

Analisi e modellamento delle sorgenti e degli effetti dell'inquinamento da particolato atmosferico

P. Barbieri, G. De Gennaro, A. Demarinis, L. Ferrero, A. Marzocca, E. Papa, F. Passarini, M.G. Perrone, A. Piazzalunga, G. Sangiorgi, G. Settimo, M. Tutino; I. Vassura

Ambiente Ricerca Giovani ARG; Divisione di Chimica Ambientale e dei Beni Culturali CHIM12, Società Chimica Italiana

Riassunto

Il lavoro raccoglie l'esperienza di diversi gruppi di ricerca italiani coinvolti in studi sull'inquinamento da particolato atmosferico (*particulate matter* PM). In particolare è approfondito lo studio di diverse sorgenti e l'impatto delle stesse sulle concentrazioni e proprietà chimico-fisiche del PM in ambiente. Alcune sorgenti possono essere particolarmente impattanti rispetto all'emissione di alcuni composti di rilevanza per gli effetti sulla salute; ad esempio composti quali idrocarburi policiclici aromatici (IPA), i quali possono essere modellati mediante QSAR per una previsione degli effetti mutageni.

Summary

The work summarizes the experience of several Italian researchers involved in studies on the atmospheric pollution from particulate matter (PM). Different sources of contamination have been studied, as well their impact on PM concentration and chemical composition in the air media. In this study sources of heavy emissions of pollutants in the particulate phase, potentially harmful for humans and the environment, were identified; e.g. polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs), whose potential mutagenic activity was predicted by QSAR models.

1.Introduzione

L'inquinamento da particolato atmosferico (*particulate matter* PM) può avere diversi effetti negativi sulla salute umana, in particolare associati al PM con diametro aerodinamico inferiore a 10 μm (PM10) e 2.5 μm (PM2.5) [1]. Gli effetti dipendono, oltre che dalla concentrazione totale in massa di PM ($\mu\text{g m}^{-3}$), dalla concentrazione numerica, distribuzione dimensionale delle particelle e composizione chimica. L'insieme complesso dei fenomeni di emissione, trasporto, deposizione e reattività atmosferica determinano i livelli di concentrazione e le proprietà fisico-chimiche del PM in un certo sito.

Lo studio delle emissioni primarie di PM dalle diverse sorgenti presenti sul territorio, così come la formazione di particolato secondario in atmosfera in relazione alle diverse condizioni meteorologiche e territoriali, sono aspetti molto importanti al fine di individuare e quantificare l'impatto delle stesse sorgenti, primarie e secondarie, sull'inquinamento da PM. In particolare alcune sorgenti possono essere rilevanti rispetto ad alcuni specifici composti presenti in fase particolata, che potrebbero determinare un potenziale maggior rischio per la popolazione esposta (es. idrocarburi policiclici aromatici IPA, diossine e furani, elementi...).

Negli ambienti indoor oltre all'immissione di PM dall'esterno è necessario considerare altri fattori che possono contribuire all'incremento dei livelli indoor di PM; il ridotto

scambio d'aria fra l'ambiente interno e quello esterno, necessario per migliorare l'efficienza energetica degli ambienti, e la presenza di specifiche sorgenti emissive possono determinare elevate concentrazioni di inquinanti in ambienti indoor.

Il presente lavoro intende fornire una caratterizzazione delle principali sorgenti di PM, comprendendo misure sperimentali e studi modellistici svolti in diversi siti italiani. In particolare sono considerate le emissioni e concentrazioni ambientali di alcuni composti presenti in fase particolata di interesse tossicologico, e studi modellistici per la valutazione degli effetti sulla salute.

2. Relazione

2.1 Aree urbane e traffico veicolare

Le aree urbane sono importanti *hot spot* di inquinamento dell'aria; nelle aree urbane si hanno elevate sorgenti antropiche (es. traffico veicolare, riscaldamento..) e in tali aree risiede e vive gran parte della popolazione, che risulta essere esposta all'inquinamento atmosferico. Le concentrazioni di PM in molte città italiane superano i limiti di legge per la protezione della salute da effetti acuti e a lungo termine (DLgs 155/2010).

