

# CARATTERIZZAZIONE DI AEROSOL URBANO CAMPIONATO A MODENA CON IMPATTORE INERZIALE MULTISTADIO

Grazia Ghermandi, Elena Benedetti, Rodolfo Cecchi, Sergio Teggi  
Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Civile,  
Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia,

## INTRODUZIONE

Gli aerosol presenti nell'atmosfera urbana hanno effetti rilevanti sulla salute umana, dovuti sia alla composizione che alla dimensione delle particelle. Gli aerosol trasportano la maggior parte dei metalli tossici in atmosfera, come Pb, As, Hg, Cd, Cr, V, Ni, Cu e Zn, che in elevate concentrazioni possono determinare gravi patologie a carico del sistema respiratorio, nervoso e renale. Le particelle più pericolose sono quelle con diametro minore di 10  $\mu\text{m}$  (PM10), perché costituiscono la frazione toracica delle polveri totali. Tra queste, le particelle con diametro tra 10 e 2.5  $\mu\text{m}$  vengono inalate ma non penetrano oltre il tratto bronchiale superiore. La loro rimozione dal corpo avviene in genere meccanicamente, ad esempio inghiottendo. Le particelle più piccole di 2.5  $\mu\text{m}$  entrano invece profondamente nel polmone e sono trattenute dagli alveoli, ove possono causare anche gravi malattie.

La distribuzione dimensionale della massa degli aerosol è assai complessa, poiché è determinata dalle diverse sorgenti di particelle e dai processi di formazione, crescita, rimozione cui le particelle sono soggette, per cui presenta una forma caratteristica detta "a modi". La distribuzione dimensionale di un aerosol urbano presenta tipicamente tre modi (*Hinds, 1999*): modo dei nuclei di Aitken (diametro di particella < 0.1  $\mu\text{m}$ ), modo di accumulo (diametro di particella nel range 0.1 - 2.5  $\mu\text{m}$ ), e modo meccanico o grossolano (diametro di particella > 2.5  $\mu\text{m}$ ). I primi due modi insieme comprendono le particelle fini, il terzo modo contiene le particelle grossolane. Il modo dei nuclei di Aitken consiste principalmente di particelle emesse direttamente nell'atmosfera in seguito a processi di combustione e di particelle formate in atmosfera da processi di conversione gas-particella. Nel modo di accumulo ci sono soprattutto particelle di smog, coaguli e agglomerati dei nuclei di Aitken, e piccole particelle cresciute per condensazione. Le particelle fini hanno il tempo di residenza in atmosfera più elevato e possono percorrere lunghe distanze. In condizioni di elevata umidità, come nella nebbia o in una

nube, il modo di accumulo può dividersi in due modi: quello caratterizzato da un diametro più piccolo viene detto modo di condensazione, quello caratterizzato da un diametro maggiore viene detto modo di gocciolina (droplet mode), ed è dovuto alla crescita delle particelle igroscopiche del modo di condensazione per assunzione di acqua. Il modo grossolano comprende prevalentemente polveri del suolo sospese dal vento, particelle derivanti da spray marino e particelle generate meccanicamente da alcune attività antropiche (es. agricoltura e scavi superficiali). Queste particelle sono per lo più di origine naturale.

Le distinte sorgenti e quindi la diversa composizione determinano nelle distribuzioni dimensionali un minimo molto netto tra 1 e 3  $\mu\text{m}$ , che separa le particelle fini dalle grossolane (*Hinds, 1999*).

Da quanto esposto risulta chiaramente che lo studio delle proprietà chimiche degli aerosol necessita di sistemi di campionamento che suddividano le particelle in più frazioni dimensionali e di tecniche analitiche ad alta sensibilità, per consentire la determinazione degli elementi e delle loro concentrazioni in ogni frazione dimensionale raccolta. Il campionamento con impattore inerziale multistadio abbinato all'analisi effettuata con la tecnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission) consente di ottenere buoni risultati in questo tipo di indagine.

Gli impattori inerziali a cascata (o impattori inerziali multistadio), con diversi stadi di campionamento in serie sono utilizzati da diversi anni. Un impattore a cascata opera sulla base di questo principio: in ogni stadio dell'impattore il flusso d'aria viene fatto passare attraverso una strozzatura o orifizio, quindi diretto contro una superficie piana (superficie d'impatto) che lo deflette, provocando una brusca curvatura di 90° delle linee di corrente dell'aria in prossimità della superficie stessa. Le particelle la cui inerzia supera un certo valore non riescono a seguire la curvatura delle linee di corrente e urtano contro la superficie d'impatto, mentre le più piccole restano nel flusso d'aria e fluiscono fuori dallo stadio dell'impattore. Ogni stadio dell'impattore a cascata separa quindi la massa di particolato raccolto in due intervalli dimensionali, quello delle particelle raccolte sulla superficie d'impatto, il cui diametro supera un valore caratteristico dello stadio in questione, detto diametro di taglio (o diametro di cutoff), e quello dovuto alle particelle più piccole del diametro di cutoff, che restano trasportate dall'aria e passano allo stadio successivo. Nella configurazione a cascata diversi stadi vengono fatti operare in serie in ordine di diametro di cutoff decrescente, cioè con orifizio di dimensione decrescente. Le misure gravimetriche e le analisi sui depositi di aerosol raccolti sulle superfici d'impatto degli stadi di un impattore permettono di determinare la frazione della massa totale raccolta su ogni stadio e la composizione di essa, per determinare infine le distribuzioni dimensionali della massa dell'aerosol e degli elementi in esso presenti.

