■ Giovanni Lonati, Stefano Camerini

G. Lonati, S. Camerini, Diiar Sezione Ambientale Politecnico di Milano.





Il nemico pubblico è microscopico, veloce e fuori controllo, diffuso nello spazio. Per la salute e la vita la fonte di pericolo che più preoccupa la società contemporanea è proprio una sua figlia minore, ancora troppo poco conosciuta ma senza dubbio nociva. Lo scopo della ricerca sulle polveri sottili non si limita ovviamente solo alla raccolta di informazioni, ma anche e soprattutto alla formulazione di metodi efficaci per limitarne e prevenirne i danni.

In un contesto di miglioramento generalizzato della qualità dell'aria, almeno per quanto riguarda biossido di zolfo, monossido di carbonio e – seppur in misura meno marcata - ossidi di azoto, l'inquinamento da ozono in estate e da particolato atmosferico, soprattutto in inverno, costituiscono le maggiori criticità ambientali in molte zone e nei principali centri urbani italiani. In particolare, le cosiddette "polveri sottili" sono argomento pressoché quotidiano dei mezzi di informazione sia per gli elevati livelli di concentrazione sia per la frequenza di superamento dei valori limite di qualità dell'aria sia per i vari interventi di restrizione della circolazione veicolare adottati nel tentativo di limitare gli episodi acuti di inquinamento. Dal punto di vista normativo, i parametri per la valutazione della qualità dell'aria fanno riferimento alla frazione del particolato atmosferico caratterizzato da un diametro aerodinamico inferiore a 10 µm (PM10). Tali parametri, definiti nel DM n. 60 del 2 aprile 2002, con cui è stata recepita la Direttiva 1999/30/CE dell'Unione Europea, sono costituiti da due valori limite di concentrazione, riferiti alle concentrazioni medie annuali e medie giornaliere sulle 24 ore: a partire dal 2005, per la concentrazione media annuale di

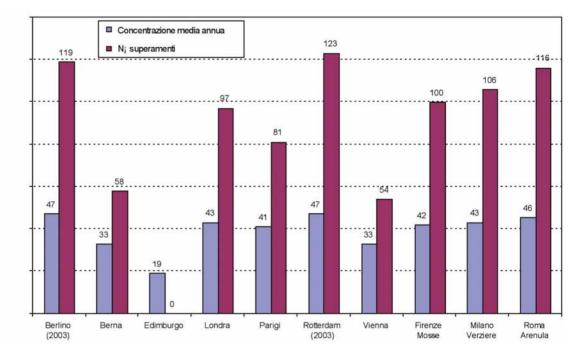
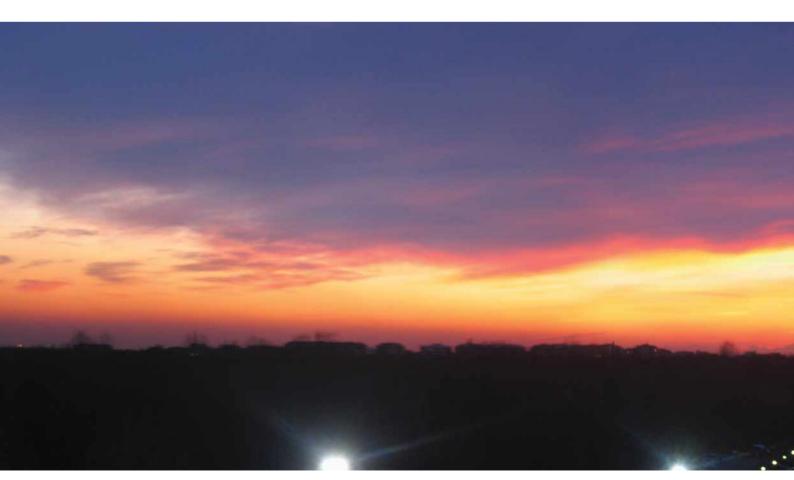


Figura 1 – Confronto tra le concentrazioni medie annue di PM10 $(\mu g \ m^{-3})$ e il numero annuo di superamenti della soglia di 50 $\mu g \ m^{-3}$ per la concentrazione media giornaliera in alcune città europee nel 2004.