Le concentrazioni di PM_{2.5} aumentano passando da siti remoti, a siti rurali e urbani, e con esse cambia anche la composizione chimica, in relazione all'impatto delle diverse sorgenti (Fig.1).

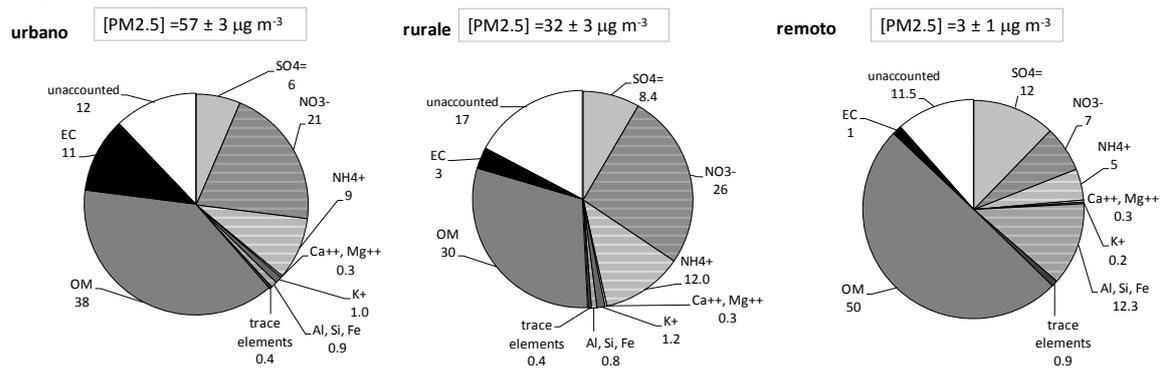


Fig.1 Concentrazione ($\mu\text{g m}^{-3}$) di PM_{2.5} e composizione chimica (% in massa) in un sito urbano, rurale e remoto del Nord Italia. Media invernale (Nov-Feb 08-09)

Conoscendo la composizione chimica del particolato è possibile ricostruire un apportionamento delle sorgenti mediante modelli recettore (es. PMF, CMB...). È stato stimato ad esempio, mediante modello CMB, che nella città di Milano il traffico, che è una delle principali sorgenti primarie di PM, contribuisce mediamente per il 25-30% delle concentrazioni di PM_{2.5}, mentre in un sito rurale e uno remoto della stessa regione il suo contributo è inferiore al 10% e 1% [2].

Il contributo del traffico rispetto ad alcuni specifici composti presenti in fase particolata, quali gli IPA, può variare in modo significativo rispetto alle tecnologie di abbattimento utilizzate. Sono stati misurati i fattori di emissione di IPA ($\mu\text{g IPA/km}$) nei gas di scarico di diversi autoveicoli circolanti; passando da autoveicoli EURO 1 ad EURO 3 i fattori di emissione sono ridotti di oltre 10 volte [3].

2.2 Ambienti indoor

La qualità dell'aria indoor è influenzata dalla presenza di fonti di inquinamento collegate alle attività che si svolgono nei diversi ambienti.

Il maggiore contributo all'accumulo di PM negli ambienti confinati è da attribuire alle attività di tipo antropico come ad esempio il fumo da sigaretta, l'utilizzo di strumenti di lavoro quali stampanti e fotocopiatrici, i processi di combustione (come riscaldamento domestico a gasolio, carbone, legna e cottura dei cibi) [4]. Risulta rilevante studiare la correlazione esistente tra le attività antropiche citate, la dimensione delle particelle prodotte e la loro composizione chimica (presenza di IPA ed elementi), al fine di individuare quelle attività che danno origine a particolato con caratteristiche chimico-fisiche ritenute particolarmente rischiose per la salute umana.

Ad incrementare i livelli di PM indoor intervengono anche processi come la risospensione di particelle da parte di persone e animali domestici, le attività di pulizia domestica, l'igiene personale, il funzionamento di umidificatori e motori elettrici, l'usura di componenti metalliche, utensili e altri oggetti di largo uso etc. Un contributo importante è inoltre rappresentato da quello di spray, batteri e spore, pollini, secrezioni essiccate di animali domestici (saliva, feci, urina): questi ultimi sono, infatti, fra i principali responsabili di reazioni allergiche e dello sviluppo di malattie infettive. Anche l'utilizzo di candele e di incensi merita una particolare attenzione per il possibile importante contributo.

