasformazioni diagenetiche che avvengono a basse temperature 100 - 150 °C, con tempi di formazione su scala geologica (Lima *et al.*, 2005).

Come già detto nei capitoli precedenti, il particolato atmosferico è un inquinante i cui effetti tossici sulla salute dell'uomo sono dimostrati, anche per la sua capacità di fungere da vettore di altri inquinanti adsorbiti sulle sue superfici. Nel caso specifico, gli IPA ed il particolato atmosferico condividono una comune sorgente di genesi, costituita dai processi di combustione, con conseguente amplificazione del potenziale di tossicità verso gli organismi. Da non dimenticare inoltre la tendenza di questa classe di composti ad aggregarsi alle particelle con dimensioni inferiori al micron e di conseguenza proprio con la frazione che maggiormente tende a penetrare il sistema respiratorio.

Molti autori (McConkey *et al.*, 1997 e Sudhakar *et al.*, 2001) hanno studiato gli effetti di questa classe di composti dimostrando la tossicità degli IPA per alcuni organismi e sulla salute umana (*Toxicological Profile: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*, 1995). L'EPA, classifica gli IPA come *Persistent, Bioaccumulable, and Toxic (PBTs)* per la loro capacità di accumularsi in suoli e sedimenti e di bioconcentrarsi negli organismi. Tale caratteristica di bioconcentrarsi è stata studiata da Hwang *et al.*, (2003) che determinano la concentrazione di IPA negli aghi di pino al fine di quantificare l'inquinamento atmosferico in tre siti differenti. Lo studio ha permesso di distinguere –utilizzando campioni di aghi di pino come “sentinella”- aree rurali, da aree urbane ed industriali, nonché definire le probabili sorgenti di contaminazione utilizzando il *pattern* di IPA determinati.

Gli IPA sono classificati come “*probably carcinogenic to humans*” o come “*possibly carcinogenic to humans*” (classe 2B) secondo l'*International Agency for Research on Cancer (IARC)*. Recentemente è stata dimostrata la cancerogenicità del benzo(a)pirene così da classificarlo come cancerogeno per l'uomo (classe 1) secondo la classificazione dello IARC, 1983 e IARC, 2008. Le ultime modifiche IARC, 2006 distinguono gli IPA in “probabile” o “possibile” e “cancerogeni” per l'uomo. Di seguito si riporta la cancerogenicità per alcuni IPA:

Tab. 51: Classificazione degli IPA in funzione della loro cancerogenicità (IARC, 2006).

CONGENERE	CANCEROGENICITA' SECONDO IARC
Benzo(b)Fluorantene	2B
Benzo(k)Fluorantene	2B
Benzo(a)antracene	2B
Indeno(1,2,3,c,d)pirene	2B
Benzo(a)pirene	1
Dibenzo(a,h)antracene	2A

2A probabile cancerogeno per l'uomo

2B possibile cancerogeno per l'uomo

1 cancerogeno per l'uomo.

Evidenze sulla capacità degli IPA di essere cancerogeni si sono viste verificando l'incidenza della morte per neoplasia nei lavoratori del catrame; tale relazione causa-effetto divenne più evidente grazie ai primi studi epidemiologici sull'inalazione del fumo di sigaretta. Come detto in precedenza il più noto IPA cancerogeno è il benzo(a)pirene, che contiene cinque anelli benzenici condensati. L'azione mutagena del benzo(a)pirene inizia con la sua metabolizzazione in vari tessuti e organi (polmoni, pelle, esofago, colon, etc.). Non essendo un composto fisiologico l'organismo tende a favorirne l'escrezione mediante le urine e/o le feci. Il primo processo di eliminazione è la reazione di formazione del corrispondente epossido; tale reazione è finalizzata ad aumentarne l'idrofilicità. La reazione di ossidazione è catalizzata dal sistema enzimatico citocromo P450

associato al reticolo endoplasmatico delle cellule e porta alla formazione di epossidi e specie idrossilate in varie posizioni, che possono subire a loro volta ulteriori trasformazioni metaboliche.

La prima trasformazione del B(a)P è dunque l'epossidazione nelle posizioni 7 e 8, le più reattive, che rappresentano la cosiddetta *bay-region* (Fig. 22). L'eossido subisce quindi un attacco nucleofilo da parte dell'acqua, con formazione di un diolo, più idrosolubile e quindi più facilmente eliminabile. Il diolo eossido può legarsi al DNA attraverso un attacco nucleofilo, ad esempio da parte dell'adenina provocando un'alterazione dell'informazione portata dall'acido nucleico. L'attacco covalente del grosso residuo idrocarburico rappresenta un evidente danno per il DNA. Questo danno provoca delle mutazioni e di conseguenza un aumentato rischio di cancerogenesi. In particolare, sono in grado di indurre il cancro gli IPA che possiedono *bay region* ovvero una regione recesso individuabile nella zona di fusione angolare di tre anelli condensati.

Quindi mentre il B(a)P in sé è chimicamente inerte (richiede cioè una bioattivazione), nel corso di queste reazioni metaboliche possono formarsi degli intermedi elettrofili (cancerogeni e genotossici) capaci di interagire con varie macromolecole biologiche, compreso il DNA (Luch *et al.*, 1995).

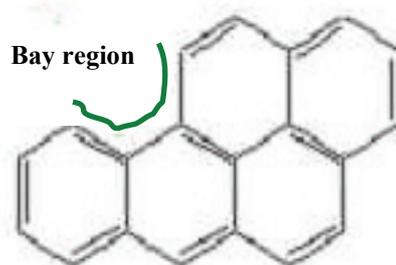


Fig. 22: Formula di struttura del Benzo(a)Pirene.

Nei paesi industrializzati per molti non fumatori una importante fonte di esposizione agli IPA è costituita dall'alimentazione.

La carne e il pesce affumicati contengono i livelli più elevati di IPA che si possano riscontrare negli alimenti. I vegetali a foglia larga, come la lattuga e gli spinaci, possono rappresentare una fonte ancora più elevata di IPA cancerogeni per la deposizione di tali sostanze trasportate con l'aria sulle foglie durante la crescita.

Alla quantità di IPA ingeriti con gli alimenti contribuiscono in modo significativo anche i cereali consumati allo stato grezzo.

Diversi studi forniscono per ognuno dei più comuni Idrocarburi Policiclici Aromatici un relativo *Toxicity Equivalent Factors* (TEF) che rappresenta il valore di tossicità di tale molecola rispetto al benzo(a)pirene (EPA, 1996). Una volta definito per ciascun IPA il valore del TEF, si calcola il fattore di tossicità equivalente della miscela di IPA, sommando la concentrazione dei singoli IPA ciascuna moltiplicata per il corrispondente TEF.

La normativa italiana regola solo il B(a)P il cui obiettivo di qualità era pari a 1 ng m^{-3} (D.Lgs. 152/07); il recente D. Lgs. 155/2010 abroga tale valore obiettivo, facendo slittare al 31 dicembre 2012 l'obbligo di non superare il valore obiettivo. Nel frattempo quindi lo Stato italiano non ha l'obbligo di garantire il raggiungimento e il non superamento di tale concentrazione.

I PoliBromoDifenilEteri (PBDE)

Negli ultimi anni la comunità scientifica ha rivolto crescente attenzione allo studio di sostanze di uso comune che però si sono dimostrate "rischiose" per la salute umana. La loro presenza è stata, infatti, rilevata da poco tempo in regioni remote del pianeta ed è stato dimostrato la loro capacità di accumularsi negli organismi e nei tessuti umani. Tali sostanze vengono definite "contaminanti emergenti" e comprendono i polibromodifenileteri (PBDEs) e i composti perfluorurati (PFCs) (Richardson and Ternes, 2005).

PBDEs sono ritardanti di fiamma e vengono aggiunti ad altri materiali per incrementare la loro resistenza alla combustione. I PBDE infatti inibiscono la reazione tra l'ossigeno e il combustibile, provocando la soppressione della combustione. Hanno un'elevata resistenza all'accensione, alla propagazione della fiamma, e una bassa capacità di generare fumo e di bruciare (Pearce, 1986). Inoltre la presenza degli alogeni nella molecola interviene nella formazione dei radicali durante la combustione (Troitzsch, 1998).

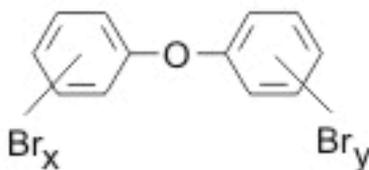


Fig. 23: Formula di struttura dei PBDE.

La loro formula bruta è $C_{12}OH_{n-1}-Br_n$ con $1 < n < 10$.

La crescente richiesta di materiali plastici ignifughi ha favorito la diffusione dei PBDE nell'industria informatica, plastica e tessile. Essi sono stati diffusamente utilizzati fin dagli anni '70 come ritardanti di fiamma in molti prodotti di uso comune come stoffe, spugne poliuretatiche, apparecchi elettronici e materiali isolanti (Alee *et al.*, 2003). Il loro largo utilizzo è legato principalmente al basso costo, alla stabilità termica e all'efficienza degli atomi alogeni di ridurre e ritardare le reazioni tra i radicali liberi (Darnerud *et al.*, 2001).

La sintesi dei PBDE avviene per reazione di brominazione dei difenileteri in dibromometano. tale reazione sintetizza 209 congeneri in funzione del numero e posizione che assumono gli atomi di bromo nell'anello del difeniletere. La nomenclatura prevede di assegnare un numero da 1 a 209 in base al numero di atomi di bromo presenti sulla molecola e alla loro posizione sui due anelli aromatici (Birnbaum and Staskal, 2004).

Sebbene la produzione sia limitata soprattutto in Europa Occidentale e negli Stati Uniti, la loro presenza in ambiente è maggiormente legata al riutilizzo e riciclaggio dei prodotti contenenti PBDE. Il tempo di vita dei PBDE in ambiente è differente in funzione della matrice in cui si trovano, per esempio in aria hanno un tempo di emivita stimato pari a due giorni, in acqua di due mesi e di sei mesi nei suoli e/o sedimenti.

Esistono in commercio tre miscele a diverso grado di bromurazione WHO-EHC-162 1994 e sono la Penta-BDE principalmente costituita dai congeneri PBDE-47, PBDE-99 and PBDE-100 (tab. 52); la miscela Octa-BDE composta da PBDE-153 and PBDE-183 (tab. 53) e la Deca-BDE esclusivamente composta da BDE-209 (tab. 54) (Alaee *et al.*, 2003; North 2004).

Tab. 52: Composizione della miscela Penta-BDE

Miscela penta-PBDE:	% di presenza	
tetrabromodifenilettere	24-38%	
pentabromodifeniletteri	50-60%	
esabromodifeniletteri	4-8%	
I congeneri più abbondanti	IUPAC N°	Sono miscele liquide e viscosi si ritrovano soprattutto nelle stoffe, nelle schiume e nelle resine; il loro uso è stato proibito dall'Unione Europea nell'agosto 2004.
tetra-BDE 2,2',4,4'	47	
penta- BDE2,2',4,4',5	99	
penta- BDE2,2',4,4',6	100	
esa- BDE 2,2',4,4',5,5'	153	
esa- BDE 2,2',4,4',5,6'	154	

Tab. 53: Composizione della miscela Octa-BDE.

Miscela Octa-BDE:	% di presenza	
esabromodifeniletteri	10-12%	
eptabromodifeniletteri	44%	
ottabromodifeniletteri	31-35%	
nonabromodifeniletteri	10-11%	Queste miscele si presentano come polveri bianche e si ritrovano soprattutto nei prodotti più piccoli come gli oggetti da ufficio.
decabromodifeniletteri	< 1%	
I congeneri più abbondanti	IUPAC N°	
epta-BDE 2,2',4,4',5',6	183	
esa-BDE 2,2',4,4',5,5'	153	

Tab. 54: composizione della miscela Deca-BDE.

Miscela deca-BDE:	% di presenza	
nonabromodifeniletteri	<3%	Queste miscele sono i principali prodotti di mercato e costituiscono l'80% della produzione annua di PBDE. Queste si presentano come polveri bianche e si ritrovano soprattutto negli apparecchi elettronici e elettrici, ma anche nelle stoffe (Birnbaum and Staskal, 2004; Alaee et al., 2003).
decabromodifeniletteri	>97%	
I congeneri più abbondanti	IUPAC N°	
	209	

I PBDE sono composti volatili caratterizzati da una bassa pressione di vapore e scarsa solubilità in acqua. La scarsa solubilità in acqua rende questa classe di composti facilmente reperibili associati alla frazione organica del particolato; e soprattutto li rende pericolosi dal punto di vista ambientale in quanto queste caratteristiche favoriscono i processi di bioaccumulo (Palm *et al.*, 2002). Il grado di bromurazione e la solubilità in acqua sono inversamente proporzionali tanto è che per i tetra-BDE il log K_{ow} varia da 5.9 a 6.2 e da 6.5 a 7.0 per i penta-BDE, e per i congeneri con più atomi di bromo nella molecola quindi i più idrofobici hanno un log K_{ow} che varia da 8.4 a 8.9 per gli otta-BDE; per il deca-BDE è pari a 10.

I PBDE hanno una bassa tensione di vapore e una buona tendenza a legarsi al particolato anche se tale processo è strettamente correlato alla temperatura, alle dimensioni delle particelle e alla concentrazione dei composti.

Gli studi condotti sulla presenza dei PBDE in ambiente hanno messo in evidenza che i congeneri maggiormente presenti sono i PBDE-47 e PBDE-99 entrambi penta-BDE; per tali ragioni negli ultimi decenni la produzione della miscela penta è stata sostituita con la produzione della miscela deca il cui costituente principale risulta essere il PBDE-209 (Palm *et al.*, 2002; Gouin and Harner, 2003; Wania e Dugani, 2003). I PBDE-47 e PBDE-99 tendono a distaccarsi dal prodotto al quale sono stati aggiunti e quindi ad accumularsi in ambiente; e di conseguenza ad entrare nella catena

alimentare e a biomagnificare in essa (Gustafsson *et al.*, 1999; Hooper *et al.*, 2000).

Il PBDE-209 ha caratteristiche chimiche e di conseguenza tossicologiche che si discostano dagli altri congeneri; ciò è dovuto principalmente al diverso grado di bromurazione e alla configurazione tridimensionale. Il PBDE-209 infatti, non può assumere configurazioni complanari dei due anelli aromatici per la presenza del legame etero che ne impedisce la rotazione, e la presenza di atomi di bromo nelle posizioni 2,2' e 6,6' provocano ingombro sterico. La planarità della molecola è la caratteristica principale che sta alla base della tossicità dei PCB e delle Diossine, tale mancanza rende il PBDE-209 probabilmente meno pericoloso degli altri congeneri. Tuttavia il PBDE-209 in particolari condizioni ambientali quali alte temperature e luce tende a degradarsi e dare origine a composti a più basso grado di bromurazione come PBDE-47, PBDE-99 e PBDE-100, anche se non sono ancora molti gli studi condotti sulla degradazione del PBDE-209 (Hardy *et al.*, 2002; Gerecke *et al.*, 2008).

La propensione al bioaccumulo dei PBDE è stata confermata da studi condotti su materiale biologico come la carne e il pesce (Loganathan *et al.*, 1995; Öhta *et al.*, 2000; Alaei *et al.*, 2001); mentre la persistenza ambientale è stata confermata da studi condotti sulla determinazione dei PBDE nelle acque del mar Baltico e in matrici biotiche ed abiotiche di differenti aree del Pianeta, che evidenziano che tali composti sono soggetti a trasporto di *long-range* (Wolkers *et al.*, 2004; Corsolini *et al.*, 2006).

Esattamente come per gli altri POPs anche i PBDE si accumulano nei tessuti grassi ma differiscono i percorsi di esposizione a cui gli organismi sono soggetti. La tossicità dei PBDE non è ancora ben nota, sono stati dimostrati effetti sulla salute ed in particolare sul sistema nervoso, endocrino (Zhou *et al.*, 2001; Stokern *et al.*, 2004; Legler, 2008) ed immunitario (Darnerud 2001; James 2005). Alcuni studi condotti sugli ambienti di lavoro hanno evidenziato che la maggior via di esposizione è l'inalazione soprattutto nella lavorazione della polvere di gomma (Thursesson *et al.*, 2006). Di seguito si riporta lo schema a blocchi di Thomsen, nel quale vengono indicate le principali vie di esposizione ai PBDE.

