



INFN/TC-06/01
19 Gennaio 2006

PARTICOLATO ATMOSFERICO A MODENA NELL'ESTATE 2004
Risultati dell'Analisi Elementale e Statistica

Alessandra d'Alessandro¹, Franco Marengo¹, Federico Mazzei¹, Silvia Nava²,
Paolo Prati¹, Roberta Vecchi³

¹*INFN, Sezione di Genova, e Dipartimento di Fisica, Università di Genova*

²*INFN, Sezione di Firenze, e Dipartimento di Fisica, Università di Firenze*

³*INFN, Sezione di Milano, e Istituto di Fisica Generale e Applicata, Università di Milano*

Abstract

Nell'estate del 2004, 69 campioni di particolato atmosferico raccolti a Modena dall'Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia-Romagna sono stati sottoposti ad analisi elementale, per mezzo di fluorescenza a raggi X. Le concentrazioni riscontrate degli elementi sono successivamente state sottoposte ad analisi statistica multivariata, al fine di evidenziarne le correlazioni e metterne in luce le sorgenti. Quattro sorgenti sono state individuate, permettendo di quantificare la componente naturale ($11 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e quella antropica ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) del particolato nella città durante il periodo di osservazione.

PACS: 92.60.H-, 92.60.hf, 92.60.Sz

1 Introduzione

Nell'estate del 2004 le Università di Firenze, Genova e Milano, l'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN) e l'Istituto per le Scienze dell'Atmosfera e del Clima (ISAC-CNR) hanno effettuato una campagna di campionamento del particolato al Monte Cimone finalizzata a caratterizzare questo sito distante da sorgenti, e ad indentificare i fenomeni di trasporto da grande distanza [1]. In tale occasione è stato stabilito un accordo con l'Agenzia Regionale Prevenzione e Ambiente dell'Emilia-Romagna (ARPA-EMR) al fine di disporre di dati aggiuntivi relativi a campionamenti effettuati a Modena. Oltre alla normale determinazione gravimetrica, sono state effettuate l'analisi elementale, la quale fornisce informazioni sulla composizione del particolato, e l'analisi statistica che consente l'individuazione delle sorgenti preponderanti. Questo breve scritto descrive i risultati di tali ulteriori analisi relativamente al particolato campionato a Modena; la relazione fra i dati di Modena e quelli acquisiti al Monte Cimone viene analizzata in [1].

