

7

REGIONE TOSCANA



“Progetto Regionale PATOS: Il PM10 in Toscana”

Workshop

26 marzo 2007

Auditorium del Consiglio Regionale
Via Cavour 4
Firenze

LA COMPOSIZIONE E L'ORIGINE DEL PM10 IN TOSCANA. - LA COMPONENTE INORGANICA

R. Udisti

Università degli studi di Firenze - Dipartimento di Chimica

Attività di campionamento

L'attività scientifica relativa al campionamento di particolato atmosferico e alle analisi chimiche e fisiche condotte sui filtri raccolti e' iniziata nel mese di Settembre 2005 e si e' protratta per un intero anno, allo scopo di evidenziare trend stagionali nella composizione chimica del PM10 nelle diverse tipologie delle stazioni di prelievo (vedere relazione ARPAT).

I campionamenti si sono regolarmente succeduti secondo cicli di prelievo di 14 giorni. Per ogni ciclo, 3 stazioni sono state campionate contemporaneamente. Alla fine del ciclo, i campionatori venivano spostati nelle altre tre stazioni e il campionamento riprendeva per altri 14 giorni. In ogni stazione primaria, quindi, il PM10 e' stato effettivamente campionato per la meta' di un anno, ma la valutazione dei trend annuali puo' essere considerata significativa poiche' i cicli di campionamento (14 giorni di prelievo e 14 giorni di sosta) si sono regolarmente succeduti per tutto l'arco temporale. Nella stazione di Firenze-Bassi sono state condotte piu' ridotte campagne di campionamento della frazione PM2.5, alternate a periodi di campionamento di PM10 nel sito di Montale (PT), dove il campionatore e' stato trasferito per brevi periodi.

Sistemi di campionamento

Sono stati utilizzati 4 sistemi di prelievo del particolato atmosferico operanti secondo le norme europee EN 12341. Tali campionatori permettono il prelievo di particolato atmosferico utilizzando contemporaneamente due filtri: un filtro in Teflon per le analisi di componenti inorganici (Prof. Udisti e Lucarelli) e uno in quarzo per l'analisi di selezionati composti organici e per la determinazione del carbonio totale (Prof. Lepri)

Tutti i campionamenti hanno avuto una durata di 24 ore (salvo problemi tecnici delle centraline o interruzioni di corrente) dalle ore 00:01 del giorno di prelievo alle 00:01 del giorno successivo (ora solare).

Al termine del campionamento, i filtri sono stati congelati e mantenuti a -20° C, completamente sigillati, fino al momento dell'analisi.

Stazioni di prelievo (per dettagli, vedere relazione ARPAT)

Qui di seguito, sono elencate le stazioni di prelievo, la loro sigla, la tipologia del sito e il taglio dimensionale campionato:

Arezzo, via Fiorentina – ARF- urbana traffico, PM10;

Firenze-1, via Bassi - FIB10 - urbana periferica, PM10;

Prato, piazza Strozzi – POS - urbana traffico, PM10;

Lucca, Capannori – CAP - urbana fondo, PM10;

Livorno, villa Mauro Gordato – LMG - periferica fondo, PM10;

Grosseto, via Unione Sovietica – GRU - urbana fondo, PM10

Montale, Pistoia – MOP (urbana) fondo, PM10

Firenze-2, via Bassi, FIB2.5, urbana periferica, PM2.5

Determinazione gravimetrica del PM10 (per dettagli, vedere relazione ARPAT)

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 $20 \pm 1^{\circ}$ C, ed una umidita' relativa di $50 \pm 5\%$, con una bilancia analitica a 6 cifre decimali (sensibilità 1 g); gli effetti elettrostatici 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 meta' 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 (Prof. Lucarelli). Dato che tale tecnica 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 sono state effettuate analisi del contenuto ionico solubile

(per cromatografia ionica) e della frazione solubilizzabile con attacco acido (pH = 1.5) di selezionati metalli (per spettroscopia di massa ad alta risoluzione con atomizzazione al plasma accoppiato induttivamente - HR-ICP-MS), presso il Dipartimento di Chimica (Prof. Udisti).

Analisi chimica del contenuto ionico

E' stata effettuata la determinazione dei seguenti ioni:

- Cationi inorganici – Sodio, ammonio, potassio, magnesio, calcio;
- Anioni inorganici – Fluoruri, cloruri, nitrati, solfati;
- Anioni organici – Acetati, Glicolati, Propionati, Formiati, MSA (acido metansolfonico), Ossalati.

Determinazione della frazione "disponibile" di selezionati metalli

Su ogni campione sono stati analizzati 13 metalli: Alluminio (Al), Ferro (Fe), Manganese (Mn), Zinco (Zn), Rame (Cu), Cromo (Cr), Nichel (Ni), Vanadio (V), Piombo (Pb), Cadmio (Cd), Molibdeno (Mo), Arsenico (As) e Mercurio (Hg).

