

CONCENTRAZIONE DEGLI IPA, NITRO- E OSSI- DERIVATI ASSOCIATI ALLE DIVERSE FRAZIONI GRANULOMETRICHE DELL'AEROSOL URBANO.

Donatella Pomata

Parte A- Studio della distribuzione degli ossi-IPA nelle frazioni granulometriche del materiale particolato atmosferico;

Parte B- Analisi degli ossi-IPA in un Materiale Standard di Riferimento (SRM) del NIST (National Institute of Standard and Technology).

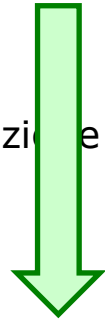
La distribuzione nelle varie frazioni granulometriche delle sostanze tossiche influenza la tossicità dell'atmosfera.

Particolato inalabile : Regione extra-toracica PM > 10 µm

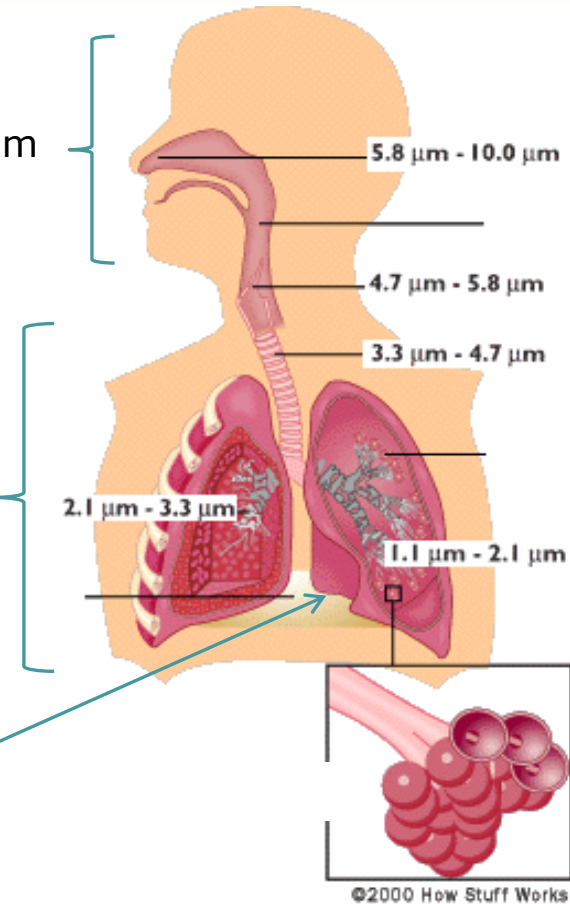
Frazione Ultrafine < Da 0.1 µm

Sfuggono ai normali meccanismi di difesa polmonare e vengono distribuite dal sangue e dal sistema linfatico in tutto l'organismo

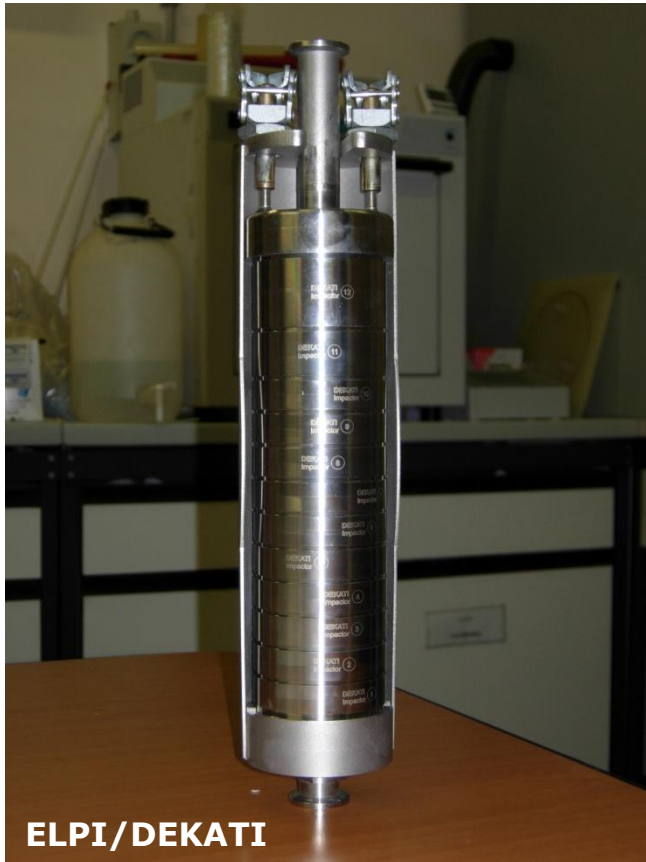
Veicolo per le sostanze tossiche
 Particolato Respirabile : Frazione alveolare (PM_{2.5})



