

# **CHIMICA AMBIENTALE**

CdL triennale in  
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura

Docente  
Pierluigi Barbieri

**SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12**

Colin Baird – Michael Cann

# **Chimica ambientale**

## **Capitolo 1:**

La chimica della stratosfera:  
lo strato dell'ozono

# Programma (preliminare) del corso (1)

- CHIMICA ATMOSFERICA E INQUINAMENTO DELL'ARIA
- La chimica della stratosfera; Regioni dell'atmosfera ; unità di concentrazione ambientali usate per i gas atmosferici; Fisica, chimica e biologia dei raggi UV; Assorbimento della luce da parte delle molecole; ossigeno ( $O_2$ ) e ozono ( $O_3$ ) atmosferici; I filtri solari.
- lo strato dell'ozono: Variazioni dell'energia della luce in funzione della lunghezza d'onda; Formazione e distruzione dell'ozono nella stratosfera; meccanismi, velocità; cloro e bromo atomici come catalizzatori
- Il buco nell'ozono e l'esaurimento dell'ozono alle latitudini temperate; Le unità Dobson; La storia del buco nell'ozono al di sopra dell'Antartide; La riduzione dell'ozono in zone temperate; Le reazioni responsabili della formazione del buco nell'ozono; L'aumento delle radiazioni UV a livello del terreno; Gli agenti chimici che causano la distruzione dell'ozono; CFC e altre sostanze contenenti cloro e fluoro

# ***La chimica della stratosfera: lo strato dell'ozono***

«Primo» problema  
ambientale globale

## **The Nobel Prize in Chemistry 1995**



Paul J. Crutzen  
Prize share: 1/3



Mario J. Molina  
Prize share: 1/3



F. Sherwood Rowland  
Prize share: 1/3

The Nobel Prize in Chemistry 1995 was awarded jointly to Paul J. Crutzen, Mario J. Molina and F. Sherwood Rowland *"for their work in atmospheric chemistry, particularly concerning the formation and decomposition of ozone"*.

[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1995/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1995/)

# Stratificazione dell'atmosfera

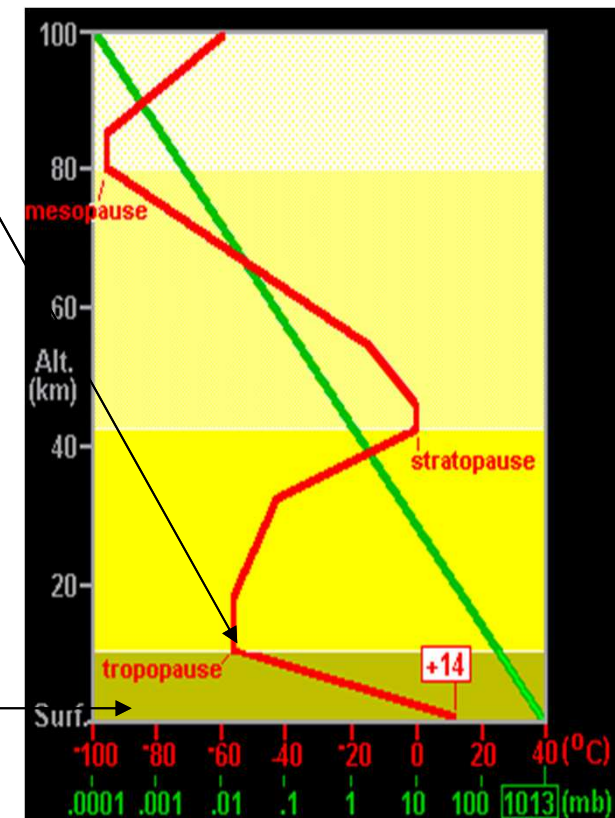
L'atmosfera è divisa in diversi strati sulla base della relazione tra temperatura/densità che risulta dalle interazioni tra processi fisici e fotochimici.

• **Tropopausa:** limite superiore della troposfera agisce da barriera che provoca *la condensazione dell'acqua a ghiaccio impedendo la foto-dissociazione negli strati superiori.*

• **Troposfera:** si estende dal livello del mare a 10-16 Km, caratterizzato da una **distribuzione omogenea dei gas maggiori** a causa di un costante rimescolamento. La temperatura diminuisce con l'allontanarsi dalla superficie radiante della terra. E' mediamente 15°C a livello del mare e -56°C nel limite superiore. La formazione delle nubi, evaporazione e precipitazioni comportano una **disomogeneità nella distribuzione dell'acqua.**

— Trend della *temperatura*

— Trend della *pressione*



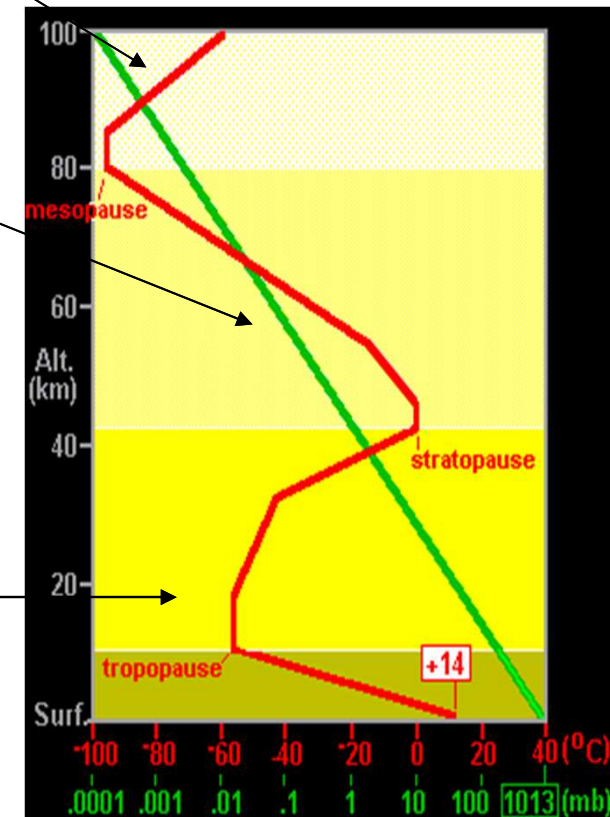
# Stratificazione dell'atmosfera

**Termosfera:**, la parte superiore della mesosfera, il gas rarefatto può raggiungere a causa dell'*elevata energia delle radiazioni solari incidenti* (lunghezza d'onda inferiore 200 nm) temperature molto elevate.

**Mesosfera:** immediatamente sopra la stratosfera, è caratterizzata dall'*assenza di specie chimiche che assorbono grosse quantità di energia* per cui si ha una forte diminuzione della temperatura ad una altezza di 85 km si registrano valori attorno  $-92^{\circ}\text{C}$ .

**Stratosfera:** si estende dalla tropopausa a circa 50Km di altezza. *La T aumenta sino a un massimo di  $-2^{\circ}\text{C}$  per l'assorbimento di radiazioni ultraviolette* da parte di  $\text{O}_3$  (fino a 10 ppm in volume).

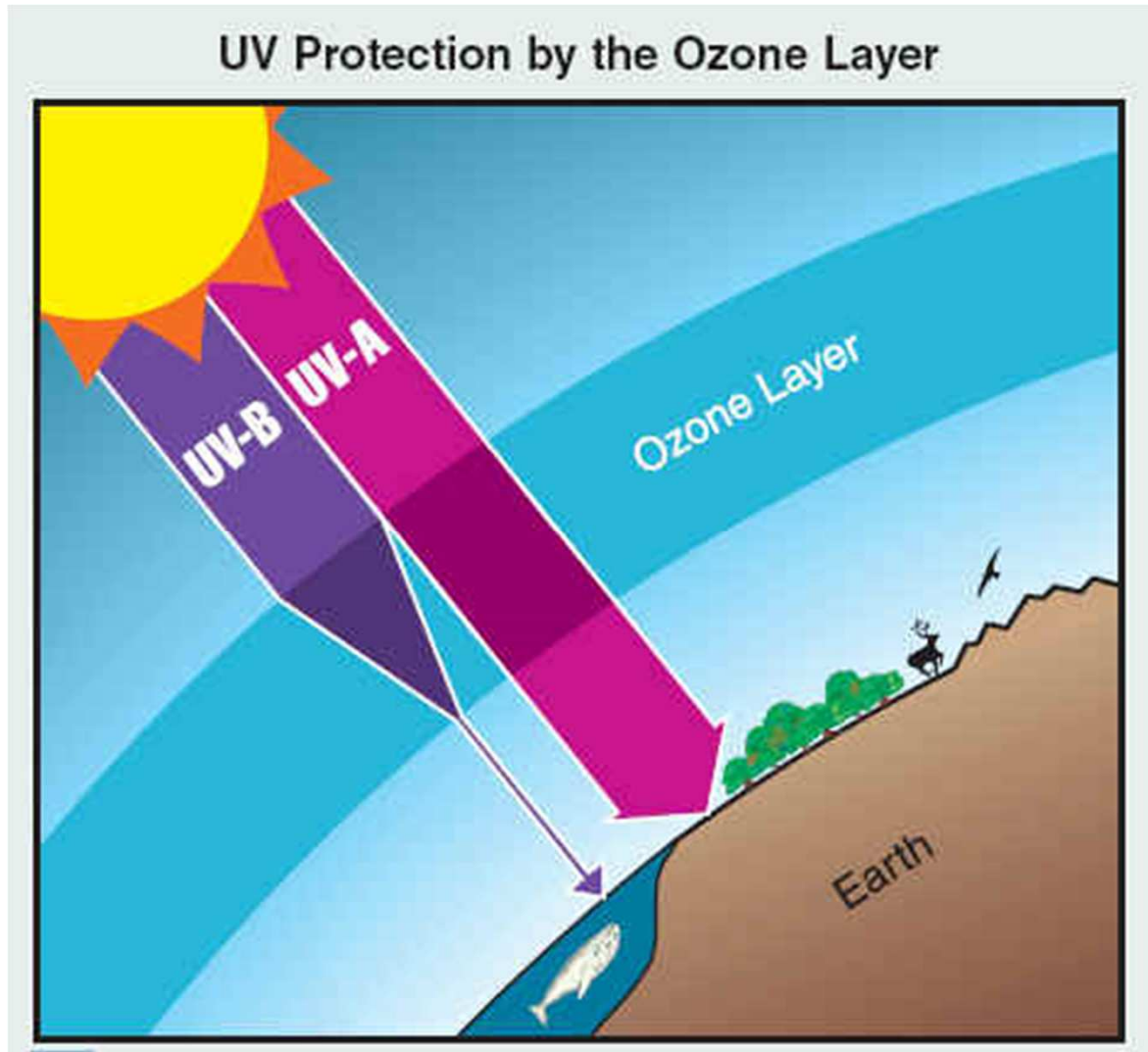
— Trend della *temperatura*  
— Trend della *pressione*



Lunghezza d'onda (nm)	Principale tipologia	Lunghezza d'onda (nm)	Sottotipo
<50	Raggi X		
50	Ultravioletto	200	UV-C
		280	UV-B
		320	UV-A
400		400	Violetto
	Visibile		.
			.
750	Infrarosso	750	Rosso
		4000 (4 μm)	Infrarosso termico
		100 000 (100 μm)	

# Radiazione solare incidente sulla terra

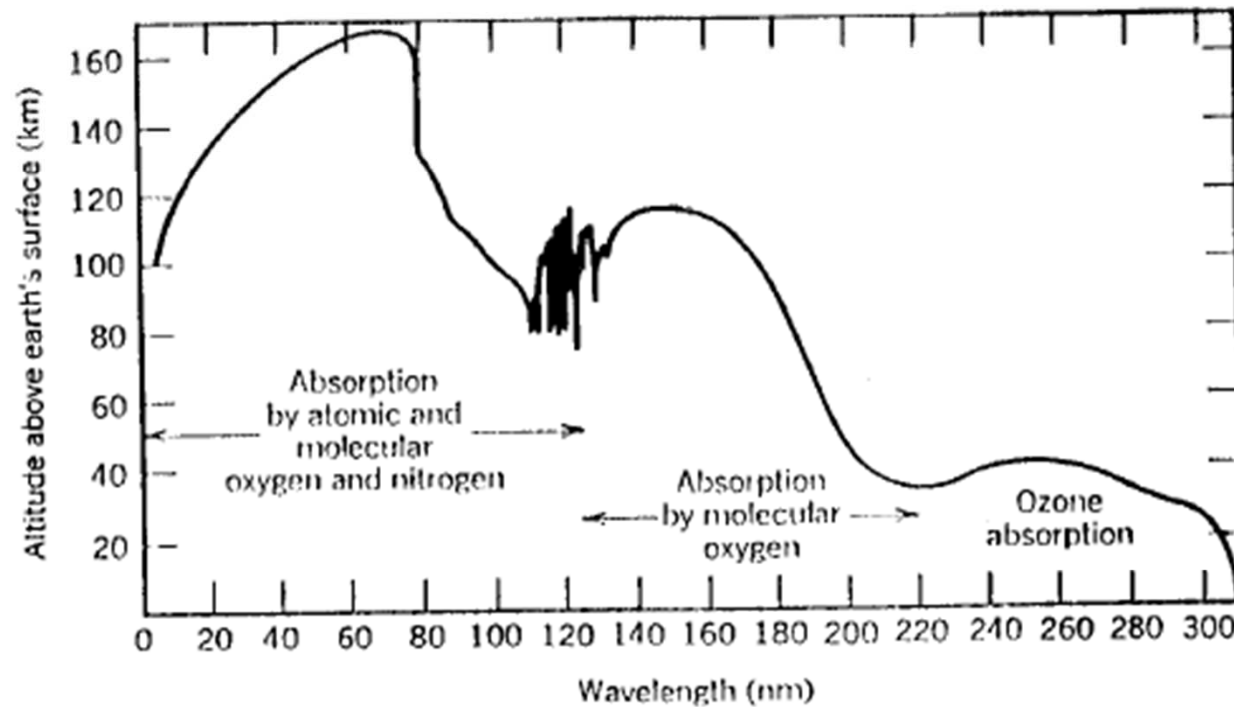
## Ozono Stratosferico



L'ozono ha una essenziale funzione protettiva (assorbe radiazioni UV 230-320 nm nella stratosfera).

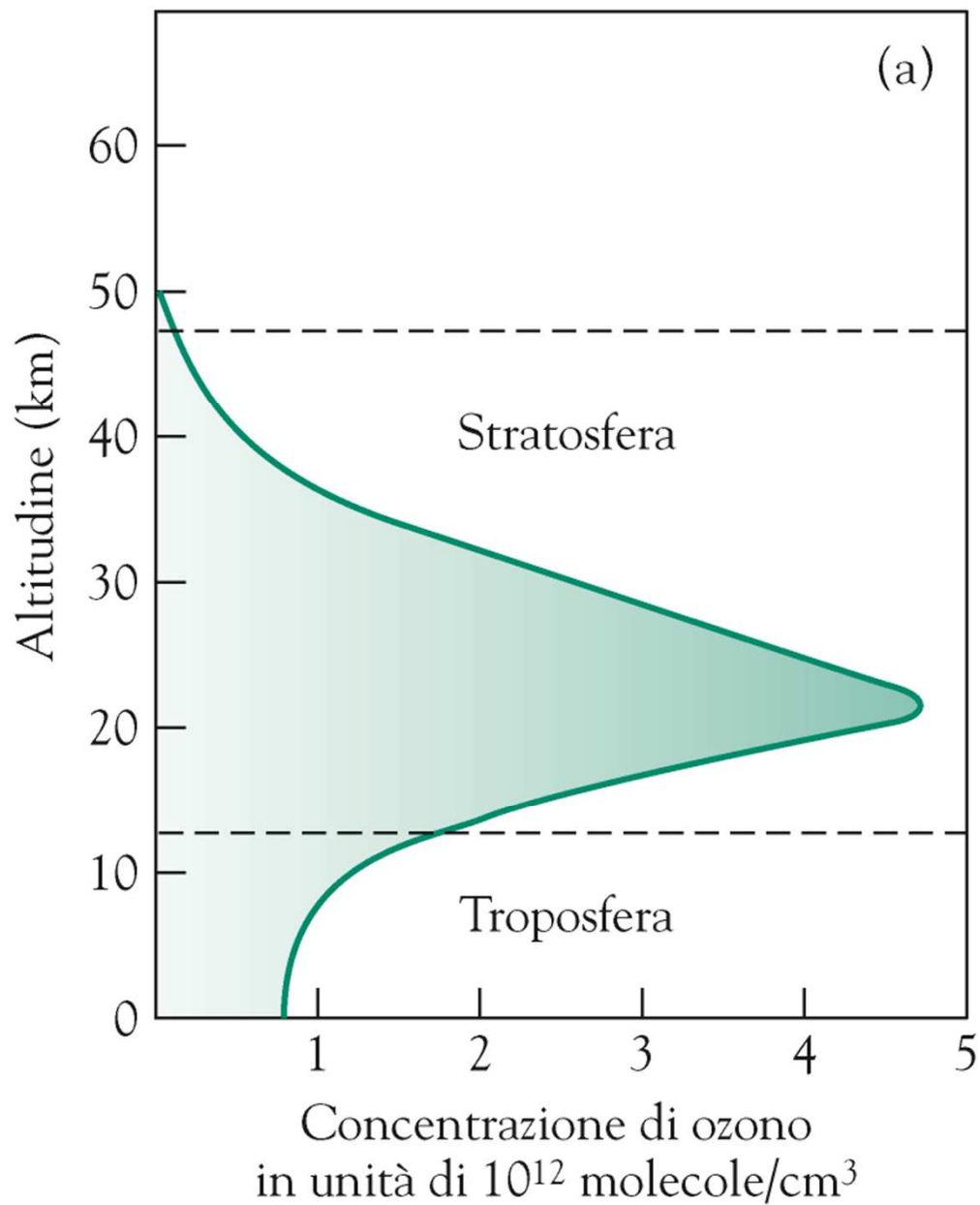


## Regions of Light Absorption of Solar Radiation

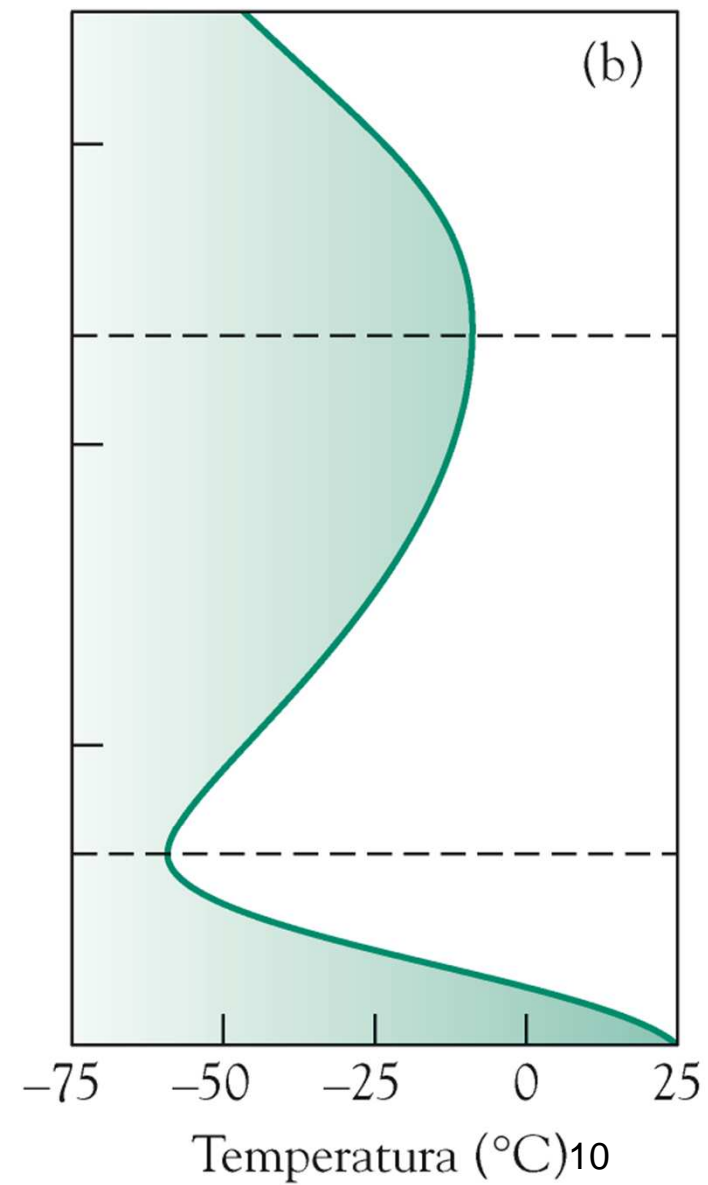


**FIGURE 3.2.** Approximate regions of maximum light absorption of solar radiation in the atmosphere by various atomic and molecular species as a function of altitude and wavelength with the sun overhead (from H. Friedman, in *Physics of the Upper Atmosphere*, J. A. Ratcliffe, Ed., Academic Press, New York, 1960).

