

Inquinamento da polveri e da particolato fino in siti con differenti caratteristiche ambientali

Luigi PAOLETTI (a), Barbara DE BERARDIS (a) e Lorenzo ARRIZZA (b)

(a) Laboratorio di Ultrastrutture, Istituto Superiore di Sanità, Roma

(b) Centro di Microscopia Elettronica, Università degli Studi, Roio Poggio, L'Aquila

Riassunto. - In questa indagine è stata utilizzata la microscopia elettronica analitica (SEM/EDX) al fine di caratterizzare il particolato aerodisperso, con diametro aerodinamico inferiore a 10 μm (PM_{10}), campionato, mediante un impattore a cascata Andersen, in quattro siti con condizioni climatiche, densità abitative e attività produttive differenti. Mediante la *hierarchical cluster analysis* (HCA) nel materiale particolato aerodisperso sono state individuate 8 componenti (cluster) presenti con diverse percentuali nei quattro siti: particelle ricche di carbonio (cluster 1), particelle di carbonati di Ca e Mg (cluster 2), solfati di Ca (cluster 3), silice (cluster 4), silicati (cluster 5), ossidi di Fe (cluster 6), particelle di composti metallici (cluster 7), particelle carboniose con metalli pesanti (cluster 8). Analizzando le possibili correlazioni tra le componenti del particolato e le tipologie dei siti di campionamento scelti, i risultati ottenuti hanno evidenziato il determinante effetto sulla composizione del PM_{10} delle attività antropiche che vi si svolgono.

Parole chiave: PM_{10} , microscopia elettronica a scansione, microanalisi a raggi X, analisi e classificazione di particelle.

Summary (*Inhalable airborne particulate pollution in sites characterized by dissimilar environmental conditions*). - The aim of the present study is to characterise from a physico-chemical point of view the airborne particulate matter (PM_{10}) sampled in different sites dissimilar with regard to the weather conditions, the residential density and the industrial activities. The particles were collected by an eight-stage cascade impactor, Andersen particle fractionating sampler. The analysis of the particle samples was performed by a scanning electron microscopy (SEM) equipped with a thin-window system for X-ray microanalysis by energy dispersion spectrometry. The hierarchical cluster analysis (HCA) on the analytical data revealed the presence of eight different particulate types (particle clusters) in the sampling sites: C-rich particles (cluster 1); Ca and Mg carbonates (cluster 2); Ca sulphates (cluster 3); silica particles (cluster 4); silicates (cluster 5); Fe-rich particles (cluster 6); metal compounds (cluster 7); carbonaceous particles with heavy metals (cluster 8). Data obtained in this study demonstrate a significant correlation between the PM_{10} composition and the anthropic activities present the sampling site.

Key words: PM_{10} , scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, particle analysis, cluster analysis.

Introduzione

Obiettivo del presente contributo è quello di esporre e discutere una serie di dati sulla composizione e sulle caratteristiche fisico-chimiche del particolato atmosferico inalabile (PM_{10}) in due siti urbani, con diverse caratteristiche sia ambientali che relative alle dimensioni dell'area urbanizzata, e in due siti rurali caratterizzati dalla presenza nelle zone limitrofe di impianti industriali.

In particolare si è cercato di evidenziare possibili correlazioni fra le composizioni del particolato e le caratteristiche dei siti scelti. L'indagine è stata condotta utilizzando la microscopia elettronica analitica.

I campionamenti del PM_{10} sono stati effettuati a Roma in un sito centrale, in un sito del centro urbano a L'Aquila e in due siti rurali in provincia di Rovigo situati in zone vicine al confine con le province di Verona e Mantova.

La città di Roma, localizzata a circa 20 km dal mare, ha una popolazione residente di circa 2 700 000 persone. L'area urbana e le zone limitrofe non presentano grandi impianti industriali e centrali termoelettriche, per cui la principale sorgente di inquinamento atmosferico è rappresentata dal traffico autoveicolare, oltre 1 800 000 auto circolanti, di cui circa la metà catalizzate, e più di 500 000 motoveicoli, a cui si aggiunge, durante il periodo invernale, il contributo degli impianti di riscaldamento, per la maggior parte funzionanti a metano o a gasolio.

