

Monitoraggio di elementi in traccia nei processi di inquinamento atmosferico mediante analisi per attivazione neutronica (°)

Monitoring of Trace Elements in Air Pollution Processes by Neutron Activation Analysis

M. Gallorini ^{(1)(*)}, A. Rolla ⁽²⁾, A. Profumo ⁽³⁾, V.A. Maihara ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ CNR, Centro di Radiochimica e Analisi per Attivazione, Università di Pavia, Viale Taramelli 12, 27100 Pavia

⁽²⁾ Stazione Sperimentale per i Combustibili, Viale A. De Gasperi 3, 20097 San Donato Milanese (MI)

⁽³⁾ Dip. Chim. Generale Università di Pavia, V.le Taramelli 12, 27100 Pavia

⁽⁴⁾ Radiochemistry Laboratory, IPEN/CNEN S.P., San Paolo, Brasile (visitatore scientifico presso CNR, Centro di Radiochimica e Analisi per Attivazione, Università di Pavia)

SUMMARY:

The results obtained in different studies of trace metal (TM) monitoring, carried out during the last years, are presented in this paper. In particular the emissions from different solid waste municipal incinerators and the characterization of dry deposition particulates of urban and industrialized areas have been investigated.

Furthermore, a preliminary series of results obtained in the analysis of air samples collected during a monitoring campaign of last February in Milan is given.

In addition to the TM total concentrations, the particulate distribution size, seasonal variations and other parameters are discussed.

The possibility of using, in this case, the neutron activation analysis as an analytical technique, offered the great advantage of combining high sensitivity and accuracy with the multielement capability.

RIASSUNTO:

In questo lavoro sono riportati i risultati ottenuti in una serie di studi effettuati negli ultimi anni sul monitoraggio dei metalli in traccia (MT) nell'atmosfera. In particolare sono state valutate le emissioni provenienti da diversi inceneritori di rifiuti solidi urbani e si sono caratterizzate le deposizioni di particolato in aree urbane e industriali.

Viene inoltre presentata una serie preliminare di risultati ottenuti da campioni di aria raccolti durante una campagna di monitoraggio condotta lo scorso febbraio a Milano.

Oltre alle concentrazioni totali degli MT, sono riportati i profili di distribuzione delle dimensioni del particolato in funzione della variazione stagionale e di altri parametri.

L'uso come tecnica analitica all'analisi per attivazione neutronica offre il grande vantaggio di unire, ad una elevata sensibilità ed accuratezza, la possibilità di analizzare contemporaneamente molti elementi.

(*) Relazione presentata al convegno su «L'inquinamento nei grandi centri urbani: problemi giuridici, tossicologici e chimico-analitici», San Donato Milanese (MI), 21 aprile 1993.

Introduzione

Metalli in traccia (MT) rilasciati nell'atmosfera da sorgenti di inquinamento possono provocare gravi problemi per la salute pubblica, in funzione della loro concentrazione, dello stato di ossidazione, della forma chimica e delle loro possibili interazioni con l'ambiente ed il biosistema.

Oltre all'analisi di alcuni metalli tossici, quali, ad esempio, As, Cd, Cr, Hg, Pb, di cui da tempo sono noti i potenziali rischi di tossicità, rivestirebbe grande interesse l'estendere la determinazione nell'aria di aree urbane ed industrializzate anche di tutti gli altri metalli ed elementi in traccia.

Il monitoraggio delle concentrazioni in aria di MT è un parametro essenziale per l'informazione sulla soglia di rischio, le sorgenti di inquinamento, gli effetti sugli insediamenti urbani ed industriali, il trasporto a lunga distanza, ecc. Per l'ottenimento di questi dati non deve essere sottovalutato lo sforzo analitico necessario al campionamento ed all'analisi di centinaia di campioni di particolato raccolto su apposite membrane (pochi mg o decine di microgrammi di polveri totali) per la determinazione del maggior numero possibile di metalli in traccia. L'uso come tecnica analitica dell'analisi per attivazione neutronica (AAN) offre il grande vantaggio di unire ad un'elevata sensibilità ed accuratezza la possibilità di analizzare contemporaneamente molti elementi. Inoltre possono venire determinati elementi di non rilevante impatto ambientale o non direttamente legati alle sorgenti urbane ed industriali, quali scandio, europio, lantanio, torio, cesio ed altri, rendendo così possibile «normalizzare» alle loro concentrazioni quelle degli altri elementi la cui emissione deriva da attività antropiche.

In questo lavoro sono presentati i risultati provenienti da una serie di indagini effettuate sul rilascio di MT in atmosfera condotto in questi ultimi anni. In particolare si sono valutati: *i*) l'emissione proveniente da diversi inceneritori di rifiuti solidi urbani; *ii*) la caratterizzazione delle deposizioni di particolato atmosferico in aree urbane ed industriali; *iii*) una serie preliminare di risultati ottenuti da campionamenti di aria di città raccolti durante la campagna di monitoraggio effettuata

dall'Istituto di Inquinamento Atmosferico del CNR lo scorso febbraio a Milano.

