

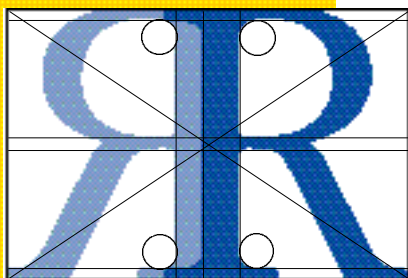


Fondazione Lombardia per l'Ambiente

RICERCHE & RISULTATI

Valorizzazione dei progetti di ricerca 1994/97

Il benzene e altri composti aromatici: monitoraggio e rischi per l'uomo



a cura di

Bruno Rindone
Paolo Beltrame
Ada Lucia De Cesaris

Bruno Rindone è professore di Chimica Organica presso l'Università degli Studi di Milano. Membro della Società Chimica Italiana, della American Chemical Society, della Chemical Society, della International Society for the Study of Xenobiotics, della International Ozone Association, della International Association on Water Quality. Coordinatore del programma di ricerca "Uptake and Nitration of Phenols in the Tropospheric Aqueous Phase", del Programma "Environment and Climate" della Comunità Europea. È uno dei fondatori del Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio dell'Università di Milano dove svolge le sue attività di ricerca nel campo del comportamento dei composti chimici nell'ambiente e della chimica "pulita". Ha al suo attivo 140 pubblicazioni scientifiche e 6 libri.

Paolo Beltrame, laureato in Chimica Industriale presso l'Università degli Studi di Milano nel 1954, vi è ora titolare di Processi e Impianti Industriali Chimici II per il Corso di Laurea in Chimica Industriale. Si occupa di ricerca presso il Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica, con studi di cinetica chimica applicata su reazioni di interesse industriale. È autore o coautore di oltre 140 pubblicazioni scientifiche. Una dozzina di queste si riferiscono a studi cinetici sulla biodegradazione del fenolo in effluenti acquosi mediante fanghi attivi e sull'azione inibitrice di cloro- e nitro-fenoli in tale processo.

Ada Lucia De Cesaris, avvocato in Milano. Ha svolto studi e ricerche in materia di politiche e normative ambientali, comunitarie e nazionali, in particolare si è occupata di VIA, inquinamento idrico, acustico, rifiuti, ecolabel, ecoaudit ecc.

Svolge attività di consulenza per l'amministrazione nazionale e locale e affianca la formazione di operatori nei settori collegati alla normativa ambientale.

Il benzene e altri composti aromatici: monitoraggio e rischi per l'uomo

a cura di

**Bruno Rindone
Paolo Beltrame
Ada Lucia De Cesaris**

Fondazione Lombardia per l'Ambiente

Foro Bonaparte 12 - 20121 Milano

tel. +39(2)809169

fax +39(2)72002398

flanel@flanel.org

http: //www.flanel.org

Consiglio di Amministrazione

Presidente: Giovanni Bottari

Vicepresidente: Achille Cutrera

Consiglieri: Giordano Cassetta, Massimo Donati, Salvatore Giannella,
Paolo Mantegazza, Emilio Massa, Roberto Schmid

Comitato scientifico

Silvio Garattini, Angelo Cavallin, Renzo Compiani, Emilio Gerelli,
Giorgio Guariso, Alfredo Liberatori, Gianfranco Mascazzini, Paola Vita Finzi

Coordinatore Scientifico: Antonio Ballarin Denti

Programma editoriale ideato e curato da: Salvatore Giannella

Coordinamento editoriale: Rosa Maria Panattoni

Revisione: Diana Borio

Progettazione e fotocomposizione: Studio Tabloid, Milano

Stampa: Arti Grafiche by Juri Iodice, Sannazzaro (PV)

© 1998 Copyright Fondazione Lombardia per l'Ambiente

Proprietà letteraria riservata

Nessuna parte di questo volume può essere riprodotta o utilizzata sotto nessuna forma, senza permesso scritto, tranne che per brevi passaggi in sede di recensione e comunque citando la fonte.

Indice

Prefazione	pag. 13
Introduzione	15
Premessa	21

Parte prima

BENZENE E ALTRI COMPOSTI AROMATICI IN ATMOSFERA

Capitolo 1

MICROINQUINANTI ORGANICI IN ATMOSFERA

di Ezio Bolzacchini, Stefano Caserini e Maurizio Maugeri	27
1.1 L'atmosfera terrestre	28
1.1.1 Caratteristiche generali	28
1.1.2 Inquinanti in atmosfera	31
1.2 Composti organici volatili in atmosfera	33
1.3 Idrocarburi policiclici aromatici in atmosfera	33
1.4 Ossidanti in atmosfera	38
1.4.1 Ossigeno atomico	38
1.4.2 Ozono	39
1.4.3 Il radicale ossidrilico	39
1.4.4 Il radicale idroperossile	40
1.4.5 Il radicale nitrato	41
1.4.6 Processi fotochimici di formazione di ozono	41
1.5 Trasformazioni e reazioni dei COV e degli IPA in atmosfera	42
1.5.1 Il ruolo del radicale OH	42
1.5.2 Prodotti delle reazioni tra OH e COV	45
1.5.3 Il ruolo del radicale NO ₃	51
1.5.3.1 Inquinamento fotochimico e composti dell'azoto	51

1.5.3.2	<i>Il radicale nitrato</i>	53
1.5.3.3	<i>Reattività del radicale nitrato</i>	54
1.5.4	Prodotti delle reazioni tra il radicale nitrato e i COV	54
1.5.4.1	<i>Prodotti delle reazioni tra NO₃ e aromatici</i>	56
1.5.5	Reazioni tra radicale nitrato e IPA	59
1.5.6	Reazioni tra ozono e IPA	62
1.6	Emissioni di benzene e di altri composti aromatici in Lombardia	62
1.6.1	Introduzione	62
1.6.2	Metodologia di stima	62
1.6.3	Profili di speciazione dei COV	64
1.6.4	Emissioni di benzene	64
1.6.5	Emissioni di altri composti aromatici	69
1.7	Il quadro legislativo	69
1.7.1	Il ruolo della Comunità Europea	69
1.7.2	Norme relative ai composti organici volatili	70
1.7.3	Il sito Internet della Regione Lombardia	71
	Bibliografia	73

Capitolo 2

CAMPIONAMENTO E ANALISI DEI COV

di Ezio Bolzacchini e Maurizio Maugeri

75

2.1	Introduzione	76
2.2	Campionatori passivi	76
2.3	Analizzatori automatici BTX	79
2.4	Altri metodi cromatografici	84
2.5	Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)	84
	Bibliografia	89

Capitolo 3

MISURE DI INQUINAMENTO ATMOSFERICO EFFETTUATE NELL'AREA DEL COMUNE DI MILANO DAL CNR ISTITUTO SULL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO

di Antonio Febo

91

3.1	Introduzione	92
3.2	Metodologia di analisi dati	92
3.3	Campagna di misure 1994: un esempio di andamento dei composti primari	95
3.4	Campagna di misure 1996: esempi di andamenti del benzene e del toluene	96

Capitolo 4

VALUTAZIONE DELLA CONCENTRAZIONE DI COMPOSTI AROMATICI NELL'ARIA DI MILANO

di Antonio Rolla	101
4.1 Scopo della ricerca	102
4.2 Ubicazione e periodi dei rilevamenti	102
4.3 Procedure operative	102
4.4 Presentazione dei risultati	105
4.4.1 Campagna di misura 6 luglio-21 luglio 1995	105
4.4.2 Campagna di misura 16 maggio-31 maggio 1996	108
4.5 Conclusioni	117

Capitolo 5

I DATI DEL PRESIDIO MULTIZONALE DI IGIENE E PREVENZIONE DI MILANO

di Michele Giugliano, Stefano Cernuschi, Francesco Marzolo e Giovanni Lonati	121
5.1 Introduzione	122
5.1.1 PMIP - Unità Chimica	123
5.1.2 PMIP - Unità Fisica - OPSIS	123
5.2 Valutazione dei dati	130

Capitolo 6

CONFRONTO TRA RILEVAMENTO STAZIONARIO E RILEVAMENTO IN CABINA DI GUIDA DI UN MEZZO MOBILE

di Roberto Fanelli ed Enrico Davoli	133
6.1 Premessa e obiettivi della ricerca	134
6.2 Parte sperimentale	134
6.2.1 Campionamento dell'aria per le analisi di IPA, PCB, PCDD e PCDF e standard interni	134
6.2.2 Campionamento dell'aria per le analisi di benzene e toluene (rilevamento stazionario)	135
6.2.3 Campionamento di benzene in cabina durante la guida (rilevamento su mezzo mobile)	135
6.3 Metodologie	135
6.3.1 IPA, PCB, PCDD e PCDF	135
6.3.1.1 Estrazione	135
6.3.1.2 Purificazione	136
6.3.1.3 Analisi strumentale	136

6.3.1.4	Calcolo TCDD Equivalenti	138
6.3.2	Benzene e toluene	139
6.3.2.1	Monitoraggio statico	139
6.3.2.2	Monitoraggio durante la guida nel traffico	139
6.3.3	Misura del volume di traffico	140
6.4	Risultati	140
6.5	Commenti ai risultati della campagna estiva e invernale	142
6.5.1	Benzene e toluene	142
6.5.2	Veicolo elettrico	146
6.5.3	Diossine, IPA e PCB	146
6.6	Confronti relativi alle due campagne effettuate e commenti relativi allo stato della qualità dell'aria	147
6.6.1	Benzene	148
6.6.2	Veicolo elettrico	148
6.6.3	Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)	148
6.6.4	Bifenili, diossine e furani policlorurati (PCB, PCDD e PCDF)	149
	Bibliografia	151

Parte seconda

EFFETTI SULLA SALUTE UMANA DELL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO DA COMPOSTI AROMATICI

Capitolo 7

INQUINAMENTO DELL'ARIA DA COMPOSTI AROMATICI NEGLI AMBIENTI DI VITA

di Marco Maroni, Daniela Alcini, Paolo Carrer, Domenico Cavallo, Franco Visigalli, Antonio Colombi e Marina Buratti

		155
7.1	Principali contaminanti aerodispersi in ambienti <i>indoor</i> e <i>outdoor</i>	156
7.1.1	Composti organici volatili	156
7.1.2	Fumo di tabacco ambientale	156
7.2	Obiettivi dell'indagine	157
7.3	Materiali e metodi	157
7.4	Inquinanti aerodispersi	159
7.5	Indicatori biologici	159
7.5.1	Benzene e toluene ematici	159
7.5.2	Acido <i>trans,trans</i> -muconico urinario	160
7.5.3	Cotina urinaria	160
7.6	Dati anamnestici	161
7.6.1	Scheda comparti	161
7.6.2	Scheda abitudini dietetiche e voluttuarie	161

7.6.3	Diario delle attività	161
7.7	Elaborazione statistica dei dati	162
7.8	Risultati	162
7.8.1	Tempi di permanenza nei vari comparti e mezzi di trasporto utilizzati	162
7.8.2	Livelli di esposizione agli agenti aerodispersi	163
7.8.2.1	Benzene	163
7.8.2.2	Toluene	164
7.8.2.3	Xileni	166
7.8.2.4	Livelli di esposizione agli inquinanti ambientali ed esposizione a fumo di sigaretta	168
7.8.2.5	Livelli di esposizione agli inquinanti ambientali rilevata durante i tragitti rispetto al mezzo di trasporto utilizzato	171
7.9	Risultati relativi agli indicatori biologici	171
7.9.1	Risultati generali	171
7.9.1.1	Livelli degli indicatori ed esposizione a fumo di sigaretta	172
7.9.2	Studio di correlazione tra i livelli medi giornalieri di esposizione agli inquinanti e le concentrazioni degli indicatori biologici	173
7.10	Discussione dei livelli di esposizione agli agenti aerodispersi	174
7.10.1	Analisi dei livelli di esposizione agli agenti aerodispersi	174
7.10.2	Valutazione dell'esposizione a fumo attivo e passivo	176
7.11	Aspetti generali dello studio e prospettive di approfondimento	176
	Appendice: Diario delle attività	178

Capitolo 8

EFFETTI DELL'INQUINAMENTO DELL'ARIA DA COMPOSTI AROMATICI SULLA SALUTE DELL'UOMO

di Marco Maroni, Daniela Alcini, Paolo Carrer, Domenico Cavallo, Franco Visigalli, Antonio Colombi e Marina Buratti

8.1	Introduzione	182
8.2	Questionario alterazioni comfort e sintomi	184
8.2.1	Risultati relativi ai disturbi del comfort e ai sintomi riferiti al mese precedente il monitoraggio	185
8.2.1.1	Tutti i soggetti	185
8.2.1.2	Risposte distinte per sesso	185
8.2.1.3	Confronto tra comparti	186
8.2.1.4	Confronto tra campagna estiva e invernale	186
8.2.2	Risultati relativi al giorno del monitoraggio	186
8.2.2.1	Frequenze di risposta	186
8.2.2.2	Comparto ambiente di lavoro	187
8.2.2.3	Comparto abitazione	187
8.2.2.4	Tragitto ufficio-abitazione	187
8.2.2.5	Tragitto abitazione-ufficio	187

8.2.2.6	<i>Confronto tra comparti</i>	187
8.2.2.7	<i>Confronto tra stagioni</i>	187
8.2.3	Studio delle associazioni tra livelli ambientali e risposte al questionario	188
8.3	Discussione	191
8.3.1	Effetti dei composti organici	191
8.3.2	Sintomi e alterazioni del comfort	192
8.4	Considerazioni conclusive	193
Bibliografia dei capitoli 7 e 8		195
Allegato: Questionario per la valutazione della qualità dell'aria e del comfort		198

Capitolo 9

INDICATORI DI DOSE ESTERNA E DI DOSE INTERNA NELLA VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE AMBIENTALE A IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI IN RESIDENTI DELLA CITTÀ DI MILANO		
di Claudio Minoia		201
9.1	Premessa	202
9.2	Parte Sperimentale	203
9.2.1	Casistica	203
9.2.2	Raccolta di campioni biologici	203
9.2.2.1	<i>Campioni di urina</i>	203
9.2.2.2	<i>Campioni ematici</i>	203
9.3	Metodi di analisi	204
9.3.1	Monitoraggio ambientale degli idrocarburi policiclici aromatici	204
9.3.1.1	<i>Campionamenti ambientali degli IPA</i>	204
9.3.1.2	<i>Determinazione degli IPA nel particolato ambientale</i>	204
9.3.2	Determinazione dell'1-idrossipirene urinario	205
9.4	Risultati	206
9.4.1	Livelli di otto IPA nel particolato ambientale	206
9.4.2	Valori di 1-idrossipirene urinario	208
9.5	Discussione e conclusioni	208
Bibliografia		211

Capitolo 10

MISURA DEGLI ADDOTTI ALL'EMOGLOBINA DI INQUINANTI ATMOSFERICI SPECIFICI COME INDICI DI ESPOSIZIONE E DI RISCHIO		
di Carlo La Vecchia e Luisa Airoidi		215
10.1	Premessa	216
10.2	Materiali e metodi	217

10.2.1 Standard e prodotti chimici	217
10.2.2 Strumentazione analitica	218
10.2.3 Sintesi del BPT deuterato	218
10.2.4 Estrazione del BPT dall'emoglobina	218
10.2.5 Volontari	219
10.3 Risultati	219
10.4 Discussione	224
10.5 Considerazioni conclusive	225
Bibliografia	227

Capitolo 11

VALUTAZIONE DELL'ESPOSIZIONE DI DOSE ESTERNA E INTERNA A METALLI IN RESIDENTI NELLA CITTÀ DI MILANO di Claudio Minoia	229
11.1 Metodi di campionamento e analisi	230
11.1.1 Campionamento ambientale per elementi in traccia	230
11.1.2 Determinazione di Pb, Pd, Pt, Ni e V in campioni ematici e ambientali	230
11.1.2.1 <i>Analisi campioni di sangue</i>	230
11.1.2.2 <i>Analisi campioni ambientali</i>	231
11.2 Risultati e discussione	231
11.2.1 Livelli di Pb, Pd, Pt, Ni e V nel particolato ambientale	231
11.2.2 Livelli ematici di Pb, Pd, Pt, Ni e V	234
Bibliografia	237

Sintesi delle attività del progetto	241
--	-----

Indice analitico	255
-------------------------	-----

Prefazione

Questo volume appartiene a una nuova serie di pubblicazioni, nuova nel contenuto nella veste grafica, che la Fondazione Lombardia per l'Ambiente inaugura a conclusione del programma di valorizzazione dei risultati dei tre importanti progetti da essa promossi e finanziati fra il 1994 e il 1997. Si tratta di ricerche che, facendo perno sulla prevalente collaborazione di istituti universitari e di altri enti di ricerca della nostra regione, sono state proposte e sostenute dalla Fondazione per affrontare importanti questioni di inquinamento e degrado ambientale nel contesto del territorio regionale.

Le tematiche affrontate riguardavano rispettivamente:

1. la gestione del territorio in relazione allo smaltimento dei rifiuti tossico-nocivi (coordinatore Prof. Giuseppe Marchetti, Università di Pavia);
2. gli effetti dell'inquinamento sui sistemi agricoli e forestali (coordinatore Prof. Sergio Cocucci, Università di Milano);
3. la qualità dell'aria nell'area metropolitana milanese e i suoi riflessi sulla salute dell'uomo (coordinatore Prof. Paolo Beltrame, Università di Milano).

I progetti, una volta conclusi, sono stati oggetto di un'attenta opera di valutazione al fine del trasferimento dei loro risultati e della valorizzazione del **know how** maturato nel loro svolgimento. Questo processo è stato affidato a un gruppo di studio formato dai professori Demetrio Pitea (progetto 1), Francesco Sartori (progetto 2) e Bruno Rindone (progetto 3) e dall'avvocato Ada Lucia De Cesaris, esperta in diritto ambientale, per tutti gli aspetti relativi ai rapporti con la Pubblica Amministrazione.

In questo ambito, infatti, si erano voluti individuare gli "utilizzatori finali" dell'azione di trasferimento, secondo una metodologia adottata in sede comunitaria europea, volta a trasmet-

tere i risultati della ricerca scientifica a coloro che sul piano istituzionale (e in seconda istanza anche professionale e produttivo) hanno responsabilità nelle decisioni in campo ambientale. Si è pertanto impostato un programma di **auditing**, grazie anche al proficuo rapporto di collaborazione con l'assessorato all'Ambiente della Regione Lombardia, con le strutture tecnico-amministrative e regionali, per mettere a punto contenuti e finalità del programma di ricerca.

La pubblicazione di questo volume (accanto agli altri otto libri delle tre serie in pubblicazione) conclude questa fase di valorizzazione dei primi tre grandi progetti coordinati di ricerca che consideriamo di sicura rilevanza scientifica, sviluppati dalla nostra Fondazione.

Rivolgiamo un caloroso ringraziamento ai professori Demetrio Pitea, Bruno Rindone e Francesco Sartori e all'avvocato Ada Lucia De Cesaris che hanno diretto con impegno e competenza l'intero programma di valorizzazione insieme con il coordinatore scientifico della Fondazione Prof. Antonio Ballarin Denti. Siamo altresì riconoscenti per l'efficace collaborazione fornita dai funzionari della Regione Lombardia, responsabili dei settori oggetto delle singole opere, e che ringraziamo più specificatamente nelle pagine introduttive dei vari volumi. Gli uni e gli altri hanno fornito un prezioso contributo al nostro programma dimostrando – in coerenza con un paradigma culturale della nostra Fondazione – che scienza e azione politico-amministrativa nel campo ambientale possono trovare un terreno serio e costruttivo di collaborazione e sviluppo comune.

Il Presidente
Giovanni Bottari

Introduzione

Gli obiettivi del Progetto di ricerca “La qualità dell’aria nell’area metropolitana milanese e i suoi riflessi sulla salute dell’uomo” del quale sono stato coordinatore scientifico comprendono:

- reperimento, organizzazione ed elaborazione dei dati esistenti di inquinamento atmosferico, con speciale riferimento ai microinquinanti, e metodologie per la gestione della qualità dell’aria;
- rilevamento ambientale dei microinquinanti;
- qualità dell’aria e sue implicazioni per la salute dell’uomo;
- analisi e sperimentazione sugli effluenti gassosi prodotti dalla termodistruzione dei rifiuti;
- aspetti economici del controllo dell’inquinamento atmosferico urbano: una politica d’intervento.

Per la realizzazione di questi obiettivi le attività sono state articolate su cinque linee di ricerca:

La **linea 1** coordinata dal Prof. Michele Giugliano, Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale e del Rilevamento, Politecnico di Milano, e avente come obiettivo: “Reperimento, organizzazione ed elaborazione dei dati esistenti di inquinamento atmosferico, con speciale riferimento ai microinquinanti, e metodologie per la gestione della qualità dell’aria”.

La **linea 2** coordinata dal Dr. Roberto Fanelli, Istituto di Ricerche Farmacologiche “Mario Negri” e avente come obiettivo: “Rilevamento ambientale dei microinquinanti”.

La **linea 3** coordinata dal Prof. Marco Maroni, Istituto di Medicina del Lavoro, Università di Milano, e avente come obiettivo “Qualità dell’aria e sue implicazioni per la salute dell’uomo”.

La **linea 4** coordinata dal Prof. Paolo Carniti, Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica, Università degli Studi di Milano, e avente come obiettivo: “Analisi e sperimentazione sugli effluenti gassosi prodotti dalla termodistruzione dei rifiuti”.

La **linea 5** coordinata dal Prof. Giorgio Panella, Centro Ricerca Economia Ambiente, Università degli Studi di Pavia, e avente come obiettivo: "Aspetti economici del controllo dell'inquinamento atmosferico urbano: una politica d'intervento".

La natura tipicamente interdisciplinare dei problemi da affrontare richiede competenze specifiche nei campi della chimica, della statistica, della biologia, della medicina, dell'economia, del diritto, della fisica, delle scienze ambientali.

Per soddisfare queste esigenze sono state attivate 14 Unità Operative (UO) facenti capo all'Università degli Studi di Milano, all'Università degli Studi di Pavia, al Politecnico di Milano, all'Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri", al CISE, alla Stazione Sperimentale per i Combustibili, all'Istituto per l'Inquinamento Atmosferico del CNR, alla Fondazione Clinica del Lavoro, al Centro di Ricerca Economia e Ambiente.

Le ricerche hanno avuto inizio il 1 settembre 1994 e si sono concluse il 1 settembre 1996, a eccezione di quelle di argomento economico, che sono terminate un anno prima.

Complessivamente alle attività di ricerca hanno partecipato 40 ricercatori, 4 ricercatori a contratto con la Fondazione Lombardia per l'Ambiente, 11 borsisti e 16 tecnici.

Di seguito sono riportati i dati relativi alle linee di ricerca e alle Unità Operative.

Coordinatore del Progetto
Prof. Paolo Beltrame
Università degli Studi di Milano,
Dipartimento di Chimica Fisica
ed Elettrochimica.

LINEE DI RICERCA E UNITÀ OPERATIVE

Le tematiche della linea 1 sono:

- **Elaborazione dei dati di qualità dell'aria per il supporto alle decisioni metodologiche e parametri per la valutazione delle emissioni da traffico in aree urbane**
Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale e del Rilevamento - Politecnico di Milano (UOPOLIMI-1)
Responsabile: Prof. Michele Giugliano
- **Un sistema di supporto alle decisioni per la valutazione della qualità dell'aria in area urbana. Implementazione e applicazione alla città di Milano**
Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale e del Rilevamento - Politecnico di Milano (UOPOLIMI-2)
Responsabile: Prof. Giovanna Finzi
- **Analisi dei parametri e dei meccanismi di trasformazione e rimozione degli inquinanti in atmosfere urbane**
Dipartimento di Ingegneria Idraulica e Ambientale - Università degli Studi di Pavia (UOUNIPV)
Responsabile: Prof. Luigi Fortina

- **Organizzazione e analisi dei dati di qualità dell'aria nell'area urbana di Milano**
CISE - Segrate (UOCISE)
Responsabile: *Ing. Antonio Negri*

Le tematiche della linea 2 sono:

- **Identificazione e misura di inquinanti volatili da traffico nell'aria di Milano**
Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri" (UOMANE-1)
Responsabile: *Dr. Roberto Fanelli*
- **Valutazione della concentrazione nell'aria di Milano dei microinquinanti organici volatili, tra cui benzene, butadiene e aldeidi ad alta rilevanza tossicologica**
Stazione Sperimentale per i Combustibili - San Donato Milanese (Milano) (UO-COMB)
Responsabile: *Dr. Antonio Rolla*
- **Profilo qualitativo/quantitativo di metalli in traccia e ultratraccia nel particolato ambientale nella città di Milano**
Fondazione Clinica del Lavoro - Pavia (UOCLPV-1)
Responsabile: *Dr. Anna Maria Ronchi*
- **Evoluzione chimica e fisica degli inquinanti atmosferici nella città di Milano**
Istituto dell'Inquinamento Atmosferico -
CNR, Area della Ricerca di Roma (UOCNR)
Responsabile: *Dr. Antonio Febo*

Le tematiche della linea 3 sono:

- **Caratterizzazione dell'esposizione a inquinanti atmosferici aerodispersi in soggetti residenti a Milano**
Istituto di Medicina del Lavoro - Università degli Studi di Milano (UOCLMI)
Responsabile: *Prof. Marco Maroni*
- **Indicazione di dose esterna e di dose interna nella valutazione dell'esposizione ambientale a metalli e a idrocarburi policiclici aromatici in residenti della città di Milano**
Fondazione Clinica del Lavoro - Pavia (UOCLPV-2)
Responsabile: *Dr. Claudio Minoia*
- **Misura degli addotti all'emoglobina di inquinanti atmosferici specifici come indice di esposizione e di rischio**
Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri" (UOMANE-2)
Responsabile: *Prof. Carlo La Vecchia*

Le tematiche della linea 4 sono:

- **Eliminazione di effluenti tossici gassosi nella termodistruzione di rifiuti e scarti industriali**

Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica -
Università degli Studi di Milano (UOCFMI)
Responsabile: Prof. Paolo Carniti

- **Caratterizzazione di microinquinanti organici nelle emissioni di impianti sperimentali di combustione e di trattamento di materiali plastici**
Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri" (UOMANE-3)
Responsabile: Dr. Emilio Benfenati

Le tematiche della linea 5 sono:

- **Aspetti economici del controllo dell'inquinamento atmosferico urbano: una politica di intervento**
Centro Ricerca Economia Ambiente -
Università degli Studi di Pavia (UOCREAPV)
Responsabile: Prof. Giorgio Panella

I risultati prodotti da questo progetto di ricerca sono stati numerosi e ricchi di informazioni, dati e proposte di sicuro interesse. Si è quindi deciso di procedere alla loro valorizzazione con la seguente metodologia:

- esame dettagliato dei rendiconti di attività presentati da ciascuna Unità Operativa, al fine di individuare i risultati ottenuti e di valutare le metodologie utilizzate;
- individuazione di risultati e/o metodologie studiate parallelamente da Unità Operative collocate in diverse linee, e quindi operanti con ottiche diverse, allo scopo di accorparne i risultati valorizzando così la eventuale valenza multidisciplinare del lavoro svolto e la sua ricchezza metodologica;
- classificazione dei risultati ottenuti in cinque tipologie:
 - a) risultati di prevalente carattere di ricerca applicata, e quindi adatti all'utilizzazione come prodotti per la comunità scientifica;
 - b) risultati di prevalente carattere di ricerca tecnologica, e quindi adatti all'utilizzazione come contributi alla **Best Available Technology**;
 - c) risultati trasferibili come informazioni per l'Amministrazione Pubblica in forma di manuali tecnici, materiale informativo per gli amministratori, materiale informativo per l'utente;
 - d) risultati utilizzabili nel quadro delle attività di formazione dell'Amministrazione Pubblica;
 - e) risultati utilizzabili per attività di informazione e sensibilizzazione verso l'opinione pubblica.
- Individuazione dei soggetti destinatari e delle forme specifiche di valorizzazione dei risultati.

I temi scelti nelle tipologie a-c per le iniziative editoriali di valorizzazione sono stati:

- **dati di inquinamento atmosferico dell'area metropolitana milanese e metodologie per la gestione della qualità dell'aria;**
- **il benzene e altri composti aromatici: monitoraggio e rischi per l'uomo;**
- **le emissioni industriali in atmosfera: inventario e trattamento.**

Per il primo tema, dopo una dettagliata descrizione dei dati attualmente disponibili per la Regione Lombardia, ci si propone di discutere il ruolo dell'approccio statistico e deterministico nella gestione dell'inquinamento atmosferico.

Per quanto riguarda l'approccio statistico, in particolare, ci si propone di evidenziare come esso possa essere utilizzato nell'ambito della risoluzione di problematiche connesse con l'individuazione degli obiettivi di riduzione delle emissioni richiesti dalla stesura di piani di risanamento. Per l'approccio deterministico, invece, dopo la presentazione di un "sistema esperto" che consente a un utente non esperto di individuare il modello più idoneo alle sue problematiche, ci si propone di discutere l'attuale stato di conoscenze delle emissioni da traffico nell'area metropolitana milanese e di presentare i risultati di un'applicazione preliminare del modello CALGRID su questa stessa area.

Occorre anche valutare la dimensione dei danni alla salute umana derivanti dall'inquinamento atmosferico. Vi è quindi la necessità di definire il livello ottimale di inquinamento, come punto di eguaglianza fra i costi marginali del disinquinamento e i suoi benefici marginali.

Le tematiche in questione hanno trovato spazio nelle linee 1 e 5 del Progetto "La qualità dell'aria nell'area metropolitana milanese e i suoi riflessi sulla salute dell'uomo". In particolare, si valorizza il contributo dato sui seguenti argomenti:

- 1) La costituzione di una banca dati relativa alla qualità dell'aria nella zona di Milano.
- 2) L'elaborazione statistica dei dati, con particolare attenzione alle emissioni da traffico.
- 3) La raccolta di informazioni bibliografiche sulle reazioni chimiche atmosferiche che interessano gli inquinanti.
- 4) La costituzione di una banca modelli e l'organizzazione di un "sistema esperto" per l'impiego di modelli matematici dei fenomeni.
- 5) Lo studio del danno economico derivante dall'inquinamento atmosferico, con particolare riferimento alla salute umana.
- 6) La proposta di strumenti operativi di controllo e la valutazione dei costi.

Il primo volume è dotato di un supporto informatico* ove è raccolto il seguente software:

- catalogo informatizzato sull'inquinamento in Lombardia;
- modello EMISMOB;
- un sistema di supporto alle decisioni;
- database meccanismi chimici.

Per il secondo tema, rilevamenti di benzene vengono condotti in Lombardia da circa cinque anni e, anche se essi sono stati sviluppati spesso in modo poco organico e in termini metodologici diversi, appare indiscutibile che le concentrazioni di questo inquinante possano raggiungere, soprattutto in zone caratterizzate da forti emissioni e in presenza di condizioni meteorologiche sfavorevoli alla dispersione degli inquinanti, livelli di assoluto rilievo.

Analogamente, è importante la determinazione dei livelli di altre categorie di composti aromatici, quali policlorodibenzodiossine, policlorodibenzofurani, policlorobifenili emessi da svariate fonti e con impatto tossicologico molto diversificato.

Si pone quindi l'obiettivo di fare il punto sulle attuali conoscenze circa le concentrazioni di questi inquinanti nella Regione Lombardia nonché di valutarne le tendenze future e i potenziali effetti sulla salute dell'uomo.

Negli ultimi anni molti sforzi a livello di comunità scientifica sono stati compiuti per effettuare campagne di raccolta dati, individuare le tecniche più adatte e la loro standardizzazione, per valutare i dati ottenuti, le correlazioni con i parametri meteorologici, l'individuazione di **biomarker** per controllarne l'esposizione personale.

* Per la consultazione dei dati citati nel primo volume vedere il sito Internet nell'area di down load. Il sito è www.flanet.org

Un obiettivo è quindi la razionalizzazione dello stato delle conoscenze, in modo da fornire sia all'operatore pubblico che privato un manuale il più possibile completo ed esauriente per campionare, analizzare, valutare la quantità di composti aromatici in atmosfera e il loro effetto sulla salute umana.

A tale scopo, è stato necessario aggiungere due capitoli su argomenti non trattati nel progetto di ricerca originale:

1) microinquinanti organici in atmosfera;

2) campionamento e analisi dei composti organici volatili (COV).

L'inserimento di questi capitoli ha reso comprensibile il successivo impianto scientifico.

Le tematiche in questione hanno trovato spazio nelle linee 2 e 3 del Progetto "La qualità dell'aria nell'area metropolitana milanese e i suoi riflessi sulla salute dell'uomo". In particolare, viene valorizzato il contributo dato sui seguenti argomenti:

1) il campionamento e la misura di microinquinanti (policlorodibenzodiossine e analoghi, idrocarburi policiclici aromatici, sostanze organiche volatili) da traffico e da altre fonti;

2) determinazioni analitiche di inquinanti utilizzando un mezzo mobile;

3) il miglioramento delle tecniche analitiche per i microinquinanti, incluso il monitoraggio ad alta frequenza con un prototipo di nuova strumentazione;

4) lo studio sulla popolazione per quanto riguarda l'esposizione a (e l'assorbimento di) composti organici volatili, altri inquinanti e radon.

Per il terzo tema, il controllo dei reflui gassosi dell'industria è una naturale componente degli interventi per il risanamento della qualità dell'aria nelle grandi conurbazioni. In Lombardia, il contributo dei reflui industriali all'inquinamento atmosferico è stimato essere circa un terzo di quello derivante dal traffico automobilistico. Riesce però difficile affrontare questo problema in maniera sufficientemente rappresentativa, se non si possiede un inventario delle emissioni, aggiornato e realistico. Infatti, le modificazioni dei cicli tecnologici, e quindi delle loro emissioni, sono spesso più rapide della frequenza delle campagne di monitoraggio.

È stato quindi necessario aggiungere due capitoli, non previsti nel progetto di ricerca originale, dedicati ai seguenti argomenti:

1) i composti organici volatili (COV) e gli inventari delle emissioni;

2) le emissioni industriali di composti organici volatili (COV) in Lombardia: studi disponibili.

In questo modo è stato possibile descrivere gli inventari delle emissioni industriali attualmente disponibili in Lombardia, indicando i parametri che possono essere usati per raggruppare le emissioni in gruppi rappresentativi. Ciò ha valorizzato il contenuto dei capitoli successivi, dove vengono espresse alcune considerazioni derivanti dagli studi preliminari effettuati nel corso della ricerca per il controllo dei reflui nelle attività produttive.

Le tematiche in questione hanno trovato spazio nella linea 4 del Progetto "La qualità dell'aria nell'area metropolitana milanese e i suoi riflessi sulla salute dell'uomo". In particolare, viene valorizzato il contributo dato sui seguenti argomenti:

1) lo studio di processi di combustione e di conversione termo-catalitica di rifiuti solidi, con particolare attenzione ai polimeri sintetici, in impianti continui di laboratorio o a carattere pilota, nonché la caratterizzazione e determinazione analitica dei microinquinanti prodotti in tali processi di combustione e conversione;

2) lo studio della distruzione dei composti organici volatili mediante l'impiego di catalizzatori associati eventualmente con ozono;

3) l'eliminazione degli ossidi di azoto, tipici prodotti nei processi di combustione, con reazioni catalitiche che utilizzino riducenti alternativi all'ammoniaca, come gli idrocarburi.

Premessa

L' inquinamento atmosferico, oltre a rappresentare un aspetto di lenta ma costante aggressione alla biosfera, può dar luogo a fenomeni acuti di notevole gravità, provocando disagi al normale svolgimento delle attività di lavoro e problemi di salute pubblica.

Fonti importanti di inquinamento sono i processi di combustione del carburante per auto-trazione. Con l'introduzione delle benzine con un elevato tasso di idrocarburi aromatici uno di essi, il benzene, deve essere monitorato con grande attenzione, vista la sua accertata cancerogenicità, bioaccumulabilità e stabilità. Esso inoltre è importante nella formazione di ozono troposferico e del danno risultante a colture economicamente redditizie, manto forestale, settori sensibili della popolazione.

Rilevamenti di benzene vengono condotti in Lombardia da circa cinque anni e, anche se essi sono stati sviluppati spesso in modo poco organico e in termini metodologici diversi, appare indiscutibile che le concentrazioni di questo inquinante possano raggiungere, soprattutto in zone caratterizzate da forti emissioni e in presenza di condizioni meteorologiche sfavorevoli alla dispersione degli inquinanti, livelli di assoluto rilievo.

In questo contesto il presente lavoro si pone l'obiettivo di fare il punto sulle attuali conoscenze sulle concentrazioni di questo inquinante nella regione Lombardia nonché di valutarne le tendenze future e i potenziali effetti sulla salute dell'uomo. Infatti negli ultimi anni la comunità scientifica ha compiuto grandi sforzi per effettuare campagne di raccolta dei dati, per individuare le tecniche più adatte e la loro standardizzazione, per valutare la qualità dei dati ottenuti, per studiare le correlazioni con i parametri meteorologici, per individuare indicatori di effetto biologico (**biomarkers**), per misurare l'esposizione personale.

Questo filone di lavoro è andato ad arricchire un capitolo già aperto da tempo: quello riguardante la grande famiglia dei composti aromatici, di cui il benzene fa parte, ma che comprende anche altri composti di grande rilevanza ambientale e di riconosciuto rischio per la salute umana.

na: i policlorobifenili (PCB), gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) le policlorodibenzodiossine (PCDD), i policlorodibenzofurani (PCDF).

Naturalmente, nella regione Lombardia sono presenti altre fonti di emissione di composti organici volatili, e di composti aromatici in particolare: gli impianti industriali, e specialmente quelli di dimensioni medio-piccole. Questa parte dell'inquinamento atmosferico è in gran parte ancora poco indagata, anche se si pensa che costituisca una frazione non lontana da un terzo delle emissioni totali di composti organici volatili.

Lo scopo di questa pubblicazione è una razionalizzazione dello stato delle conoscenze, in modo da fornire sia all'operatore pubblico che privato un manuale il più possibile completo ed esauriente per campionare, analizzare, valutare la quantità di benzene e di altri composti aromatici in atmosfera e il loro effetto sulla salute umana.

Parimenti, questa pubblicazione intende fornire dati e informazioni all'amministratore pubblico, che si trova spesso ad affrontare il problema delle misure da adottare quando un inquinante supera i livelli ammessi dalla normativa.

L'opera è divisa in due parti:

- la prima si occupa della metodologia per ricercare, identificare e misurare nell'atmosfera i composti aromatici di maggiore importanza;
- la seconda descrive la metodologia che permette di passare dalla valutazione dell'esposizione degli individui a un certo inquinante atmosferico attraverso la misura della sua concentrazione, alla valutazione del risultato di questa esposizione in termini di modifica dello stato di normalità biologica dell'individuo. Si cerca cioè di determinare dapprima un indice che descriva la dose a cui tutti sono esposti, e in seconda istanza di misurare quale conseguenza biologica ha avuto per un certo individuo l'esposizione a quella dose.

In particolare, nella prima parte il primo capitolo del volume descrive la distribuzione e la reattività dei composti organici in atmosfera, richiamando brevemente la struttura dell'atmosfera stessa. Si tratta di una serie di informazioni del tutto generali, che costituiscono il retroterra dell'informazione scientifica per affrontare i problemi della qualità dell'aria

Ai composti organici aromatici (benzene, toluene, xileni, idrocarburi policiclici aromatici, policlorobifenili) è dedicato il secondo capitolo, che si sofferma in particolare sulle diverse tecniche oggi utilizzate per la misura di questi inquinanti in atmosfera. Come si vede, si tratta di tecniche anche molto differenziate. Da questa rassegna emerge la necessità di conoscere a fondo il sistema di misura e la sua precisione, per potere usare i dati che essa genera, specialmente se questi dati vanno confrontati con i dati soglia previsti dalla normativa. Si fa anche notare che l'evoluzione della normativa è spesso più veloce dell'adeguamento della precisione dei sistemi di misura.

Segue poi un certo numero di capitoli dedicati ai risultati di diverse campagne per la misura di benzene e altri composti aromatici; nel terzo si mostrano i dati ottenuti in due campagne di misure effettuate nei periodi febbraio-luglio 1994 e febbraio-aprile 1996. Le suddette campagne di misura sono state programmate con lo scopo di eseguire una indagine conoscitiva preliminare sulla natura dell'inquinamento atmosferico nell'area urbana in esame e sulle condizioni meteo-climatiche a cui essa è soggetta. Ciò ha consentito di individuare gli indicatori più validi per una corretta caratterizzazione dei processi di inquinamento e quindi di mettere a punto una metodologia operativa di analisi dei dati sperimentali con l'ausilio della quale è possibile semplificare la descrizione e l'interpretazione dei complessi processi atmosferici nelle aree urbane. Nel quarto sono invece riportati i dati di una ricerca intesa ad approfondire le conoscenze relative alla qualità dell'aria (con particolare riguardo alla presenza di microinquinanti or-

ganici aromatici quali benzene, toluene, xileni, etilbenzene) in una postazione dell'hinterland milanese in un'area nelle dirette vicinanze di una arteria ad alto traffico veicolare. Le apparecchiature di prelievo e di analisi sono state collocate a circa 8 m di distanza dalla tangenziale EST nella tratta tra le uscite di Cologno Monzese e di Brugherio. Le determinazioni degli inquinanti nell'aria nella postazione sopra descritta sono state effettuate in due periodi distinti: 6-21 luglio 1995 e 16-31 maggio 1996.

Sebbene presentino tra loro forti disomogeneità che difficilmente consentono un confronto efficace anche tra serie provenienti dagli stessi siti, i rilevamenti disponibili consentono di trarre alcune indicazioni sulle caratteristiche degli idrocarburi nell'Area Omogenea in esame. Questo è l'argomento del quinto capitolo, dedicato alla valutazione statistica delle misure di benzene nella Città di Milano e nel circondario.

La scarsità di informazioni sui microinquinanti atmosferici è in genere legata al fatto che composti come idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB), policloro-dibenzo-p-diossine (PCDD), policlorodibenzofurani (PCDF), pongono problemi di metodologia di rilevamento. Questo è l'argomento del sesto capitolo, che intende rendere disponibili metodologie di campionamento e analisi per questi composti. Ciò può rendere più facile l'inizio delle attività di rilevamento sistematico da parte degli enti competenti una volta che la regolamentazione degli inquinanti entra in vigore. Di altrettanto grande importanza è il confronto di esposizione al benzene effettuato con postazioni fisse e con una postazione mobile che si muoveva nel traffico cittadino. Questa è una metodologia che può fornire dati più realistici per l'esposizione umana.

Con il settimo capitolo inizia la seconda parte. Il capitolo si occupa della contaminazione dell'aria degli ambienti confinati non-industriali (**indoor air quality**). La popolazione trascorre la maggior parte del proprio tempo in ambienti confinati (abitazioni, uffici, mezzi di trasporto). La qualità dell'aria degli ambienti **indoor** è influenzata in parte dai livelli esterni di inquinamento, ma risente soprattutto della presenza di numerose sorgenti interne che spesso determinano concentrazioni di inquinanti superiori a quelle presenti all'esterno. Sono stati evidenziati quadri patologici aventi un quadro clinico generalmente uniforme e per i quali può essere facilmente identificata una specifica eziologia; in questi casi si parla di "**Building-Related Illness**" e sono comprese la maggior parte delle malattie allergiche, delle malattie infettive causate da batteri, virus, miceti, delle patologie da condizioni microambientali particolari, e infine delle patologie da esposizione a polveri e a contaminanti chimici.

Nell'ottavo capitolo si effettua l'analisi delle risposte fornite da un gruppo di persone in merito ai disturbi sofferti in conseguenza della situazione ambientale **indoor** e **outdoor**. Non esistendo valori di riferimento nazionali i risultati sono stati confrontati con valori riportati nella letteratura internazionale e ottenuti da analoghi studi che hanno utilizzato lo stesso tipo di questionario.

Si tende ormai a ritenere che nel monitoraggio ambientale delle sostanze cancerogene, pur ai bassi livelli normalmente presenti in aree urbane, gli attuali sistemi di campionamento forniscano informazioni limitate sulla reale esposizione della popolazione generale. L'impiego di "centraline" o di postazioni fisse pone infatti problemi di rappresentatività rispetto all'area di monitoraggio (spesso il loro numero è insufficiente) e fornisce un dato di inquinamento in ambiente esterno.

Il nono capitolo mostra il tentativo di individuare marcatori biologici specifici, eventualmente correlabili con la dose assorbita del microinquinante. Per quanto riguarda gli IPA è stata esaminata l'utilità dell'1-idrossipirene urinario, metabolita idrossilato del pirene. I da-

ti ottenuti hanno consentito di arrivare a stimare la quantità di questi microinquinanti inalata su base giornaliera.

Il decimo capitolo mostra una nuova forma di dosimetria individuale basata sulla misura dei prodotti di reazione in vivo (addotti) tra cancerogeno e macromolecole cellulari. Sebbene gli addotti alle proteine non abbiano alcun ruolo nei meccanismi di cancerogenesi, essi sono indicatori di una avvenuta esposizione a cancerogeni e riflettono la frazione di composto esogeno assorbita e convertita in intermedio reattivo. Pertanto, si tratta di una metodologia per valutare il risultato individuale dell'esposizione a un certo idrocarburo policiclico aromatico.

Per elementi come piombo, palladio, platino, nichel, vanadio, la cui presenza nel particolato ambientale è correlabile col traffico veicolare, con il tipo di carburante utilizzato e con la presenza di convertitori catalitici il capitolo undicesimo mostra una strategia di campionamento che permette di valutare i livelli ambientali presso l'abitazione di residenza dei soggetti monitorati, presso il luogo di lavoro e durante gli spostamenti abitazione-ufficio-abitazione. I dati ottenuti permettono di comprendere meglio le possibilità di impiego e i vantaggi offerti dalla dosimetria individuale, e di analizzare eventuali variazioni nelle concentrazioni di specifici inquinanti (per esempio piombo ma anche platino) a seguito delle modifiche intervenute nella formulazione delle benzine, nella composizione del parco autoveicolare, anche in rapporto all'evoluzione tecnologica (diffusione della marmitta catalitica).

In conclusione, questo volume è un tentativo di avvicinare due mondi diversi, ma complementari: quello del monitoraggio ambientale e quello della valutazione del rischio per l'uomo. L'utente delle informazioni qui contenute è infatti, spesso, una figura che deve prendere decisioni su metodologie di monitoraggio, inquinanti da monitorare, soglie da fissare e rispettare, avendo in mente innanzitutto il beneficio arrecato con queste misure alla salute umana.

**Bruno Rindone
e Ada Lucia De Cesaris**

Parte prima

**Benzene e altri composti
aromatici in atmosfera**

Capitolo 1

Microinquinanti organici in atmosfera

Ezio Bolzacchini, Stefano Caserini e Maurizio Maugeri

Sommario

La reattività di composti xenobiotici in atmosfera è spesso poco indagata, seppur sia di grande importanza conoscere i composti che si formano da queste trasformazioni ossidative e i meccanismi che le regolano.

Si analizzano le principali fonti di emissioni del benzene e di altri idrocarburi aromatici e la loro reattività in presenza dei principali ossidanti presenti in atmosfera: radicale ossidrile, radicale nitrato, ozono.

1.1 L'atmosfera terrestre

1.1.1 Caratteristiche generali

L'atmosfera terrestre è costituita principalmente da una miscela gassosa di azoto e ossigeno molecolare.

Essa viene suddivisa in diverse regioni in funzione della temperatura (figura 1.1). Partendo dal suolo, la temperatura media dell'atmosfera comincia a decrescere di circa 6°C per km, fino a raggiungere un valore vicino ai -60°C a un'altezza di circa 12 km. Questa regione, chiamata *troposfera*, contiene i 3/4 dell'aria e quasi tutto il vapor d'acqua e risulta lo strato di maggior interesse ambientale in quanto influenza le caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche della biosfera.

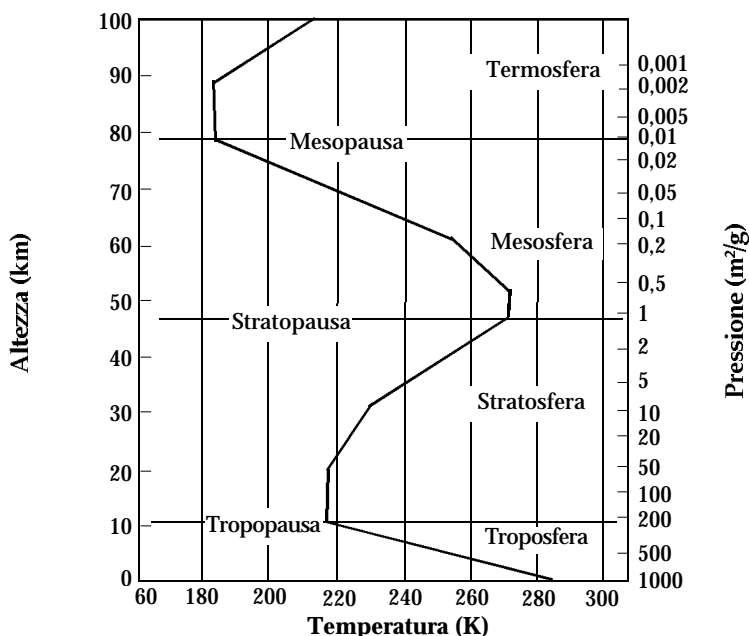


Figura 1.1- Andamento della temperatura media dell'atmosfera con l'altezza.

La regione dell'atmosfera in cui la temperatura cessa di diminuire con l'altezza, dopo i primi 12 km è chiamata *tropopausa*. L'aria che la costituisce ha una composizione percentuale identica a quella della troposfera e solo nelle zone più alte (*stratosfera*) comincia a diventare sensibile il contenuto di ozono. A partire dai 25-30 km la temperatura torna a salire, per raggiungere un massimo prossimo a 0°C verso i 50-55 km. In corrispondenza di questo massimo di temperatura, è collocata la *stratopausa*, zona di separazione tra la stratosfera e la *mesosfera*. La temperatura inizia poi a decrescere fino a raggiungere circa -90°C verso gli 80 km. La zona dove ha inizio nuovamente il riscaldamento viene chiamata *mesopausa*; essa costituisce la separazione tra *mesosfera* e *termosfera*. Quest'ultima è caratterizzata da elevate concentrazioni di ioni, di elettroni e di molecole eccitate prodotte dall'azione di radiazioni ultraviolette, di raggi X provenienti dal sole e di radiazioni cosmiche.

Se come parametro per la classificazione delle regioni atmosferiche si sceglie, invece, il peso molecolare medio dell'aria, si distinguono l'*omosfera* e l'*eterosfera* (figura 1.2).

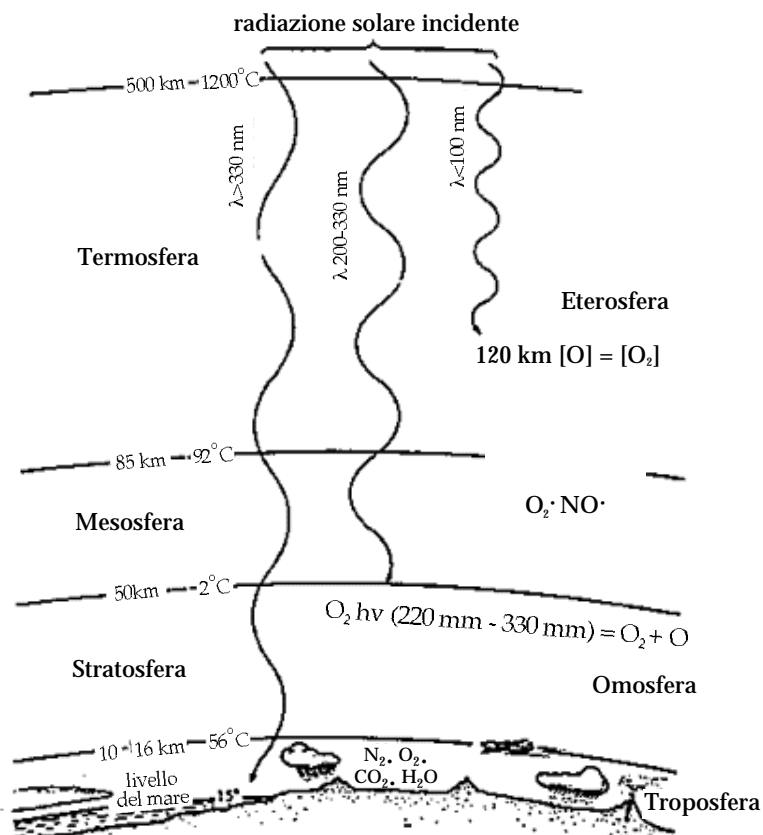


Figura 1.2 - Le regioni dell'atmosfera.

L'*ommosfera* è la regione dove il peso molecolare medio e la composizione media dell'aria risultano praticamente costanti con l'altezza; essa si estende circa fino alla *mesopausa*. Al di sopra della *mesopausa* troviamo l'*eterosfera* in cui il peso molecolare medio dell'aria comincia a diminuire con l'altezza in seguito alla separazione delle molecole e degli atomi più leggeri da quelli più pesanti, causata dal campo di gravitazione terrestre. Inoltre la variazione della composizione media dell'aria nell'*eterosfera* è legata ai processi di interazione delle molecole con la radiazione solare, con conseguente dissociazione delle molecole stesse.

Nella troposfera, cioè nella parte dell'atmosfera sede dei fenomeni dell'inquinamento, se si prescinde dal contenuto di vapor d'acqua e si è lontani da sorgenti di inquinamento atmosferico, la composizione dell'aria in volume (*tabella 1.1*) è omogenea e costante: questa uniformità è dovuta all'elevata capacità di rimescolamento verticale tra gli strati prossimi al suolo e quelli sovrastanti.

azoto	78,08%
ossigeno	20,95%
argon	0,934%
anidride carbonica	0,035%
neon	$1,818 \times 10^{-3}\%$
kripton	$1,14 \times 10^{-4}\%$
elio	$5,24 \times 10^{-4}\%$
xenon	$8,7 \times 10^{-6}\%$

Tabella 1.1 - Composizione media della bassa atmosfera (aria secca) in condizioni standard: $t = 0^\circ\text{C}$; $p = 760 \text{ mmHg}$.

Oltre a quelle indicate in *tabella 1.1*, vi sono poi altre sostanze naturali contenute nell'aria secca in misura minore e in concentrazioni variabili da posto a posto e con il mutare delle condizioni meteorologiche.

Per esempio, l'ozono è presente in percentuali volumetriche che vanno da 10^{-8} a 3×10^{-8} ; il radon è presente in valori che vanno da $0,2 \times 10^{-17}$ a 50×10^{-17} .

Inoltre sono presenti anche: polvere meteorica, cloruro di sodio, polvere sollevata dal suolo, biossido d'azoto (proveniente dalle scariche elettriche), sostanze acide di origine vulcanica quali anidride solforosa, acido cloridrico, acido solfidrico (anche di origine batterica), polline, spore, nuclei di condensazione di varia natura. Infine è sempre presente l'acqua, in concentrazioni molto variabili, nei suoi vari stati di aggregazione.

Nelle passate ere geologiche la composizione dell'atmosfera era diversa da quella attuale, a cui si è giunti attraverso numerosissimi processi di trasformazione e di scambio chimici, fisici e biologici tra l'atmosfera e le altre geosfere: idrosfera, litosfera e biosfera. L'attuale composizione dell'atmosfera rappresenta pertanto una condizione di equilibrio dinamico tra questi processi.

1.1.2 Inquinanti in atmosfera

Con lo sviluppo della civiltà industriale, l'uomo ha accelerato enormemente, rispetto ai tempi geologici, alcuni stadi di questi cicli e ne ha messi in atto nuovi accentuando la presenza in atmosfera di alcuni inquinanti (tabella 1.2) che possono essere raggruppati in due categorie: primari e secondari. Gli *inquinanti primari* sono specie chimiche emesse direttamente da fonti identificabili, gli *inquinanti secondari* sono specie derivanti dalla trasformazione chimica di quelli primari. Generalmente gli effetti negativi sono maggiormente imputabili a quelli secondari.

Sorgente naturale	Composto	Sorgente antropica
Ossidazione naturale del metano, degli idrocarburi C ₅ e C ₁₀ , oceani, incendi di foreste	CO	Ossidazione degli idrocarburi da parte dell'uomo, combustione incompleta di gas, carbone e legna
Ossidazione naturale di CO; distruzione delle foreste; respirazione delle piante	CO ₂	Combustione di olio, gas, carbone e legna
Fermentazione microrganismi; zone umide; oceani	CH ₄	Fermentazione dei ruminanti; sorgenti di combustione; stoccaggi di gas naturale
Sorgenti biologiche aerobiche	paraffine a basso PM, C ₂ - C ₆	Stoccaggi naturali di gas; emissioni di evaporazione da veicoli; emissioni di raffinerie
	olefine, C ₂ - C ₆ ; idrocarburi aromatici	Emissioni esauste da motoveicoli; veicoli diesel; emissioni evaporative; petrolio; solventi
Alberi, foglie, conifere	emiterpeni, C ₅ H ₈ terpeni, C ₁₀ H ₁₆ diterpeni, C ₂₀ H ₃₂	
Incendi di foreste, processi anaerobici nei suoli	NO	Combustione di oli, gas, carbone
Incendi di foreste	NO ₂	Combustione di oli, gas, carbone; trasformazioni atmosferiche di NO
Emissioni da batteri denitrificanti nei suoli; oceani	N ₂ O	Combustione di oli e carbone
Degradazione di isoprene	perossiacetilnitrito, PAN	Degradazione di idrocarburi
Sorgente aerobica biologica nei suoli; degradazione degli aminoacidi nei rifiuti	ammoniaca, NH ₃	Combustione di oli e carburanti; trattamento dei rifiuti

(segue)

Sorgente naturale	Composto	Sorgente antropica
Ossidazione di H ₂ S; attività vulcanica	SO ₂	Combustione di oli e carbone
Ossidazione di CS ₂ ; ceneri da agricoltura; vulcani e fumarole	carbonil solfuro, COS	Ossidazione di CS ₂ ; combustione di carburanti contenenti zolfo; gas per forni a carbone
Combustione lenta di materiali organici; alghe; ambiente marino	cloruro di metile, CH ₃ Cl	PVC e combustione del tabacco
Oceani; suoli; ossidazione del metano, isoprene, terpeni via formaldeide; vulcani e fumarole	idrogeno	Emissioni da veicoli ossidazione del metano via formaldeide
Stratosfera: conversione naturale di NO-NO ₂ ; evaporazione dagli oceani	ozono	Conversione antropica NO-NO ₂

Tabella 1.2 - Emissioni antropiche e naturali.

Globalmente risultano modificate la composizione dell'atmosfera, le sue proprietà fisiche e gli effetti sulla salute umana, sul biota e sui materiali. La maggiore capacità di trattenere energia sotto forma di calore (radiazione infrarossa) provoca l'innalzamento della temperatura media del pianeta ("effetto serra") e la presenza di specie inerti nella stratosfera (clorofluorocarburi) sfavorisce la formazione di ozono che filtra i raggi ultravioletti provenienti dal sole.

Passando dalla scala globale alla micro e alla mesoscala i contributi più significativi all'inquinamento atmosferico vengono dal traffico autoveicolare, dalle industrie, dalle centrali termoelettriche e dal riscaldamento.

Le emissioni dovute al traffico autoveicolare, alle industrie e alle centrali termoelettriche, a differenza delle emissioni provenienti dal riscaldamento domestico, possono portare a episodi di acuto inquinamento atmosferico lungo tutto l'arco dell'anno, sia perché esse non subiscono significative modulazioni stagionali, sia perché gli inquinanti emessi da tali sorgenti, a causa della loro reattività, possono risultare insidiosi anche in presenza di buone capacità dispersive dell'atmosfera.

Sia in inverno che in estate gli episodi di acuto inquinamento atmosferico si verificano generalmente in condizioni meteorologiche anticicloniche; tuttavia, mentre nella stagione fredda essi riguardano soprattutto le grandi aree urbane e sono determinati da un accumulo nei primi 300-500 metri di quota di forti concentrazioni di inquinanti primari con una bassa attività di conversione di inquinanti secondari, nella stagione calda essi hanno un'estensione territoriale molto più ampia e derivano principalmente da una serie di reazioni innescate dalla forte radiazione solare caratteristica di questo periodo. Questi episodi risultano determinati quasi esclusivamente da inquinanti secondari, con concentrazioni generalmente trascurabili di inquinanti primari.

1.2 Composti organici volatili in atmosfera

Tra gli inquinanti presenti in atmosfera rivestono grande interesse le specie organiche antropogeniche. Infatti anche se esse costituiscono complessivamente una minore frazione dei componenti dell'atmosfera, il loro impatto sull'ambiente è di grande importanza perché:

- a) nelle aree a forte densità abitativa o industriale, i composti organici volatili (VOC) di origine antropica risultano spesso più abbondanti di quelli naturali;
- b) la composizione chimica delle emissioni antropogeniche è assai diversa da quella dell'atmosfera naturale, sia quanto a composizione che quanto a concentrazione;
- c) il loro effetto sulla salute umana e sulla vegetazione risulta deteriore;
- d) le specie organiche presenti negli aerosoli, molte delle quali sono carcinogene e mutagene (composti del cloro, dell'azoto e dello zolfo, benzo(a)pirene e idrocarburi policiclici aromatici), sono contenute per la quasi totalità nella frazione inalabile delle polveri.

Per le specie organiche volatili (VOC) è stata recentemente accolta la classificazione (tabella 1.3), secondo quattro principali effetti sulla salute e sull'ambiente: la tossicità (tabella 1.4), lo smog fotochimico (tabelle 1.5-1.6), il buco dell'ozono (CFC e solventi clorurati) e l'effetto serra (metano e CFC).

1.3 Idrocarburi policiclici aromatici in atmosfera

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), prodotti dalla parziale combustione della materia organica, sono i principali inquinanti atmosferici identificati come sospetti carcinogeni (figura 1.3).

Alcuni IPA sono caratteristici di una particolare categoria di sorgente: per esempio cri-sene e benzo[k]fluorantene indicano combustione di carbone, mentre benzo[ghi]perilene e coronene con fenantrene sono collegabili alle emissioni veicolari.

COV-OX	composti organici volatili (COV) aventi elevati potenziali di generazione di ozono fotochimico e di perossiacetilnitrato (PAN) e contribuenti alla deposizione secca acida: alcani, alcheni, alchini, areni dagli xileni ai tetrametilbenzeni
COV-TOX	composti organici volatili (COV) direttamente tossici per l'uomo, gli animali e le piante: solventi clorurati, diolefine, composti del benzene contenenti gruppi ossidrilici, nitrogruppi e alogeni
COV-STRAT	composti organici volatili (COV) con alti potenziali di abbattimento dell'O ₃ stratosferico: clorofluorocarburi (CFC) e tetracloruro di carbonio (CCl ₄)
COV-CLIM	composti organici volatili (COV) in grado di intrappolare termicamente la radiazione infrarossa o di mutare l'albedo della Terra: metano, dimetilsolfuro, clorofluorocarburi: CFC-11 e CFC-12

Tabella 1.3 - Classificazione dei componenti organici volatili dell'atmosfera secondo i possibili effetti sulla salute umana e sull'ambiente.

A -	idrocarburi aromatici e derivati: benzene, toluene, xileni, stirene, indene, anilina, nitrobenzene
B -	idrocarburi alifatici: etilene, butadiene, isoprene
C -	specie alogenate: clorometano, diclorometano, triclorometano, tetraclorometano, cloroetene, 1,1-dicloroetene, tricloroetene, tetracloroetene, 1,1,1- e 1,1,2-tricloroetano, clorobenzene, clorotoluene; bromoetano, dibromoetano, tribromoetano; easaclorobutadiene, esabromobutadiene, esaclorocicloesano (lindano); policlorobenzeni (PCBz), policlorobifenili (PCB), policloronaftaleni (PCN)
D -	specie ossigenate: metanolo, 2-propanolo, acetonitrile; aldeide formica, aldeide acetica, acroleina; acido formico, acido acetico; diossano, acetone, 2-butanone; perossiacetilnitrato (PAN)

Tabella 1.4 - COV potenzialmente tossici che vengono generalmente monitorati nel corso di campagne di rilevamento degli inquinanti atmosferici.

alcani	metano, etano, propano, i-butano, n-butano, i-pentano, n-pentano, i-esano, n-eptano, n-ottano, isoottano
alcheni	etilene, propene, trans-2-butene, cis-2-butene, 1-butene, 1-pentene, 2-pentene, 1-esene, 1,3-butadiene, isoprene; alfa-pinene, delta-3-carene
areni	benzene, toluene, m/p-xilene, o-xilene, trimetilbenzene, etilbenzene, 1,2,3-trimetilbenzene
aldeidi	formaldeide, acetaldeide, propionaldeide, acroleina, benzaldeide
altri	acetilene, perossiacetilnitrato (PAN), acetone

Tabella 1.5 - Composti organici volatili (COV) da monitorare in atmosfera con priorità massima, secondo la proposta del gruppo di esperti europei coordinati dal CCR di Ispra, ai fini della valutazione e del controllo dello smog fotochimico (COV-OX).

Specie	Pocp	Specie	Pocp	Specie	Pocp	Specie	Pocp
metano	1	alcani ramificati	40	butadiene	105	1,2,3-trimetilbenzene	115
etano	10	ciclopentano	50	isoprene	100	1,2,4-trimetilbenzene	120
propano	40	metilciclopentano	50	-pinene	50	formaldeide	40
n-butano	40	cicloesano	25	benzene	20	acetaldeide	55
i-butano	40	etilene	100	toluene	55	acroleina	120
i-pentano	30	propilene	105	o-xilene	65	benzaldeide	35
n-pentano	40	1-butene	95	m-xilene	105	acetone	20
n-esano	50	2-butene	100	p-xilene	90	metanolo	10
dimetilbutano	40	1-pentene	70	etilbenzene	60	acetilene	15

Tabella 1.6 - Potenzialità di produzione di smog fotochimico di alcuni composti organici volatili (COV).

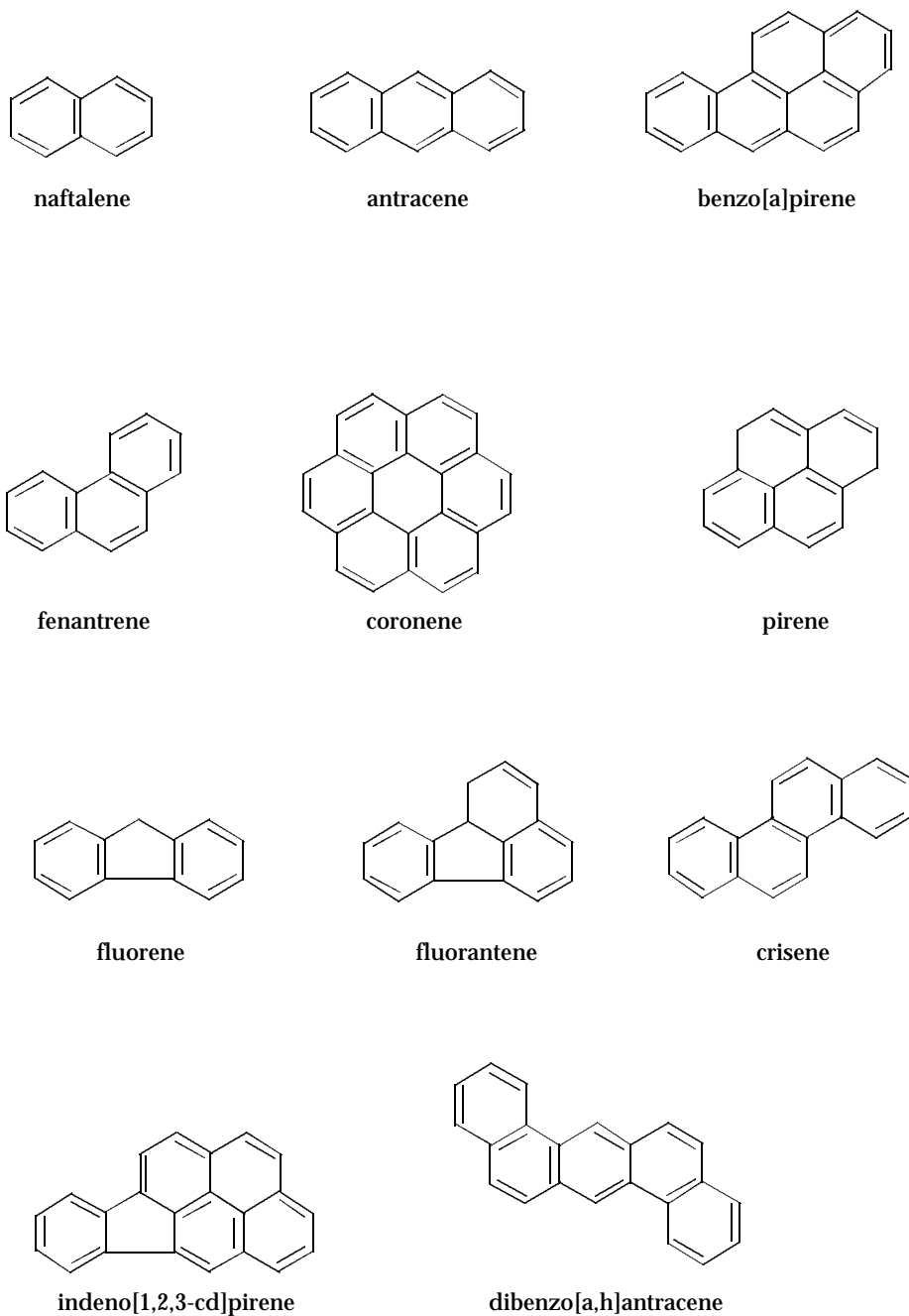


Figura 1.3 - Struttura di alcuni idrocarburi policiclici aromatici.

In atmosfera essi sono tradizionalmente associati al materiale particolato a cui sono incorporati tramite condensazione e adsorbimento, ma una non sottovalutabile porzione, rappresentata dai composti a più basso peso molecolare, rimane in fase gassosa. Sebbene questi ultimi abbiano proprietà mutagene di minor rilevanza, destano preoccupazione in quanto sono presenti in elevate quantità nelle atmosfere urbane e reagendo facilmente con altri inquinanti formano derivati tossici.

Nel periodo 1991-1992 si è monitorata la concentrazione (ng/m^3) di 15 diversi IPA nei cieli di quattro città del Regno Unito: la sommatoria totale delle concentrazioni dei diversi IPA, considerando quindi sia quelli presenti in fase vapore sia nel particolato atmosferico, non mostra una significativa variazione durante le stagioni; tuttavia differenze stagionali si notano qualora si segua l'andamento nei mesi di singoli composti. Per esempio il BP a Londra (figura 1.4) mostra una marcata fluttuazione, con concentrazioni estive circa 10 volte inferiori ai valori invernali.

Halsall e coll. hanno spiegato questa apparente contraddizione con il fatto che, durante i mesi estivi, solo gli IPA con alto peso molecolare subiscono una forte riduzione, mentre le concentrazioni dei composti più leggeri associati alla fase vapore rimangono pressoché costanti durante il corso dell'anno (figura 1.5).

La variabilità stagionale di quei composti associati alla fase particolata è stata messa in relazione con l'aumento di temperatura, tipico dei mesi estivi, che favorisce la fotodegradazione dei composti organici, con una conseguente minore concentrazione in atmosfera. L'effetto di fotodegradazione è considerato tra i più pronunciati nella degradazione degli IPA. Un esempio di fotodegradazione è mostrato in figura 1.6.

Un'ulteriore causa della variabilità stagionale degli IPA è dovuta all'assenza nella stagione estiva delle emissioni degli impianti di riscaldamento, tipici emettitori di composti aromatici nel comparto aria.

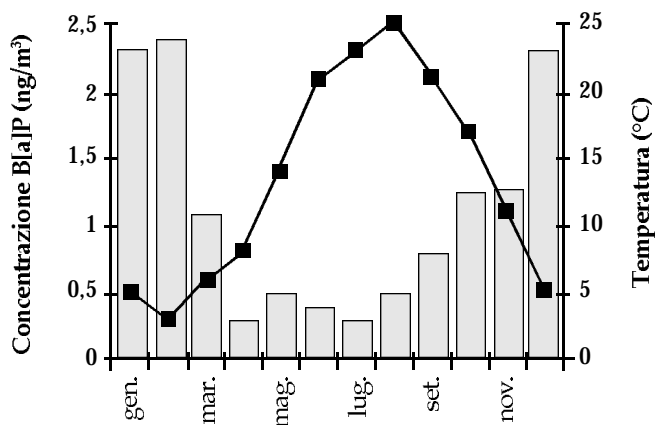


Figura 1.4 - Fluttuazione annuale del B[a]P in relazione ai valori medi di temperatura (Londra).

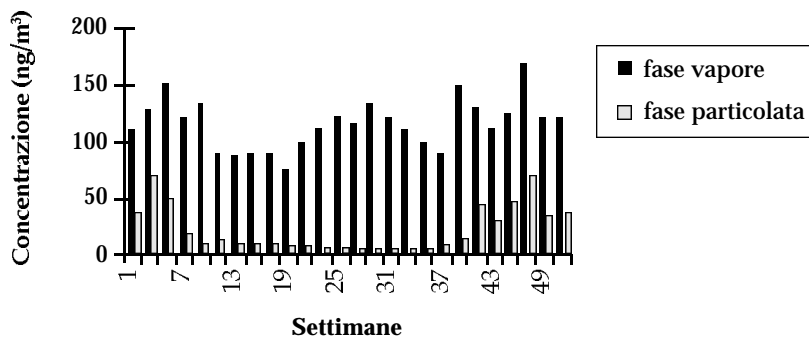


Figura 1.5 - Andamento annuale degli IPA in fase vapore e in fase particolata.

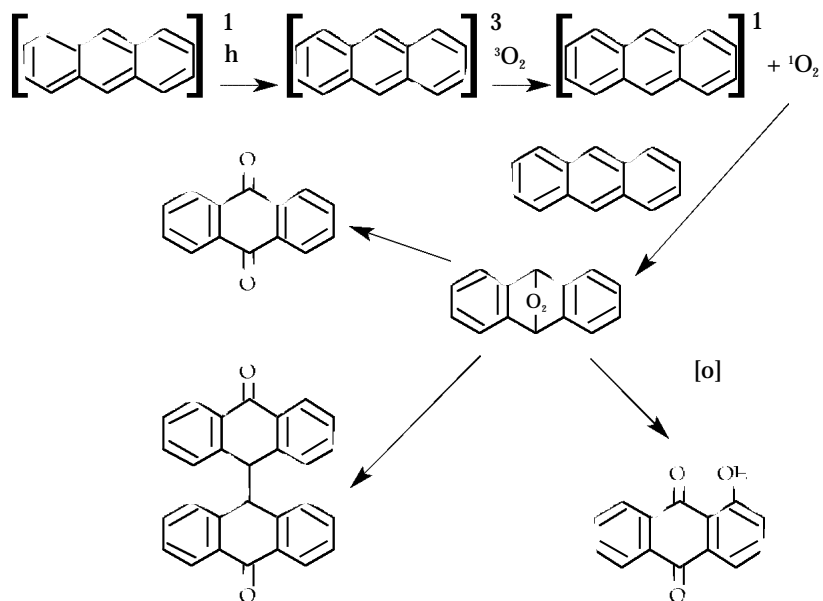


Figura 1.6 - Processo di fotodegradazione dell'antracene.

Anche l'intensità e la durata delle precipitazioni, con il fenomeno di *wash-out*, influenzano le concentrazioni.

Segue a titolo di esempio una tabella (tabella 1.7) che riporta le concentrazioni (ng/m^3) di alcuni IPA campionati dall'Università di Birmingham durante i mesi invernali ed estivi del 1992:

Composti	Concentrazione (ng/m^3)	
	Inverno	Estate
naftalene	13,2	1,87
acenaftilene	15,4	2,72
fluorene	13,6	7,00
acenaftene	13,4	4,23
fenantrene	24,1	3,84
antracene	4,49	0,610
fluorantene	12,4	2,11
pirene	38,1	3,33
benz[a]antracene	5,59	0,340
crisene	6,49	0,610
benzo[b]fluorantene	1,32	0,330
benzo[k]fluorantene	2,15	0,380
benzo[a]pirene	1,20	0,160
dibenzo[ah]antracene	0,810	0,250

Tabella 1.7 - Concentrazione di IPA a Birmingham in estate e in inverno.

