

DALLA CHIMICA DEL PARTICOLATO ALLE RICERCHE SULL'IMPATTO

LA STIMA DEI PESI DELLE DIVERSE SORGENTI DI EMISSIONE PUÒ ESSERE DI GRANDE UTILITÀ SIA PER LA VALUTAZIONE DELLA POPOLAZIONE ESPOSTA, SIA PER IL SUPPORTO ALLE DECISIONI RELATIVE ALLE AZIONI CONTRO L'INQUINAMENTO ATMOSFERICO. ANCHE PER QUESTO È IMPORTANTE L'EVOLUZIONE DEI METODI E DEGLI STRUMENTI DI MISURA.

Negli ultimi anni la comunità scientifica si è dedicata con grande attenzione al *source apportionment*, ossia alla determinazione dei contributi delle sorgenti di emissione, in termini quantitativi, all'inquinamento atmosferico. L'identificazione e la quantificazione delle fonti primarie e secondarie di particolato atmosferico, effettuata attraverso le serie di dati sperimentali riguardanti la sua composizione chimica, è solitamente realizzata mediante modelli al recettore, operatori matematici o statistici in grado di identificare e quantificare le sorgenti di inquinanti dell'aria in un sito specifico. La stima dei pesi delle sorgenti di emissione può essere di grande utilità sia per la valutazione della popolazione esposta, e quindi ai fini della determinazione del rischio, sia per il supporto alla *governance* relativamente alle misure contro l'inquinamento atmosferico. L'importanza di tali temi ha incentivato sempre di più lo sviluppo di tecniche analitiche di laboratorio e di campo al fine di determinare nel dettaglio le principali specie chimiche presenti nel particolato, anche su più frazioni dimensionali. L'implementazione dei metodi di misura nasce, quindi, dalla necessità di incrementare il numero di specie rilevabili, possibili marker sia di fonti emissive primarie sia di successivi processi secondari.

Per poter utilizzare tecniche di *source apportionment* risulta quindi importante determinare i diversi marker di cui sopra. Tra i sistemi più semplici per le analisi delle concentrazioni in massa del particolato vi sono certamente gli *impattori inerziali multistadio* che permettono la separazione di diversi intervalli dimensionali a partire da poche decine di nanometri fino a 10 µm, con possibili tagli intermedi.

Ogni taglio corrisponde alla dimensione delle particelle raccolte con un'efficienza del 50%. La misura delle particelle è in termini di diametro aerodinamico

equivalente, ossia il diametro di una particella sferica di densità unitaria che ha le stesse caratteristiche inerziali della particella in esame.

Impattori di questo tipo sono muniti di una pompa che mantiene un flusso di aspirazione a un valore ben definito. Le particelle vengono raccolte su supporti di differente materiale, ad esempio Tedlar, alluminio, politetrafluoroetilene-PTFE, acetato di cellulosa, fibra di quarzo e fibra di vetro, a seconda dell'analisi chimica che seguirà il campionamento. Il tempo di campionamento può variare in funzione del tipo di evento che si desidera studiare ed è legato, ovviamente, alla quantità di materiale necessario per le successive analisi.

Per quanto riguarda gli analiti da determinare sulla massa del particolato, al fine di realizzare il processo di attribuzione delle sorgenti, le specie più frequentemente prese in considerazione sono: ioni, metalli, frazione carboniosa composta da carbonio organico ed elementare e/o black carbon, sostanza organica e i principali composti in essa contenuti.

Successivamente vengono quindi discusse le principali tecniche per le determinazioni di tali specie.

La misura di Black Carbon (BC) ed Elemental Carbon

Marker primari, importanti, relativi alla combustione incompleta di combustibili fossili – quali ad esempio le sorgenti industriali, il traffico veicolare, gli incendi, la combustione di carbone e di biomasse legnose – sono il *Black Carbon* (BC) e l'*Elemental Carbon* (EC). Questi due analiti, molto simili tra loro dal punto di vista chimico, vengono misurati con metodi diversi.