PM10 il limite è pari a 40 $\mu g/m^3$ mentre per la concentrazione media giornaliera il limite è pari a 50 $\mu g/m^3$, da non superare più di 35 volte per anno civile. Il decreto considera anche la frazione più fine del PM10, di diametro inferiore a

2,5 µm (PM2.5), prescrivendone la misura senza tuttavia fissare dei limiti di qualità dell'aria. Il rispetto di limiti di qualità dell'aria per il PM10 è un problema che riguarda non solo le aree urbane delle maggiori città italiane ma anche molte città euro-

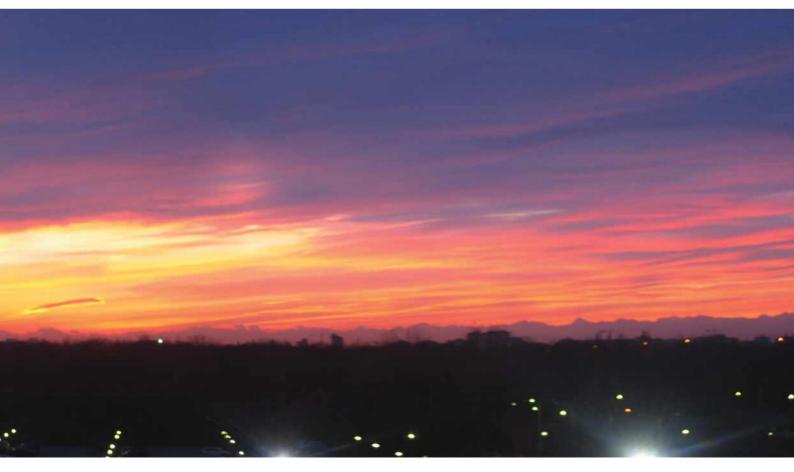


pee (Figura 1). In particolare, mentre l'entità del superamento della soglia di 40 µg/m³ per la media annua è dell'ordine di qualche microgrammo per metro cubo ed è contenuto nel 20% della soglia stessa, il numero di superamenti della soglia fissata per la concentrazione media giornaliera che eccedono i 35 ammessi è dell'ordine delle decine, fino quasi al centinaio nelle situazioni più critiche. Solo a Edimburgo si osserva il rispetto di entrambi i limiti, mentre a Berna e Vienna è rispettato il solo limite per la media annuale, evidenziando così come il limite per la media giornaliera sia molto più stringente. La difficoltà nel rispettare quest'ultimo limite interessa, oltre alle grandi città, anche i centri di minore dimensione e le aree fortemente urbanizzate: ad esempio, nelle stazioni di misura di tipo urbano dell'intero Lazio la concentrazione annuale di PM10 nel 2004 è stata in media pari a 41 µg/m³ e il numero di superamenti mediamente pari a 89; in Lombardia,

nei primi 40 giorni del 2006 in ben 7 deali 11 capoluoahi di provincia sono già stati registrati più di 30 superamenti della soalia giornaliera di 50 μ g/m³. Ciò evidenzia come il fenomeno dell'inquinamento da particolato fine assuma una dimensione spaziale che supera l'ambito locale e che in molti contesti, ad esempio quello della Pianura Padana, supera anche i confini amministrativi regionali, in cui venivano in passato impostate le politiche di risanamento della qualità dell'aria, per estendersi all'intero bacino aerologico, cioè ad aree caratterizzate da un regime anemologico e meteo-climatico sostanzialmente uniforme. L'analisi del fenomeno mostra che nel determinare i livelli di concentrazione osservati alle emissioni primarie delle sorgenti si affiancano anche processi di formazione in atmosfera del cosiddetto particolato secondario. In base al percorso di formazione del particolato fine si possono così individuare due tipologie di sorgenti che concorrono alla sua presenza in atmo-

sfera: le sorgenti primarie, che contribuiscono direttamente con materiale che si ritrova nel particolato senza modifiche sostanziali di natura chimica, e le sorgenti secondarie, rappresentate da processi chimico-fisici nell'atmosfera che, da precursori gassosi resi disponibili da attività antropiche o naturali, generano specie secondarie di particolato fine non direttamente emesse dalla sorgenti convenzionali.