La città de L'Aquila presenta condizioni climatiche e densità abitativa differenti: essa è situata a circa 700 metri di altezza in un'ampia vallata dell'Appennino centrale, la valle del fiume Aterno ed ha una popolazione residente di circa 70 000 abitanti, pari perciò a circa un quarantesimo della popolazione residente nell'area urbana di Roma. L'Aquila invece non differisce dalla città di Roma per la principale sorgente d'inquinamento, anch'esso attribuibile essenzialmente al traffico veicolare data l'assenza nelle zone limitrofe di grossi impianti industriali e centrali elettriche. Il clima più freddo causa l'accensione degli impianti di riscaldamento, anche qui prevalentemente a metano e a gasolio, per un periodo che può andare da ottobre ad aprile.

Le zone rurali in provincia di Rovigo sono caratterizzate dalla presenza di due centrali termoelettriche, alimentate ad olio combustibile e metano, situate entro un raggio di non più di 15 km dai siti di campionamento, nella provincia di Mantova.

Nei siti urbani i campionamenti del particolato sono stati effettuati durante l'estate del 2000; nei siti rurali i campionamenti sono stati effettuati nei mesi di maggio e settembre 2002.

Materiali e metodi

Raccolta e preparazione dei campioni

Nei siti urbani il PM₁₀ è stato raccolto mediante un impattore a cascata ad otto stadi (Andersen) munito di un preseparatore in grado di eliminare le particelle con diametro aerodinamico maggiore di 10 µm e di separare il PM₁₀, utilizzando un flusso di campionamento di 28,3 l/min, nelle frazioni granulometriche con diametro aerodinamico compreso tra 10-9 µm; 9-5,8 µm; 5,8-4,7 µm; 4,7-3,3 µm; 3,3-2,1 µm; 2,1-1,1 µm; 1,1-0,7 µm; 0,7-0,4 µm.

Per realizzare campioni in cui le particelle fossero adeguatamente distribuite e separate sul portacampioni, condizione indispensabile per l'analisi mediante microscopia elettronica analitica, sono stati utilizzati dischi di acciaio inossidabile come supporto per la raccolta delle particelle i quali poi, al termine del campionamento, sono stati "lavati" in un bagno ad ultrasuoni con etanolo ultrapuro per rimuovere le particelle stesse [1, 2].

La sospensione ottenuta dal lavaggio dei dischi è stata filtrata su filtri in policarbonato del diametro di 47 mm con porosità di 0,4 µm su cui il particolato risultava uniformemente distribuito, porzioni di essi sono state montate sui portacampioni del microscopio elettronico a scansione (SEM) e ricoperti di un sottile film di carbonio ottenuto mediante scarica ad arco sotto alto vuoto.

Nei siti rurali in provincia di Rovigo il PM₁₀ è stato raccolto mediante un campionatore Tecora modello Skypost a un flusso di campionamento di 38 l/min su filtri in policarbonato da 0,4 mm di porosità. Anche in questo caso i campioni da analizzare al SEM sono stati preparati montando una porzione dei filtri sui portacampioni e ricoprendoli con un sottile film di carbonio.

Analisi e classificazione delle particelle

L'analisi delle singole particelle è stata eseguita con un SEM Philips XL30, munito di un sistema EDAX a finestra sottile per la microanalisi X mediante spettrometria a dispersione di energia, utilizzando un sistema automatico in grado di rivelare automaticamente le particelle sulla base del superamento di una soglia prefissata per i segnali in elettroni secondari (SE) ed in elettroni retrodiffusi (BSE) [3, 4].

Per ciascuna delle particelle individuate venivano determinati i parametri morfologici e la composizione misurando le intensità delle righe caratteristiche dello spettro a raggi X convertite nelle corrispondenti concentrazioni atomiche usando il metodo di correzione ZAF *standardless* [5]. I dati ottenuti dalla microanalisi delle singole particelle sono stati analizzati usando la *hierarchical cluster analysis (HCA)* al fine di classificare le particelle in gruppi con composizione chimica simile [6].

Una volta individuate le componenti principali del PM₁₀ sono state calcolate le loro abbondanze per tutti i siti di campionamento.

Risultati e discussione

Composizione dei cluster

La HCA ha permesso di individuare otto tipologie principali o *clusters* nel particolato campionato nei siti studiati:

Particelle ricche di carbonio (*cluster 1*): derivano prevalentemente dal traffico autoveicolare o da impianti di combustione e risultano in tutti i casi la tipologia di particolato più abbondante arrivando anche a costituire oltre il 70% del particolato totale.

