

# METODI INNOVATIVI PER IL MONITORAGGIO DELL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO

di Ivo Allegrini \*, Franco De Santis \*\*, Cinzia Perrino \*\* e Adriana Pietrodangelo \*\*\*

*Sono tre le componenti che sovrappo-  
nendosi determinano l'inquinamento at-  
mosferico a livello urbano: il fondo regio-  
nale, il fondo urbano e gli hot spot, eventi  
che determinano in poco tempo picchi as-  
sai alti di concentrazione superiori alla  
media e che tuttavia con la stessa rapidi-  
tà decrescono. Poiché il fondo regionale e  
il fondo urbano incidono profondamente  
sullo stato di salute dei cittadini e sulla  
conservazione degli ecosistemi, è impor-  
tante il costante monitoraggio della si-  
tuazione. Nell'articolo sono presentate le  
principali strategie e tecniche di monito-  
raggio disponibili attualmente, a suppor-  
to delle misure e degli interventi per il  
miglioramento della qualità dell'aria nel  
tessuto urbano.*

*There are three overlapping  
components which cause atmospheric  
pollution at an urban level: regional,  
urban and local hot spots, events which,  
in a short time, determine extremely  
high concentration peaks superior to the  
average which, however, decrease as  
quickly. Since regional and urban hot  
spots deeply affect citizens' health and  
ecosystems preservation, a constant  
monitoring of the situation is  
important.*

*The article indicates the main  
monitoring strategies and techniques  
available at the moment, which can  
support measures and interventions  
for improving air quality in the urban  
tissue.*

**P**er inquinamento atmosferico si intende il fenomeno risultante dall'azione combinata di fattori antropici, chimico-fisici e meteorologici ad azione locale e contingente, nonché dalla re-

\* Direttore dell'Istituto sull'Inquinamento Atmosferico - C.N.R.

\*\* Primo Ricercatore dell'Istituto sull'Inquinamento Atmosferico - C.N.R.

\*\*\* Ricercatore dell'Istituto sull'Inquinamento Atmosferico - C.N.R.



FOCUS

ciproca interazione di tali fattori con fenomeni a scala regionale e globale, quali ad esempio gli eventi meteo-climatici (trasporto di masse d'aria a medio-lungo raggio, ecc.). Le città e gli agglomerati urbani di dimensioni inferiori giocano inoltre un ruolo critico nell'influenzare lo stato dell'inquinamento atmosferico, data la coesistenza di esseri umani, specie animali, nicchie ecologiche, materiali ed attività in aree relativamente limitate (Fenger, 1999).

La qualità dell'aria nelle aree urbane si può considerare risultante dalla sovrapposizione di tre diverse componenti di inquinamento: il fondo regionale, il fondo urbano e gli eventi *hot spot*, in cui gli inquinanti raggiungono in modo repentino, nel giro di poche ore, picchi di concentrazione molto superiori alla media, per poi decrescere altrettanto rapidamente. Di queste tre componenti le prime due, l'inquinamento regionale e quello urbano, incidono particolarmente tanto sulla salute umana quanto sulla conservazione degli ecosistemi, essendo responsabili di meccanismi di tossicità legati all'esposizione cronica. Il monitoraggio costante delle componenti dell'aria atmosferica, almeno di quelle per le quali è riconosciuta una potenzialità di rischio di nocività per la salute umana e per gli ecosistemi, è dunque di importanza critica.

La capacità di monitorare separatamente le componenti regionale, urbana e di *hot spot*, rappresenta infatti la chiave investigativa per definire misure ed interventi di contenimento dell'inquinamento atmosferico strettamente coerenti, per quanto possibile, con la natura dei diversi meccanismi che lo alimentano e, quindi, concretamente efficaci. In questo articolo vengono presentate e discusse le principali strategie e tecniche di monitoraggio degli inquinanti dell'aria ambiente disponibili ad oggi a supporto delle misure e degli interventi per il miglioramento della qualità dell'aria in ambiente urbano.

### La qualità dell'aria

La vigente normativa sulla qualità dell'aria ambiente (in particolare il D.L.vo 351/99, il D.M. 60/2002 ed il D.L.vo 183/2004, in recepimento delle corrispondenti direttive europee sulla qualità dell'aria ambiente), definisce infatti come inquinante atmosferico "...qualsiasi sostanza... [presente in aria ambiente]... in quantità e con caratteristiche tali da alterare le

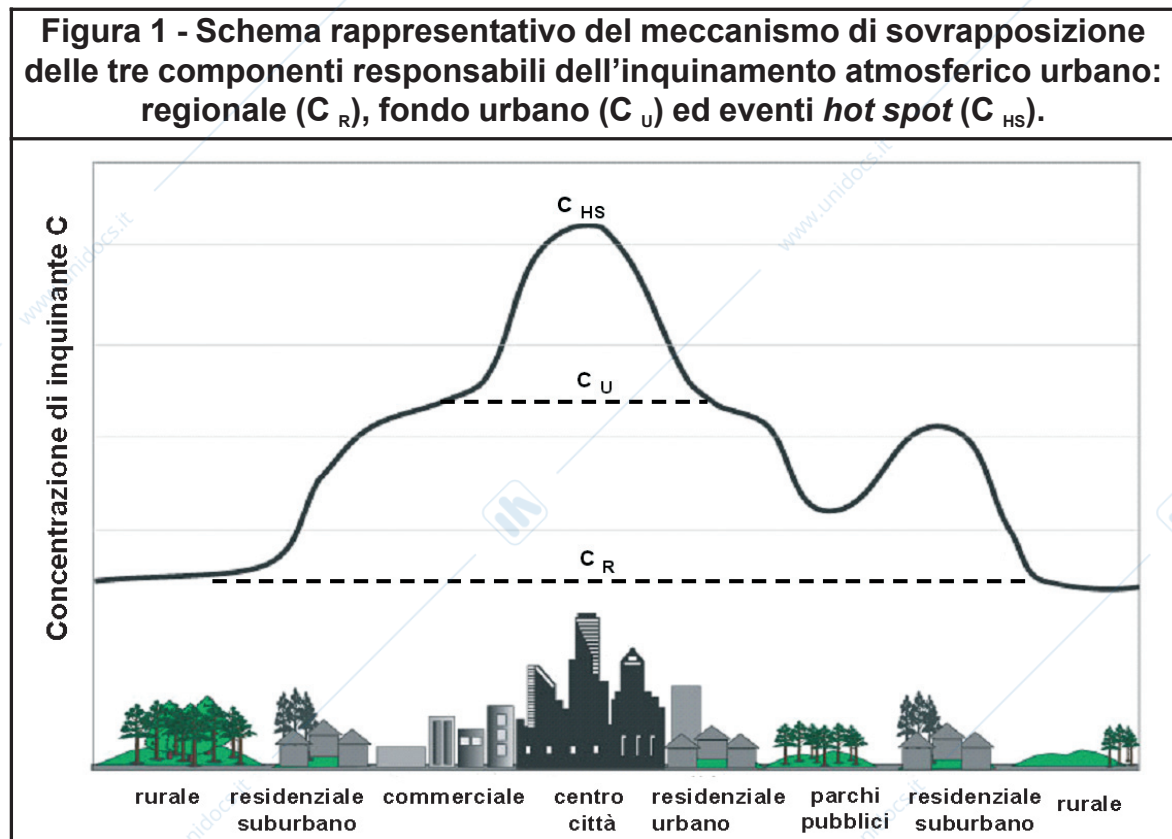


normali condizioni ambientali e di salubrità dell'aria; da costituire pericolo ovvero pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell'uomo; da compromettere le attività ricreative e gli altri usi legittimi dell'ambiente; da alterare le risorse biologiche e gli ecosistemi ed i beni pubblici e privati...”.

