Luca Barcherini,
Francesco Scardazza,
David Cappelletti
Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale
Università di Perugia
Beatrice Moroni
Dipartimento di Scienze della Terra
Università di Perugia
Alessandro Costantini,
Stefano Crocchianti,
Antonio Laganà
Dipartimento di Chimica
Università di Perugia
Marco Vecchiocattivi,
Monica Angelucci
ARPA - Perugia
lag@unipg.it

CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DELLE POLVERI FINI: UN CONFRONTO TRA TERNI E PERUGIA

Un approccio analitico integrato di chimica di bulk e delle fasi è stato combinato con la modellistica chimica e di trasporto per lo studio della qualità dell'aria e se ne è fatta un'applicazione specifica al contesto di industrializzazione pesante di Terni e al contesto urbano di Perugia.

Il particolato atmosferico (PM) è costituito da una miscela di particelle di fase fisica eterogenea (solida e liquida) dotate di dimensioni e composizione chimica variabili [1, 2]. Gli studi epidemiologici hanno già chiaramente mostrato la relazione esistente tra la concentrazione in atmosfera delle polveri fini e l'incidenza della mortalità per malattie respiratorie e cardiovascolari sia a breve che a lungo termine [3, 4]. Tali effetti sono stati evidenziati anche per piccoli incrementi delle concentrazioni e per valori inferiori agli standard di riferimento. Non è ancora chiaro, però, quale sia il ruolo giocato da alcuni parametri biologicamente significativi come la frazione dimensionale, il numero e, soprattutto, la massa delle particelle e la loro struttura chimica. Tutte queste proprietà sono correlate con il diametro delle particelle e quindi con il loro tempo di residenza in atmosfera, il quale dipende anche dalle relative condizioni meteo-climatiche e, in parte (e ciò ne costituisce un importante motivo di studio), dal tipo di emissione da cui provengono e di cui mantengono parziale memoria nella propria struttura. Di conseguenza un'analisi combinata morfologico/strutturale può consentirci di individuare l'origine (naturale o antropica) ed eventuali altre caratteristiche della fonte emittente.

In questa direzione progressi notevoli sono stati compiuti mediante indagini di chimica in massa e l'uso delle relative tecniche analitiche (PIXE, PIGE, XRF...) [5, 6]. Progressi minori, invece, sono stati fatti tramite lo studio delle caratteristiche delle singole particelle utilizzando tecniche microscopiche (SEM, TEM...) [7] e ancora del tutto carente è, poi, l'uso combinato degli approcci bulk e di quelli a singola particella per cercare di associare alle diversi classi granulometriche del particolato informazioni sulla composizione chimica delle particelle nonostante esistano ormai indicazioni inequivocabili sul fatto che la pericolosità del PM è intimamente legata al rapporto dimensione/struttura delle sue componenti [8]. Per questo occorrerebbe dotarsi di strumenti capaci di correlare le misure locali dell'inquinamento alla natura delle fonti emittenti. Peraltro, ogni politica di controllo, previsione e regolamentazione della qualità dell'aria deve necessariamente basarsi sia su misure sperimentali (monitoraggio) che su analisi modellistiche. Le prime sono essenziali come base di partenza per conoscere le concentrazioni attuali delle specie chimiche disperse e permettono di intervenire tempestivamente a sanare,

con interventi di breve periodo, i danni prodotti da un evento inquinante. Le seconde sono invece indispensabili:

- per stimare le concentrazioni delle specie inquinanti là dove non sia possibile o economicamente conveniente effettuare le misure;
- per determinare le interazioni e le relazioni tra le specie inquinanti dopo la loro emissione;
- per studiare ipotetici scenari relativi a misure di risanamento al fine di supportare la predisposizione di piani e strategie di intervento, così come richiesto dalle attuali normative nazionali e internazionali.

Pertanto, l'implementazione di questi modelli diventa necessaria per le agenzie preposte al controllo ambientale. La possibilità di effettuare una validazione di questi modelli, ricorrendo non solo a confronti quantitativi di PM_{10} e $PM_{2,5}$ misurati ma anche con informazioni dettagliate circa la composizione di tali polveri è fondamentale per giustificare sia le procedure di individuazione delle sorgenti responsabili di un certo tipo di inquinamento, che quelle di valutazione dell'efficacia di misure di risanamento della qualità dell'aria attraverso l'analisi di scenari.

Inoltre, una volta che questi modelli siano stati efficacemente verificati e tarati, ne sarebbe possibile l'utilizzo al fine di indirizzare le campagne di monitoraggio prevedendo un numero di punti di campionamento minore ma più specifici il che, dato il costo e la complessità delle analisi richieste, permetterebbe di aumentare l'efficienza dei controlli ambientali da mettere in campo.

L'oggetto del presente lavoro è proprio l'applicazione di tale approccio ai capoluoghi di Perugia e Terni che rappresentano le realtà urbane salienti dell'Umbria, affiancando approfondite analisi puntuali alle prime previsioni modellistiche in vista, come già dettagliato, di una futura sinergia di queste due metodiche.

Metodologie sperimentali

L'acquisizione di campioni di PM è stata realizzata mediante l'impiego di impattatori inerziali a basso volume (38 L/min.) e a singolo stadio, usando prevalentemente filtri in teflon (PTFE) e, in alcuni casi specifici, filtri di policarbonato (PC).

Un'analisi preliminare di tipo non invasivo, per caratterizzare la composizione qualitativa delle polveri, è stata condotta sulla totalità dei filtri campionati mediante spettroscopia a fluorescenza indotta da raggi X (XRF). Questa analisi ha consentito di verificare la sostanziale omogeneità delle polveri depositate sui filtri, condizione necessaria per le successive operazioni, individuando gli elementi più abbondanti (nello specifico S, Fe, Ca, Cr, Mn e Zn). Una frazione rappresentativa di filtri è stata quindi sottoposta alle diverse determinazioni analitiche. Tali filtri sono stati suddivisi in quattro parti in modo da poter confrontare e/o integrare le informazioni ottenute con diverse tecniche analitiche. Il restante numero di filtri è stato destinato in maniera specifica alle singole tecniche per aumentare la sensibilità del dato analitico.