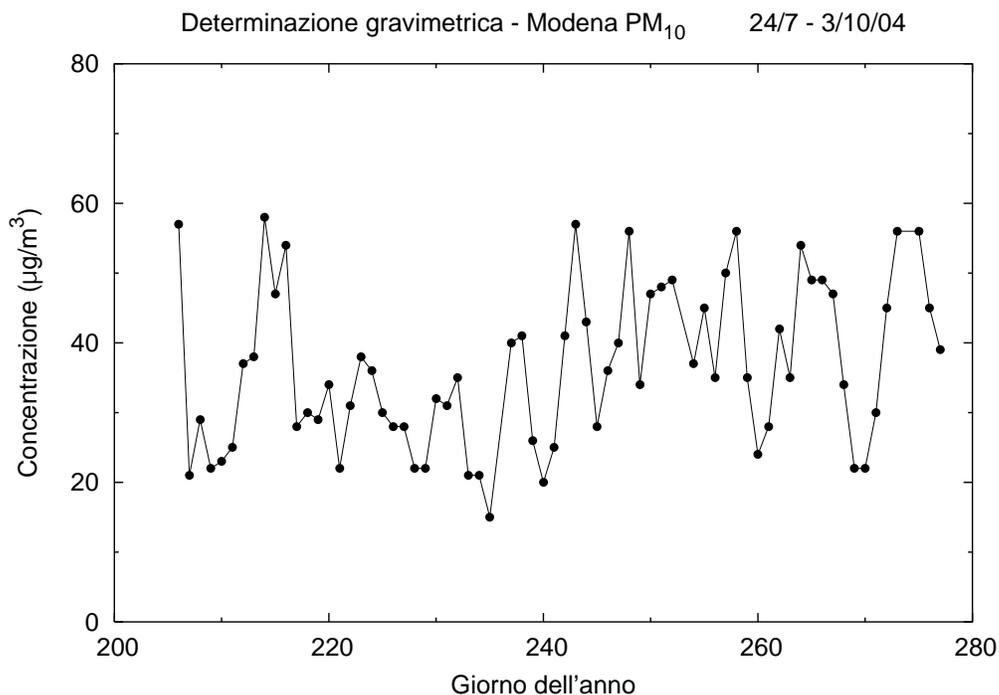


Figura 1: Andamento della concentrazione del PM₁₀ a Modena, Via Nonantolana, dal 24/7 al 3/10/2004, determinata gravimetricamente da ARPA-EMR. La media è $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e la deviazione standard è $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Il valore minimo riscontrato è $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ed il valore massimo $58 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Si noti che in 9 giorni sui 69 considerati sono stati superati i $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'ARPA-EMR effettua di norma il campionamento e la determinazione gravimetrica del particolato in varie località della regione, inclusi diversi siti ubicati nella città di Modena. Per il PM₁₀ campionato presso la cabina di Modena in Via Nonantolana, nel periodo compreso fra il 24 luglio ed il 3 ottobre 2004 (69 campioni), alle normali determinazioni gravimetriche è stata affiancata l'analisi elementale, effettuata a mezzo di fluorescenza a raggi X. A tal fine, il campionamento, su base giornaliera, è stato effettuato da ARPA-EMR su filtri in teflon, previa apposizione di un pre-filtro in fibra di vetro al fine di rendere il deposito maggiormente omogeneo. L'ARPA-EMR ha inoltre effettuato la determinazione gravimetrica del particolato secondo le proprie procedure abituali. L'andamento della concentrazione è illustrato nella figura 1 in funzione del giorno dell'anno (giorni trascorsi dal 1 gennaio 2004).

2 Analisi Elementale

I filtri sui quali il particolato è stato raccolto sono stati irraggiati con uno spettrometro a raggi X a dispersione di energia 'ED2000' (Oxford Instruments) presso l'Università di Genova al fine di determinarne la composizione elementale. La fluorescenza a raggi X consente l'individuazione degli elementi con numero atomico $Z \geq 11$ [2], con minimi livelli di rivelabilità pari a 2–100 ng/cm² espressi in funzione della densità di deposito sul filtro (a seconda dell'elemento). Tradotti in termini di concentrazione atmosferica, tali livelli minimi di rivelabilità corrispondono a valori compresi fra 1 e 50 ng/m³ (per un

Elemento	ng/m ³	Elemento	ng/m ³	Elemento	ng/m ³
Na	570±400	K	610±230	Ni (68)	4.2±2.2
Mg	270±100	Ca	2800±1300	Cu	58±30
Al	800±350	Ti	101±46	Zn	117±65
Si	2400±1100	V (57)	9.3±3.6	Se (59)	2.8±1.4
P	65±18	Cr (65)	11.6±7.2	Br	9.9±3.8
S	2300±1000	Mn	35±17	Sr	11.9±5.0
Cl (65)	390±470	Fe	1680±820	Pb	32±26

Tabella 1: Concentrazione in ng/m³ degli elementi rivelati nel PM₁₀ campionato a Modena, Via Nonantolana, dal 24/7 al 3/10/2004. La notazione indica: media ± deviazione standard. Per Cl, V, Cr, Ni e Se è indicato fra parentesi il numero dei campioni sui quali la media è stata effettuata, essendo state scartate le concentrazioni inferiori al livello minimo di rivelabilità (per tutti gli altri elementi la media è stata effettuata sulla totalità dei 69 campioni analizzati).

volume di aria campionata pari a 22 m³). Gli elementi che sono stati osservati sono i seguenti: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Sr, Pb. Si fa presente che la tecnica in questione non fornisce informazioni sulle forme chimiche nelle quali gli elementi evidenziati si trovano. La tecnica, inoltre, non è in grado di rivelare gli elementi leggeri, e pertanto non evidenzia alcune importanti componenti dell'inquinamento urbano, quali i composti del carbonio ed i nitrati.

Nella tabella 1 sono elencate le concentrazioni medie osservate di ciascun elemento, insieme alle relative deviazioni standard (che indicano la variabilità temporale nel periodo osservato). Come si può osservare, esse sono molto diverse fra loro, e variano da valori dell'ordine di pochi ng/m³ (Sr, Cr, Br, V, Ni, Se) a qualche µg/m³ (Ca, Si, S, Fe).

La composizione del particolato, così come l'andamento temporale delle concentrazioni dei singoli elementi, dipendono dalle sorgenti naturali ed antropiche, nonché dalla meteorologia. Nelle figure 2 e 3 sono rappresentati ad esempio gli andamenti per alcuni elementi.

3 Analisi statistica

Come risulta chiaro dalle figure 2 e 3, gli andamenti di taluni elementi risultano correlati; quelli di altri sono invece scorrelati. A titolo esemplificativo, un paio di tali correlazioni sono meglio illustrate nella figura 4. Correlazioni di questo tipo lasciano presumere l'esistenza di una medesima "sorgente."