Questa definizione è inevitabilmente basata sulla definizione di concentrazione di una sostanza chimica, che sia o meno “naturalmente presente” nella composizione dell'atmosfera, in quanto è proprio l'entità della concentrazione, e non la sola presenza, a determinare il grado di nocività delle sostanze e quindi anche degli inquinanti atmosferici.

Nella valutazione della qualità dell'aria ambiente le misure della concentrazione in atmosfera, ovvero della quantità di specie che è presente nell'unità di volume di aria atmosferica, si misurano in  $\text{g m}^{-3}$ ; ppm, ppb, ecc. e si intendono effettuate a livello del suolo, al fine di poterle riferire agli strati d'aria (bassa troposfera) più direttamente interessati dalle attività antropiche.

In Fig. 1 è mostrato uno schema rappresentativo del meccanismo di sovrapposizione delle tre componenti di inquinamento la cui sovrapposizione, come già anticipato, è responsabile delle variazioni di concentrazione, dei superamenti dei limiti di legge, ecc.



FOCUS

Nelle aree rurali i livelli di inquinamento dipendono essenzialmente dal trasporto a medio-lungo raggio di inquinanti che si spostano con le masse d'aria provenienti da altre zone, nonché da situazioni meteorologiche di stagnazione della bassa atmosfera che favoriscono la formazione di inquinanti di natura secondaria (ovvero prodotti da reazioni chimiche tra inquinanti primari, immessi direttamente in atmosfera da diverse sorgenti naturali ed antropiche). I livelli di concentrazione che ne risultano (indicati in *Fig. 1* con  $C_R$ ), in genere decisamente inferiori a quelli delle aree urbane, sono quindi indicativi del peso di forzanti esterne quali appunto la situazione meteorologica e la stessa geografia della regione, sui livelli complessivi di inquinanti misurati e variano con bassa risoluzione temporale (ordine di settimane o mesi).

Al contributo regionale si sovrappone, nelle aree urbane, quello dovuto all'insieme di attività antropiche, quali riscaldamento ed illuminazione degli ambienti chiusi, trasporto veicolare pubblico e privato, attività edilizie, costruzione e manutenzione di opere pubbliche, pavimentazioni stradali, ecc., il che genera un inquinamento atmosferico diffuso su tutta l'estensione urbana. L'inquinamento urbano diffuso varia, come è ragionevole attendersi, da zona a zona in funzione sia del tipo e periodicità di attività (commerciali, residenziali, ecc.), sia della topografia e della micrometeorologia locale. L'entità di tali fluttuazioni può essere considerata come la differenza tra la concentrazione di inquinante rilevata ad un sito di misura del fondo urbano e la concentrazione dello stesso inquinante misurata in aree rurali, ovvero  $C_U - C_R$  (si veda la *Fig. 1*), dove  $C_R$  può essere considerato costante rispetto alla risoluzione temporale con cui varia la componente di fondo urbano (1-2 giorni). Tale componente rappresenta una criticità nei sistemi di gestione per il controllo dell'inquinamento atmosferico. Essa infatti dipende da sorgenti di emissione, puntuali o ancor più diffuse, l'attività delle quali è direttamente legata alla vita quotidiana dell'uomo e, quindi, necessariamente limitabili solo in scarsa misura ed in tempi molto lenti rispetto a quanto sarebbe richiesto per una riduzione consistente dei livelli di inquinamento urbano. Il monitoraggio di tale componente, quindi, è di primaria



importanza per la generazione di serie storiche di dati. Sulla base di queste ultime, infatti, è possibile valutare a lungo termine l'efficacia dei provvedimenti già intrapresi per migliorare la qualità dell'aria, nonché modellizzare in termini previsionali l'effetto di ulteriori provvedimenti di diversa natura, al fine di migliorarne le potenzialità prima che vengano adottati.

L'occorrenza di eventi *hot spot*, infine, è il fattore principalmente responsabile, nel breve termine, dei superamenti dei limiti e valori di soglia degli inquinanti atmosferici. L'entità di tali eventi, che rappresenta il contributo dell'inquinamento locale alla qualità dell'aria, può essere considerata come la differenza tra la concentrazione di un inquinante durante un evento *hot spot* e la concentrazione dello stesso inquinante, misurata allo stesso sito, in un giorno non interessato da particolari eventi di inquinamento. Considerato che gli eventi *hot spot* hanno carattere contingente e subitaneo, ma breve durata, è ragionevole considerare che limitare la loro entità e frequenza di accadimento richiede misure di riduzione a breve termine, come tali quindi di più semplice ed immediata applicazione rispetto a quelle da progettare per la riduzione del fondo urbano dovuto ad inquinamento diffuso.

### Il monitoraggio dell'aria ambiente

Un primo aspetto che occorre sottolineare è che la copertura spaziale e la definizione temporale delle misure effettuate influenzano il grado di rappresentatività delle misurazioni effettuate rispetto allo stato di inquinamento dell'area in studio. In generale è necessario valutare se lo schema di monitoraggio debba essere impostato in modo da prediligere una ampia risoluzione e copertura spaziale oppure una definizione temporale elevata. Tale decisione, naturalmente, dipende innanzitutto dalla disponibilità tecnica di strumenti di misura di elevata sensibilità strumentale, sia in termini di limiti di rivelabilità delle specie misurate, sia in termini di frequenza di rilevazione del segnale ed elaborazione del dato finale di concentrazione. Un'ampia copertura spaziale permette di ottenere informazioni dettagliate sulla distribuzione spaziale degli inquinanti monitorati nell'area in studio, consi-



FOCUS

derando però la loro concentrazione mediata nel tempo. Questo tipo di strategia si adotta, in genere, nel monitoraggio delle aree rurali e di fondo regionale, data la bassa frequenza con cui le concentrazioni degli inquinanti atmosferici variano nella componente regionale, come già discusso nel paragrafo precedente.

Il monitoraggio ad elevata risoluzione temporale costituisce invece una scelta obbligata quando il fine è quello di valutare le variazioni di concentrazione in aria degli inquinanti da un giorno al successivo o, con alcune tecniche di misura, anche con risoluzione oraria o inferiore. Questo è il caso del monitoraggio delle componenti di fondo urbano e degli eventi *hot spot*. In entrambi tali casi è necessario generalmente rinunciare ad un numero di punti di misura elevato, considerando che le strumentazioni per misure a medio-alta risoluzione temporale hanno costi discretamente elevati, e si perde quindi l'informazione sulla distribuzione spaziale. Quest'ultimo aspetto è particolarmente critico rispetto alla confrontabilità dei dati di misura effettuati, ad esempio, in parallelo a siti di uguale tipologia ma dislocati in punti diversi dell'area in studio. Se le peculiarità locali dei siti selezionati non sono almeno in parte sovrapponibili, ad esempio in termini di condizioni meteo-climatiche o di altri requisiti, quali quelli riportati nella legislazione per l'ubicazione su macro- e microscala dei punti di monitoraggio, le valutazioni ottenute nel confrontare i dati sono fuorvianti e poco significative dal punto di vista ambientale.