Dal punto di vista chimico, il particolato primario è principalmente costituito da carbonio elementare, da aerosol primari organici e da materiale crostale fossidi di alluminio, silicio, calcio, ferro), mentre il particolato secondario comprende aerosol secondari organici e inorganici, che derivano dalla conversione di gas precursori (essenzialmente ammoniaca, ossidi di azoto e di zolfo) in sali d'ammonio. Più in dettaglio, le specie usualmente considerate nella caratterizzazione chimica della composizione del particolato fine, sono il materiale crostale,



Aprile 2006 41



le specie ioniche (solfati, nitrati, ammonio e cloruri), le specie carboniche (carbonio elementare e organico), cui si aggiungono talora anche gli elementi metallici (vedi box).

Una ulteriore caratterizzazione che, oltre a individuare elementi d'interesse per la loro tossicità, può fornire indicazioni sulle sorgenti primarie del particolato, riguarda gli elementi metallici, solitamente presenti in tracce e costituiti sia da elementi di origine crostale (Si, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe) sia da elementi tossici caratteristici di sorgenti antropiche (Cd, Cr, Ni, Cu, Pb, Hg, Zn, As).

Il contributo percentuale di queste specie alla massa complessiva del particolato è molto variabile sia in relazione alla dimensione granulometrica del particolato sia alle condizioni ambientali, che possono determinare fenomeni di volatilizzazione o di condensazione delle frazioni semivolatili, quali ad esempio il nitrato d'ammonio. Inoltre, anche il contesto emissivo, e in particolare la tipologia delle sorgenti di combustione e di combustibile

utilizzato, determina differenze anche marcate tra aree geografiche diverse. Ad esempio, per quanto riguarda la presenza di solfati e nitrati, negli Stati Uniti si osserva una predominanza dei primi nelle zone ad alta densità industriale, in presenza di centrali di produzione di energia elettrica alimentate con combustibili convenzionali (Pennsylvania), e dei secondi nelle zone occidentali della California.

Per quanto riguarda la presenza di carbonio elementare, i livelli risultano più alti dove il riscaldamento domestico fa ricorso al carbone, come in Cina. A titolo indicativo, per evidenziare il ruolo delle fonti e delle condizioni ambientali, in Figura 2 si riporta la composizione percentuale media di campioni di PM2.5 raccolti a Milano nella stagione calda e fredda: in entrambe le stagioni la componente organica è largamente dominante, con un contributo percentuale dell'ordine del 30-35%, seguita dalle componenti ioniche secondarie (solfati, nitrati e ammonio), che complessivamente si attestano attorno al 35-40%, e dal carbo-



MATERIALE CROSTALE

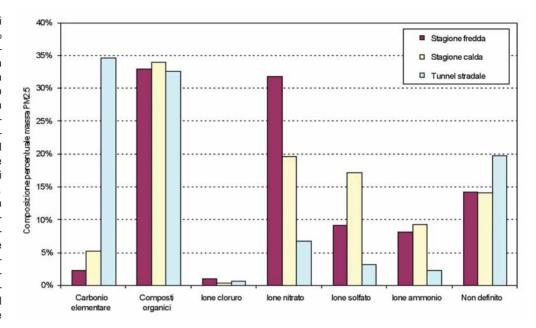
È il pulviscolo proveniente dall'erosione della crosta terrestre e pertanto il prodotto di una fonte primaria. Il contributo alla massa del PM10 dipende fortemente dalle caratteristiche locali del sito di misura e può anche essere superiore al 50%, soprattutto quando si attenuano le sorgenti di carbonio organico e carbonio elementare provenienti dalle combustioni (tipicamente in regime estivo), mentre quello al PM2.5 risulta in genere modesto (< 5-10%), soprattutto in presenza di elevati contributi dalla combustione e dalla produzione di aerosol secondari. Questa componente traccia l'attività di emissioni diffuse primario quali le polyeri risospesa dal traffico, i lavori edi-

Questa componente traccia l'attività di emissioni diffuse primarie, quali le polveri risospese dal traffico, i lavori edilizi, stradali e agricoli, e l'erosione della crosta terrestre a opera del vento.

