

La composizione del particolato

L'andamento nel tempo, nelle stagioni e nelle diverse condizioni meteorologiche della concentrazione delle componenti del particolato ha permesso di comprendere meglio le dinamiche legate alla formazione e alla diffusione del particolato e di stimare il peso delle diverse sorgenti.

Il progetto Supersito ha previsto l'analisi continua e completa di campioni di particolato con diametro fino a 2,5 µm, il PM_{2,5}, provenienti da quattro punti di campionamento presenti nella regione, per la precisione dai siti urbani di Bologna, Parma e Rimini e da quello rurale di San Pietro Capofiume (BO), collocato circa 30 km a nord-est di Bologna. Da aprile 2012 a marzo 2015 è stata analizzata giornalmente, o quasi, la composizione chimica delle polveri raccolte in modo da quantificare il contenuto delle principali sostanze presenti, che si possono racchiudere in tre gruppi: frazione ionica, frazione carboniosa e metalli.

L'andamento nel tempo, nelle stagioni e nelle diverse condizioni meteorologiche della concentrazione di queste componenti, ha permesso di meglio comprendere le dinamiche legate all'aerosol, alla sua formazione e alla sua diffusione, oltre che di stimare il peso delle diverse sorgenti da cui deriva. Ciò è stato reso possibile anche grazie all'incremento di informazione derivato da diverse campagne intensive, in cui sono state adottate le più moderne strumentazioni e tecniche analitiche. Volendo dare una breve visione d'insieme sulla composizione del PM_{2,5}, è utile partire dall'identificare questa frazione dimensionale dell'aerosol rispetto alle altre più comunemente indagate, quali il PM₁ e il PM₁₀. Nei campioni di

Supersito, nel periodo analizzato, circa i 3/4 del PM₁₀ sono rappresentati dalla porzione di diametro inferiore a 2,5 µm. Il PM_{2,5} è, a sua volta, formato per oltre il 50% da PM₁, percentuale che in estate può superare il 70%. In nessuno dei siti la media dei 3 anni del PM_{2,5} ha oltrepassato i 25 µg/m³ (valore richiesto dalla normativa attuale, Dlgs 155/2010). In estate la differenza tra PM_{2,5} e PM₁₀ cresce, probabilmente perché, visto che il suolo è più asciutto, aumenta l'apporto del materiale terroso, che risulta per la maggior parte di dimensioni maggiori a 2,5 µm. In inverno, al contrario, si incrementa la differenza tra PM₁ e PM_{2,5} a causa del formarsi di particolato secondario, invecchiato, che tende ad accumularsi in diametri anche superiori a 1 µm.

Il PM_{2,5}, nel triennio considerato, risulta in concentrazioni leggermente inferiori nell'area rurale rispetto a quelle urbane e nell'area costiera rispetto all'interno della pianura (tabella 1).

L'analisi della composizione del PM_{2,5} ha evidenziato l'importanza della componente ionica che risulta sostanzialmente di origine secondaria: nitrato, solfato e ammonio, spesso legati tra loro, possono infatti arrivare a spiegare quasi il 50% della massa totale del particolato. Nel dettaglio il nitrato, nella forma di nitrato d'ammonio, è la specie preponderante soprattutto in inverno

| SITO | PM _{2,5} medio |
|----------------------|-------------------------|
| Parma | 24 µg/m ³ |
| Bologna | 21 µg/m ³ |
| San Pietro Capofiume | 17 µg/m ³ |
| Rimini | 20 µg/m ³ |

TAB. 1 – PM_{2,5}
Valore del PM_{2,5} medio registrato in 4 siti del progetto Supersito nei tre anni analizzati dal progetto (2012-2015).

(23-28%), mentre il solfato, anch'esso comunemente legato all'ammonio, mantiene una concentrazione piuttosto costante durante tutto l'anno, diventando notevolmente importante nella composizione percentuale della massa in estate (19-23%).

La differenza di comportamento nelle stagioni tra questi due ioni è evidente osservando l'andamento giornaliero medio della loro concentrazione nel particolato in estate e in inverno. Il nitrato, nella stagione fredda, mostra un massimo durante le ore centrali della giornata, perché la temperatura è sufficiente da permettere la formazione del nitrato d'ammonio, la sua forma più diffusa, tramite processi secondari in atmosfera. Al contrario, in estate il massimo è al mattino, perché durante il giorno le alte temperature favoriscono l'evaporazione di questo sale, dunque il suo passaggio in fase gas/vapore. Anche il solfato mostra uno spostamento del massimo verso le prime ore del giorno in estate, ma le concentrazioni nelle due stagioni rimangono assolutamente comparabili, perché la sua forma più comune, il solfato d'ammonio, non tende a evaporare.

Di grande interesse è anche la frazione carboniosa, composta da una parte di

FIG. 1
COMPOSIZIONE
CHIMICA

Composizione chimica mediata sui 3 anni di misura del PM_{2,5} in 4 siti del progetto Supersito.

