



# P

## articolato fine:

### determinazione quantitativa, speciazione, valutazione dei contributi

#### LA SPECIAZIONE DEL PARTICOLATO FINE

Le particelle atmosferiche derivano da sorgenti naturali, come polvere terrena sollevata dal vento, spry marini e vulcani, e da attività umane, specialmente dai processi di combustione e incenerimento. L'atmosfera, sia urbana che remota, contiene una significativa concentrazione di particelle, che può raggiungere anche  $10^7$ - $10^8$  particelle per  $\text{cm}^3$ . Il diametro di queste particelle varia tra quattro ordini di grandezza, da pochi nanometri fino a decine di micrometri. Le particelle generate dalla combustione, come quelle provocate dagli scarichi delle autovetture, dalla produzione di energia elettrica o dalla combustione del legno, possono avere un diametro compreso tra pochi nanometri e un micron.

Tab.1 Stime globali di emissioni di particolato

Sorgenti		Flussi stimati ( $\text{Tg}\cdot\text{yr}^{-1}$ )		
		Basso	Alto	Categoria dimensionale
<b>NATURALI</b>				
	<u>Primario</u>			
	Polveri	1000	3000	Grossolano
	Sale marino	1000	10000	Grossolano
	Polveri vulcaniche	4	1000	Grossolano
	Detriti biologici	26	80	Grossolano
	<u>Secondario</u>			
	Solfati da gas biogenici	80	150	Sottile
	Solfati da $\text{SO}_2$ vulcanica	5	60	Sottile
	Materia organica da VOC biogenici	40	200	Sottile
	Nitrati da $\text{NO}_x$	15	50	sottile e grossolano
<b>Totale Sorgenti naturali</b>		<b>2200</b>	<b>23500</b>	
<b>ANTROPOGENICHE</b>				
	<u>Primario</u>			
	Polveri industriali	40	130	sottile e grossolano
	Fuliggine	5	20	Sottile
	<u>Secondario</u>			
	Solfati da $\text{SO}_2$	170	250	Sottile
	Combustione della vegetazione	60	150	Sottile
	Nitrati da $\text{NO}_x$	25	65	Grossolano
	Materia organica da VOC antropogenici	5		Sottile
<b>Totale Sorgenti antropogeniche</b>		<b>300</b>	<b>450</b>	
<b>TOTALE</b>		<b>2500</b>	<b>24000</b>	

La polvere soffiata dal vento, i pollini, i frammenti di piante e le particelle di sale marino invece hanno generalmente diametro superiore al  $\mu\text{m}$ . La materia prodotta in atmosfera dai processi fotochimici infine si

trova principalmente in particelle di dimensione inferiore al  $\mu\text{m}$ . La dimensione di queste particelle influenza sia la loro permanenza in atmosfera che le loro proprietà chimico-fisiche.

Durante la loro residenza in atmosfera le particelle subiscono variazioni dimensionali e di composizione chimica in seguito a vari processi, come la condensazione ed evaporazione di sostanze gassose, la coagulazione con altre particelle, varie reazioni chimiche e l'attivazione in presenza di condizioni di supersaturazione di umidità, che determina la formazione di nuvole e nebbia.

### **DETERMINAZIONE DELLA MASSA GRAVIMETRICA**

La determinazione della massa delle particelle raccolte su filtro avviene tramite gravimetria. I filtri devono essere pesati prima e dopo il campionamento, dopo un periodo di almeno 12 ore di condizionamento, in un ambiente a temperatura e umidità controllate ( $20 \pm 1^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 3\%$  rispettivamente secondo la normativa vigente, D.M. n° 60, 02/04/02), tramite una bilancia analitica con almeno 5 cifre decimali dopo il grammo e posta nel medesimo ambiente utilizzato per il condizionamento dei filtri.

