

CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEL PM_{2.5} IN TOSCANA - METODI E RISULTATI

Prof. Roberto Udisti
Dip. Chimica, Università di Firenze

Attività di campionamento

L'attività scientifica relativa al campionamento delle frazione fine (PM_{2.5}) del particolato atmosferico e alle analisi chimiche e fisiche condotte sui filtri raccolti e' iniziata nel mese di Marzo 2009 e si e' protratta per un intero anno, allo scopo di evidenziare trend stagionali nella composizione chimica del PM_{2.5} in due stazioni di differente tipologia: Firenze, via Ugo Bassi (urbana fondo) e Livorno, villa Maurogordato (sub-urbana fondo). La scelta della tipologia "fondo", applicata sia a stazioni urbane che sub-urbane, risponde alle indicazioni EU sulla valutazione della qualità dell'aria in siti rappresentativi di una larga frazione di popolazione.

Il particolato atmosferico e' stato raccolto con campionamenti di 24 ore (00.01 – 23.59) a giorni alterni in parallelo nelle due stazioni. In totale, sono stati raccolti circa 180 filtri per ogni stazione con una omogenea e continua copertura in ogni stagione, così da garantire una buona significatività statistica sia a livello annuale che stagionale.

Sistemi di campionamento

Sono stati utilizzati 2 sistemi di prelievo del particolato atmosferico operanti secondo le norme europee EN 12341. Tali campionatori permettono il prelievo di particolato atmosferico utilizzando contemporaneamente due tipi di filtro: un filtro in Teflon per le analisi di componenti inorganici e uno in quarzo per l'analisi di selezionati composti organici e per la determinazione delle frazioni "carbonio elementare" (EC) e "carbonio organico" (OC).

Al termine del campionamento, i filtri sono stati conservati a + 4 °C fino al momento delle analisi.

Stazioni di prelievo

Qui di seguito, sono elencate le stazioni di prelievo del PM_{2.5}, la loro sigla e la tipologia del sito:

Firenze, via U. Bassi - **FIB** - urbana fondo

Livorno, villa Maurogordato - **LMG** - sub-urbana fondo

Determinazione gravimetrica del PM_{2.5}

I filtri utilizzati per la raccolta del particolato atmosferico sono stati pesati prima (bianchi) e dopo (esposti) il campionamento, dopo condizionamento per 48 ore alla temperatura di 20 ± 1 °C, ed una umidità relativa di 50 ± 5 %, con una bilancia analitica a 6 cifre decimali (sensibilità 1 µg); gli effetti elettrostatici sulla superficie dei filtri sono stati eliminati utilizzando un sistema ionizzante elettronico.

Trattamento dei filtri

Per la determinazione dei componenti inorganici sono stati utilizzati i filtri in Teflon, che presentano livelli di contaminazione molto bassi per i composti e gli elementi esaminati. Dopo la pesata, i filtri sono stati tagliati in tre parti. Su una metà del filtro e' stata condotta l'analisi elementale con la tecnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission), utilizzando l'acceleratore di particelle dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN), presso il Dipartimento di Fisica. Dato che la tecnica PIXE non e' distruttiva, la parte dei filtri analizzata con tale metodologia e' stata conservata per possibili ulteriori indagini. Sui due rimanenti quarti di ogni filtro, presso il Dipartimento di Chimica, sono state effettuate analisi del contenuto ionico solubile per cromatografia ionica (Sodio, Ammonio, Potassio, Magnesio, Calcio, Fluoruri, Cloruri, Nitrati, Solfati, Acetati, Glicolati, Propionati, Formiati, Metansolfonati, Ossalati) e della frazione solubilizzabile con attacco acido di selezionati metalli per spettrofotometria di emissione atomica con eccitazione al plasma accoppiato induttivamente, ICP-AES (Alluminio, Ferro, Manganese, Zinco, Rame, Bario, Cromo, Nichel, Vanadio, Piombo, Cadmio, Molibdeno, Arsenico e Mercurio).