- Carbonio organico
- Nitrato
- Carbonio elementare
- Solfato
- Ammonio
- Metalli
- Altri ioni
- ND

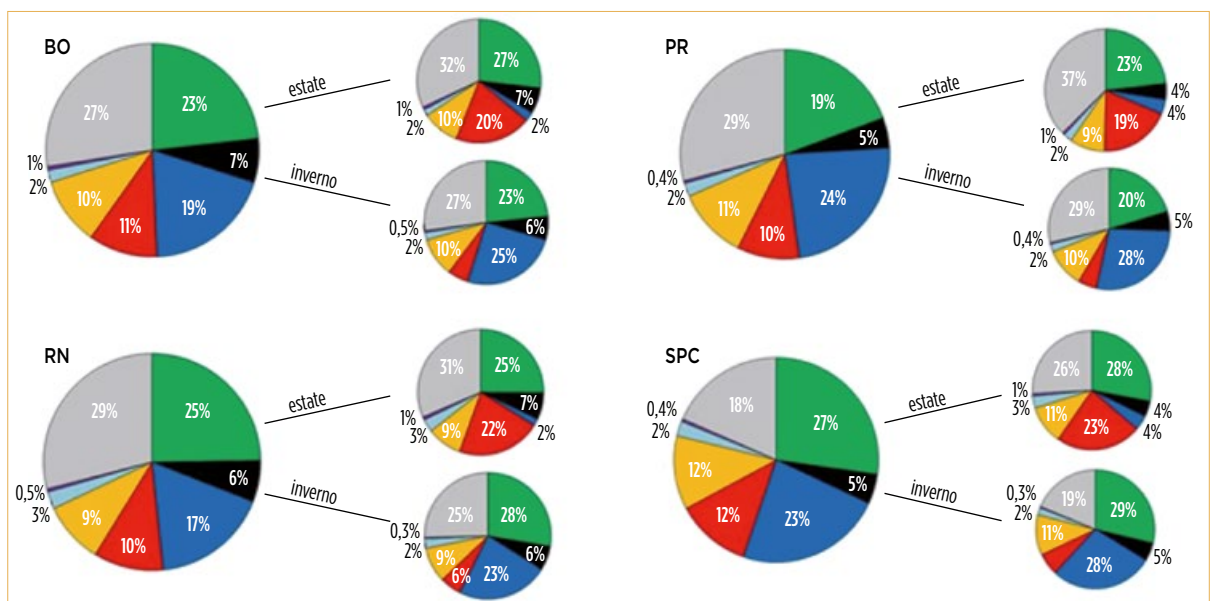
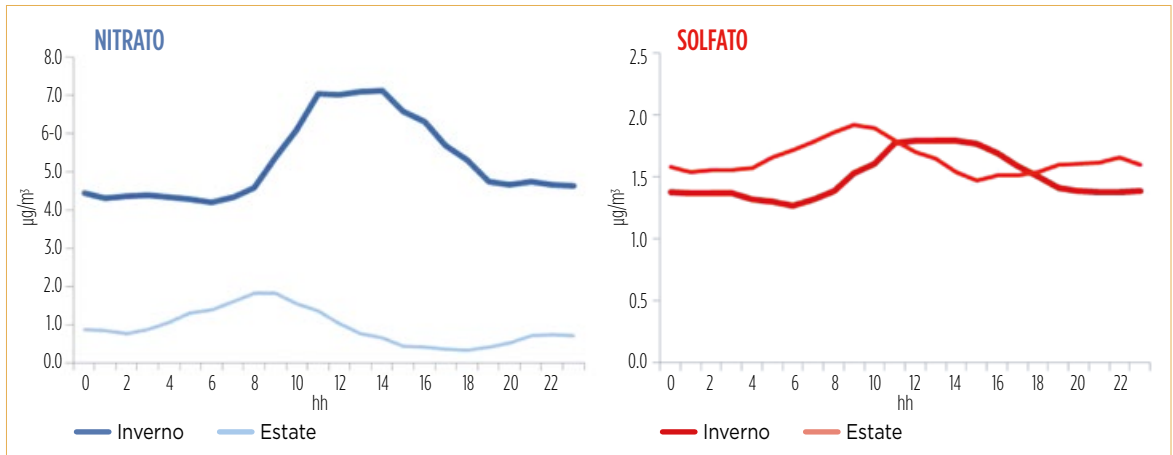


FIG. 2
NITRATO E SOLFATO

Andamento giornaliero della concentrazione di nitrato (in blu) e solfato (in rosso) nel particolato atmosferico durante l'estate (linea sottile) e l'inverno (linea spessa).



carbonio elementare e da una parte organica; a quest'ultima corrisponde un'ampia varietà di specie chimiche e, di conseguenza, di caratteristiche diverse. Nonostante la componente carboniosa organica abbia un'importanza percentuale simile nelle diverse stagioni, essa può avere origine ed effetti molto diversi. In inverno le sorgenti dirette, presenti in un'atmosfera dalla limitata capacità dispersiva tipica della stagione fredda, comportano un incremento dell'importanza delle specie organiche derivanti dalle combustioni. In estate, al contrario, la buona capacità dispersiva dell'atmosfera e le condizioni meteorologiche di temperatura e irraggiamento favoriscono specie più ricche di ossigeno o, in generale, più ossidate. Inoltre, nel periodo caldo vengono ovviamente a mancare le sorgenti legate al riscaldamento domestico.