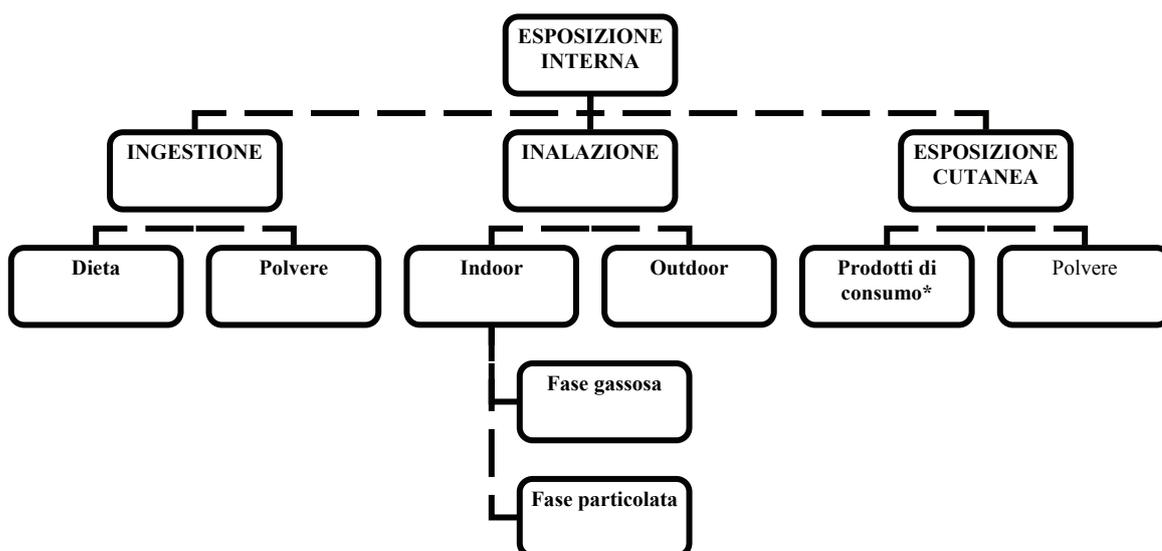


Fig. 24: Vie di esposizione basate sul modello descritto da Thomsen *et al.*, 2006.

* I prodotti di consumo includono un ampio range di prodotti tra cui tappeti, mobili, etc. estratto da (Frederiksen *et al.*, 2008).

I PoliCloroNaftaleni (PCN)

I policloronaftaleni appartengono alla classe di composti degli idrocarburi aromatici alogenati. La loro struttura molecolare deriva dalla reazione di clorurazione del naftalene.

Esistono 75 congeneri in relazione alla collocazione di uno o più atomi di cloro nella struttura aromatica; e la conseguente distinzione in classi mono-di-tri-tetra-penta...-octacloronaftaleni.

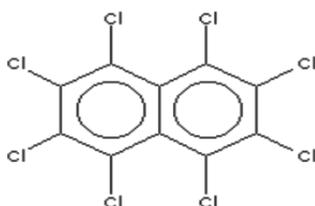


Fig. 25: Formula di struttura dei PCN.

La loro formula bruta è $C_{10}H_{8-n}Cl_n$ con $1 < n < 8$.

La produzione di PCN risale agli anni '30 soprattutto nell'ambito dei circuiti elettrici, come repellenti per l'acqua, fungicidi ed insetticidi impregnanti per la carta e i tessuti. Essendo dei fluidi dielettrici sono stati utilizzati in condensatori come i PCB in questo senso hanno trovato largo impiego tra gli anni '20 e gli anni '80. Tra le sorgenti di PCN si citano le combustioni, a cui appartengono i processi di incenerimento sia industriale che urbano. Ad oggi l'utilizzo e la produzione di PCN risulta ridotta e per i noti effetti tossici e per la loro sostituzione nei cavi elettrici da materiali come il poliestere e il policarbonato (Jakobsson *et al.*, 2000).

La combustione e il rilascio da parte di superfici smaltate risultano essere, ad oggi, le due sorgenti principali di PCN.

Jaward *et al.*, (2004) definiscono i PCN 29 e 35 *fingerprints* di combustione perchè comunemente prodotti da tale processo. La loro persistenza in atmosfera è legata sostanzialmente alle reazioni con il radicale ossidrilico. Il tempo di semivita in atmosfera è stato calcolato variabile da congenere a congenere da 2 a circa 1 anno rispettivamente per il mono e l'octa-CN (Puzyn *et al.*, 2008). La lunga permanenza in atmosfera favorisce il trasporto di *long-range* e la loro presenza in aree remote del pianeta. Il $\log K_{ow}$ varia da 3.9 a 6.42 rispettivamente del 1-monoCN, e octa-CN, quindi hanno una spiccata lipofilia. La maggior parte dei PCN è solubile nei solventi organici.

La tossicità si manifesta a livello del tessuto adiposo e delle cellule epatiche dove tendono ad accumularsi. L'esposizione a PCN, similmente ai PCB, porta a manifestazioni cutanee come la cloroacne. Il comune meccanismo di azione dei PCB e dei PCN ha permesso la formulazione del TEF *Toxic Equivalency Factor* fattore di equivalenza di tossicità, entrambi in relazione alla 2,3,7,8-TCDD (ossia il congenere delle diossine maggiormente tossico). Il valore di TEF dei PCN varia da $1.01 \cdot 10^{-3}$ del PCN-73 (1,2,3,4,5,6,7,-HeptaCN) a $2.04 \cdot 10^{-7}$ del PCN-5 (1,4-DiCN).

Gli elementi in tracce

La presenza di alcuni elementi, tra i quali molti metalli pesanti, nel particolato atmosferico è ormai nota e studiata.

Nel presente lavoro di tesi è stato analizzato il contributo degli elementi in tracce nell'aerosol atmosferico in tre differenti siti allo scopo di studiarne l'impatto e l'eventuale trend distributivo in classi dimensionali verificando l'esistenza di relazioni con le principali fonti di emissione. L'origine degli elementi può essere sia naturale che antropica. L'origine naturale è per lo più legata ai fenomeni di erosione e risospensione del suolo, delle sabbie, il moto ondoso, gli incendi... con conseguente arricchimento di elementi inorganici del particolato atmosferico. Gli elementi di origine naturale vengono classificati secondo Goldschmidt *et al.*, (1993) in:

✓ elementi litofili (Li, Be, B, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba,),
atmofili (H, N, (C), (O), (F), (Cl), (Br), (I), Gas inerti),
biofilii H, C, N, O, P, (Na), (Mg), (S), (Cl), (K), (Ca), (Fe), (Ba), (F), (Si), (Mn), (Cu), I ,
talassofili (B, (C), Cl, (Mg), S, Na, Br, (I), H, O, che tendono ad accompagnarsi all'ossigeno in forma di ossidi e silicati;

✓ elementi calcofili tendono a concentrarsi sottoforma di solfuri (Cu, Zn, Ga, As, Ag, Cd, In, Sb, (Au), Pb, Hg, Tl, Bi, Se, Te,);

✓ elementi siderofili, tendono ad assumere un comportamento metallico e hanno affinità per il ferro e il nichel (C, P, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Mo).

A questi di origine prettamente crostale si aggiungono elementi derivanti dalle eruzioni vulcaniche piuttosto che dal moto ondoso, che arricchiscono l'atmosfera di elementi caratteristici ciascuno del comparto di provenienza. Alcuni di questi elementi sono presenti in quantità ridotte (concentrazioni inferiori allo 0.1%), vengono quindi detti elementi in tracce. Nella seguente tabella si riportano alcuni elementi indicatori della tipologia di sorgente.

Tab. 55: Fonti d'emissione naturali in atmosfera con i relativi elementi indicatori.

Fonte	Elementi	Riferimenti
Suolo	Al, Si, Ca, Fe, K, Zn, Cr, Mn, Ti	Marcanzan 2001, Singh 2002
Sale marino	Na, Cl, Mg	Rodriguez 2004
Eruzioni vulcaniche	Mn, As, Cu, Pb, V, Zn	Pacyna 1986
Incendi	K	Huang 1994

Se le sorgenti di elementi di tipo naturale sono per lo più legate all'erosione dei suoli, va da sé che la composizione del particolato atmosferico sia fortemente influenzata dalla composizione del suolo stesso. Warnech *et al.*, (1998) propongono una stima dell'abbondanza degli elementi in funzione della sorgente emissiva sia essa una roccia o un suolo.

Tab. 56: Abbondanza degli elementi (Warnech, 1988).

Elementi	Abbondanza degli elementi (ppm)	
	Suolo	Roccia
Si	330.000	311.000
Al	71.300	77.400
Fe	38.000	34.300
Ca	13.700	25.700
Mg	6.300	33.000
Na	6.300	31.900
K	13.600	29.500
Ti	4.600	4.400
Mn	850	670
Cr	200	48
V	100	98
Co	8	12

Qualora la sorgente di emissione si trovi in zona limitrofa al mare, per esempio, la composizione del particolato risentirà della composizione salina della massa d'acqua. Secondo Schneider e Gagosian (1985) è possibile stimare la composizione del sale marino; quindi la stessa composizione dell'acqua marina sarà riflessa sull'aerosol da essa generato come riportato in tabella 57.

Tab. 57: Composizione del sale marino (Schneidere e Gagosian, 1985).

Composizione del sale marino	
Specie	Percentuale in peso
Cl	55,04
Na	30,61
SO ₄ ²⁻	7,68
Mg	3,69
Ca	1,16
K	1,1
Br	0,19
C	$3,5 \times 10^{-3}$ - $8,7 \times 10^{-3}$
Al	$4,6 \times 10^{-4}$ - $5,5 \times 10^{-3}$
Ba	$1,4 \times 10^{-4}$
I	$1,4 \times 10^{-4}$
Si	$1,4 \times 10^{-4}$ - $9,3 \times 10^{-4}$
NO ₃ ⁻	3×10^{-6} - 2×10^{-3}
Fe	5×10^{-5} - 5×10^{-4}
Zn	$1,4 \times 10^{-5}$ - 4×10^{-4}
Pb	$1,2 \times 10^{-5}$ - $1,4 \times 10^{-5}$
NH ₄ ⁺	$1,4 \times 10^{-6}$ - $1,4 \times 10^{-6}$
Mn	$2,5 \times 10^{-6}$ - $2,5 \times 10^{-5}$
V	9×10^{-7}

Al contributo naturale descritto si somma il contributo antropico. Alcuni studi condotti negli ultimi decenni hanno dimostrato il forte contributo dell'attività umana nell'emissione di elementi, che possono creare effetti avversi sugli ecosistemi e le biocenosi (Nriagu *et al.*, 1989). Pacyna, *et al.* (2001) distinguono tre tipologie di sorgente antropica:

- ✓ emissioni dovute all'utilizzo di combustibili fossili;
- ✓ emissioni dovute alla lavorazione dei materiali e minerali non ferrosi;
- ✓ emissioni dovute alla lavorazione dei materiali e minerali ferrosi.

L'utilizzo di combustibile fossile produce quantità di metalli cospicue Cr, Mn e Sb risultano essere tipici della lavorazione del carbone, mentre Ni, V e Pb derivano maggiormente dal petrolio.

Le lavorazioni dei materiali non ferrosi sono sorgenti di Cd, Zn, Cu e Hg mentre l'industria dei materiali ferrosi (*i.e* lavorazione della ghisa e dell'acciaio) sono sorgenti di elementi come Ni, Zn, Pb e Cu.

Querol *et al.*, (2007) utilizzano determinati elementi quali *fingerprint* di lavorazione; cospicue alcuni elementi possono essere considerati come dei traccianti per tipologie di attività umane. Nella

seguinte tabella 58 si riportano gli elementi e le relative lavorazioni che ne provocano l'immissione in atmosfera.

Tab. 58: Emissioni e corrispettivi elementi traccianti (Querol et al., 2007).

Tipo di emissione	Traccianti
Lavorazione del rame	As, Bi, Ga, Cu (quest'ultimo potrebbe anche derivare da traffico)
Produzione di acciaio	Cr, Mn, Ni, Zn, Mo, Cd, Se, Pd, Sn nel PM ₁₀
Produzione di acciaio inossidabile	Cr, Ni, Mn, Mo (la presenza di Nichel potrebbe essere influenzata dalla presenza del petrolchimico)
Lavorazione dello zinco	Zn, Cd
Industria petrolchimica	V, Ni
Produzione di mattonelle con patine di vetro e pigmenti	Zn, As, Se, Zn, Cs, Tl, Cd, Ce, Li, Co, Pb
Produzione di mattoni	V, Ni, Rb, Ce, Se, La, Ga, Tl, Cs, Li, Co, Se
Traffico stradale	Zn - Ba abrasione gomme Cu - Sb abrasione freni Ti, Sr, Zr risospensioni polveri

Nella seguente tabella si riporta in dettaglio le fonti di emissioni, e per ciascuna gli elementi caratteristici infine si riporta la bibliografia di riferimento.

Tab. 59: Fonti di emissione ed elemento indicatori.

Fonti	Elementi indicatori	Riferimenti bibliografici
Emissione di veicoli	Br, Pb, Cu, Fe, K, Zn, Ni, Cd, Ti, Sn, Ba, Mn	Manoli 2002, Pacyna 1986, Monaci 2000, Marcazzan 2001, Singh 2002, Swietlicki 1996, Al-Momani 2003.
Industria Impianti per la produzione di energia	Zn, Mn, As, Cr, Cu, Cr	Pacyna 1986, Marcazzan 2001, Vallius 2002 Singh 2002
Combustibili fossili	Cr, Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, V, Fe, Mn	Manoli 2002, Pacyna 1986, Singh 2002, Swietlicki 1996, Al-Momani 2003.
Carbone	As, Se	Manoli 2002, Swietlicki 1996
Rivestimenti Pneumatici	Zn	Manoli 2002, Pacyna 1986, Singh 2002, Swietlicki 1996.
Freni	Fe, Cu, Sb	Manoli 2002, Wecwerth 2001
Diesel	Cu	Manoli 2002, Swietlicki 1996
Benzina	Fe, Ca, Al, Si, Mo, Cr, Mg, Ni, Zn, Cu, Mn, Sr, Co, Sb, Ti, Pb	Wang 2003
Diesel	Ca, Al, Mg, Si, Fe, Ba, Sr, Zn, Cr, Mo, Ti, Pb	Chen 2002
Petrolchimico	Ni, V	Querol 2003, Rodriguez 2004, Moreno 2006

La presenza di elementi nel PM è legata oltre che alla sorgente emissiva di provenienza: naturale o antropica, anche alle dimensioni del particolato a cui sono adesi (Marcazzan et al., 2001). Schroeder et al., (1987) propongono una distribuzione degli elementi in funzione delle dimensioni delle particelle, distinguendo in funzione delle concentrazioni aree rurali, urbane ed industriali.

Tab. 60: Concentrazione e distribuzione modale di vari elementi trovati nell'aerosol atmosferico (Schroeder, 1987).

Elemento	Moda	Concentrazione ng m ⁻³		
		Remoto	Rurale	Urbano
Fe	F e C	0.6-4200	55-14500	139-13800
Pb	F	0.01-65	2-1700	30-90000
Zn	F	0.03-450	10-400	15-8000
Cd	F	0.01-1	0.4-1000	0,2-7000
As	F	0.01-2	1-28	2-2500
V	F e C	0.01-15	3-100	1-1500
Cu	F e C	0.03-15	3-300	3-5000
Mn	F e C	0.01-15	4-100	4-500
Hg		0.01-1	0.05-160	1-500
Ni	F e C	0.01-60	1-80	1-300
Sb	F	0-1	0.5-7	0.5-150
Cr	F e C	0.01-10	1-50	2-150
Co	F e C	0-1	0.1-10	0.2-100
Se	F e C	0.01-0.2	0.01-30	0.2-30

(F = moda fine, C = moda grossolana)

Dalla tabella si evince che elementi come il Pb, Fe e Cu sono presenti in quantità spesso molti ordini di grandezza più alte di elementi come Co, Hg e Sb.

