

ISTITUTO NAZIONALE DI FISICA NUCLEARE

Sezione di Genova

INFN/TC-02/13 22 Maggio 2002

STUDIO DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO NELLE FRAZIONI FINE E GROSSA DEL PM10 NELLE CITTÀ DI FIRENZE, GENOVA, MILANO E NAPOLI NEL PERIODO 18 GENNAIO – 16 FEBBRAIO 2001

V. Ariola¹, L. Campajola², A. D'Alessandro¹, P. Del Carmine³, F. Gagliardi¹, F. Lucarelli³, P. A. Mandò³, G. Marcazzan⁴, R. Moro², S. Nava¹, P. Prati¹, G. Valli⁴, R. Vecchi⁴, A. Zucchiatti¹

¹⁾INFN-Sezione di Genova, Dip. Fisica Università di Genova, Genova, Italy²⁾INFN-Sezione di Napoli, Dip. Scienze Fisiche Università di Napoli, Napoli, Italy

³⁾INFN-Sezione di Firenze, Dip. Fisica Univ. di Firenze, Italy

⁴⁾Istituto Fisica Generale Applicata Università di Milano, Milano, Italy

Abstract

La composizione del particolato atmosferico in quattro grandi città italiane (Firenze, Genova, Milano e Napoli) è stata studiata con tecniche di Ion Beam Analysis (IBA). I campioni di particolato sono stati raccolti simultaneamente nelle quattro città durante le prime settimane del 2001 per mezzo di campionatori continui a due stadi (streaker samplers), che separano e raccolgono il particolato in due frazioni granulometriche (frazioni fine e grossa del PM10). L'andamento orario della concentrazione di una ventina di elementi è stato dedotto tramite misure PIXE (Particle Induced X-ray Emission), eseguite col setup di fascio esterno dell'acceleratore dell'INFN presso il Dipartimento di Fisica dell'Università di Firenze.

The composition of particulate matter in the atmosphere has been studied in four major italian towns (Florence, Genoa, Milan and Naples) by means of Ion Beam Analysis (IBA) techniques. The aerosol has been simultaneously collected in the four towns during the first weeks of 2001, by two-stage continuous streaker samplers, which separate the particulate matter in two fractions (fine and coarse fraction of PM10). The hourly concentrations in air of about 20 elements have been deduced by Particle Induced X-ray Emission, PIXE, analyses performed with the external proton beam facility of the 3 MV accelerator of INFN, at the Physics Department of the University of Florence.

PACS.: 07.88; 82.70.K

1. Introduzione

Il problema dell'inquinamento atmosferico da polveri sta diventando particolarmente delicato: studi epidemiologici sul legame tra livelli di inquinamento e danno alla salute si accompagnano ad iniziative legislative, a livello nazionale ed europeo, per la definizione di nuovi e più stringenti limiti sulla qualità dell'aria. Negli ultimi anni, l'attenzione degli studiosi e del Legislatore si è spostata dalle Polveri Totali Sospese (PTS) a quelle con diametro aerodinamico (D_{ae}) inferiore a 10 e 2.5 micron (PM10 e PM2.5) ed è crescente la ricerca su polveri sempre più fini (PM1 e polveri ultrafini). Questo continuo affinamento di obiettivi tende ad individuare i parametri più direttamente correlabili al danno biologico e quindi da sottoporre a normativa. In questo contesto la raccolta di dati sulla concentrazione, la composizione e le sorgenti di particolato atmosferico è quanto mai necessaria, soprattutto nei siti urbani, dove maggiore è il rischio per la salute della popolazione. In effetti la quantità di dati prodotti da Istituti di ricerca e da Enti deputati al controllo della qualità dell'aria sta rapidamente aumentando ma spesso il confronto tra diversi siti di misura è reso difficile, o impossibile, dalla diversità nelle tecniche utilizzate per la raccolta e l'analisi dei campioni.