Sulle concentrazioni di PM indoor grande influenza può inoltre avere la localizzazione, ad esempio la vicinanza del sito in esame a sorgenti outdoor come arterie ad elevato traffico e impianti industriali.

Studi condotti hanno mostrato che livelli elevati di PM in ambienti indoor possono essere dovuti, in misura differente, a diversi fattori: il fumo di sigaretta (18%), la concentrazione di PM nell'ambiente esterno (16%), la velocità e la direzione del vento (5%), l'uso di cucine a gas (1%), la temperatura esterna (1%) [5].

2.3 Aree industriali

L'evoluzione delle produzioni industriali e delle disposizioni normative sulla prevenzione ed il controllo integrato dell'inquinamento (96/61/CE, 2008/1/CE, 2010/75/CE) sta portando i diversi paesi europei alla applicazione delle migliori tecniche disponibili (BAT), con conseguente riduzione dei diversi inquinanti legati ai vari cicli tecnologici. A tali disposizioni normative si affiancano programmi volontari come quelli che vede impegnata l'industria chimica che aderisce al "Responsible Care". Non di meno, esistono anche sul territorio nazionale, aree industriali che presentano criticità estrema per quanto riguarda le emissioni di PM in atmosfera, associate prevalentemente alla sopravvivenza di impianti con produzioni che presentano tecnologie obsolete. Casi emblematici sono rappresentati dagli stabilimenti siderurgici a ciclo integrale, in cui si ha copresenza di depositi di minerale ferroso e carbon fossile, cokerie, sezioni di sinterizzazione, altoforni ed eventualmente acciaierie, come avviene ad esempio a Taranto e Trieste.

Per tali lavorazioni giocano un ruolo rilevante anche le emissioni diffuse, e fugitive, che risultano più difficili da controllare, e particolare attenzione richiede il controllo di tali emissioni poiché spesso sono vettori di composti organici, quali IPA, che possono raggiungere concentrazioni di ordini di grandezza superiori ai limiti di legge per le emissioni convogliate, policloro dibenzo-diossine e furani, PCB, ma anche di metalli, quali ferro e manganese, in considerazione della loro persistenza e del conseguente trasferimento ed accumulo in altre matrici ambientali. Gli impatti di tali emissioni

possono essere straordinariamente elevati, in particolare nella stretta prossimità degli stabilimenti che, per la particolare urbanizzazione dei territori di insediamento, risultano spesso densamente abitati. Queste aree industriali ospitano spesso anche altri impianti, potenzialmente significativi per gli impatti ambientali, come cementifici, inceneritori, centrali termoelettriche, che rendono complessa l'attribuzione delle alterazioni della qualità dell'aria ambiente con i tradizionali monitoraggi effettuati con le centraline, ma richiedono studi specifici con l'integrazione di varie tecniche di campionamento e analisi che come le "fence-line monitoring", caratterizzazione chimica di PM campionato ai recettori. Nel caso di impianti che prevedono fusioni di rottami, risulta rilevante valutare l'arricchimento di metalli e PCB nel PM, che può risultare elevato, anche a fronte di bassi tenori di PM [6].

Un tema emergente di ricerca sugli impatti industriali è la valutazione delle emissioni di particelle ultrafini (individuate come sostanze con elevato impatto negativo sulla salute) da diverse sorgenti di combustioni; in questi casi il numero di particelle può essere estremamente significativo, a fronte di una concentrazione in peso relativamente bassa.

2.4 Combustione di biomasse

Recenti studi, a campo e modellistici [7] [8], hanno messo in evidenza il contributo dell'utilizzo della legna alle concentrazioni di PM. Questa sorgente, durante la stagione fredda, influenza la qualità dell'aria anche nei grandi centri urbani. Due recenti lavori svolti in differenti regione del Nord Italia [9] [10] hanno inoltre messo in luce come questa sorgente contribuisca in modo significativo ad aumentare la concentrazione atmosferica di composti pericolosi per la salute umana, come ad esempio gli IPA.

