



Reti Speciali

Accordo di collaborazione per l'avvio delle reti speciali di cui al decreto legislativo 155/2010.

**Relazione tecnica relativa all' Articolo 3 dell'accordo:
IPA su PM₁₀ presso 10 siti urbani**

Autori:

Catia Balducci, Mariantonia Bencardino, Francesco D'Amore, Paola Romagnoli, Marina Cerasa, Cristina Leonardi.



Sommario

Introduzione.....	3
1. Stazioni di campionamento	5
2. Raccolta dei campioni e analisi.....	6
3. Concentrazioni atmosferiche di IPA	8
3.1 Andamento degli IPA durante l'indagine	8
3.2 Medie dei valori giornalieri degli IPA su tutto il periodo di misura	13
3.3 Confronto tra siti della stessa città	16
3.4 Concentrazioni stagionali di IPA.....	22
4. Rapporti diagnostici.....	30
5. Percentuali del benzo(a)pirene rispetto agli IPA totali.	36
6. Rapporti tra il benzo(a)pirene e gli altri IPA	38
7. Tossicità equivalente	51
Conclusioni.....	56
Bibliografia	59

Introduzione

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono composti costituiti da due o più anelli aromatici condensati contenenti solo carbonio ed idrogeno. Essi possono essere prodotti da sorgenti naturali, come le emissioni vulcaniche, o da sorgenti antropiche. Relativamente alle sorgenti antropiche, il principale processo che porta alla formazione degli IPA è la combustione incompleta di materiale organico, conseguentemente tra le sorgenti più importanti si possono elencare i processi industriali che richiedono l'utilizzo di combustibili fossili o di biomassa, le centrali elettriche a combustibile, il riscaldamento domestico e i trasporti di beni e persone (Lammel 2015). Riguardo questi ultimi, un grosso peso è associato al traffico veicolare, ma anche il traffico aereo e marittimo hanno un ruolo non trascurabile (Ravindra, et al. 2008; Romagnoli et al. 2017; Vichi et al. 2016). A questa classe di composti appartengono sostanze caratterizzate da un ampio intervallo di volatilità. In genere gli IPA costituiti da due o tre anelli si trovano prevalentemente nella fase gassosa, quelli a partire da quattro –cinque tendono a ripartirsi nella fase particolata, anche se l'equilibrio dei composti a quattro anelli è molto influenzato dalle condizioni ambientali e in particolare dalla temperatura (Balducci et al. 2018; Chrysikou and Samara 2009; Gaga and Ari 2019). L'equilibrio di ripartizione tra fase gassosa e fase particolata è un fattore che regola i fenomeni di trasporto a lunga distanza e il destino degli IPA in atmosfera (Keyte, Harrison, and Lammel 2013; Ma et al. 2019). L'interesse nei confronti degli IPA è dovuto soprattutto alla loro proprietà tossiche, con particolare riguardo alla cancerogenicità (Kim et al. 2013; Kim, Lee, and Szulejko 2014). I composti più cancerogeni sono quelli costituiti da quattro o più anelli, cioè quelli che si trovano prevalentemente nella fase particolata. La IARC (International Agency for Research on Cancer) ha classificato il benzo(a)pirene come cancerogeno per l'uomo (Gruppo 1), il ciclopenta[cd]pirene, il dibenz[a,h]anthracene e il dibenzo[a,l]pirene come probabili cancerogeni per l'uomo (Gruppo 2A), il benzo[j]aceantrilene, il benzo[a]anthracene, i benzo B, J e K fluoranteni, il benzo[c]fenantrene, il crisene, il dibenzo[a,h]pirene, il dibenzo[a,i]pirene, l'indeno[1,2,3-cd]pirene e il 5-metilcrisene come possibili cancerogeni per l'uomo (Gruppo 2B) (IARC 2010).

Secondo quanto definito dalla IARC, il benzo(a)pirene risulta quindi il più tossico tra tutti gli IPA. Il benzo(a)pirene è costituito da cinque anelli aromatici ed è quindi nella sua quasi totalità presente nella fase solida dell'atmosfera (PM), così come gli altri IPA sopra elencati che sono tutti costituiti da almeno quattro anelli. Da ciò deriva che l'impatto relativo alla sua esposizione attraverso le vie aeree, è legato alla inalazione di particelle (WHO, WGPAH 2001).

Data la grande diffusione degli IPA nell'ambiente e la loro appurata tossicità, esiste la necessità di un loro monitoraggio in tutte le matrici ambientali e tale necessità si è tradotta in obblighi legislativi. In particolare, la legislazione Europea nella Direttiva 2004/107/CE (del 15 dicembre 2004 concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nickel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente), richiede agli stati membri di effettuare la misura degli IPA nel particolato atmosferico con diametro aerodinamico inferiore di $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}). Nella Direttiva, il benzo(a)pirene è indicato come marker da utilizzare per definire il rischio cancerogeno degli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente e per esso è stato definito un valore obiettivo di concentrazione atmosferica pari a 1.0 ng/m^3 come media annua. Inoltre, la Direttiva stabilisce che,



per valutare il contributo del benzo(a)pirene nell'aria ambiente, ciascuno Stato membro debba effettuare il monitoraggio di altri idrocarburi policiclici aromatici significativi in un numero limitato di punti di misura, tali da poter individuare le variazioni geografiche e l'andamento a lungo termine. Gli altri IPA da monitorare devono includere almeno i seguenti: benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, indeno(1,2,3-cd)pirene e dibenzo(a,h)antracene.

In questo contesto, l'indagine sugli IPA in aria ambiente, svolta nell'ambito del Progetto Reti Speciali, è finalizzata ad individuare le variazioni geografiche e le fluttuazioni a lungo termine delle concentrazioni in aria ambiente dei 7 IPA considerati dalla Direttiva. Inoltre, in accordo con l'articolo 6, comma 1, lettera b), del decreto legislativo n. 155/2010, aveva l'obiettivo di verificare la costanza spaziale e temporale tra il benzo(a)pirene e ciascuno degli altri 6 IPA citati, al fine di verificare l'attendibilità dell'uso del benzo(a)pirene come tracciante di tossicità per tutti gli IPA.

In particolare, la presente relazione tecnica riporta e discute i dati relativi alle concentrazioni di IPA presenti nel PM₁₀ raccolto nelle stazioni delle Reti Speciali opportunamente individuate dall'art.3 del DM 29 novembre 2012.

1. Stazioni di campionamento

L'indagine ha riguardato dieci stazioni tutte appartenenti alle reti regionali per il monitoraggio della qualità dell'aria, tranne il sito di Roma ISS Via Regina Elena. Inoltre, per alcuni periodi (soprattutto nel 2017) sono stati raccolti campioni di PM10 per le analisi degli IPA anche presso la stazione di fondo di Via Cairoli, sito in un parco urbano al centro di Udine. Le Stazioni sono tutte situate in ambienti urbani di diverse tipologie. Le sei stazioni di Milano Pascal, Padova Mandria, Firenze Bassi, Roma Villa Ada, Cosenza Città dei Ragazzi e Sondrio Via Paribelli sono di fondo urbano, le stazioni di Pordenone Centro, Milano Senato, e Roma ISS Regina Elena sono 3 stazioni di traffico urbano e infine la Stazione di Taranto Via Macchiavelli, risponde alle caratteristiche di stazione industriale in sito urbano.

La tabella 1.1 riporta in dettaglio le caratteristiche delle singole stazioni mentre figura 1 illustra la loro posizione sul territorio nazionale.

ID	Regione	Comune	Denominazione	Classificazione	Lat	Lon
SND	Lombardia	Sondrio	Centro, v.Paribelli	Stazione di fondo in sito urbano	46°10'04.29"	9°52'45.07"
PRD	Friuli Venezia Giulia	Pordenone	Pordenone centro	Stazione di traffico in area urbana	45°57'44.20"	12°39'28.81"
MPA	Lombardia	Milano	Milano Pascal - Città Studi	Stazione di fondo in sito urbano	45°28'42.01"	9°13'54.07"
MSE	Lombardia	Milano	Milano Senato	Stazione di traffico in area urbana	45°28'13.89"	9°11'50.94"
MAN	Veneto	Padova	PD-Mandria	Stazione di fondo in sito urbano	45°22'15.50"	11°50'27.00"
BAS	Toscana	Firenze	FI-Bassi	Stazione di fondo in sito urbano	43°47'08.31"	11°17'11.87"
ADA	Lazio	Roma	Villa Ada	Stazione di fondo in sito urbano	41°55'58.48"	12°30'25.09"
REL	Lazio	Roma	Stazione dell'ISS, viale Regina Elena	Stazione di traffico in area urbana	41°54'16.46"	12°31'2.66"
MAC	Puglia	Taranto	Taranto via Machiavelli	Stazione industriale in sito urbano	40°29'18.71"	17°13'33.14"
CRA	Calabria	Cosenza	Città dei Ragazzi	Stazione di fondo in sito urbano	39°18'52.26"	16°14'43.97"

Tabella 1.1: Regione/Comune di appartenenza, denominazione, tipologia e coordinate delle stazioni monitorate.

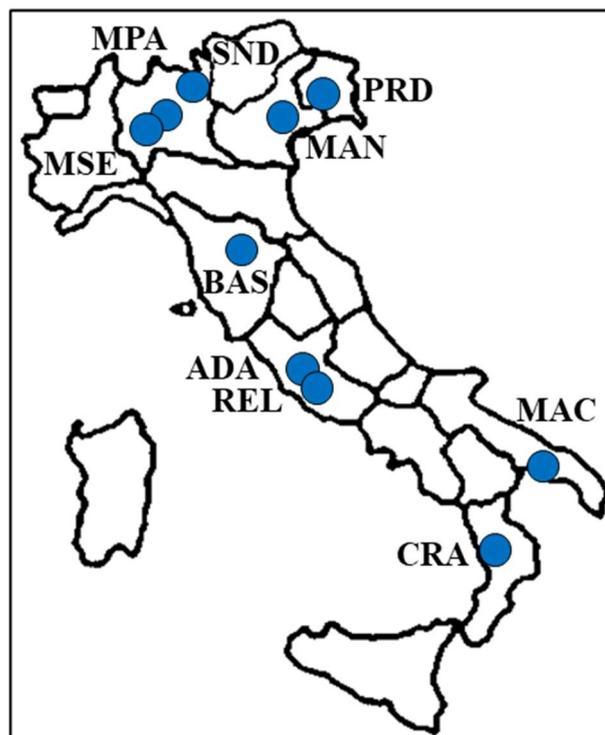


Figura 1.1: Stazioni oggetto del monitoraggio (per l'identificazione vedi Tabella 1.1).

2. Raccolta dei campioni e analisi

La raccolta dei campioni si è protratta per tre anni ed è iniziata, a seconda dei siti, nei mesi di novembre o dicembre del 2016, per terminare alla fine di novembre del 2019. La tabella 2.1 riporta per ogni sito un dettaglio delle settimane in cui sono stati raccolti i campioni per l'analisi degli IPA e per cui sono disponibili i valori di concentrazioni atmosferiche.

I campioni di PM₁₀ sono stati raccolti secondo la norma EN12341. I filtri erano raccolti giornalmente sulle 24 ore a partire dalla mezzanotte. Nel primo periodo i filtri sono stati analizzati singolarmente. A partire dalla metà del 2017, per alcune città i filtri sono stati uniti a costituire campioni settimanali. La percentuale di analisi compiute su campioni settimanali è incrementata progressivamente durante il 2017 fino a diventare l'unica modalità di trattamento dei campioni nei primi mesi del 2018. L'analisi dei campioni è stata effettuata da ARPA Veneto secondo quanto definito dal metodo di riferimento EN 15549:2008 (Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di benzo[a]pirene in aria ambiente) e dallo standard tecnico UNI CEN/TS 16621:2014 per la determinazione di benzo[a]antracene, benzo[b]fluorantene, benzo[j]fluorantene, benzo[k]fluorantene, dibenzo[a,h]antracene, indeno[1,2,3-cd]pirene e benzo[ghi]perilene nella stessa matrice.

3. Concentrazioni atmosferiche di IPA

3.1 Andamento degli IPA durante l'indagine

La tabella 3.1 mostra, per ogni città, i valori minimi e massimi di concentrazione dei vari IPA durante tutto il periodo di misura. I valori minimi corrispondono, quasi in tutti i casi, al valore del limite di rilevabilità del metodo (0.02 ng/m^3). Ciò è dovuto al fatto che nei periodi più caldi, le concentrazioni di IPA scendono drasticamente. La diminuzione delle concentrazioni di IPA è dovuta all'aumento del rimescolamento atmosferico, legato all'incremento della temperatura e alla conseguente diluizioni di tutti gli inquinanti, oltre ad altri due fattori concomitanti: la mancanza delle sorgenti legate al riscaldamento domestico e la reattività fotochimica degli IPA che, nei periodi di maggiore irraggiamento, li rende soggetti a fenomeni di degradazione in atmosfera. Per questi fattori, spesso durante l'estate e in misura minore durante la fine della primavera e l'inizio dell'autunno, le concentrazioni degli IPA scendevano sotto il limite di rilevabilità. In tabella 3.1 sono riportati, per ogni composto, anche il numero dei giorni a cui erano associati valori di concentrazione maggiori o uguali al LOD, durante tutto il periodo di misura. Come atteso, in tutte le città questo numero era minore per il dibenzo(a,h)antracene (DBA), a causa delle sue basse concentrazioni atmosferiche e della sua alta reattività (Balducci et al. 2018).

Le figure 3.1-3.8 illustrano gli andamenti dei composti indagati durante l'intero periodo di misura. È ben evidente la marcata diminuzione degli IPA durante i periodi più caldi. In tutte le città il DBA era quello che presentava le concentrazioni più basse. Come già riportato, spesso le sue concentrazioni erano sotto il limite di quantificazione nella stagione estiva, più raramente in primavera ed autunno, ciò ha fatto sì che in alcune stagioni il DBA non fosse mai sopra il limite di rilevabilità.

COMPOSTO		Sondrio Paribelli			Pordenone Centro			Padova Mandria		
		n	min	Max	n	min	Max	n	min	Max
Benzo(a)antracene	BaA	405	0.02	8.40	320	0.02	5.58	442	0.02	8.33
Crisene	CHR	419	0.03	10.27	369	0.02	6.08	491	0.02	8.98
Benzo(b)fluorantene	BbF	419	0.02	7.00	341	0.02	4.99	480	0.02	9.70
Benzo(k)fluorantene	BkF	390	0.02	3.37	277	0.02	2.45	467	0.02	4.39
Benzo(a)pirene	BaP	409	0.02	8.55	306	0.02	5.75	489	0.02	10.29
Dibenzo(a,h)antracene	DBA	230	0.02	0.48	153	0.02	0.41	281	0.02	0.73
Ideno(1,2,3-cd)pirene	IPY	327	0.02	5.24	226	0.02	4.00	433	0.02	7.46
Benzo(g,h,i)perilene	BPE	419	0.02	5.80	355	0.02	5.27	502	0.02	8.63

	Milano Senato			Milano Pascal			Firenze Bassi			Roma Reg. Elena		
	n	min	Max	n	min	Max	n	min	Max	n	min	Max
BaA	369	0.02	1.96	368	0.02	4.70	434	0.02	2.19	430	0.02	2.94
CHR	398	0.02	2.38	467	0.02	5.60	499	0.02	4.19	446	0.02	3.55
BbF	377	0.02	2.91	426	0.02	6.27	503	0.02	10.69	449	0.02	3.52
BkF	375	0.02	1.55	392	0.02	3.09	443	0.02	4.89	433	0.02	1.72
BaP	383	0.02	2.88	440	0.02	6.57	489	0.02	5.15	443	0.02	4.02
DBA	129	0.02	0.23	230	0.02	0.34	162	0.02	0.52	160	0.02	0.29
IPY	347	0.02	3.10	317	0.02	4.11	427	0.02	3.49	393	0.02	2.26
BPE	405	0.02	3.59	486	0.02	6.85	500	0.02	4.08	451	0.02	3.49

	Roma Villa Ada			Cosenza Città dei Rag.			Taranto Macchiaveli			Udine Cairolì		
	n	min	Max	n	min	Max	n	min	Max	n	min	Max
BaA	370	0.02	6.13	460	0.02	1.80	454	0.02	0.84	151	0.02	4.14
CHR	386	0.02	6.06	463	0.02	2.23	471	0.02	1.20	166	0.02	3.69
BbF	393	0.02	5.90	463	0.02	2.22	465	0.03	1.33	159	0.02	3.73
BkF	382	0.02	2.48	461	0.02	1.09	462	0.02	0.66	144	0.02	2.32
BaP	391	0.02	5.82	464	0.02	2.47	469	0.02	0.87	155	0.02	4.94
DBA	188	0.02	0.49	162	0.02	0.15	175	0.02	0.21	110	0.02	0.30
IPY	348	0.02	2.84	447	0.02	1.68	441	0.02	1.04	146	0.02	3.66
BPE	393	0.03	4.54	464	0.04	2.34	471	0.03	1.23	157	0.02	4.63

Tabella 3.1: valori minimi e massimi degli IPA e giorni in cui i valori degli IPA erano maggiori o uguali al limite di rilevabilità durante l'intero periodo di misura (Autunno 2016-Autunno 2019).

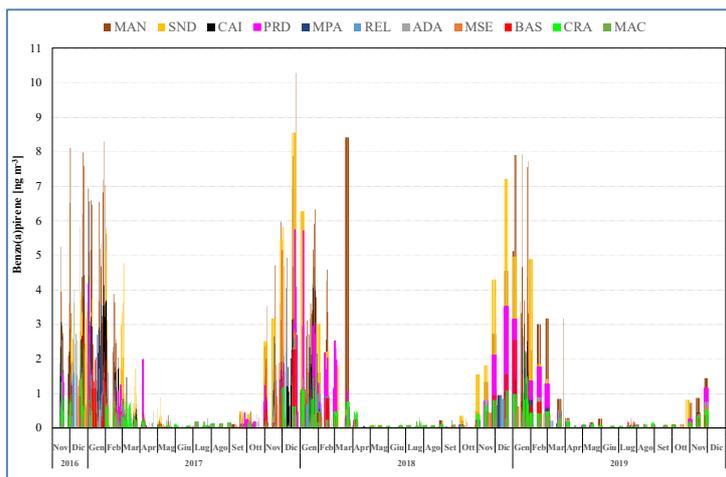


Figura 3.1: andamento del benzo(a)pirene durante l'intero periodo di misura.

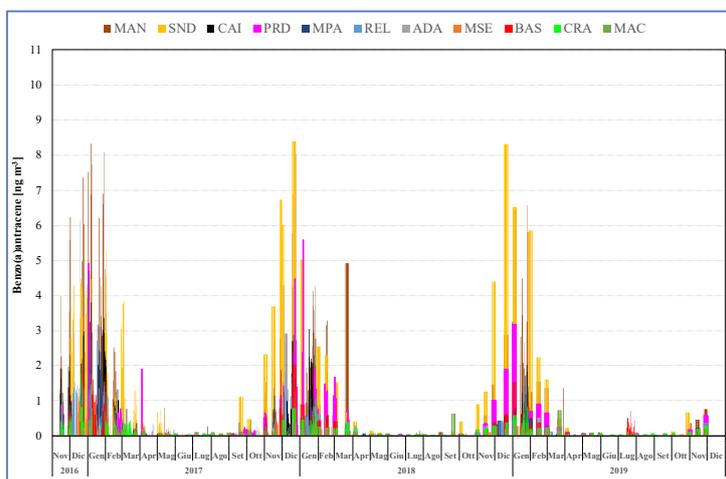


Figura 3.2: andamento del benzo(a)antracene durante l'intero periodo di misura.

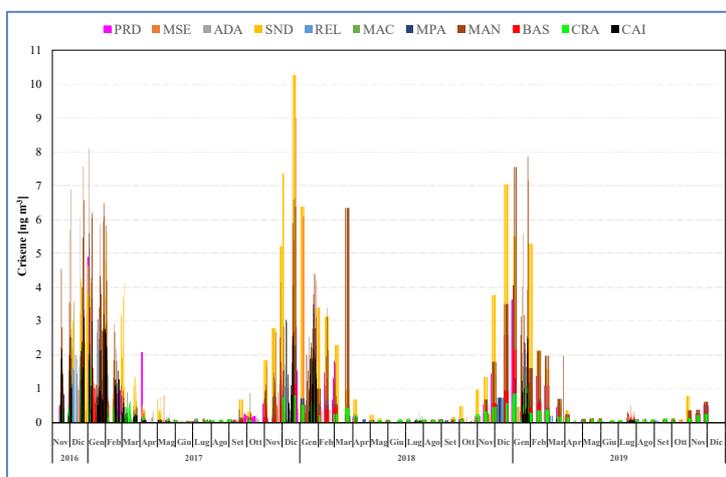


Figura 3.3: andamento del crisene durante l'intero periodo di misura.

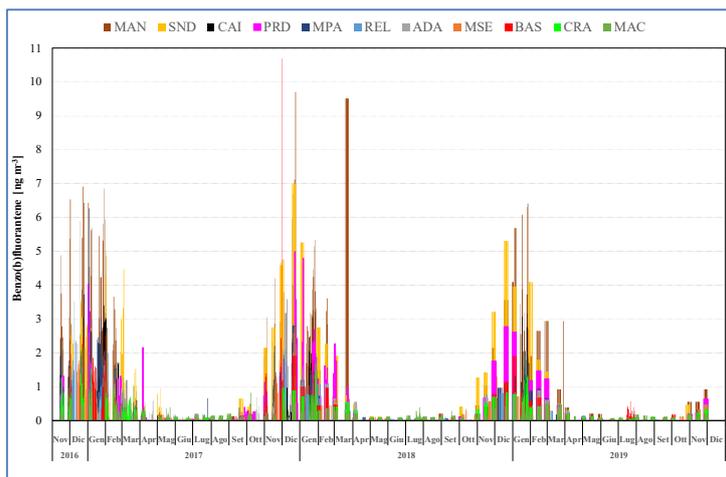


Figura 3.4: andamento del benzo(b)fluorantene durante l'intero periodo di misura.

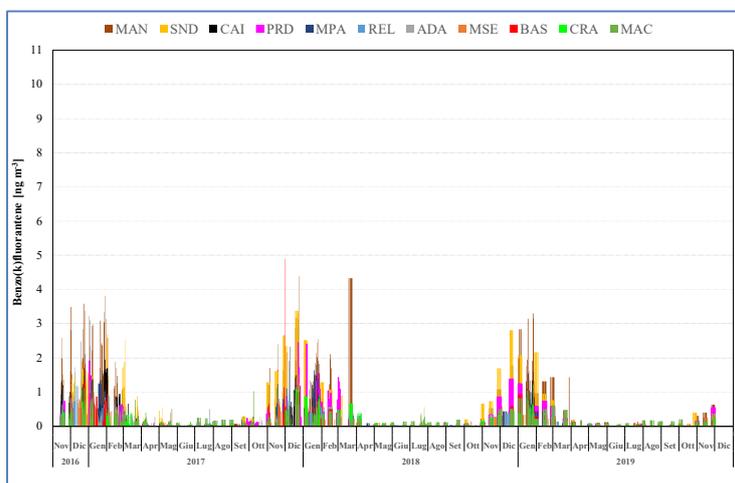


Figura 3.5: andamento del benzo(k)fluorantene durante l'intero periodo di misura.

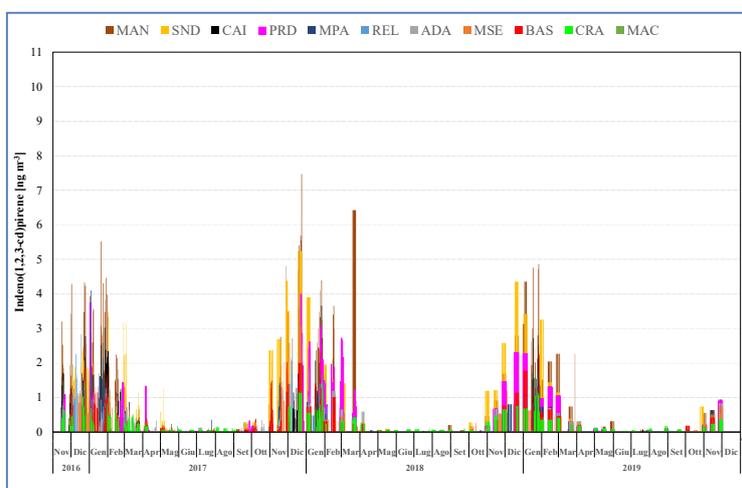


Figura 3.6: andamento dell'indeno(1,2,3-cd)pirene durante l'intero periodo di misura.