Nel caso di incenerimento di rifiuti urbani, si sono controllati due impianti di combustione con diverso sistema di depurazione delle ceneri volatili (a umido e a secco) allo scopo di confrontare il rilascio di MT associato alle particelle sospese ed ai composti allo stato di vapore emessi dai loro camini.

Oltre alle concentrazioni totali degli MT vengono anche riportati i profili di distribuzione in funzione delle dimensioni del particolato, della variazione stagionale, delle procedure di campionamento della fase vapore e, infine, per quanto riguarda la campagna di monitoraggio a Milano, le variazioni di concentrazione giornaliera.

Modalità di campionamento e metodi di analisi

Campioni

I campioni di aria (monitoraggio a Milano) sono stati raccolti con un sistema di campionamento computerizzato, ad un flusso di ca. $1\text{ m}^3/\text{h}$ su filtri di acetato di cellulosa, diametro 45 mm (Gelman Sci., USA).

I campioni di particolato secco (*dry particulate*), raccolti mensilmente con un apparato per campionamento a secco in polietilene (MTX, Bologna), avevano un peso variabile tra 10 e 15 mg.

Le particelle solide presenti nei fumi degli inceneritori sono state raccolte nei corrispondenti camini a valle degli elettrofiltri in condizioni isocinetiche. Le frazioni granulometriche delle particelle sospese (comprese tra 0,56 e $10,5\ \mu\text{m}$), sono state raccolte in condizioni isocinetiche con l'impattatore multistadio Andersen a 8 stadi, collocato all'interno dei camini.

Gli elementi in fase vapore rilasciati dal camino sono stati campionati con un apparecchio messo a punto nei laboratori del Centro di Radiochimica e Analisi per Attivazione del CNR presso l'Università di Pavia in cui i gas che fluiscono lungo il camino, dopo filtrazione su fibra di vetro per trattenere il particolato, vengono fatti condensare in un refrigerante di quarzo raffreddato ad acqua seguito da un successivo con-

densatore in quarzo raffreddato alla temperatura dell'azoto liquido per trattenere i vapori residui.

Sia le frazioni liquide condensate sia l' HNO_3 ad alto grado di purezza usato per i lavaggi delle trappole di condensazione sono stati analizzati per il contenuto in MT con AAN e spettroscopia di assorbimento atomico in fornetto di grafite (ETAAS).

Analisi

L'analisi per attivazione neutronica (AAN) è stata la tecnica utilizzata per la determinazione di tutti gli elementi indagati, ad eccezione del piombo che è stato determinato tramite ETAAS. Cadmio, nichel e rame in alcuni casi sono stati determinati con entrambe le tecniche.

Il particolato secco, i filtri di raccolta delle particelle solide nell'aria di Milano e nei fumi degli inceneritori sono stati posti in fiale di polietilene ed irraggiati nel reattore nucleare TRIGA dell'Università di Pavia ad un flusso di neutroni variabile da 6×10^{12} a $1 \times 10^{13} \text{ n} \times \text{cm}^2 \times \text{sec}^{-1}$ per un tempo compreso tra 8 e 30 ore in funzione degli elementi da determinare.

I campioni liquidi, ottenuti dai lavaggi delle trappole di condensazione, sono stati concentrati a bassa temperatura e chiusi in fiale di quarzo «specpure» per l'irraggiamento. Tutti gli spettri gamma ottenuti sono stati valutati con rivelatori a semiconduttore collegati ad analizzatori multicanale computerizzati.

Gli standard sono costituiti sia in soluzioni di standard primari sia in materiale standard di riferimento NIST (SRM 1648 *Urban Particulate*, SRM 1633 a *Fly Ash*) utilizzati come confronto.

Impianti di incenerimento.

I due tipi di inceneritori per rifiuti solidi urbani sottoposti alle indagini analitiche sono installati nelle vicinanze di grandi città (più di 500.000 abitanti) nel Nord Italia.

I due impianti praticano un diverso trattamento dei fumi, come specificato in tabella I.

Risultati e discussione

Emissioni da inceneritori municipali

È stata posta l'attenzione sull'emissione in atmosfera di metalli ed elementi in traccia contenuti nelle particelle sospese e nei vapori rilasciati dagli inceneritori dei rifiuti solidi urbani. In due precedenti lavori [1; 2] è stata caratterizzata l'emissione solida costituita principalmente dagli elementi presenti nelle ceneri pesanti provenienti dalle camere di combustione e nelle ceneri volatili raccolte negli elettrofiltri. Le particelle solide presenti nei fumi emessi dagli inceneritori rappresentano l'impatto con l'atmosfera: in particolare, le particelle più piccole che corrispondono alla frazione respirabile sono le più dannose per la salute umana.