Un ulteriore aspetto da considerare, soprattutto nel caso delle misure di materiale particolato  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$ , è rappresentato dall'impiego di strumenti basati su metodi di misura che differiscono dal metodo di riferimento. Ciò infatti implica una serie di problemi legati alla certificazione dell'equivalenza dello strumento impiegato rispetto a quelli basati sul metodo di riferimento indicato in legislazione.

Le tecniche di monitoraggio possono essere suddivise essenzialmente in cinque tipi che presentano caratteristiche diverse. In *Tab. 1* sono presentati vantaggi e svantaggi di ogni gruppo di tecniche, insieme alla componente di inquinamento atmosferico, delle tre discusse in precedenza, meglio rappresentata da ogni tipo di tecnica.



Tabella 1 - Confronto tra le diverse tecniche di monitoraggio degli inquinanti atmosferici		
	Vantaggi	Svantaggi
Monitoraggio automatico con analizzatori	Dati a breve termine, dati on line (inquinamento <i>hot spot</i> e di fondo urbano)	Costosi, richiedono specializzazione e manutenzione
Monitoraggio con tubi di diffusione (denuder)	Speciazione per alcuni inquinanti come ad esempio HONO e HNO <sub>3</sub> (inquinamento di fondo regionale)	Costo mediamente elevato, necessità di un forte impiego di mano d'opera a meno di impiegare dispositivi automatizzati
Monitoraggio remoto	Utile vicino alle sorgenti di inquinamento per l'identificazione, dispositivi multicomponente, dati risolti su un cammino lineare	Costosi, richiedono specializzazione, dati non confrontabili semplicemente con i dati puntuali
Monitoraggio tramite sensori	Portatili, basso costo, semplici da usare (inquinamento <i>hot spot</i> )	Minimo livello rilevabile elevato
Monitoraggio mediante campionatori diffusivi (o passivi)	Basso costo, semplicità d'uso, utili per effettuare screening e mappature (inquinamento di fondo regionale ed urbano)	In generale forniscono un dato mediato su periodi variabili da 1 a 2 settimane

### Metodi di misura degli inquinanti atmosferici

Considerata l'eterogeneità degli inquinanti presenti nell'aria, che si trovano prevalentemente in forma gassosa (monossido di carbonio, benzene, COV, ossidi di azoto e zolfo, ecc.) o solida (particelle atmosferiche), i metodi di misura utilizzati tradizionalmente risentivano di notevoli errori, connessi con la difficoltà di ricavare, nella fase di campionamento, una rappresentazione corretta proprio delle fasi gassosa e particellare. La tecnica di misura tradizionale si basa infatti sull'arricchimento del campione di aria atmosferica nel sistema di campionamento, che consiste nella raccolta del materiale particellare su un supporto di filtrazione (di materiale opportuno), seguita dall'assorbimento dei gas mediante reattivi liquidi o solidi. Tale metodo determina tuttavia sensibili alterazioni delle condizioni di equilibrio dovute non solo a ritenzio-



FOCUS

ne delle specie gassose sul filtro ma anche alla parziale volatilizzazione da esso di composti aventi volatilità non trascurabile. Ad esempio, per la valutazione di solfati ed acido solforico il semplice uso di mezzi filtranti portava a possibili artefatti positivi (sovrastima di solfati), dovuti ad interazione del biossido di zolfo con il particolato depositato su filtro, come pure a possibili artefatti negativi (sottostima di acido solforico), dovuti a parziale neutralizzazione dell'acidità presente sul filtro ad opera di ammoniaca.

*Tubi di diffusione (denuder)* - Molti dei problemi associati con la discriminazione gas-particelle sono stati superati mediante l'uso dei tubi di diffusione (denuder), ovvero di tubi di vetro cilindrici (di lunghezza pari ad alcune decine di centimetri e aventi diametro interno di qualche millimetro) la cui superficie interna viene ricoperta con una sostanza in grado di reagire chimicamente con la specie gassosa che si vuole determinare. Mediante una apposita pompa l'aria atmosferica viene aspirata attraverso il denuder e, in condizioni di flusso laminare, durante il passaggio dell'aria le specie gassose diffondono sulle pareti del tubo, ove reagiscono chimicamente con il ricoprimento restando trattenute da esso, mentre le particelle, a causa del loro molto più basso coefficiente di diffusione, fuoriescono inalterate e possono essere raccolte su uno o più filtri posti a valle. Al termine del campionamento i denuder ed i filtri vengono dibattuti per essere estratti con opportune soluzioni acquose, ed i campioni risultanti vengono analizzati mediante cromatografia ionica o altre appropriate tecniche analitiche. I denuder a geometria cilindrica sono però soggetti ad una notevole limitazione dovuta al fatto che la lunghezza di tali dispositivi (inferiore al metro) implica che una buona efficienza di assorbimento può essere ottenuta solo operando a portate volumetriche ridotte (1-2 l/min). Ciò comporta, oltre ad una scarsa maneggevolezza d'uso, l'impossibilità di effettuare campionamenti di breve durata, soprattutto in atmosfere poco inquinate, come pure di collegare i denuders a dispositivi di classificazione granulometrica. Queste difficoltà sono state superate mediante l'introduzione di denuder a geometria anulare e ad alta efficienza, consistenti in due tubi concentrici posti in modo che l'aria possa fluire attraverso l'intercapedine a sezione di corona circolare posta fra i due tubi. Denuder anulari



della lunghezza di 20 cm, aventi diametro interno ed esterno rispettivamente di 30 e 33 millimetri possono operare a flussi fino a 20 l/min mantenendo, ad esempio, un'efficienza di cattura per il biossido di zolfo superiore al 95%; questi flussi di lavoro sono inoltre perfettamente compatibili con quelli dei dispositivi per la classificazione granulometrica e dei mezzi di filtrazione. Le ridotte dimensioni dei denuder a geometria anulare permettono di porre più denuder in serie, consentendo la determinazione simultanea di più specie inquinanti.

*Dispositivi diffusionali* - Grazie alle sue caratteristiche di semplicità ed economicità, il campionamento mediante dispositivi diffusionali viene utilizzato con sempre maggiore frequenza e per un numero sempre maggiore di inquinanti (ossidi di azoto, ozono, biossido di zolfo, ammoniaca ecc.). Questi campionatori, che non richiedono l'uso di dispositivi di aspirazione e quindi di energia elettrica, possono essere dislocati (secondo griglie regolari o secondo schemi determinati in base all'analisi delle caratteristiche territoriali dell'area di studio e della tipologia di fenomeno da investigare) in un gran numero di esemplari nell'area di interesse, che risulta quindi "saturata" (da cui l'espressione comune nel linguaggio tecnico anglosassone di "saturation monitoring"). Il basso flusso equivalente di aspirazione consente di prolungare il campionamento per periodi di settimane-mesi. L'attenzione viene quindi posta non alla variazione della concentrazione dell'inquinante nel tempo breve, ma alla distribuzione spaziale della concentrazione media nel periodo in oggetto. Al termine del campionamento i dispositivi vengono trasferiti in laboratorio ed analizzati. Successivamente, i dati provenienti dai campionatori passivi possono essere sottoposti ad un trattamento geostatistico, che ne permette l'estendibilità all'intera area di studio. Questa fase di trattamento del dato è ugualmente delicata ai fini della qualità dei risultati. Il prodotto finale è una mappa descrittiva della concentrazione dell'inquinante nell'area presa in esame. Tali mappe, o carte di concentrazione, rappresentano le zone, dell'area in studio, dove ogni inquinante assume una concentrazione (in seguito alla sua distribuzione nell'area) compresa in un certo intervallo di valori. Le diverse classi di concentrazione sono generalmente definite rispetto ai valori limite (o soglia) di legge e sono identificate da diversi colori secondo una gradazione colo-



FOCUS

rimetrica. I risultati descritti con carte di concentrazione delle sostanze inquinanti sono influenzati, oltre che dalle metodiche analitiche impiegate, dalla strategia utilizzata per posizionare i campionatori e dalle procedure di interpolazione utilizzate per “spazializzare” i dati. La scelta degli schemi di posizionamento dei campionatori e la selezione dell'algoritmo per l'analisi spaziale dei dati deve essere condotta quindi in modo ragionato, previa una conoscenza dettagliata del fenomeno e delle caratteristiche territoriali dell'area di studio.