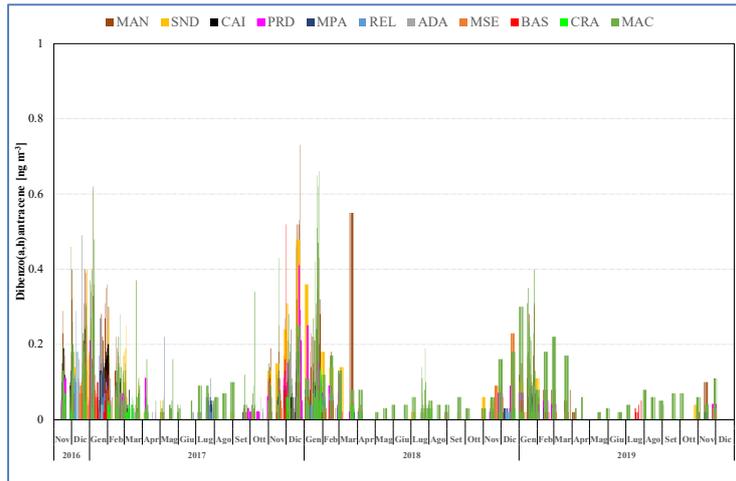


Figura 3.7: andamento del dibenzo(a-h) antracene durante l'intero periodo di misura.

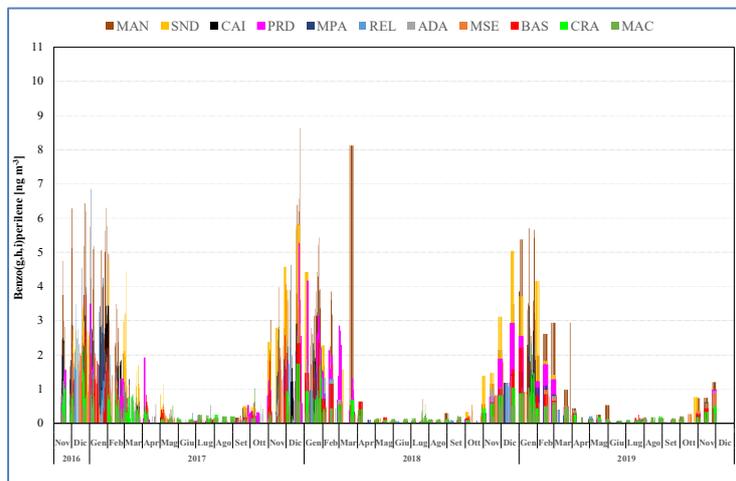


Figura 3.8: andamento del benzo(g,h,i)perilene durante l'intero periodo di misura.

3.2 Medie dei valori giornalieri degli IPA su tutto il periodo di misura

La figura 3.9 illustra in box plot la distribuzione dei valori ottenuti dalla somma delle concentrazioni medie giornaliere degli otto IPA (da qui in seguito definiti come di IPA totali) sull'intero periodo di misura (autunno 2016-autunno 2019). I valori numerici delle medie e le deviazioni standard associate, sono riportati in tabella 3.2. È stato scelto di non valutare i valori medi sul periodo di Udine, data la bassa copertura temporale delle di misure. I box plot evidenziano le ampie dispersioni dei dati e la presenza di un significativo numero di valori al di fuori dell'intervallo 1.5IQR (1.5 volte l'intervallo interquartile). Da ciò derivano ampie differenze tra i valori medi e mediani delle concentrazioni. L'analisi delle concentrazioni di IPA totali (tabella 3.2) ha mostrato che le città che presentavano le medie più alte erano Sondrio e Padova. A Sondrio le medie degli IPA totali erano pari a $8.68 \pm 11.75 \text{ ng/m}^3$ e a Padova $8.07 \pm 11.80 \text{ ng/m}^3$. In tutti gli altri casi, i valori medi di IPA totali erano minori, e compresi tra $3.75 \pm 5.46 \text{ ng/m}^3$, misurati a Pordenone e $1.22 \pm 1.03 \text{ ng/m}^3$ a Taranto. A Milano e Roma, le misure sono state condotte in due siti, uno urbano e uno da traffico. Dal confronto tra i siti risulta che a Milano la media degli IPA totali era maggiore nel sito di fondo Pascal ($2.95 \pm 4.24 \text{ ng/m}^3$ vs. $2.09 \pm 2.91 \text{ ng/m}^3$ del sito da traffico Milano Senato), mentre a Roma le due concentrazioni erano pressappoco equivalenti essendo pari a $2.25 \pm 3.02 \text{ ng/m}^3$ nel sito da traffico Regina Elena e $2.35 \pm 3.08 \text{ ng/m}^3$ nel sito di fondo di Villa Ada. Gli alti valori della deviazione standard, associati alle misure, sono dovuti alle ampie oscillazioni dei valori di IPA atmosferici tra le stagioni fredde e le stagioni calde.

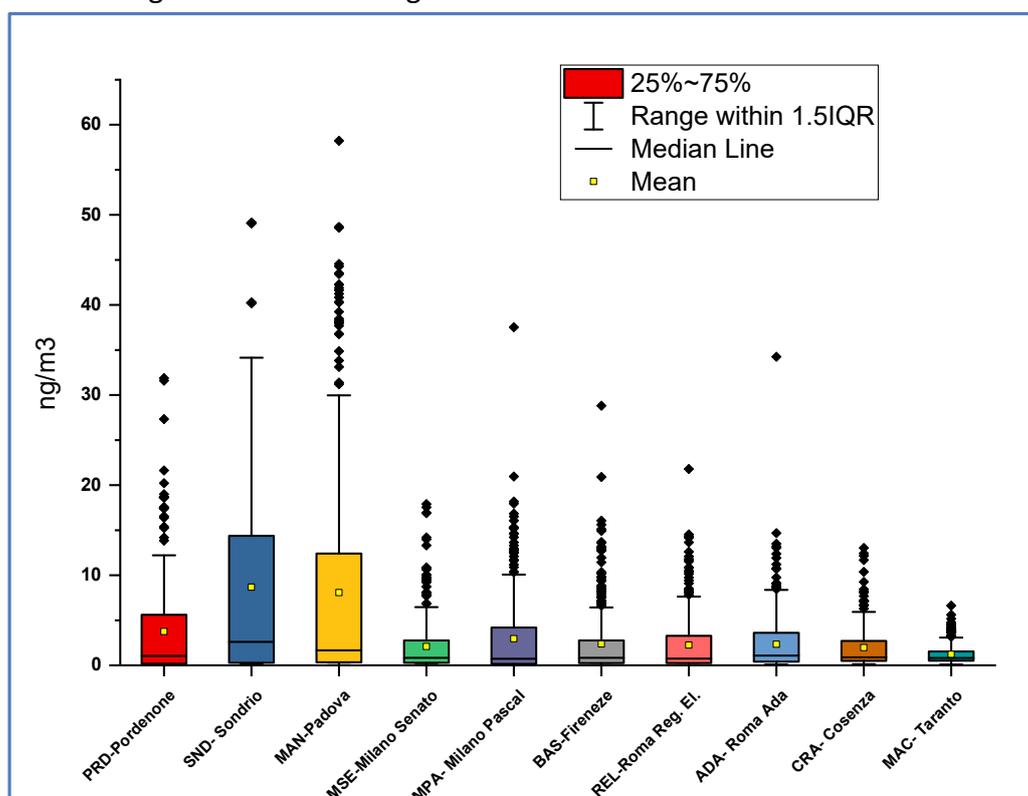


Figura 3.9: distribuzione dei valori ottenuti dalla somma delle concentrazioni giornaliere degli 8 IPA misurati nel periodo autunno 2016-autunno 2019.

Valori medi IPA periodo autunno 2016-autunno 2019

IPA	Pordenone PRD		Sondrio SND		Padova MAN		Milano MSE		Milano MPA	
ng/m ³	media	dev std	media	dev std	media	dev std	media	dev std	media	dev std
BaA	0.52	0.80	1.59	2.20	1.18	1.77	0.20	0.31	0.42	0.57
CHR	0.54	0.86	1.55	2.19	1.17	1.83	0.24	0.33	0.45	0.64
BbF	0.65	0.87	1.26	1.66	1.41	1.98	0.38	0.50	0.58	0.74
BkF	0.41	0.45	0.71	0.87	0.74	0.99	0.19	0.25	0.33	0.39
BaP	0.81	1.04	1.48	2.06	1.56	2.20	0.33	0.49	0.54	0.74
IPY	0.80	0.82	1.25	1.37	1.17	1.48	0.37	0.49	0.60	0.55
DBA	0.07	0.06	0.12	0.10	0.13	0.13	0.06	0.05	0.06	0.05
BPE	0.68	0.89	1.19	1.51	1.34	1.80	0.49	0.62	0.60	0.79
Σ 8 IPA	3.75	5.46	8.68	11.75	8.07	11.80	2.09	2.91	2.95	4.24
IPA	Firenze BAS		Roma- REL		Roma ADA		Cosenza CRA		Taranto MAC	
ng/m ³	media	dev std	media	dev std	media	dev std	media	dev std	media	dev std
BaA	0.28	0.42	0.25	0.36	0.24	0.43	0.19	0.23	0.14	0.15
CHR	0.27	0.46	0.30	0.42	0.26	0.44	0.24	0.29	0.18	0.15
BbF	0.39	0.71	0.39	0.50	0.43	0.55	0.32	0.35	0.23	0.19
BkF	0.23	0.36	0.21	0.26	0.21	0.26	0.19	0.22	0.11	0.10
BaP	0.43	0.69	0.36	0.53	0.39	0.55	0.36	0.40	0.16	0.14
IPY	0.39	0.51	0.34	0.43	0.37	0.39	0.28	0.29	0.16	0.14
DBA	0.05	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.02	0.04	0.04
BPE	0.51	0.66	0.47	0.58	0.48	0.55	0.39	0.41	0.26	0.21
Σ 8 IPA	2.37	3.56	2.25	3.02	2.35	3.08	1.97	2.14	1.22	1.03

Tabella 3.2: valori medi degli IPA e deviazioni standard associate nel periodo Autunno 2016-Autunno 2019. In grassetto i valori di concentrazioni dei composti a concentrazione più alta. Per gli acronimi vedi tabella 3.1.

Come evidenziato in Tabella 3.2, il BPE (benzo(ghi)perilene) è risultato in generale il composto con una concentrazione media sul periodo più elevata. Fanno eccezione Pordenone e Padova, per cui il composto presente in maggiore concentrazione era il benzo(a)pirene (BaP), e Sondrio, in cui i valori più elevati erano associati al benzo(a)antracene (BaA) e al crisene (CHR), che mostravano medie molto simili.

A Sondrio e a Padova, le concentrazioni di benzo(a)pirene mediate sul periodo, erano maggiori del valore di 1 ng/m³ stabilito come valore obiettivo dalla normativa e si attestavano rispettivamente su concentrazioni pari a 1.48 ± 2.06 e 1.56 ± 2.20 ng/m³. La tabella 3.3 riporta una comparazione dei valori medi di concentrazioni dei composti nei vari siti. Così come trovato per gli IPA totali, ai siti di Sondrio (SND) e Padova (MAN) erano associate le più alte concentrazioni per gli IPA singoli, mentre i siti di Pordenone (PRD) e Taranto (MAC) si confermavano rispettivamente quelli con più alte e più basse concentrazioni tra gli altri siti considerati. Questo evidenzia che le differenze tra i livelli di IPA totali nelle singole città non sono associabili a marcate differenze di concentrazioni di singoli IPA.

Il passaggio successivo ha riguardato l'analisi delle analogie e delle differenze esistenti tra le stringhe dei valori medi degli otto omologhi considerati nelle dieci città, tramite test di correlazione.

La corretta scelta del test di correlazione da applicare ha previsto il controllo della distribuzione normale o non normale dei dati. Si è valutato, quindi, se i campioni di dati per ciascuna variabile, nel nostro caso ciascun singolo IPA rilevato presso ciascuna delle stazioni delle Reti Speciali, seguisse un andamento gaussiano (normale). La verifica è stata effettuata tramite il test di Shapiro-Wilk. I risultati mostravano valori di p-value tutti inferiori al livello di significatività ($\alpha = 0.05$) e che quindi non verificavano l'ipotesi nulla del test (ipotesi di distribuzione normale delle variabili). La mancata distribuzione normale dei dati ha richiesto l'applicazione di test non parametrici per l'analisi statistica delle misure, per questo lo studio di correlazione è stato effettuato tramite il test di Spearman. La tabella 3.4 riporta i valori dei coefficienti di correlazione tra i valori medi degli IPA nelle 8 città. In nero sono riportati i valori a cui è associabile un livello di correlazione significativo ($\alpha < 0.05$).

Gli IPA di Sondrio non correlano con nessuna delle altre città, e il valore del coefficiente di Spearman più alto (0,5714) è associato al confronto con Padova (MAN) che è la seconda città in termini di livelli di IPA. La mancanza di correlazione con gli IPA delle altre città è stata rilevata anche per Taranto, che non correla, oltre che con Sondrio, anche con le città di Padova e Pordenone, e per Padova che non presenta correlazione con i due siti milanesi di Pascal e Senato. In tutti gli altri casi i valori dei coefficienti sono maggiori di 0.7 e riflettono l'assenza di marcate differenze nei profili. In particolare, si osserva che i valori più alti dei coefficienti sono quelli tra i due siti romani (0.99) e tra i siti romani e quello di Milano Senato (0.98).

BaA	SND 1.59	>	MAN 1.18	>	PRD 0.52	>	MPA 0.42	>	BAS 0.28	>	REL 0.25	>	ADA 0.24	>	MSE 0.2	>	CRA 0.19	>	MAC 0.14
CHR	SND 1.55	>	MAN 1.17	>	PRD 0.54	>	MPA 0.45	>	REL 0.3	>	BAS 0.27	>	ADA 0.26	>	MSE 0.24	>	CRA 0.24	>	MAC 0.18
BbF	MAN 1.41	>	SND 1.26	>	PRD 0.65	>	MPA 0.58	>	ADA 0.43	>	BAS 0.39	>	REL 0.39	>	MSE 0.38	>	CRA 0.32	>	MAC 0.23
BkF	MAN 0.74	>	SND 0.71	>	PRD 0.41	>	MPA 0.33	>	BAS 0.23	>	ADA 0.21	>	REL 0.21	>	MSE 0.19	>	CRA 0.19	>	MAC 0.11
BaP	MAN 1.56	>	SND 1.48	>	PRD 0.81	>	MPA 0.54	>	BAS 0.43	>	ADA 0.39	>	REL 0.36	>	CRA 0.36	>	MSE 0.33	>	MAC 0.16
IPY	SND 1.25	>	MAN 1.17	>	PRD 0.8	>	MPA 0.6	>	BAS 0.39	>	MSE 0.37	>	ADA 0.37	>	REL 0.34	>	CRA 0.28	>	MAC 0.16
DBA	MAN 0.13	>	SND 0.12	>	PRD 0.07	>	MSE 0.06	>	MPA 0.06	>	BAS 0.05	>	ADA 0.05	>	REL 0.05	>	MAC 0.04	>	CRA 0.04
BPE	MAN 1.34	>	SND 1.19	>	PRD 0.68	>	MPA 0.6	>	BAS 0.51	>	MSE 0.49	>	ADA 0.48	>	REL 0.47	>	CRA 0.39	>	MAC 0.26

Tabella 3.3: confronto dei valori medi di concentrazioni degli IPA investigati. Valori espressi in ng/m^3 .

Rs	PRD	SND	MAN	MSE	MPA	BAS	ADA	REL	CRA	MAC
PRD	1	0.33	0.71	0.79	0.83	0.90	0.81	0.81	0.86	0.62
SND		1.00	0.57	0.19	0.17	0.26	0.24	0.24	0.12	0.29
MAN			1.00	0.69	0.60	0.76	0.81	0.81	0.76	0.62
MSE				1.00	0.98	0.88	0.98	0.98	0.90	0.93
MPA					1.00	0.90	0.93	0.93	0.88	0.88
BAS						1.00	0.90	0.90	0.90	0.71
ADA							1.00	0.99	0.95	0.90
REL								1.00	0.95	0.90
CRA									1.00	0.81
MAC										1.00

Tabella 3.4: coefficienti di Spearman (R_s) tra le concentrazioni medie giornaliere (periodo autunno 2016-autunno 2019) dei singoli IPA nelle varie città.

3.3 Confronto tra siti della stessa città

A Milano e Roma sono stati monitorati due siti urbani. A Milano erano il sito da traffico Senato (MSE) e il sito di fondo Pascal (MPA), a Roma il sito da traffico Regina Elena (REL) e il sito di fondo di Villa Ada (ADA). Le medie degli IPA calcolate dai dati giornalieri su tutto il periodo di misura (tabella 3.2), mostrano una prevalenza delle concentrazioni di IPA nel sito di fondo (Pascal) a Milano, mentre a Roma le medie sembrano molto più simili. Per studiare la situazione con maggior dettaglio, i grafici nelle figure 3.10 e 3.11 riportano, per le due città, i box plot delle concentrazioni giornaliere di ogni IPA registrate durante tutto il periodo di misura. Il grafico 3.10 mostra che a Milano i valori medi e anche il 75% dei valori rilevati, erano per tutti gli IPA maggiori nel sito di Milano Pascal (rappresentato nel grafico dalle barre blu), nonostante la sua classificazione come sito di fondo. Il grafico in figura 3.11 conferma che a Roma non esisteva una prevalenza degli IPA in uno dei siti.

Il confronto è stato ripetuto utilizzando solamente i valori di concentrazione che corrispondevano agli stessi giorni. La figura 3.12 riporta i box plot relativi a questo confronto su Milano. Per il sito di Milano Pascal, si conferma che per tutti gli IPA il 75% dei valori di concentrazione ricade in un intervallo più ampio rispetto a quello di Milano Senato. La tabella 3.5 riporta i valori medi e le associate deviazioni standard per i campioni corrispondenti agli stessi giorni. Dal confronto tra i valori riportati in tabella 3.2 (valori su tutto il periodo di misura) e quelli di tabella 3.5, si osserva che, in termini di medie, le differenze tra i due siti diminuiscono di circa il 20% per tutti i composti se si considerano solo dati riferiti agli stessi giorni, e in particolare il valore medio del benzo(ghi)perilene risulta essere pressoché equivalente.

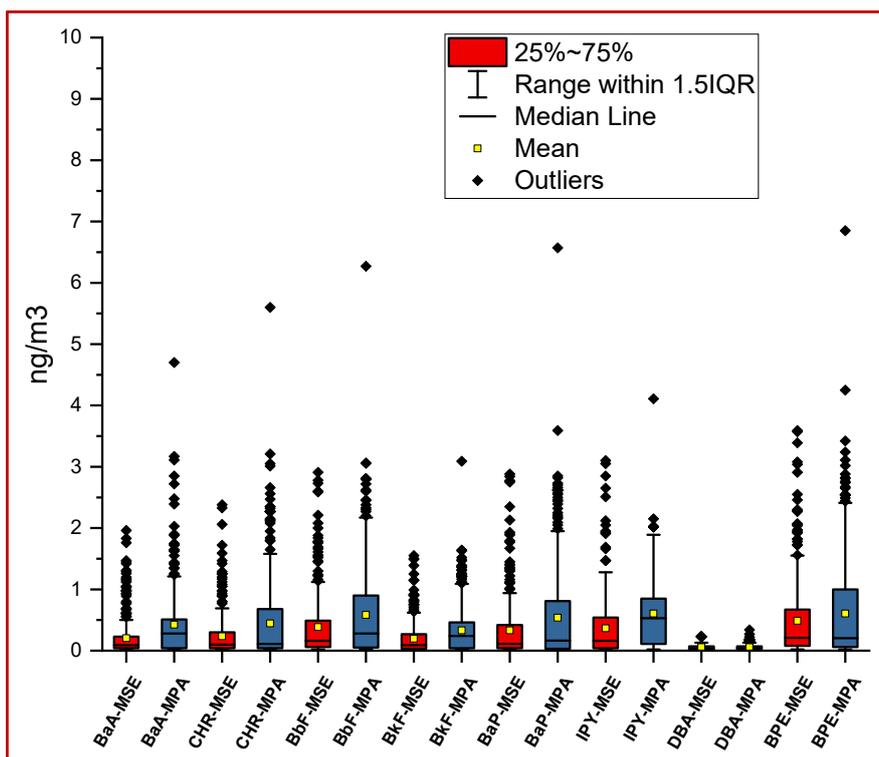


Figura 3.10: box plot delle concentrazioni giornaliere di IPA, su tutto il periodo di misura, a Milano nei due siti di Senato (MSE – in rosso) e Pascal (MPA – in blu).

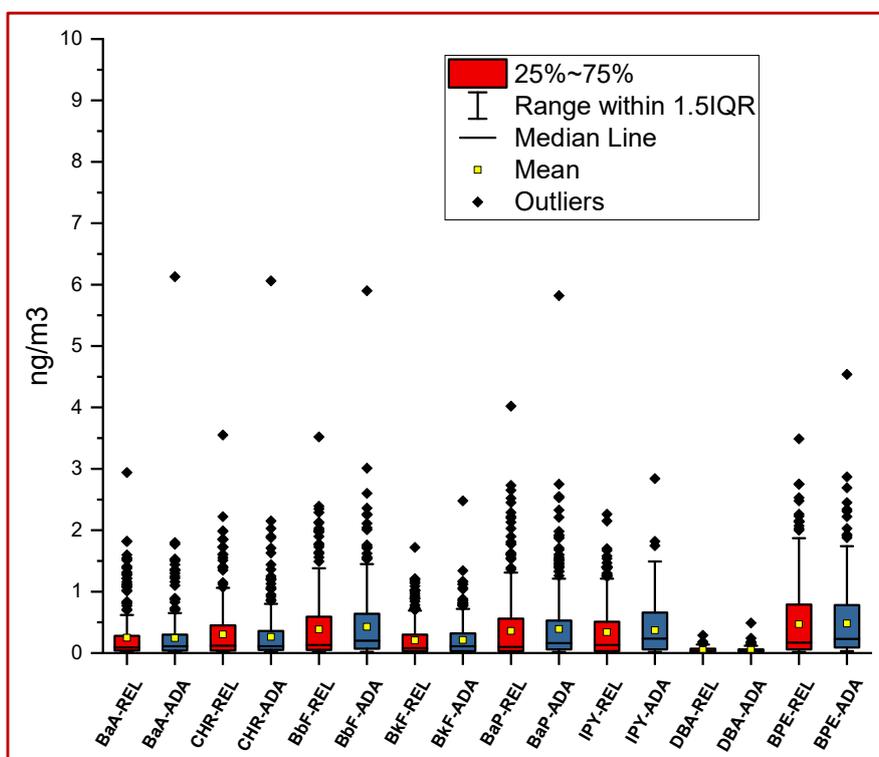


Figura 3.11: box plot delle concentrazioni giornaliere di IPA, su tutto il periodo di misura, a Roma nei due siti di Regina Elena (REL – in rosso) e Villa Ada (ADA – in blu).

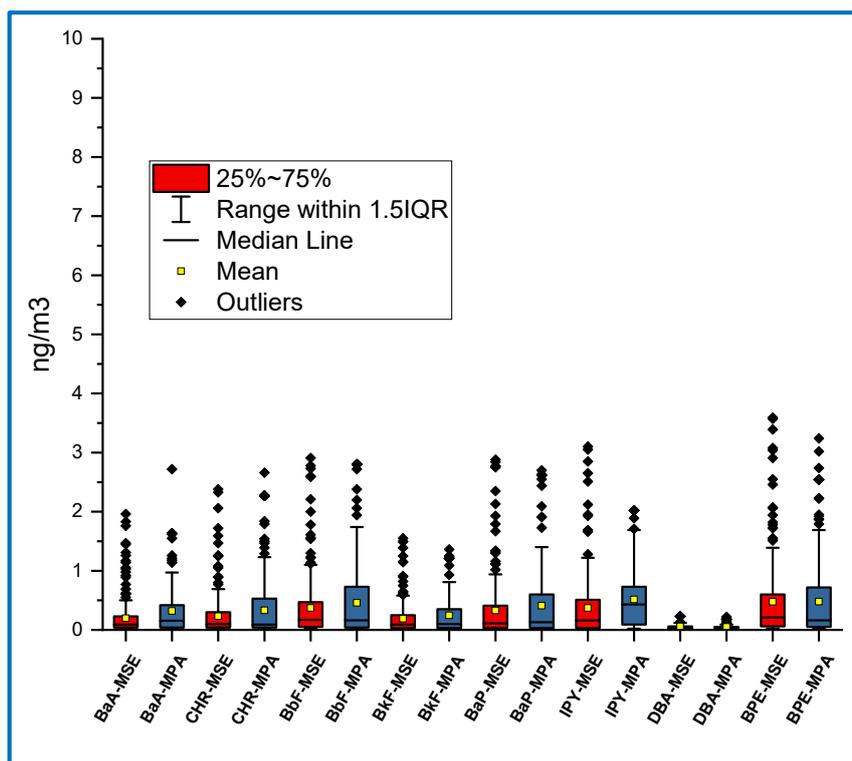


Figura 3.12: box plot delle concentrazioni medie di IPA a Milano nei due siti di Senato (MSE – in rosso) e Pascal (MPA – in blu), considerando solo i campioni corrispondenti agli stessi giorni.

