



AZIENDA USL ROMA H

Borgo Garibaldi, 12 00041 Albano Laziale (Roma)

Tel. 06 93.27.1 – Fax 06 93.27.38.66



DIRETTORE DEL DIPARTIMENTO DI PREVENZIONE

Dott. Mariano Sigismondi

mariano.sigismondi@aslromah.it

Pza Vescovile 4 00041 Albano Laziale

06 93275330 fax 06 93275317

Prot. n° 404843

Albano Laziale, 13.11.2013

Città di Albano Laziale

Prot. Entrata del 20/11/2013

nr. 0049388

Classifica: VI.IX



Al Signor Sindaco del Comune di Albano Laziale
Dr. Nicola Marini

OGGETTO: Riscontro Vs. nota prot. n. 0046474 del 30.10.2013 – “Risultanze monitoraggio qualità aria e aggiornamento analisi epidemiologica”.

In riferimento all'oggetto, si trasmette la relazione finale trasmessa dal Prof. Roberto Paolesse, responsabile scientifico del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche dell'Università di Roma “Tor Vergata”.

Si precisa inoltre che il Servizio I.S.P. dell scrivente Dipartimento ha chiesto al Dipartimento Universitario summenzionato di avere maggiori informazioni riguardo alle modalità di prosecuzione degli studi e completamento del lavoro svolto.

Distinti saluti

DIPARTIMENTO DI PREVENZIONE

IL DIRETTORE

Dr. Mariano Sigismondi



TOR VERGATA

Università di Roma "Tor Vergata"

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

Via della Ricerca Scientifica - 00133 Roma

Tel. +39 06 72594337 - Fax +39 06 72594328

Al Direttore del servizio ISP
dott.ssa Donatella Varrenti

Azienda ASL Roma H
Borgo Garibaldi, 12
00041 ALBANO LAZIALE RM

Roma, 25 Luglio 2013

Oggetto: Chiarimenti relazione finale del Contratto per attività di ricerca per conto Azienda ASL ROMA H "Realizzazione di una mappatura delle emissioni nella zona interessata mediante una serie di misure operate con sistemi olfattivi artificiali" prot. gen. 0060331

Gentile dott.ssa Varrenti,

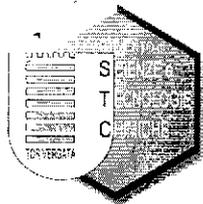
come indicato nella relazione finale, abbiamo cercato di caratterizzare in maniera qualitativa la composizione chimica dei campioni prelevati nei punti di misura della matrice di sensori. Questa analisi è stata effettuata mediante la tecnica GC-MS, campionando con l'estrazione in fibra (SPME); l'identificazione dei volatili è stata fatta utilizzando la banca dati dello strumento, quindi si deve ricordare che tale identificazione è tentativa. Nonostante questo abbiamo potuto in generale osservare che i campioni prelevati nel sito di interesse fossero più ricchi di sostanze, confermando le risposte ottenute dalla matrice di sensori (naso elettronico). Tali sostanze potevano essere in generale riferibili alla decomposizione di materiale organico.

Per quanto riguarda i dati relativi ai volatili indicati nella richiesta di chiarimento, al momento possiamo formulare semplicemente delle ipotesi; nel caso del primo volatile (carbonic acid, ethyl methyl ester) la sua percentuale di identificazione è abbastanza bassa (60%) ed il composto è presente sia all'interno che all'esterno del sito, per cui possiamo pensare che la sua origine sia indipendente dal sito di interesse. Il secondo è stato invece rilevato solo nella postazione del Villaggio Ardeatino, per cui non possiamo escludere una sua origine accidentale; dobbiamo infatti notare che tali misure, essendo puntuali e riferite ad un preciso istante, sono soggette a questo tipo di incertezza.

