



IX Convegno Nazionale sul  
Particolato Atmosferico

Lecce 14-16 Ottobre 2020

# Caratterizzazione di Idrocarburi Policiclici Aromatici e i loro prodotti di ossidazione nel Particolato Atmosferico urbano

Maria Chiara Pietrogrande, Giorgia Demaria, Mara Russo,  
*Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, Università di Ferrara*

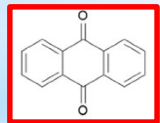
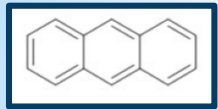


Dimitri Bacco, Fabiana Scotto, Arianna Trentini,  
*ARPAE, Emilia Romagna, Bologna.*



## PAH e oxy-PAH

**PAH:** mutagenici, citotossici, carcinogenici



**Co-emessi** da processi di combustione



**Reazioni** in atmosfera: UV,  
reazioni con  $O_3$ ,  $OH^\cdot$ ,  $NO_3^\cdot$

**oxy-PAH:** + mutagenici e carcinogenici: stabili addotti con DNA  
chinoni: specie redox-attive: danno ossidativo

## Campagne di monitoraggio

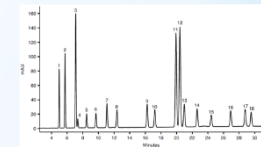
- 28 campioni di  $PM_{2.5}$  raccolti in maggio –giugno 2019,
- 34 campioni di  $PM_{2.5}$  raccolti in febbraio– marzo 2020.



Bologna: fondo urbano

Analisi quantitativa di PAH e oxy-PAH mediante GC/MS/MS (Thermo-Fisher PolarisQ Ion Trap Mass Spectrometer) modalità single reaction monitoring (SRM)

LOD: PAH: 2 - 9  $pg\ m^{-3}$ ; oxy-PAH: 5 - 16  $pg\ m^{-3}$



**Composizione chimica**  $PM_{2.5}$  caratterizzata da **20 specie** chimiche:

- **anioni e cationi:** Ion Chromatography (Dionex ICS-2500 e Dionex DX-600),
- **levoglucosano:** HPLC-MS (Electrospray Ionization),
- **metalli** in tracce: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry.

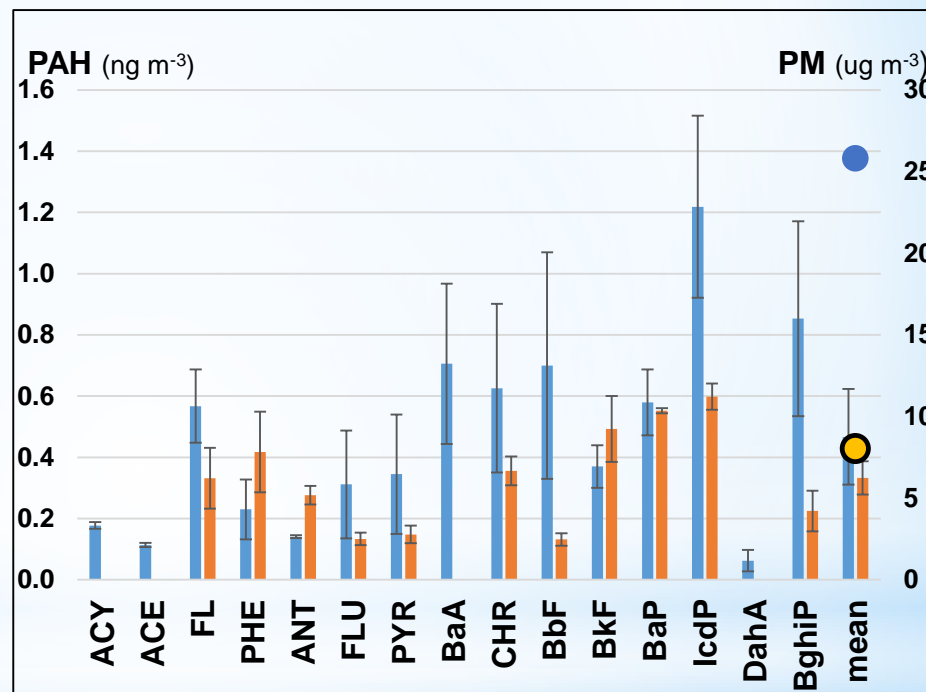
## PAH: Concentrazione e profilo di distribuzione