Composto ng/m ³	Pascal	Senato
BaA	0.32 ± 0.41	0.20 ± 0.31
CHR	0.33 ± 0.50	0.23 ± 0.34
BbF	0.46 ± 0.63	0.37 ± 0.50
BkF	0.25 ± 0.30	0.19 ± 0.26
BaP	0.41 ± 0.60	0.33 ± 0.51
IPY	0.51 ± 0.49	0.37 ± 0.52
DBA	0.05 ± 0.05	0.06 ± 0.06
BPE	0.48 ± 0.65	0.48 ± 0.63
Σ 8 IPA	2.25 ± 3.39	2.01 ± 2.97

Tabella 3.5: valori medi degli IPA e deviazioni standard associate dei 2 siti milanesi nel periodo Autunno 2016-Autunno 2019, considerando solo i campioni corrispondenti agli stessi giorni.

La figura 3.13 riporta il box plot relativo al confronto dei dati misurati negli stessi giorni nei siti romani. In questo caso si osserva un aumento delle differenze tra il sito di Villa Ada e Regina Elena. Infatti, mentre i valori medi degli IPA totali relativi a tutte le misure erano quasi equivalenti considerando tutti i dati disponibili (vedi tabella 3.2), dal confronto sulle misure effettuate sugli stessi giorni risulta che le concentrazioni medie maggiori per tutti gli IPA, tranne il crisene, sono state riscontrate nel sito di Villa Ada (vedi tabella 3.5).

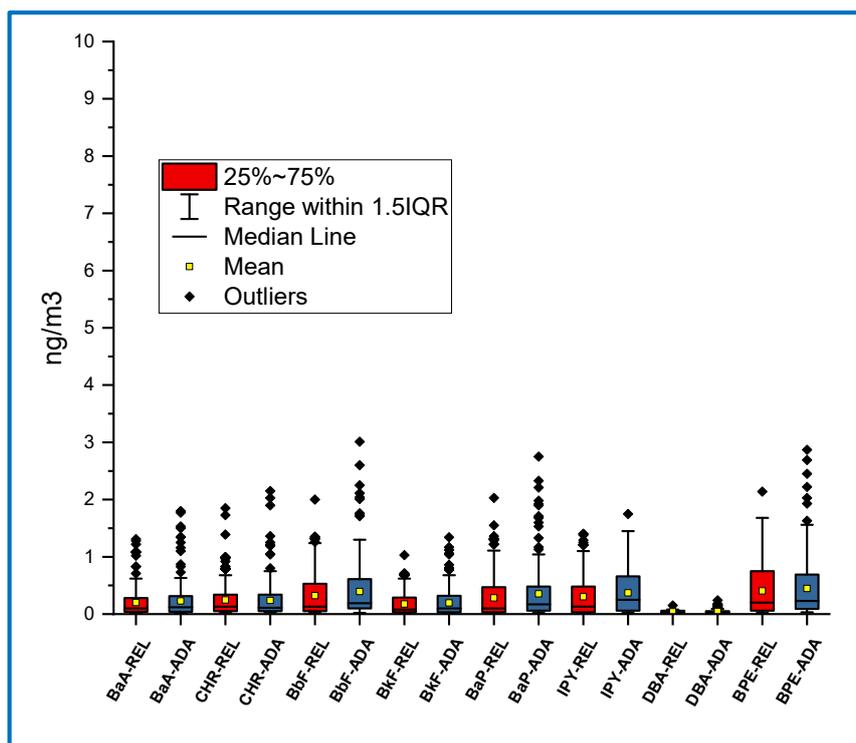


Figura 3.13: box plot delle concentrazioni medie di IPA a Roma, nei due siti di Regina Elena (Rel – in rosso) e Villa Ada (Ada – in blu), considerando solo i campioni corrispondenti agli stessi giorni.

	Regina Elena	Villa Ada
BaA	0.20 ± 0.25	0.23 ± 0.30
CHR	0.25 ± 0.29	0.22 ± 0.31
BbF	0.32 ± 0.37	0.39 ± 0.46
BkF	0.17 ± 0.19	0.19 ± 0.26
BaP	0.28 ± 0.36	0.35 ± 0.44
IPY	0.30 ± 0.36	0.37 ± 0.36
DBA	0.04 ± 0.02	0.05 ± 0.04
BPE	0.41 ± 0.45	0.45 ± 0.48
Σ 8 IPA	1.90 ± 2.23	2.13 ± 2.50

Tabella 3.6: valori medi degli IPA e deviazioni standard associate dei 2 siti romani nel periodo Autunno 2016-Autunno 2019, considerando solo i campioni corrispondenti agli stessi giorni.

Le figure 3.14 e 3.15, riportano gli scatter plot dei valori di IPA totali misurati negli stessi giorni nei due siti romani e nei due milanesi. I coefficienti di Pearson sono in entrambi i casi prossimi a 0.9 mostrando una buona correlazione degli IPA, anche se sui siti di Milano si registra una maggiore dispersione dei dati, come evidenziato dal più alto valore dei residui (RSS uguale a 629 a Milano e 121 a Roma).

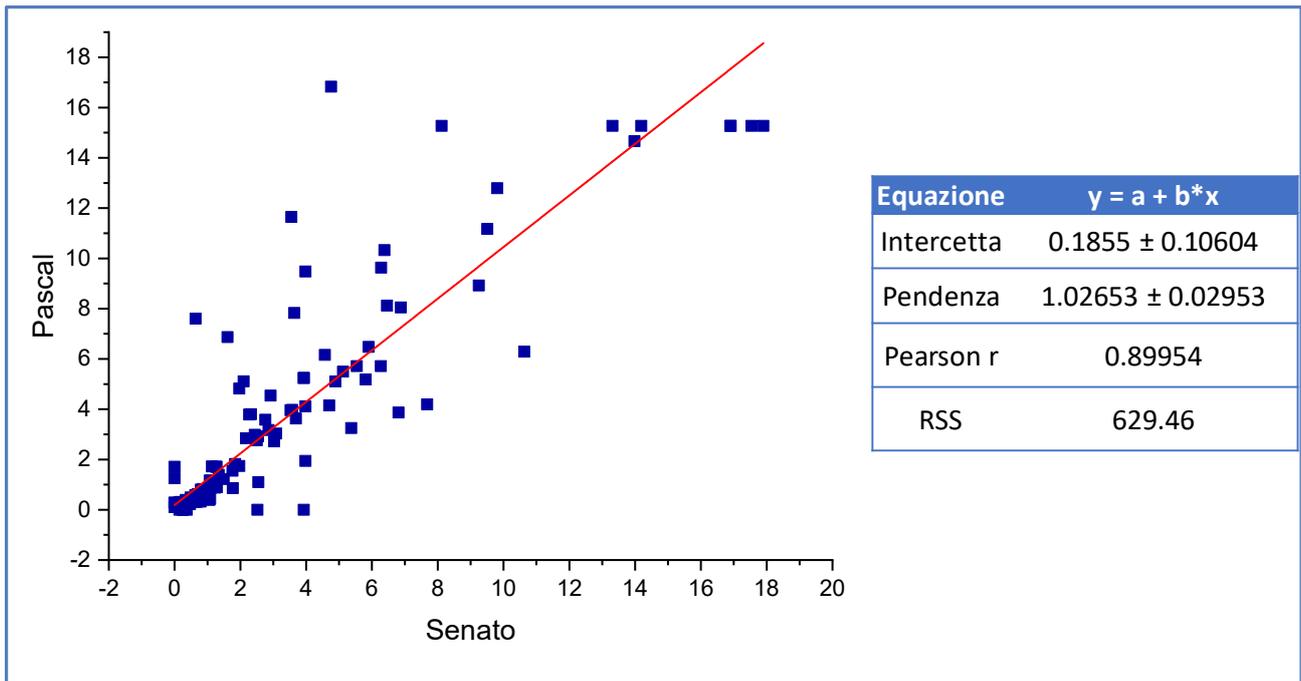


Figura 3.14: scatter plot degli IPA totali misurati negli stessi giorni nei due siti di Milano.

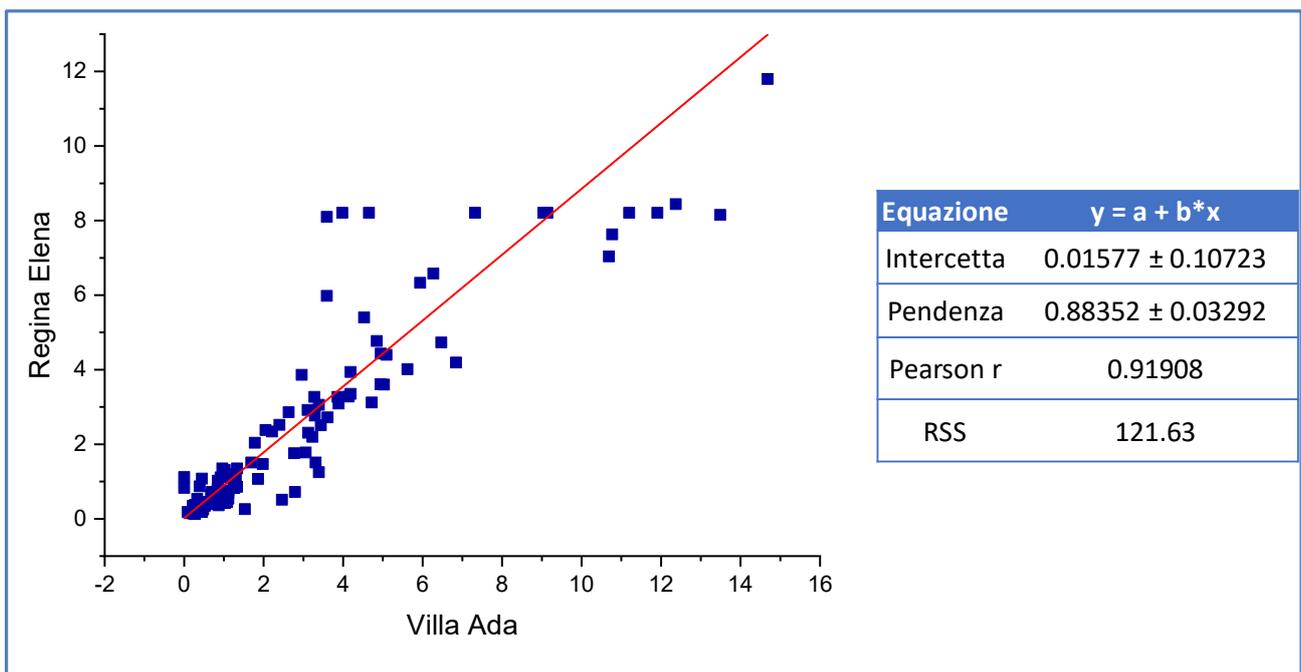


Figura 3.15: scatter plot degli IPA totali misurati negli stessi giorni nei due siti di Roma.

Infine, sia per Milano che per Roma, si è proceduto al confronto delle distribuzioni delle concentrazioni giornaliere di ognuno degli IPA per i campioni concomitanti nelle due stazioni.

Questo confronto è stato fatto applicando il test di Wilcoxon della somma dei ranghi adatto a distribuzioni di dati non normali. Le tabelle 3.7 e 3.8 riportano i valori dei p-value ottenuti. I p-value sono riportati in grassetto quando risultano <0.05 indicando corrispondenti gruppi di dati significativamente diversi l'uno dall'altro ($p < 0.05$). Sono evidenziati in grigio, invece, i p-value >0.05 corrispondenti a quelle coppie di stazioni che presentano dati le cui distribuzioni sono statisticamente simili.

Nel sito di Milano le distribuzioni nei due siti erano statisticamente diverse per il benzo(a)antracene, il benzo(ghi)perilene e l'indenopirene mentre per Roma sono risultati statisticamente diversi il benzo(a)pirene, il benzo(b)fluorantene e, anche in questo caso, l'indenopirene.

	BaA-MPA	BaP-MPA	BbF-MPA	BPE-MPA	BkF-MPA	CHR-MPA	DBA-MPA	IPY-MPA	BaA-MSE	BaP-MSE	BbF-MSE	BPE-MSE	BkF-MSE	CHR-MSE	DBA-MSE
BaP-MPA	0.273	NA													
BbF-MPA	0.323	0.014	NA												
BPE-MPA	0.340	0.005	0.966	NA											
BkF-MPA	0.028	0.181	0.001	0.001	NA										
CHR-MPA	0.167	0.966	0.009	0.007	0.323	NA									
DBA-MPA	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	NA								
IPY-MPA	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	NA							
BaA-MSE	0.001	0.283	0.000	0.000	0.372	0.278	0.000	0.000	NA						
BaP-MSE	0.205	0.901	0.013	0.006	0.223	0.876	0.000	0.000	0.097	NA	NA	NA	NA	NA	NA
BbF-MSE	0.244	0.004	0.919	0.950	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.002	NA	NA	NA	NA	NA
BPE-MSE	0.002	0.000	0.095	0.022	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.035	NA	NA	NA	NA
BkF-MSE	0.000	0.019	0.000	0.000	0.200	0.034	0.000	0.000	0.542	0.010	0.000	0.000	NA	NA	NA
CHR-MSE	0.065	0.965	0.005	0.006	0.570	0.950	0.000	0.000	0.136	0.850	0.001	0.000	0.040	NA	NA
DBA-MSE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.538	0.000	NA						
IPY-MSE	0.827	0.608	0.136	0.093	0.038	0.346	0.000	0.000	0.008	0.432	0.121	0.002	0.001	0.166	0.000

Tabella 3.7: Tabella 3.7: p-value dal test di Wilcoxon per la verifica di differenze significative nelle distribuzioni degli IPA giornalieri nei due siti di Milano, sui campioni degli stessi giorni.

	BaA-ADA	BaP-ADA	BbF-ADA	BPE-ADA	BkF-ADA	CHR-ADA	DBA-ADA	IPY-ADA	BaA-REL	BaP-REL	BbF-REL	BPE-REL	BkF-REL	CHR-REL	DBA-REL
BaP-ADA	0.002	NA													
BbF-ADA	0.000	0.066	NA												
BPE-ADA	0.000	0.001	0.182	NA											
BkF-ADA	0.294	0.000	0.000	0.000	NA										
CHR-ADA	0.370	0.014	0.000	0.000	0.024	NA									
DBA-ADA	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	NA								
IPY-ADA	0.000	0.152	0.966	0.160	0.000	0.000	0.000	NA							
BaA-REL	0.370	0.000	0.000	0.000	0.794	0.121	0.000	0.000	NA						
BaP-REL	0.964	0.003	0.000	0.000	0.377	0.302	0.000	0.000	0.585	NA	NA	NA	NA	NA	NA
BbF-REL	0.001	0.964	0.033	0.001	0.000	0.005	0.000	0.050	0.000	0.003	NA	NA	NA	NA	NA
BPE-REL	0.000	0.246	0.570	0.069	0.000	0.001	0.000	0.931	0.000	0.000	0.317	NA	NA	NA	NA
BkF-REL	0.083	0.000	0.000	0.000	0.390	0.005	0.000	0.000	0.375	0.116	0.000	0.000	NA	NA	NA
CHR-REL	0.236	0.083	0.000	0.000	0.016	0.551	0.000	0.000	0.044	0.208	0.040	0.003	0.001	NA	NA
DBA-REL	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.083	0.000	NA						
IPY-REL	0.205	0.083	0.001	0.000	0.037	0.762	0.000	0.001	0.054	0.399	0.083	0.005	0.005	0.830	0.000

Tabella 3.8: p-value dal test di Wilcoxon per la verifica di differenze significative nelle distribuzioni degli IPA giornalieri nei due siti di Roma, sui campioni degli stessi giorni.

3.4 Concentrazioni stagionali di IPA

Molte delle valutazioni riguardanti

- il comportamento degli IPA nei diversi periodi dell'anno;
- i confronti tra i singoli IPA;
- e i rapporti tra IPA diversi;

sono state trattate sulla base dei valori relativi alle medie sulle stagioni astronomiche.

La spiccata stagionalità degli IPA ha infatti determinato la presenza di molti valori inferiori LOD nel periodo compreso tra metà primavera e metà autunno. La mancanza di questi dati ha impedito in molti casi di calcolare i rapporti tra gli IPA per la determinazione dei rapporti diagnostici o anche la determinazione dei rapporti tra il benzo(a)pirene e gli altri IPA, parametro utile al fine di verificare la bontà del benzo(a)pirene quale indice chimico dell'intera classe. L'utilizzo dei dati giornalieri avrebbe in tal caso escluso dal computo grande parte dei dati relativi ai rapporti durante i periodi più caldi, tra l'altro in maniera non omogenea in termini quantitativi nelle diverse città. Piuttosto che limitare lo studio ai soli periodi più freddi, si è preferito indagare sul comportamento degli IPA in tutti i periodi dell'anno tramite appunto l'utilizzo di valori mediati sulle stagioni. Si sottolinea che in alcuni casi i valori medi relativi ai periodi estivi sono stati calcolati su un numero molto ristretto di dati disponibili.

Le figure 3.16-3.26 illustrano le concentrazioni medie degli IPA nelle varie stagioni durante l'intero periodo di misura. Ad ogni grafico è associata una tabella che riporta le percentuali minime e massime rispetto al totale per ogni composto.

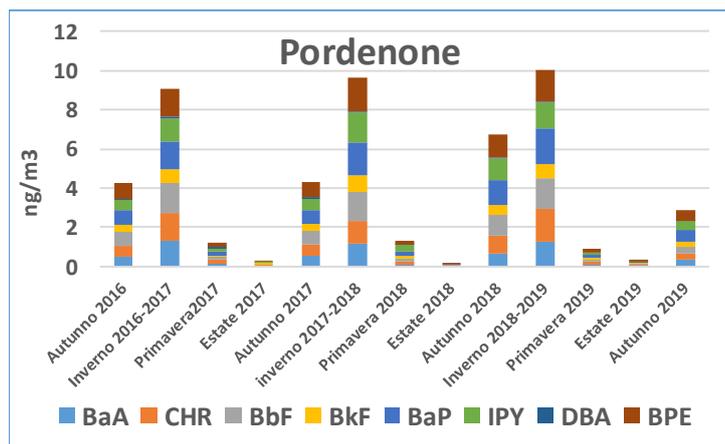
Osservando i grafici, in tutti i casi si vede che le concentrazioni dell'autunno 2019 sono minori rispetto a quelle degli altri autunni. Questo è dovuto al fatto che la copertura delle misure nella stagione non è completa. Infatti, in corrispondenza della fine dei campionamenti a novembre del 2019 si era in una fase di incremento degli IPA, ma non si assisteva ai fenomeni di picco tipici del periodo di dicembre (vedi anche figure 3.1-3.8). Ciò rende i valori medi di IPA dell'autunno del 2019 non comparabili con quelli valutati per la stessa stagione negli anni 2017 e 2018. Lo stesso è vero anche per l'autunno del 2016. In questo caso però l'inizio del campionamento alla fine di novembre del 2016 è corrisposto ad una fase in cui le concentrazioni di IPA erano già elevate, innalzando il valore medio corrispondente a questa stagione.

Le massime percentuali di BaP sul totale, sono del 20% e sono state rilevate nei siti di Cosenza e Padova, rispettivamente nell'autunno del 2019 e nell'autunno del 2018. Per lo stesso composto la percentuale minima era pari al 9% ed è stata rilevata a Sondrio (estate 2019), Milano Pascal (estate 2017) e Roma Regina Elena (Estate 2019). In tutti i siti tranne Cosenza, le percentuali minori di benzo(a)pirene sono state registrate in primavera o estate. Ciò può essere dovuto alla notevole reattività atmosferica di questo composto che ha come conseguenza una maggiore tendenza alla degradazione durante i periodi di maggiore irraggiamento.

Come atteso, date le medie sul periodo autunno 2016-autunno 2019 (tabella 3.2), il composto presente con percentuali minime e massime più elevate, era il benzo(ghi)perilene con la sola eccezione del sito di Sondrio. Le percentuali più alte di benzo(ghi)perilene sono state registrate a Milano Pascal, in cui il composto era pari al 29% degli IPA totali nell'estate del 2019 e a Firenze

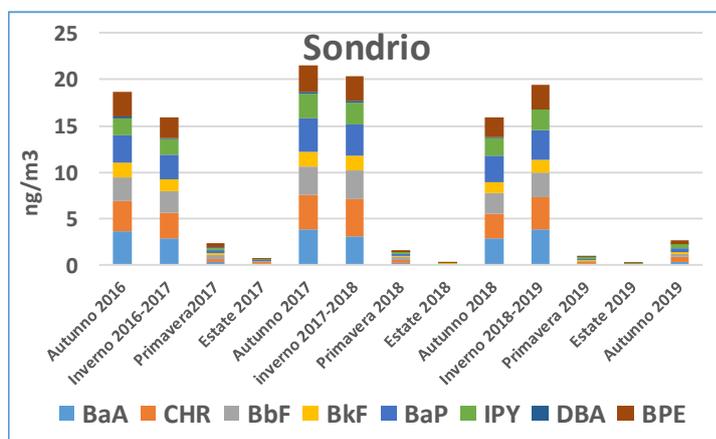
Bassi nella primavera del 2018, in cui era pari al 33%. Relativamente al dibenzo(ah)antracene, il sito che presentava le percentuali più alte era Taranto. Le percentuali del dibenzo(ah)antracene, considerando tutti i siti, erano comprese tra 1-13%.

Fatta eccezione di Udine, in cui le misure non erano complete, Taranto era il solo sito in cui la percentuale minima del dibenzo(ah)antracene era approssimabile all'unità (0.53% nell'autunno del 2018). In tutti gli altri casi le percentuali del dibenzo(ah) antracene erano comprese tra i valori 0-4% a Padova e 0-9% a Pordenone e Milano Pascal.



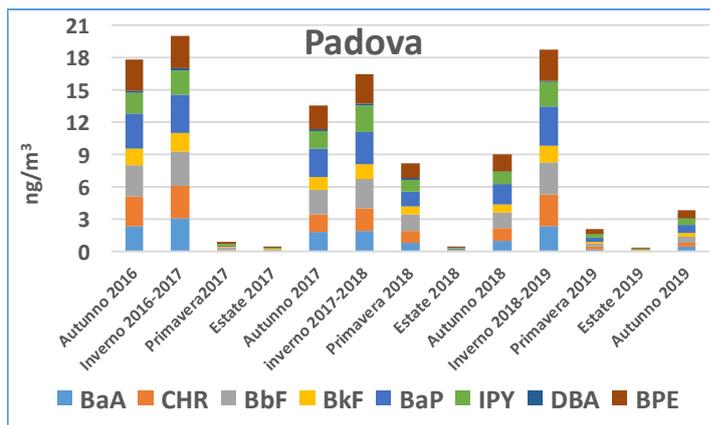
Pordenone PRD		
composto	% min	% Max
BaA	8	20
CHR	10	18
BbF	12	18
BkF	4	20
BaP	14	19
IPY	0	27
DBA	0	9
BPE	14	20

Figura 3.16: concentrazioni stagionali degli IPA durante il periodo autunno 2016-autunno 2019 a Pordenone Centro e percentuali min. e Max. dei singoli IPA.



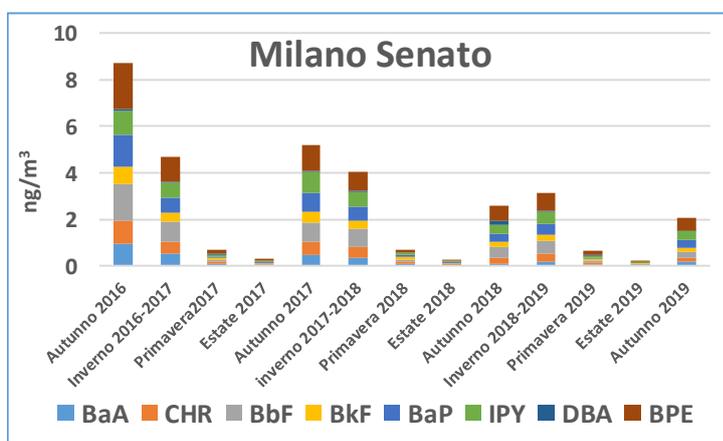
Sondrio SND		
composto	% min	% Max
BaA	12	23
CHR	15	27
BbF	11	17
BkF	7	10
BaP	9	18
IPY	6	15
DBA	0	6
BPE	12	18

Figura 3.17: concentrazioni stagionali degli IPA durante il periodo autunno 2016-autunno 2019 a Sondrio Paribelli e percentuali min. e Max. dei singoli IPA.



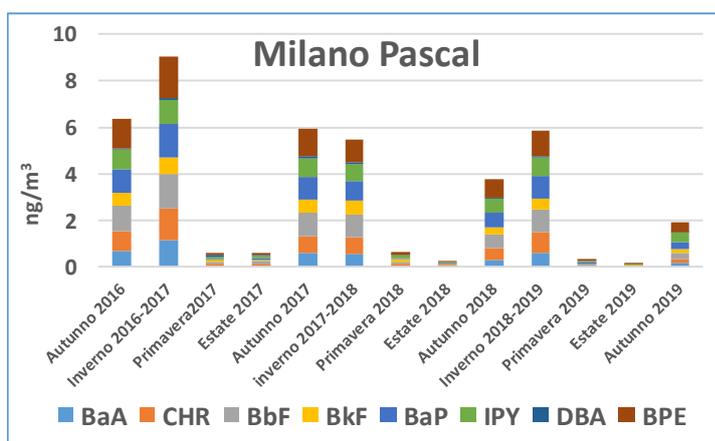
Padova MAN		
composto	% min	% Max
BaA	7	15
CHR	10	16
BbF	14	19
BkF	8	10
BaP	14	20
IPY	11	22
DBA	0	4
BPE	15	21

Figura 3.18: concentrazioni stagionali degli IPA durante il periodo autunno 2016-autunno 2019 a Padova Mandria e percentuali min. e Max dei singoli IPA.



