UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

posto di Dottorato attivato grazie al contributo del

Consorzio INCA – Marghera (VE)

XXI ciclo del

Dottorato di Ricerca in

METODOLOGIE DI BIOMONITORAGGIO

DELL'ALTERAZIONE AMBIENTALE

IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI IN ARIA, SUOLI E BIOTA

STUDI ANALITICI ED AMBIENTALI SU SORGENTI, DISTRIBUZIONE E BIOACCUMULO NELLA PROVINCIA DI TRIESTE

Settore Scientifico-Disciplinare: CHIM/12

Dottorando

Luca DI MONTE

Coordinatore del Collegio dei Docenti

prof. Mauro TRETIACH

Relatore

dr. Pierluigi BARBIERI

Anno Accademico 2007/2008

1 Scopo della tesi

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), generati da processi di combustione o dispersi a seguito di sversamenti di petroli, risultano essere tra i microinquinanti organici più diffusi nell'ambiente. Essi sono spesso veicolati dal particolato atmosferico emesso da sorgenti in cui avvengono combustioni incomplete, quali motori presenti in autoveicoli o navi, sistemi di riscaldamento, impianti industriali. Le emissioni possono quindi contaminare il comparto atmosferico e le deposizioni secche o umide di particolato aerodisperso trasferiscono gli inquinanti a suoli, specchi d'acqua e indirettamente ad organismi viventi. Un ulteriore elemento di possibile criticità ambientale è associato ai residui solidi della combustione (es. ceneri pesanti), che possono contenere vari microinquinanti, tra cui gli IPA, che hanno un potenziale tossico e cancerogeno e che, nel passato, sono stati smaltiti sul territorio in discariche non sempre adeguatamente costruite e gestite.

Lo studio sviluppato per la preparazione della presente tesi riguarda un ambito territoriale costiero, compreso tra Trieste e Muggia, in cui insiste – accanto a sorgenti comuni e diffuse quali il traffico autoveicolare e portuale, impianti di riscaldamento e attività industriali quali un cementificio e un inceneritore – una sorgente di IPA di una certa rilevanza, costituita da una cokeria che è parte dell'impianto siderurgico a ciclo integrale situato nel rione di Servola a Trieste. Il processo di distillazione del carbone, in particolare quando avviene in modo imperfetto ed in impianti di vecchia concezione, è una sorgente emissiva di contaminanti che non permette il rispetto degli standard ambientali nelle sue prossimità, in particolare per quel che riguarda gli IPA e il particolato aerodisperso.

Un significativo lavoro di caratterizzazione ambientale nella prossimità dell'impianto è stato eseguito dall'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia (ARPA-FVG), che mette in atto campagne di monitoraggio istituzionale.

Il presente lavoro, svolto nell'ambito del dottorato di ricerca, si è posto l'obiettivo di fornire informazioni complementari ed integrative al quadro ambientale disponibile, valutando le concentrazioni di particolato atmosferico, con

l'indagine anche di particolato fine $PM_{2.5}$ e polveri totali sospese (PTS), in diversi contesti della provincia di Trieste e studiandone la composizione in termini di IPA in aree sia prossime che distanti dall'impianto siderurgico.

Si è mirato parimenti alla messa a punto di metodologie d'analisi adeguate a determinare gli IPA in matrici diverse dal particolato atmosferico, in particolare impostando una campagna di biomonitoraggio su mitili trapiantati, per valutare la biodisponibilità degli IPA e le cinetiche di bioaccumulo nelle acque antistanti l'area industriale triestina che ospita, oltre alla cokeria, un terminal petroli, e per evidenziare peculiari situazioni sito-specifiche.

Nota: Un'ottimizzazione delle procedure analitiche per la determinazione di IPA in suoli e materiali vegetali, svolta durate il triennio per il conseguimento del dottorato di ricerca, prodotti da sperimentazioni di tecniche di fitorimedio su un test-site distante dalla linea di costa, non viene riportata nella stesura della presente tesi al fine di produrre un elaborato coerente con la focalizzazione della tesi sull'area costiera[1,2].

1.1 Bibliografia

1. Sesso M, della Torre C, Di Monte L, et al. Laboratorio in campo ed in serra di fitorimedio: attività sperimentale per il risanamento di siti inquinati". In: Muggia (Trieste), Italy; 2008.

2. Pignolo G, Cozzi F, Di Monte L, Mazzatenta A, Barbieri P. Bioaccumulation of heavy metals and PAHs by Helix aspersa in contaminated soils of the province of Trieste: first results. In: Muggia (Trieste), Italy; 2008.

2 Introduzione

2.1 Particolato atmosferico

Il particolato atmosferico è un sistema disperso di particelle liquide (goccioline) e solide (polveri) che si trovano in sospensione in atmosfera. È un sistema polidisperso in quanto le particelle presentano caratteristiche morfologiche, chimiche, fisiche e termodinamiche assai varie. Una particella di aerosol può essere definita come un insieme di molecole in grado di mantenere le proprie caratteristiche fisiche e chimiche per un tempo sufficientemente lungo da poterle osservare e tale da consentire alle stesse di partecipare a processi fisici e/ o chimici come entità a se stanti.

Le particelle possono essere prodotte e immesse in atmosfera attraverso fenomeni naturali (erosione del suolo ad opera di agenti atmosferici, spray marino, eruzioni vulcaniche...) o antropogenici (emissioni da traffico, da impianti per la produzione di energia, da impianti di riscaldamento ed industriali di vario genere...). Altro materiale particellare si può formare in atmosfera come risultato di processi fisico-chimici fra gas, oppure tra gas e particelle o goccioline d'acqua.

Si definisce l'*aerosol primario* come l'insieme delle particelle che vengono immesse direttamente in atmosfera dalle diverse sorgenti (per es. sali marini, polvere minerale o vulcanica, emissioni dirette da traffico o impianti industriali...). L'*aerosol secondario* è invece costituito da particelle che si sono formate da processi di conversione gas-particella (per es. solfati, nitrati, alcuni composti organici...) che avvengono in atmosfera.

Le particelle di origine primaria o secondaria, ed in particolare quelle di piccole dimensioni, svolgono un importante ruolo tra gli inquinanti atmosferici a causa dei loro effetti negativi sulla salute umana (paragrafo 2.3) e per il forte impatto ambientale. Alla presenza di polveri sospese in atmosfera sono infatti legati fenomeni quali la formazione di nebbie e nubi, la variazione delle proprietà ottiche dell'atmosfera con effetti sulla visibilità e sul bilancio energetico terrestre, la contaminazione delle acque e del suolo attraverso deposizione secca e umida, la catalisi di reazioni chimiche in atmosfera ed il danneggiamento di materiali.

2.1.1 Dimensioni del particolato atmosferico

Le particelle atmosferiche possono essere caratterizzate in base alla loro densità, superficie, volume, composizione; il parametro che alla lunga è risultato essere il più importante è però senza dubbio la dimensione. Le dimensioni delle particelle costituenti il particolato atmosferico coprono un *range* che si estende per oltre quattro ordini di grandezza, da pochi nanometri a valori di circa 500 micrometri. Mentre l'estremo inferiore di questo range dimensionale non è esattamente definito in quanto non esiste un criterio fissato che permetta di affermare con precisione quando un gruppo di molecole diventi una particella, l'estremo superiore corrisponde alla dimensione di pioviggine fine o di sabbia finissima. Le particelle di queste dimensioni sono comunque talmente grandi da venire rimosse rapidamente dall'atmosfera e non rimangono sospese per tempi significativi, a differenza delle particelle più piccole, come il $PM_{2.5}$ (capitolo 2.1.1.2) che possono invece rimanere sospese in atmosfera per tempi molto lunghi ed essere trasportate a grandi distanze[1]. Fenomeni di deposizione e risospensione sono comunque fortemente influenzati dalle condizioni metereologiche[2].

Le dimensioni di particelle dalla forma irregolare quale quella delle particelle atmosferiche sono però difficilmente misurabili. Si usa quindi utilizzare dei *diametri equivalenti* rispetto ad un parametro (volume, superficie, resistenza al moto, capacità di dispersione della luce...) che per convenzione sono relativi ad una particella sferica che avrebbe lo stesso comportamento fisico della particella in esame.

Tra i vari diametri equivalenti utilizzabili[3,4] citiamo:

- diametro geometrico (o diametro di Waddel): diametro di una particella sferica con superficie identica a quella della particella in esame;
- diametro equivalente in volume;
- diametro ottico: diametro di una particella sferica con lo stesso indice di rifrazione delle particelle utilizzate per la calibrazione dell'analizzatore ottico, da cui si ricava la distribuzione dimensionale delle particelle, che diffonde la stessa quantità di luce nell'angolo solido misurato;

- diametro di Stokes: diametro che descrive le dimensioni delle particelle basandosi sulla forza di trascinamento aerodinamica impartita ad una particella quando la sua velocità differisce da quella del fluido in cui è contenuta. Per una particella perfettamente sferica il diametro di Stokes D_S è esattamente uguale al diametro fisico della particella. Per particelle di forma irregolare il diametro di Stokes D_S è quello di una sfera equivalente che avrebbe la stessa resistenza aerodinamica. È un valore indipendente dalla densità;
- diametro aerodinamico (D_{ae}): diametro di una particella perfettamente sferica di densità unitaria ($1 g \cdot cm^{-3}$) che ha le stesse caratteristiche inerziali della particella in esame.

Diversi diametri equivalenti vengono utilizzati a seconda di quale sia il comportamento fisico dominante della particella durante i processi di trasporto, raccolta rimozione in atmosfera e deposizione all'interno dell'apparato respiratorio. Per le particelle più piccole il fenomeno della diffusione risulta essere predominante e si utilizza il *diametro di Stokes*. Questo è inoltre utilizzato spesso nel caso di distribuzioni dimensionali ottenute mediante l'uso dello scattering di luce o con la mobilità elettrica delle particelle. Per le particelle più grandi il fenomeno dominante è invece la deposizione gravitazionale ed il diametro usato per descrivere il comportamento fisico è quello *aerodinamico*, il quale viene anche utilizzato negli impattatori a cascata per separare le particelle. Il diametro equivalente viene anche utilizzato per suddividere le particelle in classi dimensionali a seconda della penetrazione nell'apparato respiratorio umano ed è quindi importante per la valutazione degli aspetti sanitari.

L'intera distribuzione dimensionale del particolato atmosferico si può descrivere con un modello tetramodale (figura 2.1) che consiste nella somma di quattro funzioni log-normali[1,4-6]:

- $D_P < 10nm$: zona dei nuclei di Aitken;
- $D_P < 100nm$: zona di nucleazione di Aitken, formati per nucleazione e condensazione di vapori, o per coagulazione di dei nuclei di Aitken;

- 100nm < D_P < 1µm: zona dei nuclei giganti, o di accumulazione, formati per condensazione di vapori o per coagulazione della particelle della moda precedente;
- D_P > 1µm: zona delle particelle grandi, generate meccanicamente per erosione e disgregazione di oggetti macroscopici.

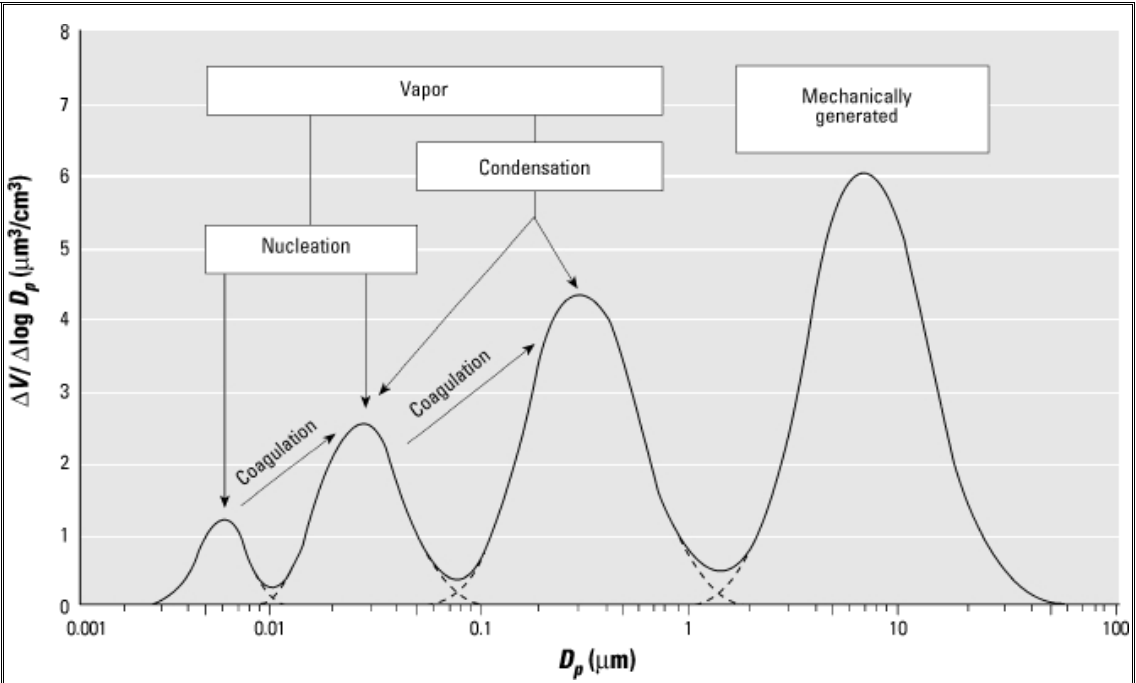


Figura 2.1: distribuzione dimensionale delle particelle fini e ultrafini.

2.1.1.1 Le frazioni inspirabile, toracica e respirabile

Il particolato atmosferico può penetrare nelle vie respiratorie umane provocando effetti nocivi sulla salute. A seconda delle dimensioni delle particelle inalate, queste possono scendere più o meno profondamente nell'apparato respiratorio (figura 2.2). Schematicamente le particelle più grandi (5µm < D_{ae} < 10µm) si fermano alla faringe o alla laringe; quelle di dimensioni intermedie (2µm < D_{ae} < 5µm)

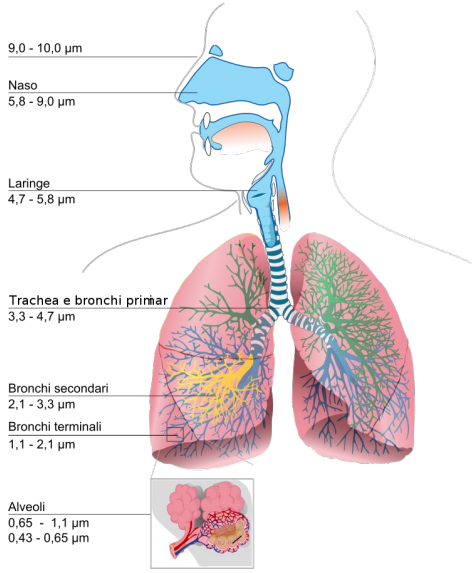


Figura 2.2: capacità di prenetazione del PM nell'apparato respiratorio umano.

riescono a raggiungere la zona tracheo-bronchiale e quelle più piccole (D_{ae} < 1μm) possono raggiungere gli alveoli polmonari.

A grandi linee le tre categorie appena elencate definiscono rispettivamente le categorie definite dalla American Conference of Governmental Industrial Hygienist (ACGIH) nel 1985:

- *frazione inspirabile*: porzione di aerosol atmosferico che passa attraverso il naso o la bocca durante l'inalazione;
- *frazione toracica*: include le particelle sufficientemente piccole da superare la laringe ed entrare nei polmoni durante l'inalazione;
- *frazione respirabile* o *alveolare*: costituita da particelle sufficientemente piccole da penetrare nella regione alveolare dei polmoni durante l'inalazione.

2.1.1.2 Le frazioni dimensionali PM_{10} e $PM_{2.5}$

Le frazioni dimensionali del particolato atmosferico che attualmente sono di interesse a livello legislativo sono il PM_{10} e il $PM_{2.5}$, le cui definizioni operative, definite dal Decreto Ministeriale 60/2002, sono riportate di seguito:

- *PM_{10}*: frazione di particelle sospese in aria ambiente che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale particolato di diametro aerodinamico D_{ae} = 10μm con un'efficienza di campionamento pari al 50%;
- *$PM_{2.5}$*:frazione di particelle sospese in aria ambiente che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale particolato di diametro aerodinamico D_{ae} = 2.5μm con un'efficienza di campionamento pari al 50%.

La concentrazione di PM_{10} in aria è monitorata ai sensi del DM 60/2002, che ne fissa i limiti di concentrazione in 40$\mu g \cdot m^{-3}$ (quale media giornaliera nell'anno) e in 50$\mu g \cdot m^{-3}$ da non superare più di 35 volte l'anno. Oltre tali valori i sindaci possono adottare misure di limitazione della circolazione per determinate categorie di veicoli. Tali misure possono essere modulate sulla base delle previsioni di miglioramento o peggioramento dello stato della qualità dell'aria.

Nel 2008 l'Unione Europea ha adottato definitivamente una nuova direttiva (2008/50/EC) che fissa il limite di $PM_{2,5}$ nell'aria in $20\mu g \cdot m^{-3}$, da raggiungere entro il 2015.

2.1.1.3 Il Particolato Totale Sospeso

Il Particolato Totale Sospeso è composto dalla totalità delle particelle solide e liquide disperse nell'atmosfera, il cui diametro varia da pochi nanometri fino a oltre 500μm. Nella sua classificazione sono comprese ovviamente anche le taglie più piccole come il PM_{10} ed il $PM_{2.5}$.

2.2 Idrocarburi Policiclici Aromatici

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) sono un'ampia classe di molecole costituite da due o più anelli benzenici uniti fra loro attraverso coppie di atomi di carbonio condivisi fra anelli adiacenti (figura 2.3).

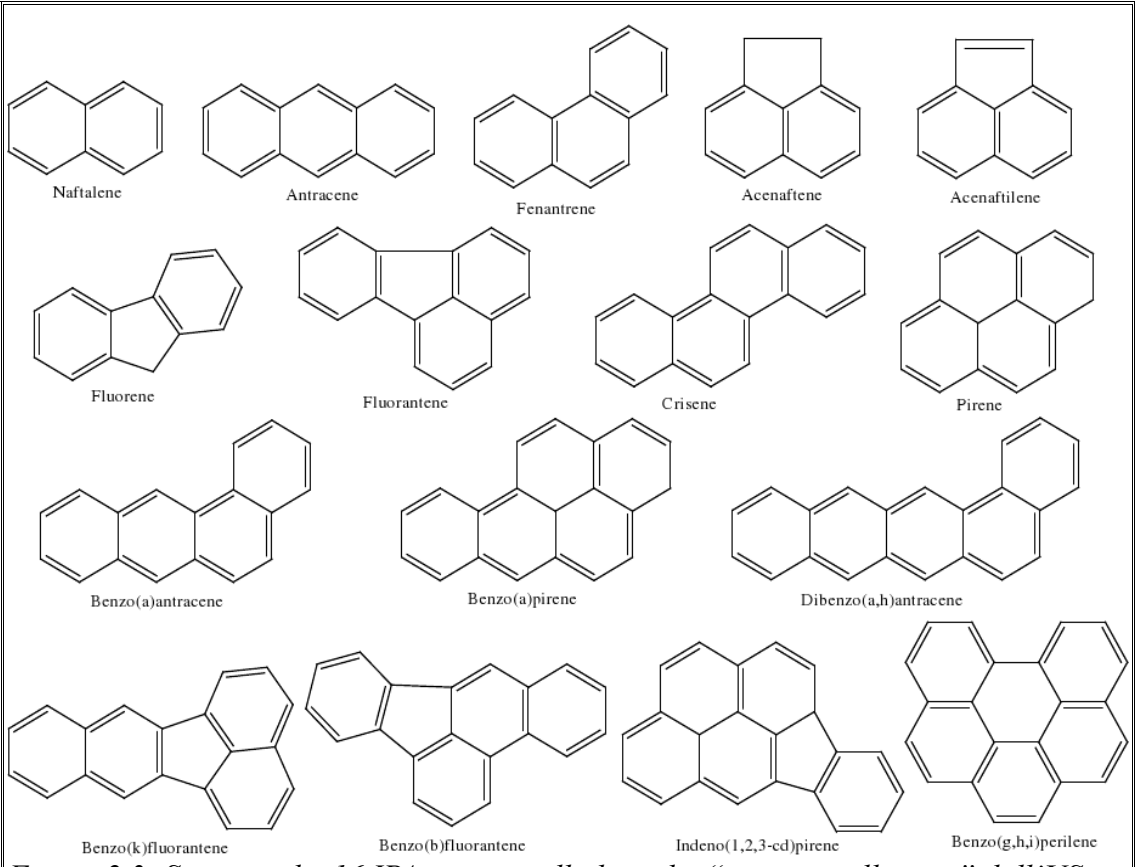


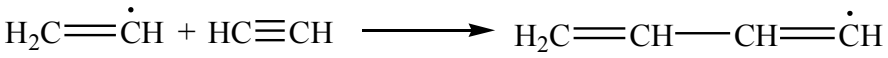
Figura 2.3: Strutture dei 16 IPA inseriti nella lista dei "priority pollutants" dall'US-EPA (United States-Environmental Protection Agency).

Gli IPA si formano in seguito alla combustione incompleta di materiali organici. Come il benzene cui idealmente derivano, sono estremamente stabili e sono tutti poco solubili in acqua con costanti di ripartizione ottanolo/acqua che vanno da 10^4 a 10^7; per questa loro caratteristica sono soggetti a bioaccumularsi nel biota. Gli IPA costituiti da quattro anelli o meno, con le temperature estive rimangono in forma gassosa una volta immessi in atmosfera; quelli più pesanti, invece, a causa della loro bassa tensione di vapore[7] ($p^0 < 10^{-5}$Pa a 25°C) tendono in qualunque stagione a condensare rapidamente e ad essere adsorbiti sulla superficie delle particelle di particolato sospeso.

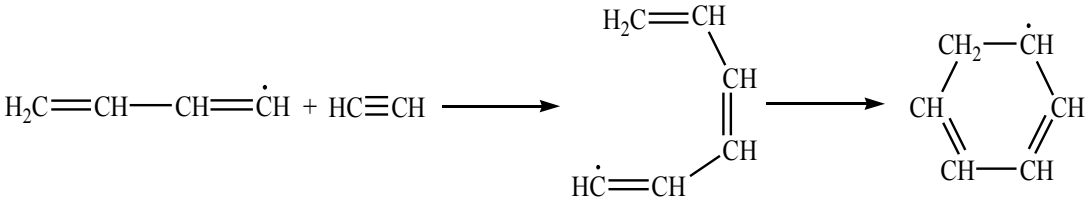
Gli IPA, essendo prodotti negli stessi processi che portano alla formazione del particolato, aderiscono principalmente sulle particelle con dimensioni inferiori ad 1μm (si veda la figura 4.1), quindi proprio sulla frazione respirabile; di conseguenza possono raggiungere i polmoni mediante la respirazione[8].

Le possibili sorgenti degli IPA sono multiple, essendo prodotti dovunque avvenga una combustione incompleta; fonti sono dunque il traffico veicolare, il fumo di sigaretta, l'affumicatura e la grigliatura dei cibi, la combustione di legno e carbone.

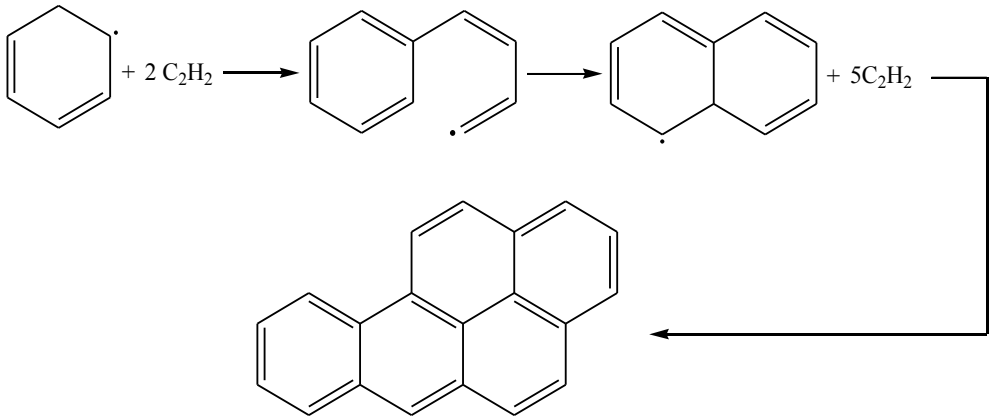
Il meccanismo di formazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici durante un processo di combustione è piuttosto complesso, ed è dovuto principalmente alla ripolimerizzazione di frammenti di idrocarburi che si formano durante il processo di cracking delle molecole più grosse del combustibile. Dopo il cracking e la combustione parziale si assiste alla prevalenza di frammenti contenenti due atomi di carbonio; due frammenti C_2 possono combinarsi formando una catena di radicali C_4. Questa reazione avviene rapidamente se uno dei frammenti C_2 di partenza è un radicale:



Il radicale che ne risulta può successivamente addizionare un altro acetilene e ciclizzare in modo da produrre un anello a sei componenti:



Attraverso altre addizioni i radicali ciclizzati danno successivamente luogo a catene laterali che formano gli anelli benzenici condensati:



Benzo(a)pirene

La reazione di ripolimerizzazione avviene soprattutto in condizioni di carenza di ossigeno; in genere la velocità di formazione degli IPA aumenta al diminuire del rapporto ossigeno/combustibile[8]. I frammenti ricchi di carbonio si combinano in modo da formare gli Idrocarburi Policiclici Aromatici che rappresentano le molecole più stabili con un rapporto carbonio/idrogeno elevato.

2.3 Effetti sulla salute

Gli effetti negativi sulla salute dell'uomo provocati dalla presenza in aria di particolato atmosferico e IPA sono ben noti. Il particolato atmosferico, oltre ad essere dannoso in se, funge da vettore verso l'organismo di altri inquinanti adesi alle sue superfici, tra cui ovviamente anche gli Idrocarburi Policiclici Aromatici.

2.3.1 Particolato atmosferico

Negli ultimi anni numerosi studi clinici ed epidemiologici hanno indicato i potenziali possibili effetti dannosi a livello cardiovascolare e cerebrovascolare dell'inquinamento atmosferico. Un particolare interesse a questo riguardo è rivolto al particolato atmosferico nelle sue frazioni inspirabili (D_{ae} < 10μm, approssimabile

al PM_{10}).

È stato osservato che la presenza di questi inquinanti in aria è associata ad un aumento della frequenza dei ricoveri ospedalieri e della mortalità cardiovascolare, aumento più accentuato nel caso di pazienti con cardiopatie pregresse.

L'American Heart Association (AHA) ha pubblicato un rapporto scientifico sulle correlazioni tra inquinamento atmosferico e malattie cardiovascolari[9]. Nel rapporto vengono ricordati episodi di mortalità bruscamente aumentata in occasione di aumenti estremi della concentrazione di particolato in atmosfera (nella valle della Mosa, Belgio, nel 1930; a Londra nel 1952), che hanno ispirato i primi studi epidemiologici che, negli ultimi anni, si sono intensificati.

Lo studio *Harvard Six Cities* (1993) ha dimostrato che l'esposizione a inquinanti atmosferici è correlata alla mortalità cardiovascolare[10]. Analoghe osservazioni sono state comunicate dall'American Cancer Society (ACS) nel *Cancer Prevention Study II* (2002)[11] che dimostrò che ad ogni aumento di $10\mu g \cdot m^{-3}$ della concentrazione media annuale di particolato $PM_{2.5}$, corrisponde un aumento di mortalità per tutte le cause, di mortalità per cause cardiopolmonari e per tumore polmonare, rispettivamente del 4%, 6% e 8%.

Sono stati eseguiti anche studi sugli effetti a breve termine della presenza in atmosfera di particolato sospeso. Nel *National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study* (NMMAPS, 2004)[12] condotto monitorando il tasso di mortalità in 20 grandi città statunitensi, è stato rilevato che ad ogni aumento di $10\mu g \cdot m^{-3}$ di PM_{10} è corrisposto un incremento di 0.21% della mortalità giornaliera per tutte le cause e di 0.31% per cause cardiopolmonari. L'analogo studio europeo *Air Pollution and Health - A European Approach* (APHEA-2, 2003)[13] ha evidenziato che ad ogni aumento di $10\mu g \cdot m^{-3}$ di PM_{10} corrisponde un aumento di 0.69% della mortalità cardiovascolare e di 0.60% di quella totale. In questo studio è stato inoltre osservato che le città con più alto livello di inquinamento da ossido di azoto hanno presentato una più evidente associazione tra concentrazione di particelle inquinanti e mortalità.

Nel suo rapporto[9] l'AHA ritiene che i reali effetti dell'inquinamento atmosferico

siano più gravi di quanto prima si ritenesse. L'AHA cita, a sostegno di questa affermazione, l'esperimento di Dublino (2002)[14]: in questa città, per 72 mesi è stato proibito bruciare carbone. Come risultato, le morti non traumatiche sono diminuite del 5.7%, mentre la mortalità cardiovascolare è diminuita del 10.3%.

2.3.2 IPA

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici hanno noti effetti negativi sull'ambiente (tossicità evidente per alcuni organismi acquatici ed uccelli, alta tossicità cronica per la vita acquatica, danni ai raccolti agricoli)[15-17] e sulla salute[7]. In particolare molti IPA sono classificati come “probably carcinogenic to humans” o come “possibly carcinogenic to humans” secondo l'International Agency for Research on Cancer. Per il benzo[a]pyrene (BaP) è stata di recente provata la cancerogenicità sull'uomo, con conseguente riclassificazione da 2B (possibile cancerogeno) a 1 (cancerogeno per l'uomo) secondo la classificazione dello IARC[18,19]. Il BaP, e sostanzialmente tutti gli IPA più pesanti del fluorantene, per la loro capacità di accumularsi in suoli e sedimenti e le loro proprietà di bioconcentrazione, sono anche classificati come PBTs (Persistent, Bioaccumulable, and Toxic) secondo i criteri EPA20-22[20-22].

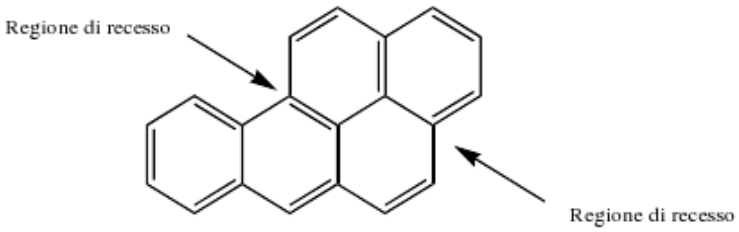
In realtà le prime evidenze che una prolungata esposizione agli ambienti lavorativi a livelli molto elevati di catrame del carbone, la cui componente tossica principale è il benzo[a]pirene, comporta l’insorgenza del cancro nell’uomo, risalgono ad oltre 200 anni fa. Nel 1775, infatti, la comparsa di tumori allo scroto negli spazzacamini fu associata alla fuliggine che si raccoglieva nelle pieghe cutanee dei loro genitali. Attualmente coloro che lavorano negli impianti con forni a carbone coke e produzione di gas, manifestano un’aumentata frequenza del cancro ai polmoni e ai reni connessa con l’inalazione degli IPA sprigionati[23].

Si hanno invece meno evidenze circa la possibilità che gli IPA possano indurre il cancro nella popolazione generale (non professionalmente esposta), i cui livelli di esposizione risultano di vari ordini di grandezza inferiori a quelli degli ambienti di lavoro. Com’è noto, la principale causa del tumore al polmone è l’inalazione di fumo di sigaretta, che contiene molti altri composti cancerogeni, oltre agli IPA. Risulta perciò difficile poter stimare, sulla base delle statistiche

sanitarie, quale possa essere l'influenza minore di inquinanti come gli IPA che originano da fonti di inquinamento diverse dal fumo di sigaretta, come l'ambiente cittadino ad elevato traffico veicolare. Secondo alcune teorie, l'elevato tasso di mortalità per cancro al polmone che si osserva nelle zone urbanizzate, in confronto con quelle rurali, sarebbe imputabile almeno in parte, agli IPA presenti nell'atmosfera, sebbene contribuiscano altri fattori come una maggior concentrazione di fumi.

Il più noto IPA cancerogeno è il benzo[a]pirene, che contiene cinque anelli benzenici condensati. Esso è un comune sottoprodotto della combustione incompleta dei combustibili fossili, della materia organica, e del legname. È risultato essere un potente cancerogeno per gli animali in esperimenti di laboratorio ed è un cancerogeno certo per l'uomo[18,19]. Il BaP è un composto che desta notevoli preoccupazioni in quanto si accumula nella catena alimentare: il suo valore di $\log K_{OW}$ è pari a 6.06, quindi è simile a quello di molti insetticidi organoclorurati ed è inoltre tra i dieci principali cancerogeni organici presenti nelle acque potabili. Un secondo esempio di IPA di cui si conosce il potenziale cancerogeno è il benzo[a]antracene (quattro anelli condensati).

Le posizioni relative degli anelli condensati degli IPA svolgono un ruolo importante nel determinarne il livello di potenzialità cancerogena negli animali da esperimento. Gli IPA presentano infatti una regione di recesso (bay region) formata da una ramificazione nella sequenza degli anelli benzenici: l'organizzazione degli atomi di carbonio nelle regioni recesso conferisce un alto grado di reattività biochimica all'IPA:



Le molecole di IPA non sono infatti agenti cancerogeni di per sé; esse devono andare incontro a trasformazioni attraverso varie reazione metaboliche che avvengono nell'organismo, prima che si producano le vere specie cancerogene.

L'azione mutagena del benzo[a]pirene (BaP) inizia con la sua metabolizzazione in vari tessuti e organi (polmoni, pelle, esofago, colon, fegato, placenta, ecc.) e in genere il primo passo del suo metabolismo, finalizzato ad aumentarne l'idrofilicità e facilitarne l'escrezione attraverso urine e feci, è un'ossidazione. La reazione è catalizzata dal sistema enzimatico citocromo P450 associato al reticolo endoplasmatico delle cellule e porta alla formazione di epossidi e specie idrossilate in varie posizioni, che possono subire a loro volta ulteriori trasformazioni metaboliche. Quindi mentre il BaP in sé è chimicamente inerte (precancerogeno, richiede bioattivazione), nel corso di queste reazioni metaboliche possono formarsi degli intermedi elettrofili (cancerogeni e genotossici) capaci di interagire con varie macromolecole biologiche, compreso il DNA[24].

La prima trasformazione del BaP è dunque l'epossidazione nelle posizioni 7 e 8, le più reattive, che rappresentano la cosiddetta regione K:

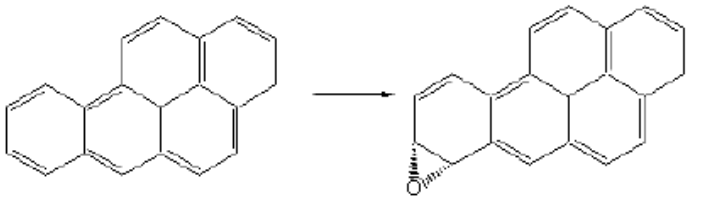


Figura 2.4: epossidazione del benzo[a]pirene a benzo[a]piren-7,8-epossido

L'epossido subisce quindi un attacco nucleofilo da parte dell'acqua, con formazione di un diolo, più idrosolubile e quindi più facilmente eliminabile:

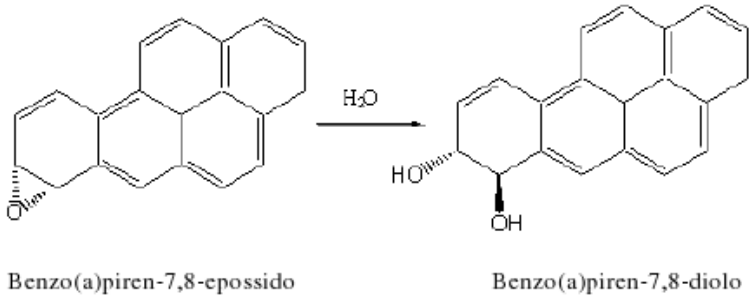


Figura 2.5: attacco nucleofilo da parte dell'acqua al benzo[a]piren-7,8-epossido

Il benzo[a]pirene-7,8-diolo che non viene escreto dall'organismo può essere

ulteriormente epossidato:

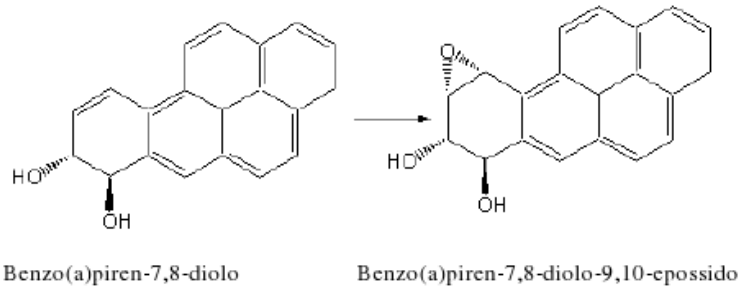


Figura 2.6: epossidazione del benzo[a]piren-7,8-diolo a benzo[a]piren-7,8-diolo-9,10-epossido

Il diolo epossido viene legato al DNA attraverso un attacco nucleofilo, ad esempio da parte dell'adenina. L'attacco covalente del grosso residuo idrocarburico rappresenta un evidente danno per il DNA. Questo danno provoca delle mutazioni e di conseguenza un aumentato rischio di cancerogenesi:

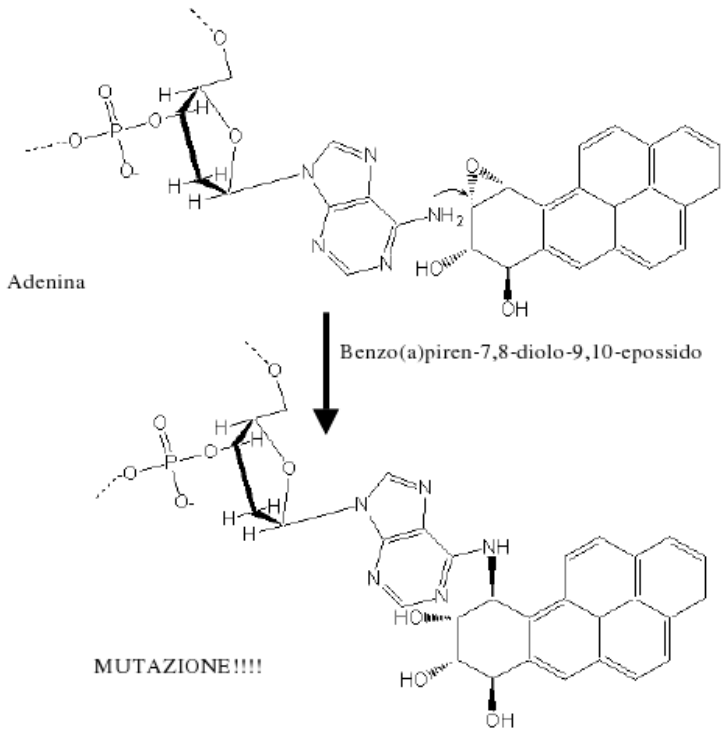


Figura 2.7: attacco nucleofilo dell'Adenina al benzo[a]piren-7,8-diolo-9,10-epossido

Nei paesi industrializzati per molti non fumatori una importante fonte di esposizione agli IPA è costituita dall'alimentazione. La carne e il pesce affumicati contengono i livelli più elevati di IPA che si possano riscontrare negli alimenti. I

vegetali a foglia larga, come la lattuga e gli spinaci, possono rappresentare una fonte ancora più elevata di IPA cancerogeni per la deposizione di tali sostanze trasportate con l'aria sulle foglie durante la crescita. Alla quantità di IPA ingeriti con gli alimenti contribuiscono in modo significativo anche i cereali consumati allo stato grezzo[25].