*Determinazione di specie gassose tramite sensori* - Un'ulteriore possibilità attualmente oggetto di studi di validazione in confronto a tecniche tradizionali è offerta dall'uso della tecnologia dei sensori a stato solido. Le specie che possono essere analizzate, e per le quali esistono sufficienti evidenze e risultati sperimentali sono ad oggi CO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> e Benzene. La determinazione di NO<sub>2</sub> è in generale invece ad uno stadio ancora di sperimentazione e i dati ottenuti con questa tecnica devono essere valutati attentamente. In generale i sensori sono contenuti in una centralina di piccole dimensioni, autonoma a basso consumo energetico, controllabile da remoto ed in grado di trasmettere i dati rilevati in tempo reale.

Queste unità di monitoraggio ambientale sono nate con l'intento di offrire una tecnologia a basso costo, compatta, versatile ed affidabile di supporto e/o alternativa alla strumentazione analitica convenzionale.

Il fenomeno che sta alla base del funzionamento dei sensori a semiconduttore è l'adsorbimento sulla superficie di ioni ossigeno che reagiscono con i gas inquinanti presenti in atmosfera. Questi sensori sono costituiti praticamente da un supporto in materiale variabile (allumina, silicio, ceramica) da una resistenza riscaldante e da uno strato di materiale sensibile (film) collegato ad una coppia di elettrodi. Alla temperatura di lavoro si instaurano un insieme di reazioni elettrochimiche superficiali tra l'ossigeno atmosferico e i granuli dell'ossido sinterizzati. Le molecole di ossigeno adsorbite e ionizzate negativamente (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) vengono direttamente coinvolte nello scambio elettronico con il materiale sensibile. Tale fenomeno modula l'altezza della barriera di potenziale intergranulare che regola il flusso elettronico fra i grani. In presenza di gas riducenti, parte delle molecole di ossigeno superficiali reagiscono con il gas, liberando elettroni che abbassano la resistività tra i



granuli; il valore di resistività risultante è inversamente proporzionale alla concentrazione del gas, collegando al sensore un opportuno circuito elettronico è possibile ottenere un valore di tensione che possiamo poi tradurre in concentrazione di gas. In presenza invece di gas ossidanti la reazione porta a una diminuzione degli elettroni liberi e a un aumento della barriera di potenziale tra i granuli e quindi della resistenza del sensore. Dal punto di vista tecnico-costruttivo la centralina si compone di un'unità principale molto compatta che ospita l'elettronica, il sistema di conversione analogico-digitale, una scheda con microprocessore, il modem di trasmissione dati e l'alloggiamento dei sensori; ed una seconda sub-unità in cui è alloggiato il sistema di alimentazione. Il software di gestione della centralina è modulabile secondo le diverse esigenze, il campionamento dei gas viene effettuato ogni pochi secondi, la strumentazione è in grado di fornire un dato mediato su una base temporale a scelta e le chiamate alla centralina per lo scarico da remoto dei dati sono gestite in automatico da una architettura di rete dedicata.

### Il monitoraggio della stabilità atmosferica

Gli eventi durante i quali l'inquinamento atmosferico assume una particolare intensità sono il risultato della coincidenza di più fattori sfavorevoli. A seconda del tipo di evento (primario, secondario, naturale) assumono diverso peso l'elevato tasso di emissione degli inquinanti, la durata e l'intensità dell'insolazione, i processi di trasformazione chimico-fisica, la direzione di provenienza e l'intensità del vento. In tutti i casi, tuttavia, un ruolo centrale è svolto dalle condizioni di rimescolamento dello strato limite. La modulazione della concentrazione atmosferica degli inquinanti nel breve periodo (ore, giorni), pari in genere a poco più di un ordine di grandezza, è infatti per la maggior parte dovuta a variazioni nel potere dispersivo degli strati inferiori dell'atmosfera, mentre le variazioni nei processi di generazione ed immissione in atmosfera sono in genere molto più contenute. Appare quindi particolarmente importante disporre di uno strumento diagnostico in grado di individuare le situazioni di scarso rimescolamento atmosferico, che fatalmente conducono ad un incremento della concentrazione di materiale particellare e ad un peggioramento della qualità dell'aria urbana.



FOCUS

La valutazione delle proprietà di rimescolamento della bassa atmosfera può essere effettuata mediante la misura della radioattività naturale dovuta alla progenie del Radon, gas radioattivo e chimicamente inerte che viene emesso dal sottosuolo con un flusso che si può considerare costante su una scala temporale di alcuni giorni e su una scala spaziale di alcuni chilometri.

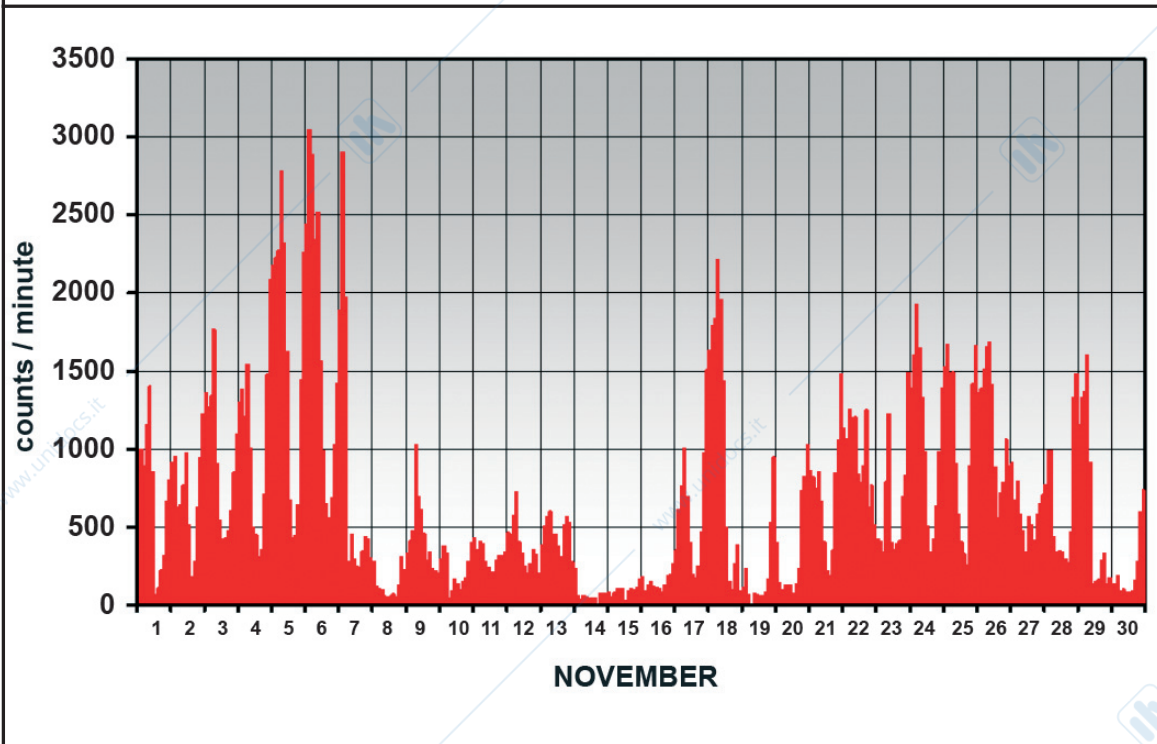
La concentrazione atmosferica del Radon e dei suoi prodotti di decadimento radioattivo è quindi strettamente dipendente dal potere di diluizione dell'atmosfera e la misura della radioattività naturale consente di acquisire informazioni sul grado di rimescolamento degli strati atmosferici più vicini al suolo: in caso di rimescolamento convettivo o avvertivo l'accumulo di Radon nello strato limite è ostacolato e quindi il valore della radioattività naturale è basso e con piccole modulazioni; in caso di stabilità atmosferica l'accumulo di Radon è invece favorito ed il valore della radioattività naturale cresce rapidamente fino a raggiungere valori elevati.