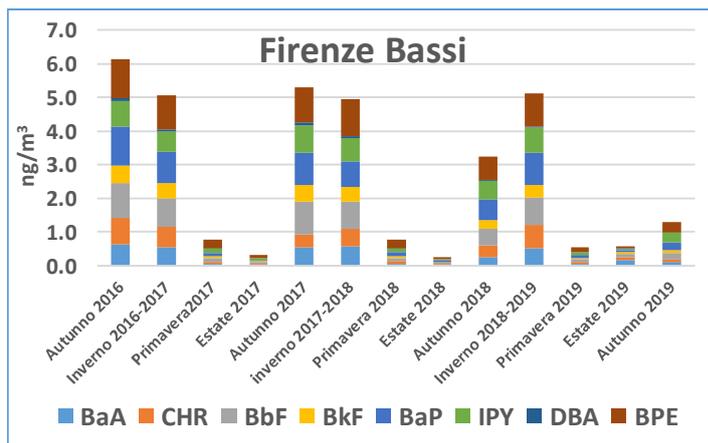
Milano Senato MSE		
composto	% min	% Max
BaA	4	15
CHR	9	18
BbF	13	19
BkF	7	16
BaP	10	16
IPY	8	17
DBA	0	6
BPE	20	28

Figura 3.19: concentrazioni stagionali degli IPA durante il periodo autunno 2016-autunno 2019 a Milano Senato e percentuali min. e Max dei singoli IPA.



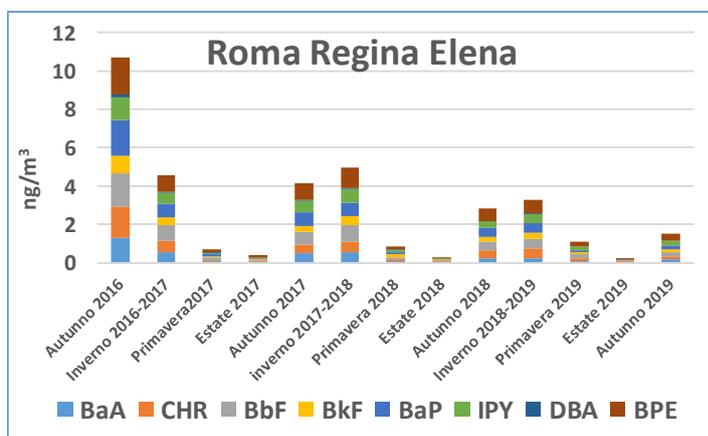
Milano Pascal MPA		
composto	% min	% Max
BaA	7	13
CHR	8	19
BbF	12	24
BkF	8	15
BaP	9	17
IPY	11	17
DBA	0	9
BPE	13	29

Figura 3.20: concentrazioni stagionali degli IPA durante il periodo autunno 2016-autunno 2019 a Milano Pascal e percentuali min. e Max dei singoli IPA.



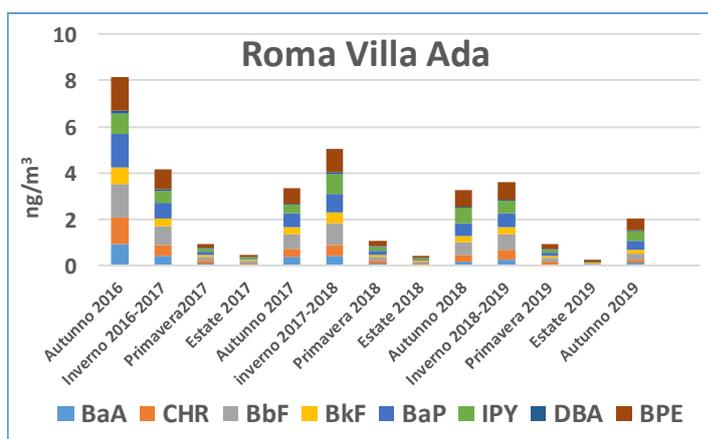
Firenze Bassi BAS		
composto	% min	% Max
BaA	6	28
CHR	7	15
BbF	12	19
BkF	6	9
BaP	12	19
IPY	5	20
DBA	0	5
BPE	11	33

Figura 3.21: concentrazioni stagionali degli IPA durante il periodo autunno 2016-autunno 2019 a Firenze Bassi e percentuali min. e Max dei singoli IPA.



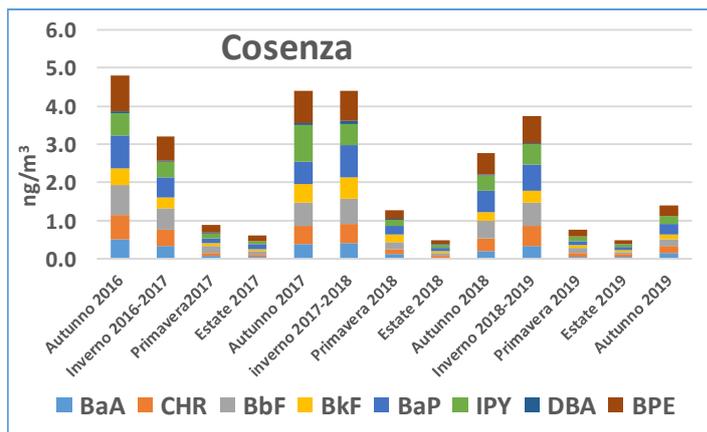
Roma Regina Elena		
composto	% min	% Max
BaA	8	13
CHR	10	19
BbF	12	22
BkF	8	15
BaP	9	18
IPY	9	16
DBA	0	6
BPE	17	24

Figura 3.22: concentrazioni stagionali degli IPA durante il periodo autunno 2016-autunno 2019 a Roma Regina Elena e percentuali min. e Max dei singoli IPA.



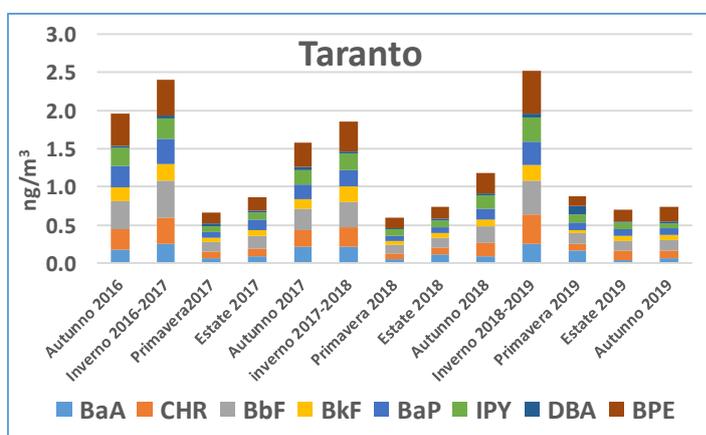
Roma Villa Ada ADA		
composto	% min	% Max
BaA	6	12
CHR	6	17
BbF	12	21
BkF	7	9
BaP	13	18
IPY	7	20
DBA	0	5
BPE	17	23

Figura 3.23: concentrazioni stagionali degli IPA durante il periodo autunno 2016-autunno 2019 a Roma Villa Ada e percentuali min. e Max dei singoli IPA.



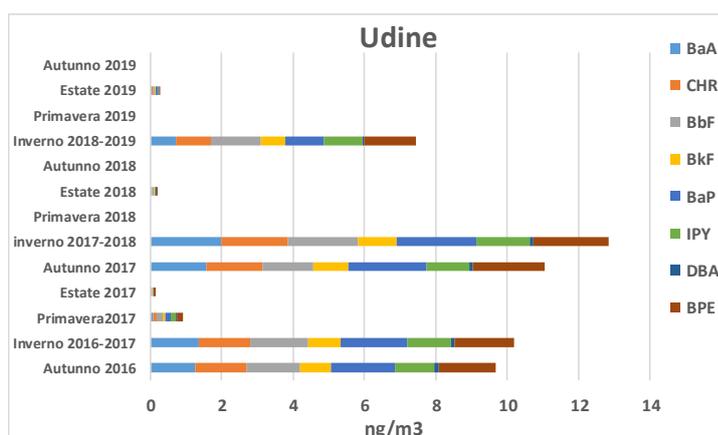
Cosenza CRA		
composto	% min	% Max
BaA	6	11
CHR	8	14
BbF	13	18
BkF	8	16
BaP	13	20
IPY	11	21
DBA	0	6
BPE	18	26

Figura 3.24: concentrazioni stagionali degli IPA durante il periodo autunno 2016-autunno 2019 a Cosenza Città dei Ragazzi e percentuali min. e Max dei singoli IPA.



Taranto MAC		
composto	% min	% Max
BaA	6	19
CHR	11	19
BbF	15	20
BkF	6	11
BaP	10	16
IPY	9	15
DBA	1	13
BPE	15	23

Figura 3.25: concentrazioni stagionali degli IPA durante il periodo autunno 2016-autunno 2019 a Taranto Macchiavelli e percentuali min. e Max dei singoli IPA.



Udine CAI		
composto	% min	% Max
BaA	9	16
CHR	11	15
BbF	13	19
BkF	8	10
BaP	15	20
IPY	11	15
DBA	1	3
BPE	16	21

Figura 3.26: concentrazioni stagionali degli IPA durante il periodo autunno 2016-autunno 2019 a Udine, Via Cairoli e percentuali min. e Max dei singoli IPA.

Lo studio delle tendenze di comportamento dei singoli IPA rispetto agli altri è stato affrontato mediante l'utilizzo dell'analisi delle componenti principali (principal components analysis, PCA).

La PCA è una tecnica di statistica multivariata che ha lo scopo di ridurre il numero di variabili che descrivono un insieme di dati a un numero minore di variabili latenti, limitando il più possibile la perdita di informazioni.

Per l'elaborazione statistica, i dati sono stati organizzati disponendo, per ogni città, i valori medi degli IPA ottenuti in una singola stagione in una riga.

A titolo esemplificativo si riportano le prime righe della tabella dei dati utilizzata per l'analisi. In totale i valori numerici della tabella erano raccolti in 130 righe e 8 colonne corrispondenti agli otto IPA misurati. L'analisi statistica dei dati è stata effettuata previa normalizzazione degli stessi.

Città	Periodo	Stagione	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	IPY	DBA	BPE
Taranto	Autunno 2016	Fall	0.184	0.258	0.371	0.175	0.285	0.236	0.031	0.416
Taranto	Inverno 2016-2017	Winter	0.255	0.343	0.483	0.216	0.332	0.271	0.037	0.468
Taranto	Primavera2017	Spring	0.066	0.084	0.131	0.053	0.072	0.083	0.030	0.148
Taranto	Estate 2017	Summer	0.094	0.103	0.162	0.075	0.139	0.094	0.020	0.185

La tabella 3.9 riporta i valori degli Eigenvalue delle varie componenti insieme alla percentuale di varianza spiegata da ogni componente. Si vede che le prime due componenti rappresentano, da sole, il 93% della varianza dei dati. La figura 3.27 illustra il loading plot della PCA in cui vengono mostrate le relazioni tra i singoli IPA e le nuove componenti. L'analisi PCA mostra la presenza di una buona correlazione tra i vari IPA (raggruppamento dei vettori) con l'unica eccezione del DBA (dibenzo(ah)antracene). La correlazione tra gli IPA è in larga parte dovuta alla marcata stagionalità che caratterizza l'intera classe. L'anomalia del comportamento del DBA potrebbe in parte essere dovuta all'incertezza associata al dato analitico per questo composto.

Componete	Eigenvalue	% della Varianza	Varianza Cumulativa (%)
1	7,45025	93,12818	93,12818
2	0,35622	4,45276	97,58094
3	0,13057	1,63214	99,21308
4	0,02425	0,30306	99,51614
5	0,0168	0,21001	99,72614
6	0,01141	0,14264	99,86879
7	0,00667	0,08332	99,95211
8	0,00383	0,04789	100

Tabella 3.9: valori degli Eigenvalue delle componenti principali dell'analisi PCA e percentuali della varianza spiegata da ogni componente.

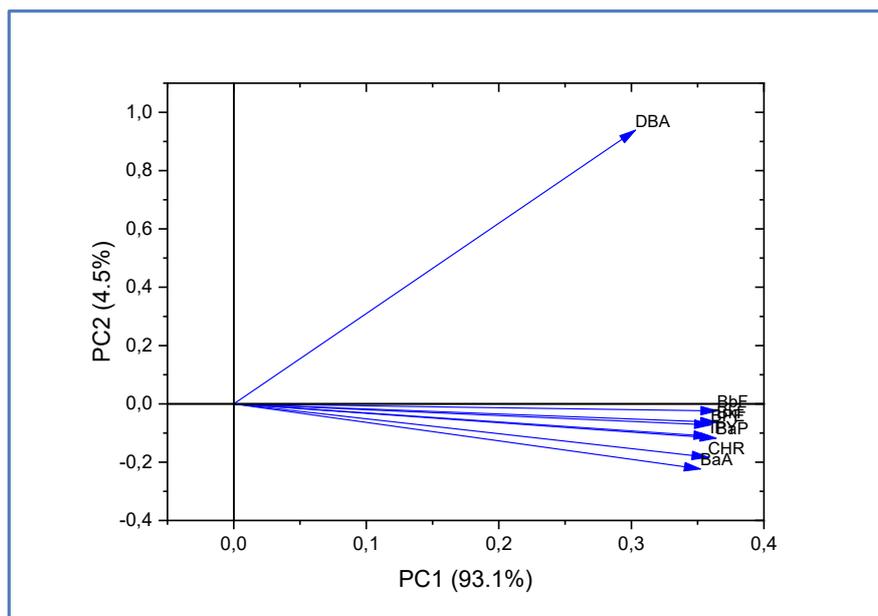


Figura 3.27: loading plot della PCA.

I dati sono stati inoltre rappresentati nel piano delle due componenti principali (score plot), raggruppandoli, in un caso per città e nell'altro per stagioni, in modo da evidenziare le distribuzioni dei valori secondo questi due fattori e facilitare l'individuazione di eventuali cluster.

La figura 3.28 illustra lo score plot dei dati raggruppati per stagioni, la figura 3.29 mostra lo score plot del raggruppamento per città. Le eclissi includono i valori corrispondenti ad una varianza pari al 95% per ogni gruppo.

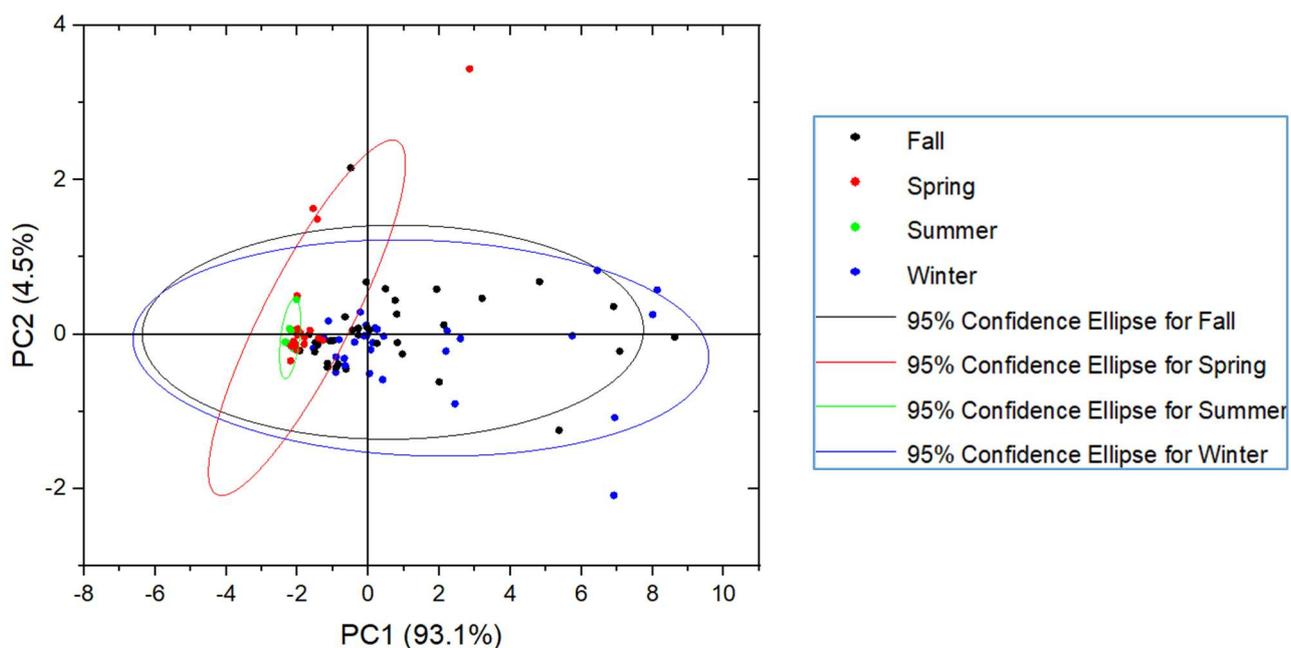


Figura 3.28: score plot della PCA con i dati raggruppati per stagioni.

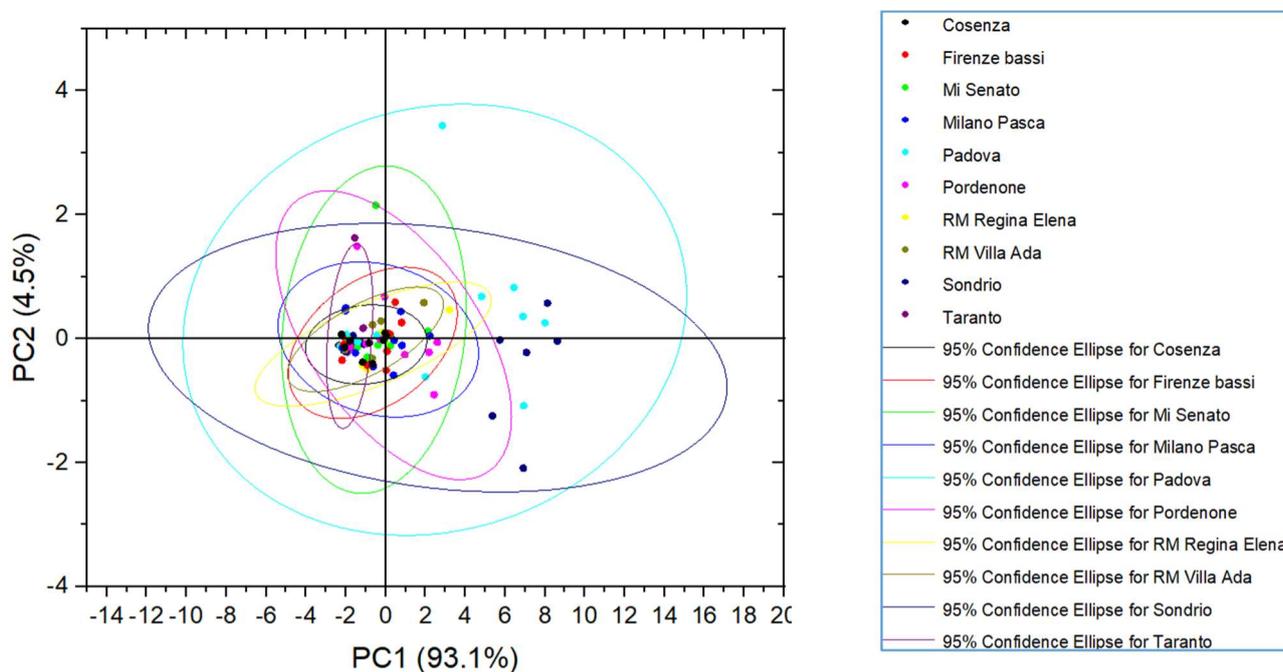


Figura 3.29: score plot della PCA con i dati raggruppati per città.

Lo score plot in figura 3.28, mostra che i dati invernali e autunnali sono quelli a cui è associata una maggiore dispersione, mentre i dati estivi (ellisse verde) sono quelli con minore variabilità del dato. Ciò soprattutto a causa dei bassi valori di concentrazione del periodo. Lo score plot in figura 3.29 mostra invece una maggiore dispersione dei dati a Padova e Sondrio (elissi rispettivamente celeste e blu). Dal confronto tra i due score plot si osserva che questa dispersione è dovuta principalmente ai valori di concentrazione corrispondenti all' autunno e l'inverno, in cui le due città sono caratterizzate da alte concentrazioni di IPA

4. Rapporti diagnostici

I rapporti diagnostici, cioè i rapporti tra specifici IPA, sono talvolta utilizzati per identificare le sorgenti di tali composti. La tabella 4.1 riporta i più diffusi rapporti diagnostici e le sorgenti ad essi associate (Tobiszewski et Namie 2012). L'uso di tali rapporti per identificare le sorgenti è tutt'ora argomento di discussione, in primo luogo perché i processi di trasformazione degli IPA in atmosfera possono modificare i valori di tali rapporti a seconda dell'ambiente e, in secondo luogo, in quanto i vari processi possono produrre IPA diversi a seconda delle modalità in cui avvengono (Katsoyiannis and Breivik 2014) (Dvorská et al. 2011; Han et al. 2020). Ad esempio è dimostrato che l'uso di diversi tipi di legna porta a prodotti emissivi degli IPA totalmente diversi, e che i processi di combustione producono in genere IPA diversi a seconda delle condizioni di temperatura (Ray et al. 2019). I rapporti diagnostici sono stati spesso utilizzati per distinguere le emissioni dovute alla combustione di benzina o diesel, ciononostante i valori considerati sono stati valutati negli anni passati ed esistono pochi dati relativamente alle tipologie di motori attualmente in uso. Solo Zheng et al. hanno evidenziato che il rapporto BaA/(BaA+CHR) non sembra essere variato per i nuovi veicoli diesel rispetto al passato (Zheng et al. 2017). Indipendentemente dal tentativo di identificare le sorgenti degli IPA nei vari siti indagati, si è cercato di studiare i rapporti diagnostici per vedere se esistessero marcate differenze, riconducibili a sorgenti, o a mix di sorgenti, di diversi tipi. La tabella 4.2 a-c riporta i valori medi (valutati sulle medie stagionali) dei rapporti diagnostici che è stato possibile valutare in base agli IPA misurati.

Diagnostic ratios used with their typically reported values for particular processes.			
PAH ratio	Value range	Source	Reference
$\Sigma\text{LMW}/\Sigma\text{HMW}$	<1 >1	Pyrogenic Petrogenic	Zhang et al., 2008
$\Sigma\text{COMB}/\Sigma\text{PAHs}$	~1	Combustion	Ravindra et al., 2008a
$\text{Fl}/(\text{Fl} + \text{Pyr})$	<0.5 >0.5	Petrol emissions Diesel emissions	Ravindra et al., 2008b
$\text{ANT}/(\text{ANT} + \text{PHE})$	<0.1 >0.1	Petrogenic Pyrogenic	Pies et al., 2008
$\text{FLA}/(\text{FLA} + \text{PYR})$	<0.4 0.4–0.5 >0.5	Petrogenic Fossil fuel combustion Grass, wood, coal combustion	De La Torre-Roche et al., 2009
$\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{CHR})$	0.2–0.35 >0.35 <0.2 >0.35	Coal combustion Vehicular emissions Petrogenic Combustion	Akyüz and Çabuk, 2010 Yunker et al., 2002
$\text{BaP}/(\text{BaP} + \text{BeP})$	~0.5 <0.5	Fresh particles Photolysis (ageing of particles)	Oliveira et al., 2011
$\text{IcdP}/(\text{IcdP} + \text{BghiP})$	<0.2 0.2–0.5 >0.5	Petrogenic Petroleum combustion Grass, wood and coal combustion	Yunker et al., 2002
$\text{RET}/(\text{RET} + \text{CHR})$	~1	Wood burning	Yan et al., 2005
$\text{2-methylnaphthalene}/\text{PHE}$	<1 2–6	Combustion Fossil fuels	Opuene et al., 2009
$\Sigma\text{MePHE}/\text{PHE}$	<1 >1	Petrol combustion Diesel combustion	Callen et al., 2011
BbF/BkF	2.5–2.9	Aluminium smelter emissions	
BaP/BghiP	<0.6 >0.6	Non-traffic emissions Traffic emissions	Katsoyiannis et al., 2007

ΣCOMB – (FLA, PYR, BaA, CHR, BkF, BbF, BaP, IcdP and BghiP); ΣPAHs – sum of total non-alkylated PAHs; ΣLMW – sum of two and three-ring PAHs; ΣHMW – sum of four and five ring PAHs.