La frazione dei metalli solubilizzabile in ambiente acido a pH = 1.5 puo' essere considerata rappresentativa delle specie piu' facilmente "veicolabili" negli ecosistemi. La frazione "disponibile", misurata rispetto alla concentrazione totale del metallo determinata con la tecnica PIXE (INFN), permette di evidenziare la dominanza del contributo antropico (elevate frazioni "disponibili") o di quello naturale (prevalenza di ossidi e silicati insolubili nelle condizioni di estrazione) sul budget globale dei metalli analizzati.

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 PM10:

- **Crostale** – 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 sul manto stradale;

- **Spray marino** – Sodio, Cloruri, Magnesio. Indicazioni: processi di trasporto dalle aree marine.
- **Processi di combustione di biomassa** – Potassio, Glicolati, Formiati, Acetati. Indicazioni: Attivita' antropica (riscaldamento a legna, attivita' agricole), incendi boschivi.
- **Processi di combustione e industriali** – Metalli antropici. Indicazioni: attivita' antropica.
- **Aerosol secondario** – Solfati, Nitrati, Ammonio. Indicazioni: Attivita' antropica.
- **Attivita' biogenica marina** – Acido Metansolfonico (parzialmente: Solfati, Ammonio). Indicazioni: processi di trasporto dalle aree marine.

Il contributo della composizione ionica, principalmente dovuta all'aerosol secondario (solfati, nitrati, ammonio), puo' essere stimato intorno al 25-35% per le stazioni interne e intorno al 35-45% per le stazioni costiere. Per tutte le stazioni, si evidenzia un simile valore della media annua, intorno a 10 ug/m³. Questo significa che il contributo dei componenti ionici, da solo, costituisce attualmente circa la meta' del valore limite medio annuo del PM10 previsto dalle attuali norme comunitarie per la protezione della salute: 20 ug/m³ (da raggiungere nel 2010).

Relazioni lineari tra il PM10 e il contributo ionico mostrano che un aumento del PM10 e' sempre accompagnato da un aumento proporzionale del peso degli ioni, evidenziando che tale frazione gioca un ruolo determinante nella composizione del PM10 in ogni situazione emissiva.

Mentre l'andamento generale del carico ionico totale non mostra un andamento stagionale particolarmente marcato, i diversi componenti si comportano in modo estremamente variegato e devono essere discussi separatamente.

Componente crostale (per dettagli, vedere relazione Prof. Lucarelli). Mostra una grande variabilita' spaziale (differenza tra le stazioni). Contenuti mediamente piu' elevati sono osservabili nelle stazioni urbane di Prato e Capannori. I valori piu' bassi sono misurati nella stazione periferica-fondo di Livorno. La variabilita' stagionale e', invece, limitata. I valori piu' elevati sono misurati in inverno, ma valori di picco particolarmente elevati sono correlabili al trasporto e alla deposizione di polveri Sahariane.

Componente dello spray marino (per dettagli, vedere relazione Prof. Lucarelli). Mostra un'ampia variabilita' spaziale e temporale. I valori medi annui piu' elevati sono misurati, come ovvio, nelle stazioni costiere di Livorno e Grosseto, ma concentrazioni atmosferiche relativamente elevate sono misurate anche a Prato e Montale. Il loro contributo assoluto al PM10 e', comunque, piuttosto modesto: generalmente inferiore a 2 ug/m³. In inverno, si osservano valori medi (fino a 2.5 ug/m³) notevolmente piu' elevati che in estate, probabilmente a causa della maggiore frequenza di

burrasche e temporali con venti provenienti dai quadranti Tirrenici.