Sulla base di serie storiche di dati di radioattività naturale collezionati nell'area di Roma, è stato possibile metter in luce la stretta relazione fra rimescolamento atmosferico ed episodi acuti di inquinamento, sia da specie primarie, ovvero che una volta emesse in atmosfera non subiscono trasformazioni chimiche (benzene, monossido di carbonio), sia da materiale particellare e da inquinanti fotochimici (secondari). In particolare, le condizioni critiche per l'insorgenza di questi episodi sono rappresentate da stabilità notturna molto intensa e ripetuta per più giorni consecutivi, condizione tipica del periodo estivo, e da stabilità notturna accompagnata da scarso rimescolamento diurno, condizione, invece, tipica del periodo invernale. A seguito di questi studi è stato possibile mettere a punto una serie di indici sintetici che descrivono giornalmente le capacità di rimescolamento della bassa atmosfera e quindi la probabilità di un evento di accumulo degli inquinanti (Perrino e altri, 2001).

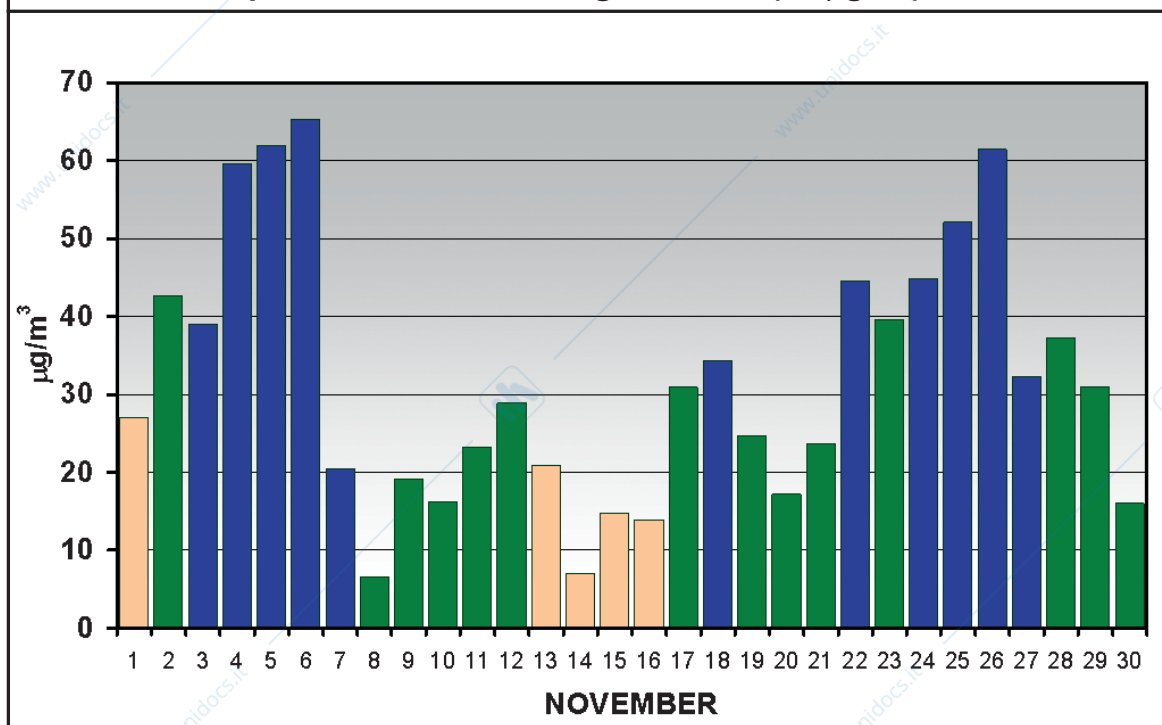
Le Fig. 2 e 3 riportano, a titolo di esempio, la variazione temporale della radioattività naturale (media oraria, Fig. 2) e della concentrazione di  $PM_{10}$  (media giornaliera, Fig. 3) durante un mese della stagione fredda. In Fig. 3 in blu sono anche evidenziati i giorni in cui la stabilità atmosferica ha causato il superamento dei limiti di legge per la concentrazione giornaliera ( $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).



**Figura 2 - Esempio di variazione temporale della radioattività naturale (media oraria) in un mese della stagione fredda. I massimi corrispondono alle ore più critiche in termini di maggiore stabilità atmosferica.**



**Figura 3 - Esempio di variazione temporale della concentrazione di PM<sub>10</sub> (media giornaliera) durante un mese della stagione fredda. In blu i giorni in cui la stabilità atmosferica ha causato il superamento dei limiti di legge per la concentrazione giornaliera (50 µg/m<sup>3</sup>).**



FOCUS

## Prospettive di innovazione nel monitoraggio delle sorgenti di particolato atmosferico

La criticità del problema dell'inquinamento da materiale particolato deriva sia dalla sempre maggiore consapevolezza da parte dei cittadini riguardo alla nocività delle particelle sospese in atmosfera, sia dall'introduzione di limiti di concentrazione per il PM nella legislazione comunitaria e nazionale. È quindi divenuto urgente e necessario ampliare ed approfondire le conoscenze sulle sorgenti del materiale particolato, non solo per mere finalità scientifiche di conoscenza, ma anche per una efficace protezione della salute della popolazione esposta, ovvero per la predisposizione di provvedimenti e piani di risanamento delle aree urbane che siano il più possibile efficaci.

Le sorgenti atmosferiche di PM sono tradizionalmente suddivise in naturali ed antropiche; queste due categorie sono caratterizzate non solo da una differente composizione chimica (e quindi differenti effetti sull'ecosistema e sulla salute umana), ma anche da una diversa possibilità di intervento sulla concentrazione degli inquinanti. Da quest'ultimo punto di vista è fondamentale anche la distinzione fra la componente primaria e quella secondaria: nel caso degli inquinanti secondari il legame fra riduzione delle emissioni e riduzione della concentrazione risulta, infatti, molto più debole che nel caso degli inquinanti primari. Risulta quindi necessario discriminare le varie componenti del materiale particolato in atmosfera (naturale ed antropogenica, primaria e secondaria, organica ed inorganica) ed individuare il contributo relativo delle diverse e molteplici sorgenti, soprattutto nelle complesse aree urbane.