### **COMPOSIZIONE CHIMICA DELL'AEROSOL**

Le particelle di aerosol atmosferico contengono solfato, nitrato, ammonio, composti organici, specie cristalli, sale marino, idrogenioni e acqua. Il solfato, l'ammonio, i composti organici ed alcuni metalli di transizione si trovano prevalentemente nella frazione sottile. Il materiale cristallo e quindi il Silicio, il Calcio, il Magnesio, l'Alluminio, il Ferro e i composti organici biogenici (pollini, spore e frammenti vegetali) si trovano generalmente nella frazione grossolana. Il nitrato si trova in entrambe le frazioni e, nella parte sottile, è presente come sale d'Ammonio, mentre nella frazione grossolana è il prodotto delle reazioni dell'acido nitrico presente sulle particelle più grosse. Più di metà del nitrato totale si trova nel corso delle mode insieme con sodio e cloruro ed è determinato dalle reazioni dell'acido nitrico con cloruro di sodio di origine marina o con materiale cristallo. Si tratta di un caso in cui un composto dell'aerosol secondario si forma attraverso la reazione tra sostanze di origine naturale e un inquinante antropogenico.

Più di 40 elementi in tracce vengono normalmente rilevati nel particolato atmosferico. Tali sostanze derivano da dozzine di differenti sorgenti come la combustione del carbone e petrolio, gli incendi della vegetazione, la polvere, l'incenerimento dei rifiuti ecc. Questi elementi sono presenti sia nella frazione sottile come in quella grossolana in funzione della sorgente d'origine. La concentrazione di questi elementi varia quasi di tre ordini di grandezza anche in condizioni di inquinamento paragonabile, il che indica il significativo effetto delle sorgenti locali. Gli elementi prodotti durante la combustione generalmente sono presenti sotto forma di ossidi.

### **COMPOSIZIONE CHIMICA DELL'AEROSOL TROPOSFERICO**

Una frazione significativa delle particelle presenti in troposfera è di origine antropica. L'aerosol troposferico contiene solfato, ammonio, nitrato, sodio, cloruro, metalli in tracce, materiale carbonioso, elementi cristalli e acqua. La frazione carboniosa dell'aerosol contiene sia carbonio elementare che organico. Il carbonio elementare viene emesso direttamente in atmosfera prevalentemente dai processi di combustione. Il carbonio organico particolato può essere sia primario che derivare dalla condensazione atmosferica di gas organici a bassa volatilità.

Le emissioni conseguenti alle attività umane hanno determinato un drammatico incremento dell'aerosol atmosferico nel corso degli ultimi due secoli con importanti conseguenze sulla salute umana, sulla riduzione della visibilità in aree urbane e remote, sulle caratteristiche chimiche delle precipitazioni e sul bilancio termico della Terra.

### **COMPOSIZIONE CHIMICA DELL'AEROSOL URBANO**

Il Particolato urbano è una miscela prodotta dalle attività industriali, dal trasporto, dalla produzione di energia elettrica, da sorgenti naturali e dal particolato secondario formato da meccanismi di conversione di sostanze gassose in particelle o da coesione di due o più particelle.

Le sorgenti e la composizione chimica delle particelle sottili e grossolane sono diverse. Queste ultime infatti derivano da processi meccanici e sono costituite da polvere terrena, sale marino, ceneri, particelle derivanti dall'usura dei pneumatici, ecc., mentre le particelle sottili contengono materia d'origine primaria derivante dai processi di combustione e aerosol secondario (contenente solfati, nitrati, ammonio e composti organici) formati da reazioni chimiche conseguenti ai processi di conversione di gas in particelle.

### **CAMPIONAMENTO E ANALISI DELL'AEROSOL**

La determinazione del particolato atmosferico deve essere condotta in funzione delle informazioni richieste e dello scopo della ricerca. Infatti, essendo l'aerosol un insieme di particelle eterogeneo sia da un punto di vista dimensionale che chimico, la sua stima è complessa e richiede strumenti diversi e sofisticati. Lo studio delle potenziali sorgenti delle componenti principali del particolato viene condotto mediante l'analisi di composti detti INDICATORI, la cui presenza nel materiale raccolto permetta di risalire ad una sorgente certa. Per la maggior parte dei componenti del particolato però le origini sono molteplici ed è quindi necessario ricorrere ai rapporti tra diversi elementi per ipotizzarne l'origine: ad esempio se lo ione Cloruro (Cl<sup>-</sup>) presenta un rapporto con lo ione Sodio (Na<sup>+</sup>) superiore ad 1 significa che non è esclusivamente di origine marina, ma che esiste un'altra sorgente, presumibilmente antropica.