ORGANI INTERNI



Campionamento



Stage	D _{50%} μm
1	0,03
2	0,06
3	0,1
4	0,2
5	0,3
6	0,4
7	0,7
8	1,1
9	1,8
10	2,7
11	4,3
12	7,0
13	10

Portata 10 L/min

Frazione ultrafine
($da < 0,1 \mu\text{m}$)

Frazione fine
($0,1 \mu\text{m} < da < 1 \mu\text{m}$)

Frazione grossolana
o coarse
($da > 1 \mu\text{m}$)

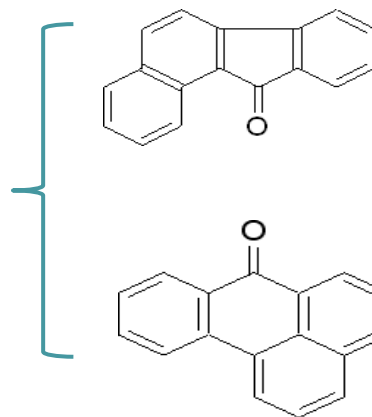
Campagna di Campionamento Annuale

Dodici campionamenti **bisettimanali** (200 m³), di un'atmosfera urbana non direttamente influenzata dall'emissione di sorgenti.

IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI OSSIGENATI

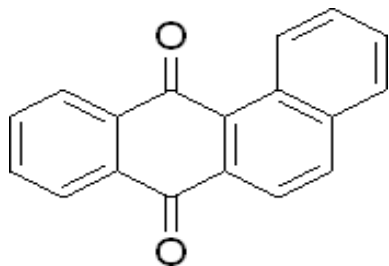
CHETONI

Presentano un solo gruppo carbonilico legato agli anelli aromatici



Benz[a]fluorenone

Benzantrone
(o 1,9-Benzo-10-antrone)



Benz[a]antracene-7,12-dione



CHINONI o DIOLI

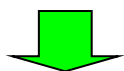
Presentano due gruppi carbonilici legati agli anelli aromatici

PERCHE' STUDIARE GLI Ossi-IPA NEL MATERIALE PARTICOLATO?

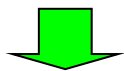
- ◆ Poco studiati rispetto agli IPA
- ◆ Elevata tossicità
- ◆ Azione mutagena diretta
- ◆ Infiammazioni allergiche (produzione di ROS)

PROCEDURA DI ANALISI

Aggiunta di standard interni (Nitro-IPA-d) ai filtri campionati

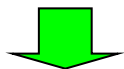


Estrazione ASE (DCM:Acetone, 80:20)
(Accelerated Solvent Extraction)



EVAPORAZIONE

Purificazione SPE (Silice)



