

# Caratterizzazione della frazione carboniosa dell'inquinamento particolare nell'area urbana di Roma

## Parte I

P. AVINO, M. MANIGRASSO

Laboratorio Chimico dell'Aria, DIPIA Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza del Lavoro (ISPESL), Roma

### KEY WORDS

Particulate Matter; carbonaceous fraction; radon

### SUMMARY

**«Identification of the carbonaceous fraction of particulate matter pollution in the urban area of Rome - Part I».**

**Background:** Particulate Matter pollution in urban areas is due to different sources and varies in composition, where the carbonaceous fraction is of particularly importance due to its effects on human health and the climate.

**Objectives:** to study the contribution of the carbonaceous fraction in PM10 pollution in the urban area of Rome and identify the composition of its organic fraction. **Methods:** Separation of Elemental Carbon (EC) from Organic Carbon (OC) was carried out by means of a 5400 Ambient Carbon Particulate Monitor 5400 based on a two-step combustion procedure.

**Results:** The carbonaceous fraction in central Rome accounted for 30-40% of PM10 at ground level and consisted of 60-70% Elemental Carbon and 30-40% Organic Carbon. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, n-Alkanes and n-Alkanoic acids were identified among the constituents of the OC fraction, sulphates, nitrate and ammonia in the hydrosoluble inorganic fraction and heavy metals (Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, V, Zn) in the non-hydrosoluble inorganic fraction. PM10 temporal trends were interpreted using measurement of the natural radioactivity (radon and its short-lived decay products) as tracer of the dynamic properties of the atmospheric boundary layer. **Conclusions:** Carbonaceous particulate matter is a fundamental parameter to evaluate atmospheric pollution due to combustion processes and can be considered as a specific index of motor vehicle traffic pollution. Its separation into elemental carbon, of primary origin, and organic carbon, of both primary and secondary origin, is toxicologically significant and in order to study the formation mechanisms of photochemical pollution.

### RIASSUNTO

Il materiale particolare è un inquinante che deriva dal contributo di differenti fonti emissive e presenta una differente composizione chimica. In tale ambito, la frazione carboniosa riveste particolare importanza per i suoi effetti sulla salute umana ed il clima. Scopo del presente lavoro è lo studio della composizione della frazione carboniosa del PM10 nell'area urbana di Roma e la caratterizzazione della composizione della sua frazione organica. La separazione delle frazioni Carbonio Elementare e Carbonio Organico è stata effettuata per mezzo di un analizzatore "Ambient Carbon Particulate Monitor 5400" basato su di una procedura di combustione in due stadi. La frazione carboniosa nell'area urbana di Roma rappresenta il 30-40% del PM10 al livello del suolo ed è costituita dal 60-70% di Carbonio Elementare e 30-40% di Carbonio Organico. Tra i costituenti della frazione organica sono stati

Pervenuto il 1.9.2006 - Accettato il 19.1.2007

Corrispondenza: Pasquale Avino; Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza del Lavoro, DIPIA, via Urbana 167, 00184 Roma - E-mail: pasquale.avino@ispesl.it

identificati gli Idrocarburi Policiclici Aromatici, gli *n*-alcani e gli acidi *n*-alcanoici, mentre nella frazione inorganica idrosolubile, i solfati, i nitrati, e l'ammonio e nella frazione inorganica non idrosolubile, i metalli pesanti (Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, V, Zn). Gli andamenti temporali del PM<sub>10</sub> sono stati interpretati usando la misura della radioattività naturale (il Radon ed i suoi prodotti di decadimento a vita breve) come traccianti delle proprietà dinamiche dello strato limite planetario. Il materiale particolare carbonioso è un parametro fondamentale ai fini della valutazione dell'inquinamento atmosferico connesso con i processi combustivi. La sua separazione in Carbonio Elementare, di origine primaria, e Carbonio Organico, di origine sia primaria che secondaria, è rilevante dal punto di vista tossicologico ed in relazione allo studio dei meccanismi alla base dell'inquinamento fotochimico.

## INTRODUZIONE

L'inquinamento particolare in area urbana è un fenomeno molto complesso che trae origini da molteplici fonti emissive (figura 1).

Una prima distinzione va fatta fra le fonti naturali e quelle antropogeniche. Fra le prime si annoverano il particolato derivante da fenomeni di risospensione di materiale particolare depositato al suolo, quello prodotto dalle eruzioni vulcaniche, quello reso aerodisperso da episodi ventosi di elevata intensità, come anche quello originato dal trasporto di massa di materiale particolare dalle regioni desertiche (sabbia sahariana).

Le fonti antropogeniche sono essenzialmente connesse con i processi di combustione, siano essi dovuti ad attività industriali o al traffico autoveicolare o al riscaldamento domestico.

Il materiale particolare (PM) di origine antropogenica comprende due classi di composti: una frazione di natura inorganica (metalli, solfati, nitra-

ti, ammonio) ed una frazione carboniosa, carbonio totale (TC).

Distinguendo le due frazioni sulla base delle differenti proprietà termiche (12), viene indicata come carbonio elementare, "Elemental Carbon" (EC), la frazione che presenta un comportamento termico per l'appunto simile all'EC. Mentre, se la distinzione è effettuata sulla base delle differenti proprietà ottiche, si designa come "Black Carbon" (BC) la frazione caratterizzata da un intenso assorbimento della luce. EC e BC indicano una frazione dell'aerosol carbonioso che è in prima approssimazione simile, ma che presenta comportamenti termici, ottici e chimici differenti. Dette proprietà, dipendenti dalle fonti da cui si origina tale aerosol e dal suo stato di invecchiamento, sono alla base della complessità analitica della sua misura.

La frazione carboniosa rappresenta un parametro molto importante ai fini della valutazione della qualità dell'aria in ambiente urbano. Essa infatti partecipa a molti processi e fenomeni atmosferici che danno origine alla riduzione della visibilità, al degrado dei monumenti e che influenzano il bilancio della radiazione solare. Il materiale carbonioso è inoltre sede di reazioni fotochimiche in fase eterogenea ed è vettore di sostanze organiche adsorbite che possono avere proprietà mutagene e/o cancerogene.