Per la ricerca oggetto del presente lavoro è stato utilizzato uno SDI (Small Deposit Impactor), impattore inerziale a cascata ad alta risoluzione, progettato dal Finnish Meteorological Institute di Helsinki (*Hillamo, 1994*), che permette di raccogliere il particolato atmosferico nel

range dimensionale 0.04 - 10  $\mu\text{m}$  suddividendolo in 12 stadi. Questo impattore è particolarmente adatto alla successiva analisi PIXE dei campioni raccolti, perché l'area del deposito di aerosol ha una superficie limitata (diametro inferiore a 8  $\mu\text{m}$ ), che può essere interamente investigata durante la misura PIXE, come si vedrà in seguito.

La tecnica PIXE è una metodologia di analisi veloce, non distruttiva, molto sensibile, che permette la determinazione simultanea degli elementi dal sodio all'uranio, con bassi limiti di rivelazione (circa 1 ppm della matrice esaminata) (Johansson et al., 1995). Già da diversi anni questa tecnica trova largo uso nella valutazione delle concentrazioni elementari in campioni ambientali (Ghermandi, 2000).

La tecnica PIXE utilizza un fascio di particelle cariche accelerate per indurre fluorescenza X da parte degli atomi del campione da analizzare. Se una particella carica incidente ha sufficiente energia, può provocare una ionizzazione in un guscio interno di un atomo del campione, con conseguente creazione di una lacuna. Nella transizione elettronica di riempimento della lacuna viene emesso un raggio X, la cui energia è caratteristica dell'atomo che ha subito la ionizzazione. L'analisi dello spettro della radiazione emessa dal campione, effettuata con appositi software, permette di individuare gli elementi presenti in esso e le corrispondenti concentrazioni. La tecnica PIXE è molto adatta all'analisi degli aerosol, poiché i depositi di particolato, raccolti su substrati sottili, possono essere direttamente esposti al fascio di particelle.

Questo lavoro presenta i risultati di 3 campagne di campionamento effettuate nella città di Modena nel 2001: il particolato atmosferico è stato raccolto con uno SDI e successivamente analizzato con la tecnica PIXE.

## CAMPIONAMENTO ED ELABORAZIONE DEI DATI DI MISURA

Il campionamento degli aerosol è stato effettuato sul terrazzo posto sopra al tetto di un edificio dell'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia sito a Modena in via Campi, a circa 20 m dal suolo e 55 m s.l.m., vicino ad una capannina meteo dove si misurano con continuità temperatura, pressione, umidità dell'aria, velocità e direzione del vento.

Sono state effettuate tre campagne di misura in 3 periodi: dal 12 al 26 gennaio 2001, dal 14 al 29 marzo 2001, e dal 25 settembre al 4 ottobre 2001. Ogni singolo campionamento di aerosol si è generalmente protratto per circa 48 ore, ma ne sono stati effettuati anche di più lunghi (circa 70 ore) e di più brevi (circa 24 ore), per determinare il tempo di raccolta più idoneo ai fini della successiva analisi PIXE dei campioni. Sono stati effettuati complessivamente 17 campionamenti (6 nella prima campagna, 8 nella seconda, 3 nella terza), ottenendo 204 campioni di aerosol, 12 campioni per ogni campionamento, corrispondenti agli stadi dell'impattore. Il tempo di campionamento rivelatosi più adatto per significatività della successiva analisi è quello di 48 ore.

L'impattore inerziale SDI utilizzato per la raccolta di aerosol opera (a regime) con flusso di 11 l/min al livello del mare, corrispondente a pressione di uscita di 130 hPa, in accordo con le condizioni di calibrazione indica-

te dal costruttore (Hillamo, 1994). In queste condizioni, i diametri di taglio dei 12 stadi dello SDI sono: 8.55, 4.46, 2.69, 1.68, 1.07, 0.809, 0.577, 0.364, 0.223, 0.145, 0.085, 0.044  $\mu\text{m}$  (Maenhaut et al., 1996). Dal momento che la quota del sito di misura è prossima al livello del mare, lo SDI ha operato nelle condizioni di calibrazione. Sopra allo SDI è stata montata una testa di taglio, o inlet, che consente la raccolta di particelle con diametro solo fino a 10  $\mu\text{m}$  (PM10). Lo SDI con l'inlet montato sopra è alto circa 61 cm, quindi è uno strumento compatto e facilmente trasportabile. Per creare la depressione fino a 130 hPa necessaria alle condizioni di regime si è utilizzata una pompa da vuoto a membrana in teflon. L'estremità inferiore dell'impattore è connessa alla pompa tramite un tubo da vuoto lungo 1 m. Sulla linea da vuoto sono stati installati una valvola a spillo per regolare la pressione nel condotto a valle dello SDI, e un misuratore di pressione per valutare la pressione all'uscita dell'impattore.

Le superfici di deposito delle particelle di aerosol, poste in ogni stadio dell'impattore, sono membrane porose di policarbonato circolari, di 25  $\mu\text{m}$  di diametro, prodotte dalla ditta Nuclepore® (dimensione stimata dei pori 0.4  $\mu\text{m}$ , densità superficiale 1 mg/cm<sup>2</sup>, spessore nominale 10  $\mu\text{m}$ ). Essendo sottili e costituite principalmente da elementi a basso Z, queste membrane ottimizzano la sensibilità della misura PIXE.

Al termine di ogni campionamento l'impattore è stato portato nella "camera pulita" del Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Civile dell'Università di Modena, dove è stato smontato e le membrane cariche di particolato sono state estratte da ogni stadio. Tutte queste operazioni sono avvenute all'interno di una cappa a flusso laminare. Una volta tolte dall'impattore, le membrane col deposito di aerosol sono pronte per l'analisi PIXE, senza alcun pretrattamento del campione.

