

Distribuzione dimensionale e composizione chimica del particolato a Susa

Sacco M. (1), Lollobrigida F. (1), Pitasi F. (1), Bruno A. (1), Castrogiovanni G. (1), Maringo M. (1), Pittarello F. (1), Romeo F. (1), Sergi R. (1), Petrosino F. (2), Fratianni S. (2)

(1) Arpa Piemonte, Via Pio VII, 9 - 10135 Torino, m.sacco@arpa.piemonte.it

(2) Università degli Studi di Torino - Dipartimento di Scienze della Terra, Via Valperga Caluso 35 - 10125 Torino, simona.fratianni@unito.it

INTRODUZIONE

Lo studio della distribuzione dimensionale e della composizione chimica del particolato disperso in aria ambiente risulta di particolare interesse perché fornisce informazioni utili sull'impatto sulla salute umana delle diverse frazioni e permette di formulare delle ipotesi in merito all'origine dei vari componenti analizzati. Il progetto europeo iMonitraf! ha fornito l'occasione per approfondire l'argomento in un ambiente meno urbanizzato rispetto all'area metropolitana torinese, ma soggetto all'influenza delle emissioni veicolari provenienti dalla autostrada A32 Torino-Bardonecchia.

Vengono nel seguito presentati i risultati preliminari del monitoraggio effettuato mediante un campionatore multistadio di polveri in grado di frazionare sei intervalli dimensionali di particolato.

OBIETTIVI

Nell'ambito del progetto europeo iMonitraf!, in parallelo al monitoraggio degli inquinanti previsti dalla normativa europea sulla qualità dell'aria, è stata eseguita un'indagine approfondita sulla distribuzione del particolato a Susa, frazione San Giuliano, in prossimità dell'autostrada Torino-Bardonecchia e sulla caratterizzazione chimica delle varie frazioni campionate, al fine di valutare l'impatto delle emissioni da traffico autostradale sull'ambiente alpino. Il monitoraggio è stato articolato in vari periodi (1-29/9/2010, 8/4/2011-13/5/2011, 11/10/2011-8/11/2011) in modo da rappresentare differenti stagioni e condizioni meteorologiche. Il campionatore è stato posto a circa 3,5 metri dal bordo dell'autostrada A32.

I risultati sono stati comparati con quelli ottenuti dal monitoraggio condotto presso la stazione fissa di fondo urbano di Torino-Lingotto da ottobre 2010 a gennaio 2011, al fine di poter evidenziare eventuali differenze in distribuzione dimensionale e composizione chimica del particolato nel periodo invernale, in contesti antropici ed ambientali diversi.

MATERIALI E METODI

Il campionamento delle polveri è stato realizzato con un campionatore ad alto volume Analitica Strumenti avente flusso di aspirazione di 1130 L/minuto, conforme alla normativa UNI-EN 12341, munito di testa di prelievo PM₁₀, nel quale è stata inserita una serie di impattori a cascata per frazionare differenti intervalli dimensionali del particolato (< 0.49 µm, 0.49-0.95 µm, 0.95-1.5 µm, 1.5-3 µm, 3-7.2 µm, 7.2-10 µm). Sui filtri in quarzo campionati è stata condotta l'analisi gravimetrica con metodo UNI EN 12341:2001, la determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici secondo D.M. 25/11/94 ALL. VII, dei metalli con metodo UNI EN 14902:2005 e la determinazione degli anioni e dei cationi. Quest'ultima si basa sui seguenti punti:

- estrazione degli ioni presenti nel particolato raccolto su filtro mediante lisciviazione del filtro o parte di esso con un volume di 30 mL di acqua deionizzata previo trattamento ad ultrasuoni;
- determinazione degli anioni presenti nel lisciviato mediante cromatografia ionica; per la determinazione si utilizza il metodo APAT CNR IRSA 4020 manuale 29/2003;
- determinazione dei cationi presenti nel lisciviato mediante cromatografia ionica; per la determinazione si utilizza il metodo APAT CNR IRSA 3030 manuale 29/2003.

I campionamenti sono stati condotti per 48 ore consecutive al fine di disporre di una sufficiente quantità di campione. A Susa sono stati raccolti in totale ventitré campioni, a Torino venticinque. Le determinazioni analitiche delle sei frazioni sono state effettuate su dodici campioni a Susa, e

cinque campioni a Torino, distribuiti in modo da essere rappresentativi delle diverse condizioni meteorologiche.

