

Polveri sottili: descrizione e metodi analitici avanzati. Riconoscimento e ripartizione delle fonti mediante spettrometria di massa di singole particelle

Responsabile scientifico: Prof. Giuseppe Scarponi

Dipartimento di Scienze del Mare, Università Politecnica delle Marche, Ancona

Il problema delle polveri sottili

Da numerosi anni ormai il problema della quantità di polveri sottili disperse nell'atmosfera delle aree urbane ed industriali, associato alla presenza in esse di sostanze tossiche, preoccupa l'opinione pubblica e le amministrazioni locali e regionali. È noto infatti che le particelle con diametro inferiore a 10 μm (il cosiddetto PM10) penetrano nel tratto toracico dell'apparato respiratorio e che, di queste, quelle con diametro inferiore a 2.5 μm raggiungono gli alveoli polmonari, dove avviene lo scambio O_2/CO_2 .

La normativa nazionale (in accordo con quella europea) fissa per il PM10 dei valori limite per la protezione della salute umana, da non superare più di 35 volte l'anno, che sono sempre più stringenti con il passare del tempo (60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2003, 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2004, 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2005). E ciò sta mettendo in difficoltà molte amministrazioni locali. A Falconara, ad esempio, pur essendo globalmente migliorati i dati del 2004 (media annua 36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) rispetto al 2003 (46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) il numero dei superamenti a novembre di ognuno dei due anni è stato rispettivamente 41 nel 2003 e 44 nel 2004. È facile prevedere che, in assenza di interventi mirati e significativi, la situazione potrà peggiorare ulteriormente nel 2005 con il limite sceso dai 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ai 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Qualunque intervento si pensi di attuare per limitare la presenza di polveri sottili nell'atmosfera, questo non può prescindere da una accurata valutazione della composizione chimica delle particelle presenti e dalla identificazione delle fonti di provenienza ricostruendone anche la ripartizione quantitativa nel contenuto complessivo rilevato.

Un nuovo metodo di indagine (spettrometria di massa di singole particelle)

I sistemi di indagine tradizionali, basati sul campionamento del particolato atmosferico, raccolto e compattato su filtri mediante impattori, e sulla successiva analisi chimica strumentale del materiale eterogeneo così ottenuto, non risolvono le problematiche analitico-conoscitive di fondo. Infatti, non solo la procedura soffre di problemi legati a possibili reazioni chimiche secondarie e a perdite di sostanze semivolatili ma, e questo è ancora più importante, essa non risolve il problema dell'identificazione delle fonti di provenienza e della distribuzione del particolato presente nell'ambiente fra le fonti di emissioni stesse. Elemento fondamentale, quest'ultimo, affinché si possano effettuare degli interventi pubblici mirati, efficaci, e che "colpiscono" soprattutto in funzione della nocività del materiale emesso. Infatti non tutto il particolato atmosferico deriva da attività antropica e presenta la stessa potenziale tossicità. Vi sono delle fonti naturali, quali ad esempio le polveri cristalline (anche sabbia sahariana), il materiale biologico (es. pollini), l'aerosol marino (specialmente nella fascia costiera), che non dovrebbero destare preoccupazione.

L'Università Politecnica delle Marche, in collaborazione con il Comune di Falconara, si sta dotando di uno strumento con caratteristiche rivoluzionarie, in grado di risolvere brillantemente i problemi sollevati sopra. Si tratta di uno spettrometro di massa a tempo di volo per aerosol (Aerosol Time-of-flight Mass Spectrometer, ATOFMS), una grande attrezzatura in grado di determinare in tempo reale la dimensione e la composizione chimica di singole particelle e, sulla base degli spettri di massa positivo e negativo ottenuti simultaneamente (una vera e propria "impronta digitale" spettrochimica della particella), riconoscerne l'origine. Lo strumento infatti è bicanale, esso rileva cioè contemporaneamente ioni positivi e ioni negativi derivanti dalla ionizzazione di ciascuna particella, fornendo spettri di massa positivi e negativi alla velocità di 10 particelle al secondo. Questa caratteristica bicanale amplia la caratterizzazione della particella e offre maggiori informazioni sulla sua natura e sulla sorgente che l'ha prodotta. Con l'ausilio di tecniche statistiche multivariate di "pattern recognition" applicate ai dati spettrochimici, lo strumento consente di

ottenere la classificazione delle particelle nei vari tipi attribuibili alle diverse sorgenti di emissione, e, allo stesso tempo, la loro distribuzione dimensionale e il contributo rispetto al totale delle particelle rilevate. Lo strumento è trasportabile (strade, imbarcazioni, aereo) anche se la gestione e il trasporto risultano piuttosto impegnativi.