Le misure di carbonio organico eseguite sui campioni di $PM_{2.5}$ possono quantificare solo gli atomi di carbonio presenti nelle migliaia di sostanze

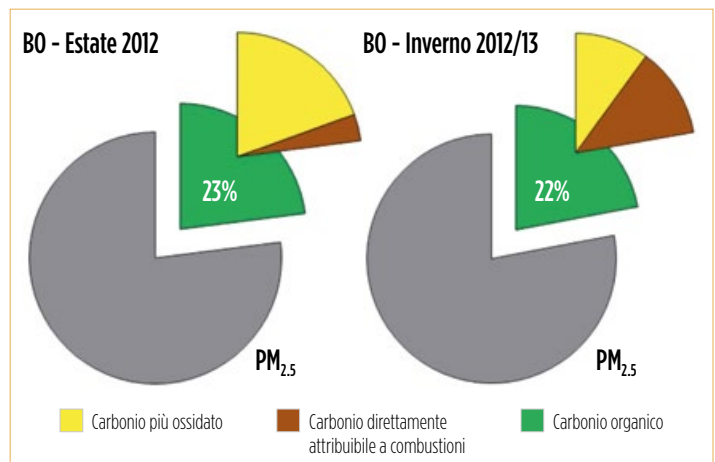
organiche presenti nel particolato (scheletro carbonioso delle molecole), tuttavia è importante ricordare che esse sono formate anche da idrogeno, ossigeno, azoto, zolfo e altri atomi ancora. Per avere un apporto percentuale al $PM_{2.5}$ di queste specie più vicino alla realtà, è necessario tener conto anche di questi altri elementi ed esprimerle come materiale organico: questo comporta un

incremento di questa frazione anche del 70% (ad esempio nel sito di Bologna il carbonio organico è in media il 23% della massa del $PM_{2.5}$ e il materiale organico il 39%).

I metalli incidono percentualmente poco sulla massa del $PM_{2.5}$ ma sono fondamentali per ricavare altre informazioni. Ad esempio, tramite essi,

FIG. 3
FRAZIONE ORGANICA

Concentrazione media della frazione organica (in verde) nel $PM_{2.5}$ a Bologna nell'estate 2012 e nell'inverno 2012/2013. È possibile suddividere ulteriormente la frazione organica, ad esempio, in una parte più ossidata (in giallo) tipica del periodo estivo e in una parte più strettamente legata alle combustioni (in marrone) più concentrata nel periodo invernale.



è possibile calcolare la concentrazione di materiale crostale presente sul particolato, cioè delle specie derivanti, per erosione o risolleamento, da rocce o terreni. Questi processi che portano il materiale crostale a essere presente nel $PM_{2,5}$, possono essere naturali, quindi dovuti al vento, o legati all'azione dell'uomo, come ad esempio per il passaggio di veicoli. Si può stimare che, in condizioni normali, questo genere di sostanze crostali spieghi da pochi punti percentuali fino ad un massimo del 10% del $PM_{2,5}$ in estate.

Una specie presente nel $PM_{2,5}$ in maniera percentualmente non trascurabile,

fino a circa il 10%, ma che non viene normalmente misurata direttamente, è l'acqua. Per quantificare la quantità di acqua nel particolato sono necessarie tecniche particolari e sperimentali che sono state applicate durante le campagne intensive e i cui risultati sono stati utilizzati per verificare la stima fatta sull'intero periodo considerato. Le misure dirette delle specie chimiche eseguite sui campioni di particolato possono essere quindi integrate da stime e approssimazioni accettabili per riuscire a ottenere la chiusura di massa completa e arrivare quindi a spiegare il 100% della massa di $PM_{2,5}$ raccolto. I risultati

mostrano dunque che circa il 50% è attribuibile alla frazione carboniosa, fino al 40% alla frazione inorganica e fino al 10% al materiale crostale e a un'analoga quantità d'acqua. L'indagine ha permesso di avere una rappresentazione più informativa e chiara di ciò che compone l'aerosol atmosferico, anche se è ancora soltanto una semplificazione, seppur accurata, di una realtà molto complessa.

Dimitri Bacco, Fabiana Scotto, Arianna Trentini, Vanes Poluzzi

Arpae Emilia-Romagna

FIG. 4
COMPOSIZIONE
DEL $PM_{2,5}$

Composizione media del $PM_{2,5}$ a Bologna nell'estate 2012 (sopra) e nell'inverno 2012/2013. A sinistra il risultato basato sulle analisi chimiche direttamente eseguite sul particolato. A destra la chiusura di massa completa ottenuta grazie ad appositi approfondimenti e introducendo alcune stime e approssimazioni.