2.3.2.1 TEQ

Un'utile strumento per valutare la tossicità di una miscela di IPA è dato dal calcolo della Tossicità Equivalente (TEQ) al BaP di tale miscela.

Diversi studi forniscono infatti per ognuno dei più comuni Idrocarburi Policiclici Aromatici un relativo toxicity equivalent factors (TEF) che rappresenta il valore di tossicità di tale molecola rispetto al benzo[a]pirene[26].

Il calcolo del TEQ fornisce dunque un'indicazione sulla tossicità di una miscela di IPA, come se questa fosse costituita di solo BaP:

$$TEQ = \sum_i [IPA]^i \cdot TEF^i$$

2.4 Comparti bersaglio di PM_X e IPA

Il particolato atmosferico e gli IPA prodotti dalle diverse fonti si distribuiscono fra i diversi comparti ecologici.

2.4.1 Aria

Gli IPA sono comuni inquinanti dell'atmosfera e, in alcune città, sono fortemente implicati nell'eziopatogenesi di alcune patologie dell'uomo. Gli IPA si formano in seguito alla combustione incompleta di materiali contenenti carbonio: concentrazioni elevate di IPA nell'aria di ambienti chiusi sono tipicamente da attribuire al fumo di tabacco e alla combustione di legno e carbone.

Gli IPA contenti quattro anelli o un numero inferiore in genere rimangono in forma gassosa quando vengono immessi nell'atmosfera. Dopo aver stazionato meno di 24 ore nell'aria esterna, questi composti vengono degradati attraverso una sequenza di reazioni radicaliche le quali iniziano, con l'aggiunta del radicale OH a un doppio legame dell'anello benzenico. Al contrario, quando il numero di

anelli condensati è maggiore di quattro, i composti non permangono a lungo nell'atmosfera come molecole gassose. A causa della loro bassa tensione di vapore queste molecole tendono infatti a condensare rapidamente e ad essere adsorbite sulla superficie delle particelle di fuliggine e di cenere. Gli IPA sono principalmente presenti su particelle con dimensioni inferiori al micron, vale a dire su quelle respirabili; di conseguenza queste sostanze raggiungono i polmoni durante la respirazione.

Gli IPA presenti nell'ambiente provengono da numerose fonti: il traffico autoveicolare (scarichi degli autoveicoli a benzina e diesel), il catrame del fumo di sigaretta, la superficie degli alimenti affumicati o cucinati alla griglia, il fumo esalato dalla combustione del legno o dal carbone e altri processi di combustione in cui il carbonio del combustibile non viene completamente convertito in CO o CO_2. sebbene gli IPA rappresentino solo circa lo 0.1% del particolato atmosferico, la loro presenza come inquinanti dell'aria rimane comunque un problema, dato che molti di essi si sono rivelati cancerogeni in esperimenti di laboratorio. Le emissioni degli autoveicoli, in particolare quelli a motore diesel, le macchine a benzina più vecchie e tutti i veicoli il cui motore non è stato ben riscaldato rappresentano le principali fonti di inquinamento da IPA nelle città. Una fonte di IPA sono anche le fornaci in cui viene fuso l'alluminio in quanto gli anodi di grafite riscaldati si deteriorano con il tempo liberando idrocarburi. Un'indagine recentemente condotta a Taiwan sulle emissioni di IPA dai condotti di scarico di vari ristoranti ha prodotto il seguente curioso risultato: la cucina cinese produce una quantità di IPA decisamente superiore alla cucina occidentale, che precede di poco i fast food. La cucina giapponese risulta invece all'ultimo posto per l'emissione di IPA nell'atmosfera. Le differenze sono verosimilmente dovute ai diversi tipi di cottura impiegati[27].

Figura 2.8: Manhattan, 11 settembre 2001

I livelli di IPA sono stati particolarmente elevati nell'aria in prossimità degli edifici del World Trade Center di New York nei giorni successivi alla distruzione seguita all'attacco terroristico

alle torri gemelle. In realtà il calore generato dalle fiamme degli incendi ha trasportato verso l'alto la gran parte del fumo. Inoltre le temperature elevate e le condizioni anaerobiche createsi all'interno dei cumuli di detriti hanno favorito l'ossidazione dei metalli e delle sostanze organiche mediante cloro, producendo un'ampia varietà di contaminanti oltre agli IPA[28].

2.4.2 Suoli e Acque

I fenomeni di inquinamento di suoli e acque sono spesso i medesimi. Un primo meccanismo è dato dalla deposizione di inquinanti immessi in atmosfera, mentre un secondo meccanismo è dato dalla dispersione diretta degli inquinanti in terreni e bacini idrici.

Il meccanismo di precipitazione al suolo o in mare delle particelle, ovviamente, dipende dalle dimensioni delle stesse. A seconda del tipo di contributo dato alla precipitazione, dai diversi agenti atmosferici, si può avere una "dry deposition" (precipitazione gravitazionale, diffusione) o una "wet deposition" (neve, nebbia, pioggia).

Gli IPA adsorbiti sulle particelle, prima o poi raggiungono la superficie terrestre, cadendo sul suolo o su un bacino acquifero, mentre gli IPA presenti in atmosfera in fase gassosa, nella zona di interfaccia aria-acqua si ripartiscono tra le due fasi secondo il coefficiente di trasferimento aria/acqua. Il fattore responsabile della incorporazione degli IPA nei sedimenti, è la sedimentazione del materiale sospeso.

La dispersione dipende da fattori quali la solubilità in acqua, la velocità di degradazione ed i fenomeni di risospensione di sedimenti inquinati.

La solubilità in acqua decresce con il peso molecolare: composti più solubili hanno maggiore capacità di dispersione, al contrario, composti meno solubili hanno maggiore tendenza ad associarsi alle particelle sospese nell'acqua, quindi ad essere inglobati nei sedimenti.

Tra i siti inquinati per dispersione diretta spiccano i cosiddetti *brownfields*, ossia le ex aree industriali o commerciali ormai abbandonate e inattive, che si trovano spesso all'interno del territorio urbano, soprattutto nelle regioni del Nord

Italia, dove in passato si è avuto il più intenso sviluppo industriale. Nel Centro-Sud, invece, dove lo sviluppo industriale si è concentrato in un limitato numero di aree, sono presenti poche, ma estese zone contaminate.

Le principali fonti di inquinamento dei suoli sono quindi le industrie, le miniere e le discariche che a causa di perdite degli impianti e dei serbatoi o per il non corretto smaltimento dei rifiuti e degli scarichi idrici, possono determinare fenomeni di contaminazione locale. In Italia le attività coinvolte in questi fenomeni sono essenzialmente le raffinerie petrolifere, l'industria chimica e petrolchimica, l'industria metallurgica e lo smaltimento dei rifiuti industriali.

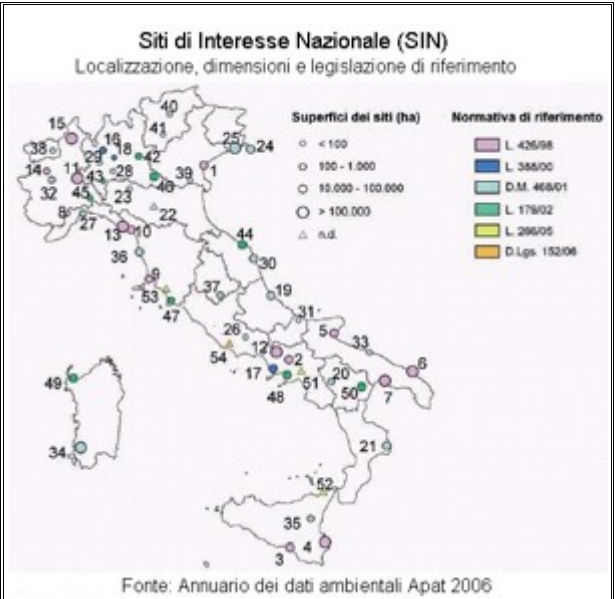


Figura 2.9: Siti di Interesse Nazionale

Non sempre si riesce ad identificare e localizzare la fonte di contaminazione. Alcune volte, infatti, l'inquinamento del suolo è legato all'immissione nell'ambiente di grandi quantità di sostanze tossiche da parte di molte fonti disperse nel territorio. Si parla in questo caso di contaminazione diffusa. Per questo tipo di problema manca ancora in Italia un quadro omogeneo a scala nazionale anche se è stato accertato sia presente in tutte le regioni.

In generale la contaminazione diffusa si riscontra in prossimità delle grandi aree industriali, nei territori fortemente urbanizzati e nelle aree ad agricoltura intensiva[29].

Gli IPA rappresentano anche importanti inquinanti delle acque; essi contaminano l'ambiente acquatico in seguito alla fuoriuscita del petrolio dalle petroliere, dalle raffinerie e dai siti di trivellazione del petrolio in mare aperto. L'acqua potabile rappresenta in genere livelli di IPA stimabili in pochi nanogrammi/litro, tanto da considerarla una fonte trascurabile di tali prodotti per l'uomo.

Notevoli quantità di IPA sono generate dalla produzione di distillati del catrame di carbone come il creosoto, un conservante del legno utilizzato soprattutto per le traversine delle linee ferroviarie. Oltre l'85% dei 200 composti del creosoto sono IPA, inclusi alcuni ad attività cancerogena. La lisciviazione degli IPA del creosoto impiegato per conservare il legname immerso delle banchine per la pesca e per scopi simili, rappresenta una significativa fonte di inquinamento per gli ambienti acquatici. Si è osservato che gli IPA di maggiori dimensioni si accumulano nei tessuti adiposi di alcuni organismi marini e sono stati implicati nell'insorgenza di lesioni e tumori epatici in alcuni pesci[15,17].

2.4.3 Biota

Il parametro che determina l'accumulo di una sostanza nella "fase" biotica è espresso dal fattore di bioconcentrazione (BCF biological concentration factor) dato dal rapporto $BCF = \frac{Cf}{Cw}$, dove Cf e Cw rappresentano le concentrazioni di una determinata sostanza nel tessuto dell'organismo e nell'acqua in cui vive.

L'accumulo degli idrocarburi policiclici aromatici nel biota dipende da diversi fattori, in particolare dalla diversa capacità di ciascun organismo di metabolizzarli. Per quanto riguarda gli organismi marini, bisogna ricordare che gli IPA tendono ad accumularsi nei sedimenti, dunque gli organismi bentonici sono costantemente sottoposti ai contaminanti, specialmente in aree che ricevono lo sversamento di larghe quantità di idrocarburi. Fortunatamente, gli IPA assorbiti dai sedimenti sono scarsamente biodisponibili, e in questo modo viene limitata la loro tossicità potenziale.

La tossicità acuta degli IPA negli organismi marini aumenta con l'aumentare del peso molecolare fino a 202g·mol^{-1} (fluorantene, pirene). A pesi molecolari superiori gli IPA non sono generalmente tossici, presumibilmente a causa della concomitante riduzione della loro solubilità, che ne fa diminuire la concentrazione nelle acque. In ogni caso, anche a bassissime concentrazioni, questi composti causano danni subletali come inibizione della crescita, sviluppo cellulare anomalo, presenza di malattie croniche, diminuzione della riproduttività e della biodiversità. Una risposta acuta del biota marino agli IPA si osserva a concentrazioni comprese

tra 0.2 e 10ppm, mentre danni sub letali si registrano già alla concentrazione di 5-10ppb. La tossicità degli IPA è causata dalla loro interferenza con le funzioni della membrana cellulare e con i sistemi enzimatici associati alla membrana[30].

2.5 Normative

2.5.1 Particolato atmosferico

Il Decreto Ministeriale del 25/11/94 fissa il livello di attenzione per quanto riguarda il Particolato Totale Sospeso (PTS) nelle aree urbane in 150μg·m^{-3}, mentre il livello di allarme è posto a 300μg·m^{-3} considerati come medie orarie rilevate nell'arco di 24 ore (i livelli di attenzione sono definiti come le concentrazioni di inquinanti atmosferici che determinano lo stato di attenzione, cioè una situazione di inquinamento atmosferico che, se persistente, determina il rischio di raggiungere lo stato d'allarme. Lo stato di allarme è definito come uno stato suscettibile di determinare una condizione di rischio ambientale e sanitario. Gli stati di attenzione o di allarme si raggiungono quando, al termine di un ciclo di monitoraggio, si rileva il superamento, per uno o più inquinanti, del livello di attenzione o di allarme. Quando questi livelli vengono raggiunti scatta una serie di provvedimenti finalizzata alla difesa della popolazione da eventuali esposizioni a rischio).

Sempre il D.M. del 25/11/94 prevede anche il monitoraggio della frazione respirabile delle polveri sospese (PM_{10}), ponendo come obiettivo di qualità il valore di 40μg·m^{-3}.

Il Decreto Ministeriale n.60 del 2/4/2002 va ad abrogare in parte le leggi precedenti. Emanato per ottemperare alle Direttive Europee, pone come valore limite giornaliero per il PM_{10} 50μg·m^{-3} (da non superare più di 35 volte/anno) e come media limite annuale 40μg·m^{-3}.

Nell'aprile 2008 l'Unione Europea ha adottato definitivamente una nuova direttiva (2008/50/EC) che detta limiti di qualità dell'aria con riferimento anche al $PM_{2.5}$, ponendoli a 25μg·m^{-3} da rispettare entro il 2010 ed a 20μg·m^{-3} entro il 2015.

2.5.2 Idrocarburi Policiclici Aromatici

Il Decreto Ministeriale del 25/11/1994 fissa come obiettivo di qualità per gli IPA il valore giornaliero medio annuale di 1ng·m^{-3} in riferimento al benzo[a]pirene.

Il DM n.163 del 21/04/1999 inserisce tra i criteri ambientali e sanitari in base ai quali i Sindaci possono limitare la circolazione degli autoveicoli per migliorare la qualità dell'aria nelle aree urbane anche gli IPA.

Il Decreto Legislativo n.351 del 04/08/1999 recepisce la Direttiva Europea 96/62/CE e prevede nell'elenco degli inquinanti atmosferici da considerare nel quadro della valutazione e della gestione della qualità dell'aria ambiente anche gli Idrocarburi Policiclici Aromatici.

Il Decreto n.124 del 25/02/2000 pone 0.1mg·m^{-3} come valore limite orario di emissione in atmosfera per gli impianti di incenerimento e di coincenerimento dei rifiuti pericolosi.

Infine, il Decreto Legislativo 152/2007 recepisce la Direttiva Europea 2004/107/CE concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente, fissando ad 1ng·m^{-3} (come media annua) il valore obiettivo.

2.6 Biomonitoraggio

Con il termine di *biomonitoraggio* si intende il monitoraggio dell'inquinamento mediante organismi viventi. Le principali tecniche di biomonitoraggio consistono nell'uso di organismi bioaccumulatori (organismi in grado di sopravvivere in presenza di inquinanti che accumulano nei loro tessuti; con il loro uso è possibile ottenere dati sia di tipo qualitativo che quantitativo) e di organismi *bioindicatori* (organismi che subiscono variazioni evidenti nella fisiologia, nella morfologia o nella distribuzione spaziale sotto l'influsso delle sostanze presenti nell'ambiente).

Le maggiori difficoltà nelle misurazioni dirette delle alterazioni ambientali si verificano in presenza di basse concentrazioni di inquinanti propagati da sorgenti puntiformi o diffuse, spesso discontinue, le cui sostanze immesse nell'ambiente subiscono trasformazioni ignote. Queste difficoltà possono essere superate con l'uso degli organismi viventi bioindicatori che, seppure non in grado di definire le

sostanze tossiche presenti nell'ambiente, sono senz'altro capaci di rilevare gli effetti tossici che queste sostanze hanno su di essi.

Il biomonitoraggio, rispetto alle tecniche analitiche tradizionali, ha il vantaggio di fornire stime sugli effetti combinati di più inquinanti sugli esseri viventi, ha costi di gestione limitati e da la possibilità di coprire con relativa facilità vaste zone e territori diversificati, consentendo un'adeguata mappatura del territorio.

La caratteristica più importante, che la specie scelta come bioindicatore deve presentare, è la mancanza di meccanismi biochimici o fisiologici in grado di regolare le concentrazioni tissutali dei contaminanti. In assenza di tali meccanismi, infatti, l'organismo concentra queste sostanze nei propri tessuti in maniera proporzionale al loro livello ambientale.

I principali vantaggi offerti da un programma di monitoraggio condotto mediante l'utilizzo di bioindicatori e bioaccumulatori si possono riassumere nei seguenti punti:

- valutazione del grado di contaminazione dell'area costiera secondo una misura "integrata nel tempo" e non riferibile, quindi, al solo momento in cui è stato effettuato il prelievo;
- possibilità di evidenziare facilmente gradienti di inquinamento sia in senso spaziale che temporale, nonché di effettuare confronti tra aree geograficamente distanti;
- stima della "biodisponibilità" delle sostanze tossiche presenti nell'ambiente e valutazione del rischio legato al trasferimento di questi elementi attraverso le catene alimentari.

2.6.1 Biomonitoraggio della qualità dell'aria

Il biomonitoraggio della qualità dell'aria si basa sulla valutazione degli effetti prodotti dall'inquinamento atmosferico sugli organismi e sulle loro comunità. Gli organismi possono essere impiegati nel monitoraggio della qualità dell'aria sia come bioindicatori sia come bioaccumulatori.

Numerose indagini di biomonitoraggio, basate su diverse categorie di

organismi viventi, sono già state realizzate in varie aree del territorio nazionale. Le tecniche di misura basate sulle categorie di organismi più comunemente utilizzati sono le piante vascolari, i muschi, i licheni e l'aeroplancton.

2.6.2 Biomonitoraggio della qualità dell'acqua

Nelle tecniche di biomonitoraggio della qualità dell'acqua vi sono:

- test di tossicità per misurazioni sulle risposte biomolecolari e fisiologiche di organismi nei confronti di molecole tossiche in situazioni sperimentali, compresi biosaggi e sistemi di controllo (tossicità acuta, tossicità cronica, genotossicità, bioaccumulazione e biomagnificazione);
- monitoraggio degli ecosistemi sottoposti a perturbazioni ambientali per la misura della loro integrità[31].

L'impiego dei molluschi bivalvi nel monitoraggio della contaminazione chimica degli ambienti costieri è, da decenni, utilizzato sia negli Stati Uniti sia in numerosi Paesi europei in programmi internazionali di *Mussel Watch*[32].

2.6.3 Biomonitoraggio della qualità del suolo

Rispetto all'acqua e all'aria, il suolo appare immobile e spazialmente eterogeneo. I costituenti dei vari tipi di suolo possiedono una grande capacità di trattenere contaminanti ambientali, specialmente quelli costituiti da molecole apolari o da ioni bi-trivalenti carichi positivamente; in conseguenza di ciò il suolo si comporta come una trappola per gli inquinanti e la loro concentrazione è in genere più alta rispetto agli altri comparti ambientali[33].

Per il biomonitoraggio dei suoli vengono usati comunemente piante (utili anche in opere di fitorimedio[34]) e altri organismi quali i gasteropodi ed anellidi terrestri[35].

2.6.4 Organismi sentinella

Con il termine di "bioindicatore" o di "organismo sentinella" si definisce un qualsiasi organismo (animale o vegetale) che può essere utilizzato come indicatore del livello di contaminazione di un determinato ambiente.

Nello stesso tempo, questi organismi sono in grado di mantenersi vitali anche in un ambiente degradato e per questo si prestano particolarmente bene alla funzione di “sentinelle ambientali” per programmi di biomonitoraggio.

Tenendo conto dell’habitat in cui l’organismo sentinella vive, delle sue modalità di alimentazione e del suo grado di mobilità, si possono ottenere informazioni utili come la distribuzione degli inquinanti (in sospensione, nei sedimenti, etc...) ed il gradiente spazio-temporale del degrado ambientale (nicchia ristretta, medio o ampio raggio).

2.6.4.1 Mytilus galloprovincialis

Figura 2.10: Mytilus galloprovincialis

Gli organismi sentinella più utilizzati nei programmi di biomonitoraggio dei sistemi acquatici sono molluschi sessili filtratori, in grado di assumere gli inquinanti presenti nell’acqua o nel particolato che rappresenta la loro dieta e di attuare risposte adattative allo stress chimico misurabili ai fini del monitoraggio ambientale. I mitili, in particolare, manifestano diversi prerequisiti che li rendono ottimali per svolgere la funzione di organismi sentinella: sono abbondanti e ampiamente distribuiti nelle diverse regioni del mondo; si raccolgono facilmente, sono ben maneggiabili e trasportabili; sono sessili e filtratori; tollerano bene gli stress ambientali a cui sono esposti in ambienti difficili come quelli costieri (ad es. variazioni di temperatura e di salinità); sono sensibili all’inquinamento e attuano risposte misurabili in maniera relativamente semplice. Nella zona dell’Alto Adriatico uno dei molluschi filtratori più diffusi è *Mytilus galloprovincialis* (figura 2.10).

Dal punto di vista morfologico, la conchiglia dei bivalvi è composta da due valve generalmente simmetriche separate dai relativi lobi del mantello e destinate a proteggere i visceri. Esse sono unite da un legamento e una cerniera, e sono costituite da una matrice organica formata da proteine, mucopolisaccaridi e cristalli

di carbonato di calcio, generalmente sotto forma di calcite (cristalli esagonali) o aragonite (cristalli rombici). Il legamento, a forma di fuso, è fissato ai bordi dorsali delle valve e grazie alla sua elasticità e alla sua posizione intercalare determina l'apertura delle valve. È separato dal mantello a livello della zona dorsale posta fra i suoi due lobi (istmo palleale). I muscoli adduttori, inseriti perpendicolarmente rispetto alle valve, si oppongono all'azione meccanica del legamento e chiudono la conchiglia. Nel loro punto d'inserzione sulla faccia interna delle valve essi determinano le cosiddette "inserzioni".

Quanto all'apparato digerente, i molluschi gasteropodi hanno una sorta di piccolo piede su cui poggia il sacco dei visceri, il quale risulta circonvoluto, e quindi molto più lungo del corpo. Posseggono inoltre una ghiandola chiamata epatopancreas, che ha le medesime funzioni di fegato e pancreas, di cui si può considerare filogeneticamente precursore. L'alimentazione dei molluschi bivalvi è microfaga, ossia a base di plancton e di particelle organiche mantenute in sospensione nell'acqua. In condizioni normali, un mitilo di media dimensione, filtra all'incirca da 4 a 5 litri d'acqua all'ora, ed è in grado di trattenere il 90% delle particelle contenute in essa, sempre che rientrino nella gamma delle dimensioni filtrabili[36].

Figura 2.11: organi interni di Mytilus galloprovincialis, previa asportazione della branchia sinistra: 1) branchia dx; 2) bisso; 3) piede; 4) epatopancreas; 5) muscolatura.

L'epatopancreas è sede di accumulo in particolare di inquinanti organici lipofili (tra cui gli IPA) e di altri inquinanti (metalli pesanti) in quanto si trova lungo l'apparato digerente del mollusco ed è un organo ad alto contenuto lipidico dove molecole altamente idrofobiche come gli IPA vengono trattenute.

2.7 La situazione a Trieste

La provincia di Trieste presenta alcune criticità per quanto riguarda l'inquinamento da IPA, PM_X e metalli pesanti.

Come in tutte le grandi aree urbanizzate, vi è un forte inquinamento dovuto principalmente al traffico veicolare cittadino e alla combustione di biomasse[37] per il riscaldamento domestico. Sono presenti però anche alcune problematiche più specifiche del territorio in questione, associate ad attività di tipo industriale.

L'interesse per gli IPA a Trieste è poi accresciuto dalla presenza di indizi di una contaminazione diffusa, rilevata anche in organismi marini bentonici, quali *Gobius niger*[16].

Il Sito di Interesse Nazionale di Trieste (figura 2.12), individuato con Decreto del Ministero dell'Ambiente prot. n. 639/RIBO/M/DI/B del 24 febbraio 2003, riguarda una superficie territoriale di 1700 ettari, di cui circa 1200 ettari in mare e circa 500 ettari sulla terraferma, tutti compresi nella Provincia di Trieste e suddivisi tra i Comuni di Trieste e Muggia.

Per quanto concerne la destinazione urbanistica, la superficie a terra è compresa, nella quasi totalità, all'interno del perimetro dell'Ente Zona Industriale di Trieste ove insistono all'incirca 350 realtà industriali, prevalentemente di estensione medio-piccola.

Gran parte dell'area (valle delle Noghere, valle di Zaule, via Errera ed altre ancora) è stata oggetto, nell'immediato dopoguerra, di imponenti interventi d'interramento, non solo di inerti e più in generale di materiali di demolizione di civili abitazioni, ma anche di rifiuti industriali misti, scorie e ceneri dell'inceneritore. Fino agli anni Settanta erano operativi nella zona due importanti insediamenti industriali per la raffinazione e lo stoccaggio di prodotti petroliferi che hanno determinato situazioni di inquinamento da idrocarburi ed è tuttora operativo un importante stabilimento siderurgico (Ferriera di Servola). Alcuni studi europei suggeriscono che in prossimità di impianti siderurgici analoghi all'attività presente sul territorio della provincia di Trieste, sia possibile un superamento dei valori obiettivo, indipendentemente dall'impiego di misure di contenimento[38,39].

Le operazioni di caratterizzazione effettuate nel Sito di Interesse Nazionale hanno evidenziato una situazione sostanzialmente prevedibile nella quale gli inquinanti sono localizzati, in media, ad una profondità di due o tre metri. Interri di prodotti di risulta di idrocarburi, scorie derivate dall'impiego di carbone e di

minerali per l'attività di cokeria ed altoforno, rifiuti industriali vari e ceneri di inceneritore caratterizzano il sito: ne consegue, una situazione di inquinamento diffusa "a pelle di leopardo" e, con svariati livelli di concentrazione, la presenza di metalli pesanti, idrocarburi, IPA, diossine, amianto ecc...

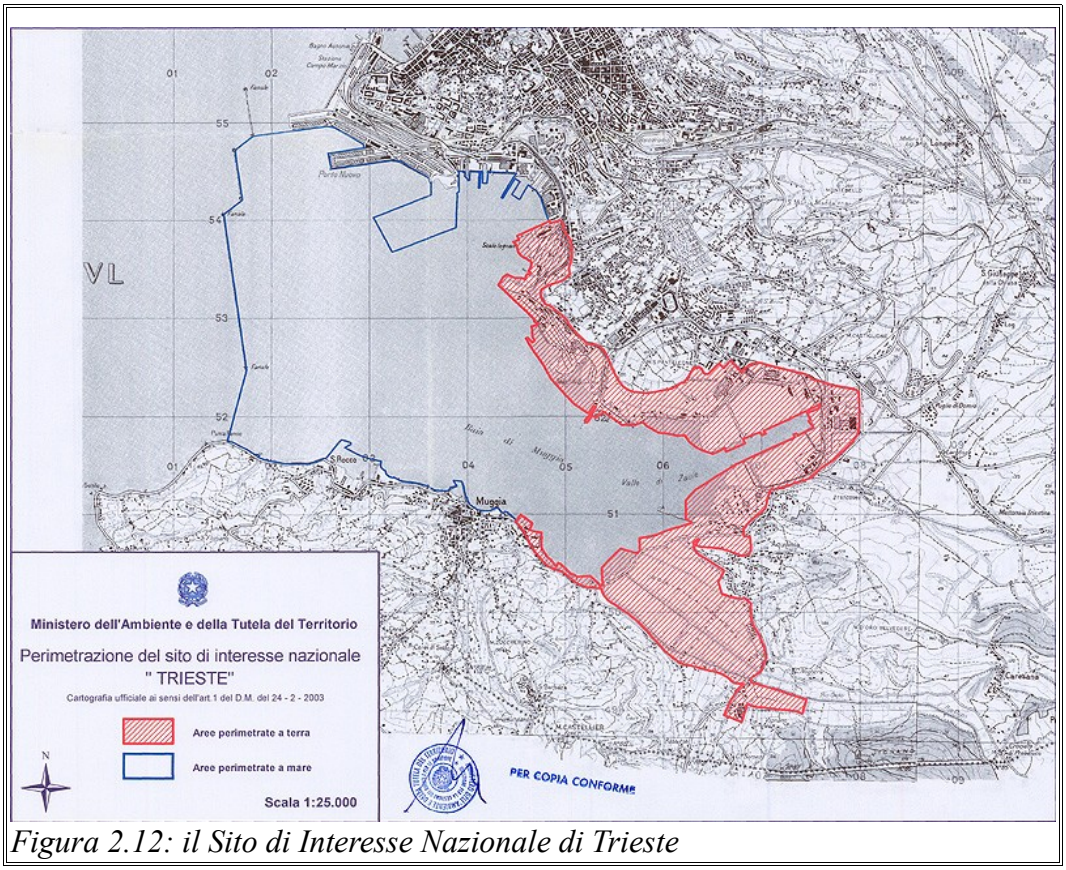


Figura 2.12: il Sito di Interesse Nazionale di Trieste

Per quanto riguarda le acque, le falde idriche si ritrovano ad una profondità maggiore di 40m e risultano protette da potenti materassi argillosi che ne tutelano le caratteristiche qualitative. A livello superficiale sono invece presenti delle "pseudofalde" costituite sostanzialmente da acque meteoriche che si infiltrano nei primi metri e percorrono i terreni con velocità estremamente basse. In queste "pseudofalde" si ritrovano in gran parte gli inquinanti idrosolubili presenti nei terreni[40].

La qualità delle acque del Golfo di Trieste, relativamente poco esteso e poco profondo, risente in maniera sensibile degli apporti fluviali (fortemente caratterizzati dall'intensa attività agricola) e degli sversamenti diretti e indiretti di scarichi fognari cittadini[41].

Il tratto di mare prospiciente Trieste soffre per di una concentrazione molto elevata di metalli pesanti e recenti analisi hanno rilevato la presenza massiccia di cromo, mercurio, nichel e piombo, residui delle lavorazioni industriali. Sono presenti inoltre IPA, DDT e PCBs. Oltre al problema dei sedimenti, dove si concentrano i residui delle lavorazioni industriali, il golfo di Trieste è stressato dagli sversamenti di idrocarburi che derivano dai grandi numeri del traffico marittimo, che coinvolge diverse migliaia di navi cisterna trasportanti oltre cento mila tonnellate di greggio l'anno. È da notare che la maggior parte degli scarichi in mare non è quella accidentale ma è determinata da operazioni di routine, come lo zavorramento e il lavaggio delle cisterne[42].

2.7.1 La ferriera di Servola

L'inizio della storia della ferriera di Servola risale al 1896, quando, per iniziativa della Krainische Industrie Gesellschaft di Lubiana, sorge in località Servola un complesso siderurgico con il compito di rifornire ghisa e ferroleghe agli altri impianti gestiti da tale società nell'Impero Austro-Ungarico. Comincia da questa data lo stravolgimento del villaggio di Servola, che da zona rurale si trasformerà velocemente in rione operaio. A partire dal 1913 lo stabilimento è in grado di attuare un ciclo completo di lavorazione.

Nel 1923 viene fondata a Trieste la società Alti Forni e Acciaierie della Venezia Giulia, che in un primo tempo prende in affitto lo stabilimento. Nel 1931, in seguito all'acquisizione della Società Alti Forni e Acciaierie della Venezia Giulia, da parte della società ILVA, hanno inizio i lavori di ampliamento dello stabilimento che, nel 1961 con la fusione tra ILVA e Cornigliano, entra a far parte dell'ITALSIDER. Tra il 1964 e 1965 entra in attività la nuova fonderia, la prima in Italia che possa produrre lingottiere utilizzando la ghisa direttamente proveniente dagli altiforni e viene acceso il nuovo altoforno n° 2. Nel 1975 viene ampliata la fonderia potenziandone la capacità produttiva e viene rifatto ed ammodernato l'altoforno n° 2 e l'anno successivo il n° 3. Nel 1982 lo stabilimento viene a far parte della Società Terni, dopo un breve periodo di permanenza nel Gruppo Nuova Deltasider. Nel 1985 viene nuovamente ricostruito l'altoforno n° 2 con un ulteriore incremento della potenzialità ed utilizzo delle più moderne tecnologie del settore.

Nel 1988 la Ragione Sociale diventa AITm, Attività Industriali Triestine. L'anno successivo lo stabilimento passa in gestione al Gruppo Pittini: la nuova Società è AFS, Altiforni e Ferriere di Servola.

Figura 2.13: un particolare della Ferriera di Servola

In questi anni vengono ricostruiti: la nuova batteria forni a coke, l'altoforno n° 3, e l'acciaieria. Lo stabilimento è soggetto ad un generale ammodernamento. Nel 1992 a seguito di un fallimento, subentra una gestione commissariale e gli impianti vengono gradualmente fermati ad eccezione della cokeria. Nel 1995 lo stabilimento viene acquistato dal Gruppo Lucchini che riavvia gradualmente gli impianti produttivi[43]. Nel 2008 l'impianto è stato sottoposto ad importanti lavori di riqualificazione per l'ottenimento dell'Autorizzazione Integrata Ambientale all'esercizio dell'impianto.

Già un importante studio pubblicato nel 1995 metteva in correlazione l'aumento dell'incidenza dei casi di tumore al polmone con quattro fonti primarie di inquinamento atmosferico a Trieste: la Ferriera, l'inceneritore, il porto e il centro cittadino. L'inceneritore e il centro cittadino risultarono avere una correlazione significativa con l'aumento di casi del tumore, il porto invece non ne risultò una causa statisticamente significativa. La Ferriera si trovò in una situazione borderline di significatività statistica, non sciogliendo quindi il nodo del suo impatto sulla salute[44].

Per quanto riguarda in particolare l'emissione di particolato, una recente indagine epidemiologica, svolta in collaborazione tra il Dipartimento Provinciale di Trieste di ARPA-FVG ed il Dipartimento di Prevenzione dell'A.S.S. n.1 "Triestina" sulla stima dei potenziali benefici sanitari della riduzione dell'inquinamento atmosferico da PM_{10} a Trieste utilizzando i dati di inquinamento atmosferico dell'anno 2002, ha evidenziato che se nel 2002 il valore medio annuo delle concentrazioni di PM_{10} fosse rimasto contenuto a livelli non superiori a $20\mu g \cdot m^{-3}$ (limite previsto dal D.M. n.60/2002 per il 2015) si avrebbe avuto come effetto la diminuzione di oltre 50 morti/anno, di 58 ricoveri per patologie cardiovascolari e di 33 ricoveri per patologie respiratorie[45].

2.8 Bibliografia

1. Finlayson-Pitts BJ, Pitts JJN. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. 1° ed. Academic Press; 1999.

2. Cozzutto S, Barbieri P, Di Monte L, Adami G, Reisenhofer E. Le previsioni metorologiche possono aiutare i modelli di previsione del PM10 con anticipo giornaliero? Un caso di studio nella città di Trieste. In: Firenze, Italy; 2006.

3. Hinds WC. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. 2° ed. Wiley-Interscience; 1999.

4. US EPA National Center for Environmental Assessment, Ross M. Air Quality Criteria for Particulate Matter. 1998. Available at: http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=2832 [Accessed February 24, 2009].

5. Seinfeld JH, Pandis SN. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley-Interscience; 1997.

6. Wilson WE, Chow JC, Claiborn C, et al. Monitoring of particulate matter outdoors. *Chemosphere*. 2002;49(9):1009-43. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12492163 [Accessed February 24, 2009].

7. *Toxicological Profile: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*.; 1995. Available at: http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html.

8. Baird C, Cann M. *Environmental Chemistry*. Third Edition. W. H. Freeman; 2004.

9. Brook RD, Franklin B, Cascio W, et al. Air pollution and cardiovascular disease: a statement for healthcare professionals from the Expert Panel on Population and Prevention Science of the American Heart Association. *Circulation*. 2004;109(21):2655-71. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15173049 [Accessed February 24, 2009].

10. Dockery DW, Pope CA, Xu X, et al. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *N Engl J Med*. 1993;329(24):1753-9. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/8179653 [Accessed February 24, 2009].

11. Pope CA, Burnett RT, Thun MJ, et al. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA*. 2002;287(9):1132-41. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11879110 [Accessed February 24, 2009].

12. Samet JM, Dominici F, Curriero FC, Coursac I, Zeger SL. Fine particulate air pollution and mortality in 20 U.S. cities, 1987-1994. *N Engl J Med*. 2000;343(24):1742-9. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11114312 [Accessed February 24, 2009].

13. Katsouyanni K, Touloumi G, Samoli E, et al. Confounding and effect modification in the short-term effects of ambient particles on total mortality: results from 29 European cities within the APHEA2 project. *Epidemiology*. 2001;12(5):521-31. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11505171 [Accessed February 24, 2009].

14. Clancy L, Goodman P, Sinclair H, Dockery DW. Effect of air-pollution control on death rates in Dublin, Ireland: an intervention study. *Lancet*. 2002;360(9341):1210-4. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12401247 [Accessed February 24,

2009].

15. McConkey BJ, Duxbury CL, Dixon DG, Greenberg BM. Toxicity of a PAH photooxidation product to the bacteria Photobacterium phosphoreum and the duckweed Lemna gibba: effects of Phenanthrene and its primary photoproduct, Phenanthrenequinone. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1997:892–899.

16. Barbieri P, Maran E. *Indagini sulla sicurezza alimentare dei prodotti ittici e della maricoltura della regione Friuli-Venezia Giulia: studio su inquinanti organici persistenti, bioaccumulabili e tossici*. Regione – FVG, Direzione Centrale Risorse Agricole, Naturali, Forestali e Montagna Servizio Pesca e Acquacoltura; 2005.

17. Sudhakar Babu T, Marder JB, Tripuranthakam S, George Dixon D, Greenberg BM. Synergistic effects of a photooxidized Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Copper on photosynthesis and plant growth: evidence that in vivo formation of reactive oxygen species is a mechanism of Copper toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2001;20(6):1351-1358 . Available at: http://dx.doi.org/10.1897%2F1551-5028%282001%29020%3C1351%3ASEOAPP%3E2.0.CO%3B2.

18. Polynuclear aromatic compounds, Part 1, Chemical, environmental and experimental data. *IARC Monogr Eval Carcinog Risk Chem Hum*. 1983;32:1-453. Available at: http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf [Accessed February 24, 2009].

19. Air Pollution, Part 1, Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Industrial Exposures. *IARC Monogr Eval Carcinog Risk Chem Hum*. 2008;92. Available at: http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/allmonos90.php [Accessed February 24, 2009].

20. PBT Profiler. Available at: http://www.pbtprofiler.net/ [Accessed February 24, 2009].

21. What is a PBT? - Environmental Working Group. Available at: http://www.ewg.org/node/22313 [Accessed February 24, 2009].

22. PBT Profiler - Persistent Bioaccumulative and Toxic (PBT) Chemical Program - US EPA. Available at: http://www.epa.gov/pbt/tools/toolbox.htm [Accessed February 24, 2009].

23. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 3: Industrial Exposures in Aluminium Production, Coal Gasification, Coke Production, and Iron and Steel Founding. *IARC Monogr Eval Carcinog Risk Chem Hum*. 1984;34:1-219. Available at: http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol32/volume32.pdf [Accessed February 24, 2009].

24. Luch DA. *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*.

25. PAH - Occurrence in foods, dietary exposure and health effects. 2002. Available at: ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out154_en.pdf.

26. Estimating Carcinogenic Potency for Mixtures of Polycyclic Organic Matter (POM) for the 1996 National-Scale Assessment, Appendix H. 1996. Available at: www.epa.gov/ttn/atw/sab/appendix-h.pdf.