EVAPORAZIONE

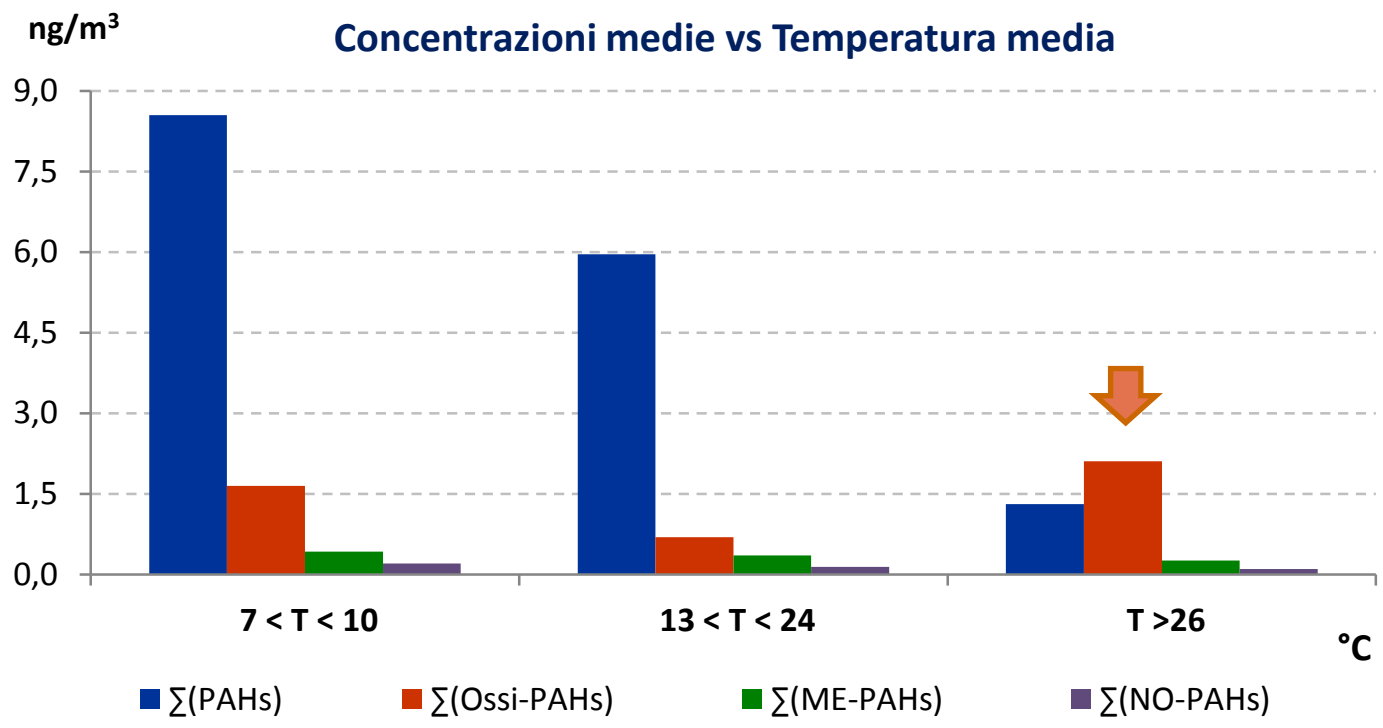
Analisi GC-NCI-MS

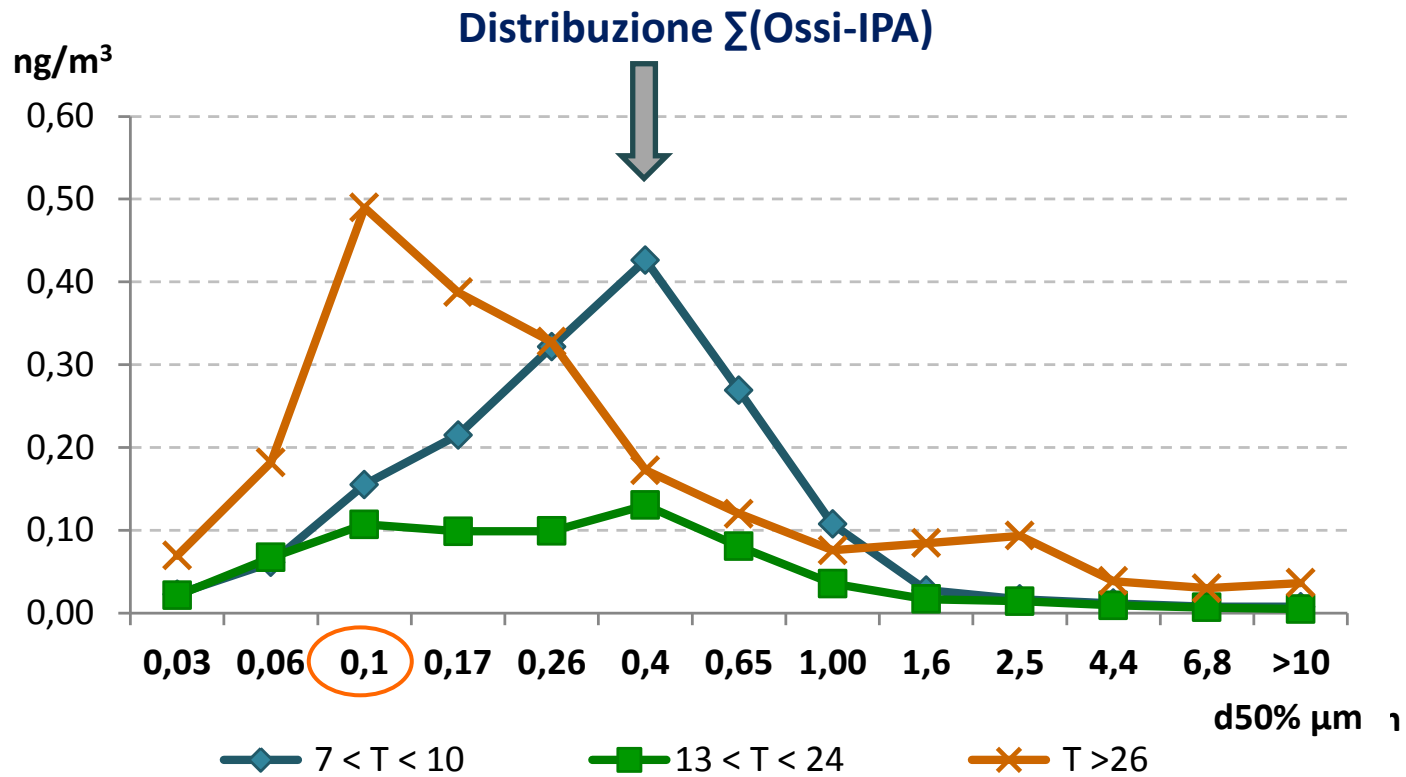
Colonna DB-17	(L=30m; d=0,25mm; film=0,25µm)
Temperatura iniettore	270°C
Temperatura sorgente	150°C
Gas carrier	Elio
Portata gas carrier	1mL/min
Tipo di iniezione	Splitless
Solvent delay	7 min.
Temperatura transfer line	300°C
Risoluzione	1 uma
Gas ionizzazione	metano
Modalità Ionizzazione	Chimica Negativa

**PROGRAMMATA
FORNO**

Temperatura iniziale: 110 °C;
Primo gradiente di temperatura: 15°C/min fino a 270°C
Isoterma 2 min
secondo gradiente di temperatura: 25°C/min fino a 280°C
Isoterma finale: 10 min

