

I Composti organici volatili nella atmosfera urbana di Perugia

Guido Morozzi, Patrizia Rosignoli, Bartolomeo Sebastiani

Lo studio sui Composti organici volatili effettuato a Perugia cerca di stabilire una correlazione tra le concentrazioni dei diversi composti e alcuni parametri meteorologici

Tra le componenti che caratterizzano l'atmosfera inquinata delle aree urbane, la frazione respirabile del particolato atmosferico (PM 10 e PM 2.5) ed i Composti organici volatili (Cov), sono da considerare sicuramente quelle più importanti per la salute umana; in tali componenti, infatti, sono presenti composti aventi proprietà tossiche e cancerogene.

Va sottolineato, comunque, che la complessità delle matrici nel caso del particolato atmosferico e il notevole numero di Composti organici volatili presenti nelle atmosfere inquinate, non hanno consentito, finora, una conoscenza esaustiva dell'impatto sulla salute dell'esposizione umana alle atmosfere inquinate, sebbene vi sia ormai una ragionevole certezza relativamente a possibili danni soprattutto a carico dell'apparato respiratorio ed al midollo osseo. I possibili fenomeni additivi, sinergici ed antagonisti tra i diversi composti da un lato, e dall'altro l'interazione con fattori fisici, quali le radiazioni elettromagnetiche, e con altri inquinanti, oltre all'esposizione in particolari ambienti di lavoro e alle incertezze sulla entità dell'esposizione, complicano sicuramente lo studio dal punto di vista epidemiologico. Per quanto riguarda i Cov, nei campioni ambientali sono stati individuati più di cento composti con un numero di atomi di Carbonio variabile tra 2 e 11 ed appartenenti a diverse classi: idrocarburi (alifatici, olefinici, aromatici) e loro derivati variamente sostituiti; composti ossigenati, compresi quelli derivanti da reazioni fitochimiche; composti clorurati; etc. Non va inoltre dimenticato che, oltre alle emissioni di Cov dovute ad attività antropiche, vi sono emissioni di origine naturale da parte delle piante da non considerare di scarsa rilevanza, come si può desumere dalla concentrazione di 171,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di Cov totali rilevata (Ciccioli e coll., 1993) nella pineta di Castel Porziano e ascrivibile alla presenza di composti di origine naturale. Per dare una valutazione, sia pure di massima, della rilevanza del fenomeno, è da sottolineare che negli Stati Uniti erano state rilevate, a metà degli anni '90, quantità di Cov pari a 21,5 milioni di tonnellate/anno da fonti antropiche e di circa 6 milioni di tonnellate/anno da fonti

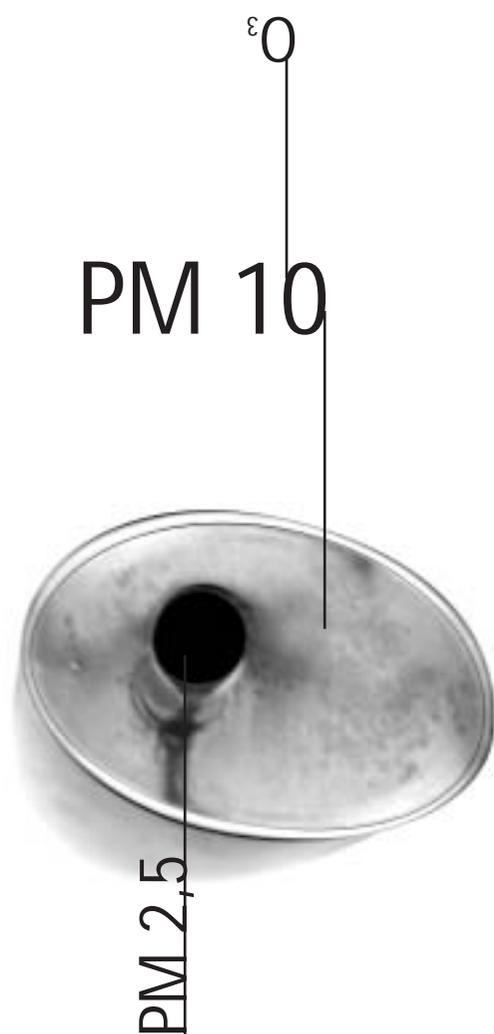
biogeniche. L'analisi della letteratura a livello europeo e mondiale evidenzia l'importanza del fenomeno a livello planetario anche in zone lontane da fonti emittenti, come desumibile dal lavoro precedentemente citato nel quale è stato riscontrato un elevato numero di Cov, a concentrazioni apprezzabili, nella catena dell'Himalaya a 5.000 m di altitudine, a dimostrazione della circolazione di tali inquinanti a livello di macroscale. Senza voler considerare i numerosi dati di letteratura, non si può tuttavia non citare la ricerca di Cocleo e coll., 2.000, relativa alle concentrazioni di