#### **Campionamento**

Il sistema più utilizzato per la raccolta del particolato sono i filtri. Esistono in commercio vari tipi di filtri le cui caratteristiche sono generalmente idonee alla determinazione solo di alcune caratteristiche del particolato atmosferico:

1. Filtri in esteri o acetato di cellulosa: sono molto convenienti e maneggevoli. Sono filtri in fibra e perciò non presentano una porosità precisa e la loro efficienza cresce nel corso del campionamento. Se utilizzati per successive analisi richiedono un lavaggio preventivo. Questi filtri sono molto adatti a campionamenti a lungo termine per la loro maneggevolezza; inoltre generalmente in questo tipo di campionamento non è richiesto un valore particolarmente basso del bianco di fondo. Non sono molto adatti per la determinazione della massa a causa della loro elevata igroscopicità ed elettrostaticità.

2. Filtri in Teflon e in Policarbonato: sono substrati molto puliti a causa della bassa reattività del materiale di cui sono costituiti. Hanno il vantaggio di avere una porosità molto precisa e quindi di permettere la raccolta di una definita frazione dimensionale dell'aerosol. Questi filtri, quando pesati, richiedono particolari accorgimenti per limitare le cariche elettrostatiche che possono determinare una forte instabilità della

bilancia. Infine i filtri in policarbonato sono poco maneggevoli a causa del loro spessore minimo, e i filtri in teflon sono piuttosto costosi.

3. Filtri in Borosilicato e in Quarzo: sono filtri in fibra e quindi, come per i filtri in cellulosa, la loro efficienza di raccolta cresce nel corso del campionamento. Possono essere pretrattati termicamente per eventuali successive analisi e anche per aumentarne la compattezza. L'elettrostaticità di questi filtri può essere scaricata mediante ionizzatori o piccole sorgenti radioattive. Sono probabilmente i filtri più adatti all'analisi gravimetrica poiché, una volta eliminate le cariche elettrostatiche, mostrano un peso abbastanza stabile e ripetibile. I filtri in quarzo sono più costosi di quelli in Borosilicato, ma garantiscono un basso valore di fondo che può essere necessario per successive analisi.

## **ANALISI DELLE FRAZIONI INORGANICHE PRINCIPALI**

### ***Analisi della frazione ionica***

Molti anioni e cationi possono essere quantificati in cromatografia ionica e, per i metalli alcalini e alcalino-terrosi, in assorbimento atomico.

Quando sullo stesso filtro devono essere effettuate più analisi, che richiedono metodi di preparazione differenti, è preferibile suddividerlo in più sezioni di superficie nota, ognuna della quali potrà poi essere trattata nel modo più opportuno.

### ***Analisi della frazione minerale non solubile***

Esistono varie tecniche più o meno raffinate per l'analisi della frazione elementare dell'aerosol, che possono essere condotte sia sul totale che su ciò che resta dopo l'incenerimento, come la spettrofotometria di assorbimento atomico, la spettrometria di massa, la fluorescenza a raggi X e l'emissione di raggi X foto-indotti, che vengono utilizzate per misurare gli elementi presenti con numero atomico da 11 (Na) a 92 (U).

### ***Analisi della frazione carboniosa***

Le particelle carboniose in atmosfera consistono di due componenti principali: il Black Carbon (o carbonio grafittico o elementare, BC o EC), che è emesso direttamente in atmosfera in prevalenza durante la combustione, e il carbonio organico (OC). Quest'ultimo viene direttamente emesso dalle sorgenti (OC primario) o prodotto in situ da condensazione di precursori organici a bassa pressione di vapore prodotti dalla foto-ossidazione di idrocarburi (OC secondario). Il Black Carbon viene prodotto solo da fenomeni di combustione ed è quindi esclusivamente primario.