1.4 Ossidanti in atmosfera

I composti organici volatili subiscono in atmosfera reazioni di ossidazione alimentate da processi fotochimici. Tra i principali ossidanti che ritroviamo in troposfera vi sono: O atomico, O_3 , OH, HO_2 , NO_3 . Le concentrazioni medie in atmosfera di questi e di alcuni altri ossidanti sono riportati in tabella 1.8.

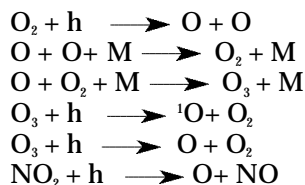
1.4.1 Ossigeno atomico

In un'atmosfera inquinata, nella quale esistano condizioni favorevoli per la formazione di smog fotochimico, si è riscontrata la presenza di *ossigeno atomico* sia allo stato elettronico fondamentale che allo stato eccitato. L'ossigeno atomico allo stato fondamentale è formato dalla fotolisi del biossido di azoto e dell'ozono, mentre quello allo stato eccitato è prodotto dalla dissociazione dell'ozono per effetto delle radiazioni ultraviolette. Negli alti strati dell'atmosfera (eterosfera), per l'azione di fotoni a elevata

Molecola	Concentrazione
OH	5 per 10 ⁵ - 5 x 10 ⁶
HO ₂	1 per 10 ⁷ - 5 x 10 ⁸
O	1 x 10 ⁴ - 1 x 10 ⁵
CH ₃ O ₂	3 x 10 ⁶ - 5 x 10 ⁸
NO ₃	2 x 10 ⁹ - 1 x 10 ¹⁰
O ₃	5 x 10 ¹¹ - 5 x 10 ¹²
H ₂ O ₂	5 x 10 ⁹ - 5 x 10 ¹⁰

Tabella 1.8 - Concentrazioni medie (molecole/cm³) di alcune specie ossidanti in troposfera.

energia, l'ossigeno molecolare è praticamente tutto dissociato in forma atomica; ad altezze inferiori (stratosfera), l'ossigeno monoatomico, estremamente reattivo, si ricombina per formare molecole bi- o tri-atomiche. Le reazioni secondo cui avvengono tali trasformazioni possono essere schematizzate come segue:



1.4.2 Ozono

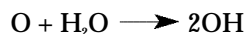
Al di sopra del *planetary boundary layer* (PBL) l'ozono è presente in concentrazioni costanti durante il giorno e la notte e viene trasportato dagli strati alti dell'atmosfera dove si forma in seguito alla fotodissociazione dell'ossigeno molecolare sottoposto alle radiazioni solari di lunghezza d'onda inferiore ai 200 nm. Negli strati più bassi esso può essere anche prodotto da reazioni fotochimiche e il suo andamento può presentare una marcata modulazione giornaliera.

1.4.3 Il radicale ossidrile

Il radicale ossidrile è presente in troposfera durante il giorno in quanto deriva direttamente dalla fotolisi del perossido di idrogeno:



La fonte maggiore di OH è la reazione dell'ossigeno atomico metastabile, generato per fotolisi di O₃, con il vapore acqueo:



Un'altra sorgente di radicali OH è l'acido nitroso che fotolizza nelle prime ore del mattino:



1.4.4 Il radicale idroperossile

Il radicale idroperossile è prodotto indirettamente dalla fotolisi della formaldeide:



Gli atomi di idrogeno possono reagire con l'ossigeno per formare radicali HO₂:



In figura 1.7 sono rappresentate schematicamente le reazioni di formazione e di distribuzione dei radicali ossidrile e idroperossile.

1.4.5 Il radicale nitrato

Il radicale nitrato è presente durante la notte in concentrazioni elevate perché durante il giorno viene fotolizzato dalla radiazione solare. La sorgente più importante di NO₃, nella troposfera, è la reazione tra ozono e biossido di azoto:

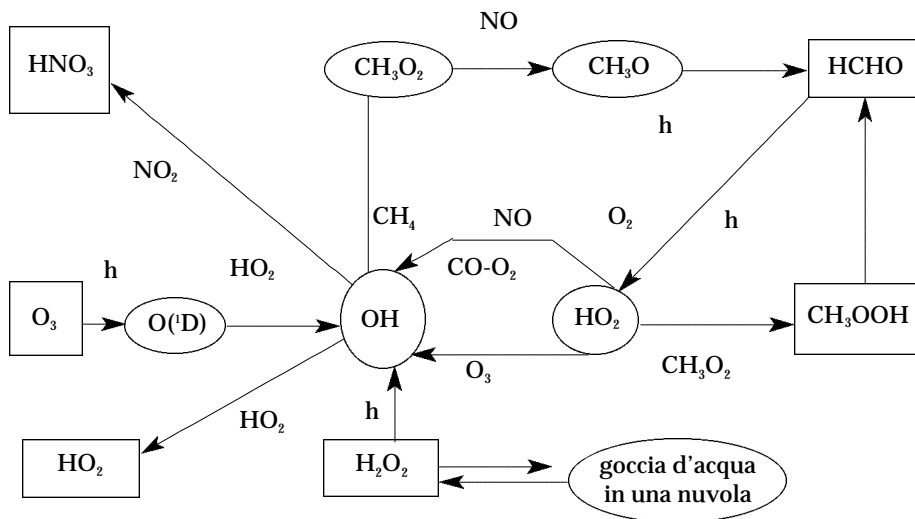
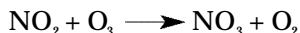
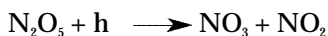


Figura 1.7 - Reazioni in cui sono coinvolti il radicale ossidrile e idroperossile.

Il pentossido di diazoto costituisce riserva temporanea di NO_3 in regioni fredde e, trasportato in regioni più calde, può decomporre nuovamente in NO_3 secondo la reazione inversa:



1.4.6 Processi fotochimici di formazione di ozono

Tra i precedenti fotoossidanti desta particolare preoccupazione la formazione di ozono in troposfera (figura 1.8), fenomeno che si ha ogni qual volta miscele di idrocarburi e ossidi di azoto (NO_x) subiscono irraggiamento solare. I composti organici mostrano differenti capacità di formare O_3 , in un quadro determinato non solo dall'entità delle costanti di reazione con OH, ma anche dall'impatto della chimica secondaria, che può portare a creare meccanismi di accumulo e rimozione di NO_x , quali ad esempio la formazione di nitrati organici.

L'interpretazione e la previsione globale di questi processi possono nascere solo da una conoscenza accurata delle costanti cinetiche, dei meccanismi di reazione e dei cammini di reazione alternativi. La valutazione del potenziale di formazione di ozono è affidata a una modellistica di traiettoria chimica in cui entrano in gioco i vari processi di trasformazione di ciascuna specie chimica con le specie reattive presenti: OH, NO_3 , O_3 . Questi radicali, anche a concentrazioni inferiori o dell'ordine delle ppt, sono responsabili della degradazione ossidativa di ogni specie reattiva immessa in atmosfera.

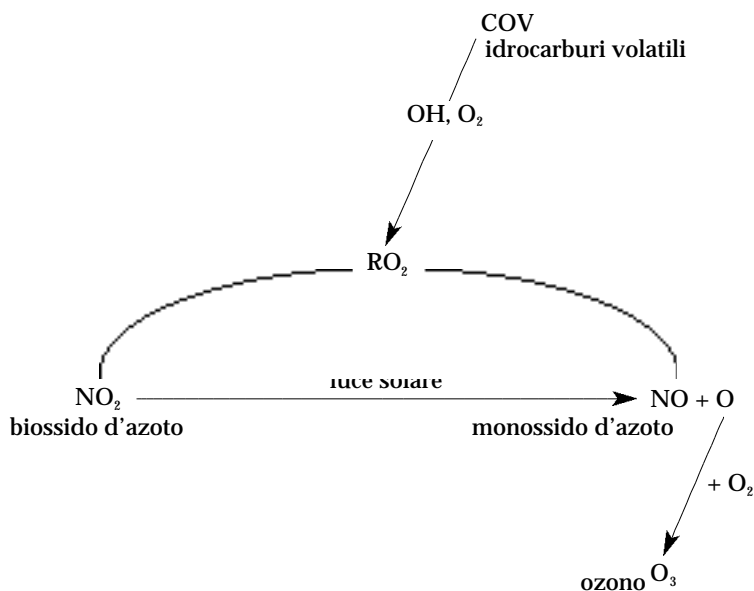


Figura 1.8 - Reazioni in atmosfera.

1.5 Trasformazioni e reazioni dei COV e degli IPA in atmosfera

1.5.1 Il ruolo del radicale OH

Molte reazioni di ossidazione dei composti chimici presenti in troposfera, di origine geochimica, biologica e antropica, avvengono a carico del radicale OH che è presente soprattutto durante il giorno. Nonostante la sua concentrazione sia globalmente inferiore rispetto a quella dell'ozono e del radicale nitrato, il radicale OH ha una reattività maggiore degli altri due ossidanti e, conseguentemente, una selettività minore. In *tabella 1.9* è possibile notare come le costanti di reazione in fase gassosa tra i composti aromatici e il radicale OH siano maggiori di quelle degli stessi substrati con ozono e radicale nitrato.

Reagente	k_{NO_3} ($cm^3molecole^{-1}s^{-1}$)	k_{OH} ($cm^3molecole^{-1}s^{-1}$)	k_{O_3} ($cm^3molecole^{-1}s^{-1}$)
benzene	$<3,2 \times 10^{-17}$	$1,23 \times 10^{-12}$	$2,0 \times 10^{-14}$
toluene	$6,9 \times 10^{-17}$	$5,96 \times 10^{-12}$	$8,3 \times 10^{-14}$
o-xilene	$3,7 \times 10^{-16}$	$1,37 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-13}$
m-xilene	$2,4 \times 10^{-16}$	$2,36 \times 10^{-11}$	$4,0 \times 10^{-13}$
p-xilene	$4,4 \times 10^{-16}$	$1,43 \times 10^{-11}$	$2,0 \times 10^{-13}$
1,2,4-trimetilbenzene	$2,0 \times 10^{-15}$	$3,25 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-12}$
1,3,5-trimetilbenzene	$1,1 \times 10^{-15}$	$5,75 \times 10^{-11}$	$2,7 \times 10^{-12}$
etilbenzene	$<7,0 \times 10^{-16}$	$7,1 \times 10^{-11}$	$6,2 \times 10^{-14}$
stirene	$1,5 \times 10^{-13}$	$5,8 \times 10^{-11}$	-
fenolo	$3,6 \times 10^{-12}$	$2,63 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-13}$
m-cresolo	$1,7 \times 10^{-11}$	$5,7 \times 10^{-11}$	-
p-cresolo	$2,4 \times 10^{-11}$	$4,4 \times 10^{-11}$	-
benzaldeide	$2,5 \times 10^{-15}$	$1,29 \times 10^{-11}$	-
metossibenzene	$2,1 \times 10^{-16}$	$1,73 \times 10^{-11}$	$2,2 \times 10^{-13}$

Tabella 1.9 - Costanti di reazione (esprese in $cm^3 molecole^{-1} secondi^{-1}$) di alcuni aromatici con radicale nitrato, radicale ossidrilico, ozono.

In atmosfera non inquinata il radicale OH reagisce prevalentemente con CO e CH_4 secondo le seguenti reazioni:



In atmosfera inquinata da idrocarburi, invece si assiste alla ossidazione di questi substrati da parte del radicale ossidrilico secondo una serie di reazioni radicaliche.

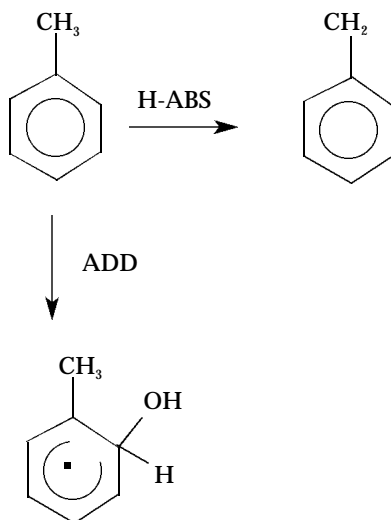
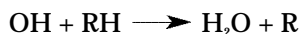


Figura 1.9 - Meccanismi di reazione del radicale ossidrilico con il toluene.

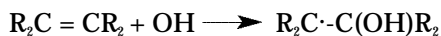
Reagente	$k_{NO_3}(\text{cm}^3\text{molecole}^{-1}\text{s}^{-1})$	$k_{OH}(\text{cm}^3\text{molecole}^{-1}\text{s}^{-1})$
benzene	$< 3,2 \times 10^{-17}$	$1,23 \times 10^{-12}$
toluene	$(6,8 \pm 2,8) \times 10^{-17}$	$5,96 \times 10^{-12}$
o-xilene	$(3,7 \pm 0,8) \times 10^{-16}$	$1,37 \times 10^{-11}$
m-xilene	$(2,3 \pm 0,56) \times 10^{-16}$	$2,36 \times 10^{-11}$
p-xilene	$(4,5 \pm 0,77) \times 10^{-16}$	$1,43 \times 10^{-11}$
1,2,3-trimetilbenzene	$(1,8 \pm 0,36) \times 10^{-15}$	$3,27 \times 10^{-11}$
1,2,4-trimetilbenzene	$(1,8 \pm 0,35) \times 10^{-15}$	$3,25 \times 10^{-11}$
1,3,5-trimetilbenzene	$(0,8 \pm 0,14) \times 10^{-15}$	$5,75 \times 10^{-11}$
etilbenzene	7×10^{-16}	$7,1 \times 10^{-12}$
cloruro di benzile	$< 7 \times 10^{-16}$	$2,9 \times 10^{-12}$
stirene	$(1,5 \pm 0,20) \times 10^{-13}$	$5,8 \times 10^{-11}$
fenolo	$(3,6 \pm 0,48) \times 10^{-12}$	$2,63 \times 10^{-11}$
o-cresolo	$2,2 \times 10^{-11}$	$4,0 \times 10^{-11}$
m-cresolo	$1,7 \times 10^{-11}$	$5,7 \times 10^{-11}$
p-cresolo	$2,4 \times 10^{-11}$	$4,4 \times 10^{-11}$
benzaldeide	$(2,5 \pm 0,34) \times 10^{-15}$	$1,29 \times 10^{-11}$
metossibenzene	$(2,1 \pm 0,37) \times 10^{-16}$	$1,73 \times 10^{-11}$

Tabella 1.10 - Velocità di reazione dei radicali ossidrilico e nitrato con substrati aromatici sostituiti.

Gli *alcani* reagiscono con il radicale OH attraverso un meccanismo di estrazione di idrogeno in cui il radicale strappa un atomo di idrogeno al composto organico mediante una rottura omolitica di un legame C-H. Si genera così un nuovo radicale di tipo alchilico:



Gli *alcheni*, invece, subiscono una reazione di addizione radicalica al doppio legame:



dando luogo a radicali sostituiti.

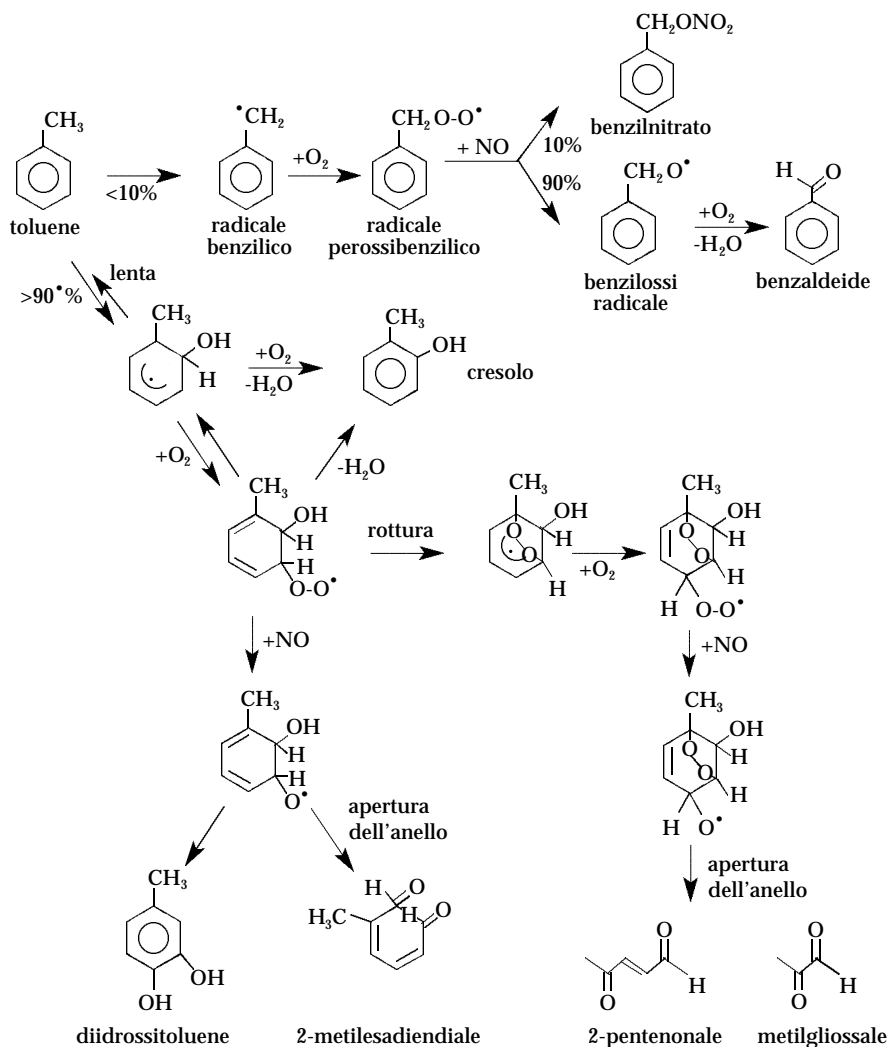


Figura 1.10 - Ossidazione del toluene da parte del radicale ossidrilico.

I composti aromatici, invece, reagiscono con il radicale OH secondo due meccanismi: un meccanismo di estrazione di idrogeno, dando come primo intermedio un radicale benzilico e un meccanismo di addizione diretta all'anello con formazione di radicali idrossicicloesadienilici.

In figura 1.9 sono rappresentati i due meccanismi di reazione nel caso del toluene.

Dai dati di letteratura riportati nella tabella 1.10, relativamente alle costanti di velocità del radicale OH e NO₃ con substrati aromatici sostituiti, è possibile affermare che è molto probabile l'addizione del radicale OH all'anello, che è favorita da sostituenti nucleofili.

1.5.2 Prodotti delle reazioni tra OH e COV

È stato provato che il radicale OH ossida benzene, toluene e xileni attraverso l'addizione all'anello e l'estrazione dell'atomo di idrogeno. In figura 1.10 viene mostrata schematicamente l'ossidazione del toluene.

L'estrazione dalla catena laterale di un atomo di idrogeno porta alla formazione, nello stadio lento della reazione, di un radicale benzilico che reagisce rapidamente con ossigeno molecolare. Nella maggior parte dei casi si giunge alla formazione di benzaldeide. La reazione principale è quella di addizione del radicale OH all'anello. Il problema è che l'attacco può avvenire in quattro punti dell'anello formando, con differenti probabilità, quattro isomeri: orto, para, meta, ipso. L'idrossicicloesadienil radicale formatosi reagisce rapidamente con l'ossigeno molecolare per dare, nel caso del toluene, orto- e para-cresolo in rapporto 3 a 1 indicando che l'attacco nella posizione orto è preferito. Il meta-cresolo è assente ed è possibile l'addizione in posizione ipso (figura 1.11).

Recentemente, dati di letteratura stabiliscono che la formazione del cresolo avviene attraverso l'eliminazione, da parte dell'idroperossiradicale, di HO₂, presumi-

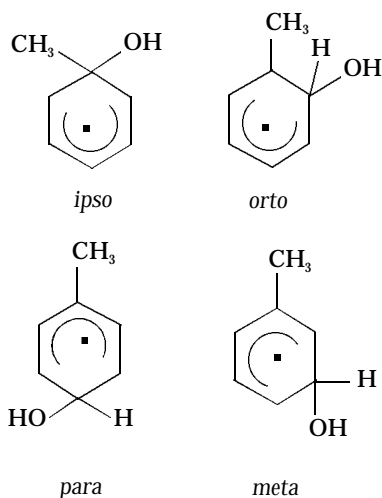


Figura 1.11 - Addizione del radicale OH all'anello.

bilmente dall'estrazione interna di un atomo di idrogeno da parte dell'ossigeno (figura 1.12).

Più probabilmente l'idroperossiradical reagisce con NO o altri perossiradicali presenti in troposfera per formare alcossiradicali che possono subire riarrangiamenti e giungere all'apertura dell'anello. In tabella 1.11 sono riportate le costanti di velocità della reazione degli addotti con composti presenti in troposfera: la reazione con NO₂ è rapida mentre quella con O₂ è lenta ma è dominante in atmosfera.

Tipici prodotti derivanti dall'ossidazione del toluene sono metilgliossale e gliossale, CO, CO₂, formaldeide, metanolo e altri che sono indicati nella tabella 1.12.

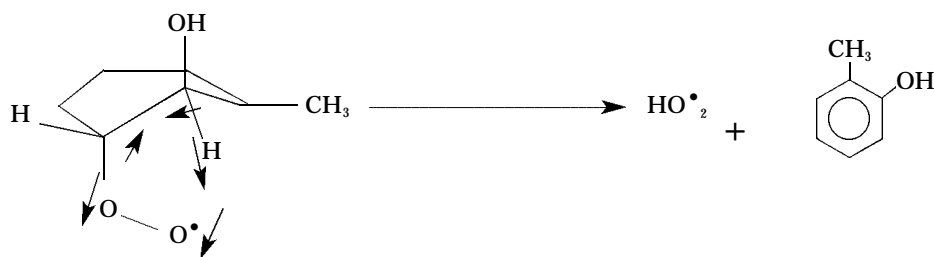


Figura 1.12 - Formazione del o-cresolo per estrazione interna di un atomo di ossigeno.

	$K_{ADD+O_2} \times 10^{16}$ ($cm^3 s^{-1}$)	$K_{ADD+NO_2} \times 10^{11}$ ($cm^3 s^{-1}$)	$K_{ADD+NO} \times 10^{14}$ ($cm^3 s^{-1}$)
benzene-OH	3,0	2,5	< 3
toluene-OH	5,5	3,6	< 3
p-xilene-OH	8	3,2	< 10
fenolo-OH	300	3,6	< 7
m-cresolo-OH	800	4,0	< 3
anilina-OH	10	5	< 10
naftalene-OH	1,1		

Tabella 1.11 - Costanti di velocità per le reazioni degli addotti con i composti presenti in troposfera (i valori sono dati per T = 330 K).

È stato proposto anche un meccanismo di formazione di un ponte di ossigeno con conseguente rottura per instabilità e formazione di prodotti di apertura dell'anello.

Da ricerche condotte a Wuppertal, relativamente ai prodotti di reazione tra il radicale ossidrilico e p-xilene, è stato possibile ipotizzare una serie di prodotti di reazione riportati in figura 1.13. Questi prodotti sono stati studiati usando una concentrazione iniziale di 1000 ppm di p-xilene e differenti concentrazioni iniziali di NO_x e H₂O₂.

Prodotti	toluene	p-xilene
CO	2,7±1,4	8,0±1,4
CO ₂	3,5±1,8	4,5±0,4
formaldeide	2,3±0,6	1,2±0,2
acido formico	12,9(3,2)	5,1±1,0
metanolo	1,4±0,4	+
metilidroperossido	1,2±0,3	+
chetene	0,5±0,1	0,3±0,1
etino	0,7±0,2	-
acido acetico	5,2±1,3	3,8±0,3
gliosale	3,7±0,9	4,0±1,7
metilgliosale	4,4±1,1	2,2±0,5
anidride maleica	4,2±1,1	-
anidride metilmaleica	-	+
4-oxo-2-pentaldeide	2	+
3-esen-2,5-dione	-	8,3±1,9
benzaldeide	7,1±1,8	-
p-tolilaldeide	-	6,4±1,5
2-idrossitolilaldeide	-	+
o-cresolo	+	-
m-cresolo	+	-
p-cresolo	+	-
fenolo	+	-
2,5-dimetilfenolo	-	8,0
alcol benzilico	+	-
4-metilbenzilalcol	-	+
acido benzoico	+	+
4-acido metilbenzoico	-	+

Tabella 1.12 - Prodotti derivanti dall'ossidazione del toluene e del p-xilene a opera del radicale ossidrilico a 1000 mbar e 296±2 K in assenza di NO_x.

Più difficile è risultata la delucidazione dei prodotti e del meccanismo di reazione tra benzene e OH.

È nota la formazione di composti aromatici idrossilati come fenolo e cresolo anche

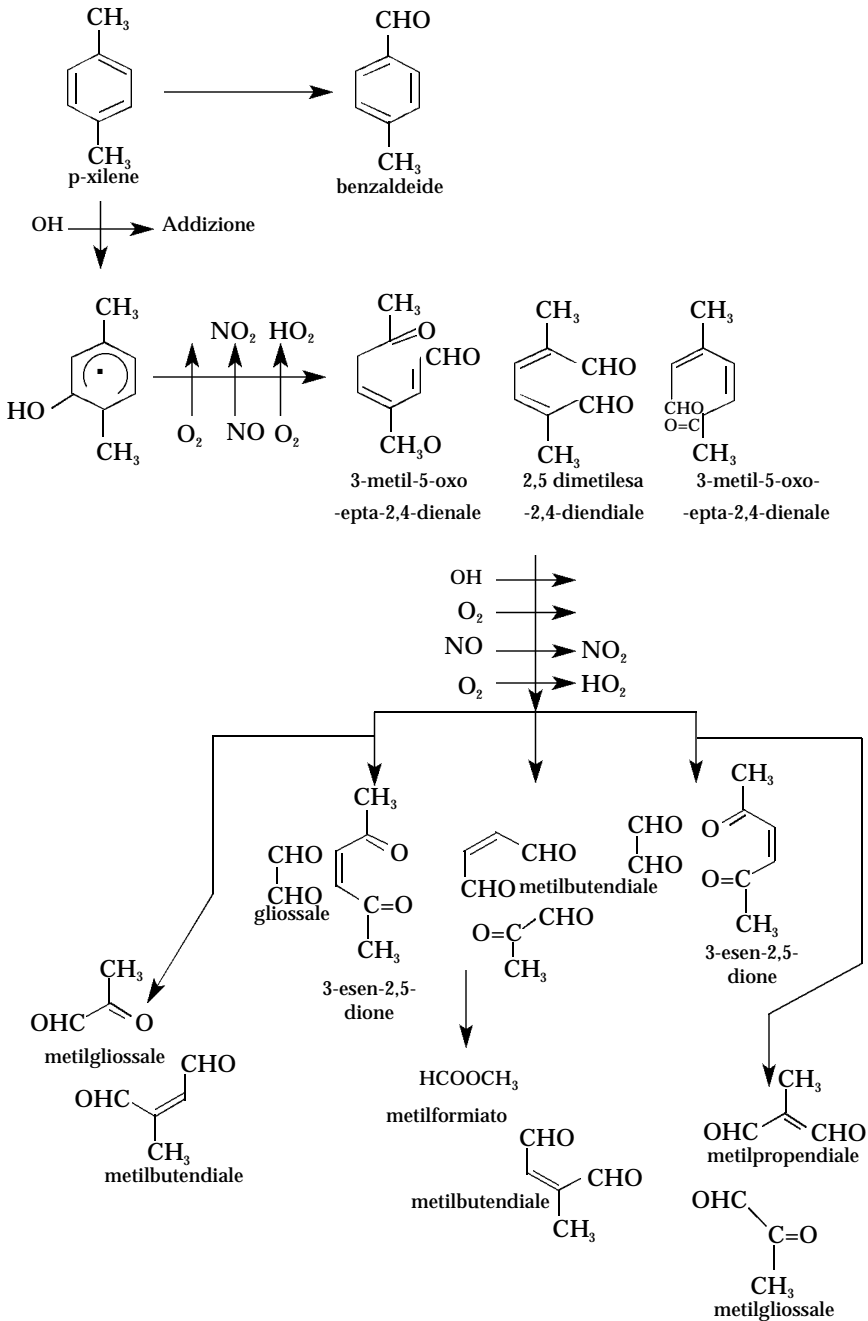


Figura 1.13 - Prodotti di reazione tra il radicale ossidrilico e p-xilene.

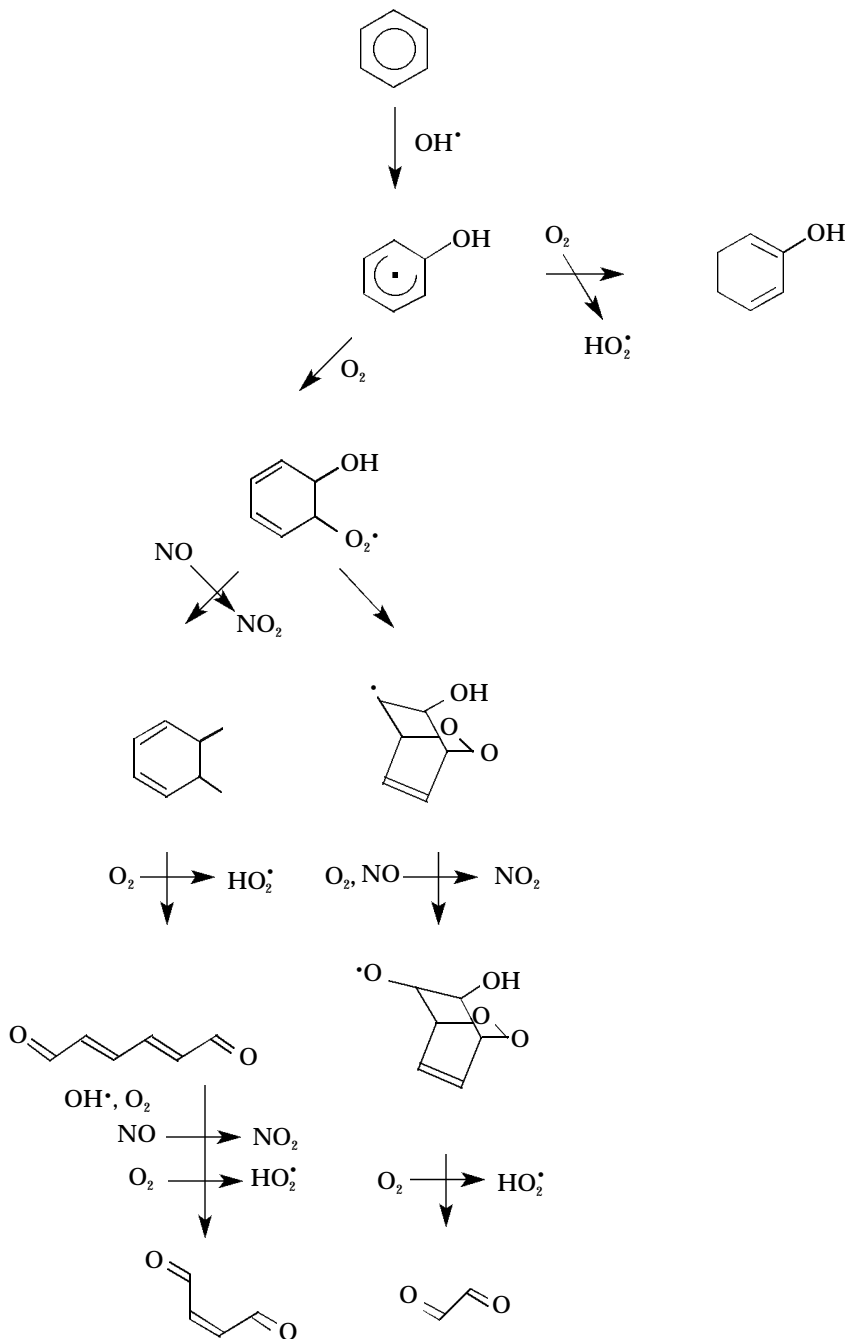


Figura 1.14 - Reazione di rottura dell'anello aromatico.

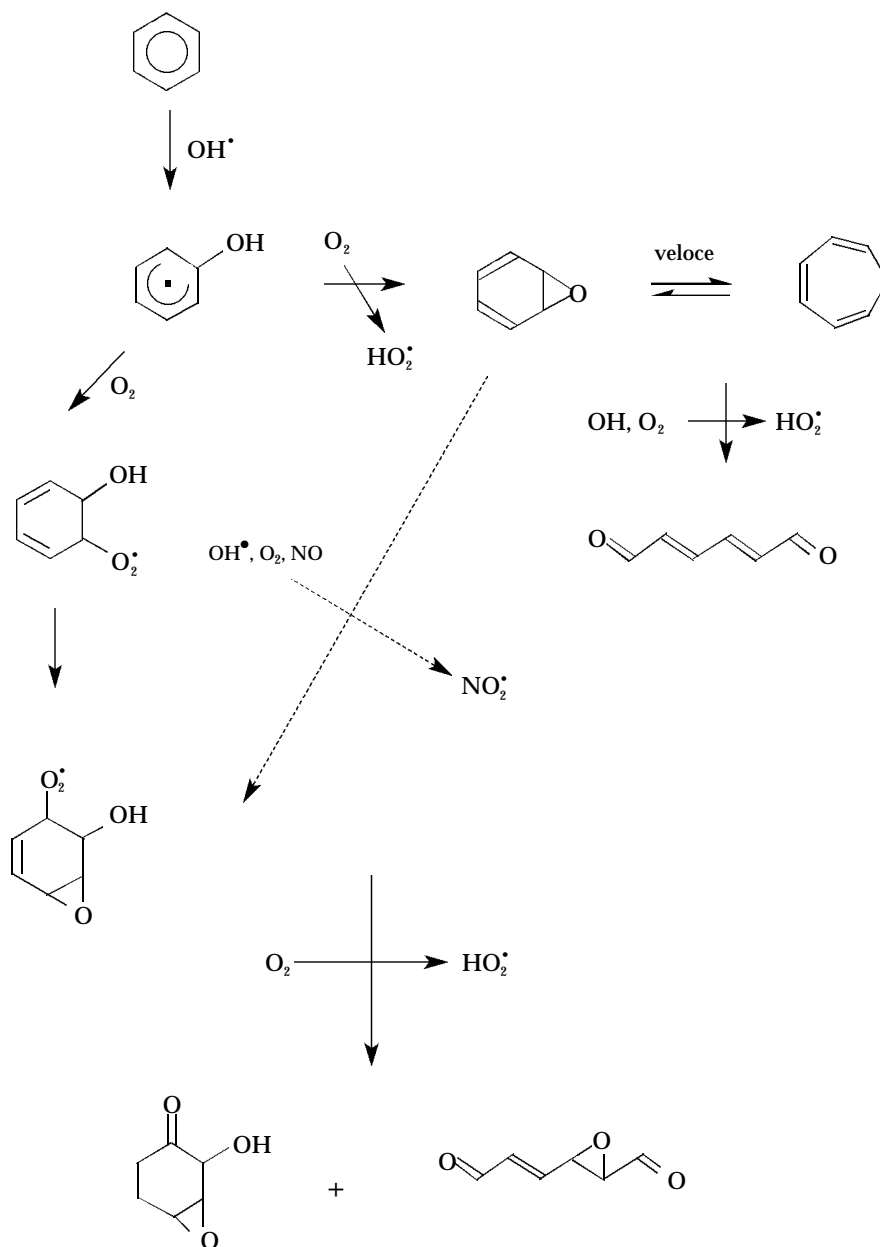


Figura 1.15 - Meccanismo alternativo per la rottura dell'anello aromatico.

se in basse concentrazioni ed è partendo da queste considerazioni che si sono ricercati meccanismi di reazione in grado di generare prodotti carbonilici che recentemente sono stati determinati per toluene e xileni.

Il 90% degli idrocarburi aromatici addiziona un OH radicale all'anello aromatico. L'addotto aromatico-OH reagirà nelle condizioni atmosferiche prevalentemente con O_2 portando alla formazione, in basse quantità di fenolo e HO_2 e altri prodotti attualmente in fase di studio.

Alcuni autori prevedono anche la reazione del perossiradicale formato con NO a dare un ossiradicale ed NO_2 prima della formazione di HO_2 , anche se questo passaggio è stato ultimamente messo in discussione (figura 1.14).

Altri autori hanno proposto una reazione in cui l'addotto aromatico-OH reagirà con O_2 attraverso un meccanismo di estrazione dell'atomo di idrogeno portando alla formazione degli intermedi benzene-ossido/oxepina, in analogia a quanto accade nella trasformazione di idrocarburi aromatici in organismi (figura 1.15).

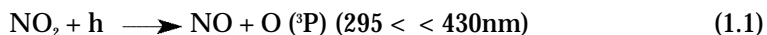
In ogni caso i prodotti finali di reazione sono composti carbonilici quali muconaldeide e epossimuconaldeide i cui corrispondenti prodotti di reazione metilati sono stati identificati per il toluene.

1.5.3 Il ruolo del radicale NO_3

1.5.3.1 Inquinamento fotochimico e composti dell'azoto

Nei processi di combustione in aria la principale specie emessa è l'ossido di azoto NO, che in atmosfera subisce un rapida conversione a NO_2 .

Il diossido di azoto assorbe luce nell'UV-visibile che penetra nella troposfera: a una lunghezza d'onda inferiore a 430 nm l'assorbimento della radiazione induce fotodissociazione



con un processo molto efficiente come dimostra il fatto che la vita media di NO_2 , per fotodissociazione, è durante il giorno di 85 secondi a 40° di latitudine in stagione estiva.

Questa fotodissociazione è un processo critico agli effetti della chimica atmosferica, poiché la successiva reazione a tre corpi dell'ossigeno atomico nello stato elettronico fondamentale, $O(^3P)$, con l'ossigeno molecolare

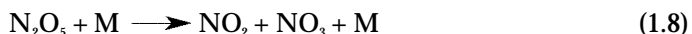
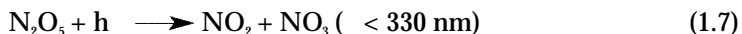


(ove M è una specie in grado di assorbire l'eccesso di energia che si forma), è la sola sorgente di ozono nella troposfera. La rapida reazione di NO con O_3



completa questo ciclo di reazioni, noto come ciclo fotolitico di NO_2 . Le tre precedenti reazioni consecutive conducono a uno stato fotostazionario, e la concentrazione di ozono risulta regolata dall'equazione (1.4), ove J è la costante di fotolisi della rea-

Esso, infatti, a sua volta può decomporre sia termicamente che fotochimicamente:



L'equilibrio che regola la formazione e la decomposizione di N_2O_5 (1.6 e 1.8) dà credito all'ipotesi che N_2O_5 si possa formare in regioni più fredde e poi spostarsi in quelle più calde dove rilascia NO_2 e NO_3 .

Il pentossido di diazoto (o anidride nitrica) ha un ruolo importante nel ciclo degli NO_x , dal momento che può reagire in fase eterogenea con H_2O generando HNO_3 e contribuendo così all'acidificazione delle acque meteoriche e alla deposizione di NO_3 in zone rurali.

In figura 1.16 viene riportato uno schema complessivo della reattività troposferica degli ossidi di azoto.

1.5.3.2 Il radicale nitrato

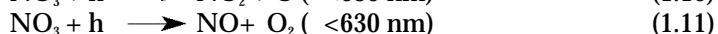
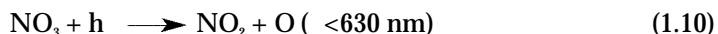
Gli intermedi radicalici delle reazioni chimiche vengono per la maggior parte identificati per mezzo dei loro spettri di assorbimento ottico. Il radicale nitrato è stato probabilmente la prima specie transiente riconosciuta in questo modo. Durante gli ultimi due decenni, dopo la rivelazione della presenza di NO_3 in troposfera, ottenuta sfruttandone le caratteristiche spettroscopiche, è divenuto evidente che il radicale nitrato gioca una parte significativa nelle trasformazioni chimiche sia nella troposfera che nella stratosfera. Questa convinzione ha dato luogo a un notevole numero di ricerche di laboratorio sia nel campo della cinetica e dei meccanismi delle reazioni sia nella spettroscopia e fotochimica di questo radicale.

Nell'atmosfera terrestre NO_3 si forma grazie alla reazione (1.5) sia in stratosfera che nella troposfera.

La dissociazione termica di N_2O_5 (1.8) è, solo apparentemente, una fonte in più, in quanto lo stesso N_2O_5 viene generato dalla reazione inversa (1.6) che dipende, in ultima analisi, dalla reazione (1.5). La concentrazione di NO_3 in troposfera è strettamente legata alla concentrazione e alla chimica di N_2O_5 , e il fattore limitante è il valore della costante di equilibrio

$$K_{\text{eq}} = [\text{N}_2\text{O}_5] / [\text{NO}_2] [\text{NO}_3] = 1,19 \times 10^{-27} \exp(11.180/T) \quad (1.9)$$

fortemente dipendente dalla temperatura. La concentrazione di NO_3 varia di un fattore 2 per una variazione di temperatura di 5 K. Nella troposfera il radicale nitrato si forma velocemente all'inizio della notte e raggiunge, in assenza di altre reazioni, uno stato stazionario controllato da questo equilibrio. Durante il giorno il radicale nitrato viene rapidamente fotolizzato secondo due possibili vie:



che, combinate, portano a una vita media diurna della durata di 5 secondi.

1.5.3.3 Reattività del radicale nitrato

L'aspetto centrale della chimica di NO_3 in atmosfera è la sua reattività nei confronti delle molecole organiche. Benché di giorno il radicale OH sia la principale specie reattiva, NO_3 diviene, di notte, l'agente ossidante più importante in troposfera. Il primo aspetto interessante da esaminare è la distribuzione temporale dei tre agenti ossidanti atmosferici: OH è presente ad alte concentrazioni durante il giorno e molto basse di notte; NO_3 è massimo di notte e minimo di giorno, in quanto rapidamente fotolizzato; O_3 è costante lungo tutto l'arco della giornata.

Benché la concentrazione di NO_3 in atmosfera sia sempre sensibilmente inferiore a quella di O_3 , esso reagisce con molte sostanze più velocemente del suo precursore O_3 , cosicché la velocità di scomparsa del radicale nitrato è maggiore di quella dell'ozono. La presenza in atmosfera del radicale nitrato può essere quindi vista come un incremento sinergico alla velocità di ossidazione da parte dell'ozono.

1.5.4 Prodotti delle reazioni tra il radicale nitrato e i COV

Si possono individuare due tipi principali di meccanismi di attacco dei COV da parte del radicale nitrato: l'estrazione di idrogeno e l'addizione a legami insaturi, descrivibili secondo le reazioni:



Il radicale che si forma dalla reazione (1.12) aggiunge O_2 dando luogo a un perossiradicale RO_2 . Nel caso particolare che la specie RH sia la formaldeide, HCHO , il radicale HCO genererà come prodotto terminale il radicale HO_2 ; per gli altri precursori aldeidici il radicale perossiacilico, RCOO_2 , che si forma come intermedio successivo alla reazione (1.12), può essere indicato come un possibile precursore di perossiacilnitrati. L'addotto che si forma come primo stadio nella reazione (1.13), in presenza di ossigeno e NO_2 , può generare specie relativamente stabili come i nitrati organici, che a loro volta, possono fungere da riserve e agenti di trasporto di ossidi di azoto. Più raramente e in particolari condizioni il perossiradicale può eliminare NO_2 generando epossidi.

Si può perciò riassumere il ruolo svolto da NO_3 nella chimica della troposfera nel seguente modo:

- il radicale nitrato controlla la concentrazione totale notturna di ossidi di azoto, in quanto la reazione (1.6), seguita dall'idrolisi eterogenea dell' N_2O_5 , e la reazione (1.12), portano alla rimozione irreversibile degli ossidi di azoto;
- l'acido nitrico si può formare sia per idrolisi di N_2O_5 , mediante la reazione (1.6), sia come prodotto della reazione di estrazione di idrogeno (1.12). Queste reazioni sono le uniche fonti notturne, identificate, di HNO_3 , di importanza confrontabile all'altra via che è attiva durante il giorno ossia la reazione radicalica tra OH e NO_2 ;
- la reazione con NO_3 è una via importante di rimozione ossidativa notturna di inquinanti organici primari ed emissioni naturali;
- la reazione dei composti organici con NO_3 può fungere da reazione di inizia-

zione di una catena di reazioni radicaliche in cui vengono coinvolti radicali liberi come HO_2 e RO_2 (fornendo una possibile fonte notturna di radicali OH);

- come prodotti stabili delle reazioni tra NO_3 e composti organici si possono formare composti tossici, quali perossiacilnitrati, nitrati e composti ossidati;
- i nitrati organici possono fungere da riserve temporanee di ossidi di azoto nell'atmosfera; questi composti possono essere inoltre trasportati su scala inter-regionale, fornendo, per decomposizione termica o deposizione, una possibile fonte di ossidi di azoto anche in aree prive di emissioni dirette;

L'attività ossidativa notturna di NO_3 nei confronti degli idrocarburi è parallela, e in certi casi confrontabile, a quella esercitata di giorno da OH.

Con l'eccezione dei composti solforati ridotti (dimetilsolfuro per esempio), la maggior parte degli *alcani* sono considerati pressoché non reattivi con NO_3 . Al contrario di quello che accade per il radicale OH, l'estrazione di idrogeno da parte di NO_3 non è una via importante di rimozione per gli alcani; queste reazioni, benché lente, sono comunque considerate una fonte non trascurabile di HNO_3 in troposfera.

La reazione tra NO_3 e *alcheni* è invece, in generale, rapida, secondo una scala di reattività che cresce con il numero di atomi di carbonio e la ramificazione dell'idrocarburo.

Benché, infatti, la velocità di reazione tra radicali OH e la maggior parte dei composti organici è superiore rispetto a quella relativa a NO_3 e O_3 , i tempi di vita relativi sono modificati dal fatto che le concentrazioni di NO_3 e O_3 sono superiori a quelle di OH. A causa della presenza di ozono e radicali nitrato, si ha una chimica troposferica notturna assai significativa, che, nel caso particolare degli alcheni, è comparabile a quella diurna.

In questo modo si possono formare inquinanti secondari, come HO_2 e perossiradicali, che possono raggiungere concentrazioni superiori a quelle generate di giorno per via fotochimica. Le informazioni a riguardo di questi reagenti secondari e delle loro trasformazioni sono tuttavia ancora scarse.

Le costanti di velocità per le reazioni tra gli aromatici e il radicale nitrato sono state misurate quasi esclusivamente dal gruppo di Riverside (California, USA) mediante tecniche di misura relativa: finora non si conoscono misure assolute di costanti cinetiche, né studi sulla dipendenza delle costanti di velocità dalla temperatura.

Nel caso della reazione col benzene è possibile determinare unicamente il limite superiore della costante di velocità, in quanto la reazione è assai lenta, e ciò suggerisce che l'addizione all'anello non è un meccanismo attivo. Un meccanismo che coinvolge l'addizione reversibile del radicale NO_3 all'anello aromatico, seguita dalla reazione di questo addotto con NO_2 , è cineticamente equivalente alla reazione diretta con N_2O_5 nel caso in cui si stabilisca l'equilibrio tra NO_3 , NO_2 e N_2O_5 .



La velocità di reazione sperimentale può essere infatti espressa come

$$-d[\text{arene}]/dt = k_2 k_1 [\text{NO}_3][\text{NO}_2][\text{arene}] = k_2 k_1 [\text{N}_2\text{O}_5][\text{arene}]/K_{\text{eq}} \quad (1.16)$$

ove k_2 è la costante di velocità per la reazione tra l'addotto e NO_2 , k_1 è la costante di equilibrio per la formazione dell'addotto tra NO_3 e il composto aromatico, K_{eq} è la costante di equilibrio per la formazione di N_2O_5 (1.6).

I dati sulle costanti di velocità e le misure di effetto isotopico cinetico per la reazione tra NO_3 e toluene sono consistenti con un meccanismo di estrazione di idrogeno dal gruppo metilico. Una ulteriore sostituzione con gruppi metilici porta a un aumento di reattività, benché non risulti chiaro perché l'isomero *meta* dello xilene sia assai meno reattivo degli isomeri *orto* e *para*. I dati sulle costanti di velocità e le misure di effetto isotopico cinetico per la reazione tra NO_3 e xileni presentano valori di confine tra un effetto isotopico cinetico primario e secondario; inoltre, la presenza di nitroderivati nei prodotti di reazione fa ipotizzare un meccanismo di addizione-eliminazione, oltre a quello di estrazione diretta di idrogeno. Nelle serie dei trimetilbenzeni, l'1,2,3-trimetilbenzene e 1,2,4-trimetilbenzene hanno costanti di velocità doppie rispetto all'1,3,5-trimetilbenzene, mostrando un ordine di reattività opposto a quello constatato nelle reazioni con OH. Un altro aspetto importante delle costanti di velocità misurate per i trimetilbenzeni è l'aumento notevole di velocità indotto dall'aggiunta di un gruppo metilico all'anello: infatti i trimetilderivati sono da 10 a 20 volte più reattivi del toluene.

Nel caso di benzaldeide e metossibenzene è attivo, molto probabilmente, un meccanismo di estrazione di idrogeno in quanto hanno velocità di reazione comparabili rispettivamente a quelle di acetaldeide e metanolo.

1.5.4.1 Prodotti delle reazioni tra NO_3 e aromatici

Per gli idrocarburi aromatici, la via di rimozione atmosferica più efficace è rappresentata dalla reazione con OH. La costante di reazione di questi composti con NO_3 risulta infatti assai inferiore a quella con OH, ma diventa importante per metilaromatici e benzaldeidi sostituite ed è predominante per fenoli e cresoli.

La reazione del radicale NO_3 col fenolo è quattro ordini di grandezza più veloce di quella col toluene. Questo aumento non è spiegabile in termini termodinamici, in quanto la forza del legame O-H è comparabile a quella del legame C-H nel gruppo metilico del toluene. Come nel caso degli xileni, si ha un aumento di velocità per i cresoli rispetto al fenolo, e anche per questa classe l'isomero *meta* è meno reattivo degli altri isomeri, con un andamento di reattività inverso rispetto alla reazione con OH. Per spiegare la reattività di NO_3 con i fenoli è stato postulato un meccanismo di estrazione di idrogeno che coinvolge uno stato di transizione ciclico a sei termini.

Dai dati cinetici è possibile anche ricavare indicazioni sui possibili prodotti di queste reazioni. Nel caso dell'*m*-xilene si è notato che la costante di velocità calcolata seguendo il decadimento di N_2O_5 risulta superiore di un fattore 1,5 rispetto a quella derivante da prove di velocità relative; questo fatto può far supporre che nel corso della reazione si formino composti assai più reattivi che il substrato, ad esempio fenoli o aldeidi. Studi sulla distribuzione dei prodotti sono stati effettuati su cresoli dai quali derivano metil-nitrofenoli.

È, infine, possibile tracciare uno schema dei probabili meccanismi della reazione tra il radicale NO_3 e i composti aromatici (figura 1.17):

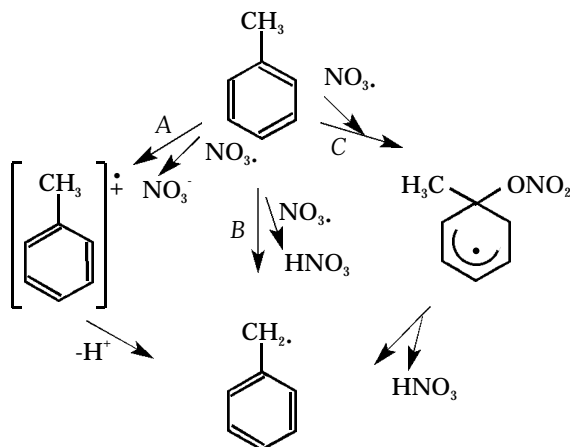


Figura 1.17 - Meccanismi di reazione tra radicale nitro e toluene.

A - Estrazione diretta di idrogeno

Questo meccanismo è sicuramente attivo nel caso della benzaldeide. Nel caso dei metilareni questo meccanismo è supportato da misure di effetto isotopico cinetico, ma non è possibile correlare l'energia di legame C-H con la velocità di reazione. Inoltre l'aumento notevole di reattività dovuto alla presenza di gruppi elettron-donatori sull'anello (dalle reazioni con gli alcheni si ricava che il radicale nitro può essere considerato un reattivo elettrofilo) è spiegabile solo se lo stato di transizione è influenzato dalla densità elettronica dell'anello aromatico. Quest'ultimo aspetto porta a postulare due meccanismi alternativi:

B-Reazione di ossidazione monoelettronica

Che porta alla formazione di un intermedio tipo catione radicale e HNO_3 ;

C- Addizione diretta all'anello con formazione di un addotto cicloesadienilico

Questo meccanismo è dimostrato soprattutto nel caso di composti aromatici policiclici condensati privi di sostituenti che possano reagire: l'evoluzione dell'addotto è la decomposizione termica che riforma i reagenti di partenza o la reazione con NO_2 che genera nitroderivati aromatici ed elimina HNO_3 .

Molto recentemente è stata proposta una interpretazione dei dati relativi a toluene e xilene sulla base di misure spettroscopiche e cinetiche molto accurate. Del Giacco e Baccocchi nel 1993 hanno proposto la formazione di un complesso NO_3 -alchilbenzene che può decomporsi a radicale benzilico sia per via diretta, mediante il trasferimento di un atomo di idrogeno, sia per deprotonazione di un radicalcations intermedio (tempo di vita < 20 s). Nel caso del p-xilene si ha con certezza la formazione di un radicalcations che subisce in seguito deprotonazione a dare un radicale benzilico.

Per le reazioni tra il radicale nitro e alcuni metilareni in fase gassosa è probabile che queste reazioni abbiano come stadio lento l'estrazione diretta di idrogeno, con un intermedio sensibile ai contributi polari dei sostituenti. Questi dati possono essere interpreta-

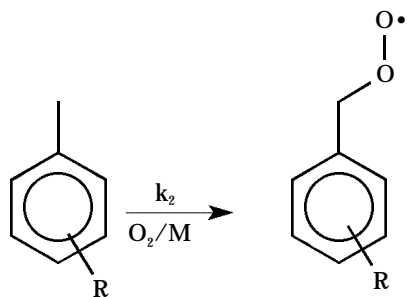


Figura 1.18 - Reazione del radicale benzilico.

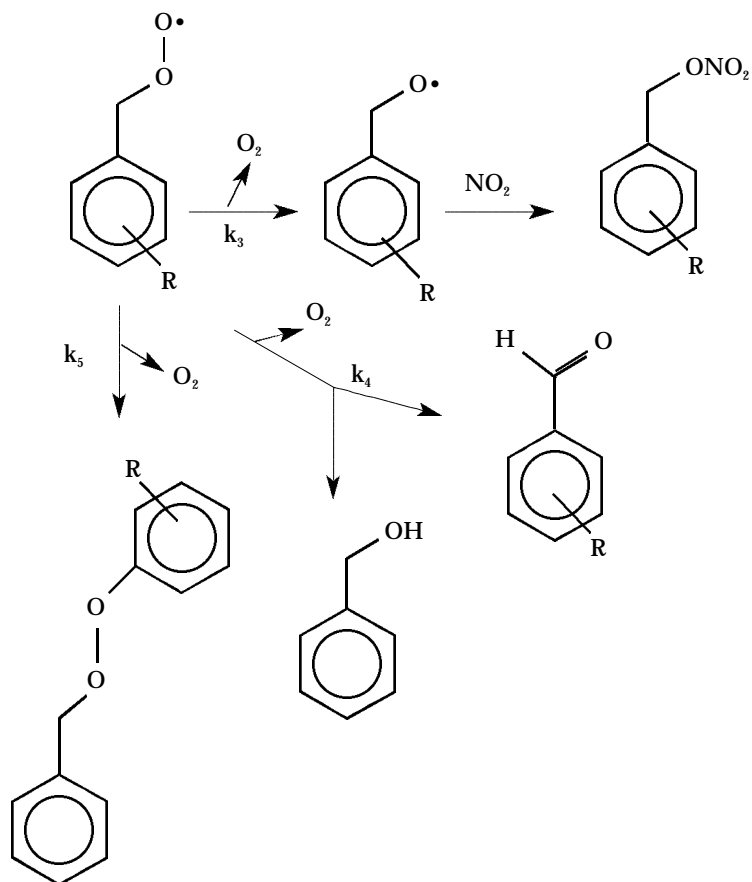


Figura 1.19 - Reazione del radicale perossilico a dare i principali prodotti della reazione.

ti prendendo in considerazione un meccanismo di addizione ed eliminazione nel quale lo stadio lento è la rottura concertata del legame C-H con eliminazione di HNO_3 .

I risultati ottenuti dallo studio delle costanti di velocità relative e dei prodotti di reazione, in aggiunta a dati di letteratura, hanno portato alla definizione di ipotesi sui meccanismi di produzione dei prodotti di reazione dai radicali NO_3 e OH .

Se confrontiamo le costanti di velocità di reazione dei metilareni studiati in fase gassosa con i due radicali in questione, possiamo notare che il radicale ossidrilico ha una velocità di reazione superiore rispetto al radicale nitrato e la reazione è favorita da sostituenti elettrondonatori sull'anello aromatico.

Per quanto riguarda la reazione del radicale NO_3 con i metilareni para e meta sostituiti, gli stadi che determinano la formazione dei prodotti osservati (benzil nitrati, aldeidi, benzil alcoli e nitroderivati) partono dalla formazione iniziale di un radicale benzilico che somma ossigeno a dare un radicale perossilico (figura 1.18).

Questo subisce poi una serie di reazioni che generano i prodotti principali della reazione come mostrato in figura 1.19.

Si può quindi formare direttamente l'aldeide e l'alcool, oppure un alcossiradicale che per reazione con NO_2 darà un estere nitrico.

1.5.5 Reazioni tra radicale nitrato e IPA

Molti studi hanno dimostrato che gli IPA presenti in atmosfera, sia in fase vapore sia nel particolato, reagiscono facilmente con la luce o con altri inquinanti, quali gli NO_x a dare composti derivati. Considerando la reazione con NO_2 si formano i nitro policiclici aromatici (IPAN) attraverso una nitrurazione; la reazione in realtà avviene con un primo attacco del radicale OH all'anello, seguito dall'addizione di NO_2 con eliminazione di una molecola di acqua (figura 1.20).

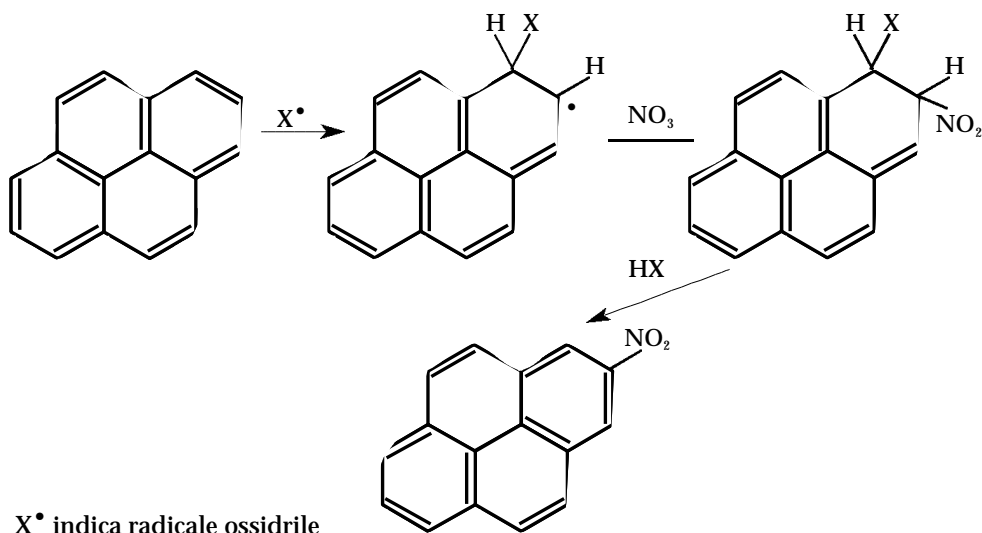


Figura 1.20 - Reazione tra pirene ed NO_2 .

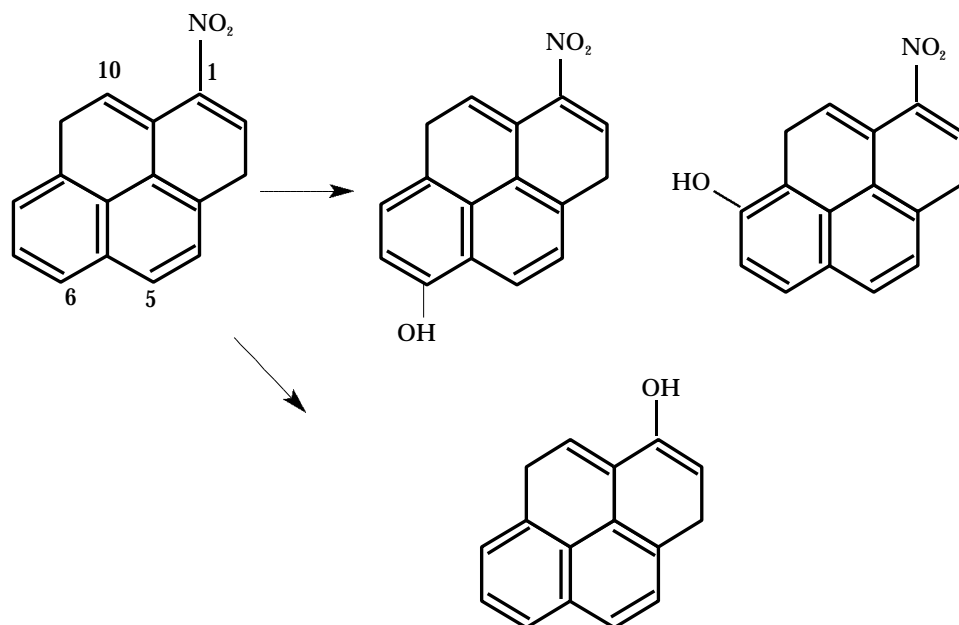


Figura 1.21 - Reazione di ossidazione 1-nitropirene.

I prodotti di reazione sono spesso più tossici rispetto ai prodotti di partenza; questo è il caso, per esempio, del naftalene, di per se stesso inattivo al contrario del suo derivato 2-nitronaftalene, altamente cancerogeno per gli animali.

Numerosi lavori di campionamento hanno portato a concludere che gli IPAN in autunno e in inverno sono presenti in atmosfera con le più alte concentrazioni; infatti nei mesi freddi l'altezza di rimescolamento è molto bassa durante la notte e nelle prime ore del mattino e ciò contribuisce a concentrare gli inquinanti negli strati bassi dell'atmosfera sfavorendo la loro dispersione. Altri fattori che influenzano le differenze stagionali sono la temperatura, l'insolazione e le variazioni delle concentrazioni delle specie reattive come NO_x , OH, O_3 .

Il metabolismo degli IPAN non è semplice: la principale via metabolica a cui questi composti vanno incontro è l'ossidazione dell'anello aromatico a formare transdiidro-

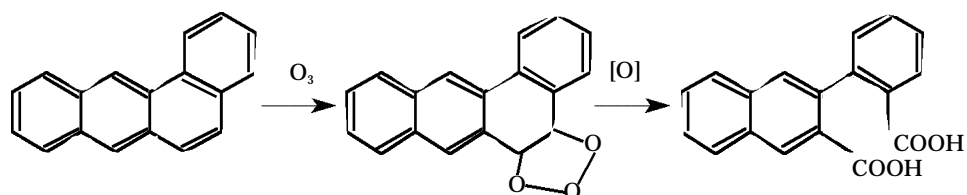


Figura 1.22 - Reazione tra ozono e benzo[a]antracene: attacco alle posizioni 5,6.

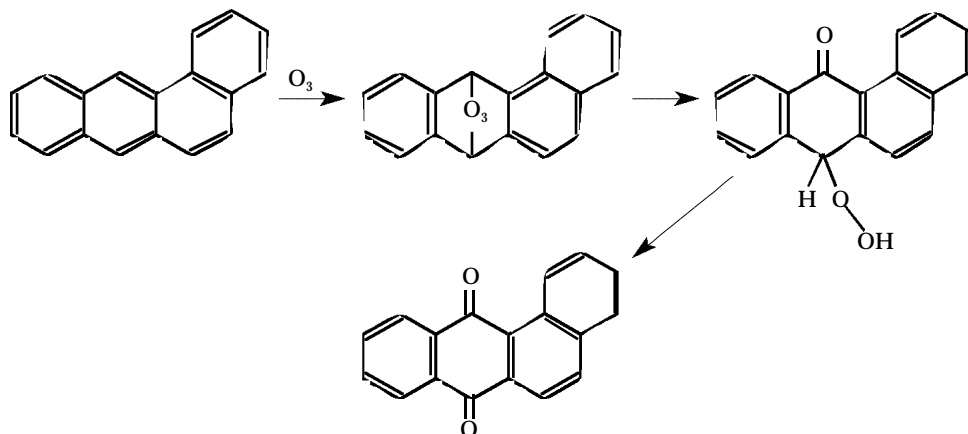


Figura 1.23 - Reazione tra ozono e benzo[a]antracene: attacco alle posizioni 7,12.

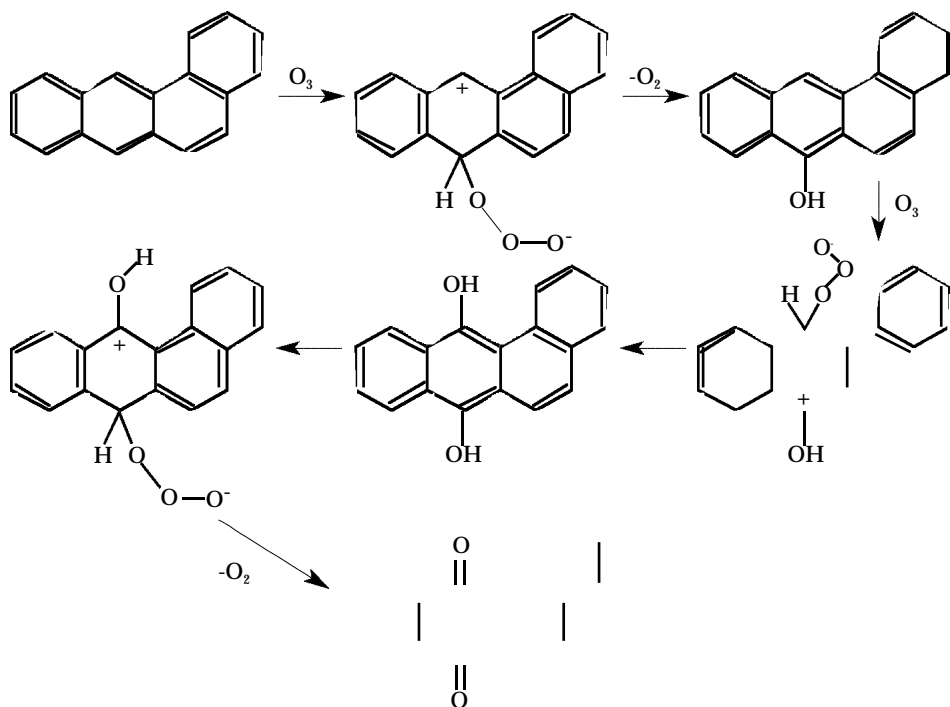


Figura 1.24 - Attacco elettrofilo dell'ozono al benzo[a]antracene.

dioli ed epossidi; l'intero processo è influenzato dalla povertà di elettroni (elettrondeficienza) degli anelli aromatici con nitrosostituenti.

Consideriamo per esempio l'ossidazione di 1-nitropirene: lo *step* iniziale è l'addizione di OH che porta a derivati idrossilati quali 6 e 8-idrossi-1-nitropirene e 1-idrossipirene (l'idrossilazione procede con o senza eliminazione dei nitrosostituenti) (figura 1.21).

1.5.6 Reazioni tra ozono e IPA

Oltre che con il radicale nitrato gli IPA reagiscono anche con l'ozono, come ampiamente documentato in letteratura, con diversi possibili meccanismi.

L'ozono può essere addizionato alla posizione 5,6 del benzo[a]antracene portando alla formazione del diacido (figura 1.22), oppure può avvenire l'addizione di ozono alla posizione 7,12 portando alla formazione di dioni (figura 1.23). Il terzo meccanismo passa attraverso un attacco elettrofilo dell'ozono portando alla formazione di composti idrossilati con rilascio di ossigeno nel processo (figura 1.24).

1.6 Emissioni di benzene e di altri composti aromatici in Lombardia

1.6.1 Introduzione

Una stima delle emissioni di benzene e di altri composti aromatici può essere effettuata sulla base dei dati di emissioni di COV contenuti nell'"Inventario Delle Emissioni Aria", un database disponibile presso l'Ufficio Sistemi Informativi e Pianificazione della Direzione Generale Tutela Ambientale della Regione Lombardia.

L'origine dei dati di COV contenuti nell'archivio sono le emissioni stimate dall'ENEA, a livello provinciale, nell'ambito del progetto CORINAIR 1990.

Nell'ambito di un lavoro commissionato dalla segreteria del Piano di Risanamento dell'Aria della Regione Lombardia, la società CISE S.p.A. ha effettuato la stima dei profili di specazione dei COV emessi nelle province lombarde; si tratta della definizione della presenza percentuale delle singole sostanze, fra cui ad esempio il benzene e gli altri composti aromatici, che vengono solitamente compresi nel termine "COV".

In questo paragrafo vengono descritte le elaborazioni condotte per effettuare la ripartizione delle emissioni provinciali di COV nei singoli composti di interesse (benzene, etilbenzene, toluene), sulla base dei dati ENEA e CISE precedentemente descritti.

Le metodologie esposte potranno essere utilizzate in un successivo lavoro per effettuare la stima delle emissioni di benzene e composti aromatici di COV in Lombardia a livello comunale, a partire dalle emissioni comunali di COV, ricavate per disaggregazione dei quantitativi provinciali del CORINAIR 1990.

1.6.2 Metodologia di stima

Pur se negli anni passati l'attenzione degli inventari delle emissioni è stata rivolta alla stima dei COV, sempre più interesse ha ottenuto il delicato problema della definizione dei singoli composti, con diverse caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche, che vengono compresi nella generale definizione di COV. Fra questi i composti aromatici occupano un ruolo di primo piano, sia il benzene, per via della sua alta pericolosità come sostanza cancerogena, sia altri composti aromatici per via della loro influenza nelle complesse dinamiche dell'inquinamento fotochimico.

In mancanza di dati di emissione “misurati”, molto rari per composti quali il benzene e i composti aromatici, la quantificazione delle emissioni può essere effettuata suddividendo le emissioni globali di COV nei singoli composti.

Questa operazione chiamata sovente “speciazione” viene solitamente effettuata tramite dei “profili di speciazione” (o “profili di disaggregazione”), che rappresentano in termini percentuali la presenza delle diverse classi in una data emissione. Per esempio in figura 1.25 viene mostrato il profilo di speciazione medio delle emissioni regionali di COV.

L’emissione di un certo composto può quindi essere determinata moltiplicando l’emissione totale di COV per il “peso” del composto stesso, come individuato nel profilo di speciazione, secondo una formula del tipo:

$$Emissione(COV_i) = Emissione(COV) \cdot profilo(i)$$

dove:

i = specie chimica considerata

profilo(i) = peso percentuale del composto i nel profilo di speciazione.

Negli ultimi anni diversi sono i progetti che hanno portato alla definizione di profili di speciazione per diversi composti: nel corso del presente lavoro verranno elaborati i dati stimati da CISE sulla base dei profili definiti dall’US-EPA; questi profili, sviluppati da ricerche specifiche o stimati sulla base di diverse basi di dati reperibili in letteratura, sono attualmente disponibili nel data base per PC denominato SPECIATE - Speciation Data System, reperibile gratuitamente presso i siti Internet dell’EPA.

Altri dati sono disponibili a livello europeo nel quadro del progetto EMEP-CORINAIR.

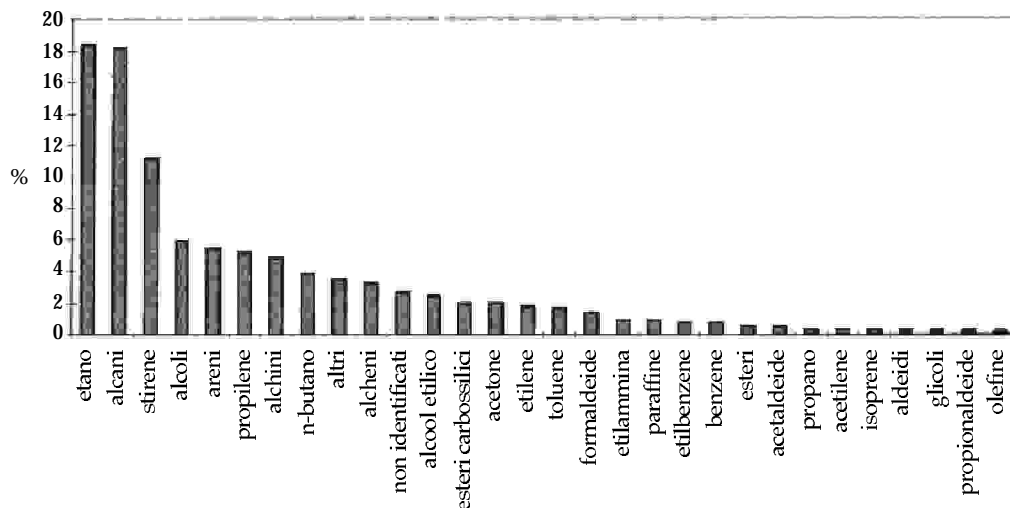


Figura 1.25 - Profilo di speciazione medio delle emissioni di COV in Lombardia.

Allo stato attuale i margini di incertezza connessi alla stima dei singoli composti, quali il benzene, o di altri composti aromatici, sulla base di profili tipici di emissione dalle varie tipologie di sorgente, sono generalmente piuttosto elevati, poiché le varie tipologie di processo industriale o di emissione diffusa (per esempio traffico, emissioni biogeniche) sono caratterizzate da un'estrema variabilità intrinseca. Tale variabilità è dovuta al fatto che le varie classi di composti si formano e si trasformano in funzione dei parametri specifici di funzionamento dell'impianto quali temperatura, contenuto d'acqua e di particolato ecc.

1.6.3 Profili di speciazione dei COV

Il lavoro di CISE ha portato alla definizione di profili di speciazione dei COV medi provinciali, per ogni macrosettore di attività CORINAIR. La base dei dati è costituita dai profili di speciazione disponibili in letteratura per singola attività, pesati sulla base della presenza nel territorio provinciale degli indicatori caratteristici delle attività utilizzati per la disaggregazione spaziale. In altre parole i profili di speciazione medi provinciali sono stati determinati mediante un processo di media pesata tra le emissioni di COV stimate a livello provinciale per le diverse sorgenti e i profili di speciazione associati a ogni sorgente.

Sulla base dei profili di speciazione così definiti e delle emissioni totali di COV per le province lombarde, è quindi possibile ricavare le emissioni delle singole specie in ogni provincia e per ogni macrosettore di attività CORINAIR, secondo la formula:

$$Emissione(COV, Cor, prov) = Emissione(COV, Cor, prov) \cdot profilo(i, Cor, prov)$$

dove:

i = specie chimica considerata

Cor = macrosettore CORINAIR

prov = provincia

profilo(i, Cor, prov) = peso percentuale del composto i per la classe CORINAIR e provincia selezionata.

1.6.4 Emissioni di benzene

In *tabella 1.13* sono riportate le emissioni di benzene a livello provinciale in Lombardia, calcolate come descritto nei paragrafi precedenti.