RISULTATI

CONCENTRAZIONI IN MASSA

Nel sito di Susa la frazione più rilevante in massa è la frazione inferiore agli $0.49 \mu\text{m}$, che rappresenta complessivamente il 37 % del PM_{10} , mentre il particolato di dimensioni inferiori a $0.95 \mu\text{m}$ rappresenta il 58 % del PM_{10} . Complessivamente i dati raccolti di PM_{10} rispecchiano l'andamento stagionale con massimi invernali e minimi estivi (tab. 1 e fig. 1). Le concentrazioni maggiori si sono registrate il 18-19 ottobre e il 3-4 novembre 2011, periodo di alta stabilità atmosferica, nel quale si sono verificati picchi di concentrazione in tutta la provincia di Torino. Scendendo nel dettaglio della distribuzione dimensionale, nel periodo invernale aumenta la componente fine, mentre le frazioni superiori agli $1.5 \mu\text{m}$ diminuiscono soprattutto rispetto al periodo primaverile, nel quale le frazioni più grossolane sono più rilevanti a causa presumibilmente del risollevarimento dovuto alla maggiore instabilità atmosferica e alla maggiore ventosità. Un'altra possibile influenza può essere la maggiore presenza di aerosol di origine naturale (pollini, spore). Confrontando i dati con quelli rilevati a Torino nella stazione di fondo urbano di Torino-Lingotto, a parità di periodo dell'anno (ottobre-novembre 2010 a Torino e ottobre-novembre 2011 a Susa) la frazione maggiore di $1 \mu\text{m}$ è pari al 41 % del PM_{10} a Torino e al 38% a Susa; vi è un buon accordo anche a livello delle singole frazioni dimensionali, come risulta dalla tab. 2.

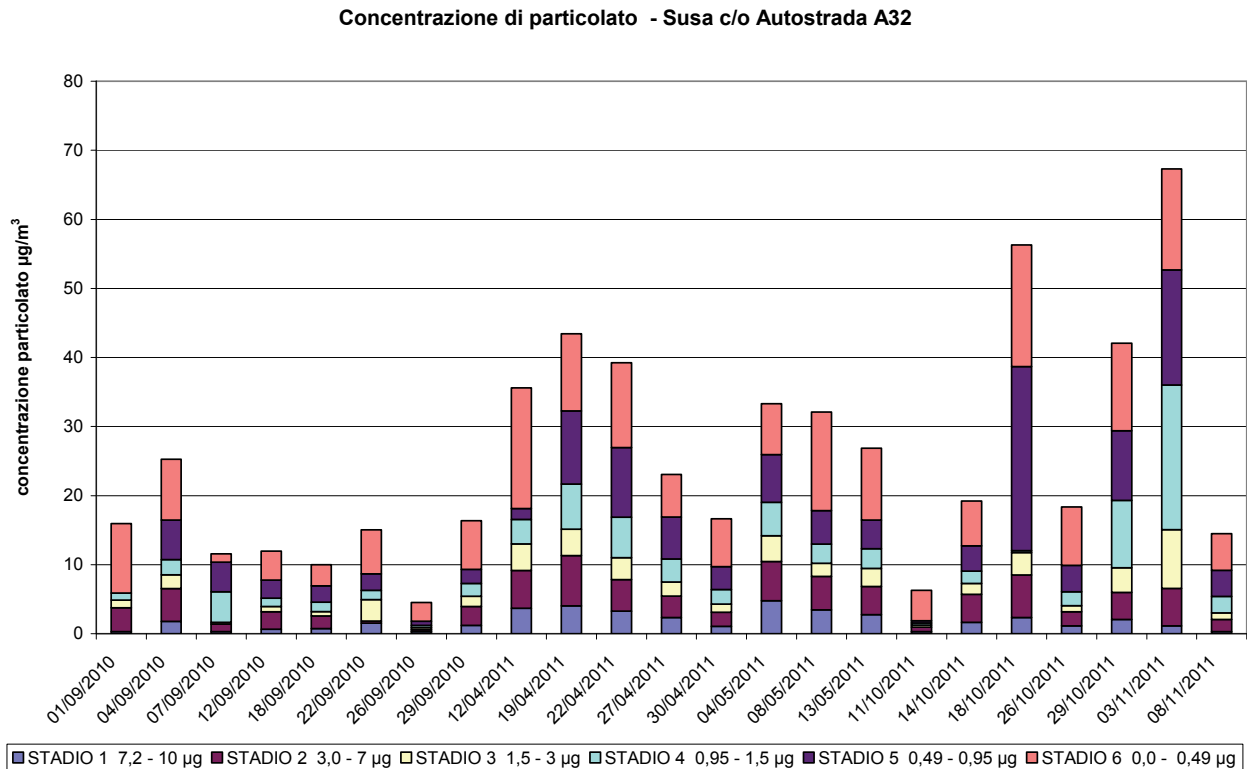
Tabella 1 – Concentrazioni medie in massa di PM ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) rilevate a Susa frazione S.Giuliano