Per la caratterizzazione della frazione ionica solubile (nitrati, solfati, ioni metallici solubili) sono state sperimentate varie metodologie di estrazione e tecniche di cromatografia ionica (IC) e spettrofotometria UV-Vis. I risultati di queste analisi sono discussi altrove [9]. Una frazione residua di soluzione, insieme al filtro, è stata quindi digerita in forno a microonde e poi analizzata per caratterizzare la componente metallica mediante spettroscopia ad emissione atomica con plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES). È stata così caratterizzata l'abbondanza nelle polveri dei seguenti metalli: Na, K, Ca, Mg, Ba, Fe, Ni, Cd, Zn, Cr, Ir, Mn, e Ti. In seguito, il numero dei metalli analizzati è stato ridotto e sono stati considerati solo quelli ritenuti più significativi.

Per l'osservazione e l'analisi in microscopia elettronica a scansione, il particolato è stato estratto dal filtro in PTFE e depositato su un filtro in PC. Il procedimento di estrazione è stato reso necessario dall'impossibilità di trattare le singole particelle direttamente sul filtro in teflon a motivo della sua struttura fibrosa tridimensionale e dell'eccessivo addensamento del particolato su di esso causato dal lungo tempo di raccolta. La scelta del filtro in policarbonato quale supporto per l'osservazione e l'analisi in microscopia elettronica è motivata dal fatto che, a differenza del teflon, il policarbonato mostra una superficie liscia e uniforme sulla quale le particelle risaltano in maniera eccellente. Per essere rappresentativo il frammento deve avere un'area grande abbastanza da garantire una buona raccolta del campione stesso senza presentare nel contempo un eccessivo addensamento delle particelle. L'efficacia del trattamento di estrazione è stata verificata sottoponendo il filtro in teflon ad analisi diffrattometrica e poi all'osservazione al SEM per evidenziare l'eventuale presenza di particolato residuo. Dopo la fase di estrazione il particolato è stato recuperato, depositato sulla membrana in policarbonato per essere destinato, previa metallizzazione mediante grafite, all'osservazione e all'analisi in microscopia elettronica a scansione (SEM-EDS).

La modellistica computazionale

L'applicativo computazionale utilizzato per affrontare lo studio modellistico della dispersione degli inquinanti in atmosfera è Chimere [10]. Questo è un programma sviluppato in Francia dall'Istituto Pierre-Simon Laplace, dal LISA CNRS e dall'INERIS e si basa sulla descrizione matematica sia dei meccanismi di diffusione all'interno della fase gassosa sia dell'efficienza dei processi chimici e fotochimici nonché dei processi chimico-fisici in aerosol e all'interfaccia liquido/gas che in esso si instaurano. Tale approccio, oltre a consentire la formulazione di previsioni a lungo termine, offre la possibilità di razionalizzare i valori delle misure di alcuni inquinanti e di correlarli alla presenza delle varie sorgenti emittenti. La descrizione del trasporto avviene suddividendo il dominio geografico, che può raggiungere estensioni continentali, in un certo numero di celle contenenti specie chimiche la cui concentrazione si ipotizza uniforme all'interno della cella. Nei modelli euleriani, come quello alla base di Chimere, la cella atmosferica viene presa immobile nello spazio e ad essa vengono applicati i bilanci delle masse in ingresso ed uscita rispetto alle celle circostanti, così da poter esprimere le concentrazioni delle varie specie in funzione del tempo e della posizione occupata dalla cella.

La versione di Chimere adottata è la V200606A del 2006. Essa si basa sul già citato modello euleriano e fa dipendere le concentrazioni sia

dalla variabile temporale che dalle tre variabili spaziali (per questo viene detto tridimensionale). Chimere è, secondo l'opinione corrente degli esperti del settore, un ottimo applicativo di modellistica computazionale che tiene conto in forma dettagliata delle trasformazioni chimiche delle specie trasportate. Ciò significa anche che la descrizione dei fenomeni di trasporto, delle sorgenti emissive, dei processi che prevedono la rimozione degli inquinanti (per esempio la deposizione) viene accompagnata da una stima del consumo e della produzione delle specie chimiche dipendente dall'efficienza dei relativi processi reattivi.
Il modello adottato può considerare i soli processi in fase gassosa o anche i processi in aerosol. Le reazioni chimiche e fotochimiche considerate possono essere selezionate secondo alcuni schemi chimici prefissati. In quello più completo (MELCHIOR1 [11]) vengono considerate oltre 80 specie gassose e più di 300 reazioni chimiche. In tale schema la degradazione degli idrocarburi è sostanzialmente identica a quella dei meccanismi elaborati dall'EMEP [12]. Per ridurre i tempi di calcolo, è possibile considerare un secondo schema chimico semplificato basato su circa 120 reazioni in fase gassosa e 44 specie (MELCHIOR2 [13]), derivato da MELCHIOR1 applicando il concetto di *operatore chimico* [14]. L'utente può comunque aggiungere a sua discrezione anche altri processi e specie chimiche, predisponendo opportunamente uno dei file di input.
L'efficienza dei processi chimici considerati può essere formulata mediante relazioni di tipo Arrhenius [15]

$$k(T) = Ae^{-B/T}(300/T)^{N}$$

in cui *T* è la temperatura ed *A, B* ed *N* sono parametri tipici del processo considerato, o mediante relazioni di tipo Troe [16]

$$k(T,[M]) = K_0 f^{E}/(1+[M]*K_0/K_\infty)$$

in cui

$$K_0 = A_0 e^{-Bo/T}(300/T)^{No}$$
$$K_\infty = A_\infty e^{-B\infty/T}(300/T)^{N\infty}$$
$$E = 1/(1+(Log_{10}([M]K_0/K_\infty))^2)$$