ΣPAH: **6.58**±0.03 ng m<sup>-3</sup> inverno

ΣPAH: **3.16**±0.51 ng m<sup>-3</sup> in estate

PM<sub>2.5</sub>: **25.8**±16.5 μg m<sup>-3</sup> inverno

PM<sub>2.5</sub>: **8.44**±3.01 μg m<sup>-3</sup> in estate



- Concentrazione doppia inverno vs. estate,
- simile distribuzione dei diversi composti: aumenta concentrazione dei + pesanti.

## PAH: profilo di distribuzione e rapporti diagnostici

- $ANT/(ANT+PHE): 0.36 \pm 0.05$ :  
<0.1: petrogenico, >0.1: **combustion**
- $FLU/(FLU+PYR): 0.48 \pm 0.02$ ,  
<0.4: fossil fuel combustion, >0.5: wood combustion: **combinazione**
- $IcdP/(IcdP+BghiP): 0.65 \pm 0.03$   
<0.5: petroleum combustion, >0.5: **grass/wood combustion**:
- $BaA/(BaA + CHR):$  in winter  $0.54 \pm 0.13$   
~0.7: gasoline exhausts, ~0.5: **diesel exhausts**

### Correlazioni con marker:

- $\Sigma PAH$  correlato con levoglucosano: combustione di **biomasse**,
- $\Sigma PAH$  correlato con metalli traffico (Zn, Cd, Pb, Sn, Sb): emissioni da **traffico**.