Sui filtri in quarzo sono state effettuate determinazioni delle concentrazioni atmosferiche dei principali Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) e di selezionati Idrocarburi Alifatici Lineari, presso il Dip. di Chimica. Su una piccola sezione del filtro in quarzo, sono state determinate le frazioni EC e OC con analizzatore termo-ottico a trasmissione (TOT), presso la sezione di Firenze dell'INFN – Dip. Fisica.

Cenni ad alcuni risultati conseguiti

I composti ionici e i metalli determinati sui filtri di aerosol possono essere considerati come marker delle emissioni primarie (dirette) o secondarie (sostanze che vengono trasformate in atmosfera dopo l'emissione di loro precursori) di particolato atmosferico da fonti naturali o antropiche e dei processi di trasporto dalle aree di origine a quelle di deposizione.

A titolo di esempio, possono essere qui sotto indicate alcune sorgenti di PM_{2.5}:

- **Crostate** – Calcio, Alluminio; altri metalli come Manganese, Titanio, Ferro (per questo metallo sono notevoli anche le fonti antropiche) – Indicazioni: trasporto di polveri (anche eventi Sahariani), effetto del risollevarimento dal manto stradale;
- **Spray marino** – Sodio, Cloruri, Magnesio. Indicazioni: processi di trasporto dalle aree marine.
- **Processi di combustione di biomassa** – Potassio, Glicolati, Formiati, Acetati, EC, OC, POM

primario e secondario. Indicazioni: Attività antropica (riscaldamento a legna o pellets, pratiche agricole), incendi boschivi.

- **Processi di combustione di combustibili fossili e sorgenti industriali** – Metalli antropici, EC, OC. Indicazioni: attività antropica.
- **Aerosol secondario** – Solfati, Nitrati, Ammonio, POM secondario. Indicazioni: Attività antropica.
- **Attività biogenica marina** – Acido Metansolfonico (parzialmente: Solfati, Ammonio). Indicazioni: processi di trasporto dalle aree marine.

Il trend stagionale delle concentrazioni atmosferiche del PM_{2.5} è significativamente diverso nelle due stazioni. A Firenze, l'aumento delle emissioni dovuto al contributo del riscaldamento domestico e la formazione di strati di inversione termica, tipici del periodo tardo autunno – inverno, causano un aumento delle medie stagionali del PM_{2.5}: da 11.5 ug/m³ in estate a circa 20 ug/m³ in inverno. E' da notare, comunque, che la media annuale del carico atmosferico di PM_{2.5} misurato a Firenze (15.5 ug/m³) è decisamente inferiore al valore obiettivo di 25 ug/m³. A Livorno, il minore impatto della sorgente riscaldamento e la scarsa frequenza di formazione di strati di inversione termica in inverno non causano un aumento significativo del PM_{2.5} in tale stagione. Le medie stagionali, quindi, risultano essere abbastanza costanti: da un minimo di 8 ug/m³ in autunno ad un massimo di 12.5 ug/m³ in estate. E' da notare un comportamento stagionale inverso rispetto a Firenze, dato che, a Livorno, le fonti regionali sono più rilevanti di quelle locali. Le condizioni di libero trasporto troposferico, più comuni in estate, comportano quindi concentrazioni atmosferiche di particolato fine più elevate. In ogni caso, la media annua del PM_{2.5} nella stazione di Livorno è notevolmente più bassa (10 ug/m³) del valore obiettivo di 25 ug/m³.

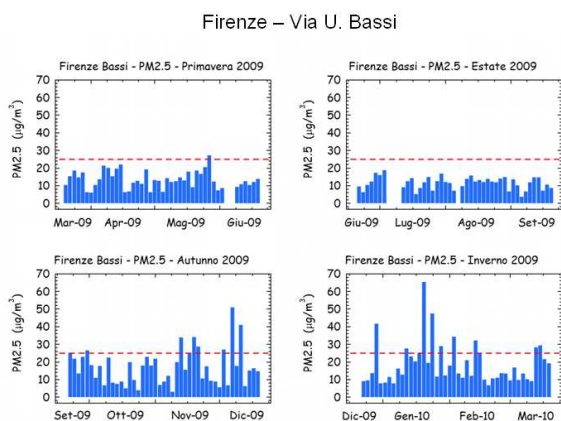


Figura 1. Andamento delle concentrazioni di PM_{2.5} nelle diverse stagioni nella stazione Firenze – Via U. Bassi. La linea rossa tratteggiata rappresenta il valore obiettivo medio annuo di 25 ug/m³.