La caratterizzazione delle sorgenti può essere fatta con l'analisi statistica. Se le concentrazioni per gruppi di elementi hanno un andamento simile, si può presumere che all'origine di tale andamento vi sia una medesima causa; causa che qui indichiamo con il termine di "sorgente." In aiuto ci viene il fatto che il particolato mantiene in buona parte la propria composizione anche a distanza dal luogo in cui esso è stato prodotto. Si noti che in questo contesto si intende la "sorgente" in senso statistico, come insieme di variabili correlate fra loro. Ad esempio, il traffico automobilistico è caratterizzato dall'emissione di particelle dai tubi di scappamento e dal risollevarsi di polveri; entrambe queste tipologie di particolato, pur essendo generate con processi molto differenti fra loro, potranno apparire come un'unica sorgente. Allo stesso modo, specie ad una certa distanza dalle emissioni, possono risultare come appartenenti alla stessa sorgente componenti del particolato che vengono accomunate da una medesima fenomenologia meteorologica di trasporto. Una volta messe in luce le "sorgenti," in senso statistico, occorre pertanto un'interpretazione per l'identificazione dei processi di produzione ed emissione.

Questo tipo di analisi statistica si effettua per mezzo di modelli cosiddetti "a recettore" [3, 4]. Qui prenderemo in considerazione la tecnica nota come Principal Com-

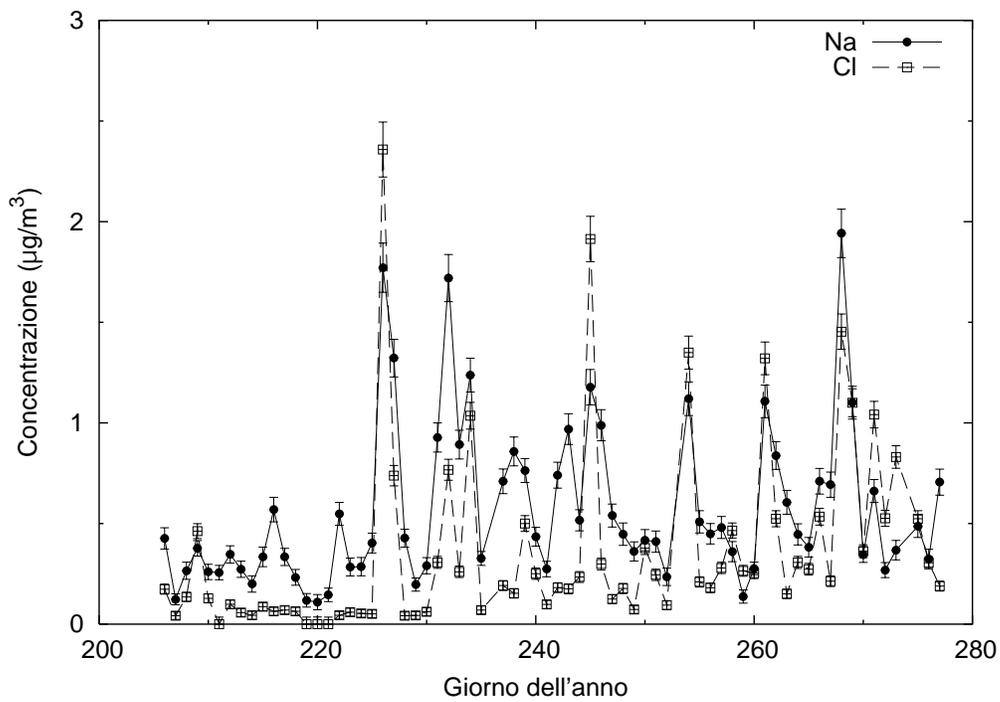
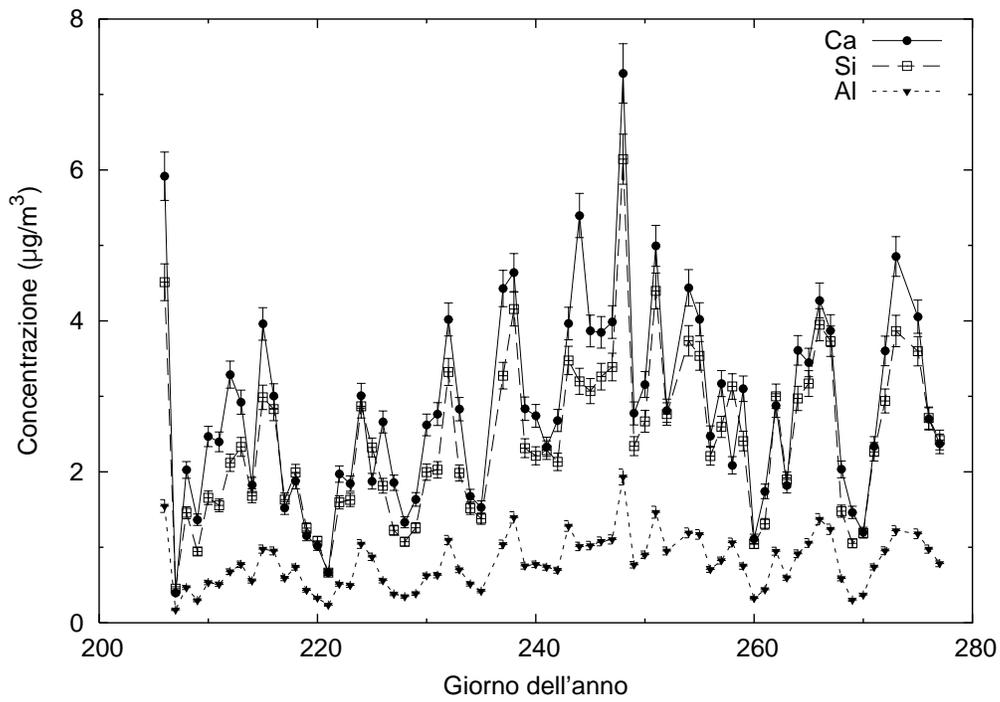