T media (°C)	Campionamento	Σ(Ossi-PAHs) ng/m3	Σ(PAHs) ng/m3	Σ(NO-PAHs) ng/m3	Σ(ME-PAHs) ng/m3
10.1	16-30 MARZO	1.35	4.09	0.15	0.13
13.1	04-11 APRILE	0.43	3.98	0.10	0.17
15.5	12-19 APRILE	0.37	3.57	0.10	0.19
15.2	23 APRILE-07 MAGGIO	0.25	1.65	0.04	0.10
17.5	11-25 MAGGIO	0.22	1.39	0.03	0.14
26.5	09-23 LUGLIO	2.11	1.31	0.07	0.09
24.1	12-27 SETTEMBRE	0.20	1.49	0.04	0.11
18.1	02-16 OTTOBRE	0.29	2.61	0.06	0.19
12.6	30 OTTOBRE-13 NOVEMBRE	0.76	7.32	0.13	0.35
10.1	04-18 DICEMBRE	0.97	11.00	0.23	0.60
7.6	09-23 GENNAIO	3.48	12.99	0.26	0.64
9.8	28 GENNAIO-11 FEBBRAIO	0.79	6.11	0.17	0.33
MEDIA ANNUALE (PM₁₀)		0.93	4.79	0.12	0.25