La presenza e la distribuzione nella frazione fine e/o grossolana può essere indicativa della sorgente, infatti, alte concentrazioni di Al, Si, Ca, Fe distribuiti nella frazione grossolana denotano un'origine prevalentemente crostale; elementi come S e Pb presenti nella moda fine denotano un'origine prevalentemente antropica. Un altro trend distributivo riguarda la stagionalità, è stato studiato che nei mesi nei quali la concentrazione di particolato risulta essere maggiore, anche il contributo degli elementi aumenta (Marcanzan *et al.*, 2001), tranne che per quegli elementi di origine crostale la cui concentrazione nei mesi estivi aumenta perché è favorito il processo di erosione dei suoli (Hao *et al.*, 2007).

Gli elementi sono importanti anche nei processi metabolici degli organismi viventi tanto che in funzione delle quantità fisiologiche necessarie si distinguono i *macronutrienti* e i *micronutrienti*. Mentre per alcuni le quantità necessarie sono elevate: Na, K, Cl, Mg, Ca, P, S (macronutrienti), per altri (micronutrienti) come il V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Se, F, I, la loro presenza in dosi massicce può portare più danno che benefici. Quest'ultimi in processi metabolici legati alle attività proteiche sia di tipo enzimatico, che strutturale che di riserva.

Le interazioni negative metallo-organismo umano si manifestano attraverso i seguenti effetti:

- ✓ generando fenomeni di stress ossidativi;
- ✓ sostituendo diversi cationi polivalenti come calcio, zinco e magnesio nelle strutture proteiche;
- ✓ accumulandosi negli organelli cellulari ed interferendo con le loro funzioni, per esempio il piombo nei mitocondri inibisce l'apporto di Ca²⁺ e cambia il potenziale di membrana (Chavez *et al.*, 1987);

- ✓ legandosi a proteine enzimatiche e inibendo la loro funzione (Goering *et al.*, 1993);
- ✓ legandosi al DNA influenzando l'espressione dei geni, per esempio il nichel interagisce con la cromatina inducendo effetti cancerogeni;
- ✓ interagendo con i canali ionici presenti sulla membrana cellulare con effetti neurotossici (Toscano e Guilarte, 2005).

Alcuni studi hanno suggerito che i metalli di transizione, in particolare il ferro, potrebbero avere effetti avversi attraverso meccanismi non classici come la produzione di radicali idrossidi (Gilmur *et al.*, 1996).

I metalli interagiscono con i diversi apparati provocando sintomi differenti. Nella seguente tabella si riportano gli apparati target e i diversi effetti a seconda del metallo considerato.

Tab.61: Effetti avversi dei metalli sui diversi sistemi corporei (Kampa e Castannas, 2007).

Sistema bersaglio	Effetti avversi
Apparato respiratorio	Alcuni metalli pesanti come arsenico, nickel e vanadio sono coinvolti in fenomeni di irritazione delle vie respiratorie seguiti da broncostrizioni e dispnea. Esposizioni croniche ai metalli possono portare ad una diminuzione della funzione polmonare con conseguente asma, enfisema e cancro.
Apparato cardiovascolare	Sintomi come tachicardia, aumento della pressione sanguigna e anemia sono stati osservati come conseguenza di inquinamenti da metalli pesanti specialmente mercurio nichel e arsenico.
Apparato nervoso	Neuropatologie, con sintomi come disturbi della memoria, del sonno, rabbia, fatica, tremori alle mani, disturbi alla vista e alla parola, sono stati registrati dopo esposizioni ad arsenico, piombo e mercurio. L'esposizione al mercurio può causare danni al sistema delle dopamine, al sistema del glutammato e al complesso sistema del N-metil-D- Aspartame che gioca un ruolo importante nelle funzioni della memoria. Il mercurio è responsabile di alcuni tipi di cancro neurologico
Sistema urinario	I metalli pesanti aumentano il rischio di nefrocalcolosi e di cancro al rene. I metalli pesanti possono indurre danni al fegato come un' iniziale disfunzione tubolare, evidenziata da un incremento dell'escrezione di proteine a basso peso molecolare con progressiva diminuzione del tasso di filtrazione glomerulare (GFR).
Gravidanza	Aumento del rischio di aborti spontanei e riduzione della crescita fetale (Shell <i>et al.</i> , 2006) L'esposizione dei genitori al piombo può essere responsabile di malformazioni congenite e lesioni del sistema nervoso centrale nel feto (Garza <i>et al.</i> , 2006)

ALLEGATO B

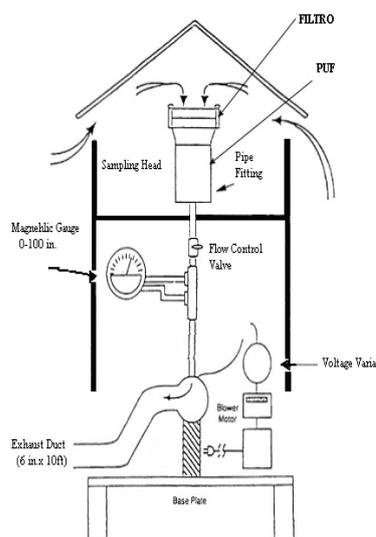
CAMPIONAMENTO E METODOLOGIA ANALITICA

Campionamento

Il presente lavoro di tesi consta sostanzialmente di due linee di ricerca: la determinazione dei composti organici IPA e POPs e la determinazione degli elementi in tracce.

Gli IPA sono stati determinati nella frazione grossolana, dispersa, e nella frazione ultrafine del particolato atmosferico. La raccolta dei campioni ha previsto l'utilizzo di campionatori differenti che verranno di seguito descritti.

- Alto volume *TE 5000 High Volume Air Sample* PUF (HV-PUF) (Fig. 26) in grado di



prelevare il particolato atmosferico distinto operativamente in due frazioni: la frazione grossolana o particolata e la frazione dispersa o gassosa. Tali frazioni vengono raccolte rispettivamente in un filtro in fibra di quarzo con maglia nominale pari a $1 \mu\text{m}$ e in una schiuma di poliuretano PUF. I due supporti (PUF e filtro) sono sistemati nel 'Sampling Head', in corrispondenza del tubo di aspirazione al quale è collegata una pompa un sistema di misurazione del flusso e 'Magnehelic Gauge'.

Fig. 26: Schema del campionatore HV PUF.

I campionatori sono stati periodicamente calibrati per poter determinare quantitativamente il flusso d'aria di esercizio. La taratura (*Operation manual, Tisch® Environment, Inc.*) è stata effettuata mediante manometro differenziale, misurando la differenza di pressione tra la pressione atmosferica e quella esercitata dalla pompa di aspirazione a valle del filtro.

In questo modo al valore segnato dal 'Magnehelic Gauge' è stata attribuita, alle condizioni di temperatura e pressione atmosferica del momento, una variazione di pressione, che viene convertita in un flusso d'aria standard (eq. 7).

$$Q_{std} = \frac{1}{m \cdot \sqrt{H_2O \cdot \frac{P_a}{760} \cdot \frac{298}{T_a}} - b} \quad \text{eq. 7}$$

dove:

Q_{std} = flusso attuale come indicato dal calibratore ($m^3 \text{ min}^{-1}$);

H_2O = lettura del manometro durante la calibrazione (mm Hg);

T_a = temperatura dell'ambiente durante la calibrazione (K);

P_a = pressione barometrica dell'ambiente durante la calibrazione (mm Hg);

m = pendenza Q_{std} dell'apertura (dato fornito dal costruttore);

b = intercetta Q_{std} dell'apertura (dato fornito dal costruttore).

Il valore segnato dal '*Magnehlic Gauge*', che è un flusso in condizioni standard, viene convertito in un flusso alle condizioni reali secondo l'equazione 8:

$$FLOW = \sqrt{magn \cdot \frac{P_a}{760} \cdot \frac{298}{T_a}} \quad \text{eq. 8}$$

dove:

FLOW = valore del Magnehlic Gauge corretto con T e P correnti;

magn = valore del Magneheilc Gauge durante la calibrazione;

P_a = pressione barometrica dell'ambiente durante la calibrazione (mm Hg);

T_a = temperatura dell'ambiente durante la calibrazione (K);

Simulando l'intasamento del filtro con la chiusura progressiva della '*Flow Control Valve*' si costruisce una curva di taratura, usando Q_{std} e Flow rispettivamente come variabile indipendente e dipendente. I parametri di pendenza e l'intercetta della regressione lineare, che deve avere coefficiente di correlazione maggiore a 0.990, vengono utilizzati per il calcolo del flusso del campionatore durante il periodo di campionamento (eq. 9).

$$Q = \frac{1}{m} \cdot \left(\sqrt{magn \cdot \frac{P_{av}}{760} \cdot \frac{298}{T_{av}}} - b \right) \quad \text{eq. 9}$$

dove:

Q = flusso in m^3 durante il periodo di campionamento;

m = pendenza della retta di calibrazione;

b = intercetta della retta di calibrazione;

magn = valore del *Magneheilc Gauge* durante il campionamento,

P_{av} = pressione barometrica dell'ambiente durante il campionamento (mm Hg),

T_{av} = temperatura dell'ambiente durante il campionamento (K).

L'impiego di questo campionatore prevede, quindi, la registrazione nel contempo dei dati meteo del periodo di campionamento affinché si possa procedere alla taratura.

- Campionatore LOW PRESSURE IMPACTOR (LPI-Dekati). E' in grado di distinguere il materiale particolato in 13 classi dimensionali dai 0.03 ai 10 μm .

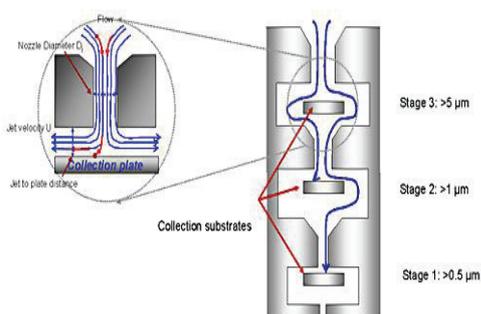


Fig. 27 Schema dell'impattore.

Operativamente le diverse frazioni vengono raccolte in supporti (nel presente lavoro si sono utilizzati supporti in alluminio e in policarbonato). Il principio operativo si basa sull'impatto delle particelle sui supporti a seguito di una differenziazione fisica ottenuta attraverso la creazione di percorsi che l'aria compie e con essa le particelle (Fig. 27).

Quest'ultime, però, subiscono delle deviazioni in funzione della loro inerzia che considera sia la dimensione che la densità; quindi nell'impattore particelle grandi ma leggere si comportano come particelle piccole ma pesanti perché hanno uguale inerzia. Lo strumento è composto da una pompa di aspirazione e dall'impattore (Fig. 28). Durante la fase di campionamento è importante il mantenimento delle condizioni di pressione, ciò viene effettuato con un "Pressure Gauge" in grado di misurare la differenza di pressione tra la testa e la coda dell'impattore. Questo parametro è utile, in particolare, per garantire il *cut-off* dei singoli stadi. Il valore della differenza di pressione da mantenere è pari a 100 mbar.



Fig. 28: Campionatore DEKATI-LPI.

Il calcolo del volume d'aria campionato viene effettuato con un foglio excel nel quale si riportano le condizioni di campionamento (temperatura, pressione e tempo di campionamento) e che permette la conversione del flusso d'aria in un volume d'aria aspirata.

Per quanto concerne il campionamento di particolato atmosferico destinato all'analisi elementale, sono utilizzati due campionatori:

- *Low Pressure Impactor* (LPI-Dekati) sul quale sono stati montati dei supporti in policarbonato le cui modalità di utilizzo sono state descritte precedentemente;

- *Tisch® Environmental Inc., Village of Cleves, OH -ANDERSEN HV-* in grado di campionare aerosol distinguendo sei classi dimensionali (Fig. 29). Tale selezione viene ottenuta attraverso dei percorsi obbligati che vengono preferiti dalle particelle a seconda del loro diametro aerodinamico equivalente. L'impattore (High Volume Cascade Impactors Model TE-236) (Fig. 30) è costituito da un sistema di lamelle scanalate, e proprio tali scanalature rappresentano il percorso del particolato. I filtri utilizzati presentano anch'essi delle scanalature che seguono le incisioni delle lamelle

dell'impattore, tranne l'ultimo, il *back*, il quale raccoglie la frazione più grossolana. Il flusso di campionamento è pari a $1.13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$.

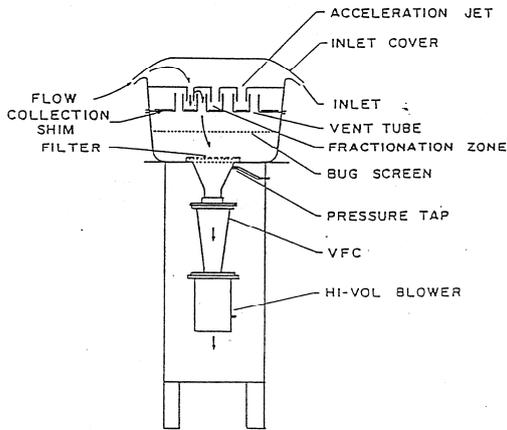


Fig. 29: Schema del campionatore Andersen.

- 1 Stage 1
- 2 Stage 2
- 3 Stage 3
- 4 Stage 4
- 5 Stage 5
- 6 Base Plate
- 7 8" x 10" Gasket
- 8 Cartridge Screen
- 9 Filter Paper
- 10 Cartridge Bolt
- 11 Thumb-nut
- 12 Thumb-nut

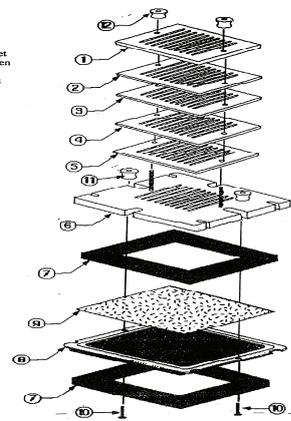


Fig. 30: Impattore.

Questi campionatori sono stati impiegati in modo differente in funzione degli analiti da determinare. Le tabelle seguenti (tab. 62 e tab. 63) riportano la strategia di campionamento in ogni sito indagato.

Tab. 62: Strategia di impiego dei campionatori nei tre siti di indagine.

	<u>Sarajevo</u>	<u>Belgrado</u>	<u>Venezia</u>
LPI - Dekati			✓
HV-PUF organici	✓	✓	✓✓*
Tisch® ANDERSEN HV	✓	✓	

Tab. 63: Analiti determinati per ciascuna area di indagine.

	<u>Sarajevo</u>	<u>Belgrado</u>	<u>Venezia</u>
IPA	✓	✓	✓*
PCN			✓
PBDE			✓
elementi	✓	✓	
acrilammide			✓

Sono stati installati nel contempo due campionatori ad alto volume, di cui uno equipaggiato con anemometro per rilevare la velocità e la direzione del vento.

^N **METODOLOGIA ANALITICA**

Determinazione degli IPA nelle fasi particolata e dispersa

La metodica impiegata per la determinazione di composti organici (*i.e.* IPA) in aria prevede il campionamento di grandi volumi di aria così come previsto da EPA1999, 2007, 2008 (metodi 1614, 1668,1668b, TO-13A). Il campionamento prevede la distinzione del particolato presente nel volume d'aria in due frazioni: la frazione particolata che viene trattenuta in un filtro in fibra di quarzo; e la frazione gassosa intrappolata in una schiuma di poliuretano (PUF). Poiché l'analisi avviene per via gascromatografica, è necessario trasferire in fase liquida gli analiti, estraendoli con uno o più solventi opportuni. L'estratto viene trattato mediante una procedura di purificazione cromatografica su materiale adsorbente, per eliminare parte dei possibili interferenti che possono alterare il segnale strumentale. Il principio per l'allontanamento degli interferenti si basa sulla possibilità di formazione di legami con la fase stazionaria in colonna in modo inconvertibile, così da essere trattenuti in colonna, oppure possono semplicemente interagire con essa in modo da avere tempi di uscita dalla colonna differenti dagli analiti. La metodica utilizzata nel presente lavoro prevede l'estrazione con una miscela 1:1 v/v dei due solventi: n-esano, adatto per i composti organici alogenati (PCB, PBDE) e diclorometano più polare e affine agli IPA (Jaward *et al.*, 2004; Gambaro *et al.*, 2004).