Le misure PIXE dei campioni di aerosol sono state effettuate presso i Laboratori dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN) di Legnaro (Padova), utilizzando un fascio di protoni accelerato a 1.8 MeV da un acceleratore elettrostatico Van De Graaff (AN2000). Lo spessore ridotto del campione (substrato e deposito (2 mg/cm<sup>2</sup>) e la possibilità di irradiare l'intero deposito di particolato col fascio di protoni che, opportunamente collimato, produce uno spot circolare sul campione di circa 15  $\mu\text{m}$  di diametro, consentono di realizzare misure PIXE di elevata sensibilità (dell'ordine di 10 ng/cm<sup>2</sup>, riconducibile a ~0.5 ng/m<sup>3</sup> di aria campionata). La radiazione X emessa dal campione è rivelata con un rivelatore Si(Li) (risoluzione 0.150 KeV a 5.9 KeV). In ogni sessione di misura PIXE sono stati analizzati anche dei bianchi, dei filtri Nuclepore® vergini nelle stesse condizioni di misura dei depositi di particolato, per valutare il contributo delle emissioni del substrato nello spettro complessivo. Sfruttando la precedente calibrazione dell'intero set-up sperimentale (Ghermandi et al., 1996), tramite il programma GUPIX98 (Maxwell et al., 1995) è stata fatta la deconvoluzione degli spettri PIXE dei campioni di aerosol ed individuate le concentrazioni di diversi elementi: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Pd e Pb. Gli errori di misura variano dal 5% al 10% (Ghermandi,

2000). Le concentrazioni elementali in ng/cm<sup>2</sup> corrette col contributo del bianco medio, sono state trasformate in ng/m<sup>3</sup> di aria campionata, dato il flusso dell'impattore (11 l/min) e la durata dei campionamenti.

La elaborazione con appropriato software (MICRON (Wolfenbarger e Seinfeld, 1990)) di tutti i dati di concentrazione con i corrispondenti errori per ogni elemento e per ogni campionamento ha trasformato la distribuzione dimensionale discreta, ottenuta con l'impattore a 12 stadi, in una quasi continua (curva modale). I parametri modali delle distribuzioni dimensionali sono stati ottenuti con fit gaussiano, seguendo l'assunzione comune che la distribuzione dimensionale di una specie chimica nell'aerosol sia la somma di diversi modi lognormal (Hinds, 1999). Tali parametri sono principalmente 3: il diametro aerodinamico equivalente, EAD (Equivalent Aerodynamic Diameter), che è il diametro della particella sferica con densità 1000 kg/m<sup>3</sup> che ha le

stesse proprietà aerodinamiche della particella esaminata, il diametro aerodinamico medio geometrico, GMAD (Geometric Mean Aerodynamic Diameter), che corrisponde al centro di un modo lognormal mentre la deviazione standard di tale modo è la deviazione standard geometrica, GSD (Geometric Standard Deviation), un parametro adimensionale  $\geq 1$ . Un modo si può considerare ben risolto se presenta una deviazione standard geometrica  $< 2$  (Fridlind et al., 2000).

Per ogni elemento è stata inoltre calcolata la concentrazione totale in ogni campionamento, sommando le concentrazioni rilevate nei 12 stadi dello SDI, e le concentrazioni totali medie in ognuno dei 3 periodi di campionamento. La concentrazione totale di elementi misurati nel particolato atmosferico campionato è stata ottenuta sommando le concentrazioni di tutti gli elementi individuati dall'analisi PIXE nei 12 stadi dell'impattore in ogni campionamento.

## I RISULTATI SPERIMENTALI

### 3.1. Concentrazioni elementali

In tabella 1 sono riportate le concentrazioni totali medie, per ognuna delle 3 campagne di campionamento, degli elementi individuati dall'analisi PIXE nei depositi di aerosol.

Elemento	12 – 26 gen. 2001		14 – 29 mar. 2001		25 sett. - 4 ott. 2001	
	conc. tot. (ng/m <sup>3</sup> )	dev. st. (ng/m <sup>3</sup> )	conc. tot. (ng/m <sup>3</sup> )	dev. st. (ng/m <sup>3</sup> )	conc. tot. (ng/m <sup>3</sup> )	dev. st. (ng/m <sup>3</sup> )
Na	162.31	10.83	350.02	120.04	96.62	77.54
Mg	110.39	44.05	161.74	40.65	37.98	10.84
Al	232.56	54.53	423.23	127.80	252.28	35.63
Si	508.57	158.64	960.61	294.55	698.56	136.73
P	96.10	25.61	105.18	23.07	29.39	4.97
S	1960.42	1130.54	1096.39	315.84	1200.14	370.85
Cl	1275.30	399.11	1610.94	794.50	1748.68	933.64
K	314.54	97.77	242.42	34.62	263.45	69.17
Ca	563.48	233.36	910.71	263.82	797.07	254.96
Ti	14.14	5.46	26.36	8.81	29.31	7.06
V	3.04	1.27	2.53	1.24	1.62	0.52
Mn	15.25	6.15	15.44	4.40	15.78	4.37
Fe	344.61	122.08	451.30	117.48	545.99	170.10
Ni	3.47	1.62	2.07	0.57	3.17	0.59
Zn	69.20	19.58	45.00	9.69	75.43	20.77
Pd	282.43	95.89	73.14	29.54	26.92	28.65
Pb	33.83	11.45	33.14	6.11	46.37	5.31

In tabella 2 sono riportate le concentrazioni di massa totali degli elementi misurati nelle particelle raccolte nei vari campionamenti (rappresentano una frazione del PM10).