Intervallo dimensionale (μm)	Sett 2010	Aprile-Maggio 2011	Ott-Nov 2011	Media Complessiva
7,2 - 10	0.9	3.2	1.3	1.8
3,0 - 7,2	2.1	4.6	3.4	3.4
1,5 - 3,0	1.2	2.8	2.7	2.2
0,95 - 1,5	1.7	4.0	5.4	3.7
0,49 - 0,95	2.9	5.9	9.3	6.0
0,0 - 0,49	5.4	10.8	9.9	8.7
Totale	14.2	31.3	32.0	25.8

Tabella 2 – Distribuzione dimensionale in percentuale media (%) delle concentrazioni in massa a Susa e a Torino-Lingotto

Intervallo dimensionale (μm)	Susa 1/9/2010- 29/9/2010	Susa 8/4/2011- 13/5/2011	Susa 11/10/2011- 8/11/2011	Susa Media Complessiva	To-Lingotto Ott-Nov 2010	To-Lingotto Ott 2010 - Gen 2011
7,2 - 10	6	10	5	7	3	3
3,0 - 7,2	14	15	12	14	12	9
1,5 - 3,0	8	9	7	8	8	7
0,95 - 1,5	13	13	14	13	18	16
0,49 - 0,95	21	19	24	21	25	28
0,0 - 0,49	37	35	39	37	34	38

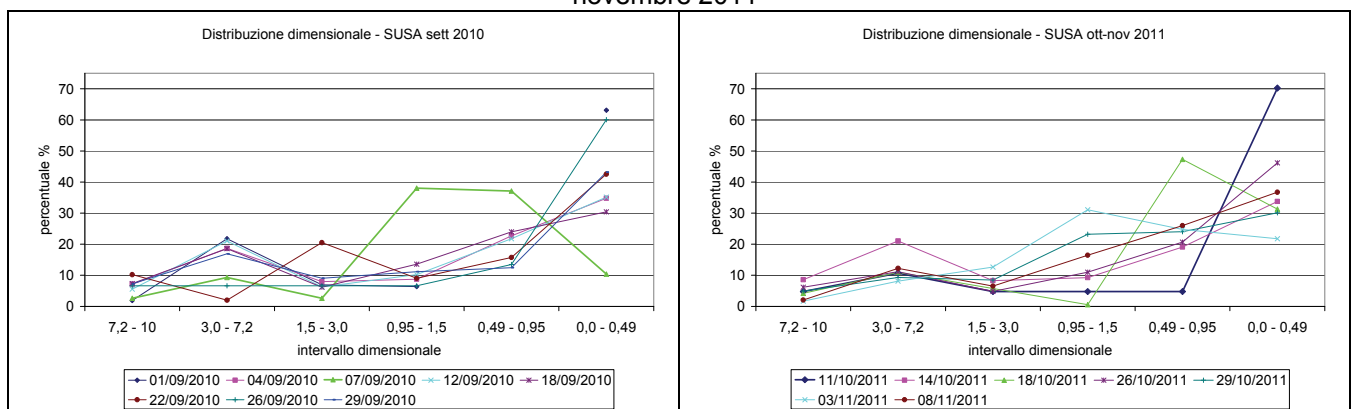
Figura 1 – Concentrazione delle varie frazioni di particolato nei campionamenti effettuati a Susa



Le variabili meteorologiche influenzano notevolmente la distribuzione dimensionale del particolato, che si allontana dalla media in particolare nei giorni di pioggia e di vento.

Ad esempio, nel caso del campione raccolto il 7-8/9/2010, nel quale sono caduti 11,8 mm di pioggia, che si è distribuita in maniera continua per tutta la giornata del 7 e per alcune ore dell'8 settembre, si è verificato l'abbattimento della frazione più fine ($< 0,49 \mu\text{m}$) e di quelle più grossolane ($< 1,5 \mu\text{m}$), come emerge dalla fig. 2 (a sinistra), in cui la giornata in questione è posta a confronto con le distribuzioni delle altre giornate di settembre, caratterizzate da condizioni atmosferiche più stabili.