Il *Black Carbon*, definito come un agglomerato di piccole sfere di carbonio elementare la cui dimensione e forma è molto variabile ha, come principale



FOTO: ARCH ARPAE

caratteristica, quella di essere il maggior assorbitore di luce fra le componenti che formano il particolato. Sfruttando tale peculiarità, il BC può essere determinato attraverso due tecniche distinte:

- per mezzo dello strumento definito *Multi Angle Absorption Photometer* (MAAP), che sfrutta il principio dell'assorbimento di una radiazione luminosa da parte del BC e la possibilità di rivelarne sia la trasmittanza sia la retrodiffusione, una volta che il fascio di luce abbia attraversato il campione, mediante alcuni detector posti ad angoli ben definiti
- per mezzo dello strumento definito *etalometro*, che determina il BC attraverso la misura della trasmittanza differenziale del fascio di luce incidente sul campione.

L'*Elemental Carbon*, definito come sostanza contenente solo carbonio non legato ad altri elementi, viene analizzato attraverso misure di tipo termo-ottico. Completa la frazione carboniosa del particolato il carbonio organico (OC), importante marker di emissioni dirette di diverse sorgenti biogeniche o antropogeniche, ad esempio le combustioni incomplete di carburanti o biomasse, ma anche i processi di trasformazione in atmosfera da precursori volatili (origine secondaria). L'OC comprende un vasto insieme di composti in cui il carbonio è legato chimicamente con altri atomi di carbonio,

di idrogeno (idrocarburi) e altri elementi quali, ad esempio, ossigeno, zolfo, azoto, fosforo, cloro ecc.

Dopo il campionamento di aria ambiente su idoneo supporto (di solito si tratta di filtro in fibra di quarzo che ha subito un processo di calcinazione ad alte temperature, 600 °C, per rimuovere possibili tracce di contaminazione), l'analisi viene eseguita in laboratorio. Il metodo usato è termo-ottico, così come per l'EC: i campioni sono desorbiti termicamente dal mezzo filtrante, attraverso controllate rampe di riscaldamento, in atmosfera inerte di elio. I composti organici vengono vaporizzati, ossidati ad anidride carbonica e quest'ultima ridotta a metano, il quale è successivamente quantificato attraverso un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). Durante tale trasformazione alcuni composti organici sono pirolizzati a EC il quale viene determinato dalla misura della trasmittanza di un fascio laser. Successivamente, in ambiente ossidante e alla temperatura di 900 °C, l'EC presente nel particolato del campione originario, e quello ottenuto dalla pirolisi dei composti organici, si trasforma in anidride carbonica e quindi in metano, il quale viene rilevato con il FID. Con questo metodo sono quindi determinati sia l'OC sia l'EC presenti nel campione.

L'analisi degli spettri di massa

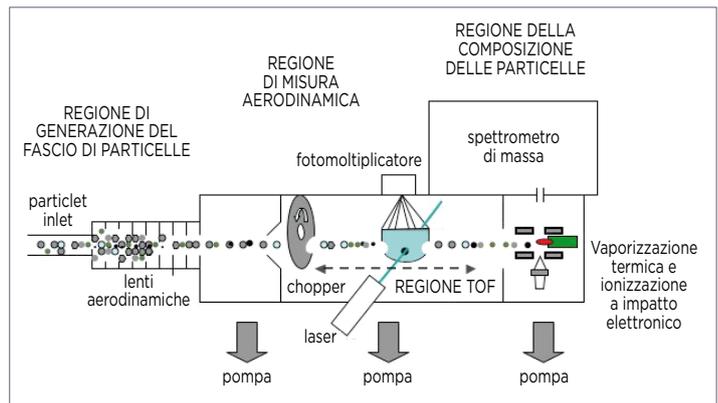
Lo studio dell'attribuzione delle fonti al materiale particolato è stata inoltre ampiamente sviluppata anche attraverso l'analisi degli spettri di massa delle sostanze organiche dell'aerosol non refrattario, utilizzando strumenti quali l'*Aerosol Mass Spectrometer* (AMS). Tali indagini hanno permesso la quantificazione del contributo delle emissioni da scarichi veicolari, da biomasse legnose e quello da processi di tipo secondario.