La frazione EC è caratterizzata da una struttura grafittica ed è un inquinante primario emesso durante i processi di combustione (1). Esso ha un'influenza significativa sulla visibilità e sul clima a causa del suo elevato assorbimento della luce solare in atmosfera. La frazione OC è formata da differenti classi di composti (idrocarburi, idrocarburi ossigenati, ecc.) ed ha un'origine sia primaria (OC<sub>prim</sub>) che secondaria (OC<sub>sec</sub>). OC<sub>prim</sub> è emesso sotto forma di

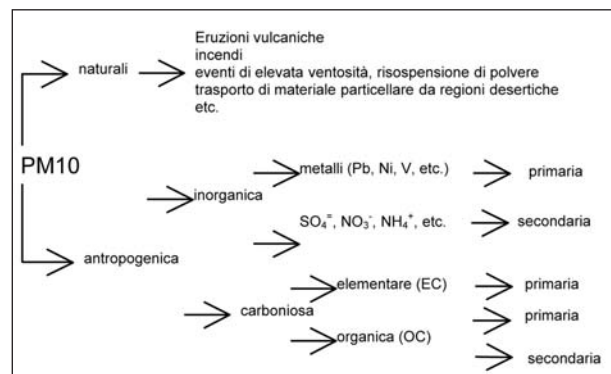


Figura 1 - Schema delle sorgenti antropogeniche e naturali del PM<sub>10</sub>

Figure 1 - Diagram of the natural and anthropogenic sources of PM<sub>10</sub>

particelle submicroniche di origine antropogenica o deriva dall'emissione biogenica delle piante.  $OC_{sec}$  può avere origine da fenomeni di condensazione gas-particella di composti organici volatili (COV) aventi bassa tensione di vapore, dall'adsorbimento chimico-fisico di specie gassose su particelle oppure può essere il prodotto di reazioni fotochimiche in atmosfera (2, 23). Il materiale particellare carbonioso esplica un'attività catalitica in alcune reazioni in fase eterogenea con  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$  ed altre specie gassose (24). Esso è responsabile dell'annerimento ("soiling") delle facciate degli edifici e della superficie dei monumenti, promuove la corrosione dei metalli ed il degrado dei materiali lapidei (22). Inoltre le particelle carboniose possono veicolare composti tossici all'interno del sistema respiratorio dando luogo a Bronco Pneumopatie Croniche Ostruttive (BPCO) e/o a nuove patologie, in relazione agli inquinanti veicolati (7). Le principali fonti emissive di OC ed EC sono dovute a processi di combustione sia di natura industriale sia connessi con il riscaldamento domestico ed il traffico autoveicolare, principalmente i veicoli diesel che rappresentano il 63-96% del TC in Europa (25).

Nel presente lavoro vengono presentati i livelli e gli andamenti di EC, OC e TC nella città di Roma, determinati mediante un metodo di analisi termica basato su un procedura di combustione a due stadi. È discussa l'importanza del materiale carbonioso particellare nel determinare i livelli di PM10 in area urbana, evidenziandone la correlazione con altri inquinanti gassosi primari e caratterizzandone dal punto di vista chimico la sua componente organica.

### Contesto normativo

Il PM10 è definito dal D.M. n. 60 del 2 Aprile 2002 (13) come la frazione di materiale particolato sospeso in aria ambiente che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale particolato di diametro aerodinamico di 10  $\mu m$ , con una efficienza di campionamento pari al 50%.

Detto Decreto, recependo la direttiva 1999/30/CE, ha fissato i valori limite per la protezione della salute umana per il PM10, il margine di tolleranza, le modalità di riduzione di tale margine e la data alla quale i valori limite devono essere rag-

giunti. Tali limiti sono riportati tabella 1 unitamente al loro programma di riduzione.

### Metodi di misura del materiale carbonioso particellare

Fra i metodi ottici per la determinazione del BC, l'etalometro (18) è uno dei più diffusi. Esso si basa sul principio della misura in continuo dell'attenuazione di un fascio di luce trasmesso attraverso un filtro su cui è aspirato l'aerosol. Altre tecniche si basano sulla misura del BC in sospensione liquida, come nel caso della sfera integratrice, dove il BC è misurato dopo dissoluzione del filtro di captazione in cloroformio (19). Il principale inconveniente dei metodi di analisi termica è dovuto alla conversione pirolitica di OC in EC. Per ovviare a tale inconveniente sono stati sviluppati metodi termo-ottici che seguono l'evoluzione ottica del campione nel corso del riscaldamento (20). È tuttavia da notare che l'accuratezza delle misure ottiche è fortemente condizionata dalle caratteristiche del materiale captato sul substrato di captazione, in particolare dallo spessore del materiale depositato, e dalla sua eterogeneità dimensionale e morfologica (17).

Nel presente lavoro la separazione di EC ed OC è stata effettuata tramite un analizzatore "Ambient Carbon Particulate Monitor 5400" (ACPM 5400, Rupprecht & Patashnik Co Inc., Albany, NY, USA) basato su una procedura di combustione a due stadi (figura 2). Per mezzo di un rivelatore infrarosso non dispersivo lo strumento misura la quantità di  $CO_2$  liberata quando un campione di particolato raccolto su un collettore è ossidato ad elevata temperatura. Il ciclo dello strumento (figura 3) consta di due parti: una prima fase di campionamento ed una fase di analisi durante la quale il collettore è portato ad elevata temperatura ed il campione di particolato su di esso raccolto è ossidato. Onde evitare interruzioni nel campionamento del PM10, lo strumento utilizza due collettori: mentre uno è utilizzato per la fase di campionamento, l'altro è utilizzato nella fase di analisi del materiale precedentemente raccolto. La durata della fase di campionamento è stata di un'ora, durante tale fase la temperatura del collettore era di 50°C, il flusso di campionamento era di 16,7 L/min. I dati sono stati

**Tabella 1** - Valori limite, margini di tolleranza e date alle quali i valori limite devono essere raggiunti, fissati dal D.M. n. 60 del 2 Aprile 2002

**Table 1** - Limit values, tolerance margins and date by which the limit values are to be reached, fixed by Law n. 60 of 2 April 2002