Tabella 4.1: rapporti diagnostici maggiormente utilizzati e sorgenti associate. Da Tobiszewski et Namie, 2012.

a	Pordenone		Sondrio		Padova		Mi Pascal	
	media	dev std	media	dev std	media	dev std	media	dev std
BaA/(BaA+CHR)	0.46	0.04	0.47	0.07	0.47	0.04	0.45	0.06
IPY/(IPY+BPE)	0.43	0.14	0.45	0.05	0.44	0.04	0.43	0.07
BbF/BkF	1.80	0.81	1.79	0.23	1.87	0.20	1.78	0.38
BaP/BPE	0.99	0.13	1.02	0.25	0.99	0.22	0.71	0.14

b	Mi Senato		Firenze Bassi		RM Villa Ada		RM Regina Elena	
	media	dev std	media	dev std	media	dev std	media	dev std
BaA/(BaA+CHR)	0.43	0.07	0.47	0.07	0.47	0.05	0.44	0.07
IPY/(IPY+BPE)	0.36	0.06	0.39	0.06	0.40	0.06	0.38	0.04
BbF/BkF	1.97	0.39	1.82	0.26	2.06	0.29	1.92	0.37
BaP/BPE	0.58	0.13	0.74	0.24	0.76	0.11	0.67	0.15

c	Cosenza		Taranto		Udine	
	media	dev std	media	dev std	media	dev std
BaA/(BaA+CHR)	0.44	0.04	0.44	0.10	0.44	0.06
IPY/(IPY+BPE)	0.42	0.04	0.37	0.04	0.43	0.11
BbF/BkF	1.70	0.40	2.25	0.26	1.94	0.41
BaP/BPE	0.89	0.14	0.59	0.10	1.04	0.38

Tabella 4.2: a-c: valori medi e rapporti diagnostici degli IPA. In rosso i valori minimi e in verde i massimi.

Il rapporto BaA/(BaA+CHR) è compreso tra il valore minimo di 0.43 ± 0.07 di Milano Senato e il valore massimo di 0.47 ± 0.07 registrato nei siti di Sondrio Paribelli e Firenze Bassi non mostrando quindi, ampie variazioni da sito a sito. Come riportato in tabella 4.1, i valori di questo rapporto maggiori di 0.35 sono associati al traffico veicolare, mentre Yunker et al. associano il valore di 0.46 sia alla combustione di legna che al traffico veicolare (Yunker et al. 2002). Nel più recente lavoro del 2017, Zheng associa alle emissioni diesel un valore del rapporto pari a 0.33 ± 0.09 . Dvorská et al. associano al rapporto valori crescenti nell'intervallo 0.2-0.5 con i valori minimi corrispondenti al traffico in estate, e i massimi dovuti ad un mix di traffico e combustione dovuta al riscaldamento domestico durante la stagione invernale. Un'analisi dei dati agglomerati per stagioni astronomiche non ha mostrato significative differenze tra i periodi freddi e caldi nei siti indagati, né per il rapporto BaA/(BaA+CHR), né per gli altri. Si è quindi proceduto ad un'analisi più approfondita confrontando solo i valori relativi ai periodi 1 dicembre- 31 gennaio e 1 maggio-15 giugno per i tre anni della campagna. Per il confronto non si sono considerati i dati dell'estate, dato l'alto numero dei valori sotto il LOD. La figura 4.1 riporta in grafico i risultati ottenuti. Per nessuna città è stato possibile osservare un significativo decremento dei rapporti BaA/(BaA+CHR) nei periodi maggio-giugno rispetto a quelli di dicembre- gennaio. A Cosenza le medie relative al periodo caldo sono superiori al periodo freddo.

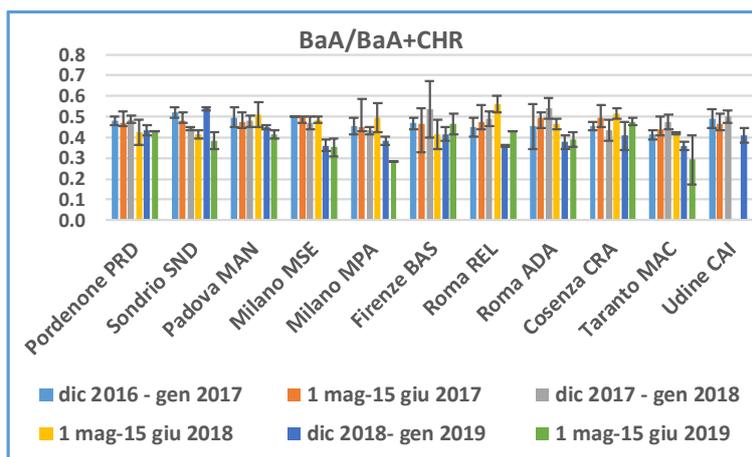


Figura 4.1: confronto dei rapporti BaA/(BaA+CHR) nei periodi dicembre-gennaio e maggio-giugno.

Considerando tutto il periodo di misura, il valore del rapporto $IPY/(IPY+BPE)$ oscilla tra i valori minimi di 0.36 ± 0.06 e 0.37 ± 0.04 a Milano Senato e Taranto e un massimo di 0.45 ± 0.05 a Sondrio. La variabilità dei dati in questo caso è più ampia rispetto al precedente ed è interessante osservare che i valori più bassi sono stati calcolati per i grandi centri urbani (Milano, Roma, Firenze). In ogni caso i valori ottenuti secondo la letteratura sono associabili alla combustione dei veicoli diesel (0.35 ± 0.10) ed in genere valori più alti sembrano risentire maggiormente del contributo della biomassa (Finardi et al. 2017).

La figura 4.2 illustra un dettaglio dei rapporti nei periodi 1 dicembre-31 gennaio e 1 maggio-15 giugno per i tre anni della campagna. I grafici non sembrano evidenziare una tendenza all'aumento o alla diminuzione dei rapporti durante i periodi estivi o invernali a parte nel caso di Milano Senato e Firenze Bassi. Tale tendenza non è stata confermata statisticamente dal test non parametrico di Kruskal- Wallis. Il valore del rapporto a maggio-giugno 2018 nel sito di Milano Pascalnon è stato valutato perché l'indenopirene era sempre sotto il limite di rilevabilità del metodo.

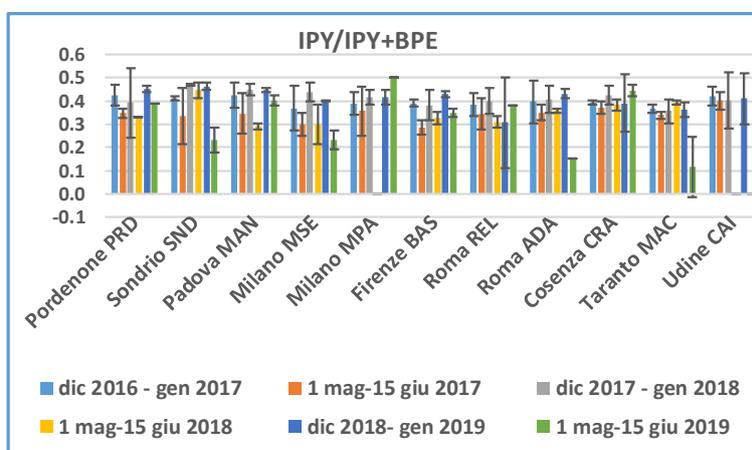


Figura 4.2: confronto dei rapporti $IPY/(IPY+BPE)$ nei periodi dicembre-gennaio e maggio-giugno.

Riguardo il rapporto BbF/BkF non esistono molte informazioni in quanto i due omologhi non sono separabili tramite le normali colonne cromatografiche utilizzate in gascromatografia, tecnica molto diffusa per l'analisi degli IPA. In tabella 4.1 è riportato un valore del rapporto compreso tra 2.4 e 2.9 per le emissioni delle fonderie di alluminio, mentre il valore di 1.5 ± 0.2 è stato valutato nel particolato collezionato nei pressi di una strada altamente trafficata (Clément et al. 2015). Nei siti di Reti Speciali i valori del rapporto erano compresi tra 1.7 ± 0.4 (Cosenza) e 2.25 ± 0.26 (Taranto).

Il confronto dei rapporti nei periodi invernali e primaverili è riportato in figura 4.3. Anche in questo caso non si osservano differenze significative ($p < 0.05$) dei valori dei rapporti tra i due periodi.

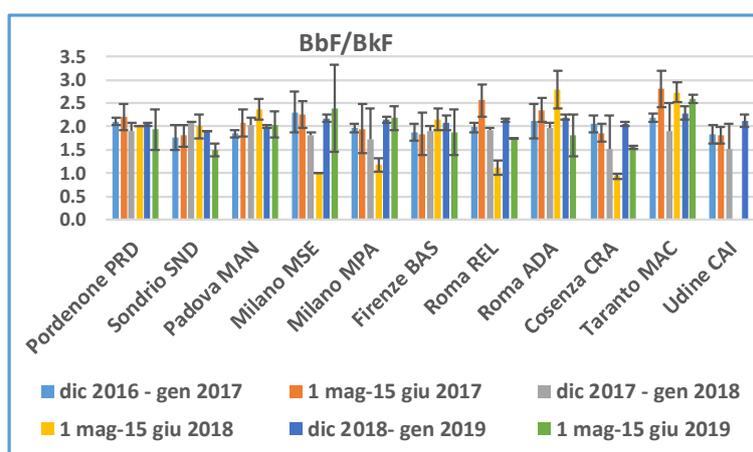


Figura 4.3: confronto dei rapporti BbF/BkF nei periodi dicembre-gennaio e maggio-giugno.

In ultimo, il rapporto BaP/BPE in letteratura è utilizzato per definire le emissioni del traffico tramite il valore del rapporto $BaP/BPE > 0.6$, mentre valori tendenti a 1 o maggiori dell'unità sono stati associati alla combustione di biomassa (Cecinato et al. 2014). Nelle aree considerate, i valori più bassi sono stati trovati nei siti urbani, così come era accaduto per il rapporto $IPY/(IPY+BPE)$, e a Taranto. Nel dettaglio, il valore minimo del rapporto è stato determinato nel sito di Milano Senato (0.58 ± 0.15) seguito da Taranto (0.59 ± 0.10) e il massimo a Sondrio (1.02 ± 0.25), seguito da Padova e Pordenone (rispettivamente 0.99 ± 0.22 e 0.99 ± 0.13).

Per il rapporto BaP/BPE il confronto tra i periodi 1 dicembre-31 gennaio e 1 maggio-15 giugno è illustrato in figura 4.4. In questo caso si osserva una tendenza alla diminuzione dei rapporti durante il periodo maggio-giugno. Questa tendenza è meno marcata per Milano Senato, Milano Pascal, Roma Villa Ada e Taranto. La diminuzione di questo rapporto durante il periodo estivo, può essere associata, oltre che ad una variazione delle sorgenti, anche ad una maggiore tendenza del benzo(a)pirene, rispetto agli altri IPA a degradarsi in atmosfera durante i periodi più caldi. Al contrario il benzo(ghi)perilene è, tra gli IPA, uno dei più stabili. In ogni caso le maggiori differenze tra i periodi freddi e caldi sono registrate per i siti di Pordenone, Sondrio e Padova.

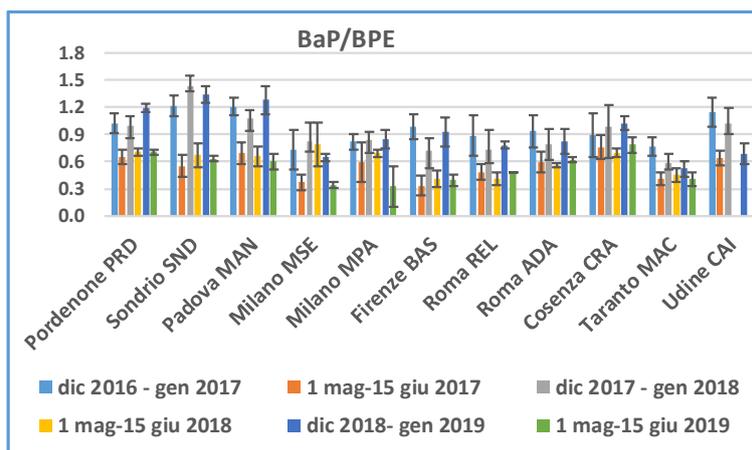


Figura 4.4: confronto dei rapporti BaP/BPE nei periodi dicembre-gennaio e maggio-giugno.

La tabella 4.2 a-c evidenzia che i siti di Milano Senato e Sondrio, sono quelli a cui sono associati, rispettivamente i valori dei rapporti diagnostici BaA/(BaA+CHR), IPY/(IPY+BPE) e BaP/BPE più bassi e più alti. Dato che l'incremento dei valori dei rapporti diagnostici è solitamente associato al contributo della biomassa, ciò può indicare il maggior peso del contributo di questa sorgente nel sito di Sondrio.

Come per gli IPA singoli, anche per i rapporti diagnostici, lo studio delle tendenze di comportamento dei singoli rapporti rispetto agli altri è stato affrontato tramite l'utilizzo dell'analisi delle componenti principali, previa normalizzazione dei dati. Anche in questo caso i dati sono stati organizzati disponendo, per ogni città, i valori medi dei rapporti diagnostici in ognuno dei periodi temporali considerati su righe diverse.

Come esempio, di seguito sono riportate le prime righe della tabella dei dati utilizzata per l'analisi. I valori numerici della tabella erano raccolti in 130 righe e 4 colonne corrispondenti ai 4 rapporti diagnostici calcolati.

Città	Periodo	BaA/(BaA+CHR)	IPY/(IPY+BPE)	BbF/BkF	BaP/BPE
Taranto	Autunno 2016	0.42	0.36	2.12	0.68
Taranto	Inverno 2016-2017	0.43	0.37	2.23	0.71
Taranto	Primavera 2017	0.44	0.36	2.47	0.48
Taranto	Estate 2017	0.48	0.34	2.16	0.75

La figura 4.5 riporta il bi-plot delle due componenti principali relative alla totalità dei valori stagionali dei quattro rapporti diagnostici studiati. Le due componenti principali rappresentano circa il 66% della varianza totale dei dati e seppur nella non altissima percentuale di varianza spiegata, sembrano mostrare una marcata anticorrelazione tra i rapporti BaA/(BaA+CHR) e BbF/BkF. I pochi dati presenti in letteratura sul rapporto BbF/BkF non facilitano la spiegazione di questa anticorrelazione, che in prima analisi potrebbe essere associata alla presenza di sorgenti specifiche e distinte per il benzo(b)fluorantene o per il crisene e alla maggiore stabilità atmosferica di questi rispetto al benzo(a)antracene. Il bi-plot evidenzia che il maggiore livello di correlazione è presente

tra i rapporti $IPY/(IPY+BPE)$ e BaP/BPE , ciò è in parte spiegabile dalla presenza dello stesso composto al denominatore, sebbene in letteratura siano riportate marcate differenze nel comportamento in atmosfera dell'indenopirene e del benzo(a)pirene (maggiore stabilità del primo).

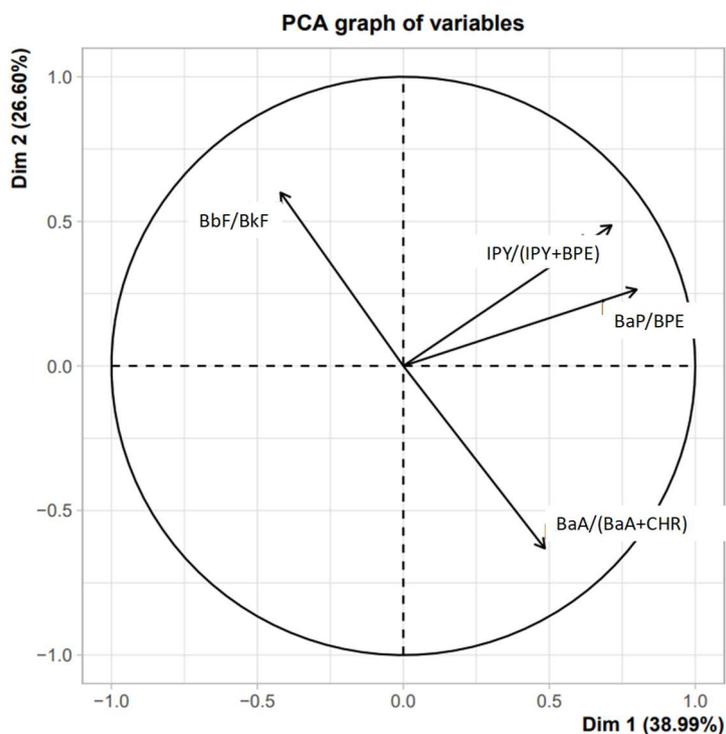


Figura 4.5: bi-plot della PCA delle medie stagionali dei 4 rapporti diagnostici studiati.

5. Percentuali del benzo(a)pirene rispetto agli IPA totali.

Le percentuali del benzo(a)pirene rispetto alla somma degli altri IPA sono state valutate a partire dalle medie stagionali del periodo Autunno 2016-Autunno 2019. Sono state considerate le percentuali rispetto agli IPA considerati dalla Direttiva 2004/107/CE (tranne il benzo(j)fluorantene, non misurato in questa indagine) e rispetto alla totalità degli IPA misurati. La tabella 5.1 riporta i valori medi calcolati per le varie città e le rispettive deviazioni standard. Si vede che il benzo(a)pirene costituisce, rispetto agli IPA considerati dalla normativa (riportati come IPA cancerogeni), una percentuale che oscilla tra il $18,7\% \pm 2,7\%$ e il $25,6\% \pm 2,8\%$, valori trovati rispettivamente per Taranto e Cosenza. Allo stesso modo nelle due città sono stati determinati anche il valore percentuale minimo e massimo rispetto alla totalità degli IPA valutati, che corrispondono a $12,2\% \pm 1,7\%$ e $17,5\% \pm 2,0\%$. Considerando le percentuali del benzo(a)pirene rispetto agli IPA cancerogeni, il sito di Milano Pascal presentava le più alte oscillazioni essendo la deviazione standard percentuale associata al valore medio pari al 23,6%. Le più bassa oscillazione era relativa a Cosenza in cui la deviazione standard percentuale era pari a 11,1% ($25,6\% \pm 2,8\%$). Relativamente al rapporto tra il benzo(a)pirene e gli IPA totali (cioè quelli già considerati più il crisene e il benzo(ghi)perilene), Cosenza si confermava quella con il più basso intervallo di variazione (dev. std% uguale a 11,5), e Sondrio era quella con l'intervallo più ampio (dev. std% uguale 21,7), principalmente a causa del crisene. Infatti, il crisene a Sondrio era tra i composti con una concentrazione media più alta e con un ampio range di concentrazioni tra i periodi estivi e invernali (vedi la tabella associata a figura 3.17).

	% BaP vs. somma IPA cancerogeni		% BaP vs. IPA totali	
	media \pm dev. std	dev.std%	media \pm dev. std	dev.std%
Pordenone	23.8 \pm 3.0	12.7	16.5 \pm 2.0	11.9
Sondrio	21.3 \pm 4.1	19.5	14.4 \pm 3.1	21.7
Padova	24.8 \pm 3.2	12.8	17.3 \pm 2.3	13.5
MI Pascal	20.3 \pm 4.8	23.6	13.6 \pm 2.9	21.4
MI Senato	20.7 \pm 2.9	14.1	13.4 \pm 2.3	17.0
Firenze	24.0 \pm 3.9	16.1	15.9 \pm 2.8	17.6
RM Villa Ada	22.8 \pm 2.6	11.2	15.6 \pm 1.8	11.3
RM Regina Elena	21.0 \pm 4.6	21.8	13.7 \pm 2.9	21.4
Cosenza	25.6 \pm 2.8	11.1	17.5 \pm 2.0	11.5
Taranto	18.7 \pm 2.7	14.4	12.2 \pm 1.7	13.6
Udine	nv	nv	nv	nv

Tabella 5.1: percentuale media del Benzo(a)pirene rispetto alla somma degli IPA considerati dalla Direttiva 2004/107/CE e rispetto alla somma degli IPA misurati in questo studio. Periodo Autunno 2016-Autunno 2019. nv= non valutato.

Gli andamenti dei rapporti del benzo(a)pirene con la somma degli altri IPA mostrano una stagionalità più o meno spiccata a seconda dei siti. Come già sottolineato, l'alta reattività

fotochimica del benzo(a)pirene rispetto ad altri omologhi appartenenti alla classe fa sì che questo composto in atmosfera si degradi più rapidamente durante i periodi di maggiore irraggiamento solare. Per questo è atteso un decremento della percentuale del benzo(a)pirene in primavera ed estate. La figura 5.1 illustra gli andamenti delle percentuali del benzo(a)pirene rispetto alla somma degli IPA cancerogeni, mentre la figura 5.2 riporta gli andamenti delle percentuali rispetto alla somma di tutti gli IPA misurati. In entrambi i casi i siti di Taranto, Cosenza e Firenze presentano una stagionalità meno marcata. Nel caso di Cosenza e Taranto, ciò potrebbe essere dovuto al maggior irraggiamento che caratterizza le città del sud Italia anche in inverno ed autunno, oppure ai bassi valori di concentrazione di IPA a cui può essere associata una maggiore incertezza della misura.

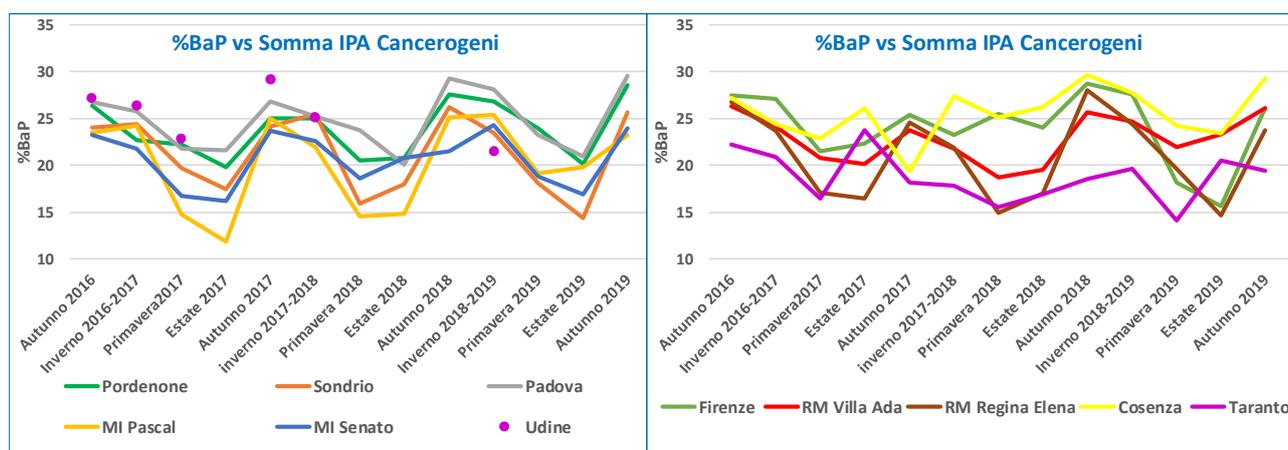


Figura 5.1: andamenti stagionali delle percentuali dei rapporti del benzo(a)pirene rispetto alla somma degli IPA considerati dalla Direttiva 2004/107/CE.

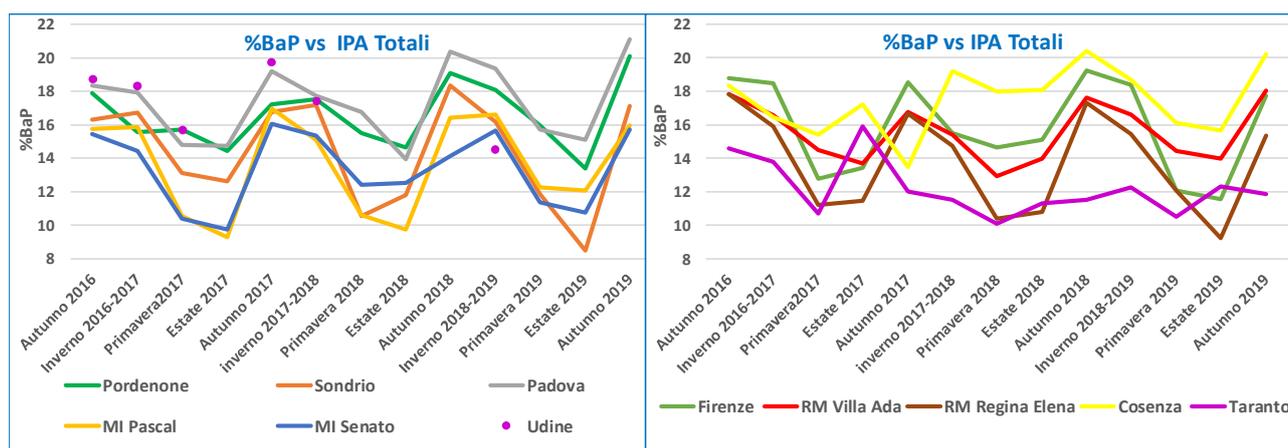


Figura 5.2: andamenti stagionali delle percentuali dei rapporti del benzo(a)pirene rispetto alla somma di tutti gli IPA misurati.