# Regioni dell'atmosfera



Strato dell'ozono



# Spettro di assorbimento dell'O<sub>2</sub>

O<sub>2</sub> gassoso **sopra la stratosfera**

filtra la maggior parte della componente UV della luce solare tra 120 e 220 nm; Le restanti radiazioni di questo intervallo filtrate **nella stratosfera**

Rad. più energetiche filtrate, anche da N<sub>2</sub>.

Sulla superficie NON arrivano radiazioni con  $\lambda < 220$  nm

<http://earth.huji.ac.il/data/pics/lecture%203%20O2%20absorption%20spectrum.pdf>

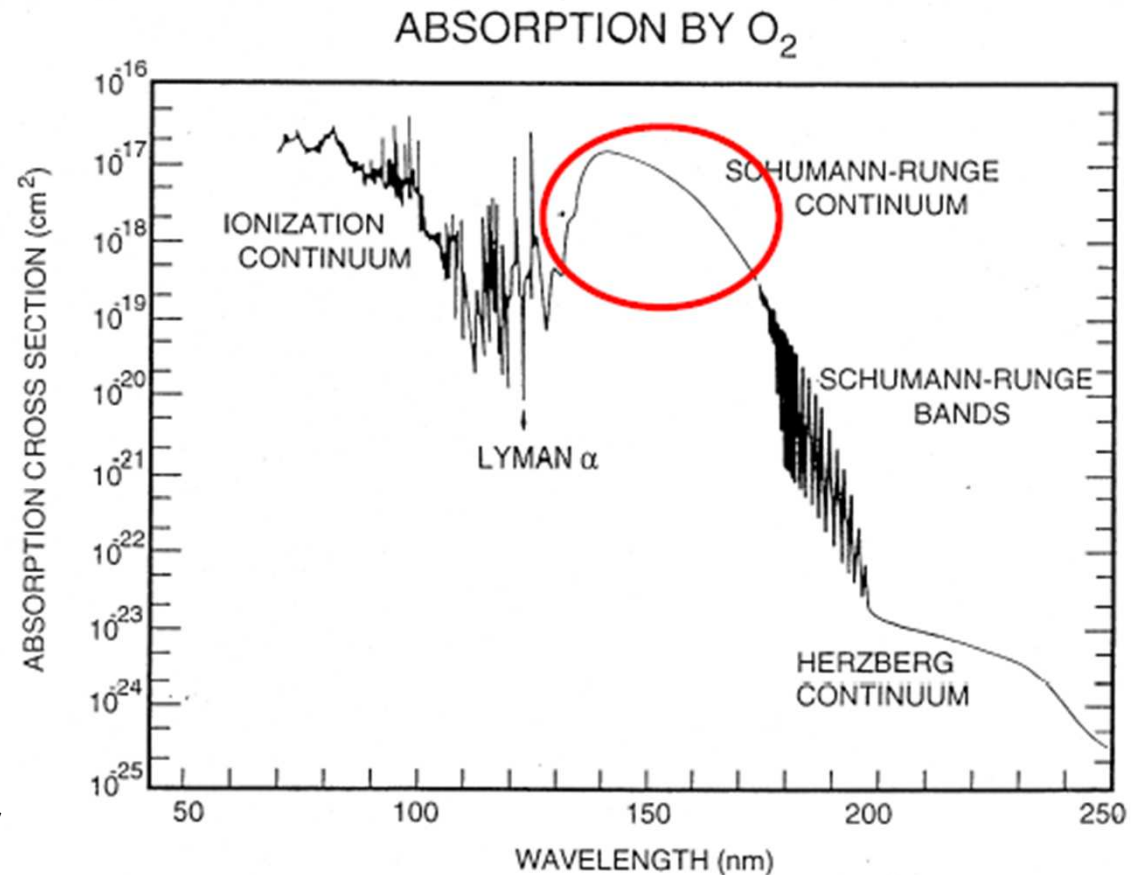


Figure 8.12 Absorption cross section as a function of wavelength for molecular oxygen. After Brasseur and Solomon (1986)

La sezione d'urto di assorbimento (**absorption cross section**) è una misura per la probabilità di un processo di assorbimento. Più in generale, il termine «sezione d'urto» è usato in fisica per quantificare la probabilità di una certa interazione particella-particella (ad esempio, dispersione, assorbimento elettromagnetico, ecc.). Si noti che la luce in questo contesto è descritta come costituita da particelle, fotoni.)

# Spettro di assorbimento dell'O<sub>3</sub>

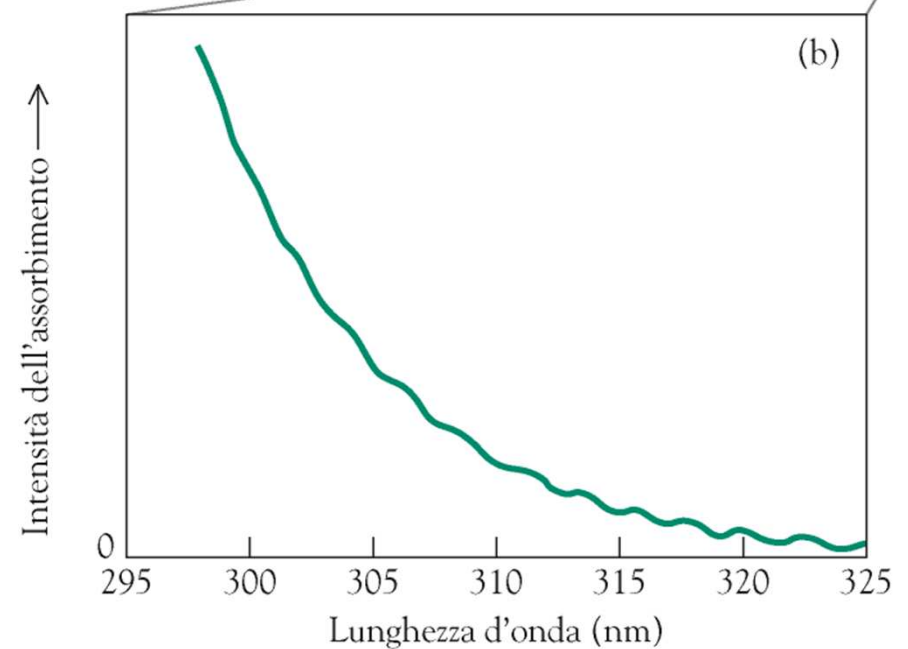
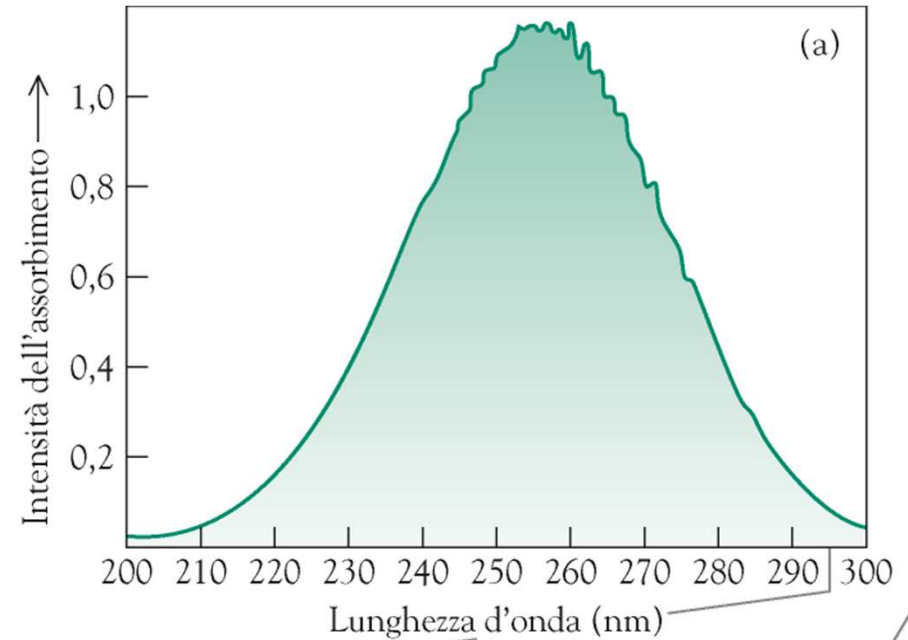
Anche Radiazioni con  $\lambda$  **220-240 nm filtrate da O<sub>2</sub>**  
**220-320 nm filtrate da O<sub>3</sub>** presente in  
*regioni intermedie e inferiori di stratosfera*

200-280 UV-C

**Capacità di ozono di assorbire radiazione 280-320 nm (UV-B) è limitata.**

Quantità di UV con queste lunghezze 'onda che giunge su superficie terrestre (10-30%) dipende da latitudine

Non ci sono in atmosfera componenti che assorbono radiazioni a 320-400 nm., che quindi arrivano alla superficie.



# Processi Fotochimici

Lo studio di reazioni fotochimiche presenta molte difficoltà, sia nell'ambiente sia nelle simulazioni di laboratorio. Le quantità coinvolte sono molto basse.

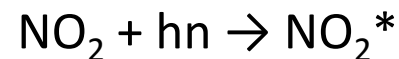
**Reazioni fotochimiche** → reazioni catalizzate dalla luce (radiazioni elettromagnetiche solari ad alta energia, in particolare UV) che non avverrebbero altrimenti nelle comuni condizioni di T e P atmosferiche.

Anche in assenza un catalizzatore chimico, avvengono a T molto inferiori rispetto a quelle che altrimenti sarebbero necessarie.

Svolgono un ruolo assai importante nel determinare la natura e il destino ultimo delle specie chimiche nell'atmosfera.

Il biossido di azoto, NO<sub>2</sub>, è una delle specie più attive fotochimicamente riscontrabili in un'atmosfera inquinata ed è un partecipante essenziale nel processo di formazione di smog.

Può assorbire la luce di energia  $h\nu$ , producendo una molecola elettronicamente eccitata (indicata con \*):



- molecole eccitate
- radicali liberi
- ioni

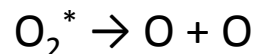
tre specie reattive ed instabili  
coinvolte enormemente nei processi  
chimici atmosferici

# Processi di cessione di energia da parte di molecole eccitate

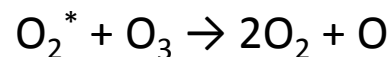
- Cessione di E ad altra molecola o atomo (M) per *quenching* fisico e seguente dissipazione di E sotto forma di calore:



- Dissociazione della molecola eccitata (produce gran parte di O atomico nell'atmosfera superiore):



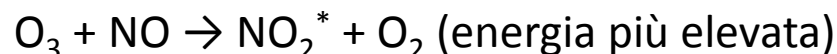
- Reazione diretta con altre specie



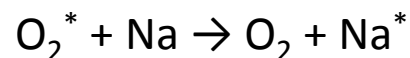
- Luminescenza (perdita di energia per emissione di radiazione elettromagnetica)



Si parla di chemiluminescenza quando le specie eccitate si formano da una reazione chimica. Es:



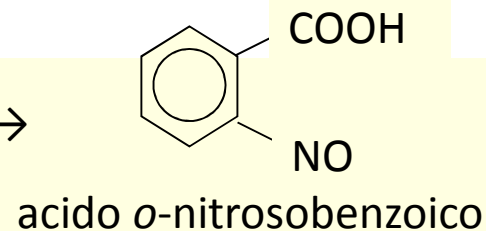
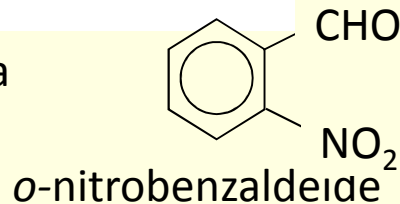
- Trasferimento di energia intermolecolare



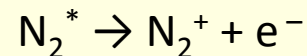
- Trasferimento di energia intramolecolare



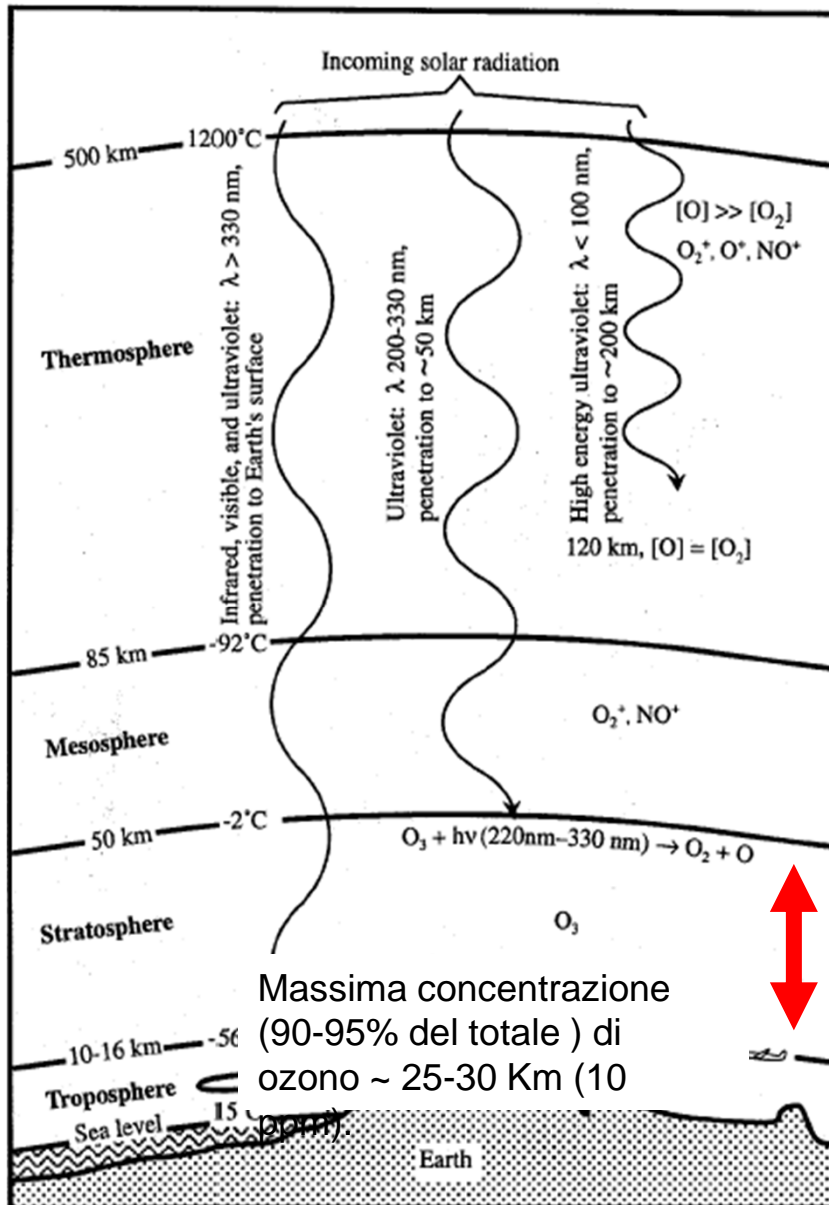
- Isomerizzazione spontanea



- Fotoionizzazione attraverso perdita di un elettrone



# Radiazione solare incidente sulla terra

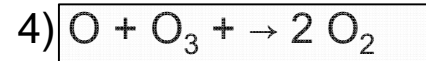


*Ozono stratosferico ha essenziale funzione protettiva* (assorbe radiazioni UV 230-320 nm nella stratosfera).

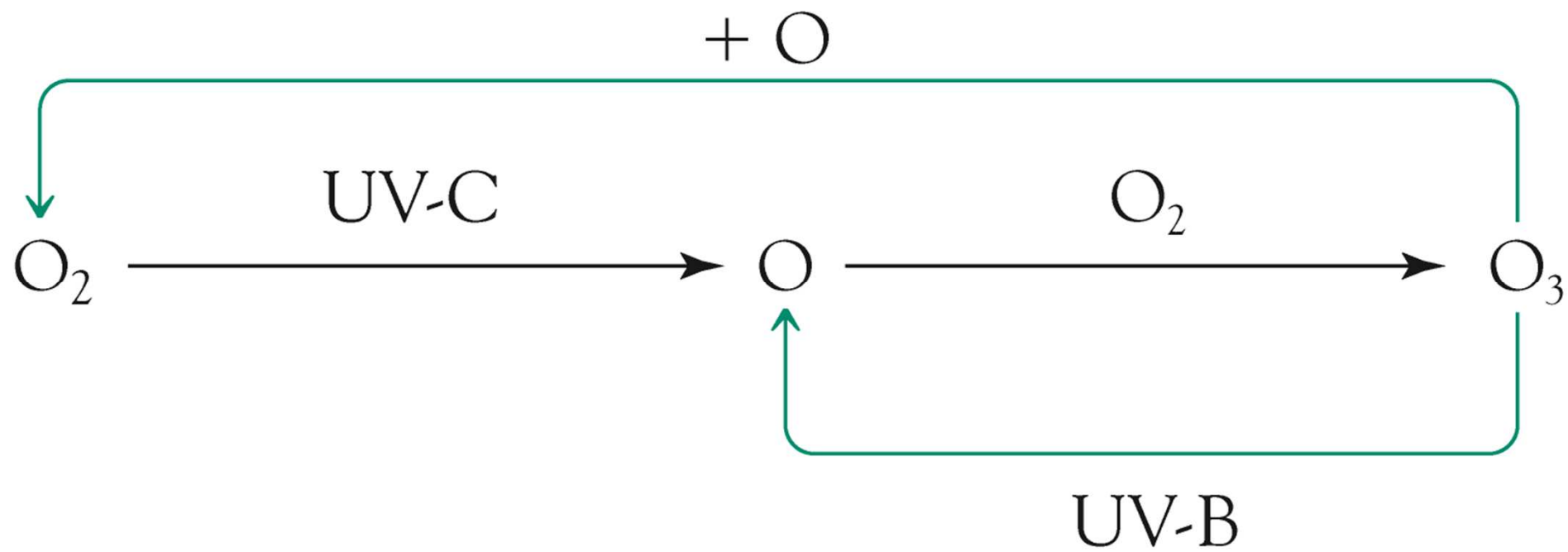
Viene prodotto per via fotochimica (Ciclo di Chapman):

- 1)  $O_2 + hv \rightarrow O + O_2$ ;  $\lambda < 240$  nm
- 2)  $O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$  ( $M = N_2$  opp.  $O_2$ )
- 3)  $O_3 + hv \rightarrow O_2 + O$ ;  $\lambda \sim 230-320$

Il ciclo di Chapman però produrrebbe teoricamente troppo  $O_3$  rispetto a quello misurato, viene quindi introdotta una nuova reazione



Tale reazione però è troppo lenta per giustificare la concentrazione di  $O_3$  sperimentale.