27. Li C, Lin Y, Lee W, Tsai P. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and their carcinogenic potencies from cooking sources to the urban atmosphere. *Environ Health Perspect.* . 2003;111(4):483–487. Available at: http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1241432&rendertype=abstract [Accessed March 15, 2009].

28. Characterization of the Dust/Smoke Aerosol That Settled East of the World Trade Center (WTC) in Lower Manhattan after the Collapse of the WTC 11 September 2001. *Environmental Health Perspectives*. 2002;110(7):703-714. Available at: http://www.jstor.org/stable/3455517 [Accessed March 15, 2009].

29. Valentini F. Rinnovabili.it: Suoli avvelenati. Available at: http://www.rinnovabili.it/suoli-avvelenati-401011 [Accessed March 11, 2009].

30. Kennish MJ. *Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution*. 1° ed. CRC-Press; 1996.

31. *Metodi analitici per le acque*. APAT - IRSA/CNR; 2003. Available at: http://www.apat.gov.it/site/it-IT/APAT/Pubblicazioni/Pubblicazioni/manuali_lineeguida_2003_29.html#Sommario [Accessed March 15, 2009].

32. Scarpato A. MYTILOS - Sviluppo di una rete interregionale di sorveglianza della qualità delle acque costiere mediante bioindicatori per una protezione duratura del Mediterraneo Occidentale. *ICRAM*. Available at: http://www.icram.org/nav2/dip2/PR323.htm [Accessed March 15, 2009].

33. *Guida tecnica sui metodi di analisi per il suolo e i siti contaminati - utilizzo di indicatori ecotossicologici e biologici*. APAT - IRSA/CNR; 2002. Available at: http://www.apat.gov.it/site/it-IT/APAT/Pubblicazioni/Pubblicazioni/manuali_lineeguida_2003_29.html#Sommario [Accessed March 15, 2009].

34. Sesso M, della Torre C, Di Monte L, et al. Laboratorio in campo ed in serra di fitorimedio: attività sperimentale per il risanamento di siti inquinati. In: Muggia (Trieste), Italy; 2008.

35. Pignolo G, Cozzi F, Di Monte L, Mazzatenta A, Barbieri P. Bioaccumulation of heavy metals and PAHs by Helix aspersa in contaminated soils of the province of Trieste: first results. In: Muggia (Trieste), Italy; 2008.

36. Mengoli A. *Aspetti morfo-funzionali dei mitili*. Asl Ferrara

37. Cozzutto S, Di Monte L, Vezzil C, et al. Emission from pellet stoves: results from a dilution tunnel approach. In: Bari, Italy; 2008.

38. Holland MR, Jones HH, Berdowski J, Bleeker A, Visschedijk AJH. *Economic Evaluation of Air Quality Targets for PAHs*. (Environment ECD, ed.). AEA Technology Environment Culham Science Centre Abingdon Oxfordshire OX14 3ED; 2001. Available at: http://ec.europa.eu/environment/enveco/air/index.htm#pahs.

39. Cozzutto S, Di Monte L, Cozzi F, et al. PM10 and PAHs around coke oven plant: results, occurred and “next to come” changes in measurement strategy. In: Bari, Italy; 2008.

40. Sito Inquinato di Interesse Nazionale Trieste. *www.arpa.fvg.it*. Available at: http://www.arpa.fvg.it/index.php?id=217 [Accessed March 15, 2009].

41. Cozzi S, Reisenhofer E, Di Monte L, Cantoni C, Adami G. Effect of environmental forcing on the fate of nutrients, dissolved organic matter and heavy metals released by a coastal wastewater pipeline. *Chemistry and Ecology*. 2008;24(2):87 - 107. Available at: http://www.informaworld.com/10.1080/02757540801919354.

42. Goletta Verde 2005. *www.legambiente.eu*. Available at: http://www.legambiente.eu/campagne/goletta/comunicati.php?id=102&anno=2005&campagna=39 [Accessed March 15, 2009].

43. Ferriera di Servola. Available at: http://www.lucchinipiombino.it/storia-trieste.asp [Accessed March 15, 2009].

44. Biggeri A, Barbone F, Lagazio C, Bovenzi M, Stanta G. Air pollution and lung cancer in Trieste, Italy: spatial analysis of risk as a function of distance from sources. *Environ Health Perspect.* . 1996;104(7):750–754. Available at: http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=1469415&rendertype=abstract [Accessed March 12, 2009].

45. Tominz R, Mazzoleni B, Daris F. Estimate of potential health benefits of the reduction of air pollution with PM10 in Trieste, Italy. *Epidemiol Prev*. 29(3-4):149-55. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16454406 [Accessed March 15, 2009].

3 Materiali e metodi

3.1 Campionamento del Particolato Atmosferico

La raccolta del materiale particolato sospeso può essere condotta mediante diverse metodologie, ognuna delle quali prevede diverse condizioni operative e diverse filiere di preparazione dei substrati filtranti e dei metodi di pesata, nel rispetto della normativa vigente.

In ognuna delle tre campagne di campionamento eseguite durante questo lavoro di dottorato, sono stati utilizzati metodi di campionamento diversi per venire incontro al cambiamento di normativa o per approfondire aspetti lasciati aperti dal campionamento precedente. Ognuno di essi prevede però una filiera strumentale e procedurale per la determinazione delle concentrazioni di PM_X in aria che operativamente consiste di:

- condizionamento dei supporti filtranti;
- pesata dei supporti filtranti *vergini*;
- campionamento (esposizione dei supporti filtranti nel campionatore);
- ricondizionamento dei supporti filtranti;
- pesata dei supporti filtranti esposti.

3.1.1 Campagna SITECOS

Il campionamento della campagna SITECOS[1] è stato eseguito nel rispetto del DM 60/2002[2], con l'aggiunta del campionamento di $PM_{2.5}$, oltre al normato PM_{10}, per approfondire la conoscenza sulla distribuzione dimensionale delle polveri aerodisperse. Sul $PM_{2.5}$, la frazione più pericolosa perché capace di raggiungere i polmoni (si veda il capitolo 2.1.1.1), sono state condotte anche determinazioni del contenuto di IPA.

3.1.1.1 Condizionamento dei supporti filtranti

Per la captazione del particolato atmosferico sono stati utilizzati filtri da 47mm di diametro in fibra in PTFE per il PM_{10} ed in fibra di quarzo per il $PM_{2.5}$

(entrambi prodotti da Pall Corporation).

Questi ultimi vengono preventivamente muffolati per due ore a 600°C per eliminare le eventuali impurezze di tipo organico presenti che potrebbero interferire con l'analisi cromatografica per la determinazione degli IPA.

Terminata questa fase i filtri in fibra di quarzo e quelli in PTFE vengono posti in camera di condizionamento, dove devono restare per almeno 48h prima della loro pesata.

La cabina per il condizionamento dei filtri utilizzata è una Activa Climatic prodotta da Aquaria srl. Viene utilizzata per il condizionamento dei filtri da sottoporre a pesatura prima e dopo il campionamento delle polveri, come richiesto dall'European Standard EN12341 (11/98), dal metodo UNICHIM 285 (2003) e dal DM 60 (2/4/2002). In essa la temperatura viene mantenuta costante a 20°C ± 1°C e l'umidità relativa a 50% ± 5%.

3.1.1.2 Pesata dei supporti filtranti vergini

Per la pesata dei filtri è stata utilizzata una bilancia analitica Gibertini Microcrystal 250, capace di una risoluzione di 1µg e di una portata di250mg.

La bilancia è posizionata all'interno della camera di condizionamento; prima di ogni serie di pesate, l'accuratezza della bilancia viene verificata con un peso campione di 100mg. Per evitare instabilità nelle letture delle pesate causate da cariche elettrostatiche, la camera di condizionamento, la bilancia e l'operatore vengono posti allo stesso potenziale elettrico.

Le pesate dei filtri vengono effettuate in triplicato e giudicate esatte quando la deviazione standard determinata dalle tre pesate risulta inferiore a 20µg. Se $\sigma >$ 20µg, vengono eseguite ulteriori pesate fino al raggiungimento di $\sigma \leq$ 20µg.

3.1.1.3 Campionamento

Il campionatore utilizzato è stato un Hydra Dual Sampler di FAI Instruments. Questi è un sistema bicanale di campionamento automatico e sequenziale di materiale particellare a temperatura ambiente su due membrane filtranti indipendenti operanti in parallelo, sulle quali sono state installate una testa PM_{10} e

una $PM_{2.5}$. L'Hydra è inserito all'interno di un cabinet per operare in ambiente esterno, completo di unità di condizionamento che mantiene la temperatura dell'unità a 20°C ± 4°C.

Lo strumento può operare allo stesso tempo con due teste di prelievo di qualunque tipo (PTS, PM_{10}, $PM_{2.5}$, PM_1) purché funzionanti nel campo di portata dello strumento (0.8-2.5$m^3 \cdot h^{-1}$). Le teste utilizzate sono le LVS-PM10 e LVS-PM2.5 "basso volume" di costruzione FAI Instruments, rispondenti alla normativa europea EN 12341, ed operanti alla portata di 2.3$m^3 \cdot h^{-1}$. Il disco d'impatto (figura 3.1) viene periodicamente pulito ed addizionato di un sottile strato di grasso siliconico per la ritenzione delle particelle di maggiore inerzia.

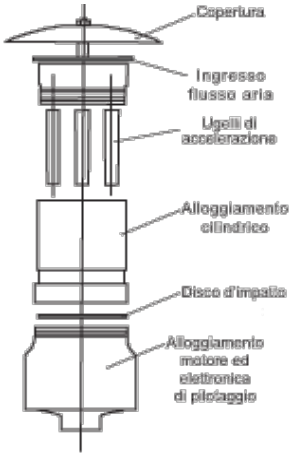


Figura 3.1: schema di una testa PM_X

L'Hydra Dual Sampler opera campionamenti di particolato in automatico, sostituendo i filtri campionati secondo le impostazioni definite e conservandoli a temperatura controllata in un apposito contenitore fino al loro recupero da parte di un operatore.

Tutti i campionamenti sono stati eseguiti dalle 00:00 alle 24:00 dello stesso giorno con una portata costante di 2.3$m^3 \cdot h^{-1}$.

3.1.1.4 Ricondizionamento dei supporti filtranti

Una volta recuperati, i filtri vengono esposti nella camera di condizionamento per almeno 48h, come illustrato nel capitolo 3.1.1.1.

3.1.1.5 Pesata dei supporti filtranti esposti

La pesatura dei filtri esposti viene eseguita con le medesime modalità illustrate nel capitolo 3.1.1.2. Al termine della pesata i filtri vengono riposti in congelatore in contenitori ermetici in attesa delle successive analisi.

3.1.1.6 Determinazione degli IPA

L'analisi degli IPA sui filtri $PM_{2.5}$ campionati nella campagna SITECOS è stata effettuata nei laboratori ARPA-FVG utilizzando un metodo interno che prevede

l'estrazione dei substrati con cicloesano in Micro-Soxhlet ed analisi in HPLC/UV-FLD[3].

3.1.2 Campagna PTS+PUF hv

Il campionamento della campagna PTS+PUF hv è stato eseguito secondo le specifiche ISO 12884:2000[4], che prevede la captazione di Particolato Totale Sospeso (PTS) e degli inquinanti in fase gassosa mediante l'utilizzo di materiale adsorbente (schiuma poliuretanica, PUF) posteriore al filtro di raccolta, e la successiva determinazione degli IPA in GC/MS.

3.1.2.1 Condizionamento dei supporti filtranti

La captazione del Particolato Totale Sospeso è effettuata da filtri in fibra di quarzo del diametro di 102mm prodotti dalla Munktell. Posteriormente al filtro (figura 3.2) è posizionata la schiuma poliuretanica per la cattura degli inquinanti organici in fase gassosa.

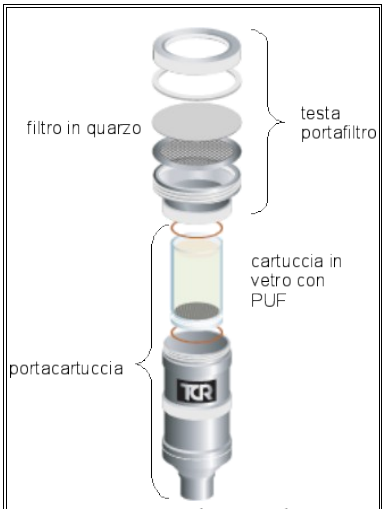


Figura 3.2: schema di una testa PTS + PUF

I filtri vengono preventivamente muffolati per cinque ore a 400°C per eliminare le eventuali impurezze di tipo organico presenti che potrebbero interferire con l'analisi gascromatografica per la determinazione degli IPA.

Al termine della muffolatura i filtri vengono posti in essiccatore (deumidificato con gel di silice) e qui conservati fino alla pesatura.

La cartuccia in schiuma poliuretanica viene invece preventivamente estratta nelle medesime condizioni con cui si effettua da essa l'estrazione degli IPA (capitolo 3.3.2.1), quindi in ASE con diclorometano:acetone 1:1, e quindi conservata fino al suo utilizzo nella cartuccia di vetro (figura 3.2) silanizzata (capitolo 3.3.1) e tappata.

3.1.2.2 Pesata dei supporti filtranti vergini

La pesata dei filtri viene effettuata utilizzando una bilancia analitica Gibertini E42, capace di una risoluzione di 0.1mg e di una portata di120g. Il volume di

pesata della bilancia è anch'esso anidrificato con gel di silice.

Si esegue una singola pesata dei filtri fino a stabilità della lettura. Al termine della pesata i filtri vengono avvolti singolarmente in fogli di alluminio e conservati in luogo asciutto fino al campionamento.

3.1.2.3 Campionamento

Il campionatore utilizzato è un Echo PUF (figura 3.3) di TCR Tecora, che è sostanzialmente una pompa con controllo della temperatura ambiente e dei volumi aspirazione. La testa di campionamento (figura 3.2) contiene al suo interno i supporti filtranti che devono essere sistemati e recuperati manualmente. Essa è riparata dalle intemperie sotto il tettuccio dello strumento.

Figura 3.3 campionatore Echo PUF

I campionamenti, eseguiti tutti dalle 00:00 alle 24:00 dello stesso giorno, sono stati effettuati con aspirazione normalizzata rispetto alle condizioni standard EPA (p_{std}=101325Pa, T_{std}=25°C), con portata costante di 225*N*L·min^{-1} (13.5*N*m^3·h^{-1}).

3.1.2.4 Ricondizionamento dei supporti filtranti

Al termine del campionamento, il filtro viene recuperato ed avvolto nel foglio di alluminio originale, mentre la cartuccia in vetro contenente il PUF viene tappata ermeticamente. Il tutto viene trasportato in laboratorio, dove la cartuccia viene posta in congelatore ed il filtro posizionato in essiccatore per almeno 4h.

3.1.2.5 Pesata dei supporti filtranti esposti

La pesata dei filtri esposti viene eseguita con le medesime modalità illustrate nel capitolo 3.1.2.2. Al termine della pesata i filtri vengono riavvolti nel foglio di alluminio originale e riposti in congelatore in contenitori ermetici.

3.1.2.6 Determinazione degli IPA

La determinazione degli IPA contenuti nel materiale ritenuto dai substrati filtranti viene descritta in dettaglio nel capitolo 3.3. L'estrazione degli IPA, descritta a pagina 47, viene effettuata sul filtro intero ed il PUF simultaneamente, addizionati di una miscela di IPA deuterati per il calcolo dei recuperi.

3.1.3 Campagna PM_{10} hv

I campionamenti della campagna PM_{10} hv sono stati condotti rispettando il Dlgs 152/07[5]. Questo prevede che il campionatore sia attrezzato con una testa di prelievo per il materiale particolato PM_{10} conforme alla norma EN 12341.

3.1.3.1 Condizionamento dei supporti filtranti

La captazione del PM_{10} è effettuata da filtri in fibra di quarzo del diametro di 150mm prodotti dalla Munktell.

I filtri vengono preventivamente muffolati per cinque ore a 400°C per eliminare le eventuali impurezze di tipo organico presenti che potrebbero interferire con l'analisi gascromatografica per la determinazione degli IPA. Al termine della muffolatura i filtri vengono posti in essiccatore (deumidificato con gel di silice) e qui conservati fino alla pesata.

3.1.3.2 Pesata dei supporti filtranti vergini

La pesata dei filtri viene effettuata utilizzando una bilancia analitica Gibertini E42, capace di una risoluzione di 0.1mg e di una portata di120g. Il volume di pesata della bilancia è anch'esso anidrificato con gel di silice.

Si esegue una singola pesata dei filtri fino a stabilità della lettura. Al termine della pesata i filtri vengono avvolti singolarmente in fogli di alluminio e conservati in luogo asciutto fino al campionamento.

3.1.3.3 Campionamento

Il campionatore utilizzato è un Echo HiVol di TCR Tecora (figura 3.4), molto simile al già descritto Echo PUF (capitolo 3.1.2.3) ma capace di volumi di aspirazione superiori (fino a 600L·min^{-1}, 36m^3·h^{-1}). La testa di prelievo del particolato è una Digitel PM10 operante a 500L·min^{-1} (30m^3·h^{-1}) contenente al suo interno il cestello per l'alloggiamento del filtro in vibra di quarzo che deve essere sistemato e recuperato manualmente.

Figura 3.4: campionatore Echo HiVol con testa Digitel PM10

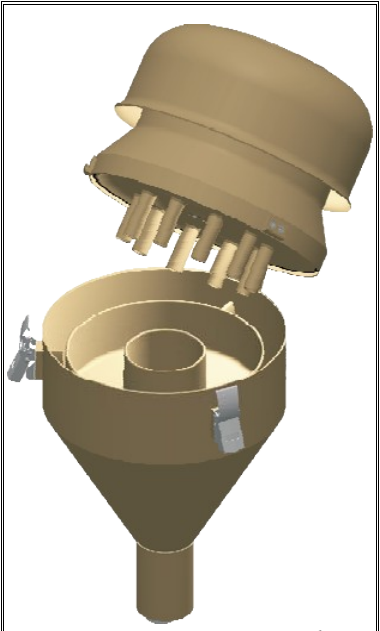


Figura 3.5: testa Digitel PM10

I campionamenti, della durata di 24h, eseguiti tutti dalle 00:00 alle 24:00 dello stesso giorno, sono stati effettuati alla portata costante di 30m^3·h^{-1}.

La vasca d'impatto (figura 3.5) è stata periodicamente pulita ed addizionata di un sottile strato di grasso siliconico per la ritenzione delle particelle di maggiore inerzia.

3.1.3.4 Ricondizionamento dei supporti filtranti

Al termine del campionamento, il filtro viene recuperato ed avvolto nel foglio di alluminio originale e trasportato in laboratorio. Qui il filtro viene posto in essiccatore per almeno 4h prima della successiva pesata.

3.1.3.5 Pesata dei supporti filtranti esposti

La pesata dei filtri esposti viene eseguita con le medesime modalità illustrate nel capitolo 3.1.3.2. Al termine della pesata i filtri vengono riavvolti nel foglio di alluminio originale e riposti in congelatore in contenitori ermetici in attesa di essere processati per l'analisi degli IPA.

3.1.3.6 Determinazione degli IPA

La determinazione degli IPA adesi al PM_{10} raccolto viene descritta in dettaglio nel capitolo 3.3.

Il filtro, prima di essere estratto, viene *quartato* tagliandolo in quattro sezioni lungo due diametri perpendicolari. L'estrazione degli IPA, descritta a pagina 47, viene effettuata su due quarti opposti allo scopo di minimizzare eventuali errori nel taglio ed anisotropie nella distribuzione del materiale particolato.

3.2 Campioni biologici

Per le indagini di bioaccumulo è stato utilizzato il *Mytilus galloprovincialis* o mitilo mediterraneo, presente in abbondanza nei nostri mari e allevato in numerose *pedociere* lungo la costa del Golfo di Trieste.

Due reste di questi mitili adulti provenienti dagli allevamenti in mare aperto di Santa Croce (45°43'10.16"N, 13°41'37.30"E) sono state trapiantate all'ingresso del porticciolo di Servola (45°36'47.91"N, 13°46'59.21"E), stretto fra la Ferriera e il terminal della SIOT (Società Italiana per l'Oleodotto Transalpino).

I mitili nei due siti sono inizialmente omogenei in termini di età, stato metabolico e riproduttivo; il confronto fra i risultati delle determinazioni di IPA nei mitili nei due siti hanno fornito indicazioni sulle cinetiche di bioaccumulo caratteristiche delle diverse situazioni ambientali.

L'indagine ha avuto una durata di cinque mesi, da aprile ad agosto 2008, durante i quali sono stati eseguiti cinque campionamenti con cadenza mensile.

È stata valutata la biometria (dimensioni e peso dei mitili, contenuto lipidico) dei mitili nei due siti ed il loro bioaccumulo di IPA in branchie, epatopancreas e la rimanente parte dei tessuti molli.

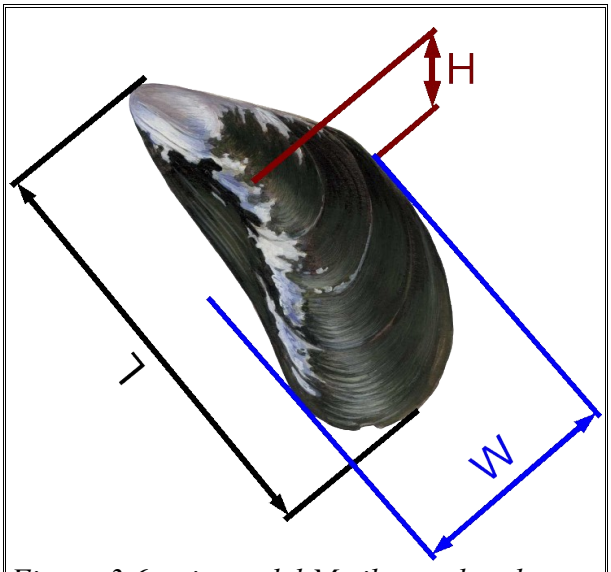


Figura 3.6: misura del Mytilus g.: lunghezza (L), larghezza (W) e altezza (H)

3.2.1 Biometria

I mitili vengono raccolti direttamente da tutta la lunghezza delle reste in numero di circa 30 soggetti per campionamento, quindi portati in laboratorio in borse frigo. Qui almeno 20 soggetti (tali da recuperare almeno 5g di ogni tessuto) vengono misurati come illustrato in figura 3.6 e pesati.

Al termine di tali misurazioni, i mitili vengono sezionati separando branchie ed epatopancreas dal resto del corpo. Organi e tessuti così recuperati vengono posti in provette *falcon* sterili, pesati e posti in congelatore a -20°C fino alle successive analisi.

Figura 3.7: sezionamento di un Mytilus galloprovincialis

3.2.2 Contenuto lipidico

Il contenuto lipidico viene determinato mediante la procedura illustrata da Folch[6].

L'estrazione dei lipidi dai tessuti viene eseguita omogeneizzando all'incirca 1g di tessuto accuratamente pesato con 20mL di una miscela di diclorometano e metanolo 2:1 in una provetta *falcon*. L'omogeneizzato così ottenuto viene filtrato su carta da filtro fat-free, ed al liquido recuperato si addizionano circa 4mL di $CaCl_2$ 5mEq. Si agita vigorosamente, quindi la miscela viene centrifugata per circa 20' a 3500rpm. Si rimuove con attenzione la fase sopranatante, si lavano un paio di volte le pareti con un po' di $CaCl_2$ 5mEq, facendo attenzione a non rimescolare le fasi, e si elimina nuovamente la soluzione sopranatante. A questo punto la

soluzione rimanente viene portare a secco sotto flusso di N_2 fino a massa costante e quindi viene registrato il peso dei lipidi così recuperati.

3.2.3 Determinazione degli IPA

La determinazione degli IPA accumulati dagli organi bersaglio di *Mytilus galloprovincialis* viene descritta in dettaglio nel capitolo 3.3.

L'estrazione degli IPA dagli organi bersaglio, descritta a pagina 47, viene effettuata su circa 1-3g di tessuto anidrificato (mediante l'aggiunta di Na_2SO_4 anidro; 1-2 volte il peso del tessuto) e macinato.

3.3 Determinazione del contenuto di IPA

Le determinazioni degli Idrocarburi Policiclici Aromatici nelle varie matrici affrontate in questo lavoro di tesi (ad esclusione della sola campagna SITECOS, capitolo 3.1, in cui le analisi sono state eseguite dal Dipartimento di Trieste di ARPA-FVG in HPLC/UV-FLD) è stata effettuata mediante gascromatografia interfacciata a spettrometria di massa.

Quale che sia la matrice di partenza (particolato atmosferico, suoli, biota...) gli analiti devono essere opportunamente estratti da essa e l'estratto deve essere purificato per eliminare eventuali interferenti.

Nel corso del lavoro di dottorato il metodo di estrazione ha subito sostanziali evoluzioni, grazie all'acquisizione di un Accelerated Solvent Extractor, mentre la metodica di analisi in GC/MS messa a punto all'inizio si è rivelata sufficientemente robusta per le diverse matrici affrontate.

3.3.1 Silanizzazione della vetreria

I gruppi ossidrilici liberi presenti nel vetro tendono a trattenere gli IPA presenti nelle soluzioni che vi vengono in contatto, portando a sensibili possibili sottostime di tali analiti, fino anche al 60-70%[7]. Per ovviare a tale problematica, tutta la vetreria che entra in contatto con le matrici o le soluzioni contenenti gli IPA estratti o gli standard analitici, viene preventivamente silanizzata con dimetilclorosilano al 5% (Fluka 85126), previo lavaggio delle pareti di vetro con eptano.

3.3.2 Preparazione del campione

3.3.2.1 Estrazione in ASE

Quale che sia la matrice dalla quale devono essere estratti gli IPA, la prima operazione consiste nell'addizione alla stessa di una quantità nota di IPA deuterati (tipicamente 500ng di ogni IPA) (Cambridge Isotopes ES-2528 o Wellington Laboratories L429-IS) per poter calcolare i recuperi, ovvero le perdite complessive degli analiti lungo la filiera analitica, al fine di correggere i valori di concentrazione determinati[4].

L'operazione successiva consiste nell'estrazione con solvente operata in estrazione accelerata con solvente; tale tecnica consiste nel porre il campione da estrarre a contatto con il solvente di estrazione ad alte temperature e pressioni, tali da mantenere il solvente liquido nonostante le T elevate, aumentare la solubilità degli analiti, ridurre gli effetti matrice, accelerare la diffusione degli analiti dalla matrice al solvente e aumentare la penetrabilità del solvente nella matrice[8]. Tutti fattori che accelerano, in definitiva, l'estrazione degli analiti dalla matrice.

Lo strumento utilizzato è un ASE 100 di Dionex. Le condizioni operative sono: preriscaldamento di 5', T=140°C, p=100atm, 3 cicli di estrazione della durata di 10' ciascuno, lavaggio con 20mL di solvente al termine di ogni ciclo.

Al termine dell'estrazione si recuperano mediamente 110-120mL di soluzione. Questi vengono ridotti a circa ½mL con un delicato flusso di N_2 a 35-40°C per il successivo passaggio di purificazione degli estratti.

3.3.2.1.1 Validazione del metodo di estrazione in ASE

Le norme seguite per l'analisi degli IPA in varie matrici, tra cui la ISO 12884:2000, fanno tutte riferimento, quanto al metodo di estrazione, all'estrazione in Soxhlet e successiva riduzione di volume con Kuderna-Danish. Tale metodica, benché efficacie, comporta tempi molto lunghi (tipicamente 18h di estrazione, e oltre 2h per la concentrazione) e l'uso di elevate quantità di solventi (nella campagna SITECOS, circa 1.2L a campione).

L'elevato numero di campioni da analizzare nelle varie campagne di campionamento di particolato ha reso conveniente l'utilizzo della tecnica discussa

nel paragrafo 3.3.2.1. Ogni alterazione di una metodologia normata deve però essere giustificata dimostrando che la nuova è almeno pari o superiore, in efficienza, alla vecchia. Tale dimostrazione è stata nel nostro caso fornita grazie alla partecipazione all'interconfronto con i laboratori di ISPRA ed APAT, dal quale è emersa l'efficacia del nuovo metodo di estrazione per il particolato atmosferico e per i suoli. La validazione su materiale biologico è avvenuta con l'analisi di materiale certificato (mussel tissue, SRM 2977).

3.3.2.2 Purificazione

Il processo di estrazione (sia in Soxhlet che in ASE) porta in soluzione gli IPA ma anche altri molecole che potrebbero interferire con la determinazione gascromatografica o renderla non praticabile (i lipidi estratti dai mitili, per esempio, potrebbero ostruire la colonna gascromatografica). Per questo, dopo l'estrazione in ASE, è necessaria una purificazione dell'estratto che ne elimini le molecole indesiderate.

L'esperienza che si è sviluppata in questi anni di dottorato ha dimostrato che la matrice meno problematica è costituita dal particolato atmosferico, per cui dopo l'estrazione in ASE e la riduzione del volume dell'estratto, è sufficiente una estrazione in fase solida (Solid-Phase Extraction, SPE). Si è anche appurato che matrici quali suoli e piante possono essere trattati nelle medesime condizioni.

L'estrazione di materiale biologico quali i mitili, molto ricchi di lipidi, rende invece necessaria la loro eliminazione prima del processo di purificazione in SPE.

3.3.2.2.1 Mitili: eliminazione della frazione lipidica

L'eliminazione dei lipidi estratti insieme agli altri analiti dai tessuti degli organi bersaglio di *Mytilus galloprovincialis* è stata ottenuta mediante saponificazione, come descritto da Martinez et al.[9].

L'estratto, una volta concentrato a circa ½mL, viene addizionato di 20mL di KOH 6M e lasciato al buio a temperatura ambiente per almeno 18h. In questa fase tutti i trigliceridi presenti vengono idrolizzati formando glicerolo e sali degli acidi grassi, tutti solubili in acqua.

Al termine della saponificazione, si esegue un'estrazione in imbuto separatore con 3x20mL di n-esano, recuperando la fase organica sopranatante.

Questa, anidrificata con l'aggiunta di un po' di Na_2SO_4 anidro, viene riconcentrarla a circa ½mL sotto flusso di N_2 per la purificazione in SPE.

3.3.2.2.2 Solid-Phase Extraction

La SPE è una procedura cromatografica che consente di rimuovere alcuni composti da una miscela sfruttando le loro diverse affinità chimiche o fisiche per la fase stazionaria o la fase mobile.

La purificazione degli IPA viene ottenuta facendo eluire l'estratto concentrato in una colonnina SPE contenente di 1g di gel di silice (Supelco Supelclean LC-Si SPE Tube, 57051) con circa 10mL di diclorometano.

Al termine della purificazione, l'eluito viene riconcentrato a circa ½mL, addizionato di una quantità nota (tipicamente 2000ng) di standard interno (pirene deuterato, Aldrich 490695; o perilene deuterato, Aldrich 490490) e posto in una vial ambrata e silanizzata pronto per essere analizzato in GC/MS.

3.3.3 Analisi in GC/MS

Lo strumento utilizzato è un GC Agilent 6890 interfacciato allo spettrometro di massa Agilent 5973 Inert e dotato di autocampionatore Gerstel MPS2. Le colonne montate per le analisi sono (o sono equivalenti) ad una Agilent DB5ms di 30m × 0.25mm id, 0.25µm.

L'analisi viene condotta su 1µL di campione iniettato in modalità splitless nell'iniettore a 300°C. Il flusso del carrier He è mantenuto costante lungo tutta l'analisi a 1.2mL·min^{-1}. La temperatura del forno viene mantenuta a 55°C per un minuto, quindi portata a 320°C a 25°C·min^{-1} e mantenuta a tale temperatura per 7min.

Lo spettrometro di massa monitora le masse da 35u a 450u. L'analisi viene condotta simultaneamente in Total Ion Count (TIC) ed in Single Ion Monitoring (SIM). In quest'ultima modalità, le masse monitorate sono elencate in tabella 1.

	non Deuterati			*Deuterati*	
	T Ion	**Q Ion1**	**Q Ion2**	**T Ion**	**Q Ion1**
Naphthalene	128	127	102	136	108
Acenaphthylene	152	151	76	160	158
Acenaphthene	153	154	76	164	162
Fluorene	166	165	82	176	174
Phenanthrene **Anthracene**	178	176	152	188	187
Fluoranthene **Pyrene**	202	200	101	212	106
Benzo[a]anthracene **Chrysene**	228	226	113	240	120
Benzo[b]fluoranthene **Benzo[k]fluoranthene** **Benzo[e]pyrene** **Benzo[a]pyrene** **Perylene**	252	253	126	264	132
Dibenzo[a,h]anthracene	278			292	
Indeno[1,2,3-c,d]pyrene **Benzo[g,h,i]perylene**	276	138		288	

Tabella 1: ioni monitorati in modalità SIM. T Ion = Target Ion; Q Ion = Qualifying Ion.

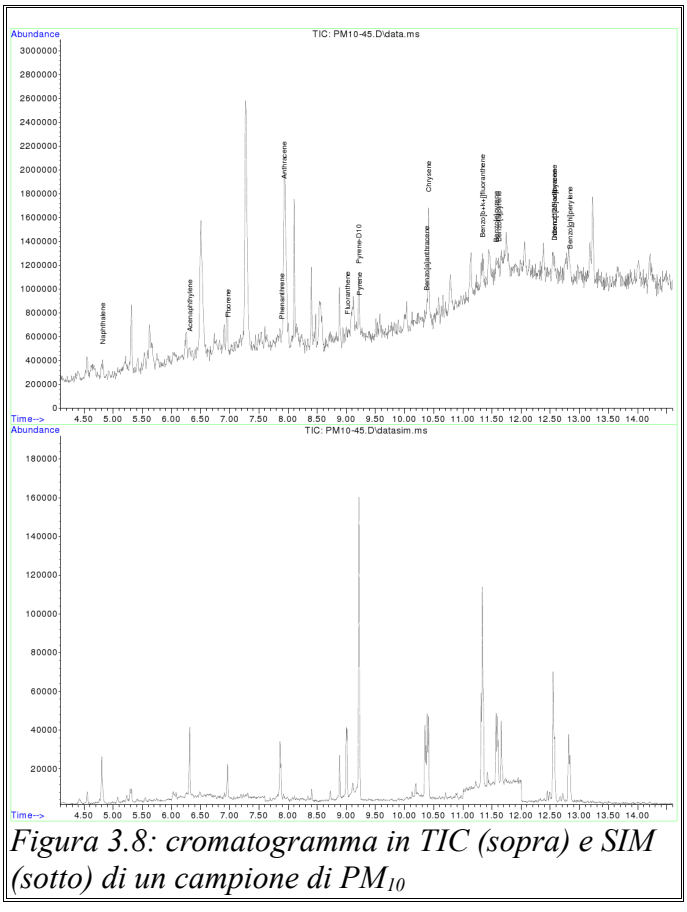


Figura 3.8: cromatogramma in TIC (sopra) e SIM (sotto) di un campione di PM_{10}

Le concentrazioni degli IPA vengono determinate in base alla costruzione di

una retta di taratura a cinque diluizioni comprendenti gli intervalli di concentrazione dei campioni reali.

Questi valori vengono poi automaticamente corretti in funzione della concentrazione rilevata di standard interno, e successivamente corretti manualmente, come da ISO 12884:2000[4], in base ai valori di recupero calcolati sugli IPA deuterati addizionati prima dell'estrazione in ASE (capitolo 3.3.2.1 a pagina 47):

$$[IPA]^i_{IS} = [IPA]^i_{GC} \cdot \frac{[IS]_{GC}}{[IS]_{add}}$$

$$[IPA]^i_{corr} = [IPA]^i_{IS} \cdot \frac{[IPA_D]^i_{add}}{[IPA_D]^i_{GC}}$$

dove $[IS]_{GC}$ è la concentrazione di standard interno (IS) rilevata dallo strumento, $[IS]_{add}$ quella effettivamente aggiunta al campione prima dell'analisi, $[IPA_D]^i_{GC}$ la concentrazione dell'i-esimo IPA deuterato rilevata dal GC, $[IPA_D]^i_{add}$ quella effettivamente aggiunta al campione prima dell'estrazione, $[IPA]^i_{GC}$ è la concentrazione dell'i-esimo IPA rilevata dallo strumento, $[IPA]^i_{IS}$ è la concentrazione corretta in funzione dello IS ed $[IPA]^i_{corr}$ è la concentrazione definitiva corretta in base ai recuperi.

3.4 Bibliografia

1. SITECOS. Available at: http://www.dcabc.uniba.it/Sitecos/SITECOShome.asp [Accessed February 27, 2009].

2. *D.M. 2/4/2002 n. 60*. Available at: http://www.comune.torino.it/ambiente/leggi/dm60-2002.html [Accessed March 12, 2009].

3. Marino L. Determinazione di Idrocarburi Policiclici Aromatici sul particolato atmosferico: valutazione di metodologie di campionamento e di analisi. 2007.

4. ISO - International Organization for Standardization. ISO 12884:2000. Available at: http://www.iso.org/iso/iso_catalogue/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?

csnumber=1343 [Accessed March 13, 2009].

5. *Dlgs 152/07*. Available at: http://www.parlamento.it/leggi/deleghe/07152dl.htm [Accessed February 24, 2009].

6. Folch J, Lees M, Stanley G. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues. *Journal of Biological Chemistry*. 1957;226(1):497–509. Available at: http://www.jbc.org/cgi/reprint/226/1/497.

7. León VM, Álvarez B, Cobollo MA, Muñoz S, Valor I. Analysis of 35 priority semivolatile compounds in water by stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry : : I. Method optimisation. *Journal of Chromatography A*. 2003;999(1-2):91-101. Available at: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG8-48PV2WR-6&_user=451406&_coverDate=05%2F30%2F2003&_rdoc=1&_fmt=full&_orig=search&_cdi=5248&_sort=d&_docanchor=&view=c&_acct=C000021583&_version=1&_urlVersion=0&_userid=451406&md5=8111337eb597f46ebca6ec94e2855157#toc19 [Accessed March 13, 2009].

8. Waldebäck M. Pressurized Fluid Extraction: A Sustainable Technique with Added Values. 2005. Available at: http://publications.uu.se/abstract.xsql?dbid=6022.

9. Martinez E, Gros M, Lacorte S, Barcelo D. Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. *Journal of Chromatography A*. 2004;1047(2):181–188. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TG8-4D2MXBW-1/2/18a22a38f9fc639a2dd8e5c054bfabfb.

4 Risultati e discussioni

Si riportano di seguito i risultati conseguiti in tre studi sperimentali su Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) e particolato atmosferico svolti negli anni 2006, 2007 e 2008, al fine di produrre informazione utile alla valutazione della presenza di questi inquinanti potenzialmente dannosi per la salute e cancerogeni nell'aria ambiente di siti della provincia di Trieste, e uno studio sul bioaccumulo di IPA nel comparto marino, svolto nel 2008, in prossimità di sorgenti significative di questi inquinanti.

4.1 Indagini sul $PM_{2.5}$ e sugli IPA aerodispersi

I microinquinanti organici generati da combustioni incomplete vengono veicolati in atmosfera dalla frazione fine del particolato, le cui concentrazioni in atmosfera sono regolamentate dal D.M. 60/2002 come particolato $PM_{2.5}$[1]. In molte aree d'Italia, tuttavia, il $PM_{2.5}$ non è ancora monitorato, in considerazione della pubblicazione solo recente delle norme tecniche di misura (UNI EN 14907:2005).

