

## DIPARTIMENTO DI SANITA' PUBBLICA

### PROGETTO

***Determinazione del benzene aerodisperso a Firenze in relazione ai mezzi di trasporto mediante tecnica di microestrazione in fase solida (SPME®)***

**RESPONSABILE SCIENTIFICO:** Prof. **Vincenzo Cupelli**

**COLLABORATORI:** P. Dolara, M. Pacenti, S. Dugheri, M. Pecchioli

Il benzene è una sostanza con sufficiente evidenza di effetti cancerogeni sull'uomo (leucemie). La IARC (International Agency of Research on Cancer) lo classifica nel GRUPPO 1 (evidenza sufficiente per la cancerogenicità). Per gli ambienti di vita il D.M. del 2 aprile 2002 n. 60, che ha recepito la direttiva europea (00/69 CE), stabilisce 5 µg/m<sup>3</sup> come media anno come valore limite di benzene per la protezione della salute. Tale limite dovrebbe essere raggiunto il 1 gennaio 2010.

Scopo della ricerca è stato la messa a punto di un metodo di prelievo e di analisi del benzene aerodisperso mediante tecnica SPME® per la misura delle concentrazioni ambientali cui possono essere esposti individui che percorrono un tratto urbano con mezzi di trasporto diversi.

Per la determinazione delle concentrazioni di benzene aerodisperso sia in atmosfere generate sperimentalmente in laboratorio che nell'aria ambiente è stato utilizzato il sistema di campionamento passivo SPME®. Sono state utilizzate fibre rivestite con fasi porose (Carboxen/PDMS da 75 µm) e liquide (PDMS da 100 µm). I campionamenti sono stati eseguiti sia estraendo completamente la fibra dall'ago e successiva analisi GC/MS.

Nel periodo invernale sono stati monitorati, mediante dosimetrie personali, cinque volontari che, nello stesso momento della stessa giornata, hanno effettuato un percorso urbano (Ospedale Careggi CTO – stazione FI-SMN ) in autobus (Ataf), in ciclomotore (Gilera, 2 tempi mod. Typhoon 50 cc), in autovettura (Fiat Bravo, 1200 cc), in bicicletta, a piedi (CTO-Stazione Rifredi) e in treno (Stazione Rifredi-Stazione SMN). In cinque giornate invernali diverse sono stati effettuati 59

campionamenti del benzene aerodisperso durante il percorso urbano di andata e ritorno Careggi (CTO)–FI S.M.N.

Dal nostro studio emerge che in termini di tempo di percorrenza nel percorso studiato (8,0 min) e di concentrazione di inquinante ( $11,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) il treno risulta essere il mezzo più rapido e con minore esposizione. Al contrario il motorino ( $56,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) pur essendo un mezzo estremamente rapido (9,8 min), e perciò ampiamente utilizzato, determina un'esposizione a benzene superiore agli altri mezzi di trasporto. Ciò è attribuibile al fatto che con questo mezzo si ha una doppia esposizione, attribuibile sia al traffico veicolare esterno che ai gas di scarico di tale mezzo e probabilmente alla evaporazione del carburante.

L'autovettura e l'autobus sia in termini di tempo (circa 16 min) che di concentrazione di benzene all'interno (rispettivamente  $28,4$  e  $26,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sono sovrapponibili. In bicicletta sono state rilevate concentrazioni medie di benzene ( $28,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) analoghe a quelle dell'autovettura con tempi di percorrenza più brevi (13,5 min). Per effettuare a piedi il percorso C.T.O.-stazione di Rifredi si impiegano mediamente 18 minuti con un'esposizione media di  $14,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  che è lievemente superiore a quella del treno, ma nettamente inferiore a quelle riscontrate con gli altri mezzi. Considerando complessivamente il percorso C.T.O.-S.M.N. effettuato a piedi (C.T.O.-Rifredi) e in treno (Rifredi-S.M.N.) si impiegano mediamente 26 minuti con un'esposizione media ponderata pari a  $13,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Considerando che gli atti respiratori in ciclisti e pedoni sono circa 2 volte più alti rispetto a conducenti e passeggeri di mezzi di locomozione. Mediante l'uso di questo fattore ed assumendo che per ogni atto inspiratorio a riposo vengono inalati 490 ml di aria (per 15 atti inspiratori al minuto; 30 per i ciclisti ed i pedoni), è stato possibile calcolare le quantità massime di benzene inalate durante il percorso urbano:  $9,5 \mu\text{g}$  all'interno di un autobus (per 15 minuti),  $5 \mu\text{g}$  nell'auto (per 24 minuti),  $4,4 \mu\text{g}$  a piedi+treno (per 39 minuti),  $6,1 \mu\text{g}$  (per 15 in minuti) in ciclomotore,  $10,7 \mu\text{g}$  in bicicletta (per 16 minuti).