Operativamente le fasi condotte sono:

✓ fase di decontaminazione dei supporti: prima del campionamento ogni supporto è stato decontaminato con procedura differente a seconda del supporto stesso. Mentre i filtri in fibra di quarzo sono stati messi in muffola a 400 °C per 4 ore, i PUF sono stati sottoposti a due cicli di lavaggio con toluene e un terzo ciclo in miscela diclorometano: n-esano 1:1 v/v utilizzando il PSE-one[®] (*Applied Separations Inc.*, Allentown, PA, USA). Il PSE-one[®] viene utilizzato sia nella fase di pulizia dei supporti sia nella fase di estrazione;

✓ fase di campionamento secondo quanto precedentemente descritto;

✓ fase pre-analitica: dopo il campionamento i PUF e i filtri sono stati conservati in cella frigo ad una temperatura di -20 °C. Prima dell'estrazione sono state aggiunte quantità note delle soluzioni standard M-IPA, M-PCB, M-PBDE, SI-IPA. Le prime soluzioni (M-ii) hanno funzione di standard interno per la quantificazione rispettivamente degli IPA, dei PCN e dei PBDE, mentre l'ultima (SI-IPA) funge da surrogato per il controllo della metodologia analitica.

✓ La fase successiva è l'**estrazione** effettuata con PSE-one[®] con miscela estraente costituita da diclorometano: n-esano 1:1 v/v (3 cicli). Tale strumento è in grado di trasferire in fase liquida gli analiti raccolti sui filtri e/o PUF. Il PSE-one[®] è un sistema automatico di estrazione ad alta pressione in presenza di solvente scelto opportunamente. Il campione, inserito in un alloggio in acciaio (*vessel*), entra in contatto con il solvente ad alte temperature e pressioni, (stabilite dall'operatore in base alle caratteristiche della matrice e degli analiti), in modo da favorire il massimo trasferimento degli analiti tra il supporto e la soluzione estraente. Il solvente viene pompato all'interno della *vessel*, e qui permane mantenendo le condizioni di temperatura e pressione per un tempo noto. Nello

specifico la miscela viene portata a 100 °C e 100 bar e mantenuta in tali condizioni (statiche) per 5 minuti. Al termine di ogni ciclo il solvente viene scaricato e raccolto, mentre un flusso di azoto viene fatto fluire (*gas flush*) per assicurare la raccolta di tutta la miscela eventualmente ancora presente. Successivamente il campione preventivamente disidratato con 2 gr di solfato di sodio anidro viene poi sottoposto alla riduzione del volume a 500 µL con leggero flusso di azoto mediante Turbovap® II. Il Turbovap® II (Caliper Life Science, Hopkinton, MA, USA) permette di ottenere la riduzione del volume del campione controllando le condizioni operative quali la temperatura e il flusso di azoto. Gli estratti vengono trasferiti in ditali di vetro (*Zymark*®) da 200 mL muniti di serbatoio graduato. Lo strumento consta di 6 postazioni per ospitare altrettanti ditali contemporaneamente, e permette di ottenere l'evaporazione del solvente riducendo la perdita degli analiti. Un sensore ottico ed un segnale acustico segnalano il raggiungimento del volume impostato (500 µL). La procedura analitica applicata consta di due fasi di riduzione del volume una *pre* e una *post* purificazione.

✓ La fase successiva è di **purificazione** che consente la separazione cromatografica degli analiti dai composti interferenti. E' stata effettuata utilizzando un sistema automatizzato *PowerPrep*™ e l'eluizione è stata condotta con 30 mL di n-esano. La fase di *clean-up* consiste pertanto nella ripartizione liquido-solido dei componenti tra la fase stazionaria e l'eluente. Il *PowerPrep*™ (*FMS, Fluid Management System Inc.*, Waltam, MA, USA) è un sistema automatizzato per la purificazione dei campioni. L'estratto (dopo essere stato disidratato e concentrato) viene fatto passare attraverso una (o più in funzione della matrice) colonne cromatografiche che sono state preventivamente condizionate con esano. Le colonne sono in teflon e la fase stazionaria può essere di differenti tipologie, nello specifico si sono utilizzate colonne con silice neutra e allumina. Lo strumento consiste in un sistema computerizzato per il controllo dell'apertura e chiusura di valvole in modo da raccogliere o scartare le differenti frazioni. E' possibile modificare le programmate controllando i volumi di condizionamento delle colonne e/o di eluizione e/o di lavaggio; nonché il flusso del solvente stesso. Tutta la fluidica della strumentazione è in teflon in modo da evitare che il solvente di purificazione abbia qualche effetto sui raccordi e provochi la contaminazione del campione (*Abad et al.*, 2000). Dopo la fase di purificazione il volume è stato portato a 200 µL con un leggero flusso di azoto quindi vengono aggiunti 100 µL di isotano, infine il campione viene posto in *vials*.

✓ Fase analitica **strumentale**.

La fase analitico-strumentale ha previsto l'utilizzo di due strumentazioni un *High Resolution Gas Chromatography – Low Resolution Mass Spectrometry* (HRGC-LRMS) - *Agilent Technologies 7890A GC System* accoppiato con uno spettrometro di massa al quadrupolo *Agilent Technologies 5975C inert MSD*, per la determinazione degli IPA e dei PBDE (cambiando colonna).

Mentre per la determinazione dei PCN si è utilizzato un *High Resolution Gas Chromatography – High Resolution Mass Spectrometry Hewlett Packard* (HRGC-HRMS) – *Agilent 6890 Series GC System*) accoppiato ad un analizzatore di massa a doppia focalizzazione *MATXP Thermo Finnigan*.

Non potendo disporre di un materiale certificato per la determinazione degli inquinanti in fase gassosa, la valutazione dell'accuratezza, della ripetibilità e della resa della metodologia analitica sono state effettuate analizzando dei supporti a cui sono state aggiunte quantità note delle soluzioni, N-IPA, N-PCN e N-PBDE prima di effettuare l'estrazione.

L'accuratezza, la resa e il limite di rilevabilità della metodica sono stati valutati in lavori precedenti (tesi Argiriadis E. a.a. 2009-2010).

Determinazione dei composti organici nel particolato ultrafine

La metodica analitica per l'estrazione dei composti organici nella frazione ultrafine dell'aerosol atmosferico ha seguito lo stesso principio della procedura descritta precedentemente; tralasciando la fase *clean-up* vista l'esiguità di particolato raccolto. I campioni raccolti sui filtri in alluminio sono stati marcati con la miscela contenente M-IPA, M-PCB, M-PBDE e SI-IPA ed estratti in bagno ultrasuoni a temperatura ambiente, in miscela diclorometano: n-esano 1:1 v/v. L'estratto è stato concentrato portando a volume finale 200 μL con un leggero flusso di azoto in Turbovap® II quindi aggiunti 100 μL di isotano. Infine il campione è stato posto in *vials*.

L'analisi strumentale sia per i campioni è effettuata iniettando 3 μL di campione in:

- (HRGC-LRMS) gas-cromatografo Hewlett-Packard 6890 Series GC System (colonna HP5MS da 60 m) con rivelatore a doppia focalizzazione MAT XP Thermo Finningan, per la determinazione dei PCN;

- (HRGC-HRMS) gas-cromatografo Agilent Technologies 7890 GC System accoppiato con rivelatore a spettrometria di massa Agilent Technologies 585C inert MSD per la determinazione degli IPA è stata montata una colonna in silice fusa con fase stazionaria costituita da 5% fenil, 95% metil polisilossano lunga 60 m; mentre per la determinazione dei PBDE si è usata la medesima colonna con lunghezza 15 m.

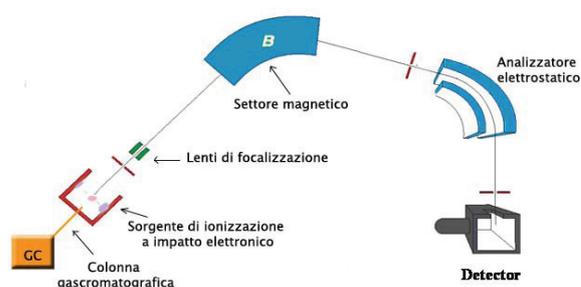


Fig. 31: Schema del GCHR-HRMS

Nella figura a lato si riporta lo schema generale del gascromatografo (HRGC-HRMS) utilizzato per l'analisi dei composti organici. Esso è costituito dalle seguenti parti:

Gascromatografo: pochi microlitri di campione sono introdotti nell'iniettore. Qui il campione viene volatilizzato e ad opera di un gas carrier (elio, grado ricerche) viene spinto in testa alla colonna capillare.

La colonna viene riscaldata secondo una programmata di temperatura, garantendo la volatilizzazione degli analiti in ragione delle loro caratteristiche chimico-fisiche. La colonna è dunque la sede della

ripartizione, ogni singolo analita tenderà a permanere in essa più o meno a lungo in funzione delle sue caratteristiche chimico-fisiche.

Sorgente di ionizzazione a impatto elettronico: un filamento riscaldato emette elettroni che impattano contro le molecole analite creando degli ioni. Questi seguono dei percorsi obbligati creati per focalizzazione di lenti elettrostatiche. Il fascio è indirizzato all'analizzatore di massa, costituito dal settore magnetico e dal settore elettrostatico, sottoposti ad un vuoto.

Settore magnetico: in funzione del rapporto massa/carica gli ioni prodotti vengono selezionati e accelerati. L'applicazione di un potenziale V che crea un campo magnetico B , all'interno del magnete, impartisce una deflessione nella traiettorie degli ioni stessi. Una volta fissato il campo magnetico B da applicare al fascio di ioni, questi imprime agli stessi un raggio di curvatura che permette di uscire dal settore magnetico. Quindi in funzione del rapporto massa/carica è possibile selezionare opportunamente il potenziale di accelerazione.

Settore elettrostatico: ha il compito di focalizzare gli ioni in energia cinetica ed è costituito da due piastre curve a cui è applicato un campo elettrostatico radiale. Il raggio di curvatura del fascio di ioni che passa attraverso questo settore è determinato, per un valore costante di potenziale, dall'energia cinetica degli ioni. Gli ioni che emergono dal settore elettrostatico sono quindi focalizzati in energia cinetica.

Detector: costituito da un dinodo di conversione che trasforma il fascio di ioni in elettroni e da un elettromoltiplicatore che amplifica il segnale elettrico. L'intensità di corrente generata è proporzionale alla quantità di ioni che arrivano al detector.

L'analisi cromatografica di tipo qualitativo consiste nel riconoscimento dei singoli picchi del *Total Ion Chromatogram* (TIC) attribuendoli ai congeneri presenti nel campione. L'interpretazione del cromatogramma è stata effettuata durante la messa a punto della metodica analitica applicata. Ciò è stato possibile utilizzando delle soluzioni commerciali delle singole classi a titolo e composizione nota. Per l'identificazione degli IPA e dei POPs sono state utilizzate le seguenti soluzioni:

Per i PCN (si sono utilizzati i marcati PCB) (Manodori *et al.*, 2006):

- nativi PCN ECN-5178 CIL concentrazione $1\mu\text{g mL}^{-1}$
- marcati PCB Isotope Labeled PCB Standard CIL da $40\mu\text{g mL}^{-1}$.

Per gli IPA:

- nativi PAH Mix 9 (U EPA 16) Dr Ehrenstofer $10\text{ ng }\mu\text{L}^{-1}$
- marcati Carbon- 13 Labeled PAH Standard CIL $100\mu\text{g mL}^{-1}$

Per i PBDE:

- nativi PBDE EO-5103 CIL concentrazione $2.5\text{ a }10\mu\text{g mL}^{-1}$
- marcati PBDE EO5100 CIL concentrazione $100\text{-}250\text{ ng mL}^{-1}$

La prima fase del riconoscimento consiste nel confronto del cromatogramma delle soluzioni standard con quello dei campioni. Una volta attribuiti tutti i picchi ai congeneri e per ognuno identificato il tempo di ritenzione (RT), si procede all'applicazione sulla matrice ambientale. La corrispondenza dello spettro di massa del picco indagato con quello riportato in letteratura e la verifica del tempo di ritenzione, consentono ragionevolmente di attribuire il picco sospetto al composto preso in considerazione (tesi S. De Pieri a.a. 2003-2004).

L'analisi quantitativa degli analiti nel campione avviene per confronto tra le aree dei picchi dei composti nativi con quelle dei composti marcati. Per la quantificazione degli IPA si è utilizzato il marcato ^{13}C -fenantrene mentre per la determinazione dei PCN e dei PBDE si è usato un congenere marcato per ogni classe di clorurazione-bromurazione.

La concentrazione del composto i -esimo è determinata dalla relazione (eq. 10):

$$C_i : A_i = C_m : A_m \quad \text{eq. 10}$$

dove:

A_i = area del composto i -esimo

C_i = concentrazione del composto i -esimo (incognita)

C_m = concentrazione del marcato

A_m = area del marcato

I valori ottenuti sono corretti per un fattore di risposta che tiene conto della diversa risposta strumentale degli analiti. La quantità del congenere i -esimo è quindi (eq. 11):

$$C_i^* = \frac{C_i}{FR} \quad \text{eq. 11}$$

C_i^* = quantità dell'analita i -esimo corretta.

FR = Fattori di Risposta

La determinazione dei Fattori di Risposta è stata effettuata periodicamente iniettando le soluzioni FR-PCB , FR-IPA , FR-PBDE, FR-PCN. Il valore dei singoli Fattori di Risposta è stato calcolato con la seguente formula (eq. 12):

$$FR = \frac{A_i \cdot C_m}{A_m \cdot C_i} \quad \text{eq. 12}$$

dove:

A_i = area del picco del composto i -esimo

C_i = concentrazione del composto i -esimo (concentrazione nota)

A_m = area del picco del marcato

C_m = concentrazione del picco del marcato (concentrazione nota).

E' stato oggetto del presente lavoro di tesi la valutazione della metodologia. Mancando la matrice certificata di riferimento sono stati utilizzati dei filtri in alluminio ai quali sono state aggiunte quantità note di surrogati. Per l'accuratezza sono state effettuate in parallelo 5 prove aggiungendo ai filtri oltre che i surrogati anche i relativi marcati. Le perdite di analita, che possono

infiarsi la metodica durante lo svolgersi, coinvolgeranno in egual misura sia i “nativi” che i marcati, quindi in termini quantitativi la proporzionalità del segnale strumentale dovrebbe garantire la corretta quantificazione.

La procedura per la determinazione della ripetibilità è stata effettuata con 5 prove in parallelo seguendo lo stesso procedimento descritto per l'accuratezza.

Il LOD della metodica è stato determinato utilizzando 5 prove in parallelo con altrettanti filtri a cui sono state aggiunte le soluzioni dei marcanti. Il LOD è stato calcolato con la seguente equazione:

$$\text{LOD} = \text{BIANCO} + 3\sigma \quad \text{eq. 13}$$

dove σ è la deviazione standard.

Determinazione dell'Acrilammide

La procedura analitica per la determinazione dell'acrilammide prevede le seguenti fasi:

- sminuzzamento del filtro marcato con 100 μL della soluzione $^{13}\text{C}_3$ Acrilammide;
- estrazione in metanolo con bagno ultrasuoni con due cicli consecutivi da 14 minuti ciascuno;
- filtrazione con filtro PTFE (Ø 25 mm e 0.45 μm) e metanolo, al fine di rimuovere tracce di filtro e di particolato;
- aggiunta di 1 mL di acqua ultrapura;
- riduzione di volume in turbovap[®] II alla temperatura di 39°C e flusso di 3 psi fino a volume finale di 500 μL ;
- aggiunta 1 mL di acqua ultrapura;
- agitazione in Vortex per due minuti;
- diluizione del campione (1:10 v/v).