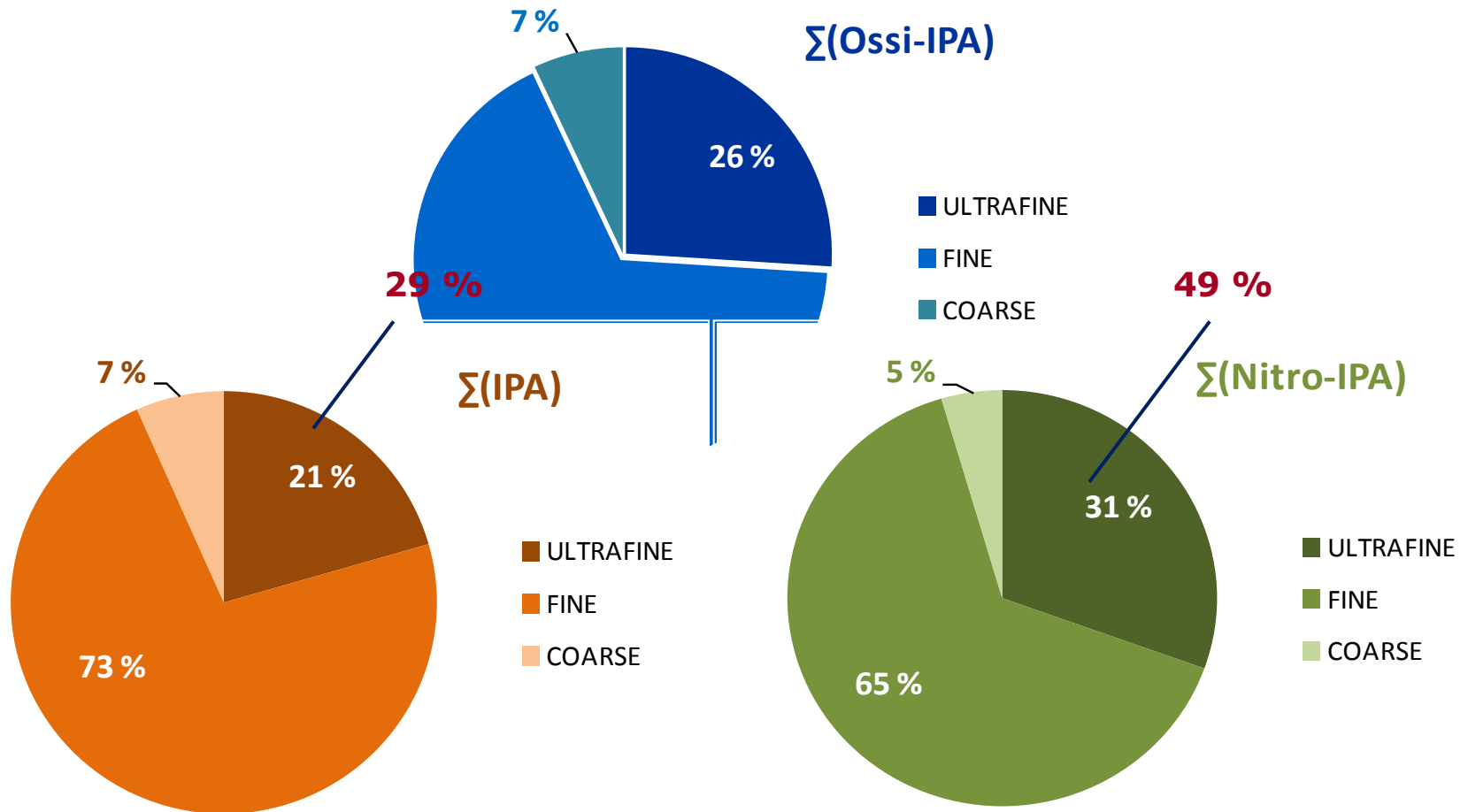
RISULTATI

Campionamento	benzo[a]fluorenone pg/m ³	Benzantrone pg/m ³	benz[a]anthracene-7,12-dione pg/m ³	Σ(Ossi-PAHs) pg/m ³
16-30 marzo	298.1	640.8	410.2	1349.1
04-11 aprile	88.3	215.6	130.2	434.1
12-19 aprile	80.1	166.8	120.0	366.9
23 aprile-07 maggio	64.7	112.9	68.3	246.0
11-25 maggio	50.0	101.0	66.2	217.1
→ 09-23 luglio	511.4	825.5	769.0	2105.9
12-27 settembre	46.6	94.8	61.0	202.4
02-16 ottobre	64.8	141.3	87.4	293.5
30 ottobre-13 novembre	133.7	441.4	185.6	760.7
04-18 dicembre	213.0	511.2	247.1	971.3
→ 09-23 gennaio	356.1	2524.4	597.1	3477.6
28 gennaio-11 febbraio	137.5	437.9	218.1	793.5
MEDIA ANNUALE	170.4	517.8	246.7	934.8
Luglio/Gennaio	1.4	0.3	1.3	

RISULTATI

35 %

Sia i singoli ossi-IPA che la loro somma sono maggiormente distribuiti nella frazione fine, circa 4 e 30 volte, più concentrata della frazione ultrafine e coarse.





SRM 1649-B

SRM 1649-A

SRM 1975

SRM 2585



SRM 2975

Non esistono materiali standard di riferimento certificati per gli Ossi-IPA



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material[®] 1975

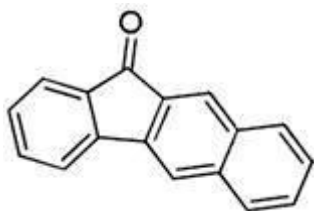
Diesel Particulate Extract

Sample Collection and Preparation: The diesel particulate material was obtained from M.E. Wright of the Donaldson Company, Inc., Minneapolis, MN. The material was collected from a filtering system designed specifically for diesel-powered forklifts [2]. This diesel particulate material was selected based on recommendation by J. Lewtas, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC. The diesel particulate