Tutti i valori di concentrazione di benzene nel percorso urbano C.T.O.-S.M.N. e S.M.N.-C.T.O. sono superiori al limite di  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  proposto dal D.M. 60/02, ad eccezione del treno (6 valori su 10) e della bicicletta (1 valore su 10) in cui tale limite non viene superato.

Infine, è importante sottolineare che l'OEHHA (Office of Governmental Health Hazard Assessment) raccomanda di non superare il limite di  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  al fine di ridurre il rischio da effetti cancerogeni dovuti al benzene. Tale limite è risultato esser superato per due volte durante il percorso effettuato con il motorino ( $83,6$  e  $67,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

## DETERMINAZIONE DEL BENZENE AERODISPERSO A FIRENZE IN RELAZIONE AI MEZZI DI TRASPORTO

Prof. Piero Dolara\*

Dr. Marco Pacenti<sup>§</sup>

Dr. Stefano Dugheri<sup>§</sup>

Dr. Marco Pecchioli\*

Prof. Vincenzo Cupelli

\* Dipartimento di Farmacologia Preclinica e Clinica, Università di Firenze.

§ Medicina del Lavoro, Azienda Ospedaliero Universitaria Careggi (AOUC).

## BENZENE

- L'esposizione a benzene determina **effetti tossici acuti** (sistema nervoso centrale e miocardio) e **cronici** (sistema emopoietico);
- La leucemia acuta mieloblastica è la patologia più frequente.
- La **IARC (International Agency of Research on Cancer)** nel 1987 ha riconosciuto il benzene cancerogeno per l'uomo (gruppo 1);
- L'**ACGIH** propone attualmente un valore limite di soglia di 0,5 ppm (1,6 mg/m<sup>3</sup>) come TLV-TWA e di 2,5 ppm (8 mg/m<sup>3</sup>) come TLV-STEL per gli ambienti di lavoro;

## Benzene nelle città

- Nelle città la maggior parte del benzene aerodisperso proviene dal **traffico veicolare**.
- Nei **gas di scarico** deriva in parte dal benzene incombusto e in parte si forma in seguito a reazioni tra idrocarburi (il convertitore catalitico riduce l'emissione di benzene del 70-80%).
- **Perdite evaporative**: un'altra componente è rilasciata dal carburatore e durante il rifornimento, in particolare d'estate.
- Il **D.M. 2/04/02** stabilisce il valore di **5 µg/m<sup>3</sup>** (media annua) da raggiungere **entro il 1 gennaio 2010** come limite per la salute pubblica.

## Benzene nel carburante

- La direttiva 98/70/CE fissa in tutta l'UE, a partire dal 1 gennaio 2000, un contenuto massimo di benzene e di idrocarburi aromatici pari, rispettivamente, all'1% e al 42%.

## Scopo del lavoro

- Determinare l'esposizione a benzene durante il percorso CTO-S.M.N. e ritorno effettuato con mezzi di trasporto diversi mediante tecnica SPME.

## Benzene a Firenze

Nel gennaio 2006 sono stati monitorati 5 volontari che, nello stesso momento della stessa giornata, hanno effettuato il percorso di andata e ritorno

CTO  $\rightleftarrows$  Stazione FI S.M.N.