12 – 26 gen. 2001	14 – 29 mar. 2001	25 sett. - 4 ott. 2001
conc. massa ed errore (µg /m <sup>3</sup> )	conc. massa ed errore (µg /m <sup>3</sup> )	conc. massa ed errore (µg /m <sup>3</sup> )
5.02 ± 0.34	8.10 ± 0.44	4.51 ± 0.26
5.22 ± 0.42	4.40 ± 0.27	5.74 ± 0.20
6.27 ± 0.46	7.76 ± 0.47	7.36 ± 0.28
5.62 ± 0.37	6.18 ± 0.41	
8.08 ± 0.45	6.11 ± 0.31	
5.91 ± 0.66	4.53 ± 0.56	
	24.01 ± 1.99	
	5.95 ± 0.85	

Periodicamente la Provincia di Modena pubblica una relazione sullo stato dell'ambiente, in cui sono riportate anche le concentrazioni medie annuali dei principali inquinanti atmosferici, rilevate a seguito di monitoraggio di aerosol effettuati nelle stazioni di misura del territorio provinciale con campionatori monostadio,

che dal 1998 sono stati equipaggiati con la testa adatta per PM10. I depositi di particolato esaminati dalla Provincia sono stati raccolti in stazioni situate in aree della città soggette ad intenso traffico veicolare, vicine al suolo (circa 1.5 m di altezza dal piano stradale). Le concentrazioni di Mn, Fe, Ni, Zn e Pb, misurate

dalla Provincia fino al 1999, possono essere confrontate con le concentrazioni totali ottenute per questo lavoro di tesi, dal momento che questi metalli pesanti antropogenici sono in genere associati a particelle di piccola dimensione, che sono più facilmente trasportate verticalmente in atmosfera. Le concentrazioni medie annuali di Mn, Ni e Zn non presentano variazioni significative negli anni 1995 – 1999, sono superiori ma prossime, tenendo conto della variabilità e degli errori sperimentali, ai valori ottenuti per questo lavoro, come è ragionevole considerando la diversa ubicazione dei siti di campionamento. La concentrazione di Fe risulta invece significativamente inferiore rispetto a quella rilevata dalla rete di monitoraggio atmosferico della Provincia: ciò è giustificabile consi-

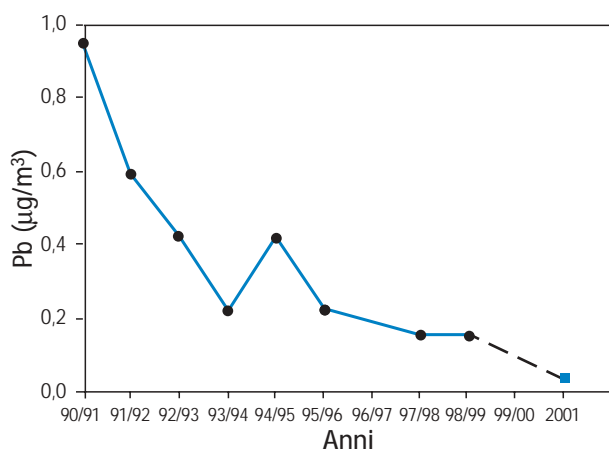
derando che il Fe ha anche un'origine crostale, dunque è presente nella polvere del suolo in particelle con diametro maggiore di 10  $\mu\text{m}$  ed è influenzato dal traffico veicolare, che provoca un sollevamento delle polveri, le quali poi restano sospese nell'aria. In tabella 3 sono riportate le concentrazioni medie annuali di Mn, Fe, Ni e Zn pubblicate dalla Provincia di Modena (*Provincia di Modena, 1997; Provincia di Modena, 2000*) e le concentrazioni totali medie ottenute dall'analisi PIXE dei depositi di aerosol raccolti con lo SDI. I dati della Provincia relativi a Fe, Mn e Zn sono valori medi annuali della campagna di monitoraggio del 1995 – 1996 nella stazione di Via Giardini, la concentrazione media annuale del Ni si riferisce al monitoraggio del 1999 nella stazione di Largo Garibaldi.

Tabella 3: concentrazioni medie di alcuni metalli misurate dalla Provincia di Modena e dall'analisi PIXE sui campioni raccolti con lo SDI per questo lavoro

	Mn ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		Fe ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		Ni ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		Zn ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	conc.	dev. st.	conc.	dev. st.	conc.	dev. st.	conc.	dev. st.
Prov. Mo	0.056	0.07	1.620	0.85	0.014	0.020	0.175	0.09
SDI-PIXE	0.015	0.001	0.447	0.100	0.003	0.001	0.063	0.01

L'andamento della concentrazione del Pb è interessante, perché è legata alla presenza di piombo tetraetile nelle benzine, e per questo motivo negli anni passati questo metallo tossico è stato monitorato accuratamente. L'introduzione delle benzine verdi ha notevolmente ridotto questa sorgente di inquinamento: in figura 1 sono presentate le concentrazioni di Pb dal 1990 al 2001, e si osserva la netta diminuzione del metallo nell'aria (il dato relativo agli anni 1994 - 1995 è stato probabilmente influenzato da qualche fenomeno temporaneo a carattere locale). I dati dal 1990 al 1999 sono valori medi annuali forniti dalla Provincia di Modena, il dato del 2001 è la concentrazione totale media ottenuta dai campionamenti condotti per questo lavoro, completamente in accordo con l'andamento degli anni precedenti: l'uso crescente delle benzine verdi ha progressivamente ridotto le emissioni di Pb, quindi la sua concentrazione nell'aerosol urbano campionato è ora dell'ordine di poche decine di  $\text{ng}/\text{m}^3$ , al di sotto del valore limite stabilito dalla legge ( $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Figura 1: Variazione della concentrazione media annuale di Pb



