



Impact Assessment of metal-rich airborne particulate on air quality and Oxidative Potential: a case study in Trentino region

Maria Chiara Pietrogrande, Francesco Manarini, Mara Russo,
Marco Visentin
Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, Università di Ferrara,



Paolo Lazzeri, Cristina Dalpiaz, Gabriele Tonidandel
Agenzia Provinciale Protezione Ambiente, Trento,



Rossana Dell'Anna
Fondazione Bruno Kessler, Centro dei materiali e microsistemi, Trento.

Sito in studio: Ala



Ala: Industria zincatura
manufatti metallici



Sito di **fondo regionale:**
Trento



Campagne di monitoraggio

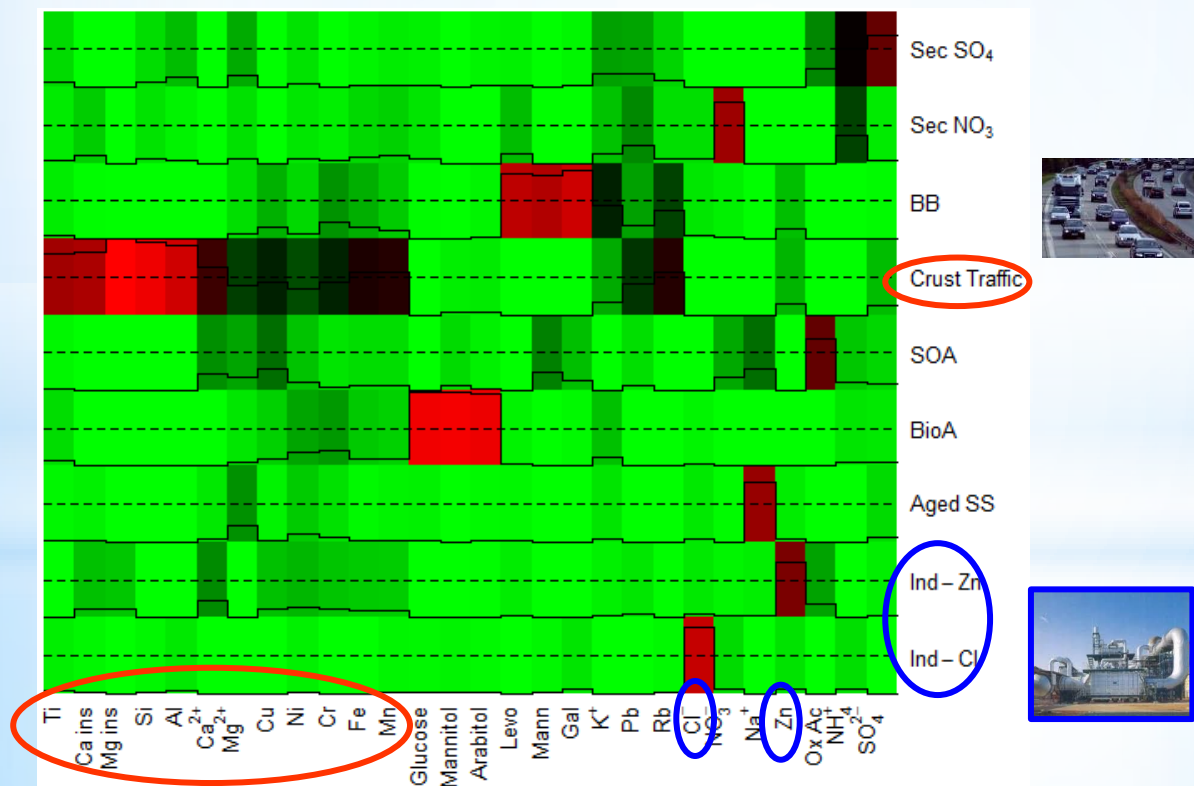
- 160 campioni di PM_{10} raccolti in febbraio – novembre 2015,
- 46 campioni di PM_{10} raccolti in aprile – maggio 2016.

Composizione chimica PM_{10} caratterizzata da **30 specie** chimiche:

- **Anioni e cationi**: Ion Chromatography (Dionex ICS-2500 e Dionex DX-600),
- **zuccheri e anidrozuccheri**: High Performance Anion Exchange Chromatography-Pulsed Amperometry Detection,
- **metalli** in tracce: ICP-MS (Agilent Technology 7700),
- **WSTC**: Total Carbon Analyser (Shimadzu TOC 5000A).