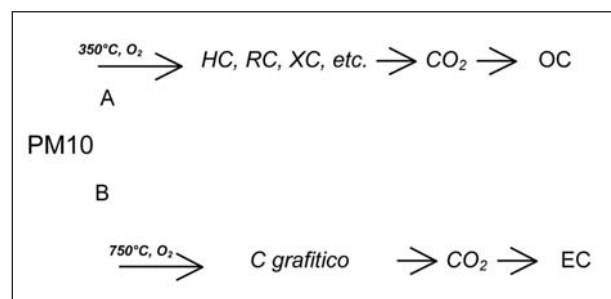
	Periodo di mediazione	Valore limite	Margine di tolleranza	Data (**)
<b>Fase 1</b>				
1. Valore limite di 24 ore per la protezione della salute umana	24 ore	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 35 (*)	50% del valore limite, pari a 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , all'entrata in vigore della direttiva 99/30/CE (19/7/99). Tale valore è ridotto il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi, secondo una percentuale annua costante, per raggiungere lo 0% il 1° gennaio 2005	01/01/2005
2. Valore limite annuale per la protezione della salute umana	Anno civile	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	20% del valore limite, pari a 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , all'entrata in vigore della direttiva 99/30/CE (19/7/99). Tale valore è ridotto il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi, secondo una percentuale annua costante, per raggiungere lo 0% il 1° gennaio 2005	01/01/2005
<b>Fase 2 (Valori limite indicativi da rivedere con successivo decreto sulla base della futura normativa comunitaria)</b>				
1. Valore limite di 24 ore per la protezione della salute umana	24 ore	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 7 (*)	Da stabilire in base ai dati, in modo che sia equivalente al valore limite della fase 1	01/01/2010
2. Valore limite annuale per la protezione della salute umana	Anno civile	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10	10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ al 1° gennaio 2005 con riduzione ogni 12 mesi successivi, secondo una percentuale annua costante, per raggiungere lo 0% il 1° gennaio 2010	01/01/2010

(\*) numero massimo di superamenti per anno civile

(\*\*) Data alla quale il valore limite deve essere raggiunto

scartati nel caso il flusso di prelievo non fosse entro il 10% di tolleranza (3).

La misura della concentrazione di OC è stata effettuata dopo la fase di combustione a 350°C mentre quella di TC dopo la fase a 750°C. EC è



**Figura 2** - Schema del metodo termico di separazione di OC ed EC

**Figure 2** - Diagram of the heat method for OC and EC separation

infine calcolato come differenza tra TC ed OC. La calibrazione dello strumento è stata effettuata iniettando un volume noto di CO<sub>2</sub> nel loop di analisi (30).

Il collettore è stato portato a 350°C per 13 minuti, durante i quali lo strumento ha misurato la concentrazione di CO<sub>2</sub> nel loop di analisi. È stato quindi effettuato un ulteriore stadio di combustione a 750°C per 8 minuti, per ossidare il materiale carbonioso non combusto a 350°C.

## METODI

### Siti di campionamento

Le misure sono state effettuate in due stazioni pilota, distanti circa 10 km l'una dall'altra. La pri-

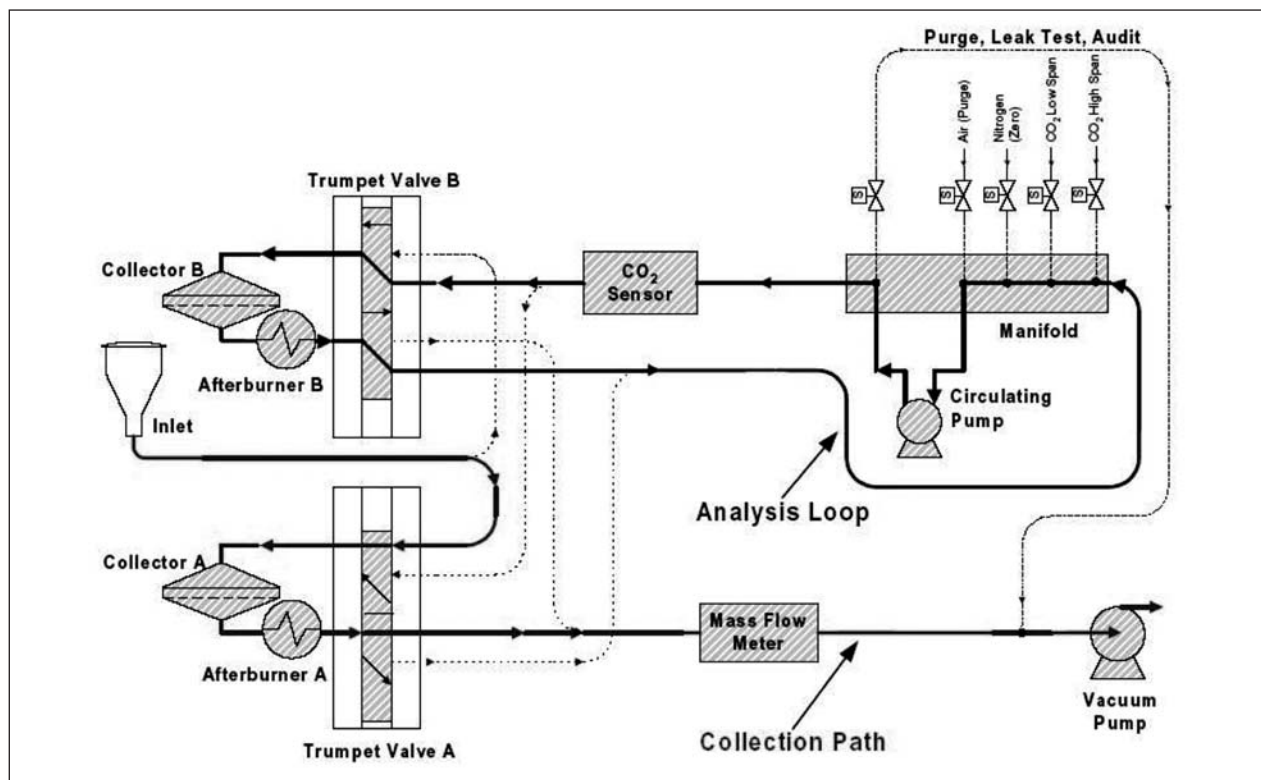


Figura 3 - Ciclo di funzionamento dell' *Ambient Carbon Particulate Monitor 5400*

*Figure 3 - Operating cycle of the 5400 Ambient Carbon Particulate Monitor*

ma di esse (figura 4a) è situata presso la sede dell'ISPEL (in prossimità della Cattedrale di S. Maria Maggiore) ed è localizzata in una strada avente la configurazione di un canyon, caratterizzata da un'alta densità di traffico autoveicolare e dalla presenza diffusa di alberi. La seconda (figura 4b) è situata nel parco di Villa Ada. Le misure di OC,

EC, TC e PM10 sono state effettuate negli anni 1999-2002.

I campionamenti per la caratterizzazione chimica sono stati effettuati nel parco di Villa Ada per le caratteristiche del sito (area di fondo della città di Roma, non direttamente influenzata da sorgenti antropiche).