6. Rapporti tra il benzo(a)pirene e gli altri IPA

Tra gli altri, obiettivo specifico delle Reti speciali è stato quello di verificare la costanza spaziale e temporale dei rapporti di concentrazione tra il benzo[a]pirene (BaP) e gli altri sei IPA cancerogeni indicati dalla normativa al fine di valutare l'attendibilità dell'uso del BaP come unico tracciante di tossicità per tutti gli IPA. A tal fine i valori medi stagionali dei singoli rapporti tra il benzo[a]pirene e il benzo[a]antracene, il benzo[b]fluorantene, il benzo[k]fluorantene, l'indeno[1,2,3-cd]pirene e il dibenzo[a,h]antracene sono stati calcolati per tutto il periodo di misura, al fine di evidenziare eventuali variazioni nel tempo e di osservare la presenza di eventuali andamenti stagionali legati alla variazioni delle sorgenti emmissive o anche al diverso comportamento dei composti in atmosfera. Inoltre, sono stati analizzati i rapporti rispetto al crisene e quelli relativi al benzo(ghi)perilene, già in parte discussi. Il rapporto tra il benzo(a)pirene e il benzo(j)antracene non è stato valutato a causa dell'assenza dei dati di concentrazione di quest'ultimo. La tabella 6.1 riporta i valori medi e le rispettive deviazioni standard dei rapporti su tutto il periodo di misura. I valori medi sono stati anche in questo caso valutati a partire dai valori medi sulle stagioni astronomiche. La media sull'intero periodo non è stata valutata per Udine vista la mancanza di dati per molte stagioni. Allo stesso modo, i rapporti BaP/DBA, in molti siti non sono stati valutati nelle stagioni primaverili ed estive a causa della mancata determinazione del DBA durante il periodo di misura. Infatti, il DBA, già solitamente presente in concentrazioni atmosferiche minori rispetto agli altri IPA, durante i periodi di forte irraggiamento è sottoposto a fenomeni di degradazione fotochimica che contribuiscono ad una ulteriore diminuzione dei suoi livelli in aria. Laddove risultavano mancanti almeno tre valori medi stagionali si è scelto di non calcolare il valore medio del rapporto BaP/DBA su tutto il periodo di misura.

Tra tutti i rapporti quello tra BaP e DBA è risultato il più alto. Considerando tutte le città, i più alti valori dei rapporti oscillavano tra 40,4 (Firenze Bassi autunno 2018) e 11,9 (Taranto Macchiavelli autunno 2017), mentre i più bassi tra 1 (Firenze Bassi estate 2017) e 11,8 (Pordenone Autunno 2017). Per questo rapporto bisogna sottolineare che nelle stagioni più calde ai valori era associata un'incertezza molto alta a causa delle basse concentrazioni di IPA e in particolare del dibenzo(ah)antracene e il numero significativo di dati sotto il limite di rilevabilità. I valori più alti dei rapporti BaP/DBA sono stati osservati nelle stagioni autunnali, al contrario, i più bassi corrispondevano a periodi di primavera ed estate, fatta eccezione per Pordenone e Milano Senato, in cui i dati relativi alla primavera e all'estate erano spesso mancanti. La figura 6.1 riporta in grafico i valori medi stagionali dei rapporti BaP/DBA illustrando meglio quanto già descritto. In particolare, si osserva che l'autunno del 2018 mostrava i valori più alti dei rapporti per tutte le città, fatte eccezioni per Milano Senato e Taranto. Taranto era l'unica città in cui è stato possibile determinare il rapporto BaP/DBA in tutti i sottoperiodi considerati, ed era anche la città che presentava i valori del rapporto più bassi (valore medio annuo $8,1 \pm 3,1$).

Relativamente agli altri rapporti del BaP con i vari IPA, gli andamenti stagionali sono mostrati nelle figure 6.2-6.7. Questi rapporti mostrano valori più bassi. I valori dei rapporti BaP/BPE e BaP/BbF si mantengono il più delle volte sotto l'unità e sono quindi i più bassi tra tutti (valori medi dei rapporti su tutti i siti e tutte le stagioni pari a $0,8 \pm 0,2$ per BaP/BPE e $0,9 \pm 0,3$ per BaP/BbF). I

rapporti più alti sono invece registrati per BaP/BkF e BaP/BaA (valori medi per tutti i siti e tutte le stagioni pari a $1,7 \pm 0,4$ per BaP/BkF e $1,6 \pm 0,6$ per BaP/BaA). Le più ampie oscillazioni sono state registrate per il rapporto BaP/BaA che mostra una deviazione standard percentuale su tutti i valori pari al 36%.

Sebbene sia noto che l'alta reattività del benzo(a)pirene possa determinare un decremento dei valori dei rapporti del composto con gli altri IPA nei periodi più caldi nel singolo sito, a livello generale non si osserva un marcato andamento stagionale. Valori di picco dei rapporti sono stati registrati in alcuni casi, come ad esempio a Pordenone nella primavera 2017 per il rapporto BaP/BkF, a Udine nell'autunno 2017 per i rapporti BaP/BkF e BaP/BbF, essi sono dovuti a valori molto alti registrate in singole misure, che comunque si è scelto di non eliminare per completezza di informazioni. Lo stesso si può dire per il rapporto BaP/IPY nell'autunno 2016 a Milano Senato e a Firenze bassi nell'estate del 2019.

Rapporti tra il BaP e gli altri IPA											
Periodo autunno 2016-autunno 2019											
IPA	Pordenone PRD		Sondrio SND		Padova MAN		Milano MSE		Milano MPA		
	media	dev std	media	dev std	media	dev std	media	dev std	media	dev std	
BaP/BaA	1.6	0.5	0.9	0.2	1.9	0.7	1.5	0.6	1.5	0.4	
BaP/Bbf	1.0	0.2	1.0	0.3	1.0	0.2	0.8	0.2	0.8	0.2	
BaP/BKF	2.0	0.6	1.7	0.5	1.9	0.3	1.5	0.3	1.5	0.4	
BaP/DBA	nv	nv	16.1	9.8	17.8	7.3	nv	nv	nv	nv	
BaP/IPY	1.3	0.3	1.5	0.4	1.4	0.3	1.3	0.7	1.0	0.2	
BaP/BPE	0.9	0.3	1.0	0.3	0.9	0.2	0.6	0.2	0.7	0.1	
BaP/CHR	1.2	0.4	0.8	0.2	1.4	0.3	1.1	0.3	1.1	0.3	
IPA	Firenze BAS		Roma- REL		Roma ADA		Cosenza CRA		Taranto MAC		
	media	dev std	media	dev std	media	dev std	media	dev std	media	dev std	
BaP/BaA	1.8	0.6	1.3	0.3	1.8	0.5	2.0	0.4	1.4	0.4	
BaP/Bbf	1.0	0.2	0.8	0.2	0.9	0.2	1.1	0.2	0.7	0.1	
BaP/BKF	1.9	0.3	1.5	0.4	1.8	0.2	1.8	0.3	1.5	0.2	
BaP/DBA	nv	nv	nv	nv	14.9	7.1	nv	nv	8.1	3.1	
BaP/IPY	1.4	0.8	1.1	0.2	1.3	0.4	1.4	0.2	1.1	0.3	
BaP/BPE	0.7	0.2	0.6	0.1	0.7	0.1	0.9	0.1	0.6	0.1	
BaP/CHR	1.5	0.4	1.0	0.3	1.5	0.4	1.6	0.3	0.9	0.2	

Tabella 6.1: valori medi dei rapporti del benzo(a)pirene rispetto agli altri IPA, valutati su tutto il periodo di misura, a partire dai valori stagionali.

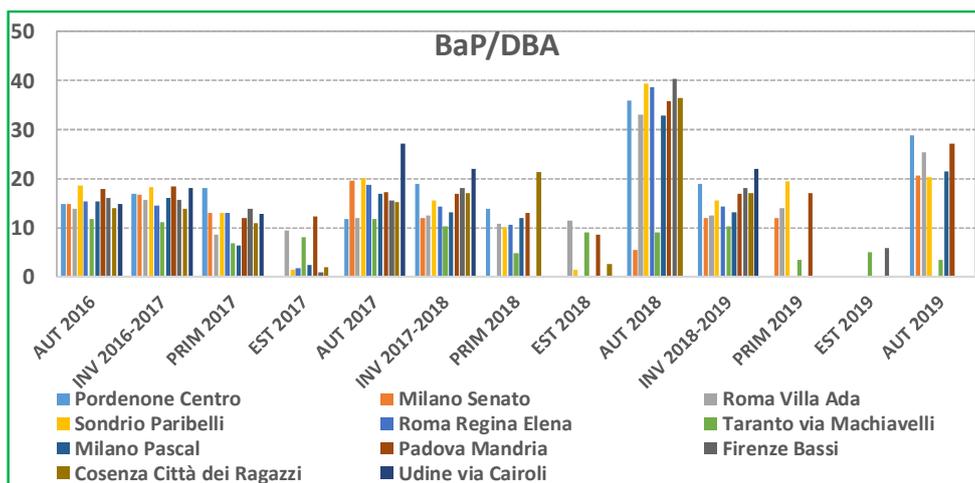


Figura 6.1: valori medi stagionali dei rapporti BaP/DBA.

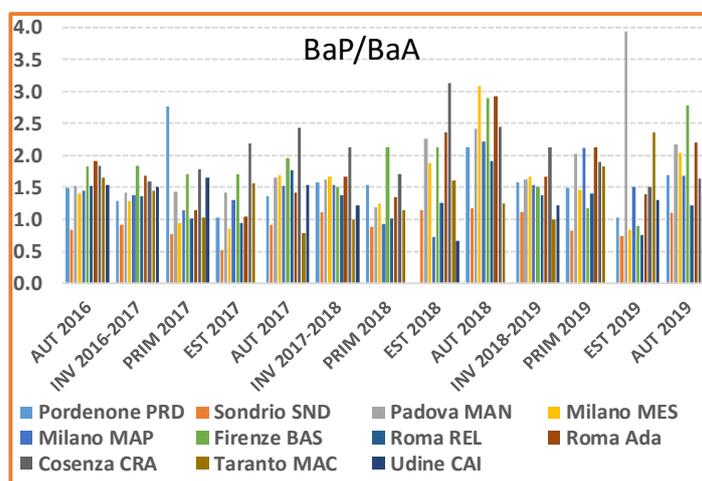


Figura 6.2: valori medi stagionali dei rapporti BaP/BaA.

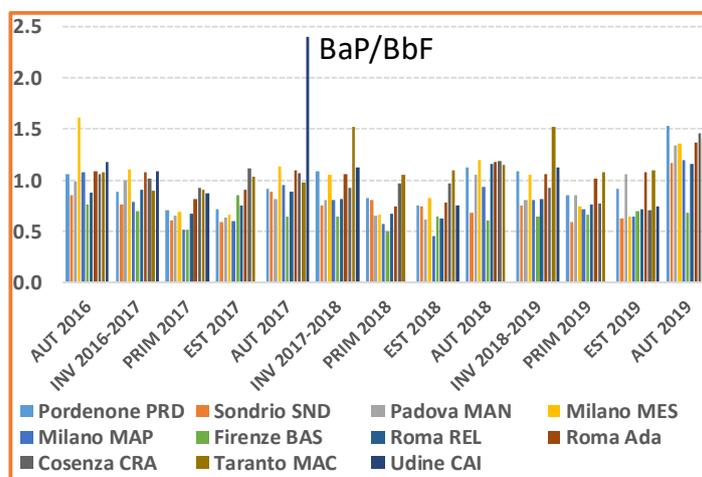


Figura 6.3: valori medi stagionali dei rapporti BaP/BbF.

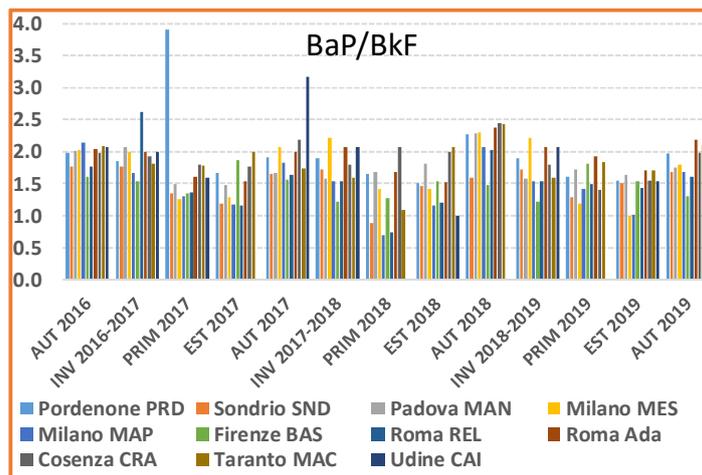


Figura 6.4: valori medi stagionali dei rapporti BaP/BkF.

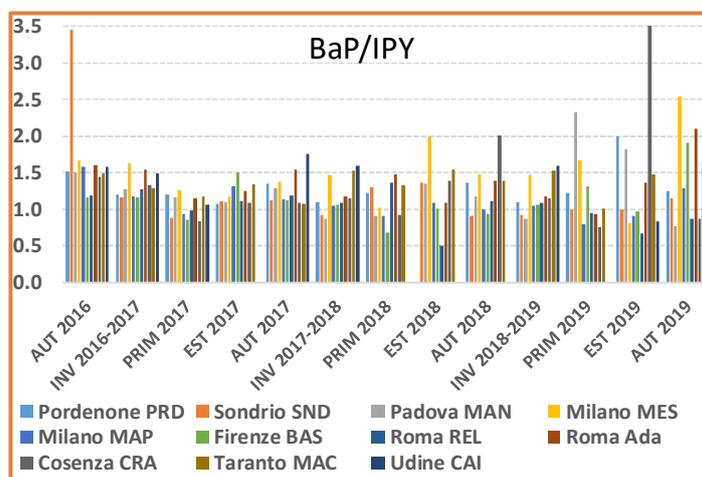


Figura 6.5: valori medi stagionali dei rapporti BaP/IPY.

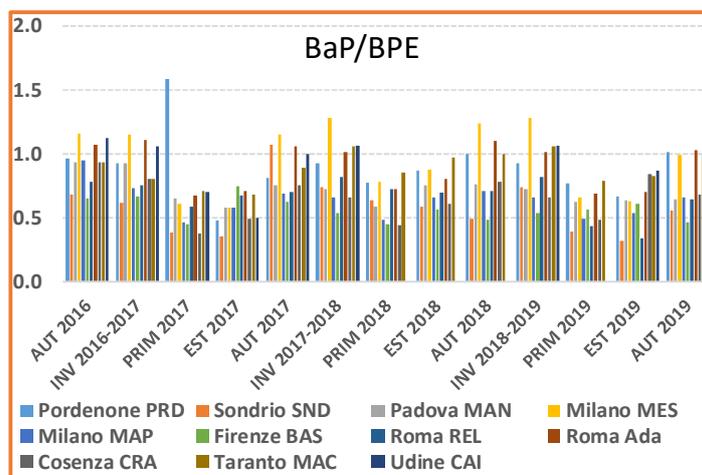


Figura 6.6: valori medi stagionali dei rapporti BaP/BPE.

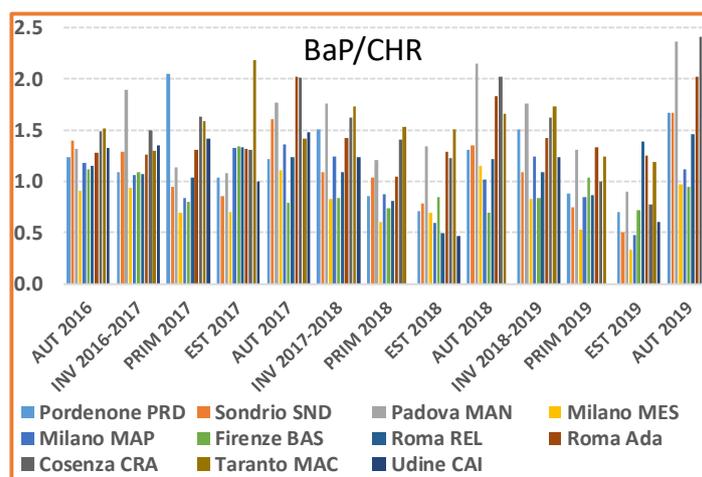


Figura 6.7: valori medi stagionali dei rapporti BaP/CHR.

A parte il rapporto BaP/DBA, l'assenza di differenze marcate tra i rapporti del BaP e quello degli altri IPA nei diversi siti e nelle diverse stagioni è stata confermata anche mediante screening statistico PCA (Principal Component Analysis) effettuato dopo la normalizzazione dei dati.

I dati sono stati analizzati ponendo i rapporti tra il benzo(a)pirene e gli altri IPA come variabili (7 colonne) e i valori registrati nei vari periodi e nelle diverse città come osservazioni (130 colonne).

Sotto vengono riportate le prime 4 righe della tabella dei dati non ancora normalizzati

Città	Periodo	Stagione	BaP	BaP	BaP	BaP	BaP	BaP	BaP
			BaA	Bbf	BkF	DBA	IPY	BPE	CHR
Taranto	Autunno 2016	Fall	1.6	0.8	1.6	11.8	1.2	0.7	1.1
Taranto	Inverno 2016-2017	Winter	1.4	0.7	1.5	11.1	1.2	0.7	1.1
Taranto	Primavera2017	Spring	1	0.5	1.4	6.9	0.9	0.5	0.8
Taranto	Estate 2017	Summer	1.6	0.9	1.9	8	1.5	0.7	1.3

La tabella 6.2 riporta, per ognuna delle componenti principali, gli Eigenvalue e la percentuale di varianza associata.

Le prime 2 componenti rappresentano una percentuale cumulativa di varianza spiegata pari al 69%, cioè moderata.

Componete	Eigenvalue	% della Varianza	Varianza Cumulativa (%)
1	3,58274	51,18197	51,18197
2	1,25019	17,85986	69,04183
3	0,68321	9,76009	78,80192
4	0,55669	7,95275	86,75467
5	0,42166	6,02377	92,77844
6	0,29492	4,21316	96,99159
7	0,21059	3,00841	100

La Tabella 6.2: eigenvalue, percentuale di varianza associata ad ogni componente e varianza cumulativa per l'analisi delle componenti principali dei 7 rapporti del benzo(a) pirene studiati.

La figura 6.8 riporta il bi-plot dei dati secondo le due componenti principali P1 e P2. I dati sono stati raggruppati secondo le stagioni. Le eclissi includono i dati corrispondenti ad una varianza pari al 95% per ogni gruppo. Non si osservano cluster specifici, si osserva invece una minore dispersione dei dati invernali (eclissi blu) e una maggiore tendenza dei dati relativi alle stagioni calde a disporsi nella parte sinistra del grafico ($PC1 < 0$). I loadings delle variabili (vettori) mostrano una spiccata correlazione tra i tre rapporti Ba/BbF, Ba/BkF e Ba/DBA. La minore correlazione è presente tra Ba/IPY e Ba/BaA.

La figura 6.9 riporta invece il bi-plot secondo le tre componenti principali, in cui la terza componente spiega il 9.8% della varianza dei dati.

Il biplot delle due componenti principali per i dati raggruppati per città è illustrato in figura 6.10. Anche in questo caso non sono presenti cluster di dati. Firenze Bassi è il sito con la maggiore dispersione dei dati.

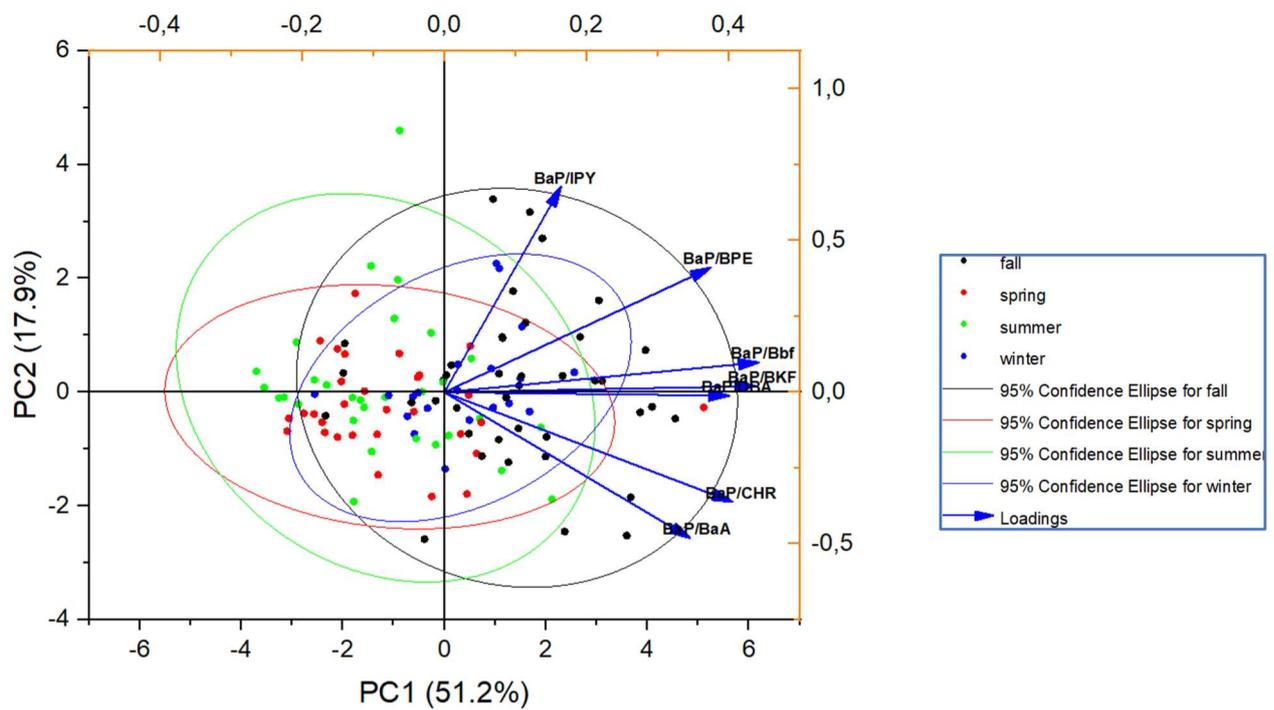


Figura:6.8: biplot della PCA dei rapporti diagnostici degli IPA. Dati raggruppati per stagioni.

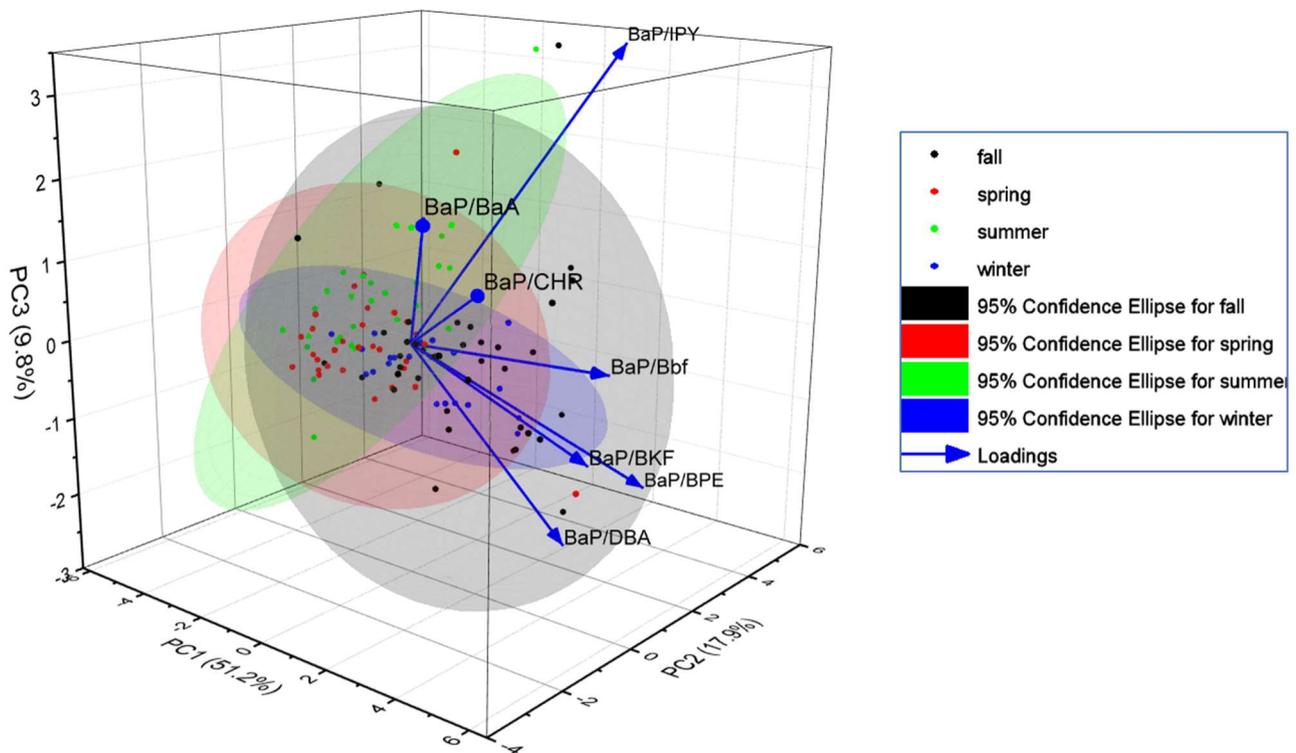


Figura 6.9: scatter plot sulle tre componenti principali prodotte dall'analisi PCA dei dati.