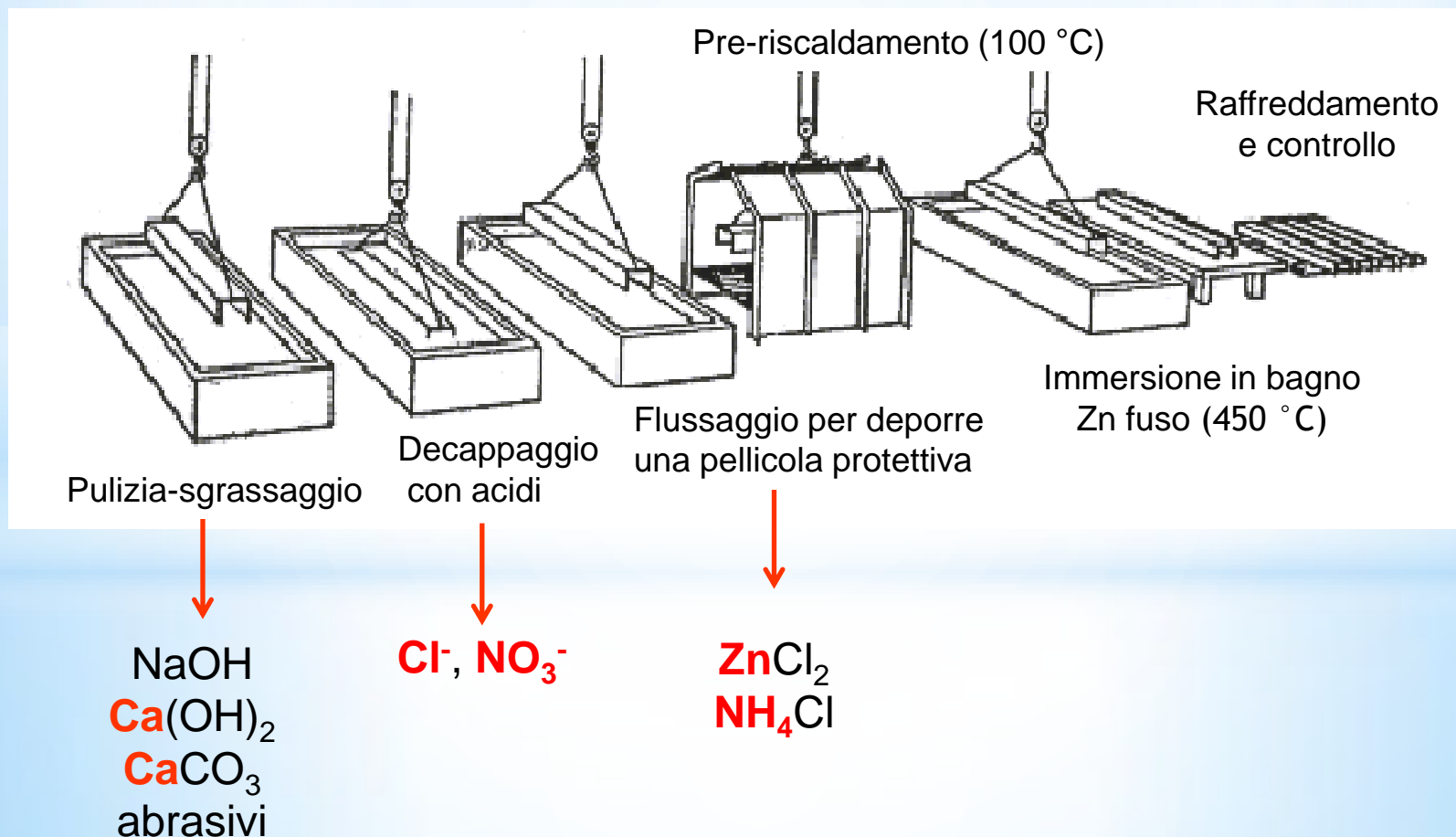
Source apportionment

Positive Matrix Factorization su 160 campioni di PM₁₀ (febbraio – novembre 2015):
 primi 7 fattori descrivono fino a 82% della massa totale.