Figura 2 - Distribuzione dimensionale delle concentrazioni in massa a Susa in settembre 2010 e ottobre-novembre 2011



Un episodio di phoen verificatosi l'11 ottobre 2011 (fig. 2, destra) ha determinato invece l'abbattimento quasi completo di tutte le frazioni dimensionali, con la presenza in atmosfera quasi esclusivamente della frazione inferiore ai $0,49 \mu\text{m}$ (con il valore più basso del periodo, pari a $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

CONCENTRAZIONI DELLA COMPONENTE INORGANICA SOLUBILE.

Gli ioni analizzati sono stati ammonio, cloruri, nitrati, solfati, sodio, potassio, calcio e magnesio.

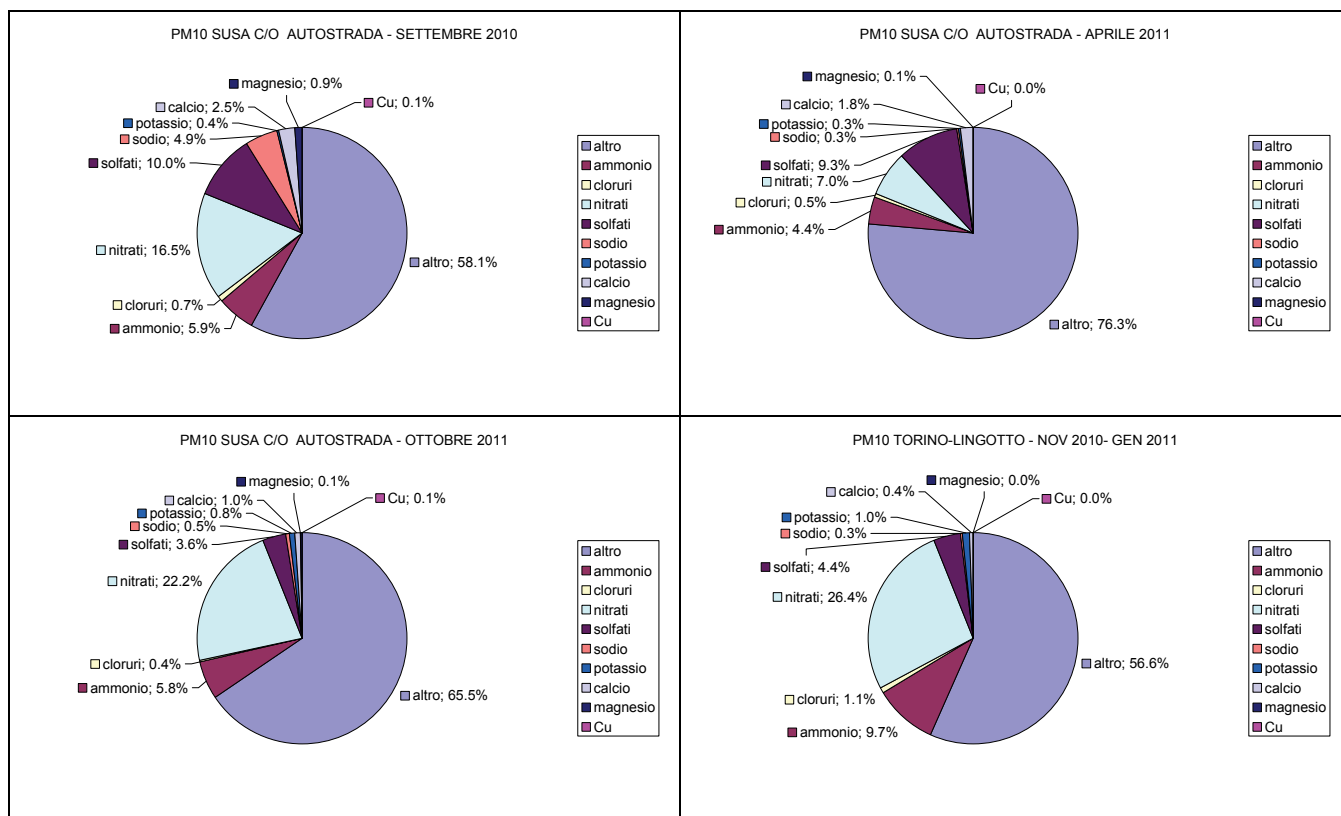
I componenti più rilevanti sono nitrati, solfati, ammonio, sodio, calcio, magnesio e cloruri; complessivamente costituiscono dal 24% (in primavera) al 42% (in estate) della massa complessiva del PM₁₀. I dati rilevati sono stati confermati dalle analisi fatte su campioni mensili ottenuti mediante campionatore gravimetrico conforme alla normativa UNI-EN 12341, munito di testa di prelievo PM₁₀, avente flusso di campionamento 2.3 m³/h.