L'attenzione alla frazione fine $PM_{2.5}$, da un punto di vista sanitario, è associata alle dimensioni che rendono possibile la penetrazione del particolato nel tratto toracico dell'albero respiratorio e studi epidemiologici hanno evidenziato una correlazione non trascurabile tra le concentrazioni di $PM_{2.5}$ e patologie cardiovascolari e mortalità associabile all'esposizione inalatoria (capitolo 2.3.1). I tempi di residenza in atmosfera maggiori di quelli di PM_{10} e PTS, consentono inoltre un trasporto del particolato a distanze anche elevate dalle sorgenti, estendendo la contaminazione da questi inquinanti – alcuni dei quali risultano persistenti, bioaccumulabili e tossici – a ecosistemi remoti rispetto alle sorgenti.

Il primo studio affrontato sulla presenza di IPA nel particolato fine $PM_{2.5}$ nella provincia di Trieste è stato impostato nell'ambito del progetto di rilevanza nazionale SITECOS, cui ha partecipato l'unità di ricerca in cui è stato condotto il presente lavoro di tesi, che ha determinato PM_{10} e $PM_{2.5}$ in due siti della Provincia di Trieste. Sul $PM_{2.5}$ sono stati successivamente determinati gli IPA, in collaborazione con il laboratorio di cromatografia di ARPA-FVG.

4.2 IPA nel particolato fine

Le campagne di campionamento SITECOS hanno evidenziato come la situazione, per quanto riguarda il particolato, appaia critica (figura 4.1). Nei periodi in esame sono stati registrati 14 sforamenti su 66 campionamenti (21%) del limite per il PM_{10} di 50µg·m^{-3} (DM 60/2002) con una concentrazione media di 38.0µg·m^{-3}. Per quanto riguarda il $PM_{2.5}$, gli sforamenti registrati del limite di 25µg·m^{-3} proposto dalla Commissione Europea (2008/50/EC) per il 2010 – che evolverà in un valore limite di 20µg·m^{-3} da rispettare dal 2015 – , sono stati 36 su 68 campionamenti effettuati (il 53%), con una media di 26.7µg·m^{-3}.

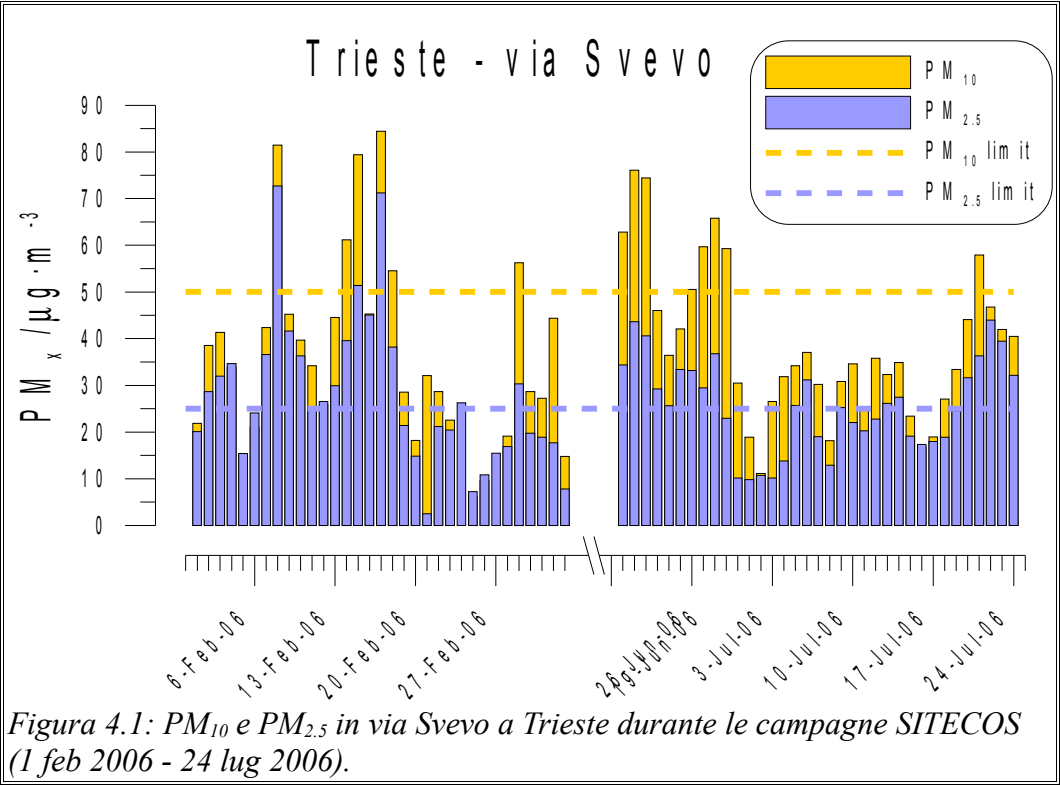


Figura 4.1: PM_{10} e $PM_{2.5}$ in via Svevo a Trieste durante le campagne SITECOS (1 feb 2006 - 24 lug 2006).

Sebbene il sito di Muggia potesse apparire meno soggetto a fenomeni di inquinamento cittadino, i risultati della campagna (figura 4.2) mostrano che anche a Muggia sono comuni fenomeni di criticità per quanto riguarda la presenza di particolato. In particolare, in 68 giornate di campionamento di PM_{10} si sono registrati 5 sforamenti (7%) del limite di legge (30.6µg·m^{-3} di media) e nelle 65 giornate di campionamento di $PM_{2.5}$ si sono riscontrati 23 sforamenti (35%) del limite proposto per il $PM_{2.5}$ (22.1µg·m^{-3} di media).

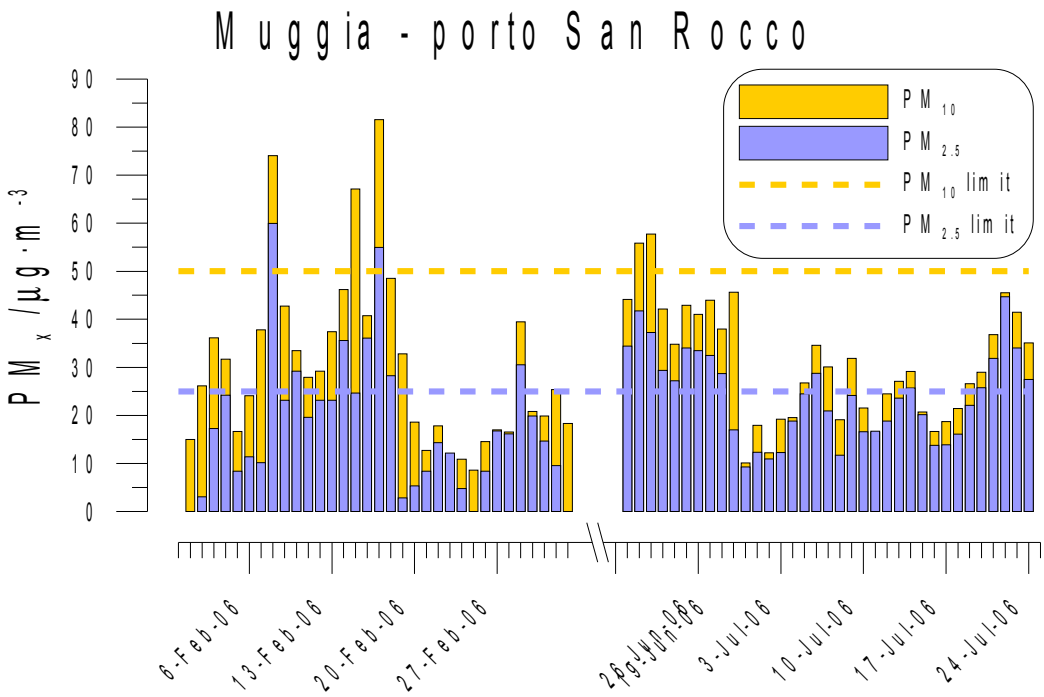


Figura 4.2: PM_{10} e $PM_{2.5}$ in porto San Rocco a Muggia durante le campagne SITECOS (1 feb 2006 - 24 lug 2006).

Particolarmente interessante risulta il dato relativo alla percentuale di $PM_{2.5}$ nel PM_{10} misurato: in entrambi i siti risulta che il PM_{10} è costituito, mediamente, del 70% di $PM_{2.5}$, ovvero della frazione più pericolosa per la salute umana in quanto in grado di raggiungere i polmoni e veicolarvi le sostanze adsorbite sulla sua superficie (figura 4.3). Questa è anche la frazione costituita prevalentemente da particolato prodotto da fonti primarie quali le attività industriali od il traffico veicolare, cioè formato per condensazione di vapori o per coagulazione della particelle più piccole invece che per erosione o disgregazione di oggetti macroscopici (capitolo 2.1.1).

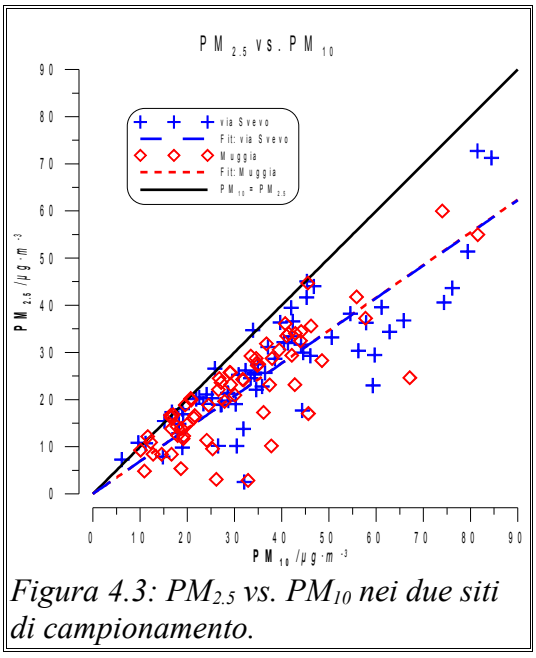


Figura 4.3: $PM_{2.5}$ vs. PM_{10} nei due siti di campionamento.

Confrontando i dati rilevati di PM_X nei due siti (figure 4.4 e 4.5), appare evidente che la situazione di via Svevo e quella di Muggia non sono sensibilmente

diverse, con medie di concentrazione di particolato (sia PM_{10} che $PM_{2.5}$) solo leggermente inferiori a Muggia.

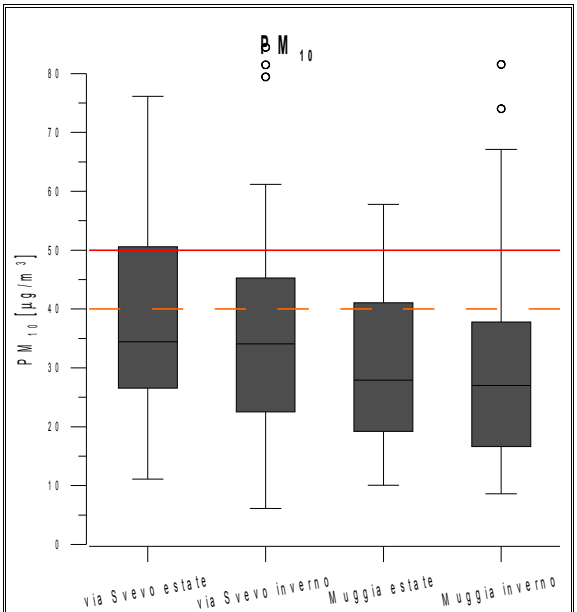


Figura 4.4: PM_{10} nei due siti SITECOS in situazione invernale ed estiva.

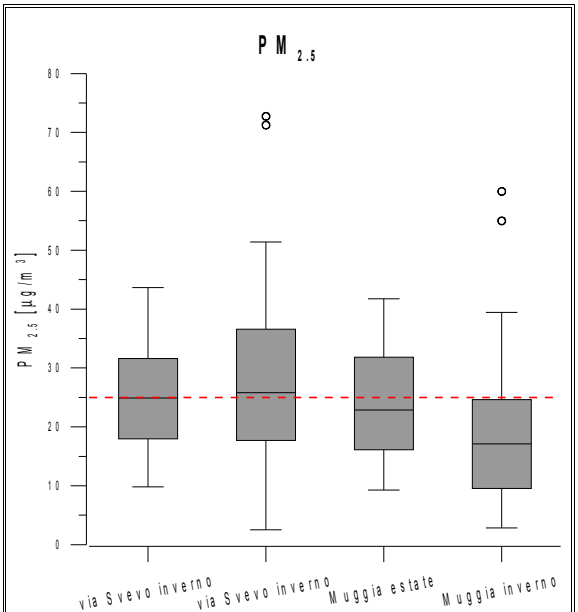


Figura 4.5: $PM_{2.5}$ nei due siti SITECOS in situazione invernale ed estiva.

Il confronto tra dati sperimentali e valori di riferimento per la protezione della salute umana, mostra come la situazione sia più critica esaminando il $PM_{2.5}$ rispetto a quando emerge considerando il PM_{10}, in virtù del numero dei frequenti sforamenti dei valori obiettivo.

In considerazione della maggiore pericolosità per la salute umana del particolato più sottile e del fatto che particelle fini si possono formare anche per condensazione di componenti semivolatili, la caratterizzazione del contenuto in IPA è stata eseguita sul $PM_{2.5}$. I risultati analitici sono riportati in tabella nel capitolo 6.

Le figura 4.6 e 4.7 riportano sinteticamente in forma di boxplot la dispersione delle concentrazioni di benzo[a]pirene (BaP) rilevate nelle condizioni sperimentali considerate (sito, stagione), ed una stima della tossicità ottenuta applicando i fattori di tossicità equivalente al BaP[2]. Si evidenziano ad uno primo sguardo una sostanziale differenza fra situazione invernale ed estiva, con concentrazioni rilevate di BaP nettamente superiori in inverno, anche se ben al di sotto del valore obiettivo medio annuale di $1 ng \cdot m^{-3}$.

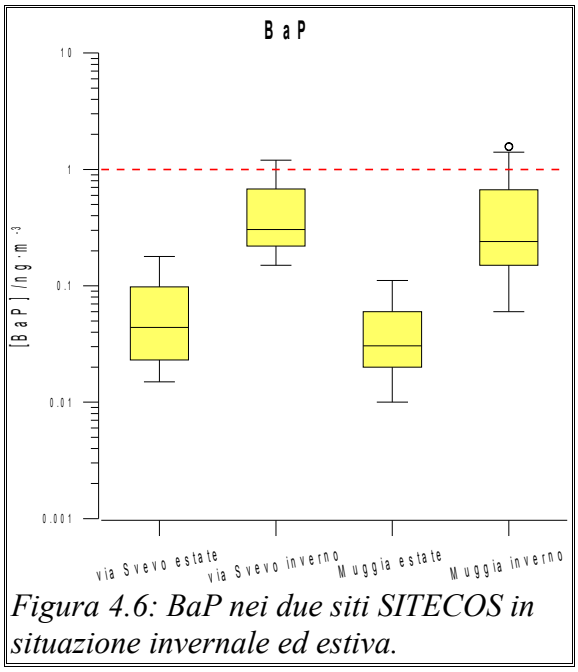


Figura 4.6: BaP nei due siti SITECOS in situazione invernale ed estiva.

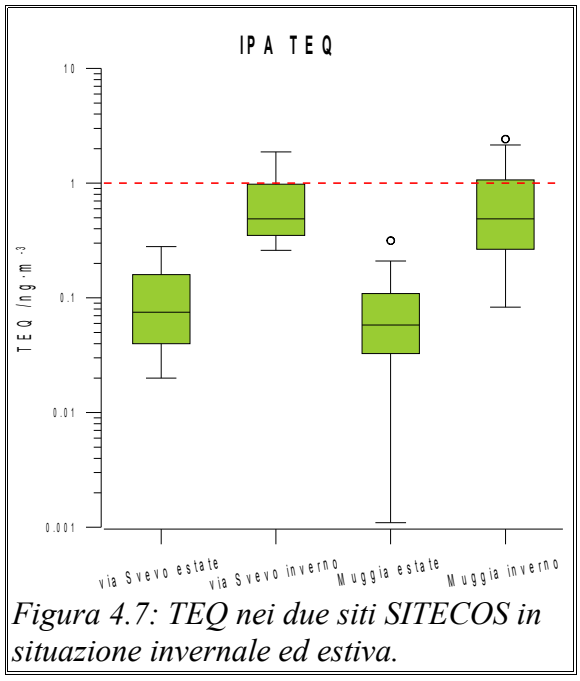


Figura 4.7: TEQ nei due siti SITECOS in situazione invernale ed estiva.

La figura 4.8 riporta il dettaglio dell'evoluzione temporale delle concentrazioni del BaP, che mostra come – nel quadro di sostanziale comparabilità tra i due siti – sporadicamente compaiano episodi che distinguono in maniera significativa via Svevo da Muggia.

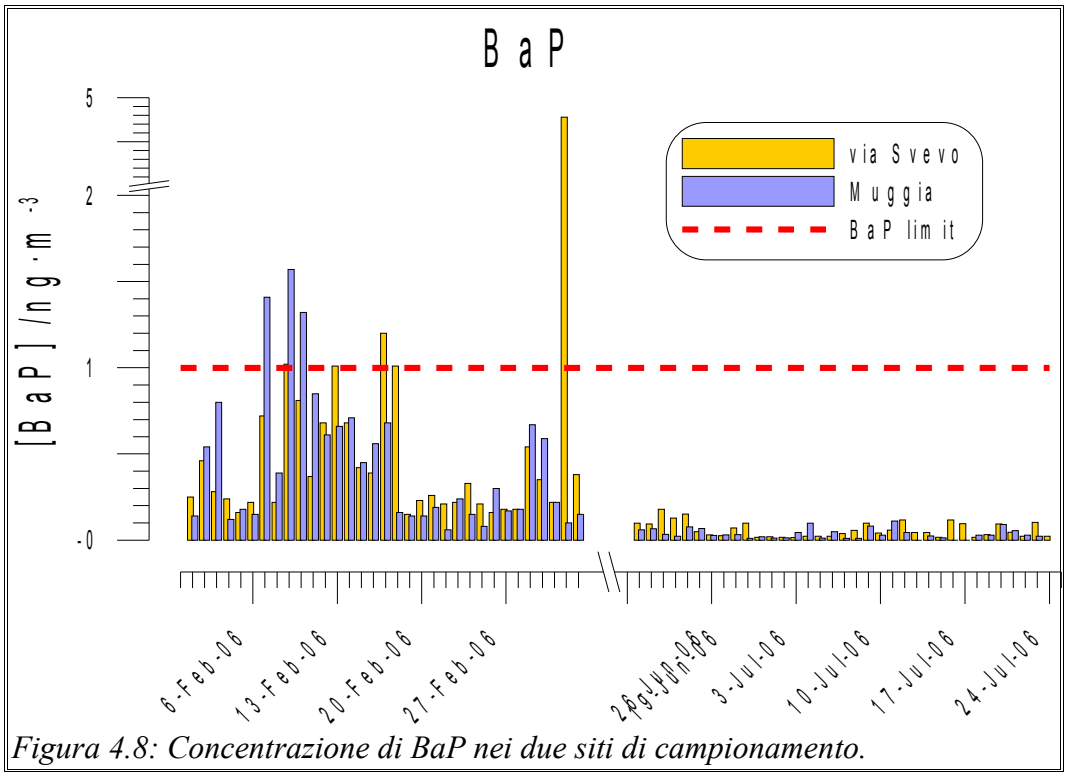


Figura 4.8: Concentrazione di BaP nei due siti di campionamento.

Nelle 33 giornate di campionamento del periodo che va dal 1 febbraio – 5 marzo 2006, in particolare, sono stati registrati in via Svevo 5 sforamenti del valore obiettivo[3,4] di 1ng·m^{-3}, con una media di 0.56ng·m^{-3}, mentre nel periodo che va dal 20 giugno al 24 luglio 2006, tutti i valori sono risultati abbondantemente inferiori al limite di legge, con una media di soli 0.06ng·m^{-3}. Analogamente, a Muggia sono stati 3 gli sforamenti nel periodo invernale (media di 0.44ng·m^{-3}), e nessuno in estate (media di 0.04ng·m^{-3}).

La comparabilità tra i parametri di qualità ambientale rilevati nei due siti è ancora più palese dal confronto fra i profili delle concentrazioni normalizzate medie di tutti gli IPA determinati (figura 4.9), dal quale si evince che gli IPA trovati in via Svevo mediamente hanno la stessa distribuzione di quelli ritrovati a Muggia (le abbondanze relative dei diversi IPA siano comparabili nei due siti), suggerendo un pattern di sorgenti simile che influisce sui due punti di campionamento. I profili rilevati nei punti di campionamento potrebbero essere esaminati accanto ai profili degli IPA misurati alle sorgenti – ove esse fossero disponibili – che possono essere paragonati ad *impronte digitali* per le fonti che contribuiscono agli IPA rilevati in un sito, o potrebbero essere inseriti in più sofisticati modelli a recettore o di bilancio chimico di massa (CMB).

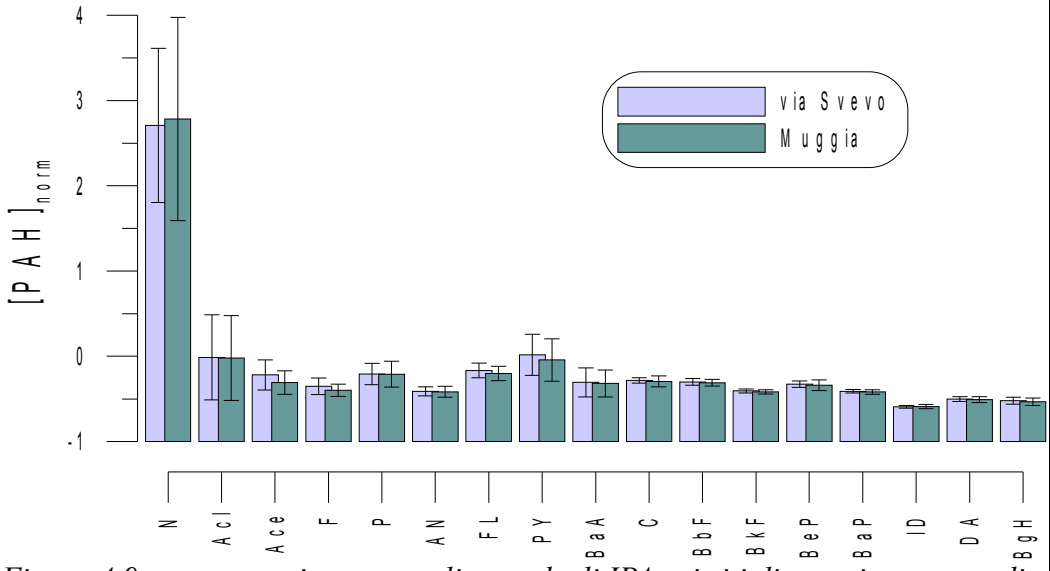


Figura 4.9: concentrazione normalizzata degli IPA nei siti di campionamento di via Svevo e di Muggia; $[PAH]^{i}_{norm} = \frac{[PAH]^{i} - \overline{[PAH]}}{\sigma_{[PAH]}}$.

Le differenze stagionali rilevate, in termini di concentrazioni mediane, sono imputabili a diversi fattori legati alle variazioni dei pattern emissivi (in inverno il contributo del riscaldamento è significativo a differenza che in estate), all'altezza dello strato di rimescolamento (in genere più elevata in estate con conseguente diluizione degli inquinanti emessi), ma anche al fenomeno di *strippaggio*[5] del BaP dal filtro durante il campionamento: il filtro di raccolta del particolato è infatti soggetto, durante tutto il tempo di campionamento, al passaggio dell'aria campionata; questa, a lungo andare, è capace di "strappare" via dal filtro e dal particolato le specie chimiche semivolatili adsorbite, proporzionalmente alla tensione di vapore delle stesse. Tale fenomeno dipende dalla temperatura ed è maggiormente significativo in estate.

Anche al fine di limitare perdite dai filtri di campionamento, possono venir impiegati sistemi di campionamento in cui al filtro segue una sezione in spugna poliuretanica (PUF) o altro materiale (ad es. Tenax) in grado di trattenere i composti volatili che attraversano o desorbono dal filtro di raccolta del particolato.

4.3 Indagini sulla concentrazione di IPA in prossimità dell'impianto siderurgico di Servola

A complemento delle indagini sul $PM_{2.5}$ e sulla suo contenuto a Muggia e a Trieste, in cui ci si è concentrati sugli IPA inalabili, si è impostato uno studio sulle concentrazioni di IPA – e sul benzo[a]pirene in particolare – in prossimità della cokeria della Ferriera di Servola, che si trova a confinare con l'abitato dell'omonimo rione triestino, per evidenziare la rilevanza delle emissioni industriali sulla qualità dell'aria. Problemi di imbrattamento erano stati evidenziati già nei decenni precedenti, ma senza mai giungere a definire un chiaro rischio ambientale.

Tra il 2007 ed il 2008, l'Unità di Ricerca in Chimica Ambientale dell'Università di Trieste – nell'ambito della quale è stato svolto il presente lavoro di tesi – ha intrapreso uno studio, su indicazione della Procura della Repubblica di Trieste, che ha previsto la progettazione e l'esecuzione di uno studio degli IPA nell'aria nell'abitato di Servola.

La prima campagna (capitolo 4.3.1), dal 12 aprile al 28 ottobre 2007, è stata

progettata principalmente per verificare se l'aria in prossimità della Ferriera si potesse definire inquinata. La seconda campagna (capitolo 4.3.2), nella quale sono state riviste le modalità di campionamento per recepire le indicazioni del Decreto Legislativo 152/071[3], appena entrato in vigore, è durata dal 20 aprile al 10 dicembre 2008 ed ha avuto lo scopo di verificare l'entità dell'impatto della Ferriera sulla qualità dell'aria nella zona abitata ad essa adiacente.

4.3.1 2007: Campagna PTS+PUF hv

Per i campionamenti effettuati durante la prima campagna di PTS+PUF hv, sono stati utilizzati due campionatori ad alto volume di aspirazione per PTS dotati di filtro PUF per la ritenzione degli inquinanti in fase vapore.

Il primo campionatore è stato posizionato in prossimità del perimetro della Ferriera di Servola, il secondo nei pressi dell'Università, a circa 4½Km dalla zona industriale ed in una zona non soggetta a emissioni importanti di particolato atmosferico ed IPA (figura 4.10).

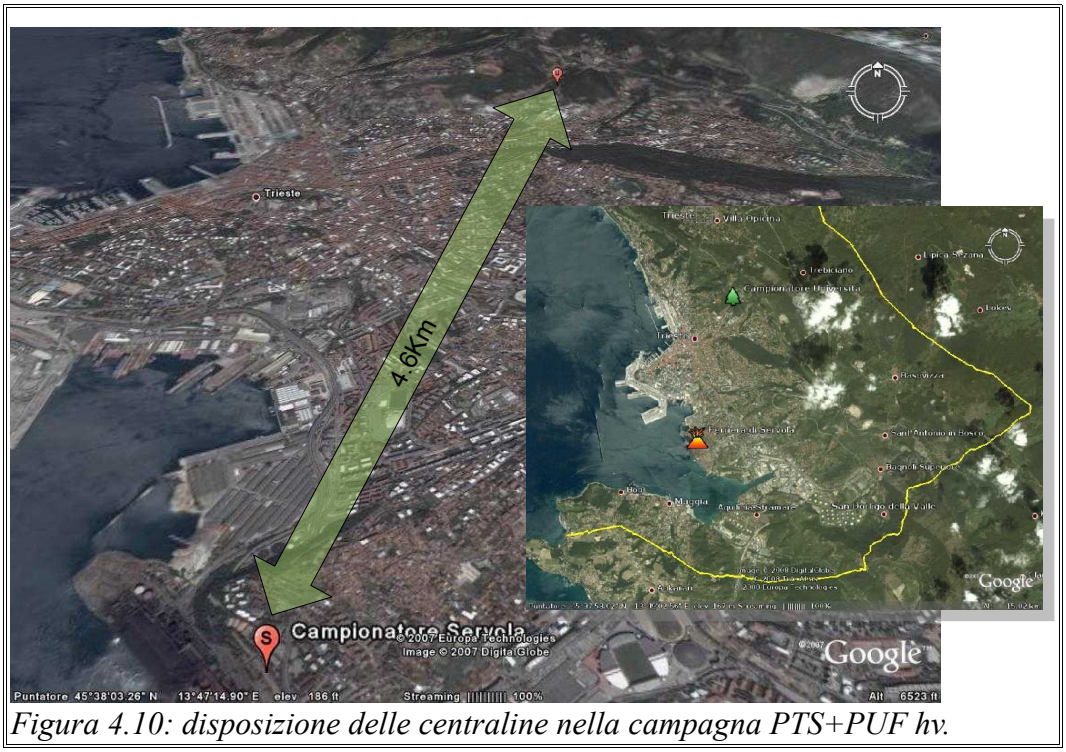


Figura 4.10: disposizione delle centraline nella campagna PTS+PUF hv.

I risultati dello studio sono stati importanti per evidenziare come in prossimità dell'impianto industriale la qualità dell'aria sia stata fortemente alterata sia per

quanto riguarda le emissioni di polveri che per quelle di IPA. I giorni in cui sono stati effettuati i campionamenti sono stati selezionati evitando, ove possibile, situazioni meteorologiche di pioggia o ventosità elevata. I risultati analitici sono riportati in tabella nel capitolo 6.

Per quanto riguarda il Particolato Totale Sospeso (PTS) in atmosfera, è stata rilevata una concentrazione sempre più elevata a Servola nei pressi della Ferriera, in media 5 volte superiore a quella registrata all'Università. In particolare a Servola si sono registrate concentrazioni di PTS anche superiori ai 500µg·m^{-3} nelle 24h contro un livello di attenzione[4] di 150µg·m^{-3} e di allarme di 300µg·m^{-3} (figura 4.11).

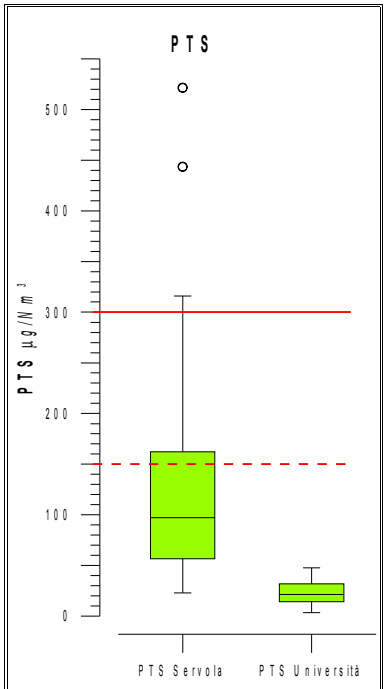


Figura 4.11: PTS misurato nei due siti.

Relativamente agli IPA, le situazioni riscontrate sono risultate essere ancora più estreme: mentre nel sito universitario in 66 giornate di campionamento non è stato registrato nessun superamento del limite obiettivo giornaliero di 1ng·m^{-3} di BaP (massimo registrato pari a 0.7ng·m^{-3}), nei pressi della Ferriera i superamenti registrati sono stati, su 81 giornate di campionamento, ben 53 (65%), con una media registrata di 18.8ng·m^{-3} e valore massimo registrato il 13 luglio 2007 di ben 115.2ng·m^{-3}.

Analizzando i valori di tossicità equivalente (TEQ) le differenze appaiono ancora più drammatiche: mentre all'Università si registra un solo sforamento del valore di 1ng·m^{-3}, a Servola gli sforamenti sono stati 63 (78%) con una media di 79.4ng·m^{-3} ed un massimo di 523ng·m^{-3}.

Complessivamente, risulta che gli IPA a Servola sono presenti mediamente in concentrazioni di due ordini di grandezza superiori a quelle registrate nei pressi dell'Università e comunque, per quanto riguarda il BaP, oltre il 75% delle giornate campionate sono risultate essere al di sopra del limite obiettivo[3,4] di 1ng·m^{-3} (figura 4.12).

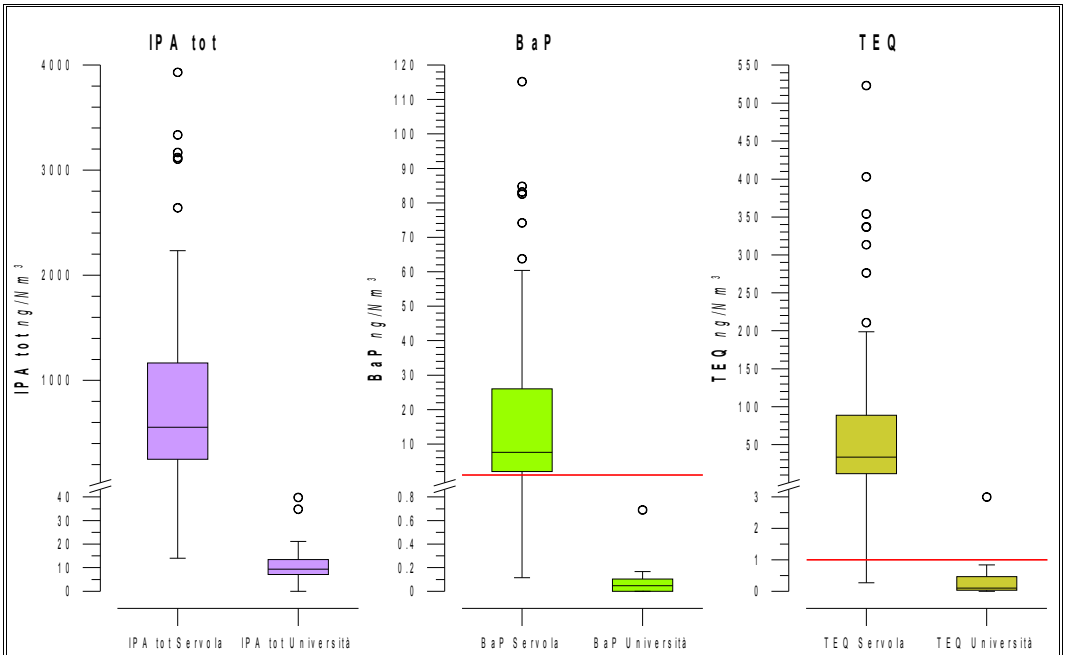


Figura 4.12: boxplot dei valori di concentrazione di ΣIPA e BaP e della tossicità equivalente (TEQ) registrati nei due siti.

Dal confronto fra i profili degli IPA (ovvero le concentrazioni normalizzate medie degli IPA) nei due siti (figura 4.13) si rileva che gli IPA campionati presso l'Università sono presenti in miscele qualitativamente simili a quelle campionate presso la Ferriera di Servola, nonostante i due ordini di grandezza di differenza nelle concentrazioni assolute determinate nei due siti.

Oltre alla diluizione nei 4.6Km di distanza tra il sito prossimo alla sorgente industriale e il sito remoto, si dovrebbero evidenziare effetti di altre sorgenti di IPA sicuramente presenti nel tessuto cittadino, quali il traffico urbano e il riscaldamento domestico. Queste fonti, tuttavia, non sembrano influire significativamente sul fingerprint rilevato presso l'Università.

Va notato che le differenze riscontrabili fra i profili degli IPA della campagna SITECOS (figura 4.9) e quelle della campagna PTS+PUF hv (figura 4.13) sono imputabili – oltre che al diverso periodo di campionamento – alla diversa metodica di campionamento che nel primo caso prevede il campionamento con bassi volumi di aspirazione (ca. 42L·min^{-1}) senza sistemi di ritenzione degli inquinanti di back-up degli inquinanti volatili, mentre nel secondo caso consiste nel campionamento con alti volumi di aspirazione (ca. 225L·min^{-1}, normalizzati a T=25°C) con la

presenza di un filtro di back-up di poliuretano espanso (PUF) per la ritenzione degli analiti volatili.

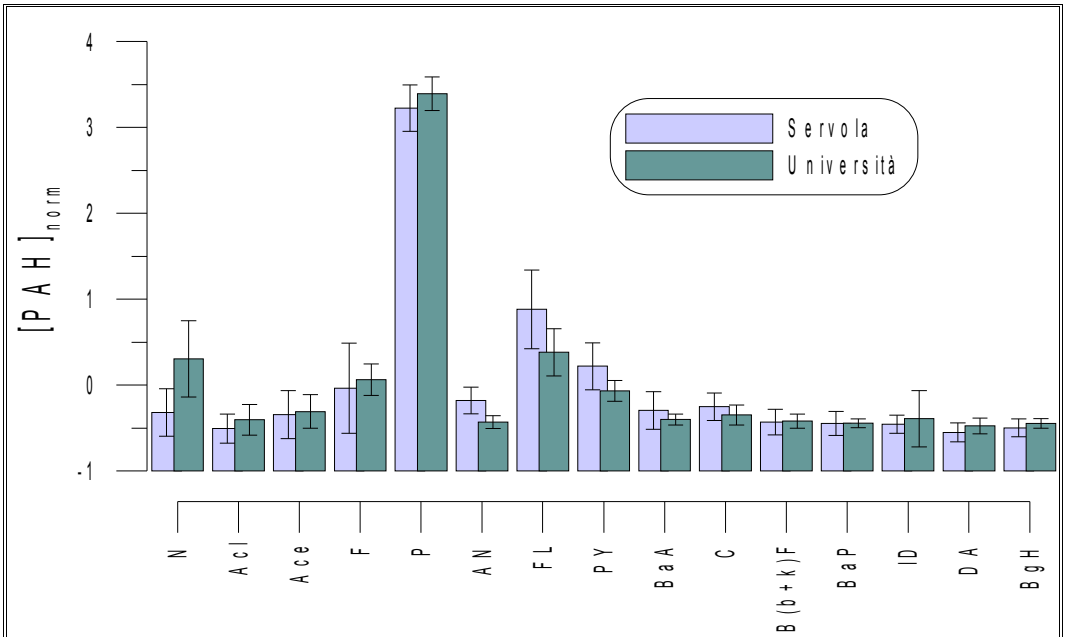


Figura 4.13: concentrazione normalizzata degli IPA nei siti di campionamento di Servola e dell'Università; $[PAH]^{i}_{norm} = \frac{[PAH]^{i} - \overline{[PAH]}}{\sigma_{[PAH]}}$.

L'azione di strippaggio associata all'aspirazione di alti volumi d'aria probabilmente non consente che esso venga trattenuto neppure sul PUF, per cui si ha una sensibile riduzione della rilevanza quantitativa relativa di questo analita rispetto agli altri. Il fenantrene (P) viene invece trattenuto in maniera molto efficiente dal sistema di campionamento impiegato. In questa campagna di campionamento ed analisi, gli isomeri benzo[b]fluorantene e benzo[k]fluorantene sono stati considerati come somma, a causa di limiti delle colonne cromatografiche impiegate, comuni per sistemi gas-cromatografici comparabili al nostro.

4.3.1.1 Interconfronto con il laboratorio metrologico di ISPRA ed ARPA-FVG

A metà 2007, in considerazione della rilevanza delle evidenze sperimentali raccolte sulla presenza nell'ambiente di polveri e inquinanti cancerogeni, è stato impostato un lavoro di interconfronto tra le metodiche impiegate dal nostro gruppo di ricerca, dall'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli

Venezia Giulia e il laboratorio metrologico dell'APAT (ora ISPRA) «per validare i dati finora raccolti e svolgere ulteriori monitoraggi sulle emissioni»[6-10].

A tal fine, l'APAT pose le proprie centraline di monitoraggio accanto alle nostre centraline PTS, PM_{10} e $PM_{2.5}$ e all'unità mobile dell'ARPA-FVG, e venne condotto un interconfronto tra i quattro soggetti (APAT, ARPA-FVG, laboratorio INCA di Marghera, Università di Trieste) coinvolti nell'analisi della qualità dell'aria nei pressi della Ferriera.