Figura 2: Concentrazione in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di alcuni degli elementi rivelati nel PM_{10} campionato a Modena, Via Nonantolana, dal 24/7 al 3/10/2004.

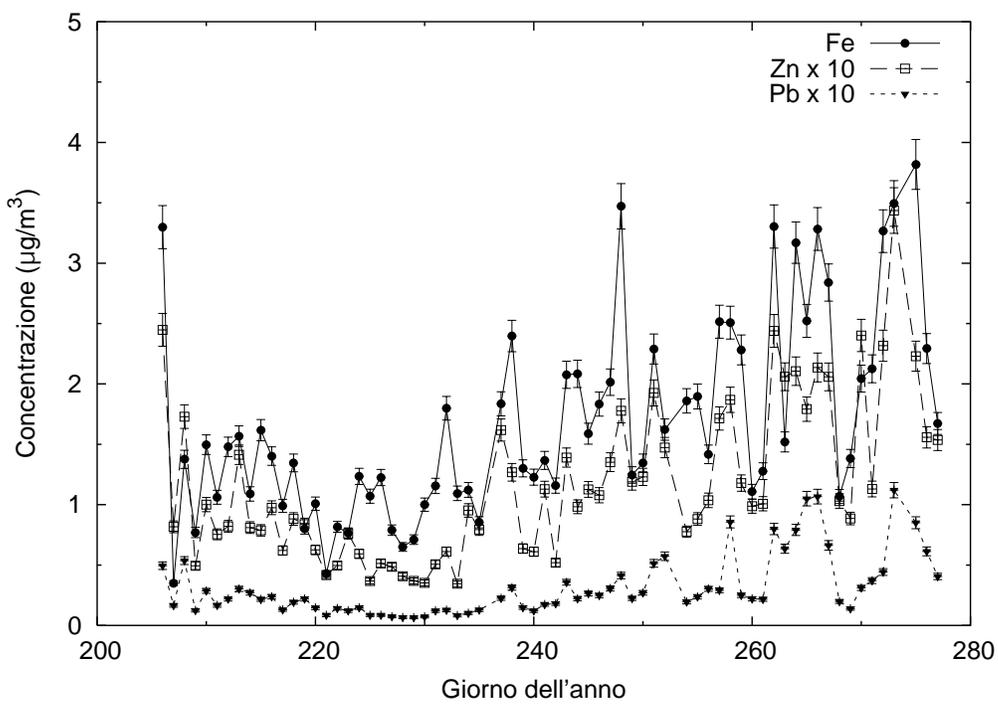
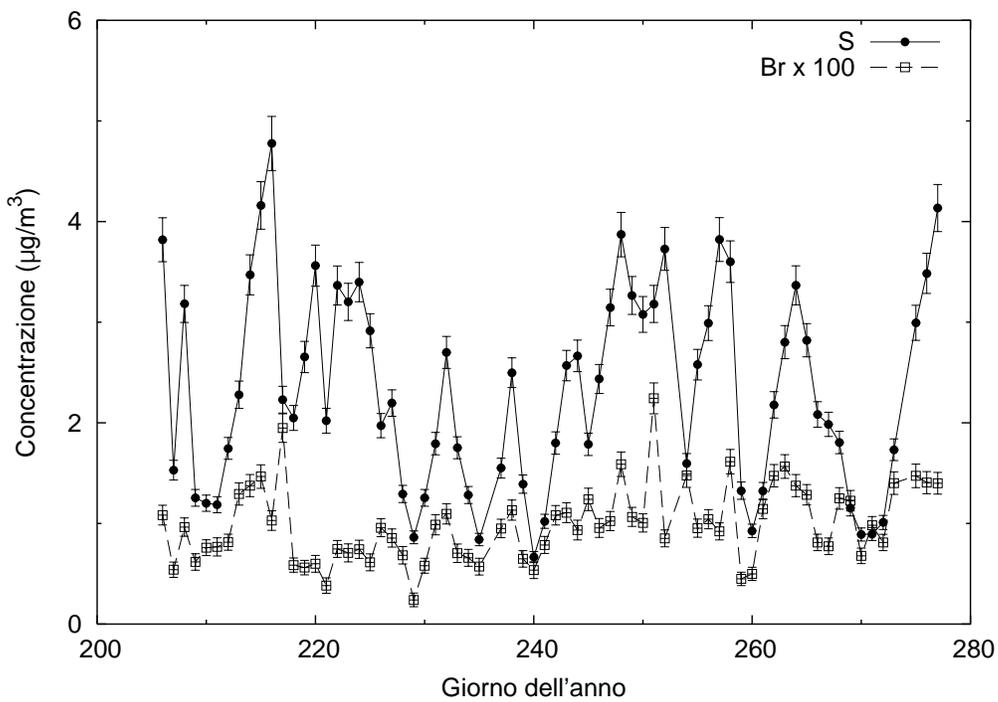