Nel sito di Susa ed anche in quello di Torino nitrati, solfati e ammonio sono in maggiore percentuale nella frazione inferiore agli 0.95 µm, in accordo con i dati di letteratura relativi alla frazione secondaria inorganica del particolato (Anlauf, 2006), essendo prodotti in atmosfera a partire da precursori gassosi quali NH₃, NO_x ed SO₂.

In generale i nitrati si ritrovano maggiormente nei mesi freddi con percentuali superiori ai solfati, A Susa in autunno e a Torino in inverno i nitrati sono circa sei volte i solfati, mentre in primavera estate le percentuali sono molto simili o prevalgono i solfati (come nel mese di aprile dove costituiscono il 9% contro il 7% di nitrati). In settembre i nitrati sono 1.7 volte i solfati. Monitoraggi condotti in Piemonte hanno dato risultati analoghi (Arpa Piemonte, 2008; Provincia di Torino, Arpa Piemonte, 2007). Le percentuali nelle varie stagioni a Susa e a Torino-Lingotto sono rappresentate in fig. 3. Invece in fig.4 sono rappresentate le concentrazioni medie rilevate nel sito di Susa.

Nel seguito viene descritto in dettaglio come le diverse componenti si distribuiscono nelle varie frazioni dimensionali.

Figura 3 – Distribuzione percentuale dei componenti analizzati nel PM10 a Susa, frazione S.Giuliano e a Torino-Lingotto



Ammonio

Il 90 % dell'ammonio è presente nelle frazioni più fini ($< 1.5 \mu\text{m}$), in maniera prevalente nella frazione $0.49\text{-}0.95 \mu\text{m}$ (circa il 35 %). Nelle frazioni più grossolane questo componente è del tutto assente in estate, mentre è presente in autunno ed in primavera ma in basse concentrazioni (1-2%). La sorgente principale è l'ammoniaca derivante dall'agricoltura e dalle attività connesse (ISPRA, 2008; Regione Piemonte, Inventario 2005), in particolare dall'allevamento zootecnico e dallo spargimento di concimi animali e fertilizzanti azotati.

Cloruri

In estate sono presenti in prevalenza nella frazione più fine, mentre in primavera e in autunno sono concentrati maggiormente nelle frazioni più grossolane ($>3 \mu\text{m}$), provenienti probabilmente dall'utilizzo del sale per lo sbrinamento delle strade. La concentrazione è più bassa d'estate.

Nitrati

Sono presenti in tutte le frazioni, ma si concentrano nelle tre frazioni più fini ($< 1.5 \mu\text{m}$). In autunno le concentrazioni sono maggiori (anche percentualmente) rispetto a primavera ed estate, dato confermato dalle rilevazioni fatte a Torino-Lingotto. I nitrati sono presenti tipicamente come:

- nitrato di ammonio (NH_4NO_3) risultante dalla neutralizzazione dell' HNO_3 in fase vapore da parte di NH_3 e presente principalmente nelle frazioni di granulometria minore;
- nitrato di sodio NaNO_3 , originato dalla reazione tra NaCl e HNO_3 in fase vapore (Colbeck, 2008) e presente principalmente nelle frazioni di granulometria maggiore.

Il nitrato d'ammonio, che è il componente prevalente, è un composto semivolatile, per cui in condizioni di bassa temperatura (in autunno-inverno) è favorita la condensazione di nitrato d'ammonio nella fase particolata (Perrone et al, 2010). Nei mesi freddi aumenta inoltre l'emissione di ossidi di azoto a causa dell'accensione degli impianti di riscaldamento e sono meno intensi i processi di fotolisi di HNO_3 come specificato nel Progetto PATOS della Regione Toscana (2011).

In generale viene confermato il dato per cui il Nord Italia è uno dei territori europei che presenta una maggiore concentrazione di nitrati nel particolato durante i mesi freddi (Perrone et al, 2012).

Solfati

Come i nitrati si concentrano nelle frazioni più fini ($< 1.5 \mu\text{m}$), essendo componenti secondari del particolato originati dall'ossidazione dell' SO_2 . In estate la percentuale nella frazione più fine ($<0.49 \mu\text{m}$) è inferiore rispetto a primavera ed autunno (7% contro i 41-47% di primavera ed autunno). A differenza dei nitrati la presenza risulta percentualmente minore in autunno-inverno rispetto a primavera-estate, in quanto nei mesi estivi l'ossidazione di SO_2 a solfato è favorita (Perrone et al, 2010), il dato conferma quanto riportato in letteratura (Perrone et al, 2010, e Perrone et al, 2012) e dai risultati del Progetto PolveRe (Arpa Emilia Romagna, 2005) in cui sono state analizzate altre zone del Nord Italia.