Tra gli inquinanti tradizionalmente monitorati non è incluso il Pd, elemento raro in natura, tuttavia studi recenti hanno mostrato che la sua concentrazione nell'ambiente, insieme a quella di altri elementi del gruppo del Pt, è notevolmente aumentata negli ultimi anni. Il Pd è utilizzato insieme al Pt e al Rh come componente attivo nelle marmitte catalitiche, installate su tutte le automobili nella Comunità Europea a partire dal 1993. Quando la marmitta invecchia, a causa di meccanismi di abrasione, i metalli pesanti che la compongono vengono rilasciati nell'ambiente. Non ci sono stime precise dei flussi di Pd, Pt e Rh dovuti a questi fenomeni. Sono stati condotti solo pochi studi isolati sulle concentrazioni di Pd e Pt in ambiente urbano, per cui non si hanno valori di riferimento. Una ricerca effettuata in Germania (*Helmers e Mergel, 1998*) ha rivelato che nel 1997 le concentrazioni di Pt e Rh in campioni di polveri raccolte vicino ad una superstrada sono 3.9 più alte che nel 1994 e in quegli anni il numero di automobili catalizzate è aumentato di 2.4 volte. I risultati dei primi studi indicano chiaramente che le concentrazioni di questi elementi nell'aria sono associate principalmente al traffico dei veicoli catalizzati. Nel 2001 (*Pollution: Air Pollution, 2001*) si è trovato che le concentrazioni di Pt, Pd e Rh nella neve in Groenlandia sono aumentate di 40 – 120 volte rispetto ai valori riscontrati in campioni di ghiaccio di 7000 anni fa. Anche se le concentrazioni non sono elevate, indicano comunque una contaminazione da benzina verde a livello globale. È interessante osservare come parallelamente la concentrazione di Pb è diminuita notevolmente. La Commissione Europea ha organizzato un progetto di ricerca volto a stabilire il rischio di contaminazione ambientale dal Pd e i possibili effetti sulla salute umana, per predisporre una successiva legislazione riguardante questi elementi associati alle emissioni delle vetture catalizzate (*Airborne Particulate Matter Research Projects, 2000*). Il Pd è

cancerogeno ad alte concentrazioni, ma gli effetti di una lunga esposizione anche a basse concentrazioni non sono noti. Dal momento che le concentrazioni in aria sono ancora estremamente basse, la misura precisa di questi elementi richiede tecniche analitiche molto sensibili. L'analisi PIXE condotta per questo lavoro ha evidenziato la presenza di Pd nell'aerosol campionato, però i dati di misura sono per ora indicativi. È possibile impostare l'analisi PIXE in modo da determinare con maggiore accuratezza il Pd e altri elementi associati al catalizzatore nelle automobili: questo sarà fatto a partire dalle prossime campagne di misura.

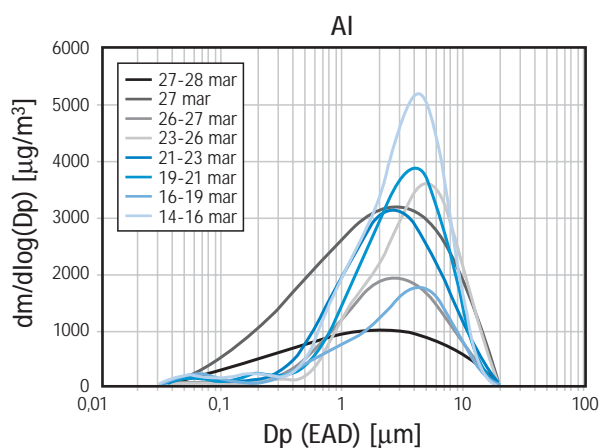
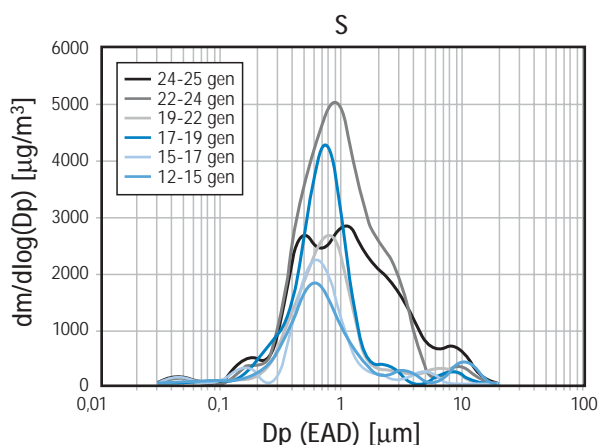
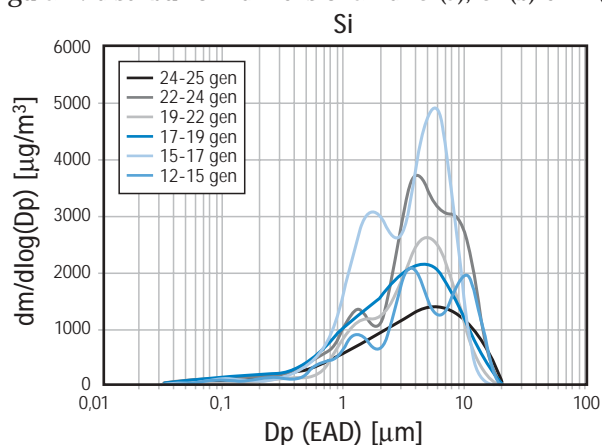
### 3.2. Distribuzioni dimensionali invertite: tipologie di curve

Le distribuzioni della concentrazione di massa degli elementi misurati in funzione dei diametri aerodinamici delinea tre profili principali, corrispondenti alle seguenti tipologie di curva: curve prevalentemente unimodali, con un modo di accumulo dominante centrato nell'intervallo compreso tra 0.3 e 2.5  $\mu\text{m}$  EAD; curve prevalentemente bimodali, con un modo di accumulo e un modo delle particelle grossolane; curve prevalentemente unimodali, con un modo delle particelle grossolane dominante, centrato nell'intervallo compreso tra 2.5 e 10  $\mu\text{m}$  EAD.