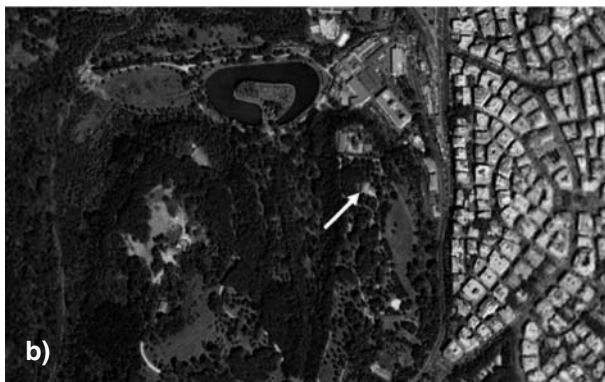


Figura 4 - Siti di campionamento nel centro di Roma (a) e nel parco di Villa Ada (b)

*Figure 4 - Sampling sites in centre of Rome (a) and Villa Ada park (b)*

## Metodi di misura

Tutti i campionamenti di materiale particellare sono stati effettuati servendosi di una testa di campionamento PM10.

La misura di EC ed OC è stata effettuata tramite un "Ambient Carbon Particulate Monitor 5400" (R&P).

La misura in continuo del PM10 è stata effettuata utilizzando una microbilancia Tapered Element Oscillating Microbalance, R&P (TEOM). Lo strumento fa uso di un substrato di raccolta oscillante. La variazione della massa di tale substrato a seguito della raccolta del campione di particolato, determina una variazione della frequenza di oscillazione che è relazionata alla massa di materiale campionato.

La concentrazione del Radon è stata misurata con un Monitor di Stabilità Atmosferica SM200 (Opsis, Svezia) (6).

Gli inquinanti gassosi primari e secondari sono stati misurati sia con analizzatori di tipo tradizionale (analizzatori di O<sub>3</sub> e NO<sub>x</sub>, Monitor Labs, San Diego, CA, USA, e di CO, API, San Diego, CA, USA) che mediante un sistema a Spettroscopia di Assorbimento Ottico Differenziale, DOAS (Opsis) (27,28), mediando i dati su un cammino ottico di circa 250 m. I campioni di particolato per la caratterizzazione chimica della frazione OC sono stati raccolti su filtri in fibra di vetro per mezzo di una pompa ad alto volume, equipaggiata con una testa di prelievo PM10. Ciascun campionamento è durato 12 o 24 ore, il metodo di estrazione ed analisi è stato descritto in dettaglio in un'altra pubblicazione (5).

## RISULTATI

### Misure di PM10 e di materiale carbonioso particellare

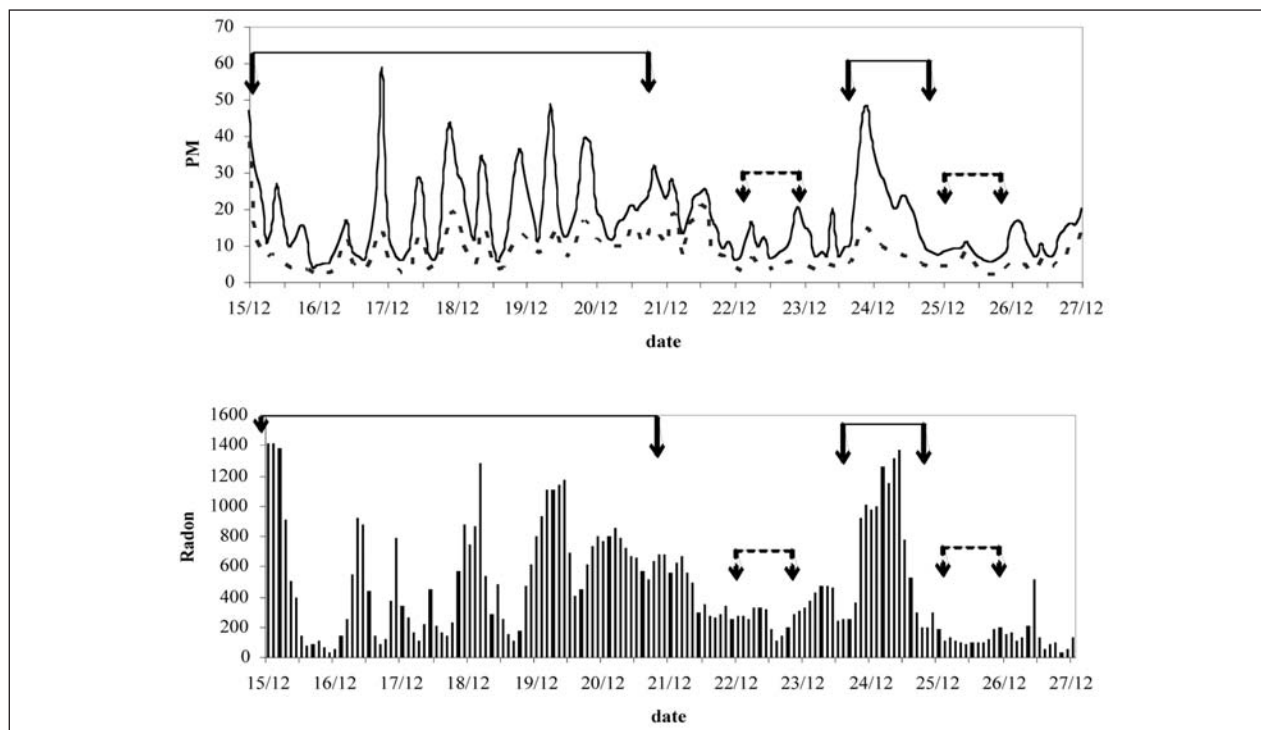
Gli andamenti temporali del PM10 e del TC sono stati interpretati utilizzando misure di radioattività naturale come tracciante delle proprietà dinamiche del *boundary layer* (figura 5) (6). Il livello dell'inquinamento atmosferico è infatti determina-

to sia dall'intensità delle sue sorgenti di emissione che dalle proprietà dinamiche del *boundary layer* che determinano l'accumulo o la diluizione degli inquinanti. In questo senso il radon ed i suoi prodotti di decadimento a vita breve possono essere considerati come traccianti delle proprietà di rimescolamento dei bassi strati atmosferici, poiché il radon è emesso con una velocità che è spazialmente e temporalmente costante (29,14), di conseguenza la sua concentrazione è essenzialmente determinata dalle caratteristiche di diluizione del *boundary layer*.