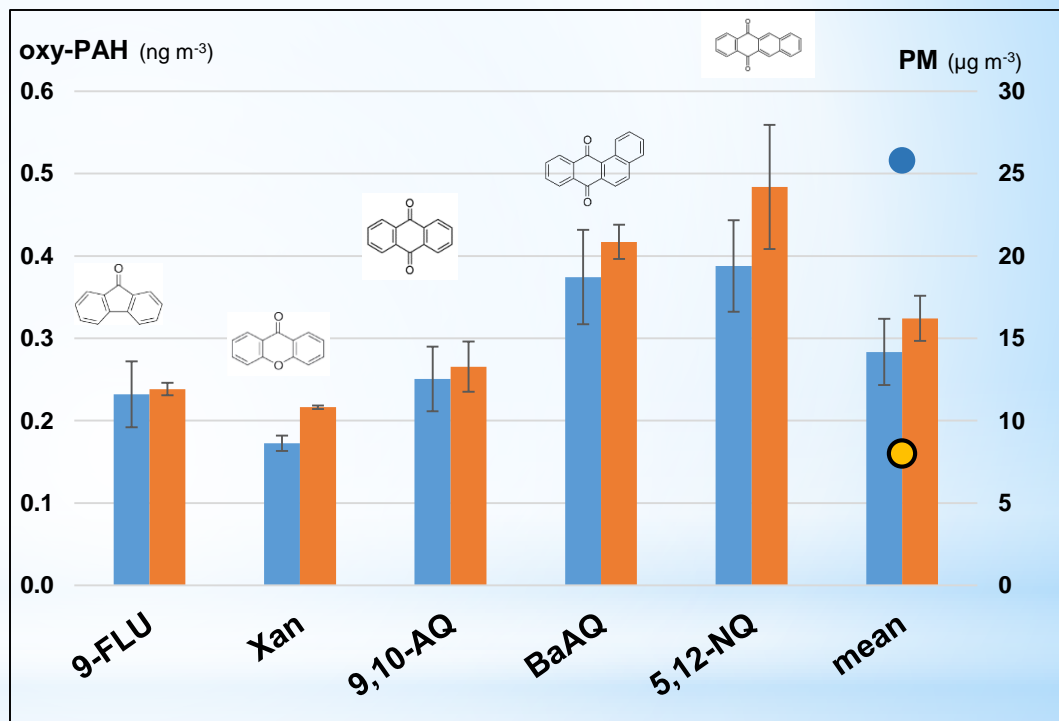


	$\Sigma PAH$
Levo	<b>0.72**</b>
Zn	<b>0.76**</b>
Cd	<b>0.68**</b>
Pb	<b>0.65**</b>
Sn	<b>0.60**</b>
Sb	<b>0.41*</b>
La	<b>0.76**</b>

\*\*Pearson  $p < 0.01$

## Oxy-PAH: concentrazione

$\Sigma$ oxy-PAH:  $1.44 \pm 0.14$  ng m<sup>-3</sup> inverno,  
 $\Sigma$ oxy-PAH:  $1.83 \pm 0.75$  ng m<sup>-3</sup> in estate.



- Concentrazione simile inverno vs. estate,
- distribuzione simile dei composti: aumenta concentrazione dei + pesanti.



## Correlazione Oxy-PAH con PAH originari

Analisi di correlazione dà informazione su origine: dati **invernali**

	<b>9-FLU</b>	<b>Xan</b>	<b>9,10-AQ</b>	<b>BaAQ</b>	<b>5,12-NQ</b>
ACY	0.44	0.30	0.09	-0.07	-0.07
ACE	0.58	0.52	0.45	-0.07	-0.05
FL	<b>0.79**</b>	<b>0.75**</b>	0.52	0.30	0.32
PHE	<b>0.73**</b>	<b>0.62**</b>	0.43	0.30	0.28
ANT	<b>0.86**</b>	<b>0.77**</b>	0.29	-0.31	-0.41
FLU	<b>0.93**</b>	<b>0.77**</b>	0.19	0.02	0.05
PYR	<b>0.94**</b>	<b>0.79**</b>	0.24	0.00	0.03
BaA	0.11	0.18	-0.09	0.94	0.97
CHR	-0.09	-0.06	-0.34	0.28	0.33
BbF	<b>0.68**</b>	0.46	0.03	0.05	0.02
BkF	<b>0.70**</b>	0.48	0.04	0.03	0.01
BaP	<b>0.61**</b>	0.51	0.23	0.04	0.02
IcdP	0.58	0.33	0.07	-0.01	-0.06
DahA	0.14	-0.23	-0.48	0.11	-0.05
BghiP	0.51	0.30	0.09	-0.03	-0.03

PAH e oxy-PAH hanno origine **comune**: emissione da combustione incompleta + ossidazione in atmosfera.

	<b>ΣPAH</b>	<b>Σoxy-PAH</b>
<b>ΣPAH</b>	1	
<b>Σoxy-PAH</b>	<b>0.78**</b>	1
<b>Levo</b>	<b>0.82**</b>	<b>0.61**</b>

\*\*coefficiente Pearson,  $p < 0.01$ .

Σoxy-PAH correlato con levoglucosano: combustione di **biomasse**

## Correlazione Oxy-PAH con PAH originari

Analisi di correlazione dà informazione su origine: dati **estivi**

	<b>9-FLU</b>	<b>Xan</b>	<b>9,10-AQ</b>	<b>BaAQ</b>	<b>5,12-NQ</b>
<b>FL</b>	0.50	0.41	0.36	-0.12	0.02
<b>PHE</b>	0.26	0.24	0.28	<b>0.81**</b>	<b>0.71**</b>
<b>ANT</b>	0.60	0.21	0.44	0.22	0.25
<b>FLU</b>	0.50	0.23	<b>0.75**</b>	0.29	0.23
<b>PYR</b>	0.30	-0.08	0.59	-0.24	-0.10
<b>CHR</b>	0.39	0.36	<b>0.92**</b>	0.14	0.02
<b>BbF</b>	0.53	0.45	0.16	-0.05	0.09
<b>BkF</b>	-0.24	-0.31	-0.32	-0.32	-0.21
<b>BaP</b>	0.46	0.17	0.07	-0.41	-0.13
<b>BghiP</b>	0.22	0.20	0.43	-0.03	-0.18

oxy-PAH non correlati PAH

oxy-PAH **perdono il profilo** dei PAH genitori perchè reazioni di ossidazioni complesse:

- chinoni più reattivi reagiscono con  $O_3$  o  $OH^\cdot$ ,
- prodotti di metil-PAH.