SOLFAT

In prevalenza costituiti da solfato e bisolfato d'ammonio, risultanti dalla reazione dell'ammoniaca con acido solforico, a sua volta prodotto in atmosfera da reazioni di ossidazione dell'SO₂, tendono a essere prodotti da fonti secondarie, anche se contributi primari possono provenire dal particolato dei motori diesel che ne contengono qualche percento. Significative presenze di solfato di sodio si possono trovare in zone costiere dove l'acido solforico viene neutralizzato dall'aerosol marino. I solfati solubili si concentrano per la maggior parte nella frazione PM2.5, ad eccezione del gesso e altri solfati di origine terrestre inso-

nio elementare, con contributi nercentuali compresi tra il 3.5% e il 6%. A livello stagionale, le differenza più evidente riguarda essenzialmente i nitrati. che nella stagione invernale, quando sono attive sia la sorgente traffico sia il riscaldamento domestico, contribuiscono circa per il 25% mentre in quella estiva per circa il 12%. I valori di composizione percentuale relativi a campioni raccolti in un tunnel stradale. anch'essi rappresentati nella stessa Figura 2, evidenziano ulteriormente il ruolo delle sorgenti: si può infatti apprezzare come la vicinanza alla sorgente di emissione, in questo caso agli scarichi dei veicoli, comporti una presenza del tutto dominante del carbonio elementare su tutte le altre specie, con una percentuale dieci volte superiore a quella dei campioni raccolti all'aperto. Il ruolo delle fonti può essere ovviamente messo in luce anche dall'analisi dei dati degli inventari di emissione, che associano a ciascun macrosettore di attività le corrispondenti emissioni primarie di PM10 e PM2.5 (Figura 3). Le informazioni degli inventari



forniscono tuttavia una valutazione soltanto parziale dell'effettivo ruolo delle diverse fonti sulla presenza di particolato fine nell'atmosfera poiché riguardano la sola componente primaria e non tengono conto del contributo alla formazione di particolato secondario dovuto alle emissioni dei precursori gassosi. Metodi per la

Figura 2 – Composizione percentuale media del PM2.5 a Milano e in tunnel stradale.

lubili, classificati di norma nella frazione geologica.

NITRATI

Sono importanti prodotti secondari derivanti dalla conversione in acido nitrico di NO_2 ed NO_X e dalla neutralizzazione di quest'ultimo prevalentemente da parte dell'ammoniaca, in nitrato d'ammonio sotto forma di particolato ultrafine, in larga parte compreso nel PM2.5. La reversibilità dell'equilibrio gas/particella tra l'ammoniaca e l'acido nitrico gassosi e il nitrato d'ammonio particolato rende conto delle perdite di particolato fine durante il campionamento, al variare delle condizioni di temperatura e umidità. La neutralizzazione dell'acido nitrico da parte del cloruro di sodio dell'aerosol marino, spiega la presenza di nitrato di sodio nel particolato di zone costiere.

AMMONIO

La presenza di questo ione nel particolato, concentrato soprattutto nel PM2.5, deriva da reazioni secondarie sia in fase acquosa sia in fase gassosa che coinvolgono quali precursori l'ammoniaca, emessa da processi industriali e da attività agricole, e l'acido nitrico nel caso del nitrato d'ammonio, e l'ammoniaca e l'acido solforico nel caso del solfato d'ammonio.

CLORURI

Sono una presenza tipica di aerosol costieri, ma possono provenire anche da materiali per il trattamento antigelo delle strade in inverno. Le emissioni di acido cloridrico da attività industriali vi possono contribuire in forma di aerosol di cloruro d'ammonio dopo neutralizzazione con ammoniaca in atmosfera.

COMPOSTI ORGANICI

La loro presenza di composti organici può derivare sia da contributi primari da attività di combustione sia da contributi secondari da reazioni di precursori in atmosfera. In particolare, si identificano tre meccanismi di formazione di particolato organico fine secondario: condensazione di prodotti

finali di reazioni di ossidazioni fotochimiche, adsorbimento di organici, tipicamente gli idrocarburi policiclici aromatici, su particelle solide e dissoluzione di gas solubili in grado di reagire nelle particelle.

CARBONIO ELEMENTARE

Oltre al carbonio elementare in senso stretto comprende di norma organici non volatili ad alto peso molecolare e di colore nero tipo catrame, sostanze biogeniche e coke. Le fonti principali sono esclusivamente emissioni primarie in genere da attività di combustione fissa e mobile.