I risultati dell'interconfronto[11,12] hanno confermato la bontà del metodo di campionamento del PM_{10} utilizzato dalla nostra Unità di Ricerca (figura 4.14), sia le capacità analitiche del nostro laboratorio nella determinazione di IPA in diverse matrici ambientali.

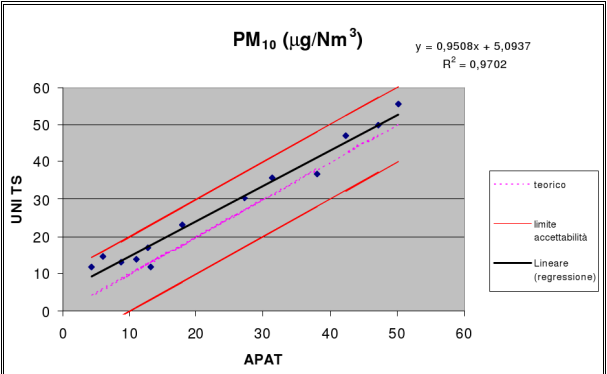


Figura 4.14: confronto delle determinazioni di PM_{10} effettuate dall'APAT e dall'Università di Trieste.

Per valutare queste capacità, il protocollo dell'interconfronto prevedeva che i laboratori coinvolti eseguissero l'analisi di tre materiali certificati, due dei quali distribuiti come campioni ciechi (*Freshwater harbour sediment (PAH's) BCR Certified Reference Material*, BCR535; *Sewage sludge (PAH's) BCR Certified Reference Material*, BCR088) ed il terzo distribuito in chiaro come controllo di qualità interno (*Diesel Particulate Matter*, NIST 1650b).

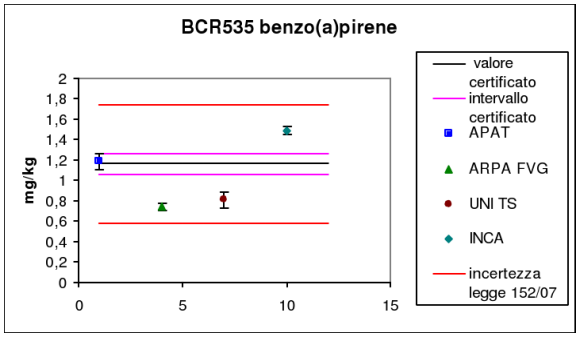


Figura 4.15: valori di BaP misurati dai laboratori nel BCR535.

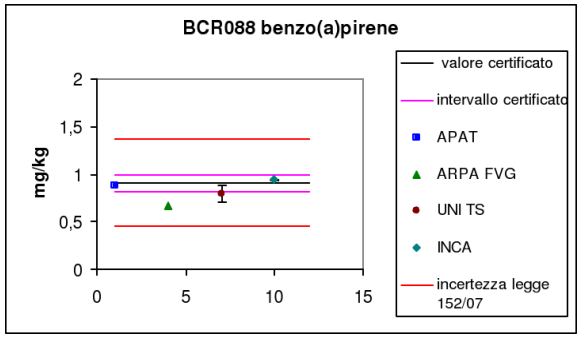


Figura 4.16: valori di BaP misurati dai laboratori nel BCR088.

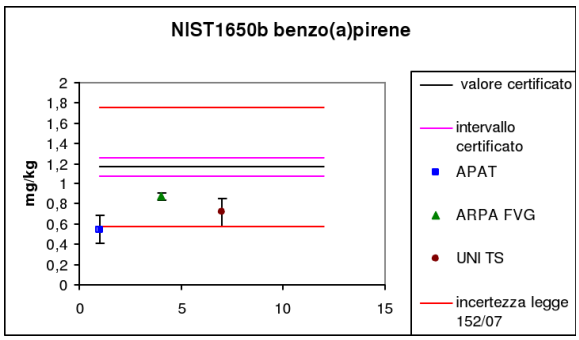


Figura 4.17: valori di BaP misurati dai laboratori nel NIST 1650b.

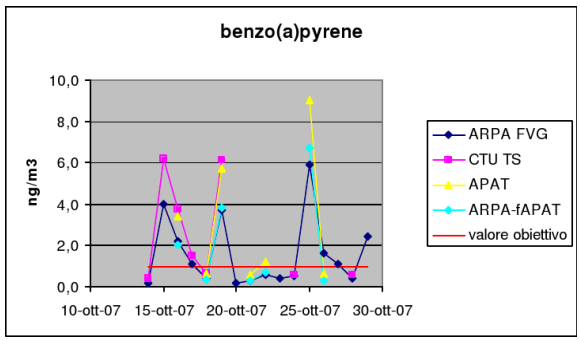


Figura 4.18: valori giornalieri di BaP misurati dai laboratori nel PM_{10} (PTS nel nostro caso).

Per brevità, nelle figure 4.15-4.18 viene riportato graficamente, per il solo benzo[a]pirene, il risultato del confronto delle analisi eseguite sui tre materiali certificati e sul PM_{10} raccolto. Come si può vedere, tutti e quattro gli enti coinvolti nell'indagine hanno fornito risultati che rientrano pienamente nell'intervallo di incertezza del 50% definito dal Dlgs 152/07. Ciò è risultato essere valido anche per tutti gli altri analiti, con un'eccezione per quanto riguarda l'indeno[1,2,3-c,d]pirene che sia il nostro laboratorio che quello di APAT hanno sottostimato di oltre il 50% rispetto al valore certificato. È stata identificata la misure correttiva per eliminare questa inaccuratezza, consistente nell'impostazione di una temperatura di estrazione in ASE più elevata (140°C invece di 100°C), come effettuato dal laboratorio INCA di Marghera.

La verifica della filiera di pesata per la determinazione del PM_{10} ha evidenziato prestazioni pienamente soddisfacenti, in linea con i risultati conseguiti dal laboratorio metrologico di APAT.

Le conclusioni dell'interconfronto sono state infine che i quattro laboratori coinvolti nell'interconfronto, nonostante abbiano utilizzato metodologie di campionamento e procedure analitiche differenti, hanno prodotto dati confrontabili e rispondenti ai requisiti di qualità previsti dal Dlgs 152/07, in particolare per il benzo[a]pirene[11].

Anche a seguito delle evidenze sperimentali raccolte, l'impianto siderurgico ha effettuato investimenti ed adeguamenti, come ad esempio lo sdoppiamento del riscaldo delle batterie dei forni della cokeria che consente una cottura con migliore controllo del coke e minori emissioni in fase di sfornamento.

4.3.2 2008: Campagna PM_{10} hv

A seguito del verificato impatto della Ferriera sulla qualità dell'aria, un ulteriore studio è stato condotto nel 2008 per valutare con maggiore precisione l'entità di tale impatto nella zona abitata adiacente all'impianto siderurgico.

Per la valutazione delle concentrazioni degli IPA aerodispersi nell'aria ambiente, la comunità europea ha promulgato la direttiva 2004/107/CE, che in Italia è in vigore dall'autunno 2007 e prevede la determinazione del benzo[a]pirene nel PM_{10}, da effettuarsi secondo le indicazioni della EN 15549:2008 "Air quality. Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pyrene in ambient air" approvato dal CEN il 2 febbraio 2008. Sono previste anche misure sulle deposizioni, senza indicare per queste valori obiettivo. Per i campionamenti effettuati durante la seconda campagna in prossimità della Ferriera, sono stati utilizzati due campionatori ad alto volume di aspirazione dotati di teste PM_{10} normate, ma privi del filtro PUF.

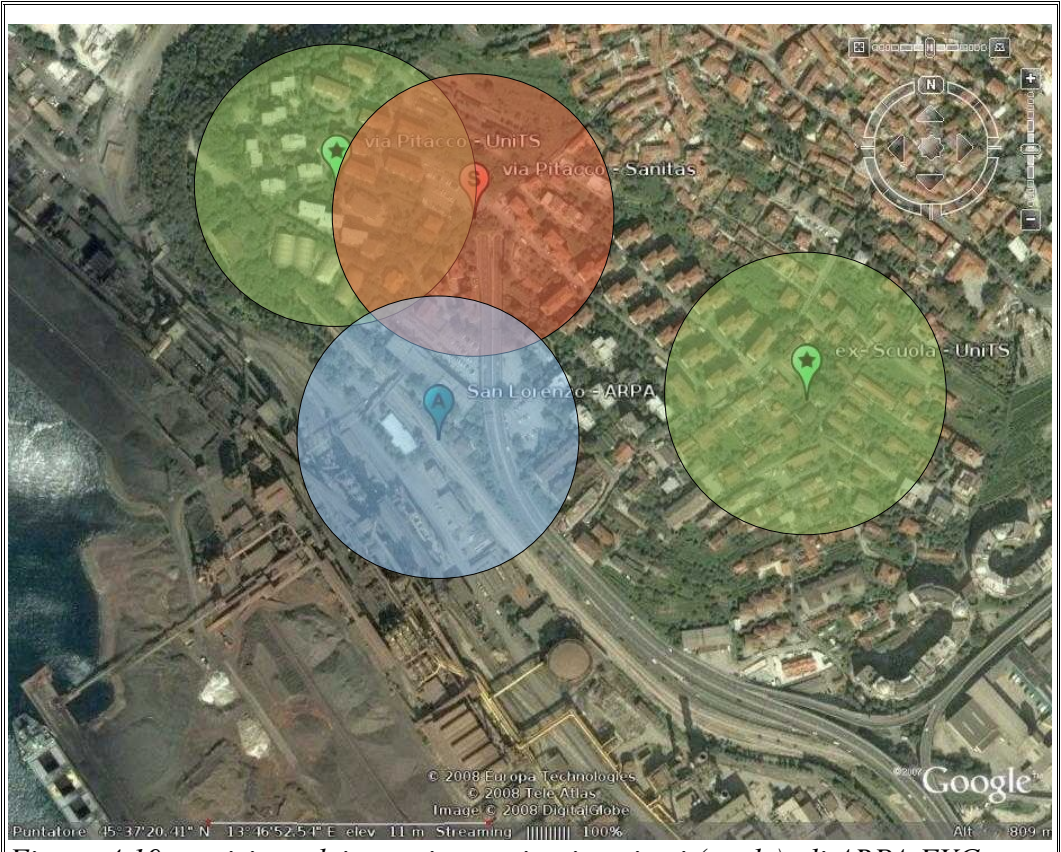


Figura 4.19: posizione dei campionatori universitari (verde), di ARPA-FVG (azzurro) e di Sanitas (rosso).

I campionatori con teste di campionamento conformi allo standard EN 12341 sono stati collocati entrambi nell'abitato prossimo alla Ferriera, il primo a 200m dall'impianto in direzione NE (sito “via Pitacco”), il secondo a 500m dall'impianto in direzione E (sito “ex Scuola”). Essi sono rappresentativi, secondo il Dlgs 152/07, un area circolare di raggio pari a 125m, che copre per entrambi zone riccamente abitate (figura 4.19).

Le aree verdi sono centrate sui campionatori dell’Università (via Pitacco in alto a sinistra, ex Scuola in via dei Giardini a destra), l’area azzurra è centrata su un campionatore di ARPA-FVG in via San Lorenzo in Selva, dislocato vicino alla stazione ferroviaria di Servola, ove solo pochi individui hanno abitazione. L'area rossa è centrata sul campionatore della ditta Sanitas, collocato in via Pitacco, in posizione intermedia tra Università/Via Pitacco e ARPA/Via S.Lorenzo in Selva.

I dati determinati sperimentalmente sono riportati in tabella nel capitolo 6.

Per quanto riguarda le concentrazioni rilevate di PM_{10}, si vede (figura 4.20, boxplot verdi) che i due siti appaiono sostanzialmente equivalenti, con valori leggermente più alti nel sito di via Pitacco, più vicino alle sorgenti di particolato situate all'interno dell'impianto siderurgico.

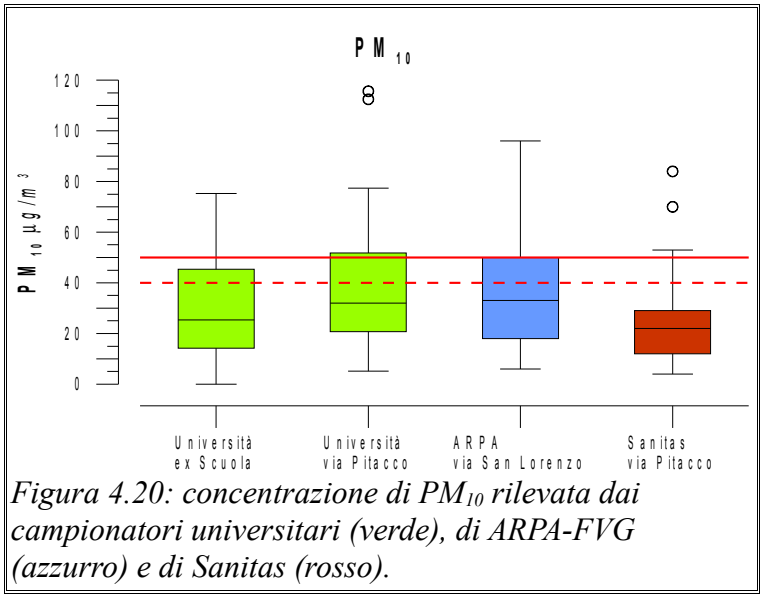


Figura 4.20: concentrazione di PM_{10} rilevata dai campionatori universitari (verde), di ARPA-FVG (azzurro) e di Sanitas (rosso).

Sempre in figura 4.20 vengono confrontati i valori di PM_{10} rilevati nello stesso periodo dai nostri campionatori e da altri campionatori non universitari posti nei

pressi della Ferriera di Servola. I valori Università/via Pitacco mostrano una distribuzione di dati che ha elevata somiglianza con quella registrata da ARPA-FVG con il campionatore di via San Lorenzo in Selva. Inoltre si osserva che il nostro campionatore di via Pitacco è rappresentativo di un'area per gran parte sovrapponibile con quella del campionatore Sanitas (rosso, si veda la figura 4.19). Ciò nonostante si nota come i valori registrati da quest'ultimo siano sensibilmente inferiori a quelli registrati dal primo.

Il campionatore Università/ex-Scuola ha registrato, fra il 28 febbraio ed il 12 dicembre 2008, 9 sforamenti del limite di PM_{10} di 50µg·m^{-3} su 45 giornate di campionamento (20% di sforamenti, 29.0µg·m^{-3} di media di PM_{10}); nel sito di via Pitacco si sono registrati 12 sforamenti su 47 giornate di campionamento (26%, media di 37.6µg·m^{-3}), così come il campionatore ARPA ha registrato 12 sforamenti su 46 giornate (26%, media di 35.2µg·m^{-3}). Il campionatore Sanitas (società incaricata dal gruppo Lucchini-Servestal, proprietario della Ferriera), situato tra questi ultimi due campionatori, nello stesso periodo ha registrato invece solo 3 sforamenti su 38 giornate (8%, media di 24.7µg·m^{-3}). I dati numerici sono riportati in tabella nel capitolo 6.

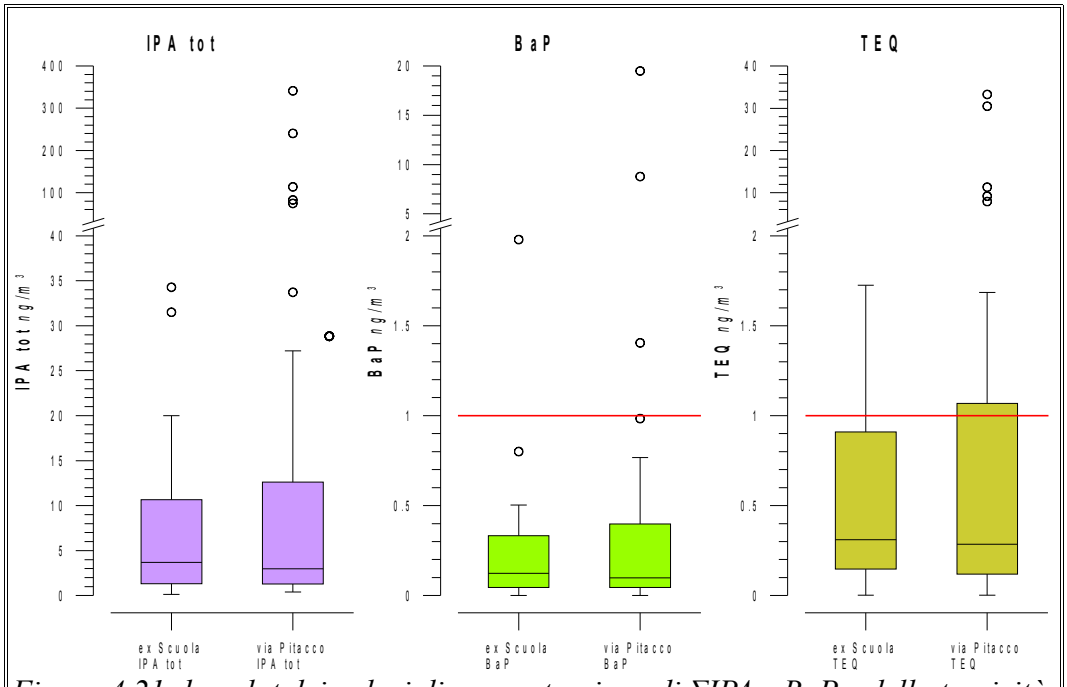


Figura 4.21: boxplot dei valori di concentrazione di ΣIPA e BaP e della tossicità equivalente (TEQ) determinati per i due siti.

La determinazione del contenuto di IPA nel PM_{10} mostra come le situazioni rilevate dal nostro campionatore di via Pitacco, posizionato tra vari condomini, facciano rilevare una situazione ambientale non migliore di quanto rilevato da ARPA-FVG alla stazione ferroviaria, prossima al perimetro industriale, e in cui si erano evidenziate criticità significative nella precedente campagna sulla presenza di IPA aerodispersi.

Va evidenziato come nei due siti dall'Università, si siano rilevati nel 2008 solo sforamenti sporadici rispetto al valore obiettivo di media annuale disponibile per il benzo[a]pirene, fissato a $1ng \cdot m^{-3}$ (figura 4.21). Singoli episodi rilevati in via Pitacco evidenziano ancora la presenza sporadica nell'aria ambiente di concentrazioni anomale di questo inquinante cancerogeno.

I boxplot sono infatti sovrapponibili, ed i valori mediani (meno influenzati dagli outliers) delle concentrazioni rilevate sono infatti molto simili nei siti di via Pitacco e dell'ex Scuola, come evidenziato dalla tabella 2:

	ΣIPA		**BaP**		**TEQ**	
	ex Scuola	**via Pitacco**	**ex Scuola**	**via Pitacco**	**ex Scuola**	**via Pitacco**
	ng/m³	*ng/m³*	*ng/m³*	*ng/m³*	*ng/m³*	*ng/m³*
n°	43	47	43	47	43	47
media	6.8	23.3	0.2	1.0	0.6	2.4
dev. st.	7.9	62.1	0.7	6.7	0.3	3.2
mediana	3.7	3.0	0.1	0.1	0.3	0.3
max	34.3	341.2	2.0	19.5	3.8	33.3

Tabella 2: confronto fra i siti di via Pitacco ed ex-Scuola.

In 47 giornate di campionamento nel sito di via Pitacco sono infatti stati registrati 6 superamenti del valore obiettivo di $1ng \cdot m^{-3}$ (13%) contro un solo sforamento su 43 giornate nel sito dell'ex Scuola. Va notato anche che i pur rari valori anomali registrati in via Pitacco sono quasi tutti di magnitudine elevata ($19.5ng \cdot m^{-3}$, $8.8ng \cdot m^{-3}$, $4.9ng \cdot m^{-3}$, $3.6ng \cdot m^{-3}$, $3.1ng \cdot m^{-3}$, $1.4ng \cdot m^{-3}$) rispetto al singolo sforamento nell'ex Scuola ($2.0ng \cdot m^{-3}$); valori che appaiono tanto più anomali se confrontati con la mediana di $0.1ng \cdot m^{-3}$, identica in entrambi i siti. Il valore medio del BaP in via Pitacco nelle 47 giornate di campionamento risulta, infine, pari al valore obiettivo posto dal Dlgs 152/07 e dal D.M. 25/11/1994.

Il confronto fra i profili degli IPA nei due siti (figura 4.22), mostra nuovamente

una notevole somiglianza fra le miscele di IPA registrate nei due siti servolani. Si nota però anche una maggiore dispersione dei valori, evidenziata dalla maggiore estensione delle barre d'errore rispetto a quelle calcolate per la campagna SITECOS (figura 4.9) e la campagna PTS+PUF hv (figura 4.13). Ciò potrebbe essere spiegato dal fatto che in generale i livelli di IPA riscontrati in quest'ultima campagna sono stati relativamente bassi (anche per i miglioramenti apportati all'impianto e probabilmente per una maggiore attenzione nella conduzione dello stesso) con sporadici casi di criticità che ne hanno reso più variabili i profili.

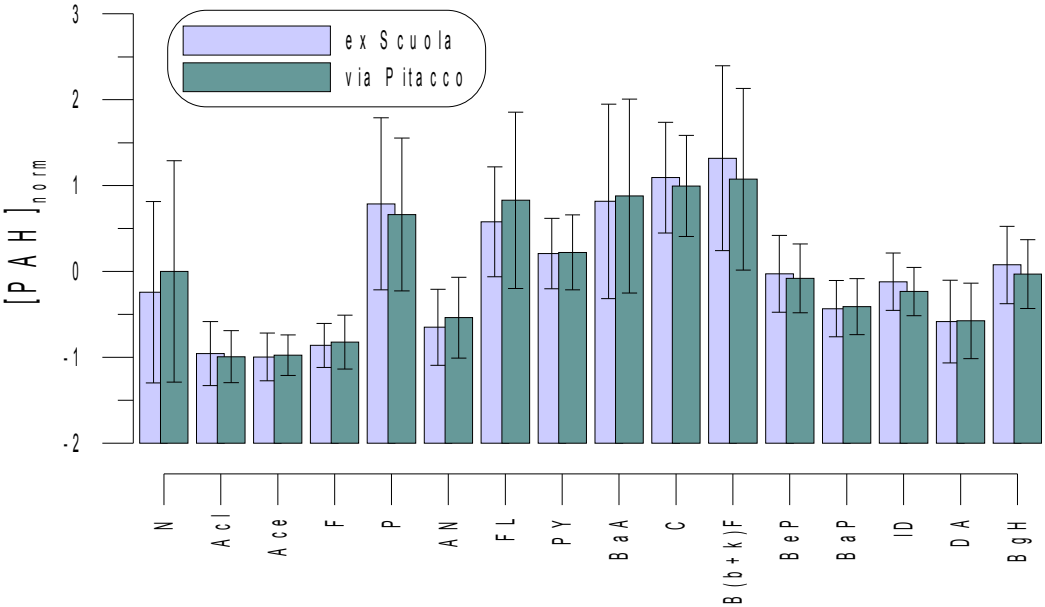


Figura 4.22: concentrazione normalizzata degli IPA nei siti di campionamento di Servola e dell'Università; $[PAH]^{i}_{norm} = \frac{[PAH]^{i} - \overline{[PAH]}}{\sigma_{[PAH]}}$.

Complessivamente, dal confronto con la campagna PTS+PUF hv (capitolo 4.3.1) abbiamo rilevato un apprezzabile miglioramento della situazione complessiva, sia in termini di particolato atmosferico che di Idrocarburi Policiclici Aromatici nell'area dell'abitato di Servola prossimo alla Ferriera. Tale miglioramento è riconducibile a più fattori:

- ai lavori di riqualificazione dell'impianto siderurgico per l'ottenimento dell'Autorizzazione Integrata Ambientale all'esercizio dell'impianto[13];
- alle condizioni meteorologiche in cui sono stati effettuati i campionamenti,

che non hanno influenzato in maniera estrema la qualità dell'aria;

- alla possibile perdita di una parte degli IPA (in particolare dei più volatili) a seguito del l'utilizzo di campionatori ad alto volume privi di schiuma adsorbente.

4.4 Confronto dei profili degli IPA meno volatili rilevati nelle campagne di campionamento sul particolato $PM_{2.5}$ (2006), su PTS+PUF (2007) e su PM_{10} (2008)

Al fine di effettuare un confronto tra i risultati degli studi condotti sulla presenza di IPA determinati dallo scrivente nel 2007 e 2008, e dal laboratorio del dipartimento di Trieste di ARPA-FVG nel 2006, campionati su particolato atmosferico con dispositivi e selezioni granulometriche diverse, si è optato per esaminare le abbondanze relative degli IPA più pesanti presenti nel particellato, ovvero quelli meno soggetti a fenomeni di partizione solido/gas perché aventi tensioni di vapore molto basse.

Questi sono il benzo[a]antracene, il crisene, il benzo[b]fluorantene + benzo[k]fluorantene, il benzo[a]pirene, il dibenz[a,h]antracene, l'indeno[1,2,3-c,d]pirene ed il benzo[g,h,i]perilene, aventi tensioni di vapore $p^0 < 10^{-4}$Pa a 25°C. Questi otto composti sono indicati dall'US-EPA come probabili cancerogeni (con eccezione del benzo[g,h,i]perilene) e vengono selezionati tra gli inquinanti atmosferici da monitorare.

I profili medi normalizzati rilevati per i tre studi sono riportati nella figura 4.23, da cui si può apprezzare come, per la frazione più pesante e tossica degli IPA, le abbondanze relative dei singoli composti siano poco dipendenti dal sistema di campionamento impiegato.

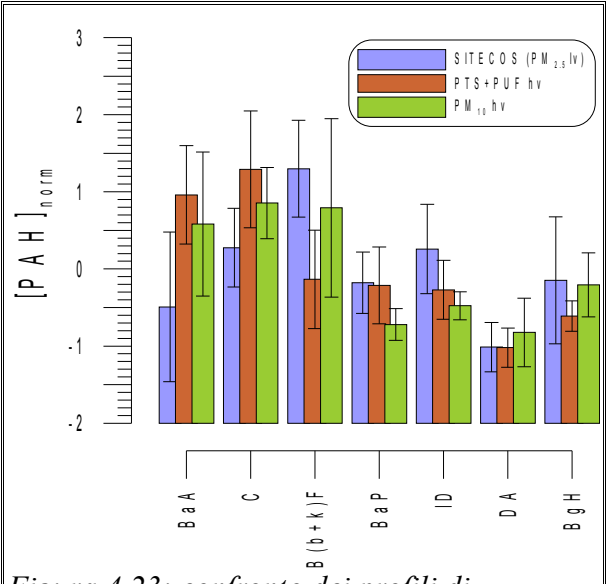


Figura 4.23: confronto dei profili di concentrazione normalizzati per gli IPA pesanti nelle tre diverse campagne di campionamento di particolato.

Degne di nota risultano forse le variabilità del benzo[a]antracene misu-

rato sul $PM_{2.5}$, e della somma (benzo[b]fluorantene + benzo[k]fluorantene) misurata sul PM_{10}, che vengono acquisite come evidenze sperimentali la cui interpretazione richiede un approfondimento.

4.5 Biomonitoraggio con Mytilus galloprovincialis

A seguito delle evidenze raccolte tramite i monitoraggi del particolato atmosferico sulla presenza di IPA in prossimità dell'impianto siderurgico di Servola, si è impostato nel 2008 uno studio che impiega molluschi bivalvi quali bioaccumulatori per verificare un'eventuale contaminazione anche dell'ambiente marino[14]. Studi che mettono in relazione contaminazione atmosferica e impatti sull'ecosistema marino in prossimità di impianti costieri di produzione del coke sono stati realizzati in Liguria prima della dismissione del sito siderurgico di Cornigliano[15,16].

La valutazione del bioaccumulo consente di ottenere una valutazione del grado di contaminazione dell'area costiera secondo una misura "integrata nel tempo" e non riferibile, quindi, al solo momento in cui è stato effettuato il prelievo. Risulta rilevante stimare la "biodisponibilità" delle sostanze tossiche presenti nell'ambiente marino anche al fine della valutazione del rischio legato al trasferimento degli IPA attraverso le catene alimentari.

Si sono impiegati organismi trapiantati, trasferendo due reste di *Mytilus galloprovincialis* adulti – provenienti dagli allevamenti in mare aperto di Santa Croce (45°43'10.16"N, 13°41'37.30"E) non influenzati da fonti prossime di contaminazione da IPA – all'ingresso del porticciolo di Servola (45°36'47.91"N, 13°46'59.21"E), stretto fra la Ferriera e il terminal della SIOT (Società Italiana per l'Oleodotto Transalpino). Tale sito, per la sua collocazione, è potenzialmente sottoposto ad importanti contributi di IPA ed altri inquinanti, sia per lisciviazione degli adiacenti cumuli di materiali della Ferriera (loppe, carboni), sia per la prossimità di scarichi a mare della stessa, sia per la deposizione del particolato e degli inquinanti emessi o risollevati dai piazzali dell'impianto siderurgico, sia per lo sversamento accidentale di greggio dalle petroliere che operano al terminal petroli.

Studi effettuati alla fine degli anni novanta del secolo scorso sulla presenza di IPA nei sedimenti prospicienti l'area considerata[17], hanno evidenziato come

rapporti diagnostici tra congeneri (ad es. tra fenantrene ed antracene e tra fluorantene e pirene[18]) indichino un'origine pirolitica (probabilmente siderurgica) e non petrogenica (da sversamenti di idrocarburi).

Per un periodo di cinque mesi da aprile ad agosto 2008, con cadenza mensile è stata valutata la biometria (dimensioni e peso dei mitili, contenuto lipidico) dei mitili nei due siti ed il loro bioaccumulo di IPA in branchie, epatopancreas e la rimanente parte del corpo, correlato al contenuto lipidico di tali tessuti.

4.5.1 Biometria

I mitili raccolti di volta in volta nei due siti sono stati accuratamente misurati (altezza, lunghezza e larghezza) e pesati. I risultati di tali misurazioni sono riportati nelle figure 4.24-4.27, dalle quali si può apprezzare come la crescita dei mitili recuperati a Servola appaia notevolmente inibita fin dal primo mese. I mitili prelevati nell'allevamento di S. Croce risultano mediamente più grossi riguardo a tutte le misurazioni eseguite, fin già dopo il primo mese dal trapianto; segno, molto probabilmente, di un maggiore stato di salute a Santa Croce ovvero di una situazione di maggiore stress presso il porticciolo di Servola.

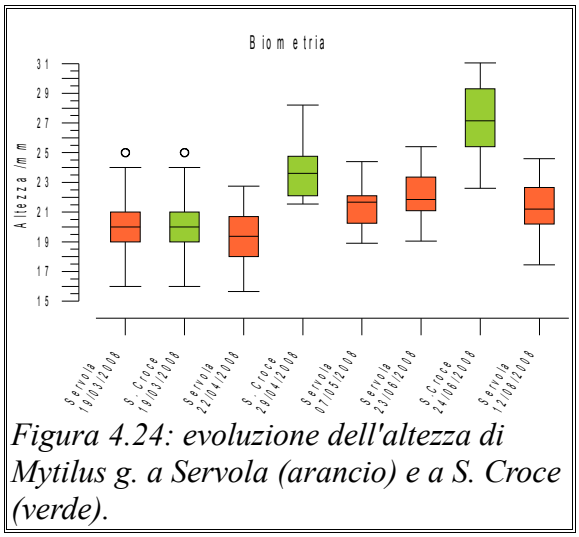


Figura 4.24: evoluzione dell'altezza di Mytilus g. a Servola (arancio) e a S. Croce (verde).

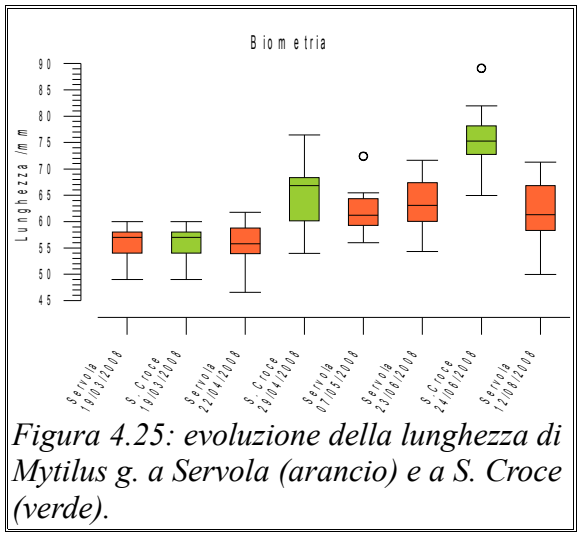


Figura 4.25: evoluzione della lunghezza di Mytilus g. a Servola (arancio) e a S. Croce (verde).

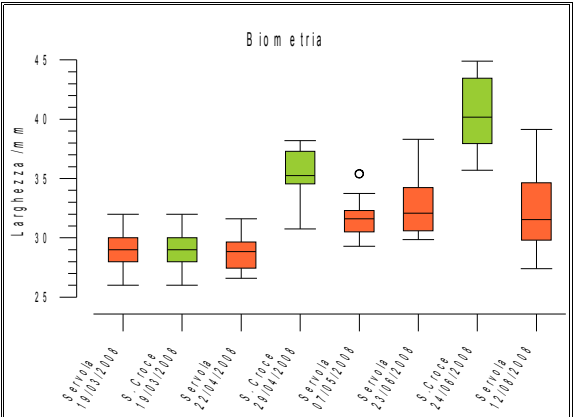


Figura 4.26: evoluzione della larghezza di Mytilus g. a Servola (arancio) e a S. Croce (verde).

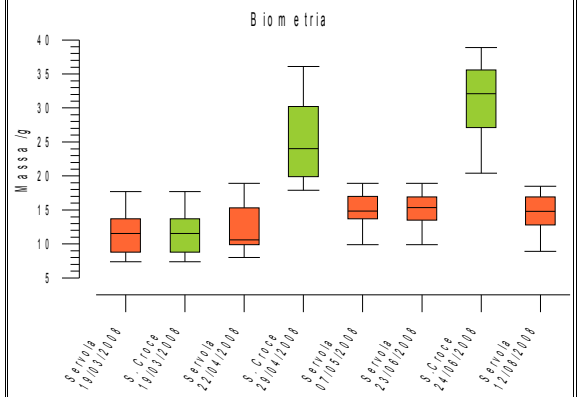


Figura 4.27: evoluzione della massa di Mytilus g. a Servola (arancio) e a S. Croce (verde).

La determinazione del contenuto lipidico, sintetizzato nelle figure 4.28-4.30 per quanto riguarda le branchie, l'epatopancreas ed il resto del corpo, non evidenzia con analoga forza le differenze riscontrate nella biometria delle figure 4.24-4.27.

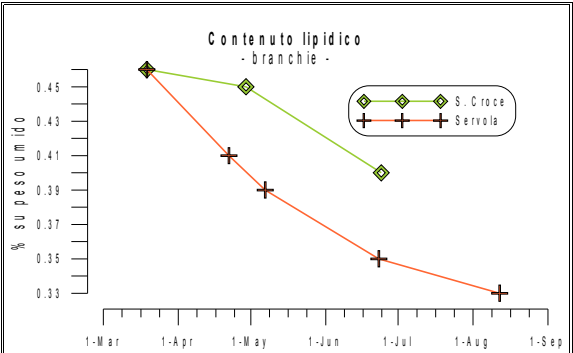


Figura 4.28: evoluzione del contenuto lipidico in branchie di Mytilus g.

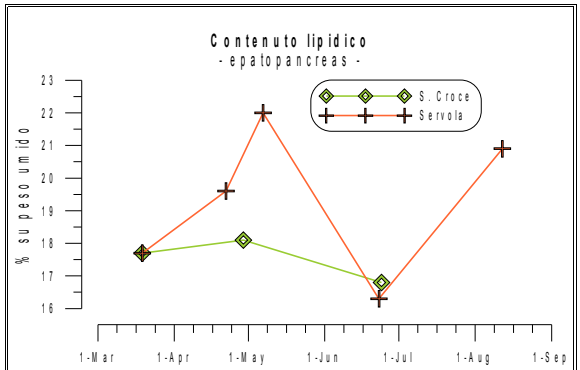


Figura 4.29: evoluzione del contenuto lipidico in epatopancreas di Mytilus g.

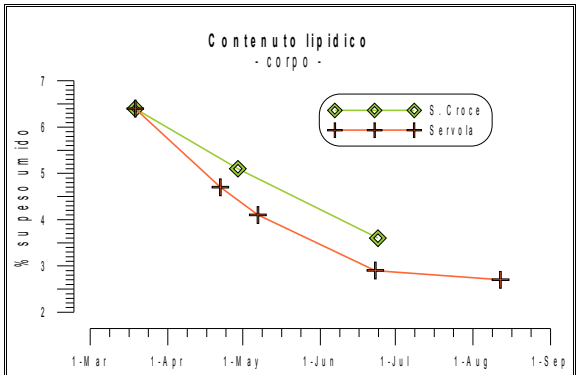


Figura 4.30: evoluzione del contenuto lipidico di Mytilus g. privato di branchie ed epatopancreas.

Si nota invece un andamento discordante per quanto riguarda l'andamento del contenuto lipidico nell'epatopancreas con quello determinato in branchie e resto del corpo: in questi ultimi, così come nell'epatopancreas dei mitili di Santa Croce, c'è infatti una generale diminuzione della percentuale di massa grassa nel periodo di osservazione, mentre nell'epatopancreas dei mitili di Servola l'andamento è irregolare, con un aumento sensibile da marzo a maggio ed una diminuzione in corrispondenza di giugno (figura 4.29). Un'ulteriore anomalia in questo dato è dovuta al fatto che nell'epatopancreas dei mitili di Servola si è determinato un contenuto lipidico sempre maggiore o uguale a quello di Santa Croce, mentre per branchie e resto del corpo i lipidi determinati a Servola sono sempre, in percentuale, inferiori.

Studi paralleli[19] indicano che il contenuto in lipidi nei mitili risulta variabile nel corso dell'anno, anche in considerazione di processi fisiologici (es. riproduzione); le concentrazioni di IPA, composti lipofili, possono conseguentemente risultare variabili nel tempo.

4.5.2 Bioaccumulo

Le figure 4.31-4.36 riportano graficamente le concentrazioni degli IPA determinati in ciascuno dei due siti nelle branchie (figure 4.31 e 4.32), nell'epatopancreas (figure 4.33 e 4.34) e nel resto del corpo (figure 4.35 e 4.36) dei mitili nei diversi campionamenti effettuati (tre a Santa Croce, cinque a Servola). I dati determinati sono tabulati nel capitolo 6.

Risulta degna di nota la sostanziale differenza di scala per le concentrazioni di IPA nei mitili campionati a Servola rispetto a quelli campionati a Santa Croce. Ciò indica per il sito di Servola un notevole e repentino bioaccumulo di questi inquinanti, segno di una biodisponibilità degli stessi molto elevata nel sito presso il porticciolo.

L'accumulo quantitativamente più importante avviene nell'epatopancreas che, come si evince dalla figura 4.29 è, tra quelli analizzati, il tessuto più grasso. Le branchie che hanno un contenuto lipidico notevolmente inferiore (figura 4.28), bioaccumulano molti meno IPA.