ed *f* ed *M* sono rispettivamente un fattore di ampliamento della banda e la concentrazione del terzo corpo che attiva energeticamente i reagenti, mentre A_0, B_0 e N_0 (A_∞, B_∞ e N_∞) sono i già citati parametri tipici del sistema estrapolati a bassissime ed altissime pressioni. Altre relazioni usate sono quelle del tipo dei processi fotolitici [17] precalcolate in condizioni di cielo sereno e fornite in forma di tabella in funzione dell'angolo allo zenith od infine quelle del tipo delle ricombinazioni radicaliche [18] della forma $k(T)=Ae^{-B/T}$.
Il particolato viene rappresentato sulla base della composizione e della distribuzione dimensionale. Per quel che riguarda la composizione, i processi in aerosol coinvolgono il particolato primario (direttamente immesso in atmosfera come ad esempio la polvere del deserto, lo spray marino o le particelle carboniose), nitrati, solfati, l'ammonio, l'acqua e il particolato secondario biogenico ed antropogenico (formato in atmosfera a partire da specie emesse ad opera di processi naturali o dell'uomo). In particolare viene presa in esame la chimica in fase acquosa dell'azoto (ammoniaca, NO_x, acido nitrico) e dei solfati, inclusa l'ossidazione catalitica degli ossidi di zolfo da parte degli ioni Mn e Fe. Sono inoltre tenute in conto le reazioni in fase eterogenea all'interfaccia gas-superficie delle particelle in sospensione (come la produzione di acido nitrico a partire dal radicale NO_3 e da N_2O_5). Anche la produzione fotochimica di specie organiche negli aerosol (SOA) viene considerata a partire sia da emissioni di tipo antropogenico (ASOA) che biogenico (BSOA). È possibile infine aggiungere i processi che coinvolgono il sale marino sia come forma inerte che come specie chimica reattiva. Per quanto riguarda le dimensioni, per facilitare la risoluzione delle equazioni che governano gli aerosol multicomponente, la distribuzione delle densità viene discretizzata in 6 classi dimensionali, da 10 nm a 40 μm di diametro [19].
Punto di partenza indispensabile per l'esecuzione di Chimere sono i valori iniziali delle concentrazioni di tutte le specie chimiche in gioco in ogni punto del dominio. Il reperimento di tali dati, soprattutto nel caso dei modelli tridimensionali che richiedono informazioni relative a diversi livelli di altitudine, è molto laborioso. Essi vengono in genere determinati interpolando o estrapolando le misure delle centraline o, in loro assenza, prendendo le concentrazioni medie stimate da un modello climatologico di scala globale o da una precedente esecuzione del modello con una griglia di calcolo a grana più grossa. Dal momento però che l'influenza di tali valori svanisce rapidamente con il tempo, non solo non c'è bisogno di fornirli con grande precisione ma basta prendere un valore iniziale del tempo anticipato di qualche ora o giorno rispetto al periodo di interesse (tale anticipo viene abitualmente chiamato tempo di spin-up) per avere in esso risultati dipendenti esclusivamente dai processi chimico-fisici considerati, dalle emissioni e dalle condizioni al contorno.
Quello delle condizioni al contorno, cioè delle concentrazioni delle specie ai contorni del dominio di calcolo, è invece, specialmente per i modelli tridimensionali, un problema che necessita di particolare cura. Infatti, a differenza di quanto succede per le concentrazioni di partenza, le condizioni al contorno esercitano il loro effetto per tutta la durata della simulazione. Si possono adottare in proposito tre soluzioni. La prima è quella di scegliere il dominio di calcolo in modo che al suo esterno vi siano zone sufficientemente uniformi e facili da stimare. La seconda è ancora una volta quella di appoggiarsi a modelli climatologici di scala globale. In alternativa, si può fare riferimento ad un precedente calcolo effettuato con una grana di griglia più larga ed utilizzarne i risultati come condizioni al contorno per il proprio calcolo di grana più fine (opzione di nesting). Di fatto Chimere può utilizzare domini di dimensioni che variano da continentali (con grigliati di migliaia di chilometri) a regionali o urbani (con grigliati di qualche chilometro) come è stato per il nostro caso.

Misure e calcoli per il caso di studio

Come già anticipato lo studio ha riguardato i due capoluoghi di provincia umbri di Terni e Perugia in quanto essi, pur essendo abbastanza vicini l'uno all'altro e situati in aree geologiche non molto diverse, rappresentano casi di urbanizzazione molto differenti. Terni è, infatti, caratterizzata da un'elevata e storica industrializzazione pesante, ha una popolazione inferiore ed è collocata all'interno di una conca circondata da rilievi montuosi. Al contrario, Perugia è molto più popolata, è attraversata da una strada di alta comunicazione ed è posta in collina. Inoltre, essa non presenta insediamenti significativi di industria pesante. Ci si aspetta, pertanto, che il contributo delle polveri di origine naturale sia sostanzialmente identico per le due città e che le eventuali differenze siano tutte di origine antropica.

La campagna di raccolta delle polveri ha interessato tre postazioni urbane di seguito indicate con le sigle: TRA (Terni, sito di fondo), PGB (Perugia, sito orientato al traffico) e PGC (Perugia, sito di fondo). La campagna di campionamento è stata effettuata in entrambe le città, con campionamenti di 24 ore, per un anno, da maggio 2006 ad aprile 2007. Per avere la massima rappresentatività temporale dei campioni, ed evitare false correlazioni dovute a periodi e condizioni di campionamento analoghe, sono stati selezionati per le analisi un numero di filtri inferiore al totale di quelli campionati, preferendo i casi con concentrazioni vicine alla media del periodo e relativi a giorni della settimana diversi e, possibilmente, anche con diverse condizioni meteoclimatiche. Complessivamente sono stati analizzati circa 200 campioni. Maggiori dettagli sulla campagna di campionamento sono riportati in [9].

Il trattamento dei campioni e le misure di spettroscopia sono state effettuate presso il Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale. Le misure di microscopia elettronica sono state effettuate presso il Centro Universitario di Microscopia Elettronica (CUME) di Perugia. Alcuni dei risultati principali ottenuti per la frazione fine delle polveri ($PM_{2,5}$) sono riassunti nelle Fig. 1 e 2 ed in Tab. 1.