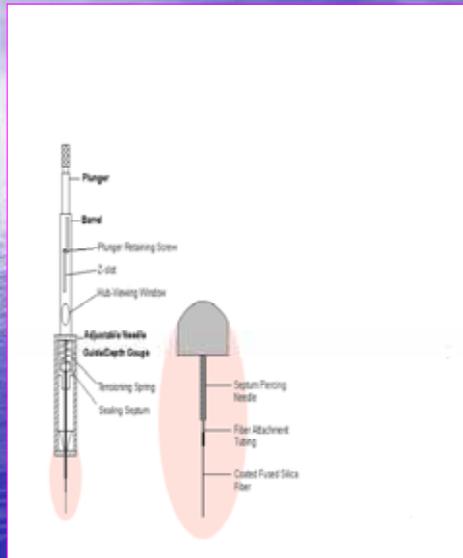
1. Autobus
2. Ciclomotore (Gilera, 2 tempi mod. Thyphon 50 cc)
3. Autovettura (Fiat, mod. Bravo, 1200 cc)
4. Bicicletta
5. A piedi (CTO-Stazione Rifredi) e in treno (Stazione Rifredi-Stazione FI S.M.N.)

in 5 giornate diverse.

## Prelievo e analisi con tecnica SPME

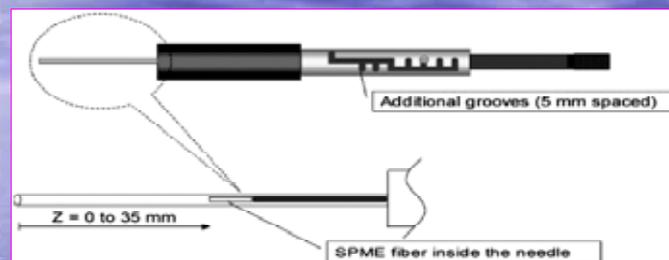
- **Prelievo:**
  - Campionamento con fibra all'esterno dell'ago per brevi periodi di tempo  $\rightarrow$  "Rapid SPME"
  - Campionamento con fibra all'interno dell'ago per lunghi periodi di tempo  $\rightarrow$  "TWA SPME"
  - Per il prelievo del benzene aerodisperso sono state utilizzate fibre rivestite con fasi porose (75  $\mu$ m di Carboxen/PDMS) in "Rapid SPME".
- **Analisi:**
  - Desorbimento termico della fibra nell'iniettore e analisi in GC/MS.

## Tecnica SPME



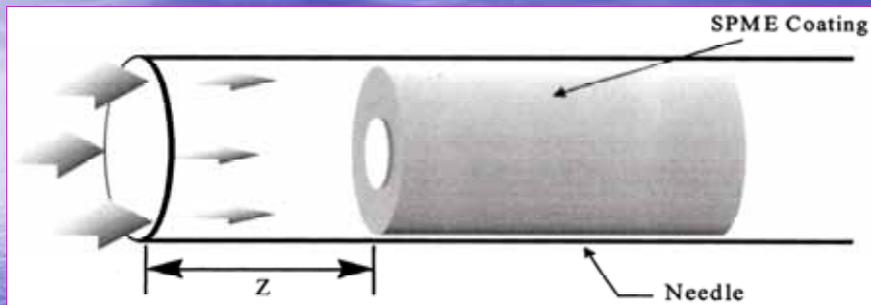
- La tecnica SPME nasce grazie alle intuizioni di Janusz Pawliszyn (1990), che riuscì ad immobilizzare un'appropriata fase stazionaria su di una sottile fibra in silice fusa.
- Il rivestimento della fibra può essere costituito da un polimero in fase solida, in fase liquida o misto.
- L'analita aerodisperso può essere assorbito (fase liquida) o adsorbito (fase solida) dalla fibra.

## Dispositivo SPME



- Prelievo dell'inquinante aerodisperso in modo passivo senza l'ausilio di una pompa.

## Campionamento in "TWA-SPME"



- La retrazione della fibra all'interno dell'ago crea una piccola camera di diffusione che non risulta essere influenzata dalla velocità dell'aria.



## RISULTATI metodica SPME

- La sensibilità analitica in GC-MS/EI è pari a **30 pg**, m/z 73.
- Il limite di quantificazione (**Carboxen/PDMS 75  $\mu\text{m}$** ) in TWA SPME (Z=3,0 cm) è di **1,25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**  per 8 ore di campionamento; in Rapid SPME è di **1,32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**  per 1' di campionamento con velocità dell'aria  $\geq 8$  cm/sec.
- Il limite di quantificazione (**PDMS 100  $\mu\text{m}$** ) in Rapid SPME è di **7,14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**  per 1 minuto di campionamento alla temperatura di  $5^\circ\text{C}$ .
- La riproducibilità con lotti di fibre diversi: CV inter-day 4,3%.
- La stabilità dell'analita in fibra dopo il campionamento è di 7 giorni a  $-20^\circ\text{C}$ .
- Il processo di ad/assorbimento e desorbimento termico è riproducibile e reversibile con la possibilità di effettuare ~200 analisi con la stessa fibra.