Sodio

Mentre in estate si distribuisce uniformemente nelle varie frazioni, nelle stagioni più fredde si concentra maggiormente nelle frazioni maggiori di $3 \mu\text{m}$, presumibilmente in relazione all'utilizzo del cloruro di sodio per lo sbrinamento delle strade.

Potassio

Presente in tutte le frazioni, è concentrato maggiormente in quelle più fini, inferiori ai $0.95 \mu\text{m}$, soprattutto in autunno laddove più del 70% si ritrova nella frazione inferiore ai $0.49 \mu\text{m}$. La concentrazione inoltre aumenta nelle stagioni fredde. Il potassio rappresenta un tracciante della combustione da legna, la cui importanza è stata valutata anche in uno studio condotto a Susa e a Torino (Piazzalunga et al, 2010).

Calcio

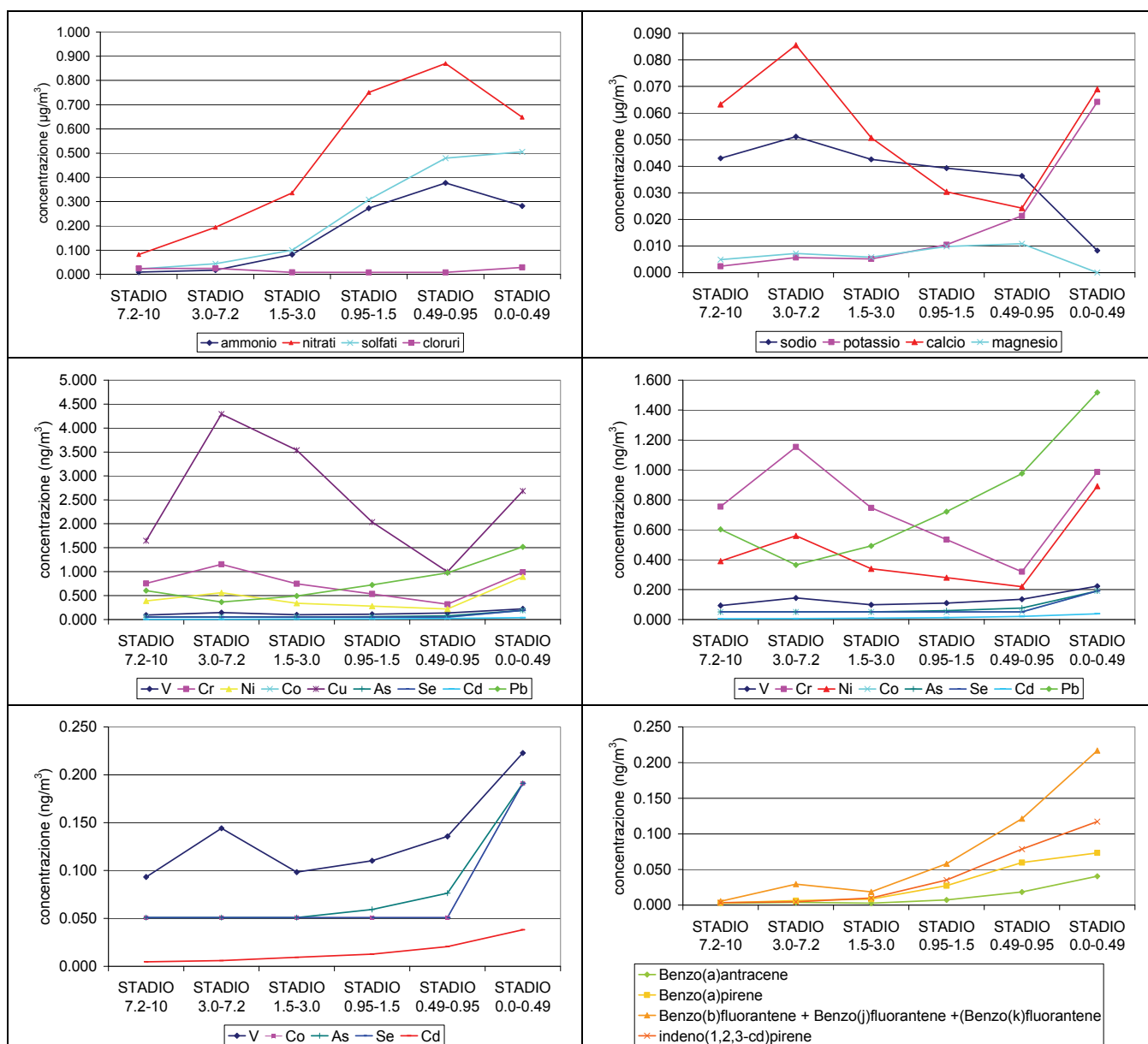
In estate è maggiormente concentrato nelle frazioni tra 1.5 e 7.2 μm , e proviene presumibilmente da erosione e risospensione dei suoli; in primavera presente anche nella frazione più fine; nelle stagioni più fredde è prevalente nelle frazioni più grossolane.