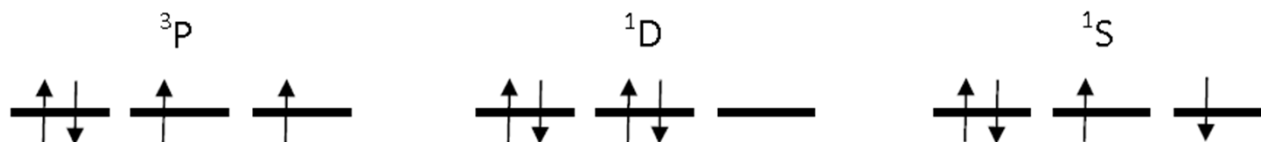




## Atomic oxygen

Atomic oxygen has a total of eight electrons. Using the electronic orbitals and the Pauli exclusion principle to fill the orbitals with electrons, the electronic configuration of atomic oxygen is  $1s^2 2s^2 2p^4$ .

Since the 2p orbitals are partially filled, there are three different ways to arrange the electrons in the  $2p_x$ ,  $2p_y$  and  $2p_z$  orbitals. According to *Hund's first rule*, the *ground state configuration* corresponds to an orbital occupancy that gives the highest multiplicity. The first configuration has a multiplicity of 3 (hence termed triplet), and the other configurations have a multiplicity of 1 (hence termed singlet). Therefore, the ground state of atomic oxygen has two unpaired electrons (bi-radical), and is designated as  $3P$  ("triplet P") state. The *Hund's second rule* states that for two configurations with the same multiplicity, the configuration with the highest total orbital angular momentum ( $L$ ) has the lowest energy. Since the second configuration has the higher  $L$  value, its energy is lower. It is the first excited state of atomic oxygen, designated as the  $1D$  ("singlet D") state. The configuration  $1S$  is the second excited state.



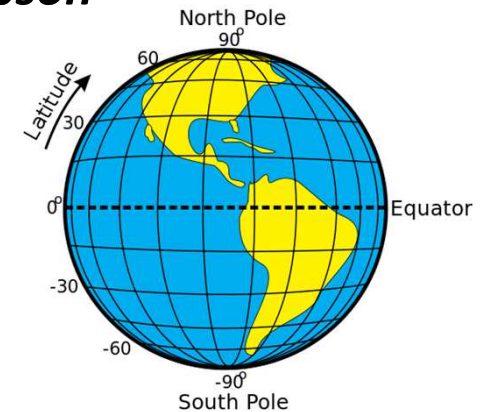
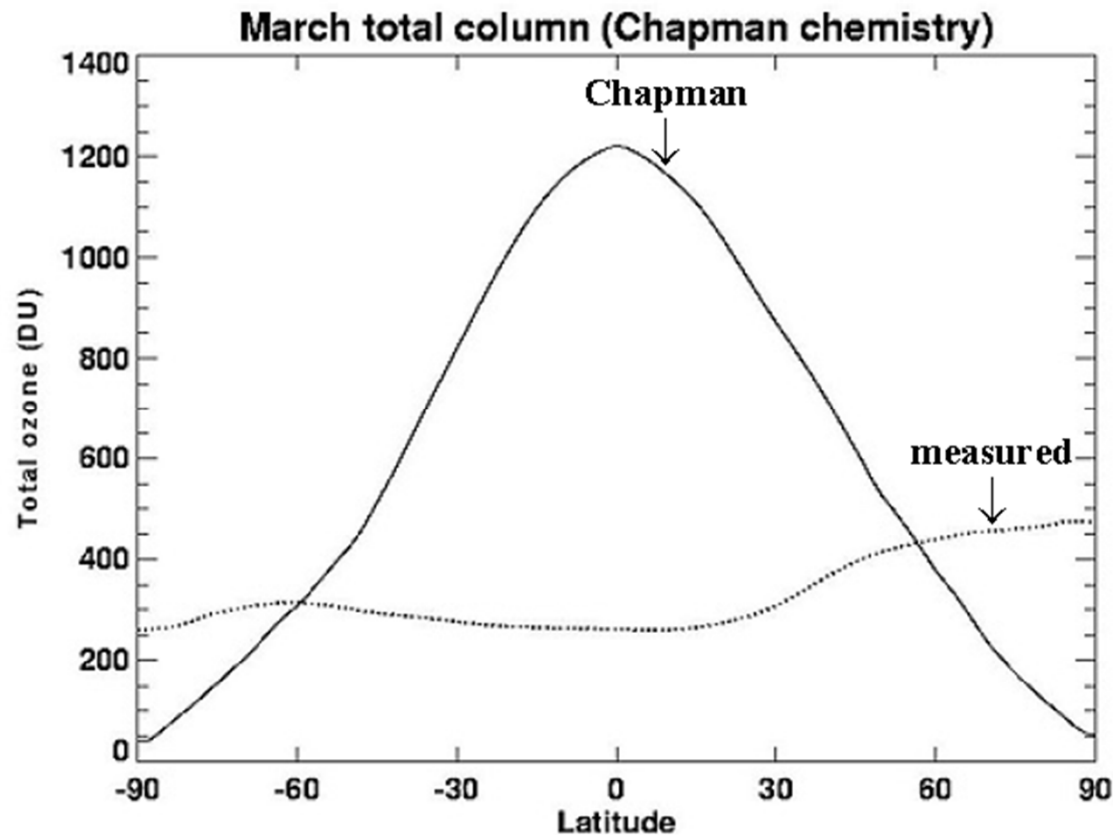
## Circolazione di Brewer-Dobson: distribuzione dell'ozono con la latitudine.

Essendo associata alla radiazione solare, **la produzione dell'ozono è maggiore nella fascia tropicale.**

In ogni caso **si riscontra sperimentalmente una maggiore concentrazione di  $O_3$  nelle aree polari stratosferiche rispetto alle aree tropicali.**

La maggior concentrazione di  $O_3$  a queste più elevate latitudini è stata spiegata con la **lenta circolazione atmosferica che muove le masse d'aria dai tropici verso i poli.**

Questa circolazione è conosciuta come circolazione di **Brewer-Dobson**

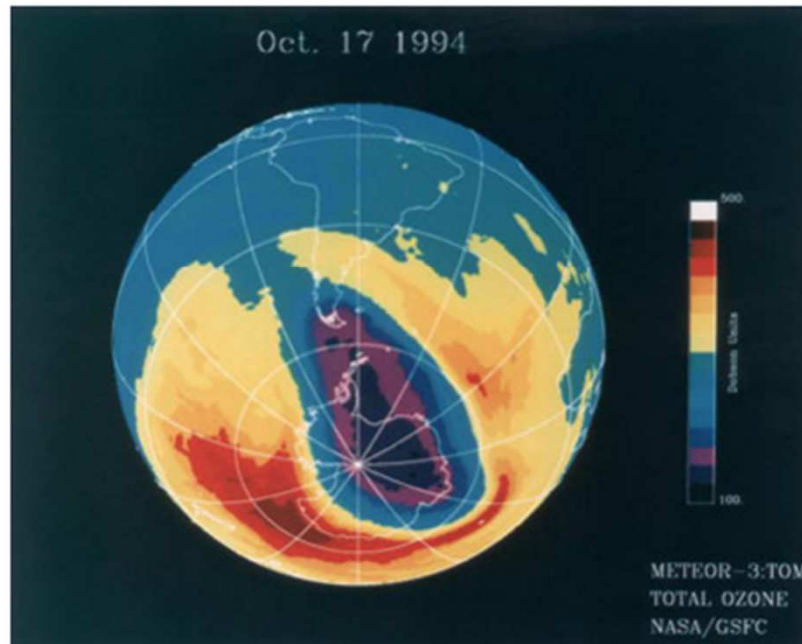


Per motivi storici si fa spesso uso dell'unità Dobson (DU), che corrisponde allo spessore, in centesimi di mm, che si otterrebbe concentrando tutto l'ozono in uno straterello all'altezza del suolo, a condizioni standard di temperatura e di pressione (0 °C, 1 atm).

## How Scientists Measure the Ozone

PREV

NEXT



We can get measurements of the ozone layer from instruments on satellites in space. One of the TOMS instruments gave scientists data to create this image depicting ozone levels. SPACE FRONTIERS/STRINGER/HULTON ARCHIVE/GETTY IMAGES

Scientists are able to study the amount of ozone in a given vertical column of atmosphere by using various instruments. One such instrument is an **ozonesonde** ("sonde" comes from Old English, meaning messenger), which includes a balloon that carries the instrument up more than 21 miles (33.8 kilometers) high to the stratosphere [source: NOAA]. In the stratosphere, it sucks in and holds air to test the amount of ozone gas using an **electrochemical concentration cell (ECC)**. The ECC uses potassium iodide, which reacts with ozone to create an electrical current, to measure the amount of ozone present [source: [NOAA](#)]. Although the balloon can burst when it reaches too high of an altitude, the device includes a parachute to reduce damage when it lands.

In addition to these ozonesondes, aircraft that can fly especially high can also reach the lower stratosphere

to measure the ozone in the air. Also, UV detectors on the ground measure how much UV light has penetrated the ozone layer to reach the surface of the earth, which gives us clues as to how much ozone is in the atmosphere. Both ground stations and planes can use lasers to detect ozone, as well.

# Radiazione solare incidente sulla terra: Ciclo di Chapman

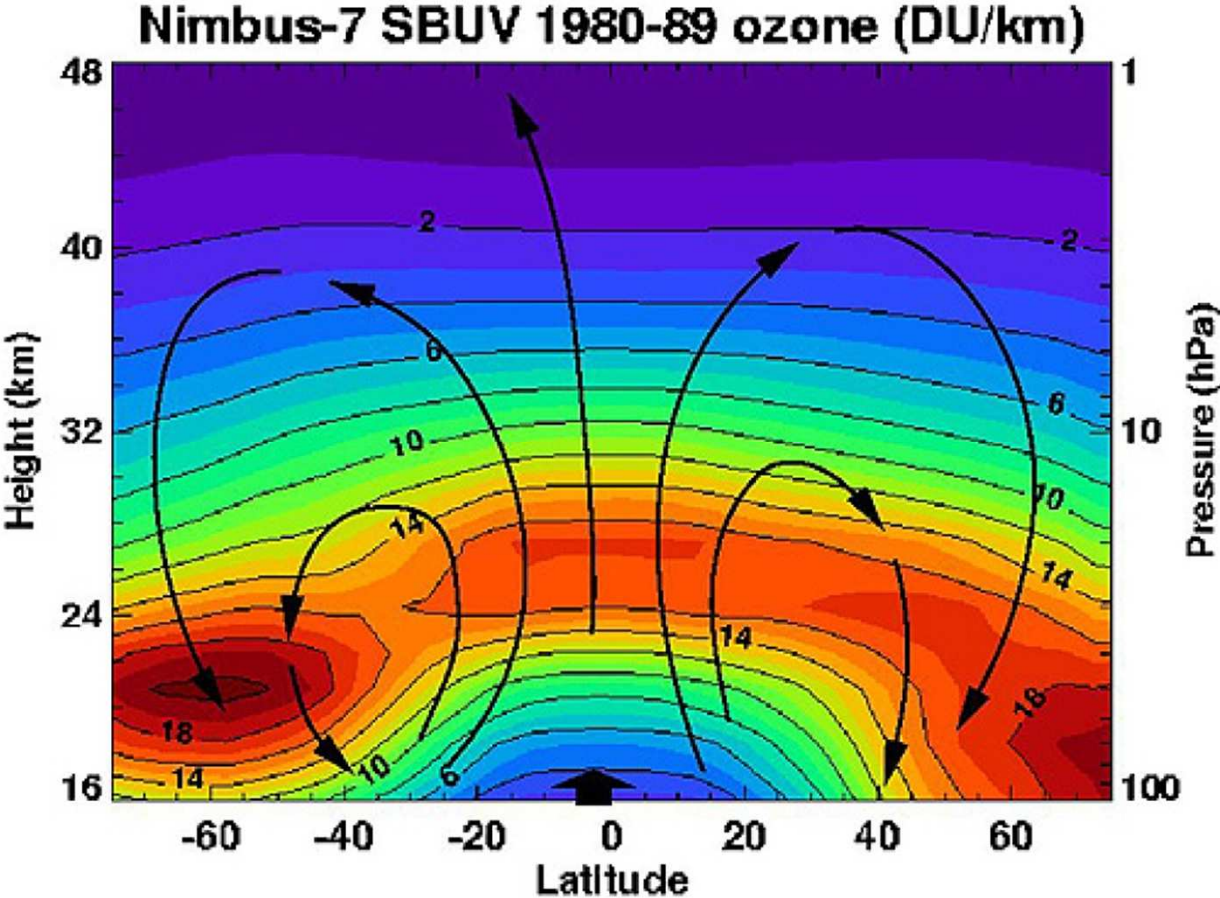
Per effetto delle correnti stratosferiche l'ozono inoltre viene trasportato dalle regioni tropicali a quelle polari dove è quindi presente in quantità superiore.

Il CICLO di CHAPMAN e le reazioni da lui individuate indicano una quantità di ozono che:

- 1) Troppo elevata nell'area tropicale
- 2) Troppo bassa alle medie e alte latitudini
- 3) Il bilancio teorico complessivo di ozono rimane più elevato rispetto a quello determinato sperimentalmente.

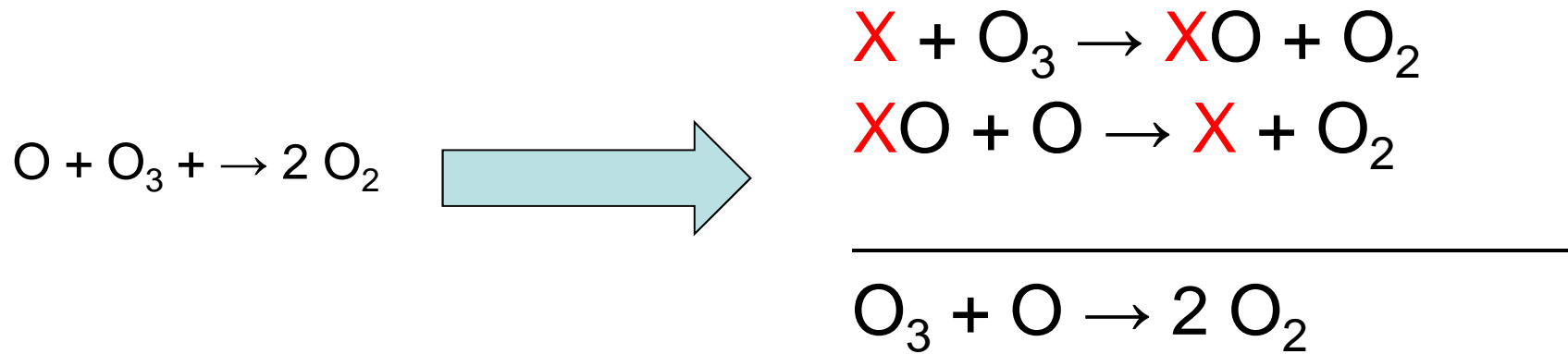
La CIRCOLAZIONE di BREWER-DOBSON spiega la redistribuzione dell'ozono verso le maggiori latitudini, rimane da comprendere *quali ulteriori reazioni intervengono* per giustificare la minor quantità di ozono presente *in stratosfera*.

Circolazione di Brewer-Dobson: distribuzione dell'ozono con la latitudine.





## Ciclo catalitico di distruzione dell'Ozono



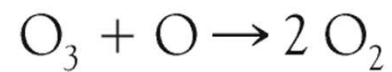
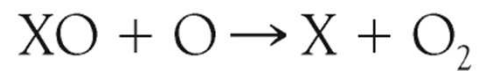
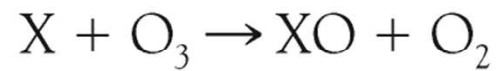
Nella stratosfera sono state identificate diverse “famiglie catalitiche” (X):

**HO<sub>x</sub>** : l'idrogeno stratosferico non deriva dall'acqua troposferica (la bassa stratosfera è estremamente secca, ma dalla fotolisi del metano immesso in stratosfera nell'area equatoriale dalla circolazione Brewer-Dobson).

**NO<sub>x</sub>** : tra le fonti principali (90%) l'N<sub>2</sub>O immesso in stratosfera dalla circolazione Brewer-Dobson.

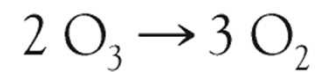
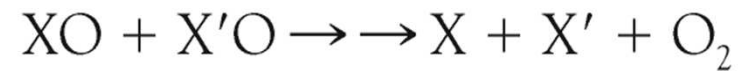
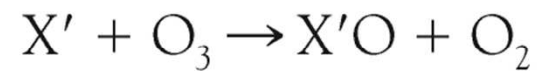
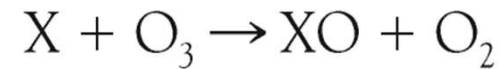
**ClO<sub>x</sub> BrO<sub>x</sub>** : derivano principalmente dai CFC che non essendo rimossi in troposfera possono attraversare la tropopausa dato che non condensano e sono poco reattivi.

### Meccanismo I



reazione  
complessiva

### Meccanismo II

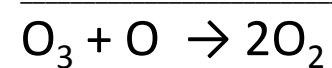
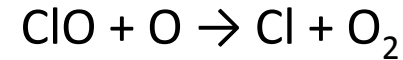
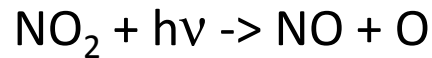
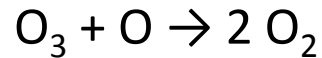


reazione  
complessiva

# Ciclo catalitico di distruzione dell'Ozono

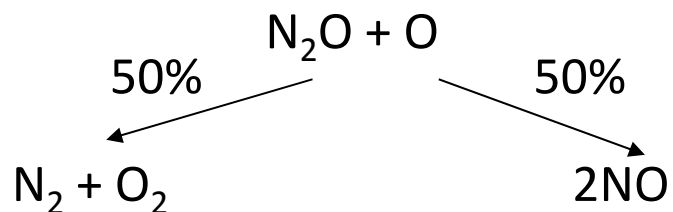
## Ozono Stratosferico

La reale concentrazione dell'ozono stratosferico deve tenere in considerazione altri cicli fotochimici: Ciclo dell' $\text{NO}_x$  e ciclo del  $\text{ClO}_x$  presenti in piccole quantità ma capaci di modificare il bilancio dell' $\text{O}_3$



La principale fonte di NO in stratosfera è data dalla reazione di  $\text{O}(^1\text{D})$  con  $\text{N}_2\text{O}$  di origine troposferica.