Le emissioni sono divise negli 11 macrosettori di attività previsti dalla metodologia CORINAIR. Oltre ai quantitativi totali sono mostrati anche i quantitativi dei settori a carattere industriale.

Nelle ultime due righe sono riportati i valori relativi alla ripartizione percentuale delle emissioni fra le province della Lombardia.

Come si può vedere il settore che contribuisce maggiormente alle emissioni regionali di benzene è il traffico (circa 2000 t/anno, pari al 58% delle emissioni totali), mentre il contributo delle sorgenti industriali, 640 t/anno, è minore del 20%. Queste stime sono in sintonia con altre valutazioni effettuate in ambito ENEA che hanno mostrato il ruolo preponderante delle emissioni da traffico nel quadro delle emissioni totali di benzene.

Una quota rilevante deriva altresì dal settore del trattamento dei rifiuti e delle acque

Macrosettore CORINAIR	Varese	Como	Sondrio	Milano	Bergamo	Brescia	Pavia	Cremona	Mantova	Totale	% Totale
1 Prod. pubblica di elettricità, imp. di cogenerazione e risc.	0,0	0,0	0,0	3,1	0,0	0,3	0,0	0,0	4,9	8,3	0,2
2 Combustioni commerciali, istituzionali e residenziali	53,8	39,5	0,0	44,0	26,8	92,9	19,9	11,3	38,1	326,3	9,5
3 Combustioni industriali e processi con combustioni	7,9	23,4	0,4	35,6	12,1	26,4	6,9	3,2	5,2	121,1	3,5
4 Processi diversi dalla combustione	53,4	5,2	1,4	64,1	33,5	26,6	72,7	70,1	50,0	376,9	10,9
5 Estrazione e distribuzioni combustibili	11,3	9,7	1,1	60,5	12,6	15,3	10,1	7,5	12,0	140,2	4,1
6 Uso dei solventi	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7 Trasporti stradali	164,8	141,3	24,6	1107,6	144,5	192,3	108,7	62,7	61,6	2008,3	58,3
8 Altra modalità di trasporto	2,3	0,0	0,0	13,9	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	16,7	0,5
9 Trattamento rifiuti e acque reflue	9,3	15,3	1,5	87,1	23,0	64,1	110,1	59,3	80,0	449,7	13,0
10 Agricoltura	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11 Natura	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Totale	302,9	234,3	29,0	1415,9	252,9	418,1	328,5	214,1	251,8	3447,5	100
Totale settori industriali (3+4+5+6)	72,6	38,2	3,0	160,2	58,2	68,3	89,7	80,8	67,2	638,2	18,5
% del totale regionale	8,8	6,8	0,8	41,1	7,3	12,1	9,5	6,2	7,3	100	
% del totale regionale dei settori industriali (3+4+5+6)	11,4	6,0	0,5	25,1	9,1	10,7	14,1	12,7	10,5	100	

Tabella 1.13 - Stima delle emissioni di benzene in Lombardia (t/anno).

Macrosettore CORINAIR	Varese	Como	Sondrio	Milano	Bergamo	Brescia	Pavia	Cremona	Mantova	Totale	% Totale
1 Prod. pubblica di elettricità, imp. di cogenerazione e risc.	0,0	0,0	0,0	3,1	0,0	0,3	0,0	0,0	4,9	8,3	0,2
2 Combustioni commerciali, istituzionali e residenziali	53,8	39,5	0,0	44,0	26,8	92,9	19,9	11,3	38,1	326,3	9,5
3 Combustioni industriali e processi con combustioni	7,9	23,4	0,4	35,6	12,1	26,4	6,9	3,2	5,2	121,1	3,5
4 Processi diversi dalla combustione	53,4	5,2	1,4	64,1	33,5	26,6	72,7	70,1	50,0	376,9	10,9
5 Estrazione e distribuzioni combustibili	11,3	9,7	1,1	60,5	12,6	15,3	10,1	7,5	12,0	140,2	4,1
6 Uso dei solventi	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7 Trasporti stradali	164,8	141,3	24,6	1107,6	144,5	192,3	108,7	62,7	61,6	2008,3	58,3
8 Altra modalità di trasporto	2,3	0,0	0,0	13,9	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	16,7	0,5
9 Trattamento rifiuti e acque reflue	9,3	15,3	1,5	87,1	23,0	64,1	110,1	59,3	80,0	449,7	13,0
10 Agricoltura	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11 Natura	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Totale	302,9	234,3	29,0	1415,9	252,9	418,1	328,5	214,1	251,8	3447,5	100
Totale settori industriali (3+4+5+6)	72,6	38,2	3,0	160,2	58,2	68,3	89,7	80,8	67,2	638,2	18,5
% del totale regionale	8,8	6,8	0,8	41,1	7,3	12,1	9,5	6,2	7,3	100	
% del totale regionale dei settori industriali (3+4+5+6)	11,4	6,0	0,5	25,1	9,1	10,7	14,1	12,7	10,5	100	

Tabella 1.14 - Stima delle emissioni di etilbenzene in Lombardia (t/anno).

Macrosettore CORINAIR	Varese	Como	Sondrio	Milano	Bergamo	Brescia	Pavia	Cremona	Mantova	Totale	% Totale
1 Prod. pubblica di elettricità, imp. di cogenerazione e risc.	0,0	0,0	0,0	3,3	0,0	0,4	0,0	0,0	5,3	8,9	0,1
2 Combustioni commerciali, istituzionali e residenziali	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
3 Combustioni industriali e processi con combustioni	1,0	2,3	0,0	5,4	1,6	1,5	0,9	0,5	0,6	13,9	0,2
4 Processi diversi dalla combustione	15,7	2,1	1,6	18,2	16,8	13,3	35,0	34,8	46,8	184,4	2,3
5 Estrazione e distribuzioni combustibili	22,6	15,6	1,2	117,2	18,6	19,1	17,1	10,6	17,6	239,8	3,0
6 Uso dei solventi	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
7 Trasporti stradali	607,7	521,3	90,6	4091,0	534,8	711,8	402,4	232,7	226,8	7419,0	94,2
8 Altra modalità di trasporto	0,6	0,0	0,0	3,7	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5	0,1
9 Trattamento rifiuti e acque reflue	0,1	0,2	0,0	1,0	0,3	0,7	1,3	0,7	0,9	5,2	0,1
10 Agricoltura	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11 Natura	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Totale	647,8	541,5	93,5	4239,9	572,2	746,8	456,8	279,3	298,0	7875,7	100
Totale settori industriali (3+4+5+6)	39,3	20,0	2,9	140,8	37,1	33,8	53,1	46,0	65,1	438,1	5,6
% del totale regionale	8,2	6,9	1,2	53,8	7,3	9,5	5,8	3,5	3,8	100	
% del totale regionale dei settori industriali (3+4+5+6)	9,0	4,6	0,7	32,1	8,5	7,7	12,1	14,9	100		

Tabella 1.15 - Stima delle emissioni di toluene in Lombardia (t/anno).

Macrosettore CORINAIR	benzene	etilbenzene	toluene	stirene	areni	totale aromatici	totale COV
1 Prod. pubblica di elettricità, imp. di cogenerazione e risc.	8,3	4,9	8,9	0,0	12,4	34,5	603,0
2 Combustioni commerciali, istituzionali e residenziali	326,3	0,0	0,0	0,0	0,0	326,3	2910,0
3 Combustioni industriali e processi con combustioni	121,1	4,0	13,9	27,8	59,9	226,3	2096,0
4 Processi diversi dalla combustione	376,9	150,7	184,4	2974,3	456,0	4142,2	14.009
5 Estrazione e distribuzioni combustibili	140,2	64,8	239,8	1,1	401,9	847,8	13.108
6 Uso dei solventi	0,0	2154,4	0,0	49.588	0,0	51.742	135.937
7 Trasporti stradali	2008,3	1112,7	7419,0	0,0	21.804	32.344	146.414
8 Altra modalità di trasporto	16,7	1,3	4,5	3,4	14,5	40,5	6601,0
9 Trattamento rifiuti e acque reflue	449,7	0,0	5,2	0,0	5,2	460,2	17.498,0
10 Agricoltura	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	122.738
11 Natura	0,0	0,0	0,0	0,0	2699,6	2699,6	9925,3
Totale	3447,5	3492,8	7875,7	52.595	25.454	92.864	471.839
Totale settori industriali (3+4+5+6)	638,2	2373,8	438,1	52.591	917,8	56.959	165.150
% del totale regionale	0,7	0,7	1,7	11,1	5,4	19,1	100,0
% del totale regionale dei settori industriali (3+4+5+6)	0,4	1,4	0,3	31,8	0,6	34,5	100,0

Tabella 1.16 - Stima delle emissioni di composti aromatici e di COV in Lombardia (t/anno).

reflue, mentre non sono state considerate emissioni di benzene dal settore dell'uso domestico e industriale dei solventi. Essendo in generale molto difficili da stimare, le emissioni di benzene dall'evaporazione dei solventi sono incerte in quanto non esistono informazioni affidabili sul tenore di benzene nei solventi, in particolare di quelli industriali. Attualmente l'impiego del benzene è stato sostituito da sostanze omologhe (molto spesso il toluene) aventi caratteristiche di pericolosità meno marcate, e il suo uso è limitato come intermedio nelle sintesi chimiche.

Per quanto riguarda la disaggregazione spaziale delle emissioni, la provincia di Milano è responsabile del 41% delle emissioni regionali di benzene, ma il suo contributo scende al 25% se si considerano le sole sorgenti industriali.

1.6.5 Emissioni di altri composti aromatici

Analogamente a quanto effettuato per il benzene, nelle *tabelle 1.14 e 1.15* sono riportate rispettivamente le emissioni provinciali di etilbenzene e di toluene.

Per quanto riguarda l'etilbenzene le emissioni più rilevanti, pari a 2150 t circa, sono stimate nel settore dell'uso dei solventi. Circa la metà di questo quantitativo è proveniente dal settore dei trasporti stradali. Questi due settori sono responsabili di circa il 93% dell'emissione totale, che è poi dovuta in quantitativi molto limitati ai processi industriali e al settore dell'estrazione e distribuzione dei combustibili.

La provincia di Milano è responsabile di più della metà delle emissioni regionali.

Le emissioni di toluene sono dovute per la quasi totalità al trasporto su strada. Altri settori di emissione, quali i processi industriali e l'estrazione e distribuzione dei combustibili emettono una quota pari circa al 5% del totale regionale.

Considerando nel complesso le emissioni di benzene e dei composti aromatici (*tabella 1.16*) si può notare come il totale dei composti aromatici considerati (circa 93.000 t/anno) costituisca non più del 20% delle emissioni totali di COV. I quantitativi di benzene ed etilbenzene sono inoltre presenti in modo limitato, in quanto non rappresentano più dell'1% del totale delle emissioni di COV regionale, pur se la loro importanza non va certo valutata a livello meramente quantitativo.

1.7 Il quadro legislativo

Il quadro legislativo relativo alle emissioni e alle concentrazioni ambientali degli inquinanti atmosferici è in continua evoluzione e, se fino alla fine degli anni Ottanta, l'attenzione era rivolta principalmente ai macroinquinanti, nel corso degli ultimi anni il campo dei composti soggetti a normativi si è notevolmente ampliato.

1.7.1 Il ruolo della Comunità Europea

Un ruolo fondamentale in questo campo è svolto dalla Comunità Europea che, con una serie di direttive emanate nel corso di successivi programmi di azione, ha contribuito in modo determinante alla riduzione delle concentrazioni ambientali di diversi inquinanti in tutti gli Stati.

Attualmente è in corso di svolgimento il quinto programma di azione che ha come obiettivo principale lo sviluppo sostenibile. Nell'ambito di questo programma, sono in via di attuazione interventi su tutte le principali sorgenti di inquinanti atmosferici e

in particolare sui settori del traffico veicolare e della industria che costituiscono i comparti che maggiormente contribuiscono alle emissioni di COV.

Le disposizioni e le direttive comunitarie si basano, in generale, su un continuo confronto tra fattibilità tecnica ed esigenze di tutela dell'ambiente e della salute. Il confine è tracciato da un lato dal livello delle tecniche realizzabili e dalla loro sostenibilità economica e dall'altro, dalla riduzione coerente dei danni all'ambiente e alla salute causati, di solito, dalla nostra vita e dal nostro lavoro e, in particolare, dall'industria e dai trasporti.

1.7.2 Norme relative ai composti organici volatili

In questi ultimi anni è emersa l'importanza di disporre di dati sulle concentrazioni individuali di componenti organici volatili (COV) presenti in atmosfera perché essi presentano reattività e pericolosità diverse. La semplice determinazione del contenuto totale dei COV in atmosfera non è risultata sufficiente per quantificare i livelli di inquinamento e la loro origine. È risultato inoltre necessario determinare la concentrazione di questi composti organici a un livello nettamente inferiore a quanto fatto in precedenza per poter seguire l'efficacia dei programmi di abbattimento delle emissioni sulle loro concentrazioni in atmosfera.

Questa esigenza è stata concretizzata sia in programmi di ricerca di molte organizzazioni sia nella legislazione in materia ambientale. In Italia, con il DM del 20 maggio 1991, si è stabilito che i laboratori pubblici devono effettuare analisi in modo sistematico di diverse sostanze presenti in atmosfera e tra queste i COV. Questo decreto fissa inoltre norme e criteri precisi per la raccolta di tutti i dati della qualità dell'aria.

Successivamente alla pubblicazione di questo decreto, le reti di rilevamento urbano sono state adeguate allo standard europeo che richiede misure rappresentative dell'intera area metropolitana e non limitate ai soli punti dove la concentrazione è massima (generalmente a ridosso delle strade a più intenso traffico).

A conferma dell'importanza dell'uniformità dei dati rilevati nell'ambiente e del contenimento delle concentrazioni entro i limiti stabiliti, il 25 novembre 1994 è stato emanato un decreto ministeriale contenente un "Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al decreto ministeriale 15 aprile 1994". Il punto focale di questo decreto è la standardizzazione del periodo e del tempo di campionamento che è stata introdotta per permettere un confronto tra dati omogenei anche se i campioni vengono analizzati in laboratori diversi. Inoltre, i siti di campionamento vengono divisi in quattro zone: una zona a basso traffico, dove viene studiata la concentrazione di fondo degli inquinanti emessi per esempio i parchi e le isole pedonali; una zona ad alta densità di abitanti; una zona ad alto traffico, dove vengono misurate le concentrazioni di monossido di carbonio e di benzene e infine una zona rurale. In ogni città bisognerà studiare le concentrazioni degli inquinanti in ognuna di queste zone. Questo permette di avere un quadro generale, ma preciso, della situazione ambiente-atmosfera di un ambito territoriale, cosa che facilita l'analisi dei provvedimenti da adottare.

Negli allegati a questa direttiva vengono indicati i "Livelli di attenzione e di allarme" e gli "Obiettivi di qualità per il PM10, il benzene, gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) con riferimento al benzo[a]pirene" (tabella 1.17).

Date di attuazione	PM10 *	benzene	benzo[a]pirene
Dal 1. 1. 1996 al 31.12.1998	60 µg/m ³	15 µg/m ³	2.5 ng/m ³
Dal 1. 1. 1999	40 µg/m ³	10 µg/m ³	2.5 ng/m ³

*PM10: materiale particolato il cui diametro aerodinamico è inferiore o uguale a un valore nominale di 10 µm, prelevato con un campionatore la cui efficienza di campionamento, per le particelle di diametro pari a 10 µm, è uguale al 50%.

Tabella 1.17 - Obiettivi di qualità per il PM10, il benzene, gli IPA con riferimento al benzo[a]pirene.

Per quanto riguarda il benzene segnaliamo ancora che il 26 luglio 1996 è stato emanato il DM n. 395 contenente disposizioni urgenti in materia di prevenzione dell'inquinamento atmosferico da benzene, vista la decisione del Consiglio dei Ministri dell'Ambiente dell'Unione Europea di fissare, entro il 2000, un limite più severo per il contenuto di benzene nelle benzine. In questo decreto si tiene conto anche del DL n. 626/94 che stabilisce le norme per la salute e la sicurezza sul lavoro con particolare attenzione alla protezione dei lavoratori da agenti cancerogeni e dell'impegno dell'Italia alla riduzione delle emissioni di Composti Organici Volatili nella misura del 30% entro il 2000 rispetto al 1990.

Vengono dunque posti i seguenti obiettivi:

Date	Limite massimo per il contenuto di benzene nelle benzine
1 luglio 1997- 30 giugno 1999	1,4 % in volume
dal 1 luglio 1999	1% in volume

1.7.3 Il sito Internet della Regione Lombardia

Una dettagliata presentazione cronologica delle principali normative nazionali e regionali relative all'inquinamento atmosferico è disponibile sul sito Internet della Regione Lombardia:

www.regione.lombardia.it

Per accedere a tali informazioni è sufficiente selezionare il tema "La qualità dell'aria" sulla *home page* del sito e seguire le indicazioni per accedere alle informazioni sulla legislazione.

Bibliografia

- Atkinson, R., Carter, W. P. L., Plum, C. N., Winer, A. M., Pitts, J. N.** 1984. Kinetics of gas-phase reactions of NO_3 radicals with a series of aromatics at $296 \pm 2\text{K}$, *Int. J. Chem. Kinetics* 16, 886.
- Becker, K-H., Cox, A., LeBras, G., Lesclaux, R., Moortgat, K., Sidebottom, W., Zellner, R.** 1992. Reaction of OH radical. EUROTRAC, Annual Report, 9.
- Bierbaum, U. M., Filley, J., DePuy, C. H.** 1994. Kinetic Isotope Effect in Gas-Phase induced elimination reactions. *American Chemical Society*, 107, 2818.
- Cecinato, A., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M.** 1993. Ruolo dei VOC nella formazione di ozono. Atti della giornata di studio inquinamento chimico e fotochimico in aree della Lombardia, Saronno 14 ottobre 1993.
- Chiodini, G., Rindone, B., Cariati, F., Polesello, S., Restelli, G., Hjorth, J.** 1993. Comparison between the gas-phase and solution reaction of the nitrate radical and methylarenes. *Env. Sci. Tec.*, 27, 1659.
- CISE** 1996. Disaggregazione spaziale, temporale e dei composti organici volatili del censimento delle emissioni CORINAIR 1990. Applicazione alla Regione Lombardia.
- Cochnoy, S. B., Atkinson, R.** 1990. Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO_3 radicals with 2-Carene-1,8-Cineole- p-Cymene and Terpinolene, *Env. Sci. Tec.*, 24, 1497.
- Cox, R. A., Derwent, R. A.** 1981. Gas kinetics and energy transfer. *Specialist Periodical Reports Chem. Soc.*, 4, 18.
- Dickhut, R. M., Gustafson, K. E.** 1995. Atmospheric washout of polycyclic aromatic hydrocarbons in the southern Chesapeake bay region. *Env. Sci. Tec.*, 29, 518-1525.
- EEA** 1997. Atmospheric Emission Inventory Guidebook, production EMEP-CORINAIR. European Environment Agency, Copenhagen. <http://www.eea.dk/html>
- Elias, G., Siniscalco, F.** 1972. L'inquinamento dell'aria: sorgenti, effetti e difese. Peg.
- ENEA** 1995. CORINAIR project; air pollution emission inventory in Italy for the year 1990. Final report. ENEA, Dip. Ambiente, Roma.
- Fan, Z., Chen D., Birla, P., Kamens, R. M.** 1995. Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon formation and decay in the atmosphere. *Atm. Env.*, 29, 1171-1181.
- Gaudioso, et al.**, 1991. Le emissioni di composti organici volatili in Italia. *IA Ingegneria Ambientale*, vol. XX, n. 5, 244-251.
- Hansen, L. D., Eatough, D. J.** 1991. Organic chemistry of the atmosphere. CRC Press, Boca Raton, USA.

- Harrison, R. M., Smith, D. J. T., Luhana, L.** 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Env. Sci. Tec.*, 30, 825-832.
- Meylan, W. M., Howard, P. H.** 1993. Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. *Chemosphere*, 26, n. 12, 2293.
- Mitchell, D. N., Wayne, R. P., Allen, P. J., Harrison, R. P., Twin, R. J.** 1980. Kinetics and photochemistry of NO₃. *J.C.S. Faraday II*, 785.
- Penning, T. M., Ohnishi, S. T., Harvey R. G.** 1996; Generation of reactive oxygen species during the enzymatic oxidation of PAH trans-dihydrodiols catalyzed by dihydrodiol dehydrogenase. *Chem. Res. Toxicol.*, 9, 84-92.
- Sasaki, J., Arey, J., Harger, W. P.** 1995. Formation of mutagens from the photooxidations of 2-4 ring PAH. *Env. Sci. Tec.*, 29, 1324-1335.
- Sulpizio, A., Mella, M., Albini, A.** 1989. Hydrogen abstraction from the isomeric cymenes. *Tetrahedron Letters*, 45, n. 23, 7545.
- Tuazon, E. C., Atkinson, R.** 1990. A product study of the gas-phase reaction with the OH radical in the presence of NO_x. *Int. J. Chem. Kinetics.*, 22, 1221.
- US-EPA** 1993. Volatile Organic Compound (VOC)/ Particulate Matter (PM) Speciation Data System (SPECIATE). User's manual. Version 1.5. Final report. Prepared by Radian Corporation, Research Triangle Park, North Carolina. EPA Contract N. 68-DO-0125.
- Warneck, P.** 1994. Tropospheric oxidation chemistry. Transport and transformation of pollutants in the troposphere - EUROTRAC , 37, SPB Academic Publishing.
- Wilson, N. K., McCurdy, T. R.** 1995. Concentrations and phase distributions of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atm. Env.*, 29, 2575-2584.
- Ye, M. Y.** 1992. Determination of products in hydroxyl addition of phenol using high-performance liquid chromatography. *Journal of liquid chromatography*, 875.
- Zetzsch, C., Koch, R., Siese, M., Witte, F., Devolder, P.** 1993. Adduct formation of OH with benzene and toluene and reaction of the adducts with NO and NO₂. *Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants*, 320.

Capitolo 2

Campionamento e analisi dei COV

Ezio Bolzacchini e Maurizio Maugeri

Sommario

Attualmente sono disponibili sul mercato numerosi sistemi per la misura delle concentrazioni ambientali del benzene e di altri composti aromatici leggeri. Questi sistemi, basati sia su metodi cromatografici sia su metodi spettrofotometrici, presentano caratteristiche molto articolate e si adattano a un ampio ventaglio di situazioni rendendo spesso difficile per l'utente l'identificazione del sistema più adatto alle sue esigenze. In questo contesto il capitolo si propone di presentare un quadro di sintesi dell'attuale stato dell'arte dei metodi di campionamento e di analisi del benzene e di altri idrocarburi leggeri evidenziandone i vantaggi e i limiti fondamentali.

2.1 Introduzione

I metodi di analisi del benzene e dei composti aromatici leggeri possono essere schematicamente classificati in due tipi principali:

- metodi cromatografici;
- metodi spettrofotometrici.

I metodi cromatografici prevedono una fase di preconcentrazione su fiala e successivamente il desorbimento termico o l'estrazione con solfuro di carbonio. La fase di preconcentrazione può essere svolta, come vedremo, mediante la semplice diffusione dei composti in fiale contenenti opportuni adsorbenti o per mezzo di sistemi che consentono di far fluire volumi noti di aria nelle fiale di campionamento. I composti aromatici volatili così preconcentrati vengono poi analizzati mediante gascromatografia. Questi metodi presentano il problema di alti costi di analisi e presenza di personale altamente specializzato; sono tecniche di tipo discontinuo e puntuale il cui grado di automazione ha raggiunto però negli ultimi anni un buon livello di affidabilità.

I metodi spettrofotometrici utilizzano le caratteristiche spettroscopiche di assorbimento della luce, generalmente nel campo del visibile, proprie dei microinquinanti dispersi nell'atmosfera. Sono tecniche di analisi in continuo, completamente automatizzate e mantengono sotto controllo un percorso lineare di qualche centinaio di metri di atmosfera.

2.2 Campionatori passivi

I campionatori passivi sono costituiti da un contenitore cilindrico contenente un adsorbente. Una membrana di silicone posta alla testa del tubo di diffusione è utilizzata per ridurre gli effetti di turbolenze e di assorbimento di umidità sull'adsorbente (figura 2.1).

Nel caso del tubo illustrato in figura 2.1 il cammino di diffusione è di 1,5 cm con una superficie di diffusione di 0,2 cm². La lunghezza dell'area coperta dall'adsorbente dipende dall'adsorbente utilizzato; nel caso in esame essa è di 6 cm.

Come adsorbente può venire utilizzato il Chromosorb 106 (granulometria di 60/80 mesh, superficie di 700-800 m²/g) che viene considerato un adsorbente debole. Altri adsorbenti utilizzati sono il Tenax, il Carbotrap e il Carbosieve.

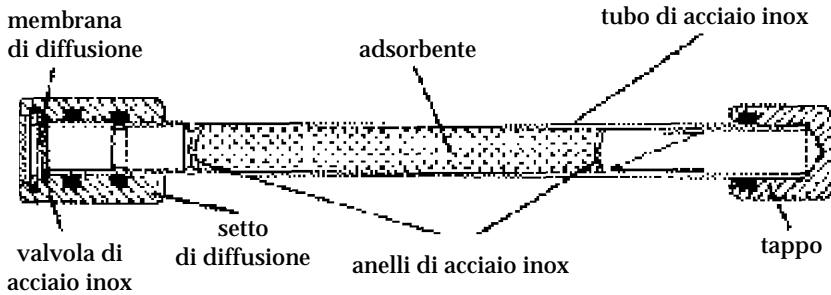


Figura 2.1 - Esempio di campionatore passivo.

Dipendentemente dal tipo di adsorbente e dalla geometria del tubo usato può essere valida o meno l'equazione di Fick:

$$C = \frac{m \cdot L}{t \cdot D \cdot S}$$

Dove:

- C: concentrazione ambientale dell'inquinante adsorbito;
- m: quantità di analita adsorbita dal campionatore passivo;
- L: lunghezza dell'area coperta dall'adsorbente;
- t: tempo di campionamento;
- D: coefficiente di diffusione dell'analita in aria;
- S: sezione di diffusione.

Nel caso in cui si ha una concentrazione di analita non nulla durante il campionamento nell'interfaccia di diffusione con l'adsorbente, si ha una diminuzione della quantità di analita adsorbito in funzione del tempo.

L'equazione di Fick viene corretta introducendo il termine E_r (efficienza di campionamento):

$$C = \frac{m \cdot L}{t \cdot D \cdot S \cdot E_r}$$

I tubi vengono generalmente posizionati a un'altezza di tre metri da terra in speciali contenitori in modo da risultare protetti da pioggia, neve ecc., ma da permettere la libera circolazione dell'aria.

In genere per ogni sito si utilizzano tre tubi per minimizzare gli errori di campionamento.

Grande cura deve essere riposta per il trasporto dei tubi al laboratorio di analisi e per la loro conservazione.

Ogni tubo deve essere posto in un singolo contenitore ermeticamente chiuso e deve essere trasportato e conservato alla temperatura di 4°C.

Giunti in laboratorio gli inquinanti vengono desorbiti per via termica o con solventi e successivamente si effettua un'analisi in gas-cromatografia utilizzando generalmente un rivelatore FID (Flame Ionization Detector).

Gli standard per la costruzione delle curve di calibrazione vengono preparati in due modi:

- diluendo quantità note di analiti in esame in solvente e caricandole poi in diversi tubi di campionamento;
- pompando nei tubi di campionamento una quantità nota di aria contenente una miscela standard di analiti perfettamente conosciuta.

Varie prove per la validazione dei campionatori di tipo passivo sono attualmente allo studio nei laboratori del CCR di Ispra (Italy).

Il principale vantaggio di questa tecnica di campionamento è costituito dalla sua estrema semplicità. Proprio in virtù di questa caratteristica essa è adatta per campionamenti su aree molto estese permettendo di fornire una descrizione delle distribuzioni spaziali delle concentrazioni medie degli inquinanti analizzati su periodi almeno settimanali. Un esempio dei risultati che si possono ottenere utilizzando campionatori passivi è riportato in figura 2.2.

Questa tecnica di campionamento è stata molto utilizzata per analisi di composti organici in ambienti di lavoro e solo recentemente si sta cercando di utilizzarla per analisi di tipo ambientali. In questo contesto il problema principale consiste nelle basse concentrazioni di questi composti in atmosfera e nella variabilità delle condizioni climatiche che possono avere influenze su questo tipo di campionamento.

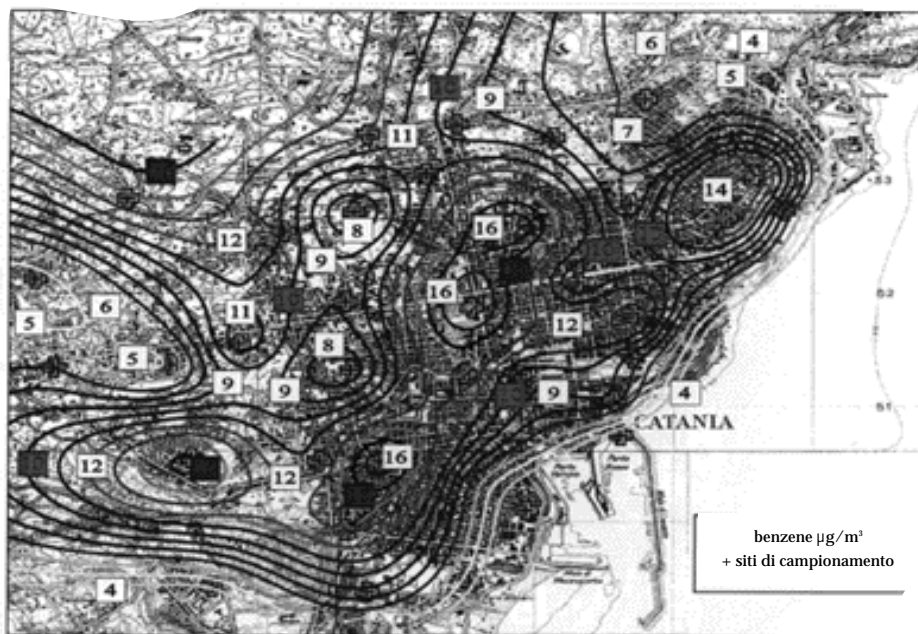


Figura 2.2 - Distribuzione delle concentrazioni di benzene a Catania nella stagione invernale.

Non è possibile pertanto allo stato attuale trasferire la validazione della tecnica di campionamento passivo dal comparto delle analisi negli ambienti di lavoro a quello delle analisi ambientali.

2.3 Analizzatori automatici BTX

Il BTX è un sistema utilizzato nelle cabine di monitoraggio ambientale per l'analisi di composti organici volatili presenti in tracce nell'atmosfera. Lo strumento è adatto, in particolare, all'analisi di benzene, toluene, xileni (BTX) ed etilbenzene ma è possibile misurare anche altri idrocarburi anche se non è assicurata la precisione nel calcolo delle concentrazioni.

Il sistema, completamente automatico, preleva i campioni di aria ed effettua un'analisi ogni 30 minuti. Basato sui principi della gascromatografia, esso preconcentra inizialmente i composti organici di un fattore pari a 500 su una trappola in Tenax GR e successivamente li separa per mezzo di una colonna capillare polare. Un rivelatore a ionizzazione di fiamma permette la quantificazione dei prodotti rilevati. Dopo l'analisi, i risultati prodotti vengono memorizzati secondo le regole del Good Laboratory Practice (GLP) su computer.

Le parti fondamentali dello strumento sono: la *trappola*, la *colonna* e il *detector*.

La *trappola*. Il materiale utilizzato per costruire la trappola è Tenax GR, materiale eccellente per la cattura degli aromatici, inerte e molto assorbente. La trappola è una zona riscaldata che funziona a due temperature: la temperatura di adsorbimento a 40°C e quella di desorbimento e di iniezione a 230°C.

Il componente critico per l'adsorbimento è il benzene per il suo basso punto di ebollizione. Da dati ottenuti da esperimenti effettuati sulla trappola è stato valutato che il Safe Sampling Volume (SSV, volume di campionamento con comportamento lineare) per il benzene è di 300 ml. Così, per intrappolare gli altri composti è necessario che il loro SSV sia almeno uguale o maggiore all'SSV del benzene. L'SSV sul Tenax GR è determinato ad una temperatura di adsorbimento di 20°C e a un flusso costante di 500-600 ml/min e calcolato come litri per grammi di Tenax.

Nella *tabella 2.1* sono elencate le proprietà del Tenax GR per l'SSV di alcuni idrocarburi. Bisogna tenere presente che la temperatura di desorbimento è specificata come la temperatura che ha un volume di desorbimento di 50 ml (per grammi di Tenax).

Tutti i componenti nella tabella sono completamente desorbiti alla temperatura di 230°C.

Il flusso del campione attraverso la trappola è controllato da una pompa a vuoto che lo mantiene a 15 ml/min., è inoltre possibile, in funzione della concentrazione dei campioni che si vuol analizzare, variare sia il flusso che il tempo di campionamento.

La *colonna* capillare utilizzata è una CP Wax 52 CB, lunga 50 m in tutto ed è ideale per i composti aromatici.

La temperatura del forno viene mantenuta a 80°C per permettere all'o-xilene di eluire entro 14 minuti. Sono rilevabili anche altri composti, come gli alcani. Per rilevare i composti che hanno un tempo di eluizione inferiore, è possibile diminuire la temperatura del forno; per i composti che hanno un tempo di eluizione superiore all'o-xilene, è possibile aumentare la temperatura con un limite posto a 100°C. In questi casi bi-

Composto	Bp (°C)	SSV l/g	SSV (ml)	Des. Temp. (°C)
pentano	36	2,2	21	70
esano	69	16	157	90
etano	98	85	825	110
ottano	125	390	3750	120
benzene	80	31	300	100
toluene	111	190	1875	120
xileni	138-144	1500	15.000	140
cumene	152	2400	22.500	140
stirene	145	1500	15.000	140

Bp = punto di ebollizione

SSV = Safe Sampling Volume

Des. Temp = Temperatura di desorbimento

Tabella 2.1 - Proprietà del Tenax GR per il SSV di alcuni idrocarburi.

sognerà tenere presente che varieranno i tempi di eluizione di tutti gli altri composti analizzati.

Il *Detector* è un FID (*Flame Ionization Detector*) che viene alimentato con idrogeno e aria compressa. La fiamma di ionizzazione è sviluppata in una camera in cui sono presenti due elettrodi a cui è applicata una differenza di potenziale nota (per esempio 300 Volt), in assenza di composti eluiti dalla colonna sul rivelatore arrivano solo il gas di trasporto (in genere N₂) idrogeno e ossigeno, quest'ultimo presente nell'aria compressa. La ionizzazione prodotta dalla fiamma porta alla formazione prevalente di radicali H, OH, O. Queste specie non sono cariche e non producono corrente nel campo elettrico applicato.

In presenza invece di soluto organico, dopo la sua separazione nella colonna cromatografica, esso arriva nel rivelatore dove la fiamma di ionizzazione ne provoca la scissione pirolitica con la formazione di specie radicaliche quali CH o R che, in presenza di O nella fiamma, provocano la formazione di ioni positivi ed elettroni che successivamente portano poi alla formazione di CO₂ e H₂O.



Si genera quindi un flusso di cariche ai due elettrodi e nel circuito con la produzione di un segnale elettrico rilevabile.

Questi tipi di rivelatori richiedono gas (sia come fase eluente che nell'alimentazione del FID) di grado cromatografico, per evitare rumore di fondo dovuto alle impurezze organiche per le quali il rivelatore non è selettivo.

Il ciclo analitico, della durata di 30 minuti, può essere così suddiviso (figura 2.3):

- dai 10 ai 30 minuti dall'inizio del ciclo, avviene il campionamento del volume d'aria;

- nei primi 15 minuti avviene l'analisi del volume d'aria campionato precedentemente;
- nei successivi 15 minuti avviene la rielaborazione dei dati.

Di seguito sono riportati i vari stadi che in modo automatico effettua il BTX analyzer nei 30 minuti impiegati dal sistema per effettuare un'analisi completa cioè: campionamento, separazione, rivelazione, quantificazione e rielaborazione dei dati su computer.

Il punto di partenza è quello che si ottiene dopo i 20 minuti di campionamento, successivamente ed in modo sequenziale avviene:

1. *Rimozione dell'aria dalla trappola*: la temperatura della trappola è di 40°C e per 6 secondi passa un flusso di azoto attraverso la trappola verso la pompa a vuoto; questo permette di rimuovere tutto l'ossigeno rimasto dal campionamento precedente e permette al contenuto della trappola di essere riscaldato in un'atmosfera inerte. Questa operazione incrementa il tempo di vita della trappola e della colonna.
2. *Riscaldamento della trappola*: la temperatura della trappola viene aumentata fino a 230°C. In questo modo tutti i composti vengono desorbiti entro 1 minuto e sono pronti per essere iniettati nella colonna.
3. *Inizio dell'analisi*: alla temperatura di desorbimento della trappola tutti i composti dalla fase gassosa vengono iniettati nella precolonna.

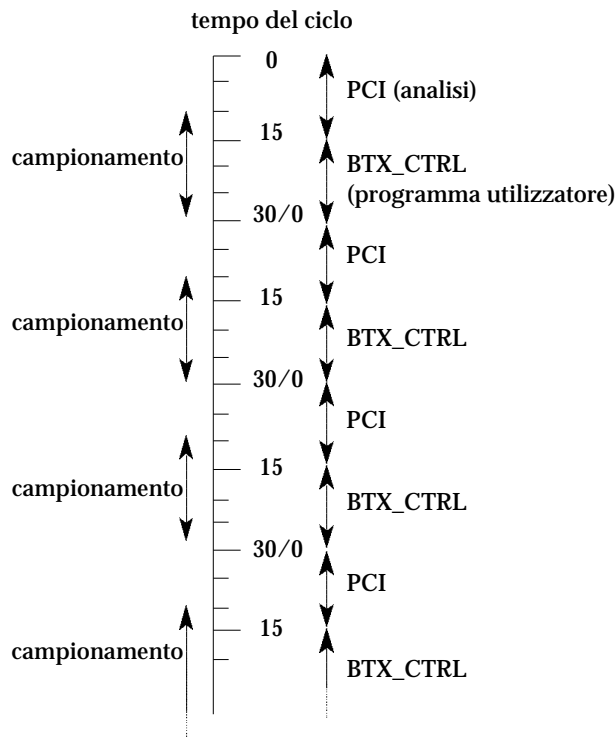


Figura 2.3 - Schema di un ciclo analitico in un analizzatore BTX.

4. *Condizionamento della trappola (fine dell'iniezione):* nella trappola, mantenuta a 230°C, viene fatto fluire azoto. I composti che non sono stati iniettati ora passano alla pompa a vuoto. Il flusso dei gas carrier rimuove gli idrocarburi bassobolenti dalla precolonna.
 5. *Flusso di ritorno:* il flusso d'aria campionato passa inizialmente nella prima parte della colonna, lunga 5 m, per una iniziale separazione. Dopo che tutti gli xileni sono stati separati e in particolare dopo la separazione dell'o-xilene, c'è una modificazione nella posizione della valvola che permette ai composti di interesse di continuare la separazione più minuziosa nella colonna analitica lunga 45 m, ed ai composti non interessanti all'analisi, di procedere lungo la prima colonna. L'o-xilene ha un margine di 0,6 minuti e gli altri composti un margine di 10 minuti per eluire completamente dalla colonna prima dell'inizio della successiva analisi.
 6. *Fine del condizionamento della trappola:* la trappola passa da 230 a 40°C in 6 minuti. In questa fase viene disattivato anche il flusso dell'azoto impedendo così alle piccole tracce di impurezze trasportate dal gas di essere adsorbite durante il periodo di raffreddamento.
 7. *Campionamento:* in 10 minuti la trappola viene raffreddata completamente a 40°C e questo è il momento di inizio dell'analisi seguente. Poiché il ciclo di analisi dura 30 minuti, il periodo di campionamento è di 20 minuti.
 8. *Termine dell'analisi:* a 15 minuti l'analisi viene fermata e in quel momento tutti i composti di interesse sono stati eluiti dalla colonna analitica. Alla fine dell'analisi i segnali registrati vengono integrati automaticamente e visualizzati sul monitor.
- Queste fasi sono effettuate attraverso un sistema di valvole elettronicamente comandate da computer che assiste il sistema nei vari step analitici (figura 2.4).
La *quantificazione* dei composti viene effettuata riportando il segnale elettrico otte-

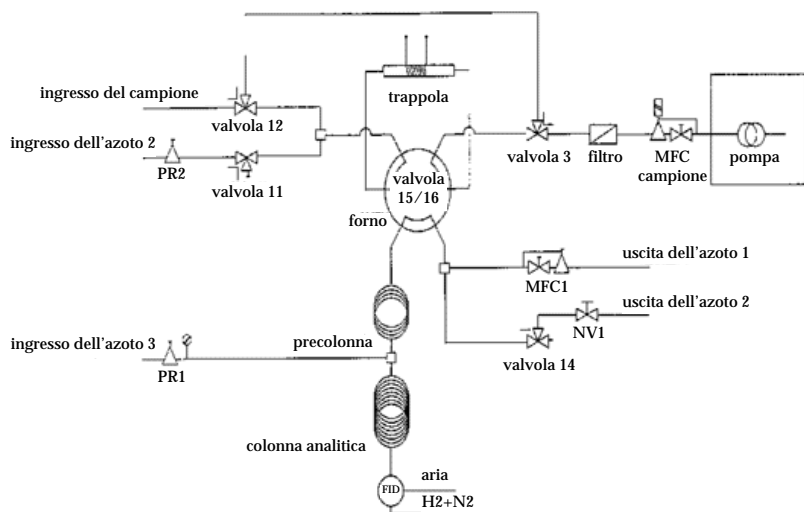


Figura 2.4 - Schema di funzionamento di un BTX.

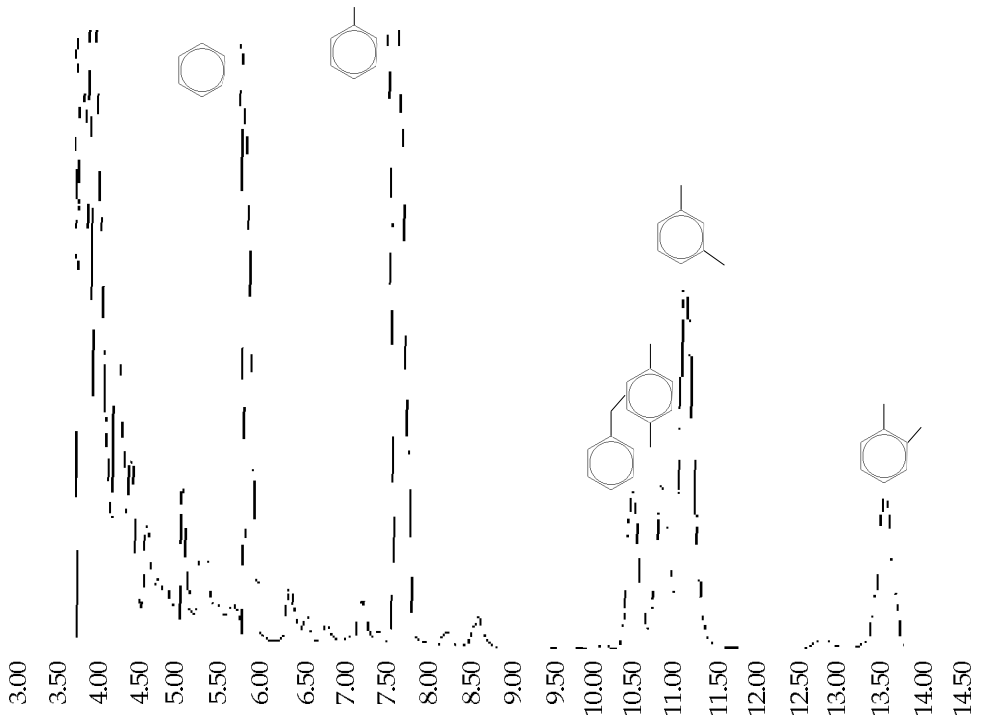


Figura 2.5 – Esempio di cromatogramma.

nuto in funzione del tempo di analisi (separazione ed eluizione della colonna), ottenendo un cromatogramma, in cui ogni composto è identificato da una gaussiana o picco e caratterizzato dal proprio tempo di eluizione. Il software del computer calcola l'area sottesa ai picchi ottenuti (dipendentemente dal numero di composti presenti nella atmosfera in analisi) che risulta proporzionale alla quantità di composto.

Poiché il sistema effettua un campionamento ogni 30 minuti, per ogni giorno si ottengono i dati relativi a 48 campionamenti.

In figura 2.5 riportiamo a titolo di esempio un cromatogramma.

Per la calibrazione del sistema si utilizza aria cromatografica in cui i composti da determinare sono presenti in quantità perfettamente note. Un volume noto subisce gli stessi step di analisi di un campione vero ottenendo alla fine un'area a cui è possibile associare una concentrazione per ogni composto in esame.

Per ogni analita è possibile costruire una retta di calibrazione area(A)-concentrazione (C) caratterizzata da un proprio fattore di risposta (FR):

$$A \cdot FR = C$$

Conoscendo i fattori di risposta per ogni singolo composto della retta di calibrazione e l'area sottesa ai picchi ottenuta sperimentalmente dal cromatogramma si risale alle concentrazioni dei composti presenti in atmosfera.

2.4 Altri metodi cromatografici

Accanto ai due metodi di campionamento e di analisi discussi nei paragrafi precedenti, è possibile anche un approccio diverso costituito dalla raccolta dei dati con sistemi di campionamento attivi più semplici e meno automatizzati di quelli contenuti negli analizzatori BTX e dalla successiva analisi dei campioni in laboratorio.

Questa tecnica presenta, rispetto all'uso degli analizzatori BTX, il vantaggio di una maggiore semplicità pur conservando una buona risoluzione temporale. L'aspetto negativo è ovviamente costituito dal notevole impegno di personale che essa richiede. Essa trova la sua migliore applicazione in brevi campagne di misura.

2.5 Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)

Gli strumenti che si basano su questa tecnica sono fondamentalmente degli spettrofotometri che misurano gli spettri di assorbimento, nella regione UV-Visibile, dell'atmosfera lungo un percorso di qualche centinaio di metri.

Una sorgente (lampada ad alta pressione allo xenon intercambiabile a diverse potenze in dipendenza del cammino ottico) di luce bianca emette radiazione da 200 a 700 nm che viene collimata da un telescopio ed inviata attraverso l'atmosfera in analisi.

La luce trasmessa è raccolta e focalizzata mediante un secondo telescopio e inviata, tramite fibre ottiche (tipicamente del diametro di 0,6 mm e trasparenti da 200 a 2000 nm), a uno spettrofotometro dove viene scomposta nelle proprie lunghezze d'onda (figura 2.6).

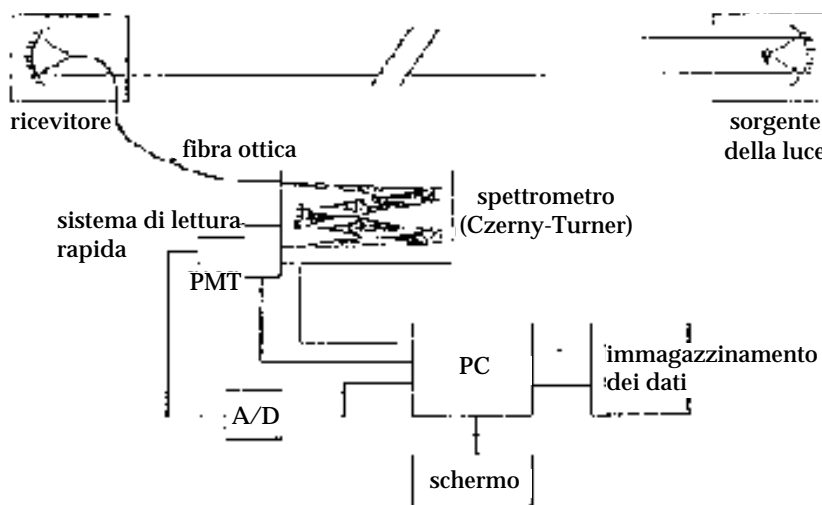


Figura 2.6 - Schema di funzionamento di un DOAS.

I sistemi maggiormente utilizzati per la scomposizione della luce trasmessa sono di due tipi:

- rivelatore a matrice, che consente l'acquisizione contemporanea dell'intero spettro di assorbimento;
- rivelatore singolo, che attraverso una scansione del policromatore (generalmente un reticolo) permette di ottenere le singole lunghezze d'onda in sequenza.

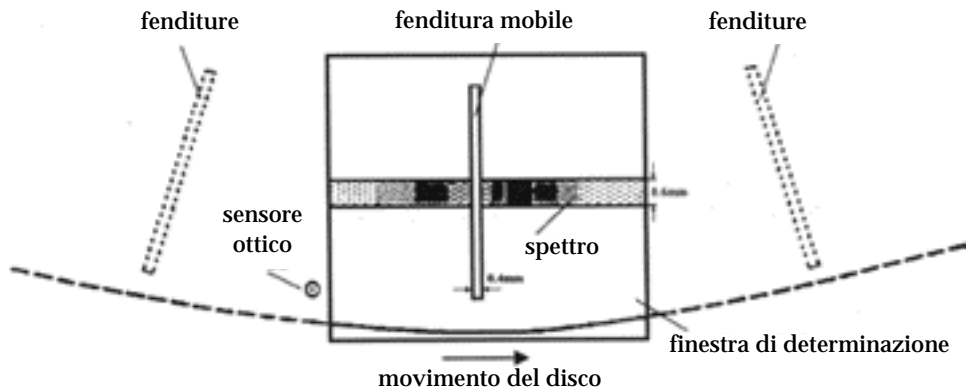


Figura 2.7 - Movimento della fenditura.

In un sistema DOAS gli assorbimenti che in genere si ottengono sono deboli, oltre a ciò va considerato anche il rumore dovuto alla turbolenza atmosferica che provoca fluttuazioni nell'intensità di assorbimento nel tempo.

Questa fluttuazione è trascurabile nel caso del rivelatore a matrice, perché tutte le singole lunghezze d'onda sono acquisite contemporaneamente e pertanto presentano le stesse variazioni.

Nel caso del rivelatore singolo l'acquisizione dello spettro per evitare i fenomeni di turbolenza atmosferica devono avvenire in tempi brevi, dell'ordine di millisecondi.

Generalmente ciò viene effettuato utilizzando una fenditura mobile (un disco in cui sono disposte radialmente le fenditure), all'uscita del policromatore. Dipendentemente dalla posizione della fenditura solo un piccolo intervallo di lunghezze d'onda sono trasmesse (intervalli di 40 nm).

La fenditura è comandata meccanicamente in modo da compiere circa 100 scansioni/secondo nell'intervallo di assorbimento del composto considerato (figura 2.7).

Un convertitore digitale trasforma il segnale elettrico proveniente dal fotomoltiplicatore in digitale in modo sincrono con il movimento della fenditura ottenendo un spettro di assorbimento con elevata risoluzione.

Il calcolo della quantità di sostanza in esame dispersa in atmosfera è calcolata utilizzando la legge di Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-LC}$$

dove:

I: intensità della luce trasmessa;

I_0 : intensità della luce che non subisce assorbimento (intensità di luce incidente);

C: coefficiente di assorbimento alla lunghezza d'onda considerata;

L: lunghezza del cammino ottico;

C: concentrazione ambientale della sostanza in esame.

Riportando il responso del detector in funzione della lunghezza d'onda si ottengono bande allargate sovrainposte a bande che presentano una struttura fine.

Poiché con un cammino ottico di qualche centinaio di metri è impossibile ottenere uno spettro di riferimento, il metodo usato per il calcolo delle concentrazioni esamina solo le differenze di assorbimento che avvengono in zone spettrali che presentano una struttura fine trascurando gli assorbimenti dovuti alle bande allargate.

Per aumentare il rapporto segnale/rumore gli spettri utilizzati per il calcolo degli inquinanti atmosferici vengono ottenuti acquisendo un grande numero di spettri ed operando la loro media.

La valutazione delle concentrazioni dei singoli composti viene effettuata da programmi software che confrontano, mediante sofisticati algoritmi, gli spettri acquisiti con opportune librerie di spettri.

Un aspetto importante riguarda la validazione della strumentazione DOAS per la misura di inquinanti atmosferici. A questo proposito sono da segnalare numerosi test eseguiti nei laboratori del CCR di Ispra (Italy) utilizzando uno strumento operante in campo con diverse disposizioni della cella di riferimento e con cammino ottico variabile. Nella cella di questo strumento viene fatta passare una miscela gassosa a concentrazione nota di inquinante/i in analisi (figura 2.8).

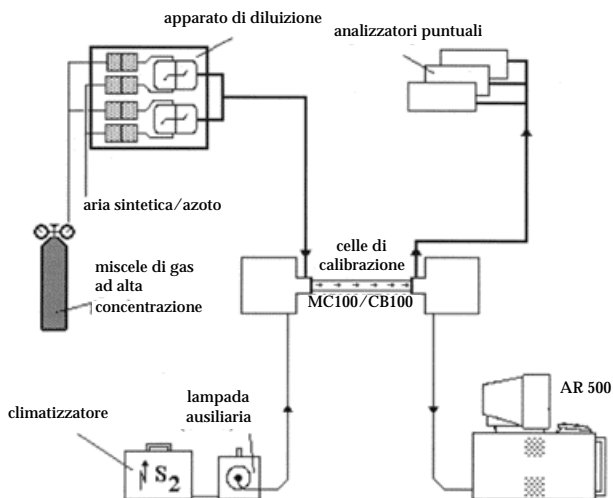


Figura 2.8 - Sistema per la calibrazione dei DOAS.

I dati ottenuti nell'ambito di questi test mostrano che il benzene può essere misurato in un range di concentrazione da 0 a 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, si nota inoltre una sistematica sovrastima della reale concentrazione del benzene al di sopra dei 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di circa il 30%, mentre si nota una sottostima della concentrazione al di sotto dei 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (figura 2.9).

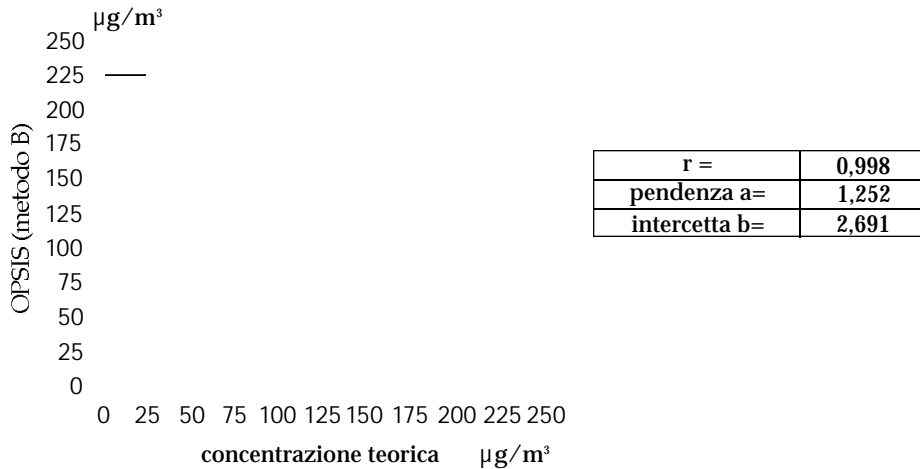


Figura 2.9 - Test effettuato dal CCR per il benzene (le misure sono espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Si è valutato inoltre l'esistenza di interferenze spettrali tra ozono e benzene. I dati ottenuti mostrano una mutua influenza tra questi due composti, tanto più elevata quanto più alta è la concentrazione di ozono (figura 2.10).

Per il toluene i dati mostrano un buon comportamento del metodo per concentrazioni tra 10 e 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Il problema sorge alle basse concentrazioni perché il sistema misura una concentrazione di 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ anche in presenza di aria sintetica priva di toluene. Ciò pone problemi per l'analisi in aree rurali dove le concentrazioni sono in genere basse.

Anche in questo caso si sono valutate le interferenze ozono-toluene e in generale si notano incrementi di toluene all'aumentare dell'ozono, ciò può rappresentare dei problemi quando la concentrazione di ozono è alta in particolare nei mesi estivi.

Sono state inoltre analizzate le interferenze tra toluene e benzene e in genere si nota una sottostima di toluene quando la concentrazione di benzene rimane inalterata. Ciò è probabilmente dovuto ad errori nel coefficiente di estinzione molare dei due composti (figura 2.11).

A fronte dei problemi emersi nei precedenti test di validazione è comunque importante ricordare che siamo in presenza di strumentazione in continua evoluzione e pertanto eventuali errori, una volta individuati, possono talvolta essere eliminati o comunque minimizzati in successive versioni dello strumento o del software di analisi degli spettri.

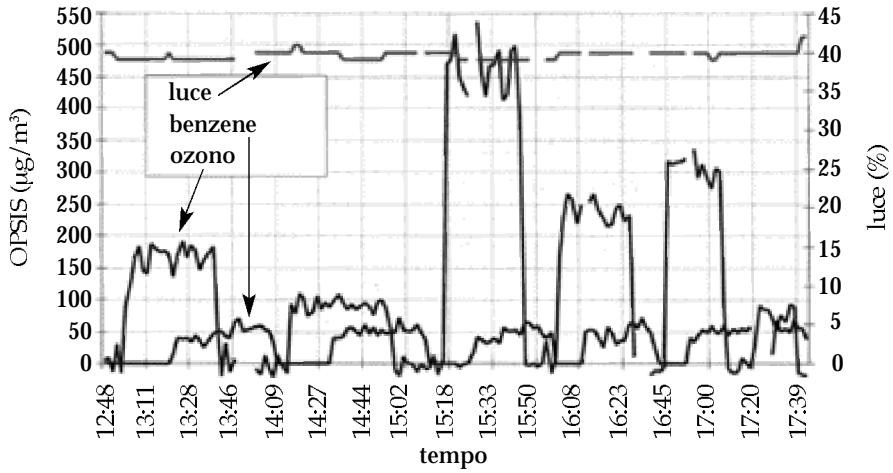


Figura 2.10 - Interferenze spettrali tra ozono e benzene.

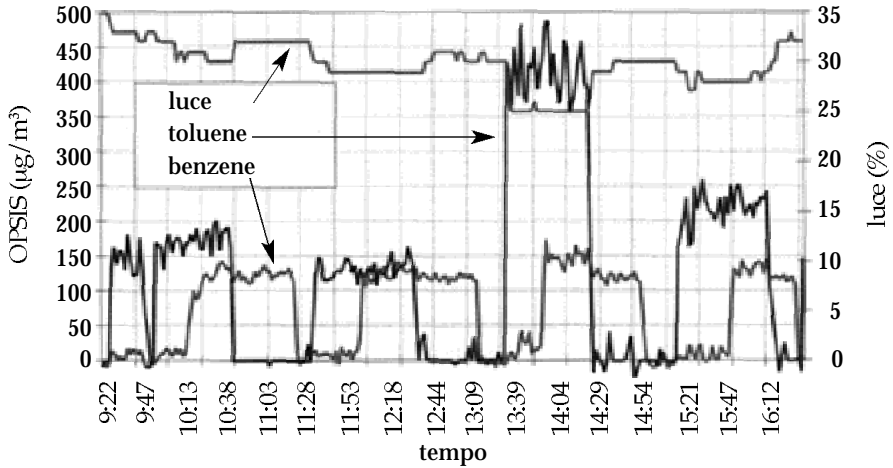


Figura 2.11 - Interferenze spettrali tra ozono e toluene.

Bibliografia

Balessta, P. P., Paryrissat, M., De Saeger, E., Cacelinha, J., Galatà, R. 1997. BTX monitoring campaign in the city of Catania. Report EUR 17272 EN.

Brocco, D., Frattarcangeli, R., Lepore, L., Ventrone, I. 1992. Spettroscopia di assorbimento ottico differenziale per la valutazione della qualità dell'aria in aree urbane. *Acqua-Aria*, 7.

Brown, R. H. J., Charlton, J., Saunders, K. J. 1981. The development of an improved diffusive sampler, *Am. Ind. Hyg. Assoc J.*, 42, 865-869.

Camagni, P., Sandroni, S. 1983. Optical remote Sensing of Air Pollution, Elsevier.

Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N. 1986. Atmospheric Chemistry: Fundamental and Experimental Techniques, John Wiley & Sons.

Lofgren, L., Ramnas, O. 1996. Determination of Benzene and Toluene in Urban Air with Differential Optical Absorption Spectroscopy. Report of Dept. Chem. Env. Science, University of Technology, Göteborg (Sweden).

Notholt, J. 1990. Measurement of atmospheric pollutants by a DOAS. Report EUR 12673 EN.

Ottobrini, B., Noriega, A., Guerra, A., De Saeger, E., Sandroni, S. 1996. Validation of DOAS instrument for the measurement of atmospheric trace constituents, Report EUR 16413 EN.

Palmgren, P., Cerutti, C., Noriega, A., Melandrone, G., Sandroni, S. 1993. Air quality measurement at Milan in February 1993 by a DOAS, Technique. Report EUR 15392 EN.

Capitolo 3

Misure di inquinamento atmosferico effettuate nell'area del comune di Milano dal CNR Istituto sull'Inquinamento Atmosferico

Antonio Febo

Sommario

L'istituto sull'inquinamento atmosferico del Consiglio Nazionale delle Ricerche ha effettuato nei periodi febbraio-luglio 1994 e febbraio-aprile 1996 due campagne intensive di misure di inquinamento atmosferico nell'area del comune di Milano con lo scopo di eseguire una indagine conoscitiva preliminare sulla natura dell'inquinamento atmosferico in quest'area e sulle condizioni meteo-climatiche a cui essa è soggetta. Durante la prima campagna, oltre ad un ampio numero di composti inquinanti, sono stati rilevati anche i prodotti di decadimento a vita breve del gas radon la cui attività consente di ricavare una misura diretta delle proprietà di rimescolamento dei bassi strati dell'atmosfera. Il capitolo presenta alcuni dati relativi alle concentrazioni del benzene, del toluene e degli idrocarburi policiclici aromatici osservati nell'ambito di queste campagne.

3.1 Introduzione

Il presente capitolo riassume i risultati più significativi di due campagne intensive di misure di inquinamento atmosferico effettuate dall'istituto sull'inquinamento atmosferico del Consiglio Nazionale delle Ricerche nell'area del comune di Milano nei periodi febbraio-luglio 1994 e febbraio-aprile 1996.

In entrambe le campagne i rilievi sono stati condotti in una stazione di tipo A, posta nel centro della città di Milano, in una zona non direttamente influenzata dalle sorgenti di inquinamento urbano.

L'equipaggiamento della stazione consiste di:

1. Sistema DOAS: si tratta del classico sistema DOAS OPSIS per la misura di specie in fase gassosa quali biossido di zolfo, biossido di azoto, formaldeide, ozono, benzene, toluene e acido nitroso. I composti sono rilevati con un intervallo temporale di circa 6 minuti. La strumentazione è posta ad una altezza di circa 10 metri dal suolo.

2. Sistema ADAM (*Atmospheric Stability Monitor*): tale strumentazione, consistente in una sorgente di radiazioni beta e un rivelatore Geiger, consente di rilevare i prodotti di decadimento a vita breve del gas radon associati con il materiale particolato sospeso; tale metodo consente di ricavare su base bioraria una misura diretta delle proprietà di rimescolamento dei bassi strati dell'atmosfera.

3.2 Metodologia di analisi dati

La modulazione dinamica giornaliera dello strato limite, legata all'alternanza del ciclo giorno-notte, influenza drasticamente, anche se in modo differenziato, l'andamento temporale degli inquinanti primari e secondari. La comprensione degli andamenti temporali delle varie specie inquinanti necessita quindi la parametrizzazione dell'evoluzione dinamica dello strato limite planetario, al fine di separare il contributo alla concentrazione dovuto all'attività fotochimica locale o ai processi emissivi, dal contributo fornito dalla dinamica dello strato limite. In questo quadro, le situazioni meteorologiche in cui i processi avvertivi hanno un ruolo determinante sono, in linea di principio, facilmente caratterizzabili; al contrario, le situazioni in cui il termine av-

vettivo è trascurabile, ossia le situazioni di alta pressione su scala sinottica, risultano molto complesse da descrivere in forma parametrica.

A tal riguardo, le osservazioni meteorologiche classiche, legate alla misura dei profili di vento e temperatura e dei profili di turbolenza, possono fornire informazioni superficiali, soprattutto per la valutazione dell'inquinamento nelle aree urbane, dove l'attività antropogenica e il disturbo termico provocato dall'isola di calore modificano profondamente la natura meteorologica dell'ambiente.

Un valido indicatore della struttura dinamica dello strato limite planetario è rappresentato dalla misura della concentrazione dei prodotti di decadimento a vita breve del gas radon. Questi ultimi costituiscono dei traccianti naturali per la determinazione del potere dispersivo dell'atmosfera, dovuto a diffusione convettiva nella bassa troposfera e nello strato superficiale, a causa dell'omogeneità spaziale della sorgente emissiva. In tal modo è possibile parametrizzare la stabilità notturna e le fasi di transizione giorno/notte, che non solo modulano l'intensità dei fenomeni di inquinamento acuto, ma condizionano fortemente anche i processi ossidativi di trasformazione, nonché interpretare con estrema chiarezza la struttura temporale degli inquinanti in atmosfera.

I dati sperimentali sono stati analizzati con l'ausilio di una metodologia operativa alla base della quale c'è la rappresentazione in termini matematici del legame tra la concentrazione di un generico composto al livello del suolo, le variabili meteorologiche, i processi di trasformazione, rimozione ed emissione, mediante l'equazione:

$$\frac{C_g}{t} = \left[s(t) + p(t) \right] - \{C\} + P_i - L_j - L_s \left[, , \{C\} \right] + Adv \quad (3.1)$$

in cui:

C_g : concentrazione misurata in prossimità del suolo (3 metri);

t : termine di stabilità atmosferica;

$p(t)$: flusso di emissione primaria;

$s(t)$: flusso di emissione superficiale;

$\{C\}$: parametro che tiene conto della diffusione turbolenta verticale;

P_i : rateo di formazione del processo i-esimo;

L_j : rateo di rimozione del processo j-esimo;

L_s : rateo di rimozione per deposizione secca;

Adv : termine che tiene conto dell'avvezione.

Per un inquinante primario poco reattivo, quale ad esempio il benzene, risulta:

$$p = 0; \quad s = 0$$

$$P_i = 0$$

L_j = trascurabile

$$L_s = 0$$

la (3.1) diventa dunque

$$\frac{C_{benzene}}{t} = \left[p(t) \right] - \{C\} + Adv \quad (3.2)$$

Conseguentemente, per poter comprendere gli andamenti temporali di un composto primario poco reattivo non è assolutamente sufficiente conoscere il flusso emissivo

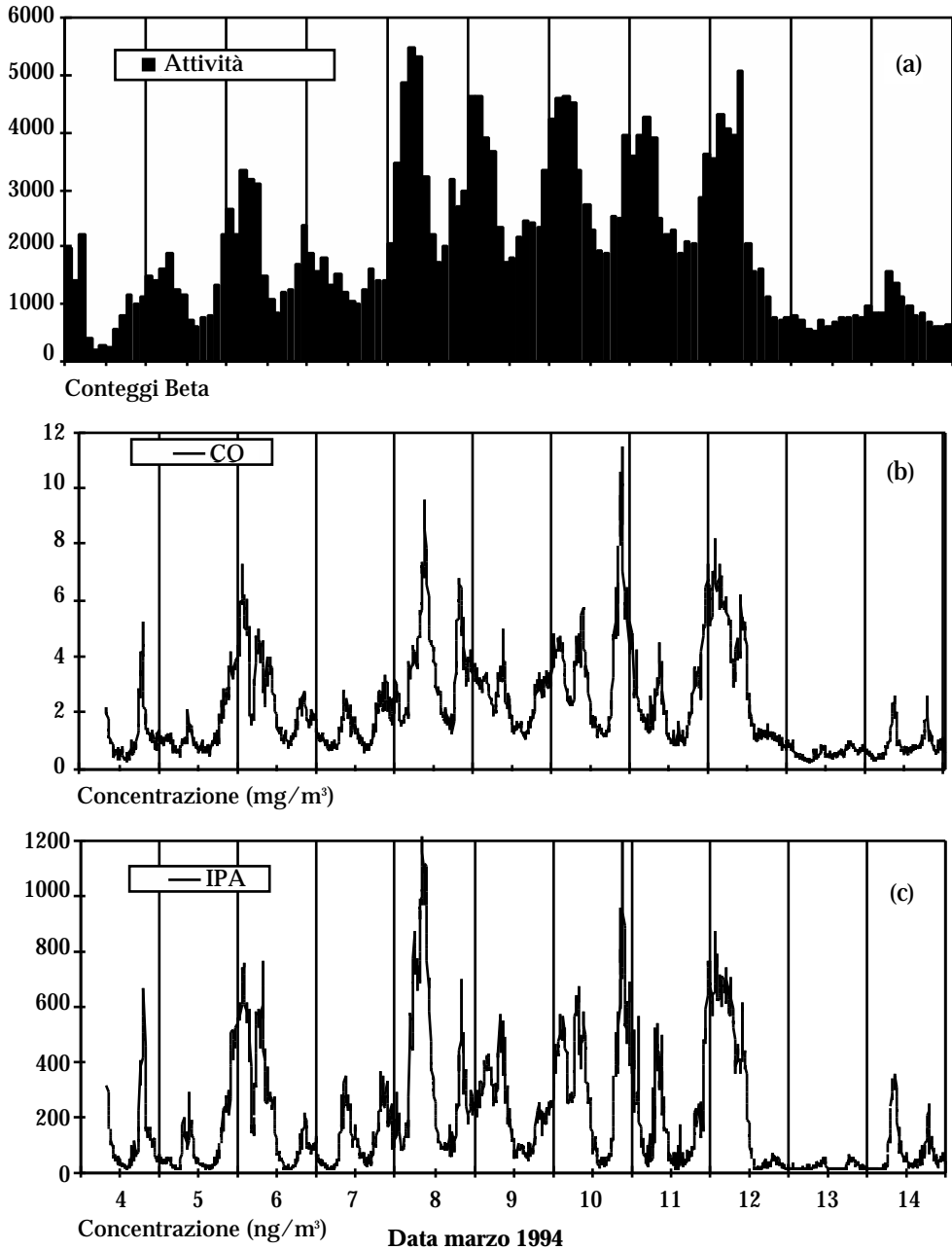


Figura 3.1 - Andamento della radioattività naturale, del monossido di carbonio e degli idrocarburi policiclici aromatici nel marzo 1994.

vo in funzione del tempo $p=0$, ma contestualmente occorre avere informazioni sui parametri meteorologici che caratterizzano il trasporto di massa dovuto ai processi dinamici della bassa atmosfera (σ , C e Adv).

3.3 Campagna di misure 1994: un esempio di andamento dei composti primari

In *figura 3.1* sono riportati gli andamenti temporali della radioattività naturale e delle concentrazioni di monossido di carbonio e di idrocarburi policiclici aromatici, rilevati nel mese di marzo 1994. Dall'analisi dei trend risulta che le concentrazioni dei suddetti composti primari, misurate al suolo, non sono legate in modo semplice e diretto all'intensità delle emissioni: infatti, i livelli dei composti primari risultano molto bassi durante il giorno, in cui il flusso emissivo al suolo risulta elevato a causa dell'intenso traffico, mentre risultano piuttosto elevati nel corso della notte. Tale comportamento dimostra che le concentrazioni degli inquinanti primari sono drasticamente modulate dai processi di trasporto e diffusione, legati alla turbolenza di origine sia meccanica che termoconvettiva.

Infatti, lo strato limite planetario è sottoposto a un complesso ciclo termodinamico in conseguenza dell'alternanza giorno-notte. Al sorgere del sole, il suolo si riscalda rapidamente, innescando moti convettivi nello strato immediatamente a contatto con la superficie. Ciò produce un rapido innalzamento dell'altezza equivalente dello strato limite fino alla zona di inversione termica; in tali condizioni, la distribuzione spaziale degli inquinanti raggiunge la massima omogeneità, determinando una riduzione delle concentrazioni misurate.

A partire dal tramonto, invece, a causa del rapido raffreddamento del suolo dovuto all'irraggiamento, la turbolenza atmosferica si riduce drasticamente fino ad annullarsi. In assenza di avvezione, a iniziare dal suolo, tende a formarsi uno strato fortemente stabile e l'altezza equivalente dello strato limite raggiunge valori molto bassi. Per questa ragione, i livelli di concentrazione di inquinante primario, misurati nel corso della notte, risultano molto elevati, nonostante il flusso emissivo sia fortemente ridotto.

Un utile strumento per ricavare informazioni sugli scambi di massa tra lo strato superficiale e lo strato residuo dello strato limite planetario è rappresentato dalla misura della concentrazione dei prodotti di decadimento a vita breve del radon; quest'ultimo, emesso prevalentemente dal suolo, costituisce un tracciante naturale per la determinazione del potere dispersivo, in particolare dovuto a diffusione convettiva nella bassa troposfera e nello strato superficiale.

Dall'analisi della struttura temporale dei conteggi beta, riportati in *figura 3.1* per il mese di marzo 1994, è possibile evincere che l'area urbana in esame, per il periodo 8-12 marzo è stata soggetta a condizioni meteorologiche caratterizzate da intensa stabilità notturna e moderati rimescolamenti diurni che hanno favorito la stagnazione dei composti primari; dall'analisi dell'andamento della concentrazione del CO, si osserva infatti che quest'ultimo raggiunge nel corso della notte del 10 marzo, livelli di concentrazione pari a circa 10 mg/m^3 .

A partire dalla notte del 13 marzo, la concentrazione di radon raggiunge valori piuttosto bassi; in termini dinamici, tale situazione corrisponde all'instaurarsi di intensi fe-

nomeni di rimescolamento che favoriscono gli scambi di massa nello strato limite. Tale periodo di intensa avvezione, che segue la stabilità rilevata nella parte centrale del mese di marzo, determina una diminuzione della concentrazione dei composti primari in esame; infatti, ad esempio, la concentrazione del CO risulta assestata intorno a circa 1 mg/m³.

È interessante, inoltre, focalizzare l'attenzione su un particolare evento di durata estremamente limitata che si è verificato nella notte del 6 marzo in corrispondenza del quale è stato osservato un intenso gradiente negativo nei conteggi beta. Tale evento, causato da una improvvisa e rapida intrusione di aria proveniente dallo strato residuo durante la stabilità notturna, ha determinato la contemporanea presenza di gradienti negativi anche nella concentrazione degli inquinanti primari misurati.

Tale tipo di analisi chiarisce l'importanza della scelta della frequenza temporale con cui eseguire le misure degli inquinanti al fine di eseguire una corretta interpretazione dei dati di inquinamento atmosferico. È chiaro infatti che un simile evento di così breve durata è stato rilevato soltanto in virtù dell'elevata frequenza di campionamento delle misure degli inquinanti (in questo caso 1 minuto).

Troppo spesso si suole eseguire un'analisi statistica su dati di inquinamento ricavati tramite misure occasionali o con intervalli di misura pari a molte ore o addirittura giornalieri. Operando in questo modo, si perdono informazioni significative sia per la caratterizzazione dei fenomeni atmosferici, sia per la determinazione della rilevanza delle sorgenti dell'inquinamento, e addirittura per la valutazione dell'esposizione della popolazione.

Da quanto detto si evince che un criterio per stabilire la minima frequenza con cui determinare le misure sperimentali può essere fornito dalla scala temporale degli scambi di massa nello strato limite planetario, che è pari a circa un'ora.

È dunque evidente che il confronto tra i trend della radioattività naturale e dei primari costituisce un valido strumento scientifico di supporto per l'interpretazione dei dati di inquinamento atmosferico e rappresenta una metodologia da generalizzare per la caratterizzazione delle tipologie di inquinamento nelle aree urbane.