Sarebbe necessario ed auspicabile poter continuare tali studi potendo installare una matrice di sensori in loco, in modo da poter controllare, in continuo ed in remoto, la qualità dell'aria della zona. Questo potrebbe permettere, in caso di anomalia segnalata dai sensori, di effettuare più campionamenti per le misure GC-MS e confrontare quindi la composizione chimica delle matrici, sia in situazione "normale" che in presenza di allarme. Tale possibilità permetterebbe di avere una conoscenza più approfondita ed affidabile della variabilità della qualità dell'aria e quindi della molestia olfattiva percepita. Da parte nostra, possiamo confermare l'interesse e la volontà a continuare tali studi.

Il Responsabile Scientifico
Prof. Roberto Paolesse

PROT. GEN. 70256 DEL 29/7/2013



Università di Roma "Tor Vergata"

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

Via della Ricerca Scientifica - 00133 Roma

Tel. +39 06 72594014 - Fax +39 06 72594328

PROT. AUSL ROMA H
0060331 - 27/06/2013

Al Commissario Straordinario ASL Roma H
dott. Claudio Mucciaccio
p.c. al Direttore Sanitario ASL Roma H
dott. Antonio Celiberti
p.c. al Direttore Dip. Prevenzione ASL Roma H
dott. Leonardo Buono

Azienda ASL Roma H
Borgo Garibaldi, 12
00041 ALBANO LAZIALE RM

Roma, 18 Giugno 2013

Oggetto: Relazione finale del Contratto per attività di ricerca per conto Azienda ASL ROMA H
"Realizzazione di una mappatura delle emissioni nella zona interessata mediante una serie
di misure operate con sistemi olfattivi artificiali".
Responsabile Scientifico: Prof. Roberto Paolesse.

Egregio dott. Mucciaccio,
in allegato Le invio la relazione finale relativa alle misure effettuate presso il sito di Roncigliano.
Come concordato con la dott.ssa Varrenti, sono a disposizione per qualunque chiarimento si
rendesse necessario.

Il Responsabile Scientifico
Prof. Roberto Paolesse

AZIENDA H
DIPARTIMENTO DI PREVENZIONE
PROTOCOLLO N.
Sto | 2/7/13

AUSL RM H - U.O.S. LOGISTICA
25 GIU. 2013
ACCETTAZIONE-SMISTAMENTO POSTA

Dott. Paolesse
2/7/13
AZIENDA SANITARIA U.S.L. RM H
Dipartimento di Prevenzione



Università di Roma "Tor Vergata"

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

Via della Ricerca Scientifica - 00133 Roma

Tel. +39 06 72594014 - Fax +39 06 72594328

Oggetto: Contratto c/terzi ASL Roma H-Dipartimento di Scienze e Tecnologie Università di Roma "Tor Vergata".

RELAZIONE CONSULENZA TECNICA

In riferimento all'oggetto, gli accertamenti analitici da effettuare hanno riguardato il monitoraggio della qualità dell'aria nella zona situata nel comune di Albano, nei pressi della discarica di Roncigliano.

Le attività correlate a tali accertamenti analitici hanno riguardato all'inizio lo sviluppo di una matrice di sensori a bassa selettività destinata alla rilevazione della presenza eventuale di molestia olfattiva. Tale matrice di sensori è stata associata ad una componente fluidodinamica, una pompa aspirante che preleva la parte volatile della sostanza da esaminare e la sottopone al processo di classificazione ed identificazione. I sensori chimici utilizzati sono dei trasduttori miniaturizzati, capaci di rispondere in maniera reversibile alle sostanze chimiche volatili generando segnali elettrici in funzione delle concentrazioni in tempo reale. Tale dispositivo viene generalmente denominato Naso Elettronico; in questa fase lo strumento è stato realizzato in modo da rispondere alle necessità specifiche delle analisi da svolgere, integrando lo strumento con sensori di temperatura e di umidità. E' necessario infatti ricordare che i sensori chimici presenti nel naso elettronico sono a bassa selettività e quindi sono in grado di interagire con la maggior parte o tutti gli analiti presenti nell'ambiente di misura. Per questo variazioni di umidità e quindi il vapor d'acqua presenti nell'ambiente, possono essere interferenti in grado di influenzare le misure.