Questo non facile obiettivo può essere raggiunto mediante l'utilizzo contemporaneo di più tecniche, sia analitiche che modellistiche, statistiche e di analisi dati. Il primo e fondamentale passo verso l'individuazione e la caratterizzazione delle sorgenti del materiale particolato resta comunque costituito dall'analisi chimica delle sue componenti principali. Un quadro complessivo e chiaro della composizione del PM è infatti la base su cui effettuare successive elaborazioni, anche di tipo statistico, e su cui validare eventuali simulazioni modellistiche.

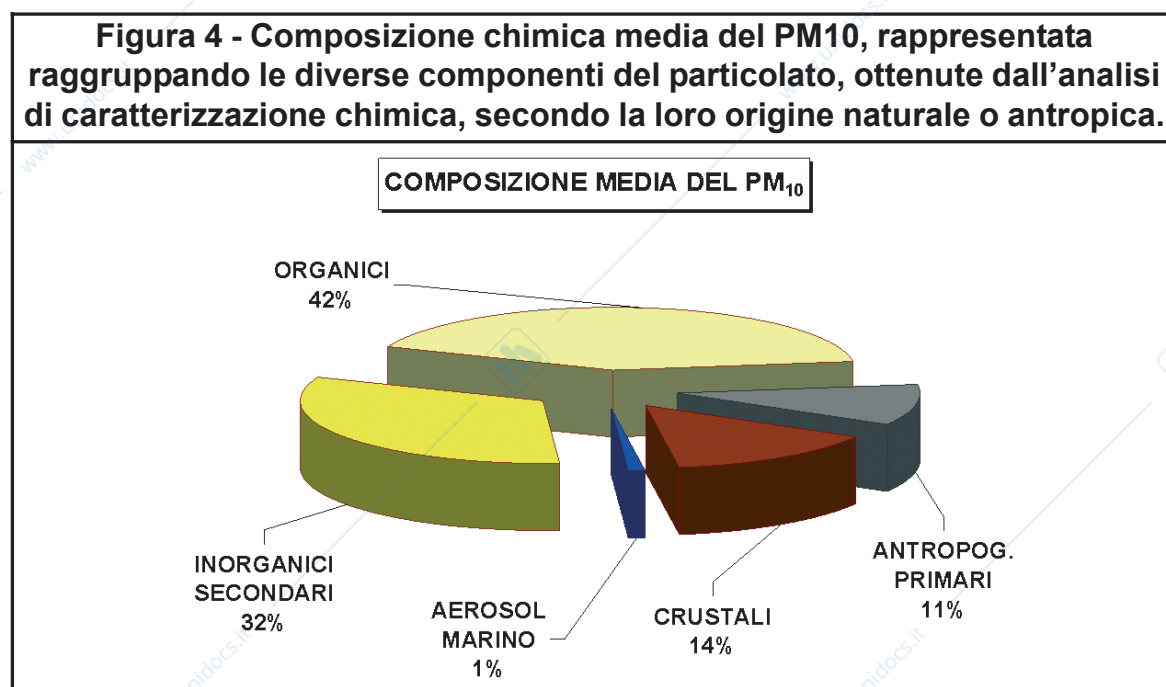
Un efficace metodo per l'analisi completa dei macrocomponenti del PM (intendendo come tali quelli la cui concentrazione atmosferica costi-



tuisce oltre l'1% del totale del PM) è costituito dal campionamento della frazione granulometrica di interesse, ad esempio il PM<sub>10</sub>, su due supporti filtranti diversi. Sul primo, in quarzo, può essere determinato il contenuto in carbonio organico ed elementare mediante analisi termo-ottica. Il secondo, in Teflon, viene sottoposto all'analisi, non distruttiva, per fluorescenza di raggi X, che permette di determinare il contenuto in metalli con particolare riguardo alle specie di provenienza crustale (silicio, alluminio, calcio, ferro). Successivamente, la membrana in Teflon è estratta in ultrasuoni mediante un'opportuna soluzione acquosa e l'estratto sottoposto ad analisi in cromatografia ionica per la determinazione di anioni e cationi.

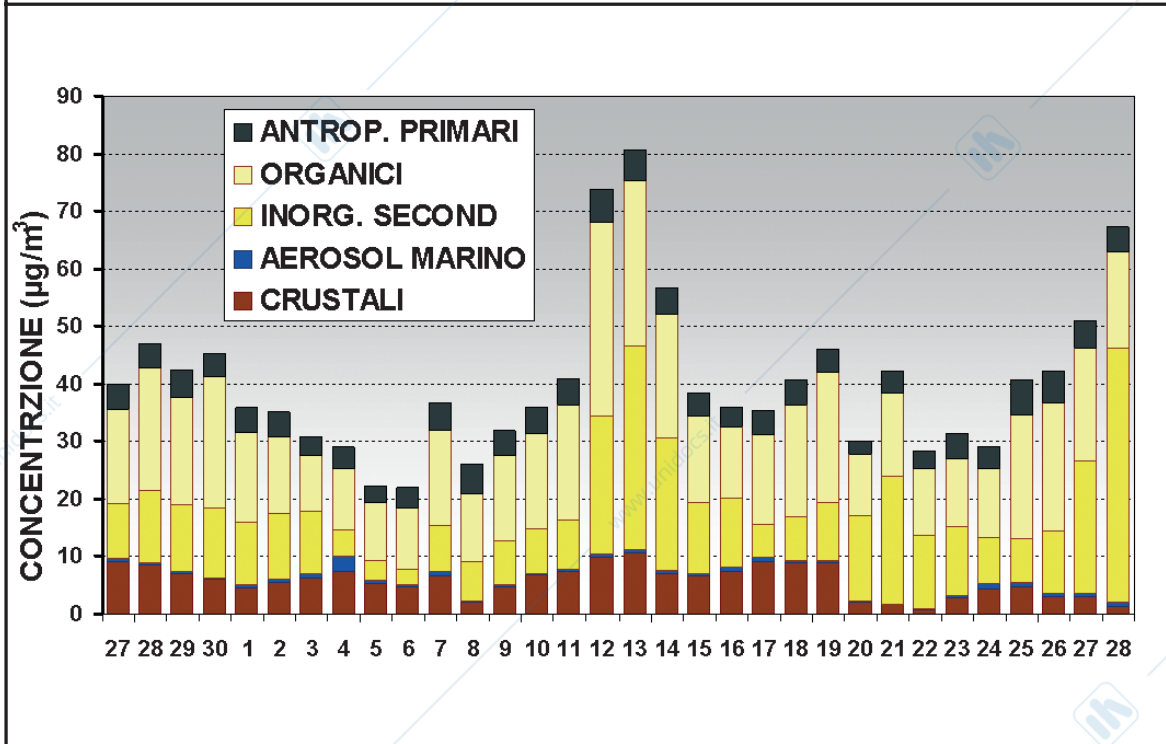
L'applicazione di questo metodo, che riesce con un numero limitato di analisi a fornire un quadro particolareggiato delle diverse componenti del PM, permette di mettere in luce sia gli eventi di origine naturale (sabbie di origine nord-africana, aerosol marino), sia gli eventi di tipo antropogenico. La prima tipologia di eventi è caratterizzata da una netta variazione della composizione del PM, con un chiaro incremento della componente crustale o del sale marino. Per il secondo tipo di eventi, invece, il materiale particellare non mostra particolari variazioni di composizione ma soltanto un netto incremento della concentrazione, dovuto, in massima parte, alle scarse capacità dispersive dell'atmosfera (Perrino e altri, 2007).