\*\*coefficiente Pearson,  $p < 0.01$

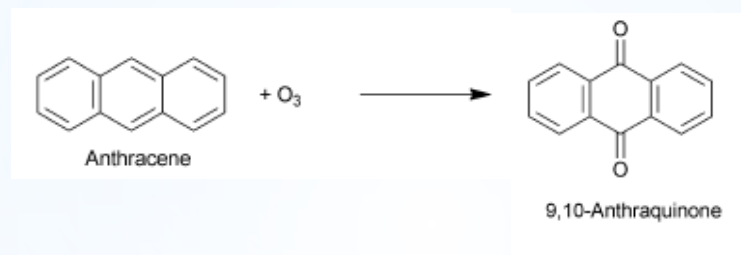


## Oxy-PAH: rapporto figlio:genitore

$\Sigma$ oxy-PAH/ $\Sigma$ PAH: **0.23** $\pm$ 0.06 in inverno, **0.5** $\pm$ 0.1 in estate.

Maggiore velocità di degradazione fotochimica in estate: maggiore capacità ossidativa dell'atmosfera.

Rapporti specifici Oxy-PAH/PAH:

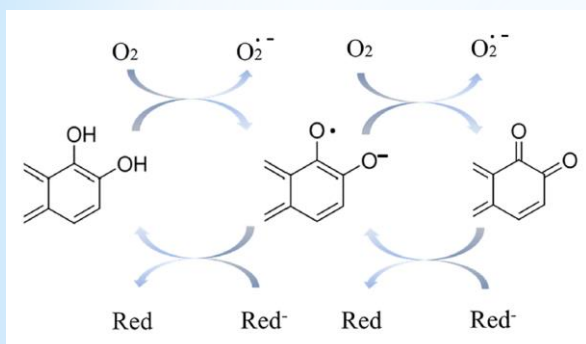


- ANTQ/ANT: **0.5** $\pm$ 0.2 in inverno, **0.9** $\pm$ 0.1 in estate,
- 9FLU/FLU: **0.4** $\pm$ 0.1 in inverno, **0.8** $\pm$ 0.4 in estate,
- BaAQ/BaA: **1.3** $\pm$ 0.5 in inverno.

Valori tipici di area urbana: PM poco invecchiato, no trasporto.

## Proprietà redox di oxy-PAH

I chinoni sono specie redox-attive in grado di promuovere la formazione di specie reattive dell'ossigeno (**ROS**) attraverso un ciclo redox.



composti redox-attivi nel PM a contatto con sistema respiratorio producono **eccesso di ROS**:



**stress ossidativo** associato con effetti negativi sulla salute dell'uomo indotti dall'esposizione al PM.

**Potenziale Ossidativo** (OP): misura della capacità del PM di generare ROS.

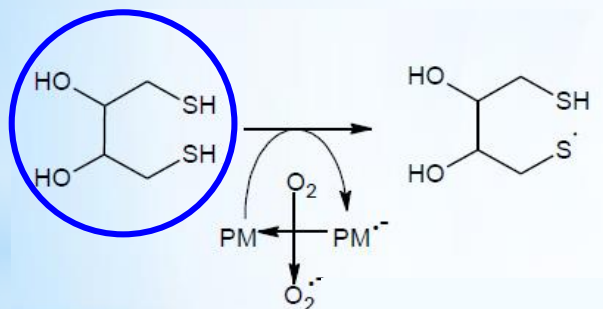
E' stato proposto come misura che rappresenta la risposta biologica all'esposizione al PM.