Per quanto riguarda il trattamento modellistico i calcoli sono stati effettuati presso il Dipartimento di Chimica utilizzando, come già anticipato, la versione V200606A di Chimere che è interamente parallelizzata facendo uso delle librerie MPI-2 compatibili con MPI-1. Il codice è stato implementato e validato [20] su un cluster di 8 nodi biprocessori Intel Xeon HT (elemento della griglia computazionale europea EGEE [21]) dotato di sistema operativo Linux e su un cluster di workstation biprocessore ULTRASPARC SUN dotato di sistema operativo Solaris. La validazione del codice è stata effettuata riproducendo il benchmark fornito dagli sviluppatori dello stesso (l'onda anomala di calore di fine luglio - primi di agosto 2003 in Europa). Successivamente il dominio di calcolo è stato ristretto all'Italia centrale ed al periodo maggio-agosto 2004.

La prima restrizione è stata dettata dal fatto che obiettivo della presente ricerca è lo studio della distribuzione degli inquinanti nella regione Umbria e che quindi il grigliato da usare deve essere fine abbastanza da descrivere il contesto urbano di Terni e Perugia. La seconda restrizione è stata dettata dal fatto che, come descritto in precedenza, il codi-

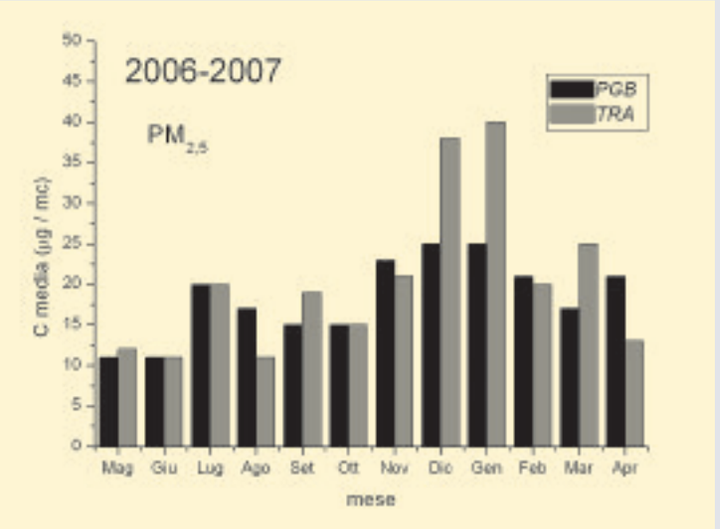

Fig. 1 - Andamento dei valori medi mensili di $PM_{2,5}$ misurati a Perugia e Terni nel periodo di campionamento

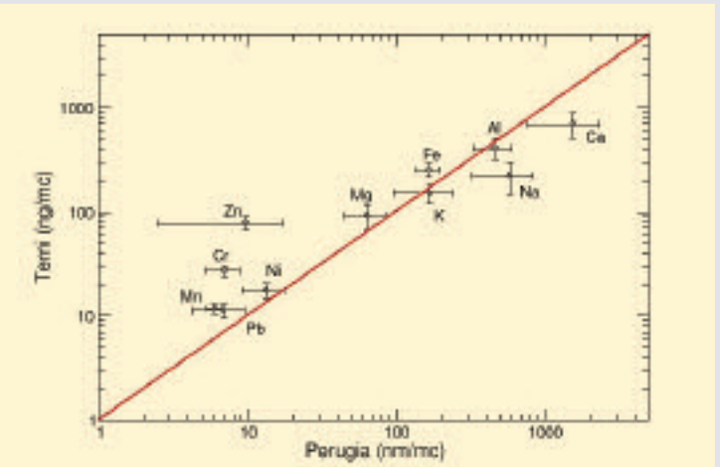

Fig. 2 - Correlazione fra le concentrazioni (medie annuali) di vari elementi misurati a *TRA* (in ordinata) e *PGB* (in ascissa)

Tab. 1 - Abbondanza percentuale di vari elementi nella frazione fine (PM2,5) delle polveri misurata nei siti TRA e PGB. In parentesi è riportata la deviazione standard della media

	TRA	PGB
Na	1,4 (0,6)	2,4 (1,2)
K	0,77 (0,15)	0,61 (0,15)
Mg	0,54 (0,15)	0,13 (0,15)
Ca	3,9 (1,0)	7,3 (0,4)
Cr	0,15 (0,02)	0,04 (0,02)
Mn	0,06 (0,01)	0,03 (0,01)
Fe	1,33 (0,2)	0,47 (0,2)
Ni	0,12 (0,02)	0,04 (0,02)
Zn	0,37 (0,04)	0,03 (0,03)
Al	2,8 (0,7)	2,0 (0,7)
Pb	0,06 (0,01)	0,03 (0,01)

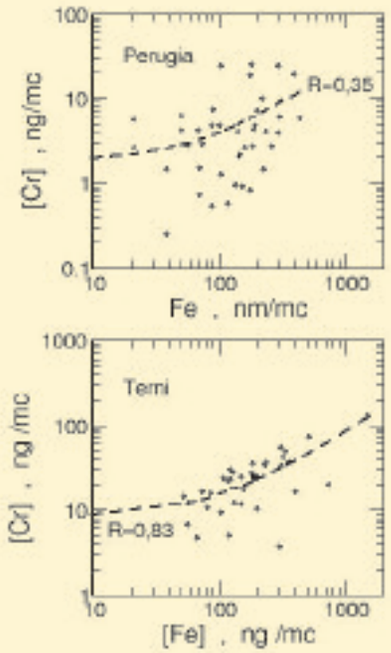

Fig. 3 - Correlazione fra le concentrazioni giornaliere (media 24h) di Cr e Fe misurate a PGB (pannello superiore) e TRA (pannello inferiore)