Figura 3: Come per la figura 2. Le concentrazioni di alcuni elementi sono state moltiplicate per 100 (Br) e 10 (Zn, Pb) per motivi di resa grafica.

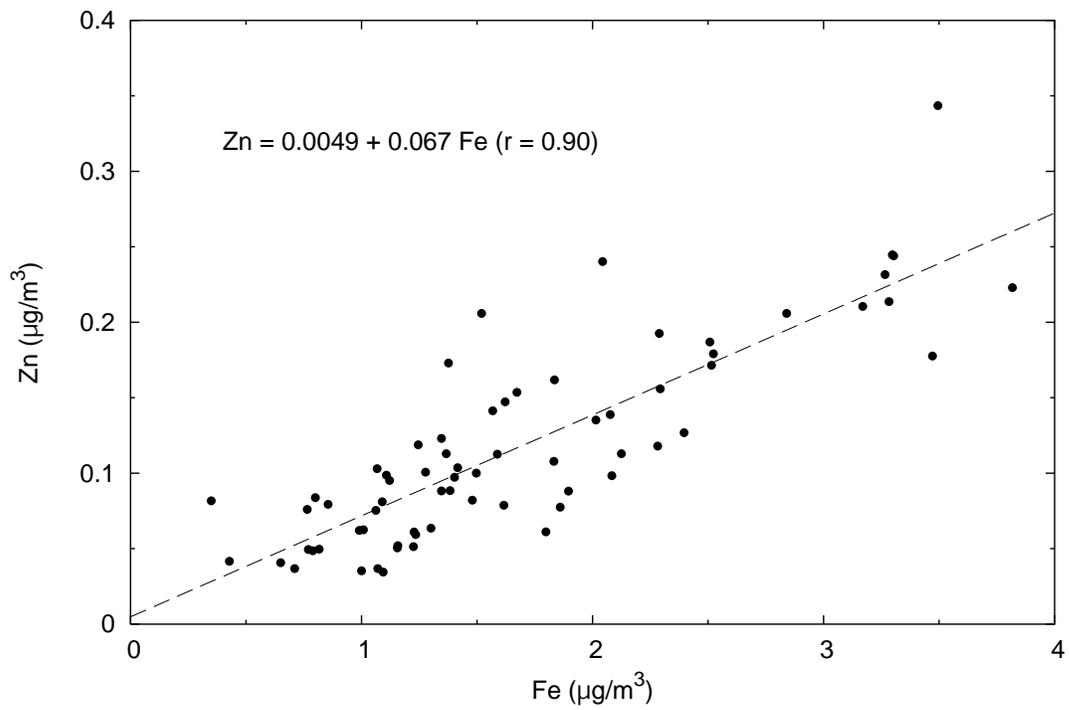
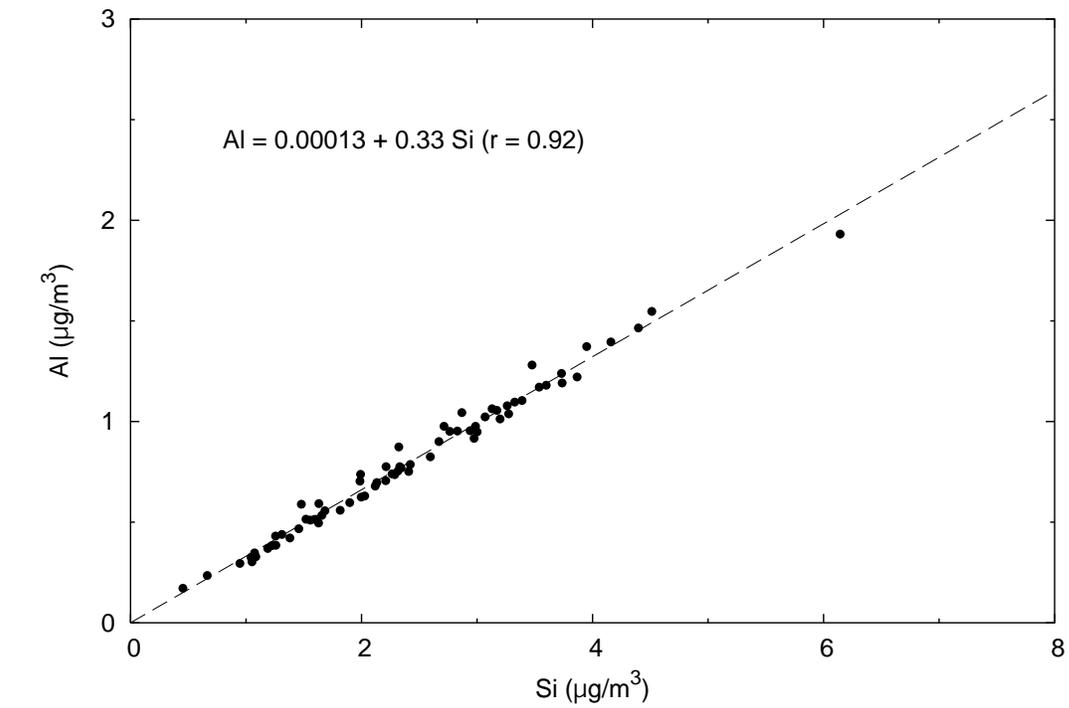