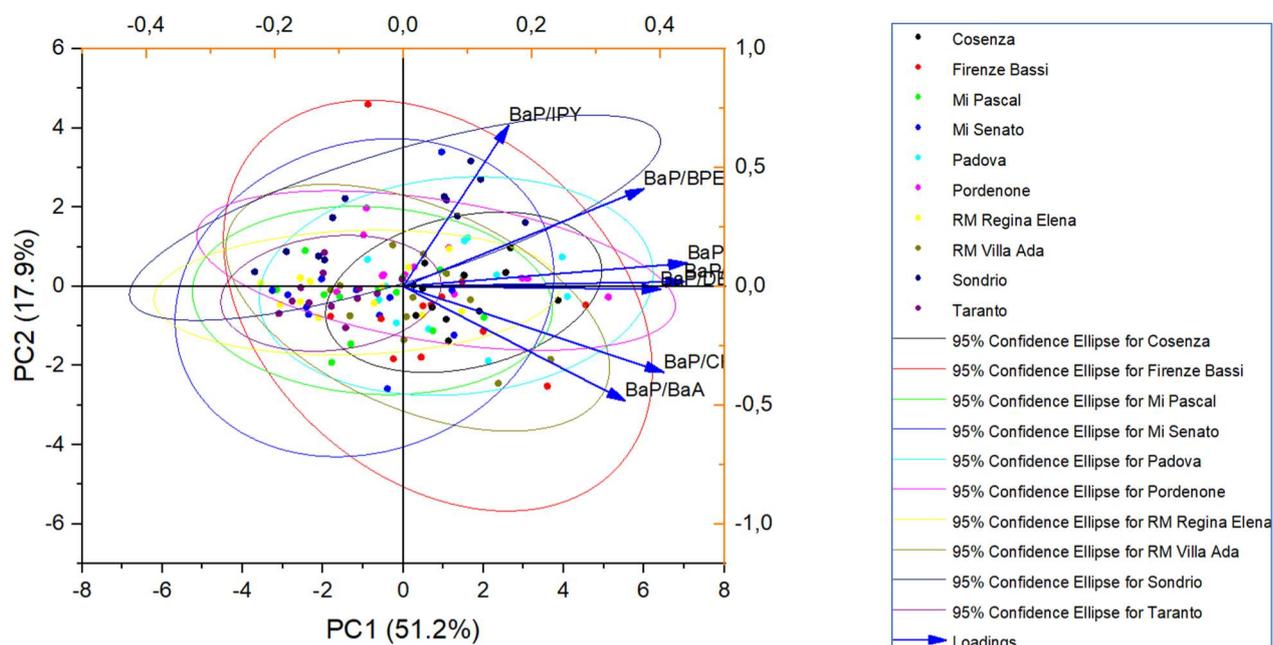


Figura 6.10: biplot della PCA dei rapporti diagnostici degli IPA. Dati raggruppati per città.

Una ulteriore verifica è stata effettuata eliminando i dati relativi ai rapporti BaP/DBA a cui era associata la maggiore variabilità. La tabella 6.3 riporta, per ogni componente principale, gli Eigenvalue e la percentuale di varianza associata.

Nel caso specifico le prime 2 componenti rappresentano una percentuale cumulativa di varianza spiegata pari al 72%. All'eliminazione di una variabile non è corrisposto un significativo incremento della varianza spiegata, probabilmente a causa della minore variabilità associata ai rapporti diagnostici considerati, rispetto alla variabilità del rapporto BaP/DBA.

Le figure 6.12 e 6.13 illustrano i bi-plot con le eclissi che raggruppano i dati rispettivamente per stagioni e per città. Non si osservano differenze significative, né nella dispersione dei dati per città o per stagione (forme e dimensioni delle eclissi), né per i vettori di loading delle variabili.

Principal Component Number	Eigenvalue	Percentage of Variance (%)	Cumulative (%)
1	3,08936	51,48927	51,48927
2	1,25007	20,83444	72,32371
3	0,65399	10,89981	83,22352
4	0,47602	7,93373	91,15725
5	0,29767	4,96112	96,11837
6	0,2329	3,88163	100

La Tabella 6.3: eigenvalue, percentuale di varianza associata ad ogni componente e varianza cumulativa per l'analisi delle componenti principali dei rapporti del benzo(a) pirene studiati, tranne il rapporto BaP/DBA.

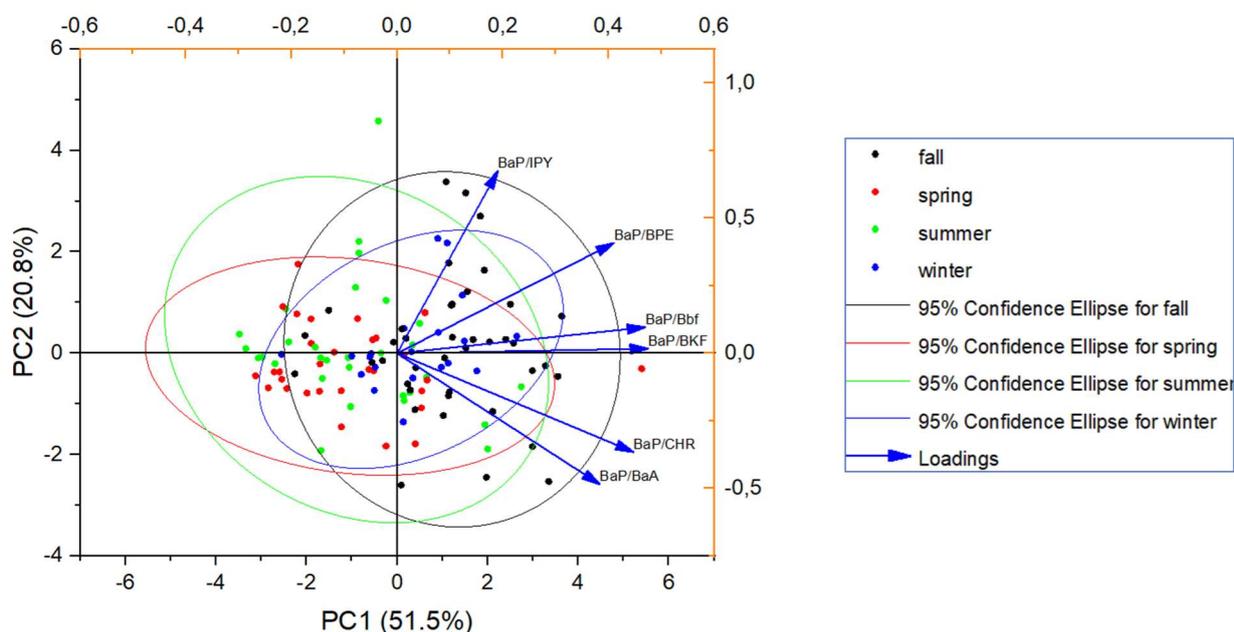


Figura 6.12: biplot della PCA dei rapporti diagnostici degli IPA tranne il rapporto BaP/DBA. Dati raggruppati per stagioni.

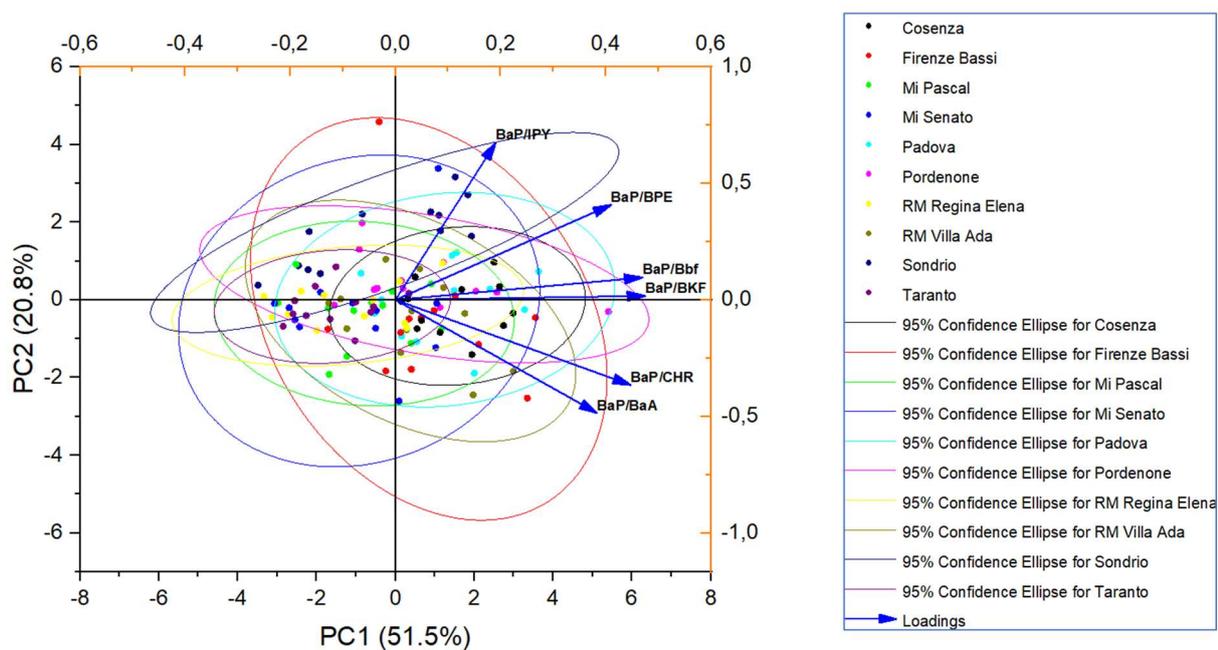


Figura 6.13: biplot della PCA dei rapporti diagnostici degli IPA tranne il rapporto BaP/DBA. Dati raggruppati per città.

In ultimo è stato effettuato un test di Kruskal-Wallis per ogni rapporto diagnostico. Il fine era verificare se i diversi campioni di dati erano equidistribuiti e quindi appartenenti alla stessa distribuzione (popolazione). Tale test è utilizzato in caso di distribuzioni non normali di dati e l'ipotesi nulla del test, confermata per un valore del p value > 0.05, richiede che le mediane siano equivalenti. Il rapporto BaP/DBA non è stato studiato data la mancanza di un alto numero dei valori nel set di dati.

Per l'analisi i dati sono stati distribuiti ponendo le città sulle colonne come variabili e le stagioni sulle righe. La tabella di dati così organizzata era costituita da 10 colonne e 13 righe. Vengono riportate di seguito, come esempio, le prime 3 righe della tabella per l'analisi del rapporto BaP/BaA.

	PRD	MSE	ADA	SND	REL	MAC	MPA	MAN	BAS	CRA
AUT 2016	1.49	1.40	1.92	0.85	1.52	1.64	1.45	1.53	1.82	1.84
INV 2016-2017	1.29	1.29	1.68	0.91	1.36	1.44	1.38	1.41	1.83	1.60
PRIM 2017	2.80	0.94	1.15	0.77	1.01	1.03	1.15	1.44	1.71	1.78

In tutti i casi il confronto dei rapporti diagnostici determinati nelle varie stagioni per ogni città ha mostrato la presenza di differenze significative tra le distribuzioni, cioè che almeno due gruppi tra quelli confrontati erano diversi. Per individuare quali gruppi fossero differenti è stato utilizzato il test di Dunn per il confronto di più gruppi. Il test di Dunn può essere interpretato come un test sulla differenza in mediana tra i vari gruppi. L'ipotesi nulla del test è che non ci siano differenze tra i gruppi ($p < 0.05$).

Le figure 6.14-6.19 riportano in grafico i risultati del test di Dunn per i confronti tra le città. Nel caso dei rapporti BaP/BaA (figura 6.14) il numero maggiore di differenze significative con gli altri siti si ha per Sondrio (SND) e Cosenza (CRA), cioè i due siti che presentano i valori medi dei rapporti rispettivamente maggiori e minori (vedi tabella 6.1).

Nel caso del rapporto BaP/BbF (figura 6.15), sei delle nove differenze significative registrate sono relative al sito di Taranto (MAC) che era quello con i valori dei rapporti più bassi (vedi sempre tabella 6.1). Per il rapporto BaP/BkF, l'unica differenza significativa corrisponde al confronto tra Padova Mandria (MAN) e Taranto (figura 6.16). Anche il rapporto BaP/IPY presenta una unica differenza significativa ed essa è associata al confronto Sondrio- Milano Pascal (MPA) (figura 6.17). Considerando il rapporto BaP/BPE, con le sue 10 differenze significative tra coppie di distribuzioni, era quello che ne presentava il maggior numero. Di tali differenze significative 4 erano associate a Milano Senato (MSE) e 4 a Taranto (MAC).

Infine, il rapporto BaP/CHR è quello che presenta differenze significative maggiormente disperse tra le città. Quelle che ne presentavano di più erano Cosenza, Sondrio e Taranto (4,3 e 3 rispettivamente). In sintesi, i rapporti che presentavano il numero maggiore di differenze tra le distribuzioni erano BaP/BPE, BaP/CHR, e BaP/BbF mentre il numero minore di differenze sono state registrate per i rapporti del BaP con IPY e BkF.

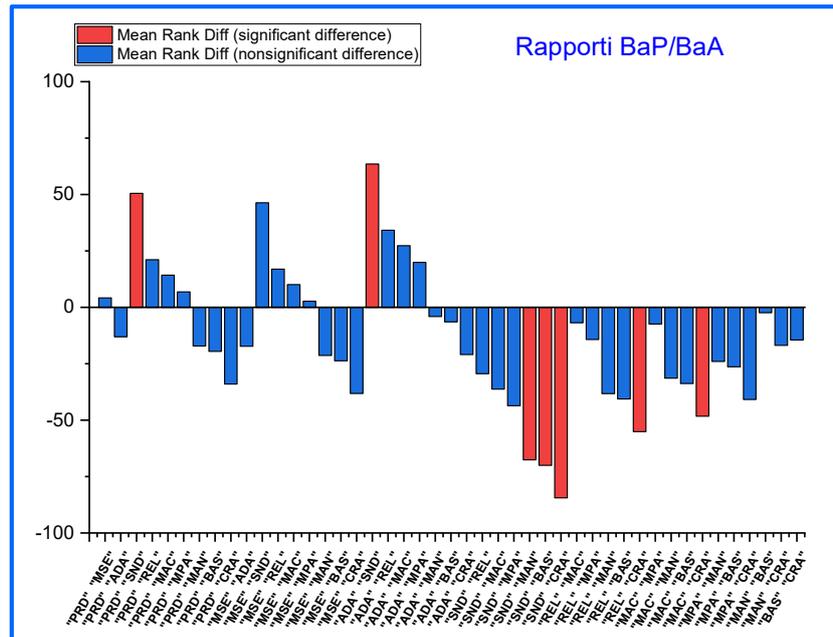


Figura 6.14: risultato grafico del test di Dunn per le differenze delle mediane dei rapporti BaP/BaA.

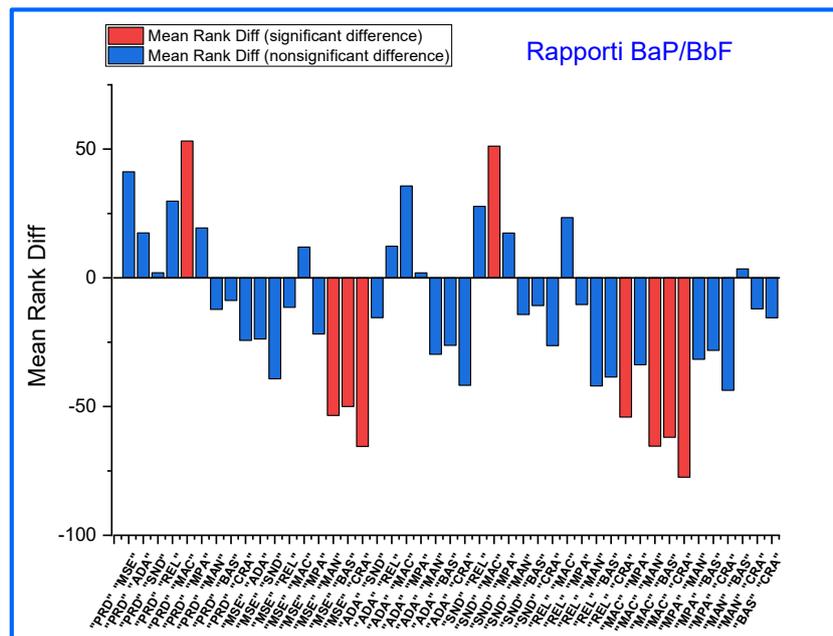


Figura 6.15: risultato grafico del test di Dunn per le differenze delle mediane dei rapporti BaP/BbF.

7. Tossicità equivalente

A scopo unicamente indicativo, sono stati utilizzati i Fattori di Tossicità Equivalenti (Toxic Equivalent Factors, TEF) dei vari IPA rispetto al benzo[a]pirene per valutare la percentuale di tossicità da esso rappresentata rispetto a quella della totalità degli IPA misurati (Boström et al. 2002). I TEF degli IPA, denominati dall'EPA "estimated relative potency factor (RPF)", rappresentano un valore relativo della cancerogenicità di alcuni IPA rispetto a quella del BaP (EPA 1993). Sebbene l'utilizzo dei TEF sia largamente applicato per la classe delle diossine, il loro utilizzo relativamente alla classe degli IPA in aria ambiente, così per altre matrici ambientali, è ancora oggetto di studio, (<https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recorddisplay.cfm?deid=194584>) (EPA 2011) e ad oggi non è accettato per la valutazione quantitativa del rischio. Molti autori hanno utilizzato i risultati di vari test di cancerogenicità per classificare la potenza cancerogena di diversi composti appartenenti alla classe degli IPA rispetto a quella del benzo(a)pirene (Tomasetig et al. 2020), ma i TEF risultanti sono da utilizzare con molta attenzione in quanto determinati sulla base dei migliori dati disponibili che il più delle volte sono scarsi e non determinati su test di inalazione. Inoltre, i valori di tossicità equivalente possono variare con la dose, il che può rappresentare un problema, in quanto, i test su animali sono effettuati utilizzando alte dosi, mentre l'esposizione umana è solitamente relativa a livelli di concentrazione ben minori. La tabella 7.1 riporta 2 esempi di valori per i TEF dei composti studiati. I valori sono quelli di Nisbet e La Goy (Nisbet et La Goy 1992) e di Larsen e Larsen (Larsen et Larsen 1998). I TEF di Nisbet e La Goy sono tra i più utilizzati in letteratura, mentre quelli di Larsen e Larsen, seppur meno utilizzati, sono stati presi ad esempio per mostrare le differenze nella valutazione dei TEF da parte dei vari autori.

Fattori di Tossicità equivalente TEF		
	Nisbet e La Goy 1992	Larsen e Larsen 1998
BaP	1	1
BaA	0.1	0.005
CHR	0.01	0.03
BbF	0.1	0.1
BkF	0.1	0.05
IPY	0.1	0.1
DBA	5	1.1

Tabella 7.1: fattori di tossicità equivalente degli IPA misurati. Nisbet e LaGoy (2806 citazioni), Larsen e Larsen (225 citazioni), al 10/12/2021.

Così come per le diossine, il quoziente di tossicità equivalente (TEQ) dei vari IPA rispetto al BaP viene valutato dal prodotto del TEF per la concentrazione. La tabella 7.2 riporta il valore medio e la rispettiva deviazione standard dei TEQ degli IPA totali, calcolati secondo i TEF di Nisbet e di

Larsen. I TEQ di Larsen si mostrano sempre minori a quelli di Nisbet essendo tutti i valori dei TEF minori.

ng/m ³	TEQ IPA TOTALI Nisbet e La Goy	TEQ IPA TOTALI Larsen e Larsen
	media ± dev. std	media ± dev std
Pordenone	1.20 ± 1.02	0.91 ± 0.84
Sondrio	2.57 ± 2.49	1.99± 1.98
Padova	2.68 ± 2.30	2.06 ±1.83
MI Pascal	0.93 ± 0.82	0.68 ± 0.65
MI Senato	0.78 ± 0.73	0.54 ±0.54
Firenze	0.82 ± 0.72	0.62 ±0.56
RM Villa Ada	0.82 ± 0.70	0.59± 0.53
RM Regina Elena	0.80 ± 0.88	0.59 ±0.68
Cosenza	0.70 ± 0.49	0.53 ±0.39
Taranto	0.42 ± 0.20	0.25± 0.13
Udine	nv	nv

Tabella 7.2: tossicità equivalente degli IPA totali secondo Nisbet e La Goy (1992) e Larsen e Larsen (1998).

In ultimo è stata calcolata la percentuale di tossicità associabile al benzo(a)pirene rispetto a quella degli IPA considerati dalla Direttiva 2004/107/CE e rispetto a tutti gli IPA considerati. I risultati sono riportati nelle tabelle 7.3 e 7.4.

TEF Nisbet e La Goy (1992)	% Tossicità BaP vs. IPA cancerogeni	% Tossicità Bap vs. IPA totali
	media ± dev. std	media ± dev std
Pordenone	52.6 ±15.0	49.6 ± 13.7
Sondrio	52.0 ±15.6	49.1±14.6
Padova	55.2 ±13.4	52.0± 12.5
MI Pascal	45.9 ± 18.8	42.7±17.1
MI Senato	46.3 ±13.6	42.7±12.2
Firenze	53.7 ±14.0	49.6 ±12.7
RM Villa Ada	50.3 ± 11.5	46.9± 10.4
RM Regina Elena	50.1 ± 15.9	46.2± 14.2
Cosenza	57.3 ±10.4	53.5± 9.5
Taranto	40.3 ±11.2	37.4±10.2
Udine	nv	nv

Tabella 7.3: percentuale di tossicità equivalente associabile al benzo(a)pirene per gli IPA della Direttiva 2004/107/CE (IPA cancerogeni) e per tutti gli IPA misurati, secondo i TEF di Nisbet e La Goy 1992.

TEF Larsen e Larsen (1998)	% Tossicità Bap vs IPA cancerogeni	% Tossicità Bap vs IPA totali
	media \pm dev. std	media \pm dev std
Pordenone	73.1 \pm 8.6	70.7 \pm 8.2
Sondrio	72.9 \pm 10.4	69.9 \pm 10.3
Padova	74.9 \pm 7.6	72.6 \pm 7.4
MI Pascal	66.5 \pm 13.7	64.0 \pm 13.1
MI Senato	68.2 \pm 7.9	65.5 \pm 7.9
Firenze	73.5 \pm 7.6	70.9 \pm 7.5
RM Villa Ada	71.5 \pm 6.2	69.1 \pm 6.1
RM Regina Elena	69.9 \pm 10.2	67.1 \pm 9.9
Cosenza	76.0 \pm 5.5	73.6 \pm 5.3
Taranto	64.1 \pm 9.7	61.3 \pm 9.1
Udine	nv	nv

Tabella 7.4: percentuale di tossicità equivalente associabile al benzo(a)pirene per gli IPA della Direttiva 2004/107/CE e per tutti gli IPA misurati, secondo i TEF di Larsen e Larsen 1998.

La percentuale di tossicità equivalente associabile al benzo(a)pirene nel caso degli IPA cancerogeni, utilizzando i TEF di Nisbet e La Goy oscilla tra il 40.3% \pm 11.2% di Taranto e il 55.2% \pm 13.4% di Padova. Nel caso dei TEF di Larsen invece i valori minimo e massimo sono 64.1% \pm 9.7% e 74.9% \pm 7.6% e si riferiscono rispettivamente alle stesse città. Le differenze sono dovute al diverso peso associato al dibenzo(ah)antracene dai 2 autori. Questi valori percentuali sono ben maggiori se confrontati con le percentuali del BaP in termini di concentrazione, riportate in tabella 5.1. Bisogna però ricordare che questo confronto è puramente indicativo in quanto l'uso dei TEF, ad oggi, non è accettato per la valutazione del rischio associabile agli IPA. Le figure 7.1-7.4 riportano in grafico gli andamenti stagionali della percentuale della tossicità equivalente del benzo(a)pirene calcolata secondo i TEF dei 2 autori. In entrambi i casi si osserva per qualche sito una tendenza al decremento della percentuale durante i periodi caldi. Questa tendenza è più marcata nei siti del nord, quasi assente al sud.