# Potenziale ossidativo del particolato atmosferico

**Dosaggi cell-free:** misura della velocità di ossidazione di **molecole target** che mimano interfaccia aria/polmoni con produzione di ROS.

## DTT (DiTioTreitololo):

surrogato del glutatione

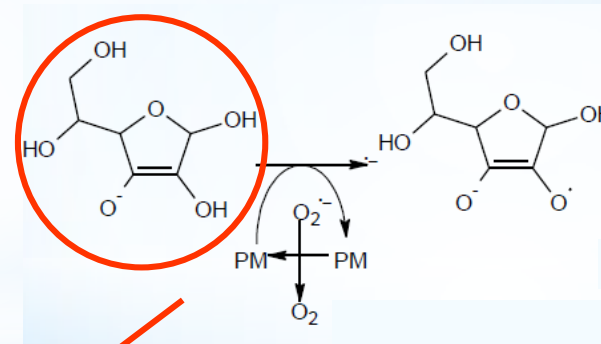


Ione TioNitroBenzoico:  
 $\epsilon_{412} = 14150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$



## Acido ascorbico:

principale antiossidante extracellulare



Ione ascorbato:  
 $\epsilon_{265} = 14500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

## Potenziale ossidativo di PM<sub>2.5</sub>

**OP<sub>v</sub><sup>DTT</sup>** (nmol min<sup>-1</sup>m<sup>-3</sup>)

0.08±0.03

0.32\*±0.14