La frazione organica del particolato è una complessa miscela di molte classi di composti. Una importante ragione per lo studio della frazione organica del particolato è la possibilità che alcuni di questi composti possano essere dannosi per la salute. Più specificamente le frazioni del particolato contenenti Idrocarburi Policiclici Aromatici (PAHs) hanno mostrato cancerogenicità e mutagenicità. Questi composti sono di origine prevalentemente antropica, come il riscaldamento, i processi industriali, la produzione di energia e, specialmente nelle aree urbane, i trasporti. Grossolanamente si suppone che i PAHs con due-tre anelli aromatici si trovano prevalentemente nella fase gassosa, mentre quelli con cinque-sei anelli fanno parte del particolato.

### ***Il Carbonio Elementare***

Le particelle carboniose sono il prodotto della combustione di carburanti liquidi e gassosi, anche se le emissioni di EC da parte di veicoli più nuovi sono in generale inferiori, in confronto a quelle degli anni 80'. Più del 90% del carbonio elementare emesso si ritrova nella frazione sub micrometrica. Le particelle formate in questo modo sono costituite sia da carbonio elementare come da carbonio organico e vengono indicate generalmente come fuliggine. Queste particelle sono composte principalmente da carbonio, ma contengono anche idrogeno e tracce di altri elementi. Inoltre le particelle di fuliggine assorbono vapori organici durante il raffreddamento, accumulando frequentemente significative quantità di sostanze organiche. In particolare le particelle derivanti da motori a scoppio sono costituite da un nucleo di EC coperto da uno strato di PAHs e da uno strato più esterno di sostanze volatili. La formazione della fuliggine dipende dal tipo di combustibile,

più specificamente dal rapporto Carbonio/Ossigeno: si assiste a formazione di fuliggine quando il rapporto C/O è superiore a uno. Inoltre, durante la formazione della fuliggine, si osserva la formazione di prodotti intermedi quali acetilene e idrocarburi aromatici policiclici (PAHs).

Le concentrazioni di Carbonio Elementare nelle aree rurali e remote variano generalmente tra 0.2 e 2  $\mu\text{g m}^{-3}$  e da 1.5 a 20  $\mu\text{g m}^{-3}$  nelle zone urbane. La concentrazione di EC sopra gli oceani è invece di circa 5-20 ng  $\text{m}^{-3}$ . Il rapporto EC/Carbonio Totale varia tra 0.15 e 0.2 nelle aree rurali, mentre mostra valori intorno a 0.2-0.6 nelle aree urbane.

### ***Il Carbonio Organico***

La componente organica della massa particolata è una miscela complessa di centinaia di composti organici, che si accumulano tendenzialmente nella frazione sub-micrometrica. Tra i composti identificati si possono ritrovare vari composti dannosi per la salute umana come i PAHs, (idrocarburi policiclici aromatici).

Nelle zone rurali la concentrazione del OC è di circa a 3.5  $\mu\text{g (C) m}^{-3}$  e rappresenta da 30 a 50% della massa  $\text{PM}_{10}$ . Nelle atmosfere più inquinate si aggira intorno a 20  $\mu\text{g (C) m}^{-3}$  e contribuisce per il 10-40% alle particelle di diametro superiore ai 2.5 e 10  $\mu\text{m}$ .

Il Carbonio Elementare (EC) e quello Organico (OC) derivano spesso dalle medesime sorgenti e quindi il rapporto OC/EC può essere rappresentativo della fonte in esame. Nel caso in cui però questo rapporto sia più alto del previsto, l'OC in eccesso può avere origine secondaria. Come per gli altri inquinanti, questo rapporto è però influenzato dalla meteorologia, dalle fluttuazioni stagionali e di emissione e dalle sorgenti locali.

In media l'OC primario predomina, ma il contributo di quello secondario può superare l'apporto del primario durante episodi acuti di inquinamento atmosferico fotochimico. Le particelle carboniose di origine primaria sono prodotte da combustione e da sorgenti chimiche, geologiche e naturali. In bibliografia è riportato che le principali fonti che contribuiscono al OC in atmosfera possono ricondursi alle operazioni di cottura della carne (21%), alla pavimentazione delle strade (16%), alle emissioni dei camini (14%), ai veicoli non catalitici (12%) e a quelli catalitici (3%), a quelli diesel (6%), ai fuochi delle foreste (3%) e al fumo di sigaretta. Il particolato secondario proviene dall'ossidazione di composti organici gassosi, i cui prodotti, caratterizzati da bassa volatilità, formano particelle. La capacità di un dato composto organico volatile (VOC) di produrre aerosol organico secondario, dipende da tre fattori:

- la sua concentrazione atmosferica
- la sua reattività chimica
- la volatilità dei suoi prodotti

I precursori dell'aerosol organico reagiscono velocemente, almeno con una velocità pari a quella della loro rata di diluizione così che i loro prodotti possano accumularsi in atmosfera. Anche alcuni composti biogenici sono considerati precursori dell'aerosol organico secondario.