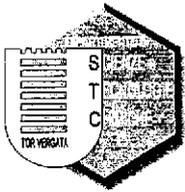
In una prima giornata di misurazioni è stata effettuata il 18 luglio 2012, allo scopo di poter controllare la presenza dell'eventuale molestia olfattiva e della sua sorgente. In tale occasione sono stati effettuate misure lungo il perimetro della zona, mentre non è stato possibile effettuare misure all'interno del sito della discarica. Il protocollo di misura adottato ha alternato misure ambientali ad aria di riferimento, che fosse un riferimento sicuro e non variabile nel tempo. Le variazioni di frequenza dei sensori di quarzo a seguito dell'assorbimento di molecole, sono rappresentate graficamente mediante l'analisi dati, in modo da poterne riconoscere anche immediatamente e visivamente somiglianze e diversità. Le misure di questa prima giornata non hanno mostrato significative differenze, nelle misure effettuate con lo strumento, fra le zone perimetrali del sito.

Una seconda giornata di misura è stata quindi effettuata il 13 maggio 2013, in modo da poter effettuare controlli anche all'interno del sito della discarica e quindi della zona circostante (vedi figura 1); in questa giornata, oltre alle misure con la matrice di sensori, sono stati effettuati campionamenti dell'aria nelle zone di misura mediante estrazione in fibra (SPME), da analizzare successivamente mediante gas-cromatografo/spettrometro di massa (GC-MS), con lo scopo di effettuare un'analisi qualitativa dei composti volatili eventualmente presenti.

Le misure effettuate con il naso elettronico hanno mostrato la capacità dello strumento di discriminare tra le diverse postazioni di misura.

Si consideri che il segnale del QMB è formato dal prodotto di un termine qualitativo (S: sensibilità) e un termine quantitativo (C: concentrazione) $\Delta f = S * C$.

Mentre la sensibilità può essere differente da sensore a sensore, la concentrazione è la stessa per tutti. A causa di questo se la concentrazione nei campioni è variabile, i segnali dei sensori sono



Università di Roma "Tor Vergata"

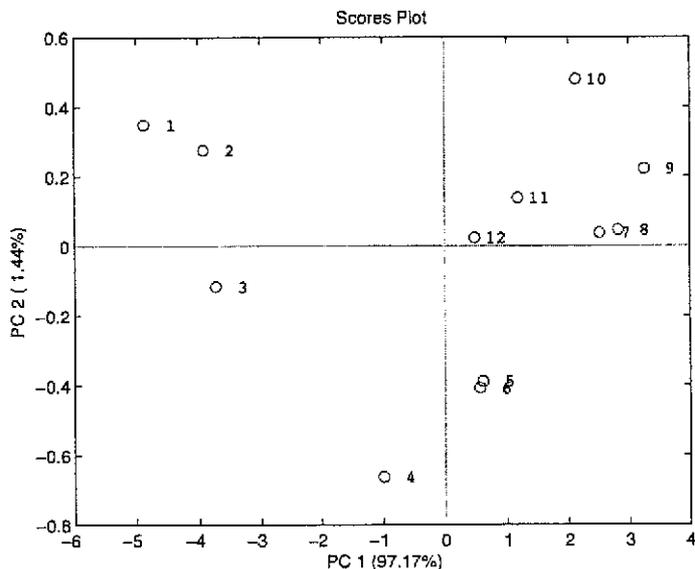
Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

Via della Ricerca Scientifica - 00133 Roma

Tel. +39 06 72594014 - Fax +39 06 72594328

per forza di cose correlati. Nel caso della discarica esiste una sorgente dell'odore e quindi la concentrazione a distanze variabili dalla sorgente è anche essa variabile.

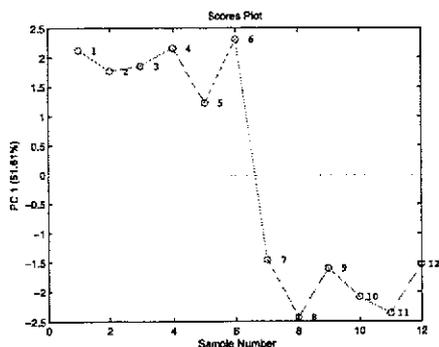
La PCA scompone i dati della matrici in componenti non correlate, poichè i segnali sono fortemente correlati il risultato è che la separazione viene ottenuta sulla base della concentrazione.