S, V, Ni e Pb presentano una distribuzione del primo tipo, con curve simili per tutti i campionamenti. In figura 2 (a) sono riportate, come esempio, le distribuzioni dimensionali dello S relative ai campionamenti effettuati a gennaio 2001. Lo S ha il modo di accumulo dominante molto ben risolto ( $GSD < 2$ ), con un diametro prevalente tra 0.5 e 0.6 che rimane pressoché invariato da un campionamento all'altro. Questa caratteristica è emersa anche da studi condotti in siti urbani (Hering et al., 1997) e aree remote (Kerminen et al., 1998). I diametri aerodinamici degli altri elementi sono più variabili, e i modi hanno una maggiore GSD. Nella distribuzione dello S corrispondente al campionamento del 24 - 25 gennaio si osserva lo sdoppiamento del modo di accumulo in modo di condensazione e droplet mode, a causa della elevata umidità.

Si, Cl, Ca, Mn, Fe e Pd presentano una distribuzione

Figura 2: distribuzioni dimensionali di S (a), Si (b) e Al (c)



prevalentemente bimodale del secondo tipo; in figura 2 (b) sono riportate le distribuzioni dimensionali del Si relative ai campionamenti effettuati a gennaio 2001. Le curve di questa tipologia sono in genere ben risolte, con una  $GSD < 2$  sia per il modo di accumulo che per quello grossolano. Si e Ca hanno gli stessi diametri aerodinamici caratteristici, inoltre le loro concentrazioni presentano la stessa variazione temporale. Il contributo dei due modi varia da un elemento all'altro e si possono avere anche variazioni da un campionamento all'altro: per Si, Ca e Fe domina sempre il modo delle particelle grossolane, mentre per Mn e Cl prevale ora il modo grossolano, ora il modo di accumulo. Uno dei pochi studi condotti (WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, 2000) indica che il Pd si concentra in polvere urbana nel range 0.58 - 8  $\mu\text{m}$ . In questo lavoro sono stati individuati due modi prevalenti: uno di accumulo centrato a circa 0.6  $\mu\text{m}$  e uno grossolano con GMAD di 5 - 7  $\mu\text{m}$ . In genere risulta dominante il modo di accumulo. Le distribuzioni bimodali presentano un minimo profondo tra 1 e 3  $\mu\text{m}$ , in accordo con le osservazioni fatte in altri siti, sia urbani che remoti; tale minimo separa il modo di accumulo dal modo grossolano e riflette la profonda differenza di composizione, sorgenti, processi di trasformazione e tempi di vita in atmosfera della particelle fini e grossolane.

Na, Mg e Al presentano una distribuzione del terzo tipo; in figura 2 (c) sono riportate le distribuzioni dimensionali dell'Al relative ai campionamenti di marzo 2001. Queste distribuzioni sono molto più larghe di quelle appartenenti alle altre due classi, avendo

spesso una  $GSD > 2$ . La maggiore larghezza delle curve è probabilmente dovuta alla presenza di più modi troppo vicini per poter essere risolti, che possono indicare la presenza di diverse sorgenti.

Gli altri elementi individuati, P, K, Ti e Zn presentano distribuzioni ad andamento variabile nelle 3 campagne di campionamento.

### 3.3. Sorgenti e tragitti delle masse d'aria campionate

Lo studio delle distribuzioni dimensionali degli elementi misurati evidenzia per alcuni di essi gli stessi diametri prevalenti, dunque per essi si può supporre un'origine comune. Nelle diverse campagne di campionamento sono state individuate le stesse associazioni di elementi. S, Cl, K, V, Mn, Ni, Pd e Pb hanno in comune un modo delle particelle fini ( $0.4 - 0.8 \mu\text{m EAD}$ ); per questi elementi si individua una comune origine antropica, legata principalmente al traffico veicolare e alla combustione in impianti fissi (es. impianti di riscaldamento).

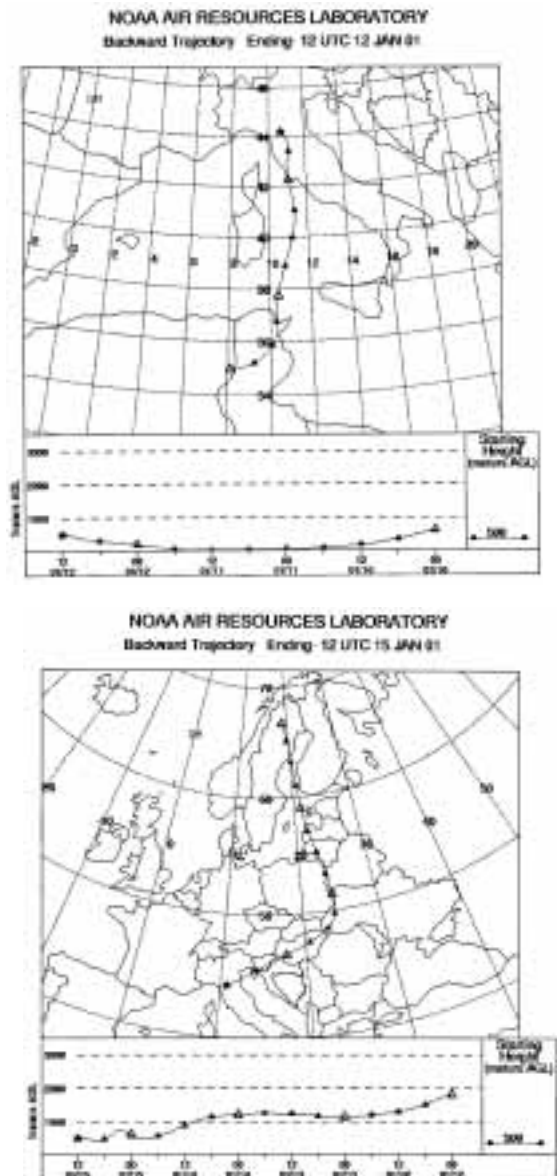
Si, Al, P, Ca, Ti, Mn e Fe hanno in comune un modo delle particelle grossolane ( $3 - 6 \mu\text{m EAD}$ ), che può essere legato alla polvere del suolo presente nell'aerosol, infatti questi elementi sono tipici costituenti cristallini. Na, Mg e Cl hanno un comune modo grossolano spostato verso le dimensioni maggiori (per Na e Cl vicino a  $10 \mu\text{m EAD}$ ), che potrebbe identificare la loro origine naturale, probabilmente marina.