Magnesio

Le concentrazioni sono molto basse, spesso al di sotto dei limiti di rilevabilità e i valori più alti si rilevano in estate.

E' assente nella frazione più fine (<0.49 μm), mentre è distribuito omogeneamente nelle altre frazioni. Come il calcio proviene prevalentemente da erosione e risospensione dei suoli.

Figura 4 – Concentrazione media dei componenti analizzati nel PM_{10} a Susa, sull'intero periodo considerato



CONCENTRAZIONI DEI METALLI NON ALCALINI O ALCALINO-TERROSI

La composizione dell'aerosol dipende sia da sorgenti naturali che antropiche pertanto la distribuzione dimensionale dei vari metalli dipende dal bilancio delle differenti sorgenti. Le sorgenti antropogeniche sono costituite prevalentemente dai processi ad alta temperatura, combustione di biomasse, di combustibili fossili, attività industriali, incenerimento, ecc. I processi ad alta temperatura rilasciano metalli volatili come vapori e formano particelle per condensazione o per reazioni da gas a particella (Colbeck, 2008).

Le emissioni naturali dei metalli in traccia risultano da vari processi che agiscono sui minerali crostali (ad esempio erosione, venti superficiali ed eruzioni vulcaniche), così come dalle combustioni naturali e dagli oceani.

I metalli determinati nelle campagne di monitoraggio sono stati vanadio, cromo, nichel, cobalto, rame, arsenico, selenio, cadmio, piombo e zinco. Per quest'ultimo non sono state prese in considerazione le concentrazioni in quanto le analisi del bianco hanno fornito risultati contraddittori.

Il metallo con la concentrazione più alta è il rame, seguito dal gruppo cromo-piombo-nichel, mentre le concentrazioni più basse si misurano per vanadio, arsenico, selenio, cobalto e cadmio, come riportato in fig. 4, che rappresenta le concentrazioni medie misurate a Susa.

Arsenico

E' presente in estate e primavera soltanto nelle frazioni più fini, in inverno si concentra per l'80% nelle frazioni inferiori ai 0.95 μm , ma è presente anche nelle polveri più grossolane. Una delle sorgenti dell'As è la combustione dei combustibili fossili, che incide sulle concentrazioni nella frazione fine; le frazioni grossolane possono derivare da usura degli pneumatici e freni e da risollevarimento.

Cadmio

Si trova in tutte le frazioni dimensionali, ma in percentuale maggiore nelle frazioni più fini, inferiori ai 1.5 μm (circa l'80% in autunno, il 90% in primavera-estate), essendo proveniente prevalentemente da combustione dei combustibili fossili e dalle emissioni di scarico dei veicoli a benzina e gasolio.

Cobalto

Le concentrazioni sono molto basse, in estate inferiori ai limiti di rilevabilità, in primavera-autunno è maggiormente presente nelle frazioni superiori ai 3 μm .

Cromo

Si trova in tutte le frazioni dimensionali, in estate-primavera maggiormente presente nella frazione inferiore ai 0.49 μm e in quella tra i 3 e i 7.2 μm , quest'ultima derivante da risospensione della polvere superficiale (Colbeck, 2008). Può provenire anche dall'abrasione degli pneumatici. In autunno presente nelle frazioni superiori ai 1.5 μm (circa il 70%).

Rame

E' presente in tutte le frazioni, maggiormente nella frazione "coarse" (maggiore di 3 μm) in autunno (53% in estate, 59% primavera, 68% autunno). E' il metallo, tra quelli rilevati, avente le concentrazioni più alte.

Nichel

E' presente in percentuali maggiori, nella frazione inferiore ai 0.95 μm ; la principale sorgente è la combustione dei combustibili fossili e le emissioni di scarico dei veicoli a benzina e gasolio. In autunno si rileva anche nella frazione "coarse".