Figura 4: Correlazione fra le concentrazioni in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di Si e Al (grafico superiore) e di Fe e Zn (grafico inferiore).

ponent Analysis (PCA). La ricerca delle correlazioni fra le variabili dà luogo all'individuazione di "factor loadings" (tabella 2). Tale analisi è stata effettuata con il programma STATISTICA.

Come si vede, sono individuati 4 fattori, che per noi rappresentano le sorgenti principali. La prima sorgente è correlata con elementi quali Si, Al, Ca, K, Mg, Ti: cioè gli elementi minerali che si riscontrano nella crosta terrestre: l'abbiamo pertanto chiamata 'sorgente suolo.' Essa può rappresentare il sollevamento di terriccio in ambito locale ed eventuali episodi di trasporto di polveri Sahariane. La seconda sorgente è correlata con: Fe e Mn, parzialmente derivanti dal risollevarsi dell'asfalto; Zn, tipicamente prodotto dall'usura dei pneumatici; Cu, derivante solitamente dall'usura dei motori diesel; Cr, un

	Fattore 1 suolo	Fattore 2 traffico	Fattore 3 mare	Fattore 4 solfati
PM ₁₀	0.55	0.47	-0.08	0.54
Na	0.16	-0.14	0.92	0.07
Mg	0.80	0.14	0.51	0.19
Al	0.88	0.33	0.04	0.26
Si	0.89	0.35	0.05	0.24
P	0.32	0.60	0.09	0.47
S	0.29	0.06	-0.20	0.84
Cl	0.01	0.09	0.92	-0.15
K	0.84	0.16	0.03	0.36
Ca	0.93	0.27	0.09	0.10
Ti	0.83	0.45	0.02	0.25
V	0.56	0.04	0.01	0.53
Cr	0.33	0.86	0.01	0.05
Mn	0.75	0.62	0.02	0.08
Fe	0.58	0.78	0.06	0.08
Ni	0.52	0.40	0.19	0.19
Cu	0.34	0.87	0.01	-0.06
Zn	0.27	0.88	0.00	0.12
Se	0.11	0.73	-0.06	0.52
Br	0.28	0.36	0.33	0.62
Sr	0.84	0.35	0.06	0.17
Pb	0.16	0.90	-0.02	0.25

Tabella 2: "Factor loadings" ottenuti dalle concentrazioni elementali riscontrate a Modena, Via Nonantolana, dal 24/7 al 3/10/2004. Sono evidenziate in neretto le correlazioni con valore ≥ 0.6 .

Sorgente	Massa ric. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Massa ric. (%)	Var. spieg. (%)
suolo (Mg Al Si K Ca Ti Mn Sr)	10	28	34
traffico (P Cr Mn Fe Cu Zn Se Pb)	6	17	28
mare (Na Cl)	0	0	10
solforati e altro (S Br)	14	39	12
Ricostruito	30	83	85
Non ricostruito	6	17	15
Totale	36	100	100

Tabella 3: Massa ricostruita e varianza spiegata con l'analisi statistica, relativamente ai dati di Modena, Via Nonantolana, dal 24/7 al 3/10/2004.

residuo dei combustibili; Pb, ecc.; l'abbiamo pertanto individuata come 'sorgente traffico.' La terza sorgente è correlata con Na e Cl, una chiara firma dell'aria di origine marina, ed è stata denotata come 'sorgente mare.' Infine, la quarta sorgente presenta correlazione con S, componente principale dei solforati secondari, prodotti per ossidazione del biossido di zolfo; tale sorgente è correlata in una certa misura anche con Br; quest'ultimo è tuttavia presente solo in tracce ($< 25 \text{ ng}/\text{m}^3$; si vedano la tabella 1 e la figura 3). Abbiamo pertanto denominato la sorgente 'solforati e altro'.