Gruppi di ricercatori afferenti all'INFN studiano da diversi anni questi problemi [1-4]. Tra i metodi di analisi del particolato atmosferico quelli basati sull'utilizzo di fasci ionici accelerati (*IBA: Ion Beam Analysis*) sono tra i più efficaci. Si tratta di metodi di analisi composizionale dei materiali, fondati su un approccio diverso rispetto alle tradizionali tecniche chimiche o chimico-fisiche. Come indicato dal nome, queste tecniche consentono di determinare la composizione di un materiale sfruttando l'emissione di radiazioni X e gamma e/o di particelle cariche prodotte dal materiale stesso quando viene usato come "bersaglio" per un fascio di ioni accelerati. La rivelazione e l'analisi in energia delle radiazioni emesse sotto fascio - effettuate con le tecniche e le strumentazioni tipiche degli esperimenti di Fisica Nucleare – permettono di individuare gli atomi (e con alcune delle tecniche, gli isotopi) presenti nel bersaglio e di determinarne la quantità.

Fra le tecniche IBA, quella qui adottata per l'analisi dei campioni di particolato è la *Particle-Induced X-ray Emission* (PIXE) [5]. Il processo fisico alla base di questa tecnica è l'emissione di raggi X a seguito delle ionizzazioni degli orbitali atomici interni, prodotte da un fascio ionico (protoni da 3 MeV nel nostro caso) incidente sul bersaglio: poiché ogni elemento chimico ha un suo caratteristico spettro di emissione X, gli elementi presenti nel campione possono essere identificati e la loro concentrazione quantificata. Essendo i campioni di aerosol bersagli 'sottili' (lo spessore di filtro + deposito è tipicamente inferiore a 100 μg/cm²), la corrente del fascio può essere misurata tramite una tazza di Faraday posta immediatamente a valle del bersaglio stesso; le concentrazioni elementali vengono calcolate (a partire dai conteggi di fotopicco normalizzati alla corrente) tramite confronto con una curva di efficienza ottenuta bombardando *target* sottili di densità nota, nella stessa geometria di misura.

Rispetto a molte tecniche 'chimiche', la PIXE ha il notevole vantaggio di essere non distruttiva e di non richiedere trattamenti preliminari del campione. Una delle caratteristiche favorevoli di questa tecnica è la sua elevata sensibilità: nella maggior parte

¹ Il Diametro aerodinamico è definito come il diametro di una particella sferica di densità unitaria che ha le stesse proprietà inerziali di quella reale.

dei casi per una determinazione quantitativa bastano quantità di un elemento dell'ordine del centinaio di pg/cm² nel particolato deposto sul filtro (che corrisponde, in condizioni tipiche, a concentrazioni in aria di frazioni di ng/m³). Inoltre il metodo è multielementale: per un dato campo di energie rivelabili, che dipende dai rivelatori utilizzati e dai fenomeni di assorbimento interni ed esterni al target (nel nostro set-up tale campo va da circa 1 keV a circa 30 keV), tutti gli elementi il cui spettro X è 'compatibile' con questo range possono essere rivelati contemporaneamente. Ad esempio, nel nostro setup il range di energie rivelabili consente la simultanea determinazione di tutti gli elementi con Z>10, cioè a partire dal Na incluso. Il limite alla determinazione degli elementi a $Z\le10$ è causato dall'assorbimento degli X bassa energia ($E_X<1$ keV) nel campione stesso o in qualunque materiale interposto fra campione bombardato e rivelatore; di fatto ciò rende la tecnica inutilizzabile per tutti gli elementi organici e può influire sull'accuratezza dei risultati quantitativi delle concentrazioni degli elementi rivelabili più leggeri (l'assorbimento dei raggi X del sodio all'interno delle particelle di aerosol della frazione grossa del PM10 può arrivare fino al 50%).

La campagna di misura qui descritta è stata progettata e realizzata con l'obiettivo di "fotografare" le caratteristiche del particolato atmosferico, con riferimento all'ampio range di elementi osservabili, in quattro grandi città italiane nello stesso periodo e utilizzando un unico approccio metodologico e strumentale. Senza pretendere che la metodologia seguita sia la migliore possibile, anche se presenta alcuni evidenti vantaggi, si è quindi cercato di produrre un "set" di dati omogeneo.

