

Allegato A

Applicabilità del metodo a ulteriori congeneri IPA

A.1 Generalità

Poiché gli IPA sono un gruppo di sostanze molto numerosa (comprendendo i derivati con gruppi alchile, nitrato, idrossido, ecc.), nonché i composti ad alto peso molecolare, sono centinaia), in principio la procedura può essere estesa ad altri congeneri, purché siano verificate le condizioni di QA/QC sia per il campionamento, sia per l'analisi chimica delle polveri. L'interesse principale rimane focalizzato sugli "IPA cancerogeni" elencati nel D. Lgs. 155/2010; tuttavia, in ragione delle tossicità e delle concentrazioni relative, si ritiene opportuna l'estensione delle indagini ai seguenti composti (i nitro-derivati sono in carattere corsivo):

a) cancerogeni:	(simbolo)
- dibenzo[a,e]pirene;	DBaeP
- dibenzo[a,h]pirene;	DBahP
- dibenzo[a,i]pirene;	DBaiP
- dibenzo[a,l]pirene;	DBalP
- 5-metilcrisene;	5MCH
- 7,12-dimetilbenzantracene	7.12DMBA
- <i>6-nitrocrisene</i>	<i>6NCH</i>
b) mutageni:	(simbolo)
- ciclopentapirene;	CPP
- crisene;	CH
- benzo[ghi]perilene;	BPE
- <i>2-nitrofluorantene</i> ;	<i>2NFA</i>
- <i>1-nitropirene</i>	<i>1NPY</i>
c) riferimenti per la reattività atmosferica:	
- benzo[e]pirene;	BeP

Infatti:

- il gruppo *a)* comprende sostanze alle quali diversi Autori hanno associato potenze cancerogene paragonabili o maggiori a quella del benzo[a]pirene;
- i composti del gruppo *b)* sono potenti mutageni, anche quando la loro cancerogenicità non è sufficientemente provata;
- il benzo[e]pirene, IPA tra i più inerti in presenza di ozono e ossidanti, è utile per avere una stima indicativa della reattività atmosferica (p.es., calcolando il rapporto BaP/BeP).

Qualora si opti per l'estensione degli IPA da indagare è necessario adeguare l'analisi chimica strumentale, sia riguardo al recupero e separazione degli analiti, sia per la rivelazione e quantificazione.

P.es., operando in GC-MSD occorre: a) impiegare colonne separative che sopportino alte temperature d'eluizione (fasi termo-stabili) e risolvano gli isomeri d'interesse dagli altri; b)



registrare i segnali caratteristici dei dibenzopireni e insieme di una sostanza di riferimento adatta (p.es., coronene o dibenzopirene perdeuterati).

A.2 Potenza cancerogena degli IPA individuali

È risaputo che una miscela di sostanze tossiche non induce un effetto sanitario pari alla somma degli effetti associabili ai singoli componenti, poiché sopraggiungono fenomeni di sinergismo o d'antagonismo e anche il substrato, lo stato d'aggregazione e il contorno ambientale (umidità, luce, composizione) giocano ruoli importanti. Inoltre, l'effetto sanitario dipende dall'organo colpito e dalla "sensibilità" del segmento di popolazione interessato (bambini, anziani, persone a rischio o già compromesse in salute).

Tuttavia, per un approccio omogeneo alla valutazione della "qualità" o "tossicità" ambientale sembra necessario definire, in un prossimo futuro, indicatori e valori parametrici condivisi per effettuare le stime.

Manca tuttora (2012) un accordo sui valori della potenza cancerogena relativa degli IPA individuali, comparata con quella del BaP, poiché le ricerche sinora eseguite hanno prodotto risultati simili, ma non uguali. Infatti:

- a) Tabella A.1 riporta i valori di potenza relativa degli IPA individuali, paragonati al BaP, come calcolati da diversi Autori o fissati da Organismi Nazionali ([9], Tabella 16):

Tabella A.1. Potenze relative degli IPA individuali (*toxicity equivalency factors* TEF), paragonati al BaP, come calcolate da diversi Autori o fissati da Organismi Nazionali.