Nel grafico di sopra, 123 è il conferimento, 456 l'invaso, 789 via delle susine e 101112 il villaggio ardeatino. Il grafico precedente mostra solo l'intensità dei composti volatili e non la loro qualità. Quindi si osserva una progressione della intensità da fuori a dentro ed una separazione dell'invaso dal conferimento. Si osservi che PC1 porta oltre il 97% della varianza totale (questo è una misura dell'effetto della concentrazione sulla matrice).

Una analisi più realistica si ottiene riducendo la dipendenza dalla concentrazione attraverso la normalizzazione lineare, dividendo il segnale di ciascun sensore per la somma dei segnali di tutti i sensori. La conseguenza più rilevante è la distribuzione della varianza in più di una componente principale.

La PCA calcolata sulla matrice normalizzata ottiene i seguenti scores:



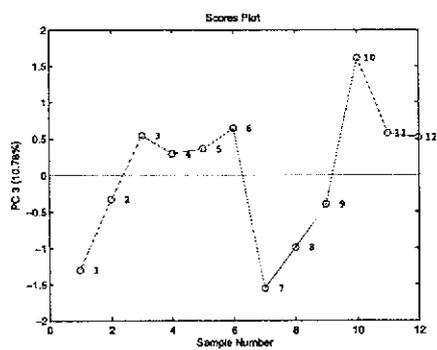
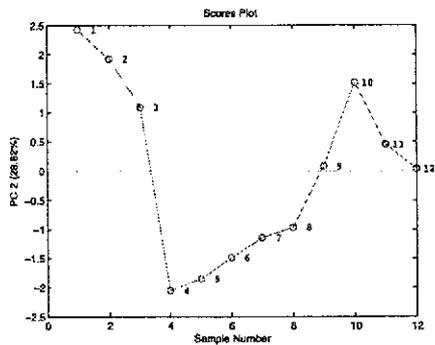


Università di Roma "Tor Vergata"

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

Via della Ricerca Scientifica - 00133 Roma

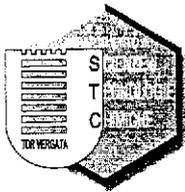
Tel. +39 06 72594014 - Fax +39 06 72594328



PC1 separa tra dentro e fuori, PC2 separa tra i due luoghi all'interno e PC3 separa tra i due luoghi all'esterno.

Si osservi che PC1 porta il 51% della varianza, PC2 il 28% e PC3 il 10% questi numeri danno una idea della gerarchia delle differenze tra i campioni come sono percepiti dalla matrice.

Nel grafico simultaneo delle 3 PC si ottiene la separazione tra i quattro campioni che sono simili a due a due.

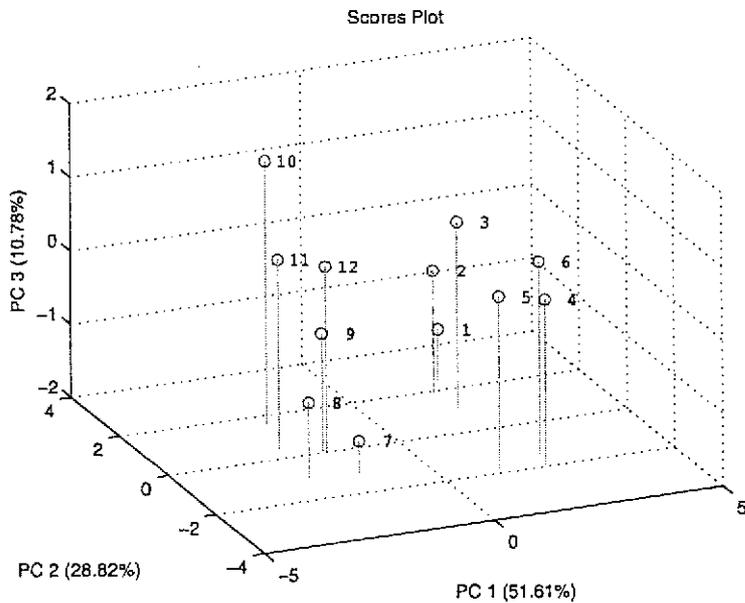


Università di Roma "Tor Vergata"

