

# Variazioni stagionali nella concentrazione e nella solubilità di microelementi nel particolato atmosferico

<sup>1</sup>D. Frasca, <sup>1</sup>M. Marcoccia, <sup>1,2</sup>S. Canepari, <sup>1</sup>M.L. Astolfi, <sup>1</sup>C. Farao, <sup>1</sup>M. Maretto, <sup>2</sup>C. Perrino

<sup>1</sup>Dipartimento di Chimica, Sapienza Università di Roma

<sup>2</sup>CNR, Istituto sull'Inquinamento Atmosferico

daniele.frasca@uniroma1.it



**SAPIENZA**  
UNIVERSITÀ DI ROMA



## INTRODUZIONE

In questo lavoro viene studiata la variabilità stagionale delle concentrazioni elementari nel particolato atmosferico (PM) nella Pianura Padana (periodo 2008-2012). L'applicazione di un metodo di frazionamento chimico (frazioni estratta e residua) e dimensionale (frazioni *fine* e *coarse*) ha permesso di suddividere la concentrazione totale di 20 elementi (As, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Pb, Ni, Rb, S, Sb, Se, Sr, Sn, Sr, Ti, V) in quattro diversi contributi, associati a diverse sorgenti emissive. Sono stati monitorati tre siti, posti a diversa distanza dall'area industriale di Ferrara e le variazioni estate-inverno di ciascun contributo sono state interpretate considerando le diverse condizioni di stabilità atmosferica e la presenza di sorgenti stagionali.

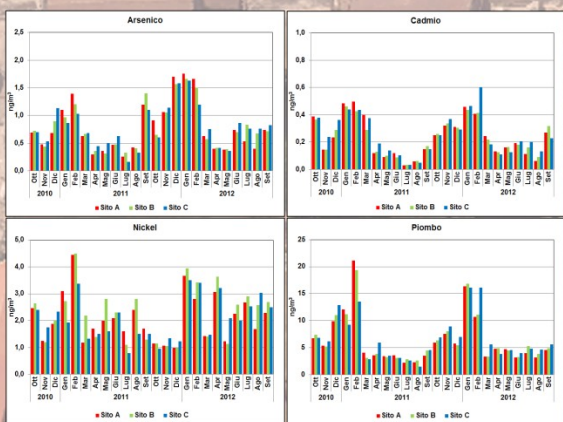


Fig. 1 Concentrazione media del totale mensile di As, Cd, Ni e Pb nel PM<sub>10</sub> ai tre siti (tempo di campionamento: 16 giorni/mese nel sito C; 8 giorni mese nei siti A e B).

Nella fig. 1 sono riportati i valori medi mensili della concentrazione totale di As, Cd, Ni e Pb nel PM<sub>10</sub> (somma delle frazioni estratta e residua). Questi dati indicano che le concentrazioni sono più alte nella stagione invernale, a causa della presenza di sorgenti aggiuntive di PM e/o alla riduzione delle capacità di rimescolamento dell'atmosfera. Un simile comportamento è osservato per la maggior parte degli altri elementi; non ci sono differenze significative tra i siti.

L'uso combinato del frazionamento chimico e dimensionale aumenta significativamente la selettività degli elementi come traccianti di sorgente. Ogni sorgente di emissione è responsabile del rilascio di particelle in un dato intervallo dimensionale contenenti specie chimiche che hanno una solubilità caratteristica (e quindi dotate di diversa bio-accessibilità e mobilità ambientale). In questo studio, la concentrazione totale di PM<sub>10</sub> di ogni elemento è stata suddivisa in quattro contributi differenti: estratto e residuo per il contributo *fine* del PM (PM<sub>2.5</sub>), estratto e residuo per la frazione *coarse* del PM (PM<sub>2.5-10</sub>). I risultati di questa elaborazione (valori medi durante la campagna base 2011-2012) sono riportati nella fig. 2. Il grafico superiore della fig. 2 indica che circa l'80% della concentrazione totale di As, Cd, Ni, Pb, Se, Ti e V, e il 60-70% della concentrazione totale di Sb e di Sn sono associati a particelle di tipo *fine* poiché questi elementi sono stati immessi in atmosfera principalmente tramite processi di combustione. Invece, il 50-70% della concentrazione totale di Ba, Be, Co, Cu, Fe, Li, Mn, Sr e Ti è presente nella frazione *coarse*, in accordo con la predominanza di sorgenti meccaniche come erosione del suolo e ri-sospensione delle polveri.