Quindi si è proceduto all'analisi strumentale in High Performance Liquid Chromatography

interfacciato con uno spettrometro di massa (HPLC/ESI(+)/MS-MS Applied Biosystem API4000 – Biosystem/MDS SCIEX, Concord, Ontario Canada) è lo strumento utilizzato per la determinazione di questo particolare analita. La fase stazionaria è costituita da particelle solide impaccate alloggiate all'interno di una colonna in genere di acciaio. La fase mobile è un liquido che opera in condizioni di alta pressione e a temperature tra i 20 e gli 80 °C. La figura a lato (Fig. 32) rappresenta lo strumento nelle sue componenti principali:

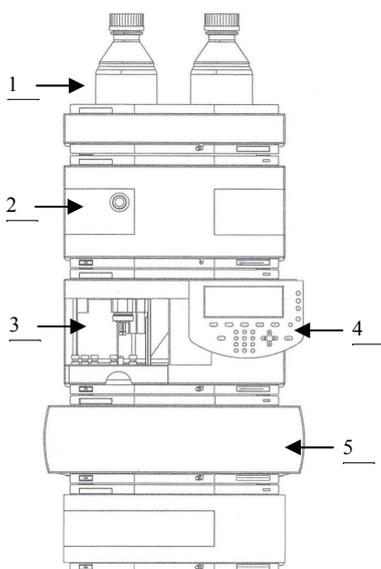


Fig. 32: Schema dello strumento HPLC.

- 1- *Serbatoi dei solventi* che contengono la fase mobile;
- 2- *Pompa binaria e degaser* che raggiungono pressioni intorno ai 400 bar;
- 3- *Autocampionatore*;
- 4- *Pannello di controllo dello strumento*,
- 5- *Alloggio della colonna cromatografia*.

La determinazione dell'acrilammide ha previsto l'utilizzo della tecnica ESI³ (+) ossia la sorgente ESI è impiegata in modalità positiva e porta alla formazione di una corrente di ioni positivi con rapporto m/z pari a 72,00 per il nativo e m/z pari a 75,10 per il marcato.

Determinazione degli elementi in tracce

Per quanto riguarda la metodologia analitica per la determinazione degli elementi, il protocollo utilizzato ha previsto le seguenti fasi:

✓ condizionamento dei filtri prima e dopo il campionamento per procedere alla valutazione gravimetrica. I filtri usati devono essere condizionati immediatamente prima di effettuare le pesate (precampionamento e post-campionamento). I filtri sono mantenuti all'interno di un box d'azoto a temperatura di condizionamento pari a 20 ± 1 °C; per un tempo di condizionamento maggiore di 48 h a umidità relativa intorno a 50 ± 5 %. I filtri nuovi sono stati conservati nel box fino alla pesata precampionamento. Le pesate pre e post-campionamento sono state eseguite in *clean-room* classe 100 con la stessa bilancia (Sartorius Competence CP64-0CE Balance (precisione di 0.01 mg) e, cercando di evitare il formarsi di cariche elettrostatiche sul filtro. Una volta terminato il condizionamento la pesata è stata ripetuta tre volte per ciascun filtro, in giorni diversi (24 ore tra una pesata e l'altra). Questo tipo di procedura rispetta le disposizioni normative contenute in allegato XI della legge n. 60 del 2002;

✓ disgregazione dei campioni mediante digestore a microonde (Milestone[®] 1600) fornito di rotore per l'utilizzo simultaneo di 10 bombe (sistema Milestone[®] HPR-1000/10S High Pressure), in miscela composta da 6 ml di HNO₃, 2 mL di H₂O₂ e 3 mL HF Ultrapuri (UPA) (Buccolieri *et al.*, 2005). La disgregazione dei filtri in policarbonato sui quali è stato campionato il particolato ultrafine è stata effettuata mediante un attacco acido con miscela composta da 6 ml di HNO₃, 1 mL di H₂O₂ e 1 mL HF Ultrapuri (UPA).

Tale procedura ha lo scopo di solubilizzare gli analiti e renderli disponibili alla successiva analisi strumentale. Operativamente i supporti vengono inseriti in bombe con *vessel* in Teflon da 100 mL ed aggiunta la miscela acida. Quindi avviata la corsa del microonde. Al termine della rampa di digestione le bombe vengono lasciate raffreddare e la soluzione risultante viene portata a volume in bottiglie da 30 mL precedentemente pesate. Le bottiglie così riempite vengono ripesate cosicché la

³ L'ESI è una tecnica di ionizzazione. Si forma una corrente di cariche costituita sia dall'analita che dal solvente. La progressiva desolvatazione favorisce la riduzione di volume della goccia e l'aumento della densità di carica, sino ad un limite dato dall'incapacità della tensione superficiale della goccia di sopportare la repulsione di cariche identiche. Ciò favorisce la rottura della goccia in piccole gocce che subiscono il medesimo processo. Il tutto procede sino alla completa evaporazione del solvente e alla progressiva formazione di ioni di analita in fase gas con carica unitaria o multipla.

differenza di peso possa essere utilizzata come riferimento per il corretto volume disgregato. Le bottiglie vengono poi conservate in frigorifero a 4 °C fino all'analisi strumentale. Ciascun ciclo di microonde viene intervallato da un ciclo di pulizia (giro a vuoto), con lo scopo di ripulire i contenitori (bombe in Teflon) usati per disgregare i campioni. Il giro a vuoto è costituito da un'apposita miscela di acidi (10 mL di HNO₃ Suprapur, 1 mL di HF UPA) e segue un programma a microonde con temperatura controllata (Tesi A. Freda 2006-2007);

✓ analisi dei campioni con spettrometro di massa a quadrupolo con sorgente di ionizzazione al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS Agilent 7500I).

La figura 33 rappresenta lo strumento nelle sue componenti principali:

- *Iniettore e Camera di nebulizzazione*, progettati per nebulizzare il campione formando un aerosol omogeneo e miscelandolo con il gas carrier (argon, grado ricerche).

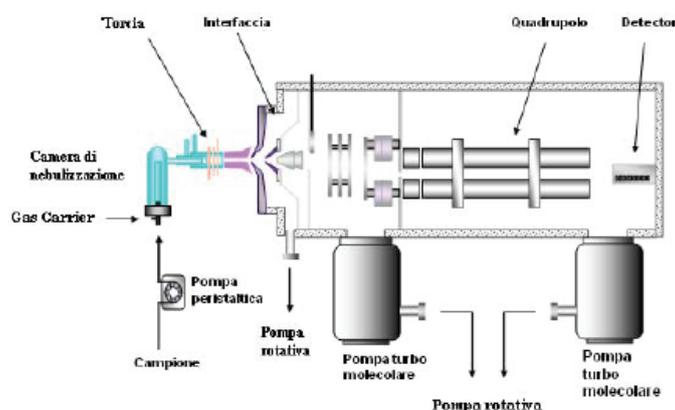


Fig. 33: Schema del ICP-MS.

- *Torcia* è costituita da tubi concentrici di quarzo al termine dei quali è situata una spirale di rame in tensione che dà origine ad un campo magnetico oscillante. Il plasma è un gas fortemente ionizzato a temperature comprese tra 6000 e 10'000 K e una volta acceso si autosostiene per mezzo del campo magnetico.

- *Interfaccia*, ha lo scopo di collegare il sistema di generazione del plasma, a pressione ambiente, con lo spettrometro di massa, in cui la pressione è molto più bassa ($1 \cdot 10^{-5}$ bar). Il sistema è costituito da due coni coassiali metallici forati che servono a introdurre gli ioni verso l'analizzatore.

- *Analizzatore quadrupolare*. Costituito da 4 barre di materiale conduttore inserite in 2 anelli di ceramica. Gli ioni vengono focalizzati all'interno delle 4 barre per mezzo di lenti elettromagnetiche a potenziali decrescenti. Il flusso di ioni attraversa lo spazio al centro delle quattro barre orizzontali parallele alle cui coppie diagonalmente opposte viene applicato un campo elettrico opposto con un segnale oscillante. Il campo risultante fa muovere gli ioni secondo traiettorie sinusoidali, consentendo solo a quelli con un dato rapporto massa/carica (m/z) di attraversare l'intero quadrupolo e giungere al rivelatore. Variando opportunamente la frequenza del campo oscillante è possibile selezionare progressivamente tutti gli ioni da determinare.

- *Detector*, è costituito da un elettrodo di conversione che trasforma gli ioni incidenti in elettroni e da un elettromoltiplicatore che amplifica il segnale elettrico. L'intensità di corrente generata è proporzionale alla quantità di ioni che arrivano al detector.

Per calibrare lo strumento e sviluppare la retta di taratura su cui basare le misure si utilizza uno standard esterno. Lo standard esterno utilizzato è composto da sei soluzioni multielementari a diversa concentrazione.

Lo standard interno invece serve per correggere le perdite di sensibilità della macchina e viene aggiunto ad ogni campione; come standard interno è stata usata una soluzione a 100 ppb di Rodio e Platino.

La metodologia è stata valutata mediante l'uso di materiale di riferimento standard, NIST 1648 (*Urban Particulate Matter*) stimando la precisione, il recupero e l'accuratezza. A tale scopo sono state pesate quantità note di materiale certificato (NIST-1648) su dei filtri uguali a quelli usati per il campionamento ed è stata applicata la stessa procedura utilizzata per i campioni.

L'accuratezza la precisione e il LOD della metodica sono riportati in Stortini *et al.* (2009).

Bibliografia

- Abad, E., Saulo, J., Caixach, J., Rivera, J. Evaluation of a new automated cleanup system for the analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in Environmental samples. *Journal of Chromatography A*. (2000), 893,383-391.
- Air Qualità Guidelines Europe 2nd edition 2000.
- Al Momani I. F., Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources, *Atmospheric Environment*. (2003), 37, 4507-4515.
- Alaee, M., Sergeant, D.B., Ikonou, M.G. and Luross, J. A Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry (GC/HR MS) Method for Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Fish. *Chemosphere*. (2001), 44, 1489-1495.
- Alee M., Arias P., Sjodin A., Bergman A. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in differents countries/regions and possible modes of releas. *Environmental International*. (2003), 29, 683-689.
- Alimonti A, Bocca, B., Mattei D., Pino, A. Italian biomonitoring survey for metals in adults and children. Human Biomonitoring Nutzen für die Politik – Herausforderung für die Wissenschaft. Political Benefits – Scientific Challenges, 26–28 September (2010), Berlin, Book of Abstracts, 108 p.
- Allsopp M., Santilli D., Johnston P. Stringer R. The tip of the iceberg. State of knowledge on persistent organic pollutants in Europe and the Arctic. *Primavera Amsterdam*. (1999)
- Anastasio, C., Martin, S.T. Atmospheric nanoparticles. In Banfield, J.F., Navrotsky, A. (Eds). Mineralogical Society of America. *Nanoparticles and the Environment*. (2001), 44., 293-349.
- Aničić, M., Tasić, Frontasyeva, M.V., and Tomašević, M. Active moss biomonitoring of trace elements with Sphagnum girgensohnii moss bags in relation to atmospheric bulk deposition in Belgrade, Serbia. *Environmental Pollution*. (2009), 157, 673-679.
- Appendix A to 40 CFR. Part 423–126 Priority Pollutants. Publishing EPA web. sito consultato: <http://www.epa.gov/region01/npdes/permits/generic/prioritypollutants.pdf>.
- AQEG (2005). Particulate matter in the United Kingdom AQEG, Defr, London.
- Argiriadis, E. Tesi di Laurea: “Determinazione di composti organici persistenti (POPs) in campioni di aerosol provenienti da aree urbane e remote.” Università Cà Foscari Venezia. Corso di Laurea in Scienze Ambientali, a.a 2010/2011.
- ARPAV 2006, Annual Report on Ambient Air quality, Aria 2006.
- Award, F.M., Farra, N.J., Harner, T., Sweetman, A.J., Jones, K.C.. passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbon and polychlorinated naphthalenes across Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry*. (2004), 23, 1355-1364
- Baird C, Cann, M. Environmental Chemistry. *Third Edition*. W. H. Freeman. (2004)
- Baird, C. Environmental Chemistry. *Freeman New York*. (1995), 275-276
- Barbaro Elena Tesi di laurea. Messa a Punto di metodologie analitiche per l'analisi dei composti organici polari nell'aerosol atmosferico mediante HPLC/MS-MS. Università Cà Foscari Venezia. Corso di Laurea in Chimica, a.a. 2008-2009.
- Barbaro, E., Zangrando, R., Moret, I., Barbante, C., Cescon, P., Gambaro, A. Free amino acids in atmospheric matter of Venice, Italy. *Atmospheric Environment*. (2011), 45, 5050-5057.
- Bargagli R. Antarctic Ecosystems. Environmental contamination, climate change, and human impact” *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg*. (2005).
- Bartoš, T., Cupr P., Klanova, J., Holoubek, I. Which compounds contribute most to elevated airborne exposure and corrispondine health risks in Western Balkans? *Environmental International*.(2009), 35, 1066-1071.
- Basbaum, C., Lemjabbar, H., Logphre, M., Li, D., Gensch, E., McNamara, N. Control of Mucin transcription by diverse injury-induced signaling pathways. *American Journal and Critical Care Medicine*. (1999), 160, 544-548.
- Baumard, P., Budzinski, H., Michon, Q., Garrigues, P., Burgeot, T., Bellocq, J. Origin and bioavailability of PAHs in the Mediterranean Sea from mussel and sediment records. *Estuary Coast Shelf*. (1998), 47, 77-90.
- Benner, J.R.; Bruce, A.; Gorden, G.E.; Wise, S.A. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: a roadway tunnel study. *Environmental Science Technology*. (1989), 23, 1269–12787.
- Berner, A., Lurzer, C.H., Pohl, F., Preining, D., Wagner, P. The size distribution of the urban aerosol in Vienna. *The Science of Total Environment*. (1979), 12, 245-261.
- Bidleman, T.F. Atmospheric processes. *Environmental Science and Technology*. (1988), 22, 361-367.
- Bidleman, T.F., Billing, W.N., Foreman, W.T. Vapor-particle partitioning semivolatile organic compounds: estimates from field collections. *Environmental Science and Technology*. (1986), 20, 1038-1043.

- Birnbaum L.S., Staskal D.F. Brominated flame retardants: cause for concern?. *Environmental Health Perspectives*. (2004), 112, 9-17.
- Blasco, M.; Domeño, C.; Nerin, C. Use of lichens as pollution biomonitors in remote areas: comparison of PAHs extracted from lichens and atmospheric particles sampled in and around the Somport tunnel. *Environmental Science and Technology*. (2006), 40, 6384-6391.
- Borlakoglu J.T. e Dils R.R. PCBs in human tissues. *Chem. Br.* (1991) 9,815-818.
- Brasseur, G.P., Orlando, J.J., Tyndall, G.S. Atmospheric chemistry and global change. Oxford University Press, U.S.A.(1999), cap. 4 ,117-157.
- Brook RD, Franklin B, Cascio W,. Air pollution and cardiovascular disease: a statement for healthcare professionals from the Expert Panel on Population and Prevention Science of the American Heart Association Circulation. (2004), 109,(21), 2655-71.
- Brunekreef B., Janssen, N.A.H., de hartog, J., Harssema, H., Knape, M., Van Vliet, P. Air pollution from truck traffic and lung function in childrend living near motorways. *Epidemiology*. (1996), 8, 298-303.
- Buccolieri, A., Buccolieri, G., Cardellicchio, N., Dell'Atti, A., Florio, E.T. Metals content in atmospheric particulate matter collected from an urban area of Abulia (Southern Italy). *Annali di Chimica*. (2005), 95, 15–25.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C., Garrigues, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*.(1997), 58, 85–97.
- Callén M.S., de la Cruz, J.M., Murillo, M.V., Navarro, M.V., Mastral, A.M. Some interference on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere*. (2008), 73, 1357-1365
- Camatini, M., Gualtieri, M., Mantecca, P. Gli aspetti tossicologici in-vitro e in-vivo. *Particelle in atmosfera conosciamole meglio*. (2008), 1, 115-118.
- Camuffo, D., Timperi, F., Zambini, G. Local mesoscale circulation over Venice as a result of the mountain-sea interaction. *Boundary Layer Meteorology*. (1978) 16, 83-92.
- Camuffo,D. Soleggiamento e radiazione globale su Venezia e Valpadana. Conferenza tenuta al Sep Pollution'(1978), Padova.
- Caricchia, A.M., Chiavarini, S., Pezza, M., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*. (1999), 33, 3731–3738.
- Casteleyn, L., Biot, P., Viso, A.C., 2009. From human biomarkers to human biomonitoring in environmental health in Europe. Highlights of the Conference held in Paris on November 4–5, 2008. Bulletin épidémiologique hebdomadaire, 16 June 2009. Special edition. Sito consultato:
[http://www.invs.sante.fr/publications/2008/biosurveillance/conference report.pdf](http://www.invs.sante.fr/publications/2008/biosurveillance/conference%20report.pdf);
[http://www.invs.sante.fr/publications/2008/biosurveillance/annex conference report.pdf](http://www.invs.sante.fr/publications/2008/biosurveillance/annex%20conference%20report.pdf).
- Chavez, E., Jay D., Bravo C., The mechanism of lead induced mitochondrial Ca²⁺ efflux. *J. Bioenerg. Biomembr*. (1987), 19, 285.
- Chen, S.J., Hsieh L.T., Tsai C.C., Fang G.C, Characterization of atmospheric PM₁₀ and related chemical species in southern Taiwan during the episode day. *Chemosphere*. (2003), 53, 29-41.
- Chester, R. Marine geochemistry. (2000), Blackwell Science, 506.
- Claus, A., Reinhold, C., Schienber, A. Acrylamide in cereal products: a review. *Journal of Cereals Science*. (2008), 47, 118-133.
- Colbeck, I. Particle emission from outdoor and indoor sources. *Charlson Science*. (1992), 253-423.
- Cormier, S.A., Lomnicki, S., Backes, W., Dellinger, B. Origin and health impact of emission of toxic by products and fine particles from combustion and thermal treatment of hazardous waste and materials. *Environmental Health perspective*. (2006), 6, 810-817.
- Corsolini S., Covaci A., Ademollo N., Focardi S., Schepens P. Occurrence of organochlorine pesticides (OPCs) and their enantiomeric signatures, and concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the Adelie penguin food web, Antarctica. *Environmental Pollution*. (2006), 140, 371-382.
- Cotham, W.E. and Bidleman, T.F. Polycyclic aromatic hydrocarbon and polychlorinated biphenyls in air at an urban and rural site near Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*. (1995), 29, 2782-2789.
- Crnković, D., Ristić, M., Jovanović, A., Antonović, D. Lovels of PAHs in the soils of Belgrade and its environs. *Environmental Monitoring Assess*. (2007), 125, 75-83.
- Dachs, J., Eisereich, S.J. adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science Technology*. (2000), 34, 3690-3697.
- Darnerud, P.O. Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, Dietary Exposure and Toxicology. *Environmental Health Perspectives Supplements*, 109 Suppl (2001) 1, 49-68.
- De Pieri S. Tesi di laurea “Evoluzione temporale del flusso di microinquinanti organici (PCB, IPA) entranti nella laguna di Venezia tramite l'aerosol atmosferico”, Università Cà Foscari Venezia. Corso di Laurea in Scienze Ambientali, a.a 2002-2003