Da un punto di vista cinetico questa *seconda reazione è più veloce.*

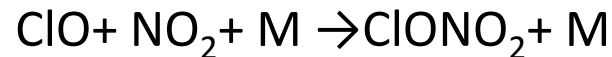
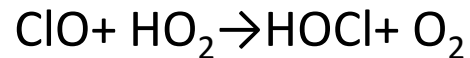
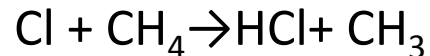




# Ciclo catalitico di distruzione dell'Ozono

In stratosfera avvengono molte reazioni che comportano la **trasformazione dei catalizzatori in forme meno reattive** (che possono avere tempi di vita di ore o settimane) chiamate **molecole riserva**: H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>, HCl, HOCl, ClONO<sub>2</sub>. Queste molecole possono a loro volta essere rimosse dalla stratosfera verso la troposfera ristabilendo l'equilibrio catalitico.

Es.

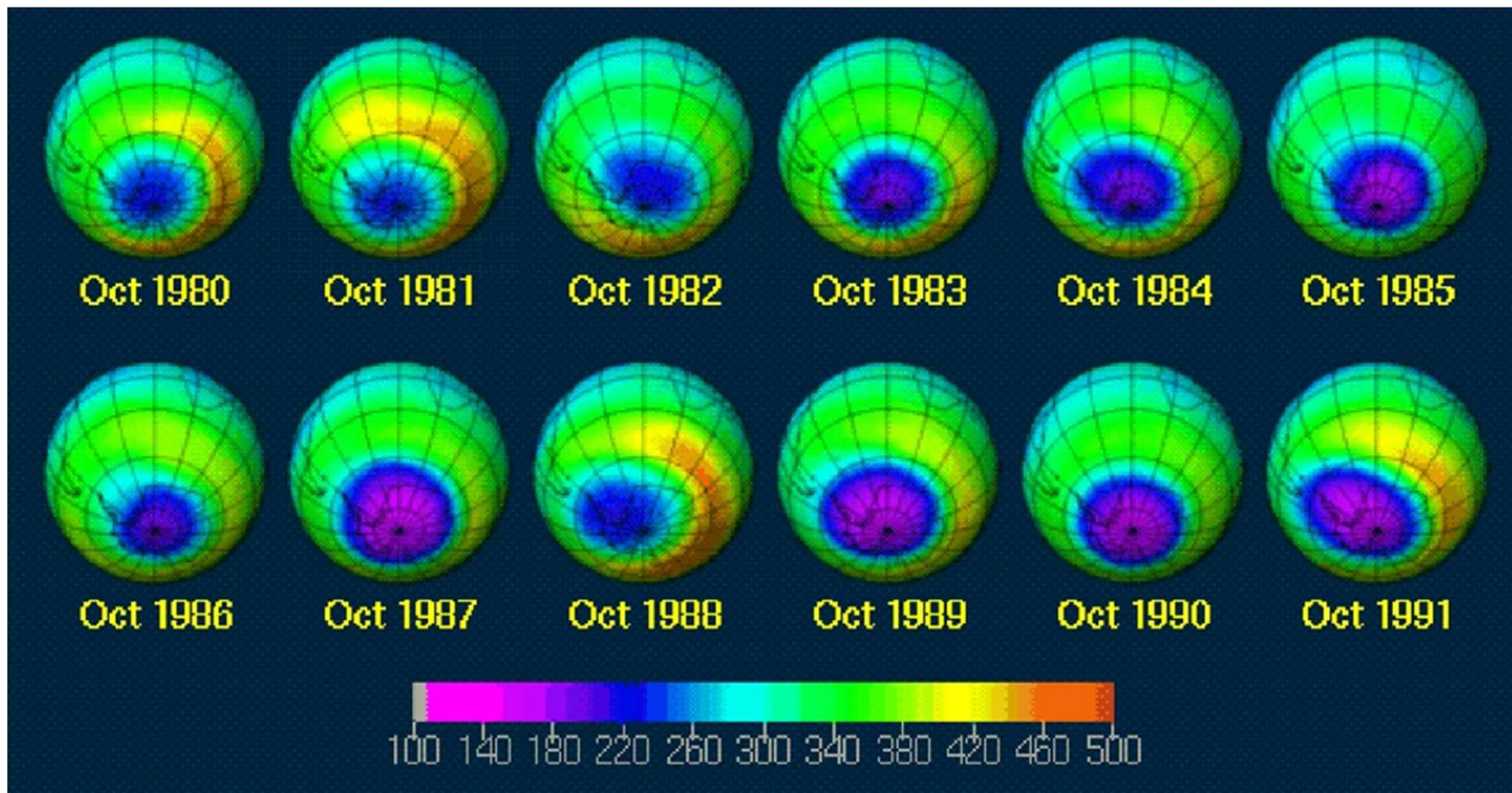


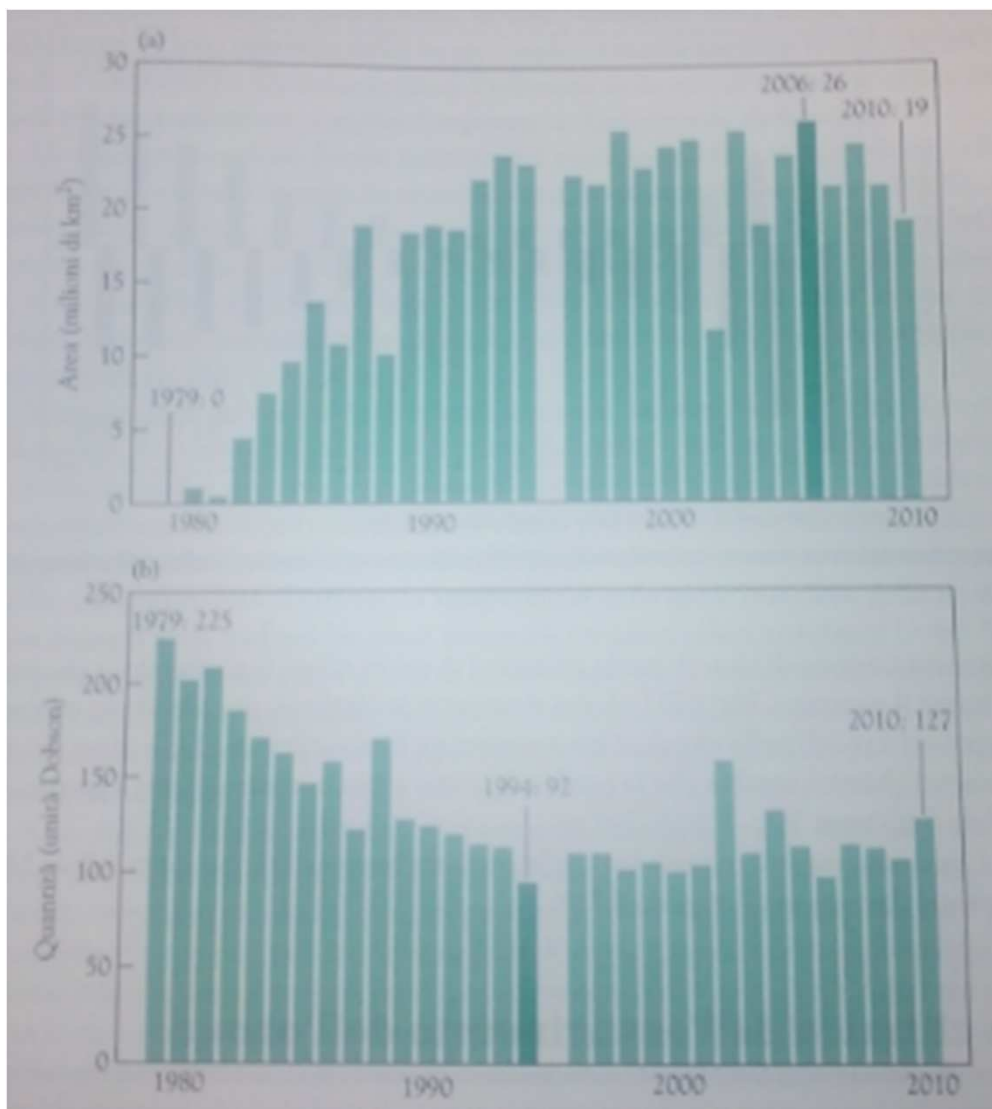
La **concentrazione di ozono in stratosfera è il risultato del bilancio fra reazioni di formazione e distruzione**. Se non intervengono altri fattori, la quantità di ozono raggiunge quindi un cosiddetto **stato stazionario** soggetto a normali **oscillazioni stagionali** poichè regolato dalla quantità di luce e di ossigeno presente.

## Il Buco dell'ozono

A partire dalla metà degli anni '70 è stata notata una progressiva e consistente diminuzione della quantità stratosferica di ozono misurata ogni mese di ottobre sopra l'Antartide.

La causa della formazione del "buco" dell'ozono è stata individuata nell'immissione in atmosfera di massicce quantità di composti di origine antropogenica, i clorofluorocarburi (CFC).



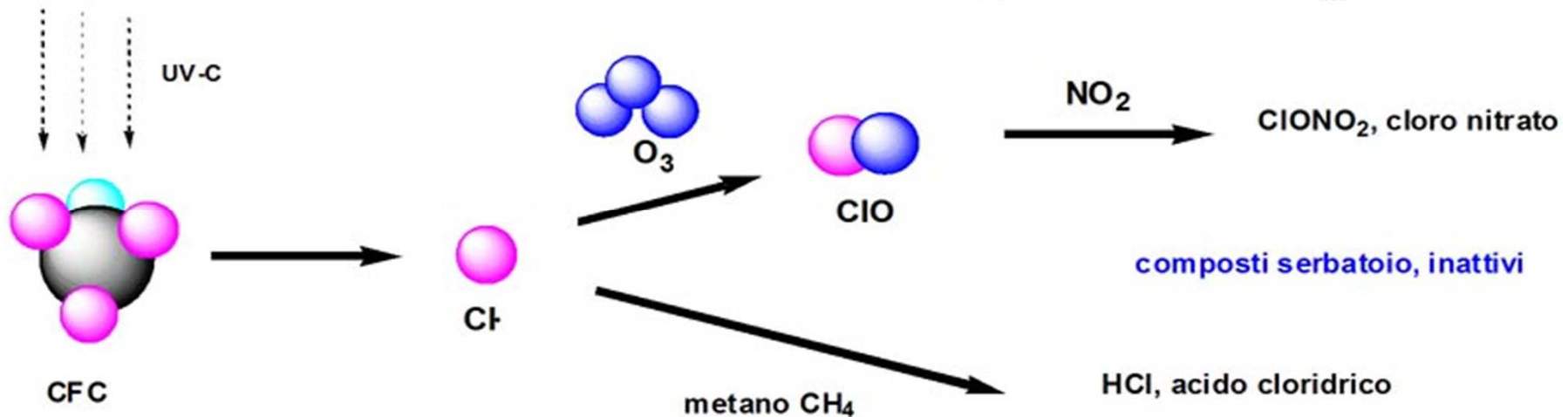
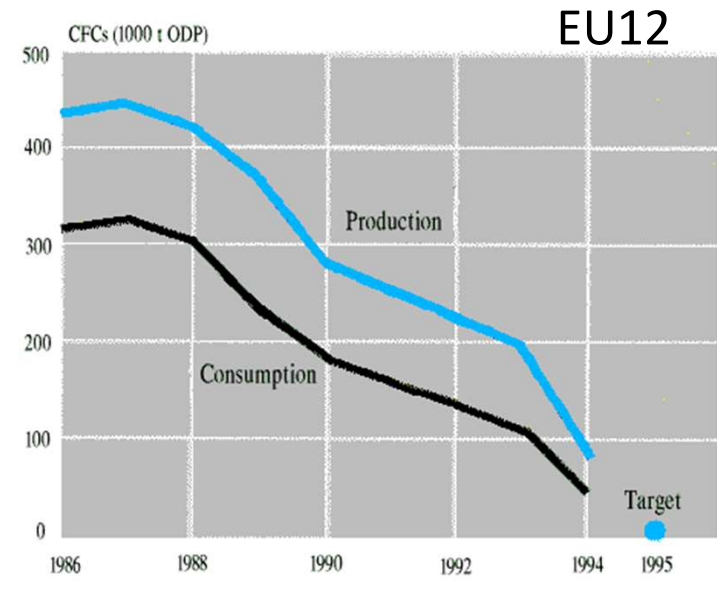


Area in milioni di km<sup>2</sup>

Quantità (unità Dobson)

# Il Buco dell'ozono

I **clorofluorocarburi** sono composti chimici di origine sintetica composti da carbonio, cloro e fluoro, non tossici e chimicamente inerti. Proprio per queste ottime caratteristiche, il loro utilizzo è stato massiccio: sono stati **impiegati come liquidi refrigeranti nei frigoriferi e nei condizionatori, come solventi, negli estintori, come isolanti termici, come propellenti, nella produzione di schiume espanse**



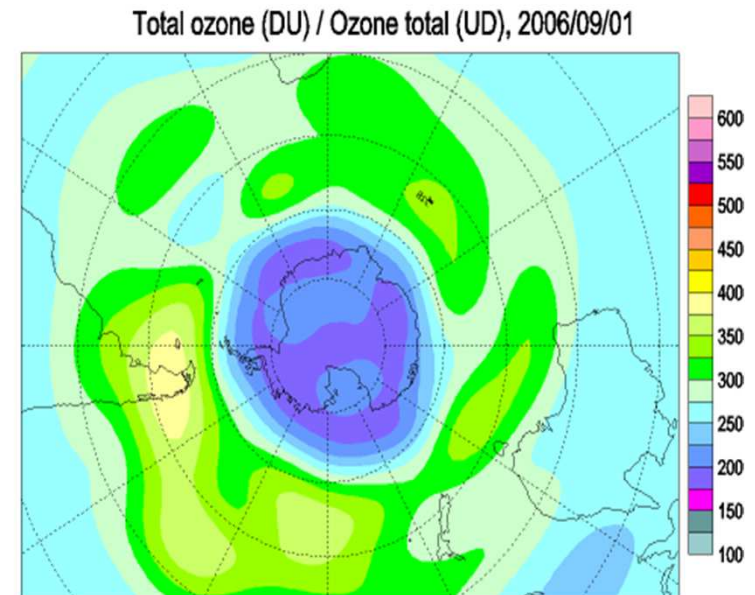
**Fortunatamente** la maggior parte di cloro radicale formatosi dai CFC viene trasformato in stratosfera in acido cloridrico HCl e cloronitrato ClONO<sub>2</sub>, composti innocui per l'ozono (molecole riserva).

# Il Buco dell'ozono

I clorofluorocarburi provocano una diminuzione primaverile massiccia di ozono sull'Antartide.

La causa risiede nelle particolari **condizioni climatiche che si instaurano durante l'inverno: temperature bassissime e formazione di PSC (nubi stratosferiche polari) e vortici.**

**All'interno di queste nubi, viene promossa la formazione di grandi quantità di cloro molecolare gassoso che al primo sole primaverile si dissocia formando cloro monoatomico radicale** ed innescando così la reazione di distruzione di quasi tutto l'ozono stratosferico sopra l'Antartide.





# Polar Stratospheric Clouds

**Type I PSC:** Nitric acid trihydrate ( $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )  
Ternary solution ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ )  
**Formation Temp:** 195 K  
**Particle diameter:**  $1\mu\text{m}$   
**Altitudes:** 10- 24 km  
**Settling rates:** 1km/30 days

**Type II PSC:** Water Ice  
**Formation Temp:** 188 K  
**Particle diameter:**  $> 10\mu\text{m}$   
**Altitudes:** 10- 24 km  
**Settling rates:**  $> 1.5\text{ km/day}$

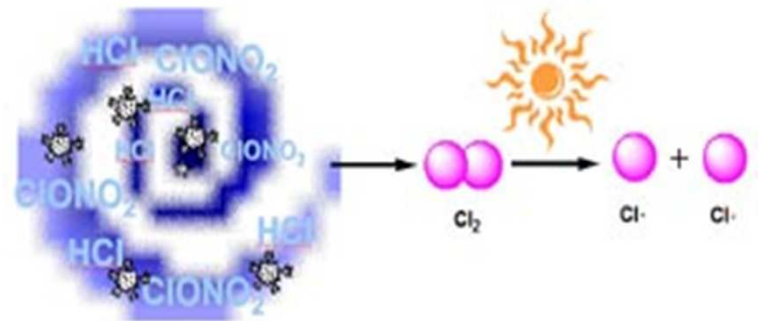
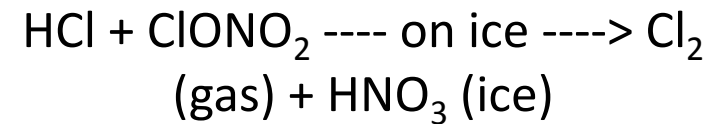
**Type II PSC cloud**



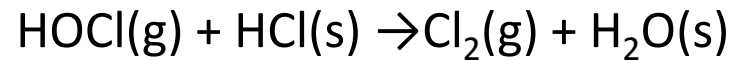
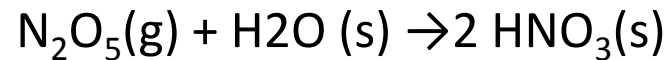
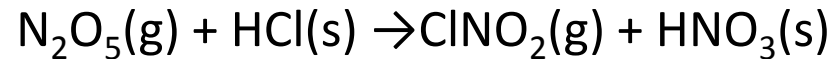
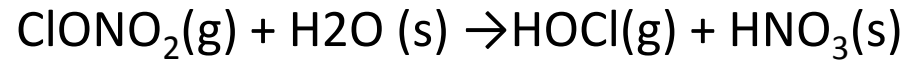
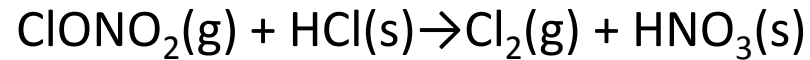
Heterogeneous reactions take place on PSCs, releasing chlorine from HCl and  $\text{ClONO}_2$  into reactive forms (ClO) that can rapidly destroy ozone.

PSC over Norway, January 1989, taken from the NASA DC-8

In tarda primavera le PSC scompaiono, i meccanismi di distruzione catalitica si arrestano ed il "buco" si richiude.