Questa nota raccoglie i dati relativi ai diversi elementi quantificati e la loro statistica (valori medi, deviazioni standard, etc): viene redatta con l'obiettivo di documentare le concentrazioni dei diversi elementi misurate nel particolato e consiste sostanzialmente in una raccolta di grafici e tabelle corredate da alcune informazioni metodologiche. L'analisi completa dei dati, finalizzata alla individuazione e caratterizzazione delle sorgenti di particolato atmosferico è invece descritta in [6]

2. Periodo e Siti di Campionamento

La raccolta dei campioni di particolato atmosferico si è protratta per quattro settimane a partire da giovedi 18 gennaio 2001. In ognuna delle quattro città è stato scelto un sito tra quelli classificati di *categoria C* (nei quali è particolarmente intenso il traffico veicolare): nel tentativo di collocare i campionatori in posizioni equivalenti sono stati selezionati siti in cui la concentrazione media di CO, registrata negli ultimi anni, era compresa tra 2.5 e 3 mg/m³. I campionatori, uno per città, sono stati collocati sul tetto delle seguenti stazioni di rilevamento della qualità dell'aria:

Firenze – Gramsci Genova – Brignole Milano – Zavattari Napoli – Giulio Cesare

In tutti i casi si tratta di siti in prossimità di arterie di comunicazione a forte scorrimento nella zona centrale della città ed equipaggiati con sensori per il controllo degli inquinanti gassosi e di alcune variabili meteorologiche.

3. Campionatori

Per la campagna in oggetto sono stati scelti ed utilizzati campionatori a due stadi del tipo *streaker* [7], come quello in figura 1: in questi strumenti una coppia di supporti viene mantenuta in lenta rotazione continua per una settimana mentre l'aria fluisce nel dispositivo a circa 1 l/min ed il particolato si deposita continuamente sui due diversi supporti. Con un meccanismo di selezione, basato sulla diversa inerzia delle particelle nel seguire la direzione del flusso dell'aria, forzata dalla particolare geometria del campionatore, vengono infatti raccolte sul primo supporto (un sottile foglio di Kapton®) le polveri con diametro aerodinamico compreso fra 2.5 e 10 µm mentre quelle con diametro inferiore a 2.5 µm sono depositate sul secondo supporto (un filtro Nuclepore®) La lenta rotazione (circa 2 gradi/h) dei due supporti durante il flussaggio dell'aria vi produce deposizioni con la forma di strisce (*streaks*) circolari (figura 2).



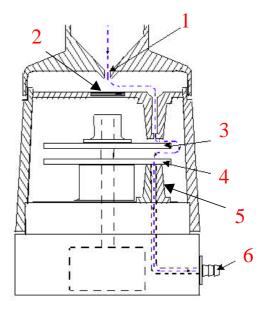


Figura 1: Il campionatore streaker. A sinistra, foto del campionatore (aperto e senza la parte superiore che è conformata in modo da produrre, una volta chiusa, la corretta separazione granulometrica. A destra, schema di funzionamento: 1) Ingresso del flusso d'aria, 2) Pre-impattore su cui viene fermato il particolato con $D_{ae} > 10$ mm, 3) Supporto (foglio di Kapton) su cui si deposita il particolato con $2.5 < D_{ae} < 10$ mm, 4) Filtro (Nuclepore) su cui si deposita il particolato con $D_{ae} < 2.5$ mm, 5) Ugello di aspirazione, 6) Uscita del flusso d'aria verso la pompa di aspirazione.



Figura 2: filtro Nuclepore di campionatore streaker dopo una settimana di esposizione: si noti l'alternanza di zone chiare e scure corrispondenti a concentrazioni di particolato atmosferico meno e più elevate nei diversi periodi della settimana di campionamento.

La suddivisione delle due frazioni, oltre ad isolare la frazione fine, considerata la più pericolosa dal punto di vista delle conseguenze sulla salute dell'uomo, presenta il vantaggio di formire informazioni sulle origini delle polveri. Le caratteristiche chimicofisiche del particolato dipendono infatti dal suo processo di formazione: le particelle con $D_{ae} < 2.5 \,\mu m$ (soprattutto solfati, nitrati, sostanze organiche e composti contenenti Pb, As, Se, Cd, Zn) derivano per lo più dalla trasformazione in atmosfera di gas in particelle e da processi industriali e di combustione; viceversa l'aerosol di maggiori dimensioni (nel quale gli elementi in maggior quantità sono tipicamente Ca, Si, Al, Fe, Cl e Na) proviene prevalentemente dalla disgregazione meccanica di materiali naturali [8].