### ***Analisi della frazione carboniosa***

L'analisi utilizzata per la determinazione della frazione carboniosa dell'aerosol è detta "dei gas sviluppati" (EGA) e si fonda sullo studio dei gas o dei prodotti di decomposizione volatili emessi da un campione in seguito al riscaldamento. L'analisi del campione viene eseguita sulla base dell'identità e delle proprietà delle sostanze volatili emesse. I metodi termici distinguono le forme di carbonio desorbito dal filtro in frazioni definite dai seguenti parametri:

- temperatura di desorbimento
- velocità dell'incremento di temperatura
- composizione dell'atmosfera durante la fase di riscaldamento (inerte o ossidante)
- metodo di correzione ottica per i prodotti di pirolisi

Una porzione di filtro viene sottoposta a temperatura crescente così da de-assorbire le frazioni di carbonio organico e di carbonio inorganico, determinabili da un analizzatore ad infrarosso. In carbonio totale si ottiene come somma delle concentrazioni delle varie frazioni carboniose.

### **Speciazione del carbonio organico**

Il metodo più comune utilizzato per l'analisi della componente organica del particolato, prevede l'estrazione del filtro con un solvente organico, seguita dall'analisi dell'estratto. Non sempre questa è possibile a causa dell'elevato numero di composti presenti e delle loro diverse caratteristiche. Generalmente, prima dell'analisi, si separa il POM (Particulate Organic Matter) in varie frazioni a diversa polarità. In molti casi per identificare composti organici apolari o semipolari si sono utilizzate tecniche immunoenzimatiche, per individuare i composti più significativi dal punto di vista della salute umana. In particolare PAHs e i loro nitro derivati hanno ricevuto una notevole attenzione a causa delle loro proprietà mutagene e cancerogene. Nella frazione del  $PM_{2,5}$  sono stati identificati più di 100 PAHs, mentre molti derivati sono presenti nelle emissioni primarie da processi di combustione, mentre altri hanno origine da reazioni di nitrificazione di PAHs in atmosfera. La caratterizzazione chimica della frazione polare presenta invece molte carenze, nonostante questa rappresenti circa la metà (in massa) del POM e della sua frazione mutagena. Tale frazione presenta notevoli difficoltà dal punto di vista analitico, in quanto costituita da composti spesso labili e che interagiscono fortemente con i materiali utilizzati in fase di frazionamento per classi, impedendone il loro recupero quantitativo.

**CONCLUSIONI**

L'aerosol è una matrice eterogenea sia da un punto di vista fisico che chimico. Quindi la scelta dei supporti per il campionamento come delle tecniche di analisi, deve essere fatta in funzione degli scopi della ricerca. Se questi scopi sono molto selettivi, la scelta della metodologia di campionamento e di analisi sarà molto indirizzata. Questo è il caso di studi su composti specifici come i PAHs finalizzati in genere agli effetti di queste sostanze sulla salute umana. In questi casi però la massa del particolato "spiegata" è molto limitata, intorno a qualche punto percentuale. Al contrario se l'interesse è rivolto verso un'indagine ad ampio spettro del particolato atmosferico sarà necessario utilizzare più strumenti sia per il campionamento che per la determinazione analitica. Condurre studi ad ampio spettro sulla massa particolata comporta perciò un notevole lavoro di campionamento e analitico che ha l'innegabile vantaggio di un reciproco controllo delle tecniche analitiche utilizzate. Specificamente, il confronto tra la massa determinata per via gravimetrica e quella ottenuta come somma dei componenti principali variamente analizzati, permette la valutazione dell'errore commesso durante le determinazioni. In tale modo si ottengono informazioni sull'apporto dei singoli composti alle polveri atmosferiche.