I livelli di OC ed EC misurati in Roma e riferiti all'area urbana (figura 4a) ed al parco di Villa Ada (figura 4b) sono simili a quelli misurati in altre città al livello del suolo e riportati in letteratura (tabella 2). È comunque da notare che i valori del rapporto OC/TC misurati a Roma sono inferiori ai corrispondenti valori medi misurati nelle altre città. Tale differenza è da attribuire alla differenza di temperatura a cui campiona l'analizzatore di OC ed EC e la temperatura ambiente esterna. Nella fase di campionamento l'ACPM 5400 opera a 50°C al fine di evitare la condensazione dell'umidità, ma in tal modo può perdere del materiale volatile in proporzioni variabili fra pochi punti percentuali fino al 15%: tale variabilità dipende sia dalla composizione del materiale particellare che dalla differenza fra la temperatura esterna e quella di campionamento (15). Le perdite di materiale organico volatile, in particolar modo nel periodo invernale, possono essere la causa principale dei valori più bassi del rapporto OC/TC misurati a Roma.

Gli andamenti del PM10 e del TC nei periodi 15-26 Dicembre 2002 nel centro di Roma al livello del suolo (figura 5) sono molto simili e seguono lo stesso profilo della concentrazione di Radon. Quando sono presenti condizioni di stabilità atmosferica (frecce con linea continua in figura 5) le concentrazioni di PM10 e TC presentano valori massimi nelle prime ore della mattina, minimi nel primo pomeriggio e di nuovo massimi nel tardo pomeriggio.

Durante periodi di instabilità (frecce con linea tratteggiata in figura 5) il Radon presenta un andamento non strutturato e le concentrazioni di PM10 e TC decrescono notevolmente. Queste caratteristiche sono tipiche degli inquinanti primari e sono



**Figura 5** - Andamenti delle concentrazioni del PM (linea continua) e di TC (linea tratteggiata) (sopra) e del radon (sotto) nel periodo 15-26 Dicembre 2002 nel centro di Roma

*Figure 5* - Trends of PM (continuous line), TC (dotted line) (above) and Radon (below) concentrations, 15-26 December, 2002, in downtown Rome

interpretabili alla luce dell'evoluzione della *boundary layer* e delle caratteristiche delle fonti emissive

Gli andamenti temporali di EC ed OC, registrati nello stesso periodo, al livello del suolo sono riportati in figura 6. Durante condizioni di stabilità at-

mosferica (freccie con linea continua in figura 6), i picchi di concentrazione di EC sono superiori a quelli di OC, mentre nei periodi di instabilità (freccie con linea tratteggiata in figura 6) le concentrazioni dei due inquinanti sono sostanzialmente simili.

**Tabella 2** - Valori ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) del particolato atmosferico carbonioso in differenti aree urbane

*Table 2* - Values ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) of atmospheric carbonaceous particulate in various urban areas

Ambiente	Località	TC	EC	OC	OC/TC	Anno/Ref.
Urbano	Nagoya - Giappone	13-65	5-34	7-34	0,56	1990/(21)
Urbano	26 città - USA	10,3	3,8	6,6	0,64	1986/(31)
Urbano	Toronto - Canada	6,44	2-12	-	-	1979/(26)
Urbano	Atene - Grecia	33,9	10,7	23,2	0,66	1988/(9)
Urbano	Parigi - Francia	21,0	4,6	16,4	0,78	1989/(9)
Suburbano	Gif sur Yvette - Francia	9,7	2,2	7,5	0,77	1988/(9)
Remoto	Costa d'Avorio	10,1	1,5	8,6	0,85	1988/(12)
Urbano	Milano	11-54	8-33	13-21	0,60	2002/(16)
Urbano	Roma (S.M. Maggiore)	14-23	8-12	6-11	0,45	1999-2002
Urbano	Roma (via Tiburtina)	5-29	3-17	2-10	0,38	2005/(11)
Parco	Roma (Villa Ada)	7-12	3-5	4-7	0,57	1999-2002
Suburbano	Castelli Romani	10,8	6,2	4,6	0,42	2005/(11)

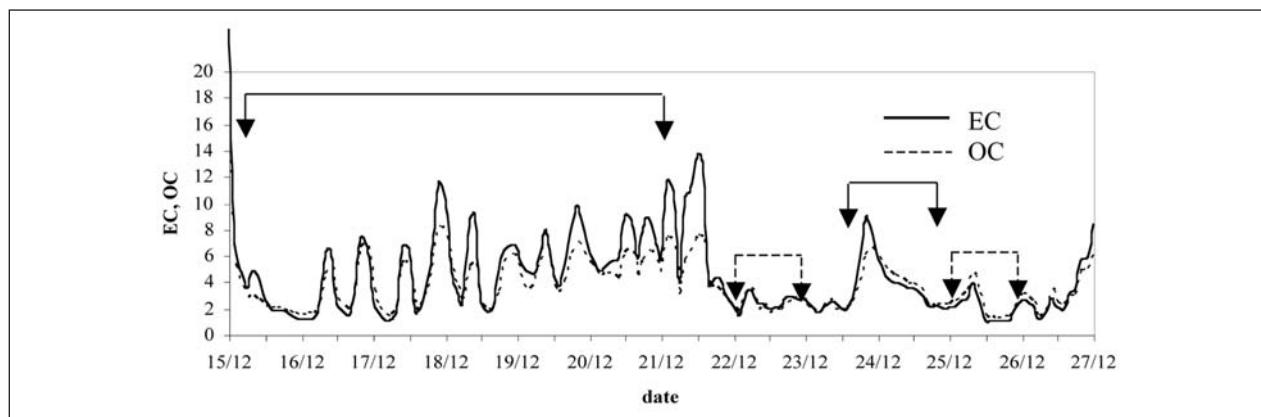


Figura 6 - Andamenti di EC e OC nel periodo 15-26 Dicembre 2002 nel centro di Roma

Figura 6 - Trends of EC and OC (dot) from December 15<sup>th</sup>-26<sup>th</sup>, 2002 in downtown Rome

La buona correlazione riscontrata fra un inquinante primario di origine antropica come il benzene ed il TC (figura 7) conferma come anche la componente carboniosa particolare nell'aria urbana di Roma sia essenzialmente connessa ai processi combustivi.

### Caratterizzazione chimica della frazione carboniosa

La composizione media del PM<sub>10</sub> nell'area urbana di Roma è riportata in figura 8. TC varia dal 30% al 40% dell'inquinamento particolare, mentre la frazione inorganica fra il 60% ed il 70%. La frazione carboniosa è formata da EC (60-70%) e OC (30-40%). La composizione della frazione organica è stata studiata nel corso di quattro campagne di

misura effettuate nel 2000 (i risultati sono stati estensivamente discussi in un precedente lavoro (5)). In sintesi, OC è una frazione molto complessa, includendo più di 1000 composti, fra i quali, quelli rilevanti per la salute umana sono gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), gli *n*-alcani e gli acidi *n*-alcanoici (4, 10). Le concentrazioni medie di tali sostanze, misurate a febbraio 2000 nel parco di Villa Ada sono riportate in tabella 3.