Il flusso d'aria nel campionatore viene mantenuto costante da un'apposita unità di controllo [7]: con il flusso nominale di 1 litro/minuto il campionatore consente di misurare l'andamento orario della frazione *fine* (polvere raccolta sul filtro Nuclepore) e di quella *grossa* (polvere raccolta sul supporto di Kapton) della frazione respirabile del PM10. Il campionatore non è utilizzato per la misura a norma di legge della concentrazione di particolato atmosferico: le sue prestazioni sono state però estesamente controllate [9] e sono normalmente stabili. La possibilità di seguire variazioni su scala oraria delle concentrazioni di polveri rende questo campionatore particolarmente adatto alle aree urbane ed industriali che sono caratterizzate da fenomeni di inquinamento di evoluzione rapida.

Durante la campagna di campionamento a Milano e a Napoli la strumentazione ha ininterrottamente funzionato per l'intero periodo mentre, per inconvenienti tecnici, a Genova la misura è stata interrotta dal 26 al 31 gennaio e a Firenze il campionatore ha funzionato dal 18 al 25 gennaio e dal 9 al 16 febbraio.

4. Analisi PIXE

Le analisi PIXE sono state effettuate all'acceleratore KN3000 dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare installato nel Dipartimento di Fisica dell'Università di Firenze ad Arcetri. Le condizioni tipiche di misura sono un'energia dei protoni di 3 MeV e una corrente di 10 - 15 nA). Il fascio di protoni viene estratto dalla linea di vuoto attraverso una sottile finestra di Upilex® di 8 µm di spessore. Il fascio è collimato (nell'ultimo tratto del canale di vuoto) in modo da colpire una zona di deposito del particolato corrispondente ad un'ora di campionamento. La radiazione X viene raccolta ed analizzata da due rivelatori del tipo Si(Li). Fra una misura e la successiva, il campione viene ruotato di un angolo corrispondente ad un'ora di campionamento. L'apparato (figura 4) è stato utilizzato diverse volte in passato per analisi di questo tipo [2].



Figura 4: set-up esterno per misure PIXE su un filtro Nuclepore.Il filtro è montato su un motore passo-passo che consente di cambiare automaticamente la posizione di misura. In alto a sinistra la parte terminale di uno dei rivelatori Si(Li) utilizzati per l'analisi PIXE.

Nei campioni di particolato atmosferico prelevati in aree urbane sono normalmente rivelabili con la PIXE le concentrazioni dei seguenti elementi chimici: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Zr, Pb. I limiti di rivelabilità (a una standard deviation) relativi alle misure di questa campagna sono risultati compresi fra 0.3 e 15 ng/cm², corrispondenti a 0.2 – 13 ng/m³ per la frazione fine e 0.6 – 30 ng/m³ per la frazione grossa, la differenza dipende dalla diversa superficie di deposito sui due supporti.

L'analisi PIXE di supporti di campionatore streaker richiede circa 30 ore di irraggiamento per ciascuna coppia di supporti (2 x 168 analisi svolte sulle porzioni del campione corrispondenti alle ore di una settimana, oltre a un certo numero di misure su porzioni dei supporti senza deposito, per verificare eventuali contaminazioni) oltre ai necessari tempi aggiuntivi per la preparazione del set up e le misure sugli standard per determinare le curve di efficienza e per verifiche di riproducibilità. Tenuto conto di tutto,

l'analisi PIXE richiede un giorno per ogni supporto di campionatore streaker ed è pertanto particolarmente onerosa sul piano tecnico ed economico. Tra i campioni raccolti per questa campagna sono stati, per il momento, sottoposti ad analisi PIXE solo quelli relativi alla I e IV settimana di campionamento (periodo in cui i campionatori erano stati funzionanti in tutte e quattro le città) per un totale di 16 supporti analizzati (due coppie Nuclepore + Kapton per ogni città) e un impegno continuativo dell'acceleratore di 3 settimane.

L'elaborazione degli spettri PIXE è stata condotta utilizzando il codice GUPIX [10] che è il pacchetto software più utilizzato a livello internazionale. I circa 65.000 valori di concentrazione oraria elementale ottenuti sono stati organizzati in serie temporali (cioè nell'andamento orario delle concentrazioni dei singoli elementi) e in medie giornaliere e settimanali. I dati così ottenuti sono riportati nei grafici e nelle tabelle in appendice e costituiscono la base per le successive analisi statistiche volte aad individuare e sorgenti del particolato atmosferico caratterizzare [6]. L'incertezza concentrazioni elementali è di circa il 5% per gli elementi più abbondanti e sale mediamente al 10% per gli elementi presenti in concentrazione minore. I risultati sin qui ottenuti permettono già alcuni interessanti confronti come quello in figura 5 tra le concentrazioni di Pb e Br (traccianti del traffico veicolare) nelle quattro città.