Tab. 2 - Alcuni parametri relativi alla simulazione svolta con il modello Chimere

n. processori	8
n. celle dominio	8.000
dimensione cella	5 km
tempo calcolo	123,43 ore
ore simulate	2.976 (124 giorni)
prima ora simulata	30/04/2004, 00:00
ultima ora simulata	31/08/2004; 23:00
spazio disco input	10,6 GB
spazio disco output	30 GB
fasi simulate	gas+aerosol senza sale marino
livelli verticali	8
ore spin-up	24
meccanismo chimico	MELCHIOR2 (40 specie, 120 reazioni)
specie salvate in output	13
specie depositate calcolate	190

ce necessita di una serie di dati di input di non facile reperimento. Le informazioni meteo sono state adattate dai dati forniti dall'ARPA Emilia-Romagna (basate sul modello meteorologico italiano LAMI), le emissioni sono state adattate dai più recenti (anno 2003) valori nazionali forniti dall'APAT e disaggregati sullo stesso grigliato di calcolo e le condizioni al contorno sono state fornite dal servizio PREVAIR francese derivandole dai calcoli effettuati sempre con Chimere per l'intero dominio europeo relativamente allo stesso periodo temporale (opzione nesting). Ai fini dello studio tali restrizioni comunque non solo non pregiudicano il risultato (l'anno 2004 per le grandezze di interesse può benissimo essere preso come anno di riferimento del decennio 2000-2010), ma sono, come già accennato, necessarie per ottenere le opportune risoluzioni.

Una volta completata la raccolta dei dati di input e la loro predisposizione per l'esecuzione di Chimere sono stati effettuati i run paralleli sul cluster Intel, per una durata globale di circa 124 ore. Alcuni parametri del calcolo sono dati in Tab. 2.

Discussione dei risultati

a) Misure gravimetriche

La Fig. 1 illustra l'andamento della concentrazione media mensile della frazione fine delle polveri in atmosfera ($PM_{2,5}$) misurata nelle due città (istogramma grigio Terni e istogramma nero Perugia) nel corso dell'anno di campionamento. Le due città mostrano un andamento stagionale dell'indice del tutto simile con un massimo invernale (più accentuato a Terni) ed una sostanziale equità negli altri mesi con un dato di media annuale di Perugia pari a 18,4±2,0 $\mu g/m^3$ e quello di Terni pari a 19,6±3,0 $\mu g/m^3$.

b) Misure in spettroscopia di emissione atomica

In Tab. 1 sono riportate le abbondanze percentuali dei vari metalli nella frazione fine delle polveri a Terni e Perugia. A fronte della sostanziale analogia dei valori di concentrazione media il dato sulla composizione elementare assoluta delle polveri fini, rivela notevoli differenze fra Perugia e Terni. Per esempio, le concentrazioni di alcuni elementi come Mg, Fe ed Al misurate nel PM_{10} [9] risultano del tutto simili a Perugia e Terni, mentre nel $PM_{2,5}$ il Fe è più abbondante (250 ng/m^3) a Terni rispetto a Perugia (165 ng/m^3). Le differenze maggiori nella frazione fine si notano nella concentrazione di alcuni metalli (Zn, Cr, Ni, Pb e Mn) molto più abbondanti a Terni, mentre a Perugia chiaramente prevalgono elementi come Ca e Na. Questo viene evidenziato molto chiaramente in Fig. 2 dove le concentrazioni medie annuali in atmosfera di vari elementi caratteristici rilevati nel $PM_{2,5}$ a Perugia sono riportate in correlazione con quelle di Terni. Un dato interessante emerge dall'analisi statistica multivariata (matrici di correlazione, PCA, cluster analysis) degli andamenti delle concentrazioni giornaliere dei vari elementi, i cui dettagli saranno riportati altrove. Per brevità ed a titolo di esempio è riportata la correlazione bidimensionale Cr/Fe, in Fig. 3, che comunque è esemplificativa di una situazione più generale. Si nota chiaramente che a Terni esiste una correlazione significativa fra le concentrazioni dei due metalli il che fa supporre una relazione anche fra le sorgenti emissive o quantomeno nelle dinamiche di diffusione in atmosfera. Al contrario a Perugia il coefficiente di correlazione è molto più basso. Andamenti simili si ottengono a Terni anche per la coppia Mn-Fe. Occorre notare che Cr, Mn, e Fe sono elementi tipicamente associati alle emissioni di impianti di produzione e lavorazione dell'acciaio [22, 21]. Gli alti livelli

registrati a Terni possono essere pertanto correlati alla presenza di simili impianti industriali, collocati quasi nel cuore della città e non molto distanti dal sito di campionamento (circa 1 km in linea d'aria). I rapporti di concentrazione Cr/Fe, Mn/Fe e Fe/Ca, rilevati a Terni, mostrano valori simili a quelli registrati a Genova [22] in prossimità di un'acciaieria, e molto maggiori degli analoghi rapporti misurati a Perugia. Un altro indicatore interessante è il rapporto di concentrazioni Zn/Pb che, misurato a Genova, varia da 3,4 in prossimità dell'acciaieria ad 1,1 se misurato in un sito distante dagli impianti industriali [22] dove è condizionato essenzialmente da emissioni da traffico veicolare. Notiamo che lo stesso rapporto Zn/Pb misurato a Perugia è pari a 1,0 e quindi correlabile ad una fonte di tipo veicolare mentre a Terni è pari a 6,0. Ciò fa pensare che a Terni ci siano più fonti distinte e massive di Zn e non presenti a Perugia.

c) Misure in microscopia elettronica SEM-EDX

I risultati dell'analisi chimica semiquantitativa al SEM-EDS hanno evidenziato la presenza delle seguenti tipologie di fasi (Fig. 4):

- silicati: quarzo, smectiti (Fig. 4a);
- carbonati: calcite (Fig. 4b);
- solfati: gesso (Fig. 4c), solfati alcalini (di Na e K) e metallici (Fe, Zn) (Fig. 4d);
- particolato metallico: ossidi di Fe, Ti, Cr, Ni, Mn, Zn, Cu (Fig. 4e);
- particolato carbonioso: particelle costituite quasi esclusivamente da C con tracce di solfati e di metalli (Fig. 4f).

Il quarzo, i silicati e la calcite sono chiaramente di origine naturale, cioè derivano dal disfacimento dei suoli e/o dal deperimento di materiali da costruzione di origine naturale in opera negli edifici (pietra, laterizi, intonaci e leganti), mentre il gesso, i solfati alcalini e i solfati metallici, il particolato metallico e quello carbonioso sono di origine antropica in quanto derivano dalle emissioni industriali e/o provengono dai gas di scarico degli autoveicoli [18]. In particolare, a Perugia la composizione del particolato metallico denota un'appartenenza ai prodotti di combustione e di usura dagli autoveicoli, mentre a Terni essa rivela un'origine da processi industriali ad alta temperatura tipici del comparto siderurgico [25, 26].