Nella frazione inorganica (60-70%) possono essere identificate due differenti classi di composti: una frazione idrosolubile, includente ioni solfato (40-45%), nitrato (20-25%) e ammonio (15-20%) ed una frazione non idrosolubile, in massima parte non identificata (95-98%) e che comprende (2-5%) i metalli pesanti (Cd, Cr, Fe, Ni, Pb, V, Zn, ecc.) (5).

Inoltre studi preliminari hanno evidenziato la presenza di rare fibre artificiali vetrose nell'atmosfera di Roma (8).

### DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

La figura 9 rappresenta un quadro riassuntivo dell'origine sia primaria che secondaria del PM<sub>10</sub> a Roma. La frazione EC deriva da processi di combustione incompleta (traffico autoveicolare e riscaldamento domestico). OC ha una duplice origine, primaria e secondaria. OC<sub>prim</sub> trae origine dal contributo di due frazioni, una dovuta ai processi di combustione, di particolare importanza nell'area urbana della città e l'altra, dovuta alle emissioni

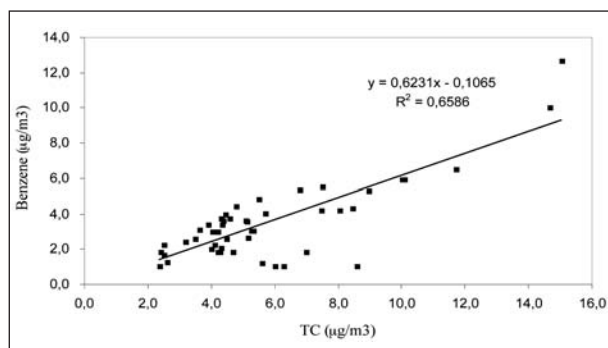


Figura 7 - Correlazione fra benzene e TC nell'area urbana di Roma

Figure 7 - Correlation between benzene and TC in the urban area of Rome



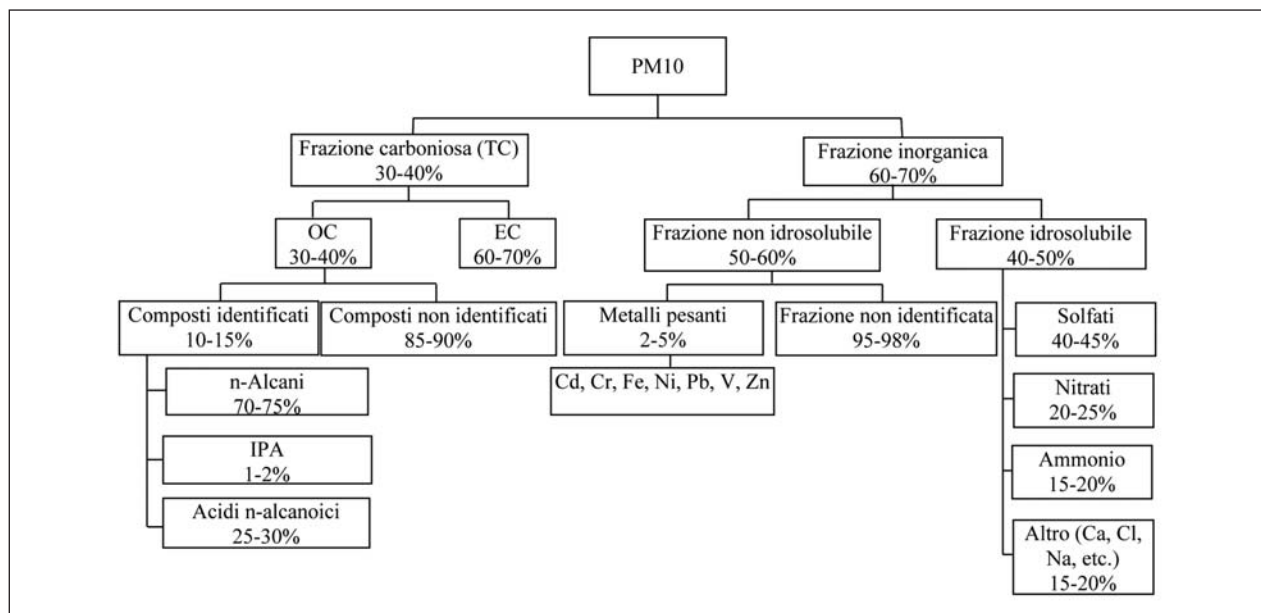


Figura 8 - Bilancio di massa della composizione chimica del PM10 nell'area urbana di Roma

Figure 8 - Mass balance of chemical composition of PM10 in the urban area of Rome

biogeniche.  $OC_{sec}$  è essenzialmente formata da reazioni fotochimiche coinvolgenti i COV, cosicché, durante episodi di smog fotochimico, è possibile misurare concentrazioni relativamente elevate di OC con un forte contributo di  $OC_{sec}$ .

Le proprietà di rimescolamento del *boundary layer* svolgono un ruolo determinante nel definire la concentrazione degli inquinanti primari a basso grado di reattività. In tal senso il Radon ed i suoi

prodotti di decadimento a vita breve possono essere considerati come indicatori della capacità di dispersione degli inquinanti da parte dei bassi strati atmosferici. In condizioni di stabilità atmosferica, le capacità di mescolamento di tali strati sono ridotte, di conseguenza anche il grado di diluizione del Radon è ridotto e la sua concentrazione aumenta. Analogamente, le concentrazioni di TC e del PM10 aumentano seguendo l'andamento del Radon (figura 5). I valori minimi relativi delle concentrazioni di tali inquinanti (figura 5), misurati nel primo pomeriggio, sono dovuti al rimescolamento convettivo che causa una dispersione degli stessi.

I risultati del presente studio hanno riportato un quadro dell'inquinamento carbonioso particellare nell'area urbana di Roma attraverso un metodo di analisi basato sulle proprietà termiche delle due frazioni OC ed EC e sulla misura diretta espressa in massa, che come tale è maggiormente accurata rispetto ai metodi che si basano sulle proprietà ottiche del materiale particellare raccolto e che da esse mediante un algoritmo estrapolano la misura in massa.