In Tabella 1 sono invece riportate le concentrazioni medie degli elementi rivelati. Questa breve nota non contiene conclusioni sulle sorgenti di particolato atmosferico, informazioni in questo senso possono essere reperite in [6].

La campagna di misura qui descritta è stata ripetuta negli stessi siti nel luglio 2001: l'analisi dei dati estivi è ancora in corso.

5. Ringraziamenti

Il lavoro sin qui svolto è stato possibile anche grazie ad un finanziamento del Ministero della Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MIUR), nell'ambito di un programma nazionale di ricerca (COFIN 1999) proposto dalle Università di Firenze e Genova che si è successivamente ampliato (COFIN 2001) ad una collaborazione comprendente anche il gruppo di Milano. Un ringraziamento va agli Enti pubblici che ci hanno consentito di collocare nelle loro strutture i nostri campionatori e hanno reso disponibili agli autori dati metereologici e di inquinanti gassosi da loro raccolti. In particolare:

Agenzia Regionale per la protezione dell'ambiente della Toscana Dipartimento di Firenze

Amministrazione Provinciale di Genova – Settore qualità dell'aria

Agenzia Regionale per la protezione dell'ambiente della Lombardia Dipartimento di Milano

Agenzia Regionale per la protezione dell'ambiente della Campania Dipartimento di Napoli - SCIA

Bibliografia

- [1] H. J. Annegarn et al., Phys. Scripta 37 (1988) 282
- [2] P.del Carmine et al., Nucl.Instr. & Meth., B 45 (1990) 341
- [3] G. M. Marcazzan et al., Nucl.Instr. & Meth., B 75 (1993) 230
- [4] P. Prati et al., Atmos. Envir. 34 (2000)3149
- [5] S. A. E. Johansson, J. L. Campbell, K. G. Malmqvists, *Particle-Induced X-Ray Emission Spectroscopy*, John Wiley & Sons,1995.
- [6] A. D'Alessandro et al., Elemental composition of fine and coarse particulate matter in four major Italian towns in a winter period, *Journal of Aerosol Science*, submitted
- [7] P. Formenti et al., Nucl Instr & Meth B113 (1996)359
- [8]J. H. Seinfeld, Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution, John Wiley & Sons, 1986
- [8] P. Prati et al., Nucl Instr & Meth B136-138 (1998)986
- [9] J. A. Maxwell et al., Nucl Instr & Meth B95 (1995) 407

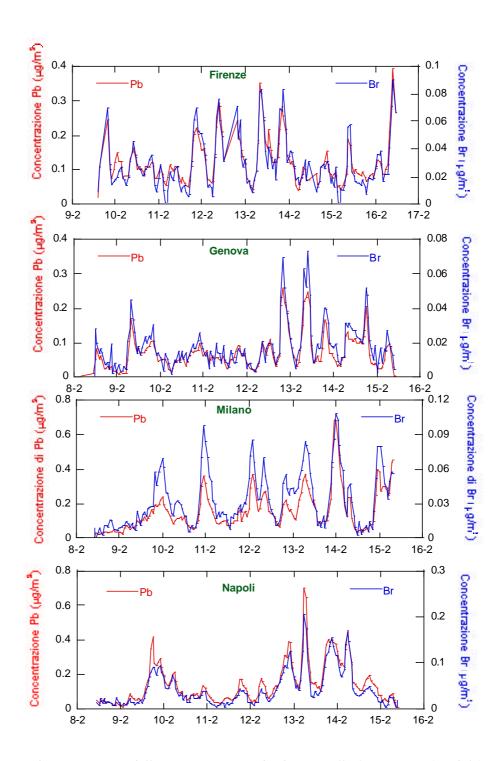


Figura 5: Andamento orario della concentrazione di Pb e Br nella frazione PM2.5 dal 8 al 16 febbraio 2001.