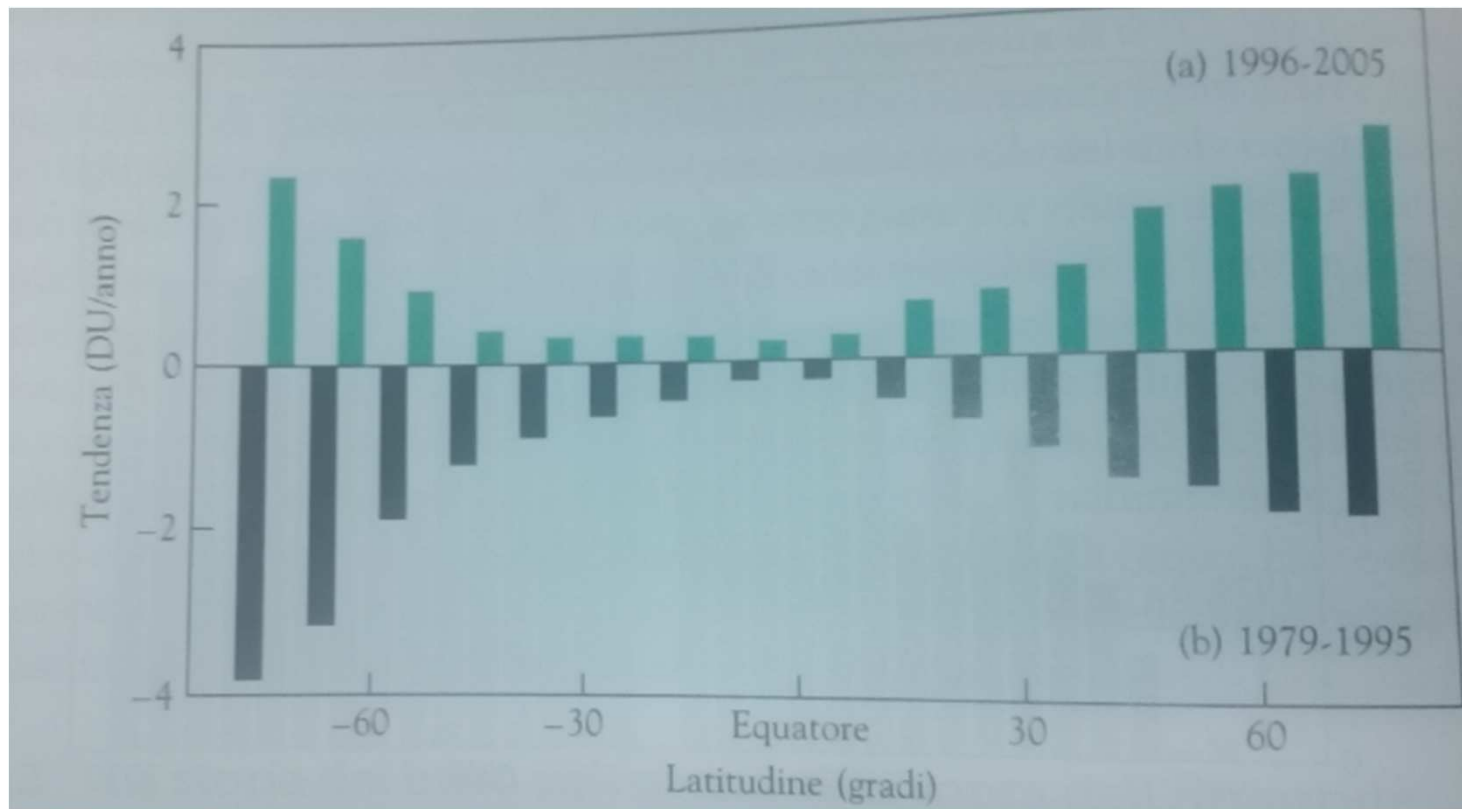


## *REAZIONI ETEROGENEE NELLE PSCS*



HCl e ClONO<sub>2</sub> sono scarsamente reattivi allo stato gassoso ma reagiscono quando sono concentrati nelle PSC.

Cambiamenti delle concentrazioni medie di ozono alle differenti latitudini (a media 1996-2005; b) 1979-1995)







SABATO 15 GIUGNO 2013

# 2013: ANNO DELL'ARIA

*Pierluigi Barbieri [barbierp@units.it](mailto:barbierp@units.it),  
Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche  
Università degli Studi di Trieste,  
Via Giorgieri 1, Trieste*





Brussels, 22 March 2011

Janez Potočnik, European  
Commissioner for Environment,  
Towards making 2013 a  
**"YEAR OF AIR"**

[http://europa.eu/rapid/  
press-release SPEECH-11-203\\_en.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_SPEECH-11-203_en.htm)





## **AIR QUALITY AND HEALTH - FACT SHEET N°313, updated *Sept. 2011***

- *Air pollution is a major environmental risk to health.* By reducing air pollution levels, we can help countries reduce the global burden of disease from respiratory infections, heart disease, and lung cancer.
- The lower the levels of air pollution in a city, the better **respiratory (both long- and short-term), and cardiovascular health** of the population will be
- Indoor air pollution is estimated to cause approximately 2 million premature deaths mostly in developing countries. Almost half of these deaths are due to pneumonia in children under 5 years of age.
- *Urban outdoor air pollution is estimated to cause 1.3 million deaths worldwide per year.* Those living in middle-income countries disproportionately experience this burden.
- **Exposure to air pollutants is largely beyond the control of individuals and requires *action by public authorities* at the national, regional and even international levels**
- The **WHO Air quality guidelines represent the most widely agreed and up-to-date assessment of health effects of air pollution**, recommending targets for air quality at which the health risks are significantly reduced.

<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>



**Table ES.1 Percentage of the urban population in the EU exposed to air pollutant concentrations above the EU and WHO reference levels (2008–2010)**

Pollutant	EU reference value	Exposure estimate (%)	WHO reference level	Exposure estimate (%)
PM <sub>2.5</sub>	Year (20)	16–30	Year (10)	90–95
PM <sub>10</sub>	Day (50)	18–21	Year (20)	80–81
O <sub>3</sub>	8-hour (120)	15–17	8-hour (100)	> 97
NO <sub>2</sub>	Year (40)	6–12	Year (40)	6–12
BaP	Year (1 ng/m <sup>3</sup> )	20–29	Year (0.12 ng/m <sup>3</sup> )	93–94
SO <sub>2</sub>	Day (125)	< 1	Day (20)	58–61
CO	8-hour (10 mg/m <sup>3</sup> )	0–2	8-hour (10 mg/m <sup>3</sup> )	0–2
Pb	Year (0.5)	< 1	Year (0.5)	< 1
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Year (5)	< 1	Year (1.7)	7–8

Colour coding of exposure estimates fraction of urban population exposed to concentrations above the reference levels:

< 10 %	10–50 %	50–90 %	> 90 %
--------	---------	---------	--------

## Qualche peculiarità:

### *Key observations relating to C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and BaP*

- Exceedances of the limit value for C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> were limited to a few locations in Europe, primarily situated close to industrial sources in 2010.
- Exposure of the European population to BaP concentrations above the target value is significant and widespread in central and eastern Europe. Between 20 % and 29 % of the urban population in the EU was exposed to BaP concentrations above the target value (1 ng/m<sup>3</sup> to be met by 2013) in the period 2008 to 2010. The increase in BaP emissions in Europe over the last years is therefore a matter of concern, as it is aggravating the exposure of the European population to BaP concentrations.





HOME | ERS PUBLICATIONS | CURRENT ISSUE | ARCHIVE | SUBSCRIPTIONS | ALERTS |

ERJ March 1, 2012  
vol. 39 no. 3 525-528

## Ten principles for clean air

B. Brunekreef<sup>\*,#</sup>, I. Annesi-Maesano<sup>†</sup>, J.G. Ayres<sup>§</sup>, F. Forastiere<sup>f</sup>, B. Forsberg<sup>\*\*</sup>,  
N. Künzli<sup>###¶</sup>, J. Pekkanen<sup>++§§</sup> and T. Sigsgaard<sup>ff</sup>

“The European Respiratory Society *Environment and Health* Committee ([www.ersnet.org](http://www.ersnet.org)) has developed 10 concise principles for clean air, which summarise the scientific state of the art and provide guidance for public health policy. ...

**Compliance with current limit values for major air pollutants in Europe confers no protection for public health.”**

<http://erj.ersjournals.com/content/39/3/525.full>



## 2013: Kicking off the 'Year of Air'

**Clean air will be the focus of EU environmental policy discussions throughout 2013, the Year of Air.** The European Environment Agency (EEA) provides a wealth of information underpinning the *review of air pollutant legislation*.

Brussels, 31 January 2013

- **Environment: NEWLY FOUND HEALTH EFFECTS OF AIR POLLUTION CALL FOR STRONGER EU AIR POLICIES**
- Long-term exposure to fine particles (PM2.5) can trigger **atherosclerosis, adverse birth outcomes and childhood respiratory diseases**, according to a World Health Organisation (WHO) review released today. REVIHAAP – the “Review of evidence on health aspects of air pollution” – also suggests a **possible link with neurodevelopment, cognitive function and diabetes**, and strengthens the causal link between PM2.5 and **cardiovascular and respiratory deaths**. The research was carried out at the request of the European Commission in the framework of the 2013 review of the European Union’s air policy.
- EU Commissioner for Environment Janez Potočnik said: “**EU air policy must be based on the latest science**. That is why I asked the WHO to undertake this research. The links it has found between air pollution and human health reinforce the case for scaling up our policy: it will be a key input to the 2013 air quality policy review”.
- “Only a few years ago in the absence of clear evidence, **air pollution standards and regulations were not sufficiently targeting human health**”, said Zsuzsanna Jakab, WHO Regional Director for Europe. “Years of WHO-coordinated research have provided the first quantitative estimates of the burden of disease from particulate matter and have now established links between air pollutants and health outcomes. We are confident that this new knowledge will ultimately lead to more stringent air pollution control policies to protect the health of European citizens”.





Brussels, 31 January 2013

## **Environment: Newly found health effects of air pollution call for stronger EU air policies**

- Over 80 % of Europeans are exposed to particulate matter (PM) levels above the 2005 WHO Air Quality Guidelines (AQGs). This on average deprives each citizen of 8.6 months of life. Recent studies show associations between PM<sub>2.5</sub> and mortality at levels below the current AQGs fixed at 10 µg/m<sup>3</sup> annually and so the WHO review recommends a revision of the AQGs for PM by 2015. The report also recommends further **modifications to EU law**, as the current limit value for PM<sub>2.5</sub> in the EU's Ambient Air Quality Directive is twice as high as the AQG recommendation.
- The WHO review found new evidence for effects of long-term exposures to ozone (O<sub>3</sub>) on respiratory mortality and on deaths among persons with predisposing chronic conditions. This adds to previous findings on short-term effects which are the focus of current regulation. An impact of ozone exposure on cognitive development and reproductive health, including preterm birth is also suggested. The review recommends the development of **AQGs for long-term average ozone concentrations**.
- A new **AQG is also recommended for nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>)**, a toxic gas produced by the combustion process in heating, power generation and especially vehicle engines. New studies have associated short- and long-term exposure to NO<sub>2</sub> with mortality, hospital admissions, and respiratory symptoms at concentrations at or below the current EU limit values (which are set at the same level as the AQGs).





WHO Europe, project partially funded by EU  
**REVIHAAP Review of evidence on health  
aspects of air pollution—first results**

Aprile 2013

- Answers to 22 questions relevant for the **review of European policies on air pollution** and addressing **health aspects of these policies**. The answers were developed by a large group of scientists engaged in the **WHO project “Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP”**, co-funded by the European Union.
- Focus on PM, O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> (mancano molti inquinanti)

[http://www.euro.who.int/data/assets/pdf\\_file/0020/182432/e96762-final.pdf](http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0020/182432/e96762-final.pdf)



# REVIHAAP

Aprile 2013

1. Additional support for the effects of short-term exposure to  $PM_{2.5}$  on both mortality and morbidity based on several multicity epidemiologic studies;
2. Additional support for the effects of long-term exposures to  $PM_{2.5}$  on mortality and morbidity based on several studies of long-term exposure conducted on large cohorts in Europe and North America;
3. An authoritative review of the evidence for cardiovascular effects, conducted by cardiologists, epidemiologists, toxicologists and other public health experts, concluded that long-term exposure to  $PM_{2.5}$  are a cause of both cardiovascular mortality and morbidity;
4. Significantly more insight has been gained into physiological effects and plausible biological mechanisms linking short- and long-term  $PM_{2.5}$  exposure with mortality and morbidity as observed in epidemiological, clinical and toxicological studies;
5. Additional studies linking long-term exposure to  $PM_{2.5}$  to several new health outcomes including atherosclerosis, adverse birth outcomes and childhood respiratory disease;
6. Emerging evidence also suggests possible links between long-term  $PM_{2.5}$  exposure and neurodevelopment and cognitive function as well as other chronic disease conditions such as diabetes.

[http://www.euro.who.int/data/assets/pdf\\_file/0020/182432/e96762-final.pdf](http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0020/182432/e96762-final.pdf)



# Indicazione di:

- Abbassare valori limite EU annuali per  $PM_{2,5}$ ; riconsidera  $PM_{10}$
- Introdurre limiti 24h per  $PM_{2,5}$
- Health effect of black carbon (WHO, 2012); also climate forcer
- Introdurre linee guida per periodo estivo (Apr-Sept) per  $O_3$
- Abbassare linee guida annuali e short term per  $NO_2$

...

Non considera esposizione per tabacco, esposizione lavorativa individuale (occupazionale) etc.



[http://ec.europa.eu/public\\_opinion/flash/fl\\_360\\_fact\\_it\\_it.pdf](http://ec.europa.eu/public_opinion/flash/fl_360_fact_it_it.pdf)

Bruxelles, 8 gennaio 2013

## **AMBIENTE: I CITTADINI EUROPEI AUSPICANO UN RAFFORZAMENTO DELLA POLITICA UNIONALE SULLA QUALITÀ DELL'ARIA**

- Secondo i dati più recenti, *la maggior parte degli europei (56%) ritiene che la qualità dell'aria sia peggiorata negli ultimi 10 anni*. In Italia è di questa opinione addirittura l'81% degli intervistati, mentre a Cipro, in Francia, in Grecia, in Ungheria, in Romania e in Spagna la percentuale si attesta tra il 70 e il 75%: sono i risultati di un' **indagine Eurobarometro intitolata La posizione degli europei riguardo alla qualità dell'aria**, dalla quale emerge un forte sostegno per un potenziamento degli interventi su questo fronte a livello unionale. Quasi quattro *intervistati su cinque (79%) ritengono che l'Unione europea debba proporre ulteriori misure per combattere l'inquinamento atmosferico*. Nell'ambito dell'indagine è stato chiesto espressamente agli intervistati se fossero a conoscenza delle norme unionali sulla qualità dell'aria e dei limiti nazionali di emissione; tra coloro che conoscono tali strumenti (il 25% in entrambi i casi), oltre la metà (rispettivamente il 58 e il 51%) è favorevole a un loro potenziamento. La Commissione utilizzerà i risultati dell'indagine nella revisione della politica dell'UE in materia di qualità dell'aria, attualmente in corso, che dovrebbe essere ultimata nella seconda metà del 2013.





- Janez Potočnik, Commissario europeo responsabile per l’Ambiente, ha dichiarato in proposito: “I cittadini ci chiedono di intervenire e noi lo faremo esaminando nel 2013 la nostra politica sulla qualità dell’aria. Ci vengono chieste più misure nei settori chiave e una migliore informazione sull’efficacia delle politiche: per soddisfare tali richieste dobbiamo collaborare a tutti i livelli politici e dispiegare interventi concreti sul territorio.”
- L’indagine evidenzia un’insoddisfazione diffusa nei confronti degli interventi in atto per affrontare i problemi connessi alla qualità dell’aria: **sette europei su dieci (il 72%) non ritengono adeguati gli sforzi fatti dalle autorità pubbliche per migliorare la qualità dell’aria.** Emerge inoltre dall’indagine che il livello di informazione sulla qualità dell’aria è generalmente ritenuto insufficiente: quasi **sei europei su dieci (il 59%) non si sentono adeguatamente informati** al riguardo; in Spagna il 31% e in Lussemburgo, Cipro e Lettonia il 27% degli intervistati ritiene di non disporre di alcuna informazione su tale argomento.

[http://europa.eu/rapid/press-release\\_IP-13-6\\_it.htm](http://europa.eu/rapid/press-release_IP-13-6_it.htm)



making 2013 a  
**"YEAR OF AIR"**



# Università di Trieste DSCF - Gruppo di ricerca Composti chimici aerodispersi (chimica analitica e modellistica)

## Abbiamo fatto ricerca accademica su AQ con progetti di ricerca (debolmente co-)finanziati

70 *Int. J. Environment and Pollution, Vol. 41, Nos. 1/2, 2010*

### Seasonal apportionment of the sources of ambient air particulates in the city of Trieste

Aleksander Astel\*

Environmental Chemistry Research Unit,  
Biology and Environmental Protection Institute,  
Pomeranian Academy, 22a Arciszewskiego Str.,  
76-200 Słupsk, Poland  
Email: astel@apsl.edu.pl    Email: AliAst@poczta.fm  
\*Corresponding author

Sergio Cozzutto, Federico Cozzi,  
Gianpiero Adami and Pierluigi Barbieri

Dipartimento di Scienze Chimiche,  
Università degli Studi di Trieste,  
34127 Trieste Via Giorgieri 1, Italy  
Email: scozzutto@units.it  
Email: fcozzi@units.it  
Email: gadami@units.it  
Email: barbieri@units.it

Arch Toxicol  
DOI 10.1007/s00204-013-1071-z

IN VITRO SYSTEMS

### Comparison of wood smoke PM<sub>2.5</sub> obtained from the combustion of FIR and beech pellets on inflammation and DNA damage in A549 and THP-1 human cell lines

Emanuela Corsini · Silvia Budello · Laura Marabini · Valentina Galbiati ·  
Andrea Piazzalunga · Pierluigi Barbieri · Sergio Cozzutto ·  
Marina Marinovich · Demetrio Pitea · Corrado L. Galli

Received: 28 November 2012 / Accepted: 2 May 2013  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

Cent. Eur. J. Chem. • 7(3) • 2009 • 395-401  
DOI: 10.2478/s11532-009-0052-9

Central European Journal of **Chemistry**

### Sulphur speciation of PM<sub>10</sub> samples by XANES spectroscopy

Federico Cozzi<sup>1\*</sup>, Italo Pellegrini<sup>2</sup>, Gianpiero Adami<sup>1</sup>, Edoardo Reisenhofer<sup>1</sup>,  
Massimo Bovenzi<sup>3</sup>, Pierluigi Barbieri<sup>1</sup>

#### Research article

X-RAY  
Spectrometry

Received: 13 January 2011    Revised: 22 September 2011    Accepted: 23 October 2011    Published online in Wiley Online Library: 11 November 2011

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/xrs.1377

### Dimensional characterization of selected elements in airborne PM<sub>10</sub> samples using $\mu$ -SRXRF

F. Cozzi,<sup>a,\*†</sup> G. Gržinič,<sup>a,‡</sup> S. Cozzutto,<sup>a</sup> P. Barbieri,<sup>a</sup> M. Bovenzi<sup>b</sup> and G. Adami<sup>a</sup>



Università di Trieste DSCF - Spin off ARCo SolutionS srl  
**Sviluppiamo tecnologie per la qualità dell'aria**