I dati mostrano inoltre che più del 60% della concentrazione totale di PM<sub>10</sub> di As, Cd, Rb, S, Sr, V e Ti è presente nella frazione estratta, risultando quindi maggiormente bio-accessibile. Al contrario, la frazione estratta di Fe, Ti e Sn è molto bassa (fino al 10%) e si pensa che questi elementi abbiano un più basso impatto sull'ambiente e sulla salute umana. Tutti gli altri elementi mostrano una frazione estratta compresa fra il 20% (Be) ed il 60% (Mn, Sb, Se), essendo così parzialmente accessibili ai sistemi biologici e all'ambiente.

Le percentuali di estrazione degli elementi nelle due frazioni di PM sono indicate nel grafico in basso della fig. 2. Le differenze sono abbastanza evidenti per alcuni elementi (Be, Li, Rb, V, S, Sb, Sr ed in misura meno evidente Co, Fe, Ni, Pb, Sn, Ti, e V). Per tutti questi, ad eccezione dello Sr, le specie chimiche contenute nella frazione *fine* sono più solubili di quelle contenute nella frazione *coarse*. Le particelle *fine*, prodotte da combustione o da processi secondari, possono quindi essere considerate più dannose per l'uomo e per l'ambiente delle particelle *coarse*, non solo per le piccole dimensioni, che aumentano la loro capacità di penetrazione nelle vie respiratorie e i tempi di permanenza in atmosfera, ma anche perché contengono specie chimiche più bio-accessibili e mobili. I processi abrasivo-meccanici, invece, producono particelle *coarse* che contengono specie elementari che sono scarsamente solubili, con percentuali di estrazione <40% per Be, Co, Cu, Fe, Li, Ni, Pb, S, Sb, Sn, Ti e V.

Ulteriori informazioni possono essere ottenute studiando la stagionale variabilità dei quattro contributi alla concentrazione di ogni elemento. A titolo di esempio riportiamo i risultati ottenuti per il Cd, Pb e Li (fig.3), indicativi di tre comportamenti differenti. Il Cd sia in estate che in inverno è presente nel PM<sub>10</sub> come specie solubile e principalmente nella frazione *fine*, le percentuali di estrazione nelle due frazioni sono simili, questo indica che la sorgente è attiva in entrambe le stagioni. La variabilità stagionale del Pb è dovuta quasi esclusivamente all'aumento durante i mesi invernali delle specie chimiche insolubili contenute nelle particelle *fine*. Queste differenze indicano la presenza di due fonti invernali di Pb: una produce polveri *fine* insolubili e una particelle *coarse* solubili. Stesso comportamento è mostrato da Sn e Ni. La concentrazione totale del Li non mostra variabilità stagionale, ma la frazione *fine* solubile mostra un aumento in inverno, mentre la frazione *coarse* residua aumenta in estate; le percentuali di estrazione sono più alte in inverno. Per questo elemento si hanno quindi diverse sorgenti con variabilità stagionale opposta. Uno comportamento analogo è osservato anche per altri elementi (Cu, Mn, Sb, Se, Co, Fe).