Le particelle che appartengono a questo cluster si presentano generalmente come catenelle o aggregati di piccole sferule con dimensioni fra i 40 e i 50 nm (Fig. 1).

Una significativa frazione delle particelle carboniose, circa un terzo di tali particelle, trasporta un *coating* contenente S, insieme talvolta a tracce di metalli alcalini e ad azoto; questo effetto, già citato in letteratura [7, 8], viene interpretato come dovuto al deposito di solfati e forse anche di acido solforico adsorbito sulla superficie delle particelle di carbonio a seguito del processo di ossidazione fotochimica dell'SO₂

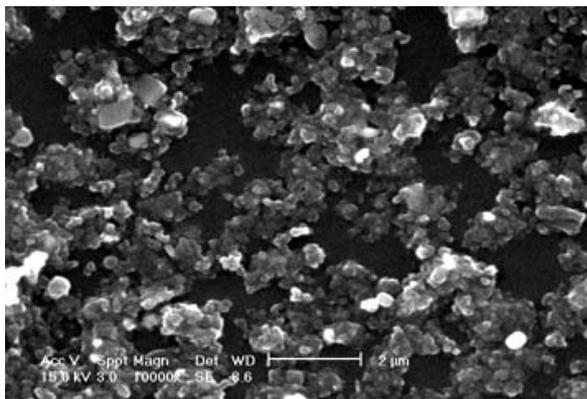


Fig. 1. - Particelle carboniose. Si presentano generalmente come catenelle o aggregati di piccole sferule con dimensioni fra i 40 e i 50 nm.

atmosferico, reazione che può essere catalizzata dalle particelle carboniose [9].

Carbonati (cluster 2): le particelle appartenenti a questo gruppo, comprendente carbonati di Ca e Mg, derivano sostanzialmente da processi di erosione del suolo e delle rocce e, nell'ambiente urbano, dal deterioramento degli edifici.

Solfati (cluster 3): le particelle in questo cluster sono composte principalmente da solfati di Ca e derivano da reazioni tra i materiali composti da carbonato di Ca (marmo, pietre calcaree, ecc.) ed i composti solforosi presenti nell'atmosfera, ma anche dal deterioramento di coperture e vernici che rivestono le pareti degli edifici. Generalmente questa tipologia di particolato è presente con un'abbondanza compresa fra il 3 ed il 5%; in un campionamento effettuato in un sito della provincia di Rovigo tuttavia l'abbondanza osservata è stata superiore al 30%.

Silice (cluster 4): anche per le particelle in questo gruppo, composte solo di Si e O, si deve essenzialmente ipotizzare la provenienza dall'erosione dei suoli. Esse sono presenti con un'abbondanza compresa tra il 2 ed il 5%.

Silicati (cluster 5): le particelle raggruppate in tale cluster sono costituite da feldspati (Si, Al, Ca, o Si, Al, K), argille (Si, Al o Si, Al, Fe) inosilicati (Si, Mg), silicati vetrosi (Si, Al, Ca, Fe; Si, Ca Fe; Ca, Si; Fe, Si), tutti provenienti dall'erosione dei suoli o dei manufatti edilizi. Questa categoria di particelle è presente con abbondanze comprese fra il 5 e il 40%; le abbondanze più elevate sono state osservate nell'area di Roma durante il periodo estivo quando è particolarmente rilevante l'effetto dei venti meridionali (sciocco) che trasportano fini particelle di argilla dall'Africa.

Particelle ricche di Fe (cluster 6): in questo cluster sono state classificate le particelle costituite solo da Fe e O (contenuto di Fe > 50%). Generalmente tale tipologia di particelle è presente con un'abbondanza

pari al 2% nelle città di Roma e L'Aquila, mentre risultano assenti nei siti rurali della provincia di Rovigo.

Particelle metalliche (cluster 7): questo gruppo comprende particelle composte da Al, Cr, Ni, Ti, Zn e Cu e costituisce non più del 5% del particolato totale della città di Roma e dell'Aquila, mentre risultano assenti nei siti rurali.