Tabella 1: concentrazione elementale media (\mathbf{mg} m⁻³) nel complesso dei due periodi (Gennaio, 18-25 e Febbraio, 8-15) analizzati: frazione fine (sopra) e grossa (sotto). Per gli elementi marcati con *, viene riportato solo il limite di rivelabilità in quanto la loro concentrazione è risultata quasi sempre inferiore a tale valore.

tale valore.								
Elemento	Elemento Firenze		Genova		Milano		Napoli	
	conc.	std. dev.	conc.	std. dev.	conc.	std. dev.	conc.	std. dev.
	conc.	sta. acv.	conc.	sta. acv.	conc.	sta. acv.	conc.	sta. dev.
Na	0.232	0.090	0.256	0.137	0.251	0.091	0.389	0.230
Mg	0.130	0.049	0.230	0.137	0.130	0.051	0.154	0.230
Al	0.156	0.047	0.119	0.048	0.136	0.038	0.154	0.073
Si	0.466	0.262	0.101	0.030	0.655	0.584	0.651	0.571
P	0.466	0.202	0.267	0.178	0.053	0.014	0.031	0.014
S	1.282	0.524	1.053	0.358	1.408	0.662	1.259	0.605
Cl	0.120	0.036	0.098	0.023	0.147	0.085	0.206	0.353
K	0.364	0.216	0.257	0.120	0.438	0.241	0.456	0.275
Ca	0.651	0.420	0.230	0.201	0.509	0.994	0.427	0.311
Ti	0.034	0.007	0.031	0.010	0.040	0.021	0.040	0.020
V*	0.015		0.015		0.015		0.015	
Cr	0.021	0.006	0.017	0.006	0.017	0.005	0.017	0.005
Mn	0.014	0.006	0.011	0.005	0.019	0.012	0.013	0.006
Fe	0.771	0.370	0.285	0.169	0.692	0.492	0.671	0.558
Co*	0.006		0.006		0.006		0.006	
Ni	0.007	0.004	0.008	0.005	0.008	0.003	0.005	0.003
Cu	0.039	0.020	0.013	0.007	0.038	0.025	0.029	0.029
Zn	0.050	0.035	0.035	0.023	0.124	0.108	0.039	0.031
As*	0.0	007	0.0	007	0.0	007	0.029	0.023
Se*	0.002		0.002		0.002		0.002	
Br	0.033	0.023	0.016	0.010	0.028	0.020	0.045	0.041
Sr	0.007	0.002	0.006	0.002	0.009	0.015	0.007	0.003
Zr	0.008	0.002	0.006	0.002	0.007	0.002	0.007	0.002
Pb	0.130	0.076	0.064	0.039	0.141	0.101	0.153	0.127
		1		1		1		
Na	0.359	0.300	0.986	1.348	0.300	0.245	1.201	1.349
Mg	0.165	0.092	0.224	0.197	0.127	0.058	0.244	0.173
Al	0.181	0.124	0.117	0.097	0.137	0.091	0.217	0.203
Si	0.457	0.308	0.289	0.277	0.317	0.248	0.394	0.368
P	0.029	0.009	0.028	0.009	0.029	0.015	0.029	0.009
S Cl	0.081	0.051 0.196	0.147 0.923	0.155 1.875	0.193 0.173	0.275 0.292	0.120	0.099
K	0.145	0.196	0.923	0.063	0.173	0.292	1.060	1.611 0.087
Ca	0.102 0.753	0.552	0.099	0.063	0.100	0.131	0.149 0.547	0.087
Ti	0.733	0.012	0.021	0.407	0.243	0.203	0.024	0.423
V*		0.012	0.021 0.016		0.017 0.010		0.024 0.014	
Cr	0.009	0.007	0.007	0.003	0.007	0.002	0.007	0.003
Mn	0.009	0.007	0.007	0.003	0.007	0.002	0.007	0.005
Fe	0.811	0.454	0.329	0.256	0.391	0.274	0.499	0.541
Co*		003		003		.003		.003
Ni	0.003	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001
Cu	0.037	0.021	0.012	0.008	0.019	0.013	0.016	0.018
Zn	0.019	0.012	0.014	0.014	0.024	0.026	0.008	0.007
As*	0.001		0.001		0.001		0.001	
Se*	0.001		0.001		0.001		0.001	
Br	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002	0.003	0.002
Sr	0.004	0.002	0.003	0.002	0.003	0.001	0.003	0.001
Zr	0.004	0.001	0.003	0.002	0.003	0.001	0.004	0.002
Pb	0.012	0.007	0.009	0.006	0.011	0.008	0.009	0.007

APPENDICE

Serie temporali delle concentrazioni elementali nelle frazioni fine e grossa del PM10 nella prima e quarta settimana di campionamento ottenute tramite analisi PIXE.