- De Wit, C.A. An overview of brominated flame retardants in the environment, *Chemosphere*. (2002), 46, 583-624.
- Di Filippo P., Riccardi, C., Pomata, D., Buiarelli, F. Concentrations of PAHs and nitro and metil derivates associated with a size segregated urban aerosol. *Atmospheric Environment*. (2010), 23, 2742-2749.
- Dichiarazione di Rio de Janeiro su ambiente e sviluppo, versione ufficiale tradotta da quella inglese di giugno (2000) Principio 7 (1992).
- Dockery DW, Pope CA, Xu X, et al. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal Medical*. (1993), 329, 24, 1753-9.
- Donaldson, K., Tran, L., Jimenez, L.A., Duffin, R., Newby, D.E., Mills, N., MacNee, W., & Stone, W. Combustion-derived nanoparticles: a review of their toxicology following inhalation exposure. *Particle and Fibre Toxicology*. (2005), 2, 10.
- Dörr, G., Hippelein M., Hutzinger, O. Baseline contamination assesment for a new resource recovery facility in Germany. Part V: analysis and seasonal/regional variability of ambient air concnetrations of polychlorinated naphthalenes (PCN). *Chemosphere*. (1996) 33, 1563-1568.
- Duarte-Davidson R., Wilson S.C., Jones K.C.. PCBs and other organochlorines in human adipose t samples from the welsh population: I-adipose. *Enviromental Polluant*. (1994), 84, 69-77.
- Durmisevic, S., Durmisevic-Serdarevic, J., Durmisevic, J. 13th International research expert conference “trends in the development of machinery and associated techonology” TMT, (2009) Hamamet Tunisia, 16-21 ottobre 2009.
- Duval, M.M., Friedlander, S.K. Source resolution of polycyclic aromatic hydrocarbon in Los Angeles atmosphere application of CMB with first order decay. *US EPA Report* (1981) EPA-600/2-81-61
- Dybing E., Sanner T. Assesment of acrylamide in foods. *Toxicological Sciences*. (2003), 75, 7.
- EEA air pollution (Bosnia and Herzegovina)
- Sito Consultato: http://www.eea.europa.eu/soer/countries/ba/soertopic_view?topic=air.pdf
- Ente Zona Industriale di Marghera (EZI 2007) rete di controllo della qualità dell'aria presentazione rilevamenti dell'anno 2007. (2009), 1-74.
- Environmental Protection Agency EPA Guidelines for exposure assessment, (1992).
- Environmental Protection Agency EPA Risk assessment guidance for superfund (RAGS) part A: chapter 7, toxicity assessment and chapter 8 risk characterization (1996).
- Environmental Protection Agency (1999) Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Compendium Method TO-13A Determination of Polycyclic Aromatics Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS).
- EPA (1999) Method 1668, Revision A: Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS.
- Environmental Protection Agency EPA (2002), Health assessment document for diesel engine exhaust.
- Environmental Protection Agency EPA, Integrated risk information system, (2003),
- EPA (2007) Method 1614 Brominated Diphenyl Ethers in Water Soil, Sediment and Tissue by HRGC/HRMS.
- EPA (2008) Method 1668B Chlorinated Biphenyl Congeners in Water, Soil, Sediment, Biosolids, and Tissue by HRGC/HRMS.
- Erickson Analytical Chemistry of PCBs. *Lewis Publishers*, U.S.A. (1992).
- Eriksson, S., Karlsson, P., Tornqvist, M. Measurement of evaporated acrylamide during heat treatment of food and other biological materials. *LWT- Food Science and Tecnology*. (2007), 40, 706.
- European Comission- quantification of emission from ships associated with ship movements between ports in the European Community Final report, July 2002.
- Fang, G.C., Wu, Y.S., Chen, M.H., Ho, T.T., Huang, S.H., Rau, J.Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002–2003. *Atmospheric Environment*. (2004), 38, 3385–3391.
- Fassina V. A survey on air pollution and deterioration of stonework in Venice. *Atmospheric Environment*. (1978), 12, 2205-2211.
- Finizio, A., Mackay, D., Bidlemann, T., Harner, T. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semivolatile organic chemicals to aerosol. *Atmospheric Environment*. (1997), 31, 2289-2296.
- Fournier, A. controlling air emission from marine vessels. *Donald Bren School of Environmental Science and management, university of California Santa Barbara*. (2006).
- Freda A. Tesi di laurea “Determinazione degli elementi in tracce nel PM_{2.5} dell'area urbana di Venezia”, Università Cà Foscari Venezia. Corso di Laurea in Scienze Ambientali, a.a 2006-2007.
- Frederiksen M., Vorkamp K., Thomsen M., Knudsen L.E. Human internal and external exposure to PBDEs – a review of level sources. *International journal of hygiene and environmental health*. (2008), 212 (2), 109-134.
- Friedman M. Chemistry, Biochemistry and Safety of Acrylamide a Rewiew. *Journal Agriculture Food Chemistry*. (2003), 51, 4504.

- Gambaro A., Manodori L., Moret I., Capodaglio G., Cescon P., Determination of Polychlorobiphenyls and Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric aerosol of the Venice Lagoon. *Analytical Bioanalytical Chemistry*. (2003), 378, pp. 1806-1814.
- Gambaro A., Manodori L., Toscano G., Contini D., Donato A., Belosi F., Prodi F., Cescon P., Organic and inorganic compounds in the Venice lagoon PM2.5 and their correlation with micrometeorology. *Annali di Chimica*. (2007), 97 (5-6), pp. 343-358.
- Gambaro, A., Manodori, L., Moret, I., Capodaglio, G., Cescon, P. Transport of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons to the Venice lagoon. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. (2004a), 378, 1806-1814.
- Gazzetta Ufficiale Supplemento Ordinario: n°87 del 13/74/2002.
- Gerecke A.C., Schmidt P., Bogdal C., Koheler M., Zennegg M., Hebb N.V. Brominated Flame Retardants – Endocrine disrupting chemicals in the Swiss Environment. *Chimia*. (2008), 62(5), 352-357.
- Gnauk T., Müller K., Van Pinxteren D., He L.Y., Niu Y., Hu M., Herrmann H., Segregated particulate chemical composition in Xinken, Pearl River Delta, China: OC/EC and organic compounds. *Atmospheric Environment*. (2008), 42, 25, 6296–6309.
- Goering P.L., Fisher, B.R., and Kish, C. L., Stress Protein Synthesis Induced in Rat Liver by Cadmium Precedes Hepatotoxicity, *Toxicology and Applied Pharmacology*. (1993), 122, 139-148.
- Gogou, A., Stratigakis, N., Kanakidou, M., Stephanou, E.G., Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry*. (1996), 25, 79–96.
- Goldschmidt, V.M. (Grundlagender quantitativen Geochimie. *Fortschr. Mineral. Kristall. Petrogr.* (1996), 17, 112-156.
- Gouin T., Thomas G.O., Chaemfa C., Harner T., Mackay D., Jones K.C. Concentrations of PBDEs in air from Southern Ontario: implications for particle-bound transport. *Chemosphere*. (2006), 64 (2), 256-261.
- Grantz, D.A., Garnerb, J.H.B., Johnson, D.W. Ecological effects of particulate matter. *Environment International*. (2003), 29, 213– 239.
- Grimmer, G., Jacob, J., Naujack, K.W., 1983. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils—inventory by GC GC-MS. PAH in environmental materials, part 3. *Fresenius Journal for Analytical Chemistry*. (1983), 316, 29–36.
- Guderian R. Terrestrial ecosystems: particulate deposition. In: Legge AH, Krupa SV, editors. Air pollutants and their effects on the terrestrial ecosystem. Advances in environmental science and technology, vol. 18. New York (NY): Wiley; (1986), 339– 63.
- Guo, H., Lee, S.C., Ho, K.F., Wang, X.M., Zou, S.C. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*. (2003) 37, 5307–5317.
- Gustafsson, K., Björk, M., Burreau, S., Gilek, M. “Bioaccumulation kinetics of brominated flame retardants (polybrominated diphenyl ethers) in blue mussels (*Mytilus edulis*). *Environmental Toxicology Chemistry*. (1999), 18, 1218–1224.
- Halsall, C.J.; Gevao, B., Howsan, M.; Lee, R.G.M.; Ockenden, W.A.; Jones, K.C. Temperature dependence of PCBs in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment*. (1999), 33, 541-552.
- Hao Y., Guo Z., Yang Z., Fang M., and Feng J., Seasonal variations and sources of various elements in the atmospheric aerosols in Qingdao, China, *Atmospheric Research*. (2007), 85, 27-37.
- Hardy M.L. A comparison of the properties of the major commercial PBDPO/PBDE product to those of major PBB and PCB products”. *Chemosphere*. (2002), 46 (5), 717–728.
- Heinrich U. Estimation of a lifetime unit lung cancer risk for benzo(a)pyrene based on tumour rates in rats exposed to coal tar/pitch condensation aerosol. *Toxicology letters*. (1994), 72, 155–161.
- Hoff, R.M.; Brice, K.A., Halsall, C.J. Nonlinearity in the slopes of Clausius-Clapeyron plots for SVOCs. *Environmental Science and Technology*. (1998) 32, 1793-1798.
- Hooper, K., Mc Donald, T. The PBDEs: An Emerging Environmental Challenge and Another Reason for Breast-Milk Monitoring Programs, *Environmental Health Perspectives*, (2000) Volume 108, N°5.
- Hornbuckle, K.C., Sweet, C.W., Pearson, R.F., Swackhamer, D.L., Eisenreich, S.J. Assessing annual water-air fluxes of polychlorinated biphenyls in lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, (1995), 29, 869-877.
- Horvat, H. Atmospheric aerosol, atmospheric optic visibility. *Journal of aerosol Science*. (1994), 25, 523-524.
- Huang X., Olmez, I., Aras, N.K. Emission of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. *Atmospheric Environment*. (1994), 28, 8, 138S-139I.
- Hwang, H-M.; Wade, T.L.; Sericano, J.L. Concentration and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico and United States. *Atmospheric Environment*. (2003), 37, 2259-2267.
- IARC (1983) Polynuclear aromatic compounds, Part 1, Chemical, environmental and experimental data. *Monogr Eval Carcinog Risk Chem Hum.*, 32(1) 453.
- IARC (1994), Monograph on the evaluation of carcinogenic risk to humans. *International Agency for Research on cancer* 60, 389, Lyon France.

- IARC (2006) (International Agency for Research on Cancer). Mon. Eval. of Carcinog. Risk Chem. Hum., Vol.32, Suppl. 7, Vol. 92.
- IARC (2008) Air Pollution, Part 1, Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Industrial Exposures. *Monogr Eval Carcinog Risk Chem Hum.*,92.
- ICRP Publication66,D.S.Human respiratory tract model for radiological protection. *Annals of International Commission on Radiological Protection.* (1994), 24(1-3), 1-482.
- Institute of Public Health. Environmental evaluation of the area of Belgrade master plan. (2002), Belgrade.
- Jakobsson E, Asplund, L., Polychlorinated naphthalenes (PCNs). In: Paasivirta J, editor. *The Handbook of Environmental Chemistry -New Types of Persistent Halogenated Compounds.* Berlin Heidelberg: Springer--Verlag (2000) pp. 97--126.
- James, J. Brominated Flame Retardants: A Report to the Joint Standing Committee on Natural Resources, 122nd Maine Legislature (2005). Augusta, Maine.
- Jaward FM, Farrar NJ, Harner T, Sweetman AJ, Jones KC. Passive air sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated naphthalenes across Europe. *Environmental Toxicology and Chemistry.* (2004), 23, 1355-1364.
- Joas, R., Casteleyn, L., Biot, P., Kolossa-Gehring, M., Castano, A., Angerer, J., Schoeters, G., Sepai, O., Knudsen, L.E., Joas, A., Horvat M., Bloemen, L. Harmonised human biomonitoring in Europe: Activities towards an EU HBM framework *International Journal of Hygiene and Environmental Health.* (2011) in press
- Jones K.C., De Voogt P. Persistent organic pollutants (POPs): State of the science. *Environmental Pollution.* (1999), 100, 209-221.
- Junge, C.E. Basic consideration in the atmospheric as related to the fate of global pollutants in the air and water environments. Wiley, New York, (1997).
- Kampa M. and Castanas E., Human health effects of air pollution, *Environmental Pollution*, In Press, Corrected Proof, -5696.
- Kavouras, I.G., Koutrakis, P., Tzapakis, M., Lagoudaki, E., Stephanou, E.G., Von Baer, D., Oyola, P., Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science and Technology.* (2001), 35, 2288-2294.
- Khalili, N.R., Scheff, P.A., Holsen, T.M.. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment.* (1995), 29, 533-542.
- Kittelson, D.B. Engines and nanoparticles a review. *Journal of aerosol.* (1998), 29, 575-588.
- Klånová, J., Kohoutek, J., Kostrhounová, R., Holoubek, I. Are residents of former Yugoslavia still exposed to elevated PCb levels due to the Balans war? Part 1: air sampling in Croatia, Serbia, Bosnia and Herzegovina. *Environment International.* (2007), 33, 719-726.
- Kohläufi, M., Brand, P., Scheuch, G., Meyer, T., Schulz, H., Haussinger, K., Heyder, J. Aerosol Morphometry and aerosol bolus dispersion in patient with CT-determined combined pulmonary emphysema and lung fibrosis. *American Journal and Critical Care Medicine.* (2000), 13, 245.
- Kraft, M., Eikmann, T., Kappos, A., Kunzli, N., Rapp, R., Schneider, K., Seitz, H., Voss, J.U., Wichmann, H.E. The German view: effects of nitrogen dioxide on human health – derivation of health-related short term and long term value. *International Journal of Hygiene Environmental – Health.* (2005), 208, 305-318.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petaja, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V. M., Birmili, W., McMurry, P.H. Formation and growth rates of ultrafine particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science.* (2004), 35, 143-176.
- Kumar, A., Sarin M.M. Atmospheric water soluble constituents in fine and coarse mode aerosol from high altitude site in western India: Long range transport and seasonal variability. *Atmospheric Environment.* (2010), 44,10, 1245-1254.
- Lagorio, S., Forastiere, F., Lipsett, M., Menichini, E. Inquinamento atmosferico da traffico e rischio di tumori. *Annali Istituto Superiore della Sanità.* (2000), 36, 3, 311-329.
- Law, R.J., Allchin, C.R., De Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynsky, J., De Wit, C.A. Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment, *Chemosphere.* (2006), 64, 187-208.
- Lee, Wj., Wang, YF., Lin, TC., Chen, YY, Lin WC., Ku, CC., Cheng, JT. PAH characteristics in the ambient air of traffic-source. *The Science of Total Environment.* (1995), 159, 185-200.
- Legge n. 60 del 2002 Recepimento della Direttiva 1999/30/CE del Consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, biossido di azoto, ossidi di azoto, le particelle e il piombo e della direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità aria per il benzene e monossido di carbonio.
- Legler, J. New insights in to the endocrine disrupting effects of Brominated Flame Retardants. *Chemosphere.* (2008), 73, 216-222.
- Legret, M., Pagotto, C. Evaluation of pollutants in the runoff waters from major rural highway. *Science of Total Environment.* (1999), 235, 1-3, 143-150.
- Li, C.K., Kames, R.M. The use of polycyclic aromatic hydrocarbon as source signature in receptor modeling. *Atmospheric Environment.* (1993), 27, 523-532.
- Lima A.L.C., Farrington, J.W., Christopher, M. Combustion derived polycyclic aromatic hydrocarbon in the