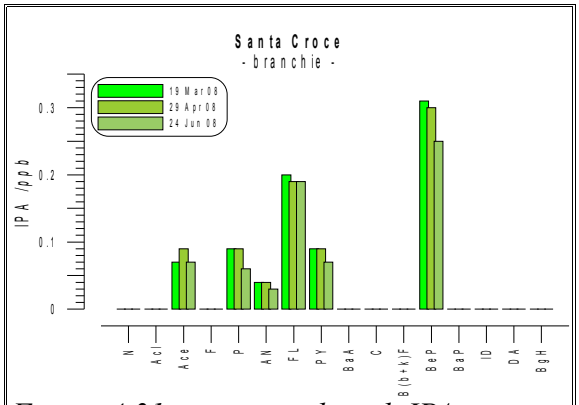


Figura 4.31: conc. assoluta di IPA in branchie di Mytilus galloprovincialis.

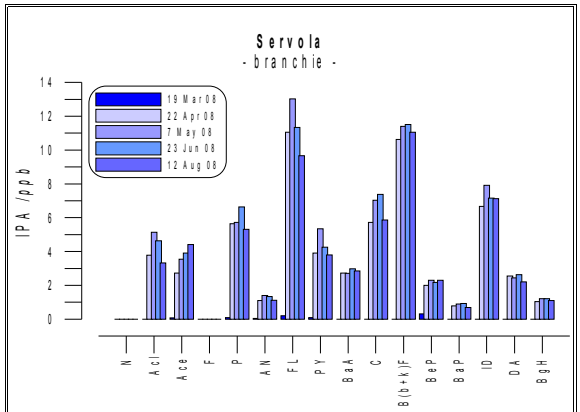


Figura 4.32: conc. assoluta di IPA in branchie di Mytilus galloprovincialis.

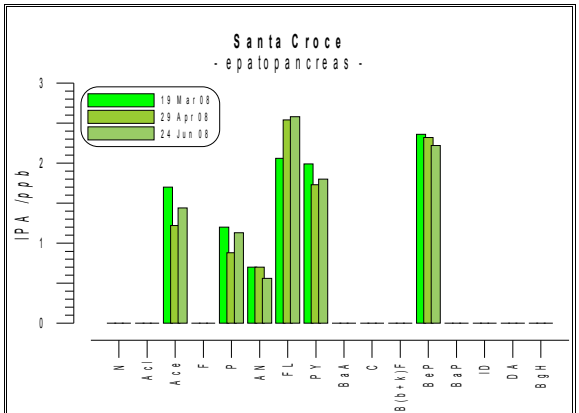


Figura 4.33: conc. assoluta di IPA in epatopancreas di Mytilus g.

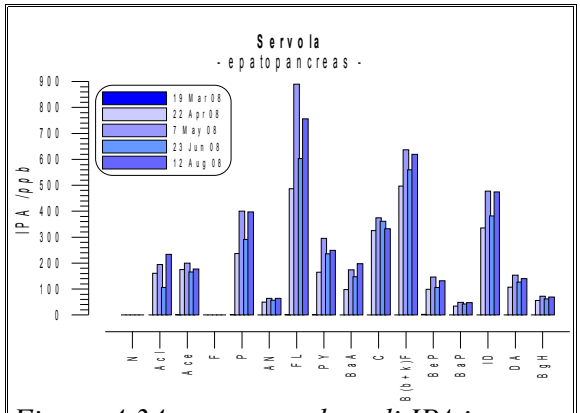


Figura 4.34: conc. assoluta di IPA in epatopancreas di Mytilus g.

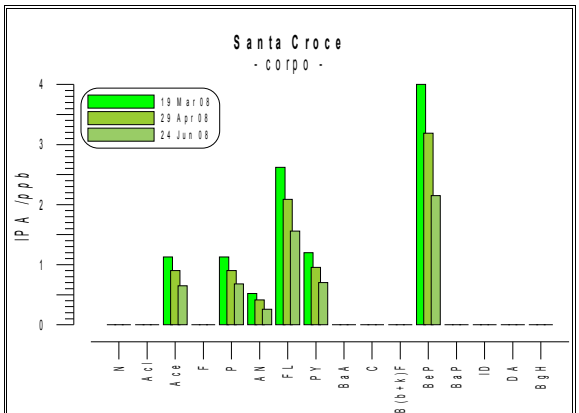


Figura 4.35: conc. assoluta di IPA nel resto del corpo di Mytilus galloprovincialis.

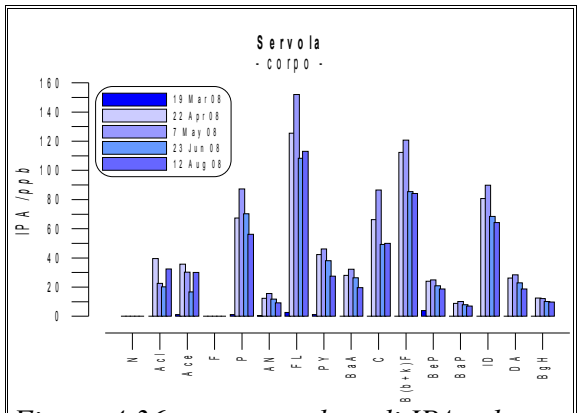


Figura 4.36: conc. assoluta di IPA nel resto del corpo di Mytilus galloprovincialis.

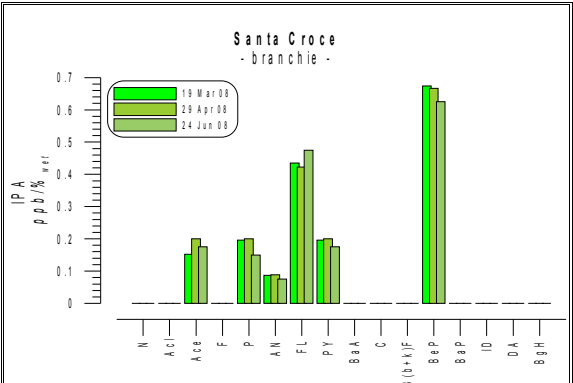


Figura 4.37: conc. di IPA in branchie normalizzata per il contenuto lipidico.

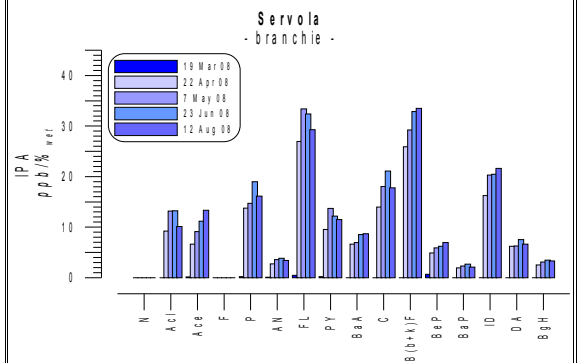


Figura 4.38: conc. di IPA in branchie normalizzata per il contenuto lipidico.

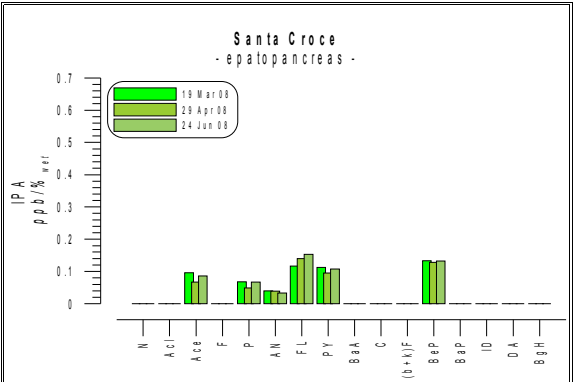


Figura 4.39: conc. di IPA in epatopancreas normalizzata per il contenuto lipidico.

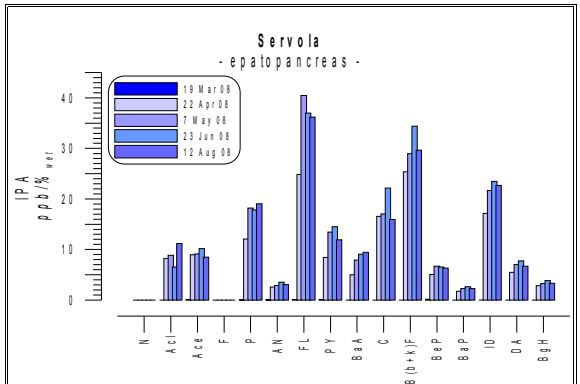


Figura 4.40: conc. di IPA in branchie normalizzata per il contenuto lipidico.

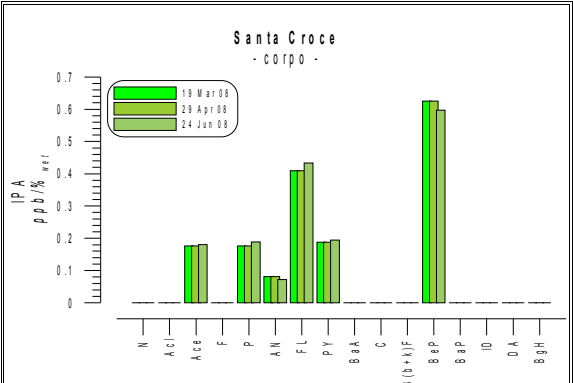


Figura 4.41: conc. di IPA nel resto del corpo normalizzata per il contenuto lipidico.

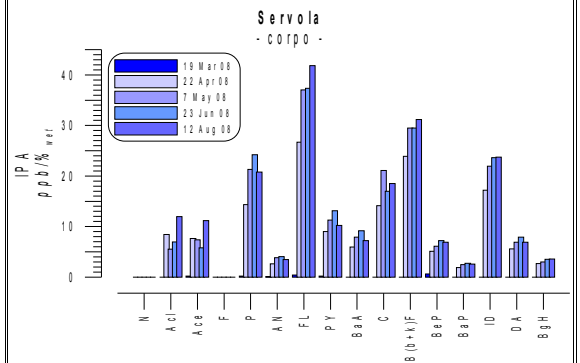


Figura 4.42: conc. di IPA nel resto del corpo normalizzata per il contenuto lipidico.

Nelle figure 4.37-4.42 si riportano i dati normalizzati rispetto al contenuto lipidico dell'organo considerato, da cui si può osservare come la quantità di IPA accumulati risulti correlata alla quantità di grassi presente nel tessuto. La normalizzazione rispetto al contenuto di lipidi riporta le concentrazioni rilevate a scale comparabili nei diversi organi, pur rimanendo evidente la differenza tra i due

siti, imputabile alla diversa contaminazione ambientale.

Da queste figure è possibile notare altresì che i tessuti non sembrano fare alcuna selezione nell'assorbimento degli Idrocarburi Policiclici Aromatici: i profili nelle figure 4.38, 4.40 e 4.42 risultano molto simili, e tutti e 17 gli IPA determinati si distribuiscono nelle tre tipologie di tessuto indagate proporzionalmente alla loro massa grassa.

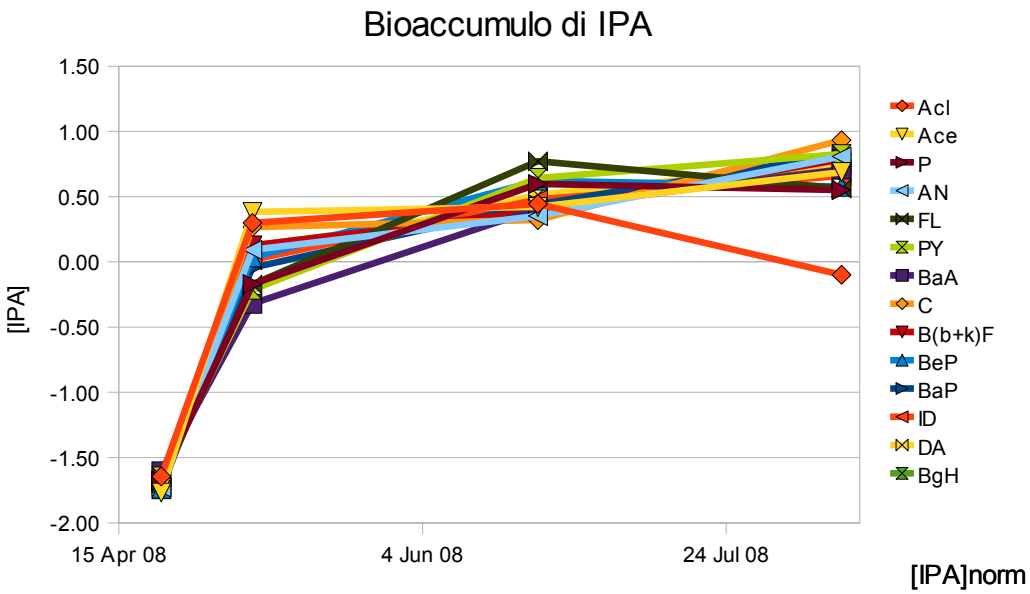


Figura 4.43: evoluzione delle conc. normalizzate degli IPA nell'epatopancreas dei mitili trapiantati a Servola $\left([PAH]^{i}_{norm} = \frac{[PAH]^{i} - \overline{[PAH]}}{\sigma_{[PAH]}} \right)$.

L'osservazione delle figure riportanti le concentrazioni degli IPA normalizzate per il contenuto lipidico del tessuto, permettono di osservare un accumulo di IPA che pare seguire un andamento asintotico. Ciò è visibile con maggiore chiarezza in figura 4.43, dov'è riportata l'evoluzione delle concentrazioni normalizzate degli IPA (esclusi naftalene e fluorene, sempre al di sotto dei limiti di rilevabilità) nell'epatopancreas dei mitili trapiantati a Servola. Gli andamenti per quanto riguarda le concentrazioni normalizzate nelle branchie e nel resto del corpo seguono andamenti sostanzialmente identici.

Come si può vedere, ad un'iniziale notevole aumento delle concentrazioni dei singoli IPA, segue un aumento meno sostenuto che sembra tendere ad un valore massimo. Tale comportamento è tipico di funzioni esponenziali come la seguente:

$$c_{My}(t) = \left(c_{My}^{0} - \frac{K_1}{K_2} \cdot c_W \right) \cdot e^{-K_2} + \frac{K_1}{K_2} \cdot c_W$$

che rappresenta la soluzione dell'equazione differenziale che descrive il semplice problema di accumulo di un analita (regolato dal tasso apparente di accumulo K_1 e da quello di detossificazione K_2) in una matrice immersa in una soluzione a concentrazione costante dell'analita stesso (c_W). Sebbene esistano analisi più raffinate[20,21] che descrivono il bioaccumulo di inquinanti in mitili, il semplice approccio qui suggerito appare adeguato ad indicare una situazione di inquinamento localizzato costantemente critica, tale da portare in tempi molto rapidi i mitili ad un livello di "saturazione", e verosimilmente rendendo inefficaci processi di detossificazione.

Questo studio mostra come *Mytilus galloprovincialis* trapiantato sia un bioaccumulatore per gli IPA, impiegabile per il biomonitoraggio in acque marine anche in campagne di durata relativamente breve qualora il contesto ambientale comporti una disponibilità elevata di questi composti nelle acque.

4.6 Bibliografia

1. *D.M. 2/4/2002 n. 60*. Available at: http://www.comune.torino.it/ambiente/leggi/dm60-2002.html [Accessed March 12, 2009].

2. *Toxicological Profile: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*.; 1995. Available at: http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html.

3. *Dlgs 152/2007*. Available at: http://www.parlamento.it/leggi/deleghe/07152dl.htm [Accessed February 24, 2009].

4. *D.M. 25/11/1994*. Available at: http://www.comune.torino.it/ambiente/leggi/dm25-11-94.html [Accessed February 24, 2009].

5. Peltonen K, Kuljukka T. Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*. 1995;710(1):93-108. Available at: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG8-

4007F6K-23&_user=451406&_coverDate=08%2F25%2F1995&_rdoc=10&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235248%231995%23992899998%23186813%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=5248&_sort=d&_docanchor=&_ct=24&_acct=C000021583&_version=1&_urlVersion=0&_userid=451406&md5=08c2619fcdd0f6482eecfbe5d8ec58d6 [Accessed March 4, 2009].

6. Ernè C. Servola, i dati della procura: «Valori fuorilegge». *il Piccolo*. 2007. Available at: http://ricerca.gelocal.it/ilpiccolo/archivio/ilpiccolo/2007/10/05/NZ_25_APRE.html [Accessed March 5, 2009].

7. Ziani G. Dipiazza pronto a chiudere la Ferriera. *il Piccolo*. 2007. Available at: http://ricerca.gelocal.it/ilpiccolo/archivio/ilpiccolo/2007/10/06/MF_31_BURL.html [Accessed March 5, 2009].

8. Ernè C. I legali della società: «Centraline irregolari». *il Piccolo*. 2007. Available at: http://ricerca.gelocal.it/ilpiccolo/archivio/ilpiccolo/2007/10/12/NZ_23_INFA.html [Accessed March 5, 2009].

9. Ziani G. Ferriera, il ministro manda i suoi tecnici. *il Piccolo*. 2007. Available at: http://ricerca.gelocal.it/ilpiccolo/archivio/ilpiccolo/2007/10/07/MF_30_SPAZ.html [Accessed March 5, 2009].

10. Ziani G. È a Servola il laboratorio mobile che dovrà fornire i dati definitivi sulla Ferriera. *il Piccolo*. 2007. Available at: http://ricerca.gelocal.it/ilpiccolo/archivio/ilpiccolo/2007/10/14/NZ_21_MIMO.html [Accessed March 5, 2009].

11. Belli M, Centioli D, Cadoni F, et al. Risultati dell'interconfronto fra APAT ed ARPA Friuli Venezia Giulia - Dipartimento di Trieste sui metodi di campionamento, misurazione e caratterizzazione chimica (IPA) delle frazioni PM10 del particolato atmosferico. 2008.

12. Centioli D, Belli M, Pellegrini I, et al. QA/QC campaign: field comparison for

PM10 and policyclic aromatic hydrocarbons measurements in suspended particulate matter. In: Muggia (Trieste), Italy; 2008.

13. Lenarduzzi E. La Ferriera: lavori in regola con le prescrizioni. *il Piccolo*. 2008. Available at: http://ricerca.gelocal.it/ilpiccolo/archivio/ilpiccolo/2008/07/16/NZ_17_APRE.html [Accessed March 6, 2009].

14. Di Monte L, Doz M, Pignolo G, Barbieri P. Bioaccumulo di microinquinanti organici in organi bersaglio di *Mytilus galloprovincialis*; indagini lungo la costa del golfo di Trieste. In: Muggia (Trieste), Italy; 2008.

15. Stella A, Piccardo MT, Coradeghini R, et al. Principal component analysis application in polycyclic aromatic hydrocarbons “mussel watch” analyses for source identification. *Analytica Chimica Acta*. 2002;461(2):201-213. Available at: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TF4-45R7N8Y-1&_user=10&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&view=c&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=e093a4a2270a642cc4c363bd4c01183c [Accessed March 15, 2009].

16. Piccardo MT, Coradeghini R, Valerio F. Polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in native and caged mussels. *Mar Pollut Bull*. 2001;42(10):951-6. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11693650 [Accessed March 15, 2009].

17. Adami G, Barbieri P, Piselli S, Predonzani S, Reisenhofer E. Detecting and characterising sources of persistent organic pollutants (PAHs and PCBs) in surface sediments of an industrialized area (harbour of Trieste, northern Adriatic Sea) . *J. Environ. Monitor.* 2000;2(3):261-265. Available at: http://dx.doi.org/10.1039/b000995o [Accessed March 15, 2009].

18. Baumard P, Budzinski H, Garrigues P, Dizer H, Hansen PD. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments and mussels (*Mytilus edulis*) from the Western Baltic Sea: occurrence, bioavailability and seasonal variations. *Marine Environmental Research*. 1999;47(1):17–47.

19. Capriglia L. Studi sul bioaccumulo di microinquinanti organici ed inorganici tramite *Mytilus galloprovincialis* in prossimità di un sito costiero contaminato. 2009.

20. Gobas FA. A model for predicting the bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in aquatic food-webs: application to Lake Ontario. *Ecological Modelling*. 1993;69(1-2):1-17. Available at: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VBS-48YNS6T-1K&_user=10&_coverDate=09%2F30%2F1993&_rdoc=2&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235934%231993%23999309998%23438553%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=5934&_sort=d&_docanchor=&_ct=11&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=797772ba0ed02d13c7b9b057b2be84bd [Accessed March 15, 2009].

21. Morrison HA, Whittle DM, Metcalfe CD, Niimi CNDRC. Application of a food web bioaccumulation model for the prediction of polychlorinated biphenyl, dioxin, and furan congener concentrations in Lake Ontario aquatic biota. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*. 1999;56(8):1389-1400. Available at: http://rparticle.web-p.cisti.nrc.ca/rparticle/AbstractTemplateServlet?calyLang=eng&journal=cjfas&volume=56&year=1999&issue=8&msno=f99-066 [Accessed March 15, 2009].

5 Conclusioni

Lo studio sviluppato nell'ambito del dottorato di ricerca ha preso le mosse dalla necessità di approfondire le conoscenze su quale sia la rilevanza della contaminazione da inquinanti organici persistenti [POPs], ed in particolare da Idrocarburi Policiclici Aromatici, per il territorio della provincia di Trieste. I POPs, refrattari alla degradazione chimica, biologica e fotolitica, possono esser trasportati anche a distanze considerevoli, dare effetti di bioaccumulo e biomagnificazione ed avere un potenziale impatto sulla salute umana e degli ecosistemi.

A Trieste, oltre alle fonti di inquinamento comuni alle altre città medie o grandi (traffico ed impianti di riscaldamento), sono presenti, in stretta prossimità con l'abitato e la linea di costa, sorgenti industriali potenzialmente rilevanti per questi contaminanti, quali l'impianto siderurgico a ciclo integrale e un terminal petroli.

La focalizzazione dell'attenzione sul particolato atmosferico e sugli Idrocarburi Policiclici Aromatici, è nata per approfondire le conoscenze sullo stato dell'ambiente e sul fato e trasporto di tali inquinanti nell'area triestina, mettendo a punto procedure analitiche e di campionamento robuste che consentano di integrare i dati generati dalla ricerca universitaria anche con quelli prodotti dagli organi istituzionali di controllo ambientale.

Una prima serie di campagne di indagini, svolta nel febbraio e tra giugno e luglio del 2006, ha consentito di determinare le concentrazioni di IPA nelle polveri fini, campionando per la prima volta il $PM_{2.5}$ nel territorio giuliano, in un sito urbano a Trieste e in un sito posizionato lungo la costa, sottovento rispetto ai venti prevalenti e la zona industriale e portuale, che è potenziale sorgente di inquinanti organici persistenti. Le concentrazioni di $PM_{2.5}$ risultano più critiche rispetto ai valori obiettivo di quanto lo sia il PM_{10} rispetto ai limiti vigenti. Sono stati determinati, in collaborazione con ARPA-FVG, gli IPA nel $PM_{2.5}$ evidenziando situazioni comparabili e non critiche rispetto al valore obiettivo per le concentrazione di benzo[a]pirene in atmosfera, con sporadici sforamenti rispetto

alla media annuale di 1ng·m^{-3}. È stata rilevata una marcata stagionalità nelle concentrazioni di IPA, con valori relativamente elevati in inverno e molto bassi in estate. La presenza di maggiori concentrazioni di ossidanti in atmosfera nel periodo estivo, attesa ad esempio per l'ozono, può giocare un ruolo, non ancora esplorato, nell'abbassare le concentrazioni di IPA nel particolato.

È stata messa a punto quindi, presso i laboratori universitari, una procedura di trattamento dei campioni – basata sull'estrazione accelerata con solvente e su uno stadio di purificazione dell'estratto – e di analisi degli IPA in gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa, che ha consentito di indagare, con modeste modifiche, matrici diverse provenienti da vari comparti ecologici. La validità della filiera analitica è stata verificata con la determinazione delle concentrazioni di IPA in matrici certificate (mitili liofilizzati SRM2977, sedimento di porto d'acqua dolce BCR535, fango di impianto di trattamento BCR088) e con un'intercalibrazione con i laboratori ISPRA, ARPA-FVG ed INCA di Marghera per le analisi sul particolato atmosferico.

Nella seconda serie di indagini sono stati eseguiti monitoraggi nell'arco di otto mesi del 2007, campionando gli IPA aerodispersi totali (su filtro per le polveri totali sospese e su schiuma poliuretanica per la frazione più volatile), PM_{10} e $PM_{2.5}$ in prossimità del perimetro dell'impianto siderurgico presente nel rione di Servola a Trieste ed in un sito relativamente remoto identificato nei pressi dell'Università.

La caratterizzazione sperimentale della contaminazione da IPA aerodispersi ha permesso di identificare nella cokeria una sorgente di IPA molto rilevante. Si sono determinate concentrazioni totali di BaP aerodisperso (nelle immediate vicinanze della Ferriera quasi sempre oltre il valore obiettivo medio annuale di 1ng·m^{-3}) e di IPA totali, che risultano in media 100 volte superiori a quelli misurati presso l'Università (presso la quale non si sono mai registrati valori critici). Si è potuto mostrare anche come i profili di concentrazione degli IPA nei due siti (distanti quasi cinque chilometri) siano molto simili; contributi da altre sorgenti (ad esempio emissioni tipicamente urbane come traffico veicolare e riscaldamento domestico/aziendale) non risultano marcatamente evidenti nel periodo di osservazione considerato. Anche a seguito dei risultati della seconda campagna,

sono state implementate misure di adeguamento dell'impianto siderurgico per diminuirne le emissioni incontrollate.

Una validazione dei risultati sperimentali conseguiti durante tale campagna di monitoraggio è stata effettuata grazie ad un interconfronto in cui sono stati coinvolti i laboratori dell'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici (ora ISPRA), dell'ARPA Friuli Venezia Giulia, del Consorzio Interuniversitario INCA di Marghera e dell'Unità di Ricerca in Chimica Ambientale dell'Università. I risultati dell'interconfronto hanno confermato la buona qualità delle metodologie di campionamento e analisi eseguite presso i nostri laboratori, dando un riscontro positivo sulle prestazioni delle analisi di IPA nel particolato atmosferico, ma anche in fanghi e sedimenti. A seguito di ciò si sono iniziate caratterizzazioni di suoli – nell'ambito di sperimentazioni sul fitorimedio di siti contaminati da IPA – non riportate nella presente tesi.

Un'ulteriore campagna di campionamenti ed analisi è stata svolta nel 2008, raccogliendo campioni di particolato atmosferico nell'area abitata di Servola, focalizzando l'attenzione sul contenuto di BaP nel particolato PM_{10}, secondo una norma recentemente entrata in vigore con il Decreto Legislativo 152/07, pubblicato il 13 settembre 2007, che recepisce la direttiva europea 2004/107/CE e con il recepimento della norma tecnica EN 15549:2008. Ciò ha comportato una ritaratura delle metodiche di campionamento; in particolare sono stati scelti due siti di campionamento rappresentativi di aree abitate a Servola (sito "ex-Scuola" e sito di via Pitacco) e sono stati acquisiti campionatori di PM_{10} ad alto volume, integrando la rete di monitoraggio di ARPA-FVG con informazioni nel centro abitato prossimo all'impianto.

I risultati di questa campagna di campionamento – conseguiti successivamente agli adeguamenti impiantistici della Ferriera – evidenziano come nelle aree prese in esame le situazioni di criticità riscontrate nelle precedenti campagne non vengano registrate; si verificano ancora sforamenti del valore limite di PM_{10} di 50$\mu g \cdot m^{-3}$, ma gli sforamenti al valore obiettivo di BaP di 1$ng \cdot m^{-3}$, sono molto più sporadici (1 sforamento su 43 giornate nel sito "ex-Scuola", e 6 sforamenti su 47 in via Pitacco). Si è ritrovata una stagionalità nell'andamento

delle concentrazioni di PM_{10} e di BaP nell'aria, con situazioni più critiche registrate nei mesi invernali.

La presenza degli IPA è stata indagata anche nel comparto marino, vicino alla sorgente industriale di IPA aerodispersi.

L'indagine sul bioaccumulo di IPA in *Mytilus galloprovincialis* nello specchio di mare prossimo all'impianto siderurgico e al terminal petroli – finalizzata ad evidenziare l'ingresso degli IPA nelle acque costiere ed in particolare la possibile contaminazione del biota a seguito di esposizioni di breve durata (cinque mesi) – ha fornito indicazioni sulle cinetiche di bioaccumulo caratteristiche delle diverse situazioni ambientali considerate, evidenziando una situazione di criticità nei pressi dell'area industriale ed una elevata biodisponibilità degli IPA disciolti in quello specchio d'acqua.

La differenziazione delle analisi in diversi organi bersaglio (epatopancreas, branchie ed il resto del corpo) e l'integrazione dei livelli di contaminazione rilevati nei tessuti con il contenuto lipidico degli stessi ha mostrato una correlazione diretta fra livello di IPA accumulati e contenuto lipidico, confermando l'epatopancreas come organo bersaglio per l'accumulo di questa classe di inquinanti idrofobici. L'utilizzo di un organismo bioaccumulatore come *Mytilus galloprovincialis* si è rivelato essere un utile mezzo per la valutazione del grado di contaminazione di acque marine soggette a forte pressione antropica, anche in campagne di misura di durata relativamente breve.

In conclusione, grazie all'attività svolta nel presente dottorato di ricerca è stato possibile approfondire vari aspetti sull'entità della contaminazione da Idrocarburi Policiclici Aromatici sul territorio triestino, evidenziando alcune criticità in prossimità dell'impianto siderurgico di Servola. Misure di mitigazione delle emissioni in atmosfera, attuate durante l'arco di sviluppo del lavoro qui riportato, paiono contenere significativamente la criticità correlabile alla presenza di questi cancerogeni nell'aria ambiente. IPA bioaccumulabili sono tuttavia ancora significativamente presenti nelle acque costiere antistanti l'area industriale di Servola.

Gli sviluppi del lavoro qui riportato sono orientati allo studio dei processi che

modificano stagionalmente le concentrazioni degli IPA nel particolato, associabili all'azione di ossidanti atmosferici quali l'ozono sul PM_X raccolto sui filtri, e sull'impiego delle metodologie di estrazione ed analisi messe a punto per lo studio della contaminazione di campioni biologici, sedimenti e terreni, ad esempio nel contesto della valutazione di tecniche di fitorimedio per il recupero di aree contaminate da Idrocarburi Policiclici Aromatici e l'uso di gasteropodi terrestri e marini come bioaccumulatori di IPA per la valutazione di potenziali rischi per l'ecosistema e la salute umana in siti inquinati.

6 Tabelle

Nelle pagine successive vengono riportate le tabelle contenenti i risultati numerici delle analisi condotte nei lavori elencati nel capitolo *4 Risultati e discussioni*.

6.1 IPA nel particolato fine

Di seguito vengono riportati i risultati analitici della campagna sul particolato fine (2006) per il sito di via Svevo:

data	PM_{10}	$PM_{2.5}$	naftalene	acenaftilene	acenaftene	fluorene	fenantrene	antracene	fluorantene	pirene	benzo[a]antracene	crisene	benzo[b]fluorantene	benzo[k]fluorantene	benzo[a]pirene	benzo[e]pirene	indeno[1,2,3-c,d]pirene	dibenzo[a,h]antracene	benzo[g,h,i]perilene	IPA tot	TEQ
	µg/m³											ng/m³									
01/02/06	21.87	20.10	4.52	0.78	0.25	<0.01	0.09	0.02	0.42	0.52	0.17	0.36	0.42	0.16	0.25	0.27	0.38	0.08	0.35	9.04	0.45
02/02/06	38.56	28.65	1.57	0.34	0.50	0.05	0.31	0.04	0.75	0.92	0.43	0.73	0.73	0.28	0.46	0.53	0.61	0.12	0.79	9.16	0.80
03/02/06	41.34	31.97	0.67	0.69	0.24	0.08	0.58	0.13	0.50	0.31	2.25	0.55	0.45	0.16	0.28	0.36	0.39	0.06	0.17	7.87	0.68
04/02/06	33.89	34.69	2.96	0.83	0.42	0.06	0.54	0.08	0.65	0.40	1.87	0.49	0.45	0.15	0.24	0.26	0.26	0.07	0.20	9.93	0.59
05/02/06	15.17	15.43	0.55	0.72	0.42	0.07	0.54	0.09	0.62	0.41	1.75	0.38	0.34	0.11	0.16	0.24	0.14	0.05	0.11	6.70	0.45
06/02/06	24.06	21.07	3.60	0.94	0.58	0.10	0.79	0.03	0.92	0.92	0.09	0.44	0.44	0.17	0.22	0.25	0.33	0.06	0.23	10.11	0.39
07/02/06	42.36	36.58	0.92	0.97	0.31	0.11	0.48	0.08	1.12	1.11	0.64	0.95	0.84	0.33	0.72	0.72	0.74	0.16	0.42	10.62	1.16
08/02/06	81.48	72.73	1.11	0.90	0.29	0.04	0.03	0.02	0.32	0.67	0.10	0.34	0.41	0.15	0.22	0.31	0.24	0.05	0.20	5.40	0.37
09/02/06	45.26	41.64	0.98	1.01	0.20	0.08	0.34	0.05	0.89	1.09	0.77	1.18	1.19	0.46	1.02	1.00	0.83	0.22	0.85	12.16	1.60
10/02/06	39.70	36.34	3.02	0.75	0.24	0.08	0.37	0.03	0.66	0.91	0.54	0.96	1.11	0.44	0.81	0.82	0.82	0.20	1.32	13.08	1.33
11/02/06	34.24	25.34	12.62	11.57	<0.01	0.11	1.29	0.19	0.91	0.73	3.94	0.62	0.64	0.21	0.37	0.56	0.45	0.10	0.51	34.82	1.01
12/02/06	25.85	26.57	20.37	18.84	0.48	<0.01	0.97	0.04	1.11	1.31	0.28	1.24	1.07	0.45	0.68	0.74	0.72	0.16	0.31	48.77	1.12
13/02/06	44.56	29.93	18.56	17.41	0.35	<0.01	0.95	0.05	1.24	1.48	0.80	1.53	1.34	0.55	1.01	1.08	1.09	0.25	0.86	48.55	1.68
14/02/06	61.16	39.57	11.53	9.96	0.14	<0.01	0.63	0.08	0.89	0.85	0.76	0.96	0.82	0.32	0.68	0.71	0.52	0.15	0.43	29.43	1.10
15/02/06	79.43	51.39	11.68	10.05	1.47	<0.01	1.32	0.19	0.89	0.26	4.02	0.82	0.76	0.26	0.42	0.64	0.47	0.09	0.59	33.93	1.08
16/02/06	45.31	45.06	14.24	12.34	0.21	0.13	1.34	0.20	0.72	0.85	3.97	0.53	0.71	0.24	0.39	0.53	0.38	0.09	0.27	37.14	1.02
17/02/06	84.43	71.24	5.20	4.03	0.38	<0.01	0.30	0.04	0.59	0.90	0.40	1.02	1.73	0.68	1.20	1.01	1.34	0.33	0.75	19.90	1.99
18/02/06	54.53	38.19	6.56	4.74	0.60	<0.01	0.25	0.05	0.82	1.24	0.57	0.87	1.81	0.62	1.01	0.83	1.26	0.32	0.52	22.07	1.80
19/02/06	28.55	21.42	7.02	5.06	0.52	0.03	0.25	0.01	0.29	0.33	<0.01	0.24	0.32	0.11	0.15	0.16	0.13	0.06	0.26	14.94	0.27
20/02/06	18.20	14.86	8.31	6.46	0.82	0.12	0.15	0.02	0.26	0.32	0.06	0.31	0.38	0.14	0.23	0.21	0.27	0.06	0.31	18.43	0.38
21/02/06	32.07	2.52	4.19	3.22	0.64	0.09	0.14	0.02	0.26	0.35	0.06	0.34	0.42	0.15	0.26	0.27	0.31	0.05	0.67	11.44	0.41
22/02/06	28.65	21.20	15.26	11.98	1.74	0.25	0.70	0.03	0.34	0.27	0.17	0.35	0.35	0.12	0.21	0.19	0.15	0.08	0.88	33.07	0.38
23/02/06	22.53	20.44	1.46	0.32	0.54	0.09	0.21	0.02	0.65	0.65	0.21	0.33	0.46	0.17	0.22	0.22	0.08	0.09	0.82	6.54	0.41
24/02/06		26.28	3.99	1.76	0.40	0.06	0.45	0.03	0.70	0.63	0.09	0.47	0.57	0.20	0.33	0.17	0.41	0.11	0.34	10.71	0.58
25/02/06	6.13	7.26	1.58	0.64	0.55	0.10	0.13	0.02	0.50	0.62	0.22	0.33	0.39	0.14	0.21	0.25	0.25	0.06	0.22	6.21	0.38
26/02/06	9.59	10.85	3.05	1.34	0.55	0.09	0.12	<0.01	0.34	0.45	<0.01	0.26	0.35	0.13	0.16	0.15	0.05	0.08	0.24	7.36	0.30
27/02/06		15.49	1.99	0.85	0.34	0.06	0.27	0.02	0.59	0.68	<0.01	0.32	0.38	0.15	0.18	0.21	0.31	0.06	0.13	6.54	0.33
28/02/06	19.12	16.89	1.02	<0.01	0.47	0.06	0.25	0.01	0.65	0.70	<0.01	0.34	0.39	0.15	0.18	0.19	0.24	0.07	0.13	4.85	0.34
01/03/06	56.26	30.33	2.57	1.12	0.19	0.03	0.18	0.03	0.69	0.85	0.21	0.67	0.63	0.27	0.54	0.22	0.70	0.09	0.46	9.45	0.83
02/03/06	28.70	19.77	3.52	0.36	<0.01	0.07	0.04	0.02	0.55	0.65	0.20	0.49	0.54	0.23	0.35	0.38	0.51	0.10	0.27	8.28	0.61
03/03/06	27.25	18.91	1.24	0.47	0.31	0.06	0.09	0.02	0.26	0.33	0.14	0.29	0.38	0.15	0.22	0.25	0.28	0.11	0.40	5.00	0.44
04/03/06	44.35	17.68	1.77	7.50	0.43	0.27	1.76	0.59	6.08	6.46	3.58	4.15	6.77	2.53	4.78	3.65	4.99	1.48	1.74	58.53	8.24
05/03/06	14.80	7.85	2.73	1.14	0.38	0.10	0.25	0.08	0.92	0.86	0.39	0.39	0.50	0.21	0.38	0.32	0.44	0.19	0.14	9.42	0.75