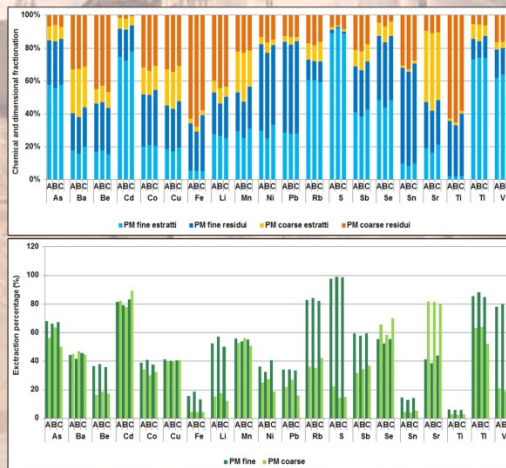


Fig. 2 Valori medi (ottobre 2011 - settembre 2012) della distribuzione chimica e dimensionale delle concentrazioni elementari (grafico superiore) e della percentuale di estrazione nella frazione fine e coarse del PM (grafico inferiore) ai tre siti.

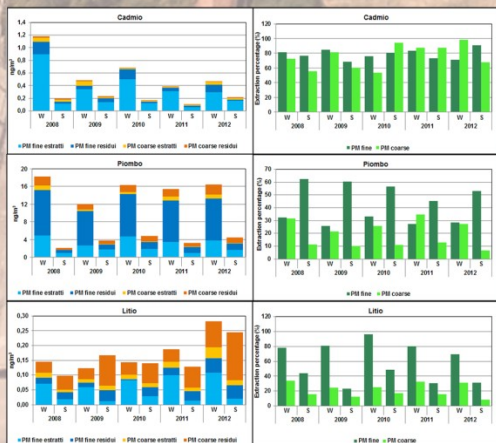


Fig. 3 Concentrazione media di Cd, Pb e Li misurato nel PM<sub>10</sub> durante i dieci monitoraggi intensivi, suddiviso in quattro contributi dimensionali e di solubilità (grafici a sinistra); percentuale di estrazione nelle frazioni dimensionali *fine* e *coarse* (grafici a destra).

## CONCLUSIONI

I risultati dello studio descritto in questo lavoro indicano che micro- ed elementi in traccia non costituiscono il fattore critico principale nell'area di studio, malgrado la presenza di un numero alto di sorgenti antropiche e frequenti episodi di forte stagnazione delle masse d'aria, che causano frequenti superamenti dei limiti di legge per il PM.

Tuttavia, l'applicazione del frazionamento chimico e dimensionale ha indicato che alcuni degli elementi tossici (As, Cd, Ti, V) sono principalmente presenti nella frazione *fine* e come specie chimiche solubili, essendo così particolarmente accessibili ai sistemi ambientali e biologici. In molti altri casi (es. Be, Li, Rb, V, S e Sn), gli elementi sono contenuti sia nel PM *fine* che *coarse*, ma la frazione *fine*, principalmente associata ai processi antropogenici di combustione, contiene più specie solubili e bio-disponibili della frazione *coarse*. La sostanziale equivalenza delle concentrazioni e della distribuzione chimica e dimensionale degli elementi ai tre siti di campionamento evidenziano un contributo basso delle emissioni locali, anche in prossimità della zona industriale.

La variabilità stagionale osservata è governata dalla variazione delle proprietà di diluizione della bassa atmosfera. Tuttavia, la concentrazione di alcuni elementi (Pb, Sn, Li, Rb e Ni) è influenzata dalla presenza di sorgenti stagionali, presumibilmente legate al riscaldamento domestico. Nei mesi invernali sono inoltre più frequenti episodi di trasporto di masse d'aria inquinate provenienti dai paesi dell'est Europa, responsabili dell'aumento delle concentrazioni di As, Li, Rb, Sb, Se, Ti, V (*fine* e solubile). Nei mesi estivi, più secchi, è invece più intenso il contributo del risollevoamento di polveri dal suolo ed è più frequente l'incurisione di polveri desertiche dal Nord Africa; si osserva quindi un aumento delle concentrazioni di Sr, Co, Ba, Li, Mn, Ti, Rb, Be (*coarse* e scarsamente solubili).