- environment review. *Environmental Forencics*. (2005), 6, 2, 109-131.
- Lloyd, OL, Lloyd, MM, Williams, FL, Lawson A. Twinning in human populations and in cattle exposed to air pollution from incinerator. *Br J Ind Med* (1998), 45, 556-60.
- Loganathan, B.G., Kannan, K., Watanabe, I., Kawano, M., Irvine, K., Kumar, S. and Sikka, H. Isomer-Specific Determination and Toxic Evaluation of Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated/brominated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans, Polybrominated Biphenyl Ethers, and Extractable Organic Halogen in Carp from the Buffalo River, New York. *Environmental Science & Technology*. (1995), 29(7), 1832-1838.
- Luch DA., Baird W.M., Metabolic activation and detoxification of polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Imperial College Press, London*. (1995) 19–96.
- Mandalakis, M., Tsapakis, M., Tsoga, A., Stephanou, E.G., Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment*. (2002), 36, 4023–4035.
- Mandalakis, M.; Stephanou, E.G. Atmospheric concentration characteristic and gas-particle partitioning of PCBs in a rural area of eastern Germany. *Environmental Pollution*. (2007),147, 211-221.
- Manodori, L., Gambaro, A., Moret, I., Capodaglio, G., Cairns, W.R.L., Cescon P. Seasonal evolution of gas-phase PCB concentrations in the Venice lagoon area. *Chemosphere*. (1996)a, 3, 449-458
- Manodori, L., Gambaro, A., Moret, I., Capodaglio, G., Cescon P. Air-sea gaseous exchange of PCB at the Venice Lagoon (Italy). *Marine Pollution Bulletin*. (2007), 10, 1634-1644.
- Manodori, L., Gambaro, A., Turetta, C., Cescon P. Polychlorinated naphthalenes in the gas-phase of the Venice lagoon atmosphere. *Atmospheric Environment*. (2006)b, 11, 2020-2029.
- Manodori, L., Gambaro, A., Zangrando, R., Turetta, C., Cescon, P. Polychlorinated naphthalenes in the gas-phase of the Venice lagoon atmosphere. *Atmospheric Environment*. (2006), 40, 2020-2029
- Manoli E., Voutsas D., and Samara C., Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece, *Atmospheric Environment* (2002), 36, 949-961.
- Mantis, J., Chaloulakou, A., Samara, C., PM10-bound Polycyclic Aromatic hydrocarbons (PAHs) in the greater area of Athens, Greece. *Chemosphere*. (2005), 59, 593–604.
- Marcanzan G.M., Vaccaro S., Valli G., and Vecchi R., Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy), *Atmospheric Environment*. (2001), 35, 4639-4650.
- Marconi A. Materiale particellare aerodisperso: definizioni, effetti sanitari, misura e sintesi delle indagini ambientali effettuate a Roma. *Annali dell'Istituto Superiore di Sanità*. (2003),39(3), 329-342.
- Marconi A. Polveri, fumi nebbie aerodispersi: criteri e sistemi di campionamento. In Lazzaretti G., Covoni C. (Ed.) Il rischio chimico negli ambienti di lavoro. Modena 10-12 ottobre, (1996), regione Emilia Romagna, azienda USL di Modena, 271-278.
- Marconi, A. Particelle in atmosfera conosciamole meglio. Edizioni villaggio globale srl ISBN 88-901654-3-X (2009), 53-60.
- Masclat, P., Bresson, M.A., Mouvier, G. Polycyclic Aromatic hydrocarbons emitted by power plants and influence of combustion condition. *Fuel*. (1987), 66, 556-562.
- Masclat, P., Mouvier, G., Herve, P. Relative index and source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Atmospheric Environment*. (1986), 20, (3),991-994.
- Masiol, M., Rampazzo, G., Ceccato, D., Squizzato, S., Pavoni, B. Characterization of PM10 sources in a coastal area near Venice (Italy): An application of factor-cluster analysis. *Chemosphere*. (2010), 80, 771-778.
- Mastral, A.M., Callen, M.S.. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)emission from energy generation. *Environmental science technology*. (2000), 34, 3051-3057.
- McConkey BJ, Duxbury CL, Dixon DG, Greenberg BM. Toxicity of a PAH photooxidation product to the bacteria *Photobacterium phosphoreum* and the duckweed *Lemna gibba*: effects of Phenanthrene and its primary photoproduct, Phenanthrenequinone. *Environmental Toxicology and Chemistry*. (1997),892–899.
- McLean, J.D., Mann, J.R., Jacoby, J.A. A monitoring method for the dermination of acrylamide in an industrial environment. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (1978), 39, 247.
- Moraska L., Ristovski, Z., Jayaratne, E.R., Keogh,D.U., Lin, X. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure. *Atmospheric Environment*. (2008) 42, 8113–8138.
- Moreno T., Querol X., Alastuey A., Viana M., Salvador P., Sanchez de la Campa A., Artinano B., De la Rosa J., and Gibbons W., Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail, *Atmospheric Environment*. (2006), 40, 6791-6803.
- Mottram D.S., Wedzicha B.L., Dodson A.T. Acrylamide is formed in the Maillard reaction. *Nature*. (2002), 419, 643.
- Muir, D.C.G., C.A. Ford, N.P. Grift, R.E.A. Steward, T.F. Bidleman. Organochlorine contaminants in narwahal (*Monodon monoceros*) from the Canadian Arctic. *Environmental Pollutio*. (1992b), 75, 307-316.
- Muir, D.C.G., R. Wagemann, B.T., Hargrave, D.J., Thomas, D.B., Peakall, R.J., Norstrom. Arctic marine ecosystem contamination. *The Science of the Total Environment*. (1992a),122, 75-134.

- Murr, L.E., Garza, K.M. Natural and anthropogenic environmental nanoparticles: their microstructural characterization and respiratory health implication. *Atmospheric Environment*. (2009), 43, 2683-2692.
- Murty, A.S. Toxicity of pesticides to fish. Vol.1, CRC Press, Boca Raton, Florida. (1986) pp. 178.
- National Research Council. Polycyclic Aromatic hydrocarbons. Evaluation of sources and effects. *National Academy press*. (1983), Washington DC USA.
- Neff, J.M. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the aquatic environment. Source, fates and biological effects. *Applied Science Publisher LTD London* (1979).
- Nel, A., Xia, T., Madler, L, Li, N. Toxic potential of materials at the nanolevel. *Science*. (2006), 311, 622-627.
- Nielsen, T., Ramdahl, T., Bjorseth, A., The fate of airborne polycyclic organic matter. *Environmental Health Perspectives*. (1983) 47, 103-114.
- Norstrom, R.,J., M. Simon, D.C.G. Muir and R.F. Schweinsburg. Organochlorine contaminants in arctic marine food chains: identification, geographical distribution and temporal trends in polar bears. *Environmental Science and Technology*. (1988), 22: 1063-1071.
- North, K.D. Tracking Polybrominated Diphenyl Ether Releases in a Wastewater Treatment Plant Effluent, Palo Alto, California. *Environmental Science & Technology*. (2004), 38, No. 17, 4484-4488.
- NRC (National Research Council). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Evaluation of sources and effects. National Academy press., Washington, DC, USA (1983).
- Nriagu J.O., Pacyna, J.M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil with trace metals, *Nature*. (1998), 333, 134-139.
- Nriagu, J.O., and Pacyna, JM. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. *Nature*. (1988), 333, 134-135.
- Nriagu, J.O. The rise and fall of leaded gasoline. *Science Total Environmental*. (1990), 92, 13-28.
- Oberdorster, G. Dosimetry Issues and Challenges in Characterizing the Fate of Nanoscale Materials in the Body. (2005)a.
- Oberdorster, G., Oberdorster, E., Oberdorster, J. Nanotoxicology: an emerging discipline evolves from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives*. (2005)b, 113, 823-839.
- Odabasi, M.; Vardar, N.; Sofuoglu, A.; Tasdemir, Y.; Holsn, T.M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *Science Total Environment*. (1999), 27, 57-67.
- OEHHA Office of Environmental Health hazard Assessment: Air toxics hot spot program risk assessment guidelines. Part II: Technical support document for describing available cancer potency factor. (2002)
- Ōhta, S., Ishizuka, D., Nishimura, H., Nakao, T., Aozasa, O., Shimidze, Y., Ochiai, F., Kida, T. and Miyata. H. Real Situation of Contamination by PBDE as Flame Retardants. *Organohalogen Compounds*. (2000), 47, 218-221.
- Oxford Advanced Learner's Dictionary, VII edition, Oxford University Press, (2005).
- Pacyna J.M. in: J. O. Nriagu and C. I. Davidson (eds.). *Toxic Metals in the Atmosphere*, Wiley, New York. (1986).
- Pacyna, J. M. Sources, particle size distribution and transport of aerosols. In: TH. KOUIMTZIS, C. SAMARA (EDS.): *Airborne Particulate Matter, The Handbook of Environmental Chemistry*. (1995), vol. 4. Berlin: Springer-Verlag. pp. 69-98.
- Palm A., Cousins I.T, Mackay D., Tysklind M., Metcalfe C., Alee M. Assessing the Environmental fate of chemicals of emerging concern: a case study of the polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Pollution*. (2002), 117, 195-213.
- Pandey, P.K., Patel, K.S., Lenicek, J. Polycyclic aromatic hydrocarbons: need for assessment of health risks in India? Study of an urban-industrial location in India. *Environmental Monitoring and Assessment*. (1999), 59, 287-319.
- Pankow, J.F. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*. (1994), 28, 185-188.
- Pankow, J.F. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environment*. (1987), 22, 2275-2283.
- Pantusa, V.P., Stock, T.H., Morandi, M.T., Harrist, R.B, Afshar, M. Inhalation exposures to acrylamide in biomedical laboratories. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* (2002), 63, 468.
- Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H., 2002. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*. (2002), 36, 2917-2924.
- Pasquill F. The estimation of dispersion of windborne material. *The Meteorological Magazine*, (1961), 90 n° 1063, 33-49.
- Pearce, E.M. Flame Retardants for Polymer Systems. *Pure and Applied Chemistry*. (1986), 58, No. 6, 925-930.
- Pilinis, C., Pandis, S.N., Seinfeld, J.H. Sensitivity of direct climate forcing by atmospheric aerosol to aerosol size and composition. *Journal of geophysical research*. (1995), 100(D9), 18739-18754.
- Prahl, F.G., Crecellus, E., Carpenter, R.. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Washington coastal sediments: an evaluation of atmospheric and river routes of introduction. *Environmental Science and Technology*. (1984), 18, 687-693.

- Prodi, F., Belodi, F., Contini, D., Santachiara, G., Di Matteo, L., Gambaro, A., Donato, A., Cesari, D. Aerosol fine fraction in the Venice lagoon: particle composition and source. *Atmospheric Research*. (2009), 92, 141-150.
- Prodi, F., Belosi, F. Particelle in atmosfera conosciamole meglio. Edizioni villaggio globale srl ISBN 88-901654-3-X. (2009), 13-21
- Prospero, J.M., Charlson, R.J., Mohnen, V., Jaenicke, R., Delanay, A.C., Moyers, J., Zoller, W., Rahan, K. A. The atmospheric aerosol system: an overview. *Reviews of Geophysics and Space Physics*. (1983), 1607-1629.
- Prospero, J.M., Mineral and sea salt aerosol concentrations in various ocean regions. *Journal of Geophysical Research*. (1979), 84, 725-731.
- Puzyn, T., Mostrag, A., Suzuki, N., Falandysz, J., QSPR-based estimation of the atmospheric persistence for chloronaphthalene congeners. *Atmospheric Environment*. (2008), 42, 6627-6636.
- Pye, K. Aeolian dust and dust deposit. Academic Press. (1987), 334.
- Querol X., Viana M., Alastuey A., Amato F., Moreno T., Castillo S., Pey J., De la Rosa J., Sanchez de la Campa A., Artinano B., Salvador P., Garcia Dos Santos S., Fernandez-Patier R., Moreno-Grau S., Negral L., Minguillon M.C., Monfort E., Gil J.I., Inza A., Ortega L.A., Santamaria J.M., and Zabalza J., Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment*. (2007), 41, 7219-7231.
- Raes, F., Dingenen, R.V., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.P., Seinfeld, J.H., and Adams, P. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*. (2000), 34, 4215-4240.
- Rajsić, S.F., Tasić, M.D., Novaković, V.T., Tomasević, M.N. First assessment of the PM₁₀ and PM_{2.5} particulate level in the ambient air of Belgrade city. *Environmental Science Pollution*. (2004), 11(3), 158-164.
- Rampazzo, G., Masiol, M., Visin, F., Rampado, E., Pavoni, B. Geochemical characterization of PM₁₀ emitted by glass factories in Murano, Venice (Italy). *Chemosphere*. (2008), 71, 2068-2075.
- Ravindra, K., Bencs, L., Wauters, E., de Hoog, J., Deutsch, F., Roekens, E., Bleux, N., Bergmans, P., Van Grieken, R., 2006a. Seasonal and site specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*. (2006) 40, 771-785.
- Ravindra, K., Wauters, E., Taygi, S.K., Mor, S., Van Grieken, R., 2006b. Assessment of air quality after the implementation of CNG as fuel in public transport in Delhi, India. *Environmental Monitoring and Assessment*. (2006), 115, 405-417.
- Ravindra, K., Wauters, E., Van Grieken, R. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of the Total Environment*, doi:10.1016/j.scitotenv. (2008), 02.018.
- Ravindra, K.; Sokhi, R.; Van Grieken, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*. (2008), 13, 2895-2921.
- Richardson S.D., Ternes T.A. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry*. (2005), 77, 3807-3838.
- Robinson, A.L., Subramanian, R., Donahue, N.M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W.F., 2006b. Source apportionment of molecular markers and organic aerosols 1. Polycyclic aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization. *Environmental Science and Technology*. (2006), 40, 7813-7820.
- Rodriguez S., Querol X., Alastuey A., Viana M., Alarcon M., Mantilla E., and Ruiz C.R., Comparative PM₁₀-PM_{2.5} source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain, *Science of The Total Environment*. (2004), 328, 95-113.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 1993. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*. (1993), 27, 636-651.
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. *Environmental Science and Technology*. (1993), 27, 2736-2744.
- Rosen, J., Nyman, A., Hellenas; K-E. Retention studies of acrylamide for the design of a robust liquid chromatography-tandem mass spectroscopy method for food analysis. *Journal of Chromatography. A*. (2007) 1172, 19.
- Samara, C., Koumizis Th., Tsitouridou, R., Kaniyas, G., Simeonov, V. Chemical mass balance source apportionment of PM₁₀ in an industrialized urban area of Northern Greece. *Atmospheric Environment*. (2003), 37, 1, 41-54.
- Schneider J.K., Gagosian R.B., Particle size distribution of lipids off the coast of Peru, *J. Geophys. Res.* (1985), 90, 7889-7898, 5.
- Schneider, J., Hings, S.S., Nele Hock, B., Weimer, S., Borrmann, S., Fiebig, M., Petzold, A., Busen, R., and Karcher, B., Aircraft-based operation of an aerosol mass spectrometer: Measurements of tropospheric aerosol composition, *Journal of Aerosol Science*. (2006), 37, 839-857.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*. (1998), A Wiley-Interscience Publication, USA, 1326, 350-393.
- Shiu, W.H., Mackay. A critical review of aqueous solubilities, vapour pressures, Henry's law constant, and octanol-water partition coefficients of the Polychlorinated Biphenyls. *Journal of Physical Chemistry Referent Data*. (1986), 15, 911-929.