Allo stato attuale il metodo più semplice e più diffuso per identificare e quantificare il contributo di questa sorgente è l'utilizzo del levoglucosano (LG) come marker. Questo composto generato dalla decomposizione pirolitica della cellulosa è, allo stato attuale delle conoscenze, marker univoco della "combustione della legna". Le concentrazioni di LG sono state recentemente determinate in numerose regioni italiane (Lombardia, [8]; Piemonte, [9]; Toscana, [11]; Friuli Venezia Giulia, [12]).

Tuttavia, la stima del contributo della sorgente "combustione da legna" mediante LG come marker soffre ad oggi ancora di elevata incertezza. Una maggior precisione nella stima dei fattori di emissione di LG dagli impianti di combustione presenti sul territorio permetterà di ridurre l'incertezza sull'apportamento di questa sorgente.

2.5 Trattamento dei rifiuti

Tra i comuni sistemi di trattamento dei rifiuti, quelli che suscitano la maggiore preoccupazione relativamente all' emissione di PM in atmosfera sono indubbiamente i processi di combustione, realizzati negli impianti di incenerimento (o di termovalorizzazione). Le emissioni prodotte da tali impianti hanno conosciuto una drastica riduzione, negli ultimi decenni, per ogni categoria di inquinanti, sia per imposizioni normative via via più stringenti, sia per l'applicazione delle BAT.

La composizione degli inquinanti emessi può variare a seconda delle caratteristiche del rifiuto considerato, delle condizioni di esercizio nella camera di combustione e delle tecniche adottate per l'abbattimento delle emissioni.

La normativa prevede il controllo in continuo delle concentrazioni di PM e stabilisce che debbano essere effettuate periodiche campagne di monitoraggio per la determinazione della concentrazione di metalli pesanti, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), diossine e furani (PCDD/Fs).

Una grande attenzione si è recentemente sviluppata sulle emissioni di PM di dimensioni nanometriche, per la sua potenziale capacità di interagire profondamente con gli organismi viventi, veicolando sostanze tossiche o cancerogene che possono indurre effetti dannosi sulla popolazione residente nelle vicinanze dell'impianto. Le campagne condotte ad oggi su diversi impianti italiani hanno mostrato risultati non sempre omogenei; tuttavia, la concentrazione di nanoparticolato negli effluenti gassosi emessi dagli inceneritori risulta spesso inferiore a quella che si osserva nell'aria ambiente circostante, specialmente in prossimità di aree trafficate.

2.6 Valutazione degli effetti

Tra le sostanze inquinanti presenti nel particolato atmosferico gli IPA sono una classe di molecole ampiamente studiate per via della loro documentata attività tossica, che associa molti IPA ad una potente attività cancerogena e mutagena. Molti di questi studi affrontano la problematica relativa alla valutazione degli effetti nell'ambito della modellistica QSAR, che consente di predire l'attività delle sostanze chimiche a partire dalla struttura molecolare, limitando lo sforzo sperimentale, in termini di costi, tempo, e animali sacrificati. Recenti studi teorici eseguiti nel gruppo di ricerca QSAR dell'università dell'Insubria, hanno permesso di modellare la mutagenicità di IPA, nitro-IPA ed ossi-IPA [13] [15].

I risultati ottenuti per i nitro-IPA confermano che la mutagenicità di tali sostanze aumenta all'aumentare del numero di gruppi nitro-, e dimostrano che le molecole con struttura non lineare tendono ad avere una maggiore attività mutagena [13].

In un altro lavoro [14] la mutagenicità di 32 benzociclofenantreni e crisieni è stata modellata mediante tecniche di classificazione. I modelli QSAR ottenuti consentono di predire rapidamente la classe di attività mutagena o non mutagena, di nuovi IPA che ricadano nel dominio di applicabilità. L'aumento di simmetria molecolare tra gli ossi-IPA studiati è stato associato ad un incremento del potere mutageno.

Nuovi modelli di classificazione sono stati infine proposti per predire la mutagenicità di IPA eterogenei in cellule umane [15].

Concludendo, l'innovazione introdotta da questi lavori, oltre all'originalità dei modelli proposti, è relativa alla qualità statistica e predittiva degli stessi, in linea con le linee Guida OECD per l'utilizzo dei modelli QSAR in regolamentazione

3. Conclusioni

Le ricerche sulla caratterizzazione delle diverse sorgenti di PM hanno già avuto in alcuni casi una ricaduta diretta sulla valutazione e potenziale gestione dell'inquinamento sul territorio italiano. Diversi studi hanno permesso infatti di approfondire la conoscenza dell'impatto di alcune sorgenti (es. traffico, combustione da biomassa) in alcune regioni italiane.