Un banco di prova per studi su  
combustione domestica di  
biomasse



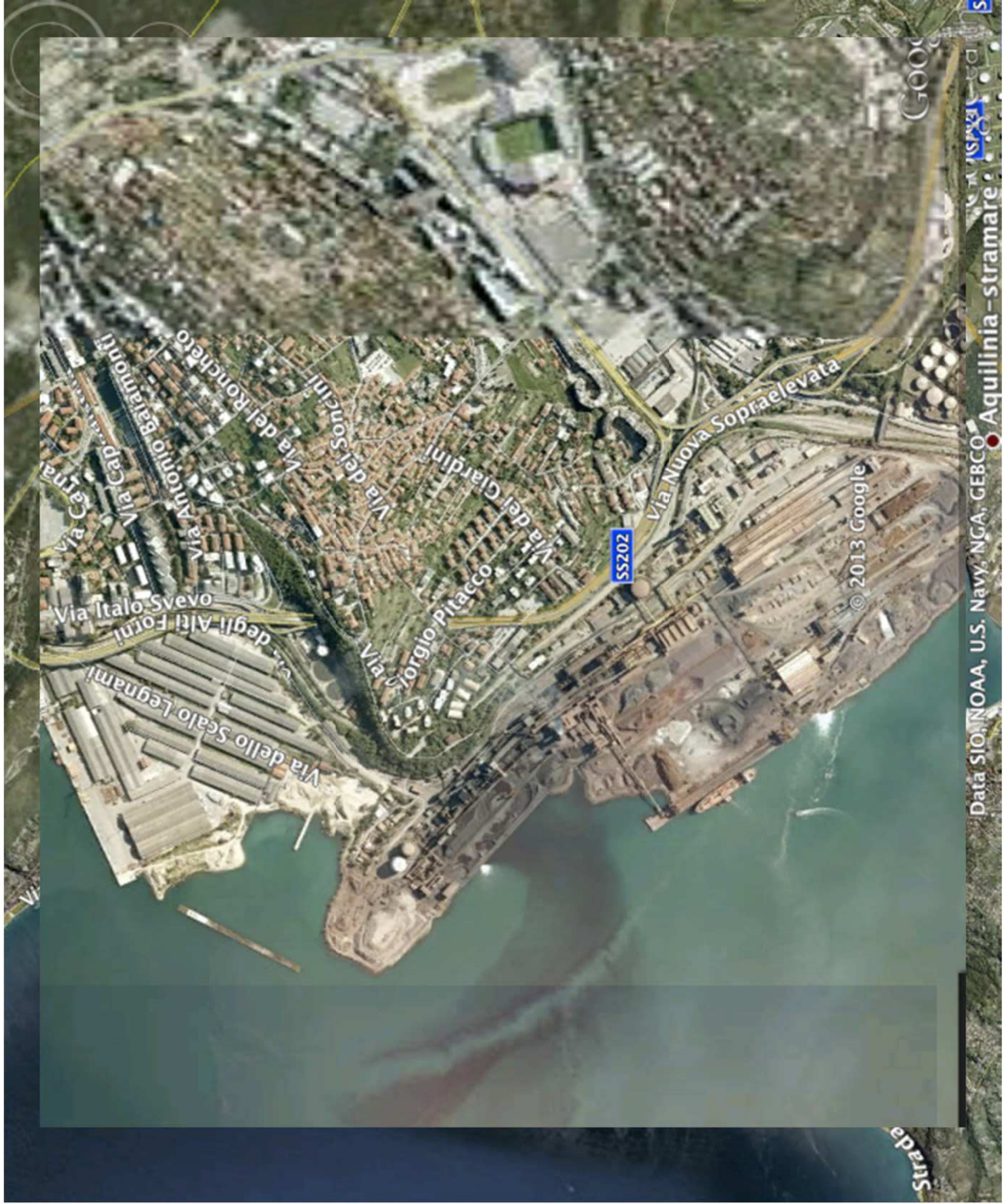
**WOLF**  
un olfattometro UNI EN 13725  
tutto Italiano

Ma è abbastanza per chi voglia tener un comportamento etico per la tutela dell'ambiente, far vivere una “**cultura della responsabilità**”?

Secondo le possibilità, stiamo leggendo l'ambiente dal punto di vista molecolare ed identificando nuove strade (***greening the brown economy***)?

Come ricercatori siamo dei portatori d'interessi/di competenze, e rivendichiamo un ruolo di *player* in un contesto-socio economico che richiede profonde riforme





Via Cap...

Via Antonio Baramonti

Via del Ronchero

Via dei Sorcini

Via del Giardini

Via Italo Svevo

Via degli Alti Forni

Via dello Scalo Legnami

Via Torgio Pitacco

SS202

Via Nuova Sopraelevata

© 2013 Google

Data SIO, NOAA, U.S. Navy, NGA, GEBCO



Aquilina - stramare

Google

Strada





**IL PICCOLO**  **+19°C**  
POCO NUVOLOSO

HOME CRONACA SPORT TEMPO LIBERO FOTO VIDEO RISTORANTI ASTE E APPALTI

Sei in: [Il Piccolo](#) / [Cronaca](#) / [Servola, nube dalla cokeria Rilevato picco di benzene](#)

## Servola, nube dalla cokeria Rilevato picco di benzene

Dati misurati dai tecnici Arpa, per Lucchini «nessun superamento dei limiti» Laureni: «Impianti vecchi ma da gestire meglio, dialogo serrato con la proprietà»

[ambiente](#) [inquinamento](#) [ferriera](#)

 **0**

 **0**

 **17**

 **0**

**DA LEGGERE**

**COMMENTI (6)**



di Giuseppe Palladini

Nuovo allarme fra gli abitanti di Servola per le emissioni della Ferriera. Attorno alle 12 di ieri una nuvola densa e maleodorante, contenente benzene, si è levata dalla cokeria. Sul posto sono intervenuti i tecnici dell'Arpa, che hanno rilevato appunto la presenza di benzene.

 **0**





Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia  
Dipartimento Provinciale di Trieste  
CRMA - Centro Regionale di Modellistica Ambientale



## QUALITÀ DELL'ARIA DELLA CITTÀ DI TRIESTE ANNO 2011

8

La stazione di San Lorenzo in Selva -RFI presenta un superamento dei limiti di legge, ma non è stata presa in considerazione nelle procedure adottate per la zonizzazione del territorio regionale (PRMQA, 2010) perchè non ritenuta rappresentativa dell'aria ambiente per l'intera area triestina, in quanto posta in prossimità dello stabilimento siderurgico di Servola. Con tale collocazione, basandosi anche sugli andamenti delle medie mobili calcolate per il Benzo(a)Pirene, la stazione può essere considerata, per tale inquinante, rappresentativa di un'area industriale (ai sensi dell'allegato III del D.Lgs 152/07 e s.m.i.).

<sup>(1)</sup> La stazione di San Lorenzo in Selva – RFI, non è stata presa in considerazione ai fini della redazione del presente documento in quanto può essere considerata rappresentativa di un'area industriale ai sensi dell'Allegato 3 del D.Lgs. 152/07 e s.m.i., decreto ora sostituito dal D.Lgs. 155/10 sulla cui base sono in corso ulteriori approfondimenti circa la rappresentatività dei dati qui raccolti.

Il Direttore  
Ing. Stelvio Vatta  
Trieste, 23 maggio 2012



Tabella 12. Concentrazione media annua di benzene (ug/m<sup>3</sup>) nelle diverse stazioni dell'area Triestina

	BAT	CAR	LIB	MUG	PIT	SAB	SVE	RFI <sup>(1)</sup>
2005	7.8	n.d.	n.d.	0.3	3.8	0.9	1.0	n.d.
2006	7.0	n.d.	n.d.	0.9	4.4	0.3	1.8	n.d.
2007	6.8	n.d.	n.d.	0.7	3.7	n.d.	1.5	2.1
2008	5.5	n.d.	n.d.	0.5	0.7	0.9	1.0	1.9
2009	3.9	n.d.	n.d.	1.1	1.9	0.7	1.8	2.1
2010	3.2	n.d.	1.4 (*)	0.8	3.9	1.2	1.8	6.7
2011	n.d.	2.4	1.9	0.4	2.5	0.5	1.6	8.2

BAT: via Battisti; CAR: via Carpinetto; LIB: piazza Libertà; MUG: Muggia; PIT: via Pitacco; SAB: via San Sabba; SVE: via Svevo; RFI: via San Lorenzo in Selva  
(\*) Misurazione in cantiere iniziata ad agosto 2010.

Tabella 13. Concentrazione media mensile di benzene (ug/m<sup>3</sup>) nelle diverse stazioni dell'area Triestina

	Maggio	Giugno	Luglio	Agosto	Settembre	Ottobre	Novembre	Dicembre
Luglio	1.3	1.9	0.1	3.3	0.9	0.3	9.6	

BAT: via Battisti; CAR: via Carpinetto; LIB: piazza Libertà; MUG: Muggia; PIT: via Pitacco; SAB: via San Sabba; SVE: via Svevo; RFI: via San Lorenzo in Selva



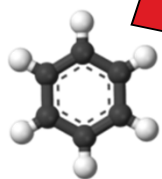
# Consideriamo un processo industriale problematico

Le cokerie sono notoriamente sorgente di inquinanti:

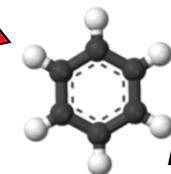
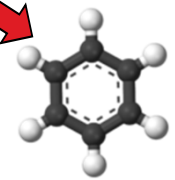
es. dal “Programma Europeo di Monitoraggio e Valutazione”  
dell’Agenzia Europea per l’Ambiente  
(EMEP-EEA Guidebook 2009, par. 1.B.1.b - Fugitive emissions from solid fuels:  
Solid fuel transformation):

“... The emissions related to **coke production** can be attributed to four sub-processes, namely:

- coal handling and storage: emitting coal dust;
- coke production and extinction: emitting coal and coke dust and **coke oven gas**;
- coke oven gas handling and purification: emitting **benzene**, toluene, xylene, phenol, PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons),  $H_2S$ , HCN and  $NH_3$ ;
- combustion of coke oven gas: emitting  **$CxHy$** ,  $SO_2$ ,  $NO_x$ , CO,  $CO_2$ , HF and soot.”



benzene

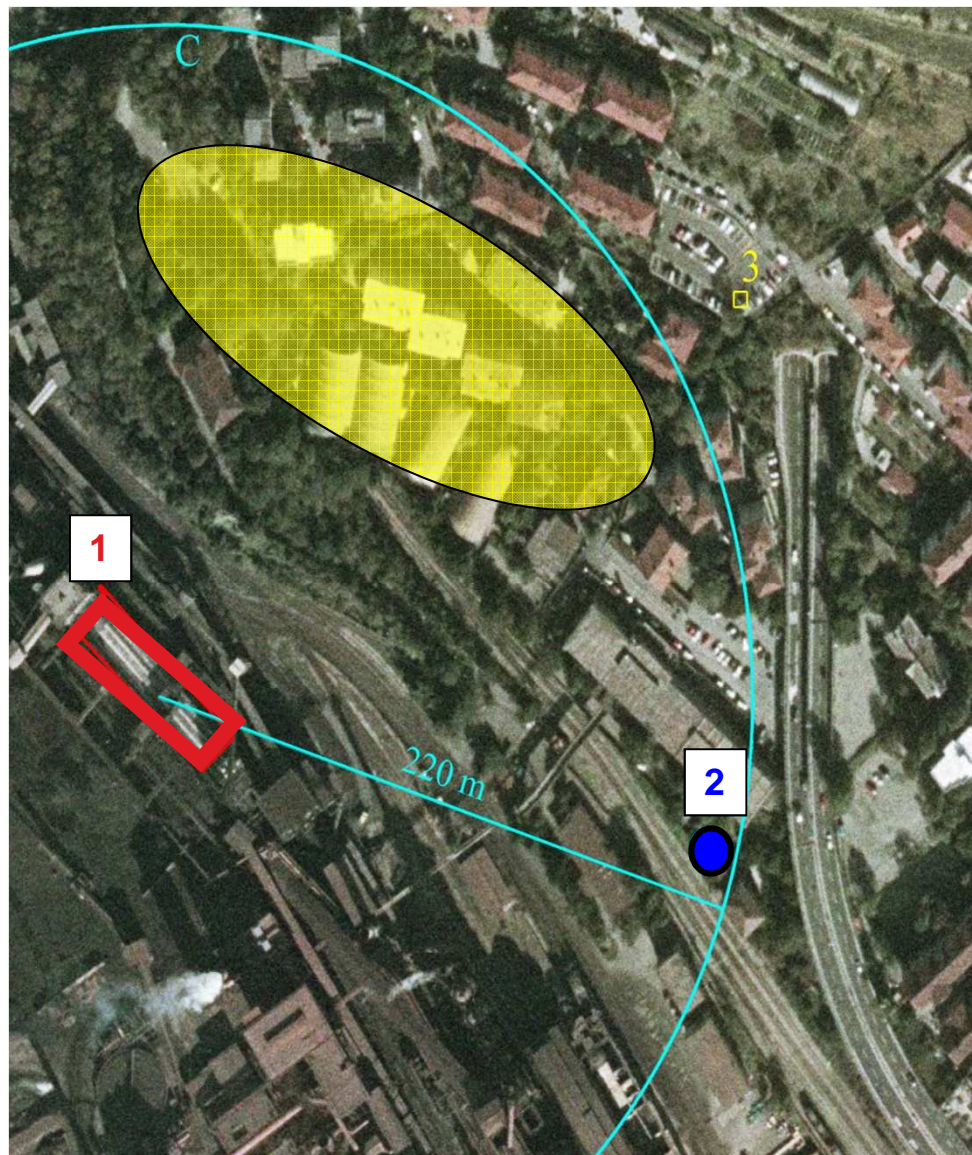


benzene



## Situazione a Servola:

La **cokeria (1)**  
e la **stazione RFI (2)**  
(ci son poi altoforno,  
sinterizzazione, depositi  
di carbone e minerale)  
ma ci son anche case  
abitate molto vicine!!!



# Un poca di letteratura recente:

Environ Sci Pollut Res (2012) 19:1927–1935  
DOI 10.1007/s11356-011-0696-9

POPS WORKSHOP, TEN YEARS AFTER THE SIGNATURE OF THE STOCKHOLM CONVENTION

## Concentration of organic micropollutants in the atmosphere of Trieste, Italy

S. Mosca · G. N. Torelli · G. Tramontana · E. Guerriero · M. Rotatori · M. Bianchini

Received: 28 September 2011 / Accepted: 13 December 2011  
© Springer-Verlag 2012

### Abstract

**Purpose** PCDD/Fs, PCBs, and PAHs, ubiquitous environmental pollutants which are part of the POPs, are mainly produced by anthropogenic activities as well as by natural processes. Occurrences of these pollutants in different sites in Trieste are presented. PCDD/Fs distribution and their possible emission sources are discussed.

**Methods** Air samples were collected in different sites near the industrial area, in the city center, and in a background area, using a high-volume sampler equipped with a quartz fiber filter and a PUF. Each sampling lasted a week.

**Results** The concentrations of the organochlorinated pollutants are consistent with literature data ( $\Sigma$ PCDD/Fs and  $\Sigma$ d-PCBs were 5–38 fg TEQ/Nm<sup>3</sup> and 4–31 fg TEQ/Nm<sup>3</sup>, respectively), and an apparent seasonal trend was found with slightly higher concentrations in the winter and lower levels in both summer campaigns. Moreover, the isomer profile of each sampling campaign was compared to the fingerprint of a sintering plant, a cement plant, and an incinerator, the main industrial activities in Trieste.

**Conclusions** The organic micropollutants were detected in levels consistent with literature data. The results show that the pollutants are uniformly distributed in the atmosphere of Trieste. PCDD/F fingerprints in each site remained almost identical during summer and winter, confirming the yearly prevalence of the emissions from the nearby sintering plant.

**Conclusions** The organic micropollutants were detected in levels consistent with literature data. The **results show that the pollutants are uniformly distributed** in the atmosphere of Trieste.

**Keywords** PCDD/Fs · PCBs · BaP · Ambient air · Emission source · Sintering plant

### 1 Introduction

Dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) are persistent organic pollutants (POPs) (Stockholm Convention 2001) and, together with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), whose presence is ubiquitous in ambient air, are of recognized health concern (IARC 1987, 1997; WHO 2000).

POPs include a group of pollutants that are semi-volatile, persistent in the environment, bioaccumulative, and toxic for humans and wildlife. POPs are ubiquitous environmental pollutants. PCDD/Fs are formed as unwanted by-products in many industrial and combustion processes. Atmospheric transport is a primary pathway for the transfer of these pollutants to terrestrial and aquatic ecosystems via deposition (Kouimtzi et al. 2002).

Studies from several European countries indicate that ambient air PCDD/F concentrations can vary widely (Smith et al. 1990; Oehme et al. 1991; Tysklind et al. 1993; Lee et al. 1999), mainly depending on the type of area investigated and on the presence of different emission sources, such as vehicle exhaust, chemical and steel plants, power plant, incinerators (Lee et al. 1999, 2005). At the moment, the iron



Water Air Soil Pollut (2013) 224:1503  
DOI 10.1007/s11270-013-1503-7

## Urban BTEX Spatiotemporal Exposure Assessment by Chemometric Expertise

Aleksander Maria Astel · Luigi Giorgini · Andrea Mistaro · Italo Pellegrini · Sergio Cozzutto · Pierluigi Barbieri

Received: 4 September 2012 / Accepted: 19 February 2013 / Published online: 16 March 2013  
© The Author(s) 2013. This article is published with open access at Springerlink.com

**Abstract** Normative regulations on benzene in fuels and urban management strategies are expected to improve air quality. The present study deals with the application of self-organizing maps (SOMs) in order to explore the spatiotemporal variations of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene levels in an urban atmosphere. Temperature, wind speed, and concentration values of these four volatile organic compounds were measured after passive sampling at 21 different sampling sites located in the city of Trieste (Italy) in the framework of a multi-year long-term monitoring program. SOM helps in defining pollution patterns and changes in the urban context, showing clear improvements for what

concerns benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene concentrations in air for the 2001–2008 timeframe.