Dal momento che per questo lavoro i campionamenti sono stati effettuati in 3 periodi di durata limitata ed in un'unica stazione di misura, non è possibile collegare dettagliatamente la loro variazione temporale con l'evoluzione di parametri meteorologici; tuttavia i dati meteo (pressione, temperatura, umidità, velocità e direzione del vento) misurati in continua vicino alla stazione di campionamento, i bollettini e le mappe meteo fornite dall'Osservatorio Geofisico di Modena, l'altezza dello strato rimescolato, e le retrotraiettorie delle masse d'aria che hanno raggiunto il sito di campionamento hanno permesso di dare alcune interpretazioni di massima delle variazioni temporali delle concentrazioni elementali misurate, da cui è stato possibile ottenere delle indicazioni sui tipi di massa d'aria campionata.

L'altezza dello strato rimescolato è stata valutata dai profili verticali di temperatura, forniti dai radiosondaggi atmosferici del Servizio Meteorologico Regionale dell'Emilia Romagna, e dalla temperatura massima giornaliera misurata nel sito di campionamento, assumendo che i moti verticali delle particelle d'aria siano adiabatici e si sviluppino fino alla quota ove la temperatura delle particelle diventa inferiore a quella dell'ambiente circostante. Le retrotraiettorie delle masse d'aria che hanno raggiunto il sito di campionamento durante le campagne di misura sono state calcolate utilizzando il modello HYSPLIT4 (HYbrid Single - Particle Lagrangian Integrated Trajectory) (*HYSPLIT4 Model, 1997*), sviluppato dalla NOAA, sulla base di un vasto archivio di dati meteorologici, per studiare la diffusione in atmosfera degli inquinanti.

Le distribuzioni dimensionali di Na e Cl relative al campionamento del 12 - 15 gennaio 2001 presentano con-

Figura 3: retrotraiettorie delle masse d'aria campionate il 12 e 15 gennaio 2001 (HYSPLIT4 Model, 1997)



centrazioni straordinariamente elevate (circa il triplo dei valori riscontrati negli altri campionamenti) in corrispondenza di un modo grossolano stretto, centrato su un diametro di circa  $10 \mu\text{m EAD}$  (GMAD per Cl  $9.77 \mu\text{m}$  e per Na  $9.73 \mu\text{m EAD}$ ,  $GSD < 1.5$ ). Anche la concentrazione del Mg è più alta per particelle grossolane (GMAD  $5.02 \mu\text{m}$ ,  $GSD 2.46$ ). S e K, che hanno un modo di accumulo dominante, in questo campionamento presentano un altro modo stretto a circa  $10 \mu\text{m EAD}$ . Questi dati suggeriscono che la massa d'aria campionata sia prevalentemente di tipo marino. La figura 3 (a) mostra la retrotraiettoria di 60 ore di una particella d'aria che alle ore 12 a.m. del 12 gennaio 2001 si trova nel sito in cui è stato effettuato il campionamento; si osserva che la massa d'aria è di provenienza nordafricana e ha raggiunto la città di Modena dopo aver sorvolato a bassa quota il Mediterraneo e il bacino tirrenico, caricandosi di umidità e arricchendosi di sali marini. La presenza di un flusso d'aria mite è indicata anche dai dati meteo, che danno una temperatura media di  $7.1 \text{ C}$  il 12 gennaio. Tra il 14 e il 15 gennaio, per effetto di un

anticiclone sulla Scozia in estensione fino all'Europa centro orientale, ha cominciato ad affluire aria polare fredda verso l'Appennino Tosco - Emiliano. La temperatura si è abbassata rapidamente, arrivando ad un valore medio di 0.3°C il 15 gennaio. La figura 3 (b) indica che alle ore 12 a.m. del 15 gennaio la circolazione è cambiata completamente. L'analisi del campionamento del 15 - 17 gennaio evidenzia un arricchimento degli elementi crostali (Si, Ca, Fe, Mn, Al, Ti), con un modo grossolano dominante nella distribuzione dimensionale (centrato a circa 5 µm EAD con GSD < 2, a parte l'Al per il quale GMAD 2.84 µm e GSD 2.15), in accordo con l'origine e la traiettoria della massa d'aria campionata. Le curve di distribuzione degli inquinanti associati al traffico veicolare e alla combustione in impianti fissi (S, V, Pb, Ni, Zn e K nel modo delle particelle fini), e anche le distribuzioni degli elementi terrestri provenienti dalla polvere del suolo presentano concentrazioni particolarmente elevate nei campionamenti 22 - 24 gennaio, 16 - 19 marzo, 21 - 23 marzo e 23 - 26 marzo 2001. La velocità del vento misurata in questi giorni è bassa, anche rispetto ai giorni precedenti e successivi; l'altezza dello strato rimescolato di 300 m il 22 gennaio è ridotta a 200 m il 23 gennaio, e ha valori di 200 - 300 m anche il 17 e 21 marzo, inferiori rispetto ai giorni precedenti e successivi. La situazione di grande stabilità nel campionamento del 23 - 26 marzo è confermata anche dai profili verticali di temperatura, elaborati dai radiosondaggi del Servizio Meteorologico dell'Emilia Romagna, che mostrano una situazione quasi isoterma fino ad una quota di oltre 1400 m. In queste condizioni la dispersione verticale è sfavorita e gli inquinanti e le polveri del suolo si accumulano nello strato più basso dell'atmosfera, giustificando così le elevate concentrazioni ottenute.