Processo di zincatura: emissioni

Tecnologia di **zincatura a caldo** di oggetti metallici (acciaio):



Composizione chimica: confronto tra Ala e fondo regionale

46 campioni di PM₁₀ raccolti in aprile – maggio 2016



PM₁₀ (ng m⁻³) 14.7 ± 10.1

12.7 ± 7.7

- Stessa quantità PM₁₀,
- diversa composizione per poche specie.



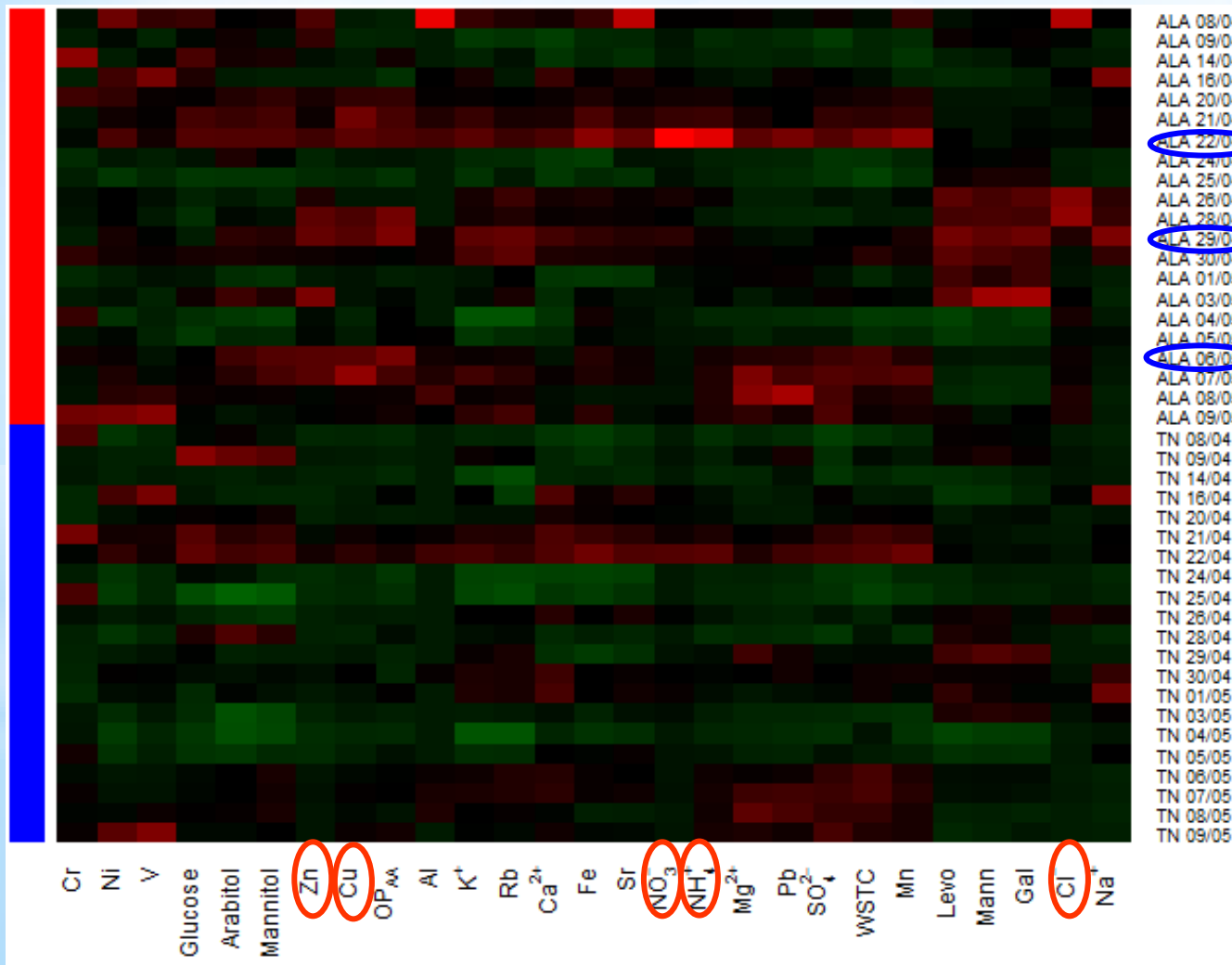
Cu: utilizzato come fungicida in viticoltura

emissioni processo industriale

Valore medio significativamente (Student t-test, p < 0.05) superiore ad Ala.