Le Fig. 4, 5 e 6 mostrano un esempio dei risultati ottenibili dalla caratterizzazione chimica del particolato atmosferico.

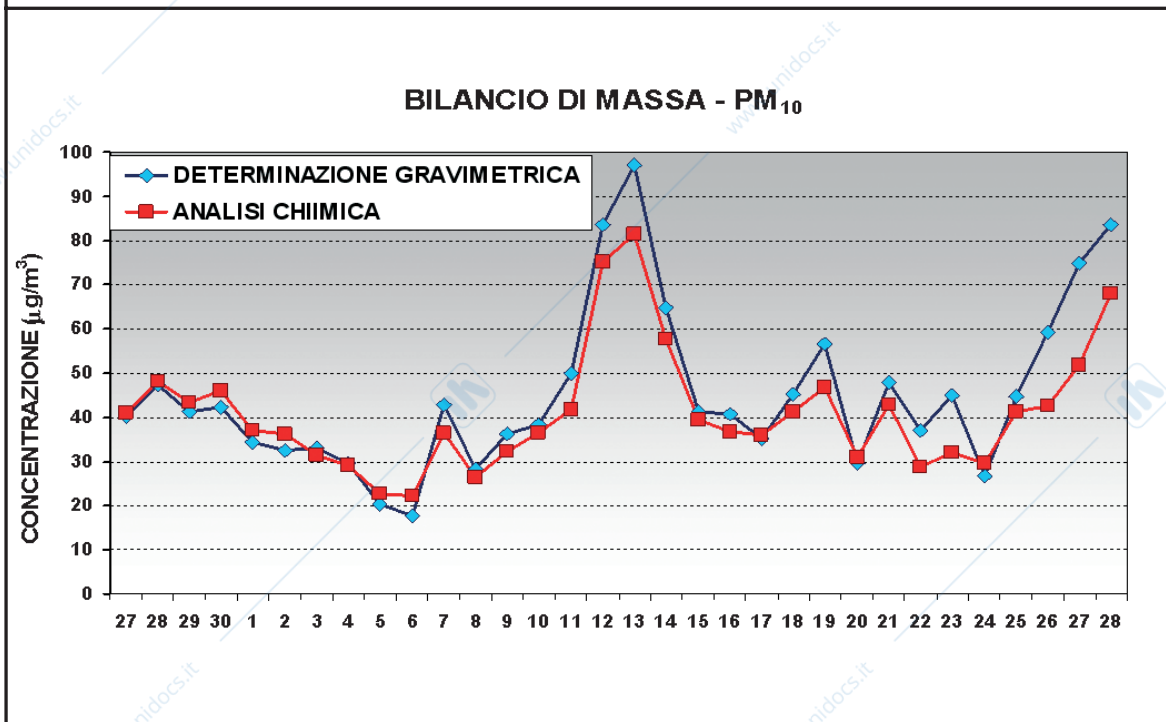




**Figura 5 - Fluttuazione giornaliera delle componenti chimiche del PM<sub>10</sub>, raggruppate in classi di origine naturale o antropica, in un'area del nord Italia (ottobre-novembre).**



**Figura 6 - Confronto fra la somma delle componenti del PM<sub>10</sub> determinate dalla caratterizzazione chimica e la determinazione gravimetrica della concentrazione di massa per il PM<sub>10</sub> in un'area del nord Italia (periodo ottobre-novembre).**



In aggiunta all'analisi dei macrocomponenti, sul medesimo supporto in teflon è possibile effettuare, con l'ottimizzazione dei costi della fase di prelievo, anche l'analisi degli elementi in tracce, il che costituisce un importante supporto nella caratterizzazione del PM sia dal punto di vista tossicologico sia per il possibile impiego degli elementi come traccianti di particolari sorgenti emmissive. In quest'ambito, una strada molto promettente è costituita dall'impiego di metodi analitici che prevedono l'analisi multielementare mediante ICP sia della stessa soluzione sottoposta ad analisi ionica (*frazione estraibile*) che del residuo, quantitativamente sottoposto a digestione acida mediante microonde (*frazione residua*) (Canepari e altri, 2006). L'analisi comparata delle due frazioni chimiche su campioni già frazionati dimensionalmente (ad esempio  $PM_{10}$  e  $PM_{2.5}$ ) consente di ottenere utili informazioni su processi, quali il risollevarimento delle polveri depositate nelle aree urbane, che, allo stato attuale delle conoscenze, pongono notevoli difficoltà di individuazione e caratterizzazione.

L'analisi dei componenti in tracce consente inoltre di avere a disposizione informazioni ulteriori sulle sorgenti emmissive del PM. Tra le specie presenti in tracce nel PM vi sono elementi, tra i quali molti metalli pesanti e semi-metalli, e idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Tali specie assumono un'importanza critica nell'identificazione e nel monitoraggio delle sorgenti di PM, in quanto esse si comportano dal punto di vista ambientale come traccianti di sorgente, ovvero la loro presenza in un campione di particolato atmosferico è riferibile al contributo selettivo di una specifica categoria di sorgenti e non ad altre.

L'identificazione, mediante caratterizzazione chimica, delle specie presenti in tracce, unita alla determinazione delle macrocomponenti del PM (utilizzate, come già descritto, per la chiusura del bilancio di massa) permette la generazione di banche dati, che possono avere dimensioni importanti sia per estensione spaziale (scala regionale) e temporale (annuale), sia per la varietà di componenti chimiche (macro ed in tracce) determinate, sia infine per la diversità di tipologie di siti considerata (da traffico a fondo regionale).