**OP<sub>v</sub><sup>AA</sup>** (nmol min<sup>-1</sup>m<sup>-3</sup>)

0.28± 0.20

0.72\*±0.43

\* p≤ 0.05

**OP<sub>m</sub><sup>DTT</sup>** (nmol min<sup>-1</sup>µg<sup>-1</sup>)

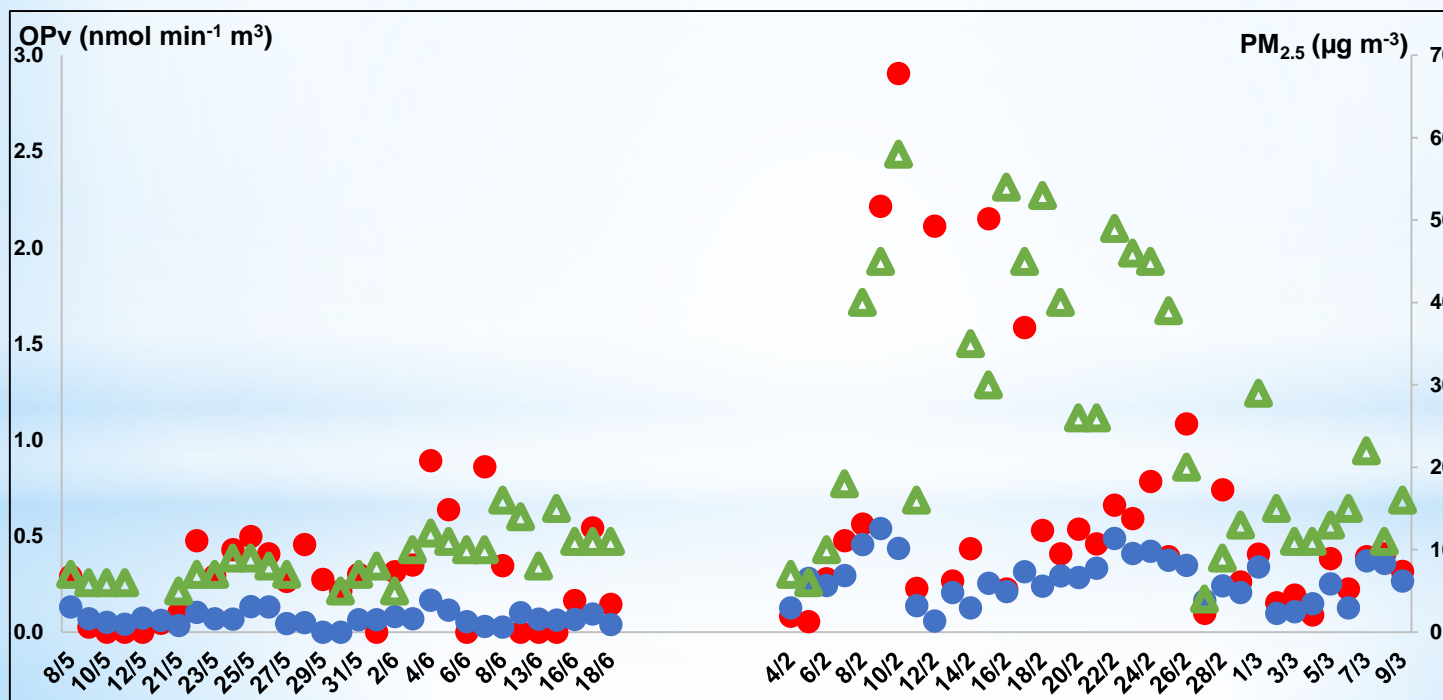
0.010±0.004

0.022\*±0.32

**OP<sub>m</sub><sup>AA</sup>** (nmol min<sup>-1</sup>µg<sup>-1</sup>)

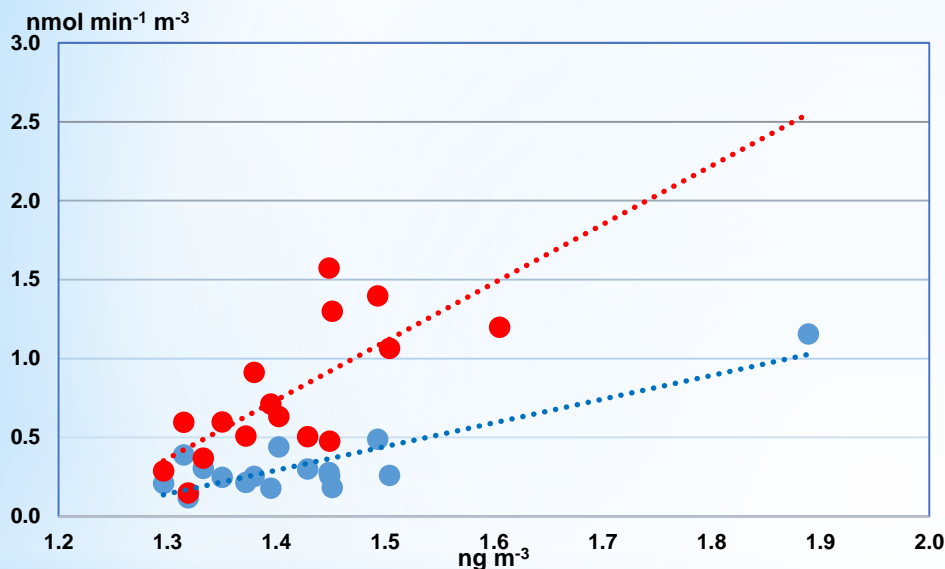
0.033± 0.033

0.035±0.037



## Contributo di $\Sigma$ oxy-PAH a OP

$OP_V^{DTT}$  e  $OP_V^{AA}$  correlati con  $\Sigma$ oxy-PAH ( $p \leq 0.01$ ) solo dati invernali



	$OP_V^{DTT}$	$OP_V^{AA}$
$OP_V^{DTT}$	1	
$OP_V^{AA}$	0.28	1
$\Sigma$ PAH	0.47*	0.71**
$\Sigma$ oxy-PAH	<b>0.74**</b>	<b>0.50*</b>
Levo	<b>0.57**</b>	<b>0.69**</b>