La tabella 3 presenta una sintesi dei risultati ottenuti con la PCA: essa riesce a spiegare l'83% della concentrazione di particolato e l'85% della sua varianza: un risultato complessivamente buono. Si noti che le concentrazioni rappresentate in tale tabella sono molto superiori alla somma delle concentrazioni degli elementi corrispondenti nella tabella 1: questo perché la concentrazione ricostruita con l'analisi statistica tiene conto della variazione della concentrazione del PM_{10} associata a ciascuna sorgente, e riesce in questo modo a dare una quantificazione della massa 'nascosta' costituita da elementi leggeri (C, N, O, H, ecc.) non visibili con l'analisi a fluorescenza X (XRF).

La sorgente preponderante è 'solforati e altro', con una concentrazione media di $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Si noti che se si tenta di ricostruire la concentrazione media di solforati direttamente a partire dai dati della tabella 1 (cioè senza analisi statistica) occorre prendere la concentrazione osservata di zolfo, $2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, e moltiplicarla per 4.125: questo calcolo presuppone che la forma chimica dei solforati sia solfato d'ammonio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Si ottengono così $9.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$: indizio del fatto che nella sorgente 'solforati e altro' possono essere presenti $4\text{--}5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di componenti non individuabili all'XRF, come ad esempio nitrati e/o composti del carbonio. Notiamo che questa sorgente, malgrado il fatto che ammonta al 39% del PM_{10} , rappresenta soltanto il 12% della sua varianza.

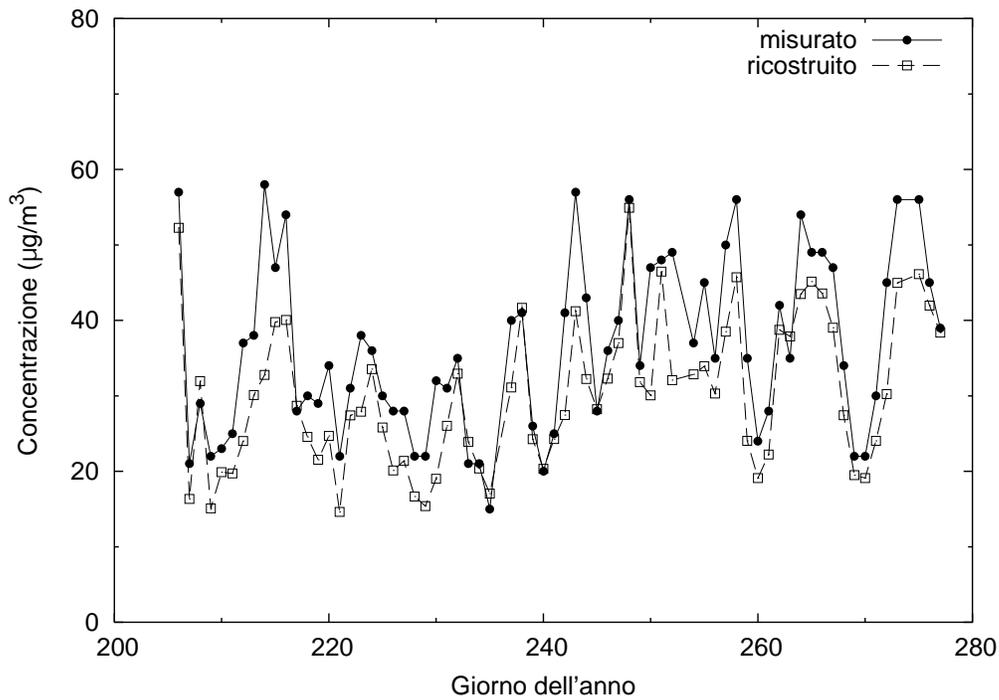
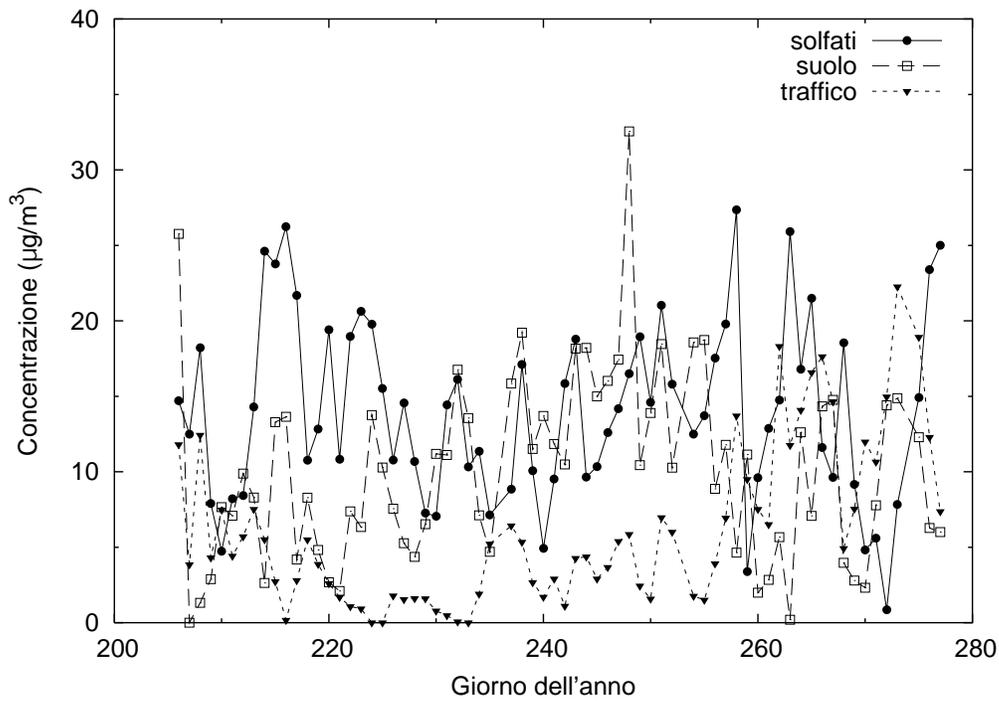