3.4 Campagna di misure 1996: esempi di andamenti del benzene e del toluene

I risultati della campagna invernale del 1996 hanno sostanzialmente confermato quanto osservato nel corso della precedente analisi eseguita nel 1994. A tal proposito, va ricordato che durante la campagna di misure del 1994, ed in particolare nel mese di marzo, si sono verificate situazioni di allarme dovute al protrarsi nel tempo di situazioni di stabilità atmosferiche; al contrario nel periodo febbraio-aprile 1996 l'area urbana milanese è stata soggetta a brevi ma molto intensi eventi di tipo ossidativo invernale, durante i quali sono state rilevate concentrazioni estremamente elevate di biossido di azoto e di altri composti secondari, come conseguenza dell'innesco dei processi fotochimici.

Nel corso della presente campagna di misura non sono stati rilevati i conteggi beta associati ai prodotti di decadimento a vita breve del gas radon, tramite i quali è possibile stimare le proprietà dinamiche dello strato limite. Ciò nonostante, dall'analisi dell'andamento temporale dell'ozono, del biossido di azoto e di loro combinazioni linea-

ri, quali la somma delle concentrazioni dei suddetti composti $O_x = O_3 + NO_2$, è possibile evincere informazioni sulle condizioni di stabilità o instabilità dei più bassi strati dell'atmosfera, nonché individuare l'occorrenza di processi ossidativi associati a condizioni di stabilità nell'area urbana in esame.

Alcuni eventi particolarmente significativi, collegati all'occorrenza di processi ossidativi radicalici di formazione di inquinanti secondari, si sono verificati il 9 ed il 15 febbraio. Nel corso di tali giornate, infatti, l'andamento della O_x presenta la tipica modulazione con doppio picco, uno diurno e uno serale, dovuti rispettivamente al bilanciamento tra l'evoluzione dell'altezza dello strato limite e l'effetto di attivazione dei processi radicalici.

La presenza dell'evento estremamente significativo del 15 febbraio può essere rilevata anche dall'analisi dell'andamento temporale dei composti primari ossia il benzene e il toluene. La struttura complessiva di questi ultimi inquinanti per il periodo 7-16 febbraio 1996 è riportata in figura 3.2; l'analisi complessiva dei trend di questi inquinanti primari consente di evincere importanti informazioni sulle caratteristiche dinamiche del periodo preso in esame. Si nota ad esempio che il livello di concentrazione del toluene, ad eccezione delle giornate del 15 e 16 febbraio, in cui si osservano picchi di concentrazione particolarmente significativi di entità pari a circa 60 ppb, e della notte tra il 9 e il 10 febbraio, presenta una lieve modulazione attorno a livelli di concentrazione esigui; tale struttura temporale dimostra la condizione di instabilità del mese invernale preso in esame.

Anche il periodo 27 febbraio-1 marzo risulta particolarmente interessante per lo studio dei fenomeni ossidativi nell'area milanese. Infatti, in questo periodo, la variabile O_x presenta una struttura tipica dei periodi di stabilità atmosferica, caratterizzata da

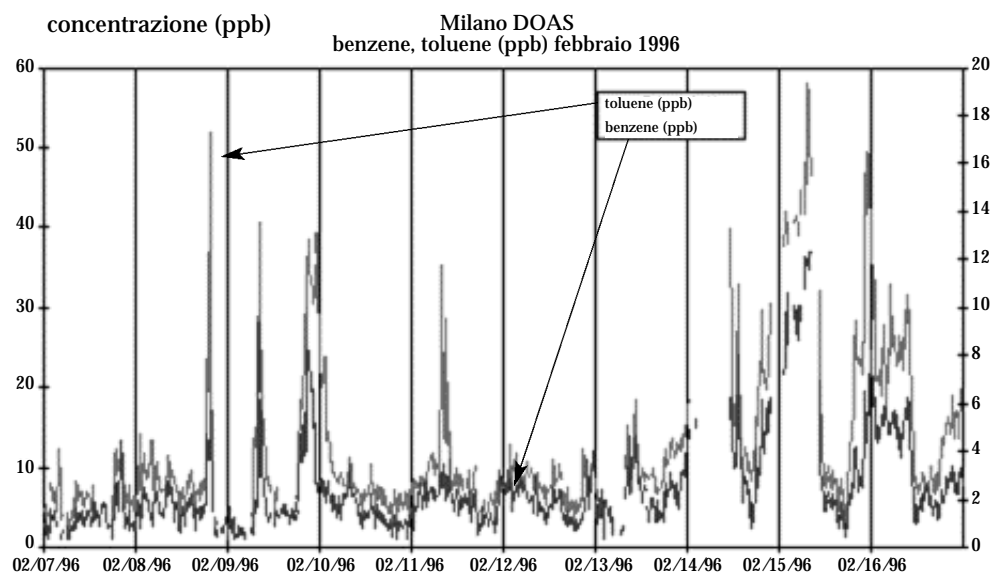


Figura 3.2 - Andamento del benzene e del toluene nel periodo 7-16 febbraio 1996.

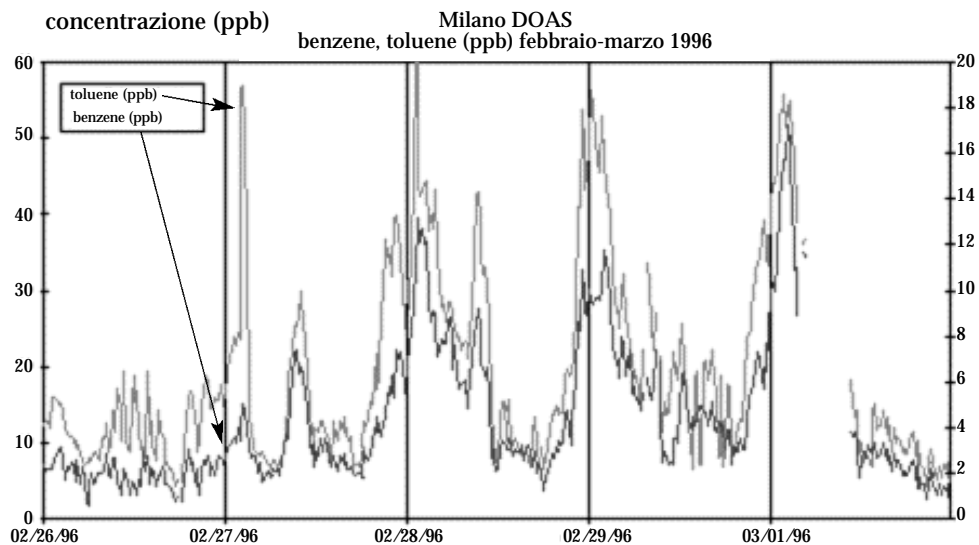


Figura 3.3 - Andamento del benzene e del toluene nel periodo 26 febbraio-1 marzo 1996.

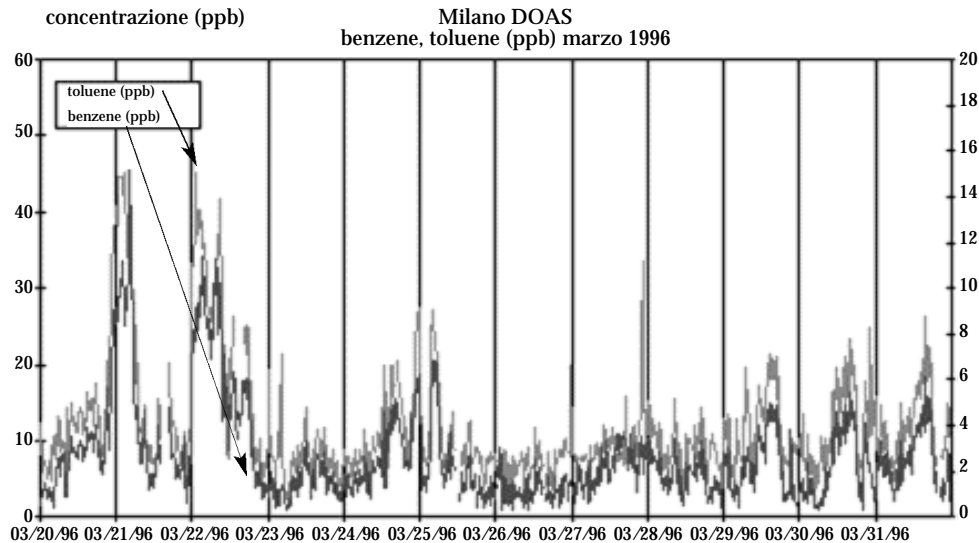


Figura 3.4 - Andamento del benzene e del toluene nel periodo 20-31 marzo 1996.

picchi rilevanti di intensità pari a circa 110 ppb. Anche la struttura del benzene e del toluene per il periodo in esame (figura 3.3) mostra la presenza di elevate concentrazioni di questi composti nelle ore notturne del 28 e 29 febbraio.

L'analisi dell'andamento temporale della somma dell'ozono e del biossido di azoto per il mese di marzo rivela una situazione di estrema variabilità, con la presenza di significativi eventi di inquinamento fotochimico occorsi sia il giorno 11 marzo che nel periodo 20-22 marzo; in particolare, gli eventi rilevanti relativi al suddetto periodo sono evidenziati anche dall'andamento del toluene che nei giorni 20-22 marzo presenta picchi pari a circa 50 ppb (*figura 3.4*). Al contrario, l'ultima parte del mese in esame è stata caratterizzata da condizioni di instabilità, come è possibile rilevare dalla scarsa modulazione nell'andamento temporale del toluene, tipico di una situazione meteorologica caratterizzata da intenso rimescolamento.

Capitolo 4

**Valutazione
della concentrazione
di composti aromatici
nell'aria di Milano**

Antonio Rolla

Sommario

Nel capitolo vengono presentati i risultati di due campagne di misura effettuate in una postazione collocata in un'area periferica di Milano in prossimità di una arteria ad alto traffico veicolare. I dati presentati si riferiscono ai periodi 6-21 luglio 1995 e 16-31 maggio 1996 e riguardano composti aromatici quali il benzene, il toluene e gli xileni.

4.1 Scopo della ricerca

La finalità del lavoro presentato in questo capitolo è di approfondire le conoscenze relative alla qualità dell'aria (con particolare riguardo alla presenza di microinquinanti organici quali benzene, toluene, xileni ed etilbenzene) in una postazione dell'hinterland milanese, in un'area nelle dirette vicinanze di una arteria ad alto traffico veicolare.

4.2 Ubicazione e periodi dei rilevamenti

Le apparecchiature di prelievo e di analisi sono state collocate nel giardino della Scuola Materna Comunale di Via Ovidio nell'area del comune di Cologno Monzese, a circa 8 m di distanza dalla tangenziale Est tra le uscite di Cologno Monzese e di Brugherio.

Le determinazioni degli inquinanti nell'aria nella postazione sopra descritta sono state effettuate in due periodi distinti: 6-21 luglio 1995 e 16-31 maggio 1996.

4.3 Procedure operative

Benzene, toluene, xileni ed etilbenzene sono stati campionati su una fiala contenente carbone attivo, facendo passare un volume noto di aria, utilizzando un'apparecchiatura munita di pompa di aspirazione e contatore di misura del volume di aria prelevata (Metodo ISO 9487; campionamenti di 12 ore).

Dopo il campionamento il carbone attivo viene trattato con solfuro di carbonio per estrarre i componenti organici raccolti; successivamente la soluzione di estrazione viene analizzata mediante gascromatografia con rivelazione a ionizzazione di fiamma.

Contemporaneamente all'analisi sopra descritta, le determinazioni di benzene, toluene, xileni ed etilbenzene sono state eseguite anche in modo automatico con lo strumento "BTX Monitor" della Chrompack Italia. Una quantità misurata di aria viene prelevata e fatta passare attraverso una trappola costituita da Tenax (polimero costituito da polistirene modificato): gli idrocarburi raccolti vengono successivamente desorbiti termicamente e inviati direttamente ad un gascromatografo dotato di colonna capillare e rivelatore FID.

Un sistema di elaborazione dati mediante PC provvede alla valutazione quantitativa dei componenti aromatici. Il tutto viene eseguito in modo automatico e i cicli tem-

Data	n. prova	benzene	toluene	etilbenzene	xileni
06/07/1995 12.00-24.00	1	3,0	11,9	3,0	6,4
07/07/1995 00.00-12.00	2	3,6	15,4	4,9	7,7
07/07/1995 12.00-24.00	3	5,5	14,9	4,1	7,7
08/07/1995 00.00-12.00	4	11,7	35,0	7,0	12,7
08/07/1995 12.00-24.00	5	4,4	26,7	6,2	8,1
09/07/1995 00.00-12.00	6	6,5	31,8	11,8	11,3
09/07/1995 12.00-24.00	7				
10/07/1995 00.00-12.00	8				
10/07/1995 12.00-24.00	9	3,3	10,4	5,5	8,3
11/07/1995 00.00-12.00	10	4,5	19,8	7,1	9,0
11/07/1995 12.00-24.00	11	3,9	19,4	5,2	7,2
12/07/1995 00.00-12.00	12	6,0	29,8	11,3	2,2
12/07/1995 12.00-24.00	13	5,8	17,8	6,8	12,6
13/07/1995 00.00-12.00	14	8,2	32,3	7,2	20,0
13/07/1995 12.00-24.00	15	4,7	15,4	6,7	20,9
14/07/1995 00.00-12.00	16	6,0	21,8	4,8	14,4
14/07/1995 12.00-24.00	17	8,2	24,7	6,5	19,4
15/07/1995 00.00-12.00	18	6,2	22,6	4,6	14,1
15/07/1995 12.00-24.00	19	4,6	11,5	3,1	8,7
16/07/1995 00.00-12.00	20	4,4	15,2	3,2	9,7
16/07/1995 12.00-24.00	21	5,5	12,3	3,0	8,5
17/07/1995 00.00-12.00	22	4,1	12,6	3,0	9,2
17/07/1995 12.00-24.00	23	2,5	8,2	2,3	6,5
18/07/1995 00.00-12.00	24	4,5	16,9	3,8	11,2
18/07/1995 12.00-24.00	25	4,0	13,0	2,9	8,0
19/07/1995 00.00-12.00	26	6,4	28,0	5,3	15,6
19/07/1995 12.00-24.00	27	5,3	16,6	2,5	7,9
20/07/1995 00.00-12.00	28	2,9	12,8	1,8	7,5
20/07/1995 12.00-24.00	29	4,7	17,5	2,3	8,4
21/07/1995 00.00-12.00	30	6,4	27,5	4,9	12,2

Tabella 4.1 - Concentrazioni medie su periodi di 12 ore dei composti aromatici.

porali di campionamento e di analisi possono venire stabiliti secondo le esigenze operative. Nell'ambito della nostra ricerca le determinazioni sono state eseguite con cadenza oraria. Oltre ai dati orari si sono utilizzati anche dati medi su 12 ore (dalle ore 0.00 alle ore 12.00 e dalle ore 12.00 alle ore 24.00 di ogni giornata).

Questi dati sono stati calcolati da quelli medi orari eseguiti dall'analizzatore automatico Chrompack. Nei periodi in cui per motivi tecnici non è stato possibile ottenere i dati dall'analizzatore automatico sono stati utilizzati i risultati ottenuti mediante campionamenti su carbone attivo.

Oltre ai dati precedenti si sono acquisiti anche dati relativi al flusso di traffico sulla Tangenziale Est. Essi sono stati trasmessi dalla Società Autostrada Milano Serravalle, che gestisce anche le Tangenziali di Milano e si riferiscono ai flussi del traffico rilevato alla barriera di Agrate come somma dei flussi in entrata e in uscita. La Società Autostrada ha precisato che tali valori di flusso sono circa del 40% inferiori a quelli che si riferiscono al tratto che interessa tra le uscite di Cologno Monzese e di Brugherio, nella zona dove è ubicata la postazione di rilevamento della qualità dell'aria utilizzata per le indagini.

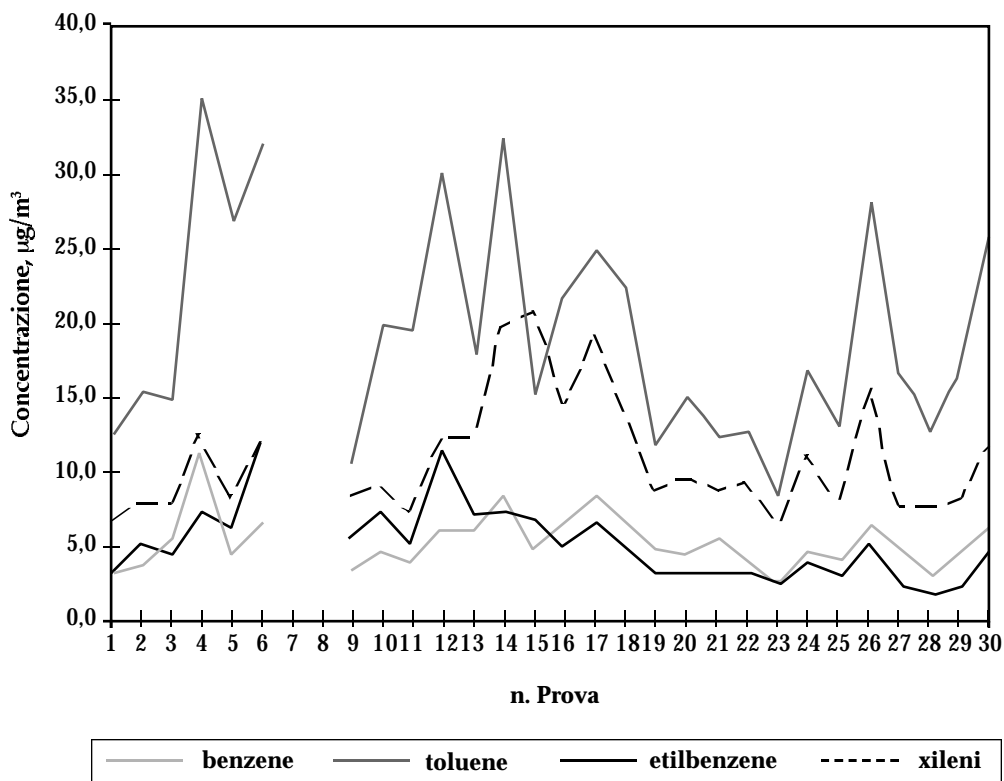


Figura 4.1 - Concentrazioni medie su periodi di 12 ore dei composti aromatici.

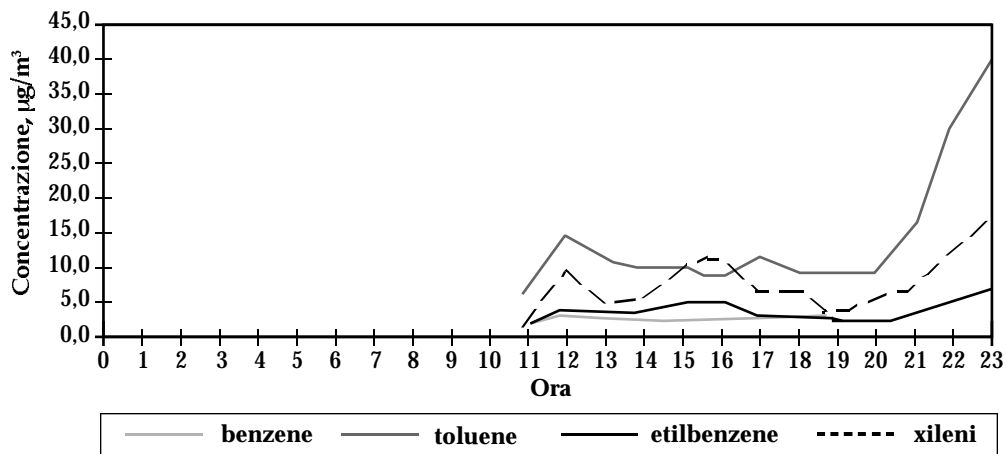


Figura 4.2 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 7/7/95.

4.4 Presentazione dei risultati

4.4.1 Campagna di misura 6 luglio-21 luglio 1995

Dalla valutazione dei dati relativi alle concentrazioni medie sulle 12 ore dei composti aromatici (tabella 4.1 e figura 4.1) si evince che i valori medi antimeridiani per singolo composto sono tutti superiori, seppure non di molto, a quelli pomeridiani.

Nelle figure 4.2-4.11 sono indicate le concentrazioni medie orarie dei composti aromatici.

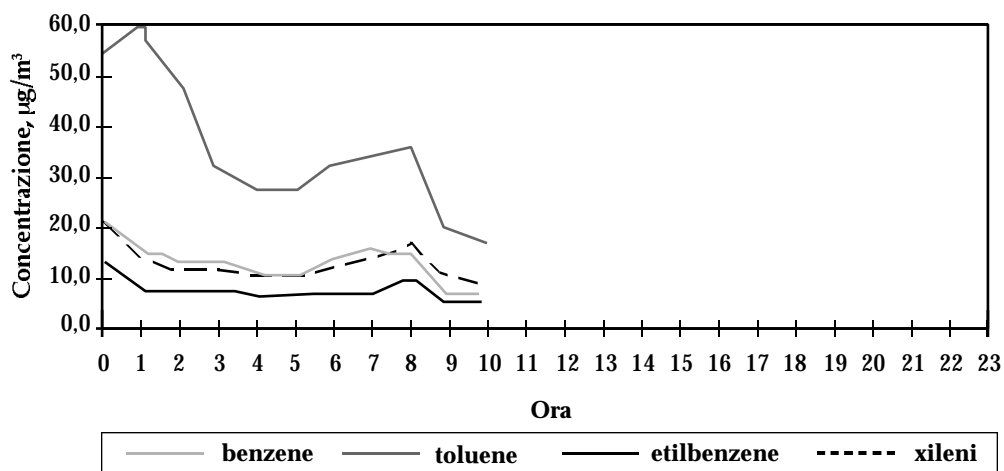


Figura 4.3 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 8/7/95.

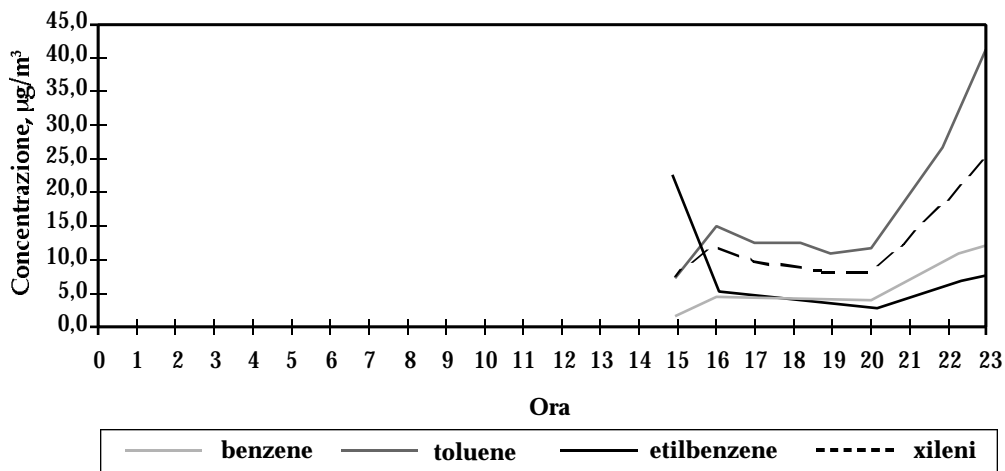


Figura 4.4 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 12/7/95.

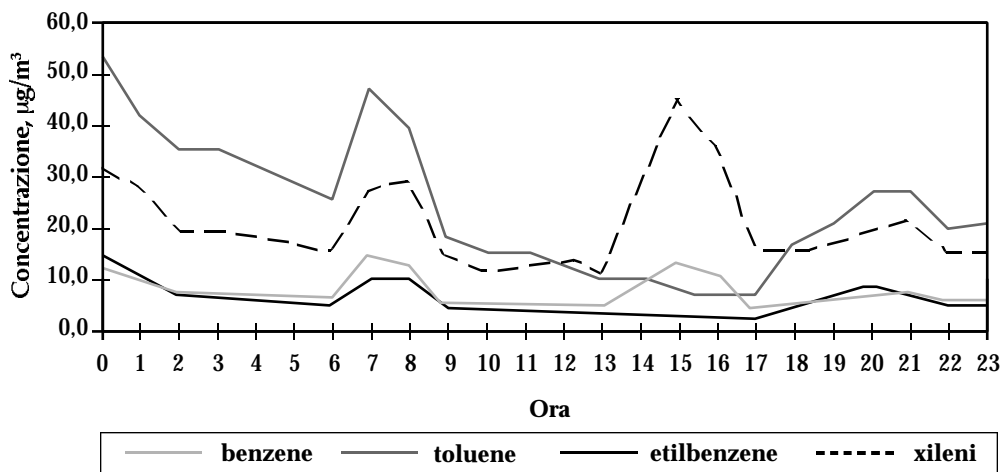


Figura 4.5 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 13/7/95.

Appare evidente che i dati di benzene ed etilbenzene sono molto simili fra loro (tabella 4.2), tenendo conto sia dei valori antimeridiani che di quelli postmeridiani.

Dalle osservazioni dei dati medi orari dei composti aromatici e dai diagrammi giornalieri accoppiati alle tabelle si notano due picchi corrispondenti ai periodi dalle ore 7 alle ore 10 e dalle ore 18 alle ore 21 escluse le giornate di sabato e domenica.

Si riscontrano inoltre i valori più elevati nei periodi dalle ore 23 di mercoledì 12 lu-

glio alle ore 1 di giovedì 13 luglio, mentre valori elevati si riscontrano alla fine della giornata di domenica 16 luglio.

Assai difficile è valutare l'esistenza di una relazione tra il flusso del traffico autoveicolare e il livello delle concentrazioni degli inquinanti determinati in quanto durante il periodo di questa campagna non sono disponibili dati di flusso di traffico orari, ma solo per turni di 8 ore (dalle ore 6 alle ore 14 - dalle ore 14 alle ore 22 - dalle ore 22 alle ore 6 del giorno successivo).

Le giornate con minore traffico sono il sabato e la domenica, mentre le altre giornate presentano una intensità di traffico abbastanza simile con il venerdì che presenta un valore elevato di traffico nel periodo dalle ore 14 alle ore 22. Tuttavia non si riscontra

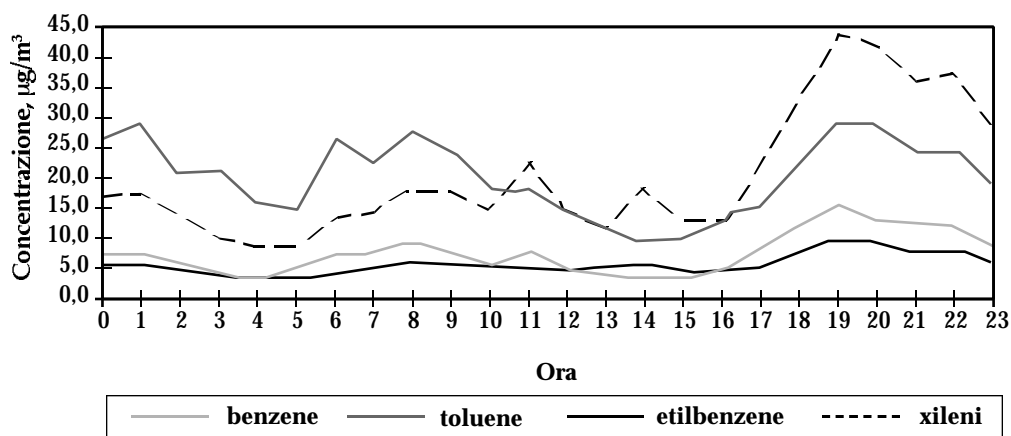


Figura 4.6 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 14/7/95.

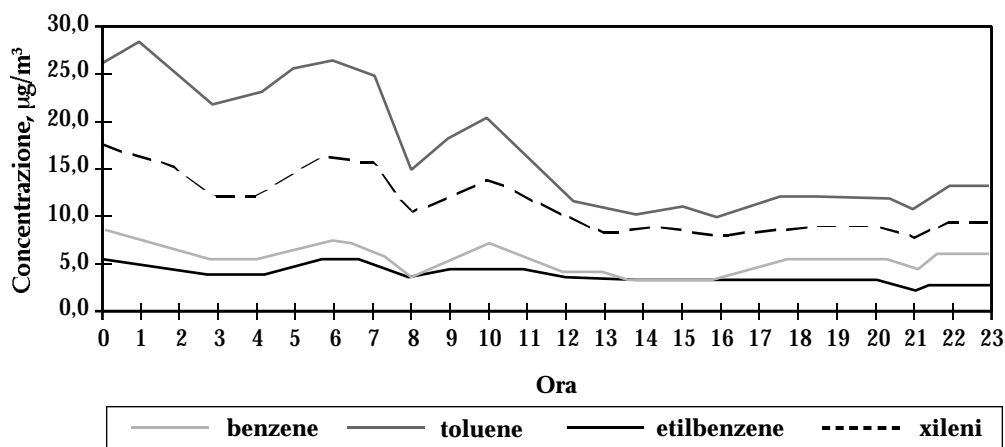


Figura 4.7 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 15/7/95.

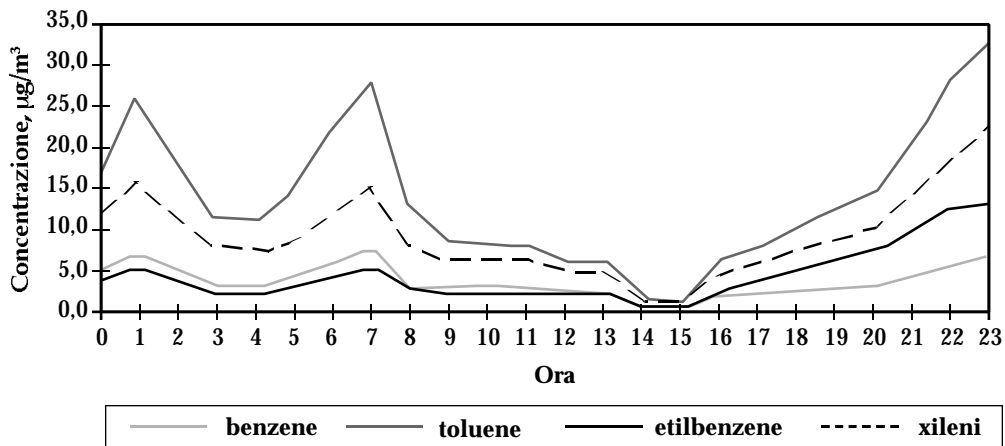


Figura 4.8 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 16/7/95.

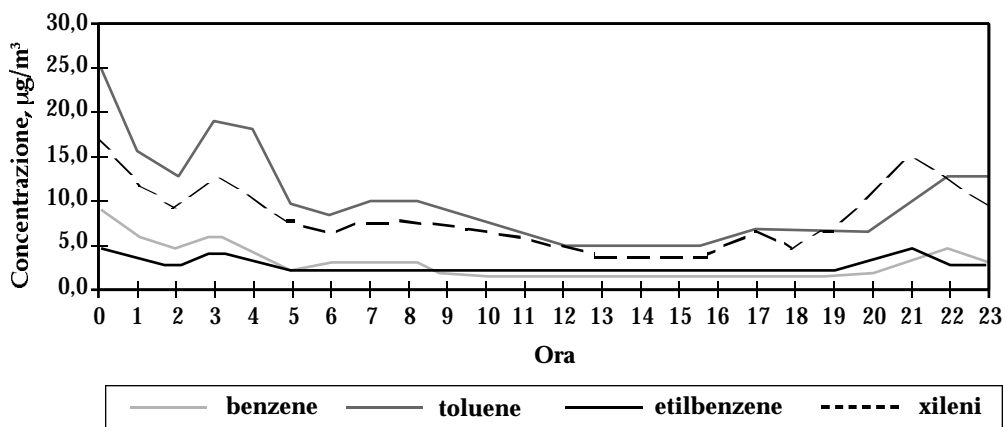


Figura 4.9 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 17/7/95.

no nelle giornate del week-end concentrazioni inferiori rispetto a quelle rilevate nelle altre giornate.

L'andamento nel tempo della concentrazione dei singoli inquinanti di origine auto-veicolare è molto simile, come si evidenzia dai diagrammi dei dati medi orari dei composti aromatici.

4.4.2 Campagna di misura 16 maggio-31 maggio 1996

Dalla osservazione dei dati delle concentrazioni medie sulle 12 ore dei composti aromatici specifici (tabella 4.3, figura 4.12 e tabella 4.4) si riscontra che i valori medi delle

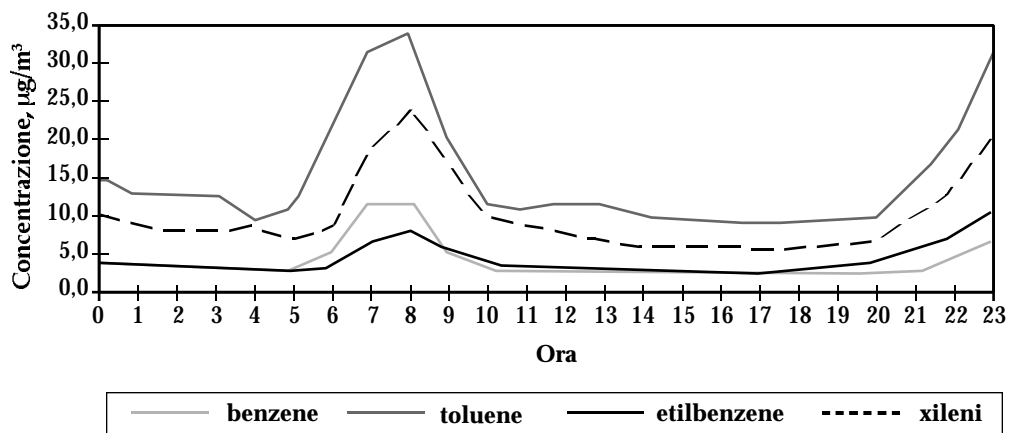


Figura 4.10 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 18/7/95.

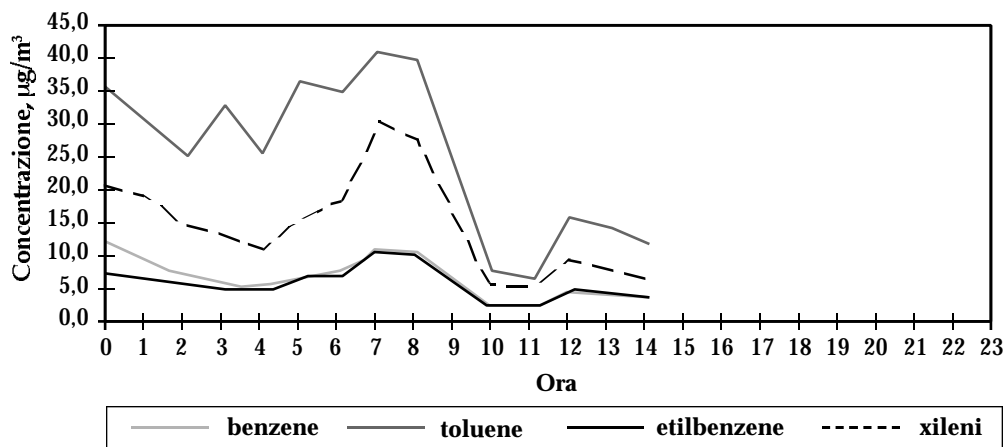


Figura 4.11 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 19/7/95.

	Valori medi antimeridiani (dalle 0.00 alle 12.00) µg/m ³	Valori medi postmeridiani (dalle 12.00 alle 24.00) µg/m ³
benzene	5,81	4,76
toluene	23,0	15,7
etilbenzene	5,76	4,29
xileni	11,9	9,9

Tabella 4.2 - Concentrazioni medie sulle 12 ore dei composti aromatici.

Data	n. prova	benzene	toluene	etilbenzene	xilene
16/05/1996 17.00-24.00	1	4,3	24,5	4,3	11,2
17/05/1996 00.00-12.00	2	4,7	24,9	4,0	13,4
17/05/1996 12.00-24.00	3	5,2	26,5	4,3	13,9
18/05/1996 00.00-12.00	4	5,7	29,4	4,7	15,4
18/05/1996 12.00-24.00	5	4,2	20,1	3,7	13,9
19/05/1996 00.00-12.00	6	2,5	12,3	2,1	12,0
19/05/1996 12.00-24.00	7	2,1	12,6	1,7	6,8
20/05/1996 00.00-12.00	8	2,2	13,5	1,8	7,4
20/05/1996 13.00-24.00	9	13,6	51,6	12,2	35,6
21/05/1996 00.00-10.00	10	7,3	36,1	9,0	26,8
21/05/1996 17.00-24.00	11	8,9	35,4	9,8	31,3
22/05/1996 00.00-12.00	12	6,2	31,8	7,6	20,2
22/05/1996 12.00-24.00	13	8,7	31,0	7,3	22,7
23/05/1996 00.00-12.00	14	9,8	43,5	10,4	35,6
23/05/1996 12.00-24.00	15	11,2	34,8	8,7	29,0
24/05/1996 00.00-12.00	16	8,5	35,8	8,5	28,0
24/05/1996 12.00-24.00	17	9,9	28,3	7,6	20,3
25/05/1996 00.00-12.00	18	6,0	25,4	6,1	19,2
25/05/1996 12.00-24.00	19	7,3	21,3	5,4	15,4
26/05/1996 00.00-12.00	20	4,9	16,0	4,0	13,0
26/05/1996 12.00-24.00	21	7,7	19,6	4,8	14,0
27/05/1996 00.00-12.00	22	5,0	18,9	4,9	14,4
27/05/1996 12.00-24.00	23	8,5	27,4	7,0	22,2
28/05/1996 00.00-12.00	24	6,1	32,9	6,8	22,1
28/05/1996 12.00-24.00	25	5,8	20,2	5,0	17,0
29/05/1996 00.00-12.00	26	3,2	12,3	5,0	14,3
29/05/1996 12.00-24.00	27	5,5	16,2	4,2	12,1
30/05/1996 00.00-12.00	28	6,5	34,6	6,9	21,3
30/05/1996 12.00-24.00	29	9,1	24,9	6,1	18,1
31/05/1996 00.00-12.00	30	10,7	54,4	10,4	37,2

Tabella 4.3 - Concentrazioni medie su periodi di 12 ore dei composti aromatici.

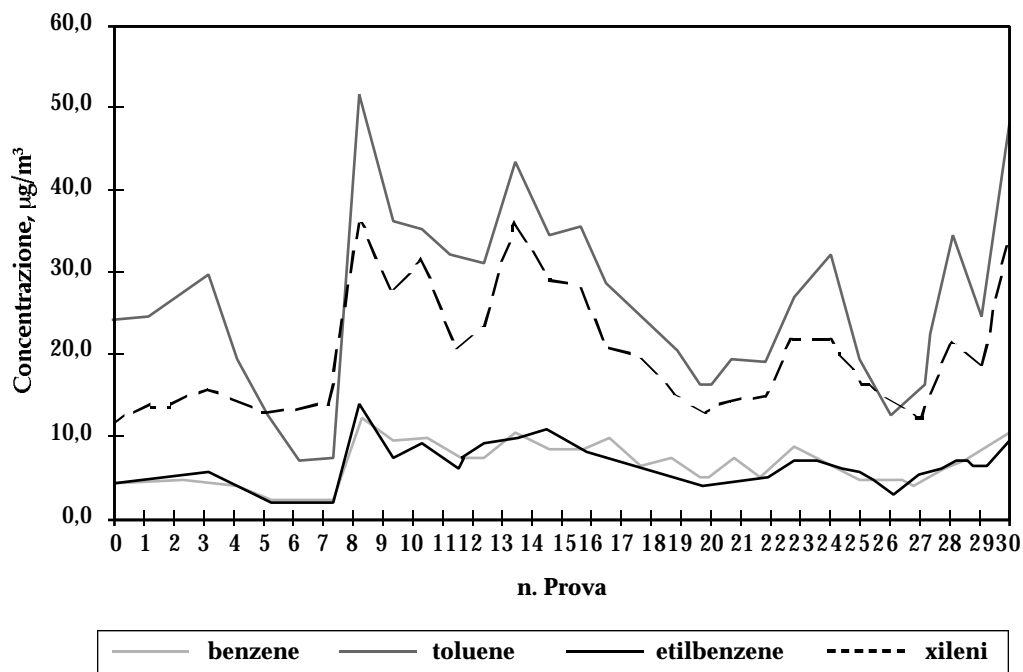


Figura 4.12 - Concentrazioni medie su periodi di 12 ore dei composti aromatici.

	Valori medi antimeridiani (dalle 0.00 alle 12.00) $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Valori medi postmeridiani (dalle 12.00 alle 24.00) $\mu\text{g}/\text{m}^3$
benzene	5,95	7,47
toluene	28,1	26,3
etilbenzene	6,15	6,14
xileni	20,0	17,7

Tabella 4.4 - Concentrazioni medie sulle 12 ore dei composti aromatici.

concentrazioni rilevate nel periodo antimeridiano sono assai simili a quelli relativi al periodo postmeridiano e comunque gli uni non prevalgono sugli altri.

Come è stato appurato anche nella campagna di misura precedente, durante questo periodo i dati medi, sia antimeridiani che postmeridiani, relativi a benzene ed etilbenzene sono molto simili tra loro.

I valori più bassi di flusso giornaliero di traffico si riscontrano il sabato e la domenica ma non si rilevano corrispondenti concentrazioni medie giornaliere inferiori degli inquinanti caratteristici delle emissioni autoveicolari.

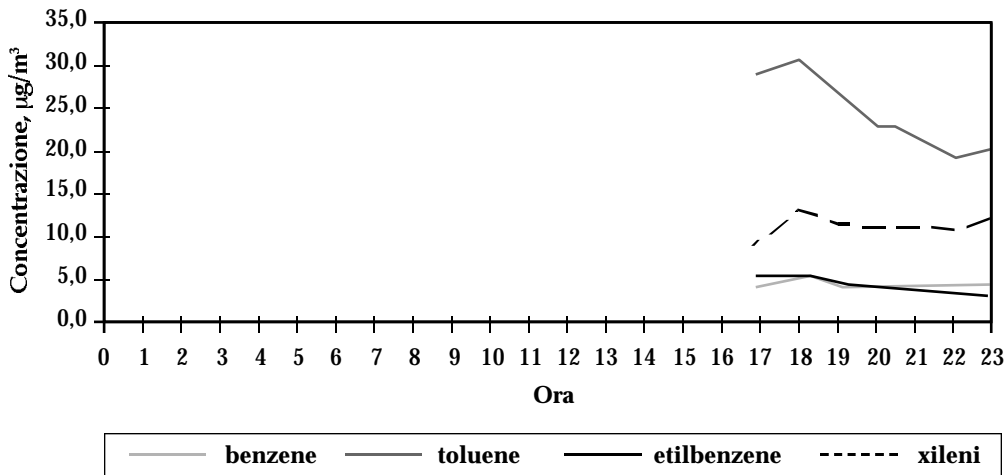


Figura 4.13 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 16/5/96.

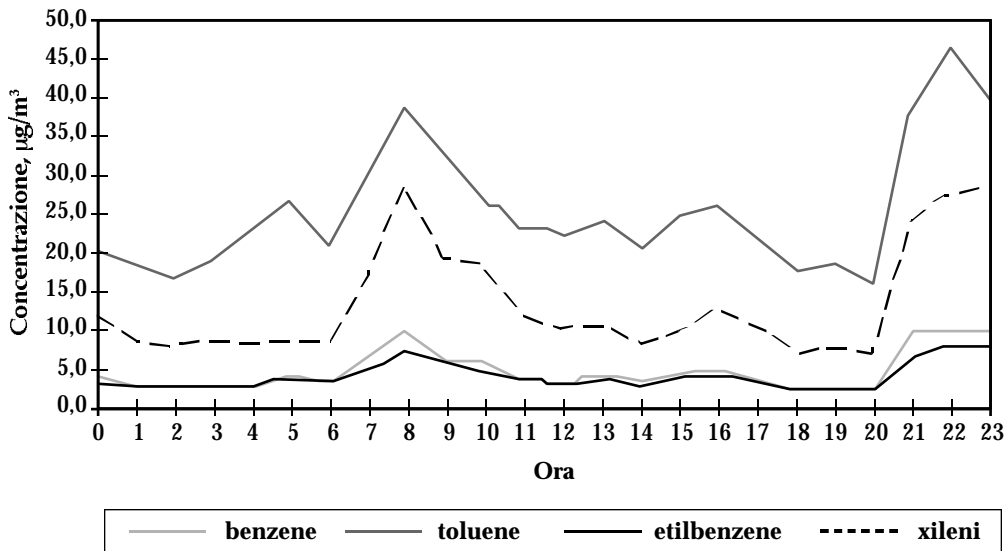


Figura 4.14 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 17/5/96.

Osservando i diagrammi del flusso orario di traffico si rileva che nei giorni feriali dal lunedì al venerdì sono sempre presenti valori massimi (picchi) al mattino (circa dalle ore 7 alle ore 10) e al pomeriggio (solitamente intorno all'intervallo dalle ore 17 alle ore 20) mentre il sabato e la domenica l'andamento è più complesso e meno evidenti sono i picchi evidenziati durante gli altri giorni della settimana.

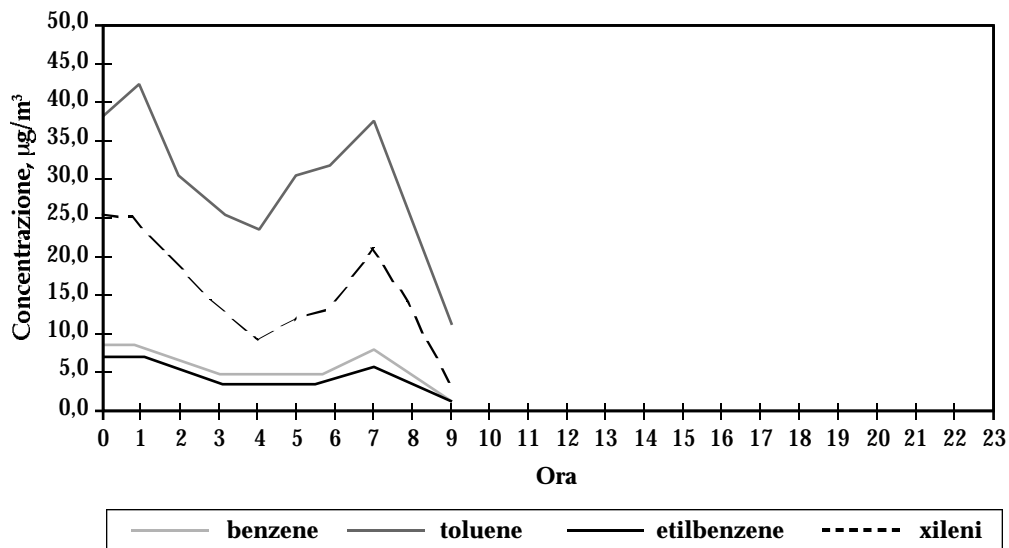


Figura 4.15 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 18/5/96.

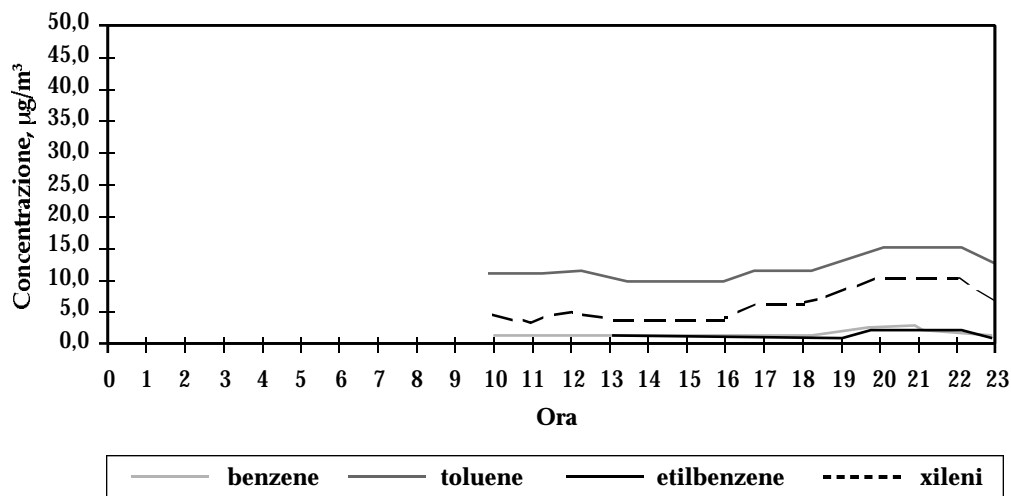


Figura 4.16 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 19/5/96.

Nelle ore notturne i valori del flusso si attestano su valori molto bassi.

Le concentrazioni orarie degli inquinanti aromatici il più delle volte tendono a seguire l'andamento del flusso di traffico durante le ore diurne. Spesso i valori delle concentrazioni di tali inquinanti sono più elevate nelle ore notturne quando il flusso di traffico è inferiore, per cui il rapporto concentrazione/flusso di traffico durante la notte è deci-

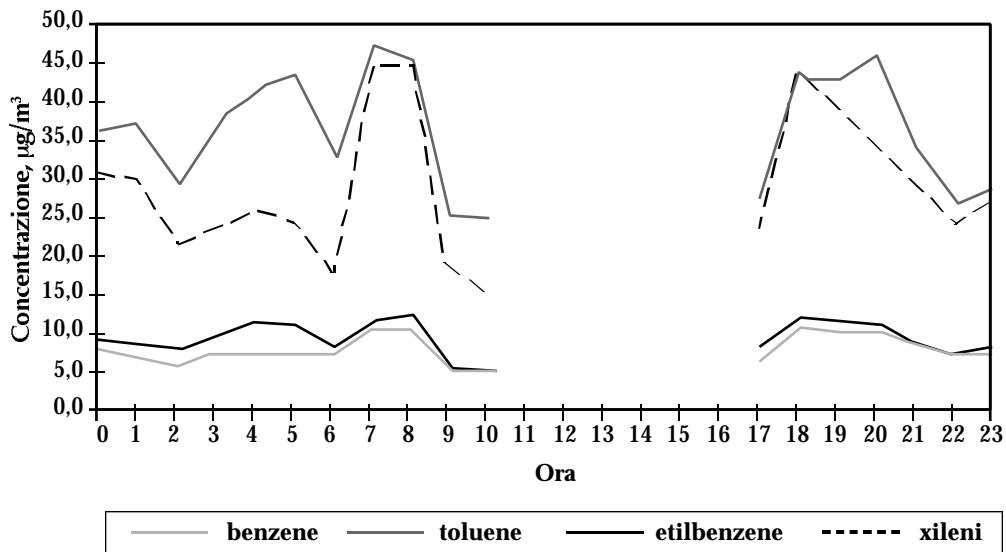


Figura 4.17 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 21/05/96.

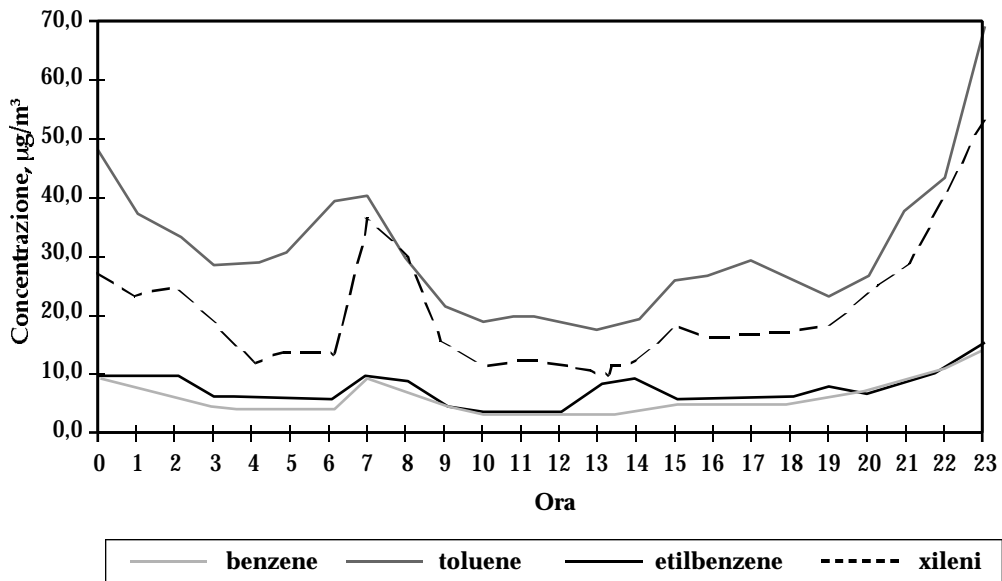


Figura 4.18 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 22/05/96.

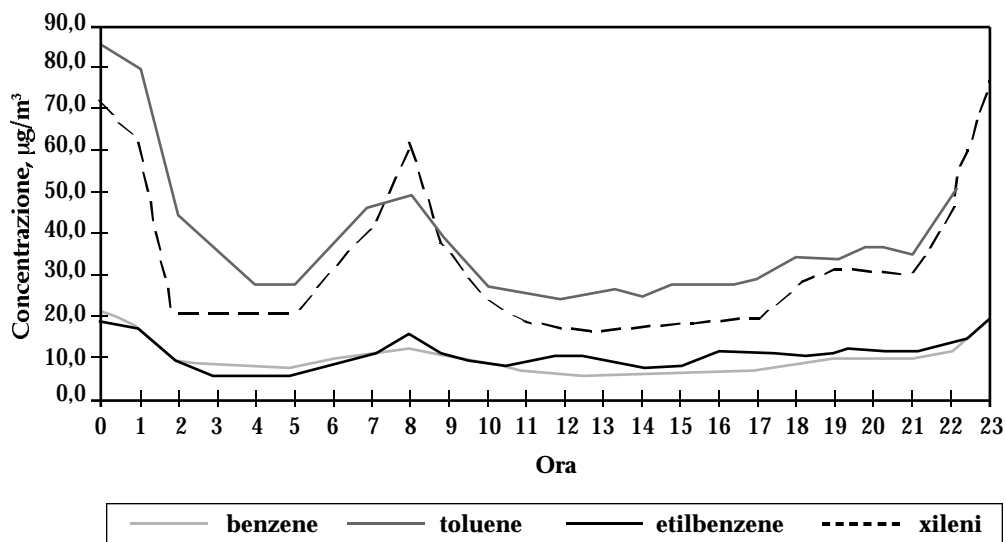


Figura 4.19 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 23/05/96.

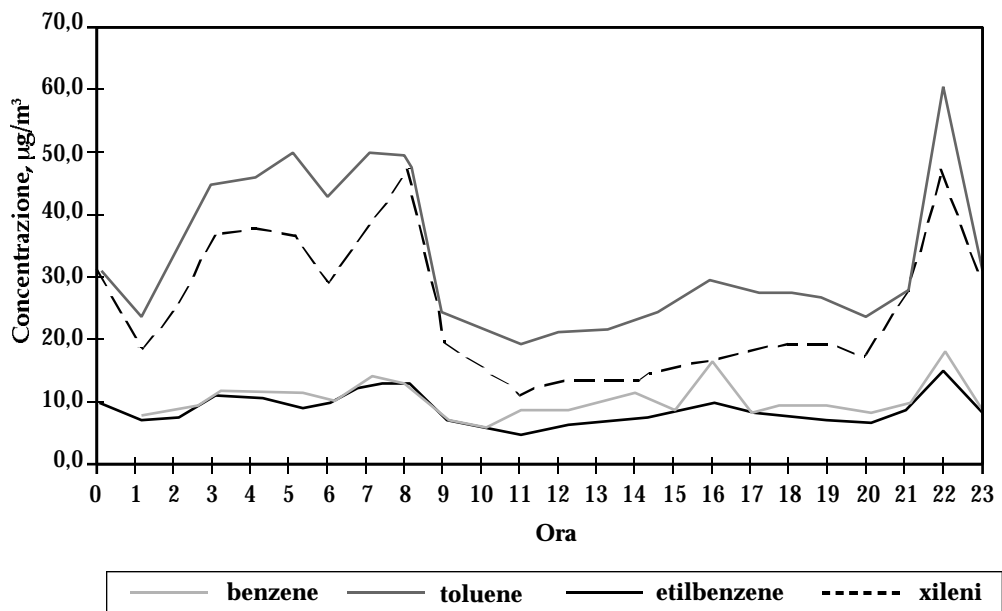


Figura 4.20 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 24/5/96.

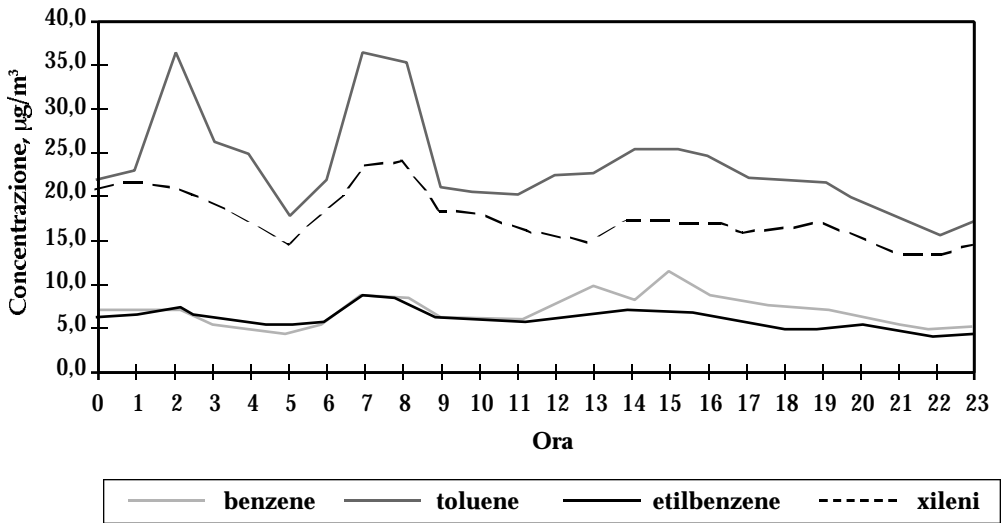


Figura 4.21 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 25/5/96

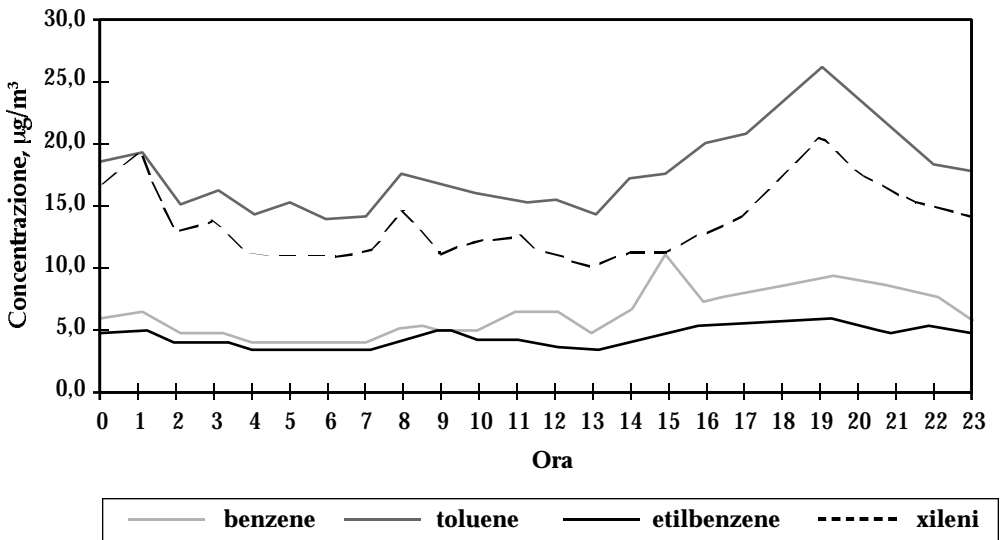


Figura 4.22 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 26/5/96.

samente più elevato che durante il giorno. Ciò può essere giustificato dalle condizioni di stabilità dell'atmosfera nelle ore notturne che provocano un accumulo degli inquinanti a livello del suolo come del resto già dimostrato da diversi lavori scientifici.

Le figure 4.13-4.27 mostrano gli andamenti orari di questo periodo.

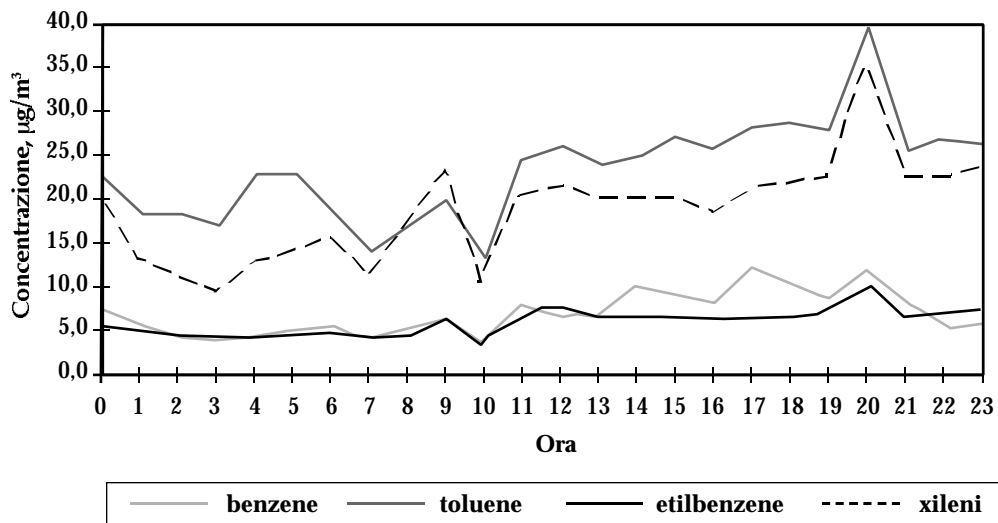


Figura 4.23 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 27/5/96.

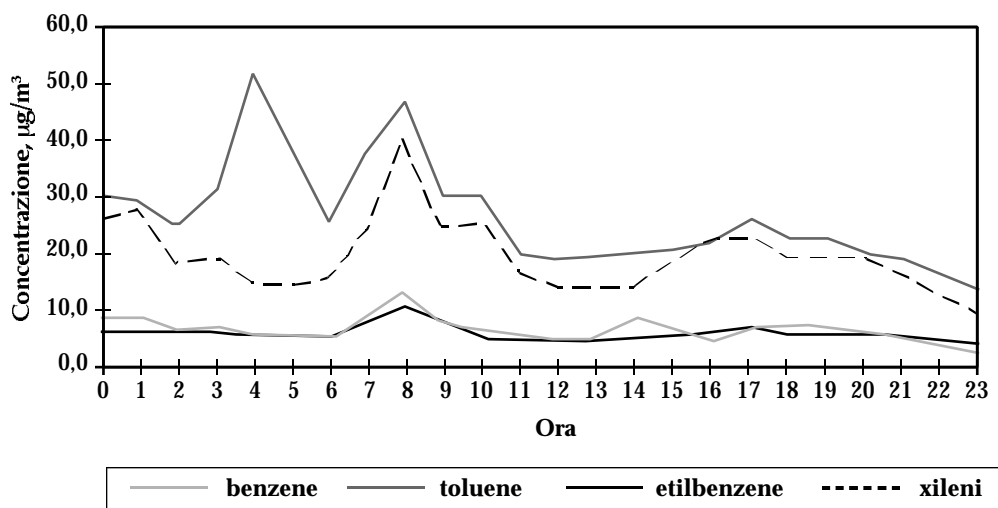


Figura 4.24 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 28/5/96.

4.5 Conclusioni

Dalla valutazione dei dati analitici presentati in questo capitolo si può affermare che le determinazioni eseguite in due distinte campagne di misura, nell'estate 1995 e nella

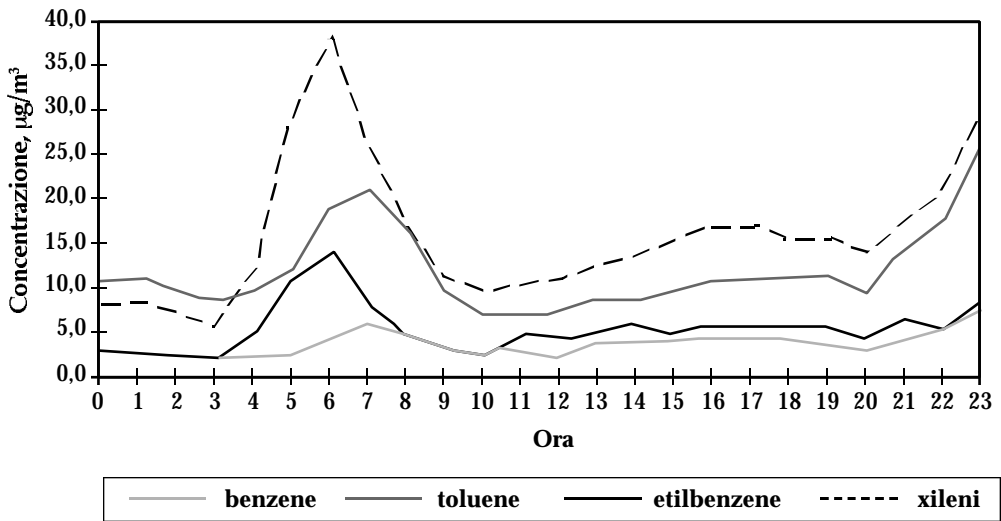


Figura 4.25 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 29/5/96

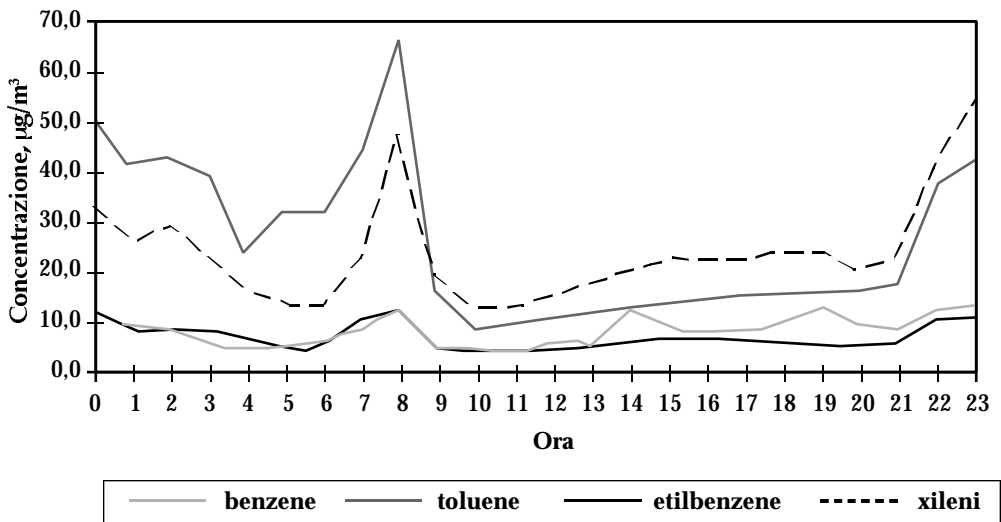


Figura 4.26 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 30/5/96.

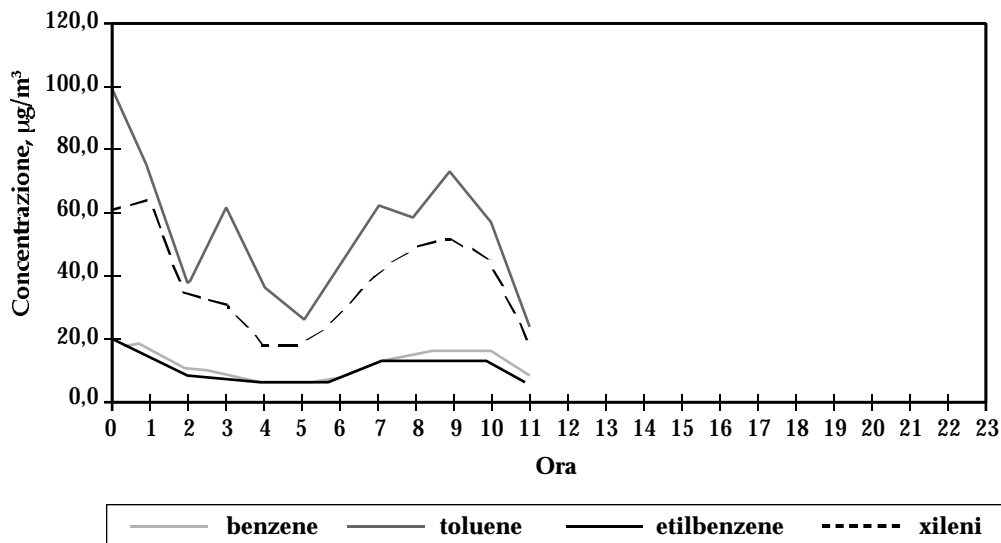


Figura 4.27 - Concentrazioni orarie di composti aromatici il 31/5/96.

primavera 1996, hanno evidenziato valori di qualità dell'aria estremamente simili, in particolare per quanto riguarda gli idrocarburi aromatici più rappresentativi (benzene, toluene, xileni ed etilbenzene).

Le concentrazioni di questi inquinanti appaiono decisamente basse e comunque di molto inferiori a quelle solitamente riscontrate in postazioni in aree cittadine a minor traffico; ciò è giustificato dal fatto che, essendo il traffico di tipo autostradale solitamente scorrevole e caratterizzato da autoveicoli che procedono a velocità sostenuta, l'efficienza di combustione dei motori è elevata e ciò comporta una bassa emissione di inquinanti dagli scarichi degli autoveicoli.

Un altro fattore che può aver provocato condizioni favorevoli per la qualità dell'aria è la circostanza che la postazione dove sono state effettuate le indagini non presenta nelle vicinanze grossi ostacoli che possano in qualche modo opporsi alla dispersione degli inquinanti.

L'incidenza delle condizioni climatiche inoltre influisce in modo decisivo sulla qualità dell'aria; come già affermato precedentemente, le condizioni di stabilità atmosferica che prevalgono nelle ore notturne favoriscono valori di concentrazione degli inquinanti durante la notte spesso superiori rispetto alle ore diurne.

Capitolo 5

**I dati del Presidio
Multizonale di Igiene
e Prevenzione di Milano**

Michele Giugliano, Stefano Cernuschi,
Francesco Marzolo e Giovanni Lonati

5.1.1 PMIP - Unità Chimica

I dati dell'Unità Chimica del PMIP riguardano un'ampia gamma di idrocarburi le cui modalità di acquisizione non sono rimaste costanti nel periodo analizzato; la *tabella 5.1* riassume tempi e periodicità dei rilevamenti, effettuati negli anni dal 1992 al 1994.

L'eterogeneità delle caratteristiche dei campionamenti ha imposto di trattare separatamente i dati acquisiti con modalità differenti; si sono considerate a tutti i fini assimilabili tra loro le serie contenenti due dati giornalieri, mentre si sono trattate sia in forma congiunta che separata quelle con tempo di integrazione di 3 ore (in parte acquisite coprendo le 24 ore, in parte solo due fasce orarie mattutina e tardo-pomeridiana). Le *tabelle 5.2 e 5.3* riportano, per i due siti di campionamento, la statistica descrittiva (minimo, massimo e secondo massimo di concentrazione indicati rispettivamente con Min, Max e 2Max; medie e deviazioni con la stessa simbologia precedentemente utilizzata).

Una valutazione grafica dell'adattabilità della distribuzione lognormale ai dati di concentrazione del benzene è riportata nelle *figure 5.2 e 5.3* per i dati raggruppati per i tempi di integrazione di 3 e di 8 ore: le serie di Via Juvara risultano ben descritte dalla distribuzione selezionata, mentre l'applicazione della stessa alle serie di Viale Marche risulta sovrastimare decisamente gli alti valori di concentrazione, in particolare per i dati con tempo di integrazione di 3 ore.

5.1.2 PMIP - Unità Fisica - OPSIS

È stata analizzata la sola campagna realizzata con strumentazione DOAS (Spettrometria di Assorbimento Ottico Differenziale) effettuata a Milano-Verziere nel periodo 15 gennaio - 31 dicembre 1992. Il sistema è stato posizionato in Piazza Beccaria, sul terrazzo del Palazzo del Capitano di Giustizia (sede della Vigilanza Urbana) alla quota di 15 m dal suolo; il primo percorso, di lunghezza pari a 316 m e a una quota media di

Periodo di effettuazione	Numero di campionamenti giornalieri	Tempo di campionamento	Orari di campionamento	Note
gen '92-gen '94	2	3 h	07.30-10.30 16.30-19.30	-
feb '94-ago '94	2	3 h	07.00-10.00 17.00-20.00	-
set '94-dic '94	3	8 h	06.00-14.00 14.00-22.00 22.00-06.00	-
gen '92-ago '94	8	3 h	00.00-03.00 ... 21.00-24.00	saltuariamente

Tabella 5.1 - PMIP, Unità Chimica: periodi, orari e tempi di campionamento dei rilevamenti di COV.

24 m, aveva come secondo estremo il Palazzo della Fabbrica del Duomo, mentre il secondo, lungo 380 m e a una quota media di 26 m, puntava alla cima del palazzo di Via Larga, 7. Si tratta di due situazioni al suolo piuttosto diverse: il *path 1* sorvola un'area chiusa al traffico e sicuramente più aperta, il *path 2* attraversa una via parzialmente a canyon interessata da volumi di traffico elevati (figura 5.4).

Gli inquinanti monitorati sono: SO_2 , NO_2 , O_3 , HNO_2 (acido nitroso), C_6H_6 (benzene), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (toluene), CHOH (formaldeide). Si è valutata la statistica descrittiva lungo i due percorsi per i soli dati di concentrazione di benzene e di toluene; i parametri estratti, riportati in tabella 5.4, non evidenziano significative differenze lungo i due percorsi.

I dati presentano un andamento crescente delle concentrazioni dal mese di marzo fino a luglio, non riscontrato nelle analoghe analisi effettuate sul periodo per i dati provenienti dall'Unità Chimica nelle stazioni di Viale Marche e Via Juvara; un confronto significativo non è tuttavia effettuabile in considerazione dei diversi metodi di campionamento.

La distribuzione lognormale non sembra descrivere in modo soddisfacente le serie di dati lungo il *path 1*, mentre si ottengono migliori risultati per il *path 2* (figure 5.5 e 5.6): lungo il *path 1*, che come si è ricordato attraversa una zona chiusa al traffico, sono stati misurati diversi valori al di sotto della soglia minima rilevabile dallo strumento.

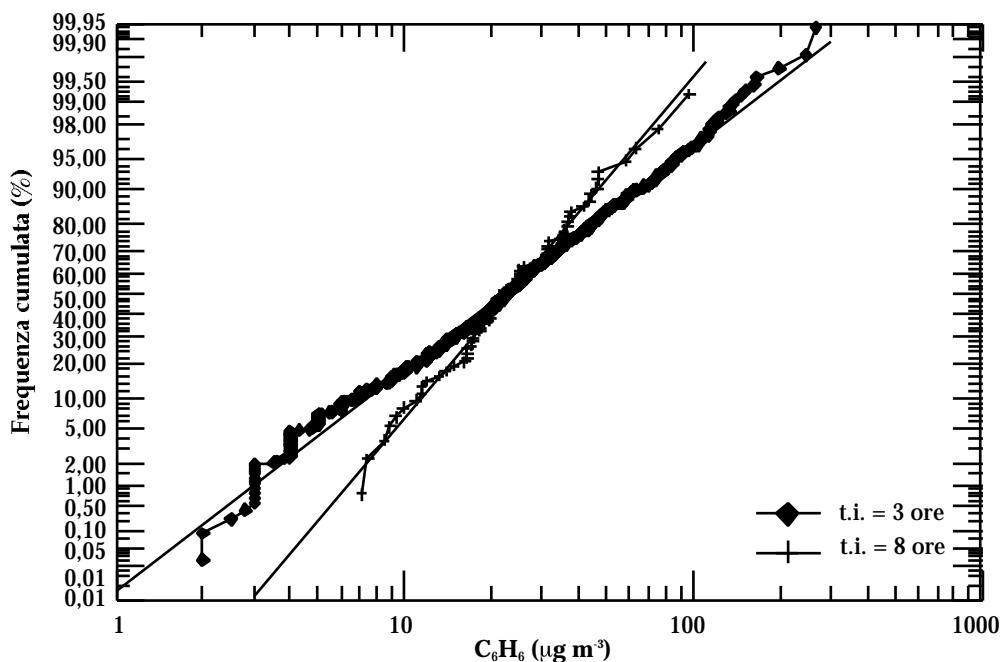


Figura 5.2 - Benzene: confronto tra la distribuzione lognormale calcolata dai parametri della statistica descrittiva e la distribuzione osservata. Stazione di Milano-Juvara, tempi di integrazione di 3 e 8 ore.