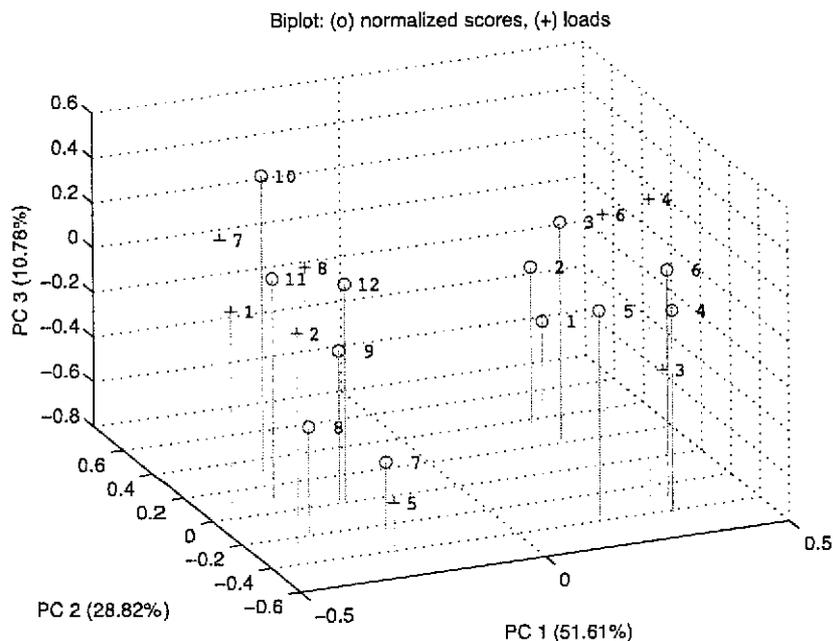
Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

Via della Ricerca Scientifica - 00133 Roma

Tel. +39 06 72594014 - Fax +39 06 72594328



Per quanto riguarda il ruolo dei sensori, la analisi dei loadings indica che i sensori H_2TPP , $MgTPP$ e $CoTPP$ sono correlati con i VOCs della discarica e i sensori $FeTPP$, $SnTPP$, $ZnTPP$ e $MnTPP$ con i VOCs degli ambienti urbani.



E' bene precisare che lo strumento con questa analisi dati, ci fornisce unicamente la discriminazione fra le diverse zone. Ulteriori dati sono necessari per giustificare tale differenza.



Università di Roma "Tor Vergata"

Dipartimento di Scienze e Tecnologie Chimiche

Via della Ricerca Scientifica - 00133 Roma

Tel. +39 06 72594014 - Fax +39 06 72594328

Poichè la definizione di molestia olfattiva fa riferimento alla percezione dell'odore, indipendentemente dalla sua natura, il criterio seguito è quello di definire quantitativamente le risposte dei sensori: poichè i sensori del naso elettronico sono nanogravimetrici ed i recettori sono a bassa selettività, essi hanno il vantaggio di interagire con la totalità dei volatili presenti in atmosfera e quindi la loro risposta fornisce un'indicazione della quantità delle specie volatili presenti.

Come si può vedere dalla Tabella 1, le risposte dei sensori nel sito sono significativamente maggiori rispetto alle zone esterne. Possiamo quindi ragionevolmente affermare che, a parità di composizione chimica, la discriminazione registrata dallo strumento, sia dovuta ad una maggiore concentrazione di composti volatili.