ng m ⁻³	Ala	Trento
WSTC	1345 ± 596	1281 ± 510
Cl⁻	95,1 ± 97,0	27,52 ± 25,02
NO₃⁻	2595 ± 3634	1208 ± 1412
SO ₄ ²⁻	1584 ± 1140	1222 ± 844
NH₄⁺	1040 ± 924	673,8 ± 471,2
Na ⁺	116,1 ± 112,8	91,31 ± 101,03
K ⁺	88,28 ± 57,25	67,83 ± 32,38
Mg ²⁺	41,55 ± 32,85	41,82 ± 25,07
Ca²⁺	474,3 ± 455,1	274,8 ± 204,4
Arabitol	13,86 ± 4,51	11,89 ± 5,62
Mannitol	11,92 ± 4,55	10,42 ± 4,74
Levoglucozan	52,16 ± 31,43	39,65 ± 20,14
Mannosan	5,97 ± 4,25	4,91 ± 2,61
Galattosan	2,45 ± 1,66	1,70 ± 0,83
Glucose	26,91 ± 13,52	25,32 ± 13,58
Al sol	1,59 ± 2,83	0,60 ± 1,11
Ca sol	486,2 ± 451,3	286,8 ± 210,9
Fe sol	7,15 ± 7,39	4,95 ± 5,02
Mg sol	40,90 ± 31,65	41,72 ± 24,58
K sol	84,87 ± 57,08	64,90 ± 32,68
Na sol	110,3 ± 114,6	94,10 ± 102,0
Cr sol	0,61 ± 0,40	0,54 ± 0,33
Mn sol	3,42 ± 2,36	2,76 ± 1,62
Ni sol	0,36 ± 0,38	0,20 ± 0,18
Pb sol	0,31 ± 0,33	0,23 ± 0,22
Cu sol	8,37 ± 7,88	3,71 ± 2,98
Rb sol	0,13 ± 0,08	0,09 ± 0,06
Sr sol	0,93 ± 1,15	0,64 ± 0,59
V sol	0,55 ± 0,88	0,31 ± 0,43
Zn sol	24,52 ± 16,41	6,78 ± 4,48

Composizione chimica: confronto tra Ala e fondo regionale



Trend settimanale: massimo venerdì-sabato

Concentrazioni Ala > Trento

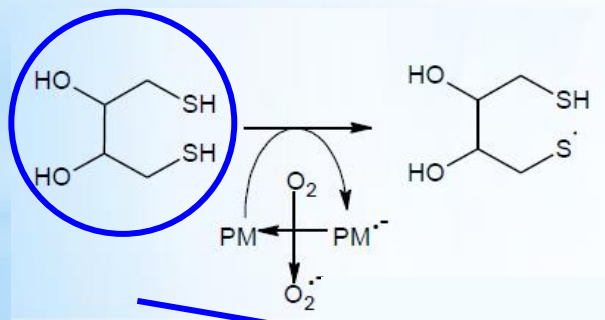
Potenziale ossidativo del particolato atmosferico

Potenziale Ossidativo (OP): misura dello stress ossidativo indotto dall'esposizione al PM.

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

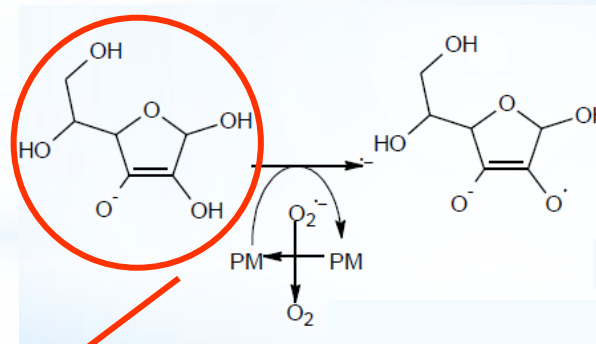


Ione TioNitroBenzoico:
 $\epsilon_{412} = 14150 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$



Acido ascorbico:

principale antiossidante extracellulare



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

Potenziale ossidativo di PM₁₀: confronto tra Ala e fondo regionale



OP^{DTT} (nmol min⁻¹m⁻³)