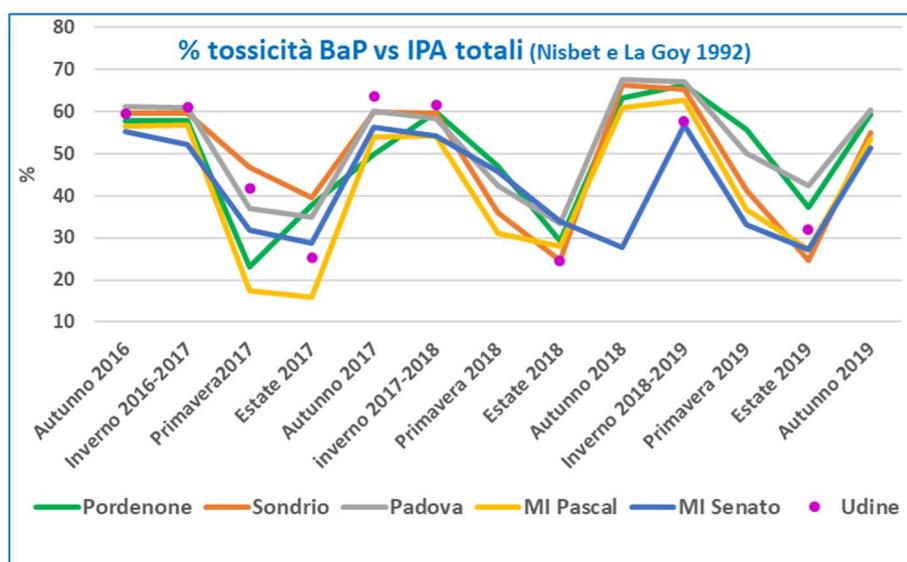


Figura 7.1: % della tossicità equivalente del BaP rispetto alla tossicità equivalente degli IPA totali, valutata con i TEF di Nisbet e La Goy (1992) per le città del nord Italia.

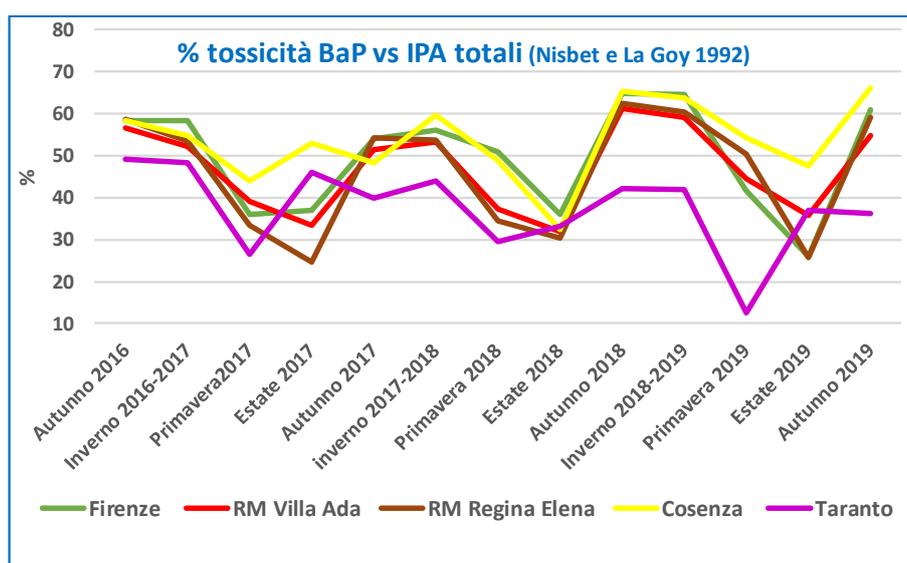


Figura 7.2: % della tossicità equivalente del BaP rispetto alla tossicità equivalente degli IPA totali, valutata con i TEF di Nisbet e La Goy (1992) per le città del centro e del sud Italia.

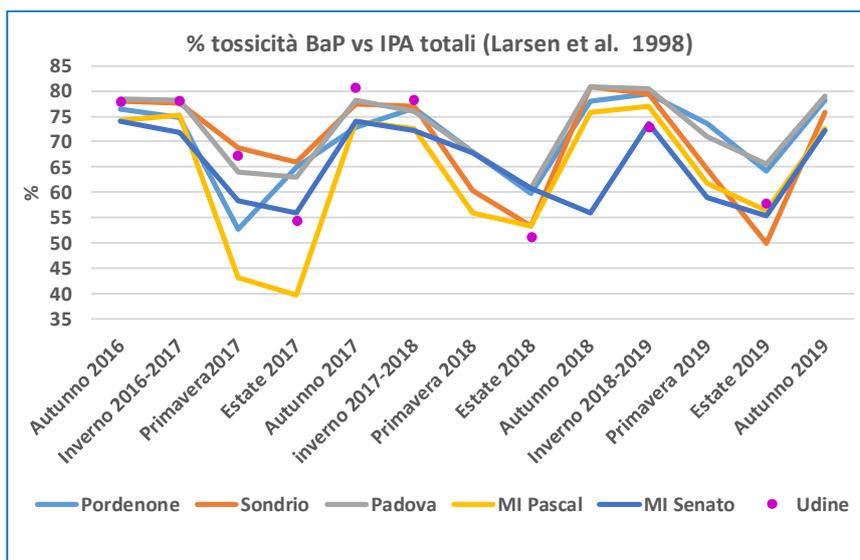


Figura 7.3: % della tossicità equivalente del BaP rispetto alla tossicità equivalente degli IPA totali, valutata con i TEF di Larsen e Larsen (1998), per le città del nord Italia.

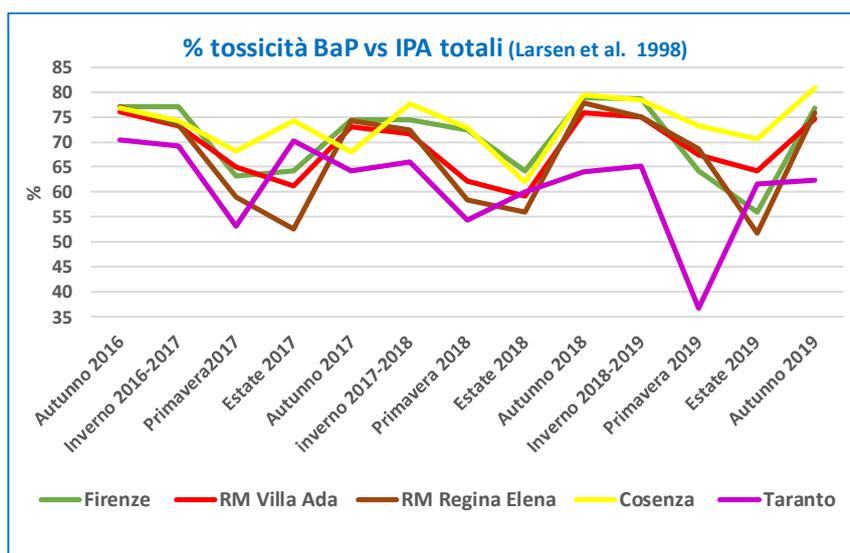


Figura 7.4: % della tossicità equivalente del BaP rispetto alla tossicità equivalente degli IPA totali, valutata con i TEF di Larsen e Larsen (1998), per le città del centro e del sud Italia.

Conclusioni

Il decreto legislativo 13 agosto 2010, n.155 prevede che siano determinate, in alcuni siti dislocati sul territorio nazionale, le concentrazioni del benzo(a)pirene e di altri sei IPA di rilevanza tossicologica al fine di determinarne le variazioni geografiche e le fluttuazioni a lungo termine; il monitoraggio ha anche la funzione di verificare la costanza spaziale e temporale tra il benzo(a)pirene e ciascuno degli altri sei IPA, per verificare l'attendibilità dell'uso del benzo(a)pirene come tracciante di tossicità per tutta la classe di composti.

L'Accordo sulle Reti speciali ha facilitato l'avvio di tale monitoraggio e ci fornisce, allo stato attuale, un archivio di tre anni di dati da cui è possibile trarre alcune considerazioni interessanti. I risultati delle analisi effettuate, infatti, confermano alcune delle informazioni già disponibili su questa classe di inquinanti e forniscono ulteriori indicazioni che potrebbero essere utili ad orientare le attività di valutazione della qualità dell'aria nei prossimi anni. Gli IPA indagati sono stati il benzo[a]pirene, il benzo[a]antracene, il benzo[b]fluorantene, il benzo[k]fluorantene, il dibenzo[a,h]antracene, indeno[1,2,3-cd]pirene che sono tra quelli indicati dalla normativa (cosiddetti IPA cancerogeni) ed inoltre il benzo[ghi]perilene ed il crisene, utili per ottenere informazioni sul comportamento e sulle sorgenti della classe.

I dieci siti di campionamento, distribuiti nel nord (5), centro (3) e sud Italia (2), sono tutti localizzati in centri urbani; sei di essi sono siti di fondo urbano, tre di traffico ed uno industriale. Nonostante la diversa tipologia dei siti, in tutti si evidenzia quanto già ben noto sugli IPA: in alcuni periodi dell'anno le concentrazioni sono così basse da ostacolarne la determinazione, con una conseguente copertura di dati non omogenea nelle diverse stagioni. Le concentrazioni di questi composti si abbassano di molto, infatti, nella stagione estiva raggiungendo spesso valori prossimi o inferiori al limite di rilevabilità. La diminuzione delle concentrazioni è dovuta all'aumento del rimescolamento atmosferico, legato all'aumento della temperatura e alla conseguente diluizioni di tutti gli inquinanti, alla mancanza delle sorgenti legate al riscaldamento domestico e alla reattività fotochimica degli IPA che, nei periodi di maggiore irraggiamento, li rende soggetti a fenomeni di degradazione in atmosfera. Molte delle valutazioni dei dati sono state, quindi, condotte sulla base delle medie stagionali.

Considerando l'intero il periodo di misura (autunno 2016-autunno2019), le più alte concentrazioni medie di IPA totali valutate sono state rilevate nelle stazioni di fondo urbano di Sondrio e Padova dove i livelli di IPA misurati erano circa 3 volte maggiori rispetto ai grandi siti urbani di Milano e Roma. Ciò conferma che un ruolo rilevante nelle emissioni di IPA atmosferici è rappresentato da sorgenti diverse dal traffico e in particolare dalla combustione di biomassa. Sempre Sondrio e Padova, sono state le uniche città in cui il valore medio di concentrazione del benzo(a)pirene ha superato il valore obiettivo di 1 ng/m^3 . Nella stazione industriale di Taranto e nel fondo urbano di Cosenza, invece, sono state rilevate le concentrazioni medie di IPA totali e benzo(a)pirene più basse. Considerando i singoli omologhi appartenenti alla classe, il benzo(ghi)perilene, associato alla sorgente emissiva traffico, è risultato in genere il composto con una concentrazione media sul periodo più elevata. Uniche eccezioni erano i tre siti in cui si può supporre che la sorgente prevalente non fosse il traffico, cioè le già menzionate Sondrio e Padova e

Pordenone. Per queste città i composti prevalenti erano il benzo(a)pirene (Pordenone e Padova) e il benzo(a)antracene (Sondrio).

Nei due centri urbani di Roma e Milano, dal confronto dei soli dati corrispondenti agli stessi giorni è emerso che le concentrazioni medie degli IPA nel sito di fondo di Villa Ada erano leggermente superiori rispetto a quello del sito da traffico Regina Elena, lo stesso accadeva a Milano, dove i valori medi erano più alti nel sito di fondo di Milano Pascal rispetto a quello da traffico di Milano Senato. Ciò sembra confermare la necessità di mantenere il monitoraggio ben distribuito tra le due tipologie di siti.

L'approccio statistico della Principal Component Analysis ha mostrato la presenza di una buona correlazione tra i vari IPA ad eccezione del DBA. La correlazione tra gli IPA è in larga parte spiegata alla marcata stagionalità che caratterizza l'intera classe. L'anomalia del comportamento del DBA potrebbe in parte essere dovuta all'incertezza associata al dato analitico per questo composto.

Il monitoraggio è stato effettuato su tutti gli idrocarburi previsti dalla normativa ad eccezione del benzo(j)fluorantene perché non rilevato con il protocollo analitico di HPLC-Fluorescenza utilizzato; tale metodo era stato approvato dal CTS dell'Accordo in quanto risultava idoneo tra quelli al momento disponibili sul mercato. Potrebbe essere presa in considerazione l'opportunità di integrare anche questo composto nelle future indagini, utilizzando altre tecniche, quali la gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa, che permette la determinazione di tutti gli IPA menzionati dalla Direttiva in un'unica analisi strumentale e potenzialmente con limiti di rilevabilità molto bassi. Quest'ultimo aspetto appare particolarmente utile per lo studio del dibenzo(ah)antracene, considerato tra gli IPA più tossici ma per cui l'analisi del comportamento e delle concentrazioni è apparsa particolarmente inficiata dalla frequente mancata determinazione

L'attendibilità dell'uso del benzo(a)pirene come tracciante di tossicità per tutta la classe di composti e l'analisi della sua costanza spaziale e temporale rispetto agli altri IPA, è stata condotta, in prima istanza, considerando la percentuale di questo composto rispetto agli IPA totali ed è stata poi approfondita attraverso lo studio dei rapporti tra il benzo(a)pirene ed ogni singolo IPA. Considerando gli IPA indicati dalla Direttiva, in termini quantitativi il benzo(a)pirene rappresentava una percentuale compresa tra il $18,7\% \pm 2,7\%$ e il $25,6\% \pm 2,8\%$, con i valori minimo e massimo determinati rispettivamente a Taranto e Cosenza. Le percentuali del benzo(a)pirene hanno mostrato di risentire, dei processi di trasformazione degli IPA in atmosfera in maniera più o meno marcata a seconda dell'ambiente e in alcuni siti presentavano oscillazioni dei valori, anche notevoli, nei diversi periodi dell'anno.

Considerando i rapporti tra il benzo(a)pirene e i singoli IPA le maggiori differenze, sia tra città che tra stagioni, sono state rilevate per il rapporto con il dibenzo(ah)antracene. Nonostante, come già riportato, le basse concentrazioni di quest'ultimo abbiano spesso interferito con la sua determinazione, soprattutto nel periodo estivo, risultano evidenti le ampie oscillazioni del rapporto da sito a sito. L'analisi dei rapporti tramite PCA non ha messo in evidenza l'analisi di cluster dei rapporti, né tra le città né tra le stagioni. L'analisi non ha però evidenziato elevate correlazioni tra tutti i rapporti ad indicare che il benzo(a)pirene non è in grado di rappresentare in maniera analoga tutti gli IPA considerati dalla Direttiva a causa dei diversi comportamenti di questi ultimi. Inoltre,

dall'analisi statistica delle distribuzioni dei rapporti stagionali emerge comunque una differenza nelle distribuzioni dei rapporti nelle varie città, specialmente per i rapporti BaP/BaA e Ba/BbF, considerando gli IPA indicati dalla Direttiva.

Un'ultima analisi ha riguardato il calcolo della tossicità equivalente degli IPA rispetto al benzo(a)pirene. Tale approccio è ampiamente utilizzato in letteratura ma ancora oggetto di studio da parte dell'EPA. Da questo calcolo è risultato che, utilizzando i fattori di tossicità equivalente di Nisbet e La Goy, che sono i più utilizzati in letteratura, il benzo(a)pirene contribuisce alla tossicità totale dei 6 IPA cancerogeni misurati con percentuali comprese tra il 40%±11% di Taranto e il 57%±10% di Cosenza, percentuali ben maggiori di quelle che il benzo(a)pirene rappresenta in termini quantitativi, ma che comunque introducono dei termini di variabilità sia tra città che tra stagioni.

In considerazione della necessità di contenere i costi e la complessità del monitoraggio obbligatorio a carico delle amministrazioni locali, resta comunque valida la scelta dell'utilizzo del BaP come indicatore dell'intera classe di composti, essendo il BaP stato classificato dalla IARC (International Agency for Research on Cancer), tra i composti cancerogeni per l'uomo (Gruppo 1). Ciononostante, in considerazione del fatto che il benzo(a)pirene non rappresenta la totalità della tossicità associata alla classe degli IPA, e che gli studi, seppur non conclusivi, sulle miscele di IPA sembrano suggerire la presenza di un'azione sinergica con un conseguente aumento dell'insorgenza del cancro (Bauer et al., 2018), si ritiene comunque utile proseguire il monitoraggio anche degli altri composti su una selezione di siti, possibilmente allargando il numero di composti analizzati e introducendo sostanze a cui è associata una maggiore tossicità quali ad esempio il ciclopenta[cd]pirene, il benzo[c]fenantrene, e il 5-metilcrisene.

Bibliografia

- Administrator Jackson, Dear. 2011. "UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Subject: SAB Review of EPA's " Development of a Relative Potency Factor (RPF) Approach for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Mixtures (February 2010 Draft) ";"
- Anon. 2010. "IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans." *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 93:9–38. doi: 10.1136/jcp.48.7.691-a.
- Balducci, C., A. Cecinato, V. Paolini, E. Guerriero, M. Perilli, P. Romagnoli, C. Tortorella, S. Iacobellis, A. Giove, and A. Febo. 2018. "Volatilization and Oxidative Artifacts of PM Bound PAHs Collected at Low Volume Sampling (1): Laboratory and Field Evaluation." *Chemosphere* 200. doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.02.090.
- Bauer, A.K., Velmurugan, K., Plöttner, S. et al. Environmentally prevalent polycyclic aromatic hydrocarbons can elicit co-carcinogenic properties in an in vitro murine lung epithelial cell model. *Arch Toxicol* 92, 1311–1322 (2018). <https://doi.org/10.1007/s00204-017-2124-5>
- Boström, Carl Elis, Per Gerde, Annika Hanberg, Bengt Jernström, Christer Johansson, Titus Kyrklund, Agneta Rannug, Margareta Törnqvist, Katarina Victorin, and Roger Westerholm. 2002. "Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air." *Environmental Health Perspectives* 110(SUPPL. 3):451–88. doi: 10.1289/ehp.110-1241197.
- Cecinato, A., E. Guerriero, C. Balducci, and V. Muto. 2014. "Use of the PAH Fingerprints for Identifying Pollution Sources." *Urban Climate* 10. doi: 10.1016/j.uclim.2014.04.004.
- Chrysikou, Loukia P., and Constantini A. Samara. 2009. "Seasonal Variation of the Size Distribution of Urban Particulate Matter and Associated Organic Pollutants in the Ambient Air." *Atmospheric Environment* 43(30):4557–69. doi: 10.1016/j.atmosenv.2009.06.033.
- Clément, Nathalie, Bogdan Muresan, Mickael Hedde, and Denis François. 2015. "PAH Dynamics in Roadside Environments: Influence on the Consistency of Diagnostic Ratio Values and Ecosystem Contamination Assessments." *Science of the Total Environment* 538:997–1009. doi: 10.1016/j.scitotenv.2015.08.072.
- Development, Office of Research and. 1993. "Pah_Guidance1993.Pdf." 1–28.
- Dvorská, Alice, Gerhard Lammel, and Jana Klánová. 2011. "Use of Diagnostic Ratios for Studying Source Apportionment and Reactivity of Ambient Polycyclic Aromatic Hydrocarbons over Central Europe." *Atmospheric Environment* 45(2):420–27. doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.09.063.
- Finardi, S., P. Radice, A. Cecinato, C. Gariazzo, M. Gherardi, and P. Romagnoli. 2017. "Seasonal Variation of PAHs Concentration and Source Attribution through Diagnostic Ratios Analysis." *Urban Climate* 22:19–34. doi: 10.1016/j.uclim.2015.12.001.
- Gaga, Eftade O., and Akif Ari. 2019. "Gas-Particle Partitioning and Health Risk Estimation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at Urban, Suburban and Tunnel Atmospheres: Use of Measured EC and OC in Model Calculations." *Atmospheric Pollution Research* 10(1):1–11.

doi: 10.1016/j.apr.2018.05.004.

- Han, Yong, Yingjun Chen, Yanli Feng, Wenhui Song, Fang Cao, Yanlin Zhang, Qing Li, Xin Yang, and Jianmin Chen. 2020. "Different Formation Mechanisms of PAH during Wood and Coal Combustion under Different Temperatures." *Atmospheric Environment* 222(October 2019):117084. doi: 10.1016/j.atmosenv.2019.117084.
- Katsoyiannis, Athanasios, and Knut Breivik. 2014. "Model-Based Evaluation of the Use of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Molecular Diagnostic Ratios as a Source Identification Tool." *Environmental Pollution* 184:488–94. doi: 10.1016/j.envpol.2013.09.028.
- Keyte, Ian J., Roy M. Harrison, and Gerhard Lammel. 2013. "Chemical Reactivity and Long-Range Transport Potential of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons—a Review." *Chemical Society Reviews* 42(24):9333–91. doi: 10.1039/c3cs60147a.
- Khan, Md Badiuzzaman, Mauro Masiol, Caterina Bruno, Alberto Pasqualetto, Gian Maria Formenton, Claudio Agostinelli, and Bruno Pavoni. 2018. "Potential Sources and Meteorological Factors Affecting PM_{2.5}-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Levels in Six Main Cities of Northeastern Italy: An Assessment of the Related Carcinogenic and Mutagenic Risks." *Environmental Science and Pollution Research* 25(32):31987–0. doi: 10.1007/s11356-018-2841-1.
- Kim, Ki-Hyun, Shamin Ara Jahan, Ehsanul Kabir, and Richard J. C. Brown. 2013. "A Review of Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Their Human Health Effects." *Environment International* 60(October):71–80. doi: 10.1016/j.envint.2013.07.019.
- Kim, Ki Hyun, Min Hee Lee, and Jan E. Szulejko. 2014. "Simulation of the Breakthrough Behavior of Volatile Organic Compounds against Sorbent Tube Sampler as a Function of Concentration Level and Sampling Volume." *Analytica Chimica Acta* 835:46–55. doi: 10.1016/j.aca.2014.05.042.
- Lammel, Gerhard. 2015. "Polycyclic Aromatic Compounds in the Atmosphere – A Review Identifying Research Needs." *Polycyclic Aromatic Compounds* 35(2–4):316–29. doi: 10.1080/10406638.2014.931870.
- Larsen JC, Larsen PB. 1998. Chemical carcinogens. In: Air Pollution and Health (Hester RE, Harrison RM eds). Cambridge, UK:The Royal Society of Chemistry, 33–5
- Ma, Wan Li, Fu Jie Zhu, Li Yan Liu, Hong Liang Jia, Meng Yang, and Yi Fan Li. 2019. "PAHs in Chinese Atmosphere: Gas/Particle Partitioning." *Science of the Total Environment* 693:133623. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133623.
- Masiol, Mauro, Gianni Formenton, Alberto Pasqualetto, and Bruno Pavoni. 2013. "Seasonal Trends and Spatial Variations of PM₁₀-Bounded Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Veneto Region, Northeast Italy." *Atmospheric Environment* 79:811–21. doi: 10.1016/j.atmosenv.2013.07.025.
- Nisbet ICT, LaGoy PK. 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul Toxicol Pharmacol* 16:290–300.
- Ravindra, Khaiwal, Ranjeet Sokhi, and René Van Grieken. 2008. "Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution, Emission Factors and Regulation." *Atmospheric*

Environment 42(13):2895–2921. doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.12.010.

Ray, Debajyoti, Sanjay K. Ghosh, and Sibaji Raha. 2019. “Impacts of Photochemical Ageing on the Half-Lives and Diagnostic Ratio of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Intrinsic to PM_{2.5} Collected from ‘Real-World’ like Combustion Events of Wood and Rice Straw Burning.” *Journal of Hazardous Materials* 366(November 2018):10–15. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.11.079.

Romagnoli, P., F. Vichi, C. Balducci, A. Imperiali, M. Perilli, L. Paciucci, F. Petracchini, and A. Cecinato. 2017. “Air Quality Study in the Coastal City of Crotona (Southern Italy) Hosting a Small-Size Harbor.” *Environmental Science and Pollution Research* 24(32). doi: 10.1007/s11356-017-0126-8.

Tobiszewski, Marek, and Jacek Namie. 2012. “PAH Diagnostic Ratios for the Identification of Pollution Emission Sources.” 162:110–19. doi: 10.1016/j.envpol.2011.10.025.

Tomasetig, F., C. Tebby, V. Graillot, F. Zeman, A. Pery, J. P. Cravedi, and M. Audebert. 2020. “Comparative Genotoxic Potential of 27 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Three Human Cell Lines.” *Toxicology Letters* 326(November 2019):99–105. doi: 10.1016/j.toxlet.2020.03.007.

Vichi, F., M. Frattoni, A. Imperiali, C. Balducci, A. Cecinato, M. Perilli, and P. Romagnoli. 2016. “Civil Aviation Impacts on Local Air Quality: A Survey inside Two International Airports in Central Italy.” *Atmospheric Environment* 142. doi: 10.1016/j.atmosenv.2016.08.005.

WGPAH. 2001. *Working Group on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (WGPAH), Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Position Paper.*

Yunker, Mark B., Robie W. Macdonald, Roxanne Vingarzan, H. Mitchell, Darcy Goyette, and Stephanie Sylvestre. 2002. “<Yunker-2002-PAHs in the Fraser R.Pdf>.” *Organic Geochemistry* 33:489–515.

Zheng, Xuan, Ye Wu, Shaojun Zhang, Jingnan Hu, K. Max Zhang, Zhenhua Li, Liqiang He, and Jiming Hao. 2017. “Characterizing Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions from Diesel Vehicles Using a Portable Emissions Measurement System.” *Scientific Reports* 7(1):1–12. doi: 10.1038/s41598-017-09822-w.

Robie Balducci