material was received at NIST in a 55-gal drum. The material was removed from the drum and homogenized in a V-blender for 1 h and then stored in polyethylene bags. A total of 13.7 kg of diesel particulate material was homogenized; a total of 5.65 kg of material was extracted for preparation of SRM 1975 and the remaining diesel particulate material was bottled for distribution as SRM 2975 [1]. Subsamples of approximately 38 g of diesel particulate material were extracted for 24 h with 800 mL of dichloromethane (DCM). Six subsamples were extracted per day for 25 days for a total of 5.6 kg of diesel particulate matter extracted. The extracts from each day were combined and concentrated by evaporation under nitrogen. During the 25 days of extracting the diesel particulate material, the concentrated extract was stored at 40 °C. The final combined extract solution was concentrated to approximately 8 L; this solution was then ampouled with 1.2 mL of extract per ampoule.

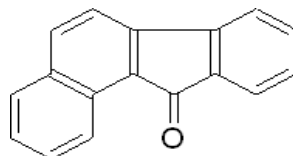




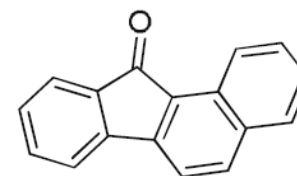
mg/kg	Questo studio	Layshock 2010	Nocun (DB-XLB) 2013	Nocun (DB-17) 2013
9-fluorenone	6,0 ± 0,9	2,7 ± 0,1	7.4 ± 0.4	6.9 ± 0.2
9,10-antrachinone	14.1 ± 2.1	5.2 ± 0.2	14.6 ± 1.6	13.5 ± 0.5
Benzo[a]fluorenone	7.9 ± 1.1	3.4 ± 0.3	7.7 ± 0.4	5.7 ± 0.4
Benzo[b]fluorenone	2.3 ± 0.2	/	/	/
Benzo[c]fluorenone	3.0 ± 0.2	/	/	/
1,9-benz-10-antrachinone	9.5 ± 1.4	4.4 ± 0.3	9.1 ± 0.6	7.2 ± 0.9
Benz[a]antracene-7,12-dione	12.9 ± 0.7	0.8 ± 0.1	12.7 ± 0.8	9.0 ± 0.7
1,4-antrachinone	< LOD	n.d.	/	/
9,10-fenantrenechinone	< LOQ	/	/	/