Alcuni Composti organici volatili rappresentano una componente importante dell'inquinamento urbano

Benzene, determinate mediante campionatori passivi (Radiello) in alcune città europee e nella quale si evidenziava un chiaro gradiente positivo nord-sud con concentrazioni variabili tra i 3,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di Copenhagen ed i 20,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di Atene. Per quanto riguarda la situazione italiana, una ricerca sia pure puntiforme, condotta nei mesi di gennaio - febbraio 2001 da Legambiente in 12 città italiane, riportava valori di concentrazione di Benzene compresi tra 11,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di Novara e 46,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di Palermo e di Idrocarburi non metanici compresi tra i 309 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di Pavia e i 1.014 di Torre Annunziata. Sulla base di quanto riportato è stato da noi intrapreso uno studio volto al monitoraggio di 33 Cov nell'atmosfera di Perugia, studio volto non tanto e non solo alla rilevazione dei composti suddetti quanto alla ricerca di correlazioni tra le concentrazioni dei diversi composti ed alcuni parametri meteorologici, allo scopo di stabilire quanto questi ultimi incidessero sulla concentrazione in atmosfera dei Cov.

METODI DI VALUTAZIONE DEI RISULTATI

I campioni di aria atmosferica sono stati raccolti per periodi di 7-10 giorni e si sono succeduti in modo da essere rappresentativi delle





Cov BTX

diverse stagioni. I prelievi della durata di 1 ora sono stati effettuati normalmente nell'intervallo orario 12.00 - 13.00 e 17.00 - 18.00. Sono stati effettuati anche campionamenti orari dalle ore 8.00 alle 20.00 durante tutto l'arco della giornata, sia nel periodo invernale che estivo, per valutare l'andamento gior-

Immessi in atmosfera, certi composti portano alla formazione di inquinanti secondari quali l'Ozono

naliero delle concentrazioni di Cov. I campionamenti sono stati effettuati in una zona caratterizzata da intensi flussi veicolari (mediamente 45.000 veicoli/giorno, con punte massime di 3.500 veicoli/ora) e nell'area di un parco cittadino, posto a circa 250 metri dalle principali arterie di traffico.

Il campionamento è stato effettuato in maniera attiva con flussi di aspirazione variabili a seconda della prevedibile concentrazioni di inquinanti e compresi tra 16 e 50 ml/min. L'apparecchiatura di campionamento utilizzata era costituita da un campionatore Tecora mod. CTE/Cf, serie Ecol, al quale erano collegate fiallette di adsorbimento in vetro di lunghezza di 15 cm e di diametro interno di 3 mm riempite con due tipi di carboni attivo e precisamente 170 mg di Graphcarbon 110 (20-40 mesh) e 34 mg di Graphcarbon 10 (20-40 mesh) (LARA s.r.l.) separati da una reticella diaframma in acciaio. Oltre ai Cov sono stati considerati alcuni altri inquinanti atmosferici e precisamente CO, NO_x, O₃ ed alcuni parametri meteorologici (umidità relativa, temperatura, intensità della radiazione luminosa, velocità e direzione del vento). Tali parametri sono stati desunti per i periodi di campionamento dei Cov dalle registrazioni effettuate all'interno delle stazioni fisse di monitoraggio atmosferi-

co (Philips Automation SpA) di ARPA Umbria presso le quali venivano da noi effettuati anche i campionamenti dei Cov. I composti analizzati sono riportati nella tabella 1.