Particelle carboniose con metalli pesanti (cluster 8): nel particolato campionato in provincia di Rovigo, sono presenti particelle carboniose a forma di sferette con dimensione fra 0,5 e 1 μm (Fig. 2). Sono particelle con una composizione peculiare, con matrice essenzialmente carboniosa che veicolano apprezzabili quantità di S e di metalli quali V, Ni, Fe, Ti ed altri (Fig. 3), similmente alle *fly ashes* prodotte negli impianti di combustione utilizzando olio minerale (le cenosfere). Al contrario delle *fly ashes*, che in genere hanno una granulometria compresa fra 10 e 100 μm, le

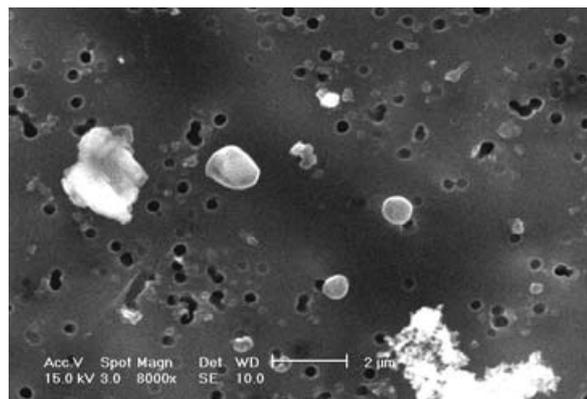


Fig. 2. - Particelle carboniose a forma di sferette con dimensione fra 0,5 e 1 μm. Sono particelle con una composizione peculiare, con matrice essenzialmente carboniosa che veicolano apprezzabili quantità di S e di metalli.

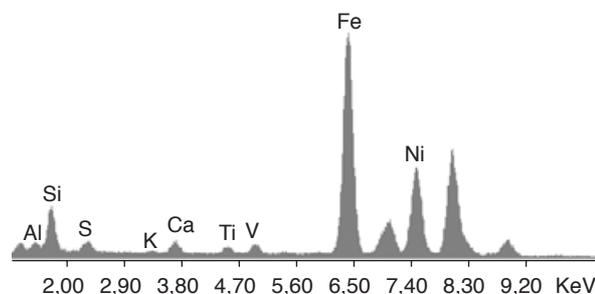


Fig. 3. - Microanalisi X mediante spettrometria a dispersione di energia delle particelle di Fig. 2. Sono costituite da una matrice essenzialmente carboniosa che veicola apprezzabili quantità di S e di metalli quali V, Ni, Fe, Ti ed altri.

particelle del *cluster 8* hanno dimensioni vicine o inferiori al micron con morfologia quasi sferica. Questa tipologia di particelle è stata osservata unicamente in uno dei siti della provincia di Rovigo.

In Fig. 4 sono riportate, per tutti e quattro i siti studiati, le abbondanze (percentuali) medie delle otto componenti del PM_{10} .

Effetti sulla composizione del PM_{10} correlati alle caratteristiche del sito

Per valutare l'importanza dei fattori che determinano la composizione e le caratteristiche del PM_{10} nei siti studiati si sono valutati i pesi relativi delle componenti del particolato rispettivamente originate da fattori antropici (traffico, emissioni industriali) e da fattori correlati a situazioni ambientali (erosione dei suoli, fattori meteo, topografia dei siti).

Le particelle carboniose, i solfati e le particelle con metalli sono state considerate essenzialmente originate dall'attività antropica mentre carbonati, silicati e silice sono stati considerati correlati a elementi ambientali. Nella Tab. 1 sono riportati i pesi relativi delle due tipologie di componenti del PM_{10} nei siti studiati. Le diverse caratteristiche dei siti risultano chiare dalla Tab.

In tutte e quattro le località studiate è preponderante il contributo delle attività antropiche al PM_{10} . In tabella il peso dei fattori antropici per tutti e quattro i siti è superiore al 50%; ma mentre per un ambiente urbano (Roma, L'Aquila) tale situazione è attesa a causa dell'imponente contributo del traffico motorveicolare, può essere sorprendente riscontrarla per siti con caratteristiche essenzialmente rurali.

Dai dati graficati in Fig. 4 si può verificare che è l'abbondanza delle particelle carboniose e dei solfati a determinare tale stato di cose.