ELEMENTI METALLICI

Solitamente presenti in tracce e costituiti sia da elementi di origine crostale (Si, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe) sia da elementi tossici caratteristici di sorgenti antropiche (Cd, Cr, Ni, Cu, Pb, Hg, Zn,

stima del ruolo delle sorgenti, in termini di emissione complessiva - primaria e secondaria - di particolato sono tuttora in via di definizione e appaiono alquanto complessi, soprattutto perché i processi che legano precursori e particolato secondario sono caratterizzati da dinamiche non lineari che rendono difficile stabilire il legame con le fonti classificate negli inventari delle emissioni. Un quadro delle emissioni in atmosfera in Lombardia di polveri fini (PM10 e PM2.5) e dei loro principali precursori (NO_x, SO₂, NH₃, Cov) nel 2003, tratto dall'inventario regionale Inemar realizzato da Arpa Lombardia, è mostrato in Tabella 1 per i diversi macrosettori di attività. I dati dell'inventario evidenziano che il traffico su strada è la principale sorgente di numerosi inquinanti, fra cui il PM10, mentre altre importanti sorgenti di polveri fini sono i processi di combustione, sia nel settore domestico sia in quello industriale, i processi produttivi e l'agricoltura. Per quanto riguarda le emissioni da traffico, emerge il contributo dello scappamento dei veicoli diesel, mentre le emissioni dei veicoli a benzina sono legate alle emissioni

da abrasione (pneumatici, freni, asfalto). La combustione domestica di legna è un'importante sorgente di particolato primario, sia per gli elevati usi registrati in Lombardia nel settore civile sia per le elevate emissioni specifiche di polveri, soggette peraltro a un elevata variabilità in relazione al tipo di legna, al tipo di impianto di combustione (camino, stufa, caldaia a pellet o a cippato) e dalle modalità della stessa. Rispetto a stime precedenti per l'anno 2001, le emissioni di polveri fini sono sostanzialmente stabili, con una diminuzione pari a circa il 3%, mentre le emissioni dei precursori diminuiscono significativamente per quanto riguarda SO₂ (-30%) e NO_x (-20%), mentre sono sostanzialmente stabili per quanto riguarda i Cov (-4 %) e per l'NH₂ (+2%).

Orientamenti normativi futuri

La direttiva 1999/30/CE, ed il DM di recepimento n. 60/2002, prevedono anche dei valori limite indicativi per il PM10, da raggiungersi entro il 2010 ("Fase 2"), ma passibili di revisione in base alle ulteriori informazioni relative agli effetti

delle polveri sulla salute e sull'ambiente, alla fattibilità tecnica e all'esperienza acquisita nell'applicazione negli Stati membri dei valori limite cosiddetta "Fase 1" (2000-2005).

Per la concentrazione media annuale, il limite della "Fase 2" è pari a 20 µg/m³ mentre per la concentrazione media giornaliera il limite è sempre pari a 50 µg/m³, da non superare però più di 7 volte per anno civile. Il rispetto di tali limiti appare tuttavia difficile, se non del tutto improbabile, soprattutto nelle aree urbane, anche a fronte di drastici interventi sulle fonti di emissione.

In sede di revisione dei valori limite, sta emergendo la necessità di limitare anche l'impatto sulla salute umana associato al PM2.5. L'orientamento della commissione europea, contenuto nella proposta di direttiva attualmente in fase di elaborazione, è pertanto quello di integrare i controlli già in atto sul PM10 con il controllo del PM2.5. Accanto ai valori limite per il PM10, dovrebbe essere fissato anche un limite per la concentrazione del PM2.5 ed un obiettivo non vincolante di riduzione dell'esposizione umana

PM2.5 **PM10** SO, NO. Cov NH₃ 759 1.005 30.618 19.611 1.488 2,5 Produzione energia e trasform. combustibili Combustione non industriale 4.781 5.134 3.974 17.888 16.830 256 Combustione nell'industria 1.246 1.566 10.981 114 39.653 5.988 648 1.598 3.663 Processi produttivi 3.140 28.358 110 Estrazione e distribuzione combustibili 10.700 Uso di solventi 341 153.335 7.722 9 029 3.313 51.637 2.940 Trasporto su strada Altre sorgenti mobili e macchinari 1.907 2.062 18.324 3.806 0,1 Trattamento e smaltimento rifiuti Agricoltura 1.345 1.975 96.550 Altre sorgenti e assorbimenti 895 63 183,262 301,187 100,047 Totale 19,451 23,658 54,953