L'analisi veniva effettuata mediante trasferimento quantitativo degli analiti adsorbiti alla unità gas-cromatografia-spettrometria di massa utilizzando l'iniettore con sistema purge and trap TCT (Thermal desorption Cold Trap) della Chrompach del quale è accessoriatato il gas-cromatografo Hewlett-Packard HW5890 serie II con rivelatore di massa 5917 A. Si è utilizzata una colonna gas-cromatografica capillare di 50 m e di diametro interno 0.25 mm rivestita di un film di 4 mm di fase stazionaria del tipo CP-Al₂O₃/KCl. Le condizioni gas cromatografiche erano le seguenti: isoterma a 50°C per 1 minuto, programmata da 50 a 200°C con incrementi di 12°C/min ed infine isoterma a 200°C per 35 minuti. La identificazione dei picchi è stata ottenuta sia dal confronto dei tempi di ritenzione dei picchi incogniti con quelli dei picchi di miscele standard a composizione nota, sia per mezzo delle informazioni ottenibili dagli spettri di massa. L'analisi quantitativa è stata condotta utilizzando tecniche di selezione a singolo ione, mediante le quali ogni costituente la frazione di Cov, una volta definiti i tempi di ritenzione e la natura univoca, è stato caratterizzato da un solo ione identificativo estrapolato dalla frammentazione ottenuta con procedure operative di acquisizione in modalità full scan. I risultati, ottenuti dall'analisi di 260 campioni totali prelevati nella stagione invernale ed estiva nei 2 siti sopra menzionati, sono riportati in tabella 2 come medie annuali di tutti i dati riferite sia ai Composti organici volatili non metanici totali (NMVOCs) che al Benzene e come medie orarie annuali e medie orarie stagionali. L'andamento orario delle concentrazioni di Cov totali in una tipica giornata invernale è riportato in figura 1 sia per la zona

ad alto traffico veicolare che per il parco cittadino. Da detta rappresentazione si può notare la notevole variazione delle concentrazioni nel sito ad alto traffico veicolare durante la giornata con 2 massimi registrati tra le ore 12.00 - 13.00 e 17.00 - 18.00, cosa che giustifica la scelta oraria nella quale sono stati effettuati i prelievi, e la quasi assenza di variazioni significative nelle concentrazioni di Cov nell'area del parco cittadino. Tali andamenti sembrano indicare l'importante apporto del traffico automobilistico nell'emissione di Cov, dal momento che le massime concentrazioni registrate nel sito ad alto traffico coincidono con le ore di punta del traffico, mentre gli andamenti piuttosto uniformi rilevati nel parco cittadino sono da attribuire ad inquinamento di fondo da Cov scarsamente influenzato dal traffico veicolare.

Di particolare importanza sono da considerare le correlazioni, riportate nelle tabelle 3 e 4, tra le concentrazioni di Cov e quelle di altri inquinanti e tra le concentrazioni di Cov e le variabili di tipo meteorologico. Tali correlazioni, altamente positive con inquinanti tipici del traffico veicolare quali gli NO_x e CO, testimoniano ancora dell'importanza del traffico automobilistico nel determinare la concentrazione dei Cov in atmosfera. Le correlazioni inverse con la intensità della radiazione solare e con la concentrazione di O₃ confermano come, in presenza di un forte irraggiamento solare, la concentrazione dei Cov diminuisca a causa delle reazioni fitochimiche che vedono implicati Cov ed Ossidi di Azoto e che portano alla formazione di Ozono.

I risultati ottenuti mostrano che i 33 composti considerati aventi atomi di Carbonio da 3 a 9 sono presenti, sebbene a concentrazioni diverse, sia nel sito ad elevato traffico auto-veicolare sia nell'area del parco cittadino meno interessata da questa sorgente emissiva. I BTX+ etilbenzene rappresentano comun-

che la parte preponderante di tutti i Cov, considerati con un valore in percentuale tra il 50 ed il 60% del totale; si può quindi affermare che la determinazione routinaria di questi 4 composti può essere rappresentativa della intera classe dei Cov.

Per quanto riguarda il Benzene i valori medi rilevati nel periodo dell'indagine nei 2 siti (13,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel sito ad alto traffico e 9,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel parco cittadino) sono in sostanziale accordo con il valore di 11,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ riportato per la città di Perugia nella citata indagine di Legambiente. L'analisi della regressione tra i diversi parametri ha mostrato correlazioni positive ed altamente significative ($p < 0.001$) tra le concentrazioni di Cov e quelle di Ossido di Carbonio (CO) e tra quelle dei Cov e

degli Ossidi di Azoto (NO_x) entrambi inquinanti caratteristici dell'inquinamento da gas di scarico di autoveicoli. Tale correlazione sta ad indicare una sorgente comune tra i suddetti inquinanti ed i Cov, che è da individuare quindi anche per questi ultimi nel traffico autoveicolare. Le correlazioni inverse ed anche esse altamente significative tra le concentrazioni di Cov ed Ozono (O_3) e tra Cov e Intensità della radiazione luminosa (RDST) confermano in modo chiaro come i Cov siano coinvolti nelle reazioni di tipo fotochimico che portano alla formazione di Ozono, per cui la formazione di quest'ultimo durante le ore diurne avviene a spese della degradazione dei Cov, i quali reagiscono con gli NO_x per formare, come inquinante secondario, Ozono.