L'AMS è, a oggi, lo strumento più utilizzato per fornire informazioni quantitative della composizione chimica, della distribuzione dimensionale e della massa delle particelle con diametro minore di 1 µm. Lo strumento (*figura 1*) unisce in un unico sistema il campionamento, l'analisi dimensionale e l'analisi composizionale, attraverso tecniche di spettrometria di massa in tempo reale e può essere quindi utilizzato direttamente *in situ*.

Il principio di misura prevede che l'aerosol in entrata, dopo aver attraversato delle lenti aerodinamiche, entri in una zona detta regione di tempo di volo,

FIG. 1
MISURA DEL
PARTICOLATO

Schema dello
strumento Aerosol Mass
Spectrometer.



deputata a fornire le distribuzioni dimensionali delle particelle, cioè il loro numero in funzione del diametro dimensionale. Una volta determinate le distribuzioni numeriche delle particelle, queste vengono trasferite in una camera dove vengono vaporizzate attraverso una piastra riscaldante e ionizzate per impatto elettronico. I frammenti ionici vengono rivelati attraverso uno spettrometro di massa. Gli ioni vengono successivamente accelerati da un campo elettrico e, siccome la velocità di tali ioni dipende dal rapporto massa-carica, misurando il tempo necessario perchè questi raggiungano un rivelatore a distanza nota, è possibile determinare i valori di tale rapporto e dunque identificare gli ioni o i frammenti ionici, ossia la composizione del particolato.

Gli analiti che vengono normalmente determinati con tale tecnica sono: gli ioni inorganici – solfato, nitrato, ammonio, cloruro – e la sostanza organica. Ulteriori sviluppi dell'AMS permettono la determinazione anche del *black carbon* attraverso un rivelatore ottico ad assorbimento.

La spettroscopia a risonanza magnetica nucleare

Informazioni circa la composizione organica del particolato, ai fini dell'identificazione e quantificazione dei contributi da sorgenti naturali biologiche e da sorgenti inquinanti da combustione, può essere ottenuta anche tramite *spettroscopia a risonanza magnetica nucleare* (NMR). L'NMR è una tecnica di indagine basata sulla misura della rotazione dello spin del protone quando è sottoposto a campo magnetico. Tale tecnica ha, rispetto ad AMS, una risoluzione temporale inferiore e tempi di risposta molto più lunghi, in quanto si tratta di uno strumento da laboratorio. L'analisi NMR, eseguita su idonei supporti filtranti campionati per mezzo

di impattori inerziali, può fornire ulteriori informazioni circa composti caratteristici delle emissioni da combustione delle biomasse legnose e delle componenti biogeniche e antropogeniche dell'aerosol secondario.

Ovviamente, misure di ioni organici e inorganici e composti marker di alcune fonti di emissione quali alcuni zuccheri – ad es. il levoglucosano, marker della combustione delle biomasse legnose – possono essere effettuati su idonei supporti filtranti anche con tecniche classiche come la cromatografia ionica, la gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa o la cromatografia liquida ad alta pressione. Infine, per quanto riguarda l'analisi di elementi, importanti traccianti di altre sorgenti – suolo, risolleamento di materiale depositato, attriti, trasporti a lunga distanza, altre fonti – quali possono essere alcuni metalli come, ad es. La, Fe, Ca, Zn, As, Ni, V e altri, un'utile tecnica che evita la distruzione del campione, è la spettroscopia a fluorescenza a raggi x (XRF).

Il principio di misura si basa sull'analisi della radiazione di fluorescenza emessa dal campione in seguito a eccitazione atomica con opportuna energia. In questo modo vengono individuati diversi elementi chimici costitutivi dell'aerosol campionato.

Con le metodiche di analisi precedentemente illustrate, molte delle quali sono state utilizzate anche nell'ambito del progetto Supersito, e sebbene non si possano considerare esaustive di tutte le possibili tecniche di misura esistenti, si può raccogliere un quadro di informazioni sufficientemente vasto per indagini approfondite di *source apportionment* e per analisi di processi e meccanismi che avvengono in atmosfera.

Silvia Ferrari, Dimitri Bacco,
Vanes Poluzzi

Ctr Aree urbane Arpae Emilia-Romagna