Piombo

Come il nichel in estate è maggiormente presente nella frazione più fine (l'80% è nella frazione minore di 0.95 μm e più del 40 % nella frazione minore di 0.49 μm). In primavera il 75% è nella frazione minore di 0.95 μm . In autunno si ritrova anche nella frazione maggiore di 7.2 μm .

Selenio

Le concentrazioni rilevate sono molto basse, in estate il 65% è nella frazione tra 0.49-1.5 μm , in primavera – autunno il 100%, proviene prevalentemente dalla combustione dei combustibili fossili.

Vanadio

Le maggiori concentrazioni si rilevano in primavera, il 43% si ritrova nella frazione inferiore ai 0.95 μm , è distribuito abbastanza omogeneamente in tutte le frazioni. Proviene dalla combustione dei combustibili fossili, ma è presente anche nei suoli.

CONCENTRAZIONI DEGLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI

Gli idrocarburi policiclici aromatici, così come la maggioranza dei metalli, sono prevalentemente presenti nella frazione submicronica. Nel sito di Susa, così come in quello di Torino, mediamente più del 70% si trova in tale frazione (fig.4 in basso a destra). Presentano un andamento stagionale che ricalca quello del PM_{10} totale, con massimi nelle stagioni fredde. La loro origine è infatti legata prevalentemente alle combustioni e nei mesi freddi, come per il PM_{10} , le condizioni di stabilità atmosferica ne favoriscono l'accumulo; in estate, inoltre, le concentrazioni diminuiscono poiché gli IPA presentano una forte reattività fotochimica, favorita da alta temperatura e luce solare, che portano alla formazione di inquinanti secondari quali nitroIPA e ossiIPA (Schauer in Perrone, 2010). La percentuale di IPA sul PM_{10} è inoltre più elevata nei mesi freddi che in quelli caldi. Il periodo invernale risulta quindi quello più critico per l'esposizione a particolato non solo in termini di concentrazioni assolute ma anche di composizione in microinquinanti organici.

CONCLUSIONI

A fronte di una maggiore concentrazione di PM_{10} ed anche di $\text{PM}_{2.5}$ nell'area urbana rispetto al sito di Susa, la distribuzione percentuale della massa nelle varie frazioni appare in prima analisi confrontabile, confermando per entrambi i siti oggetto dell'indagine il dato generale di letteratura per cui più della metà del PM_{10} è in realtà costituito da frazioni submicroniche. Tali frazioni si confermano quindi anche nei siti oggetto del monitoraggio di particolare rilevanza in termini di impatto sulla salute, in quanto sono in grado di veicolare componenti tossici a livello degli alveoli polmonari. Per quanto riguarda la distribuzione nelle diverse frazioni delle componenti secondarie inorganiche, il sito di Susa presenta caratteristiche analoghe a quello di Torino, con maggiore rilevanza di nitrati, solfati ed ammonio, che arrivano a rappresentare fino al 33% della massa complessiva di particolato. Piombo, nichel, vanadio, arsenico, cobalto, selenio e cadmio sono i metalli che si concentrano maggiormente nella frazione fine del particolato.

Bibliografia

- Anlauf et. al, *Ionic composition and size characteristics of particles in the Lower Fraser Valley: Pacific 2001 Field Study*, 2006, Atmospheric Environment; 40: pagg. 2662-2675
Arpa Piemonte, *Rapporto sullo stato dell'Ambiente in Piemonte 2008*, pag 176, 2008
Provincia di Torino, Arpa Piemonte, *Uno sguardo all'aria 10 anni dopo*, pagg 86-90, 2007
ISPRA, *Annuario dei dati ambientali*, Anno 2008
Regione Piemonte, *Inventario Regionale delle Emissioni in Atmosfera*, Anno 2005
Colbeck Ian, *Environmental chemistry of aerosols*, 2008, Blackwell publishing
Perrone Maria Grazia et al, *Seasonal variations in chemical composition and in vitro biological effects of fine PM from Milan*, March 2010, Chemosphere, Volume 78, Issue 11 , pagg 1368–1377
Perrone Maria Grazia et al, *Sources of high PM2.5 concentrations in Milan, Northern Italy: Molecular marker data and CMB modelling*, 2012, Science of the Total Environment 414, pagg 343–355
Arpa Emilia Romagna, Università degli Studi di Bologna, *Progetto PolveRe – 2ª fase*, 2005
Piazzalunga et al, *Wood burning contribution to aerosol particulate matter in Piemonte Region*, Atto del Quarto Convegno nazionale sul particolato atmosferico PM2010, Venezia, 2010
Regione Toscana, *Progetto regionale PATOS - Particolato Atmosferico In Toscana Il materiale particolato fine PM10*, 2011