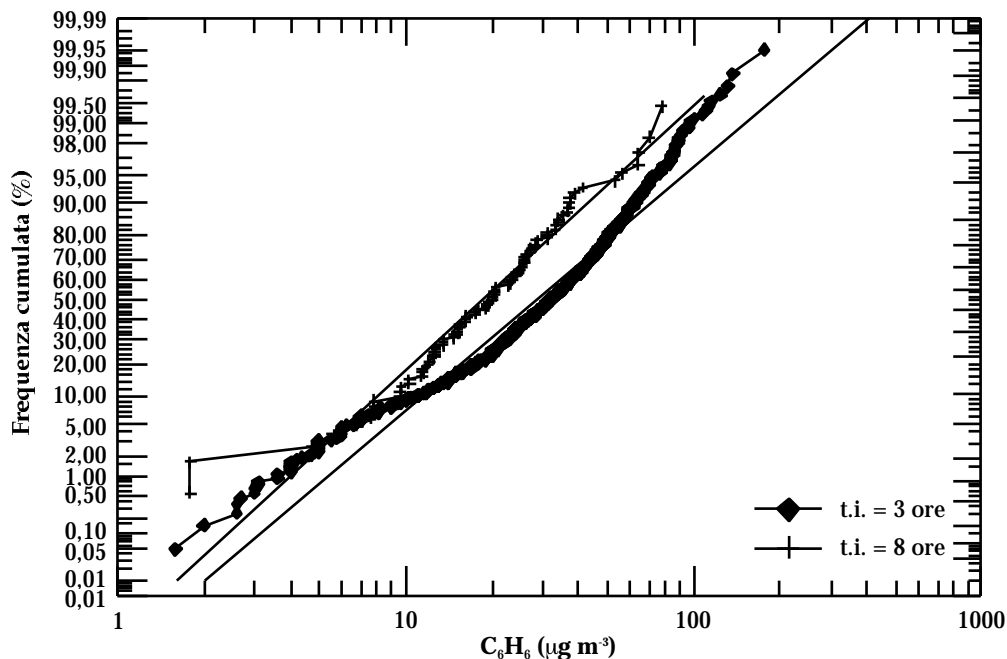


Figura 5.3 - Benzene: confronto tra la distribuzione lognormale calcolata dai parametri della statistica descrittiva e la distribuzione osservata. Stazione di Milano-Marche, tempi di integrazione di 3 e 8 ore.

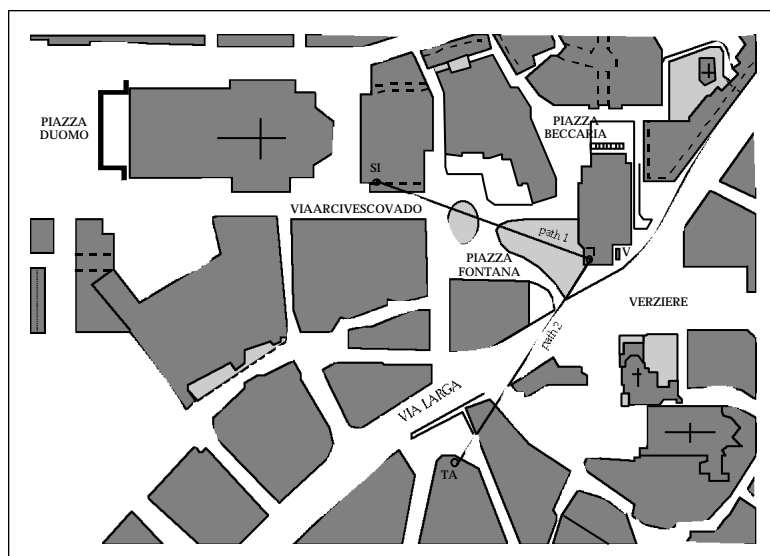


Figura 5.4 - PMIP - Unità Fisica - Strumentazione DOAS: percorso dei due path nella prima campagna di Milano-Verziere (Piazza Beccaria).

	benzene		toluene	
	Path 1	Path 2	Path 1	Path 2
Min	< 0,1	1,5	< 0,1	< 0,1
Max	79,6	77,2	735,6	611,0
2 Max	77,9	73,7	733,2	610,2
Ma	12,5	15,8	78,3	78,2
Sa	6,9	6,9	67,9	61,1
Mg	9,9	14,4	53,7	55,9
Sg	2,1	1,5	2,8	2,5

Tabella 5.4 - PMIP, Unità Fisica, DOAS: statistica descrittiva di benzene e toluene lungo i due percorsi della campagna di Milano-Verziere 1992.

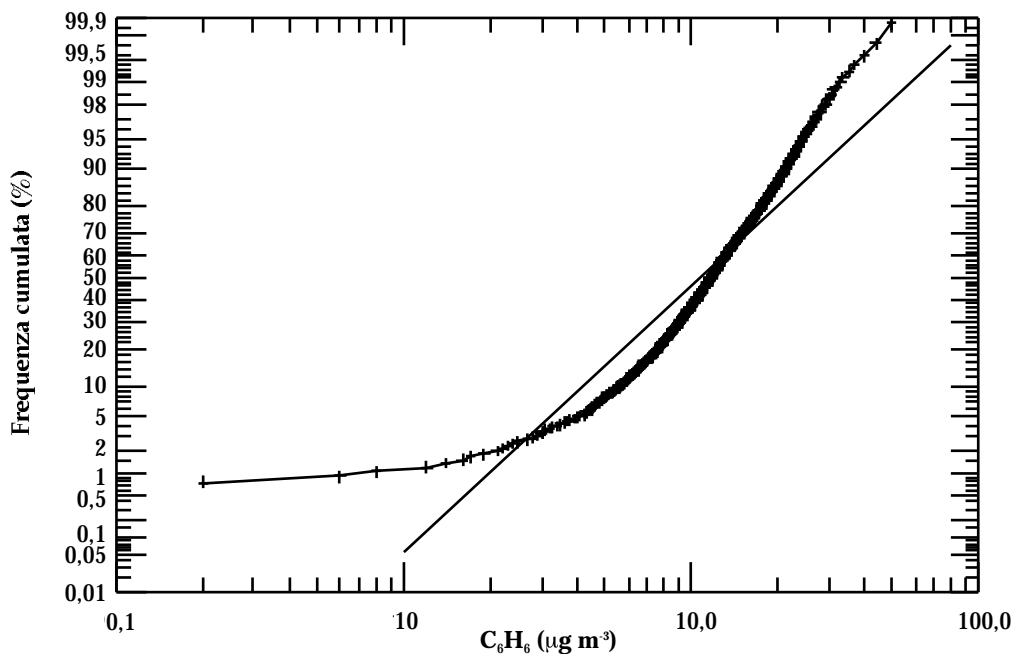


Figura 5.5 - Benzene: confronto tra la distribuzione lognormale calcolata dai parametri della statistica descrittiva e la distribuzione osservata. Path 1 della campagna DOAS del PMIP, Unità Fisica, tempo di integrazione di 1 ora.

5.2 Valutazione dei dati

Per ciò che si riferisce al benzene gli obiettivi di qualità dell'aria (DM del 25 novembre 94, n. 159), fissati in termini di concentrazione media annua, prevedono valori limite

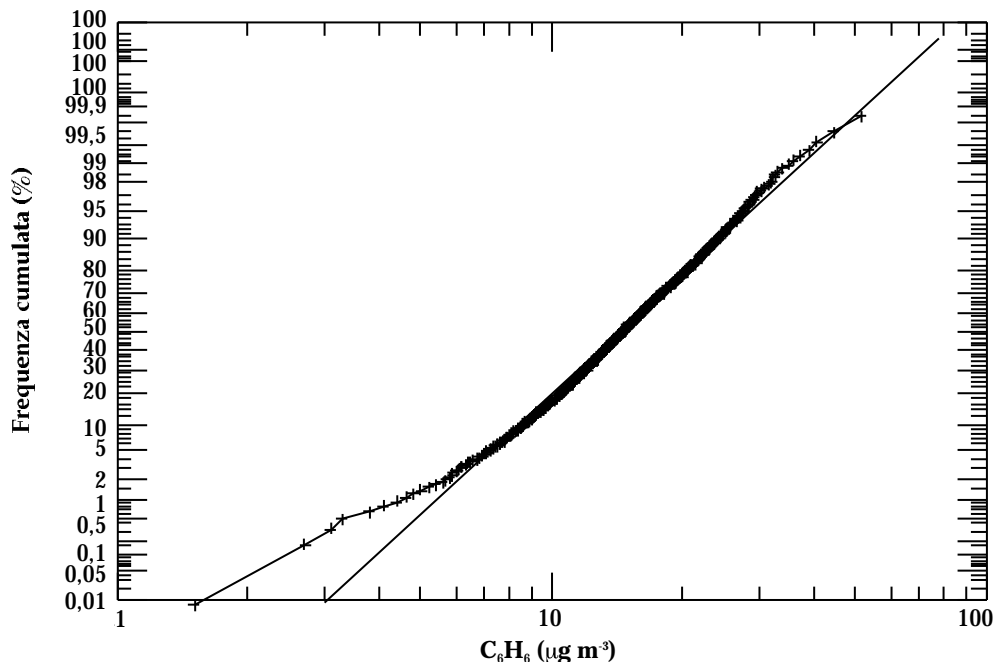


Figura 5.6 - Benzene: confronto tra la distribuzione lognormale calcolata dai parametri della statistica descrittiva e la distribuzione osservata. Path 2 della campagna DOAS del PMIP, Unità Fisica, tempo di integrazione di 1 ora.

pari a $15 \mu\text{g m}^{-3}$ dal 1996 sino a tutto il 1998 e a $10 \mu\text{g m}^{-3}$ dal 1999 in poi. I rilevamenti devono essere effettuati, anche in modo discontinuo, per almeno 15 giorni ogni mese e il valore giornaliero ricavato dalla media dei valori orari.

In questo caso i dati disponibili non risultano completamente adeguati per la verifica dello standard. Le misure del PMIP Unità Chimica hanno infatti tempi di integrazione di 3 e 8 ore, perlopiù in modo discontinuo sulla giornata, mentre i dati rilevati dal PMIP Unità Fisica, pur soddisfacendo ai requisiti di copertura temporale del campionamento, derivano da registrazioni effettuate con strumentazione (DOAS) non conforme alle caratteristiche richieste dalla normativa.

Pur tuttavia i valori centrali delle campagne del PMIP Unità Chimica (figura 5.7), rilevati in fasce orarie a elevata intensità di traffico, risultano superare significativamente i valori limite, anche se presentano un miglioramento progressivo nell'arco degli anni. Le corrispondenti grandezze provenienti dalle campagne DOAS del PMIP Unità Fisica effettuate nel corso del 1992 (figura 5.8) risultano invece leggermente inferiori, attestandosi per i due percorsi attorno al valore limite di $15 \mu\text{g m}^{-3}$.

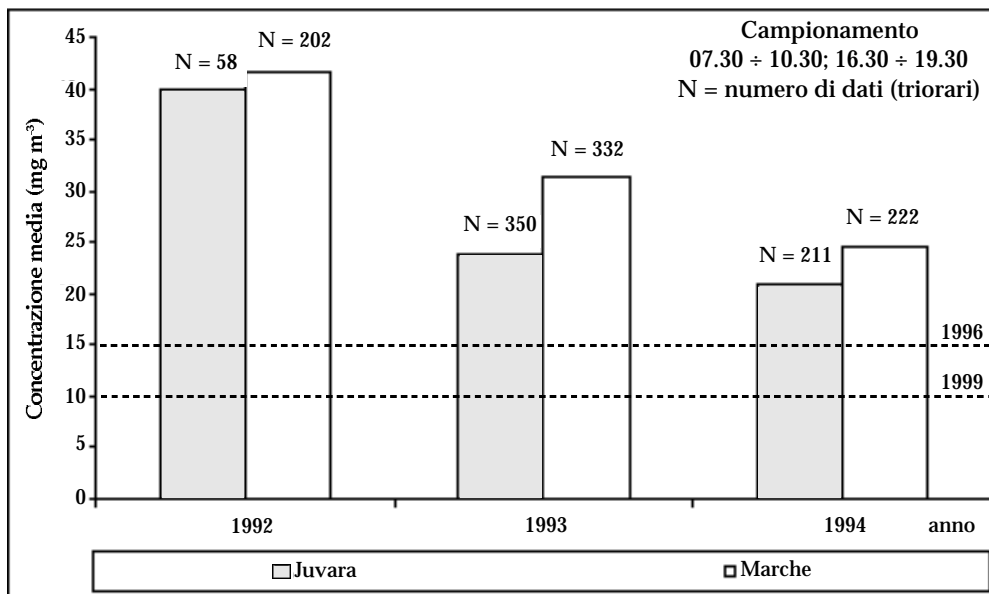


Figura 5.7 - Benzene, PMIP, Unità Chimica: valore medio di concentrazione per stazione ed anno e confronto con i valori limite imposti a partire dal 1° gennaio 1996 e 1999. Tempo di integrazione di 3 ore.

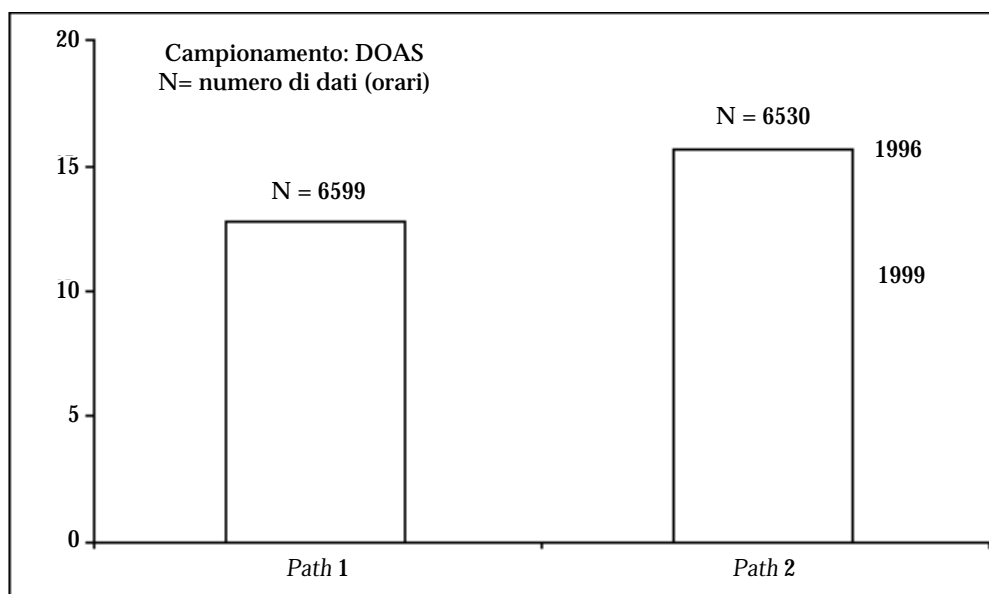


Figura 5.8 - Benzene, PMIP, Unità Fisica (DOAS): valore medio di concentrazione lungo i due percorsi per la campagna di Milano Verziere 1992 e confronto con i valori limite imposti a partire dal 1° gennaio 1996 e 1999. Tempo di integrazione di 1 ora.

Capitolo 6

Confronto tra rilevamento stazionario e rilevamento in cabina di guida di un mezzo mobile

Roberto Fanelli ed Enrico Davoli

Sommario

L'utilizzo della tecnica gascromatografica e di uno spettrometro di massa come rivelatore ha permesso di ottenere dati sulle concentrazioni di benzene, toluene e altri composti aromatici presenti nell'atmosfera cittadina milanese. Questi dati sono caratterizzanti per le condizioni di campionamento, effettuate all'interno di un mezzo mobile elettrico in movimento nel traffico cittadino.

6.1 Premessa e obiettivi della ricerca

È utile ricordare che l'obiettivo di questa ricerca è quello di ottenere dati sulle concentrazioni di alcuni inquinanti presenti comunemente nelle aree urbane ad alta intensità di traffico e per i quali esiste una carenza di informazione per l'area metropolitana di Milano. È da ricordare che la scarsità di informazioni è in genere legata al fatto che composti come quelli oggetto dell'indagine quali idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policloro-bifenili (PCB), policloro-dibenzo-p-diossine (PCDD), policloro-dibenzofurani e, fino a poco tempo fa, il benzene non sono attualmente regolamentati nell'atmosfera; l'ottenimento di dati sulle concentrazioni atmosferiche di questi composti è quindi generalmente frutto di iniziative sporadiche di ricerca che, per quanto non sistematiche, possono dare informazioni utili a determinare seppure con approssimazione lo stato dell'atmosfera in termini di rischio tossicologico. Obiettivo principale di queste attività è quello di rendere disponibili metodologie di campionamento e analisi per questi composti e che possono poi accelerare l'inizio delle attività di rilevamento sistematico da parte degli enti competenti una volta che la regolamentazione degli inquinanti entra in vigore.

6.2 Parte sperimentale

6.2.1 Campionamento dell'aria per le analisi di IPA, PCB, PCDD e PCDF e standard interni

I prelievi di aria sono stati effettuati tramite delle centraline ad alto volume apposite costituite da quanto segue:

- pompa aspirante ad alto volume (circa 33 m³/h);
- contatore volume aspirato (in m³);
- sonda in vetro per contenere materiale adsorbente;
- materiale adsorbente: spugna di poliuretano (PUF) delle dimensioni 10 cm x 10 cm per intrappolare composti più volatili;
- filtro in fibra di vetro con una capacità di ritenzione particelle di 1,6 µm e dello spessore di 0,26 mm.

Durante le dodici ore di campionamento giornaliero si sono raccolti circa 400 m³ di aria.

Per ottenere maggior precisione e accuratezza sia durante il campionamento che durante la fase analitica e strumentale, gli standard interni degli analiti in questione sono stati aggiunti sul filtro in lana di vetro prima di azionare l'aspirazione dell'aria. In questo modo si è potuto tenere conto sia dell'efficienza di campionamento sia del recupero analitico durante le fasi di estrazione e di purificazione dei campioni.

Gli standard interni aggiunti sono stati i seguenti:

- idrocarburi policiclici aromatici: fenantrene d10 (2000 ng)
benzo[a]antracene d10 (2000 ng)
benzo[a]pirene d12 (2000 ng)
- policlorobifenili:
77* ¹³C₁₂ (10 ng)
101* ¹³C₁₂ (10 ng)
169* ¹³C₁₂ (10 ng)
- PCDD e PCDF:
un isomero 2,3,7,8 Cl sostituito
per ogni classe, da tetra a octa,
marcato ¹³C₁₂ (5 ng per isomero).

6.2.2 Campionamento dell'aria per le analisi di benzene e toluene (rilevamento stazionario)

Il campionamento dell'aria è stato effettuato mediante un tubo di rilsan, 8 mm diametro interno e 40 m di lunghezza, con una pompa con flusso di 1 litro/min. Il flusso viene mantenuto costante mediante l'utilizzo di una valvola a spillo posta all'interno dello strumento per minimizzare i salti termici. Lo strumento per le analisi di benzene e toluene è completamente automatizzato ed effettua, in questo flusso di aria urbana, dei campionamenti in loop di 100 ml ogni 5 minuti per 24 ore al giorno. Gli standard interni, benzene e toluene perdeuterati, sono aggiunti sul punto di campionamento del loop mediante l'utilizzo di tubi a permeazione con isotopi stabili.

Le concentrazioni di benzene sono state rilevate sul ciglio della strada (3 m dal bordo della strada) ad altezza uomo. Le analisi sono state effettuate con una frequenza di 5 minuti ininterrottamente per tutto il periodo delle campagne.

6.2.3 Campionamento di benzene in cabina durante la guida (rilevamento su mezzo mobile)

Lo strumento per le analisi del benzene è stato adattato per l'uso su di un veicolo elettrico e collaudato per un uso in movimento. L'interesse di un monitoraggio durante la guida è alto poiché questa è la prima esperienza di monitoraggio in tempo reale del benzene nella atmosfera della cabina durante la guida. L'utilizzo di un veicolo elettrico a zero emissioni permette di avere la certezza che i dati relativi al benzene sono da imputarsi al traffico esterno e non sono di provenienza del veicolo stesso. Tutti gli esperimenti sono stati effettuati in quelle condizioni che vengono definite *high ventilation*, cioè con il ricircolo aperto e il ventilatore acceso. In questo modo viene aspirata aria dall'esterno e mandata nella cabina. Questa impostazione sperimentale è stata scelta per modellare quella che è la situazione peggiore, ma anche, una situazione realistica che descrive le esposizioni di chi guida normalmente nel traffico urbano, che non può tenere costantemente isolato l'ambiente interno da quello esterno.

6.3 Metodologie

6.3.1 IPA, PCB, PCDD e PCDF

6.3.1.1 Estrazione

La spugna adsorbente e il filtro in lana di vetro dopo il campionamento sono stati estratti mediante Soxhlet con 1,5 l di toluene per 8 ore. L'estratto veniva poi concentrato a 2 ml.

100 µl di estratto sono stati diluiti a 500 µl e sottoposti all'analisi strumentale per misurare gli IPA.

6.3.1.2 Purificazione

La purificazione è stata eseguita in tre fasi.

Fase 1: sono stati fatti adsorbire 15 ml di acido solforico concentrato (96%) per tutta una notte su una colonna impaccata con 20 g di Extrelut. Prima di essere utilizzata la colonna è stata lavata con 120 ml di n-esano. Dopo il lavaggio si è seminato il campione precedentemente estratto e lasciato reagire per 3 ore, dopo di che si è eluito con 120 ml di n-esano. L'estratto è stato di seguito concentrato a piccolo volume e sottoposto a purificazione su allumina.

Fase 2: si è attivata una colonnina di allumina neutra ad attività 1 (lunghezza 4,5 cm, diametro: 0,5 cm) per 4 ore a 400°C in stufa e di seguito raffreddata in essiccatore.

Quando la colonnina ha raggiunto la temperatura ambiente si è proceduto a purificare il campione. Dalla purificazione si ottengono tre frazioni: la prima, si riprende il campione con 3 ml di esano per tre volte e si semina sulla colonna in modo da far eluire tutti i composti apolari; la seconda si eluisce due volte con 3 ml di tetracloruro di carbonio, ed eluiscono i PCB. Questa frazione viene di seguito portata a secco e sottoposta all'analisi strumentale; la terza consiste nell'eluire con 7 ml di diclorometano. Questa frazione contenente PCDD e PCDF è stata portata a secco e sottoposta a ulteriore purificazione.

Fase 3: le basse concentrazioni di PCDD e PCDF nell'aria urbana implicano sofisticati sistemi di purificazione in modo da ottenere, durante l'analisi strumentale, cromatogrammi puliti da interferenze e quindi maggior accuratezza dei risultati. Per raggiungere questi risultati è stata utilizzata una colonna costituita da 150 mg di carbone attivo finissimo (Amoco PX-21) supportato mediante omogeneizzazione su fibra di vetro. La frazione di diclorometano è stata ripresa per 2 volte con 2,5 ml di una miscela diclorometano/cicloesano (1/1) e seminata sulla colonna, la quale è stata di seguito eluita con 75 ml della stessa miscela. È stata passata una seconda frazione di 50 ml di una miscela composta da diclorometano (75 ml)/metanolo (20 ml)/benzene (5 ml). Infine è stata passata una terza frazione di 50 ml di toluene in controflusso la quale è stata di seguito portata a secchezza e sottoposta ad analisi strumentale.

6.3.1.3 Analisi strumentale

L'analisi strumentale per tutti gli inquinanti in questione è stata eseguita tramite la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa nelle seguenti condizioni:

6.3.1.3.1 Idrocarburi policiclici aromatici
gascromatografo:

HP 5890

colonna gascromatografica:

EKPH001 (Analytical Technology)
per metodo EPA 610
lunghezza: 25 m
diametro: 0,32 mm
spessore film: 0,25 µm

programmata:	60°C per 2 min, 4°C/min fino a 300°C
temperatura iniettore:	280°C
pressione in testa:	50 kPa
spettrometro di massa:	VG TS-250
temperatura sorgente:	200°C
tipo di ionizzazione:	EI+ a 33 eV
risoluzione:	1500
ioni registrati:	M ⁺
<i>6.3.1.3.2 Policlorobifenili</i>	
gascromatografo:	DANI 6500
colonna gascromatografica:	SE54 (Analytical Technology) lunghezza: 50 m diametro interno: 0,20 mm spessore film: 0,33 µm
programmata:	125°C per 2 min, 7,5°C/min fino a 190°C, 2°C/min fino a 300°C per 5 min
temperatura iniettore:	da 60°C a 260°C tramite PTV
pressione in testa:	200 kPa di He
spettrometro di massa:	VG 70-250
parametri sorgente:	T: 240°C
tipo di ionizzazione:	EI+ a 33 eV
risoluzione:	3000
ioni monitorati:	M ⁺ - M+2 ⁺ per tetra e penta PCB M ⁺² - M+4 ⁺ per esa, epta PCB
<i>6.3.1.3.3 PCDD e PCDF</i>	
per l'analisi di isomeri 2,3,7,8 sostituiti tetra, penta ed esa	
gascromatografo:	DANI 6500

colonna gascromatografica:	CP Sil-88 (Chrompack) lunghezza: 50 m diametro interno: 0,25 mm spessore film: 0,25 µm
programmata:	100°C per 2 min, 30°C/min fino a 190°C, 5°C/min fino a 230°C per 50 min
temperatura iniettore:	DA 60°C a 260°C tramite PTV
pressione in testa:	180 kpa di He
per l'analisi di isomeri 2,3,7,8 sostituiti <i>epta</i> e <i>octa</i>	
gascromatografo:	DANI 6500
colonna gascromatografica:	SE 52 (Analytical Technology) lunghezza: 50 m diametro interno: 0,25 mm spessore film: 0,25 µm
programmata:	160°C per 2 min, 10°C/min fino a 300°C per 10 min
temperatura iniettore:	DA 60°C a 280°C tramite PTV
pressione in testa:	140 kPa di He
spettrometro di massa:	VG 70-250
parametri sorgente:	T: 240°C
tipo di ionizzazione:	EI+ a 33 eV
risoluzione:	3000
ioni monitorati:	M ⁺ - M+2 ⁺ per tetra e penta PCDD e PCDF M ⁺² - M+4 ⁺ per esa, <i>epta</i> e <i>octa</i> PCDD e PCDF

6.3.1.4 Calcolo TCDD Equivalenti

6.3.1.4.1 Policlorobifenili

Per esprimere i risultati in TCDD Equivalenti si sono utilizzati i fattori di tossicità equivalenti (TEF) pubblicati dal WHO-ECEH (European Centre for Environment and Health) e IPCS (International Programme on Chemical Safety).

Qui di seguito vengono riportati gli isomeri più tossici presi in considerazione e i relativi TEF:

Tipo	IUPAC N°	Struttura	TEF
Non-orto	77	3,3',4,4'-TCB	0,0005
	126	3,3',4,4',5'-PeCB	0,1
	169	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0,01
Mono-orto	105	2,3,3',4,4'-PeCB	0,0001
	114	2,3,4,4',5'-PeCB	0,0005
	118	2,3',4,4',5'-PeCB	0,0001
	123	2',3,4,4',5'-PeCB	0,0001
	156	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0,0005
	157	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0,0005
	*167	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0,00001
Di-orto	189	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0,0001
	170	2,2',3,3',4,4',5'-HpCB	0,0001
	180	2,2',3,4,4',5,5'-HpCB	0,00001

* L'isomero 167 coeluisce con l'isomero 128, quindi per il calcolo della sua concentrazione espressa come TCDD Equivalente si è deciso di utilizzare la metà del suo TEF (0,000005).

6.3.2 Benzene e toluene

6.3.2.1 Monitoraggio statico

Per le analisi di benzene e toluene è stato utilizzato un analizzatore automatico, sviluppato nei laboratori "Mario Negri", basato sulla tecnica della gascromatografia/spettrometria di massa. L'analizzatore ogni 4 o 5 minuti campiona 100 ml di aria, già arricchita di standard interno, da un loop, e lo inietta in un gascromatografo. Il campionamento viene fatto a temperatura ambiente su un capillare microimpaccato di carbone grafitato. Il successivo desorbimento e iniezione nel gascromatografo viene effettuato per riscaldamento istantaneo a circa 280°C. Il riconoscimento viene fatto in base alla massa misurata e al tempo di ritenzione. Le analisi quantitative sulla base del rapporto dei picchi cromatografici con il rispettivo standard interno.

6.3.2.2 Monitoraggio durante la guida nel traffico

Il veicolo, un Ducato Elettra FIAT, è stato messo a nostra disposizione da FIAT Auto S.p.A. per questa serie di esperimenti e per esperimenti futuri tesi a caratterizzare le esposizioni reali al benzene di chi guida un veicolo in diverse condizioni di traffico. Il furgone ha una autonomia di circa 70 km. Lo strumento utilizzato per i monitoraggi stazionari è stato installato sul piano di carico del furgone, su di un rack fissato al pianale con degli ammortizzatori, ed è stato alimentato a batterie mediante un gruppo di continuità UPS espressamente realizzato. Questo è in grado di fornire una tensione di 220 V, 50 Hz con 1,2 kW di potenza massima. Lo strumento durante il funzionamento

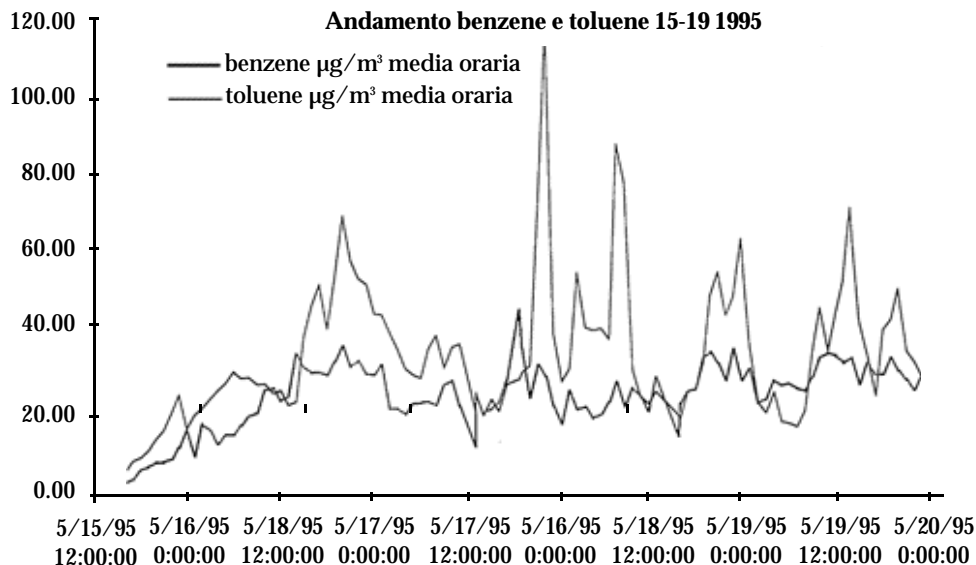


Figura 6.1 - Media oraria dei dati di benzene e toluene nel periodo 15-20 maggio 1995.

consuma circa 2-3 A, a seconda del momento del ciclo analitico. Con una serie di 6 batterie da 12V, 70 A/h, lo strumento è in grado di acquisire dati per oltre 4 ore senza essere collegato alla rete.

Sono stati effettuati a oggi alcuni percorsi attorno all'Istituto e una percorrenza lunga circa 10 km, in Milano centro, l'11 marzo 1996. Il percorso esatto viene evidenziato nella cartina in figura 6.4.

6.3.3 Misura del volume di traffico

È stata installata una telecamera che ha registrato il traffico, in prossimità del punto di campionamento, dalle 6:00 alle 22:00 di tutti i giorni della campagna di analisi. Il volume del traffico è stato valutato in seguito contando separatamente automobili da camion e furgoni e stimando due stati di traffico: scorrevole e incolonnamento (con velocità 5 km/h).

6.4 Risultati

L'andamento dell'intensità di autoveicoli, qui espresse come numero di autoveicoli totali e incolonnati (con velocità < 5 km/h) ogni 15 minuti, ha due massimi alle ore 8:00 e 18:30. La quantità di traffico però non subisce significative variazioni durante la giornata, se non prima delle 7,30 e dopo le 21,30 in cui questo diminuisce sostanzialmente.

Una variazione molto più accentuata ha la distribuzione di automobili a bassissima velocità nelle ore di punta. È necessario precisare che durante la settimana di monito-

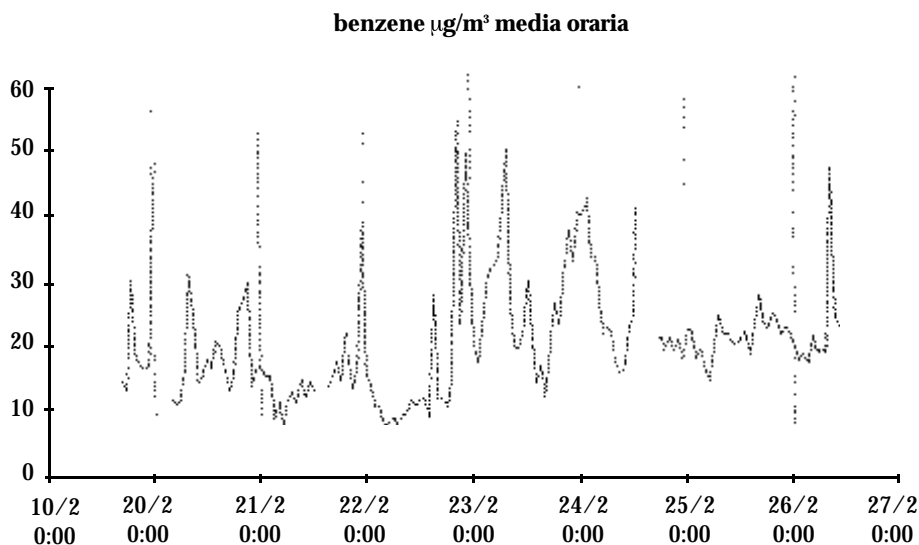


Figura 6.2 - Media oraria dei dati di benzene e toluene nel periodo 19-27 febbraio 1996.

raggio, sono stati effettuati dei lavori stradali che hanno causato notevoli riduzioni della velocità, con formazione di code nelle ore di punta.

La figura 6.1 mostra la media oraria dei dati di benzene e toluene nel periodo 15-20 maggio 1995. La figura 6.2 mostra la media oraria oraria dei dati di benzene nel periodo 19-27 febbraio 1996.

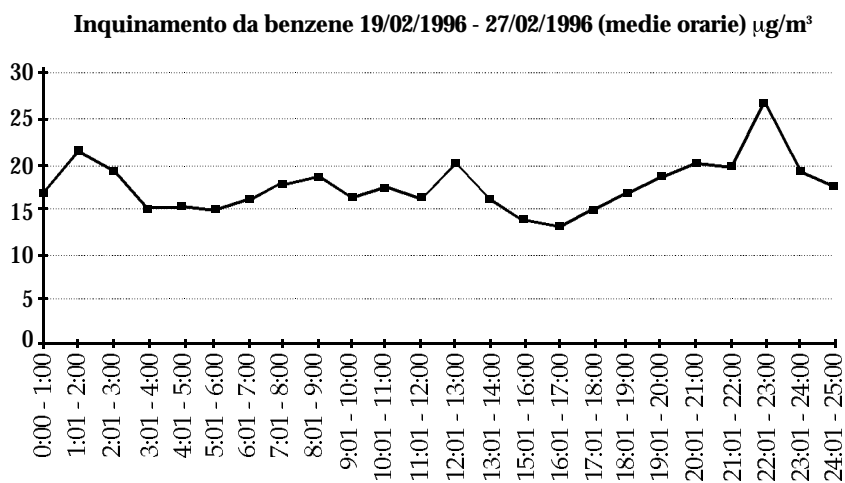


Figura 6.3 - Dati medi per il benzene elaborati su fasce orarie per il periodo invernale.

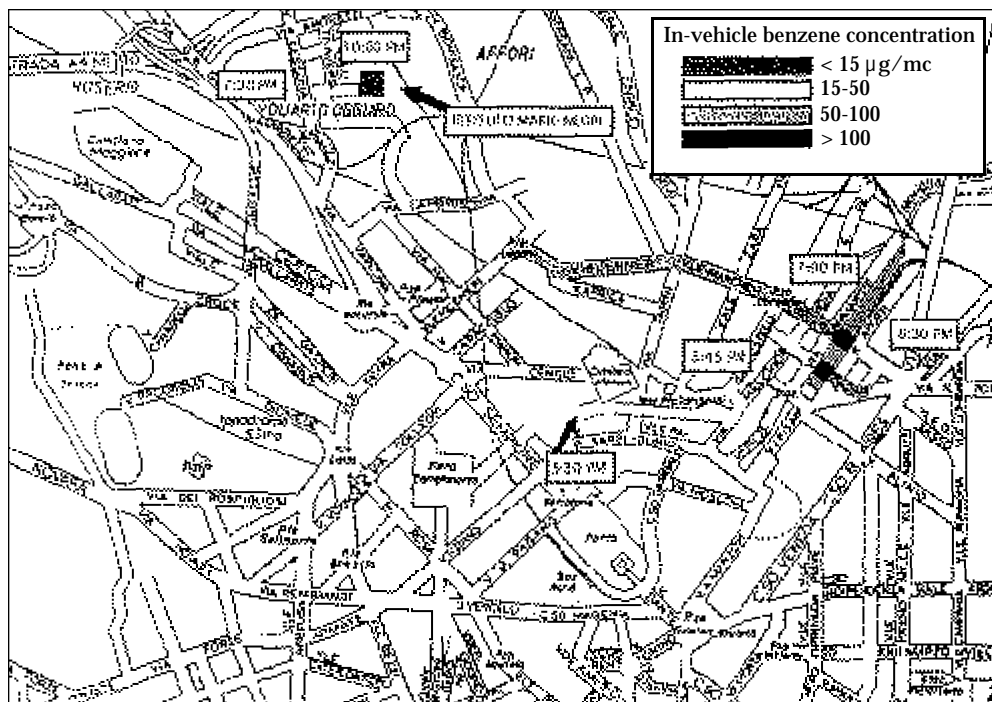


Figura 6.4 - I dati acquisiti con il furgone nella guida urbana.

La figura 6.3 mostra i dati medi per il benzene elaborati su fasce orarie per i dati invernali

Infine, la figura 6.4 mostra i dati acquisiti con il furgone nella guida urbana.

Riguardo ai dati sugli IPA, la figura 6.5 mostra i valori ottenuti nella campagna estiva 1995 e la figura 6.6 mostra quelli della campagna invernale 1996.

Le figure 6.7 e 6.8 mostrano i risultati del monitoraggio di PCB nella campagna invernale 1995 e nella campagna estiva 1996.

6.5 Commenti ai risultati della campagna estiva e invernale

6.5.1 Benzene e toluene

Il monitoraggio di questi inquinanti primari è stato effettuato con un prototipo di strumento realizzato nei laboratori dell'Istituto "Mario Negri". Il collaudo per un periodo così lungo di monitoraggio dello strumento ha fatto parte della ricerca in oggetto, in quanto è la prima volta che una tecnica analitica di gascromatografia-spettrometria di massa con diluizione isotopica viene realizzata in maniera automatizzata e utilizzata per il monitoraggio continuo ad alta frequenze analitica di benzene e toluene. Lo strumento utilizzato per le misure di questi inquinanti ha effettuato nella sola campagna estiva 162 ore di monitoraggio, effettuando 2430 misure rispettivamente di benzene,

	ng/m ³ 16/5/95	ng/m ³ 17/5/95	ng/m ³ 18/5/95	ng/m ³ 19/5/95	ng/m ³ 20/5/95	ng/m ³ 21/5/95
fenantrene	44,77	58,05	40,19	59,00	37,76	36,73
antracene	5,90	9,09	6,32	7,90	6,75	6,21
fluorantene	9,98	12,58	6,31	12,43	10,66	18,63
pirene	11,16	15,14	8,41	14,30	12,39	15,70
benzo[a]antracene	1,18	0,79	0,62	0,60	0,51	0,81
crisene	3,01	2,54	1,57	2,37	2,41	2,85
benzo[b+k]fluorantene	21,89	10,69	10,29	13,23	20,14	13,65
benzo[a]pirene	3,14	1,04	1,22	0,58	1,49	2,33
indeno[1,2,3cd]pirene	1,23	1,35	1,25	0,84	0,58	1,76
benzo[g,h,1]perilene	3,09	2,97	2,63	3,01	3,31	2,28
dibenzo[a,h]antracene	0,85	0,71	0,64	0,52	0,44	2,15

Figura 6.5 - Valori di IPA ottenuti nella campagna estiva 1995.

IPA EPA	IONE	19/2HV	20/2HV	21/2HV	22/2HV	23/2HV	24/2HV	25/2HV	26/2HV
	SIM	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)
fenantrene	178	36,21	64,34	61,74	51,11	41,61	63,94	53,34	77,08
antracene	178	16,28	8,05	9,58	8,49	4,69	11,19	8,84	11,64
fluorantene	202	26,71	13,31	14,66	11,68	10,83	12,09	11,72	15,66
pirene	202	26,74	13,71	16,26	14,27	11,66	14,09	9,54	15,88
benzo[a]antracene	228	10,37	1,93	3,12	2,25	1,89	5,70	3,02	3,70
crisene	228	10,77	2,78	4,13	2,99	2,83	6,68	4,42	5,33
benzo[b+k]fluorantene	252	7,57	1,60	2,82	1,67	1,55	4,57	3,13	3,38
benzo[a]pirene	252	8,83	1,55	3,04	1,69	1,33	5,03	3,04	3,69
indeno[1,2,3cd]pirene	276	6,08	1,50	3,00	1,51	1,15	4,71	2,87	3,57
dibenzo[a,h]antracene	278	1,36	< 0,10	0,21	< 0,10	< 0,10	0,50	0,31	0,16
benzo[g,h,1]perilene	276	6,75	2,72	4,08	2,23	1,57	5,85	3,51	4,70
coronene	300	2,68	1,15	2,00	1,10	0,67	2,70	2,03	2,60

Figura 6.6 - Valori di IPA ottenuti nella campagna invernale 1996.

benzene deuterato, toluene e toluene deuterato. Alcuni dati sono stati perduti per problemi di software di elaborazione che ancora ha purtroppo qualche errore. Non sono stati osservati problemi di deterioramento né della trappola di preconcentrazione, né

Isomero PCB	pg/m ³ 16/5/95	pg/m ³ 17/5/95	pg/m ³ 18/5/95	pg/m ³ 19/5/95	pg/m ³ 20/5/95	pg/m ³ 21/5/95
77	8,20	7,58	< 1,00	< 1,00	5,99	39,44
123	2,19	4,83	< 1,00	< 1,00	< 1,00	29,40
118	42,40	59,50	13,23	45,87	24,72	384,24
114	3,74	1,79	< 1,00	< 1,00	< 1,00	16,86
105	21,26	16,94	11,38	21,75	17,33	233,77
126	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	20,75
167/128	14,83	14,43	< 1,00	145,58	< 1,00	120,70
156	11,58	18,47	< 1,00	< 1,00	< 1,00	102,78
157	4,89	7,29	< 1,00	< 1,00	< 1,00	29,28
169	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00
180	128,74	198,00	33,93	114,59	274,72	1150,57
170	9,69	9,50	21,80	55,60	< 1,00	< 1,00
189	20,50	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00	< 1,00

Figura 6.7 - Valori di IPA ottenuti nella campagna estiva 1995.

della colonna gascromatografica capillare, né della risposta assoluta dello spettrometro di massa. Un indice della stabilità strumentale globale, intrappolamento e desorbimento, gas cromatografia e risposta dello spettrometro di massa, è la misura delle aree degli standard interni: per le 162 ore di funzionamento ininterrotto della prima campagna la deviazione standard relativa è stata rispettivamente 0,23 e 0,18 per il benzene deuterato e il toluene deuterato.

La settimana riguardante la campagna estiva è stata caratterizzata da un traffico veicolare relativamente intenso (circa 2000-2500 autoveicoli/ora) ma soprattutto da un volume di traffico quasi costante durante l'arco della giornata. Inoltre le condizioni climatiche sono state tali da fare ipotizzare situazioni di elevata dinamicità della bassa atmosfera. Per questo motivo le concentrazioni di benzene e toluene rilevate nel periodo 15-18/5 si mantengono a livelli quasi costanti durante la giornata con talvolta un accumulo serale che persiste nella notte (il 16/5). Nei giorni 19, 20 e 22 il tempo è andato progressivamente migliorando, c'è stato un aumento della pressione atmosferica, e i livelli di benzene e toluene hanno cominciato a seguire gli andamenti del traffico. I livelli medi sono rimasti alti, nonostante il fine settimana, probabilmente per queste condizioni meteorologiche descritte.

Per quanto riguarda la campagna invernale si può notare che la concentrazione di

benzene si sia mantenuta in concentrazioni variabili in un range 15-25 µg/m³ con una punta massima di 500 µg/m³ e alcuni picchi molto brevi (1-2 determinazioni, 5-10 minuti di durata) che sembrano essere imputabili a delle sorgenti di emissione casuali, come per esempio autovetture che stazionano in vicinanza del punto di campionamento o veicoli con problemi di emissioni, con concentrazioni di circa 200 µg/m³. Nelle situazioni in cui veniva monitorato anche il toluene, questi picchi di concentrazione erano presenti anche per il toluene, nei rapporti tipici dell'inquinamento urbano, rafforzando perciò l'ipotesi della provenienza autoveicolare.

Gli andamenti di concentrazione non sembrano in generale essere legati tanto alle condizioni di traffico, quanto a quelle atmosferiche. Solo nei giorni di massimo inquinamento (24/2-26/2) si notano degli andamenti di concentrazione con dei massimi in corrispondenza di quelli che normalmente sono i massimi di traffico in questa zona (alle 7-8 e alle 18-19). Analizzando tutti i dati visti in fasce orarie, si nota che vi è una tendenza all'accumulo notturno: la concentrazione aumenta verso le 16, per raggiungere dei valori massimi verso le 20, valori che vengono mantenuti fino alle prime ore del mattino.

Isomero PCB	19/2/96	20/2/96	21/2/96	22/2/96	23/2/96	24/2/96	25/2/96	26/2/96
77	3,15	4,13	< 0,50	4,07	5,13	3,05	1,31	< 0,50
123	4,13	< 0,50	< 0,50	0,80	0,66	1,15	< 0,50	< 0,50
118	62,29	17,73	11,14	20,39	20,01	34,82	11,91	17,97
114	1,32	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
105	15,54	5,34	5,16	7,05	6,37	10,32	4,55	7,32
126	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
167/128	45,71	4,40	4,60	7,20	7,94	5,30	3,23	5,08
156	26,89	2,86	2,13	4,52	5,42	3,56	2,10	3,71
157	3,33	0,51	0,80	1,79	1,55	< 0,50	0,51	0,57
159	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50
180	155,78	11,40	5,79	7,47	18,16	12,34	7,94	10,62
170	43,13	3,50	5,13	8,40	9,45	10,94	4,13	7,22
189	1,50	< 0,50	< 0,50	1,61	1,63	2,07	0,78	< 0,50

Concentrazioni espresse come pg/m³

Figura 6.8 - Valori di PCB ottenuti nella campagna invernale 1996.

Infine le concentrazioni medie sembrano essere comparabili con quelle ottenute nella campagna di maggio 1995: se si considera una media globale dei dati ottenuti troviamo un valore di 20,1 nella campagna di febbraio 1996 e 26,0 in quella di maggio 1995.

6.5.2 Veicolo elettrico

Lo strumento per il monitoraggio del benzene è stato installato su un veicolo elettrico ed è stato utilizzato per misurare le concentrazioni di questo inquinante all'interno della cabina di guida durante un percorso urbano. Questa situazione sperimentale è unica poichè normalmente viene campionata l'aria all'interno del veicolo e l'analisi effettuata in un secondo tempo in laboratorio. I tempi di campionamento sono maggiori e i risultati rispecchiano quindi una media delle concentrazioni del periodo misurato. La nostra situazione analitica permette invece di descrivere una situazione certamente dinamica, quale è l'interno della cabina durante la guida. Inoltre, essendo alla guida di un veicolo elettrico, le concentrazioni rilevate sono necessariamente di provenienza esterna.

È stato effettuato un tragitto, durante le ore di punta, scegliendo un percorso con elevato traffico: si è partiti alle 17,30 dal Cimitero Monumentale, si è andati alla Stazione Centrale per passare nei sottopassi di Via Schiapparelli e di Viale Brianza e si è rientrati in Istituto passando per la circonvallazione di Viale Marche, Viale Monte Ceneri, Via Mac Mahon (figura 6.4).

I risultati ottenuti dal monitoraggio del benzene durante la guida hanno una grande importanza poichè permettono di fare delle considerazioni che, data l'unicità dello strumento, non sono mai state effettuate.

La prima considerazione è relativa alla grande variabilità spaziale delle concentrazioni trovate: basta spostarsi di 50 metri per avere delle variazioni molto elevate. Infatti le volte che abbiamo effettuato dei monitoraggi partendo dal parcheggio dell'Istituto, abbiamo costantemente rilevato delle differenze di 2-3 volte tra la situazione di "parcheggio" e quella di "guida".

Altre considerazioni riguardano l'esperimento fatto l'11 marzo riportato in figura 6.4. Si nota come venga confermata una grande variabilità legata alla zona: le concentrazioni hanno variazioni tra le singole misure (5 min) anche notevoli. Gli andamenti relativi sembrano essere coerenti con le situazioni di traffico o ambientali: nei tratti a scorrimento normale le concentrazioni erano generalmente più basse di quelle rilevate durante gli incolonnamenti (per esempio Viale Marche) e questi inferiori a quelli rilevati durante gli incolonnamenti nei tunnel (sotto la Stazione Centrale). Interessante sono le concentrazioni assolute: durante gli incolonnamenti i valori medi erano tra i 50 e i 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, nei tunnel abbiamo raggiunto valori di picco all'interno del furgone di 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

6.5.3 Diossine, IPA e PCB

Le concentrazioni rilevate in queste classi di sostanze nella campagna estiva, come si può notare dalle figure specifiche allegate, sono generalmente rimaste costanti nei vari giorni di campionamento. I valori osservati sono dello stesso ordine di grandezza dei dati disponibili in letteratura, per altri studi effettuati su campioni di aria urbana. I valori di diossina rilevati mostrano un insufficiente volume di aria campionato, es-

sendo rilevate solamente le octa-CDD, note per essere le diossine presenti a concentrazioni maggiori. Nell'andamento giornaliero dei valori medi rilevati, vi è stato solamente un aumento significativo il 21 maggio dei PCB, aumento che non sembra trovare spiegazioni nei parametri meteorologici monitorati, ma che è nell'ordine di grandezza delle variazioni medie descritte in letteratura.

La analisi delle diossine effettuata nella campagna invernale si sono mostrate coerenti con quelle riscontrate in altre città occidentali industrializzate. È importante notare come il pattern delle classi di diossine e di furani sia il pattern tipico dei processi di combustione e in particolare sia molto simile a quello delle emissioni dei forni di incenerimento dei rifiuti solidi urbani e di processi metallurgici. Inoltre il profilo suggerisce che questi composti provengono da sorgenti vicine al punto di rilevamento e non siano frutto di un trasporto atmosferico da lunga distanza.

Il contributo dei PCB in TCDD eq. ai valori delle diossine in TCDD eq., pur essendo presenti in ambiente in concentrazioni di circa un ordine di grandezza maggiore, è soltanto nell'ordine del 10%, valore anche questo già descritto in letteratura per quanto riguarda gli ambienti urbani.

Anche le concentrazioni degli IPA rivelano dei valori che sono da considerarsi "normali" per una città di grossa urbanizzazione.

6.6 Comparazioni relative alle due campagne effettuate e commenti relativi allo stato della qualità dell'aria

Nel grafico riportato in *figura 6.9* vengono comparate le concentrazioni medie ottenute durante le due campagne (estiva e invernale). Pur con i limiti dovuti al fatto che i dati rappresentano i valori di inquinamento relativi a pochi giorni per ogni campagna è possibile fare alcune osservazioni interessanti.

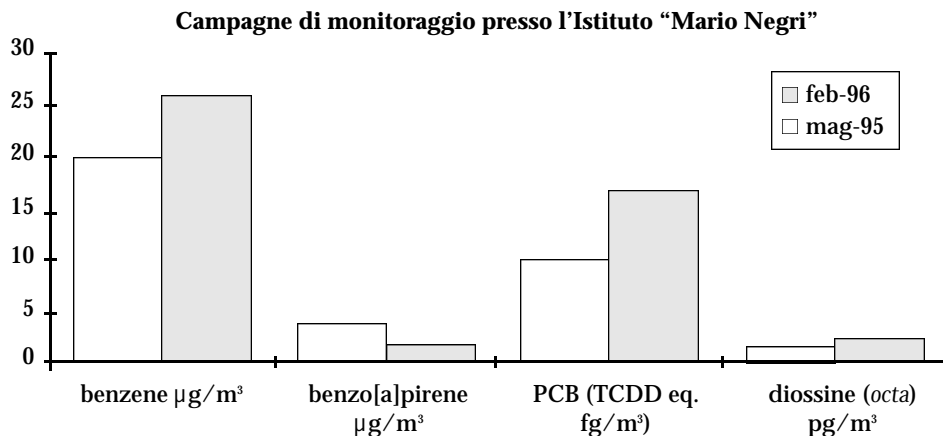


Figura 6.9 - Concentrazioni medie ottenute durante le due campagne.

6.6.1 Benzene

Le concentrazioni di benzene espresse nel grafico come media di tutte le determinazioni sono simili per quanto riguarda le due campagne: se si considera una media globale dei dati ottenuti troviamo un valore di 20,1 nella campagna di febbraio 1996 e 26,0 in quella di maggio 1995. I dati riguardano un totale di 16 giorni per i quali sono stati valutati 4500 valori di concentrazioni di benzene.

Il dato più importante che emerge però è quello relativo alla piccola variabilità all'interno della giornata delle concentrazioni di benzene che indica come possa esistere a Milano una condizione di base caratterizzata da livelli elevati e sostanzialmente costanti di benzene ai quali la popolazione è esposta. Poiché questi livelli sono stati riscontrati in una zona con traffico medio si può ragionevolmente supporre che in altre zone della città la situazione possa essere ancora peggiore. La comparazione dei livelli medi riscontrati con gli obiettivi di qualità dell'aria contenuti nella DM 25 novembre 1994 indicano un superamento dell'obiettivo al 1/1/96 di $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per 15 giorni sui 16 monitorati. Questo fa pensare che benché l'obiettivo di qualità sia da calcolare su base annuale sarà necessario ricorrere a drastici interventi per rientrare nei valori previsti. A maggior ragione aumenterà la difficoltà a rientrare negli obiettivi di qualità previsti per l'1/1/99 ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

6.6.2 Veicolo elettrico

I dati ottenuti mostrano sostanzialmente due punti importanti: la grande variabilità spaziale che le concentrazioni di benzene hanno nell'aria urbana e i valori assoluti elevatissimi che si raggiungono in condizioni di guida reali. Appare evidente da questi dati che le esposizioni della popolazione che passa diverse ore del giorno nel traffico sono elevate e mal descritte da un monitoraggio classico mediato sull'ora e con strumentazione installata in postazioni fisse sul ciglio della strada.

L'estensione di questo singolo esperimento a una campagna programmata potrebbe portare delle nuove informazioni che permettano, in futuro di potere pesare quantitativamente l'esposizione di tutte quelle persone che per professione o per necessità guidano nel traffico urbano.

6.6.3 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

I livelli medi di benzo[a]pirene presi come indice della classe degli IPA riscontrati nella campagna invernale del 1996 sono più che raddoppiati ($3,5$ invece di $1,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) rispetto a quelli ottenuti nella campagna estiva del 1995. Questo fenomeno già descritto per altre aree urbane è da mettere in relazione con l'entrata in funzione durante il periodo invernale dei sistemi di riscaldamento che danno un contributo sostanziale al totale delle attività di combustione da cui derivano gli IPA. Per quanto riguarda la verifica degli obiettivi di qualità si può osservare che mentre per la campagna estiva il primo obiettivo dell'1/1/96 ($2,5 \text{ ng}/\text{m}^3$ come media annuale) era rispettato 5 giorni su 6 nella campagna invernale lo stesso limite è stato superato 5 giorni su 8. Per quanto riguarda il secondo obiettivo di $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ (da raggiungere entro l'1/1/99) questo è stato superato per 13 giorni su 14 complessivamente. Prendendo in considerazione i dati ufficiali disponibili per altre città europee i dati ottenuti si collocano all'interno dei valori osservati nelle altre aree urbano/industrializzate.

6.6.4 Bifenili, diossine e furani policlorurati (PCB, PCDD e PCDF)

Sia per i PCB sia per per i PCDD/PCDF (espressi come octaCDD) si può notare una tendenza all'aumento delle concentrazioni della campagna estiva rispetto a quella invernale. Nella letteratura scientifica esistono dati discordanti in proposito e la differenza potrebbe essere dovuta esclusivamente a fattori meteorologici dato il periodo limitato di osservazione. Per quanto riguarda la qualità dell'aria, in quest'ultima campagna è stato possibile ottenere dati sulle concentrazioni di tutti gli isomeri della famiglia presenti nell'atmosfera e quindi è stato possibile effettuare un calcolo dei TEQ (Toxicity Equivalents) come somma delle concentrazioni degli isomeri tossici dei PCDD, PCDF e PCB ognuno corretto per il proprio fattore di tossicità. La media dei TEQ presenti nell'atmosfera durante il periodo di osservazione di 8 giorni è stata di 208 fg/mc. Questo valore si situa nel range di concentrazioni riscontrato nelle grandi città industrializzate; il contributo dei PCB al totale è di circa il 10% in accordo con quanto riportato in letteratura.

Bibliografia

Davoli, E., Cappellini, L., Moggi, M., Fanelli, R. 1994. Automated, high speed analysis of selected organic compounds in urban air by on line isotopic dilution cryofocussing GC/MS. *J. Am. Soc. Mass Spectrometry*, 5, 1001-1007.

Davoli, E., Cappellini, L., Moggi, M., Fanelli, R. 1996. On-line monitoring of benzene air concentrations while driving in traffic. *Int. Arch. Occup. Env. Health*, 68, 262-267.

Jones, K. 1996. Source Inventories, Environmental Aspects and Time Trends of dioxins. The UK Experience. DoE Ref. EPG/1/5/53. March.

Sugita, K. et al. 1994. Survey of PCDD, PCDF and PCB in urban air. *Chemosphere*, 29, 2215-2221.

Parte seconda

**Effetti sulla salute umana
dell'inquinamento
atmosferico
da composti aromatici**

Capitolo 7

Inquinamento dell'aria da composti aromatici negli ambienti di vita

Marco Maroni, Daniela Alcini, Paolo Carrer, Domenico Cavallo,
Franco Visigalli, Antonio Colombi e Marina Buratti

Sommario

Il capitolo presenta i principali risultati di una ricerca condotta con il duplice obiettivo di caratterizzare l'esposizione personale a benzene, toluene e xileni in residenti nell'area metropolitana milanese individuando anche il ruolo dell'ambiente esterno, dell'ambiente di lavoro e delle abitazioni e di studiare le associazioni tra dati ambientali, e di dati relativi ad alcuni indicatori biologici. Nell'ambito della ricerca sono state effettuate due campagne di monitoraggio: la prima nel periodo estivo 1995, la seconda nel periodo invernale 1996.

7.1 Principali contaminanti aerodispersi in ambienti *indoor* e *outdoor*

7.1.1 Composti organici volatili

Numerosi composti organici vengono rilevati negli ambienti *indoor*, derivanti sia da incompleta combustione (fumo di sigaretta e fonti di combustione) che da sorgenti non correlate a processi di combustione.

Di particolare interesse è il gruppo dei composti organici volatili (COV) che è costituito da composti che hanno il punto di ebollizione compreso tra il limite inferiore di 50-100°C e quello superiore di 240-260°C; i composti di questa classe vengono tipicamente campionati mediante adsorbimento su carbone nero, charcoal o polimero poroso Tenax. Appartengono a questa classe numerosi composti quali idrocarburi alifatici, aromatici e clorurati, aldeidi, terpeni, alcoli, esteri e chetoni.

A livello *indoor*, dove generalmente si riscontrano concentrazioni superiori ai livelli presenti all'esterno, le fonti principali di COV sono l'uomo e le sue attività (per esempio fonti di combustione, fumo di sigaretta, strumenti di lavoro quali fotocopiatrici e stampanti laser), arredi (per esempio mobili, moquettes, rivestimenti), materiali di pulizia e materiali vari (per esempio colle, vernici, adesivi, solventi). In particolare sono stati sinora identificati nell'aria *indoor* più di 900 differenti COV. Solitamente in campioni d'aria raccolti in ambienti confinati non-industriali vengono determinati più di 50 composti organici volatili; ciascun composto raramente eccede una concentrazione di 50 µg/m³, mentre la concentrazione totale di COV è generalmente inferiore a 1 mg/m³.

Tra i composti organici volatili di particolare importanza è il benzene che attualmente è un contaminante ambientale ubiquitario. Esso viene rilasciato da fonti naturali (evaporazione da petrolio, combustione di diverse matrici naturali) e da fonti artificiali (emissioni di impianti di produzione o utilizzo del solvente, evaporazione dalle benzine ed emissioni di veicoli a motore). La sua concentrazione aerodispersa tende ad aumentare da livelli dell'ordine di 1-10 µg/m³ nelle zone rurali sino a concentrazioni superiori ai 150 µg/m³ nelle zone urbane: in queste aree, il benzene aerodisperso è in massima parte proveniente dal traffico di veicoli a motore. Altri composti di interesse sono il toluene e gli xileni.

7.1.2 Fumo di tabacco ambientale

Il fumo di tabacco ambientale (*Environmental Tobacco Smoke* o ETS) è una miscela complessa di inquinanti la cui fonte primaria è appunto il fumo di sigaretta. Gli effetti sulla salute derivanti dal fumo di tabacco ambientale sono estesamente trattati nella letteratura e certamente la preoccupazione maggiore viene dalle numerose segnalazioni che

il fumo passivo può provocare carcinoma polmonare nei soggetti non fumatori e inoltre è stata avanzata l'ipotesi di una associazione anche con altri tipi di tumore.

Da quanto segnalato si comprende come il fumo di sigaretta non rappresenti un rischio solo per il soggetto fumatore ma si configuri come un rischio che interessa più estesamente la popolazione generale.

7.2 Obiettivi dell'indagine

Gli obiettivi della ricerca presentata in questo capitolo sono stati:

- caratterizzazione dell'esposizione personale ad agenti aerodispersi in residenti nell'area metropolitana milanese, con determinazione del ruolo dell'esposizione ambientale esterna, dell'ambiente di lavoro e della abitazione, relativamente a benzene, toluene e xileni;
- studio delle associazioni tra dati ambientali e dati biologici (indicatori di esposizione a benzene quali benzene ematici e acido *trans*, *trans*-muconico, toluene ematico e indicatori di esposizione a fumo quali la cotinina urinaria).

7.3 Materiali e metodi

Sono stati studiati soggetti addetti a lavoro d'ufficio che risiedono e svolgono la loro attività lavorativa nell'ambito urbano di Milano. I soggetti sono stati selezionati tra i dipendenti del Comune di Milano e dell'Istituto di Medicina del Lavoro che hanno sedi ubicate in edifici posti nella zona del centro di Milano. Criteri di selezione dei soggetti sono stati: residenza nell'area urbana di Milano; mansione di addetti a lavoro d'ufficio (amministrativi, videoterminalisti, geometri amministrativi ecc).

Sono stati indagati 50 soggetti nella campagna estiva e 50 soggetti nella campagna invernale per un totale di 100 giornate uomo di monitoraggio; 35 soggetti sono stati monitorati sia nella campagna estiva che in quella invernale.

Il campione è composto da soggetti di entrambi i sessi, sia fumatori che non fumatori; il dettaglio delle caratteristiche generali del gruppo studiato è descritto nelle tabelle 7.1 e 7.2.

	Numerosità (n)	Età (anni)			Maschi (%)	Femmine (%)	Fumatori (%)
		Media ± DS	Minimo	Massimo			
Popolazione complessiva	100	37,0 ± 9,8	19	60	50	50	31
Campagna estiva	50	38,6 ± 10,4	23	59	50	50	34
Campagna invernale	50	35,9 ± 9,1	19	60	50	50	28

Tabella 7.1 - Dati generali del campione studiato.

Abitazione		
• Luogo di residenza:	centro città	20%
	periferia	74%
• Zona con tipologia di traffico:	bassa	50%
	media	25%
	elevata	24%
• Piano dell'abitazione:	piano terra	5%
	1° piano	20%
	2° piano	19%
	3° piano	21%
	4° piano	35%
• Superficie dell'abitazione:	50 m ²	29%
	51 - 100 m ²	59%
	> 100 m ²	12%
Ufficio		
• Edificio:	Comune di Milano	81%
	Clinica del Lavoro	19%
• Piano dell'ufficio:	piano terra	8%
	1° piano	41%
	2° piano	15%
	3° piano	4%
	4° piano	32%
• N. occupanti ufficio:	1	33%
	2 - 4	55%
	5	12%
• Tipologia ventilazione:	naturale	78%
	meccanica	22%

Tabella 7.2 - Caratteristiche dell'abitazione e dell'ambiente di lavoro dei soggetti indagati(%).

Sono state effettuate due campagne di monitoraggio: la prima nel periodo estivo (maggio-luglio 1995) e la seconda nel periodo invernale (febbraio-aprile 1996).

Le modalità dello studio sono di seguito riassunte:

Nella mattina successiva al monitoraggio ambientale i soggetti sono stati sottoposti a indagine biologica che ha previsto la determinazione dei seguenti indicatori biologici:

- concentrazione ematica di benzene;
- concentrazione ematica di toluene;
- concentrazione urinaria di acido *trans, trans*-muconico;
- concentrazione urinaria di cotinina.

Ogni soggetto ha compilato:

- un diario per il dettaglio delle attività svolte nella giornata dell'indagine;
- una scheda per il rilievo delle principali abitudini dietetiche e voluttuarie e del consumo di farmaci.

Per ogni soggetto i tecnici addetti al monitoraggio ambientale hanno compilato una scheda per la raccolta dei dati inerenti le caratteristiche del posto di lavoro, della abitazione e dei mezzi di trasporto impiegati, nonché indicazioni riguardanti le condizioni meteorologiche;

Nei paragrafi successivi vengono dettagliate le metodologie utilizzate per i vari parametri indagati. I metodi di campionamento e analisi utilizzati per il rilievo dei parametri ambientali fanno riferimento a quanto previsto a livello internazionale per la valutazione dell'esposizione a inquinanti chimici in ambienti di vita e di lavoro e per le indagini in ambienti *indoor* e *outdoor*.

7.4 Inquinanti aerodispersi

L'analisi quali-quantitativa del benzene, del toluene e degli xileni è stata eseguita mediante riconoscimento del composto in base all'indice di ritenzione, confronto con i parametri derivati dal programma di elaborazione, quantificazione con retta di taratura a concentrazione compresa nel range di concentrazione attesa.

I limiti di sensibilità delle metodiche sono stati di $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per benzene, toluene e xileni.

La riproducibilità della risposta strumentale è stata verificata in due modi distinti: un primo metodo ha previsto la ripetizione di una analisi di un campione a concentrazione nota di toluene ogni cinque analisi di campioni reali; un'ulteriore informazione è stata ottenuta aggiungendo a tutti i campioni una miscela di bromoalcani (composti che non sono presenti nell'aria) a concentrazione nota e verificandone successivamente la risposta.

7.5 Indicatori biologici

7.5.1 Benzene e toluene ematici

La determinazione del benzene e del toluene ematico è stata effettuata mediante gascromatografia con rivelatore di massa, accoppiata a un sistema di concentrazione *purge and trap*.

Subito dopo il prelievo, il campione di sangue è stato trasferito direttamente dalla siringa di prelievo in un flacone sigillato contenente EDTA. A 3 ml del campione è stata quindi aggiunta la soluzione degli standard interni contenente benzene-d6 e toluene-d8 in metanolo.

Prima dell'analisi il campione è stato condizionato mediante termostatazione in stufa a 60°C per 80 minuti. Il flacone è stato quindi trasferito in bagno termostatico asso-

ciato al desorbitore termico e gli aghi del sistema di *purge* sono stati inseriti nel tappo. Di seguito vengono descritte le condizioni delle fasi analitiche successive:

- fase di campionamento dinamico dello spazio di testa-*purge*: durata 15 min; gas di campionamento: elio; flusso 45 ml/min; temperatura della trappola di Tenax: 35°C; temperatura comparto valvole: 200°C;
- fase di desorbimento: temperatura trappola di Tenax: 200°C per la durata di 2 min; gas di desorbimento: elio; flusso 8 ml/min; temperatura della transfer-line: 200°C; bake della pulizia della trappola: 250°C per 15 min con elio (46 ml/min);
- fase di criofocalizzazione: temperatura della trappola criogenica -130°C per 2 min, riscaldamento a 250°C per 4 min e successiva iniezione in gascromatografo.
- fase analitica: GC 5890 serie seconda con colonna capillare DB-1 in silice fusa (60 m, 0,25 mm ID, 1µm spessore del film); carrier gas: elio a 1 ml/min; MS detector 5972 HP con tecnica a impatto elettronico; spettrometro di massa operante con selezione ionica focalizzata a m/z: 78 per il benzene tal quale e 84 per il benzene deuterato; 91 per il toluene tal quale e 98 per il toluene-D8.

Il limite della sensibilità della metodica è risultato pari a 32 ng/l per entrambi gli analiti.

7.5.2 Acido *trans*, *trans*-muconico urinario

La determinazione dell'acido *trans*, *trans*-muconico urinario è stata effettuata mediante analisi in cromatografia liquida ad alta prestazione con separazione in fase inversa e rivelazione UV. La buona qualità della procedura analitica è assicurata dal controllo di qualità che viene sistematicamente condotto con l'inserimento in ogni serie analitica di due campioni a concentrazione nota di acido muconico.

Condizioni analitiche:

- purificazione del campione di urine mediante estrazione su colonnine a scambio ionico in fase solida (SAX Supelco);
- colonna C18 fase inversa (5x0,46 cm ID, diametro delle particelle 3 µm);
- fase mobile: acido formico/tetraidrofurano/acqua (14:17:69, v/v)
- rilevazione con detector UV a 263 nm.

Il limite di sensibilità della metodica è risultato pari a 6 µg/l.

7.5.3 Cotinina urinaria

Per ogni soggetto la cotinina è stata dosata su campioni di urine raccolte al mattino della giornata successiva di campionamento. I campioni di urina sono stati congelati a -20°C sino al momento dell'analisi. Ai soggetti in studio è stato richiesto di non assumere caffè o bevande contenenti caffeina nelle 12 ore precedenti la raccolta.

I campioni sono quindi stati estratti e analizzati in HPLC con rivelatore UV. La metodica è stata adattata da quanto riportato in letteratura da Lequang *et al.*

Estrazione: le urine, in ragione di 10 ml, centrifugate per 15 minuti a 3000 g e acidificate a pH 5,0 con acido acetico, sono state estratte su colonnine di silice condizionate con acqua. Il campione è stato quindi eluito con 2 ml di 90% metanolo e 10% ammoniacca. L'eluato portato a secco con centrifuga a vuoto è stato successivamente risospeso con 100 µl della fase mobile utilizzata per l'analisi (fattore di concentrazione del campione 100).

I campioni sono stati analizzati per via cromatografica liquida (HPLC). Il quantita-

tivo iniettato è di 20 µl e la separazione ottimizzata per mezzo di un gradiente di concentrazione tampone acetato/metanolo/acetonitrile, su colonna a fase inversa. La durata dell'analisi è di 18 minuti. La rivelazione della cotinina urinaria è ottenuta per via fotometrica a 263 nm. La metodica ha una sensibilità di 20 ng/ml.

Materiale utilizzato:

- colonnine in silica gel 3 ml Bakerbond SPE Baker;
- centrifuga a vuoto Univapo-Uniequip;
- colonna analitica: Adsorbosphere C18, 250 mm x 4,6 mm i.d., Alltech;
- fase mobile: tampone acetato di sodio 1M/metanolo/acetonitrile/acqua (40/290/20/650) portata a pH 6,472 con trietilammina;
- autocampionatore, pompa, rivelatore Diode Array, sistema Hewlett Packard serie 1050; software di gestione: Chem Station HP Italia.

Quale standard interno è stato utilizzato il 2-fenilimidazolo in quanto presenta caratteristiche fisico chimiche simili a quelle della cotinina, ma un tempo di ritenzione diverso e quindi non interferente con il dosaggio dell'analita.

7.6 Dati anamnestici

7.6.1 Scheda comparti

Per ogni soggetto è stata compilata, da parte dei tecnici addetti al monitoraggio ambientale, una scheda standardizzata comprendente informazioni sulle caratteristiche dei vari comparti di vita frequentati nel giorno dell'indagine. La scheda è stata organizzata in modo tale da fornire un quadro caratterizzante le varie possibili sorgenti di inquinanti aerodispersi.

Per quanto concerne gli uffici sono state censite le caratteristiche costruttive e di arredamento dell'ambiente di lavoro, la presenza e utilizzo di macchine e di materiali per ufficio ed eventuali caratteristiche peculiari della postazione di lavoro.

Per quanto concerne le abitazioni sono state censite l'ubicazione geografica della abitazione e le caratteristiche costruttive e di arredamento dei vari locali.

Infine per quanto concerne il comparto trasporti sono state censite le condizioni meteorologiche del giorno dell'indagine, i mezzi di trasporto e le relative caratteristiche.

7.6.2 Scheda abitudini dietetiche e voluttuarie

Nel giorno della raccolta dei campioni biologici, a ogni soggetto è stato richiesto di rispondere a domande inerenti le abitudini dietetiche e voluttuarie mirate a verificare condizioni che potessero influenzare i risultati degli indicatori biologici investigati.

In particolare è stato investigato il fumo attivo e passivo, l'assunzione di alcool e di bevande contenenti caffeina, le abitudini alimentari (con particolare riguardo per i cibi cotti alla griglia o affumicati) e l'assunzione di farmaci negli ultimi quattro mesi.

La compilazione dell'apposita scheda è stata assistita da un operatore sanitario.

7.6.3 Diario delle attività

A ogni soggetto è stato distribuito all'inizio del giorno di indagine un diario da compilare per la descrizione analitica dei tempi di permanenza nei vari comparti di vita e della esposizione a fumo attivo e passivo.

In particolare ogni soggetto ha segnato per ogni periodo di 10 minuti la propria permanenza presso il proprio ufficio, un altro ufficio o all'esterno dell'edificio, presso la propria abitazione o all'esterno di essa e, infine, se impegnato in tragitti a piedi o in metropolitana, o tram o in automobile; il soggetto ha inoltre indicato le sigarette che ha fumato o alle quali è stato passivamente esposto.

La scheda utilizzata costituisce l'appendice 1.

7.7 Elaborazione statistica dei dati

Tutti i parametri numerici ricavati dalle indagini effettuate sono stati elaborati statisticamente utilizzando il programma statistico SPSS/PC⁺.

Le concentrazioni dei parametri risultate inferiori al limite di sensibilità analitico del metodo adottato sono state considerate, a fini statistici, pari alla metà del limite stesso. Trattandosi di variabili distribuite in maniera prevalentemente asimmetrica e discrete, si è optato per l'utilizzo dei test non parametrici di Mann-Whitney o di Kruskal-Wallis.