Se si escludono le particelle carboniose che, da sole, rappresentano la frazione prevalente del particolato urbano (Fig. 5), l'abbondanza relativa delle varie fasi nel materiale particellare esaminato è sostanzialmente diversa nei due siti (Fig. 6). Infatti, mentre la calcite, i minerali argillosi e i solfati alcalini sono notevolmente arricchiti a Perugia, il gesso mostra a Terni tenori più elevati che a Perugia dal momento che la quantità totale di solfati è simile nei due siti. Per quanto riguarda invece la componente metallica, c'è da rilevare che se da un lato i tenori degli ossidi di Fe e Ti sono equivalenti nei due siti, dall'altro l'abbondanza relativa delle particelle metalliche di diversa natura ("altri metalli" in Fig. 5) risulta molto maggiore a Terni che a Perugia. Da notare che alla diversa abbondanza si associa una diversa composizione delle particelle che a Terni sono costituite da Fe, Cr, Mn, Ni e/o Zn mentre a Perugia contengono esclusivamente Cu o Zn.

Tutte queste osservazioni confermano e in parte spiegano i dati di composizione del campione in massa ricavati dall'analisi chimica. In particolare le anomalie positive di Ca e Na riscontrate a Perugia trovano giustificazione nella maggiore abbondanza di calcite e solfati alcali-

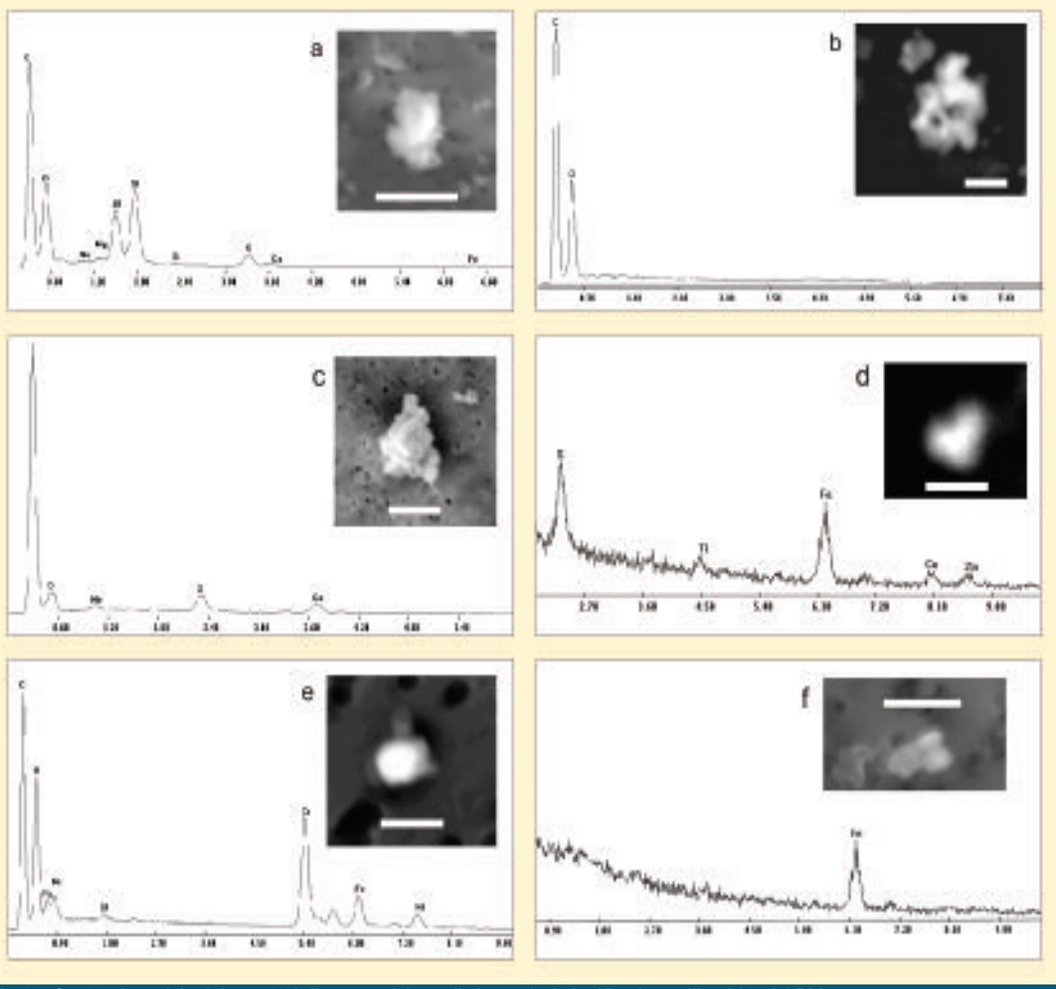

Fig. 4 - Caratteri morfologici e spettri di composizione di alcune fasi significative nell'ambito del PM_{10}:
a) smectite (la barra misura 5 μm); b) aggregato di particelle carboniose (la barra misura 10 μm);
c) aggregato di gesso (la barra misura 5 μm); d) solfato metallico (la barra misura 1 μm);
e) particella metallica (la barra misura 1 μm); f) particella metallica contenente solo Fe (la barra misura 1 μm)

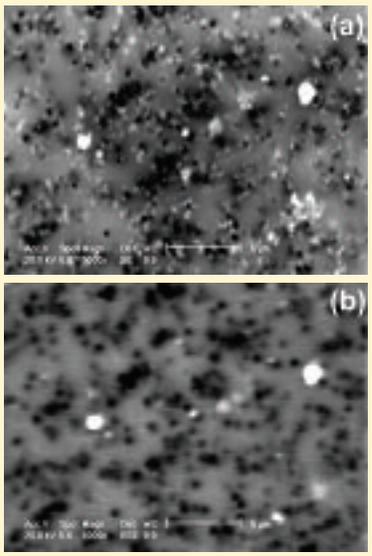

Fig. 5 - Immagini in elettroni secondari a) e in elettroni retrodiffusi b) di un campione di $PM_{2,5}$ su policarbonato. Da notare l'assoluta prevalenza di particelle fini e ultrafini di dimensioni omogenee, non retrodiffusive, attribuite a particolato carbonioso