data	PM_{10}	$PM_{2.5}$	naftalene	acenaftilene	acenaftene	fluorene	fenantrene	antracene	fluorantene	pirene	benzo[a]antracene	crisene	benzo[b]fluorantene	benzo[k]fluorantene	benzo[a]pirene	benzo[e]pirene	indeno[1,2,3-c,d]pirene	dibenzo[a,h]antracene	benzo[g,h,i]perilene	IPA tot	TEQ
	µg/m³											ng/m³									
20/06/06	62.86	34.36	0.50	<0.01	0.44	0.07	0.22	0.02	0.29	0.50	0.11	0.16	0.16	0.06	0.10	0.20	0.11	0.04	0.21	3.19	0.18
21/06/06	76.13	43.64	0.43	<0.01	0.57	0.04	0.21	0.01	0.41	0.65	0.16	0.22	0.20	0.07	0.09	0.19	0.14	0.03	0.19	3.60	0.18
22/06/06	74.40	40.59	0.45	0.26	0.48	0.07	0.25	0.02	0.49	0.81	0.25	0.27	0.28	0.10	0.18	0.38	0.22	0.04	0.36	4.90	0.31
23/06/06	46.06	29.25	0.43	<0.01	0.52	0.07	0.25	0.02	0.50	0.80	0.22	0.23	0.20	0.07	0.13	0.27	0.15	0.03	0.26	4.14	0.23
24/06/06	36.45	25.64	0.56	<0.01	0.43	<0.01	0.19	0.02	0.32	0.54	0.18	0.22	0.23	0.09	0.15	0.30	0.16	0.05	0.27	3.71	0.28
25/06/06	42.10	33.39	0.42	<0.01	0.04	<0.01	0.12	0.01	0.16	0.31	0.03	0.06	0.09	0.03	0.05	0.06	0.07	0.03	0.10	1.57	0.10
26/06/06	50.58	33.17	0.44	<0.01	0.15	0.06	0.12	0.01	0.13	0.28	0.02	0.06	0.06	0.02	0.03	0.05	0.07	0.01	0.06	1.58	0.06
27/06/06	59.71	29.46	0.47	<0.01	0.16	0.06	0.13	0.01	0.14	0.34	<0.01	0.05	0.05	0.02	0.03	0.08	0.02	0.01	0.06	1.62	0.05
28/06/06	65.84	36.76	0.42	<0.01	0.12	0.07	0.14	0.01	0.17	0.42	<0.01	0.12	0.10	0.04	0.07	0.14	0.11	0.03	0.14	2.10	0.13
29/06/06	59.32	22.97	0.46	<0.01	0.10	0.13	0.19	0.05	0.25	0.34	0.08	0.10	<0.01	0.09	0.10	0.02	0.11	<0.01	<0.01	2.03	0.13
30/06/06	30.47	10.15	0.49	<0.01	0.33	0.09	0.17	0.02	0.12	0.32	<0.01	0.05	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03	<0.01	<0.01	1.72	0.03
01/07/06	18.92	9.80	0.56	<0.01	0.16	0.10	0.17	0.01	0.15	0.30	<0.01	0.04	<0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	<0.01	<0.01	1.54	0.02
02/07/06	11.13	10.71	0.53	<0.01	0.18	0.09	0.15	0.01	0.11	0.32	<0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03	0.03	<0.01	<0.01	1.53	0.02
03/07/06	26.54	10.16	0.44	<0.01	0.13	0.07	0.11	0.01	0.10	0.27	<0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.05	0.00	<0.01	<0.01	1.26	0.02
04/07/06	31.87	13.79	0.49	<0.01	0.15	0.09	0.14	0.01	0.11	0.26	<0.01	0.05	0.04	0.02	0.02	0.02	0.07	<0.01	<0.01	1.47	0.04
05/07/06	34.23	25.70	0.48	<0.01	0.09	0.07	0.11	0.01	0.10	0.35	<0.01	0.03	0.04	0.02	0.02	0.04	0.05	<0.01	<0.01	1.40	0.03
06/07/06	37.06	31.15	0.51	<0.01	0.02	0.08	0.13	0.00	0.09	0.28	<0.01	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.03	<0.01	<0.01	1.29	0.03
07/07/06	30.21	19.04	0.49	<0.01	0.10	0.08	0.09	0.01	0.10	0.25	<0.01	0.03	0.05	0.02	0.04	0.02	0.03	<0.01	<0.01	1.30	0.05
08/07/06	18.17	12.87	0.50	<0.01	0.03	0.06	0.10	0.00	0.08	0.26	<0.01	0.04	0.07	0.02	0.06	0.03	0.05	0.02	<0.01	1.31	0.09
09/07/06	30.84	25.26	0.48	<0.01	0.12	0.06	0.11	0.01	0.19	0.33	0.03	0.08	0.13	0.05	0.10	0.05	0.09	<0.01	<0.01	1.81	0.13
10/07/06	34.61	22.06	0.57	<0.01	0.02	0.09	0.19	0.01	0.18	0.40	0.02	0.07	0.08	0.03	0.04	0.06	0.04	<0.01	<0.01	1.81	0.06
11/07/06	25.21	20.25	0.47	<0.01	0.02	0.08	0.15	0.01	0.14	0.33	0.03	0.07	0.09	0.04	0.06	0.06	0.06	<0.01	<0.01	1.60	0.08
12/07/06	35.85	22.78	1.00	<0.01	<0.01	0.02	0.04	0.01	0.17	0.37	0.06	0.12	0.20	0.08	0.12	0.11	0.10	<0.01	<0.01	2.38	0.16
13/07/06	32.34	26.15	0.48	<0.01	0.01	<0.01	0.15	0.01	0.12	0.29	0.03	0.06	0.08	0.03	0.04	0.06	0.04	0.02	0.09	1.51	0.08
14/07/06	34.93	27.48	0.38	0.21	<0.01	<0.01	0.13	0.01	0.13	0.28	0.02	0.05	0.08	0.03	0.04	0.03	0.05	<0.01	<0.01	1.44	0.06
15/07/06	23.40	19.10	0.48	0.23	<0.01	<0.01	0.08	0.00	0.14	0.30	0.07	0.05	0.04	0.01	0.02	0.03	0.05	<0.01	<0.01	1.49	0.03
16/07/06	16.75	17.35	0.48	<0.01	0.02	<0.01	0.11	0.01	0.18	0.36	0.01	0.20	0.26	0.10	0.12	0.15	0.13	<0.01	0.04	2.16	0.17
17/07/06	18.95	17.98	0.48	<0.01	0.07	<0.01	0.10	0.01	0.18	0.41	0.01	0.17	0.20	0.08	0.10	0.07	0.11	0.06	<0.01	2.03	0.20
18/07/06	27.07	18.87	0.47	<0.01	<0.01	<0.01	0.09	0.00	0.13	0.25	<0.01	0.06	0.05	0.01	0.02	<0.01	0.04	0.02	0.04	1.17	0.05
19/07/06	33.43	24.52	0.52	0.27	<0.01	<0.01	0.10	0.00	0.13	0.30	<0.01	0.05	0.06	0.02	0.03	0.05	0.05	0.01	0.06	1.66	0.06
20/07/06	44.11	31.62	0.44	0.22	<0.01	<0.01	0.20	0.01	0.30	0.42	0.06	0.13	0.17	0.07	0.09	0.06	0.11	0.05	0.01	2.30	0.18
21/07/06	57.88	36.31	0.39	0.28	0.02	<0.01	0.14	0.01	0.15	0.25	0.03	0.05	0.09	0.04	0.05	0.08	0.12	0.02	0.07	1.77	0.09
22/07/06	46.78	44.02	0.50	<0.01	<0.01	<0.01	0.18	0.01	0.11	0.25	<0.01	0.03	0.05	0.02	0.02	0.06	0.06	0.01	0.06	1.34	0.05
23/07/06	41.98	39.45	0.42	<0.01	<0.01	<0.01	0.18	0.01	0.20	0.31	0.06	0.09	0.18	0.07	0.10	0.12	0.12	0.04	0.07	1.98	0.19
24/07/06	40.47	32.18	0.40	0.21	<0.01	<0.01	0.14	0.01	0.12	0.23	<0.01	0.04	0.05	0.02	0.02	0.03	0.04	0.02	0.08	1.42	0.06

Di seguito vengono riportati i risultati analitici della campagna sul particolato fine (2006) per il sito di Muggia:

data	PM_{10}	$PM_{2.5}$	naftalene	acenaftilene	acenaftene	fluorene	fenantrene	antracene	fluorantene	pirene	benzo[a]antracene	crisene	benzo[b]fluoranteneb	benzo[k]fluoranteneb	benzo[a]pirene	benzo[e]pirene	indeno[1,2,3-c,d]pirene	dibenzo[a,h]antracene	benzo[g,h,i]perilene	IPA tot	TEQ
	µg/m³	µg/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³
01/02/06	15.00		0.80	0.87	<0.01	0.06	0.10	0.02	0.28	0.43	<0.01	0.20	0.29	0.10	0.14	0.14	0.20	0.07	0.15	3.85	0.28
02/02/06	26.13	3.05	0.64	0.54	<0.01	<0.01	0.10	0.02	0.42	0.71	0.33	0.56	0.66	0.28	0.54	0.56	0.64	0.15	0.31	6.46	0.90
03/02/06	36.14	17.27	0.57	0.98	<0.01	<0.01	0.13	0.02	0.56	0.88	0.53	0.77	0.78	0.35	0.80	<0.01	0.44	0.19	1.43	8.43	1.23
04/02/06	31.71	24.23	1.08	0.23	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.06	<0.01	0.08	<0.01	0.03	0.12	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.60	0.12
05/02/06	16.64	8.39	0.88	0.42	<0.01	0.08	0.24	0.03	0.75	0.79	0.06	0.33	0.36	0.14	0.18	0.20	0.31	0.07	0.09	4.93	0.35
06/02/06	24.11	11.36	3.30	0.77	<0.01	0.06	0.06	0.02	0.46	0.51	0.17	0.24	0.27	0.10	0.15	0.17	0.21	0.07	0.18	6.74	0.30
07/02/06	37.80	10.16	1.80	0.97	<0.01	0.07	0.79	0.06	1.83	2.02	0.85	1.76	1.71	0.72	1.41	1.50	1.64	0.37	0.73	18.23	2.33
08/02/06	74.02	59.98	3.09	2.62	0.43	0.06	0.02	0.02	0.50	0.53	0.26	0.50	0.57	0.22	0.39	0.46	0.36	0.09	0.14	10.26	0.64
09/02/06	42.78	23.17	1.80	0.65	0.15	0.07	0.67	0.04	1.00	1.18	0.79	1.64	1.94	0.80	1.57	1.64	1.61	0.45	0.72	16.72	2.60
10/02/06	33.47	29.21	0.65	1.05	0.15	0.08	0.64	0.06	1.26	1.68	0.86	1.39	1.82	0.72	1.32	1.19	1.51	0.37	0.74	15.49	2.23
11/02/06	27.90	19.60	1.68	0.95	0.15	0.07	0.59	0.04	1.33	1.48	0.46	1.03	1.15	0.46	0.85	0.97	1.05	0.24	0.42	12.92	1.44
12/02/06	29.19	23.15	0.52	1.01	0.16	0.04	0.21	0.03	0.74	1.07	0.33	0.75	0.78	0.33	0.61	0.66	0.68	0.19	0.28	8.39	1.04
13/02/06	37.42	23.13	3.14	0.28	0.32	0.04	0.81	0.13	1.07	0.57	1.11	0.95	0.85	0.36	0.66	0.81	0.85	0.17	0.29	12.41	1.17
14/02/06	46.19	35.59	0.85	0.55	<0.01	0.04	0.55	0.05	0.85	0.83	1.14	0.89	0.97	0.38	0.71	0.80	0.76	0.17	0.32	9.86	1.23
15/02/06	67.12	24.63	0.44	0.32	0.34	0.09	1.01	0.16	0.58	0.60	3.19	0.81	0.77	0.29	0.45	0.60	0.61	0.13	0.23	10.62	1.09
16/02/06	40.74	36.10	1.05	0.47	0.34	0.06	0.50	0.07	0.39	0.37	0.65	0.32	0.82	0.32	0.56	0.04	0.67	0.15	0.36	7.14	0.97
17/02/06	81.55	54.97	3.13	0.55	0.56	0.19	0.27	0.04	0.45	0.43	0.08	0.66	1.14	0.44	0.68	0.64	1.03	0.21	0.38	10.88	1.19
18/02/06	48.51	28.27	3.71	0.65	0.37	0.04	0.05	<0.01	0.24	0.33	<0.01	0.17	0.35	0.12	0.16	0.20	0.13	0.06	0.10	6.68	0.29
19/02/06	32.84	2.86	2.34	<0.01	0.30	0.05	0.24	0.04	0.19	0.17	1.08	0.21	0.27	0.11	0.14	0.19	0.38	0.04	0.09	5.84	0.37
20/02/06	18.63	5.33	3.66	0.63	0.34	0.06	0.43	0.08	0.25	0.27	1.58	0.25	0.25	0.09	0.14	0.19	0.20	0.05	0.13	8.60	0.41
21/02/06	12.74	8.41	3.29	0.60	0.48	0.07	0.30	0.08	0.28	0.20	1.25	0.28	0.30	0.11	0.19	0.20	0.25	0.06	0.17	8.11	0.45
22/02/06	17.81	14.30	2.82	0.46	0.17	0.03	0.05	0.01	0.11	0.13	0.31	0.12	0.12	0.05	0.06	0.11	0.11	<0.01	<0.01	4.66	0.12
23/02/06	11.60	12.14	4.02	0.49	0.43	0.11	0.03	0.06	0.54	0.61	0.15	0.35	0.56	0.22	0.24	0.23	0.48	0.20	0.28	9.00	0.60
24/02/06	10.89	4.81	3.06	4.10	0.47	0.10	0.04	0.02	0.48	0.54	<0.01	0.25	0.32	0.13	0.15	0.18	0.27	0.05	0.12	10.28	0.28
25/02/06	8.59		3.33	0.97	0.24	0.05	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.06	0.08	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	4.81	0.09
26/02/06	14.56	8.39	3.02	0.75	0.51	0.08	0.07	0.02	0.39	0.46	0.13	0.35	0.47	0.19	0.30	0.30	0.31	0.10	0.19	7.64	0.52
27/02/06	16.99	16.77	2.87	0.59	0.47	0.11	0.50	0.03	0.83	0.78	0.07	0.53	0.72	0.23	0.17	0.23	0.48	0.08	0.20	8.89	0.41
28/02/06	16.57	16.18	3.62	0.53	0.46	0.12	0.46	0.02	0.59	0.65	0.20	0.40	0.48	0.16	0.18	0.28	0.37	0.06	0.17	8.75	0.37
01/03/06	39.46	30.52	2.00	0.60	0.31	0.04	0.47	0.04	0.77	0.86	0.34	0.87	0.91	0.38	0.67	0.70	0.70	0.23	0.39	10.28	1.16
02/03/06	20.82	19.89	5.59	4.79	0.77	0.21	0.41	0.01	1.22	1.11	0.51	0.79	0.91	0.36	0.59	0.69	0.73	0.22	0.26	19.17	1.09
03/03/06	19.91	14.65	2.36	1.46	0.38	0.03	0.19	0.01	0.24	0.32	<0.01	0.23	0.42	0.18	0.22	0.22	0.50	0.09	0.21	7.06	0.43
04/03/06	25.35	9.54	2.66	1.53	0.52	0.08	0.03	<0.01	0.17	0.40	<0.01	0.15	0.18	0.08	0.10	0.13	0.09	0.04	0.12	6.28	0.18
05/03/06	18.33		5.97	4.23	0.50	0.04	0.11	0.01	0.25	<0.01	0.39	0.20	0.25	0.10	0.15	0.19	0.17	0.05	0.51	13.12	0.30

data	PM_{10}	$PM_{2.5}$	naftalene	acenaftilene	acenaftene	fluorene	fenantrene	antracene	fluoranteno	pirene	benzo[a]antracene	crisene	benzo[b]fluoranteno	benzo[k]fluoranteno	benzo[a]pirene	benzo[e]pirene	indeno[1,2,3-c,d]pirene	dibenzo[a,h]antracene	benzo[g,h,i]perilene	IPA tot	TEQ
	µg/m³	µg/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³	ng/m³
20/06/06	44.12	34.44	0.43	<0.01	<0.01	<0.01	0.08	0.01	0.13	0.34	0.03	0.06	0.12	0.04	0.06	0.08	0.13	0.04	0.10	1.65	0.14
21/06/06	55.86	41.76	0.48	<0.01	0.04	<0.01	0.09	0.01	0.14	0.32	0.03	0.05	0.08	0.03	0.07	0.05	0.09	0.02	0.09	1.58	0.12
22/06/06	57.77	37.25	0.50	<0.01	<0.01	<0.01	0.09	0.00	0.10	0.23	<0.01	0.04	0.07	0.02	0.03	0.02	0.05	0.01	0.04	1.22	0.06
23/06/06	42.12	29.38	0.54	<0.01	<0.01	<0.01	0.10	0.00	0.12	0.34	<0.01	0.03	0.05	0.02	0.02	0.08	0.05	0.01	0.04	1.39	0.04
24/06/06	34.83	27.22	0.48	0.27	<0.01	<0.01	0.11	0.01	0.15	0.30	0.06	0.07	0.12	0.04	0.08	0.13	0.16	0.03	0.06	2.05	0.15
25/06/06	42.88	34.00	<0.01	0.29	<0.01	<0.01	0.17	0.01	0.23	0.37	0.05	0.07	0.12	0.04	0.07	0.09	0.09	0.03	0.07	1.68	0.14
26/06/06	41.04	33.49	0.49	<0.01	<0.01	<0.01	0.17	0.00	0.12	0.27	<0.01	0.03	0.04	0.02	0.03	0.09	0.05	0.01	0.03	1.38	0.05
27/06/06	43.95	32.46	0.56	<0.01	0.02	<0.01	0.17	0.00	0.14	0.30	<0.01	0.04	0.05	0.02	0.03	0.05	0.06	0.02	0.04	1.50	0.07
28/06/06	37.95	28.72	0.49	<0.01	0.02	<0.01	0.21	0.01	0.14	0.34	<0.01	0.04	0.06	0.02	0.03	0.08	0.06	0.01	0.04	1.53	0.06
29/06/06	45.64	17.02	0.54	<0.01	0.04	<0.01	0.18	0.00	0.10	0.28	<0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	<0.01	0.04	0.01	0.04	1.28	0.02
30/06/06	10.08	9.27	0.43	<0.01	0.02	<0.01	0.07	<0.01	0.10	0.28	<0.01	0.03	0.03	0.01	0.02	0.04	0.04	0.01	0.08	1.14	0.04
01/07/06	17.93	12.36	0.59	<0.01	0.02	<0.01	0.07	<0.01	0.08	0.26	<0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.03	0.01	0.03	1.14	0.03
02/07/06	12.23	10.93	0.65	0.48	0.03	<0.01	0.09	0.01	0.10	0.33	<0.01	0.02	0.03	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.03	1.83	0.03
03/07/06	19.21	12.25	0.47	0.10	0.05	<0.01	0.14	0.01	0.11	0.24	0.03	0.04	0.07	0.02	0.04	0.10	0.05	0.02	0.07	1.56	0.08
04/07/06	19.56	18.85	0.67	<0.01	0.48	<0.01	0.17	0.08	0.25	0.32	0.09	0.10	0.20	0.09	0.10	<0.01	0.11	0.17	0.20	3.02	0.34
05/07/06	26.76	24.47	0.59	0.08	0.02	<0.01	0.14	0.00	0.09	0.20	<0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	1.22	0.02
06/07/06	34.57	28.73	0.55	0.13	<0.01	<0.01	0.10	0.00	0.09	0.27	<0.01	0.05	0.05	0.01	0.05	<0.01	0.04	0.01	0.09	1.44	0.07
07/07/06	30.08	20.94	0.51	0.22	<0.01	<0.01	0.09	0.00	0.08	0.19	<0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	1.18	0.02
08/07/06	19.10	11.68	0.40	<0.01	<0.01	<0.01	0.09	0.00	0.06	0.21	<0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.83	0.01
09/07/06	31.89	24.17	0.49	0.45	0.02	<0.01	0.12	0.01	0.19	0.27	0.06	0.09	0.18	0.07	0.08	0.10	0.13	0.09	0.11	2.46	0.22
10/07/06	21.57	16.59	0.47	0.06	0.02	0.08	0.07	0.00	0.09	0.24	0.02	0.03	0.04	0.02	0.03	0.06	0.03	0.01	0.08	1.34	0.06
11/07/06	16.45	16.68	0.45	0.22	0.02	<0.01	0.05	0.00	0.14	0.32	0.05	0.06	0.11	0.04	0.11	0.11	0.11	0.03	0.07	1.89	0.17
12/07/06	24.49	18.83	0.39	0.20	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	0.09	0.23	0.01	0.03	0.06	0.02	0.05	<0.01	0.06	0.01	0.09	1.30	0.07
13/07/06	27.13	23.61	0.43	0.29	0.02	<0.01	0.06	<0.01	0.05	0.22	<0.01	0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.10	0.00
14/07/06	29.16	25.73	0.48	<0.01	0.03	<0.01	0.09	<0.01	0.08	0.23	<0.01	0.18	0.04	0.02	0.02	<0.01	0.08	0.02	0.03	1.30	0.06
15/07/06	20.70	20.20	0.52	<0.01	0.04	<0.01	0.18	0.01	0.07	0.08	<0.01	0.13	0.04	0.02	0.01	<0.01	0.06	<0.01	0.03	1.18	0.03
16/07/06	16.64	13.80	0.37	<0.01	<0.01	<0.01	0.11	0.00	0.07	0.08	<0.01	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.06	0.76	0.01
17/07/06	18.71	13.89	<0.01	1.70	0.06	<0.01	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	1.89	0.00
18/07/06	21.39	16.09	0.51	<0.01	<0.01	<0.01	0.16	0.00	0.14	0.14	0.06	0.09	0.09	0.04	0.03	0.09	0.11	0.01	0.07	1.53	0.07
19/07/06	26.60	22.09	0.38	<0.01	<0.01	<0.01	0.14	0.00	0.13	0.12	0.07	0.09	0.11	0.04	0.03	0.10	0.22	0.02	0.05	1.50	0.09
20/07/06	28.98	25.75	0.46	<0.01	0.02	<0.01	0.09	0.00	0.09	0.11	0.04	0.07	0.09	0.04	0.09	0.08	0.09	0.03	0.05	1.34	0.15
21/07/06	36.77	31.84	0.48	<0.01	<0.01	<0.01	0.06	0.00	0.08	0.08	0.03	0.06	0.09	0.04	0.06	0.11	0.10	0.02	0.04	1.25	0.10
22/07/06	45.53	44.70	0.43	<0.01	0.03	<0.01	0.13	0.00	0.04	0.05	0.02	0.04	0.06	0.02	0.03	0.06	0.09	0.01	0.03	1.04	0.06
23/07/06	41.49	33.99	0.60	<0.01	0.05	<0.01	0.10	0.01	0.08	0.08	0.03	0.05	0.05	0.03	0.02	<0.01	0.15	0.02	0.04	1.30	0.07

6.2 Campagna PTS+PUF hv

Risultati analitici della campagna PTS+PUF hv (2007) per il sito di Servola:

Data	PTS	Naftalene	Acenaftilene	Acenaftene	Fluorene	Fenantrene	Antracene	Fluoranteene	Pirene	Benzo(a)antracene	Crisene	Benzo(b+k+j)fluoranteene	Benzo(a)pirene	Indeno(1,2,3,cd)pirene	Dibenzo(a,h)antracene	Benzo(g,h,i)perilene	IPA tot	TEQ
	µg/m³									ng/m³								
12/04/07	156.5	7.4	2.6	30.3	25.3	165.1	10.3	41.0	24.9	8.2	3.6	6.0	1.9	1.9	0.6	1.5	334.1	4.2
15/04/07	194.6	20.2	4.3	31.0	40.4	527.6	45.9	111.9	70.7	14.7	24.9	18.4	7.3	8.0	2.2	5.9	947.5	14.1
17/04/07	182.8	139.3	133.0	60.2	323.6	1015.6	169.0	391.1	245.6	91.6	165.3	109.3	56.3	46.7	15.2	31.0	3105.2	99.2
19/04/07	204.2	28.8	7.7	35.0	102.6	548.9	68.5	209.6	141.9	36.0	43.1	60.7	27.1	23.2	6.3	16.3	1399.9	46.4
22/04/07	167.0	12.0	2.1	21.6	27.1	377.5	31.3	117.8	65.4	19.3	36.2	31.3	11.1	11.1	3.1	6.6	792.6	20.9
24/04/07	183.7	16.8	4.2	13.5	25.9	595.7	61.8	178.0	110.3	42.8	45.9	10.2	17.8	20.0	5.3	13.8	1200.7	31.4
26/04/07	162.1																	
29/04/07	196.7	9.2	1.5	17.1	27.1	157.0	22.4	96.3	48.6	13.9	21.4	5.5	6.9	7.1	1.9	4.4	453.5	11.8
01/05/07	135.8	18.5	5.2	12.5	36.3	825.8	170.7	552.5	307.8	121.3	192.7	24.6	82.5	66.1	22.0	43.0	2642.1	129.7
03/05/07	64.3																	
06/05/07	117.5	16.7	10.6	13.2	37.9	510.8	63.9	161.9	98.1	42.3	63.2	36.0	22.8	19.7	6.9	13.7	1166.4	40.8
08/05/07	178.5	13.5	2.6	7.5	23.2	445.2	41.4	127.1	70.8	28.6	39.9	16.8	14.6	13.4	4.2	8.8	884.9	25.4
10/05/07	145.4	6.4	2.4	8.9	17.9	261.8	23.0	71.4	41.3	8.4	12.9	2.2	13.2	9.6	8.1	5.9	493.4	24.1
13/05/07	91.9	10.0	1.8	22.1	25.1	324.7	36.5	184.5	83.5	23.3	29.4	14.6	10.5	12.1	2.9	7.3	809.4	19.0
15/05/07	238.5	2.4	1.3	5.0	6.5	71.8	1.5	9.7	5.7	1.7	0.0	0.0	12.0	0.5	0.0	0.6	118.7	12.2
17/05/07	147.9	19.8	7.6	15.6	71.2	527.2	118.7	366.4	237.6	82.9	114.1	125.5	54.3	61.6	12.9	36.6	1936.3	96.5
20/05/07	63.1	5.7	1.2	18.1	19.4	192.4	10.0	103.4	52.7	7.2	1.9	2.1	1.6	1.6	0.5	1.3	422.3	3.2
22/05/07	193.0	13.5	3.9	8.5	16.9	300.7	43.6	162.0	90.3	26.5	36.2	11.8	13.5	15.5	4.6	9.9	787.4	24.2
24/05/07	168.0	9.0	2.5	4.4	10.4	297.5	20.3	70.7	39.0	23.9	14.2	3.1	14.3	8.9	3.3	7.7	529.2	21.6
27/05/07	68.9	1.8	1.2	5.8	25.1	127.7	8.5	43.2	20.0	4.7	4.5	1.1	0.8	1.7	0.4	1.3	250.4	2.1
29/05/07	55.1	4.7	1.4	6.9	13.2	56.9	13.5	33.9	24.3	7.9	9.8	3.9	3.4	3.4	1.4	2.5	195.3	6.4
31/05/07	112.3	1.4	4.4	5.8	17.4	292.0	69.9	148.2	111.3	99.7	63.4	0.6	13.5	48.2	27.9	45.6	949.1	59.4
02/06/07	55.4	4.7	3.6	2.8	19.3	132.5	18.0	58.2	31.3	7.9	10.4	5.6	2.8	3.6	1.0	2.8	311.2	5.6
05/06/07	40.5	2.8	0.5	16.9	18.9	145.9	4.9	40.5	17.4	2.1	1.2	0.6	0.3	0.4	0.1	0.3	253.9	0.8
07/06/07	54.4	1.2	4.5	4.6	14.1	130.2	9.3	29.6	15.8	4.3	4.2	0.5	1.2	3.3	1.3	2.4	226.6	3.5
12/06/07	97.1	11.4	2.8	11.5	26.4	373.1	33.7	99.7	49.5	16.7	22.0	7.8	7.7	8.0	2.4	5.1	695.8	13.8
14/06/07	104.4	7.5	4.1	11.7	21.6	274.5	45.9	175.0	98.2	86.7	53.3	54.0	38.4	27.9	17.1	38.4	954.5	74.4
17/06/07	155.3	42.6	8.6	17.0	35.5	1335.6	181.5	563.3	320.5	115.1	246.5	68.6	83.2	75.8	19.3	43.0	3335.6	132.6
19/06/07	148.5	32.9	6.8	15.4	37.8	1146.9	133.7	335.9	187.4	54.8	89.0	29.5	34.0	27.5	9.2	18.4	2232.7	56.0
21/06/07	158.1	7.1	2.1	5.1	10.7	361.4	27.2	130.9	65.0	31.3	21.2	11.6	16.5	11.1	4.3	11.2	716.7	26.8
24/06/07	132.4	40.9	7.0	19.7	39.2	1328.3	161.6	599.5	322.8	96.1	158.0	68.1	74.2	73.2	14.8	39.5	3168.2	115.6
26/06/07	443.6	13.2	2.0	22.9	22.9	302.6	16.1	96.8	40.5	7.3	6.2	2.9	2.1	2.8	0.8	2.0	546.5	4.3
03/07/07	247.1	39.5	9.1	12.5	34.2	1611.8	222.7	651.6	386.5	143.2	241.3	92.3	115.2	89.6	26.4	53.6	3930.4	178.9
05/07/07	104.6	1.3	1.7	3.8	13.2	305.0	21.5	67.9	29.7	15.7	11.8	8.0	10.2	6.3	2.9	6.4	505.4	16.5
10/07/07	100.8	3.6	0.7	6.8	9.1	42.8	7.9	25.5	17.3	1.9	2.0	0.5	0.3	0.3	0.1	0.3	119.7	0.7
12/07/07	245.3																	
15/07/07	273.1	67.5	12.3	11.8	37.4	416.3	94.1	275.9	174.9	66.0	94.8	37.2	35.1	34.8	10.4	20.9	1456.1	61.2
19/07/07	315.8	16.9	4.3	5.0	14.6	311.4	21.7	144.4	80.9	50.4	22.3	17.9	25.0	17.0	7.0	17.5	756.4	41.4

Data	PTS µg/m³	Naftalene	Acenaftilene	Acenaftene	Fluorene	Fenantrene	Antracene	Fluoranteno	Pirene	Benzo(a)antracene ng/m³	Crisene	Benzo(b+k+j)fluoranteno	Benzo(a)pirene	Indeno(1,2,3,cd)pirene	Dibenzo(a,h)antracene	Benzo(g,h,i)perilene	IPA tot	TEQ
22/07/07	521.6	65.8	12.6	29.2	44.9	438.8	87.1	331.8	225.0	85.3	87.3	60.3	60.4	47.0	16.5	30.1	1730.8	98.6
24/07/07	260.1	16.0	2.8	10.8	22.6	114.4	8.7	35.8	15.6	4.9	5.2	2.3	2.0	1.8	0.6	1.3	248.5	3.6
26/07/07	249.0	35.3	8.6	19.3	31.7	345.1	68.8	258.4	147.3	167.5	77.8	98.8	63.8	42.1	44.4	53.4	1462.6	143.8
29/07/07	157.5	12.3	2.1	12.4	17.2	199.5	23.7	96.9	44.9	14.4	19.1	7.7	7.4	6.5	2.2	4.2	484.4	12.9
31/07/07	60.0	3.4	0.3	6.6	8.7	133.1	4.6	36.2	14.3	1.1	0.7	0.3	0.3	0.2	0.1	0.2	210.5	0.5
02/08/07	170.4	59.8	13.8	26.5	68.7	482.3	153.6	373.1	216.4	78.4	111.0	60.1	8.1	64.7	54.4	50.8	1821.6	88.8
05/08/07	124.4	29.9	7.1	8.1	27.3	1306.4	188.1	586.5	291.9	107.6	147.5	78.7	84.8	57.9	18.6	35.1	3119.5	131.0
07/08/07	160.2	24.2	5.2	7.1	24.8	371.2	64.6	231.3	137.5	40.3	51.1	23.7	26.0	20.1	6.2	12.2	1090.0	41.7
09/08/07	92.8	14.9	5.6	9.2	43.1	398.7	38.7	113.5	56.5	44.3	18.6	18.0	27.2	18.3	6.9	11.3	824.9	43.0
12/08/07	53.8	10.2	2.3	8.1	27.7	340.9	36.0	132.2	53.2	17.9	16.9	7.4	7.3	7.4	2.4	4.2	690.6	13.3
14/08/07	129.0	18.8	3.7	8.7	25.8	321.7	29.0	81.2	35.7	4.8	5.1	16.1	9.9	7.0	4.8	7.1	579.2	18.0
19/08/07	128.4	22.5	4.7	11.8	21.8	417.4	71.4	219.0	132.1	47.0	83.7	28.5	28.6	25.3	8.9	15.4	1200.9	49.2
23/08/07	56.6																	
26/08/07	83.5	13.1	3.4	5.8	17.7	342.0	30.8	150.2	67.9	17.0	21.0	6.8	6.9	6.7	2.2	4.4	711.3	12.5
28/08/07	112.3	15.4	8.7	14.1	36.1	277.7	24.0	84.3	42.8	10.4	18.6	5.2	4.3	6.3	1.5	3.5	562.6	8.4
30/08/07	84.1	4.8	2.2	3.0	8.6	159.0	15.0	52.3	23.7	23.6	8.0	16.9	5.9	5.6	2.0	5.2	335.6	12.7
09/09/07	44.9	11.7	2.3	11.4	21.7	161.4	16.1	44.5	24.6	9.4	15.4	4.5	5.3	4.6	1.9	2.9	346.8	9.4
11/09/07	44.5	9.4	3.6	9.8	39.6	58.2	8.3	23.2	12.5	1.7	2.1	0.6	0.4	0.6	0.2	0.4	171.5	0.9
16/09/07	50.4	7.6	1.9	11.6	21.1	267.6	26.7	50.9	26.4	7.3	8.8	2.6	2.5	2.7	1.0	1.6	445.9	4.9
18/09/07	59.7	2.2	0.6	2.1	7.1	46.6	2.9	12.8	6.6	1.1	0.9	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	84.1	0.4
21/09/07	34.6	0.2	0.1	0.4	0.6	8.0	0.8	1.8	0.8	0.1	0.1	0.1	0.1	0.8	0.0	0.0	14.0	0.3
25/09/07	74.5	18.2	4.2	7.5	37.2	179.6	17.6	34.9	19.7	5.7	9.0	2.7	2.7	2.7	0.9	1.8	349.0	4.8
28/09/07	57.8																	
30/09/07	35.9																	
02/10/07	80.7																	
04/10/07	96.5																	
07/10/07	35.6																	
09/10/07	39.6																	
11/10/07	58.2																	
14/10/07	32.8	4.3	1.1	5.4	9.3	20.9	0.4	4.9	1.9	0.7	1.2	0.3	0.4	0.4	0.1	0.3	52.2	0.7
15/10/07	102.9	34.2	7.4	12.3	41.0	75.0	8.0	38.7	21.6	9.1	18.5	5.3	6.2	5.6	1.7	3.5	299.9	10.3
16/10/07	92.9	19.8	6.1	11.9	29.5	66.7	7.2	28.3	15.9	6.1	11.7	3.4	3.8	3.6	1.1	2.3	224.5	6.4
17/10/07	76.6	10.7	3.7	13.5	23.1	51.9	3.9	14.5	8.6	2.8	6.0	1.4	1.5	1.4	0.4	1.0	147.2	2.6
18/10/07	69.9	11.5	5.8	10.4	17.5	32.1	2.4	8.5	5.1	1.3	1.9	0.7	0.6	0.6	0.2	0.5	100.3	1.1
19/10/07	39.7	16.6	3.4	3.2	28.1	118.5	10.7	41.1	22.2	9.9	18.6	5.5	6.1	5.9	1.7	3.7	304.8	10.3
20/10/07	25.7																	
21/10/07	78.2																	
22/10/07	24.1																	
23/10/07	25.0																	
24/10/07	22.8	4.0	2.8	6.7	15.1	26.8	1.6	6.3	4.3	1.0	1.5	0.5	0.6	0.5	0.1	0.5	73.0	0.9
25/10/07	59.4																	
27/10/07	48.5																	
28/10/07	23.8	7.1	6.0	7.1	10.0	22.0	1.4	6.1	4.0	0.9	1.5	0.5	0.6	0.6	0.1	0.5	69.1	0.9

Di seguito vengono riportati i risultati analitici della campagna PTS+PUF hv (2007) per il sito universitario:

Data	PTS	Naftalene	Acenaftilene	Acenaftene	Fluorene	Fenantrene	Antracene	Fluorantene	Pirene	Benzo(a)antracene	Crisene	Benzo(b+k+j)fluorantene	Benzo(a)pirene	Indeno(1,2,3,cd)pirene	Dibenzo(a,h)antracene	Benzo(g,h,i)perilene	IPA tot	TEQ
	µg/m³	ng/m³																
12/04/07	35.9	0.54	0.04	0.08	0.74	5.45	0.06	1.19	0.74	0.26	0.57	0.35	0.15	0.16	<0.05	0.13	10.64	0.26
15/04/07	38.1	0.39	0.02	0.22	0.64	3.91	<0.02	0.95	0.48	0.22	0.45	0.31	0.14	0.17	<0.05	0.13	8.22	0.25
17/04/07	27.5	0.72	0.05	0.06	0.50	3.27	0.06	0.77	0.40	0.13	0.25	0.15	0.08	0.09	<0.05	0.07	6.68	0.13
19/04/07	39.9	0.81	0.04	0.13	0.71	2.69	0.02	0.66	0.30	0.16	0.16	0.22	0.10	0.12	<0.05	0.09	6.33	0.17
22/04/07	37.8	0.93	0.03	0.16	0.51	3.72	0.07	1.35	0.72	0.27	0.56	0.37	0.14	0.16	<0.05	0.12	9.30	0.26
24/04/07	37.8	1.08	0.10	0.54	2.06	18.78	0.67	5.43	3.32	1.79	2.17	0.43	0.69	0.73	0.17	0.48	39.79	1.19
26/04/07	47.7																	
29/04/07	29.4	1.51	0.06	0.15	1.01	6.76	0.23	1.86	1.07	0.32	0.48	0.14	0.16	0.19	<0.05	0.14	14.30	0.27
01/05/07	33.7	1.20	0.06	0.26	0.67	5.17	0.22	1.44	1.01	0.37	0.42	0.08	0.16	0.27	<0.05	0.20	11.79	0.29
03/05/07	11.1																	
06/05/07	12.7	1.31	0.06	0.22	0.94	5.65	0.09	1.13	0.61	0.10	0.14	0.07	0.05	0.08	<0.05	0.06	10.57	0.09
08/05/07	29.1	0.64	0.04	0.15	0.71	4.75	0.09	1.22	0.63	0.15	0.19	0.07	0.06	0.09	<0.05	0.08	8.95	0.11
10/05/07	26.6	0.33	<0.02	0.42	0.36	3.29	<0.02	0.57	0.22	<0.03	<0.03	0.28	<0.03	<0.05	0.45	0.27	6.19	0.52
13/05/07	32.8	0.82	0.04	0.16	0.78	7.12	0.07	1.97	0.82	0.25	0.36	0.11	0.12	0.15	<0.05	0.11	13.03	0.20
15/05/07	31.7	0.56	<0.02	0.30	0.39	4.43	<0.02	0.62	0.40	<0.03	<0.03	0.22	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	6.93	0.02
17/05/07	10.2	0.62	0.04	0.19	0.49	3.82	0.13	0.62	0.50	0.12	0.22	0.12	0.05	0.07	<0.05	0.07	7.10	0.10
20/05/07	16.7	0.70	0.04	0.37	0.82	3.33	0.06	0.88	0.49	0.12	0.18	<0.03	0.06	0.08	<0.05	0.06	7.24	0.09
22/05/07	43.3	0.68	0.06	0.24	0.84	12.90	0.16	2.61	1.28	0.21	0.43	0.06	0.12	0.18	<0.05	0.15	20.09	0.20
24/05/07	35.3	1.39	<0.02	1.26	0.80	5.69	<0.02	1.51	0.59	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	11.25	0.00
27/05/07	32.8	0.61	0.04	0.16	0.65	4.67	0.10	0.83	0.49	0.06	0.07	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	7.77	0.03
29/05/07	3.4	1.47	0.07	0.23	0.69	3.00	0.10	0.58	0.57	0.10	0.15	0.06	0.04	0.06	<0.05	0.06	7.24	0.07
31/05/07	7.7	1.57	<0.02	<0.02	0.75	4.53	<0.02	1.05	0.59	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	8.50	0.00
02/06/07	11.1	0.88	0.07	0.60	1.14	4.22	0.10	0.67	0.47	0.11	0.15	0.06	0.05	0.06	<0.05	<0.05	8.67	0.09
05/06/07	15.2	0.92	0.05	0.11	0.32	3.30	0.05	0.49	0.33	0.06	0.12	0.04	0.03	<0.05	<0.05	<0.05	0.00	0.05
07/06/07	20.4	1.33	<0.02	<0.02	0.43	1.39	<0.02	0.58	0.34	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	4.07	0.00
12/06/07	15.5	1.71	0.06	0.37	1.53	10.21	0.13	1.87	0.88	0.23	0.38	0.14	0.12	0.13	<0.05	0.12	18.06	0.21
14/06/07	18.5	1.84	<0.02	1.28	1.06	4.84	<0.02	1.20	0.59	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	10.81	0.00
17/06/07	18.3	1.30	<0.02	0.11	0.62	5.86	0.09	1.53	0.51	0.13	0.18	0.06	0.06	0.06	<0.05	<0.05	10.68	0.10
19/06/07	22.0	2.73	0.12	0.80	2.05	10.57	0.13	3.09	1.08	0.13	0.16	0.05	0.03	0.05	<0.05	<0.05	21.08	0.07
21/06/07	39.9	0.57	0.51	0.24	0.40	7.28	<0.02	1.46	0.66	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0.25	0.23	<0.05	11.61	0.28