Emerge inoltre l'importanza di una misura in continuo della frazione carboniosa particellare, se-

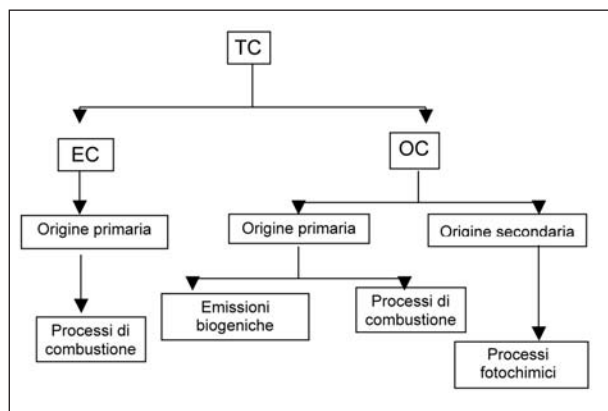


Figura 9 - Schema delle origini primaria e secondaria della frazione carboniosa del PM10 nell'area urbana di Roma

Figure 9 - Diagram of the primary and secondary origins of carbonaceous PM10 in the urban area of Rome

**Tabella 3** - Concentrazioni medie dei *n*-alcani, degli acidi *n*-alcanoici e degli IPA misurate nel Parco di Villa Ada**Table 3** - Average concentrations of *n*-alkanes, *n*-alkanoic acids and PAHs measured in Villa Ada Park

	ng/m <sup>3</sup>
<i>n</i> -Alcani	
<i>n</i> -Eptadecano	16.3
<i>n</i> -Octadecano	18.2
<i>n</i> -Nonadecano	14.7
<i>n</i> -Eicosano	12.0
<i>n</i> -Eneicosano	12.7
<i>n</i> -Docosano	15.5
<i>n</i> -Tricosano	14.8
<i>n</i> -Tetracosano	11.0
<i>n</i> -Pentacosano	6.2
<i>n</i> -Esacosano	4.3
<i>n</i> -Eptacosano	4.3
<i>n</i> -Octacosano	2.2
<i>n</i> -Nonacosano	3.2
<i>n</i> -Triacontano	1.2
<i>n</i> -Entriacontano	2.1
<i>n</i> -Dotriacontano	0.6
<i>n</i> -Tritriacontano	0.7
<i>n</i> -Tetratriacontano	0.1
<b>Totale <i>n</i>-Alcani (C17-C34)</b>	<b>140.1</b>
<i>Acidi n-alcanoici</i>	
Acido <i>n</i> -dodecanoico	2.5
Acido <i>n</i> -tridecanoico	0.3
Acido <i>n</i> -tetradecanoico	4.5
Acido <i>n</i> -pentadecanoico	2.4
Acido <i>n</i> -esadecanoico	14.0
Acido <i>n</i> -eptadecanoico	0.9
Acido <i>n</i> -octadecanoico	4.5
Acido <i>n</i> -nonadecanoico	0.1
Acido <i>n</i> -eicosanoico	0.4
Acido <i>n</i> -eneicosanoico	0.1
Acido <i>n</i> -docosanoico	0.2
Acido <i>n</i> -tricosanoico	0.1
Acido <i>n</i> -tetracosanoico	0.5
Acido <i>n</i> -pentacosanoico	0.1
Acido <i>n</i> -esacosanoico	0.1
Acido <i>n</i> -eptacosanoico	0.0
Acido <i>n</i> -octacosanoico	0.1
<b>Totale acidi <i>n</i>-alcanoici (C12-C28)</b>	<b>30.8</b>
<i>Idrocarburi Policiclici Aromatici</i>	
Fenantrene	1.5
Fluorantene	3.6
Pirene	3.7
Benzo(a)antracene	2.5
Crisene	3.8
Benzo(b)fluorantene	2.7
Benzo(k)fluorantene	0.7
Benzo(e)pirene	1.2
Benzo(a)pirene	1.3
Indenopirene	0.5
Dibenzo(ah)antracene	0.1
Benzo(ghi)perilene	0.8
<b>Totale IPA</b>	<b>22.4</b>

parata nelle sue componenti, organica ed elementare, per molteplici motivi, non solo tossicologici ma anche di studio della dinamica dell'evoluzione dell'inquinamento in area urbana, così sintetizzabili:

- individuazione delle diverse sorgenti emissive;
- indagini epidemiologiche ai fini della salvaguardia della salute umana;
- studio del degrado e del restauro dei monumenti;
- studio dei meccanismi di formazione e di trasformazione degli inquinanti fotochimici;
- influenza sul bilancio radiativi, sulla visibilità e più in generale sulla meteorologia;
- valutazione in aree remote del fenomeno del trasporto degli inquinanti di origine antropogenica;
- valutazione della qualità dell'aria in aree urbane;
- utilizzo come indice specifico da traffico autoveicolare;
- gestione di interventi sulla riduzione del traffico autoveicolare, in particolare di quello diesel.

In particolare, riguardo al traffico autoveicolare, bisogna considerare che la sua regolamentazione incide preponderantemente, nell'ambito del bilancio di massa del particolato (figura 8), sulla frazione di carbonio elementare, EC, che rappresenta circa il 18-30% dell'inquinamento particellare nell'area urbana di Roma. Questo significa che, a parità di condizioni metereologiche e di stabilità atmosferica, una riduzione, ad esempio, del 30% del traffico autoveicolare in area urbana provoca sul PM10 solo una riduzione del 30% della frazione EC (cioè il PM10 diminuisce tra il 5 e il 9% del suo valore totale).

NO POTENTIAL CONFLICT OF INTEREST RELEVANT TO THIS ARTICLE WAS REPORTED

## BIBLIOGRAFIA

1. AVINO P, BROCCO D, LEPORE L, VENTRONE I: Distribution of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in the atmospheric aerosol particles of Rome. *J Aerosol Sci* 2000; *31*: S364-S365
2. AVINO P, BROCCO D, LEPORE L, VENTRONE I: Fundamental aspects of carbonaceous particulate measurements in the study of air pollution in urban area. In