Alcune sorgenti, come le sorgenti indoor, risultano essere rilevanti in relazione alla popolazione esposta, ed ulteriori ricerche sono in corso per la valutazione dell'esposizione in associazione alla scelta di specifici materiali e prodotti, e all'adozione di accorgimenti e buone pratiche.

Le attuali ricerche su sorgenti industriali e il trattamento dei rifiuti sono rivolte in particolare all'emissione di PM nanometrico, per il quale si hanno ancora poche conoscenze circa il destino e la valutazione degli effetti sull'ambiente.

Vari studi hanno cominciato ad investigare le relazioni tra PM e/o alcune componenti specifiche del PM e i possibili effetti; questo è un settore di ricerca importante, verso il quale confluire e far interagire diverse competenze.

Bibliografia

- [1] Pope C.A., and Dockery D.W., 2006. *Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect*. J. Air Waste Manage. Assoc., 50; 1308-20
- [2] Perrone MG et al., 2011a. *Chemical composition and molecular markers for source estimation of PM_{2.5} from North Italy*. EGU2011 Assembly, 3-8 April 2011, Vienna, Austria. Abstract EGU2011-14064
- [3] Perrone MG, et al., 2008. *IPA nel PM urbano e la sorgente veicolare*. XI Congresso Nazionale di Chimica dell' Ambiente e dei Beni Culturali, 16-20 Giugno 2008, Porto S. Rocco (TS), Italia
- [4] Chianese E, et al., 2007. *Indagine sull'inquinamento indoor da polveri fini*. Ecodinamica 3/2007
- [5] Lai HK, et al., 2006. *Determinants of indoor air concentrations of PM_{2.5}, black smoke and NO₂ in six European cities (EXPOLIS study)*. Atmos. Environment., 40; 1299-313
- [6] Cozzi F, et al., 2008. *Is PM₁₀ mass measurement a reliable index for air quality assessment? An environmental study in a geographical area of north-eastern Italy*. Environmental Monitoring and Assessment, 144; 389-401
- [7] Caserini S, et al., 2008. *Riscaldamento a biomasse legnose. Consumi ed emissioni*. Sherwood Foreste ed Alberi Oggi, 146; 31-6
- [8] Piazzalunga A, et al., 2011a. *Estimates of wood burning contribution to PM by the macro-tracer method using tailored emission factors*. Atmos Environ. (in press)
- [9] Belis CA., et al., 2011. *Sources for PM air pollution in the Po Plain, Italy: I. Critical comparison of methods for estimating biomass burning contributions to benzo(a)pyrene*. Atmos. Environ. (in press)
- [10] Piazzalunga A, et al., 2011b. *Contribution of wood combustion to PAH and PCDD/F concentrations in two urban sites in Northern Italy*. 10th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, 26-29 Giugno 2011, Vienna, Austria. Abstract 3.3
- [11] Giannoni M, et al., 2010 *Studio del contributo del biomass burning in Campioni di PM_{2.5} prelevati in Toscana*. XII Congresso Nazionale di Chimica dell' Ambiente e dei Beni Culturali, 26-30 Settembre 2010, Taormina, Italia
- [12] Fabbri M, 2011. *Il contributo della combustione della Legna al Particolato atmosferico in due diverse città del Friuli Venezia Giulia* (Tesi di Laurea)
- [13] Gramatica P, et al., 2007a. *Approaches for externally validated QSAR modeling of Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbon mutagenicity*. SAR QSAR Environ. Res., 18 (1-2); 169-78
- [14] Gramatica P, et al., 2007b *QSAR Modelling of PAH Mutagenicity by Classification Methods based on Holistic Theoretical Molecular Descriptors* Ecotoxicology and Environmental Safety, 66; 353-61
- [15] Papa E, et al., 2008. *Prediction of PAH mutagenicity in human cells by QSAR classification*. SAR and QSAR in Environmental Research, 19 (1); 115 – 27