Per lo studio delle correlazioni tra variabili è stato utilizzato il coefficiente di correlazione dei ranghi di Kendall; il coefficiente di correlazione di Pearson è stato impiegato per il calcolo delle correlazioni tra i parametri biologici dopo la loro trasformazione logaritmica; la normalizzazione della loro distribuzione è stata verificata attraverso il Kolmogorov-Smirnov test.

Si è scelto per tutte le analisi un livello di significatività del 5% ($p < 0,05$).

7.8 Risultati

7.8.1 Tempi di permanenza nei vari comparti e mezzi di trasporto utilizzati

In *tabella 7.3* vengono riportati i tempi medi di permanenza nei singoli comparti di vita. I soggetti hanno trascorso il loro tempo soprattutto negli ambienti *indoor*, abitazione (59%) e ufficio (35%), e solo il 6% nei tragitti abitazione/casa e viceversa.

Comparti	Tempo (%)
Ufficio	35%
Abitazione	59%
Trasporti	6%

Tabella 7.3 - Tempi medi di permanenza nei singoli comparti di vita.

In *tabella 7.4* vengono riportati in dettaglio le informazioni circa i mezzi di trasporto utilizzati e la durata dei trasferimenti. I mezzi di trasporto più utilizzati sono stati il tram e la metropolitana. Si segnala che tutti i soggetti hanno percorso un tratto a piedi e che circa il 50% ha utilizzato più di un mezzo di trasporto.

Tempo	Piedi		Metropolitana		Tram		Automobile	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Non utilizzato	0	0	47	53	47	41	76	74
Fino a 10'	47	38	7	1	4	4	4	1
11'/20'	43	48	25	23	20	23	10	10
>20'	10	14	21	23	29	32	10	15

1 - Trasferimento ufficio-abitazione

2 - Trasferimento abitazione-ufficio

Tabella 7.4 - Mezzi di trasporto utilizzati e durata dei trasferimenti.

7.8.2 Livelli di esposizione agli agenti aerodispersi

Per ogni soggetto sono stati determinati i livelli di esposizione personale nei singoli comparti. Integrando il livello di esposizione del singolo comparto con il tempo di permanenza nello stesso è stata calcolata l'esposizione media ponderata giornaliera per ciascun inquinante; è stato inoltre determinato il contributo di ogni comparto rispetto alla esposizione giornaliera complessiva.

I valori di gruppo sono espressi come mediana in quanto è stato verificato che la trasformazione logaritmica dei dati non ha portato alla normalizzazione delle distribuzioni.

I livelli riscontrati sono stati confrontati con i valori di riferimento attualmente proposti per la verifica della qualità dell'aria.

7.8.2.1 Benzene

In tabella 7.5 sono riportati i livelli di esposizione personale a benzene rilevati in ogni comparto e il valore medio giornaliero. Vengono inoltre riportati i casi in cui si è osservato un superamento del valore di $15 \mu\text{g}/\text{m}^3/\text{anno}$ fissato come obiettivo di qua-

		Trasferimento A/U	Ufficio	Trasferimento U/A	Abitazione	Media 24 h
Valori complessivi	n.	96	97	93	98	84
	Mediana	22,0	26,0	19,0	23,5	26,5
	Minimo	<1	<1	<1	<1	1,0
	Massimo	289,0	270,0	128,0	135,0	91,0
Casi superiori al valore limite di riferimento $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (annuo) DM 25 novembre 1994		59,1%	73,2%	64,6%	60,2%	75,0%

Tabella 7.5 - Risultati del monitoraggio ambientale (benzene in $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

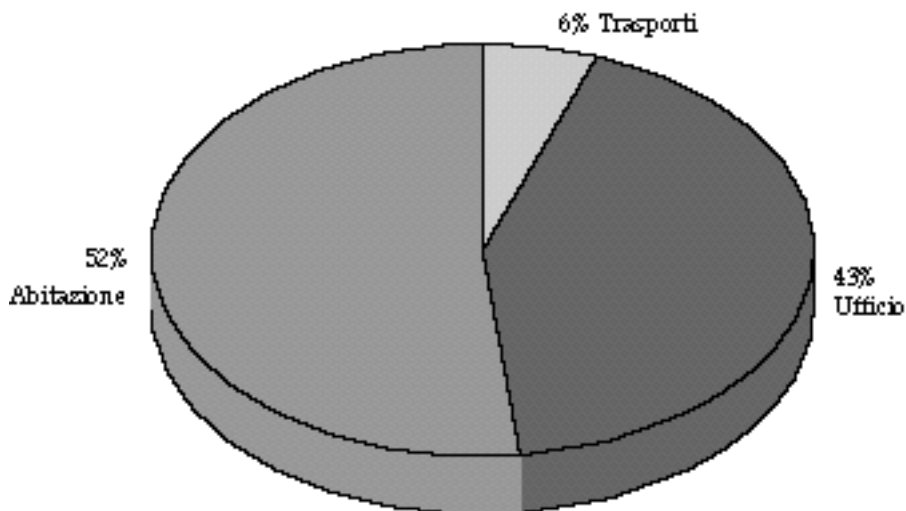


Figura 7.1 - Contributo di ogni comparto all'esposizione giornaliera al benzene.

lità per l'aria esterna dal Decreto Ministeriale del Ministero dell'Ambiente del 25 novembre 1994, in assenza di limiti proposti specificatamente per gli ambiti *indoor*.

In figura 7.1 viene riportato il contributo, espresso in percentuale, di ogni comparto alla esposizione giornaliera.

In tabella 7.6 sono confrontati i livelli di esposizione personale a benzene rilevati in occasione della campagna estiva e di quella invernale.

L'esposizione giornaliera a benzene è risultata pari a $26,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (minimo e massimo rispettivamente: $1-91 \mu\text{g}/\text{m}^3$); si è osservato un superamento del valore guida di $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 75% dei casi.

I valori di gruppo più elevati sono stati riscontrati nel comparto ufficio (valore mediano $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$); i comparti *indoor* abitazione e ufficio sono risultati determinare la porzione prevalente di esposizione a tale inquinante (rispettivamente 51,8% e 42,6%), mentre i tragitti il 5,6%.

L'esposizione giornaliera è risultata significativamente superiore nel periodo estivo rispetto a quello invernale (valori mediani rispettivamente $32,7$ e $22,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) per la presenza nel periodo estivo di livelli più elevati nei comparti *indoor*.

7.8.2.2 Toluene

In tabella 7.7 sono riportati i livelli di esposizione personale a toluene rilevati in ogni comparto e il valore medio giornaliero.

In figura 7.2 viene riportato il contributo, espresso in percentuale, di ogni comparto alla esposizione giornaliera.

In tabella 7.8 sono confrontati i livelli di esposizione personale a toluene rilevati in occasione della campagna estiva e di quella invernale.

L'esposizione giornaliera a toluene è risultata pari a $37,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (minimo e massimo rispettivamente: $1 - 225,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Nessun caso è risultato superiore al valore di riferimento di $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ proposto come media settimanale.

		Trasferimento A/U	Ufficio	Trasferimento U/A	Abitazione	Media 24 h
Periodo estivo	n.	46	48	44	48	36
	mediana	19,5	36,0*	15,0	3,0*	32,7*
	minimo	<1	<1	<1	<1	1,0
	massimo	289,0	270,0	128,0	135,0	91,0
Periodo invernale	n.	50	49	49	50	48
	mediana	26,0	22,0	21,0	17,5	22,3
	minimo	<1	<1	<1	<1	1,0
	massimo	112,0	156,0	127,0	87,0	67,9

* = Differenza estate-inverno significativa al test U di Mann Whitney (p<0,05)

Tabella 7.6 - Confronto tra la campagna estiva e quella invernale (benzene in $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

		Trasferimento A/U	Ufficio	Trasferimento U/A	Abitazione	Media 24 h
Valori complessivi	n.	97,0	97,0	95,0	98,0	87,0
	mediana	76,0	32,0	55,0	31,0	37,9
	minimo	<1	<1	<1	<1	1,0
	massimo	645,0	446,0	374,0	450,0	225,8

Tabella 7.7 - Risultati del monitoraggio ambientale (toluene in $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

		Trasferimento A/U	Ufficio	Trasferimento U/A	Abitazione	Media 24 h
Periodo estivo	n.	47	48	46	48	39
	mediana	66,0	30,0	48,5	21,5	29,1
	minimo	<1	<1	<1	<1	1,0
	massimo	645,0	389,0	335,0	450,0	225,8
Periodo invernale	n.	50	49	49	50	48
	mediana	82,5	34,0	69,0	37,0*	41,8*
	minimo	<1	8,0	<1	<1	15,7
	massimo	382,0	446,0	374,0	145,0	213,2

* = Differenza estate-inverno significativa al test U di Mann Whitney (p<0,05)

Tabella 7.8 - Confronto tra la campagna estiva e quella invernale (toluene in $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

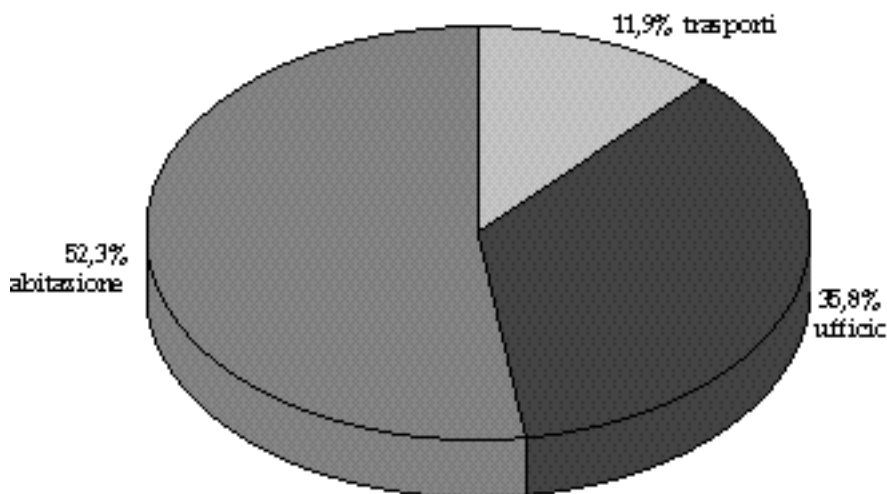


Figura 7.2 - Contributo di ogni comparto all'esposizione giornaliera al toluene.

I valori di gruppo più elevati sono stati riscontrati durante i tragitti (valori mediани 76 e 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); i compartimenti *indoor* abitazione ed ufficio sono risultati determinare la porzione prevalente di esposizione a tale inquinante (rispettivamente 52,3% e 35,8%), mentre i tragitti contribuiscono per l'11,9%.

L'esposizione giornaliera è risultata significativamente superiore nel periodo invernale rispetto a quello estivo (valori mediани rispettivamente 41,8 e 29,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) per la presenza nel periodo invernale di livelli più elevati in tutti i compartimenti.

7.8.2.3 Xileni

In tabella 7.9 sono riportati i livelli di esposizione personale a xileni (espressi come somma di m,p-xileni e o-xileni) rilevati in ogni comparto e il valore medio giornaliero.

In figura 7.3 viene riportato il contributo, espresso in percentuale, di ogni comparto alla esposizione giornaliera.

In tabella 7.10 sono confrontati i livelli di esposizione personale a xileni rilevati in occasione della campagna estiva e di quella invernale.

L'esposizione giornaliera a xileni è risultata pari a 19,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (minimo e massimo rispettivamente: 4-99,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

I valori di gruppo più elevati sono stati riscontrati durante i tragitti (valori mediани 60 e 43 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); i compartimenti *indoor* abitazione e ufficio sono risultati determinare la porzione prevalente di esposizione a tale inquinante (rispettivamente 47,2% e 34,5%), mentre i tragitti il 18,3%.

L'esposizione giornaliera è risultata significativamente superiore nel periodo invernale rispetto a quello estivo (valori mediани rispettivamente 21,2 e 15,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) per la presenza nel periodo invernale di livelli più elevati in tutti i compartimenti.

		Trasferimento A/U	Ufficio	Trasferimento U/A	Abitazione	Media 24 h
Valori complessivi	n.	97	970	95	98	87
	mediana	60,0	20,0	43,0	16,5	19,6
	minimo	<1	3,0	<1	<1	4,0
	massimo	772,0	233,0	395,0	85,0	99,2

Tabella 7.9 - Risultati del monitoraggio ambientale (xileni in $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

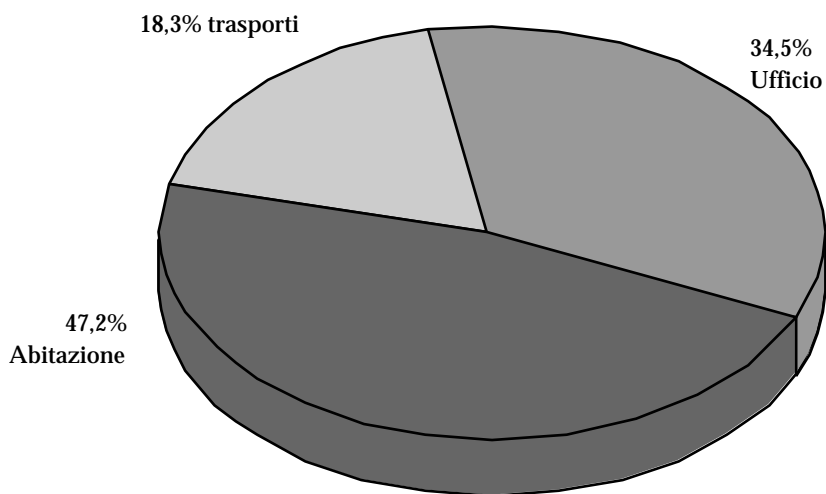


Figura 7.3 - Contributo di ogni comparto all'esposizione giornaliera agli xileni.

		Trasferimento A/U	Ufficio	Trasferimento U/A	Abitazione	Media 24 h
Valori complessivi	n.	47	48	46	48	39
	mediana	50,0	15,5	38,0	12,0	15,7
	minimo	<1	3,0	<1	<1	4,0
	massimo	772,0	233,0	395,0	85,0	99,2
Valori complessivi	n.	50	49	49	50	48
	mediana	68,0	21,0	62,0	18,0*	21,2*
	minimo	<1	<1	<1	3,0	78,0
	massimo	342,0	143,0	250,0	83,0	69,4

* = Differenza estate-inverno significativa al test U di Mann Whitney ($p < 0,05$)

Tabella 7.10 - Confronto tra la campagna estiva e quella invernale (xileni in $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

7.8.2.4 Livelli di esposizione agli inquinanti ambientali ed esposizione a fumo di sigaretta

I livelli di esposizione agli inquinanti ambientali sono stati esaminati rispetto alla esposizione a fumo di sigaretta passivo e attivo.

In particolare in *tabella 7.11* sono riportati i livelli di esposizione medi giornalieri degli inquinanti indagati relativi ai soggetti raggruppati in tre categorie di esposizione: non fumatori, non fumatori esposti a fumo passivo e fumatori. Non sono state osservate differenze significative tra questi tre gruppi.

In *tabella 7.12* sono riportati i livelli di esposizione rilevati durante la permanenza negli uffici. L'esposizione personale a benzene è risultata significativamente più elevata nei soggetti fumatori e in quelli non-fumatori esposti a fumo passivo rispetto ai soggetti non fumatori non esposti a fumo passivo (valori mediani rispettivamente 38, 35,5 e 22 µg/m³).

In *tabella 7.13* sono riportati i livelli di esposizione rilevati durante la permanenza nel comparto abitazione. Anche in questo caso l'esposizione personale a benzene è risultata significativamente più elevata nei soggetti fumatori e in quelli non-fumatori esposti a fumo passivo rispetto ai soggetti non fumatori non esposti a fumo passivo (valori mediani rispettivamente 27,5, 32 e 19 µg/m³).

		Non fumatori	Fumatori passivi	Fumatori attivi
TVOC (µg/m ³)	n.	38	25	25
	mediana	510,7	503,1	450,8
	minimo	274,5	296,9	317,0
	massimo	1806,6	1114,2	1230,0
benzene (µg/m ³)	n.	37	23	24
	mediana	22,8	27,2	27,2
	minimo	0,2	12,7	6,9
	massimo	54,9	47,2	91,0
toluene (µg/m ³)	n.	38	24	25
	mediana	38,2	42,1	36,5
	minimo	0,9	13,7	8,0
	massimo	225,7	213,2	76,2
xileni (µg/m ³)	n.	38	24	25
	mediana	17,0	22,9	18,9
	minimo	4,1	7,1	6,2
	massimo	69,4	82,7	99,2

Tabella 7.11 - Valori di concentrazione ambientale per i soggetti raggruppati per esposizione a fumo di sigaretta - esposizione complessiva sulle 24 ore.

		Non fumatori	Fumatori passivi	Fumatori attivi
TVOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.	42	26	29
	mediana	685,0	600,0	583,0
	minimo	369,0	340,0	390,0
	massimo	2845,0	1102,0	2733,0
benzene ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.	42	26	29
	mediana	22,0	35,5*	38,0*
	minimo	<1	4,0	<1
	massimo	129,0	92,0	270,0
toluene ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.	42	26	29
	mediana	31,0	31,5	35,0
	minimo	<1	6,0	1,0
	massimo	301,0	446,0	155,0
xileni ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.	42	26	29
	mediana	15,0	23,5	20,0
	minimo	<1	3,0	<1
	massimo	143,0	233,0	143,0

* Kruskal - Wallit test significativo ($p < 0,05$)

Tabella 7.12 - Valori di concentrazione ambientale per i soggetti raggruppati per esposizione a fumo di sigaretta - comparto ufficio.

		Non fumatori	Fumatori passivi	Fumatori attivi
TVOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.	66	10	22
	mediana	337,0	484,0	332,0
	minimo	192,0	267,0	220,0
	massimo	2596,0	852,0	1052,0
benzene ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.	66	10	22
	mediana	19,0	32,0*	27,5*
	minimo	0,0	0,0	2,0
	massimo	135,0	70,0	124,0

segue

		Non fumatori	Fumatori passivi	Fumatori attivi
toluene ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.	66	10	22
	mediana	31,5	26,5	33,0
	minimo	0,0	5,0	0,0
	massimo	450,0	95,0	102,0
xileni ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.	66	10	22
	mediana	16,5	18,0	16,5
	minimo	0,0	1,0	1,0
	massimo	83,0	85,0	43,0

* Kruskal - Wallit test significativo ($p < 0,05$)

Tabella 7.13 - Valori di concentrazione ambientale per i soggetti raggruppati per esposizione a fumo di sigaretta - comparto abitazione.

		Vari	Tram	Metropolitana	Auto
TVOC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.	46	25	11	11
	mediana	388,9	380,7	799,4*	1308,4*
	minimo	<1	91,9	<1	74,0
	massimo	3019,8	1546,5	2636,0	3406,7
benzene ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.	44	24	12	9
	mediana	20,2	20,2	12,3	77,0*
	minimo	<1	3,7	0,9	8,3
	massimo	100,7	65,5	80,1	176,0
toluene ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.	46	24	12	11
	mediana	45,9	44,1	39,3	145,7*
	minimo	2,4	3,2	9,4	22,0
	massimo	180,9	164,4	104,2	336,3
xileni ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n.	45	24	12	11
	mediana	58,3	51,0	32,2	170,5*
	minimo	0,5	7,0	0,5	11,9
	massimo	204,9	193,9	202,7	468,3

* Kruskal - Wallit test significativo ($p < 0,05$)

Tabella 7.14 - Valori di concentrazioni ambientali per soggetti, raggruppati per tipologia di tra-sporto.

7.8.2.5 Livelli di esposizione agli inquinanti ambientali rilevata durante i tragitti rispetto al mezzo di trasporto utilizzato

All'interno del gruppo complessivo dei soggetti indagati sono stati individuati 49 soggetti che hanno utilizzato durante i tragitti un solo mezzo di trasporto in maniera rilevante (almeno 20 minuti); in particolare 25 soggetti hanno utilizzato prevalentemente il tram, 13 soggetti la metropolitana ed 11 soggetti l'automobile. I valori di esposizione di questi gruppi di soggetti sono riportati in tabella 7.14.

L'esposizione personale ai composti organici volatili totali e singoli è risultata significativamente più elevata nei soggetti che hanno utilizzato l'automobile rispetto a quelli che hanno utilizzato il tram o la metropolitana.

7.9 Risultati relativi agli indicatori biologici

7.9.1 Risultati generali

I risultati degli indicatori biologici, trattandosi di variabili distribuite in maniera asimmetrica, sono presentati come media geometrica (GM) e deviazione standard geometrica (GSD) che sono state ottenute dopo trasformazione logaritmica dei dati; la normalizzazione della loro distribuzione è stata verificata attraverso il Kolmogorov-Smirnov test.

In tabella 7.15 sono riportati i risultati complessivi relativi a benzene e toluene ematici, all'acido *trans*, *trans*-muconico e cotinina urinari.

	n.	GM +/- GSD	Min - Max
benzene ematico (ng/l)	98	102,1 +/- 2,0	25-875
toluene ematico (ng/l)	98	390,8 +/- 1,8	119-2277
acido t, t-muconico urinario (µg/l)	99	57,7 +/- 2,5	3-360
cotinina urinaria (ng/ml)	100	55,8 +/- 9,0	10-4560

GM = Media geometrica GSD = Deviazione standard geometrica

Tabella 7.15 - Concentrazioni degli indicatori biologici rilevate nei soggetti allo studio.

	toluene ematico	acido t,t-muconico urinario	cotinina urinaria
benzene ematico	0,60*	0,29*	0,68*
toluene ematico	-	0,21*	0,44*
acido t, t-muconico urinario	-	-	0,45*

* = statisticamente significativo (p<0,05)

ns = non significativo (p>0,05)

Tabella 7.16 - Correlazioni tra gli indicatori biologici espresse mediante il coefficiente r di Pearson.

I livelli degli indicatori biologici sono stati tra loro correlati attraverso il coefficiente *r* di Pearson; in *tabella 7.16* sono riportati i risultati di tale studio. Tutti gli indicatori sono risultati correlare tra loro in maniera significativa.

7.9.1.1 Livelli degli indicatori ed esposizione a fumo di sigaretta

Le concentrazioni degli indicatori biologici sono state esaminate rispetto alla esposizione a fumo di sigaretta passivo e attivo. In *tabella 7.17* sono riportate le concentrazioni medie relative ai gruppi non fumatori non esposti a fumo passivo, non fumatori esposti a fumo passivo e fumatori.

Le concentrazioni ematiche di benzene e di toluene sono risultate significativamente più elevate nei soggetti fumatori rispetto ai soggetti non-fumatori esposti a fumo passivo e ai soggetti non fumatori non esposti a fumo passivo; non sono state osservate differenze tra i soggetti non-fumatori esposti a fumo passivo e i soggetti non fumatori non esposti a fumo passivo.

Anche le concentrazioni urinarie di acido *trans, trans*-muconico e cotinina sono risultate significativamente più elevate nei soggetti fumatori rispetto ai soggetti non fumatori esposti a fumo passivo e ai soggetti non fumatori non esposti a fumo passivo; per questi indicatori sono stati inoltre osservati valori più elevati, tuttavia non statisticamente significativi, tra i soggetti non fumatori esposti a fumo passivo e i soggetti non fumatori non esposti a fumo passivo.

In *tabella 7.18* sono riportati i risultati delle correlazioni nei soggetti fumatori tra numero di sigarette fumate e livelli degli indicatori biologici. Le concentrazioni di tutti gli indicatori biologici, in particolare quelle del benzene ematico (*r* = 0,65), sono risultate significativamente correlate con il numero di sigarette fumate.

In *tabella 7.19* sono riportati i risultati delle correlazioni nei soggetti non fumatori

		Non esposti	Fumatori passivi	Fumatori attivi
benzene ematico (ng/l)	n	41	27	30
	GM +/- GSD (Min - Max)	79,4 +/- 1,6 (25 - 224)	79,4 +/- 1,6 (29 - 164)	199,5° +/- 2,0 (68 - 875)
toluene ematico (ng/l)	n	41	27	30
	GM +/- GSD (Min - Max)	316,2 +/- 1,6 (119 - 871)	398,1 +/- 2,0 (141 - 2277)	630,9° +/- 1,6 (226 - 1545)
acido t, t- muconico urinario (ng/l)	n	42	26	31
	GM +/- GSD (Min - Max)	39,8 +/- 2,5 (3 - 270)	50,1 +/- 2,0 (10 - 249)	100° +/- 2,5 (3 - 360)
cotinina urinaria (ng/ml)	n	42	27	31
	GM +/- GSD (Min - Max)	12,6 +/- 2,0 (10 - 400)	20,0 +/- 2,5 (10 - 160)	100° +/- 3,2 (3 - 360)

* = Differenza statisticamente significativa verso il gruppo dei non esposti (test di Student *p*<0,05)

Tabella 7.17 - Concentrazioni degli indicatori biologici rilevate nei soggetti raggruppati per esposizione a fumo di sigaretta.

	N. sigarette fumatori
benzene ematico	0,65*
toluene ematico	0,46*
acido t, t-muconico urinario	0,36*
cotina urinaria	0,40*

* = Statisticamente significativo (p<0,05)

Tabella 7.18 - Correlazioni tra le concentrazioni degli indicatori biologici e il numero di sigarette fumate nei soggetti fumatori, espresse mediante il coefficiente di Pearson.

	N. sigarette fumatori
benzene ematico	0,40*
toluene ematico	0,22*
acido t, t-muconico urinario	ns
cotina urinaria	0,39*

* = Statisticamente significativo (p<0,05)

ns = non significativo (p>0,05)

Tabella 7.19 - Correlazioni tra le concentrazioni degli indicatori biologici e il numero di sigarette a cui sono risultati esposti i soggetti non fumatori, espresse mediante il coefficiente di Pearson.

esposti a fumo passivo tra il numero di sigarette a cui sono stati esposti e i livelli degli indicatori biologici. Le concentrazioni del benzene ematico e della cotinina urinaria sono risultate significativamente correlate con il numero di sigarette a cui i soggetti erano stati esposti.

7.9.2 Studio di correlazione tra i livelli medi giornalieri di esposizione agli inquinanti e le concentrazioni degli indicatori biologici

In *tabella 7.20* sono riportati i risultati dello studio di correlazione tra i livelli medi giornalieri di esposizione ai vari parametri indagati e le concentrazioni degli indicatori biologici.

È stata osservata una debole ma significativa correlazione tra esposizione a benzene e benzene ematico.

	NOx (24 h)	PM10 (24 h)	TVOC (24 h)	benzene (24 h)	toluene (24 h)	xileni (24 h)	formaldeide (24 h)	CO (24 h)
benzene ematico	ns	ns	ns	0,21*	ns	ns	ns	ns
toluene ematico	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	0,26*
acido t, t-muconico urinario	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
cotina urinaria	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns

* = Statisticamente significativo ($p < 0,05$)

ns = non significativo ($p > 0,05$)

Tabella 7.20 - Correlazioni tra i livelli di esposizione media nella 24 ore ai vari parametri ambientali e le concentrazioni degli indicatori biologici espresse mediante il coefficiente T di Kendall.

7.10 Discussione dei livelli di esposizione agli agenti aerodispersi

7.10.1 Analisi dei livelli di esposizione agli agenti aerodispersi

L'esposizione giornaliera a benzene è risultata pari a $26,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (minimo e massimo rispettivamente: $1-91 \mu\text{g}/\text{m}^3$); si è osservato nel 75% dei casi un superamento del valore guida di $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ fissato come obiettivo di qualità per l'aria esterna dal Decreto Ministeriale del Ministero dell'Ambiente del 25 novembre 1994. I comparti *indoor* abitazione e ufficio sono risultati determinare la porzione prevalente di esposizione a tale inquinante (rispettivamente 51,8% e 42,6%), mentre i tragitti hanno contribuito solo per il 5,6%.

L'esposizione giornaliera è risultata significativamente superiore nel periodo estivo rispetto a quello invernale (valori mediani rispettivamente $32,7$ e $22,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) per la presenza nel periodo estivo di livelli più elevati nei comparti *indoor*.

I valori di gruppo più elevati sono stati riscontrati nel comparto ufficio (valore mediano $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

L'esposizione personale al benzene è risultata più elevata nei soggetti fumatori e in quelli non fumatori esposti a fumo passivo rispetto ai soggetti non fumatori non esposti a fumo passivo; in particolare tale differenza è risultata significativa quando sono stati valutati i singoli comparti ufficio e abitazione.

Nel comparto tragitti l'esposizione personale a benzene è risultata significativamente più elevata nei soggetti che avevano utilizzato l'automobile rispetto a quelli che avevano utilizzato il tram o la metropolitana. Tale dato appare attribuibile alla emissione di benzene con il gas di scarico delle autovetture a benzina.

I dati concordano con quanto evidenziato dalla Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (CCTN) che ha recentemente esaminato la problematica dell'esposizione a benzene; in particolare sulla base dei livelli ambientali riscontrati in indagini effettuate in varie città italiane, l'esposizione media giornaliera della popolazione italiana è risultata compresa tra 10 e $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

I livelli di esposizione a benzene appaiono anche simili a quanto riscontrato nell'ambito delle ricerche TEAM promosse negli Stati Uniti dalla Environmental Protection Agency per la valutazione dell'esposizione personale a composti organici. In particolare uno di questi studi ha riguardato 600 soggetti selezionati per essere rappresentativi di 700.000 residenti in città di 4 stati americani. Ogni soggetto ha indossato per 2 periodi consecutivi di 12 ore un campionatore personale; contemporaneamente sono stati posti dei campionatori fissi nelle abitazioni dei soggetti e all'esterno. Al fine di stimare l'esposizione complessiva sono stati raccolti e analizzati anche campioni di acqua delle abitazioni. Le conclusioni principali dello studio sono state:

- i valori di esposizione personale ai vari agenti chimici sono risultati superiori rispetto ai valori *outdoor*; per esempio l'esposizione personale media a benzene è risultata nelle varie popolazioni intorno ai $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ contro valori *outdoor* di circa $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$; le cause di tali maggiori livelli *indoor* sono state attribuite a specifiche sorgenti *indoor*, quali per esempio il fumo attivo e passivo;
- la via inalatoria ha reso conto di più del 99% dell'esposizione complessiva ai composti organici indagati, incluso il benzene;
- l'esposizione giornaliera a toluene è risultata pari a $37,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (minimo e massimo rispettivamente: $1-225,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$); in nessun caso è stato osservato il superamento del livello proposto dalla WHO di $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media settimanale. L'esposizione giornaliera è risultata significativamente superiore nel periodo invernale rispetto a quello estivo (valori mediani rispettivamente $41,8$ e $29,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) per la presenza nel periodo invernale di livelli più elevati in tutti i comparti.

I valori di gruppo più elevati sono stati riscontrati durante i tragitti (valori mediani 76 e $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$); i comparti *indoor* abitazione e ufficio sono risultati determinare la porzione prevalente di esposizione a tale inquinante (rispettivamente $52,3\%$ e $35,8\%$), mentre i tragitti hanno contribuito solo per il $11,9\%$.

L'esposizione giornaliera a xileni è risultata pari a $19,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (minimo e massimo rispettivamente: $4-99,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). L'esposizione giornaliera è risultata significativamente superiore nel periodo invernale rispetto a quello estivo (valori mediani rispettivamente $21,2$ e $15,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) per la presenza nel periodo invernale di livelli più elevati in tutti i comparti.

I valori di gruppo più elevati sono stati riscontrati durante i tragitti (valori mediani 60 e $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$); i comparti *indoor* abitazione e ufficio sono risultati determinare la porzione prevalente di esposizione a tale inquinante (rispettivamente $47,2\%$ e $34,5\%$), mentre i tragitti hanno contribuito solo per il $18,3\%$.

L'esposizione personale a toluene e xileni è risultata significativamente più elevata nei soggetti che avevano utilizzato l'automobile rispetto a quelli che avevano utilizzato il tram o la metropolitana. Anche per questi composti si conferma l'importanza della sorgente traffico autoveicolare.

L'esposizione a benzene e a toluene è stata valutata anche attraverso la determinazione degli indicatori biologici che ha confermato l'importanza del fumo nella determinazione dell'esposizione a questi composti. Infatti le concentrazioni ematiche di benzene e toluene sono risultate significativamente più elevate nei soggetti fumatori (media geometrica e deviazione standard geometrica rispettivamente $199,5 \pm 2,0 \text{ ng/l}$ e $630,9 \pm 1,6 \text{ ng/l}$) rispetto ai soggetti non fumatori (rispettivamente $79,4 \pm 1,6 \text{ ng/l}$ e $316,2 \pm 1,6 \text{ ng/l}$).

Per quanto concerne altri studi eseguiti su gruppi della popolazione generale appare

di interesse segnalare i livelli medi di benzene e toluene ematici rilevati in uno studio italiano in 656 soggetti non professionalmente esposti che sono risultati nei soggetti fumatori pari a rispettivamente 435 ng/l e 897 ng/l e nei soggetti non fumatori pari a $256,62 \pm 62$ ng/l e 114 ± 573 ng/l. In un altro studio italiano eseguito su 39 vigili della città di Milano i livelli di benzene e toluene ematici sono risultati nei soggetti fumatori pari a rispettivamente 358 ± 118 ng/l e 1200 ± 410 ng/l (valori medi e deviazione standard) e nei soggetti non fumatori pari a $256,62 \pm 62$ ng/l e 114 ± 573 ng/l. Nel complesso tali concentrazioni appaiono superiori a quanto evidenziato nel nostro studio ma si ritiene che tali differenze siano attribuibili sostanzialmente alle differenti metodiche analitiche utilizzate.

Al fine di valutare l'importanza dell'esposizione attiva e passiva a fumo di sigaretta sono stati indagati anche due altri indicatori biologici: l'acido *trans, trans*-muconico urinario che è un metabolita del benzene e la cotinina urinaria che è un metabolita della nicotina. Entrambi sono indicatori di una recente esposizione.

I livelli di questi due indicatori biologici sono risultati significativamente più elevati nei soggetti fumatori rispetto a quelli non fumatori. Per quanto concerne i soggetti non fumatori ma esposti a fumo ambientale (fumatori passivi) appare di interesse segnalare che le concentrazioni di toluene ematico, acido *trans, trans*-muconico e cotinina urinaria sono risultate superiori, anche se non in modo statisticamente significativo, nei fumatori passivi rispetto ai non fumatori.

7.10.2 Valutazione dell'esposizione a fumo attivo e passivo

Il fumo di sigaretta è risultato particolarmente importante nel determinare l'esposizione ai composti organici volatili. Tale evidenza emerge sia dai dati ambientali, già discussi, che dai risultati del monitoraggio biologico. Per quanto concerne quest'ultimo, sono stati riscontrati livelli superiori di benzene e toluene ematico e dell'acido *trans, trans*-muconico urinario (metabolita del benzene) nei soggetti fumatori e nei soggetti esposti a fumo passivo rispetto ai soggetti non esposti a fumo. In particolare le concentrazioni di tutti gli indicatori biologici sono risultate significativamente correlate con il numero di sigarette fumate e la concentrazione del benzene ematico è risultata significativamente correlata anche con il numero di sigarette a cui i soggetti erano stati passivamente esposti.

Per quanto concerne la valutazione dell'esposizione a fumo si segnala che i livelli di cotinina urinaria (metabolita della nicotina) sono risultati rispetto ai soggetti non esposti a fumo più elevati nei soggetti fumatori (differenza statisticamente significativa) e nei soggetti esposti a fumo passivo (differenza che però non raggiunge la significatività statistica); inoltre la concentrazione di tale indicatore è risultata significativamente correlata con il numero di sigarette fumate e con il numero di sigarette a cui i soggetti erano stati passivamente esposti. La determinazione della cotinina urinaria appare essere l'indicatore di scelta per il monitoraggio biologico dell'esposizione a fumo passivo.

7.11 Aspetti generali dello studio e prospettive di approfondimento

La valutazione dell'esposizione della popolazione generale a inquinanti aerodispersi costituisce un argomento molto complesso per le diverse problematiche che comporta.

Innanzitutto, poiché l'esposizione di un soggetto a un inquinante aerodisperso può essere definita come il contatto di un soggetto con una data sostanza presente nel-

l'ambiente a una certa concentrazione e per un certo periodo di tempo, l'esposizione complessiva è il risultato dell'integrazione dei livelli di esposizione personale del singolo soggetto e dei relativi periodi di tempo di esposizione.

Nel nostro studio, al fine di quantificare l'esposizione complessiva nella giornata, i parametri sono stati indagati mediante la caratterizzazione dell'esposizione personale frazionata nei vari comparti di vita; ciò ha permesso anche di definire il ruolo di ogni singolo comparto sull'esposizione complessiva. Per meglio caratterizzare l'esposizione sono stati dosati alcuni indicatori biologici che consentono di avere ulteriori dati sull'esposizione complessiva dei soggetti. Particolare rilevanza è stata data al controllo dell'esposizione a fumo attivo e passivo in quanto esso costituisce un fattore importante di esposizione.

Un altro problema di questo tipo di studi è rappresentato dalla selezione di un gruppo di soggetti rappresentativo della popolazione generale e dalla effettuazione di un'indagine che tenga conto delle varie condizioni di esposizione (per esempio le varie condizioni climatiche e meteorologiche).

A causa delle metodologie complesse e costose che è stato necessario utilizzare per caratterizzare i livelli espositivi attesi (generalmente molto bassi) nella popolazione generale, nel complesso l'indagine ha riguardato un gruppo numericamente limitato della popolazione.

In particolare, per quanto concerne l'aspetto della rappresentatività del nostro gruppo di soggetti rispetto alla popolazione generale, si è deciso di condurre lo studio su lavoratori d'ufficio, in quanto tale categoria costituisce più del 80% della forza lavoro totale dei soggetti residenti in Milano.

Per quanto concerne le caratteristiche personali dei soggetti, il campione indagato è composto da soggetti di entrambi i sessi, sia fumatori che non fumatori.

I soggetti sono stati selezionati tra i lavoratori di due edifici posti nel centro di Milano, che erano già stati indagati in nostri precedenti studi, in quanto presentavano caratteristiche che potevano essere generalizzabili a molti lavoratori d'ufficio di Milano per quanto concerne gli ambienti di lavoro e di abitazione e le modalità di trasferimento in città. In particolare i soggetti lavorano in uffici sia singoli che occupati insieme ad altri colleghi, dislocati in vari piani e ventilati in modo naturale e meccanico. Le abitazioni dei soggetti indagati sono poste principalmente all'esterno della circoscrizione delimitata dai piazzali Loreto, Corvetto, Napoli e Lugano e dislocate su vari piani.

Inoltre occorre considerare che questi erano gruppi di lavoratori per i quali la partecipazione allo studio non presentava particolari problemi organizzativi; infatti l'indagine ha richiesto anche l'autorizzazione dei datori di lavoro a che si effettuassero i monitoraggi negli ambienti di lavoro durante l'orario di servizio; è stato inoltre necessario ottenere la disponibilità di ogni soggetto a essere monitorato presso la propria abitazione e durante i tragitti, oltre a essere sottoposto a prelievo del campione ematico nonché a compilazione dei questionari.

Poiché l'indagine ha riguardato nel complesso 100 giornate-uomo di monitoraggio (in particolare 50 soggetti nella campagna estiva e 50 nella campagna invernale) riteniamo siano state rappresentate le varie possibili condizioni di esposizione; infatti sono state così comprese durante lo studio varie condizioni climatiche e meteorologiche che si possono presentare a Milano.

I valori di esposizione personale rilevati in questo gruppo selezionato di soggetti

appare essere sufficientemente rappresentativo dell'esposizione personale dei soggetti residenti in Milano addetti a lavoro d'ufficio e la estensione dei risultati alla popolazione generale di Milano può essere fatta solo con estrema cautela.

Lo studio dell'esposizione della popolazione generale a inquinanti può essere condotto anche mediante metodologie che prevedono la implementazione di modelli matematici di simulazione. Tali metodologie prevedono la implementazione di un database costituito da due parti:

- la distribuzione delle concentrazioni degli inquinanti relative a specifici microambienti (*microenvironmental concentration distributions*) misurata in un campione selezionato di ambienti;
- la distribuzione della permanenza dei soggetti nei vari microambienti (*time activity distributions*) rilevata in un campione esteso di soggetti della popolazione generale.

Attraverso l'integrazione dei livelli degli inquinanti rilevati negli ambienti con i tempi di permanenza dei soggetti in tali ambienti il programma consente di stimare l'esposizione della popolazione reale dalla quale è stato selezionato un gruppo rappresentativo di soggetti; inoltre è possibile simulare l'esposizione per particolari sottogruppi di popolazione (per esempio popolazione che si muove in città con mezzi privati o popolazione che abita in aree ad alto traffico), conoscendo il profilo di inquinamento e di frequentazione dei vari ambienti. I risultati della presente indagine potranno essere analizzati anche con l'utilizzo di questo approccio modellistico.

Appendice: Diario delle attività

Diario delle attività		Sig.										Data		
ORE	Viaggio				Ufficio			Abitazione			Esp. a fumo			Altro
	piedi	tram/ bus	metro	auto	proprio	altro	est.	cucina	sogg.	camera	est.	attivo n° sig.	passivo n° sig.	
6	.15													
	.30													
	.45													
7	.15													
	.30													
	.45													
8	.15													
	.30													
	.45													
9	.15													
	.30													
	.45													
10	.15													
	.30													
	.45													
11	.15													
	.30													
	.45													
12	.15													
	.30													
	.45													

(segue)

Diario delle attività Sig. Data

ORE	Viaggio				Ufficio			Abitazione			Esp. a fumo			Altro
	piedi	tram/ bus	metro	auto	proprio	altro	est.	cucina	sogg.	camera	est.	attivo n° sig.	passivo n° sig.	
13	.15													
	.30													
	.45													
14	.15													
	.30													
	.45													
15	.15													
	.30													
	.45													
16	.15													
	.30													
	.45													
17	.15													
	.30													
	.45													
18	.15													
	.30													
	.45													
19	.15													
	.30													
	.45													
20	.15													
	.30													
	.45													
21	.15													
	.30													
	.45													
22	.15													
	.30													
	.45													
23	.15													
	.30													
	.45													
6	.15													
	.30													
	.45													
7	.15													
	.30													
	.45													
8	.15													
	.30													
	.45													
9	.15													
	.30													
	.45													

Note

Capitolo 8

Effetti dell'inquinamento dell'aria da composti aromatici sulla salute dell'uomo

Marco Maroni, Daniela Alcini, Paolo Carrer, Domenico Cavallo,
Franco Visigalli, Antonio Colombi e Marina Buratti

Sommario

Nelle indagini per la valutazione della qualità dell'aria, l'utilizzo di un questionario per il rilievo dei disturbi che i cittadini attribuiscono alle condizioni ambientali è un utile complemento nell'approccio e definizione delle problematiche ambientali. Il giudizio fornito dagli occupanti, infatti, è l'unico modo per ottenere informazioni sul comfort e sugli eventuali sintomi accusati che possono essere messi in relazione ai diversi fattori ambientali. In questo contesto nell'ambito delle campagne descritte nel capitolo precedente ad ognuno dei soggetti indagati è stato anche chiesto di compilare un questionario per il rilievo di alterazioni del comfort e degli effetti sulla salute. Vengono inoltre discussi i risultati delle esposizioni ai composti aromatici riportate nel capitolo sette e presentati i principali risultati emersi dall'analisi di tale questionario.

8.1 Introduzione

L'inquinamento dell'aria costituisce uno dei principali fattori ambientali di rischio per la salute dell'uomo e numerose sono le patologie sul cui sviluppo e decorso si ritiene che esso possa influire: affezioni respiratorie acute e croniche (bronchite, enfisema, asma, influenza, rinite ecc.), alterazioni del sistema nervoso, intossicazioni, irritazioni oculari e neoplasie (in particolare polmonari), e anche alterazioni del comfort (esalazioni moleste, riduzione della visibilità). L'inquinamento dell'aria determina, inoltre, danneggiamento di materiali e costruzioni, compromissione delle colture e della vegetazione, ed alterazioni del clima.

Nei centri urbani l'inquinamento dell'aria atmosferica è un problema attuale, anche se già da molto tempo conosciuto, e notevolmente dibattuto sia a livello scientifico che di opinione pubblica. L'inquinamento atmosferico è dovuto alle emissioni provenienti da varie attività umane, identificabili sinteticamente in tre categorie di sorgenti: impianti fissi di combustione, impianti produttivi e traffico motorizzato. Tali fonti producono inquinanti diversi sia sotto il profilo qualitativo che quantitativo. Tipiche sono le emissioni di ossidi di zolfo, di azoto, di carbonio e di pulviscolo da impianti fissi di combustione e quelle di monossido di carbonio, piombo, ossidi di azoto ed idrocarburi dai veicoli a motore (traffico urbano ed extraurbano). Estremamente variabili, da caso a caso, sono le emissioni provenienti dal ciclo produttivo dei diversi impianti industriali.

Recentemente l'attenzione del mondo scientifico è stata posta anche sui problemi posti dalla contaminazione dell'aria degli ambienti confinati non-industriali (*indoor air quality*). Infatti, la popolazione trascorre la maggior parte del proprio tempo in ambienti confinati (abitazioni, uffici, mezzi di trasporto) dei quali si è assistito ad un rapido scadimento della qualità complessiva dell'aria interna. La qualità dell'aria degli ambienti *indoor* è influenzata in parte dai livelli esterni di inquinamento ma, soprattutto, da presenza di numerose sorgenti interne che spesso determinano concentrazioni di inquinanti superiori a quelle presenti all'esterno.

Gli inquinanti indoor possono causare una vasta gamma di effetti indesiderati che vanno dal disagio sensoriale fino a gravi affezioni dello stato di salute, che comprendono anche effetti di tipo genotossico.

Sono stati evidenziati quadri patologici aventi un quadro clinico generalmente uniforme e per i quali può essere facilmente identificata una specifica eziologia; in questi casi si parla di *Building-Related Illness* e sono compresi la maggior parte delle malattie allergiche (asma bronchiale, alveolite allergica estrinseca, febbre da umidificatori), delle malattie infettive causate da batteri, virus, miceti, delle patologie da condizioni microambientali particolari, come temperatura ed umidità alterate e infine delle patologie da esposizione a polveri e a contaminanti chimici (per esempio allergie, asma).

Viene ipotizzato che molti inquinanti possano comportare un aumento di rischio per malattie cancerogene. Per questo tipo di patologie vengono indicati soprattutto il radon e il fumo passivo di sigaretta; è stato recentemente stimato che anche l'inquinamento indoor da composti organici volatili possa costituire un significativo rischio cancerogeno per i soggetti che trascorrono molto tempo in ambienti confinati.

Spesso, infine, sono state segnalate epidemie tra i lavoratori caratterizzate da quadri di sintomatologia di tipo aspecifico (irritazione agli occhi, alle prime vie aeree e alla cute, senso di costrizione toracica, cefalea, astenia) cronologicamente associati all'attività lavorativa in ambienti confinati non industriali ma per le quali non è possibile individuare uno specifico agente eziologico.

Per descrivere questi disturbi di tipo sensoriale è stato introdotto il termine di *Sick-Building Syndrome* (sindrome dell'edificio malato SBS) che l'OMS definisce come una reazione al clima *indoor* della maggior parte degli occupanti di un ambiente; i quadri più comuni sono caratterizzati da malessere accompagnato da disturbi aspecifici (cefalea, astenia, irritazione degli occhi, delle mucose e della cute, tosse, senso di costrizione toracica ecc.) e la percezione di un ambiente disagiata (aria secca, odori ecc.)

In occasione di episodi di SBS lo stato di salute delle persone esposte non risulta mai seriamente compromesso ed i sintomi sono soprattutto segni di alterazione del comfort o di un leggero malessere. Mancano sintomi obiettivi e pertanto l'incidenza e la prevalenza della patologia può essere calcolata solo sulle testimonianze dei soggetti colpiti. Vi è un sicuro effetto negativo sulla produttività del personale, anche se questo fattore non è sicuramente quantificabile.

Accanto ad una maggioranza di individui che presentano sintomi di questo genere, vi può essere una piccola percentuale di persone che, essendo particolarmente sensibile, fa registrare a causa dell'esposizione una riduzione di comfort assai pronunciata e la presenza di effetti debilitanti.

Ciascuno dei sintomi sopracitati può essere ricondotto a diversi fattori presenti nell'aria *indoor*. Tuttavia non è stato ancora identificato un fattore unico responsabile delle patologie riscontrate in questi edifici mentre, allo stato attuale delle conoscenze, l'ipotesi più accreditata è che tale sindrome sia riconducibile a una esposizione multifattoriale.

Gli effetti dovuti agli inquinanti aerodispersi si manifestano a carico di vari organi ed apparati e variano a seconda della natura dell'inquinante e del suo meccanismo di azione. La via principale di ingresso degli inquinanti aerodispersi è rappresentata dall'apparato respiratorio che rappresenta il bersaglio principale di tali agenti. Cute, mucose oculari e delle prime vie aeree, apparato cardiovascolare e immunologico possono essere interessati da alcuni tipi di inquinanti. Inoltre, alcuni tipi di sostanze, e in particolare i COV, possono provocare effetti neurosensoriali.

Certamente di particolare interesse sono le segnalazioni di un eccesso di tumori, soprattutto a carico dell'apparato respiratorio, nelle aree a elevata urbanizzazione. Dal punto di vista della cancerogenesi le sostanze di maggior interesse rilevate nell'atmosfera di aree urbane e/o industriali, sono il particolato aerodisperso e il benzene. Le attuali conoscenze permettono di effettuare delle stime di rischio relative alla presenza di differenti livelli di alcuni inquinanti nell'aria una volta che sia stata effettuata una corretta valutazione dell'esposizione agli inquinanti ambientali.

Oltre a malattie specifiche, gli inquinanti aerodispersi sono responsabili di una diminuzione del comfort, con percezione negativa della qualità dell'aria e dell'ambiente in cui si soggiorna e conseguenti lamentele sulla qualità globale di quest'ultimo. Alcuni enti internazionali, in particolare l'Organizzazione Mondiale della Sanità e la Environmental Protection Agency, hanno definito dei valori guida di riferimento per il controllo di qualità dell'aria che possono essere utilizzati per l'interpretazione dei livelli riscontrati nelle indagini.

Inoltre nelle indagini per la valutazione della qualità dell'aria, l'utilizzo di un questionario per il rilievo dei disturbi che gli occupanti attribuiscono alle condizioni ambientali è un utile complemento nell'approccio e definizione delle problematiche ambientali. Il giudizio fornito dagli occupanti, infatti, è l'unico modo per ottenere informazioni sul comfort e sugli eventuali sintomi accusati che possono essere messi in relazione ai diversi fattori ambientali.

8.2 Questionario alterazioni comfort e sintomi

Nell'ambito delle campagne descritte nel capitolo precedente a ognuno dei soggetti indagati è stato anche chiesto di compilare un questionario per il rilievo di alterazioni del comfort e degli effetti sulla salute.

I soggetti sono stati informati sulle finalità dello stesso e hanno ricevuto le istruzioni per la sua corretta compilazione. Per lo studio è stata utilizzata una versione (modificata) del questionario MM 040EA proposto dal Dipartimento di Medicina Professionale e Ambientale di Örebro (Svezia), in quanto questo tipo di questionario, già utilizzato a livello internazionale in numerosi studi, presentava caratteristiche di standardizzazione adeguate alla nostra indagine.

Il questionario è stato distribuito a tutti i soggetti al termine del periodo di monitoraggio e risulta composto da cinque sezioni principali come di seguito descritto.

1. Dati generali per il rilievo di generalità anagrafiche, abitudine al fumo e generalità inerenti l'attività lavorativa.

2. Attività lavorativa: richiesta di informazioni sugli strumenti e materiali utilizzati per lo svolgimento della mansione lavorativa.

3-4-5. Disturbi e sintomi: per ogni comparto ambientale indagato (ambiente di lavoro, abitazione e tragitti) è stato richiesto di segnalare la frequenza relativa all'ultimo mese, e la presenza nel giorno del monitoraggio, dei disturbi o sintomi accusati durante la permanenza nell'ambiente, scegliendoli in un elenco di sintomi e disturbi, a carico di diversi organi, riconducibili alla qualità dell'aria.

Inoltre, per gli ambienti di lavoro e per le abitazioni è stato richiesto di rispondere a domande sul comfort termico, acustico, visivo e igienico, e sull'autopercezione di odo-

ri e della qualità dell'aria temporalmente riferiti all'ultimo mese e al giorno del monitoraggio.

A eccezione della sezione "dati generali", le domande hanno previsto risposte di tipo chiuso con almeno due o tre possibilità per ciascuna domanda (Sì, spesso - Sì, qualche volta - No o raramente o mai; oppure SÌ-NO) in modo che le informazioni che se ne ricevessero potessero essere più agevolmente gestite a livello informatico per la successiva elaborazione statistica.

Inoltre, in coda alle sezioni strutturate come sopra descritto, è stato riservato uno spazio di tipo "aperto" per dare la possibilità di riportare ulteriori segnalazioni che i singoli soggetti ritenessero opportuno far conoscere agli esaminatori.

Il questionario utilizzato costituisce l'allegato 1.

L'analisi delle risposte fornite dai soggetti è stata condotta in modo da ottenere risultati di frequenza (%) complessivi e selezionati per alcuni criteri di classificazione (sesso e tipologia di comparto).

Non esistendo valori di riferimento nazionali i risultati sono stati confrontati con valori riportati nella letteratura internazionale e ottenuti da analoghi studi che hanno utilizzato lo stesso tipo di questionario. Tali valori, in quanto derivati dallo studio di edifici di controllo cosiddetti "sani" (edifici senza oggettive problematiche) possono costituire un valido riferimento per condizioni ottimali di comfort ambientale. In pratica, la percentuale massima attesa di insoddisfatti per le condizioni ambientali è di circa 25% mentre frequenze superiori starebbero ad indicare la presenza di problemi specifici. Per quanto riguarda la sintomatologia le frequenze massime attese sono pari al 15-20%.

8.2.1 Risultati relativi ai disturbi del comfort e ai sintomi riferiti al mese precedente il monitoraggio

8.2.1.1 Tutti i soggetti

Nel complesso si rileva che le percentuali di lamentela nei comparti indoor sono contenute al di sotto del 25% che rappresenta la percentuale massima attesa in ambienti considerati "sani" e cioè senza oggettivi problemi di qualità dell'aria. Tuttavia il 60% dei soggetti giudica insufficiente lo stato di pulizia del proprio ambiente di lavoro e lamenta fastidio per la presenza di eccessiva polverosità.

Poco rilevanti sono risultate le lamentele (10% di tutti i soggetti) per la presenza di odori da sostanze chimiche quali quelle utilizzate per la pulizia degli ambienti e quelle che fanno parte della composizione dei prodotti per ufficio nonostante questi ultimi risultino frequentemente utilizzati.

Per quel che concerne la sintomatologia le frequenze nei diversi comparti sono risultate contenute al di sotto del 20%. Tra i sintomi il meno frequente è risultato essere la nausea con percentuali massime pari al 5%, mentre il 15% dei soggetti riferisce di accusare spesso irritazione a carico delle mucose e della cute.

8.2.1.2 Risposte distinte per sesso

L'analisi delle risposte distinte per sesso ha evidenziato che i soggetti di sesso femminile percepiscono in modo più negativo la qualità dell'ambiente di lavoro, e riferiscono frequenze superiori di sintomi rispetto ai colleghi maschi in tutti i comparti indagati. In particolare, nell'ambiente di lavoro circa il 30% delle donne riferisce fastidio

per la presenza di fumo e di rumore; inoltre, la frequenza di sintomi irritativi a carico delle mucose delle prime vie aeree e a carico della cute è circa 4 volte quella dei soggetti di sesso maschile.

Data questa differenza di sensibilità tra i due sessi ogni successiva analisi dei risultati è stata effettuata tenendo distinte le due categorie di soggetti.

8.2.1.3 Confronto tra comparti

Si può osservare che sia i maschi che le femmine lamentano disturbi del comfort maggiori nell'ambiente di lavoro rispetto al comparto abitazione. Nel caso dei soggetti di sesso femminile alle lamentele risulta associata una maggior frequenza di sintomi di irritazione degli occhi e del naso, e di uno dei sintomi di tipo neurosensoriale (difficoltà di concentrazione).

8.2.1.4 Confronto tra campagna estiva e invernale

Comparto di lavoro

- Maschi: maggiore percentuale di lamentele per presenza di odori e fumo, e frequenze di sintomi in estate rispetto all'inverno. In inverno circa il 30% dei soggetti lamenta la presenza di aria stagnante nell'ufficio e aria troppo secca.
- Femmine: i soggetti di sesso femminile lamentano maggiormente condizioni di polverosità ambientale e presenza di odori sgradevoli in estate; in inverno, come per i maschi, l'aria secca è causa di fastidio per il 30% dei soggetti. La sintomatologia irritativa risulta maggiore in inverno con frequenze superiori al 20% per sintomi a carico degli occhi, naso e gola; in estate la difficoltà di concentrazione (sintomo neurosensoriale) è presente spesso nel 30% dei soggetti.

Comparto abitazione

- Maschi: sintomatologia irritativa modicamente più elevata in estate con particolare riferimento alla secrezione nasale.
- Femmine: i sintomi di tipo neurosensoriale interessano una maggior percentuale di soggetti nella stagione estiva; l'irritazione oculare è presente maggiormente in estate mentre la secrezione nasale e l'irritazione della gola in inverno.

Tragitto ufficio-abitazione

- Maschi: maggiori frequenze di sintomi in estate.
- Femmine: frequenze superiori in estate per irritazione oculare, nasale e della cute; frequenze superiori in inverno per secrezione nasale e irritazione della gola.

Tragitto abitazione-ufficio

- Maschi: irritazione delle mucose modicamente più frequente in estate ma nel complesso il tracciato estivo è sovrapponibile a quello invernale.
- Femmine: il profilo estivo è nel complesso è sovrapponibile a quello invernale.

8.2.2 Risultati relativi al giorno del monitoraggio

8.2.2.1 Frequenze di risposta

Rispetto alle risposte relative al mese precedente l'indagine, si osserva che nel complesso i profili dei grafici nei diversi comparti non si discostano in modo significativo per quel che concerne sia la qualità dell'aria e dell'ambiente che la sintomatologia riferita.

L'analisi per sesso conferma quanto osservato per il periodo pregresso con frequen-

ze di lamentela e di sintomi superiori per le femmine rispetto ai maschi in tutti i comparti. Di seguito vengono descritti i risultati salienti.

8.2.2.2 Comparto ambiente di lavoro

- Maschi - frequenze di lamentela contenute al di sotto del 25% a eccezione della temperatura ambiente giudicata troppo elevata dal 35% dei soggetti, dell'aria stagnante (33%) e della polverosità ambientale (30%); prevalenza di sintomi di irritazione delle mucose riferiti dal 10-15% dei soggetti.
- Femmine - il 70% dei soggetti lamenta fastidio per eccesso di polvere e sporcizia, e il 41% per presenza di fumo di tabacco nel proprio ufficio; l'ambiente di lavoro è giudicato rumoroso dal 40% dei soggetti. Frequenze di sintomi superiori al 20% sono risultate per l'irritazione oculare (29%), irritazione della mucosa nasale (34%) con secrezione nasale (25%), e irritazione della gola (23%).

8.2.2.3 Comparto abitazione

Per ambedue i sessi le frequenze di lamentela nel complesso sono risultate al di sotto del 25%. La lamentela prevalente riguarda il rumore da fonti esterne (circa il 40% dei soggetti).

- Maschi: non sono state evidenziate frequenze di sintomatologia di rilievo.
- Femmine: irritazione nasale e secrezione nasale viene riportata dal 30% circa dei soggetti.

8.2.2.4 Tragitto ufficio-abitazione

Per ambedue i sessi il sintomo maggiormente accusato è risultato l'irritazione della gola (20% dei maschi e 25% delle femmine).

8.2.2.5 Tragitto abitazione-ufficio

Il profilo della sintomatologia riferita è risultata molto simile a quello descritto per il tragitto ufficio-abitazione per ambedue i sessi.

8.2.2.6 Confronto tra comparti

Come per le risposte relative all'ultimo mese il comparto del quale i soggetti lamentano diminuzione del comfort è quello relativo all'ambiente di lavoro sia per i maschi che per le femmine.

Mentre per i maschi i profili di sintomatologia risultano contenuti all'interno del valore di riferimento per tutti i quattro comparti, per le femmine si sono osservate le frequenze di sintomatologia di irritazione nasale e oculare più elevate (>20%) nell'ambiente di lavoro.

8.2.2.7 Confronto tra stagioni

1. Ambiente di lavoro

Maschi:

- Non si sono rilevate differenze di rilievo nella percezione della qualità dell'ambiente tra le due stagioni.
- In estate rispetto all'inverno un maggior numero di soggetti ha riferito sintomi di irritazione oculare (20% vs 10%), irritazione nasale (25% vs 9%) e secrezione nasale (15% vs. 5%).

Femmine:

- Differenze tra estate e inverno nella percezione di variazioni della temperatura (30% vs 10%) e lamentele per la presenza di aria stagnante (40% vs 20%).
- Il sintomo prevalente in ambedue le stagioni è risultato l'irritazione nasale (42% in inverno e 25% in estate).
- In inverno i sintomi a carico del naso e della gola interessano un maggior numero di soggetti (30-42%).
- In estate rispetto all'inverno sono risultati più frequenti
- la difficoltà di concentrazione (30% vs 15%) e l'irritazione oculare (40% vs. 15%).

2. Abitazione

Maschi:

- Percezione dell'ambiente con andamento simile nelle due stagioni con l'eccezione per i parametri relativi alla temperatura e alla rumorosità che determinano nei soggetti una diminuzione del comfort in estate.
- La percezione della qualità dell'aria è praticamente identica nelle due stagioni.
- Nel complesso non si osservano differenze tra stagioni nel profilo della sintomatologia a eccezione della difficoltà di concentrazione che compare in estate (12%) mentre è assente in inverno.

Femmine:

- Differenze non significative nella percezione della qualità dell'aria e dell'ambiente. La lamentela prevalente in ambedue le stagioni si riferisce al rumore (38-43%).
- Frequenza di irritazione delle mucose nasali modicamente più elevate in inverno.
- Anche nel caso delle femmine si è osservata una maggior percentuale di soggetti che lamentano difficoltà di concentrazione in estate (25% vs. 5%).

3. Tragitto ufficio - abitazione

Maschi:

- Non si rilevano differenze tra stagioni. Il sintomo prevalente in ambedue è l'irritazione della gola (17-24%).

Femmine:

- Maggiore frequenza di irritazione oculare in estate rispetto all'inverno (28% vs. 5%).
- L'irritazione della gola e secrezione nasale interessa percentuali di soggetti superiori al 20% in inverno.

4. Tragitto abitazione - ufficio

Maschi:

- Non si rilevano differenze tra le stagioni.

Femmine:

- Come per il tragitto ufficio-abitazione l'irritazione oculare è più frequente in estate (20% vs. 8%) mentre gli altri sintomi sono più frequenti in inverno.

8.2.3 Studio delle associazioni tra livelli ambientali e risposte al questionario

Per lo studio dell'associazione tra lamentele e/o sintomatologia riferita è stato fatto un confronto tra le frequenze di risposta relative al giorno del monitoraggio e i

livelli di composti organici volatili dividendo i soggetti in base a due categorie di esposizione (tabelle 8.1 - 8.4).

Maschi	Ambiente di lavoro		Abitazione	
	< 500 % sogg.	> 500 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.
N. soggetti	13	37	24	25
Aria stagnante	38	24	8	8
Odori chimici	8	19	4	0
Odori sgradevoli	31	13	4	4
Fumo di tabacco	15	16	4	16

Tabella 8.1 - Associazioni tra lamentele riferite e livelli di composti organici (maschi).

Femmine	Ambiente di lavoro		Abitazione	
	< 500 % sogg.	> 500 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.
N. soggetti	16	31	28	21
Aria stagnante	31	23	14	14
Odori chimici	6	13	7	0
Odori sgradevoli	25	13	4	19
Fumo di tabacco	37	42	18	5

Tabella 8.2 - Associazioni tra lamentele riferite e livelli di composti organici (femmine).

Maschi	Ambiente di lavoro		Abitazione		Tragitto ufficio - abitaz.		Tragitto ufficio - abitaz.	
	< 500 % sogg.	> 500 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.
N. soggetti	13	37	24	25	16	31	17	32
Testa pesante, mal di testa	0	3	4	4	6	0	6	0
Difficoltà di concentrazione	15	5	9	4	6	3	6	0

(segue)

Maschi	Ambiente di lavoro		Abitazione		Tragitto ufficio - abitaz.		Tragitto ufficio - abitaz.	
	N. soggetti							
COV ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	< 500 % sogg.	> 500 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.
Irritazione occhi	15	14	4	16	12	13	6	6
Irritazione naso chiuso	31	11	4	4	12	3	12	0
Secrezione nasale	8	11	13	0	12	6	12	6
Raucedine gola secca	8	19	26	4	19	19	23	12
Tosse	8	16	22	8	6	10	12	9
N° sintomi	% sogg.	% sogg.	% sogg.	% sogg.	% sogg.	% sogg.	% sogg.	% sogg.
Nessuno	42	55	54	75	69	71	65	75
1 - 3	50	42	41	21	19	26	23	25
> 3	8	3	5	4	12	3	12	0

Tabella 8.3 - Associazioni tra sintomatologie riferite e livelli dei composti organici (maschi).

Femmine	Ambiente di lavoro		Abitazione		Tragitto ufficio - abitaz.		Tragitto ufficio - abitaz.	
	N. soggetti							
COV ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	< 500 % sogg.	> 500 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.
Testa pesante, mal di testa	13	23	11	24	0	18*	4	13
Difficoltà di concentrazione	19	23	18	5	0	13	12	9
Irritazione occhi	31	23	18	19	12	9	12	17
Irritazione naso chiuso	37	32	21	38	17	14	17	22
Secrezione nasale	37	16	18	33	12	18	16	22
Raucedine gola secca	12	26	21	9	17	32	28	13

(segue)

Maschi	Ambiente di lavoro		Abitazione		Tragitto ufficio - abitaz.		Tragitto ufficio - abitaz.	
	N. soggetti	13	37	24	25	16	31	17
COV ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	< 500 % sogg.	> 500 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.	< 350 % sogg.	> 350 % sogg.
Tosse	25	10	18	9	17	18	12	22
N. sintomi	% sogg.	% sogg.	% sogg.	% sogg.	% sogg.	% sogg.	% sogg.	% sogg.
Nessuno	31	29	41	33	54	46	52	44
1 - 3	56	61	55	62	46	45	44	52
> 3	12	10	4	5	0	9	4	4

Tabella 8.4 - Associazioni tra sintomatologie riferite e livelli dei composti organici (femmine).

Le categorie espositive sono state determinate utilizzando il valore di *cut off* di $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per gli ambienti di lavoro e di $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per gli altri comparti.

Nessuna associazione è stata rilevata tra sintomi o lamenti e livelli di inquinanti nei comparti ambiente di lavoro e abitazione.

Associazione si è osservata per il sintomo “testa pesante, mal di testa” nelle femmine ($p = 0,03$) nel comparto tragitto ufficio-abitazione e una significatività *border-line* per il sintomo difficoltà di concentrazione.

8.3 Discussione

8.3.1 Effetti dei composti organici

L'impatto sull'uomo dei composti organici volatili può essere causa di una vasta gamma di effetti indesiderati che vanno dal disagio sensoriale fino a gravi affezioni dello stato di salute, che comprendono anche effetti di tipo genotossico.

Gli studi finora condotti suggeriscono un nesso di causalità tra l'esposizione a COV e disturbi irritativi a carico delle prime vie aeree e dell'occhio, nonché alterazioni del comfort. È stato suggerito che i COV, anche a bassi livelli, sarebbero in grado di interagire con le terminazioni nervose dei nervi trigemino e olfattorio, nonché di provocare reazioni infiammatorie a carico delle mucose e di alterare la composizione del film lacrimale.

Nella presente indagine per quanto concerne la valutazione di questi tipi di effetti sulla salute, i risultati al questionario hanno evidenziato un'associazione significativa tra i livelli di TVOC e sintomi di tipo neurovegetativo (testa pesante e mal di testa) lamentati dai soggetti di sesso femminile durante i tragitti.

Alcuni dei COV individuati negli ambienti interni sono riconosciuti cancerogeni per l'uomo, in particolare il benzene, mentre altri composti sono cancerogeni per l'animale (tetracloruro di carbonio, cloroformio, tricloroetilene, tetracloroetilene); inoltre altri composti quali lo stirene e l' -pinene sono mutageni e possibili cancerogeni, mentre l'ottano, il decano e l'undecano sono possibili co-cancerogeni.

È stato recentemente stimato che l'inquinamento *indoor* da COV può costituire un significativo rischio cancerogeno per i soggetti che trascorrono molto tempo in ambienti confinati, anche se l'insufficiente caratterizzazione di tale inquinamento rende queste valutazioni non ancora conclusive.

Maggiori informazioni si hanno invece sul benzene. Attualmente, il benzene è classificato come agente cancerogeno per l'uomo dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC). I tumori osservati in soggetti esposti professionalmente a benzene sono a carico dell'apparato emopoietico; la patologia tipica è la leucemia mieloide acuta che in genere, anche se non sempre, è preceduta da alterazioni del midollo osseo denominate "sindromi preleucemiche". Sono segnalati anche altri tipi di leucemia (leucemia mieloide cronica, leucemia linfatica acuta e cronica).

Per le sostanze cancerogene come il benzene non è riconosciuta l'esistenza di una soglia di effetto e quindi si assume che qualsiasi livello di esposizione sia in grado di determinare un rischio aggiuntivo di tumore. La stima di questo rischio è effettuata mediante modelli matematici di estrapolazione dalle alte dosi, rilevate generalmente in studi sperimentali o in studi eseguiti su lavoratori esposti a livelli elevati, alle basse dosi riscontrabili nelle attuali realtà di vita e di lavoro. In particolare l'Organizzazione Mondiale della Sanità ha stimato che il rischio aggiuntivo di tumore è pari a 4 casi di leucemia per ogni milione di individui esposti per tutta la vita (0-75 anni) a $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di benzene. La stima fatta dalla Environmental Protection Agency è dello stesso ordine di grandezza in quanto pone a 7 i casi aggiuntivi. Più elevate sono le stime fatte dallo Stato di California che valuta il rischio aggiuntivo di tumore pari a 29 casi di leucemia per ogni milione di individui esposti per tutta la vita (0-75 anni) a $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di benzene.

La Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (CCTN), come è già stato sottolineato, ha recentemente esaminato la problematica dell'esposizione a benzene, al fine di valutare l'aumento di rischio di cancro della popolazione generale e professionalmente esposta in conseguenza delle concentrazioni ambientali determinate dal consumo di benzina. Tale rapporto ha stimato che, sulla base dei valori di esposizione media giornaliera della popolazione italiana compresi tra 10 e $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e adottando le valutazioni di rischio dell'OMS e dello Stato di California, il numero di casi annui attesi di leucemia è compreso tra 17 e 216; in particolare per ogni 1000 casi di leucemia riscontrabili in Italia, sono attribuibili all'esposizione a benzene da un minimo di 3 a un massimo di 50 casi.

I dati raccolti in questa indagine saranno oggetto di una stima di rischio specifica per la popolazione di Milano.

8.3.2 Sintomi e alterazioni del comfort

L'analisi dei risultati complessivi relativi ai 100 soggetti monitorati ha evidenziato in alcune particolari situazioni un eccesso di lamentele e di sintomi rispetto a quanto atteso in ambienti considerati ottimali.

Innanzitutto, come già descritto nella letteratura internazionale, è stata riscontrata una maggiore sensibilità dei soggetti di sesso femminile rispetto a quelli di sesso maschile sia per le lamentele verso le condizioni ambientali che per la frequenza di sintomatologia.

In particolare nei soggetti di sesso femminile è stata rilevata una frequenza moderatamente elevata di sintomatologia irritativa a carico delle mucose nel comparto am-

biente di lavoro durante la stagione invernale. Al contrario nei maschi le frequenze di sintomatologia sono risultate nel complesso modicamente più elevate in estate, anche se contenute al di sotto dei valori di riferimento.

I profili di lamentela e di sintomatologia relativi al giorno del monitoraggio hanno mostrato un andamento simile a quello relativo al periodo pregresso ed hanno confermato che l'ambiente di lavoro risulta il comparto per il quale sono state espresse più lamentele e maggiore frequenza di sintomatologia. Anche in questo caso la frequenza di sintomi è risultata superiore in inverno (con l'eccezione dell'irritazione oculare durante i tragitti) nelle femmine e in estate nei maschi.

In parte tale differenza tra i sessi potrebbe essere dovuta al fatto che una maggior percentuale di soggetti di sesso femminile risulta svolgere mansioni che prevedono un uso continuativo di videoterminali, fatto che contribuisce nel determinare i sintomi di irritazione oculare e di tipo neurosensoriale osservati nel comparto ambiente di lavoro. Un ulteriore fattore concorrente nel determinare l'irritazione oculare è rappresentato dall'utilizzo di cosmetici da parte delle donne.

Per quanto concerne lo studio delle associazioni tra le concentrazioni di inquinanti rilevate nei vari comparti e la frequenza di sintomi e lamentele, come è già stato segnalato discutendo i singoli parametri, si sono osservate alcune interessanti risultati come l'associazione tra sintomatologia neurosensoriale (testa pesante e mal di testa) e COV durante il tragitto ufficio-abitazione nei soggetti di sesso femminile. Una significatività border-line ($p=0,08$) è stata inoltre osservata anche per il sintomo "secrezione nasale".

8.4 Considerazioni conclusive

Le principali che emergono dalle indagini presentate in questo e nel capitolo precedente sono:

Gli ambienti *indoor* sono risultati determinare la porzione prevalente di esposizione ai vari inquinanti indagati.

I livelli espositivi sono risultati generalmente superiori nel periodo invernale rispetto a quello estivo.

In una elevata percentuale di casi è stato osservato un superamento della concentrazione dei composti organici volatili totali del valore guida di $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (livello di comfort) proposto a livello internazionale per il controllo della qualità dell'aria *indoor* e, in percentuale minore, anche il superamento della concentrazione di $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$, livello al di sopra del quale sono stati segnalati in letteratura effetti irritativi a carico delle mucose oculari e delle prime vie respiratorie.

Le concentrazioni più elevate sono state riscontrate nel comparto ufficio, mentre appare di interesse il rilievo nel comparto tragitti di livelli di esposizione significativamente più elevati nei soggetti che avevano utilizzato l'automobile rispetto a quelli che avevano utilizzato il tram o la metropolitana. L'esposizione attiva e passiva a fumo di sigaretta è risultata importante nel determinare i livelli di esposizione a questi composti.

Il fumo attivo e quello passivo sono risultati influenzare in maniera importante l'esposizione ai composti organici volatili totali e singoli. Una discreta percentuale di

soggetti (40%) si è lamentata per la presenza di fumo eccessivo negli ambienti di lavoro. Per quanto concerne la valutazione dell'esposizione a fumo mediante indicatori biologici, benzene e toluene ematici e acido *trans, trans*-muconico e cotinina urinaria sono risultati discriminare i soggetti fumatori dai soggetti non fumatori. La determinazione della cotinina urinaria appare essere l'indicatore di scelta per caratterizzare l'esposizione a fumo.

Per quanto concerne le lamentele ed i disturbi riferiti alla qualità dell'aria, sono state osservate alcune associazioni tra concentrazioni di inquinanti rilevate nei vari ambienti di vita e la frequenza di sintomi e lamentele. L'ufficio è risultato l'ambiente per il quale sono state espresse più lamentele e maggiore frequenza di sintomatologia. Nel complesso è stata riscontrata una maggiore sensibilità dei soggetti di sesso femminile rispetto a quelli di sesso maschile sia per le lamentele verso le condizioni ambientali che per la frequenza di sintomatologia.

Per quanto concerne gli effetti di tipo acuto a breve termine, si sono osservate associazioni significative tra i livelli rilevati nelle abitazioni e sintomi di irritazione oculare nei soggetti di sesso maschile e tra i livelli rilevati durante i tragitti ed irritazione della gola nei soggetti di sesso femminile.