- Brebbia C (ed): *Air Pollution VIII*. Wessex, UK: WIT Press, 2000: 301-309
3. AVINO P, BROCCO D, LEPORE L: Determination of atmospheric organic and elemental carbon particle in Rome with a thermal method. *Anal Lett* 2001; *34*: 967-974
  4. AVINO P, BROCCO D, CECINATO A: Carbonaceous material, alkanes, long-chain carboxylic acids and PAHs in PM10: concentration levels and sources in Rome. In Brebbia C (ed): *Air Pollution X*. Wessex, UK: WIT Press, 2002: 693-700
  5. AVINO P, BROCCO D, CECINATO A, et al: Carbonaceous component in atmospheric aerosol: measurement procedures and characterization. *Ann Chim (Rome)* 2002; *92*: 333-341
  6. AVINO P, BROCCO D, LEPORE L, PARETI S: Interpretation of atmospheric pollution phenomena in relationship with the vertical atmospheric remixing by means of natural radioactivity measurements (Radon) of particulate matter. *Ann Chim (Rome)* 2003; *93*: 589-594
  7. AVINO P, DE LISIO V, GRASSI M, et al: Influence of air pollution on Chronic Obstructive Respiratory Diseases: comparison between city (Rome) and hillcountry environments and climates. *Ann Chim (Rome)* 2004; *94*: 629-636.
  8. AVINO P, FANIZZA C, MANIGRASSO M, et al: Caratterizzazione del materiale particellare e fibroso nell'area urbana di Roma: risultati preliminari. *Giornale Italiano di Medicina del Lavoro ed Ergonomia* 2004; *XXVI*: S158-S159
  9. BREMOND M-P, CACHIER H, BUAT-MÉNARD, P: Particulate carbon in the Paris region atmosphere. *Environ Technol Lett* 1989; *10*: 339-346
  10. BROCCO D, LEPORE L, PETRICCA M, VENTRONE I: Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmos Environ* 1997; *31*: 557-566
  11. BROCCO D, LEONARDI V, MASO M, PRIGNANI P: Il materiale carbonioso nelle polveri sottili (PM10) di aree urbane. *Acqua & Aria* 2006, *2*: 28-33
  12. CACHIER H, BREMOND M-P, BUAT-MÉNARD P: Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus* 1989; *41B*: 379-390
  13. DECRETO MINISTERIALE N. 60 del 02/04/2002: Recepimento della direttiva 1999/30/CE del Consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo e della direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità aria ambiente per il benzene ed il monossido di carbonio. *Gazzetta Ufficiale Supplemento Ordinario n 87 del 13/04/2002*
  14. FEBO A, PERRINO C, GILIBERTI C, ALLEGRINI I: Use of proper variables to describe some aspects of urban pollution. In Allegrini I, De Santis F (eds): *Urban Air Pollution*, NATO ASI Series. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1996: 295-315
  15. FEBO A, BRUNO P, GIUSTO M, MONTAGNOLI M, et al: Misura della concentrazione di massa PM10: valutazione di una strumentazione automatica ad attenuazione beta (CNR) rispetto al metodo gravimetrico di riferimento europeo. In Poluzzi V(ed): *Atti del Convegno Nazionale Arie di città - La qualità dell'aria in ambiente urbano*. I Quaderni di ARPA, 2000: 69-72
  16. FERMO P, GILARDONI S, JAUNI SIMARRO T, et al: Measurement of the carbonaceous component in the Milan urban particulate matter. *Ann Chim (Rome)* 2003; *93*: 389-396
  17. GUNDEL LA, DOD RL, ROSEN H, NOVAKOV T: The relationship between optical attenuation and black carbon concentration for ambient and source particles. *Sci Tot Environ* 1986; *36*: 197-202
  18. HANSEN A, ROSEN H, NOVAKOV T: The aethalometer - an instrument for the real-time measurement of optical absorption by aerosol particles. *Sci Tot Environ* 1982; *36*: 191.
  19. HITZENBERG R, DUSEK U, BERNER A: Black carbon measurements using an integrating sphere. *J Geophysical Res* 1996; *101*: 19601-19606
  20. HUNTZICKER JJ, JOHNSORE RL, SHAH JJ, CARY RA: In Wolff DJ, Klimisch RL (eds): *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle*. NY: Plenum Press, 1982: 79-88
  21. KADOWAKI S: Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. 1. Elemental and organic concentrations and the origin of organic aerosols. *Environ. Sci Technol* 1990; *24*: 741-744
  22. LEPORE L, BROCCO D, AVINO P: Carbonio organico e carbonio elementare nelle particelle atmosferiche. *Ann Ist Sup San* 2003; *39*: 365-369
  23. MÖHLER O, NAUMANN K-H-, SAATHOFF F, SCHURATH U: The influence of soot surface reaction on the ozone and NO<sub>x</sub> chemistry. *J Aerosol Sci* 1997; *28*: S309-S310
  24. NOVAKOV T: The role of soot and primary oxidants in atmospheric chemistry. *Sci Total Environ* 1984; *36*: 1-10
  25. NUNES TV, PIO CA: Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres. *Atmos Environ* 1993; *27A*: 1339-1346
  26. PIMENTA J, WOOD GR: Determination of free and total carbon in suspended air particulate matter collected on glass fiber filters. *Environ Sci Technol* 1980; *14*: 556-561
  27. PLATT U, PERNER D, PATZ HW: Simultaneous measurement of atmospheric CH<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> by differen-

- tial optical absorption. J Geophys Res 1979; 84: 6329-6335
28. PLATT U, PERNER D: Direct measurement of atmospheric CH<sub>2</sub>O, HNO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> by differential optical absorption in the near UV. J Geophys Res 1980; 85: 7435-7458
29. PORSTENDORFER J, BUTTERWECK G, REINEKING A: Diurnal variation of the concentrations of radon and its short-lived daughters in the atmosphere near the ground. Atmos Environ 1991; 25: 709-713
30. RUPPRECHT G, PATASHNICK H, BEESON D, et al: A new automated monitor for the measurement of particulate carbon in the atmosphere. Proc. "Particulate Matter: Health and Regulatory Issues Conference", Pittsburgh, PA, 4-6 April 1995.
31. SHAH JJ, JOHNSON RL, HEYERDAHL EK, HUNTZICKER JJ: Carbonaceous aerosol at urban and rural sites in the United States. Proceedings of the 75<sup>th</sup> Annual Meeting Air Pollution Control Association, New Orleans, Louisiana, 20-25 June 1982

*RINGRAZIAMENTI: Il presente lavoro è stato effettuato nell'ambito del Progetto ISPESL/DIPLA/P14 "Interazioni tra Perturbazioni Ambientali e Sistemi Biologici", linee di ricerca L1 e L2. Parte di questo lavoro è stata presentata in occasione del 1° Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico PM 2004, tenutosi a Milano dal 12 al 14 maggio 2004. Gli autori ringraziano il dr. A. Cecinato (Istituto Inquinamento Atmosferico - C.N.R) per il suo contributo allo studio della composizione chimica della frazione organica carboniosa particellare*