## CONCLUSIONI

Questo lavoro presenta l'analisi per composizione e dimensione di aerosol urbano campionato a Modena. La conoscenza della distribuzione dimensionale è di importanza assai rilevante, perché le proprietà degli aerosol e i loro molteplici effetti (dal condizionamento del bilancio radiativo ai rischi per la salute umana, ad es.), nonché le possibili sorgenti dipendono dalle dimensioni delle particelle.

Il campionamento di aerosol per mezzo di un impattore inerziale multistadio SDI e la successiva analisi dei depositi condotta con la tecnica PIXE hanno permesso di ottenere una descrizione dettagliata della parte inorganica dell'aerosol, per quanto riguarda le concentrazioni elementali e le distribuzioni dimensionali.

Le concentrazioni degli elementi individuati nelle campagne di misura condotte per questo lavoro sono risultate in accordo con i dati disponibili forniti dalla Provincia di Modena. Sono stati determinati valori significativi di concentrazione per il Pd, associato alle emissioni delle auto catalizzate; nel futuro si cercherà di valutare con maggiore accuratezza l'andamento di questo "nuovo" inquinante atmosferico.

Gli inquinanti antropogenici risultano associati alle

particelle fini, mentre gli elementi di origine naturale, terrigeni o sali marini, sono associati alle particelle grossolane. L'arricchimento di diversi elementi negli stessi diametri aerodinamici ben definiti ha permesso di ipotizzare per tali elementi una comune origine e di individuarne il tipo di sorgente (antropica, terrestre o marina). Le osservazioni meteorologiche locali e il calcolo delle retrotraiettorie delle masse d'aria hanno permesso di dare alcune interpretazioni di massima sulla variazione temporale delle distribuzioni dimensionali degli elementi e hanno portato all'individuazione del tipo di massa d'aria campionata. Le associazioni elementali, identificate in base ai modi comuni nella distribuzione dimensionale, potranno essere presto confermate elaborando i dati di concentrazione con tecniche di analisi statistica multivariata.

## BIBLIOGRAFIA

- AIRBORNE PARTICULATE MATTER RESEARCH PROJECTS: 2000, URL:<http://pmra.org/pmra/PM.nsf/WebProj/2EF647B0C646FEF28525691C00631919>
- ARTAXO, P., CASTANHO, A.D., YAMASOE, M.A., VANDERLEI MARTINS, J., LONGO, K.M.: 1999, Analysis of atmospheric aerosols by PIXE: the importance of real time and complementary measurements, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 150, p. 312-321
- FRIDLIND, A.M., JACOBSON, M.Z., KERMINEN, V.M., HILLAMO, R.E., RICARD, V., JAFFREZO, J.L.: 2000, Analysis of gas-aerosol partitioning in the Arctic: comparison of size resolved equilibrium model results with field data, *J. Geophys. Res.*, 105, p. 19,891-19,903
- GHERMANDI, G., CECCHI, R., LAJ, P.: 1996, Procedures of target preparation to improve PIXE efficiency in environmental research, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 109/110, p. 63-70
- GHERMANDI, G.: 2000, Proton Induced X-ray Emission (PIXE) in environmental analysis, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R.A. Meyer (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, p. 3197-3227
- HELMERS, E. e MERGEL, N.: 1998, Platinum and rhodium in a polluted environment: studying the emissions of automobile catalysts - with emphasis on the application of CSV rhodium analysis-, *Fres. J. Anal. Chem.*, 362, p 522-528
- HERING, S.V., ELDERING, A., SEINFELD, J.H.: 1997, Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distributions in southern California, *Atmos. Environ.*, 31, p. 1-11
- HILLAMO, R.E., KERMINEN, V.M., MAENHAUT, W., JAFFREZO, J.L., BALACHANDRAN, S., DAVIDSON, C.I.: 1993, Size distributions of atmospheric trace elements at Dye 3, Greenland-1, *Atmos. Environ.*, 27A, p. 2787-2802
- HILLAMO, R.E.: 1994, *Development of inertial impactor size spectroscopy for atmospheric aerosols*, Finnish Meteorological Institute, Helsinki
- HINDS, W.C.: 1999, *Aerosol technology. Properties, behaviour, and measurement of airborne particles*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York
- HYPLIT4 MODEL: 1997, URL:<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD
- JOHANSSON, S.A.E., CAMPBELL, J.L., MALMOVIST, K.L.: 1995, *Particle Induced X-ray Emission (PIXE)*, John Wiley & Sons, Inc, New York
- KERMINEN, V.M., HILLAMO, R.E., MAEKELAE, T., JAFFREZO, J.L., MAENHAUT, W.: 1998, The physicochemical structure of the Greenland summer aerosol and its relation with atmospheric processes, *J. Geophys. Res.*, 103, p. 5661-5670
- MAENHAUT, W., HILLAMO, R.E., MAEKELAE, T., JAFFREZO, J.L., BERGIN, M.H., DAVIDSON, C.I.: 1996, A new cascade impactor for aerosol sampling with subsequent PIXE analysis, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 109/110, p.482-487
- MAXWELL, J.A., TEESDALE, W.J., CAMPBELL, J.L.: 1995, The Guelph PIXE software package 2, *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, 95, p. 407-421
- POLLUTION: AIR POLLUTION, 2001, URL:<http://ec.europa.eu/pollution/air2.shtml>
- PROVINCIA DI MODENA: 1997, *Seconda relazione sullo stato dell'ambiente nella Provincia di Modena*, Mucchi Editore
- PROVINCIA DI MODENA: 2000, *La qualità dell'aria nella Provincia di Modena, 9ª relazione annuale 1998-1999, Quaderni di Documentazione Ambientale n°13*, Mucchi Editore
- WHO REGIONAL OFFICE FOR EUROPE, COPENHAGEN, DENMARK: 2000, *Air quality guidelines - Second edition*
- WOLFENBARGER, J.K. e SEINFELD, J.H.: 1990, Inversion of aerosol size distribution data, *J. Aerosol Sci.*, 21, p. 227-247