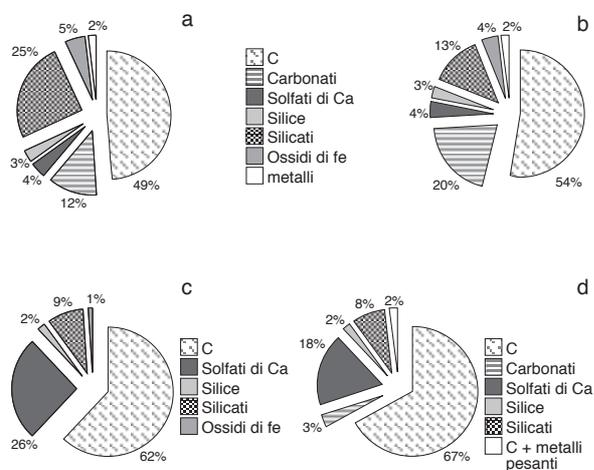


Fig. 4. - Abbondanza media dei *cluster* nel PM_{10} nei quattro siti di campionamento: Roma (a), L'Aquila (b), Melara (c), Castelnuovo Bariano (d).

Tabella 1. - Peso relativo delle sorgenti ambientali e delle sorgenti antropiche nella composizione del PM_{10} osservata nei siti di campionamento.

Località	Peso fattori ambientali (%)	Peso fattori antropici (%)
Roma	40,8	59,2
L'Aquila	36,0	64,0
Melara	10,6	89,4
Castelnuovo Bariano	15,4	84,6

Poiché nelle zone di Melara e Castelnuovo non è verosimile stimare che il traffico motorveicolare presenti una intensità addirittura maggiore a quella riscontrabile in una zona centrale dell'area urbana di Roma, deve essere ipotizzata una differente sorgente del particolato carbonioso e dei solfati associati. La osservazione delle particelle simili alle *fly ashes*, ricche di metalli pesanti [10], suggerisce un contributo al PM_{10} proveniente da impianti di combustione utilizzando olio minerale.

Conclusioni

Nella presente indagine si è cercato di chiarire quali caratteristiche del PM_{10} , al di là delle differenze assolute dei valori di concentrazione ambientale, siano correlate alla tipologia del sito di campionamento. Sostanzialmente è stato evidenziato il determinante effetto sulla composizione del PM_{10} in tutti i siti studiati, sebbene scelti con caratteristiche molto diverse fra loro, delle attività antropiche che vi si svolgono. La caratterizzazione del particolato nei due siti rurali ha permesso inoltre di avanzare verosimili ipotesi sulle sorgenti presenti nei due ambienti.

Lavoro presentato su invito.
Accettato il 13 maggio 2003.

BIBLIOGRAFIA

1. Aragon A, Torres G, Fernández M, Luszczyński A, Leyva R. Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosí, Mexico. *Atmos Environ* 2000;34:4103-12.
2. De Berardis B, Paoletti L. Caratterizzazione della frazione toracica (PM_{10}) del particolato aerodisperso in un sito urbano ed in un ambiente *indoor* limitrofo. *Med Lav* 2001;92(3):206-14.
3. Paoletti L, De Berardis B, Diociaiuti M. Physico-chemical characterisation of inhalable particulate matter (PM_{10}) in an urban area: an analysis of seasonal trend. *Sci Total Environ* 2002; 292:265-75.
4. Germani MS, Buseck PR. Automated scanning electron microscopy for atmospheric particles analysis. *Anal Chem* 1991;63:2232-7.

5. Goldstein JI, Newbury DE., Echlin P, Joy DC, Roring Jr. AD, Lyman CE, Fiori C, Lifshin E. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. 2nd ed.; 1992. New York, London: Plenum Press.
6. Massart DL, Kaufman L. *The interpretation of analytical data by use of cluster analysis*. New York: John Wiley and Son; 1983. p. 39-137.
7. Santachiara G, Prodi F, Vivarelli F. Absorption of sulfur dioxide on monodisperse water droplets and catalytic activity of carbon particles. *Atmos Environ* 1989;23(8):1775-82.
8. Katrinak KA, Anderson JR, Buseck PR. Individual particles types in the aerosol of Phoenix Arizona. *Environ Sci Technol* 1995;29:321-9.
9. De Santis F, Allegrini I. Heterogeneous reactions of SO₂ and NO₂ on carbonaceous surfaces. *Atmos Environ* 1992;26(16):3061-4.
10. Paoletti L, Diociaiuti M, Gianfagna A, Baldo G. Metallic oxide microphases in fly ashes: an ultrastructural investigation. *Intern J Environ Anal Chem* 1995;61:195-206.