Data	PTS	Naftalene	Acenaftilene	Acenaftene	Fluorene	Fenantrene	Antracene	Fluoranteno	Pirene	Benzo(a)antracene	Crisene	Benzo(b+k+j)fluoranteno	Benzo(a)pirene	Indeno(1,2,3,cd)pirene	Dibenzo(a,h)antracene	Benzo(g,h,i)perilene	IPA tot	TEQ
	ug/m³									ng/m³								
24/06/07	20.1	1.24	0.05	0.16	0.87	7.44	0.12	2.10	0.78	0.14	0.19	0.10	0.06	0.09	<0.05	0.07	13.49	0.11
26/06/07	40.8	1.07	0.06	0.19	0.67	7.76	0.18	1.92	1.00	0.21	0.28	0.13	0.09	0.12	<0.05	0.10	14.00	0.17
03/07/07	22.0	0.61	0.05	0.16	0.95	6.15	0.14	1.08	0.64	0.14	0.25	0.09	0.07	0.07	<0.05	0.06	10.56	0.13
05/07/07	5.0	0.95	<0.02	0.26	0.43	4.31	<0.02	0.37	<0.02	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	6.32	0.00
08/07/07	19.2																	
10/07/07	5.9	0.66	0.04	0.25	0.43	3.99	0.09	0.68	0.37	0.07	0.18	0.05	0.05	<0.05	<0.05	<0.05	6.98	0.08
12/07/07	9.0																	
15/07/07	24.8	0.74	0.07	0.16	1.13	10.74	0.13	3.75	1.25	0.37	0.37	0.22	0.17	0.16	<0.05	0.12	19.59	0.29
19/07/07	46.8	1.29	0.45	0.21	0.98	8.93	<0.02	3.92	0.89	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	16.67	0.00
22/07/07	26.0	0.85	0.20	0.19	0.61	3.82	0.11	1.18	0.58	0.15	0.22	0.10	0.08	0.09	<0.05	0.07	8.33	0.13
24/07/07	40.5	0.67	0.06	0.32	0.77	5.96	0.20	1.64	0.86	0.23	0.26	0.13	0.11	0.10	<0.05	0.08	11.55	0.18
26/07/07	14.2	2.20	1.60	<0.02	0.74	9.58	0.17	1.57	0.47	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	16.33	0.00
29/07/07	15.8	0.59	0.04	0.19	0.53	3.28	0.06	1.05	0.39	0.06	0.06	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	6.36	0.03
31/07/07	10.2	0.59	0.04	0.19	0.35	2.52	0.06	0.41	0.26	0.04	0.10	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	4.69	0.04
02/08/07	22.3	7.45	1.15	2.25	4.12	17.43	0.36	1.62	0.42	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	34.81	0.00
05/08/07	6.5	0.70	0.06	0.26	0.55	3.97	0.10	0.99	0.43	0.07	0.15	0.06	0.04	<0.05	<0.05	<0.05	7.50	0.07
07/08/07	22.9	0.64	0.06	0.13	0.41	7.30	0.10	2.64	0.92	0.25	0.51	0.24	0.15	0.13	<0.05	0.10	13.75	0.25
09/08/07	11.8	1.43	2.02	<0.02	0.32	9.62	<0.02	1.07	0.59	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	15.05	0.00
12/08/07	9.9	0.50	0.02	0.05	0.57	4.19	0.06	1.00	0.41	0.11	0.18	0.06	0.06	0.07	<0.05	<0.05	7.41	0.10
14/08/07	22.3	2.78	0.43	1.20	1.89	9.23	0.16	0.82	0.31	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	16.81	0.00
19/08/07	16.4	0.50	0.04	0.09	0.55	5.06	0.09	1.45	0.54	0.08	0.12	0.04	0.04	0.06	<0.05	0.06	8.77	0.07
21/08/07	16.7														<0.05			
26/08/07	13.6	0.82	0.31	0.08	0.46	4.19	0.06	1.27	0.46	0.06	0.08	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	7.95	0.04
28/08/07	17.3	0.64	0.03	0.22	1.00	5.96	0.56	1.20	0.48	0.09	0.11	0.04	0.03	<0.05	<0.05	<0.05	10.48	0.06
30/08/07	20.8	0.84	0.80	0.29	0.61	6.81	<0.02	0.70	0.41	<0.03	<0.03	0.20	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	10.66	0.02
09/09/07	14.5	0.64	0.22	0.09	0.50	2.94	0.04	0.63	0.32	0.12	0.25	0.08	0.08	0.10	<0.05	0.07	6.18	0.14
11/09/07	6.5	0.31	0.04	0.11	0.53	2.91	0.05	0.49	0.25	0.05	0.07	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	4.93	0.04
16/09/07	25.7	2.51	0.02	0.04	0.56	4.62	0.04	0.79	0.33	0.11	0.19	0.06	0.06	0.06	<0.05	<0.05	9.52	0.10
18/09/07	31.6	1.32	0.04	0.12	0.55	3.98	0.08	0.65	0.41	0.07	0.11	0.04	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	7.52	0.05
21/09/07	16.7	0.20	0.05	<0.02	0.12	0.78	0.04	0.14	0.12	0.07	0.04	0.07	0.10	0.60	<0.05	<0.05	2.40	0.21
25/09/07	24.4	1.06	0.05	0.08	1.17	4.31	0.08	0.90	0.55	0.25	0.46	0.14	0.12	0.17	<0.05	0.13	9.64	0.22
02/10/07	28.8																	
04/10/07	26.5																	
07/10/07	17.6																	
09/10/07	13.9																	
11/10/07	35.9																	

6.3 2008: Campagna PM_{10} hv

Risultati analitici della campagna PM_{10} hv (2008) per il sito di via Pitacco:

Data	PM_{10}	Naphthalene	Acenaphthylene	Acenaphthene	Fluorene	Phenanthrene	Anthracene	Fluoranthene	Pyrene	Benzo[a]anthracene	Chrysene	Benzo[b+k]fluoranthene	Benzo[e]pyrene	Benzo[a]pyrene	Indeno[123-cd]pyrene	Dibenzo[ah]anthracene	Benzo[ghi]perylene	IPA tot	TEQ
	µg/m³	ng/m³																	
28/02/08	77.4	1.9	0.1	0.1	<0.02	2.6	1.3	1.3	0.6	0.7	1.8	2.6	1.1	0.4	0.7	0.2	1.0	16.4	1.06
02/03/08	56.5	0.5	0.1	0.0	<0.02	0.6	0.2	0.4	0.2	0.2	0.6	0.7	0.3	0.1	0.3	0.1	0.3	4.8	0.3
12/03/08	30.8	0.3	0.1	0.0	<0.02	2.0	1.0	1.7	0.9	0.5	1.8	2.4	0.9	0.3	0.7	0.4	0.9	13.8	1.07
14/03/08	29.4	0.1	0.0	<0.02	<0.02	0.3	0.1	0.3	0.1	0.1	0.2	0.3	0.1	<0.03	0.1	<0.05	0.2	2.1	0.1
18/03/08	5.2	0.2	<0.02	<0.02	<0.02	0.2	<0.02	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3	0.2	0.1	0.1	<0.05	0.2	2.1	0.2
21/03/08	69.2	1.9	0.5	0.2	1.2	12.7	1.9	35.5	25.4	31.4	26.3	35.0	21.1	19.49	10.7	5.6	11.3	240.3	33.28
26/03/08	23.8	<0.02	<0.02	0.1	0.2	0.8	0.1	1.7	1.1	0.9	1.3	1.8	1.1	0.7	0.6	0.2	0.7	11.4	1.31
02/04/08	24.5	0.3	0.0	0.1	0.1	1.2	0.1	1.8	1.5	1.0	1.3	1.8	1.2	1.0	0.6	0.2	0.7	12.8	1.59
07/04/08	115.7	2.4	0.2	0.1	1.0	5.2	0.4	8.5	6.6	7.9	7.8	12.1	7.9	4.90	3.7	1.8	4.1	74.5	9.20
09/04/08	60.6	0.8	0.1	0.1	0.1	0.6	0.1	0.6	0.4	0.3	0.5	1.0	0.6	0.2	0.3	0.1	0.3	6.1	0.5
13/04/08	20.7	0.2	0.0	0.0	0.2	3.1	0.2	4.1	3.0	2.8	2.6	4.1	1.9	1.40	1.4	0.6	1.6	27.2	2.91
16/04/08	20.9	0.4	0.1	0.1	0.2	0.6	0.1	0.7	0.5	0.4	0.7	1.1	0.5	0.2	0.3	0.1	0.4	6.3	0.5
20/04/08	51.8	3.2	0.5	0.2	1.0	2.6	0.2	0.9	0.6	0.5	0.6	0.7	0.3	0.1	0.2	0.1	0.2	11.9	0.4
15/08/08	39.4	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.7	0.4	3.8	1.7	1.7	3.0	4.0	1.2	0.6	1.3	0.4	1.5	20.2	1.69
17/08/08	12.7	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.1	0.0	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	0.6	0.0
19/08/08	63.3	0.3	<0.02	<0.02	0.0	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	<0.03	<0.05	<0.05	0.1	1.3	0.1
21/08/08	44.8	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	0.7	0.0
24/08/08	44.4	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.1	<0.02	0.3	0.1	0.2	0.2	0.5	0.1	0.1	0.1	<0.05	0.1	1.9	0.2
26/08/08	15.9	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	0.6	0.0
31/08/08	5.4	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.0	0.0	0.2	0.0	<0.03	0.0	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	0.4	0.0
02/09/08	30.6	0.2	<0.02	<0.02	0.1	0.1	0.1	0.4	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	1.3	0.1
04/09/08	44.1	0.4	0.1	<0.02	0.1	0.2	0.1	0.5	0.3	0.5	0.7	1.2	0.3	0.1	0.4	0.1	0.4	5.3	0.4
07/09/08	64.2	8.2	<0.02	<0.02	<0.02	0.7	0.6	3.0	1.3	1.7	4.4	6.9	1.5	0.8	2.0	0.7	2.1	33.7	2.56
09/09/08	24.5	0.3	<0.02	<0.02	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	1.4	0.0

Data	PM_{10}	Naphthalene	Acenaphthylene	Acenaphthene	Fluorene	Phenanthrene	Anthracene	Fluoranthene	Pyrene	Benzo[a]anthracene	Chrysene	Benzo[b+k]fluoranthene	Benzo[e]pyrene	Benzo[a]pyrene	Indeno[123-cd]pyrene	Dibenzo[ah]anthracene	Benzo[ghi]perylene	IPA tot	TEQ
	µg/m³	ng/m³																	
11/09/08	37.6	0.1	0.0	<0.02	0.0	0.4	0.0	0.2	0.1	0.3	0.5	0.5	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	3.0	0.3
14/09/08	15.6	0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.3	<0.02	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	0.9	0.0
18/09/08	22.1	0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.1	<0.02	0.1	0.1	0.2	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	<0.05	0.1	1.6	0.1
23/09/08	8.6	0.0	<0.02	<0.02	<0.02	0.1	<0.02	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.0	<0.05	<0.05	0.1	0.8	0.1
25/09/08	13.1	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.1	<0.02	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.0	0.1	<0.05	0.1	0.9	0.1
30/09/08	61.1	0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.3	0.0	0.2	0.1	0.3	0.4	0.5	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	2.6	0.3
05/10/08	34.2	1.9	0.3	0.1	0.4	8.8	1.7	6.3	5.0	15.6	18.6	9.7	3.7	3.58	2.5	1.4	3.0	82.7	7.91
07/10/08	42.9	0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.2	0.0	0.1	0.1	0.2	0.4	0.6	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	2.7	0.3
26/10/08	44.5	0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.4	<0.02	0.1	0.2	0.6	0.4	0.2	0.1	0.1	0.1	<0.05	0.1	2.5	0.2
30/10/08	32.0	2.0	<0.02	<0.02	1.4	70.5	5.2	23.7	19.9	126.0	30.9	16.9	9.2	8.78	11.2	5.8	9.9	341.2	30.50
02/11/08	7.8	0.1	<0.02	<0.02	0.0	1.3	0.4	0.6	0.4	1.9	0.8	0.7	0.2	0.2	0.3	0.1	0.3	7.4	0.6
05/11/08	7.5	0.1	<0.02	<0.02	<0.02	1.9	0.1	0.9	0.8	3.5	1.1	1.4	0.6	0.5	0.6	0.2	0.7	12.6	1.32
09/11/08	22.5	0.2	<0.02	<0.02	0.0	0.8	0.0	0.2	0.3	1.2	0.7	0.5	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	4.8	0.4
11/11/08	49.6	0.1	<0.02	<0.02	<0.02	0.5	<0.02	0.2	0.2	0.8	0.4	0.3	0.1	0.1	<0.05	0.2	<0.05	3.0	0.4
16/11/08	54.1	0.1	<0.02	<0.02	0.0	0.9	0.1	0.5	0.5	2.4	1.0	0.8	0.3	0.3	0.4	0.1	0.4	7.8	0.8
17/11/08	12.8	0.0	<0.02	<0.02	0.0	1.2	0.0	0.6	0.6	1.3	0.5	0.5	0.1	0.2	0.2	0.1	0.2	5.6	0.4
20/11/08	69.6	0.7	0.2	<0.02	0.3	14.1	0.5	7.9	5.9	35.1	11.9	13.8	5.5	3.11	6.2	2.5	5.9	113.7	11.32
23/11/08	25.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.1	0.2
26/11/08	14.2	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.1	0.2
30/11/08	34.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.8	0.1
02/12/08	23.4	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.5	0.2
06/12/08	45.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	<0.05	<0.05	0.1	0.7	0.1
10/12/08	112.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	1.4	0.2

Di seguito vengono riportati i risultati analitici della campagna PM_{10} hv (2008) per il sito ex-Scuola:

Data	PM_{10}	Naphthalene	Acenaphthylene	Acenaphthene	Fluorene	Phenanthrene	Anthracene	Fluoranthene	Pyrene	Benzo[a]anthracene	Chrysene	Benzo[b+k]fluoranthene	Benzo[e]pyrene	Benzo[a]pyrene	Indeno[123-cd]pyrene	Dibenzo[ah]anthracene	Benzo[ghi]perylene	IPA tot	TEQ
	µg/m³	ng/m³																	
20/02/08	74.3																		
28/02/08	75.3	0.93	<0.02	0.04	0.59	2.01	0.93	2.00	0.75	1.45	3.39	3.21	1.31	0.38	1.06	0.45	1.30	19.80	1.44
02/03/08	50.2	0.51	0.08	0.03	<0.02	1.26	0.67	1.55	0.69	0.60	1.53	2.19	0.93	0.25	0.64	0.32	0.73	11.99	0.94
12/03/08	25.7	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.39	0.17	0.45	0.23	0.12	0.43	0.74	0.28	0.04	0.22	0.10	0.27	3.44	0.26
14/03/08	29.6	0.14	0.04	<0.02	<0.02	0.43	0.14	0.43	0.24	0.11	0.58	0.66	0.24	0.09	0.22	0.08	0.28	3.68	0.28
18/03/08	7.8	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.12	0.07	0.16	0.10	0.04	0.24	0.25	0.09	<0.03	0.08	<0.05	0.11	1.31	0.09
21/03/08	25.3	0.72	0.35	0.03	0.08	0.58	0.06	0.52	0.58	0.16	0.33	0.45	0.30	0.17	0.15	0.06	0.26	4.80	0.31
26/03/08	18.4	0.32	0.16	0.05	0.08	0.61	0.08	0.54	0.47	0.18	0.33	0.50	0.30	0.18	0.19	0.05	0.26	4.30	0.33
02/04/08	24.5	0.15	<0.02	0.03	0.04	0.35	<0.02	0.83	0.67	0.48	0.71	1.24	0.80	0.50	0.39	0.14	0.54	6.91	0.87
07/04/08	58.5	1.23	0.18	0.10	0.45	2.93	0.30	4.17	3.11	3.17	3.24	5.33	3.51	1.98	1.79	0.76	2.03	34.28	3.84
09/04/08	53.7	0.27	<0.02	<0.02	0.07	0.51	0.03	1.11	0.87	0.96	1.29	3.03	1.83	0.41	0.75	0.35	0.80	12.26	1.26
13/04/08	18.7	0.08	<0.02	0.02	0.04	0.26	<0.02	0.33	0.29	0.16	0.26	0.43	0.20	0.12	0.16	0.06	0.21	2.66	0.26
16/04/08	14.2	0.15	<0.02	0.03	0.07	0.45	0.04	0.56	0.40	0.27	0.50	0.93	0.41	0.15	0.27	0.12	0.35	4.72	0.43
20/04/08	35.6	0.33	0.06	0.05	0.14	0.44	0.03	0.40	0.28	0.20	0.40	0.61	0.29	0.13	0.20	0.09	0.24	3.88	0.33
24/08/08	36.2	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.08	0.05	0.07	0.04	0.04	0.05	0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	0.36	0.01
26/08/08	21.4	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.02	<0.02	0.03	<0.02	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	0.13	0.00
31/08/08	12.4	0.47	0.12	<0.02	0.20	0.63	0.38	2.16	1.15	1.34	2.08	2.82	0.94	0.35	1.10	0.47	1.19	15.40	1.39
02/09/08	30.5	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.17	0.06	0.43	0.21	0.30	0.51	0.72	0.09	0.04	0.23	0.09	0.22	3.09	0.27
04/09/08	50.4	0.44	0.11	<0.02	0.23	0.77	0.45	2.53	1.42	2.09	2.93	4.21	1.39	0.46	1.17	0.48	1.32	20.01	1.73
07/09/08	67.6	0.84	0.10	<0.02	0.27	0.65	0.25	1.61	0.72	1.14	1.93	3.00	0.74	0.34	0.88	0.27	1.02	13.76	1.13
09/09/08	30.6	0.41	<0.02	<0.02	0.15	0.43	0.20	1.26	0.78	0.85	2.00	2.30	0.51	0.30	0.55	0.22	0.70	10.67	0.91

Data	PM_{10}	Naphthalene	Acenaphthylene	Acenaphthene	Fluorene	Phenanthrene	Anthracene	Fluoranthene	Pyrene	Benzo[a]anthracene	Chrysene	Benzo[b+k]fluoranthene	Benzo[e]pyrene	Benzo[a]pyrene	Indeno[123-cd]pyrene	Dibenzo[ah]anthracene	Benzo[ghi]perylene	IPA tot	TEQ
	µg/m³	ng/m³																	
11/09/08	39.2	0.21	0.05	<0.02	0.04	0.60	0.06	0.35	0.32	0.67	0.93	1.07	0.42	0.24	0.32	0.14	0.42	5.84	0.60
14/09/08	16.1	0.07	<0.02	<0.02	<0.02	0.30	<0.02	0.06	0.06	0.10	0.07	0.06	<0.03	<0.03	<0.05	<0.05	<0.05	0.83	0.04
18/09/08	23.7	0.06	<0.02	<0.02	<0.02	0.14	<0.02	0.06	0.07	0.06	0.16	0.16	0.06	<0.03	0.06	<0.05	0.06	0.92	0.06
23/09/08	9.7	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.09	<0.02	0.07	0.07	0.09	0.16	0.11	<0.03	0.04	<0.05	<0.05	0.06	0.77	0.08
25/09/08	18.8	0.04	<0.02	<0.02	<0.02	0.10	<0.02	0.06	0.06	0.06	0.13	0.12	0.05	<0.03	<0.05	<0.05	0.05	0.74	0.05
30/09/08	59.7	0.06	<0.02	<0.02	<0.02	0.10	<0.02	0.06	0.06	0.08	0.24	0.27	0.09	0.05	0.09	<0.05	0.13	1.26	0.12
05/10/08	27.3	<0.02	0.08	<0.02	0.15	1.41	0.22	0.74	0.59	1.13	1.35	1.02	0.39	0.33	0.26	0.13	0.29	8.09	0.71
07/10/08	44.5	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.14	<0.02	0.11	0.09	0.26	0.48	0.52	0.21	0.12	0.14	0.06	0.20	2.35	0.29
26/10/08	45.4	0.59	<0.02	<0.02	0.13	1.59	0.07	1.17	0.89	3.82	1.23	1.34	0.51	0.36	0.55	0.23	0.52	13.01	1.19
30/10/08	9.9	0.24	<0.02	<0.02	<0.02	1.21	0.20	0.25	0.48	1.36	0.61	0.17	0.08	0.10	0.12	<0.05	0.12	4.98	0.31
02/11/08	7.8	0.14	<0.02	<0.02	0.03	0.38	<0.02	0.19	0.17	0.89	0.38	0.47	0.16	0.10	0.21	0.07	0.22	3.43	0.33
05/11/08	5.7	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0.34	0.03	0.12	0.11	0.70	0.32	0.35	0.13	0.11	0.17	<0.05	0.22	2.65	0.29
09/11/08	9.2	0.06	<0.02	<0.02	0.02	0.63	0.02	0.25	0.22	1.11	0.50	0.47	0.17	0.14	0.22	0.07	0.25	4.14	0.40
11/11/08	50.4	0.06	<0.02	<0.02	<0.02	0.31	<0.02	0.09	0.09	0.34	0.22	0.19	0.07	<0.03	0.09	<0.05	0.11	1.62	0.12
16/11/08	53.0	0.07	0.03	<0.02	0.03	1.39	0.07	0.73	0.62	2.62	1.04	0.79	0.29	0.29	0.37	0.11	0.37	8.81	0.78
17/11/08	12.9	0.04	<0.02	<0.02	0.02	1.03	0.04	0.40	0.34	0.63	0.35	0.25	0.07	0.07	0.10	<0.05	0.10	3.48	0.19
20/11/08	49.4	0.14	0.04	<0.02	0.09	2.37	0.08	0.90	0.71	4.13	1.69	2.15	0.76	0.50	0.97	0.31	0.96	15.79	1.56
23/11/08	22.4	0.31	0.12	0.02	0.13	8.24	0.42	3.50	2.45	8.04	2.98	1.96	0.70	0.80	0.77	0.32	0.74	31.51	2.22
26/11/08	11.6	0.40	0.08	0.09	0.10	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.07	1.46	0.16
30/11/08	15.3	0.85	0.09	0.10	0.11	0.09	0.10	0.10	0.11	0.12	0.13	0.09	0.09	0.10	0.11	0.11	0.12	2.42	0.25
02/12/08	28.9	0.03	0.02	0.02	0.03	0.04	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.75	0.13
06/12/08	39.9	0.05	0.03	0.04	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.84	0.15
10/12/08	17.8	0.06	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.05	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.87	0.15

6.4 Confronto PM_{10} con centralineARPA-FVG e Sanitas

Di seguito vengono riportate i valori di concentrazione di PM_{10} rilevati dalle centraline universitarie, ARPA-FVG e Sanitas, nei medesimi periodi di campionamento:

	PM_{10} *$\mu g/m^3$*			
ente	Università		ARPA-FVG	Sanitas
Data	**via Pitacco**	**ex Scuola**	**via S.Lorenzo**	**via Pitacco**
gio 28 feb 08	**77.4**	**75.3**	**71**	-
dom 2 mar 08	**56.5**	**50.2**	**58**	46
mer 12 mar 08	30.8	25.7	36	17
ven 14 mar 08	29.4	29.6	36	22
mar 18 mar 08	5.2	7.8	21	6
ven 21 mar 08	**69.2**	25.3	33	44
mer 26 mar 08	23.8	18.4	29	20
mer 2 apr 08	24.5	24.5	35	19
lun 7 apr 08	**115.7**	**58.5**	**88**	**84**
mer 9 apr 08	**60.6**	**53.7**	**55**	37
dom 13 apr 08	20.7	18.7	12	11
mer 16 apr 08	20.9	14.2	28	14
dom 20 apr 08	**51.8**	35.6	**51**	36
ven 15 ago 08	39.4	-	26	24
dom 17 ago 08	12.7	-	19	8
mar 19 ago 08	**63.3**	0.0	**61**	27
gio 21 ago 08	44.8	0.0	18	16
dom 24 ago 08	44.4	36.2	6	4
mar 26 ago 08	15.9	21.4	13	9
dom 31 ago 08	5.4	12.4	44	-
mar 2 set 08	30.6	30.5	**61**	-
gio 4 set 08	44.1	**50.4**	**66**	-
dom 7 set 08	**64.2**	**67.6**	**96**	-
mar 9 set 08	24.5	30.6	**50**	-
gio 11 set 08	37.6	39.2	47	-
dom 14 set 08	15.6	16.1	-	-
gio 18 set 08	22.1	23.7	18	-
mar 23 set 08	8.6	9.7	10	10
gio 25 set 08	13.1	18.8	15	12
mar 30 set 08	**61.1**	**59.7**	41	29
dom 5 ott 08	34.2	27.3	**55**	42
mar 7 ott 08	42.9	44.5	36	26
dom 26 ott 08	44.5	45.4	27	25
gio 30 ott 08	32.0	9.9	18	**70**

	PM_{10} *µg/m³*			
ente	Università		ARPA-FVG	Sanitas
Data	**via Pitacco**	**ex Scuola**	**via S.Lorenzo**	**via Pitacco**
dom 2 nov 08	7.8	7.8	23	24
mer 5 nov 08	7.5	5.7	33	23
dom 9 nov 08	22.5	9.2	18	16
mar 11 nov 08	49.6	**50.4**	41	29
dom 16 nov 08	**54.1**	**53.0**	22	22
lun 17 nov 08	12.8	12.9	11	8
gio 20 nov 08	**69.6**	49.4	**59**	**53**
dom 23 nov 08	25.6	22.4	33	22
mer 26 nov 08	14.2	11.6	13	11
dom 30 nov 08	34.4	15.3	17	14
mar 2 dic 08	23.4	28.9	16	17
sab 6 dic 08	45.8	39.9	37	32
mer 10 dic 08	**112.5**	17.8	15	9

6.5 Bioaccumulo

Determinazione del contenuto lipidico e degli IPA in *Mytilus galloprovincialis* trapiantati a Servola:

	Data	Lipidi	Naphthalene	Acenaphthylene	Acenaphthene	Fluorene	Phenanthrene	Anthracene	Fluoranthene	Pyrene	Benzo[a]anthracene	Chrysene	Benzo[b+k]fluoranthene	Benzo[e]pyrene	Benzo[a]pyrene	Indeno[123-cd]pyrene	Dibenzo[ah]anthracene	Benzo[ghi]perylene
		%	*ppb*															
BRANCHIE	19/03/08	0.5	<0.04	<0.04	<0.04	<0.04	0.1	<0.04	0.2	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2
	22/04/08	0.4	<0.04	3.8	2.7	<0.04	5.6	1.1	11.1	3.9	2.7	5.7	10.6	2.0	0.8	6.7	2.6	1.0
	07/05/08	0.4	<0.04	5.2	3.6	<0.04	5.7	1.4	13.0	5.4	2.7	7.0	11.4	2.3	0.9	7.9	2.5	1.2
	23/06/08	0.4	<0.04	4.6	3.9	<0.04	6.6	1.3	11.3	4.3	3.0	7.4	11.5	2.2	0.9	7.2	2.6	1.2
	12/08/08	0.3	<0.04	3.3	4.4	<0.04	5.3	1.1	9.7	3.8	2.9	5.9	11.1	2.3	0.7	7.1	2.2	1.1
EPATOP.	19/03/08	17.7	<0.04	<0.04	1.7	<0.04	1.2	0.7	2.1	2.0	<0.1	<0.1	<0.1	2.4	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2
	22/04/08	19.6	<0.04	161.3	175.2	<0.04	237.2	50.0	487.1	165.4	98.8	324.9	497.7	98.9	34.0	335.9	107.4	56.0
	07/05/08	22.0	<0.04	194.6	200.1	<0.04	400.9	64.0	890.1	295.5	173.8	374.8	637.3	146.9	49.2	477.2	153.8	72.2
	23/06/08	16.3	<0.04	106.7	166.1	<0.04	290.9	57.6	603.4	236.3	148.1	361.4	560.3	106.7	43.0	382.3	126.4	62.5
	12/08/08	20.9	<0.04	233.9	177.5	<0.04	397.9	64.3	756.2	249.4	197.8	332.6	619.5	132.6	47.6	474.0	140.2	69.8
CORPO	19/03/08	6.4	<0.04	<0.04	1.1	<0.04	1.1	0.5	2.6	1.2	<0.1	<0.1	<0.1	4.0	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2
	22/04/08	4.7	<0.04	39.5	35.8	<0.04	67.4	12.3	125.5	42.3	28.0	66.3	112.4	24.1	8.9	80.7	26.3	12.5
	07/05/08	4.1	<0.04	22.7	30.3	<0.04	87.3	15.6	152.0	46.2	32.3	86.5	120.8	25.1	10.1	89.9	28.4	12.2
	23/06/08	2.9	<0.04	20.2	16.7	<0.04	70.3	11.7	108.3	38.1	26.5	49.3	85.4	21.0	8.0	68.5	23.0	10.2
	12/08/08	2.7	<0.04	32.4	30.2	<0.04	56.2	9.3	113.0	27.6	19.6	50.0	84.1	18.7	7.0	64.2	18.7	9.7

Determinazione del contenuto lipidico e degli IPA in *Mytilus galloprovincialis* allevati a Santa Croce:

	Data	Lipidi	Naphthalene	Acenaphthylene	Acenaphthene	Fluorene	Phenanthrene	Anthracene	Fluoranthene	Pyrene	Benzo[a]anthracene	Chrysene	Benzo[b+k]fluoranthene	Benzo[e]pyrene	Benzo[a]pyrene	Indeno[123-cd]pyrene	Dibenzo[ah]anthracene	Benzo[ghi]perylene
		%	ppb															
BRANCHIE	19/03/08	0.5	<0.03	<0.03	0.07	<0.03	0.09	0.04	0.20	0.09	<0.1	<0.1	<0.1	0.31	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2
	29/04/08	0.5	<0.03	<0.03	0.09	<0.03	0.09	0.04	0.19	0.09	<0.1	<0.1	<0.1	0.30	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2
	24/06/08	0.4	<0.03	<0.03	0.07	<0.03	0.06	0.03	0.19	0.07	<0.1	<0.1	<0.1	0.25	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2
EPATOP.	19/03/08	17.7	<0.03	<0.03	1.70	<0.03	1.20	0.70	2.06	1.99	<0.1	<0.1	<0.1	2.36	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2
	29/04/08	18.1	<0.03	<0.03	1.22	<0.03	0.88	0.70	2.54	1.73	<0.1	<0.1	<0.1	2.32	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2
	24/06/08	16.8	<0.03	<0.03	1.44	<0.03	1.13	0.56	2.58	1.80	<0.1	<0.1	<0.1	2.22	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2
CORPO	19/03/08	6.4	<0.03	<0.03	1.13	<0.03	1.13	0.52	2.62	1.20	<0.1	<0.1	<0.1	4.00	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2
	29/04/08	5.1	<0.03	<0.03	0.90	<0.03	0.90	0.41	2.09	0.96	<0.1	<0.1	<0.1	3.19	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2
	24/06/08	3.6	<0.03	<0.03	0.65	<0.03	0.68	0.26	1.56	0.70	<0.1	<0.1	<0.1	2.15	<0.1	<0.2	<0.2	<0.2

7 Abbreviazioni

Vengono elencate di seguito le abbreviazioni utilizzate nel testo della tesi:

Ace: acenaphthene; acenaftene

Acl: acenaphthylene; acenaftilene

ACS: American Cancer Society

AHA: American Heart Association

AN: anthracene; antracene

APAT: Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici (ora ISPRA)

ARPA-FVG: Agenzie Regionali per la Protezione Ambientale del Friuli Venezia Giulia

ASE: Accelerated Solvent Extraction

B(b)F: benzo[b]fluoranthene; benzo[b]fluorantene

B(b+k)F: benzo[b]fluoranthene + benzo[k]fluoranthene; benzo[b]fluorantene + benzo[k]fluorantene

B(k)F: benzo[k]fluoranthene; benzo[k]fluorantene

BaA: benzo[a]anthracene; benzo[a]antracene

BaP: benzo[a]pyrene; benzo[a]pirene

BCF: Biological Concentration Factor

BeP: benzo[e]pyrene; benzo[e]pirene

BgH: benzo[g,h,i]perylene; benzo[g,h,i]perilene

C: chrysene; crisene

CMB: Chemical Mass Balance

DA: dibenzo[a,h]anthracene; dibenzo[a,h]antracene

Dae: Diametro aerodinamico

EPA: United States Environmental Protection Agency (anche US-EPA)

F: fluorene

FL: fluoranthene; fluorantene

FLD: Fluorescence Detection

GC: GasChromatography

HPLC: High Performance Liquid Chromatography

hv: high volume
IARC: International Agency for Research on Cancer
ID: indeno[1,2,3-c,d]pyrene; indeno[1,2,3-c,d]pirene
IPA-D: Idrocarburi Policiclici Aromatici deuterati
IPA: Idrocarburi Policiclici Aromatici (anche PAHs)
IS: Internal Standard
ISPRA: Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (era APAT)
MS: Mass Spectrometry
N: naphthalene, naftalene
P: phenanthrene; fenantrene
PAHs: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (anche IPA)
PBT: Persistent, Bioaccumulable, and Toxic
PCBs: PolyChlorinated Biphenyl; PoliCloroBifenili
PM_1: Particulate Matter, 1µm
PM_{10}: Particulate Matter, 10µm
$PM_{2.5}$: Particulate Matter, 2.5µm
PM_X: Particulate Matter, Xµm
POPs: Persistent Organic Pollutants; Inquinanti Organici Persistenti
PTFE: PolyTetraFluoroEthylene; Teflon
PTS: Particolato Totale Sospeso
PUF: PolyUrethane Foam; schiuma poliuretanica
PY: pyrene; pirene
SIM: Single Ion Monitoring
SIOT: Società Italiana per l'Oleodotto Transalpino
SPE: Solid-Phase Extraction
TEF: Toxic Equivalent Factor
TEQ: Toxic Equivalent; Tossicità Equivalente
TIC: Total Ion Count
US-EPA: United States Environmental Protection Agency (anche EPA)
UV: UltaViolet

8 Indice generale

1 Scopo della tesi.....1
1.1 Bibliografia.....2
2 Introduzione.....3
2.1 Particolato atmosferico.....3
2.1.1 Dimensioni del particolato atmosferico.....4
2.1.1.1 Le frazioni inspirabile, toracica e respirabile.....6
2.1.1.2 Le frazioni dimensionali PM10 e PM2.5.....7
2.1.1.3 Il Particolato Totale Sospeso.....8
2.2 Idrocarburi Policiclici Aromatici.....8
2.3 Effetti sulla salute.....10
2.3.1 Particolato atmosferico.....10
2.3.2 IPA.....12
2.3.2.1 TEQ.....16
2.4 Comparti bersaglio di PMX e IPA.....16
2.4.1 Aria.....16
2.4.2 Suoli e Acque.....18
2.4.3 Biota.....20
2.5 Normative.....21
2.5.1 Particolato atmosferico.....21
2.5.2 Idrocarburi Policiclici Aromatici.....22
2.6 Biomonitoraggio.....22
2.6.1 Biomonitoraggio della qualità dell'aria.....23
2.6.2 Biomonitoraggio della qualità dell'acqua.....24
2.6.3 Biomonitoraggio della qualità del suolo.....24
2.6.4 Organismi sentinella.....24
2.6.4.1 Mytilus galloprovincialis.....25
2.7 La situazione a Trieste.....26
2.7.1 La ferriera di Servola.....29
2.8 Bibliografia.....31
3 Materiali e metodi.....37

3.1 Campionamento del Particolato Atmosferico....37
3.1.1 Campagna SITECOS....37
3.1.1.1 Condizionamento dei supporti filtranti....37
3.1.1.2 Pesata dei supporti filtranti vergini....38
3.1.1.3 Campionamento....38
3.1.1.4 Ricondizionamento dei supporti filtranti....39
3.1.1.5 Pesata dei supporti filtranti esposti....39
3.1.1.6 Determinazione degli IPA....39
3.1.2 Campagna PTS+PUF hv....40
3.1.2.1 Condizionamento dei supporti filtranti....40
3.1.2.2 Pesata dei supporti filtranti vergini....40
3.1.2.3 Campionamento....41
3.1.2.4 Ricondizionamento dei supporti filtranti....41
3.1.2.5 Pesata dei supporti filtranti esposti....41
3.1.2.6 Determinazione degli IPA....42
3.1.3 Campagna PM10 hv....42
3.1.3.1 Condizionamento dei supporti filtranti....42
3.1.3.2 Pesata dei supporti filtranti vergini....42
3.1.3.3 Campionamento....43
3.1.3.4 Ricondizionamento dei supporti filtranti....43
3.1.3.5 Pesata dei supporti filtranti esposti....43
3.1.3.6 Determinazione degli IPA....44
3.2 Campioni biologici....44
3.2.1 Biometria....45
3.2.2 Contenuto lipidico....45
3.2.3 Determinazione degli IPA....46
3.3 Determinazione del contenuto di IPA....46
3.3.1 Silanizzazione della vetreria....46
3.3.2 Preparazione del campione....47
3.3.2.1 Estrazione in ASE....47
3.3.2.1.1 Validazione del metodo di estrazione in ASE....47
3.3.2.2 Purificazione....48
3.3.2.2.1 Mitili: eliminazione della frazione lipidica....48
3.3.2.2.2 Solid-Phase Extraction....49

3.3.3 Analisi in GC/MS....49
3.4 Bibliografia....51

4 Risultati e discussioni....53

4.1 Indagini sul PM2.5 e sugli IPA aerodispersi....53
4.2 IPA nel particolato fine....54
4.3 Indagini sulla concentrazione di IPA in prossimità dell'impianto siderurgico di Servola....59
4.3.1 2007: Campagna PTS+PUF hv....60
4.3.1.1 Interconfronto con il laboratorio metrologico di ISPRA ed ARPA-FVG....63
4.3.2 2008: Campagna PM10 hv....66
4.4 Confronto dei profili degli IPA meno volatili rilevati nelle campagne di campionamento sul particolato PM2.5 (2006), su PTS+PUF (2007) e su PM10 (2008)....71
4.5 Biomonitoraggio con Mytilus galloprovincialis....72
4.5.1 Biometria....73
4.5.2 Bioaccumulo....75
4.6 Bibliografia....79

5 Conclusioni....83

6 Tabelle....88

6.1 IPA nel particolato fine....89
6.2 Campagna PTS+PUF hv....93
6.3 2008: Campagna PM10 hv....97
6.4 Confronto PM10 con centralineARPA-FVG e Sanitas....101
6.5 Bioaccumulo....103

7 Abbreviazioni....105