Allo scopo di fornire una identificazione qualitativa della composizione chimica dei campioni analizzati, sono stati effettuati dei campionamenti di aria, mediante estrazione con la tecnica SPME, nelle stesse zone in cui venivano effettuate le misure con il naso elettronico. L'analisi effettuata al GS-MS ha mostrato prima di tutto una maggiore ricchezza dei cromatogrammi relativi ai campionamenti effettuati nel sito, confermando quindi il dato mostrato dai sensori di una maggiore concentrazione di volatili in queste zone; inoltre anche in questo caso la zona di conferimento è risultata essere quella con una maggiore ricchezza di composti volatili. I risultati sono ripostati nella Tabella 2. Mediante il software a disposizione dello strumento, si è cercato di identificare qualitativamente alcuni composti presenti nello spettro, confrontando gli spettri di massa con la banca dati dello strumento. Dai dati registrati quello che possiamo osservare è la significativa presenza di limonene all'interno del sito, che può essere ascritto ad eventuali pratiche di mascheramento di odore. Nella composizione dei volatili è possibile notare la presenza di chetoni ed aldeidi, probabilmente dovuti alla presenza di materiale organico. Per quanto riguarda la presenza di composti aromatici registrata, non possiamo escludere come causa la presenza di veicoli nella zona di conferimento.

Figura 1

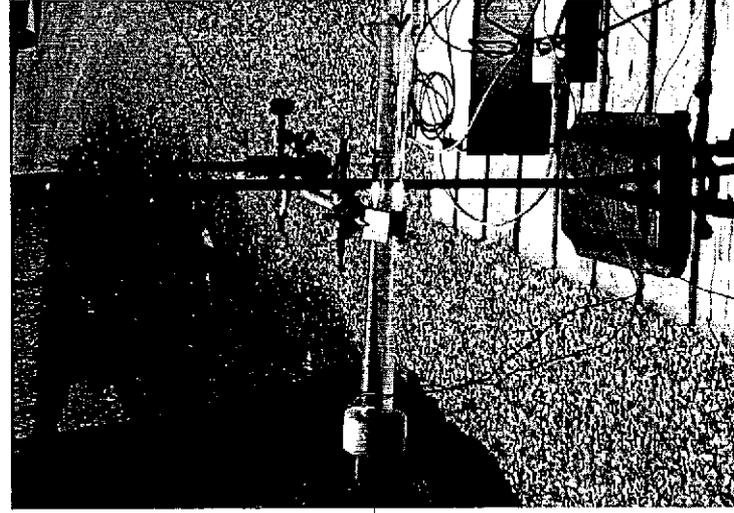
Siti considerati

Legenda:

- ▲ 1 misura: TMB (trattamento meccanico biologico): zona di conferimento rifiuti
- 2 misura: Invaso in coltivazione
- ⊙ 3 misura: Via delle Susine (abitazioni)
- * 4 misura: Villaggio Ardeatino (abitazioni)



Figura 2 - Misure con GC-MS



Ventola

Tubo in PVC

SPME Holder

CAMPIONAMENTO

Fibra per SPME: divinylbenzene/carboxen/
polydimethylsiloxane

Tempo di esposizione: 1h

Modalità esposizione: la fibra è stata esposta in un flusso di
aria ambiente convogliata in un tubo in PVC mediante una
ventola

PARAMETRI DEL GC-MS

Profilo di temperatura del
forno: Impostazioni per spettrometro di
massa:

40°C mantenuto per 5 min
10°C/min fino a 300°C
mantenuto per 2 min

Scan: TIC

Voltage del detector: 0.7 KV
m/z range: 40-450

TABELLA 1

	Initial Sample	Last Sample	Dfmax_QMB1	Dfmax_QMB2	Dfmax_QMB3	Dfmax_QMB4	Dfmax_QMB5	Dfmax_QMB6	Dfmax_QMB7	Dfmax_QMB8	Delta_Flux	Temp (°C)	RH (%)	VENTO m/s (provenienza)	GPS (N)	GPS (E)
13/05/2013 10.14.32	570	870	96	133	185	102	54	110	146	128	0	26,4	39,2	W/NW	41,6886	12,6132
zona_conferimento	1471	1771	92	127	170	100	48	103	138	116	0	26,4	39,2	W/NW	41,6886	12,6132
zona_conferimento	2372	2672	91	125	157	105	49	104	132	110	0	26,4	39,2	W/NW	41,6886	12,6132
13/05/2013 11.42.28	Initial Sample	Last Sample	Dfmax_QMB1	Dfmax_QMB2	Dfmax_QMB3	Dfmax_QMB4	Dfmax_QMB5	Dfmax_QMB6	Dfmax_QMB7	Dfmax_QMB8	Delta_Flux	Temp (°C)	RH (%)	VENTO m/s (provenienza)	GPS (N)	GPS (E)
invaso_7	217	517	71	103	128	91	43	78	98	80	0	27,6	17,1	S/NE	41,6861	12,6128
invaso_7	1118	1418	59	89	107	76	37	64	89	69	0	27,6	17,1	S/NE	41,6861	12,6128
invaso_7	1995	2295	60	89	110	79	35	67	86	71	0	27,6	17,1	S/NE	41,6861	12,6128
13/05/2013 15.06.40	Initial Sample	Last Sample	Dfmax_QMB1	Dfmax_QMB2	Dfmax_QMB3	Dfmax_QMB4	Dfmax_QMB5	Dfmax_QMB6	Dfmax_QMB7	Dfmax_QMB8	Delta_Flux	Temp (°C)	RH (%)	VENTO m/s (provenienza)	GPS (N)	GPS (E)
via_susine	646	946	49	72	83	49	33	49	71	56	0	29	15,1	N/NE	41,6925	12,6140
via_susine	1547	1847	47	69	74	48	32	46	69	55	0	29	15,1	N/NE	41,6925	12,6140
via_susine	2448	2748	45	66	72	45	27	46	65	53	0	29	15,1	N/NE	41,6925	12,6140
13/05/2013 16.40.37	Initial Sample	Last Sample	Dfmax_QMB1	Dfmax_QMB2	Dfmax_QMB3	Dfmax_QMB4	Dfmax_QMB5	Dfmax_QMB6	Dfmax_QMB7	Dfmax_QMB8	Delta_Flux	Temp (°C)	RH (%)	VENTO m/s (provenienza)	GPS (N)	GPS (E)
vill_ardeatino	626	926	53	79	82	56	26	54	84	65	0	28,2	18,1	W/NW	41,4106	12,3640
vill_ardeatino	1527	1827	60	84	88	63	35	59	88	71	0	28,2	18,1	W/NW	41,4106	12,3640
vill_ardeatino	2428	2728	64	90	98	69	38	65	95	74	0	28,2	18,1	W/NW	41,4106	12,3640

Tabella 2

Ret.time	%riconoscimento (p.m.)	Composti	Z_conferime nto	Invaso7	Via Susine	Villaggio Ardeatino
4,198	60% (104)	Carbonic acid, ethyl-, methyl ester	0	158918	122223	225285
4,6	96% (88)	2-Butanone, 3-hydroxy-	0	70532	0	0
8,709	93% (106)	Xylene	100022	17480	0	0
9,251	84% (217)	Formic acid, 2-phenylethyl ester	23520	0	0	0
10,256	72 % (177)	(+)-2-Methylbutyranilide	27287	0	0	0
10,824	87% (198)	2-(Methylsulfonyl)acetophenone	157066	0	0	0
10,925	74% (190)	Heptanophenone	121152	0	0	0
11,158	70% (136)	.beta.-Pinene	77113	0	0	0
11,175	87% (122)	4-{2-Aminoethyl}pyridine	0	6675	0	0
11,454	78% (120)	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	234531	26355	0	0
12,117	86% (194)	Sulfurous acid, bis(2-methylpropyl) ester	0	0	0	136373
12,178	94% (136)	D-Limonene	5909051	1748430	0	0
12,709	70% (136)	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	308091	22461	0	0
12,822	80% (184)	Nonane, 5-(2-methylpropyl)-	145208	22439	0	0
13,443	95% (156)	Undecane	859874	239334	0	93464
13,777	72% (222)	.alpha.-Bisabolol	181500	0	0	0
14,494	74% (134)	Benzaldehyde, 3-ethyl-	0	35022	0	0
15,084	90% (156)	Decanal	313465	158627	0	100470
16,42	82% (212)	Epoxy-.alpha.-terpenyl acetate	339572	227336	0	0
16,55	91% (170)	Decane, 3,7-dimethyl-	176277	49371	0	0
20,575	79% (184)	2-Dodecen-1-ol	98769	0	0	0