**Keywords** BTEX · Passive samplers · Self-organizing maps · Urban zonation · Spatiotemporal trends · Trieste

### 1 Introduction

Benzene, after being known as a water and soil pollutant in proximity to crude and refined hydrocarbon storage sites, has been recognized as a relevant environmental issue for urban atmospheres in Europe since the late years of the last century, leading to the issuance of the Second Daughter Directive of the Air Quality Framework

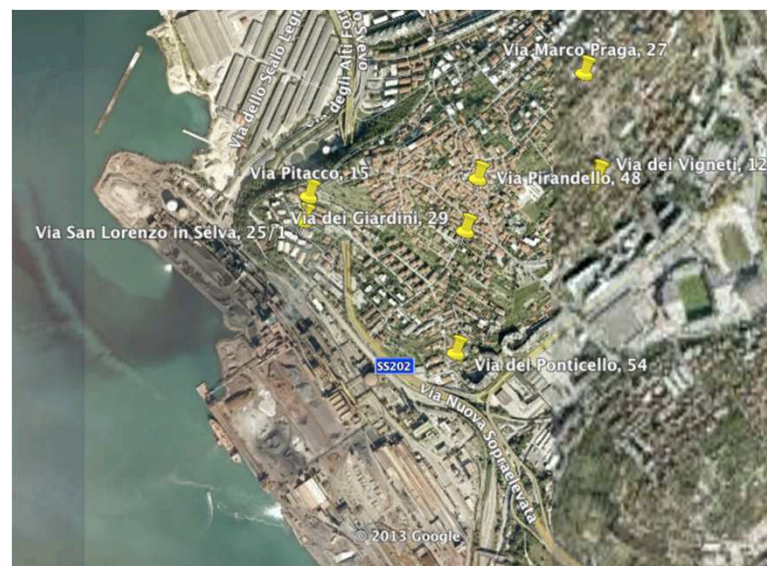


## ***PROBLEMI:***

- SCALA DI VALUTAZIONE
- SCELTA DEI PUNTI DI CAMPIONAMENTO

*Vengono monitorati i percorsi ambientali “critici” e i gruppi di individui “critici”?*

Attivato un monitoraggio di BTEX finanziato da risorse del gruppo di ricerca (radiello® +TD-GC/MS)



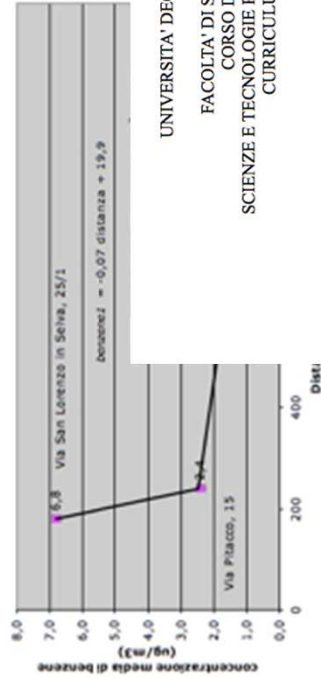


## Studio osservazionale sulle concentrazioni di benzene nell'aria ambiente e in case di cittadini non fumatori a Servola (Trieste): impostazione e risultati preliminari

Sabina Licen, Arianna Tollo, Davide Baldo, Pierluigi Barbieri  
Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche  
Università degli Studi di Trieste - Via Giorgieri, 1 34127 Trieste

In considerazione delle segnalazioni di anomalie nella concentrazione di benzene nell'aria rilevate dall'organo istituzionale di controllo nella stazione RPI a Servola (Trieste) [1,2], da parte al momento degli delle emissioni diffuse da un impianto siderurgico a ciclo integrale, si è impostato uno studio osservazionale sulla presenza di benzene e toluene nell'aria ambiente dell'abitato e in case di cittadini non fumatori. Il campionamento dell'aria viene effettuato con campionatori diffusivi a simmetria radiale, economici ed accurati [3] poi analizzati con desorbimento termico e gas cromatografia accoppiata a spettrometria di massa [4]. Sono considerate sei abitazioni a diverse distanze dalla sezione da cui potenzialmente originano le emissioni di benzene in atmosfera, la cokiera, presso di esse si campiona l'aria ambiente (outdoor), mentre cinque sono le abitazioni di residenti non fumatori nei cui interni (indoor) si è campionata l'aria. I campionamenti hanno cadenza settimanale e sono iniziati ai primi di maggio del 2012; per ogni settimana e per ogni sito i campionatori rimangono esposti all'aria per 4-6 giorni, con durata e temperatura d'esposizione opportunamente registrate. I risultati ottenuti per il campionatore posizionato sulla facciata di un condominio in via San Lorenzo in Selva, a meno di 200 metri dalla cokiera, sono risultati superiori al valore limite (indicato come media annua da rispettare pari a  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) in 8 settimane su 11. Il campionatore posizionato in via Piacocco, a circa 250 metri, mostra valori che mediamente sono meno della metà di quelli di Via San Lorenzo in Selva, e solo sporadicamente superano il limite annuale. Si è verificato che in questi due siti il rapporto tra benzene e toluene è maggiore a uno, cosa che non accade quando la sorgente dell'inquinamento è il traffico. Nei campionatori più distanti dalla cokiera risultano concentrazioni progressivamente più basse. Nelle case infine, le concentrazioni di benzene sono inferiori ma correlate a quelle dell'aria ambiente.

Periodo 07/05-18/07: campionamento Aria ambiente con Radiello(TM)



I risultati preliminari raccolti in 11 settimane anomali per le concentrazioni di benzene, con i San Lorenzo in Selva e una rapida diminuzione di distanza verso via Piacocco. Un dettaglio sui 8 condotti, in prossimità di una sorgente attiva di della popolazione a inquinanti, costi sanitari economico attuale e per valutare possibili scenari antropogenici.

[1] Dip. Provinciale di Trieste, CIMA-ARPA FVG "Qualità dell'aria"  
[2] Dip. Provinciale di Trieste, CIMA-ARPA FVG "Qualità dell'aria"  
[3] P. Bona, M. Caporin, M. Cheloni, G. de Gennaro, M. de Biasio "metastandard". Anno 2008. Environmental Volume 39, Issue 7, 2008.  
[4] E.N. 14662-4:2005 Ambient Air Quality -Standard method for followed by them: air description and gas chromatography.

Laureando:  
Davide Baldo

Redattore:  
Prof. Pierluigi Barbieri

Correlatore:  
Sabina Licen

ANNO ACCADEMICO 2011/2012

TARANTO, 10-14/09/2012

XIII Congresso Nazionale S.C.I. di  
Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali  
"Dall'Emergenza alla Sostenibilità"

## METODI DI INDAGINE PER SORGENTI ATTIVE E GRADIENTI DI CONTAMINAZIONE MULTI-SPECIE: RILEVANZA NEGLI STUDI DI ESPOSIZIONE

Sabina Licen<sup>1</sup>, Arianna Tollo<sup>1</sup>, Gianpiero Barbieri<sup>2</sup>, Sergio Cozzutto<sup>2</sup>,  
Giovanni Candotti<sup>3</sup>, Paolo Plossi<sup>4</sup>, Pierluigi Barbieri<sup>1,2</sup>

1. Università di Trieste - Dip. Scienze Chimiche e Farmaceutiche, Via Giorgieri, 1 34127 Trieste
2. ARCo Solutions srl spin off, Via Giorgieri, 1 34127 Trieste
3. CaSe Studio di Ingegneria - via del Giambellino, 2 - 34100 Trieste -  
4. Provincia di Trieste, Via S. Anastasio, 3 34132 Trieste



Studio di Ingegneria

Università degli studi di Trieste

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

Tesi di Laurea Triennale in Chimica

Tesi di laurea in  
CHIMICA ANALITICA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI TRIESTE

FACOLTA' DI SCIENZE MM.FF.NN.

CORSO DI LAUREA IN

SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE E LA NATURA

CURRICULUM AMBIENTALE

Studi di composti organici volatili tramite TD GC-MS in  
ambienti indoor ed outdoor in prossimità di un sito  
siderurgico

SORGENTI INDUSTRIALI ATTIVE E GRADIENTI DI CONTAMINAZIONE  
UN CASO DI STUDIO NELLA PROVINCIA DI TRIESTE

Laureando:

Baldo Federico

Relatore:

Dr. Pierluigi Barbieri

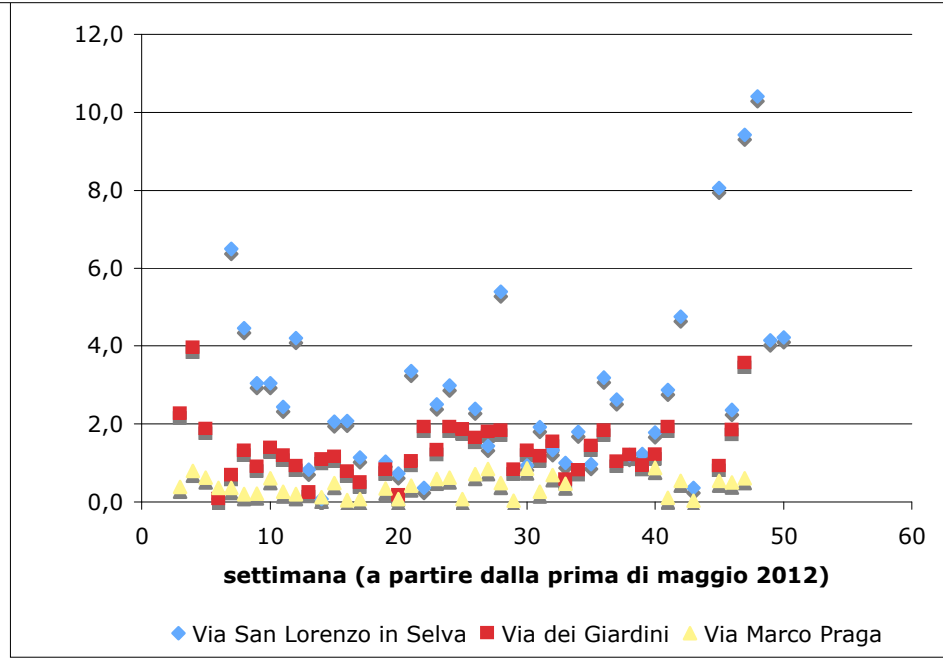
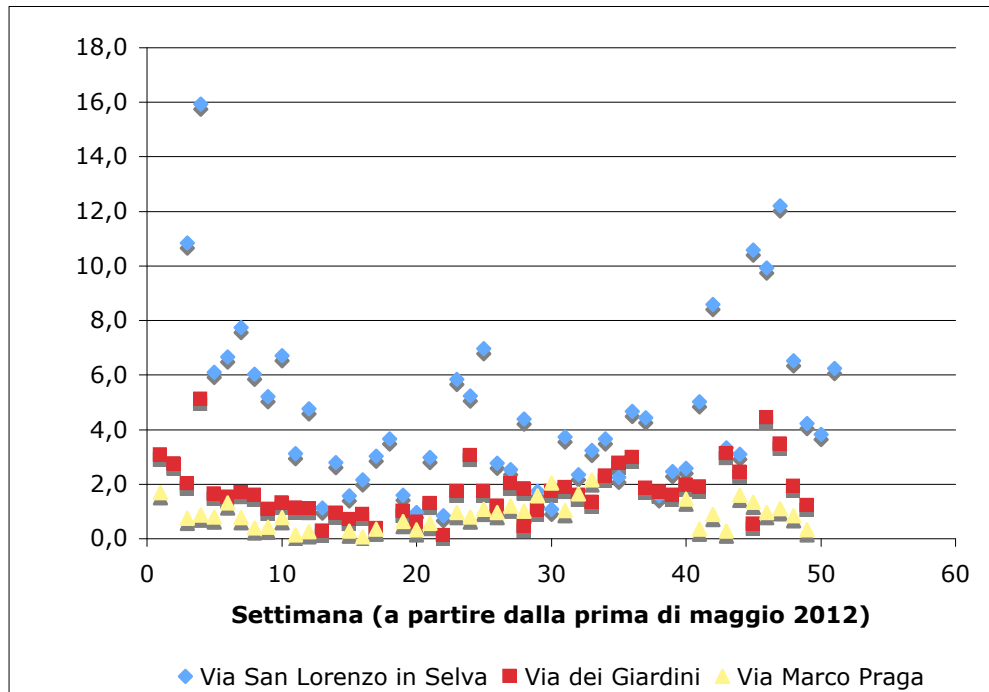
Correlatore:

Dott.ssa Sabina Licen

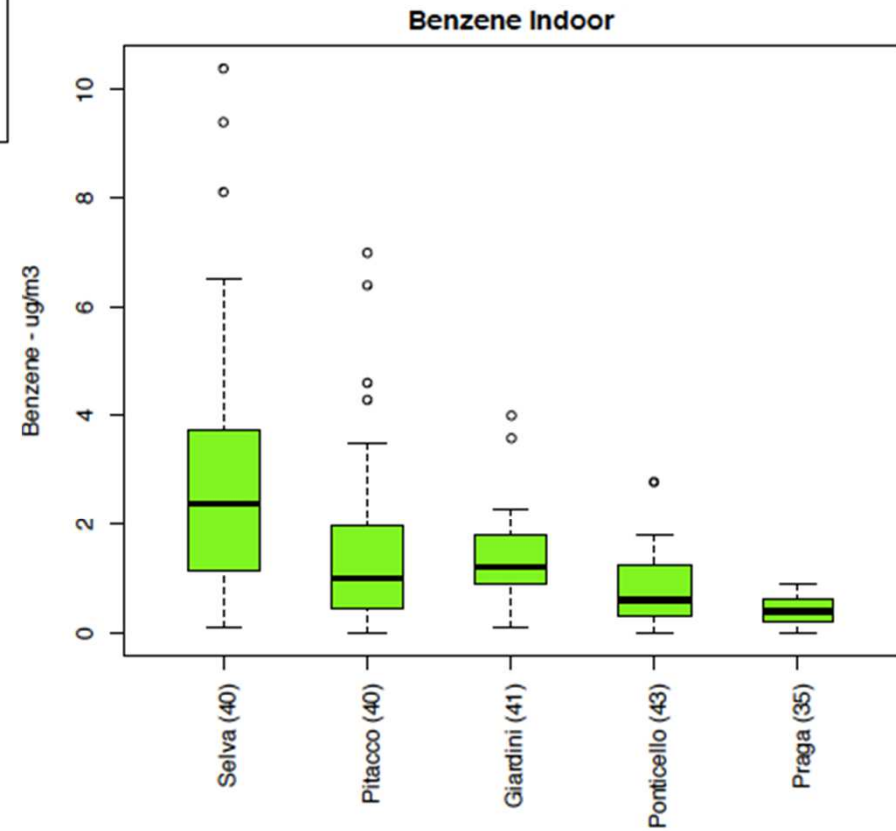
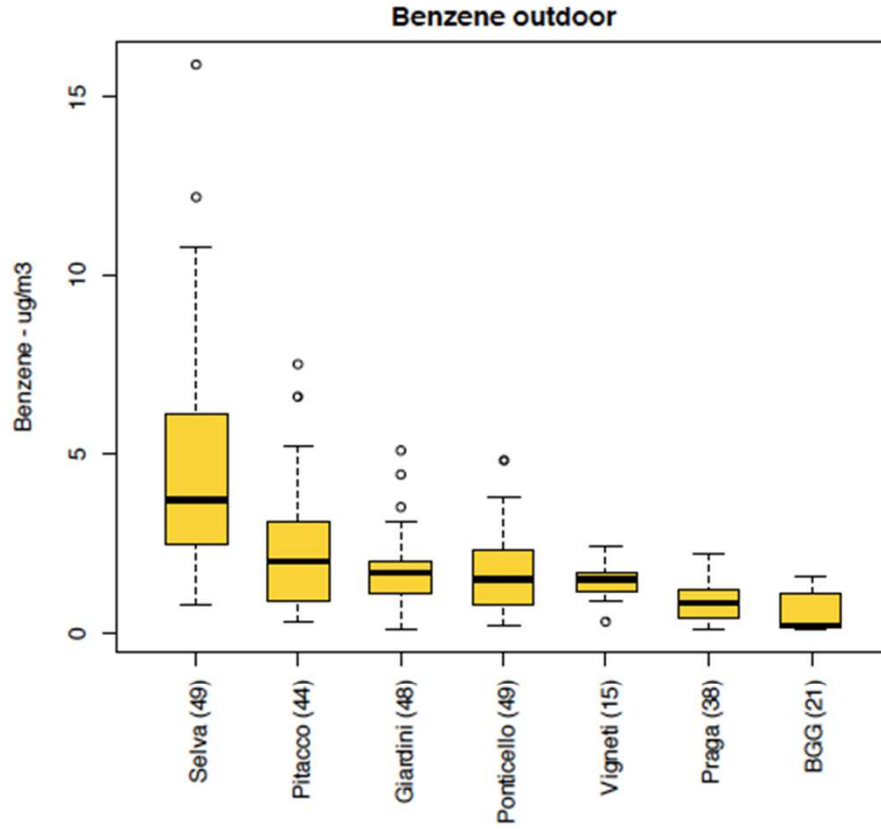
BENZENE Outdoor  
 maggio 2012 - aprile 2013

	Via San Lorenzo in Selva	Via Pitacco	Via Pirandello	Via dei Giardini	Via Ponticello	Via M. Praga	Via Vigneti
n=	109	44	5	56	50	42	15
media=	4,0	2,0	1,6	1,5	1,5	0,8	1,4
dev.st.=	3,0	1,5	0,5	1,0	0,9	0,5	0,5
mediana=	3,2	1,7	1,6	1,4	1,3	0,8	1,5
min=	0,1	0,3	0,8	0,1	0,2	0,1	0,3
max=	15,9	6,6	2,1	5,1	3,8	2,2	2,4

Altri 207 radiello® per misure indoor; in tutto oltre 530 campioni e oltre 2000 determinazioni analitiche



**B/T**



*Décret no 2011-1727 du 2 décembre 2011 relatif aux valeurs-guides pour l'air intérieur pour le formaldéhyde et le benzène (medie settimanali 01/01/2016 2 ug/m3)*





Contents lists available at ScienceDirect

## Science of the Total Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv)



# Small scale spatial gradients of outdoor and indoor benzene in proximity of an integrated steel plant



Sabina Licen<sup>a</sup>, Arianna Tollo<sup>a</sup>, Sara Briguglio<sup>a</sup>, Andrea Piazzalunga<sup>b</sup>, Gianpiero Adami<sup>a</sup>, Pierluigi Barbieri<sup>a,\*</sup>

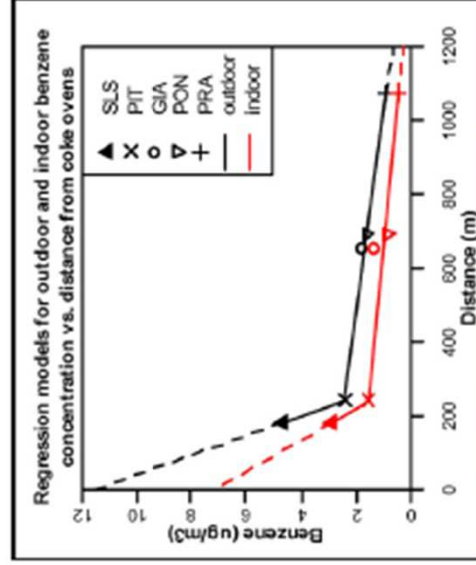
<sup>a</sup> Department of Chemical and Pharmaceutical Sciences, University of Trieste, Via Giorgieri, 1, Trieste 34127, Italy

<sup>b</sup> Water & Life Lab, srl – v.le E. Mattei, 37, 24060 Entratico (BG), Italy

## HIGHLIGHTS

- Outdoor and indoor benzene data were collected in five dwellings close to a steel plant.
- The three closest sites exceeded the WHO reference level for benzene ( $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).
- Indoor benzene concentration was above  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in the dwellings closest to the works.
- The coke ovens were the main benzene source identified by wind regime and B/T ratio.
- A regression model of indoor vs. outdoor benzene concentration has been calculated.