Si è evidenziato un'associazione significativa con i livelli di TVOC della prevalenza di sintomi di tipo neurosensoriale (testa pesante e mal di testa) lamentati dai soggetti di sesso femminile durante i tragitti.

Per quanto concerne gli effetti di tipo cancerogeno, i dati di esposizione a benzene consentiranno la stima di rischio di casi aggiuntivi di leucemia per la popolazione di Milano.

Bibliografia

- Allred, E. N. et al.** 1989. Short term effects of carbon monoxide exposure on the exercise performance of subjects with coronary artery disease. *N. Engl. J. Med.*, 321, 1426-1432.
- Alm, S. et al.** 1994. Personal exposures of pre-school children to carbon monoxide: role of ambient air quality and gas stoves. *Atmos. Environ.*, 22, 3577-3580.
- Andersson, K. et al.** 1991. The use of standardized questionnaires in BRI/SBS surveys. In: NATO/CCMS. Pilot study on indoor air quality. Epidemiology and medical management of building-related complaints and illnesses. Levy F. and Maroni M. (Eds.), Report on a Meeting Held in Oslo, August 1991.
- Assessment of eye irritation in humans. In: Sources of indoor air contaminants. Tucker WG et al. (Eds.) *Annals New York Acad. of Science*, 641: 187-198.
- Benignus, V. A. et al.** 1990. Compensatory tracking in humans with elevated carboxyhaemoglobin. *Neurotoxicol. Teratol.*, 12, 105-110.
- Brugnone, F. et al.** 1992. Reference values for blood benzene in the occupationally unexposed general population. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 64, 179-184.
- Cavallo, D. et al.** 1993. Chemical contamination of indoor air in schools and office buildings in Milan, Italy. Proceedings of "Indoor Air '93", 2, 45-49.
- Clayton, C. A. et al.** 1993. Particle total exposure assessment methodology (PTEAM) study: Distributions of aerosol and elemental concentrations in personal, indoor and outdoor air samples in a southern California community. *J. Exp. Anal. and Environ. Epidemiol.*, 3, 227-250.
- COS92** 1992. Exposure assessment. COST613/2, Report Series on Air Pollution Epidemiology, Report n. 1, Brussel, CEC, Report EUR 14345 EN.
- Dockery, D. W. et al.** 1993. An association between air pollution and mortality in six U S cities. *New England J. of Medicine*, 329, 1753-1759.
- Dor, F., Le Moulec, Y., Festy, B.**, 1995. Exposure to city residents to carbon monoxide and monocyclic aromatic hydrocarbons during commuting trips in the Paris metropolitan area. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 45, 103-110.
- Flachbart, P. G. et al.** 1987. Carbon monoxide exposure of Washington commuters. *JAPCA*, 37, 135.
- Foà, V. et al.** 1995. Valutazione del rischio leucemogeno da benzene negli ambienti di vita. *Tossicologia, Ambienti di Vita e di Lavoro*, 63-68.

- Folinsbee, L. J.** 1993. Human Health effects of air pollution. *Envir. Health Persp.*, 100 45-56.
- Fustinoni, S. et al.** 1995. Biological and environmental monitoring of exposure to airborne benzene and other aromatic hydrocarbons in Milan traffic wardens. *Toxicology Letters*, 77, 387-392.
- Hudnell, H. K. et al.** 1989. Carbon monoxide exposure and human visual detection threshold. *Neurotoxicol. Teratol.* 2, 363-371.
- International Agency for Research on Cancer** 1987. IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. Overall evaluation of carcinogenicity: an updating of IARC Monographs, vol. 1 to 42, supplement 7, IARC, Lyon.
- Kjaergaard, S. et al.** 1991. Human reactions to a mixture of indoor air volatile organic compounds. *Atmosf. Env.*, 25A, 8, 1417-1426.
- Koenig, J. Q. et al.** 1988. The pulmonary effects of ozone and nitrogen dioxide alone and in combination in healthy and asthmatic adolescent subjects. *Toxicol. Indust. Health*, 4, 521-532.
- Lequang, Thuan, N.T. et al.** 1987. Elimination of caffeine interference in HPLC determination of urinary nicotine and cotinine. *Clin. Chem.*, 35/7, 1456-1459.
- Maroni, M., Seifert, B., Lindvall, T.** 1995. Indoor Air Quality. A comprehensive reference book. Elsevier, Air Quality Monographs - 3, 63.
- Mendell, M. J.**, 1993. Non-specific symptoms in office workers: a review and summary of the epidemiologic literature. *Indoor Air*, 3, 227-236.
- Mills, P. K. et al.** 1991. Ambient air pollution and cancer in California seventh day adventist. *Arch. Environ. Health*, 46, 271-280.
- Pope, C. A. et al.** 1995. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of US adults. *Amer. J. of Respir. and Crit. Care Medicine*, 669-674.
- Pope, C. A.** 1989. Respiratory disease associated with community air pollution and a steel mill, Utah Valley. *Amer. J. Public Health*, 79, 623-628.
- Pope, C. A.** 1991. Respiratory hospital admissions associated with PM10 pollution in Utah Salt Lake and Cache Valleys. *Arch. Environ. Health*, 46, 90-97.
- Presher, K. E., Jander, K.** 1987. Formaldehyde in indoor air. *Bundesgesundheitsblatt* 30, 273-278.
- Roughton, F. J. W.** 1970. The equilibrium of carbon monoxide with human haemoglobin in whole blood. In: Biological Effects of Carbon Monoxide. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 174, 177-188.
- Schwartz, J. et al.** 1992. Increased mortality in Philadelphia associated with daily air pollution concentrations. *Am. Rev. Respir. Dis.*, 145, 600-604.
- Schwartz, J.** 1989. Lung function and chronic exposure to air pollution: a cross-sectional analysis of NHANES II. *Envir. Res.*, 50, 309-321.
- Schwartz, J.** 1993. Particulate air pollution and chronic respiratory disease. *Envir. Res.*, 62, 7-13.
- Skov, P. et al.** 1989. Influence of personal characteristics, job related factors and psychosocial factors on the sick building syndrome. *Scand. J Work Environ Health*, 15, 286-95.
- Seifert, B.** 1990. Regulating indoor air. In: Walkinshaw D. (Ed.), proceedings Indoor Air '90, Toronto, 35-49.
- Stenberg, B. et al.** 1995. Why do women report sick building symptoms' more than men? *Soc. Sci Med.*, 40, 491-502.
- Sterling, D. A.** 1985. Volatile Organic Compounds in indoor air: an overview of sources, concentrations and health effects. In: Indoor air and human health, Gammage R.B. et al. (Eds.), Chelsea.
- US EPA** 1982. Air quality criteria for particulate matter and sulfur oxides. EPA-600/8-82-029aF-2F, Environmental Criteria and Assessment Office, Research Triangle Park, NC.

US EPA, Office of research and Development 1992. Respiratory health effects of passive smoking: lung cancer and other disorders. EPA/600/6-90/006F, Washington.

Wallace, L. et al. 1988. Comparison of breath CO, CO exposure, and coburn model predictions in the US EPA Washington-Denver (CO) Study. *Atmos. Environ.*, 22, 2183-2193.

Wallace, L. A., Pellizzari, E.D. et al. 1995. Personal exposures, indoor-outdoor relationships, and breath levels of toxic air pollutants measured for 355 persons in New Jersey. *Atmos. Environ.*, 19, 10, 1651-1661.

Wolkoff, P. et. al. 1992. A study of human reaction to office machines in a climatic chamber. *J. Exp. Anal. Env. Epid.*, 1, 71-96.

World Health Organization 1987. Air quality guidelines for Europe. WHO Regional Publ. Europ. Series n. 23, Copenhagen.

World Health Organization 1983. Indoor air pollutants: exposure and health effects. Report on a WHO meeting, Euro Reports and Studies 78, WHO Regional office for Europe, Copenhagen, Denmark.

World Health Organization 1989. Indoor air quality: Organic pollutants; Reports and Studies 111, WHO Regional office for Europe, Copenhagen, Denmark.

World Health Organization 1996. Update and revision of the WHO air quality guidelines for Europe, ICP EHH 018 VD96.2/11, WHO Regional office for Europe.

Allegato: Questionario per la valutazione della qualità dell'aria e del comfort.

ISTITUTODIMEDICINADELLAVORO - UNIVERSITÀDEGLI STUDI DI MILANO

QUESTIONARIO PER LA VALUTAZIONE DELLA QUALITÀ DELL'ARIA E DEL COMFORT IN UFFICIO

Il questionario Le chiede di segnalare eventuali suoi disagi e disturbi di salute. La preghiamo di rispondere in modo completo ed accurato. Le garantiamo che tutte le risposte avranno carattere di assoluta riservatezza nei confronti dell'Amministrazione e che saranno utilizzate solo ai fini dell'indagine.

Dati generali

Cognome	<input type="text"/>	Nome	<input type="text"/>
Matricola	<input type="text"/>	Anno di nascita	19 <input type="text"/>
Sesso	M <input type="checkbox"/> F <input type="checkbox"/>	Fumatore	Si <input type="checkbox"/> No <input type="checkbox"/>
Settore (vedi codifica)	<input type="text"/>	Codice ufficio	<input type="text"/>
Mansione (vedi codifica)	<input type="text"/>	Da quanto tempo lavora in questo ufficio	<input type="text"/> <input type="text"/> anni mesi

Codifica Settore:

0900 Demanio e Patrimonio - **0409** Logistica - **1800** Servizi Civili - **0600** Commercio - **0118** Segreteria Generale - **0107** Economia - Lavoro e Problemi sociali - **0514** Personale U.S.A.

Codifica Mansione:

- | | |
|---|-----------------------------------|
| 01 Amministrativo | 10 Eliografista |
| 02 Amministrativo/operatore VDT/PC/visori da 1 a 4 ore/die | 11 Fotocopiatore |
| 03 Amministrativo/operatore VDT/PC/visori > di 5 ore/die | 12 Fattorino |
| 04 Amministrativo/sportellista | 13 Operatore (Rotoscar) |
| 05 Sportellista | 14 Responsabile di sezione |
| 06 Disegnatore | 15 Responsabile di settore |
| 07 Disegnatore/VDT | 16 Responsabile di ufficio |
| 08 Tecnico/Geometra (con compiti amministrativi) | 17 Tecnico Annonario |
| 09 Tecnico/Geometra (sopralluoghi esterni) | |

Attività Lavorativa

	Sì, spesso (più volte al giorno)	Sì, qualche volta (qualche volta a settimana)	Raramente o mai
	1	2	3
Lavora a contatto con il pubblico	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Utilizza i seguenti strumenti e/o materiali:			
videoterminale	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
stampante	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
fotocopiatrice	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
vecchio materiale cartaceo	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
carta copiativa	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
prodotti chimici (bianchetto, colla, inchiostro, ecc)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	Sì, spesso	Sì, qualche volta	Raramente
	1	2	3
Reputa il suo lavoro interessante e stimolante	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Reputa eccessivo il carico di lavoro	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

ISTITUTO DI MEDICINA DEL LAVORO - UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

NELL'AMBIENTE DI LAVORO

	Durante l'ultimo mese ha avuto fastidio da:			Nel giorno dell'indagine ha avuto fastidio da:	
	Sì, spesso	Sì, qualche volta	Raramente	Sì	No
	(più volte al giorno)	(qualche volta a settimana)	o mai	1	2
	1	2	3		
Temperatura ambiente troppo bassa	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Temperatura ambiente troppo alta	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Sbalzi di temperatura	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Aria secca	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Correnti d'aria	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Aria stagnante	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Odori da sostanze chimiche (materiali di ufficio e pulizia)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Altri odori sgradevoli	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Fumo di tabacco	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Rumore da fonti esterne	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Rumore da fonti interne	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Illuminazione insufficiente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Illuminazione eccessiva (abbaglio, riflesso)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Polvere o sporcizia	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

	Durante l'ultimo mese ha avuto fastidio da:			Nel giorno dell'indagine ha avuto fastidio da:	
	Sì, spesso	Sì, qualche volta	Raramente	Sì	No
	(più volte al giorno)	(qualche volta a settimana)	o mai	1	2
	1	2	3		
Testa pesante - mal di testa	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Nausea	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Difficoltà di concentrazione	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Purito, bruciore o irritazione agli occhi	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Irritazione, naso chiuso	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Secrezione nasale	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Raucedine, gola secca	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Tosse	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Secchezza, purito o arrossamento della cute	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Altri disturbi (specificare)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
.....	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

ULTERIORI SEGNALAZIONI:

ISTITUTODIMEDICINADELLAVORO - UNIVERSITÀDEGLI STUDI DI MILANO

NELLA PROPRIA ABITAZIONE

	Durante l'ultimo mese ha avuto fastidio da:			Nel giorno dell'indagine ha avuto fastidio da:	
	Si, spesso	Si, qualche volta	Raramente	Si	No
	(più volte al giorno)	(qualche volta a settimana)	o mai	1	2
	1	2	3		
Temperatura ambiente troppo bassa	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Temperatura ambiente troppo alta	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Sbalzi di temperatura	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Aria secca	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Correnti d'aria	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Aria stagnante	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Odori da sostanze chimiche (materiali di ufficio e pulizia)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Altri odori sgradevoli	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Fumo di tabacco	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Rumore da fonti esterne	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Rumore da fonti interne	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Illuminazione insufficiente	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Illuminazione eccessiva (abbaglio, riflesso)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Polvere o sporcizia	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

	Durante l'ultimo mese ha avuto fastidio da:			Nel giorno dell'indagine ha avuto fastidio da:	
	Si, spesso	Si, qualche volta	Raramente	Si	No
	(più volte al giorno)	(qualche volta a settimana)	o mai	1	2
	1	2	3		
Testa pesante - mal di testa	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Nausea	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Difficoltà di concentrazione	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Purito, bruciore o irritazione agli occhi	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Irritazione, naso chiuso	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Secrezione nasale	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Raucedine, gola secca	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Tosse	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Secchezza, purito o arrossamento della cute	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Altri disturbi (specificare)	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

ULTERIORI SEGNALAZIONI:

Capitolo 9

Indicatori di dose esterna e di dose interna nella valutazione dell'esposizione ambientale a idrocarburi policiclici aromatici in residenti della città di Milano

Claudio Minoia

Sommario

Si tende ormai a ritenere che nel monitoraggio ambientale delle sostanze cancerogene, pur ai bassi livelli normalmente presenti in aree urbane, gli attuali sistemi di campionamento forniscano informazioni limitate sulla reale esposizione della popolazione generale. Per ovviare a questi inconvenienti è stato recentemente proposto l'impiego della dosimetria individuale che, monitorando il soggetto in modo continuativo, fornisce informazioni sulla sua reale esposizione e l'utilizzo di biomarkers specifici correlabili con la dose assorbita di un dato microinquinante.

Il capitolo descrive una ricerca che ha sperimentato queste due tecniche per valutare l'esposizione a IPA di un gruppo di popolazione residente a Milano.

9.1 Premessa

In un recente Decreto Ministeriale del 25 novembre 1994 e intitolato "Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici in aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al DM del 15 Aprile 1994" viene previsto, tra l'altro, un obiettivo di qualità per il benzo[a]pirene di $2,5 \text{ ng m}^{-3}$ a far data dall'1 gennaio 1996, da intendersi come valore medio annuo. Per la stessa sostanza e a partire dall'1 gennaio 1999 l'obiettivo di qualità è fissato in 1 ng m^{-3} .

Lo stesso DM affronta anche il "problema" benzene, indicando anche per questa sostanza obiettivi di qualità di $15 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ dall'1/1/1996 e di $10 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ dall'1/1/1999 (da intendersi sempre come valore medio annuo).

È indubbio che tale Decreto abbia finalmente affrontato e posto dei chiari riferimenti per gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) e per il benzene. Occorre infatti ricordare che 7 IPA sono stati classificati dalla *International Agency for Research on Cancer* (IARC) come "possibili" o "probabili" cancerogeni mentre il benzene è considerato un cancerogeno certo per l'uomo.

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

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

Si tende ormai a ritenere che nel monitoraggio ambientale delle sostanze cancerogene, pur ai bassi livelli normalmente presenti in aree urbane, gli attuali sistemi di campionamento forniscano informazioni limitate sulla reale esposizione della popolazione generale. L'impiego di "centraline" o di postazioni fisse pone infatti problemi di rappresentatività rispetto all'area di monitoraggio (spesso il loro numero è insufficiente) e fornisce un dato di inquinamento in ambiente esterno.

Per ovviare a questi inconvenienti è stato recentemente proposto l'impiego della dosimetria individuale (campionatori attivi o passivi in funzione delle caratteristiche chimico-fisiche della sostanze campionate) che monitorando il soggetto per 24 h fornisce informazioni sulla reale esposizione *indoor + outdoor*.

Un'ulteriore linea di ricerca è rappresentata dal tentativo di individuare biomarkers specifici, eventualmente correlabili con la dose assorbita del microinquinante.

In questo ambito il lavoro qui riportato ha recepito e di fatto sperimentato su un gruppo di popolazione residente a Milano (n = 50), in due differenti periodi stagionali (estate-inverno), sia la dosimetria individuale che l'impiego di specifici indicatori biologici per valutare l'esposizione a IPA.

Per quanto riguarda gli IPA è stata esaminata l'utilità dell'1-idrossipirene urinario, metabolita idrossilato del pirene, già impiegato sia nel monitoraggio dell'esposizione professionale a IPA sia per studi su popolazione generale. Per gli elementi in traccia sopra indicati è stata effettuata la determinazione nel compartimento ematico.

I dati ottenuti hanno consentito di arrivare a stimare la quantità inalata su base giornaliera di questi microinquinanti. È stato così possibile disporre di dati relativi sia alla quantità inalata di BP che a 6 IPA "possibili" o "probabili" cancerogeni.

9.2 Parte Sperimentale

9.2.1 Casistica

Il gruppo di popolazione considerato nel presente studio era costituito da 50 soggetti sani, professionalmente non esposti a IPA, residenti a Milano, in zone della città a differente intensità di traffico veicolare.

Per ciascun soggetto è stata predisposta una scheda informativa per l'acquisizione di dati relativi alle abitudini voluttuarie (fumo, consumo di alcool ecc.) e alimentari (consumo di cibi affumicati, cotti alla griglia ecc.).

Il gruppo di popolazione considerato era costituito da 25 maschi e da 25 femmine con età media \pm DS di 30 ± 10 anni per gli uomini e di 38 ± 11 anni per le donne. La casistica considerata presentava una percentuale di soggetti fumatori del 30% (dati totali). La prevalenza dei soggetti fumatori era nei maschi, con una presenza del 63%. La percentuale di soggetti bevitori (dati totali) è risultata del 68% (i maschi bevitori risultavano pari al 53% del gruppo considerato).

9.2.2 Raccolta di campioni biologici

9.2.2.1 Campioni di urina

La raccolta dei campioni estemporanei di urina è stata effettuata in periodo estivo (giugno-luglio 1995) e in periodo invernale (febbraio-marzo 1996). I campioni biologici sono stati prelevati in ambiente ospedaliero tra le h 8.00 e le h 10.00 in soggetti a digiuno utilizzando provette in polipropilene da 15 ml con tappo a tenuta.

Sono stati considerati idonei per l'analisi campioni biologici con ps > 1,010 e < 1,030. La conservazione dei campioni è stata effettuata a -22°C e in queste condizioni non sono state osservate variazioni significative della concentrazione del metabolita (1-idrossipirene urinario) per tempi di stoccaggio sino a 60 gg.

9.2.2.2 Campioni ematici

Sono stati prelevati 8 ml di sangue che erano immediatamente trasferiti in provetta da 10 ml di polipropilene contenenti Na-eparina come anticoagulante.

La conservazione dei campioni è stata effettuata a $+5^{\circ}\text{C}$ sino a 4 h prima dell'inizio delle analisi.

9.3 Metodi di analisi

9.3.1 Monitoraggio ambientale degli idrocarburi policiclici aromatici

9.3.1.1 Campionamenti ambientali degli IPA

I campionamenti (durata 24 h, dalle h 8.00 alle h 8.00 del giorno successivo) sono stati effettuati in due distinti periodi e precisamente nel febbraio-marzo 1996 e nel giugno-luglio 1995. Ciò al fine di verificare eventuali variazioni stagionali (estate/inverno) che notoriamente possono modificare sensibilmente i livelli aerodispersi degli IPA, con valori più bassi durante la stagione estiva e più elevati nel periodo invernale.

I campionatori personali utilizzati nello studio (mod. E60 o 2L/E della Zambelli S.r.l.) impiegavano un doppio substrato di cattura, costituito da membrana in lana di vetro della ORBO-43 PAH (diametro 20 mm) (Supelco Bellefonte, PA, USA) con flusso di campionamento di 2 l min⁻¹.

Per spostamenti o permanenza in ambiente *outdoor* il campionatore era direttamente indossato dal soggetto e alimentato a batteria. Viceversa, in ambiente *indoor*, si provvedeva, quando possibile, a una alimentazione in rete del campionatore (per esempio durante un lavoro in ufficio o durante il periodo notturno). All'interno dell'abitazione, o di altro ambiente confinato, il campionatore era posto ad altezza respiratoria, evitando di posizionarlo presso il locale cucina.

9.3.1.2 Determinazione degli IPA nel particolato ambientale

Per l'analisi degli IPA in campioni di particolato ambientale è stata utilizzata sia la gascromatografia ad alta risoluzione abbinata alla spettrometria di massa (HRGC-MS) che la cromatografia liquida ad alta pressione con sistema di rivelazione a fluorescenza (HPLC-FLUOR).

Nel corso della prima fase di indagine (giugno-luglio 1995) è stata utilizzata la HRGC-MS come tecnica strumentale.

Nel corso della seconda fase di ricerca (febbraio-marzo 1996), tenuto conto che i limiti di rilevabilità ottenuti con lo HRGC-MS non erano stati considerati soddisfacenti rispetto ai livelli di IPA presenti in atmosfera urbana, si è optato per l'utilizzazione della HPLC-FLUOR, anche privilegiando nella determinazione gli IPA "possibili" o "probabili cancerogeni", secondo la classificazione della *International Agency for Research on Cancer* (IARC). Considerando che il campionamento personale è stato condotto utilizzando un flusso di 2 l/min e per una durata di 24 h il volume di aria campionato (2,88 m³) ha consentito, con l'impiego dell'HPLC-FLUOR, limiti di rilevabilità per i vari IPA compresi tra 0,03 e 0,10 ng m⁻³, che sono risultati quindi notevolmente migliori rispetto a quelli ottenuti mediante HRGC-MS.

Tuttavia, anche nella seconda fase di indagini (febbraio-marzo 1996) la HRGC-MS è stata utilizzata per convalidare i picchi cromatografici ottenuti mediante HPLC-FLUOR.

Gli analiti risultavano costituiti dai seguenti IPA: pirene, benzo[a]antracene, benzo[b]fluorantene, benzo[k]fluorantene, benzo[a]pirene, dibenzo[a,h]antracene, benzo[g,h,i]perilene, indeno[1,2,3-cd]pirene.

Nella determinazione mediante HPLC-FLUOR la configurazione strumentale risultava costituita da una pompa quaternaria abbinata a un autocampionatore (Mod. 1050 Hewlett Packard). Nell'analisi in HRGC-MS è stato impiegato un cromatografo Mod.

5890 Serie 2 Plus, interfacciato con uno spettrometro di massa Mod. 5972A Hewlett Packard.

Fase preparativa: si trasferisce il substrato di campionamento (membrana in lana di vetro e contenuto della fiala ORBO43-PAH) in provetta di vetro con tappo a tenuta e setto in teflon. Si effettua una tripla estrazione con aliquote di 2 ml di cloruro di metilene in bagno a ultrasuoni per 5 minuti. Si evapora a secchezza il solvente ottenuto nelle 3 estrazioni, sotto flusso di N₂ o con impiego di evaporatore rotante.

Rilevazione strumentale: si riprende il residuo, di cui al trattamento precedente, con 500 µl di acetonitrile e si iniettano in colonna (HPLC-FLUOR) 20 µl di solvente.

Le condizioni operative e strumentali risultavano le seguenti:

- colonna: APEX PAH 300 5 µm;
- lunghezza: 25 cm;
- diametro interno: 4,6 mm;
- flusso: 1 ml min⁻¹;
- loop: 20 µl;
- fase eluente: acetonitrile/H₂O (40:60) isocratica 5 min e gradiente fino a acetonitrile 100% in 30 min.

All'analisi in HRGC-MS si è fatto ricorso nella prima fase d'indagine mentre nella seconda parte dello studio è stata utilizzata per convalidare la metodica in HPLC-FLUOR.

Impiegando l'HRGC-MS la metodica, precedentemente descritta, risultava modificata riprendendo il residuo ottenuto al termine della fase preparativa con 500 µl di CH₂Cl₂ e iniettando in colonna 1 µl di solvente.

Le condizioni strumentali risultavano le seguenti:

- colonna capillare PTES (Supelco, Bellefonte, PA, USA);
- lunghezza: 30 m;
- diametro interno: 0,25 mm;
- iniezione in *splitless*.

L'identificazione degli spettri di massa degli 8 IPA è stata effettuata mediante *Selected Ion Monitoring* (SIM) sui seguenti rapporti m/z:

benzo[a]antracene:	228
benzo[a]pirene:	252
benzo[b]fluorantene:	252
benzo[k]fluorantene:	252
dibenzo[a,h]antracene:	278
indeno[1,2,3-cd]pirene:	276
benzo[g,h,i]perilene:	276
pirene:	202

9.3.2 Determinazione dell'1-idrossipirene urinario

È stata utilizzata la metodica in HPLC proposta da Jongeleenen *et al.* parzialmente modificata.

Il campione di urina (10 ml) è addizionato di 20 ml di soluzione tampone (acetato di sodio 0,1 M). Si porta quindi a pH 5 utilizzando, se necessario, microquantità di HCl 4 N.

Per l'idrolisi enzimatica si aggiungono al campione 100 µl di *Helix pomatia* effettuando un trattamento a 37°C per 16 h.

Per la separazione del metabolita sono state impiegate colonnine da 3 ml del tipo LC-DIOL (Supelco). Si tratta preventivamente la colonnina con 3 ml di metanolo, 6 ml di H₂O, facendo seguire il passaggio del campione di urina idrolizzato con flusso pari a 1,5 ml min⁻¹.

Le condizioni strumentali per l'analisi in HPLC-FLUOR risultavano le seguenti:

- separazione in fase inversa con eluizione isocratica su colonna LC-18 (con rapporto metanolo/H₂O di 70/30 V/V);
- rivelazione fluorimetrica: eccitazione = 336 nm; emissione = 388 nm;
- tempo di ritenzione dell'1-idrossipirene = 11,92 min.

I campioni sotto analisi sono stati letti contro una curva di taratura preparata secondo la procedura sopra riportata con concentrazioni 1-idrossipirene urinario comprese tra 0,25 e 2 µg l⁻¹.

Il limite di rivelabilità del metodo è risultato 0,05 µg l⁻¹ con recuperi del metabolita compresi tra 85 e 96%. Alla concentrazione di 0,24 µg l⁻¹ il CV% è risultato del 12,7%.

9.4 Risultati

9.4.1 Livelli di otto IPA nel particolato ambientale

Nelle *tabelle 9.1-9.3* vengono riportati i livelli aerodispersi di 8 IPA (tra i quali figurano 6 IPA classificati come "possibili" o "probabili" cancerogeni dalla IARC).

In particolare i dati della *tabella 9.1* si riferiscono al monitoraggio ambientale effettuato nel febbraio-marzo 1996 e relativo alla totalità dei soggetti monitorati (n = 50). Nelle *tabelle 9.2 e 9.3* sono invece stati inseriti i valori degli 8 IPA suddivisi tra soggetti fumatori e non, indipendentemente dal sesso.

La concentrazione totale media dei 6 IPA cancerogeni è risultata pari a 3,97 ng m⁻³ per la totalità dei soggetti esaminati.

Considerando i valori dei 6 IPA ottenuti nei fumatori vs. i soggetti non fumatori, pur in presenza di un'apprezzabile differenza numerica tra le due casistiche, emerge che

Sostanza	n	Media ± DS	Mediana	Intervallo	5° perc.	95° perc.
pirene	50	4,54 ± 2,35	4,26	1,00 - 13,00	1,54	9,03
benzo[a]antracene	49	0,35 ± 0,43	0,22	0,08 - 2,50	0,11	0,94
benzo[b]fluorantene	50	0,91 ± 0,67	0,68	0,05 - 3,21	0,30	2,33
benzo[k]fluorantene	47	0,29 ± 0,20	0,23	0,05 - 3,94	0,08	0,73
benzo[a]pirene	47	0,62 ± 0,45	0,49	0,12 - 1,81	0,16	1,62
dibenzo[a, h]antracene	18	0,36 ± 0,34	0,28	0,14 - 1,70	0,16	0,62
benzo[g, h, i]perilene	49	2,01 ± 0,91	1,80	0,43 - 3,58	0,59	3,51

Tabella 9.1 - Concentrazione ambientale di 8 IPA (ng m⁻³) in 50 soggetti (fumatori + non fumatori) residenti a Milano (campionamento febbraio-marzo 1996).

Sostanza	n	Media ± DS	Mediana	Intervallo	5° perc.	95° perc.
pirene	37	4,18 ± 2,34	4,10	1,00 - 13,00	1,56	7,86
benzo[a]antracene	37	0,28 ± 0,29	0,20	0,08 - 1,79	0,10	0,70
benzo[b]fluorantene	37	0,75 ± 0,41	0,60	0,05 - 1,77	0,29	1,42
benzo[k]fluorantene	34	0,23 ± 0,12	0,21	0,06 - 0,45	0,08	0,41
benzo[a]pirene	34	0,51 ± 0,35	0,39	0,12 - 1,44	0,15	1,31
dibenzo[a, h]antracene	13	0,39 ± 0,40	0,27	0,16 - 1,70	0,17	0,94
benzo[g, h, i]perilene	36	1,99 ± 0,97	1,78	0,43 - 3,58	0,55	3,51
indeno[1, 2, 3-cd]pirene	33	1,34 ± 0,58	1,28	0,47 - 3,10	0,58	2,20

Tabella 9.2 - Concentrazione ambientale di 8 IPA (ng m^{-3}) in 37 soggetti non fumatori residenti a Milano.

Sostanza	n	Media ± DS	Mediana	Intervallo	5° perc.	95° perc.
pirene	13	5,57 ± 2,16	5,01	2,30 - 9,05	3,08	9,03
benzo[a]antracene	12	0,56 ± 0,67	0,27	0,12 - 2,50	0,14	1,67
benzo[b]fluorantene	13	1,34 ± 1,04	0,80	0,37 - 3,21	0,50	3,20
benzo[k]fluorantene	13	0,43 ± 0,30	0,30	0,05 - 0,94	0,12	0,92
benzo[a]pirene	13	0,90 ± 0,58	0,60	0,30 - 1,81	0,33	1,8
dibenzo[a, h]antracene	5	0,29 ± 0,10	0,32	0,14 - 0,40	0,16	0,39
benzo[g, h, i]perilene	13	2,06 ± 0,75	1,80	1,14 - 3,52	1,24	3,34
indeno[1, 2, 3-cd]pirene	11	1,72 ± 0,92	1,45	0,75 - 3,55	0,81	3,46

⁽¹⁾ = classificato come 'possibile' o 'probabile' cancerogeno della IARC.

Tabella 9.3 - Concentrazione ambientale di 8 IPA (ng m^{-3}) in 13 soggetti fumatori residenti a Milano.

valori sensibilmente più elevati sono stati ottenuti per il primo sottogruppo ($5,24 \text{ ng m}^{-3}$ per i fumatori vs. $3,50 \text{ ng m}^{-3}$ per i non fumatori).

In questo contesto emerge per esempio che la concentrazione media di benzo[a]pirene è risultata $0,90 \text{ ng m}^{-3}$ nei fumatori vs. $0,51 \text{ ng m}^{-3}$ per i non fumatori. Considerazioni di analogo significato valgono per il benzo[a]antracene dove il valore medio di questa sostanza risulta raddoppiato per i soggetti fumatori ($0,56 \text{ ng m}^{-3}$ vs. $0,28 \text{ ng m}^{-3}$).

Se viceversa consideriamo il benzo[g,h,i]perilene il valore medio rilevato per i non fumatori è risultato pari a $1,99 \text{ ng m}^{-3}$ vs. $2,06 \text{ ng m}^{-3}$ per i fumatori.

Nel caso del pirene la concentrazione media è risultata significativamente più elevata nei fumatori ($5,57 \text{ ng m}^{-3}$) rispetto al sottogruppo dei non fumatori ($4,18 \text{ ng m}^{-3}$).

Ipotizzando che per un soggetto adulto residente a Milano il volume di aria respirata/die 18 m^3 si può ritenere, come stima indicativa, che nel periodo estivo la quantità

inalata media di benzo[a]pirene possa risultare pari a 9,18 ng/die per un soggetto non fumatore.

Se consideriamo, seguendo il medesimo criterio di valutazione, la quantità inalata dei 6 IPA "possibili" o "probabili" cancerogeni, risulta che nel periodo estivo la quantità inalata/die di questa sostanza è mediamente quantificabile in 63,00 ng per i non fumatori.

9.4.2 Valori di 1-idrossipirene urinario

Nella tabella 9.4 vengono riportati i valori di 1-idrossipirene urinario rilevati in 50 soggetti residenti a Milano in 2 differenti periodi stagionali (giugno-luglio 1995; febbraio-marzo 1996).

	n	Media \pm DS	Mediana	Intervallo	5° perc.	95° perc.
inverno 1996	50	0,35 \pm 0,29	0,25	0,06 - 1,50	0,09	0,97
estate 1995	50	0,31 \pm 0,31	0,21	0,04 - 1,60	0,05	0,84

Tabella 9.4 - Concentrazione di 1-idrossipirene urinario ($\mu\text{g l}^{-1}$) (dati totali: fumatori + non fumatori).

I valori ottenuti per l'intera casistica (n = 50) nel periodo invernale indicano una concentrazione media \pm DS di 1-idrossipirene urinario di $0,27 \pm 0,21 \mu\text{g l}^{-1}$, senza marcate variazioni della concentrazione di questo metabolita tra i due periodi stagionali considerati ($0,21 \pm 0,28 \mu\text{g l}^{-1}$ nel periodo estivo).

Viceversa, elaborando i dati in funzione dell'abitudine al fumo, indipendentemente dal sesso dei soggetti, è emerso che i valori osservati nei fumatori sono risultati significativamente più elevati ($p < 0,001$) rispetto ai soggetti non fumatori.

La concentrazione media di 1-idrossipirene è infatti risultata variare per i fumatori da $0,58 \pm 0,38 \mu\text{g l}^{-1}$ (campionamenti 1995) a $0,51 \pm 0,27 \mu\text{g l}^{-1}$ (campionamenti 1996).

Nei soggetti non fumatori il valore medio \pm DS del metabolita è risultato variare tra $0,27 \pm 0,19 \mu\text{g l}^{-1}$ e $0,21 \pm 0,28 \mu\text{g l}^{-1}$. Per entrambi i sottogruppi i valori medi di 1-idrossipirene urinario sono risultati lievemente più elevati nel periodo invernale.

La correlazione tra i valori ambientali di pirene rilevati nel presente studio e l'1-idrossipirene urinario non è risultata statisticamente significativa, sia elaborando i dati totali (n = 50) che considerando soggetti fumatori e non. Tale considerazione è da riferire ai dati ottenuti nei due diversi periodi di campionamento (estate 1995 - inverno 1996).

9.5 Discussione e conclusioni

I dati ottenuti nel presente capitolo confermano la validità della dosimetria individuale come strategia di monitoraggio ambientale integrativa ai sistemi di campionamento già esistenti (rete di centraline, campionatori di area, laboratori mobili per la qualità dell'aria ecc.).

I valori di benzo[a]pirene rilevati nel monitoraggio di 50 soggetti residenti a Milano tendono a confermare che il monitoraggio ambientale con postazioni fisse tende probabilmente a sovrastimare la reale esposizione della popolazione a questo microinquinante. Nella stagione invernale i tempi di esposizione *indoor* risultano prevalenti sull'esposizione *outdoor* e come è stato più volte ripetuto, solo il campionamento personale permette di monitorare la reale esposizione del soggetto. Le differenze rilevate tra i valori di IPA aerodispersi ottenuti nel campionamento invernale, tenuto conto dell'abitudine al fumo, confermano che quest'ultima può elevare significativamente la quantità misurata di IPA "possibili" cancerogeni, mentre resta da indagare la possibile influenza dell'esposizione a fumo passivo. Nel merito occorre verificare se le differenze riscontrate per gli IPA tra soggetti fumatori e non fumatori riflettono una contaminazione o una maggiore esposizione della superficie del substrato di campionamento derivante dal fumo di sigaretta.

Per ragioni tecnico-strumentali (nella prima fase di indagine l'analisi in HRGC-MS non aveva fornito una sufficiente sensibilità analitica) non è risultato possibile comparare i valori degli IPA ottenuti nei due periodi stagionali.

È comunque certo, sulla base di esperienze condotte in tal senso in numerose città italiane, che i valori più elevati degli IPA sono rilevabili nel periodo invernale mentre nel periodo estivo l'emivita di questi microinquinanti tende a ridursi drasticamente, prevalentemente per fenomeni di fotossidazione e fotodegradazione.

La parte della ricerca mirata a verificare il possibile utilizzo dell'1-idrossipirene urinario come *biomarker* di esposizione a IPA per soggetti non esposti e residenti in aree urbane permette di trarre le seguenti conclusioni:

- l'impiego dell'1-idrossipirene non può essere considerato, con le metodiche analitiche oggi disponibili, un indicatore biologico utilizzabile. Ciò in quanto il livello di inquinamento ambientale da IPA presente in aree urbane non è in grado di determinare incrementi significativi dell'escrezione urinaria del metabolita o comunque analiticamente apprezzabili;
- l'indicatore biologico considerato risente inoltre di 2 importanti fattori di confondimento che risultano l'abitudine al fumo e il tipo di dieta consumata. Mentre il primo può essere agevolmente controllato escludendo dalla casistica i soggetti fumatori, l'influenza dell'assunzione alimentare di cibi merita ulteriori indagini mirate a quantificare il tenore di pirene e a disporre di dati di assorbimento per l'uomo relativi a questa sostanza. L'uso di un questionario per escludere l'assunzione di cibi ad alto contenuto di IPA, e quindi di pirene, costituisce uno strumento troppo generico e quindi scarsamente affidabile.

Bibliografia

- Agati, L., Bini, G., Pagliai, L., Di Vaio, V.** 1995. Livelli di benzo[a]pirene (B[a]P) e di alcuni Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) cancerogeni associati al particolato atmosferico nell'area fiorentina. *Boll. Chim. Igien.*, 46, 181-191.
- Becher, G., Biorseth, A.** 1983. Determination of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons by analysis of human urine. *Cancer. Lett.*, 17, 303-311.
- Buchet, J. P., Gennart, J. P., Mercado-Calderon, F., Delavignette, J. P., Cupers, L., Lauwerys, R.** 1992. Evaluation of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in a coke production and a graphite electrode manufacturing plant: assessment of urinary excretion of 1-hydroxypyrene as a biological indicator of exposure. *Br. J. Ind. Med.*, 49, 761 - 768.
- Buckley, T. J., Lioy, P. Y.** 1992. An examination of the time course from human dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons to urinary elimination of 1-hydroxypyrene. *Br. J. Ind. Med.*, 49, 113-124.
- Buckley, T. J., Waldman, J. M., Dhara, R., Greenberg, A., Ouyang, Z., Lioy, P. J.** 1995. An assessment of a urinary biomarker for total human environmental exposure to benzo[a]pyrene. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 67, 257-266.
- Burgaz, S., Borm, P. I. A., Jongeneelen, F. J.** 1992. Evaluation of urinary excretions of 1-hydroxypyrene and thioethers in workers exposed to bitumen fumes. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 63, 397-401.
- Cassano F., e Elia G.** 1994. Inquinamento da idrocarburi aromatici policiclici nella città di Bari. In: Minoia, C., Apostoli, P., Sabbioni, E. (eds.). Valori di Riferimento di Elementi in Traccia e Sostanze di Interesse Biotossicologico. Morgan Edizioni Tecniche, Milano, 413-423.
- Clonfero, E., Venier, P., Tofolo, O., Busi, L., Levis, A. G.** 1984. Mutagenic test on urine of workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons in an anode plant. *Med. Lav*, 75, 275-281.
- Corradetti, E., Cellini, L.** 1992. Inquinamento atmosferico da IPA nella città di Ascoli Piceno. Interazione con le colture esposte. In: Atti Convegno "Inquinamento Atmosferico da Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) nelle città Italiane", La Spezia, 18-19 giugno, 61-70.
- DM 25 novembre 1994.** Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti, di cui al Decreto Ministeriale 15 aprile 1994, Suppl. Gazz. Uff., S.G n° 290, 13 dicembre 1994.
- Ferreira, M. Jr. Buchet, J. P., Burrión, J. B., Mo-**

- ro, J., Cupers, L., Delavignette, J. P., Jacques, J., Lauwerys, R. 1994. Determinants of urinary thioethers, D-glucaric acid and mutagenicity after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons assessed by air monitoring and measurements of 1-hydroxypyrene in urine: a cross sectional study in workers of coke and graphite-electrode-producing plants. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 65, 329-338.
- Gorelick, N. J., Hutckins, D. A., Tannenbaum, S. R., Wogan, G. N. 1989. Formation of DNA and hemoglobin adducts of fluorantene after single and multiple exposures. *Carcinogenesis*, 10, 1579-1587.
- Gorelick, N. J., Reeder, N. L. 1993. Detection of multiple polycyclic aromatic hydrocarbons-DNA adducts by a high performance liquid chromatography P-postlabeling method. *Environ. Health Perspect.*, 99, 207-211.
- Hansen, A. M., Olse, I. L. O., Holst, E., Poulsen, O. M. 1991. Validation of high-performance liquid chromatography/fluorescence detection method for the simultaneous quantification of fifteen polycyclic aromatic hydrocarbons. *Ann. Occup. Hyg.* 35, 603-611.
- Hansen, A. M., Poulsen, O. M., Christensen, J. M. 1991. Correlation of levels of volatile versus carcinogenic particulate polycyclic aromatic hydrocarbon in air samples from smokehouses. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 63, 247-252.
- Hutcheon, D. E., Kantrowitz, J., Van Gelder, R. N., Flynn, E. 1983. Factors affecting benzo [a]pyrene levels in environmental studies. *Environ. Res.*, 32, 104-110.
- International Agency for Research on Cancer 1987. Overall evaluation of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1 to 42. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, Suppl. 7, IARC, Lyon.
- International Agency for Research on Cancer 1983. Polynuclear aromatic compounds. Part 1 - Chemical, Environmental and Experimental Data. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, 32, IARC, Lyon.
- International Agency for Research on Cancer 1984. Polynuclear aromatic compounds. Part 3 - Industrial exposure in aluminium production, coal gasification, coke production and iron and steel founding. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, 34, IARC, Lyon.
- Jongeneelen, F. J., Anzion, R. B. M., Leijdekkers, Ch. M., Bos, R. P., Henderson, P., 1985. 1-hydroxypyrene in urine after exposure to coal tar derived products. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 57, 47-55.
- Jongeneelen, F. J., Anzion, R. B. M., Sheepers, P. T. J., Henderson, P. Th., Nijenhuis, S. I., Veenstra, S. J., Brouns, R. M. E., Winkes, A. 1988. 1-hydroxypyrene in urine as biological indicator of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in several work environments. *Ann. Occup. Hyg.*, 32, 35-43.
- Jongeneelen, F. J. 1987. Biological monitoring of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. Ph. D. Thesis, Departement of Toxicology, University of Nijmegen, The Netherlands.
- Jongeneelen, F. J., Bos, R. P., Anzion, R. B. M., Theuws, J. L. G., Henderson, P. 1986. Biological monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons metabolites in urine. *Scand. J. Work. Environ. Health*, 12, 137-143.
- Jongeneelen, F. J., Charles, M., Leijdekkers, Ch. M., Henderson, P. 1987. Determination of hydroxylated metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbons in urine. *J. Chromatogr.*, 413, 227-232.
- Jongeneelen, F. J., Leeuwen, F. E., Oosteink, S., Anzion, R. B. M., Loop, F., Bos, R. P., Veen, H. G. 1990. Ambient and biological monitoring of cokeoven workers: determinants of the internal dose of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Br. J. Ind. Med.*, 7, 454-461.
- Jongeneelen, F. J., Scheepers, P. T. J., Groenendijk, A., Van Aerts, L. A. G. J. M., Anzion, R. B. M., Bos, R. P., Veenstra, S. J. 1986. Airborne concentration, skin contamination, and urinary metabolite excretion of polycyclic aromatic hydrocarbons among paving workers expo-

sed to coal tar derived road tars. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **49**, 600-607.

Kanok, T., Fukuda, M., Onozuka, H., Kinouchi, T., Ohnishi, Y. 1993. Urinary 1-hydroxypyrene as a marker of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in environment. *Sci. Tot. Environ.*, **62**, 230-241.

Lesage, J., Perrault, G., Durand, P. 1987. Evaluation of worker exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Am. J. Hyg. Assoc. J.*, **48**, 753-759.

Lindstedt, G., Sollenberg, J. 1982. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the occupational environment. *Scand. J. Work Environ. Health*, **8**, 1-19.

Menichini, E. 1991. Livelli di IPA nell'aria urbana. In: "Idrocarburi Policiclici Aromatici: basi scientifiche per la proposta di linee guida" a cura di E. Menichini e L. Rossi, Rapporto ISTISAN 91/27, Roma, Istituto Superiore di Sanità, 25-50.

Menichini A. 1992. Urban air by polycyclic hydrocarbons: levels and sources of variability. *Sci. Tot. Environ.*, **116**, 109-135.

Minoia, C., Apostoli, P., Sabbioni, E. 1994. Dal Gruppo Italiano alla Società Italiana Valori di Riferimento (SIVR): basi e metodi di studio per elementi in traccia e sostanze organiche. In: "Valori di Riferimento di Elementi in Traccia e Sostanze di Interesse Biotossicologico", Morgan Edizioni Tecniche, Milano, 3-12.

Minoia, C. 1995. I valori di riferimento come markers di esposizione a microinquinanti ambientali. In: "I Valori di Riferimento ed i Valori Limite nella Prevenzione Ambientale ed Occupazionale", Siena, 10-12 maggio.

Minoia, C., Cavalleri, A. 1993. Influenza delle abitudini alimentari e voluttuarie sui valori di riferimento dell'1-idrossipirene urinario. In: Atti 56° Congresso Nazionale della Società Italiana di Medicina del Lavoro e di Igiene Industriale, Venezia, 20-23 ottobre. Ed. Monduzzi, Bologna, 293-302.

NIOSH 1985. Manual of Analytical Method N. 5506-1- National Institute of Safety and Health, Cincinnati, Ohio, USA.

Pala, M., Lazzarotto, A., Balducci, D., Piccardo, M. T., Brescianini, C., Valerio, F. 1992. Idrocarburi policiclici aromatici nel particolato atmosferico di Genova e La Spezia. In: Atti Convegno "Inquinamento Atmosferico da Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) nelle città Italiane", La Spezia, 18-19 giugno, 105-124.

Perera, F. P., Hemminki, K., Young, T. L., Brenner, D., Kelly, G., Santella, R. M. 1988. Detection of polycyclic aromatic hydrocarbons-DNA adducts in white blood cells of foundry workers. *Cancer Res.*, **48**, 2288-2291.

Rhotman, N., Poirier, M. C., Haas, R. A. H., Correa-Villasenor, A., Ford, P., Hansen, J. A., O'Toole, Tara, Strickland, P. T. 1993. Association of PAH-DNA adducts in peripheral white blood cells with dietary exposure to polyaromatic hydrocarbons. *Env. Health Perspect.*, **99**, 265-267.

Sabbioni, E., Minoia, C., Pietra, R., Fortaner, S., Gallorini, M., Saltelli, A. 1992. Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European Community. II- Examples of strategy adopted and trace element analysis of blood, lymph nodes and cerebrospinal fluid of italian subjects. *Sci. Tot. Environ.*, **120**, 39-62.

Sciarra, G., Cenni, A., Sartorelli, P. 1993. Elementi indicativi per la determinazione e l'applicazione di un valore di riferimento per l'1-idrossipirene urinario. In: Atti 56° Congresso Nazionale della Società Italiana di Medicina del Lavoro e di Igiene Industriale, Venezia, 20-23 ottobre, Ed. Monduzzi, Bologna, 453-456.

Tolos, W. P., Lowry, L. K., Mackenzie, B. A., 1989. 1-pyrenol in urine. A biological monitoring method to assess exposure to polynuclear aromatic hydrocarbons containing pyrene. In: 11th Symposium on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. Gordon and Breach Publication, New York.

Tolos, W. P., Shaw, P. B., Lowry, L. K., Mackenzie, B. A., Deng, J. F., Markel, H. L. 1990. 1-pyrenol: a biomarker for occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, **5**, 303-309.

Trevisani, G. R., Beggio, F. 1992. Inquinamento atmosferico da idrocarburi policiclici aromatici

nelle città Italiane: Bolzano e provincia. In: Atti Convegno "Inquinamento Atmosferico da Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) nelle città Italiane", La Spezia, 18-19 giugno, 81-104.

Vaessen, H. A. M. G., Jekel, A. A., Wilbers, A. A. M. M. 1986. Dietary intake of polycyclic aromatic hydrocarbons. In: PAH's Symposium, Neemegen.

Valerio, F., Pala, M. 1994. Inquinamento da idrocarburi aromatici policiclici in diverse città italiane. In: Valori di Riferimento di Elementi in Traccia e Sostanze di Interesse Biotossicologico. C. Minnoia, P. Apostoli e E. Sabbioni (Editori), Morgan Edizioni Tecniche, Milano, 205-225.

Weston, A., Rowe, M. L., Manchester, D. K., Farmer, P. B., Mann, D. L., Harris, C. C. 1989. Fluorescence and mass spectral evidence for the formation of benzo[a]pyrene anti-diol epoxide-DNA and hemoglobin adducts in humans. *Carcinogenesis*, 10, 251-257.

WHO-IARC. Polynuclear Aromatic Compounds. Part I - Chemical, Environmental and Experimental Data, 1983. In: IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. IARC, Lyon, France, Vol. 32.

Zhao, Zhen-Hua, Quan, Wen-Yi, Tian, De-Hai. 1992. Experiments on the effects of several factors on the 1-hydroxypyrene level in human urine as an indicator of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Sci. Tot. Environ.*, 113, 197-207.

Zhao, Zen-Hua, Quan, Yen-Yi, Tian, De-Hai. 1988. Urinary 1-hydroxypyrene as an indicator of exposure to polynuclear aromatic hydrocarbons. *Acta Sci. Circumstantiae*, 4, 46-53.

Zhao, Zhen-Hua, Quan, Yen-Yi, Tian, De-Hai. 1990. Urinary 1-hydroxypyrene as an indicator of human exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal-burning environment. *Sci. Tot. Environ.*, 92, 145-154.

Capitolo 10

Misura degli addotti all'emoglobina di inquinanti atmosferici specifici come indici di esposizione e di rischio

Carlo La Vecchia e Luisa Airoidi

Sommario

La misura di marcatori biologici di esposizione a cancerogeni ambientali e l'uso di questi marcatori in studi di epidemiologia molecolare è spesso resa difficile dalla mancanza di metodi in grado di rilevare esposizioni a basse concentrazioni ambientali e applicabili allo studio di popolazioni relativamente numerose.

La gascromatografia ad alta risoluzione accoppiata alla spettrometria di massa con ionizzazione chimica e registrazione di ioni negativi selezionati (HRGC-NICI-SIR) è una tecnica che soddisfa queste esigenze.

In questo contesto il capitolo presenta la messa a punto di un metodo per la purificazione/estrazione selettiva di benzopirene tetraolo dai campioni biologici mediante cromatografia di immunoaffinità e l'analisi quantitativa del composto mediante HRGC-NICI-SIR. Il metodo è stato utilizzato per misurare l'esposizione a IPA ambientali in un gruppo di dipendenti del Comune di Milano.

10.1 Premessa

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) si formano durante i processi di combustione o di pirolisi di composti organici. La loro presenza ubiquitaria nell'ambiente e la nota cancerogenicità animale di alcuni membri di questa classe di composti suggeriscono che l'esposizione umana a IPA può causare effetti nocivi sulla salute umana. In effetti, secondo la classificazione IARC alcuni di questi composti, tra cui il benzo BP pirene, sono possibili cancerogeni umani.

Sul piano epidemiologico, l'esposizione a IPA è stata associata a un aumentato rischio di malattie croniche e neoplastiche a carico dell'apparato respiratorio.

Per il BP, il più studiato degli IPA, il grado più elevato di esposizione è stato registrato in passato in alcuni ambienti di lavoro, dove l'assunzione giornaliera può arrivare fino a 200 µg. Anche il fumo di sigaretta e la dieta sono importanti fonti di esposizione cui va aggiunto, soprattutto nelle aree urbane, il traffico veicolare.

Dai dati di concentrazione ambientale risulta che solo un numero relativamente piccolo di persone è esposto professionalmente ad alti livelli di BP, mentre la maggior parte della popolazione è esposta a livelli molto bassi che tuttavia non sono trascurabili dal punto di vista tossicologico. Nonostante questo, le valutazioni quantitative di esposizione nella popolazione generale sono ancora scarse.

In passato, l'entità dell'esposizione a determinati cancerogeni veniva estrapolata dalla misura dei livelli ambientali, da cui si ricavava la quantità di cancerogeno presumibilmente introdotta nell'organismo. È chiaro, tuttavia, che la sola misura dei livelli ambientali fornisce informazioni utili, ma non sufficienti, poiché non tiene conto del fatto che buona parte delle sostanze cancerogene e mutagene esplicano la loro azione tossica dopo conversione metabolica a forme reattive in grado di legarsi a macromolecole cellulari come DNA o proteine e che l'entità di questa attivazione, così come la quantità di cancerogeno assorbito, può variare da individuo a individuo.

Attualmente è sempre più frequente l'uso di una nuova forma di dosimetria basata sulla misura dei prodotti di reazione *in vivo* (addotti) tra cancerogeno e macromolecole cellulari. Questo approccio si basa sull'assunzione generale che il legame

tra un composto chimico e il DNA dell'organo bersaglio rappresenti l'evento iniziale nel processo di cancerogenesi. Nell'uomo il DNA bersaglio non è facilmente accessibile, tuttavia è stato dimostrato che la misura degli addotti alle proteine del sangue può sostituire quella degli addotti al DNA. Sebbene gli addotti alle proteine non abbiano alcun ruolo nei meccanismi di cancerogenesi, essi sono indicatori di un'avvenuta esposizione a cancerogeni e riflettono la frazione di composto esogeno assorbita e convertita in intermedio reattivo.

L'utilizzo delle proteine del sangue come dosimetri offre diversi vantaggi:

- facilità di reperimento e notevole abbondanza nel sangue;
- presenza di siti altamente reattivi (gruppi amminici, carbossilici e sulfidrilici) a cui l'agente elettrofilo può facilmente legarsi;
- lunga vita biologica: l'emoglobina, con una vita media nell'uomo di 120 giorni e la mancanza di sistemi di riparo, permette di monitorare l'esposizione anche quando questa sia cessata da tempo o l'accumulo dell'addotto, nel caso di esposizione ripetuta.

Come la maggior parte dei cancerogeni chimici, il BP esercita la sua azione solo dopo conversione a specie reattive capaci di interagire con le macromolecole cellulari. La via metabolica che porta alla formazione dell'intermedio reattivo del BP comporta un'ossidazione citocromo P-450 dipendente a diidrodiolo e successivamente a dioloepossido, il quale forma legami covalenti con il DNA e con le proteine.

In seguito a idrolisi enzimatica o acida dell'emoglobina si libera il tetrol del BP (BPT), la cui misura può essere utilizzata come indicatore di esposizione.

La misura di marcatori biologici di esposizione a cancerogeni ambientali e l'uso di questi marcatori in studi di epidemiologia molecolare è spesso resa difficile dalla mancanza di metodi adeguati. Tali metodi devono essere in grado di rilevare esposizioni a basse concentrazioni ambientali di cancerogeni ed è quindi richiesta una elevata sensibilità e specificità. Inoltre, deve essere possibile la loro applicazione allo studio di popolazioni relativamente numerose.

La gas cromatografia ad alta risoluzione accoppiata alla spettrometria di massa con ionizzazione chimica e registrazione di ioni negativi selezionati (HRGC-NICI-SIR) è una tecnica che soddisfa queste esigenze.

Questo studio presenta la messa a punto di un metodo per la purificazione/estrazione selettiva di BPT dai campioni biologici mediante cromatografia di immunoaffinità e l'analisi quantitativa del composto mediante HRGC-NICI-SIR. Il metodo è stato utilizzato per misurare l'esposizione a IPA ambientali in un gruppo di dipendenti del Comune di Milano.

10.2 Materiali e metodi

10.2.1 Standard e prodotti chimici

Il BPT, (\pm)-*r*-7,*t*-8,9,*c*-10-tetraidrossi-7,8,9,10-tetraidrobenzo[a]pirene è stato acquistato da NCI Chemical Carcinogen Reference Standard Repository (c/o Midwest Research Institute, Kansas City, MO, USA); il benzo[a]pirene deuterato (BP-d12) è stato acquistato da Cambridge Isotope Laboratories (Innegerg, Svizzera). I deriva-

tizzanti N-metil-N-trimetilsilil-trifluoroacetamide (MSTFA) e iodotrimetilsilano (ITMS) erano della Fluka.

Tutti gli altri reagenti erano del più alto grado di purezza disponibile in commercio.

10.2.2 Strumentazione analitica

Per le analisi del BPT è stato utilizzato uno spettrometro di massa Finnigan 4000 dotato di una unità PPNICI per ioni positivi e negativi e di un gas cromatografo DANI 86.10 (DANI SpA, Monza) con iniettore PTV (programmed temperature vaporizer) operante nel modo "solvent split". Il gas reagente usato era ammoniaca e sono stati registrati gli ioni negativi. Lo strumento era controllato da un data system Vector/Two (Teknivent Corp., St. Louis, MO, USA) per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati. La pressione e la temperatura della sorgente ionica erano rispettivamente 0,25 torr e 150°C. È stata usata una colonna gas cromatografica capillare Easy 1 chimicamente legata della lunghezza di 25 m x 0,32 mm (diametro interno) con uno spessore della fase di 0,12 µm (Analytical Technology, Cernusco S. N.). La temperatura del forno era mantenuta a 120°C per 1 min e quindi portata a 250°C con un incremento di 20°C/min e successivamente portata a 300°C con un incremento di 8°C/min.

10.2.3 Sintesi del BPT deuterato

Per permettere una più precisa valutazione quantitativa del BPT è stata impiegata la tecnica della diluizione isotopica utilizzando come standard interno l'analogo deuterato del BPT.

Tale composto non esiste in commercio ed è stato da noi sintetizzato biologicamente a partire da BP marcato con 12 atomi di deuterio (BP-d12). Brevemente, il BP-d12 è stato incubato a 37°C con preparazioni microsomiali di ratto in presenza di NADPH. Il BPT-d12 formato è stato estratto dalla miscela di incubazione con etile acetato e purificato in HPLC.

L'identità del prodotto isolato è stata confermata mediante spettrometria di massa.

Il BPT e il suo standard interno sono stati analizzati come trimetilsililderivati, registrando rispettivamente gli ioni a m/z 446 e 458.

10.2.4 Estrazione del BPT dall'emoglobina

L'estrazione del BPT dai campioni biologici veniva eseguita nel modo seguente: i globuli rossi lavati con fisiologica venivano lisati in 2 volumi di acqua e dopo separazione delle membrane cellulari mediante centrifugazione, 100 mg di emoglobina (Hb) venivano idrolizzati in HCl 0,3 N a 80°C per 60 min dopo aggiunta dello standard interno BPT-d12. Al termine dell'idrolisi il campione veniva portato a pH 10 e caricato su colonne Extrelut (Merck) e il BPT veniva eluito con etile acetato. L'eluato era evaporato completamente, il residuo veniva sciolto in 2 ml di PBS (phosphate buffered saline) e caricato su colonne contenenti anticorpi monoclonali 8E11 sviluppati da R. Santella. Dopo lavaggio con acqua, il BPT e il suo standard interno venivano eluiti con acetone:acqua (95:5). L'eluato veniva portato a secco e derivatizzato con MSTFA contenente lo 0,2% di ITMS a 60°C per 15 min per ottenere i trimetilsilil (TMS) derivati. La miscela di reazione era evaporata completamente, il campione veniva ripreso in esano ed analizzato come descritto sopra.

10.2.5 Volontari

Il metodo è stato utilizzato per determinare la presenza di BPT nell'emoglobina (Hb) di dipendenti del Comune di Milano. Abbiamo ricevuto 50 campioni di sangue prelevati durante il periodo giugno-luglio 1995 e 50 campioni prelevati durante il periodo febbraio-marzo 1996.

I volontari reclutati hanno completato un questionario mediante il quale si chiedevano informazioni sulle loro abitudini al fumo e sul consumo di caffè, alcolici e cibi cucinati alla griglia. Complessivamente, hanno partecipato allo studio 65 volontari, di cui 35 reclutati sia in estate che in inverno, 15 solo in estate e 15 solo in inverno.

10.3 Risultati

Gli spettri di massa del BPT-TMS e del BPT-d12-TMS erano analoghi e mostravano lo ione più intenso rispettivamente a m/z 446 e 458, rappresentante la perdita del frammento di -trimetilsilil-etero dallo ione molecolare. Le analisi quantitative sono state fatte registrando gli ioni a m/z 446 per il BPT e 458 per il suo analogo deuterato.

Il recupero di quantità note (25-100 pg) aggiunte a campioni di Hb era del 40% circa. Curve di calibrazione ottenute iniettando miscele standard contenenti quantità scalari di BPT (0,25-5 pg) e quantità costanti di standard interno deuterato (15 pg) mostravano una risposta lineare nell'intervallo di concentrazioni considerato, con un coefficiente di correlazione $r = 0,999$ o superiore.

Nelle condizioni sperimentali descritte, il limite di sensibilità strumentale era di 0,25 pg (= 0,8 fmoli) di BPT iniettati. Il limite di sensibilità del metodo era 0,05 fmol BPT/mg Hb.

Le tabelle 10.1 e 10.2 riportano le caratteristiche demografiche, le abitudini al fumo e alimentari dei soggetti reclutati nello studio e il contenuto di BPT nei campioni di Hb raccolti rispettivamente in estate e in inverno. Il 12% dei soggetti reclutati durante il periodo estivo aveva livelli di BPT misurabili, mentre nella rimanente parte dei campioni il livello degli addotti era inferiore al limite di sensibilità del metodo (0,05 fmoli/mg Hb). Nei soggetti reclutati in inverno la percentuale di positivi era simile (16%).

Come illustrato in tabella 10.3, la media dei valori osservati in inverno era circa 4,5 volte superiore a quella osservata in estate, la differenza era al limite della significatività ($p = 0,05$, t test per dati non appaiati). Non sono state osservate associazioni significative tra i livelli di BPT e il sesso, l'età, l'abitudine al fumo o il consumo di alcool e di cibi cucinati alla griglia.

I livelli di BPT non erano associati con indicatori biologici o ambientali misurati dalle altre unità operative come l'idrossipirene urinario, o i livelli atmosferici di BPT e di altri IPA.

È stata tuttavia osservata un'associazione al limite della significatività ($p=0,072$, Mantel-Haenszel) tra i livelli di BPT misurati in inverno e i livelli atmosferici di particolato respirabile misurati nel periodo di tempo trascorso sui mezzi di trasporto.

Codice	Sesso	Età anni	Fumo sigarette giorno	Alcool g/giorno	Caffeina mg/giorno	Cibi alla griglia o affumicati porzioni/15 gg	BPT fmol/mg Hb
1	F	25	0	0	40	2	0,05*
2	F	35	0	0	400	6	0,05
3	M	43	20	48	160	6	0,05
4	M	38	40	36	640	6	0,05
5	F	58	0	1	400	0	0,05
6	M	56	0	24	520	0	0,05
7	F	46	0	12	160	2	0,05
8	M	41	16	51	240	3	0,05
9	M	50	0	26	240	1	0,05
10	F	31	0	6	240	1	0,16
11	F	57	0	12	240	2	0,05
12	F	53	0	1	0	0	0,05
13	F	42	0	0	0	1	0,05
14	F	37	13	12	0	0	0,05
15	F	43	0	0	160	1	0,05
16	F	25	0	0	280	2	0,05
17	M	32	0	0	220	6	0,05
18	M	39	3	24	120	1	0,05
19	M	27	0	3	270	0	0,08
20	F	32	20	0	400	0	0,05
21	F	26	0	0	0	5	0,07
22	M	43	16	60	320	8	0,05
23	F	32	20	3	400	6	0,05
24	F	54	0	2	320	0	0,05
25	M	55	0	3	160	1	0,05
26	F	32	4	6	320	3	0,05
27	F	32	0	9	240	0	0,05
28	F	39	30	0	400	2	0,05
29	F	37	15	5	320	4	0,06
30	F	44	0	2	320	5	0,05

(segue)

Codice	Sesso	Età anni	Fumo sigarette giorno	Alcool g/giorno	Caffeina mg/giorno	Cibi alla griglia o affumicati porzioni/15 gg	BPT fmol/mg Hb
31	M	43	14	12	240	1	0,05
32	M	31	0	0	40	6	0,05
33	F	29	0	0	240	6	0,05
34	M	36	7	7	320	0	0,05
35	M	56	0	0	240	0	0,06
36	F	39	0	3	40	1	0,05
37	F	23	0	0	240	3	0,05
38	M	50	0	0	0	0	0,08
39	M	43	0	3	80	10	0,05
40	M	48	8	60	240	0	0,05
41	M	59	0	0	0	0	0,05
42	M	28	5	31	220	0	0,05
43	M	33	0	9	240	0	0,05
44	M	30	10	72	380	4	0,05
45	F	25	0	7	460	5	0,05
46	M	29	0	3	260	5	0,05
47	F	45	0	12	320	0	0,05
48	M	27	0	0	320	2	0,05
49	M	24	15	12	540	2	0,05
50	M	30	0	51	120	3	0,05

* limite di sensibilità del metodo 0,05

Tabella 10.1 - Caratteristiche demografiche, abitudini al fumo, consumo di alcool, caffè e cibi cucinati alla griglia e livelli di addotti del BP all'Hb nei soggetti reclutati in estate.

Codice	Sesso	Età anni	Fumo sigarette giorno	Alcool g/giorno	Caffeina mg/giorno	Cibi alla griglia o affumicati porzioni/15 gg	BPT fmol/mg Hb
101	M	48	8	33	180	0	0,05*
102	M	30	0	7	120	9	0,05
103	F	40	20	1	400	12	0,05

(segue)

Codice	Sesso	Età anni	Fumo sigarette giorno	Alcool g/giorno	Caffeina mg/giorno	Cibi alla griglia o affumicati porzioni/15 gg	BPT fmol/mg Hb
104	F	43	0	6	0	0	0,05
105	M	40	4	24	240	0	0,05
106	F	38	15	3	0	0	0,05
107	M	56	0	0	160	2	0,05
108	F	32	0	1	160	0	0,05
109	M	46	0	10	80	1	0,05
110	M	44	15	54	320	6	0,05
111	F	32	0	6	240	0	0,05
112	F	36	0	12	480	1	0,05
113	F	27	0	0	0	1	0,05
114	F	33	0	0	160	0	0,05
115	M	33	0	24	40	4	0,14
116	M	41	18	48	200	8	0,05
117	F	40	0	2	40	0	0,05
118	M	43	20	24	80	0	0,05
119	F	25	0	3	320	5	0,05
120	F	38	15	4	400	4	0,05
121	M	39	30	20	720	7	0,05
122	F	33	0	14	240	4	0,08
123	F	31	0	0	80	0	0,05
124	F	47	0	12	160	5	0,05
125	F	26	0	0	40	1	0,05
126	M	56	0	5	80	0	0,05
127	F	25	0	0	280	2	0,05
128	F	44	0	0	100	6	0,05
129	M	60	0	0	0	10	0,05
130	M	19	0	0	300	1	0,05
131	M	43	14	8	120	3	0,05
132	M	32	0	0	120	2	0,05
133	M	33	0	0	300	0	0,05

(segue)

Codice	Sesso	Età anni	Fumo sigarette giorno	Alcool g/giorno	Caffeina mg/giorno	Cibi alla griglia o affumicati porzioni/15 gg	BPT fmo/mg Hb
134	F	45	0	12	320	5	0,29
135	F	33	0	3	160	2	0,61
136	M	29	7	15	0	7	1,33
137	F	37	0	24	240	3	1,33
138	M	19	0	12	300	6	2,00
139	M	33	0	12	300	1	0,05
140	M	30	0	27	240	0	0,05
141	M	50	0	0	40	0	0,05
142	F	32	0	0	240	1	0,17
143	M	31	0	41	120	1	0,05
144	M	25	15	17	240	17	0,05
145	F	23	20	1	40	8	0,05
146	M	27	0	0	100	4	0,05
147	M	32	0	3	40	1	0,05
148	F	29	0	0	0	0	0,05
149	F	27	0	0	40	0	0,05
150	F	31	0	3	280	0	0,08

* limite di sensibilità del metodo 0,05

Tabella 10.2 - Caratteristiche demografiche, abitudini al fumo, consumo di alcool, caffè e cibi cucinati alla griglia e livelli di addotti del BP all'Hb nei soggetti reclutati in inverno.

Numero soggetti	BPT fmo/mg Hb		
	media ^a	± SD	range
100	0,087	0,276	0,05 - 2
50 (estate)	0,032	0,023	0,05 - 0,16
50 (inverno)	0,14 ^b	0,381	0,05 - 2

^a I valori inferiori al limite di sensibilità del metodo (0,05 fmo/mg Hb) sono stati sostituiti con 1/2 limite di sensibilità (0,025).

^b estate vs inverno p = 0,05 (t test per dati non appaiati).

Tabella 10.3 - Media ± SD e range dei livelli di BPT nella popolazione studiata.

10.4 Discussione

Pur non essendo il più abbondante degli IPA presenti nell'aria delle aree urbane, il BP è certamente tra i più importanti dal punto di vista tossicologico e ciò ha motivato la scelta di usarlo come rappresentante di questa classe di composti.

I livelli di IPA nell'aria delle principali città europee sono progressivamente diminuiti negli ultimi 20 anni, ma sono comunque necessarie valutazioni quantitative di esposizione per una migliore stima del rischio associato con l'esposizione a questi composti.

Attualmente esistono pochi esempi di studi di epidemiologia molecolare che contemplino la misura degli addotti all'Hb del BP come indice di esposizione a IPA e nella maggior parte dei casi si tratta di esposizione a IPA presenti nell'ambiente di lavoro in concentrazioni elevate.

Il metodo messo a punto per misurare gli addotti del BP all'Hb sembra essere utile per il monitoraggio di esposizione a basse dosi di IPA ambientali. Recentemente, infatti, abbiamo osservato che il traffico automobilistico ha una certa influenza sulla presenza di addotti all'Hb del BP in edicolanti di Milano esposti per molte ore al giorno ai gas di scarico veicolare, suggerendo che l'indicatore biologico studiato può essere validamente usato per il monitoraggio di esposizioni a basse dosi di IPA.

Questo è il primo lavoro che prende in considerazione la popolazione generale casualmente esposta agli IPA presenti nell'aria, nel fumo di sigaretta o assunti con gli alimenti.

I risultati del nostro studio evidenziano che in una modesta frazione della popolazione considerata l'esposizione a basse dosi di IPA porta alla formazione di addotti all'Hb del BP (*tabelle 1 e 2*). I soggetti sono stati reclutati sia in estate, quando si può considerare che la presenza di IPA nell'aria sia dovuta principalmente al traffico veicolare, che in inverno, quando all'effetto del traffico va aggiunto il contributo degli impianti di riscaldamento. In accordo con i più elevati livelli ambientali, i livelli di addotti erano circa 4,5 volte più alti in inverno. Pur essendo al limite della significatività ($p = 0,05$), la differenza assume comunque grande importanza, poiché mostra per la prima volta una relazione tra esposizione a basse dosi di IPA e formazione di addotti del BP all'Hb nella popolazione generale.

È interessante notare come alti livelli di addotti siano tendenzialmente associati ($p = 0,072$) ad alte concentrazioni di particolato aerodisperso a cui i soggetti erano esposti durante il trasferimento sui mezzi di trasporto durante il periodo invernale. Anche se questa frazione di tempo rappresenta solo il 6% dell'intera giornata, l'esposizione a IPA presenti nel particolato potrebbe avere un effetto importante sulla salute.

La mancanza di correlazione tra livelli di BPT e altri indicatori biologici di esposizione a IPA, come l'idrossipirene urinario non è sorprendente, poiché i due *markers* riflettono la loro differente cinetica. Infatti il BPT ha una vita media di parecchie settimane ed è un indicatore di esposizione cumulativa, mentre l'idrossipirene, con una vita media di 8-10 h, è un *marker* di esposizione recente. Analoga osservazione è stata riportata anche nel caso di esposizione ad alte dosi di IPA presenti nell'ambiente di lavoro.

Nel nostro studio non c'era correlazione tra i livelli ambientali di BP e la quantità di

addotto all'Hb, così come non c'era correlazione con il numero delle sigarette fumate. Inoltre i fumatori non avevano livelli di BPT più elevati dei non fumatori suggerendo che la contemporanea esposizione a BP ambientale e BP contenuto nel fumo di sigaretta non aveva effetto additivo sui livelli di addotti all'Hb.

È noto che la dose di BP ingerita con gli alimenti può assumere notevole importanza essendo spesso maggiore di quella inalata: questo potrebbe spiegare la presenza di addotti nei soggetti non fumatori di questo studio. Sfortunatamente è difficile valutare la reale esposizione a BP nella dieta, poiché il BP è presente in una grande varietà di alimenti.

Nel loro insieme i risultati potrebbero suggerire che alle basse dosi il BP viene attivamente metabolizzato dai sistemi enzimatici di tossificazione e detossificazione e nella maggior parte della popolazione questo porta alla mancata formazione di addotti. In alcuni casi però, la variabilità metabolica individuale, che in parte è geneticamente determinata e in parte può essere modificata da composti esogeni, può influire in modo particolare sulla formazione di addotti, tanto da renderli rilevabili.

10.5 Considerazioni conclusive

La relazione tra esposizione a basse dosi di IPA e la formazione di addotti del BP all'Hb e l'associazione tra i livelli di BPT e quelli di particolato aerodisperso respirabile sono le osservazioni più rilevanti dello studio, poiché queste osservazioni vengono fatte per la prima volta nella popolazione generale e indicano che anche l'esposizione a basse dosi di IPA può essere dannosa per la salute, poiché porta alla formazione di specie reattive capaci di interagire con le macromolecole cellulari.

È difficile stabilire se esista un livello soglia di BP ambientale al di sopra del quale gli addotti cominciano ad essere misurabili, poiché probabilmente questo livello è diverso da individuo a individuo. A causa della grande variabilità tra soggetti, la valutazione del rischio per la salute associata all'esposizione a IPA diventa ardua se gli studi di esposizione non sono affiancati da studi di suscettibilità individuale a cancerogeni chimici. In assenza di tali informazioni l'esposizione a IPA, anche a dosi molto basse, non può essere considerata priva di rischio.