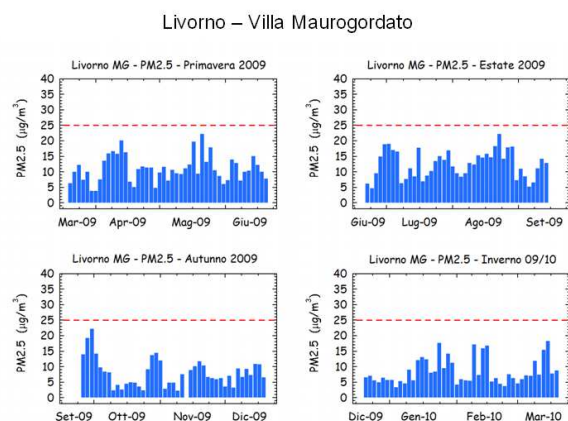


Figura 2. Andamento delle concentrazioni di PM_{2.5} nelle diverse stagioni nella stazione Livorno – Villa Maugordato. La linea rossa tratteggiata rappresenta il valore obiettivo medio annuo di 25 ug/m³.

Componente crostale. Tale componente gioca un ruolo secondario nel PM_{2.5} poiché il particolato da erosione crostale è principalmente distribuito nelle frazioni dimensionali superiori a 2.5 µm. Nella stazione di Firenze-Bassi, tale contributo è dell'ordine di 1 ug/m³ (pari a circa il 7% del PM_{2.5} su base annua). Tale valore scende a 0.6 ug/m³ nella stazione di Livorno, con un contributo relativo medio annuo del 6% sul peso del PM_{2.5}. Gli andamenti stagionali sono poco marcati, ma le maggiori concentrazioni atmosferiche si registrano in genere in primavera-estate, a causa della più vigorosa circolazione atmosferica. Valori particolarmente elevati sono correlabili al trasporto e alla deposizione di polveri Sahariane.

Componente dello spray marino. Anche tale componente è prevalentemente distribuito nelle frazioni dimensionalmente maggiori del particolato atmosferico e i loro contributi assoluto e relativo sono poco marcati nel PM_{2.5}. A Firenze lo spray marino contribuisce per solo l'1 % al bilancio medio annuale del PM_{2.5}. Anche a Livorno, nonostante la vicinanza al mare, lo spray marino costituisce solo il 2% del peso del PM_{2.5}.

Componente secondaria inorganica. E' prevalentemente costituita da solfati, nitrati e ammonio. Non mostra un'ampia variabilità spaziale, così che le concentrazioni medie annue misurate a Firenze-Bassi (3.7 ug/m³) sono solo leggermente superiori a quelle misurate a Livorno (3.2 ug/m³). Questo comportamento dimostra che l'aerosol secondario, prevalentemente distribuito nella frazione sub-micrometrica del particolato, costituisce una componente di fondo su scala almeno regionale. Date le minori concentrazioni atmosferiche del PM_{2.5} a Livorno, il contributo relativo della componente secondaria inorganica è più elevato in questa stazione, raggiungendo il 31% del peso medio annuo del PM_{2.5}. A Firenze-Bassi, comunque, la componente inorganica secondaria contribuisce per il 24% al