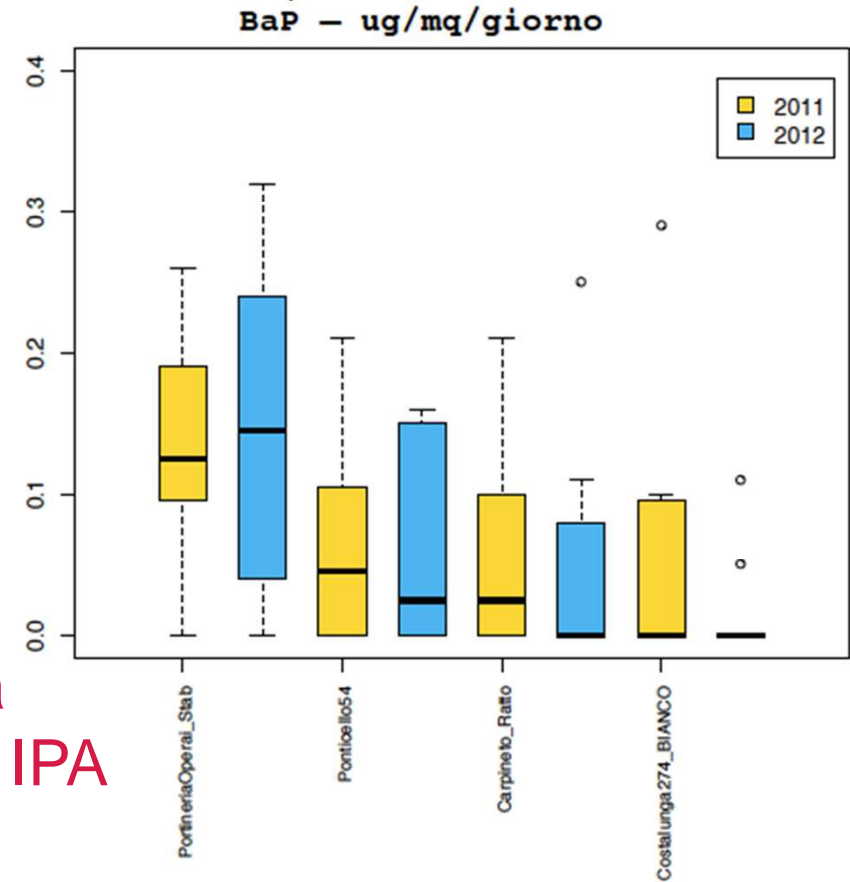
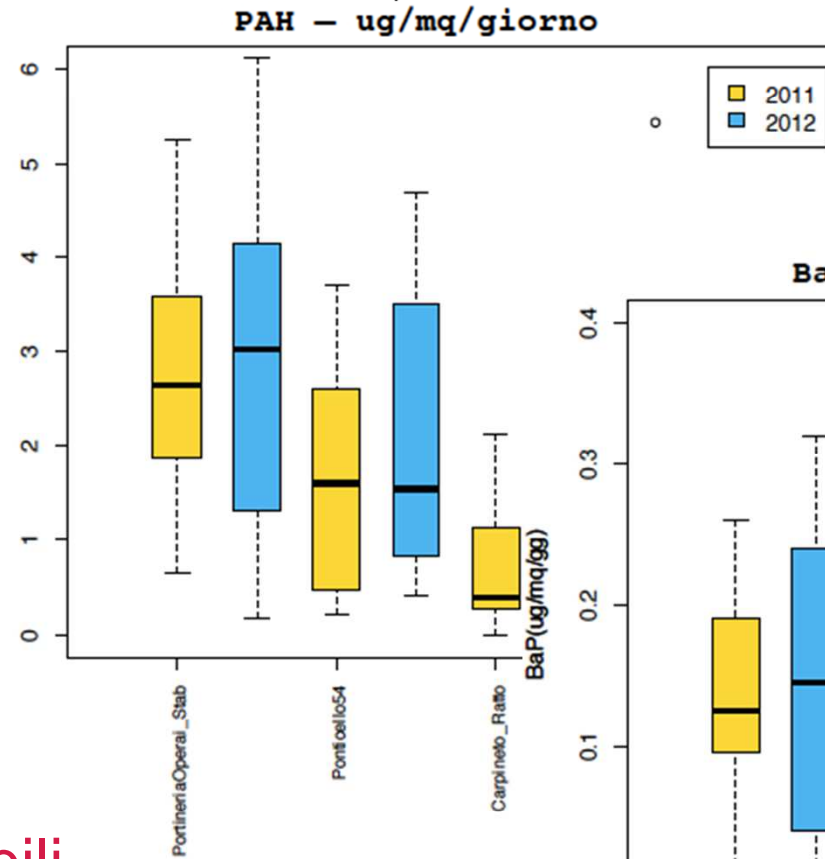
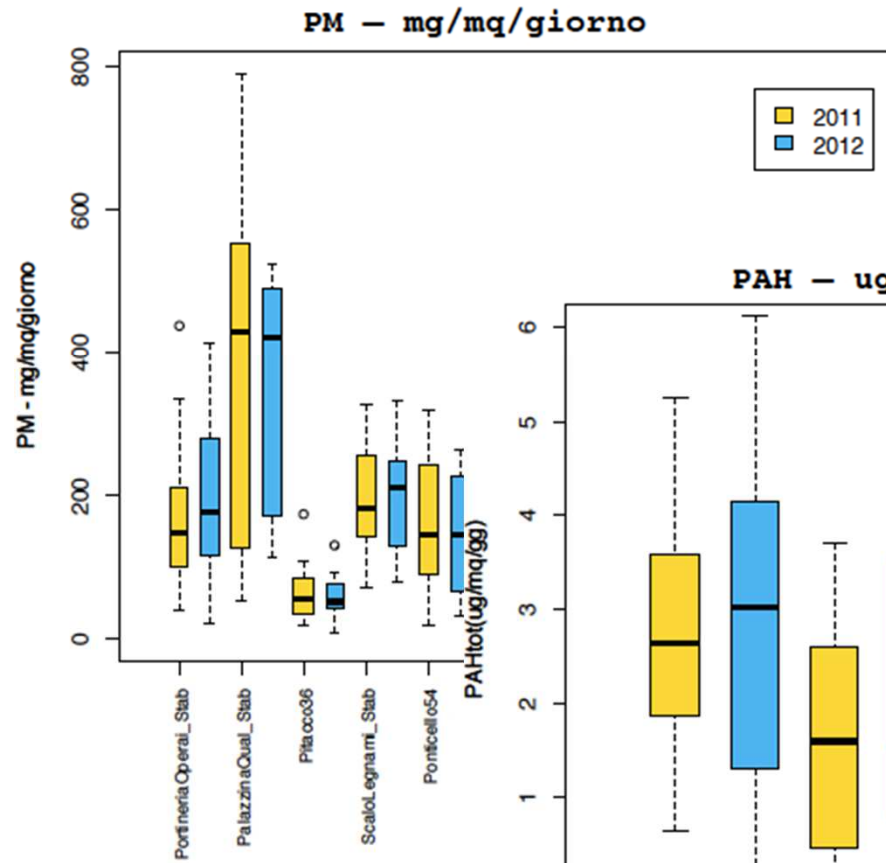
## GRAPHICAL ABSTRACT







Dati prodotti da Studio Sanitas nell'ambito dell'A.I.A.



Osservazione:  
non sono disponibili  
deposimetri in prossimità stretta della  
fonte potenzialmente più rilevante di IPA  
**(b[a]p SUOLI!!!)**

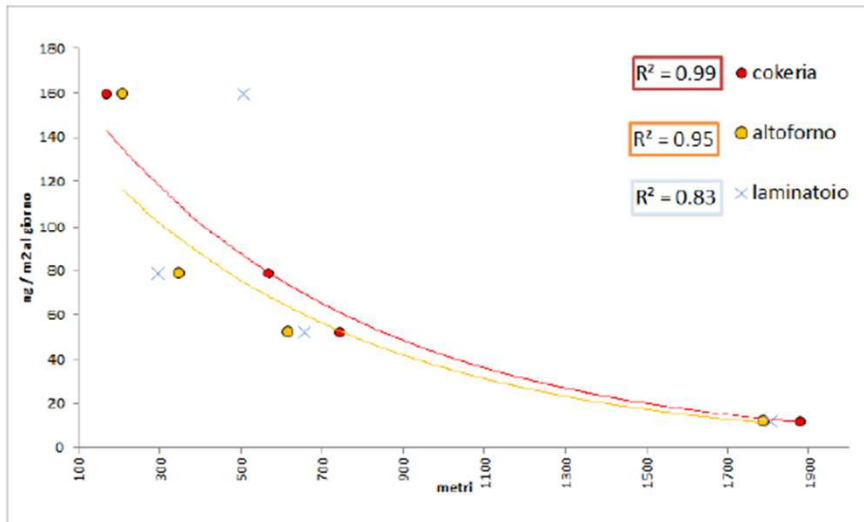


Figura 15 Diminuzione del flusso medio di BaP ( $\text{ng}/\text{m}^2$  al giorno) al procedere della distanza da tre punti dell'impianto siderurgico; si noti che la migliore correlazione flusso/distanza la si ha prendendo come fonte puntuale il centro della cokeria. Il punto in direzione del laminatoio perde invece di correlazione, il che da una prova indiretta della validità del modello emissivo puntuale.

97 mm

- Febbraio 2017

[http://www.arpa.fvg.it/export/sites/default/ufficio\\_stampa/allegati/RELAZIONE\\_DEPOSITI\\_METRI\\_SERVOLA\\_V3.2\\_FIRMATA.PDF](http://www.arpa.fvg.it/export/sites/default/ufficio_stampa/allegati/RELAZIONE_DEPOSITI_METRI_SERVOLA_V3.2_FIRMATA.PDF)

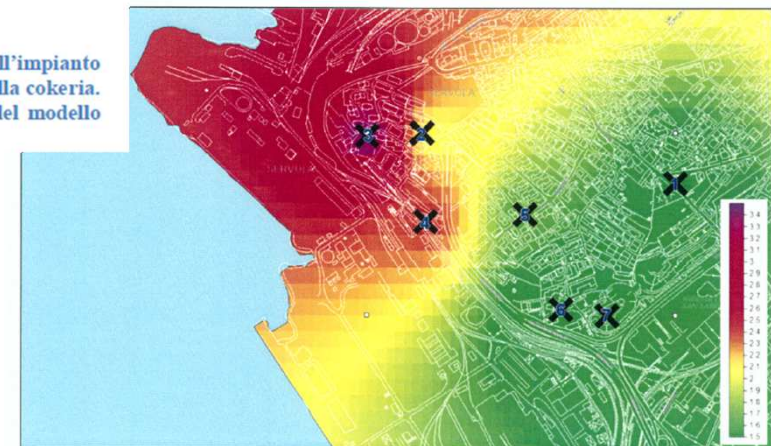
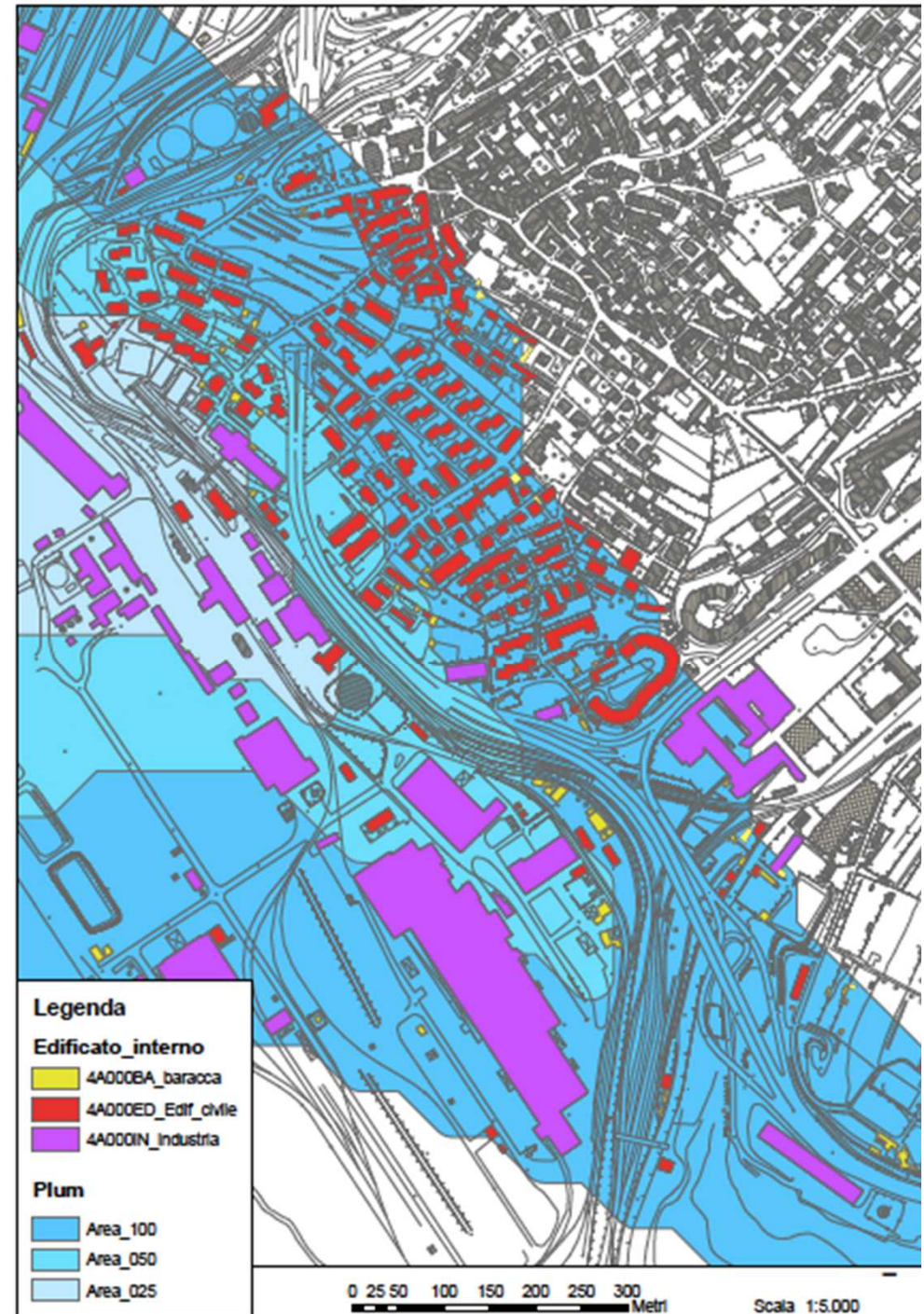


Fig.6 - Stima della distribuzione spaziale delle concentrazioni medie di benzene nell'anno 2014. 1 = via Carpineto - centralina; 2 = via Pitacco - centralina; 3 = via San Lorenzo in Selva 25/1; 4 = via San Lorenzo in Selva MM-RFI; 5 = via Giardini 65; 6 = via Ponticello 25/10; 7 = via Valmaura 79.

2014



Simulazione **CRMA**  
**ARPA FVG** sulle aree  
in cui viene superato  
per il **b[a]p nel PM10**  
il valore guida di 1  
ng/m<sup>3</sup>, con attività  
della cokeria al 100%  
(**azzurro scuro**), al  
50% (**azzurro medio**)  
e al 25% (**azzurro  
chiaro**), sulla base  
dei dati ottenuti da tre  
centraline durante il  
2012; in **rosso**  
abitazioni civili.



## QUINDI

Risultano evidenti gradienti da aree abitate prossime a confini industriali ad aree più distanti

- Per concentrazioni di benzene (O e I) (DSCF)
- Per flussi di deposizione di polveri, IPA, b[a]p (Sanitas)
- Per b[a]p nel PM10 (CRMA-ARPA FVG)

**aree abitate con concentrazioni diverse di inquinanti cancerogeni**, per cui WHO non definisce livelli sicuri (*no safe level of exposure can be recommended*)



identificabili “gruppi critici”

# Conclusioni

1. Fecondità di lavoro università/onlus (pub/priv), lavoro di rete, efficacia economica
2. Inadeguatezza ai fini della valutazione dell'esposizione dei cittadini- nel caso specifico - di approcci volti a valutare concentrazioni medie su periodi lunghi in siti
3. Necessità di approcci che consentano di apprezzare l'esposizione di "gruppi critici"

Es. :

Mutagenesis pp. 1-7, 2013

doi:10.1093/mutage/get005

**Malondialdehyde–deoxyguanosine and bulky DNA adducts in schoolchildren resident in the proximity of the Sarroch industrial estate on Sardinia Island, Italy**

Marco Peluso\*, Armelle Munnia, Marcello Ceppi<sup>1</sup>, Roger W. Giese<sup>2</sup>, Dolores Catelan<sup>3,4</sup>, Franca Rusconi<sup>5</sup>, Roger W. L. Godschalk<sup>6</sup> and Annibale Biggeri<sup>3,4</sup>

## Introduction

Air quality is a primary environmental concern in highly industrialised areas, especially because of potential health



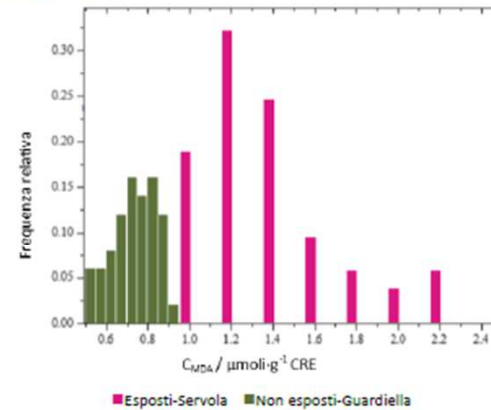
**MALONILDIALDEIDE**

Tab. 96. Valori medi, deviazione standard e quartili del MDA urinario per i due rioni ( $\mu\text{moli-g}^{-1}\text{ CRE}$ )

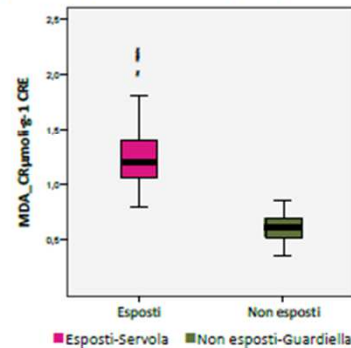
	Esposti	Non esposti
Media	1,28	0,61
Dev.st.	0,33	0,12
N	52	50
Q1 - Primo quartile	1,06	0,53
Q2 - Mediana	1,20	0,61
Q3 - Terzo quartile	1,40	0,69

Le differenze riscontrate sono statisticamente significative per  $p < 0,0001$  (test utilizzato: Wilcoxon).

Graf. 96. Distribuzione della frequenza relativa per i valori di MDA sulla popolazione campionata



Graf. 97a. Box plot dei valori di MDA ( $\mu\text{moli-g}^{-1}\text{ CRE}$ ) nei due rioni



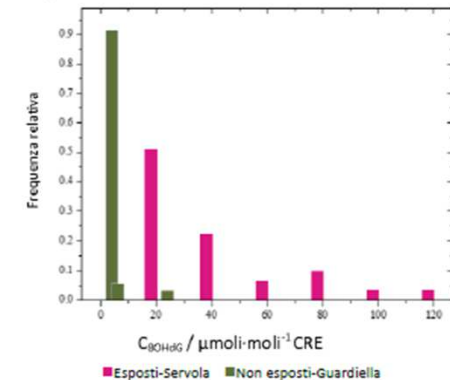
**8-IDROSSI-2'-DEOSSIGUANOSINA**

Tab. 98. Valori medi, deviazione standard e quartili del 8-OHdG urinario per i due rioni ( $\mu\text{moli-moli}^{-1}\text{ CRE}$ )

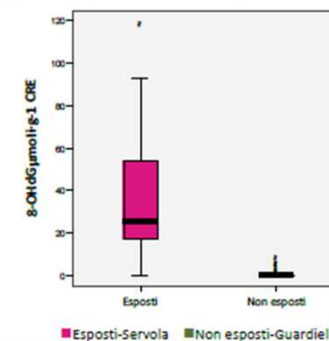
	Esposti	Non esposti
Media	36,63	0,44
Dev.st.	27,25	1,38
N	62	38
Q1 - Primo quartile	18,2	0,016
Q2 - Mediana	26,5	0,021
Q3 - Terzo quartile	62,2	0,036

Le differenze riscontrate sono statisticamente significative per  $p < 0,0001$  (test utilizzato: Wilcoxon effettuato su 62 exp e 38 nex).

Graf. 98. Distribuzione della frequenza relativa per i valori di 8-OHdG sulla popolazione campionata



Graf. 99a. Box plot dei valori di 8-OHdG ( $\mu\text{moli-g}^{-1}\text{ CRE}$ ) nei due rioni



# GRAZIE!

barbierp@units.it