Bibliografia

- Abbey, D. E., Mills, P. K., Petersen, F. F. E., Beeson, W. L.** 1991. Long-term ambient concentrations of total suspended particulates and oxidants as related to incidence of chronic disease in California Seventh-day adventists. *Environ. Health Perspect.*, 1991, 94, 43-50.
- Ferreira Jr., M. F., Tas, S., dell'Omo, M., Goormans, G., Buchet, J. P., Lauwerys, R.** 1994. Determinants of benzo[a]pyrenediol epoxide adducts to haemoglobin in workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Occup. Environ. Med.*, 51, 451-455.
- Gonzales, F. J., Gelboin, H. V.** 1991. Human cytochromes P450: Evolution, catalytic activities and interindividual variation in expression. *In*: B. L. Gledhill and Mauro F. (eds.), *New horizons in biological dosimetry*, 11-20. New York, Wiley-Liss.
- IARC 1987.** Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Overall Evaluation of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs Volumes 1 to 42. Supplement 7. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- IARC 1983.** Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemicals, Environment and Experimental Data. Vol. 32. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- IARC 1986.** Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol. 38. Tobacco Smoking. International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- Jeffrey, A. M., Jennette, K. W., Blobstein, S.H., Weinstein, I. B., Beland, F. A., Harvey, R. G., Kasai, H., Miura, T., Nakanishi, K.** 1976. Benzo[a]pyrene-nucleic acid derivative found in vivo: structure of a benzo[a]pyrene-tetrahydrodiol epoxide-guanosine adduct. *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 5714-5715.
- Koreeda, M., Moore, P. D., Wislocki, P. G., Levin, W., Conney, A. H., Yagi, H., Jerina, D. M.** 1978. Binding of benzo[a]pyrene 7,8-diol-9,10-epoxide to DNA, RNA and protein of mouse skin occurs with high stereoselectivity. *Science*, 199, 778-781.
- Menichini, E.** 1992. Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and sources of variability. *The Science of the Total Environment*, 116, 109-135, 1992.
- Miller, E. C., Miller, J. A.** 1981. Mechanisms of chemical carcinogenesis. *Cancer*, 47, 1055-1064, 1981.

Mills, C.A. 1943. Urban air pollution and respiratory diseases. *Am. J. Hyg.*, **37**, 131-141.

Naylor, S., Gan, L. S., Day, B. W., Pastorelli, R., Skipper, P. L., Tannenbaum, S. R. 1990. Benzo[a]pyrene diol epoxide adduct formation in mouse and human hemoglobin: Physicochemical basis for dosimetry. *Chem. Res. Toxicol.*, **3**, 111-117.

Pastorelli, R., Restano, J., Guanci, M., Marante, M., Magagnotti, C., Allevi, R., Lauri, D., Fanelli, R., Airoidi, L. Hemoglobin adducts of benzo[a]pyrene diol epoxide in newspaper vendors: association with traffic exhaust. *Carcinogenesis*, in press.

Santella, R. M., Lin C. D., Cleveland W. L., Weinstein I. B. 1984. Monoclonal antibodies to DNA modified by a benzo[a]pyrene diol epoxide. *Carcinogenesis*, **5**, 373-377.

Skipper, P. L., Tannenbaum, S. R. 1990. Protein adducts in the molecular dosimetry of chemical carcinogens. *Carcinogenesis*, **11**, 507-518.

Viegi, G., Paoletti, P., Carrozzi, L., Vellutini, M., Diviggiano, E., Di Pede, C., Pistelli, G., Giuntini, G., Lebowitz, M. D. 1991. Prevalence rates of respiratory symptoms in Italian general population samples exposed to different levels of air pollution. *Environ. Health Perspect.*, **94**, 95-99.

Wogan, G. N. 1992. Molecular epidemiology in cancer risk assessment and prevention: Recent progress and avenues for future research. *Environ. Health Perspect.*, **98**, 167-178.

Zander, M. 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons. In: O. Hutzinger (ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*. Vol. 3 Part A, 109-130, Berlin Heidelberg New York, Springer-Verlag.

Capitolo 11

Valutazione dell'esposizione di dose esterna e interna a metalli in residenti nella città di Milano

Claudio Minoia

Sommario

Nell'ambito delle campagne di misura descritte nel capitolo 9 sono state rilevate anche le concentrazioni ambientali di elementi come Pb, Pd, Pt, Ni e V, la cui presenza nel particolato ambientale è correlabile col traffico veicolare, con il tipo di carburante utilizzato e con la presenza di convertitori catalitici. A questo proposito è stata predisposta una strategia di campionamento che ha permesso di valutare i livelli ambientali presso l'abitazione di residenza dei soggetti monitorati, presso il luogo di lavoro e durante gli spostamenti abitazione-ufficio-abitazione.

I dati ottenuti, presentati in questo capitolo, permettono di meglio comprendere le possibilità di impiego e i vantaggi offerti dalla dosimetria individuale e di analizzare eventuali variazioni nelle concentrazioni di specifici inquinanti a seguito delle modifiche intervenute nella formulazione delle benzine e nella composizione del parco autoveicolare, anche in rapporto all'evoluzione tecnologica (diffusione della marmitta catalitica).

11.1 Metodi di campionamento e analisi

11.1.1 Campionamento ambientale per elementi in traccia

Ciascun soggetto della casistica è stato sottoposto ad un doppio campionamento personale della durata di 24 h nell'estate 1995 e nell'inverno 1996. In particolare si è provveduto alla sostituzione del substrato di raccolta in modo di arrivare a disporre di dati *outdoor*, di dati *indoor* durante la permanenza al lavoro, di dati *indoor* durante la permanenza presso l'abitazione di residenza.

In dettaglio lo schema di campionamento risultava quindi il seguente:

- membrana A (inizio ore 9.00 - fine ore 16.30) corrispondente alla permanenza in ambiente di lavoro;
- membrana B (inizio ore 18.10 - fine ore 18.45) corrispondente a spostamenti in ambito cittadino prima del rientro all'abitazione;
- membrana C (inizio ore 18.50 - fine ore 7.40) corrispondente alla permanenza presso l'abitazione di residenza;
- membrana D (inizio ore 7.50 - fine ore 8.40) corrispondente a spostamenti in ambito cittadino per raggiungere il posto di lavoro.

Nel campionamento personale sono state utilizzate pompe Zambelli Mod. E60 O 2LE/E con membrana in nitrato di cellulosa (diametro 25 mm, porosità 0,45 µm). Il flusso di campionamento utilizzato risultava di 2,0 l min⁻¹.

11.1.2 Determinazione di Pb, Pd, Pt, Ni e V in campioni ematici e ambientali

11.1.2.1: Analisi campioni di sangue

Per l'analisi degli elementi in traccia sono state utilizzate le seguenti strumentazioni:

- spettrometro ad assorbimento atomico con fornello di grafite Perkin-Elmer Mod. 3030 e Mod. 4100;
- spettrometro di massa con sorgente a plasma induttivo Perkin-Elmer-Sciex Mod. Elan 5000, provvisto di nebulizzatore a ultrasuoni mod. U-500 della CETAC Technologies, in sostituzione del tradizionale *cross-flow* pneumatico.

I parametri strumentali sono stati ottimizzati al fine di ottenere la massima sensibilità per gli isotopi oggetto di studio.

L'impiego di un nebulizzatore a ultrasuoni ha inoltre reso possibile un notevole incremento della sensibilità strumentale.

La determinazione del Pb ematico è stata effettuata sia secondo il metodo diretto (diluizione 1:5 del campione ematico con soluzione 0,1 % di Triton X-100) che utilizzando la procedura estrattiva con ammonio-pirrolidinditiocarbonato (APDC-MIBK).

La comparazione dei dati ottenuti ha evidenziato un'elevata correlazione tra le due procedure: $r = 0,976$.

L'analisi del contenuto di Pt e Pd in campioni ematici è stata effettuata in ICP-MS previa mineralizzazione della matrice biologica in forno a microonde con HNO_3 *sub-boiling* utilizzando contenitori in PTFE a pressione.

La determinazione dei livelli ematici di Ni è stata condotta utilizzando il metodo estrattivo diretto con APDC-MIBK mentre per quanto riguarda il V si è proceduto a una mineralizzazione in forno a microonde con HNO_3 *sub-boiling*, analogamente a quanto già previsto per Pt e Pd.

11.1.2.2 Analisi campioni ambientali

La determinazione di Pb, Pd, Pt, Ni e V è stata effettuata in spettrometria ad assorbimento atomico con fornello di grafite (GFAAS) e spettrometria di massa con sorgente a plasma induttivo (ICP-MS) previa solubilizzazione acida del substrato di raccolta (membrana Millipore, porosità 0,45 μm) in forno a microonde. La soluzione acida, opportunamente diluita, è stata analizzata in GFAAS per Ni e V e in ICP-MS per Pb, Pd e Pt.

11.2 Risultati e discussione

11.2.1 Livelli di Pb, Pd, Pt, Ni e V nel particolato ambientale

Nelle tabelle 11.1-11.3 si riportano i livelli aerodispersi di Pb, Pd, Pt, Ni e V rilevati in 50 soggetti residenti a Milano. La tabella 11.1 si riferisce al monitoraggio ambientale effettuato durante la permanenza in ambiente di lavoro. In tabella 11.2 i valori riportati sono relativi a campionamenti effettuati presso l'abitazione di residenza. Infine, i dati della tabella 11.3 rappresentano i livelli ambientali dei 5 analiti determinati nel corso degli spostamenti abitazione-ufficio-abitazione.

Considerando i valori di Pb aerodisperso rilevati si possono trarre le seguenti considerazioni:

- non sono emerse differenze significative tra i campionamenti effettuati in estate e in inverno;
- i valori più elevati sono stati determinati durante gli spostamenti ufficio-abitazione-ufficio (con un valore medio \pm DS di $0,414 \pm 0,188 \mu\text{g m}^{-3}$ nel periodo estivo e di $0,415 \pm 0,209 \mu\text{g m}^{-3}$ nel periodo invernale);
- valori intermedi di Pb aerodisperso, ma significativamente più bassi sono stati rilevati durante la permanenza sul luogo di lavoro (ufficio) (con valori medi \pm DS rispettivamente pari a $0,144 \pm 0,073 \mu\text{g m}^{-3}$ nel periodo estivo e a $0,160 \pm 0,062 \mu\text{g m}^{-3}$ nel periodo invernale);

Sostanza ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n	Media \pm DS	Mediana	Intervallo	5° perc.	95° perc.
1995	48	0,144 \pm 0,073	0,137	0,054 - 0,451	0,065	0,251
piombo						
1996	49	0,160 \pm 0,082	0,139	0,052 - 0,351	0,060	0,319
1995		<0,001				
palladio						
1996		<0,001				
1995		<0,001				
platino						
1996		<0,001				
1995	45	0,002 \pm 0,001	0,002	0,001 - 0,004	0,001	0,004
nicel						
1996	49	0,017 \pm 0,012	0,012	0,007 - 0,063	0,008	0,038
1995	48	0,004 \pm 0,003	0,003	0,001 - 0,013	0,001	0,010
vanadio						
1996	49	0,004 \pm 0,003	0,003	0,001 - 0,018	0,002	0,009

Tabella 11.1 - Livelli aerodispersi di Pb, Pd, Pt, Ni, V in un gruppo di popolazione residente a Milano (campionamenti effettuati nei periodi giugno-luglio 1995 e febbraio-marzo 1996) (Campionamenti effettuati durante la permanenza sul posto di lavoro).

Sostanza ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n	Media \pm DS	Mediana	Intervallo	5° perc.	95° perc.
1995	48	0,091 \pm 0,089	0,068	0,015 - 0,552	0,019	0,233
piombo						
1996	49	0,096 \pm 0,057	0,077	0,036 - 0,313	0,037	0,188
1995		<0,001				
palladio						
1996		<0,001				
1995		<0,001				
platino						
1996		<0,001				
1995	38	0,002 \pm 0,001	0,001	0,001 - 0,004	0,001	0,003
nicel						
1996	49	0,011 \pm 0,007	0,009	0,002 - 0,041	0,004	0,024

(segue)

Sostanza ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n	Media \pm DS	Mediana	Intervallo	5° perc.	95° perc.
1995	40	0,003 \pm 0,002	0,003	0,001 - 0,012	0,001	0,008
vanadio						
1996	49	0,003 \pm 0,002	0,002	0,001 - 0,008	0,001	0,007

Tabella 11.2 - Livelli aerodispersi di Pb, Pd, Pt, Ni, V in un gruppo di popolazione residente a Milano (campionamenti effettuati nei periodi giugno-luglio 1995 e febbraio-marzo 1996) (Campionamenti effettuati presso l'abitazione di residenza).

Sostanza ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	n	Media \pm DS	Mediana	Intervallo	5° perc.	95° perc.
1995	48	0,414 \pm 0,188	0,374	0,154 - 0,931	0,173	0,698
piombo						
1996	50	0,415 \pm 0,209	0,373	0,132 - 0,965	0,177	0,812
1995		<0,001				
palladio						
1996		<0,001				
1995		<0,001				
platino						
1996		<0,001				
1995	48	0,012 \pm 0,010	0,010	0,001 - 0,039	0,001	0,033
nicel						
1996	50	0,084 \pm 0,047	0,078	0,020 - 0,221	0,030	0,166
1995	46	0,005 \pm 0,004	0,003	0,001 - 0,016	0,001	0,014
vanadio						
1996	50	0,016 \pm 0,018	0,011	0,004 - 0,129	0,006	0,033

Tabella 11.3 - Livelli aerodispersi di Pb, Pd, Pt, Ni, V in un gruppo di popolazione residente a Milano (campionamenti effettuati nei periodi giugno-luglio 1995 e febbraio-marzo 1996) (Campionamenti effettuati durante gli spostamenti).

- le più basse concentrazioni ambientali di Pb sono state riscontrate presso l'abitazione di residenza ($0,091 \pm 0,089 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel periodo estivo e $0,096 \pm 0,057 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel periodo invernale).

Per quanto riguarda il Pd e il Pt in nessuno dei campioni esaminati è stata rilevata una concentrazione analiticamente rilevabile dei 2 metalli. Ciò conferma come allo stato attuale l'aerodispersione di Pd e Pt derivante da convertitori di tipo catalitico rappresenti un fenomeno non ancora quantificabile. Considerata l'elevata sen-

sibilità analitica dell'ICP-MS ($< 1 \text{ ng/m}^3$) si può dedurre che la contaminazione ambientale dell'area urbana è da considerare, per Pd e Pt, ancora trascurabile.

I livelli di Ni aerodisperso mostrano valori contenuti per quanto riguarda l'abitazione di residenza e il luogo di lavoro (con valori medi \pm DS nel periodo estivo pressoché identici e pari a $0,002 \pm 0,001 \text{ } \mu\text{g/m}^3$).

Occorre tuttavia rilevare che i campionamenti effettuati nel periodo invernale (febbraio-marzo 1996) evidenziano apprezzabili incrementi delle concentrazioni di Ni aerodisperso. Infatti presso l'abitazione di residenza la concentrazione media \pm DS è risultata $0,011 \pm 0,007$ vs. $0,017 \pm 0,012$ rilevati sul luogo di lavoro.

È altresì interessante rilevare che durante gli spostamenti abitazione-ufficio-abitazione è stato determinato un valore medio \pm DS di Ni aerodisperso di $0,012 \pm 0,010 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ nel periodo estivo e di $0,084 \pm 0,047 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ durante il periodo invernale.

L'andamento dei valori di V aerodisperso è risultato, in un certo qual modo, comparabile a quanto già descritto per il Ni.

Nel periodo estivo la concentrazione ambientale media \pm DS di V è risultata $0,003 \pm 0,002 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ presso l'abitazione di residenza, $0,004 \pm 0,003 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ sul posto di lavoro e $0,005 \pm 0,004 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ durante gli spostamenti abitazione-ufficio-abitazione.

Nel secondo campionamento (periodo invernale) i valori dello stesso analita sono risultati mediamente costanti presso l'abitazione ($0,003 \pm 0,001 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) e il luogo di lavoro ($0,004 \pm 0,003 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) mentre un apprezzabile incremento è stato osservato durante gli spostamenti abitazione-ufficio-abitazione, con una concentrazione ambientale di V pari a $0,016 \pm 0,018 \text{ } \mu\text{g/m}^3$.

11.2.2 Livelli ematici di Pb, Pd, Pt, Ni e V

Nella *tabella 11.4* sono riportate le concentrazioni ematiche di Pb, Pd, Pt, Ni e V rilevate nel corso dell'estate 1995 e dell'inverno 1996 in 50 soggetti non professionalmente esposti e residenti a Milano.

Dall'esame dei dati riportati si possono trarre le seguenti considerazioni:

- la concentrazione ematica di Pb (il valore medio è risultato $8,16 \text{ } \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ nel 1995 e $7,03 \text{ } \mu\text{g}/100 \text{ ml}$ nel 1996) risulta coerente con i dati più recenti della letteratura nazionale e internazionale, che hanno evidenziato una progressiva diminuzione dei valori di piombemia nella popolazione generale. Tale osservazione è da collegare alla progressiva diminuzione del contenuto di Pb nelle benzine e all'impiego sempre più diffuso della benzina "verde".
- per elementi in traccia come Pd e Pt, associati a una presumibile maggiore dispersione derivante dall'impiego di marmitte con convertitore catalitico, occorre porre in evidenza come gli attuali livelli ematici sono risultati inferiori al limite di rivelabilità della tecnica ICP-MS. Anche questo dato è coerente con quanto ottenuto nel monitoraggio ambientale degli stessi soggetti, che non ha evidenziato nel corso del 1995/96 concentrazioni analiticamente rilevabili di Pd e Pt e comunque sempre inferiori a 1 ng/m^3 .

L'esame dei dati ematici di Ni e V non ha permesso di evidenziare differenze statisticamente significative tra i valori osservati nei 2 differenti periodi stagionali (estate-inverno).

I dati ottenuti risultano concordanti con i più recenti valori di riferimento riportati

Sostanza	n	Media ± DS	Mediana	Intervallo	5° perc.	95° perc.
1995	50	8,16 ± 3,16	7,46	5,00 - 18,53	5,10	13,27
piombo (µg/100ml)						
1996	49	7,03 ± 2,69	6,07	4,21 - 16,39	4,58	11,52
1995		<0,03				
palladio (µg/l)						
1996		<0,03				
1995		<0,02				
platino (µg/l)						
1996		<0,02				
1995	50	2,04 ± 0,32	1,97	1,53 - 2,86	1,61	2,63
nicel (µg/l)						
1996	49	2,01 ± 0,32	1,96	1,48 - 2,76	1,57	2,49
1995	50	0,34 ± 0,07	0,33	0,21 - 0,51	0,23	0,46
vanadio (µg/l)						
1996	50	0,32 ± 0,07	0,32	0,20 - 0,46	0,21	0,42

Tabella 11.4 - Concentrazioni ematiche di Pb, Pd, Pt, Ni, V in un gruppo di popolazione residente a Milano (campionamenti effettuati nei periodi giugno-luglio 1995 e febbraio-marzo 1996).

in letteratura e probabilmente richiedono, per valutazioni più approfondite, un ampliamento della casistica.

Anche considerando quanto emerso nel monitoraggio ambientale, che aveva evidenziato per il Ni un sensibile incremento delle concentrazioni aerodisperse (*outdoor*) di questo metallo durante il periodo invernale, si ritiene di poter escludere, tenuto conto degli effettivi tempi di esposizione in ambiente esterno, che ciò possa riflettersi significativamente sulle concentrazioni ematiche di Ni.

In queste condizioni non sono state rilevate variazioni significative della concentrazione di Pb, Pd, Pt, Ni e V per tempi di conservazione sino a 30 gg.

L'indagine condotta sui livelli ambientali e biologici di Pb, Pd, Pt, Ni e V ha fornito, nel suo complesso dati rassicuranti che così possono essere sintetizzati:

- i livelli aerodispersi di Pb, pur con differenze apprezzabili tra i vari ambienti considerati (abitazione, ufficio, spostamenti in area urbana) risultano sensibilmente inferiori a quanto rilevato in ricerche condotte verso la metà degli anni Ottanta. Ciò è confermato dalla diminuzione vistosa dei livelli ematici di Pb per cui i valori di riferimento di questo indicatore si sono dimezzati nel corso di un decennio. Come già esposto le motivazioni sono riconducibili alla progressiva diminuzione delle concentrazioni di Pb additivato alle benzine e alla diffusione di benzine cosiddette verdi.

- L'uso e la crescente diffusione del convertitore catalitico non sembrano costituire, allo stato attuale, una prevedibile problematica ambientale per la possibile aerodispersione di Pt e Pd. I dati ottenuti a livello ambientale e biologico depongono per un'attuale inconsistenza del problema, anche se ulteriori e periodiche verifiche si rendono necessarie per confermare i dati sin qui ottenuti.
- Infine, per quanto riguarda Ni e V, i livelli ambientali rilevati, a parte modeste variazioni stagionali, sono risultati estremamente contenuti e inefficaci nel determinare modificazioni significative delle concentrazioni ematiche di questi 2 metalli.

Bibliografia

- Annest, J. L.** 1983. Trends in the blood lead levels of the US population: the second national health and nutrition examination survey (NHANES II) 1976-1980. In: Rutter, M. e Jones R. R. (eds.). *Lead versus Health*, John Wiley and Sons, New York, 35-58.
- Apostoli, P.** 1992. Criteria for the definition of reference values for toxic metals. *Sci. Tot. Environ.*, 120, 23-37.
- Arnetz, B. B., Nicolich, M. J.** 1990. Modelling of environmental lead contributors to blood lead in humans. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 62, 397-402.
- Boffetta, P.** 1993. Carcinogenicity of trace elements. Overview with reference to IARC evaluations. *Scand. J. Work Environ Health*, 19, 67-71.
- Caruso, E., Braga Marcazzan, M. G., Frigieri, P., Redaelli, P.** 1985. Concentrazione di metalli nell'atmosfera di Milano. Il controllo dell'inquinamento atmosferico nei grandi centri urbani. Risultati e prospettive. Milano, 79-93.
- Ducroffe, G., Claeys, F., Bruaux, P.** 1978. Lowering time trend of blood lead levels in Belgium since. *Environ. Res.*, 1990, 51, 25-35.
- Eikmann, T., Kramer, M.** 1992. The exposure of the population to toxic substances in the interior of motor vehicles: the example of benzene. *Zentralbl. Hyg. Umweltmed* 193, 41-52.
- Elinder, C. G., Friberg, L., Lund, B., Nilsson, B.** 1986. Decreased blood lead levels in residents of Stockholm for the period 1980-1984. *Scand. J. Work Environ. Health*; 12, 114-120.
- Elwood, P. C., Davey-Smith, G., Oldham, P. D., Toothill, C.** 1988. Two welsh surveys of blood lead and blood pressure. *Environ. Health Perspect.*, 78, 119-121.
- Fergusson, J. E.** 1986. Lead, petrol lead in the environment and its contribution to human blood lead levels. *Sci. Tot. Environ.*, 50, 1-54.
- Filov, V. A.** 1977. Platinum-group metals and their compounds. In: Lazarer, N. V. e Gadaskina, I.D. (eds.). *Platinum-group metals and their compounds*. Khimija, Leningrad, 3, 455.
- Foo, S. C.** 1991. Benzene pollution from gasoline usage. *Sci. Total Environ.*, 103, 19-26.
- Gofman, J. W., De Lalla, O. F., Johnson, G., Kovich, E. L., Lowe, O., Piluso, D. L., Tandy, R. K., Upham, F.** 1962. Chemical elements of the blood of man. The levels of sixty-six chemical elements in the serum of ostensibly healthy

- adult males. UCRL-10211 Report, University of Berkeley Lawrence Rad. Lab., CA, 62-68.
- Goyer, R. A.** 1990. Lead toxicity from over to subclinical to subtle health effects. *Environ. Health Perspect.*, **86**, 177-181.
- Hill, R. F., Mayer, W.** 1977. Radiometric determination of platinum and palladium attrition from automotive catalyst. *TEEE Trans. Nucl. Sci.*, NS-24, 2549-2554.
- Hodge, V. F., Stallard, M. O.** 1986. Platinum and palladium in roadside dust. *Environ. Sci. Tech.*, **20**, 1058-1060.
- Hodge, V., Stallard, M., Koide, M., Goldberg, E. D.** 1986. Determination of platinum and palladium in marine waters, sediments and organisms. *Anal. Chem.*, **58**, 616-620.
- Hoolbrock, D. J.** 1976. Assessment of toxicity of automotive metallic emissions. Vol. I, NTIS, Rep. Pb-251231.
- Jaenicke, S., Chuan, G. K., Lee, J. Y.** 1991. Catalytic CO oxidation over manganese-containing perovskites. *Environ. Monit. Assess.* **19**, 131-138.
- Johnson, D. E., Tillery, D. B., Prevost, R. J.** 1975. Levels of platinum, palladium and lead in populations in Southern California. *Environ. Health Perspect.*, **12**, 27-33.
- Jones, A. H.** 1976. Determination of platinum and palladium in blood and urine by flameless atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, **48**, 1472-1474.
- Konig, H. P., Hertel, R. F., Koch, W., Rosner, G.** 1992. Determination of platinum emissions from a three way catalysts equipped gasoline engine. *Atmosph. Environ.*, **26**, 741 - 745.
- Konig, H. P., Kock, H., Hertel, R. F.** Analytical determination of platinum with regard to the car catalyst issue. In: Fifth CAS Colloquium Atom-spektrometrische Spurenanalytik, Konstanz, Germany, 3-7 April, Uberlingen, Perkin-Elmer Verlag.
- Leroy, A. F.** 1975. Interactions of platinum metals and their complexes in biological systems. *Environ. Health Perspect.* **10**, 78-83.
- Malanchuk, M., Barkeley, N., Contner, G.** 1974. Exhaust emission from catalyst-equipped engines. Interim Report, EPA Library Service, RTP NC EPA-2/150, 91-98.
- Merget, R., Schultze-Werninghaus, G., Rosner, G., Konig, H., Meier-Sydow, J.** 1993. Risk of platinum salt sensitization from car catalysts conclusions from surveys in occupational platinum exposure. *Clin. Exp. Allergy* (in press).
- Messerschmidt, J., Alt, F., Tolg, G., Angerer, J., Shaller, K. H.** 1992. Adsorptive voltammetric procedure for the determination of platinum baseline levels in human body fluids. *Fresenius L. Anal. Chem.*, **342**, 391-394.
- Millar, I. B., Cooney, P. A.** 1982. Urban lead a study of environmental lead and its significance to school children in the vicinity of a major trunk road. *Atm. Environ.*, **16**, 615-620.
- Minoia, C., Apostoli, P., Sabbioni, E.** 1994. Valori di riferimento di elementi in traccia e sostanze di interesse biotossicologico. Morgan Edizioni Tecniche, Milano.
- Minoia, C., Pietra, R., Sabbioni, E., Ronchi, A., Gatti, A., Cavalleri, A., Manzo, L.** 1992. Trace element reference values in tissues from inhabitants of the European Community. III - The control of preanalytical factors in the biomonitoring of trace elements in biological fluids. *Sci. Tot. Environ.*, **120**, 63-69.
- Minoia, C., Ronchi, A., Pozzoli, L., Sabbioni, E., Gatti, A.** 1992. Impiego dell'ICP-MS nell'analisi del particolato ambientale campionato in aree urbane. In Atti 11° Congresso Nazionale AIDII, Abano Terme, 182-185.
- Minoia, C., Sabbioni, E., Apostoli, P., Pietra, R., Pozzoli, L., Gallorini, M., Nicolau, G., Alessio, L., Capodaglio, E.** 1990. Trace element values in tissues from inhabitants of the European Community. I - A study of 46 elements in urine, blood and serum of Italian subjects. *Sci. Tot. Environ.*, **95**, 89-105.
- Minoia, C., Sabbioni, E., Ronchi, A., Roggi, C., Pozzoli, L., Gatti, A.** 1992. Impiego dell'ICP-MS e di tecniche convenzionali nella valutazione dell'introduzione giornaliera di elementi in

- traccia con le bevande. In: Minoia, C., Sabbioni, E., Apostoli, P., Cavalleri, A. (eds.). Valori di riferimento di elementi in traccia in tessuti umani. *Quad. Med. Lav. Riabil., Fondazione Clinica del Lavoro*, Pavia, IRCCS, 99-112.
- Morrison, G. H.** 1967. Trace analysis of biological materials by mass spectrometry and isotope dilution. In: Proceedings of Nuclear Activation Techniques in Life Sciences IAEA, Vienna, 211-228.
- Murdock, R. D., Pepys, J.** Platinum-group metal sensitivity: reactivity to platinum group salts in platinum halide salt-sensitive workers. *Ann. Allergy*, 59, 464-469.
- Nygren, O., Vaughan, G. T., Florence, T. M., Morrison, G. M. P., Warner, I. M., Dale, L. S.** 1990. Determination of platinum in blood by adsorptive voltammetry. *Anal. Chem.*, 62, 1673-1640.
- Okologiske Forschung** 1990. "Edelmetallemissionen" Zwischenbericht, GFS Munchen, Ende I. (ed.).
- Ondov, J. M., Zoller, W. H., Gordon, G. E.** 1982. Trace element emission on aerosols from motor vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 318 - 328.
- Oxley, G. R.** 1990. Blood lead concentrations: apparent reduction over approximately one decade. *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 62, 397-402.
- Platinum Group Metals** 1977. The National Research Council, National Academy of Sciences, Washington DC.
- Rabinowitz, M. B., Needleman, H. L.** 1983. Petrol lead sales and umbilical cord blood lead level. *Lancet*, 1, 63.
- Rosner, G., Merget, R.** 1990. Allergenic potential of platinum compounds in immunotoxicity of metals and immunotoxicology. Dayan A. D. et al. (eds.), Plenum Press, New York, 93-104.
- Sabbioni, E., Pietra, R., Minoia, C., Nicolotti, A., Fortaner, S.** Analisi di Rh, Ag, Pd e Pt in campioni di sangue mediante ICP-MS con nebulizzatore ad ultrasuoni. In: Minoia et al. (eds.) Applicazioni dell'ICP-MS nel Laboratorio Chimico e Tossicologico (in stampa).
- Schroeder, H. A., Mitchner, M.** 1971. Scandium, chromium (VI), gallium, yttrium, rhodium, palladium, indium in mice: effects on growth and life span. *J. Nutr.*, 101, 1431-1438.
- Schutz, A., Attewell, R., Skerfving, S.** 1989. Decreasing blood lead in Swedish children 1978-1988. *Arch. Environ. Health*, 44, 391-394.
- Seales, R. A.** 1988. Car exhaust pollution control. *Platinum Metals Rev.*, 1988, 32, 123-129.
- Sigsby, J.** 1975. Measurement of platinum from catalyst-equipped vehicles, combustion and attrition products. In: Proc. Cat. Res. Prog. Platinum Res. Rev. Conf., North Carolina, 3-5 December, 24A-30A, US EPA, Triangle Park, NC.
- Sinn, W.** 1981. Relationship between lead in the air and blood lead levels of people living in the centre of a city (Frankfurt blood lead study). *Int. Arch. Occup. Environ. Health*, 48, 1-23.
- Warner Selph, M. A., De Vita, J.** 1989. Measurements of toxic exhaust emissions from gasoline powered light duty vehicles. Int. Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, Baltimore, September, 1-12.
- Waughan, G. T., Florence, M. T.** 1992. Platinum in the human diet, blood, hair and excreta. *Sci. Total Environ.*, 111, 45-58.
- Wester, P. O.** 1964. Concentrations of 24 trace elements in human hearth tissue determined by neutron activation analysis. Aktiebolaget Atomenergy, Stockholm, Rep. AE-146, 543-553.
- Wolsteholme, W. A.** 1964. Analysis of dried blood plasma by spark source mass spectrometry. *Nature*, 203, 1284-1285.
- Wood, J. M.** 1974. Biological cycles for toxic elements in the environment. *Science*, 183, 1049-1052.
- Zeisler, R., Greenberg, R. R.** 1982. Ultratrace determination of platinum in biological materials via neutron activation and radiochemical separation. *J. Radioanal. Chem.*, 75, 27-37.

Sintesi delle attività del progetto

Coordinamento del Progetto

<i>Responsabile:</i>	Prof. Paolo Beltrame
<i>Collaboratori:</i>	Dr. Claudia Bianchi, Dr. Claudia Chiodaroli Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica - Università di Milano

Unità operativa No. 1

<i>Responsabile:</i>	Prof. Michele Giugliano
<i>Collaboratori:</i>	Dr. Stefano Cernuschi, Dr. Andrea Cemin, Dr. Francesco Marzolo, Dr. Giovanni Lonati Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale e del Rilevamento - Politecnico di Milano (UOPOLIMI-1)
<i>Tema:</i>	Elaborazione dei dati di qualità dell'aria per il supporto alle decisioni metodologiche e parametri per la valutazione delle emissioni da traffico in aree urbane

Risultati ottenuti:

Il corpus di dati elaborati comprende tutti i rilevamenti effettuati dalla rete regionale di monitoraggio della qualità dell'aria per il periodo 1989/94 nell'area omogenea di Milano. Tale area è stata identificata in via sperimentale, stanti i rischi per la salute pubblica dovuti al verificarsi di episodi acuti di inquinamento atmosferico nel territorio del comune di Milano e dei comuni vicini, sulla base dei dati storici, meteorologici, dei dati riguardanti la densità della popolazione e della topografia del territorio interessato, nella Deliberazione della Giunta Regionale della Regione Lombardia 11 gennaio 1991, V/4780 e successivamente formalizzata in maniera definitiva nella legge regionale 16 dicembre 1991, n. 36.

L'acquisizione dei principali parametri della statistica descrittiva delle serie temporali di dati ha permesso una prima valutazione della variabilità spazio-temporale delle grandezze in esame, fornendo inoltre delle indicazioni che hanno consentito di considerare tra loro omogenee le serie di dati utilizzate nelle successive elaborazioni. Questa iniziale valutazione ha anche evidenziato significative differenze tra i livelli di concentrazione dei diversi inquinanti osservati nelle stazioni di monitoraggio, individuando gruppi di stazioni caratterizzate da livelli di concentrazione simili. La possibilità di descrivere le serie annuali dei dati orari di concentrazione con modelli di distribuzione teorici è stata verificata considerando l'adattabilità ai dati osservati della distribuzione lognormale a due parametri e della distribuzione di Weibull. Test statistici e valutazioni di tipo grafico hanno portato a ritenere preferibile il modello lognormale in quanto più cautelativo nella stima dei valori estremi delle distribuzioni osservate.

La dipendenza osservata è risultata ben descrivibile con una semplice formulazione di tipo empirico, la cui struttura considera adeguatamente la natura dei principali meccanismi di trasformazione fotochimica che ne determinano i livelli di concentrazione relativi in atmosfera.

Con tecniche svariate, di cui si è valutato anche il riscontro nei risultati, basate sul rapporto NO_2/NO_x e su approcci di tipo “modelli al recettore”, si è stimato il contributo delle fonti di NO_x in ciascun punto di misura dell’area.

Sull’ipotesi di quasi fotostazionarietà a lungo termine è stato sviluppato un modello semiempirico per la descrizione delle concentrazioni medie annuali di O_3 in funzione della corrispondente grandezza per gli NO_x , mentre con approccio totalmente empirico ne è stato formulato un successivo affinamento per la stima delle concentrazioni su base mensile. Con il medesimo approccio è stato infine messo a punto un modello per la descrizione del numero mensile di superamenti dello standard in funzione della corrispondente concentrazione media mensile di ozono.

Unità operativa No. 2

<i>Responsabile:</i>	Prof. Giovanna Finzi
<i>Collaboratori:</i>	Dr. Giuseppe Calori, Dr. Carlo Mazzola, Dr. Antonio Visioli, Dr. Luisa Volta
	Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale e del Rilevamento - Politecnico di Milano (UOPOLIMI-2)
<i>Tema:</i>	Un sistema di supporto alle decisioni per la valutazione della qualità dell’aria in area urbana. Implementazione e applicazione alla città di Milano

Risultati ottenuti:

Oggetto dello studio è l’analisi del fenomeno dell’inquinamento fotochimico in un’area di circa 100 km² centrata sulla città di Milano, interessata da un’intensa attività antropica.

L’obiettivo fondamentale del lavoro è consistito nell’esaminare, attraverso un approccio modellistico, il problema fotochimico nella sua globalità, studiando la correlazione fra lo spettro emissivo inquinante e le principali reazioni chimico-fisiche inorganiche e organiche presenti in atmosfera.

Tale approccio può costituire uno strumento essenziale per il controllo dell’inquinamento, la pianificazione del territorio e la programmazione delle attività industriali e urbane, la valutazione dello stato attuale della qualità dell’aria e la progettazione di interventi mirati al risanamento.

Parallelamente la ricostruzione del campo meteorologico e termodinamico ha messo in evidenza che il periodo scelto per la simulazione era contraddistinto da una debole circolazione anemologica, con direzione dei venti prevalente S SO e da assenza di precipitazioni, forte irraggiamento solare e conseguenti significative inversioni termiche in quota durante il giorno.

I risultati ottenuti simulando l’episodio di inquinamento estivo della durata di cinque giorni hanno mostrato un buon accordo con i dati sperimentali disponibili, evidenziando una significativa correlazione sia per quanto riguarda i *trend* evolutivi che per i valori assoluti dei livelli di concentrazione al suolo dei diversi inquinanti.

Particolarmente interessanti si sono rivelati i risultati relativi all’ozono, comunemente assunto come indicatore della presenza di smog fotochimico, e quelli delle specie acide, di particolare importanza nelle problematiche ambientali urbane.

La simulazione ha messo inoltre in evidenza una certa sottostima dei livelli di concentrazione del monossido di carbonio, pari in alcuni casi anche al 100% del valore misurato. La causa di tale discordanza è prevalentemente da attribuire alla difficoltà di effettuare una corretta ricostruzione delle emissioni da traffico, in quanto il profilo emissivo di CO dipende fortemente (varia di due o tre volte) anche dallo stato di manutenzione dei veicoli, parametro non facilmente quantificabile.

Un altro risultato emerso dalle simulazioni è lo stretto legame fra il trasporto delle masse d'aria inquinate e la loro trasformazione chimica a seconda che attraversino siti urbani o rurali.

La simulazione, inoltre, ha evidenziato la possibilità di ricostruire e comprendere i rapporti e le correlazioni fra i fattori meteorologici, i contributi emissivi e gli equilibri cinetici e termodinamici che si instaurano fra le specie chimiche prese in esame, e quindi l'influenza relativa fra zone a diverso grado di urbanizzazione.

Unità operativa No. 3

<i>Responsabile:</i>	Prof. Luigi Fortina Dipartimento di Ingegneria Idraulica e Ambientale - Università degli Studi di Pavia (UOUNIPV)
<i>Tema:</i>	Analisi dei parametri e dei meccanismi di trasformazione e rimozione degli inquinanti in atmosfere urbane

Risultati ottenuti:

Nel caso specifico di Milano e della zona omogenea i dati attualmente disponibili relativamente alle specie organiche sono estremamente pochi sia per quanto concerne i termini di generazione sia per quanto attiene alla loro concentrazione nell'atmosfera; questo implica la necessità di disaggregare più che di aggregare le informazioni sui COV. Si sottolinea inoltre la scarsa conoscenza delle caratteristiche quali-quantitative delle emissioni, fatto che rende problematico definire tanto le condizioni al contorno quanto disaggregare i COV al punto da renderli utilizzabili da parte del modello.

Unità operativa No. 4

<i>Responsabile:</i>	Ing. Antonio Negri
<i>Collaboratore:</i>	Dr. Giorgio Catenacci CISE-Segrate (UOCISE)
<i>Tema:</i>	Organizzazione e analisi dei dati di qualità dell'aria nell'area urbana di Milano

Risultati ottenuti:

Il territorio della provincia di Milano è sede di un'articolata rete di monitoraggio automatica, che conta qualche decina di stazioni ed è in funzione, con continui aggiornamenti, da circa un ventennio.

Inoltre, la qualità dell'aria nell'area urbana di Milano è stata oggetto, specialmente a partire dagli anni Ottanta, di intense attività di studio e di rilievo sul campo, condotte da numerosi enti e istituti, sia pubblici che privati.

Va sottolineato che le ricerche condotte durante gli ultimi vent'anni hanno prodotto una notevole mole di dati, sicuramente indispensabili a completare il panorama delle conoscenze sull'area milanese, ma certamente non omogenei tra loro e non tutti disponibili e di facile accesso.

Si è ritenuto, pertanto, che fosse un obiettivo utile al miglioramento delle conoscenze tecnico-scientifiche in materia di qualità dell'aria il reperire e rendere disponibili agli addetti e ai ricercatori tali dati e informazioni, ma anche che occorresse, a valle del loro reperimento, prevederne una fase di analisi e di organizzazione, che implicasse la loro classificazione e la valutazione della relativa completezza, affidabilità, comparabilità e utilizzabilità ai fini del progetto.

La ricerca in oggetto è dunque finalizzata a censire, raccogliere, organizzare e valutare criticamente le informazioni esistenti, rendendole, infine, disponibili, in formato quanto più generalizzato possibile, a tutti i soggetti interessati.

Unità operativa No. 5

<i>Responsabile:</i>	Dr. Roberto Fanelli
<i>Collaboratore:</i>	Dr. Enrico Davoli Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri" (UOMANE-1)
<i>Tema:</i>	Identificazione e misura di inquinanti volatili da traffico nell'aria di Milano

Risultati ottenuti:

L'obiettivo di questa ricerca è stato quello di ottenere dati sulle concentrazioni di alcuni inquinanti presenti comunemente nelle aree urbane ad alta intensità di traffico e per i quali esiste una carenza di informazione per l'area metropolitana di Milano. È da ricordare che la scarsità di informazioni è in genere legata al fatto che composti come quelli oggetto dell'indagine quali idrocarburi policiclici aromatici (IPA), policlorobifenili (PCB), policlorodibenzo-p-diossine (PCDD), policlorodibenzofurani (PCDF) e, fino a poco tempo fa, il benzene non sono attualmente regolamentati nell'atmosfera; l'ottenimento di dati sulle concentrazioni atmosferiche di questi composti è quindi generalmente frutto di iniziative sporadiche di ricerca che, per quanto non sistematiche, possono dare informazioni utili a determinare seppure con approssimazione lo stato dell'atmosfera in termini di rischio tossicologico.

È stata programmata una settimana di campionamenti con inizio il martedì 16 e termine la domenica 21 maggio 1995. Il campionamento veniva effettuato in continuo per il benzene e il toluene e dalle ore 7:00 alle ore 19:00 di ogni giorno, fascia oraria in cui si registrava la maggior densità di traffico autoveicolare.

È stato inoltre monitorato il volume del traffico, in questa settimana, dalle ore 6:00 alle ore 22:00, con una telecamera in postazione fissa.

È stata effettuata la campagna invernale di monitoraggio durante il periodo tra il 19 e il 27 febbraio 1996. Le attività di rilevamento sono state svolte presso l'Istituto "Mario Negri" come nella campagna precedente.

È stato reso operativo il monitoraggio del benzene su di un mezzo mobile. Sono infatti state eseguite delle modifiche allo strumento automatico perché potesse funzionare a batterie, ed è stato approntato un veicolo elettrico, a zero emissioni, che permettesse un rilevamento delle concentrazioni di benzene nella cabina di guida durante la circolazione nel traffico cittadino.

Unità operativa No. 6

<i>Responsabile:</i>	Dr. Antonio Rolla Stazione Sperimentale per i Combustibili - San Donato Milanese (Milano) (UOCOMB)
<i>Tema:</i>	Valutazione della concentrazione nell'aria di Milano dei microinquinanti organici volatili, tra cui benzene, butadiene e aldeidi ad alta rilevanza tossicologica

Risultati ottenuti:

Si può affermare che le determinazioni eseguite in due distinte campagne di misura, nell'estate 1995 e nella primavera 1996, hanno evidenziato valori di qualità dell'aria estremamente simili, in particolare per quanto riguarda gli idrocarburi aromatici più rappresentativi (benzene, toluene, xileni, etilbenzene) e per i composti carbonilici ad alta tossicità (formaldeide, acetaldeide).

Le concentrazioni di questi inquinanti appaiono decisamente basse e comunque di molto inferiori a quelle solitamente riscontrate in postazioni in aree cittadine a minor traffico; ciò è giustificato dal fatto che, essendo il traffico di tipo autostradale solitamente scorrevole e caratterizzato da autoveicoli che procedono a velocità sostenuta, l'efficienza di combustione dei motori è elevata e ciò comporta una bassa emissione di inquinanti dagli scarichi degli autoveicoli.

Un altro fattore che può aver provocato condizioni favorevoli per la qualità dell'aria è la circostanza che la postazione dove sono state effettuate le indagini non presenta nelle vicinanze grossi ostacoli che possano in qualche modo opporsi alla dispersione degli inquinanti.

L'incidenza delle condizioni climatiche inoltre influisce in modo decisivo sulla qualità dell'aria; come già affermato precedentemente, le condizioni di stabilità atmosferica che prevalgono nelle ore notturne favoriscono valori di concentrazione degli inquinanti durante la notte spesso superiori rispetto alle ore diurne.

A causa del basso inquinamento nella zona sottoposta all'indagine non è stato possibile ottenere informazioni sulla presenza dell'1,3-butadiene, sostanza inquinante particolarmente tossica che è presente nelle emissioni dei veicoli con motori alimentati a benzina.

Particolarmente interessante il fatto che i valori di formaldeide, acetaldeide, benzene ed etilbenzene siano molto simili tra loro. Mentre il benzene e la formaldeide,

con l'impiego delle attuali benzine, sono presenti in concentrazioni simili anche nelle emissioni degli autoveicoli, la quantità di acetaldeide e di etilbenzene negli scarichi è decisamente inferiore.

Ciò fa presumere che un sostanziale contributo alla quantità di acetaldeide e di etilbenzene sia dovuto a sorgenti non di origine autoveicolare e/o a trasformazioni da altri componenti organici presenti nell'aria.

Unità operativa No. 7

<i>Responsabile:</i>	Dr. Anna Maria Ronchi Fondazione Clinica del Lavoro - Pavia (UOCLPV-1)
<i>Tema:</i>	Profilo, quali-quantitativo di metalli in traccia e ultratraccia nel particolato ambientale nella città di Milano

Risultati ottenuti:

La ricerca è stata condotta nei giorni compresi tra lunedì 19 e lunedì 26 febbraio 1996.

Si riportano di seguito i parametri chimici monitorati:

anidride solforosa - SO₂; monossido di carbonio - CO; ozono - O₃; monossido di azoto - NO; biossido di azoto - NO₂; metano - CH₄; idrocarburi non metanici totali (TNMH); particolato totale.

Per quanto riguarda i parametri meteorologici, sono stati determinati:

temperatura dell'aria; umidità relativa percentuale; pressione atmosferica; direzione del vento; velocità del vento; irraggiamento; precipitazioni (pioggia).

Unità operativa No. 8

<i>Responsabile:</i>	Dr. Antonio Febo Istituto dell'Inquinamento Atmosferico - CNR, Area della Ricerca di Roma (UOCNR)
<i>Tema:</i>	Evoluzione chimica e fisica degli inquinanti atmosferici nella città di Milano

Risultati ottenuti:

I risultati della ricerca condotta nell'area urbana di Milano hanno evidenziato:

- l'importanza fondamentale di acquisire informazioni quali-quantitative sulle condizioni dinamiche dei livelli più bassi dello strato limite planetario, al fine di poter effettuare una corretta interpretazione degli andamenti temporali delle concentrazioni degli inquinanti;
- la rilevanza dei processi fotochimici sia nei mesi estivi che in quelli invernali; tale studio ha permesso di evidenziare come la città di Milano sia fortemente interessata da questo tipo di fenomeni, a causa della frequente occorrenza di condizioni meteorologiche particolarmente sfavorevoli.

Unità operativa No. 9

<i>Responsabile:</i>	Prof. Marco Maroni
<i>Collaboratori:</i>	Dr. Daniela Alcuni, Dr. Paolo Carrer, Dr. Domenico Cavallo, Sig. Franco Visigalli, Prof. Antonio Colombi, Dr. Marina Buratti, Dr. Andrea Basso, Dr. Elisabetta Ploia Istituto di Medicina del Lavoro - Università di Milano (UOCLMI)
<i>Tema:</i>	Caratterizzazione dell'esposizione a inquinanti atmosferici aerodispersi in soggetti residenti a Milano

Risultati ottenuti:

Lo studio ha eseguito la caratterizzazione dell'esposizione personale ai principali inquinanti presenti nell'aria di 100 soggetti mediante monitoraggio ambientale e personale, monitoraggio biologico, e la valutazione di alterazioni del comfort e di effetti sulla salute di tipo acuto a breve termine mediante questionario standardizzato che i soggetti allo studio hanno compilato. Ogni soggetto è stato monitorato per un'intera giornata mediante campionamento personale frazionato in più fasi in modo da quantificare separatamente i livelli di esposizione relativi al tempo trascorso nei diversi ambienti di vita.

L'analisi dei risultati del monitoraggio dell'esposizione personale e lo studio delle associazioni tra dati ambientali, dati biologici, alterazioni del comfort ed effetti sulla salute di tipo acuto rilevati come sopra descritto, ha condotto ad alcuni rilievi interessanti:

- Gli ambienti *indoor*, abitazione e ufficio, sono risultati determinare la porzione prevalente di esposizione ai vari inquinanti indagati (dall'80 al 95% a seconda dell'inquinante).
- Le concentrazioni più elevate sono state riscontrate nel comparto ufficio, mentre appare di interesse il rilievo nel comparto tragitti, di livelli di esposizione significativamente più elevati nei soggetti che avevano utilizzato l'automobile rispetto a quelli che avevano utilizzato il tram o la metropolitana. L'esposizione attiva e passiva a fumo di sigaretta è risultata importante nel determinare i livelli di esposizione a questi composti.
- Per quanto concerne la sintomatologia riferita dai soggetti si è evidenziata un'associazione significativa tra i livelli di TVOC e la prevalenza di sintomi di tipo neurosensoriale (testa pesante e mal di testa) lamentati dai soggetti di sesso femminile durante i tragitti.
- Per quanto concerne gli effetti di tipo cancerogeno, i dati di esposizione a benzene consentiranno la stima di rischio di casi aggiuntivi di leucemia per la popolazione di Milano.
- L'esposizione personale a formaldeide è risultata nel complesso contenuta e non tale da determinare effetti avversi sulla salute. Per quanto concerne il sospetto di cancerogenicità di questo composto, al momento le indicazioni sono molto limitate e non consentono valutazioni a tale proposito.
- Allo stesso modo sono risultati correlati tra loro i livelli di esposizione a composti organici volatili totali, benzene, toluene e xileni; per tali composti le principali sor-

genti di esposizione appaiono essere costituite dal fumo attivo e passivo e dalle emissioni dei gas di scarico.

- Il fumo attivo e quello passivo sono risultati influenzare in maniera importante l'esposizione ai composti organici volatili totali e singoli. Una discreta percentuale di soggetti (40%) si è lamentata per la presenza di fumo eccessivo negli ambienti di lavoro. Per quanto concerne la valutazione dell'esposizione a fumo mediante indicatori biologici, benzene e toluene ematici e acido *trans,trans*-muconico e cotinina urinaria sono risultati discriminare i soggetti fumatori dai soggetti non fumatori. La determinazione della cotinina urinaria appare essere l'indicatore di scelta per caratterizzare l'esposizione a fumo.

Unità operativa No. 10

<i>Responsabile:</i>	Dr. Claudio Minoia Fondazione Clinica del Lavoro - Pavia (UOCLPV-2)
<i>Tema:</i>	Indicazione di dose esterna e di dose interna nella valutazione dell'esposizione ambientale a metalli e a idrocarburi policiclici aromatici in residenti della città di Milano

Risultati ottenuti:

Lo studio dei microinquinanti in area urbana, in particolare per sostanze “possibili” cancerogene quali per esempio il benzo[a]pirene, richiede metodi di valutazione nei quali venga privilegiata la disponibilità di dati mirati alla quantificazione delle dosi di xenobiotici inalati dalla popolazione generale piuttosto che a valori limitati ai livelli di inquinamento esterno.

In questo contesto l'impiego di campionatori personali, in sostituzione dei convenzionali “campionatori d'area” o “postazioni fisse” rappresenta un elemento di novità in quanto permette, predisponendo opportuni protocolli e strategie di monitoraggio, di arrivare a disporre di livelli di inquinamento ambientale sia in ambiente esterno che in ambiente confinato (abitazione, ufficio).

Nella presente ricerca, che ha interessato 50 soggetti residenti a Milano, è stata impiegata la dosimetria individuale nel monitoraggio ambientale degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e di cinque elementi in traccia, quali Pb, Pd, Pt, Ni e V.

Accanto al monitoraggio ambientale degli IPA è stata altresì valutata la possibilità di utilizzare un *biomarker* come l'1-idrossipirene che costituisce un indicatore biologico il cui uso è stato già convalidato per soggetti professionalmente esposti a IPA. Concordemente con altri recenti studi condotti sulla popolazione generale è emerso che l'abitudine al fumo costituisce una variabile significativa in grado di elevare sensibilmente l'escrezione urinaria del metabolita. Ne deriva che l'apporto di pirene col fumo di sigaretta, senza sottovalutare l'apporto alimentare della stessa sostanza con la dieta, rendono di fatto non proponibile l'impiego dell'1-idrossipirene urinario come *biomarker* per la popolazione generale. Un suo utilizzo potrebbe essere limitato al monitoraggio di gruppi di popolazione esposti a sorgenti di IPA di origine non veicolare (per esempio derivanti da insediamenti industriali localizzati in aree periferiche della città).

Unità operativa No. 11

Responsabile:	Prof. Carlo La Vecchia
Collaboratore:	Dr. Luisa Airoidi Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri" (UOMANE-2)
Tema:	Misura degli addotti all'emoglobina di inquinanti atmosferici specifici come indice di esposizione e di rischio

Risultati ottenuti:

Il benzo[a]pirene (BP), il più studiato degli IPA, esercita la sua azione solo dopo conversione citocromo P-450 dipendente a diidrodiolo e successivamente a dioloepossido, il quale forma legami covalenti con il DNA e con le proteine. In seguito a idrolisi enzimatica o acida dell'emoglobina si libera il tetraolo del BP (BPT), la cui misura può essere utilizzata come indicatore di esposizione.

La misura di marcatori biologici di esposizione a cancerogeni ambientali e l'uso di questi marcatori in studi di epidemiologia molecolare sono spesso resi difficili dalla mancanza di metodi adeguati. Tali metodi devono essere in grado di rilevare esposizioni a basse concentrazioni ambientali di cancerogeni ed è quindi richiesta una elevata sensibilità e specificità.

Nell'ambito di questo studio è stato messo a punto un metodo per la purificazione/estrazione selettiva di BPT dai campioni biologici mediante cromatografia di immunoaffinità e l'analisi quantitativa del composto mediante gascromatografia ad alta risoluzione accoppiata alla spettrometria di massa con ionizzazione chimica e registrazione di ioni negativi selezionati (HRGC-NICI-SIR).

Il metodo è stato utilizzato per misurare l'esposizione a IPA ambientali in un gruppo di dipendenti del Comune di Milano. Il limite di sensibilità del metodo era 0,05 fmol BPT/mg Hb.

I risultati indicano che il 12% dei soggetti reclutati durante il periodo estivo aveva livelli di BPT misurabili, mentre nella rimanente parte dei campioni il livello degli addotti era inferiore al limite di sensibilità del metodo (0,05 fmol/mg Hb). Nei soggetti reclutati in inverno la percentuale di positivi era simile (16%). La media dei valori osservati in inverno era circa 4,5 volte superiore a quella osservata in estate. Questa differenza era al limite della significatività.

Unità operativa No. 12

Responsabile:	Prof. Paolo Carniti
Collaboratori:	Prof. Vittorio Ragaini, Prof. Pierluigi Beltrame, Dr. Antonella Gervasini, Dr. Antonella Castelli Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica - Università di Milano (UOCFMI).
Tema:	Eliminazione di effluenti tossici gassosi nella termodistribuzione di rifiuti e scarti industriali

Risultati ottenuti:

Si sono condotte prove di deidroclorurazione di PVC in ambiente acquoso. Si è potuto evidenziare che la *hydrous pyrolysis* del PVC può essere ottenuta facilmente con una degradazio-

ne molto spinta del polimero a dare una fase gassosa costituita essenzialmente da idrogeno, acido cloridrico che rimane nella fase acquosa, e un residuo solido carbonioso, che spingendo ulteriormente la degradazione dovrebbe dar luogo a un solido poroso utilizzabile come supporto o materiale assorbente. Conducendo la reazione in condizioni più blande in vetro Pyrex si è evidenziato l'effetto catalitico di alcuni cloruri, in particolare cloruro di ferro e di zinco, sulla degradazione del PVC. L'impiego di alcune molecole modello, in grado di simulare la struttura regolare e i difetti del PVC, suggerisce che con cloruro di zinco in acido cloridrico acquoso la reazione di deidroclorurazione può iniziare anche su siti in cui il Cl è legato ad atomi di carbonio primario o secondario. La reazione sul PVC potrebbe quindi iniziare anche sulla struttura ordinata e non solo su difetti strutturali costituiti da atomi di cloro legati a carboni terziari. Ovviamente essendo gli atomi di Cl terziari più reattivi, la presenza di tali difetti facilita la reazione.

Nel campo della combustione di COV, è stata studiata la combustione catalitica assistita da ozono di inquinanti appartenenti a diverse classi di prodotti, anche clorurati, tra i più importanti reflui industriali. I COV sono stati impiegati sia singolarmente che in miscela.

Le prove di abbattimento di diossine clorurate, condotte alimentando 1,2,3,4-TCDD nell'impianto di combustione dei COV hanno mostrato la totale assenza di diossina negli effluenti con l'impiego della ionizzazione/ozonizzazione, mentre la sola tecnica termocatalitica classica lascia tracce (1%) dell'inquinante alimentato.

È stata studiata la combustione catalitica di COV assistita da ozono operando in impianto in scala di laboratorio e in impianto pilota. Si sono utilizzate diverse metodologie per valutare gli effetti della presenza dell'ozono e della possibile ionizzazione dei composti organici nella combustione catalitica. Come composti organici da abbattere sono stati considerati stirene puro, miscele di stirene e altri COV anche clorurati. Particolare attenzione è stata rivolta alla valutazione quali-quantitativa di sottoprodotti tossici presenti negli effluenti gassosi della combustione. Tra i vari catalizzatori impiegati il cromite di rame si è mostrato particolarmente interessante mostrando attività paragonabile a quella dei più pregiati metalli nobili.

Nel campo dell'abbattimento di NO_x , sono stati preparati nuovi catalizzatori per la decomposizione catalitica di NO. Ci si è rivolti a catalizzatori amorfi a base di silice-allumina che presentano una maggiore stabilità meccanica e termica, oltre che una più elevata resistenza al vapor d'acqua, rispetto ad analoghi catalizzatori cristallini (zeolitici), che rappresentano attualmente i sistemi più attivi per questo tipo di reazione.

I catalizzatori preparati sono stati caratterizzati nelle loro proprietà morfologiche e chimiche fondamentali, comparandole con quelle degli analoghi sistemi zeolitici. Si è inoltre provveduto all'allestimento di una linea di reazione automatizzata per le successive prove di reattività. È stata poi studiata l'attività, nella reazione di decomposizione diretta di NO, dei catalizzatori amorfi (a base di silice-allumina) e cristallini (zeolitici) caricati con ioni metallici Co, Cu e Ni, che sono stati preparati e caratterizzati nel corso del primo anno di attività. I catalizzatori più attivi sono risultati quelli a base di Cu; tra questi il catalizzatore amorfo è meno attivo ma più stabile se impiegato in condizioni reali. È stata inoltre preparata una nuova serie di catalizzatori a base di ossidi misti (cromiti di rame) che sono stati caratterizzati (in termini di area superficiale e porosità, e analisi XRD e XPS). La loro attività è stata valutata sia nella reazione di decomposizione diretta di NO che nella reazione di decomposizione riduttiva utilizzando etilene come specie riducente. L'attività in termini di produzione di N_2 è risultata proporzionale al rapporto Cr/Cu di superficie.

Nelle prove di decomposizione riduttiva con etilene condotte in presenza di ossigeno, il catalizzatore con il maggiore rapporto Cr/Cu (rapporto = 3,94) dava il 25% di produzione di N₂ ed è risultato anche il più selettivo, avendo una maggiore capacità di favorire la reazione di ossidazione dell'idrocarburo da parte dell'NO piuttosto che dell'O₂. Le interessanti relazioni tra proprietà e attività catalitica di questa nuova serie di catalizzatori saranno utili per dirigere la futura preparazione di catalizzatori di maggiore attività e selettività.

Unità operativa No. 13

<i>Responsabile:</i>	Dr. Emilio Benfenati
<i>Collaboratori:</i>	Dr. Andrea Bienati, Dr. Giovanni C. Viezzoli Istituto di Ricerche Farmacologiche "Mario Negri" (UOMANE-3)
<i>Tema:</i>	Caratterizzazione di microinquinanti organici nelle emissioni di impianti sperimentali di combustione e di trattamento di materiali plastici

Risultati ottenuti:

Sono state eseguite determinazioni analitiche con spettrometria di massa accoppiata alla gascromatografia (GC-MS) di campioni di effluenti gassosi (dopo raccolta e condensazione) e di residui solidi prelevati dall'impianto di combustione dei COV.

Un particolare riguardo è stato rivolto alla ricerca di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) negli effluenti della combustione dello stirene e di policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF) negli effluenti derivanti dalla combustione di miscele di composti clorurati e aromatici. Gli IPA sono risultati trascurabili per trasformazioni dello stirene prossime al 100%; i PCDD e i PCDF sono stati rilevati con concentrazioni inferiori ai limiti di legge. Nell'abbattimento di COV costituiti da molecole aromatiche e clorurate, condotto in impianto da laboratorio, la formazione di microinquinanti del tipo policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF) è risultata al di sotto dei limiti di legge, secondo la normativa CEE.

Unità operativa No. 14

<i>Responsabile:</i>	Dr. Giorgio Panella
<i>Collaboratori:</i>	Centro Ricerca Economia Ambiente, Università degli Studi di Pavia (UOREAPV) Dr. Sergio Ascari, Dr. Barbara Cavalletti
<i>Tema:</i>	Aspetti economici del controllo dell'inquinamento atmosferico urbano: una politica di intervento

Risultati ottenuti:

A causa delle difficoltà di valutazione che di solito si incontrano nel valutare la funzione dei danni (l'ambiente non è un bene di mercato per il quale esistano dei

prezzi), il problema viene risolto dall'operatore pubblico stabilendo in modo esogeno il livello ottimale d'inquinamento da tollerare, cercando quindi di minimizzare la funzione dei costi di disinquinamento. Quest'ultimo approccio non permette di stabilire se la collettività è in grado di ottenere un vantaggio netto. Per fare ciò occorrerebbe conoscere, come già detto, sia la funzione dei costi di disinquinamento che quella dei danni all'ambiente.

Il problema che viene affrontato in questa ricerca è dato appunto dalla valutazione di quest'ultima funzione. Ciò significa, in altri termini, valutare la curva di domanda di aria pulita. Il problema è che tale bene presenta le caratteristiche di bene pubblico. L'aria pulita è un bene né esclusivo né rivale: è difficile impedire a una persona di beneficiare di essa, e inoltre, se noi sfruttiamo l'aria pulita ciò non impedisce che lo facciano anche gli altri. A causa di tali caratteristiche risulta difficile stimarne la domanda da parte degli individui e pertanto non si ha la possibilità di ottenere dei prezzi di mercato direttamente osservabili che possano essere interpretati come il saggio al quale la gente desidera scambiare aria pulita per altri beni. Tuttavia, in assenza di un mercato, possiamo ottenere delle stime del prezzo dell'aria pulita utilizzando altri strumenti. Esistono infatti delle tecniche che permettono di valutare direttamente o indirettamente la disponibilità a pagare dei consumatori per ottenere un dato bene, nella fattispecie l'aria pulita.

Nella prima parte della ricerca vengono esaminate tali tecniche e i problemi teorici ed empirici che derivano dalla loro applicazione. Detto in altri termini sono stati analizzati i vari metodi di stima delle funzioni dei danni derivanti dall'inquinamento atmosferico e, successivamente, sono stati presi in considerazione i metodi che meglio si prestano per valutare la funzione dei danni derivanti dall'inquinamento atmosferico alla salute umana in relazione a un'area metropolitana: quella milanese.

In particolare, di seguito viene presentato un algoritmo che permette di valutare gli effetti sulla salute umana derivanti dall'inquinamento atmosferico da polveri, ossidi di azoto, anidride solforosa e benzene, provenienti dal traffico autoveicolare. Le emissioni del parco circolante generano variazioni nelle concentrazioni atmosferiche e, attraverso queste, danni alla salute umana in termini di mortalità acuta e cronica e di morbilità, che vengono quantificati per mezzo di funzioni dose-reazione ricavate dai più recenti studi epidemiologici o sperimentali. Alla stima quantitativa dei danni alla salute viene sovrapposta una valutazione monetaria, basata sul criterio della disponibilità a pagare per una riduzione del rischio (nel caso della mortalità) e sui costi di cura (per la morbilità).

La metodologia che è stata utilizzata ha il vantaggio di poter essere trasferita ad altre realtà territoriali. Le funzioni epidemiologiche utilizzate per quantificare i danni alla salute umana sono state elaborate a livello internazionale e rappresentano l'attuale stato dell'arte. Tali funzioni sono certamente suscettibili di miglioramenti; in tale caso è sufficiente procedere alla loro sostituzione nell'ambito del processo di stima senza dovere modificare l'intero metodo. Date le funzioni dose-reazione, i dati addizionali necessari per estendere il metodo di stima ad altre realtà sono costituiti dai consumi dei combustibili e dal numero medio di chilometri percorsi dal parco veicoli. La disponibilità di tali dati permette di calcolare le emissioni e quindi le concentrazioni degli inquinanti e, da queste, tramite le funzioni dose-reazione, i danni alla salute umana.

Le stime in termini monetari dei danni rappresentano un parametro di riferimento per la valutazione di politiche di contenimento del traffico, di tipo strutturale e in condizioni di emergenza. Le stime consentono di valutare l'efficacia di strumenti quali, per esempio, la tassazione dei carburanti, i permessi di circolazione a pagamento per le aree urbane, o gli interventi tecnologici sul parco circolante.

Nel valutare l'efficacia di tali strumenti occorre tenere presente che il miglioramento dell'efficienza dei carburanti e degli autoveicoli può essere più che compensato in termini di emissioni dall'aumento del parco automobili e dal numero di chilometri percorsi. In altri termini, occorre fare riferimento a politiche sia di breve che di lungo periodo che tengano conto, oltre che degli standard alle emissioni anche di quelli ambientali. In tale contesto occorre valutare politiche di intervento che prendano in considerazione la riduzione dell'uso degli autoveicoli e dei chilometri percorsi in date zone, il miglioramento dell'efficienza o la sostituzione dei carburanti, la diversificazione delle modalità di trasporto.

Indice analitico

- Acetone, 34, 63
- Acido nitrico (HNO₃), 54
- Acido nitroso (HNO₂), 40, 92, 128
- Acido solforico (H₂SO₄), 136
- Acido *trans,trans*-muconico, 157, 159, **160-161**, 171-172, 194
- Acroleina, 34
- Aerosol, 33
- Agenti aerodispersi, 157, **163-171**, **174-176**
- Alcani, 33-34, 44, 55, 63, 79, 159
- Alcheni, 33-34, 44, 55, 57, 63
- Alchini, 33, 63
- Alcoli, 59, 63
- Ammoniaca, 31, 160, 218
- Anidride carbonica (CO₂), 30
- Anidride solforosa (SO₂), 30, 32, 128
- Anilina, 34, 46
- Benzene, **25-74**, 76, 78-80, 87-88, 92-93, **96-99**, 102-119, 123-132, 134-136, **139-140**, 141, **142-146**, 147-148, 156-157, **159-160**, **163-164**, 165, 168-176, 184, 191-192, 194, 202
- Benzo[a]pirene, **33**, 35, 38, 59, 70-71, 80, 135, 143, 147-148, 202-209, 216-219, 221, 223-225
- Biosfera, 28, 30, 52
- BP, vedi anche Benzo[a]pirene
- BTX, **79-83**, 84, 102
- Butadiene, 34
- Cancerogeno, 60, 62, 71, 183-184, 191-192, 194, 202-204, 209, 216-217, 225
- Ciclo biogeochimico,
- CISE, 62-64
- Cloro, 33
- Clorofluorocarburi CFC, 33
- Cloroformio, 191
- Combustione, 31-33, 51, 65-68, 119, 147-148, 156, 182, 216
- Composti Organici Volatili (COV e VOC), **33**, 34, 38, 41, **42-62**, 63, **64**, 68-69, **70-71**, **75-90**, 122-123, **156**, 171, 176, 183, 189-193
- CORINAIR, 62-68
- Costante di velocità, 52, 55-56

- Cotinina, 157, 159, **160-161**, 171-174, 176, 176, 194
- Deposizione, 33, 93
- Deuterio, 218
- Diclorometano, 34, 136
- Diffusione, 76-77, 93, 95, 230, 235-236
- Diossina(e), 134, 146-147, 149
- DOAS, **84-89**, 92, 97-98, 122
- Elementi in traccia, 203, **230**, 234
- Elio, 30, 160
- Emissione, 28, 31-33, 36, 54-55, **62-69**, 70-71, 93, 95, 111, 119, 135, 145, 147, 156, 174, 182
- Esteri, 63, 156
- Fenoli, 56
- Formaldeide (CH₂O), 32, 34, 40, 46-47, 54, 63, 92, 128, 174
- Fumo, **156-157**, 161, **168-170**, **172-173**, 174, **176**, 177-179, 182, 184, 186-187, 189, 193-194, 199-200, 203, 208-209, 216, 219-225
- Furani, 147, 149
- Gliossale, 46-48
- Idrocarburi alifatici, 34, 156
- Idrocarburi aromatici, 28, 34, 52, 56, 119
- Idrocarburi policiclici aromatici (PAH o IPA), 33-38, **42-62**, 70-71, 92, 94-95, 134-136, 142-144, 146-148, 202-203, **201-214**, 216-217, 219, 224-225
- Idrossipirene, 62, 203, 205-206, **208**, 209, 219, 224
- Internet, 63, 71
- IPA, vedi anche Idrocarburi policiclici aromatici
- Isoprene, 31-32, 34, 63
- Isotopi, 135, 231
- Metalli, **229-240**
- Metano (CH₄), 32-34, 46-47, 56
- Metanolo, 34, 46-47, 56, 136, 159-161, 206
- Metilgliossale, 46-48
- Monossido di carbonio (CO), 70, 94-95, 182
- Naftalene, 35, 38, 46, 60
- Nichel (Ni), 230, **231-236**
- Nitrato, 28, 40-43, 52, **53-54**, 55, 57, **59-62**
- N₂O, 31
- NO, 31-32, 39-41, 44, 46, 50-53
- NO₂, 31-32, 39-41, 46, 51-60, 97, 128
- Nuvole, 40
- OPSIS, 87-88, 92, **123-129**
- Ossidazione, 31-32, 38, 42, 44-47, 54, 57, 60, 62, 217
- Ozono (O₃), 28-30, 32-33, 38, **39**, 40, **41**, 42, 51-52, 54-55, 60-61, **62**, 87-88, 92, 96, 99
- PAH, vedi anche Idrocarburi Policiclici Aromatici
- Particolato, 36, 59, 64, 71, 92, 164, 204-205, **206-208**, 219, 224-225, 230, **231-234**
- Piombo (Pb), **230-236**
- Palladio (Pd), **230-236**
- Perossiacetilnitrato (PAN), 31, 33-34, 52
- Perossido di idrogeno, 39
- PMIP, 122, **123**, 125, 127, 129, 130-132
- Platino (Pt), **230-236**

- Policlorodibenzodiossine (PCDD), **134-135**, 136, **137-138**, **149**
- Policlorodibenzofurani (PCDF), **134-138**, **149**
- Policlorobifenili, 34, **134-135**, 136, **137-138**, 142, 144-147, **149**
- Radicale idroperossile, **40**, 46
- Radicale ossidrilico (OH), 28, 38, **39-40**, 41, **42-51**, 44, 46-48, 52, 54-56, 58-61, 80
- Radicale nitrato (NO₃), 28, 31-32, 38-39, **40-41**, 42-43, 45-46, **51-56**, 57-58, **59-62**, 97, 128
- Radicali alchilici, 44
- Radon, 30, 92-93, 95-96, 183
- Regione Lombardia, 62, **71**
- Riduzione, 36, 69-71, 95, 141, 182-183
- Simulazione, 178
- Smog fotochimico, 33-34, 38, 52
- Smog ossidante,
- Sigaretta, 156-157, 162, **168-170**, **172-173**, 176, 183, 193, 209, 216, 220-225
- Solvente, 31, 33, 65-69, 78, 156, 205, 218
- Sorgente, 30-33, 40, 51, 64, 69, 84, 92-93, 96, 137-138, 145, 147, 156, 161, 175, 182, 218, 230-231
- Statistica descrittiva, 123, 125, 127-131
- Stirene, 34, 42-43, 63, 68, 80, 191
- TCDD, **138**, 139, 147
- Termosfera, 28-29
- Terpeni, 31-32, 156
- Tetracloroetilene, 191
- Tetracloruro di carbonio, 33, 191
- Toluene, 34, 43-47, 51, 56-58, 62-63, 67-69, 79-80, 87-88, 92, 96-99, 102-119, 124-128, 130, 134, **135**, 136, **139-140**, 141, **142-146**, 156-157, **159-160**, **164-166**, 168-176, 194
- Tossicità, 33, 138, 149
- Tragitto, 146, 162, 164, 166, **171**, 174-175, 177, 184, 186, **187**, 188-191, 193-194
- Tricloroetilene, 191
- Velocità di reazione, 55-57, 59
- Vento, 93, 96
- Vita media, 51, 53, 217, 224
- VOC, vedi anche Composti Organici Volatili
- Xileni, 33-34, 42-43, 45-48, 51, 56-57, 79-80, 82, 102-119, 124-127, 156-157, 159, **166-167**, 168-170, 174-175

**COPIA NON COMMERCIABILE
E IN DISTRIBUZIONE GRATUITA**

*Finito di stampare
presso "Arti Grafiche by Juri Iodice"
di Sannazzaro, Pavia
nel mese di aprile 1998.*

La Fondazione Lombardia per l'Ambiente è stata istituita dalla Regione Lombardia nel 1986 come ente di carattere morale e scientifico per valorizzare l'esperienza e le competenze tecniche acquisite in seguito al noto incidente di Seveso del 1976. La Fondazione ha come compito statutario lo svolgimento di attività di studi e ricerche volte a tutelare l'ambiente e la salute dell'uomo con particolare attenzione agli aspetti relativi all'impatto ambientale di sostanze inquinanti. A tal fine collabora, nei propri programmi di ricerca e formazione, con le università lombarde – rappresentate nel consiglio di amministrazione – il CNR, il Centro Comune di Ricerca di Ispra e gli organismi tecnici dei principali enti di ricerca nazionali e regionali.

Fonti importanti di inquinamento sono i processi di combustione del carburante per autotrazione. Con l'introduzione delle benzine con un elevato tasso di idrocarburi aromatici uno di essi, il benzene, deve essere monitorato con grande attenzione, vista la sua accertata cancerogenicità, bioaccumulabilità e stabilità. Esso inoltre è importante nella formazione di ozono troposferico e del danno risultante alla popolazione e ai sistemi agro-forestali.

Rilevamenti di benzene vengono condotti in Lombardia da circa cinque anni e, anche se essi sono stati sviluppati spesso in modo poco organico e in termini metodologici diversi, appare indiscutibile che le concentrazioni di questo inquinante possano raggiungere, soprattutto in zone caratterizzate da forti emissioni e in presenza di condizioni meteorologiche sfavorevoli, livelli di assoluto rilievo.

Questo filone di lavoro è andato ad arricchire un capitolo già aperto da tempo: quello riguardante la grande famiglia dei composti aromatici, di cui il benzene fa parte, ma che comprende anche altri composti di grande rilevanza ambientale e di riconosciuto rischio per la salute umana: i policlorobifenili (PCB), gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), le policlorodibenzodiossine (PCDD), i policlorodibenzofurani (PCDF).

Lo scopo di questa pubblicazione è una razionalizzazione dello stato delle conoscenze, in modo da fornire sia all'operatore pubblico che privato un manuale il più possibile completo ed esauriente per campionare, analizzare, valutare la quantità di benzene e di altri composti aromatici in atmosfera e il loro effetto sulla salute umana.

Parimenti, questa pubblicazione intende fornire dati e informazioni all'amministratore pubblico, che si trova spesso ad affrontare il problema delle misure da adottare quando un inquinante supera i livelli ammessi dalla normativa.