Tab. 1 - Elenco delle sostanze organiche volatili non metaniche nei campioni del sito ad elevato traffico autoveicolare e del parco cittadino

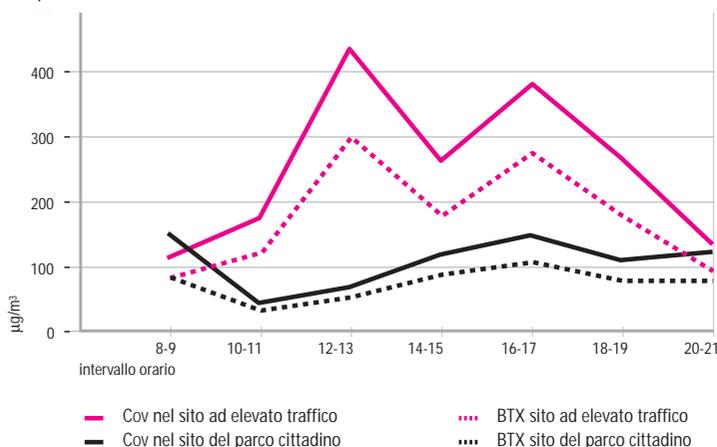
Composti		
1 trans 2-Butene	12 Esano	23 2,2-dimetil Pentano
2 1-Butene	13 2,3-dimetil 1,3-butadiene	24 3-metil Esano
3 2-metil Propene	14 1,3-Pentadiene	25 Eptano
4 Cis 2-Butene	15 2-metil 2-Pentene	26 Tetracloro Etilene
5 2-metil Butano	16 3-metil 2-Pentene	27 ricloro Etilene
6 Pentano	17 1,3-Esadiene	28 3-metil 1,3-Pentadiene
7 metil Ciclopentano	18 1-Esene	29 Benzene
8 Cicloesano	19 2-Esene	30 Toluene
9 2-metil Pentano	20 1,3-dimetil Ciclopentano	31 etil Benzene
10 3-metil Pentano	21 metil Cicloesano	32 m+p Xilene
11 2-metil 1,3-Butadiene	22 2,3-dimetil Pentano	33 o-Xilene

Tab. 2 - Media delle concentrazioni totali, orarie annuali e stagionali relative al sito ad elevato traffico autoveicolare e del parco cittadino

	Siti di campionamento			
	Elevato traffico autoveicolare		Parco cittadino	
	NMVOCs*	Benzene	NMVOCs*	Benzene
Media Annuale	410,98 \pm 364,48	13,54 \pm 15,67	287,90 \pm 430,90	9,18 \pm 12,75
Media Oraria Annuale (12-13)	385,29 \pm 345,13	12,63 \pm 16,42	204,21 \pm 210,50	7,48 \pm 11,51
Media Oraria Annuale (17-18)	434,14 \pm 382,76	14,21 \pm 14,73	359,17 \pm 559,30	10,74 \pm 13,73
Media Oraria Autunno-Inverno (12-13)	479,99 \pm 446,36	18,01 \pm 22,18	321,76 \pm 238,81	11,09 \pm 15,22
Media Oraria Autunno-Inverno (17-18)	642,17 \pm 402,56	23,13 \pm 18,76	540,82 \pm 730,88	17,56 \pm 17,37
Media Oraria Primavera-Estate (12-13)	296,83 \pm 190,52	7,44 \pm 4,58	90,87 \pm 80,83	3,88 \pm 3,38
Media Oraria Primavera-Estate (17-18)	254,82 \pm 257,82	7,02 \pm 4,06	200,97 \pm 275,35	4,80 \pm 4,28

* Concentrazione totale dei 33 VOCs riportati in Tabella 1

Fig. 1 - Andamento delle concentrazioni di Composti organici volatili (Cov) totali e dei BTX totali in una giornata invernale nel sito ad elevato traffico autoveicolare e nel sito del parco cittadino



Tab. 3 - Correlazione tra Composti organici volatili (Cov) e inquinanti convenzionali e tra Composti organici volatili e parametri meteorologici (n=83)*

	r	p
Cov - NO_x	0,426	<0,001
Cov - CO	0,487	<0,001
Cov - O_3	-0,367	<0,001
Cov - Velocità vento	0,3466	<0,001

* Dati acquisiti nel sito ad alta densità di traffico

Tab. 4 - Correlazioni tra BTX + Etilbenzene ed inquinanti convenzionali e tra BTX + Etilbenzene e parametri meteorologici (n=83)*

	r	p
Cov - NO_x	0,572	<0,001
Cov - CO	0,604	<0,001
Cov - O_3	-0,431	<0,001
Cov - Velocità vento	0,402	<0,001
Cov - RADST	-0,347	<0,001

* Dati acquisiti nel sito ad alta densità di traffico