IPA	Rif.	A	B	C	D	E	F	G	H	I
BaA		0.013	0.145	0.1	0.00±0.04	0.1		0.014	0.005	0.06
BbF		0.08	0.14	0.1		0.1	0.06	0.11	0.1	0.11
BjF			0.061			0.1	0.05	0.045	0.05	0.03
BkF		0.04	0.066	0.1	0.03±0.09	0.1	0.04	0.037	0.05	0.035
BaP		1	1	1	1	1	1	1	1	1
IP		0.017	0.232	0.1	0.00±0.08	0.1	0.12	0.067	0.1	0.08
DBahA		0.69	1.11	5		0.4±1.1		0.89	1.1	0.69
CH		0.001	0.0044	0.001	0.05±0.89	0.01		0.026	0.03	
BPE			0.022	0.01	0.01±0.03			0.012	0.02	
CPP			0.023					0.012	0.02	
DBaeP						1		1	0.2	
DBahP						10		1.2	1	
DBaiP						10		1.2	1	
DBalP						10		100	1	
5-MCH						1				
7.12DMBA						21.8-65				
1NPY						0.1				
6NCH						10				

Nota : I TEF sono stati stimati anche per altri IPA (p.es. fenantrene, 0.0005±0.01; antracene, 0±0.01; fluorantene, 0±0.06; pirene, 0±0.08); non sono riportati in Tabella in quanto gli IPA sono perlopiù presenti allo stato gassoso in aria. Alcuni IPA derivati eterociclici (dibenzacridine, dibenzocarbazolo) e i dinitro-IPA, quantunque cancerogeni, quasi mai raggiungono in aria concentrazioni significative.



Secondo la normativa ambientale vigente, il monitoraggio degli IPA diversi dal BaP è richiesto principalmente per verificare che i rapporti di concentrazione (e di conseguenza le “impronte digitali”) si mantengano costanti nel tempo. Qualora ci fosse convergenza sui TEF attribuiti ad ogni IPA, la “qualità” dell’aria potrebbe essere indicizzata attraverso la somma dei contributi dei singoli composti; alternativamente si potrebbe associare alla misura del BaP quella di un numero molto piccolo di congeneri che risultassero contribuire significativamente al valor complessivo e che mostrassero ampia variabilità di abbondanza relativa rispetto al BaP.

- b) Stando alle stime di rischio per l’esposizione al BaP (1.0 ng/m^3 per 70 anni), abbiamo ([10]):
- in base ad esperimenti condotti su animali, $4.2 * 10^{-6}$ unità di rischio (media geometrica);
 - in base a studi epidemiologici, $82 * 10^{-6}$ unità di rischio (media geometrica).

Finché il calcolo della “cancerogenicità complessiva associata agli IPA è limitato ai sette congeneri “classici”, il contributo percentuale del BaP risulta compreso mediamente tra il 30% e il 60%, in funzione del sito e della stagione. Perciò, per fini “prudenziali” si può supporre che gli IPA diversi dal BaP diano cumulativamente un contributo paragonabile a quello del BaP da solo. Invece, mancano quasi del tutto misure in aria dei congeneri “cancerogeni” dei dibenzopireni e dei loro numerosi isomeri, dei quali peraltro non sono completamente quantificati gli effetti sanitari; perciò, s’ignora il contributo di questi alla tossicità ambientale.

Manca anche un approccio condiviso per computare anche gli effetti mutagenici (che includerebbe altri IPA nell’elenco). P.es., i test originariamente effettuati su colture batteriche sono progressivamente sostituiti con analoghi eseguiti su cellule umane, che forniscono risultati quantitativamente e qualitativamente diversi.