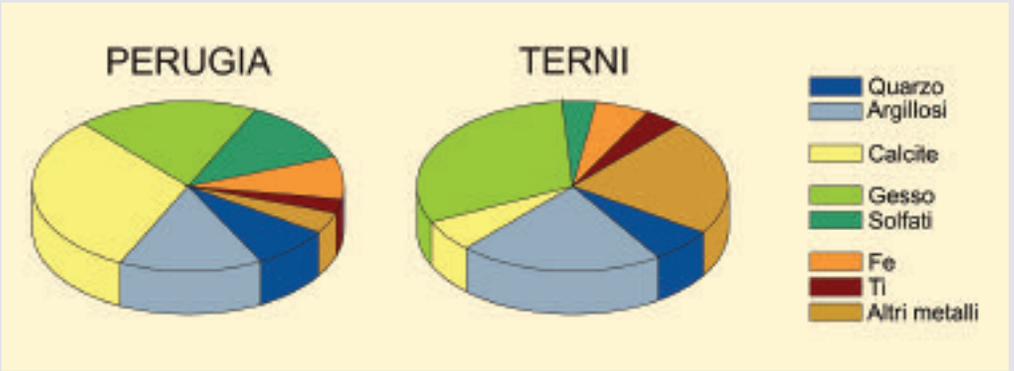

Fig. 6 - Abbondanza relativa (frazione %) delle diverse fasi mineralogiche nel $PM_{2,5}$ dei siti di Perugia e Terni

ni effettivamente evidenziata dall'analisi al SEM-EDS. D'altra parte i tenori significativamente più elevati di Cr, Zn, Mn e, in certa misura, di Fe riscontrati a Terni trovano spiegazione nella maggiore abbondanza di ossidi metallici e di minerali argillosi riscontrata proprio in questa località.

d) Calcoli con il modello Chimere

La Fig. 7 pone a confronto l'andamento delle concentrazioni medie di $PM_{2,5}$ nelle celle contenenti le stazioni TRA e PGB, calcolate dal modello applicato al dominio dell'Italia centrale nel periodo maggio-agosto 2004. Il confronto diretto tra i valori calcolati e quelli misurati, riprodotti nella Fig. 1, mostra la generale sottostima da parte del modello delle concentrazioni medie mensili misurate nella città di Perugia ed in quella di Terni. Sebbene tutte le medie siano circa 1/3 di quelle misurate, tuttavia il modello simula abbastanza fedelmente l'andamento delle concentrazioni che raggiungono il loro massimo nel mese di luglio.

Nell'effettuare tali confronti è tuttavia opportuno tenere presenti alcune considerazioni. Innanzitutto il periodo simulato precede di 2 anni le campagne di misurazione. Anche se è ragionevole supporre che nell'arco di due anni il numero di sorgenti emissive e le entità di tali emissioni siano approssimativamente rimaste costanti e che quindi le emissioni medie mensili dovrebbero essere circa le stesse indipendentemente dall'anno, è lecito supporre che le condizioni meteorologiche possano essere state piuttosto diverse e pertanto anche le concentrazioni degli inquinanti possono aver subito considerevoli variazioni. Purtroppo, non disponendo di dati meteorologici per l'anno 2006 non siamo in grado al momento di valutare l'effetto di eventuali variazioni.

In secondo luogo, le emissioni antropogeniche che normalmente sono ben localizzate in aree ristrette (come ad esempio industrie, quartieri ad alta densità di traffico o di alta emissione per riscaldamento) sono utilizzate dal modello come sorgenti distribuite sull'area di un'intera cella di calcolo. Tali celle di calcolo, anche quelle contenenti le due centraline, hanno un'estensione di 5x5 km^2 e un'altezza di circa 42 m e all'interno di queste, il modello considera uniformi le concentrazioni di tutte le specie chimiche, siano esse in fase gassosa che in aerosol. Pertanto, è possibile che includano al loro interno e in maniera indistinta sia porzioni dell'agglomerato urbano, sia zone a bassa densità abitativa, collinari e con eterogenee tipologie di traffico. Di contro, le centraline per loro natura misurano concentrazioni puntuali, nel caso di PGB all'altezza di circa 2 m nella zona urbana a più alta densità di traffico della città e, per TRA, al quarto piano della sede locale dell'ARPA, in pieno centro cittadino. È chiaro come le misure delle stazioni, in particolare di quella perugina, difficilmente possano essere considerate rappresentative della concentrazione nell'intera cella di calcolo e, quindi, come il confronto dei due dati vada effettuato con cautela e partendo da queste considerazioni.

La tendenza dei modelli tridimensionali atmosferici e di trasporto a sottostimare le concentrazioni del particolato è ben nota in letteratura. Specificatamente per il caso italiano, lo studio promosso dall'APAT, effettuato dal Centro Tematico Nazionale Atmosfera, Clima ed Emissioni in aria (CTN-ACE) nel periodo 2005-2006, nella parte relativa all'osservatorio dei modelli (sottoprogetto SP03) [27] ha rilevato che tutti i modelli impiegati nello studio sottostimano i valori orari, medi giornalieri e medi del periodo di PM_{10} almeno del 50%, in dipendenza anche della collocazione delle centraline e del metodo analitico di rilevazione impiegato.