Solo per citare alcuni esempi applicativi, si riporta la combinazione di frammenti di ioni che possono essere usati per identificare i più comuni tipi di particelle atmosferiche riconosciute mediante ATOFMS. Le *particelle inorganiche derivanti da processi di combustione* sono riconosciute da consistenti segnali ionici dovuti ad Al^+ , Ca^+ , Fe^+ , Ba^+ e BaO^+ . Da notare che il bario viene usato in molte aree dell'industria automobilistica ed è stato rilevato in emissioni di veicoli sia a benzina che a gasolio. *Particelle contenenti idrocarburi policiclici aromatici (IPA)* mostrano spettri di massa con picchi attribuibili a ioni molecolari di IPA come m/z^+ 202 (pirene/fluorantene), 252 (benzo[a]pirene), e 300 (coronene). Si è trovato che particelle derivate da combustione di benzina mostrano maggiore presenza di dimetilnaftalene ($m/z^+=156$) delle particelle derivate da combustione di gasolio. Le *particelle di carbonio elementare (fuliggine)*, come quelle derivanti da motori diesel sono identificate dalla presenza di picchi sia nello spettro positivo (C_1^+ , C_2^+ , C_3^+ , ... C_n^+) che negativo (C_1^- , C_2^- , C_3^- , ... C_n^-). Segnali minori possono essere presenti per Na^+ ($m/z=23$) e K^+ ($m/z=39$). *Particelle di carbonio elementare invecchiate in atmosfera (fuliggine)* mostrano ancora i picchi visti sopra negli spettri positivo e negativo ma, in più, segnali che indicano la presenza di azoto (CN^- a $m/z=26$, NO_2^- a $m/z=46$, NO_3^- ad $m/z=62$ e NH_4^+ a $m/z=18$) e ossigeno (OH^- a $m/z=26$) suggeriscono processi di trasformazione avvenuti in atmosfera. *Particelle di origine biogenica (contenenti carbonio organico, idrocarburi)* non evidenziano i profili spettrali caratteristici della presenza di carbonio elementare, ma presentano picchi dovuti a frammenti di componenti organici, come acidi organici (COOH^- a $m/z=45$, CH_3COOH^- a $m/z=59$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}^-$ a $m/z=73$) in combinazione con fosfato (PO_4^- a $m/z=79$) e un forte segnale di potassio (K^+ a $m/z=39$ e 41), tipici dell'origine biogenica delle particelle. *Particelle contenenti minerali (terreno)* presentano generalmente un numero di segnali caratteristici che possono essere assegnati a ioni inorganici. Tutte comunque mostrano la presenza di ferro (Fe^+ a $m/z=56$), ossido di titanio (TiO^+ a $n/z=64$) e triossido di silicio (SiO_3^- a $m/z=76$).

Gli obiettivi del progetto

Il progetto si propone di caratterizzare mediante spettrometria di massa a tempo di volo su singole particelle (ATOFMS) le principali fonti di particolato atmosferico nel territorio della regione Marche. Verranno analizzate le principali emissioni inquinanti che derivano da (ad es.): impianti industriali in genere (in particolare la raffineria di Falconara), aree di discarica di rifiuti, impianti di trattamento/incenerimento di rifiuti, attività portuale e aeroportuale, impianti di riscaldamento, combustione di biomassa (domestica e rurale), traffico veicolare da mezzi alimentati a gasolio (in particolare mezzi pesanti), benzina, metano, traffico marittimo. Ma saranno anche prese in considerazione sorgenti di emissione naturali, quali quelle derivanti da boschi e campi coltivati e da materiale biogenico in generale, quelle di polvere di origine crostale, inclusa la sabbia del deserto, quella di aerosol di origine marina. Non saranno trascurate le emissioni derivanti da fuochi di artificio.