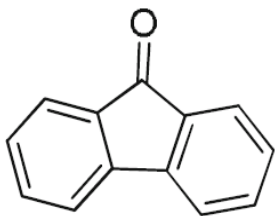
Benzo[b]fluorenone



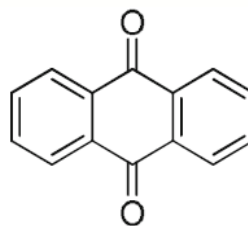
Benzo[a]fluorenone



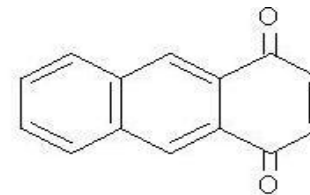
Benzo[c]fluorenone



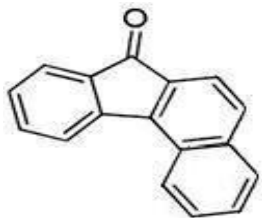
9-fluorenone



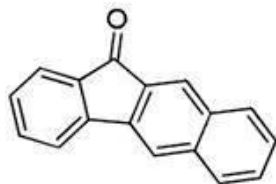
9,10-antrachinone



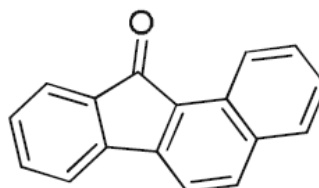
1,4-antrachinone



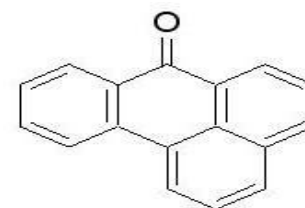
Benzo[a]fluorenone



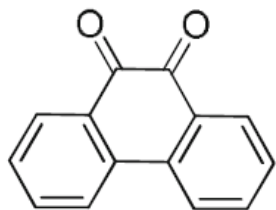
Benzo[b]fluorenone



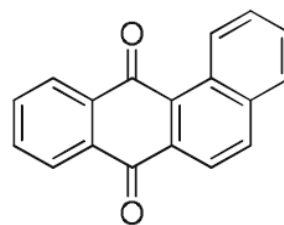
Benzo[c]fluorenone



1,9-benzo-10-antrone



9,10-fenantrenequinone



Benzo[a]antracene-7,12-dione

Diluizioni della SRM 1975



CURVE CALIBRAZIONE MATRICE

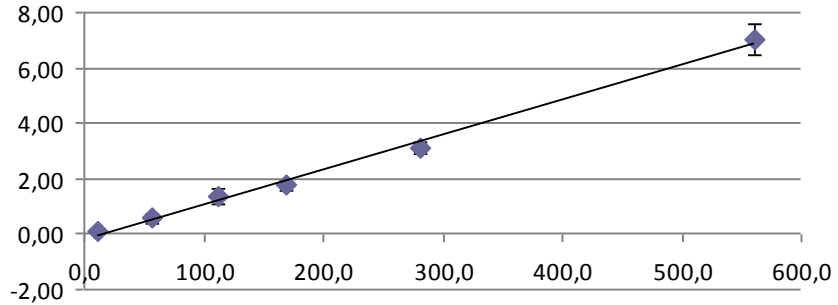
CURVE CALIBRAZIONE IN MATRICE

Benzo[a]fluorenone

$$y = 0,0125x - 0,1761$$

$$R^2 = 0,9954$$

A/Aistd



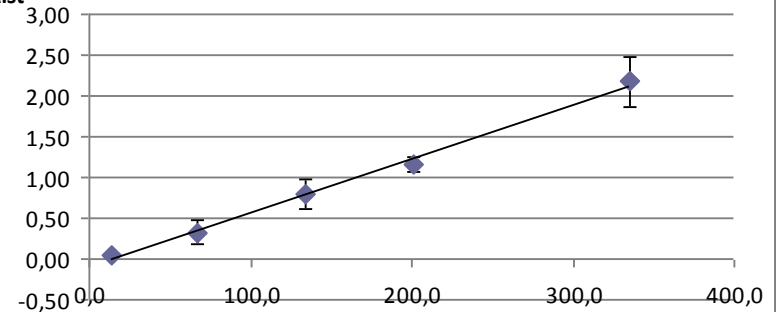
Conc.