## Risultati delle cinque giornate di campionamento

Mezzo	N	Tempo (min)			$\mu\text{g}/\text{m}^3$			$\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{min}$		
		min	max	Media $\pm\text{DS}$	min	max	Media $\pm\text{DS}$	min	max	Media $\pm\text{DS}$
Treno Rif.-SMN	10	4	15	8,0 $\pm$ 3,7	4,3	20,0	11,1 $\pm$ 5,6	0,5	2,9	1,6 $\pm$ 1,1
Piedi CTO-RIF.	10	15	24	18,1 $\pm$ 2,6	2,5	25,3	14,7 $\pm$ 7,1	0,1	1,6	0,8 $\pm$ 0,4
autobus	9	13	21	16,1 $\pm$ 3,0	9,9	61,7	26,6 $\pm$ 14,6	0,8	5,5	1,6 $\pm$ 0,7
bicicletta	10	11	16	13,5 $\pm$ 1,4	11,2	38,9	28,1 $\pm$ 8,5	0,7	3,0	2,1 $\pm$ 0,7
auto	10	11	24	16,4 $\pm$ 4,1	17,6	43,9	28,4 $\pm$ 7,4	0,9	1,9	1,9 $\pm$ 0,9
motorino	10	7	15	9,8 $\pm$ 2,1	24,8	83,6	56,3 $\pm$ 17,3	2,5	7,9	5,8 $\pm$ 1,6

CTO



Stazione FI S.M.N.

## Dose di benzene inalata in funzione del mezzo di trasporto

Mezzo di trasporto	Conc. media ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Tempo medio (min)	Aria inalata per percorso (L)	Dose di benzene inalata ( $\mu\text{g}$ )
Piedi + treno	13,6	26,1	324,9	4,4
Autobus	26,6	16,1	118,3	3,1
Bicicletta	28,1	13,5	198,5	5,6
Autovettura	28,4	16,4	120,5	3,4
Ciclomotore	56,3	9,8	72,0	4,1

Dose inalata calcolata in base: ai tempi medi di percorrenza, alle concentrazioni medie inalate, una ventilazione media di 0,49 L, una frequenza di 15 atti/min per individui in auto, bus e ciclomotore; 30 atti/min per pedoni e ciclisti.

## Discussione e Conclusioni

- **Il treno** in termini di tempo (8,0 min) e di concentrazione (**11,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** ) risulta il mezzo più rapido e con una **minore esposizione**.
- **Il ciclomotore** pur essendo un mezzo estremamente rapido (9,8 min) determina **un'esposizione** a benzene (**56,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** ) superiore agli altri mezzi.
- **L'autovettura e l'autobus** sia in termini di tempo (~16 min.) che di esposizione all'interno (rispettivamente **28,4 e 26,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** ) sono **sovrapponibili**.
- In **bicicletta** le concentrazioni di benzene (**28,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** ) sono **analoghe all'autovettura** con tempi più brevi (13,5 min).
- **A piedi** nel percorso CTO-Staz.Rifredi (~18 min.) i livelli di benzene (**14,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** ) sono **lievemente superiori al treno** ma inferiori agli altri mezzi.
- Nel percorso CTO-SMN **a piedi** (CTO-Rifredi) e in **treno** (Rifredi-SMN) si impiegano ~26 minuti con un'esposizione di **13,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$** .

- Le dosi di benzene inalato durante il percorso urbano sono più o meno equivalenti per brevi percorsi, qualunque sia il mezzo di trasporto: minimo 3,1  $\mu\text{g}$  per l'autobus, massimo 5,6  $\mu\text{g}$  per la bicicletta.
- La situazione è invece diversa per percorrenze lunghe, nelle quali il motorino ha sicuramente il coefficiente di esposizione per minuto di percorso più alto.
- Il limite di 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  non è stato superato effettuando il percorso CTO-SMN in treno (6/10) e in bicicletta (1/10).