PM2.5, un contributo inferiore solamente al particolato organico (47% come somma di POM primario e secondario). La relativamente bassa variabilità stagionale del secondario inorganico è dovuta a tre fattori che si compensano a vicenda: un'effettiva scarsa variabilità dell'ammonio, una netta stagionalità per i nitrati (con massimi in inverno) ed una significativa stagionalità opposta (massimi estivi) per i solfati. I nitrati mostrano concentrazioni atmosferiche 20 volte più elevate in inverno che in estate nella stazione di Firenze, attribuibili alla sorgente riscaldamento e all'effetto della concentrazione negli strati bassi dell'atmosfera, a causa della formazione di strati di inversione termica nel periodo freddo. A riprova di tali effetti, nella stazione di Livorno, dove la sorgente riscaldamento è meno intensa e si ha poca probabilità di formazione di strati di inversione termica, i livelli invernali sono solo circa 3.5 volte più elevati di quelli estivi. Per quanto riguarda i solfati, invece, le maggiori variazioni stagionali si registrano a Livorno, con valori estivi quasi doppi di quelli invernali. A Firenze-Bassi, invece, le concentrazioni estive dei solfati sono solo del 20% più elevate di quelle invernali. Questo comportamento stagionale è spiegabile con il fatto che le principali fonti di solfati sono le emissioni di ossidi di zolfo da parte di fonti generalmente fisse (impianti industriali, raffinerie, produzione di energia termoelettrica), dislocate preferenzialmente nelle aree costiere. Inoltre, la maggiore temperatura e irraggiamento estivi aumentano la resa di conversione da ossidi di zolfo a solfati. Non è da trascurare un contributo biogenico al budget estivo dei solfati in aree costiere.

Combustione di biomassa. L'analisi chimica effettuata sui filtri ha permesso di evidenziare marker dei processi di combustione di biomasse (riscaldamento a legna e a pellets, pratiche agricole, incendi boschivi, termovalorizzatori). In particolare, il potassio, i formati e gli acetati si presentano molto promettenti per la rivelazione e quantificazione di tali fonti emissive. Un nuovo marker dei processi di combustione di biomassa, sperabilmente più selettivo, è stato per la prima volta evidenziato nell'ambito del progetto PATOS. Si tratta dello ione glicolato, che deriva dai processi di demolizione termica della cellulosa. Sia il potassio che i glicolati presentano massimi nel periodo autunno-inverno in tutte e due le stazioni.

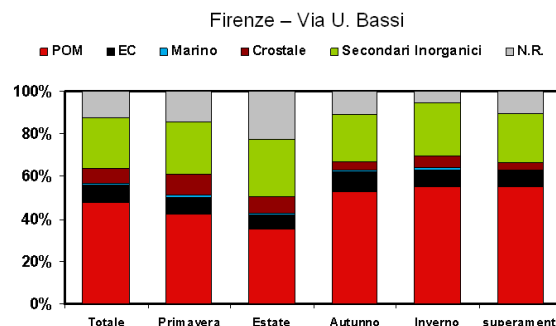


Figura 3. Contributo delle componenti principali (POM, EC, spray marino, crostale, secondari inorganici) medi annui, medi stagionali e medi nei giorni di elevato carico di PM2.5 per la stazione Firenze – Via U. Bassi.

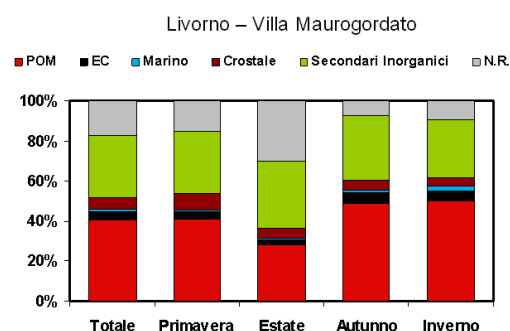


Figura 4. Contributo delle componenti principali (POM, EC, spray marino, crostale, secondari inorganici) medi annui e medi stagionali per la stazione Livorno – Villa Maugordato.

Metalli e composti normati. I metalli di prevalente origine antropica mostrano concentrazioni atmosferiche molto minori delle specie ioniche. Tuttavia, a causa della loro tossicità, queste specie minori devono essere costantemente monitorate e controllate. Il Decreto 152/2007 “Attuazione della Direttiva 2004/107/CE concernente l'Arsenico, il Cadmio, il Mercurio, il Nichel e gli Idrocarburi Policiclici Aromatici nell'aria ambiente”, prevede un valore obiettivo e valori di soglia superiore e inferiore per IPA e i precedentemente citati metalli, in aggiunta al Pb. Nonostante i valori di riferimento siano relativi al PM10, è possibile confrontare con tali limiti le concentrazioni atmosferiche dei metalli normati anche nel PM2.5, come un parametro più conservativo. Nelle due stazioni, le concentrazioni di Cd, Ni, As e Pb sono risultate essere non solo inferiori al valore obiettivo, ma addirittura significativamente inferiori al valore della soglia di valutazione inferiore, mostrando che non esistono attualmente condizioni di criticità per la presenza di tali metalli nell'atmosfera di stazioni di fondo in ambito urbano o sub-urbano.