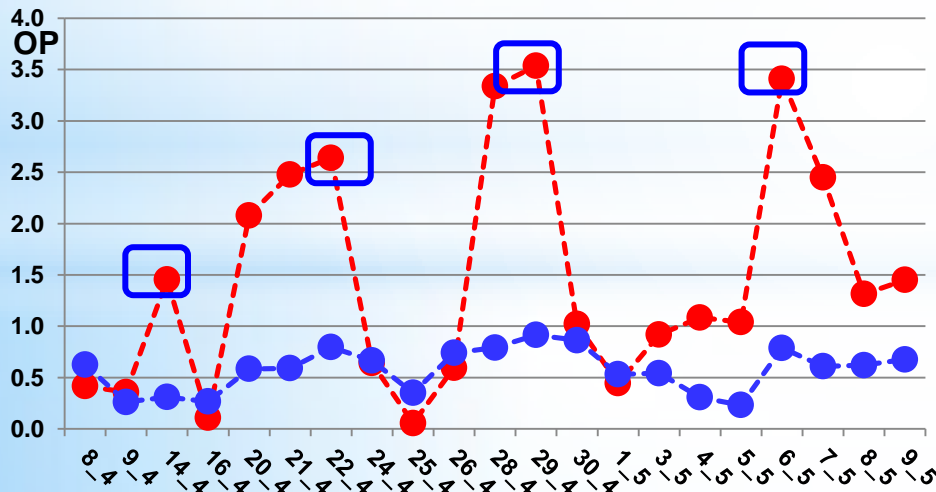
0.61 ± 0.23

0.58 ± 0.22

OP^{PAA} (nmol min⁻¹m⁻³)

1.41 ± 1.08

0.68 ± 0.42



OP^{DTT}: stesso valore medio nei due siti,

OP^{PAA}:

- valore medio significativamente ($p < 0.05$) maggiore ad Ala
- trend settimanale: massimo venerdì-sabato.



PM	0.52***	0.46*
WSTC	0.57***	0.73***
Cl ⁻	0.09	0.17
NO ₃ ⁻	0.40*	0.45*
SO ₄ ²⁻	0.47**	0.70***
NH ₄ ⁺	0.46**	0.67***
Na ⁺	0.32	0.24
K ⁺	0.77***	0.84***
Mg ²⁺	0.57***	0.62***
Ca ²⁺	0.52***	0.57***
Arabitol	0.51***	0.33
Mannitol	0.50**	0.47**
Levoglucozan	0.58***	0.52***
Mannosan	0.42*	0.41*
Galactosan	0.42*	0.41*
Glucos	0.11	0.33
Al sol	0.25	0.35
Ca sol	0.50**	0.55***
Fe sol	0.38	0.60***
Mg sol	0.56***	0.61***
K sol	0.75***	0.79***
Na sol	0.19	0.24
Cr sol	-0.06	-0.13***
Mn sol	0.61***	0.68***
Ni sol	0.36	0.41*
Pb sol	0.30	0.68***
Cu sol	0.58***	0.69***
Rb sol	0.83***	0.85***
Sr sol	0.41*	0.45*
V sol	0.09	0.23***
Zn sol	0.51***	0.68***

Potenziale ossidativo OP^{DTT}: contributi di specie diverse

Correlazione (r coefficiente Pearson) di
OP^{DTT} con specie chimiche.

Comportamento simile nei 2 siti,
Combinazione di diversi contributi:

- Organici: WSTC, mannitolo,
- biomass burning (K, Rb, levoglucozano),
- traffico (Fe, Pb, Ca, Mg, Mn),
- PM secondario (SO₄²⁻, NH₄),
- metalli: Cu, Zn.



Potenziale ossidativo OP^{AA}: contributi di specie diverse

Correlazione (r coefficiente Pearson) di
OP^{AA} con specie chimiche.