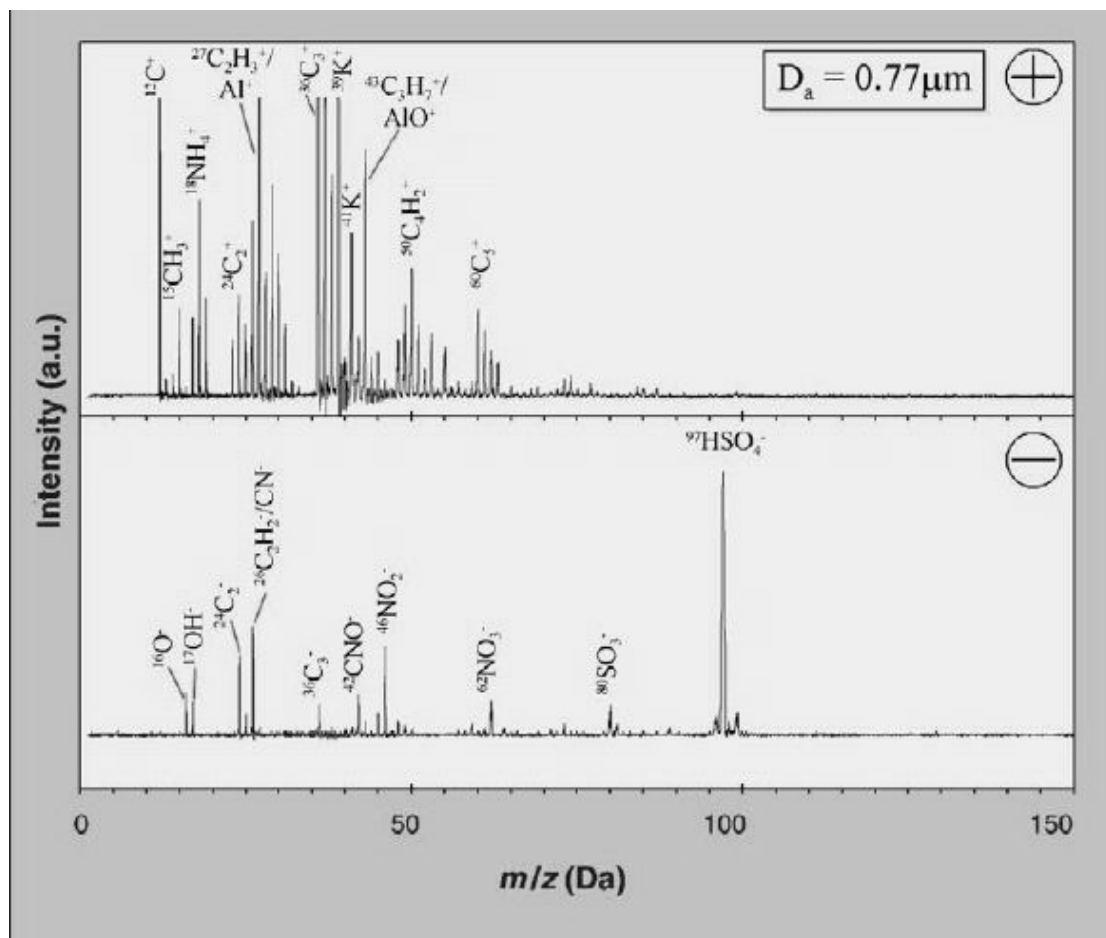
I risultati di questa fase consentiranno di definire profili spettrometrici di massa caratteristici di tutte le fonti di emissione studiate, nonché di costruire modelli statistici multivariati (chemiometrici) delle tipologie di particolato emesso (una sorta di "impronta digitale" spettro-chemiometrica). Questo strumento chimico analitico e statistico permetterà successivamente di riconoscere le singole fonti di provenienza e, cosa ancor più importante, di ripartirne il contributo dall'analisi, effettuata particella per particella, dell'eterogeneo particolato atmosferico di aree urbane, suburbane, industriali e rurali. Il progetto tenderà a coprire, seppur con gradualità, l'intera area regionale ma, per la parte più applicativa (riconoscimento di fonti), sarà data priorità ad aree particolarmente sensibili, quali quella di Falconara – Ancona, ed eventuali altre zone di particolare concentrazione industriale o aree di trattamento rifiuti.



Lo strumento

TSI Modello 3800 Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer (ATOFMS)

Determina dimensione e composizione chimica di singole particelle di aerosol



Una particella derivante da combustione di biomassa.