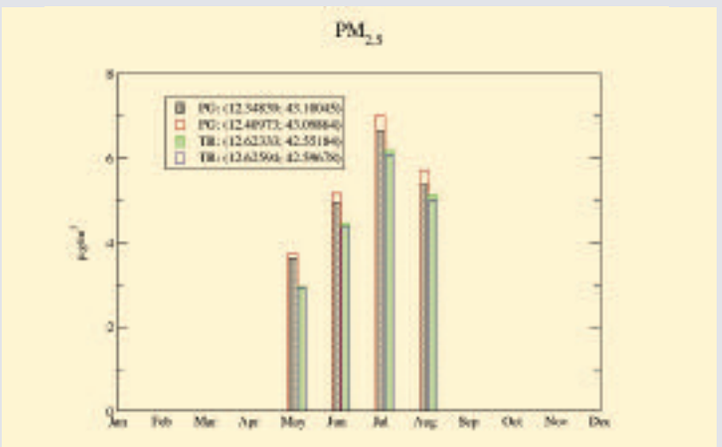

Fig. 7 - Andamento dei valori medi mensili di $PM_{2,5}$ calcolati con il modello Chimere, relativi alla cella di coordinate long=12,348 e lat=43,100 contenente la stazione PGB (in nero) e alla cella di coordinate long=12,623 e lat=42,551 contenente la stazione TRA (in grigio), per i mesi centrali dell'anno 2004

Prospettive di studio

La strategia di analisi integrata chimico-morfologica si è rivelata fondamentale per una comprensione significativa dei dati ottenuti ed ha consentito di discernere chiaramente due scenari di inquinamento diversi a Terni e Perugia. Si ritiene importante poter valutare meglio la dipendenza della composizione elementare dalla morfologia con campagne di campionamento mirate alla raccolta di più frazioni dimensionali (impattatori multistadio) e contemporaneamente poter correlare il dato con le distribuzioni dimensionali di particelle fini ed ultrafini, che presumibilmente vengono emesse come particelle primarie dalle fonti. Il quadro composizionale delle polveri va quindi completato con una più esaustiva analisi della frazione ionica solubile, che includa fra gli altri lo ione ammonio. In futuro sarà interessante estendere la caratterizzazione alla frazione organica del particolato, ad oggi non considerata nel presente studio.

Il confronto dei risultati della simulazione con le misure svolte ha confermato come i primi tendano a sottostimare le concentrazioni in atmosfera, soprattutto nelle zone urbane. Gli ordini di grandezza e gli andamenti temporali sono comunque riprodotti, sottolineando l'importanza dei modelli quando si desidera stimare le concentrazioni di particolato in atmosfera, anche al fine della collocazione di una nuova stazione di misura. Rimane da valutare, una volta messa a punto tutta la catena modellistica anche con i dati meteorologici riferiti ai periodi dei campionamenti effettuati, il confronto tra la composizione delle polveri prevista dal modello e quella determinata sperimentalmente. Inoltre, sono da valutare anche gli effetti della variabilità sia meteorologica che emissiva sulle concentrazioni simulate. In quest'ultimo caso, sarebbe opportuno ad esempio migliorare il database emissivo ricorrendo agli inventari regionali delle emissioni, stilati dalle ARPA, che tengono più fedelmente conto di informazioni determinanti ai fini della modellazione come la localizzazione delle sorgenti puntuali, l'estensione degli agglomerati urbani, le vie minori di comunicazione, ecc.

Bibliografia

[1] J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics, J. Wiley & Sons, NY, 1998.

[2] Aerosol Measurements, P.A. Baron, K. Willeke (Eds.), 2nd Edition, Wiley Interscience, 2001.

[3] W. Dockery, C.A. Pope, *Ann. Rev. Public Health*, 1994, **15**, 107.

[4] C.A. Pope, D.W. Dockery, *J. Air & Waste Manag. Assoc.*, 2006, **56**, 709.

[5] U. Poschl, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2005, **44**, 7521.

[6] Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment, P.H. McMurry et al. (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge, 2004.

[7] T. Moreno *et al., Atmospheric Environment*, 2003, **37**, 4265.

[8] P.H. McMurry, *Atmospheric Environment*, 2000, **34**, 1959.

[9] L. Barcherini *et al., Micron, ARPA Umbria Ed.*, 2007, **8**, 19.

[10] http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere

[11] M. Lattuati, Contribution a l'etude du bilan de l'ozone trophospherique a l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord: modelisation lagrangienne et mesures en altitude, These de sciences, Universitè Paris 6, 1997.

[12] EMEP: a scientifically based and policy driven program under the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution for international co-operation to solve transboundary air pollution problems, www.emep.int.

[13] C. Derognat *et al., J. of Geophys. Res.*, 2003, **108**(D17), 8560.

[14] W.P.L. Carter, *Atmospheric Environment*, 1990, **24**, 481.

[15] http://goldbook.iupac.org/A00446.html

[16] J. Troe, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 114.

[17] S.P. Sander *et al.*, Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, JPL Publication 06-2.

[18] R. Atkinson *et al., J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1997, **26**, 521.

[19] F. Gelbard, J.H. Seinfeld, *Journal of colloid and Interface Science*, 1980, **78**, 485.

[20] S. Crocchianti *et al.*, Air quality modelling in Umbria, TUMA 2007, Assisi (Italy), 2007, 47.

[21] EGEE: Enabling Grids for E-Science in Europe, www.eu-egee.org.

[22] P. Prati *et al., Atmospheric Environment*, 2000, **24,** 3149.

[23] K. Oravisjarvi *et al., Atmospheric Environment*, 2003, **37**, 1013.

[24] T. Moreno *et al., Atmospheric Environment*, 2003, **37**, 4265.

[25] M.L. Sammut *et al., J. Geochemical Exploration*, 2006, **88**, 239.

[26] Z. Yang *et al., Electrochemistry & Solid State Letters*, 2005, **8**, A168.

[27] M. Deserti *et al.*, "Rapporto tecnico sull'applicazione di modellistica al Bacino Padano Adriatico", 2007, www.apat.gov.it/site/_files/rapporto_modellistica_finale_pdf.pdf.

ABSTRACT

An Integrated Analytical and Modeling Approach to the Chemical Characterization of Particulate Matter in Urban Contexts with and without Heavy Industries: a Comparison between Terni and Perugia

An integrated analytical approach of bulk and phase chemistry has been combined with chemistry and transport modelling for the study of the quality of air. A specific application of such a treatment has been made both to the heavy industry context of Terni and to the urban context of Perugia.