Figura 5: Andamento delle sorgenti del particolato campionato a Modena, Via Nonantolana, dal 24/7 al 3/10/2004, ricostruito con l'analisi statistica (grafico superiore). Nel grafico inferiore, la concentrazione del particolato ricostruita con l'analisi statistica (somma delle sorgenti 'solfati e altro,' 'suolo,' e 'traffico') viene confrontata con quella misurata.

D'altro canto, la gran parte della varianza del PM_{10} (34%) è rappresentata dalla sorgente 'suolo', la quale ammonta in media a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Se partiamo invece dalla tabella 1, otteniamo per gli elementi presenti in questa sorgente un totale di $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$; la differenza è del tutto spiegabile in termini di ossidi, dato che gli elementi considerati sono solitamente legati ad atomi di ossigeno (non osservabili con XRF).

La sorgente 'traffico,' dal canto suo, viene stimata dall'analisi statistica in $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre l'abbondanza dei relativi elementi dedotta dalla tabella 1 è di $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Questa differenza fa presupporre, oltre alla presenza di ossidi degli elementi considerati, la correlazione con componenti non individuabili con l'XRF, quali nitrati e/o composti del carbonio.

Per la sorgente 'mare', la PCA ricostruisce una massa pari a zero in quanto la sua correlazione con il PM_{10} è negativa (tabella 2, prima riga): si tratta qui di un limite numerico della tecnica; sommando invece le concentrazioni medie di Na e Cl in tabella 1 otteniamo circa $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

In figura 5 sono rappresentati gli andamenti delle sorgenti, ricostruiti grazie all'analisi statistica (ad eccezione della sorgente 'mare,' il cui contributo abbiamo visto è piccolo e non è ricostruibile con questa tecnica). Viene inoltre illustrato il confronto fra l'andamento ricostruito e quello misurato.

4 Conclusioni

La concentrazione del particolato campionato a Modena, nella cabina di Via Nonantolana, dal 24/7 al 3/10/2004, è stata spiegata in termini di quattro sorgenti principali, due delle quali hanno origine naturale ('suolo' e 'mare,' per una concentrazione media complessiva di $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$), e mentre le altre due hanno origine dalle attività antropiche ('solfati e altro' e 'traffico,' che sommate contribuiscono mediamente con $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Nel complesso, riteniamo di poter affermare che $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sono attribuibili a polvere minerale, $9.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a solfati, $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a metalli prodotti dal traffico veicolare, e $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ al sale marino. Ulteriori $9-10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sono probabilmente collegati a classi di particolato non rivelabili con XRF, quali i composti del carbonio e dell'azoto; questa componente è associata alle due sorgenti antropiche.

Riferimenti bibliografici

- [1] Marengo, F., P. Bonasoni, F. Calzolari, M. Ceriani, M. Chiari, P. Cristofanelli, A. D'Alessandro, P. Fermo, F. Mazzei, S. Nava, A. Piazzalunga, P. Prati, G. Valli, and R. Vecchi, "Full characterization of atmospheric aerosols at Monte Cimone, Italy, during summer 2004," submitted to *J. Geophys. Res.* (2006).
- [2] Van Grieken, R. and A. A. Markowicz, *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Marcel Dekker, New York (1993).
- [3] Hansson, H.-C., B. G. Martinsson, and H. O. Lannefors, "Long range aerosol transport in Southern Sweden: an example of multivariate statistical evaluation methodology," *Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res.* **B 3**, 483–488 (1984).
- [4] Swietlicki, E., H.-C. Hansson, and B. G. Martinsson, "PIXE elemental characterization of air masses using a multivariate statistical technique," *Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res.* **B 22**, 264–269 (1987).