PM	0.55***	0.62***
WSTC	0.60***	0.76***
Cl ⁻	0.09	0.08
NO ₃ ⁻	0.36	0.59***
SO ₄ ²⁻	0.46*	0.82***
NH ₄ ⁺	0.43	0.78***
Na ⁺	0.26	0.28
K⁺	0.55***	0.71***
Mg²⁺	0.46**	0.73***
Ca²⁺	0.57***	0.79***
Arabitol	0.58***	0.42*
Mannitol	0.69***	0.53***
Levoglucozan	0.10	0.07
Mannosan	0.03	-0.10
Galactosan	0.02	-0.06
Glucos	0.10	0.35
Al sol	0.05	0.52***
Ca sol	0.55***	0.78***
Fe sol	0.35	0.41*
Mg sol	0.44	0.72***
K sol	0.51***	0.72***
Na sol	0.30	0.29
Cr sol	0.12	0.05
Mn sol	0.51***	0.73***
Ni sol	0.17	0.74***
Pb sol	0.27	0.53***
Cu sol	0.88***	0.77***
Rb sol	0.48**	0.61***
Sr sol	0.21	0.75***
V sol	-0.09	0.61***
Zn sol	0.59***	0.70***

Comportamento simile nei 2 siti:

Combinazione di diversi contributi:

- Organici: WSTC, mannitolo,
- biomass burning (K, Rb, levoglucozano),
- traffico (Ca, Mg, Mn),
- metalli: Cu, Zn,
- PM secondario (SO₄²⁻, NH₄) solo a Trento.

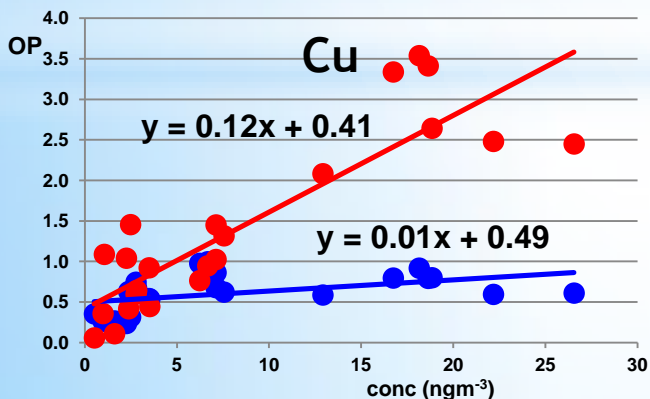
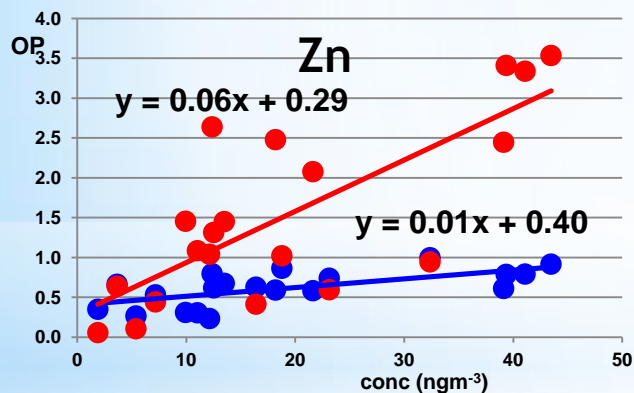
Contributi al potere ossidativo: confronto tra OP^{DTT} e OP^{AA}

In genere

- OP^{AA} correlato con OP^{DTT} , soprattutto a Trento,
- OP^{AA} mostra maggiore sensibilità ai Metalli: Cu, Zn.



	OP^{AA}	OP^{AA}
OP^{DTT}_V	0.60***	0.71***



	Ala	Trento
Cu sol	8,37 ± 7,88	3,71 ± 2,98
Zn sol	24,52 ± 16,41	6,78 ± 4,48

OP^{AA} a Ala > OP^{AA} a Trento

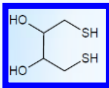
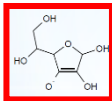
Conclusioni

Approfondita caratterizzazione della **composizione chimica** del PM individua sorgenti antropogeniche nel sito industriale:

- industria zincatura manufatti,
- traffico: autostrada A22,
- attività agricole: viticoltura.



Aumento concentrazione di **Zn** e **Cu**



Potenziale Ossidativo per valutare la risposta biologica all'esposizione al PM:

- confermata la maggiore sensibilità di **OPAA** ai metalli rispetto **OPDTT**,
- Zn e Cu, anche se presenti a livello di tracce, aumentano significativamente **OPAA**

OP: screening su **impatto biologico** indotto dal PM,
combinazione di **OPDTT** e **OPAA** aumenta significatività dell'informazione.