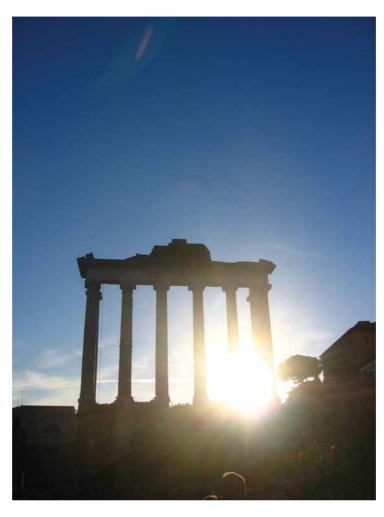
al PM2.5 in generale, tra il 2010 e il 2020, sulla base delle misure in ciascuno Stato membro. Questo approccio, affiancando la definizione di un livello massimo per la concentrazione assoluta all'obiettivo di una riduzione generale delle concentrazioni, soprattutto nei siti di fondo urbano, dovrebbe garantire un livello minimo di tutela della salute su tutto il territorio ed una qualità dell'aria progressivamente migliore per ampie fasce della popolazione.

Per il PM10, i limiti, meno ambiziosi di quelli inizialmente previsti par la "Fase 2", coincidono con quelli attualmente in vigore: tuttavia, qualora in una determinata zona non ne sia possibile il rispetto a causa delle caratteristiche di dispersione specifiche del sito, per le condizioni climatiche avverse o per l'apporto di inquinanti transfrontalieri, gli Stati membri non sono soggetti all'obbligo di applicare tali valori limite al massimo fino al 31 dicembre 2009, a condizione che nella zona stessa siano predisposti piani o programmi finalizzati al conseguimento del rispetto del valore limite. In ogni caso, il valore limite non dovrà essere superato di oltre il margine di superamento massimo del 20% per la media annuale e del 50% per la media giornaliera. Per il PM2.5 il limite - da raggiungere entro il 2010 - è pari a 25 µg/m³ per la concentrazione media annua, con un margine di superamento del 20% all'entrata in vigore della direttiva, in progressiva riduzione annua costante fino allo 0% entro il 1° gennaio 2010.

L'obiettivo di riduzione dell'esposizione a PM2.5 è definito in termini di "indicatore di esposizione media": tale indicatore, espresso in µg m⁻³, è valutato come concentrazione media annua su 3 anni civili ricavata dalla media di tutti i punti di campionamento di ciascuna zona. Entro il 2020 dovrà essere raggiunto un obiettivo di riduzione dell'esposizione del 20% rispetto al 2010.

Anche per il PM2.5, il mancato rispetto del limite richiede l'attivazione di piani finalizzati.

L'orientamento è pertanto verso la definizione di limiti ed obiettivi



che, pur riconoscendo che la maggior pericolosità del PM2.5, tuttavia non trascurano la frazione "grossolana" del particolato (particelle dai 2.5 ai 10 µg di diametro).

A titolo di confronto, rispetto ai limiti prospettati dall'Unione Europea i valori limite fissati dalla normativa statunitense per il particolato appaiono meno stringenti per il PM10 (50 µg/m³ per la media annuale, calcolata su 3 anni, 150 μ g/m³ per la media giornaliera, da non superare più di una volta all'anno) e più stringenti per il PM2.5 (15 μg/m³ per la media annuale, calcolata su 3 anni, e 65 μg/m³ come media del 98° percentile delle concentrazioni medie giornaliere, calcolata su 3 anni).

Per conseguire il rispetto di questi limiti di qualità dell'aria gli interventi e i piani di risanamento dovranno concentrarsi non solo sulle emissioni primarie ma anche su quelle di precursori

gassosi, soprattutto nelle aree in cui la componente secondaria del particolato risulta percentualmente consistente.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Arpa Lazio - Rapporto sulla qualità dell'aria nella regione Lazio 2004

Arpa Lombardia - Rapporto sulla qualità dell'aria di Milano e provincia anno 2004

Arpa Toscana - Rapporto annuale sulla qualità dell'aria (Dati dell'anno 2004, area omogenea di Firenze)

DM n. 60 del 2 aprile 2002 - Supplemento n. 77 alla G.U. n. 87 del 13 aprile 2002

Proposta di Direttiva del Parlamento europeo e del Consiglio relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa (presentata dalla Commissione). Sec(2005) 1133

Regione Lombardia (2006) Inventario Emissioni Inemar. www.ambiente.regione. lombardia.it/inemar/inemarhome.htm