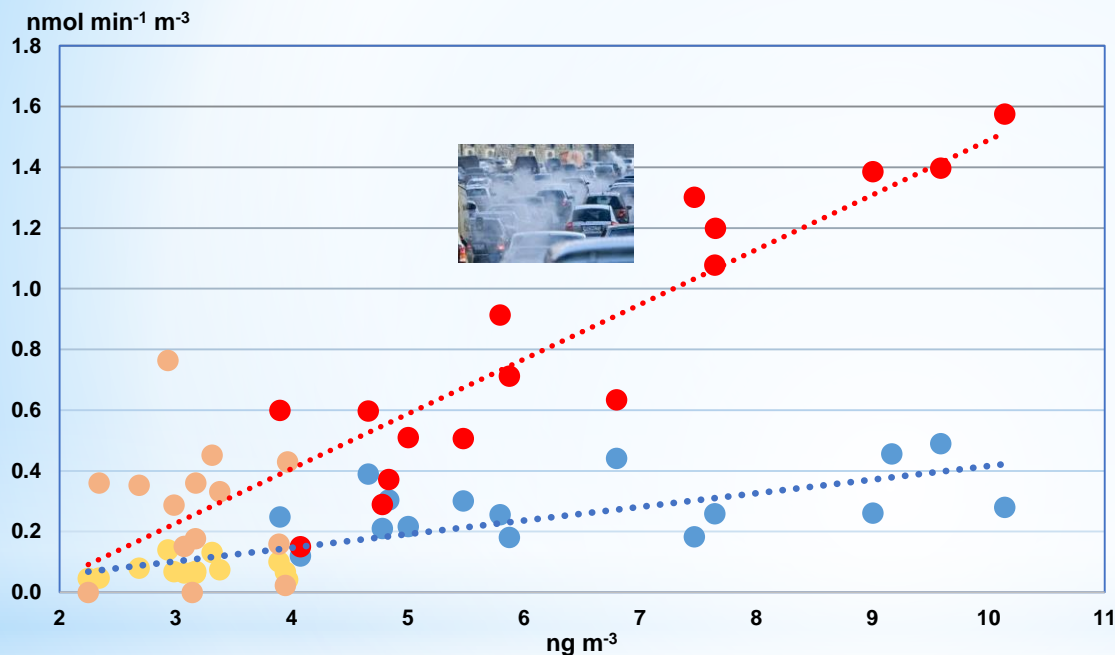
\*\*Pearson  $p < 0.01$

Contributo dominante di PM emesso da **combustione della legna**.

Studi, basati su esperimenti in laboratorio e osservazioni in campo, riportano che PM organico da combustione della legna presenta alti OP, che aumentano per photochemical aging.

## Contributo di $\Sigma$ PAH a OP

$OP_{V^{DTT}}$  e  $OP_{V^{AA}}$  correlate con  $\Sigma$ PAH



	$OP_{V^{DTT}}$	$OP_{V^{AA}}$
$OP_{V^{DTT}}$	1	
$OP_{V^{AA}}$	<b>0.51**</b>	1
$\Sigma$ PAHs	<b>0.65**</b>	<b>0.76**</b>
Fe	0.10	<b>0.39*</b>
Zn	<b>0.43*</b>	<b>0.78**</b>
Cd	<b>0.47**</b>	<b>0.69**</b>
Pb	<b>0.49**</b>	<b>0.63**</b>
Sn	0.33	<b>0.64**</b>
Sb	<b>0.44*</b>	<b>0.58**</b>
La	<b>0.53**</b>	<b>0.80**</b>

\*\*coefficiente Pearson,  $p < 0.01$

**$\Sigma$ PAH:** descrittore generale di derivati effettivamente redox-attivi emessi insieme o generati dagli stessi processi di combustione.



## Criticità e sviluppi

- Studio di correlazione: possibile covarianze tra variabili, omissione di composti redox-attivi,
- maggiore caratterizzazione della composizione chimica: oxy- e nitro-PAH con procedura analisi GC/MS/MS più sensibile (derivatizzazione).

## Conclusioni

Caratterizzazione della concentrazione, origine e andamento stagionale di **PAH e oxy-PAH**:

- PAH: concentrazione inverno > estate,
- oxy-PAH: concentrazione inverno  $\approx$  estate



### Potenziale Ossidativo:

- associato a chinoni in inverno,
- associato a PAH in inverno + estate.