Componente secondaria inorganica. E' prevalentemente costituita da solfati, nitrati e ammonio. Non mostra un'ampia variabilita' spaziale (valori medi annui nelle varie stazioni compresi tra 5 e 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), dimostrando che l'aerosol secondario, distribuito sulla frazione piu' fine del particolato, costituisce una componente di fondo su scala almeno regionale. Anche la variabilita' temporale appare essere limitata, anche se i valori mediamente piu' elevati sono misurati in inverno, nelle stazioni con contributi antropici piu' elevati (Montale, Prato, Capannori), dove si raggiungono medie stagionali superiori a 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La relativamente bassa variabilita' stagionale e' dovuta, pero', a tre fattori che si compensano a vicenda: un'effettiva scarsa variabilita' dell'ammonio, una netta stagionalita' per i nitrati (massimi in inverno) ed una significativa stagionalita' opposta (massimi estivi) per i solfati. Questi ultimi, mostrano valori medi estivi fino a 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nella stazione di Grosseto. Questo comportamento stagionale e' 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 e' da trascurare un contributo biogenico al budget estivo dei solfati in aree costiere. I nitrati, al contrario, originati prevalentemente da fonti altamente distribuite (emissioni da traffico veicolare, impianti di riscaldamento, impianti termici industriali), mostrano un notevole aumento delle concentrazioni atmosferiche in autunno-inverno (anche oltre 5 volte i livelli estivi). Questo comportamento e' attribuibile sia all'accensione degli impianti di riscaldamento domestici ed industriali (i livelli di concentrazione atmosferica diminuiscono velocemente a partire da meta' Aprile), sia all'effetto di concentrazione esercitato dalla minore circolazione atmosferica locale in inverno (formazione di strati di inversione termica al suolo). L'effetto di tali processi sull'aumento della concentrazione atmosferica dei nitrati in inverno e' stimato essere dell'ordine di 4-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Misure sporadiche con un impattore sequenziale, capace di suddividere il particolato in 8 classi dimensionali, mostrano il diverso comportamento (almeno estivo) dei nitrati (prevalentemente distribuiti su particelle di 2-3 μm) e dei solfati e ammonio (prevalentemente distribuiti nelle piu' fini frazioni sub-micrometriche).

Combustione di biomassa. L'analisi chimica effettuata sui filtri ha permesso di evidenziare marker dei processi di combustione di biomasse (riscaldamento a legna, pratiche agricole, incendi boschivi, termovalorizzatori). In particolare, il potassio, i formiati 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 piu' selettivo, e' 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. Tutti questi indicatori presentano massimi nel periodo autunno-inverno in tutte le stazioni, con particolare riferimento a Montale (presenza di un termovalorizzatore), Capannori, Prato e Arezzo.

Metalli I metalli di prevalente origine antropica (per quelli di prevalente origine crostale si veda la relazione del prof. Lucarelli) mostrano concentrazioni atmosferiche molto minori (circa 100 volte inferiori) delle specie ioniche. Tuttavia, a causa della loro tossicita', queste specie minori devono essere costantemente monitorate e controllate. La presenza percentuale dei differenti metalli nel particolato atmosferico dipende dalla tipologia della stazione. In stazioni caratterizzate da elevato traffico (es. Prato), il Piombo si presenta come il metallo in tracce di gran lunga maggioritario. Una maggiore varieta' di metalli e' presente a Montale, probabilmente causata dalle emissioni meno specifiche del termovalorizzatore. Concentrazioni atmosferiche relativamente elevate di particolari metalli sono evidenziabili in stazioni caratterizzate da attivita' industriali specifiche. Ad esempio, ad Arezzo si misurano livelli relativamente alti di Cadmio (probabilmente correlabili all'industria orafa) e a Livorno i metalli in tracce dominanti sono Ni e V, emessi dai processi industriali petrolchimici.

E' da notare che la frazione piu' disponibile per l'ambiente dei metalli dipende fortemente dalla loro origine. I metalli di prevalente origine crostale mostrano una frazione solubile a pH 1.5 del 10-30%, rispetto al contenuto totale. Al contrario, i metalli di prevalente origine antropica (come V e Ni, ad esempio), mostrano frazioni solubili anche maggiori dell'80%.

Le concentrazioni dei metalli tossici analizzati (Piombo, Nichel, Vanadio, Arsenico, Mercurio), sono risultate essere al di sotto dei livelli limite medi annuali permessi dalle norme vigenti o al di sotto dei livelli guida per la valutazione della qualita' dell'aria.

Processi di concentrazione o rimozione del particolato atmosferico.

Nonostante questo argomento sia piu' adeguatamente trattato nella relazione del LAMMA, si possono qui fare alcune fondamentali considerazioni.

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, pero', possono comportare un aumento delle concentrazioni di PM10. 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). Tali eventi sono

piu' dettagliatamente descritti nelle relazioni del Prof. Lucarelli e del LAMMA.

Inoltre, l'effetto del dilavamento della pioggia non e' uguale per i diversi componenti dell'aerosol atmosferico. Il particolato naturale primario (distribuito su particelle piu' grandi) viene dilavato con una maggiore efficienza rispetto ai componenti del particolato secondario e antropico primario, prevalentemente distribuiti nelle frazioni piu' fini (sub-micrometriche).

Un notevole effetto sulla concentrazione di inquinanti atmosferici (e, quindi, anche del PM10) nella fascia piu' vicina al suolo e' esercitato dalle variazioni della circolazione atmosferica. L'altezza dello strato di rimescolamento (variabile da pochi metri a diverse centinaia di metri) determina la capacita' 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 PM10 (superamenti della soglia di 50 ug/m³) 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 e' 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 piu' corretta interpretazione dei processi atmosferici che controllano gli andamenti del PM10 su scala regionale.