1,9-Benzo-10-antrone

$$y = 0,0066x - 0,0934$$

$$R^2 = 0,9952$$

A/Aistd



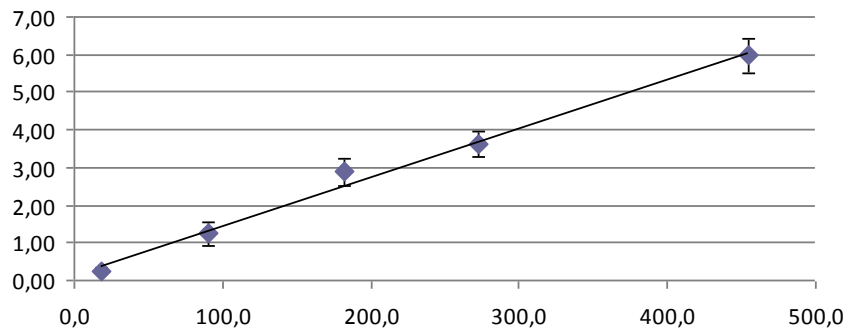
Conc.

Benzo[a]antracene-7,12-dione

$$y = 0,013x + 0,148$$

$$R^2 = 0,9912$$

A/Aistd



Conc.

Conclusioni

- ◆ 1,9-benz-10-anthrone, benzo[*a*]fluoren-11-one, benzo[*a*]anthracene-7,12-dione, nelle frazioni del materiale particolato urbano collezionato durante una campagna di campionamento annuale.
- ◆ Concentrazioni medie annuali di ossi-IPA totali associati alle particelle è stato pari a 935 pg/m³, con le concentrazioni più alte a gennaio e a luglio rispettivamente di 3478 e 2100 pg/m³.
- ◆ Studio della distribuzione degli ossi-IPA nelle diverse frazioni granulometriche del PM₁₀:



Due sorgenti in atmosfera: combustione incompleta e reazioni fotochimiche

Distribuzione percentuale nella frazione ultrafine pari al 35 % in Estate

Alla luce di questi risultati sembra evidente che gli ossi-IPA dovrebbero meritare più attenzione come inquinanti atmosferici ed essere inclusi nei programmi di monitoraggio ambientale.

- ◆ Analisi degli ossi-IPA nell'SRM1975 ottenendo un ottimo accordo con i risultati riportati in letteratura da Nocun et al., 2013.

Valori di riferimento per una futura certificazione degli ossi-IPA nel materiale standard di riferimento 1975.

- ◆ Tramite diluizioni dell'SRM1975 sono state poi costruite curve di calibrazione per tutti gli analiti, partendo dalle concentrazioni da noi misurate.

Curve di calibrazione in matrice per determinare la quantità di ossi-IPA presenti in altri materiali standard di riferimento.

Valori di riferimento per una futura certificazione degli ossi-IPA nel materiale standard di riferimento 1975.

Curve di calibrazione in matrice per determinare la quantità di ossi-IPA presenti in altri materiali standard di riferimento.

MATERIALI STANDARD DI RIFERIMENTO

CURVE DI CALIBRAZIONE IN MATRICE

MIGLIORARE LA QUALITA' DEI DATI PRODOTTI

GRAZIE PER L'ATTENZIONE

D. Pomata ^(a), P. Di Filippo ^(a), C. Riccardi ^(a), F. Buiarelli ^(b), V. Gallo ^(b)

a) INAIL, Settore Ricerca, Certificazione e Verifica..

b) Dipartimento di Chimica, Università di Roma, «Sapienza»