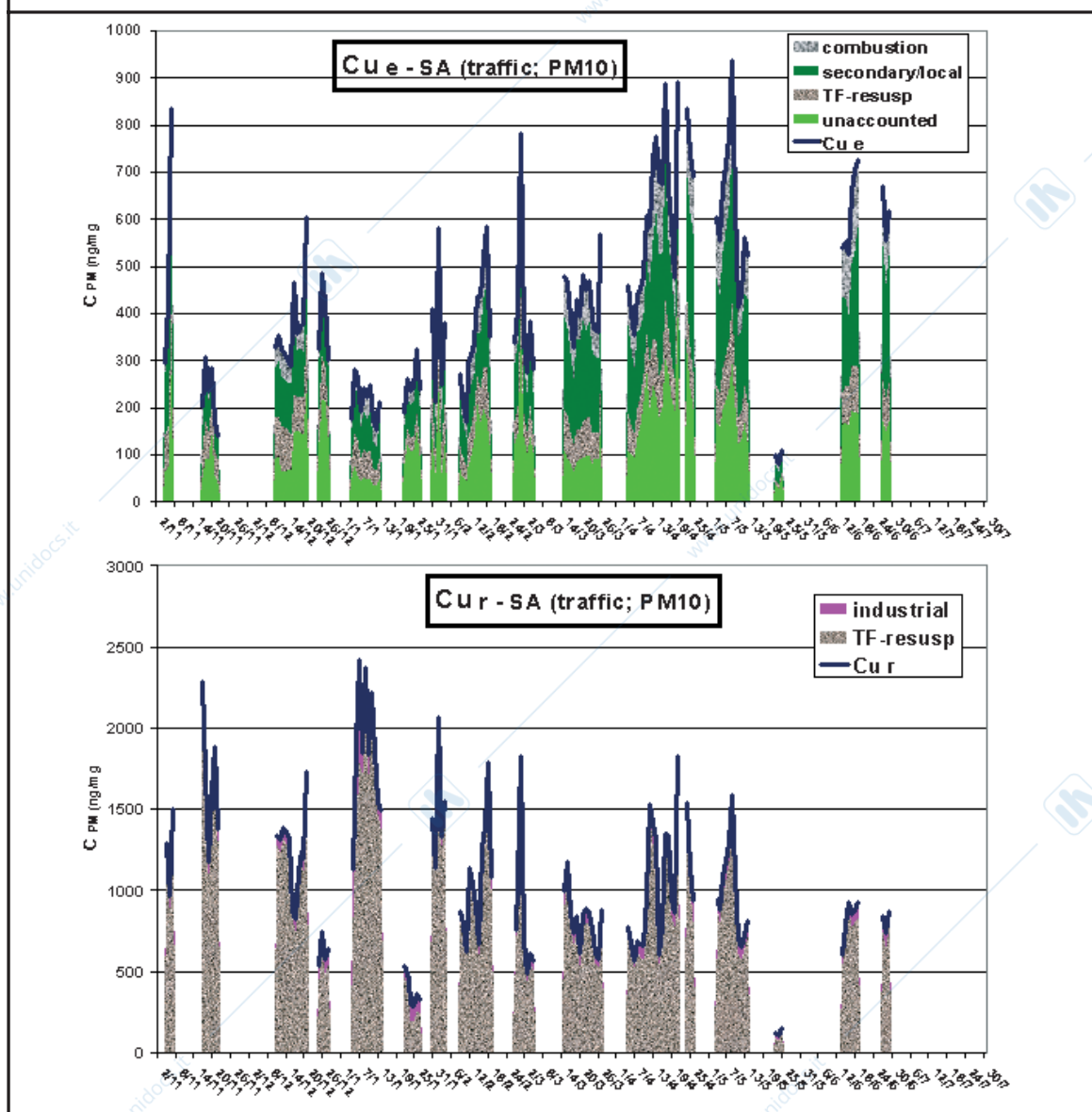
A tali banche dati è possibile applicare modelli di calcolo per l'identificazione delle principali categorie di sorgenti e per la stima (al recettore, ovvero al sito di misura) dei contributi di ogni categoria (*source appor-*



FOCUS

tionment) al materiale particellare raccolto. Tra i modelli più utilizzati si ricordano quelli basati sull'impiego dell'analisi statistica multivariata. In particolare, il Metodo dei Punteggi Fattoriali Assoluti (APCS) è stato elaborato in tempi recenti specificamente per il trattamento multivariato di dati di caratterizzazione chimica del PM raccolto su filtro, i quali richiedono una particolare attenzione analitica e di interpretazione statistica. Il metodo APCS inoltre presenta il vantaggio non trascurabile di non richiedere l'utilizzo di un software dedicato, essendo basato sull'estrazione delle componenti principali e sull'analisi di regressione li-

**Figura 7 - Profilo di sorgente del rame (Cu) ottenuto dopo frazionamento chimico in forme solubili (grafico in alto) ed insolubili (grafico in basso) e trattamento statistico multivariato mediante il metodo APCS.**





neare multipla, normalmente eseguibili dai comuni software di elaborazione statistica. Lo stesso modello permette inoltre di stimare i profili di sorgente, che rendono conto di quanto ogni categoria di sorgente influenzi selettivamente ogni componente chimico determinato nel PM, evidenziando quindi la presenza di eventuali “traccianti di sorgente”.

In Fig. 7 viene riportato, a titolo d'esempio, il profilo di sorgente del rame (Cu) ottenuto mediante applicazione del metodo APCS ai dati di caratterizzazione del PM10 (raccolto giornalmente ad un sito di traffico) mediante frazionamento chimico e determinazione analitica dei componenti in tracce nelle frazioni estraibile (indicata in figura con Cu *e*) e residua (indicata in figura con Cu *r*). Come evidente in figura, le sorgenti responsabili delle forme chimiche del rame solubili (determinate nella frazione estraibile) ed insolubili (determinate nella frazione residua) sono molto diverse. In particolare la frazione residua è da attribuirsi quasi esclusivamente al risollevarimento di polveri stradali da traffico veicolare; il rame insolubile può dunque essere ragionevolmente considerato un tracciante di tale categoria di sorgente.

## Conclusioni

La qualità dell'aria nelle aree urbane si può considerare risultante dalla sovrapposizione di tre diverse componenti di inquinamento: il fondo regionale, il fondo urbano e gli eventi *hot spot*, rispettivamente indicativi del peso di forzanti esterne (quali la situazione meteorologica e la stessa geografia della regione), dell'influenza dell'inquinamento diffuso da attività antropiche nelle città e dell'influenza delle sorgenti puntuali di inquinamento locale sui livelli complessivi di inquinanti in atmosfera misurati alle stazioni di monitoraggio. Al fine di valutare in modo differenziato tali componenti e, quindi, poter definire misure ed interventi di contenimento dell'inquinamento atmosferico strettamente coerenti, per quanto possibile, con la natura dei diversi meccanismi che lo alimentano, è necessario che vengano adottate strategie e tecniche di monitoraggio altrettanto differenziate in funzione della componente di inquinamento considerata. Le diverse tecniche di monitoraggio, degli inquinanti gassosi e particellari, delle proprietà di rimescolamento della bassa atmosfera e delle sorgenti del materiale particolato (PM) sospeso





in atmosfera, presentate in questo lavoro, permettono di rispondere all'esigenza di uno studio dettagliato dei meccanismi che interagiscono nella generazione dell'inquinamento atmosferico urbano e forniscono prospettive di ricerca ed indagine verso l'adozione di strategie concretamente efficaci nel controllo e nella riduzione dell'inquinamento atmosferico stesso.

## Bibliografia

CANEPARI, S. - CARDARELLI, E. - PERRINO, C. - CATRAMBONE, M. - PIETRODANGELO, A. - STRINCONE, M. (2006) - *Two-stage chemical fractionation method for the analysis of elements and non-volatile inorganic ions in PM10 samples: application to real samples collected in Rome (Italy)*. Atmospheric Environment, 40, pp. 7908-7923.

FENGER, J. (1999) - *Urban air quality*. Atmospheric Environment: 33, pp. 4877-4900.

HERTEL, O. - DE LEEUW, F. - RAASCHOU-NIELSEN, O. - JENSEN, S. - GEE, D. - HERBARTH, O. - PRYOR, S. PALMGREN, F. - OLSEN, E. (2001) - *Human exposure to outdoor air pollution*. IUPAC Technical Report: Pure and Applied Chemistry: Vol. 73 (6), pp. 933-958.

PERRINO, C. - CANEPARI, S. - CARDARELLI, E. - CATRAMBONE, M. - SARGOLINI, T. (2007) - *Inorganic constituents of urban air pollution in the Lazio region (Central Italy)* - Environmental Monitoring and Assessment, 128, pp. 133-151.

PERRINO, C. - PIETRODANGELO, A. - FEBBO, A. (2001) - *An atmospheric stability index based on radon progeny measurements for the evaluation of primary urban pollution*. Atmospheric Environment, 35, pp. 5235-5244.