- Singh M., Jaques P.A., and Sioutas C., Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin, *Atmospheric Environment*. (2002), 36, 1675-1689.
- Singh M., Jaques P.A., and Sioutas C., Size distribution and diurnal characteristics of particle-bound metals in source and receptor sites of the Los Angeles Basin, *Atmospheric Environment*. (2002), 36, 1675-1689.
- Sito consultato <http://dx.doi.org/10.1897%2F1551-5028%282001%29020%3C1351%3ASEOAPP%3E2.0.CO%3B2>.
- Sito consultato <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf>.
- Sito consultato <http://www.nanotoxicology.ufl.edu/Oberdorster.htm>.
- Sito Consultato: http://www.eea.europa.eu/soer/countries/ba/soertopic_view?topic=air.pdf.
- Sito consultato: cfpub.eoa.gov/nea/cfm/recordisplay.cfm?deid=29060.
- Sito consultato: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/allmonos90.php>.
- Sito consultato: <http://westcoastcollaborative.org/files/sector-marine/Fournier.pdf>.
- Sito consultato: http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf.
- Sito consultato: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>.
- Sito consultato: <http://www.epa.gov/pbt/tools/toolbox.htm>
- Sito consultato: <http://www.epa.gov/region01/npdes/permits/generic/prioritypollutants.pdf>.
- Sito consultato: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15173049>.
- Sito consultato: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8179653>.
- Sito consultato: http://www.who.int/topics/air_pollution/en.
- Sito consultato: www.epa.gov/risk. Sito consultato: www.epa.gov/ttn/atw/sab/appendix-h.pdf.
- Škarek, M.; Čupr, P.; Bartoš, T.; Kohoutek, J.; Klánová, J.; Holoubek, I. A combined approach to the evaluation of organic air pollution. A case study of urban air in Sarajevo and Tuzla (Bosnia and Herzegovina). *Science Total Environment*. (2007), 384, 182–193.
- Smith E., Pruen S.L., Oehme F.W. Environmental degradation of polyacrylimide . Effect of artificial environmental conditions temperature, light and pH. *Ecotoxicology Environmental Safety*. (1996), 35, 121.
- Sofuoglu, A.; Odabasi, M.; Tasdemir, Y.; Khalili, N. R.; Holsen, T.M. Temperature dependence of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon and organochlorine pesticide concentrations in Chicago air. *Atmospheric Environment*. (2001), 35, 6503-6510.
- Song, F., Gao, Y. Size distribution of trace elements associated with the ambient particulate matter in the affinità of major highway in the new Jersey- New York metropolitan area. *Atmospheric Environment*. (2011), in press.
- Staessen J.A., Nawrot, T., Den Hond, E., Lutgarde, T., Fagard, R., Hoppenbrowers, K., Koppen, V.N., Schoeter, G., Vanderschueren, D., Van hecke, E., Verschaeve, L., Vietinick, R., Roels, H.A. Renal function, cytogenic measurement, and sexual development in adolescents in relation to environmental pollutants: a flessibility atudy of biomarker. *Environmental and Health study*. The Lancet. (2001), 357, 1660-1669.
- Stoker, T.E., Laws, S.C., Crofton, K.M., Hedge, J.M., Ferrell, J.M. and Cooper, R.L. Assessment of DE-71, a Commercial Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Mixture, in the EDSP Male and Female Pubertal Protocols. *Toxicological Sciences*. (2004), 78, 144-155.
- Stortini A.M., Freda A., Cesari D., Cairns W.R.L., Contini D., Barbante C., Prodi F., Cescon P., Gambaro A. An evaluation of the PM2.5 trace elemental composition in the Venice Lagoon area and an analysis of the possible sources. *Atmospheric Environment*. (2009), 43, 6296–6304.
- Strawa A.W., Kirchstetter, T.W., Hallar, A.G., Ban-Weiss, G.A., McLaughlin, J.P., Harley, R.A., Lunden, M.M. Optical and phisycal proprieties of primary onroad vehicle particle emission and their implication for climate change. *Journal of Aerosol Science*. (2010), 41, 36-50.
- Subramanyam, V.; Valsaraj, K.T.; Tibodeaux, L.J.; Reible, D.D. Gas-to-particle portioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*. (1994), 28, 3083-3091.
- Sudhakar Babu T, Marder JB, Tripuranthakam S, George Dixon D., Greenberg BM. Synergistic effects of a photooxidized Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Copper on photosynthesis and plant growth: evidence that in vivo formation of reactive oxygen species is a mechanism of Copper toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*.(2001), 20(6), 1351-1358 .
- Swietlicki E., Puri S., Hansson H.C., and Edner H., Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques, *Atmospheric Environment*. (1996), 30, 2795-2809.
- Takada, H., Onda, T., Ogura, N., 1990. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dusts and their source materials by capillary gas chromatography. *Environmental Science and Technology*. (1990) 24, 1179–1186.
- Tam, N.F.Y.; Ke, L.; Wang, X.H.; Wong, Y.S. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of mangrove swamps. *Environmental Pollution*. (2001), 114, 255-263.
- Tanabe S., Falandysz J., Higaki T., Kannan K., Tatsukawa R. Polychlorinated biphenyls and organochlorine insecticide residues in human adipose t in Poland. *Environmental Pollutants*. (1993),79, 45-49.

- Tareke, E., Rydberg P., Karlsson P., Eriksso S., Tornqvist M. Analysis of acrylamide a carcinogen formed in heated foodstuffs. *Journal Agriculture Food Chemistry*. (2002), 50, 4998.
- Ter Schure, A.F. H. and Larsson, P. Polybrominated diphenyl ethers in precipitation in Southern Sweden (Skane, Lund), *Atmospheric Environment*. (2002) 36, 4015-4022.
- Thureson, K., Bergman, Å., Rothenbacher, K.P., Herrmann, T., Sjölin, S., Hagmar, L., Papke, O. and Jakobsson, K. Polybrominated Diphenyl Ether Exposure to Electronics Recycling Workers - A Follow Up Study. *Chemosphere*. (2006) 64, 1855-1861.
- Toscano C.D. and Guilarte T.R., Lead neurotoxicity: From exposure to molecular effects, *Brain Research Reviews*. (2005) 49, 529-554.
- Toxicological Profile: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs); 1995.
Sito consultato: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>.
- Troitzsch, J. Overview of Flame Retardants: Fire and Fire Safety, Markets and Applications, Mode of Action and Main Families, Role in Fire Gases and Residues. *Chimica Oggi*, (1998) 16.
- Tsapakis, M., Stephanou, E.G.. Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling. *Atmospheric Environment*. (2003), 37, 4935-4944.
- Tsapakis, M.; Stephanou, E.G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of the Eastern Mediterranean. *Environmental Science Technology*. (2005), 39, 6584-6590.
- Turner D.B. Workbook of atmospheric dispersion estimates 999-AP-26 U.S. *Department of Health, Education and Welfare, Washington D.C.* (1970).
- Tusscher, G.W., Stam, G.A., Koppe, G.J. Open chemical combustion resulting in a local increased incidence of orofacial clefts. *Chemosphere*. (2000), 40, 9 (11), 1263-1270.
- U.S. Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System (IRIS) on Acrylamide. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. (1999).
- Unkašević, M. Climate of Belgrade (Serbian). *Belgrade: Scientific Book Publishers*, (1994).
- Unkašević, M., Mališić, J. and Tošić. "Some aspects of the wind 'Koshava' in the lower troposphere over Belgrade." *Meteorol. Appl.* (1999), 6,69-80.
- US-EPA 1996 Estimating Carcinogenic Potency for Mixtures of Polycyclic Organic Matter (POM) for the 1996 National-Scale Assessment, Appendix H.
- US-EPA Air Quality index reporting, 40 (1999).
- US-EPA, 1994. Chemical summary for Acrylamid. *Prepared by Office of Pollution Prevention and Toxics*, EPA 749-F94-005a. U.S. Environmental protection Agency.
- US-EPA, PBT Profiler - Persistent Bioaccumulative and Toxic (PBT) Chemical Program - US EPA.
- Van Grieken, r., Delalieux, F., Gysels, K. Cultural heritage and the environment. *Pure & Application Chemistry*. (1998), 12, 2327-2331.
- Vighi M., Bacci, E., *Ecotoxicologia*, UTET editore, Torino, (1998), pp. 273.
- Volckens, J.; Leith, D. Partitioning theory for respiratory deposition of semivolatile aerosols. *Ann. Occup. Hyg.* (2003), 47, 157-164.
- Wahlin, P., Berkowicz, R., Palmgren, F. Characterization of traffic generated particulated matter in Copenhagen. *Atmospheric Environment*. (2006) 40, 12, 2151-2159.
- Wang X., Sato T., and Xing B., Size distribution and anthropogenic sources apportionment of airborne trace metals in Kanazawa, Japan, *Chemosphere*. (2006), 65, 2440-2448.
- Wania F. E Mackay D. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*. (1996), 22:10-18
- Wania F.; Mackay D. Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, (1996), 30:390A-396A
- Wania, F., Dugani C.B. Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models. *Environmental Toxicology and Chemistry*. (2003), 22 (6): 1252-1261.
- Wania, F.; Haugen, J. E.; Lei, Y. D.; Mackay, D. Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds. *Environmental Science Technology*. (1998), 32, 1013- 1021.
- Watanabe,I., Tatsukawa, R. Formation of brominate dibenzofurans from the photolysis of flame retardant decabromodiphenyl ethers in Hexane by UV and sun light. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. (1987), 39,953- 959.
- Weckwerth G., Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany), *Atmospheric Environment*. (2001), 35, 5525-5536.
- Wedepohl K.H. The composition of the continental crust, *Geochimica e Cosmochimica Acta*. (1995), 59 (7), 1217-1232.

- Wells, D.E., De Boer, J., Tuinstra, L.G.M.T., Reutergardh, L., Griepik, B. Improvements in the analysis of chlorobiphenyls prior to the certification of seven CBs in two fish oil. *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1998), 332, 591-597
- Whitby K.T. The physical characteristics of sulphur aerosols. *Atmosphere Environment.* (1978), 12, 135-159.
- WHO. *Acrylamide in drinking water. Background document for preparation of WHO guidelines for drinking-water quality.* Geneva World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/71)
- WHO Air Quality Guideline. Global update 2005. World Health Organisation Regional Office for Europe, (2005).
- WHO-EHC 162. Brominated Diphenyl Ethers, IPCS, Environmental Health Criteria. (1994), 162. Geneva.
- WHO Polychlorinated Biphenyls and Tepphenyls, 2nd. Ed. Environmental Health Criteria 140. Dobson, S. e VanEsch, Eds. World Health Organization (1993), 682
- Wolkers, H., van Bavel, B., Derocher, A.E., Wiig, O., Kovacs, K.M., Lydersen, C., Lindstro G., Congener-specific accumulation and food chain transfer of polybrominated diphenyl ethers in two Arctic Food Chains. *Environmental Science & Technology.* (2004), 38, 1667-1674.
- Yamasaki, H., Kuwata, K., Miyamoto, H. Effect of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology.* (1982), 16, 189-194.
- Yoshida, J, Kumagai, S, Tabuchi, T, Kosaka, H, Akasaka, S, -Effects of dioxin on metabolism of estrogens in waste incinerator workers-Arch Environ Occup Health. (2005) Jul-Aug, 60, 4, 215-22.
- Yunker, M.B.; Macdonald, R.W.; Vingarzan, R.; Mitchell, R.H.; Goyette, D.; Sylvestre, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry.* (2002), 33, 489-515.
- Zangrando, R., Gambaro, A., De Pieri, S., Gabrielli, J., Barbante, C., Cescon P. Acrylamide determination in atmospheric particulate matter by high Performance Liquid Chromatography/Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry,* (2011), 1-11.
- Zencak, Z.; Klanova, J.; Holoubek, I.; Gustafsson, Ö. Source apportionment of atmospheric PAHs in the Western Blakans by natural abundance radiocarbon analysis. *Environmental Science Technology.* (2007), 41, 3850- 3855.
- Zhao Y., Gao Y. Mass size distributions of water-soluble inorganic and organic ions in size segregated aerosols over metropolitan Newark in the US east coast. *Atmospheric Environment.* (2008) 42, 18, 4063-4078.
- Zhou, T., Ross, D.G., DeVito, M.J. and Crofton, K.M. Effects of Short-Term *in Vivo* Exposure to Polybrominated Diphenyl Ethers on Thyroid Hormones and Hepatic Enzyme Activities in Weanling Rats. *Toxicological Sciences.* (2001), 61, 76-82.
- Zucmirović, Z., Spasova, D., Marković, D., Veselinović, D., Vukmirović, C., Stanojević, M., Popović, M., Hadžipavlović A. Some characteristics of oxidant occurrence in the atmosphere of Belgrade. *Atmospheric Environment.* (1987), 21, 1637-1641.

Estratto per riassunto della tesi di dottorato

Studente: SILVIA DE PIERI matricola: 955576
Dottorato: SCIENZE AMBIENTALI
Ciclo: XXIV

Titolo della tesi:

ESPERTO NEL TRATTAMENTO DELL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO DA MICROINQUINANTI ORGANICI ED INORGANICI DA PARTICOLATO ULTRAFINE

EXPERT IN THE INVESTIGATION OF AIR POLLUTION BY INORGANIC AND ORGANIC COMPOUNDS IN ULTRAFINE PARTICULATE MATTER.

Abstract:

Sono state valutate le metodologie di indagine per la caratterizzazione del particolato atmosferico (PM), l'insieme delle particelle sospese < 100 µm. Sono state studiate le caratteristiche chimiche e fisiche, sono stati determinati alcuni inquinanti organici (IPA), la composizione elementare e la loro distribuzione tra le classi dimensionali. Lo studio ha preso in considerazione le città di Sarajevo, Belgrado e Venezia che sono state confrontate sulla base della composizione chimica del PM, la valutazione delle probabili sorgenti di contaminazione ed il livello di rischio cancerogeno. C'è l'evidenza che in tutti i siti il traffico è la sorgente principale di IPA; mentre la composizione elementare differenzia Sarajevo e Belgrado (il contributo antropico è correlato alle caratteristiche geochimiche dell'area) da Venezia (il contributo crostale è irrilevante). La stima del rischio ha messo in evidenza che la città con il livello più elevato è Sarajevo seguita da Belgrado e Venezia.

Methods for the characterization of atmospheric particulate matter (PM) < 100 µm have been investigated. The chemical and physical characteristics of PM have been studied, some organic pollutants (PAHs) have been determined along with their elemental composition together with the distribution of these analytes among size classes. The study was carried out the following cities: Sarajevo, Belgrade and Venice, and comparison of the chemical composition of PM were made along with an evaluation of the potential sources of contamination and the level of carcinogenic risk. There is evidence that vehicle traffic in all cities is the main source of PAHs, while the elementary composition differentiates Sarajevo and Belgrade from Venice: in Sarajevo and Belgrade the contribution is related to anthropogenic and geochemical characteristics while in Venice the crustal contribution is irrelevant. The risk assessment indicates Sarajevo as the city with the highest level of risk, followed by Belgrade and Venice.

Firma dello studente