Concentrazioni atmosferiche relativamente elevate di particolari metalli sono tuttavia evidenziabili in stazioni caratterizzate da attività industriali specifiche. Ad esempio, a Livorno, si misurano livelli relativamente elevati (sempre, comunque, inferiori alla soglia di attenzione inferiore) di Ni e V, emessi dal

Polo Industriale Petrolchimico e dalle attività portuali (emissioni da motori marini di grande potenza). Per quanto riguarda gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), il benzo(a)pirene (BaP) nel PM10 è l'unico composto sottoposto a regolamentazione con un valore limite di 1 ng/m^3 , come media annuale. Le due stazioni monitorate mostrano concentrazioni atmosferiche di benzo(a)pirene decisamente inferiori a tale limite: 0.26 ng/m^3 per Firenze-Bassi e 0.1 ng/m^3 per la stazione di Livorno.

Processi di concentrazione o rimozione del particolato atmosferico.

La pioggia e il vento (soprattutto dai quadranti settentrionali) esercitano una decisiva azione di rimozione (per dilavamento o spostamento delle masse d'aria) del particolato atmosferico. Particolari eventi di trasporto, però, possono comportare un aumento delle concentrazioni di PM2.5. Questi aumenti si verificano prevalentemente per masse d'aria provenienti dai quadranti marini (maggior contributo dello spray marino) o provenienti dalle regioni desertiche del Nord Africa (trasporto di polveri Sahariane). Inoltre, l'effetto del dilavamento della pioggia non è uguale per i diversi componenti dell'aerosol atmosferico. Il particolato naturale primario (distribuito su particelle più grandi) viene dilavato con una maggiore efficienza rispetto ai componenti del PM2.5 (con particolare riguardo alle frazioni sub-micrometriche).

Un notevole effetto sulla concentrazione di inquinanti atmosferici (e, quindi, anche del PM2.5) nella fascia più vicina al suolo è esercitato dalle variazioni della circolazione atmosferica. L'altezza dello strato di rimescolamento (variabile da pochi metri a diverse centinaia di metri) determina la capacità di dispersione delle emissioni di gas e particolato, controllando le loro concentrazioni atmosferiche vicino al suolo. Nei freddi mesi invernali, in condizioni di alta pressione, si possono instaurare situazioni capaci di favorire la formazione di strati di inversione termica, che "intrappolano" gli inquinanti atmosferici emessi localmente in uno strato atmosferico di piccolo spessore, aumentando in maniera significativa le loro concentrazioni atmosferiche. La maggior parte degli alti livelli di PM2.5 misurati in inverno possono essere attribuiti alla formazione di strati di inversione termica o, comunque, a situazioni di debole circolazione atmosferica verticale. Per la piana di Firenze-Pistoia, questo è stato dimostrato da misure della concentrazione atmosferica di radon (emesso dal terreno con flusso ritenuto costante per processi naturali) nella stazione di Sesto Fiorentino, nell'ambito del progetto PASF (Particolato Atmosferico a Sesto Fiorentino). Nei giorni caratterizzati da scarsa circolazione atmosferica verticale (basse temperature, alta pressione), evidenziati da concentrazioni elevate di radon vicino al suolo, si sono osservati sempre picchi di concentrazione del PM10 nelle stazioni urbane, mentre le stazioni poste al di fuori o sopra lo strato di inversione termica (es. Monte Morello, 700 m s.l.m.) non mostravano variazioni significative della

concentrazione del particolato atmosferico. Le misure effettuate nell'ambito del progetto PASF (accordo di collaborazione tra l'Assessorato all'Ambiente del Comune di Sesto F.no e il Dipartimento di Chimica), sono state messe a disposizione del progetto PATOS, per una più corretta interpretazione dei processi atmosferici che controllano gli andamenti del PM10 e del PM2.5 su scala regionale.