Per osservare possibili variazioni nel tempo

TABELLA I

Caratteristiche degli impianti di incenerimento di rifiuti solidi urbani considerati

Caratteristiche	Inceneritore n° 1	Inceneritore n° 2
Rifiuti smaltiti	600 t/giorno	240 t/giorno
Camere combustione	3	2
Post-combustore	no	si
Trattamento dei fumi e particolato	precipitatori elettrostatici	dilavamento dei fumi e precipitatori elettrostatici
Portata dei fumi	112000 Nm ³ /h	110000 Nm ³ /h
Temperatura dei fumi	250-300 °C	80-100 °C
Particolato sospeso(*) nei fumi rilasciati ai camini	120~200 mg/Nm ³	5~10,5 mg/Nm ³
% O ₂ nei fumi	9,5-13,5	16,0-17,5
Altezza del camino	80 m	54 m

(*) Campionamento eseguito in condizioni isocinetiche.

delle concentrazioni degli elementi nelle particelle solide emesse, i due impianti oggetto di studio sono stati seguiti per un anno raccogliendo i campioni in tre periodi diversi. Non è stata riscontrata alcuna significativa variazione nel tempo per gli elementi studiati, dato che i valori trovati erano compresi nell'intervallo di concentrazione dell'intera serie di analisi effettuate durante tutto il periodo di campionamento.

Nella tabella II sono riportate le concentrazioni di 13 elementi determinati in 10 campionamenti indipendenti eseguiti nella prima parte dell'anno ed i relativi intervalli di concentrazione ottenuti durante l'intera campagna di monitoraggio. Le concentrazioni degli elementi sono espresse in $\mu\text{g/g}$ di particolato. Il particolato dell'impianto n. 2 sembra essere più ricco in quegli elementi (As, Cd, Cs, Hg, Pb e Se) che possono essere considerati più volatili o che, quanto meno, possono essere presenti sotto forma di composti più volatili. Il rilascio totale comunque è molto maggiore per l'impianto n. 1, essendo il particolato totale per metro cubo di fumi più di 10 volte superiore di quello proveniente dall'impianto n. 2 (vedi tabella I).

Ulteriori informazioni possono essere ottenute dalla tabella III, dove per alcuni MT sono riportate le concentrazioni (espresse in

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ di fumi) nelle diverse frazioni granulometriche del particolato insieme alle relative concentrazioni totali nel solido sospeso. Tranne che per il cromo nell'impianto n. 1, tutti gli altri elementi hanno una concentrazione maggiore nella frazione di particolato più fine (granulometria $<0,56 \mu\text{m}$); è da rilevare che il profilo di distribuzione della granulometria delle particelle è abbastanza simile per entrambi gli impianti.

Questo è ancor più evidente dai dati della tabella IV dove sono riportate le distribuzioni percentuali degli elementi nelle diverse frazioni granulometriche. Anche in questo caso l'andamento globale è simile, con i singoli valori delle percentuali che differiscono significativamente sia nella frazione più grande (granulometria $>10,5 \mu\text{m}$) che in quella più piccola (granulometria $<0,56 \mu\text{m}$). Se si prende in considerazione la frazione con granulometria $>10,5 \mu\text{m}$, il particolato proveniente dall'impianto n. 1 risulta più ricco in Cd, Pb, Zn. Per le particelle di diametro $<0,56 \mu\text{m}$ avviene il contrario. Si può pensare che ciò sia causato dalla maggiore efficienza dell'abbattitore a umido sull'abbattimento delle particelle più grandi. Questo senza tuttavia tenere conto delle specie chimiche degli elementi considerati e della composizione del particolato analizzato.

TABELLA II

*Elementi determinati mediante AAN sul particolato sospeso rilasciato dagli inceneritori
(Concentrazione in $\mu\text{g/g}$ salvo diversamente indicato)*

Elementi	Inceneritore n. 1		Inceneritore n. 2	
	Media \pm SD	Intervallo	Media \pm SD	Intervallo
As	110 \pm 25	60-230	160 \pm 65	50-380
Br	750 \pm 300	420-1300	194 \pm 70	87-270
Cd	440 \pm 60	210-880	1570 \pm 523	950-2350
Co	22 \pm 5	10-35	3,4 \pm 1,0	0,5-5
Cr	1100 \pm 200	600-1500	660 \pm 100	450-830
Cs	16 \pm 3	10-22	33 \pm 4	15-40
Fe %	1,13 \pm 0,1	0,9-1,2	1,2 \pm 0,1	1,0-1,4
Hg	35 \pm 8	19-75	104 \pm 40	18-190
Pb %	1,0 \pm 0,1	0,5-1,4	4,1 \pm 1,0	2,5-5,6
Sb	665 \pm 180	380-1100	481 \pm 189	220-800
Se	12 \pm 1,5	9-20	99 \pm 36	50-160
Th	5,5 \pm 0,7	2,3-6,6	1,4 \pm 0,5	0,8-1,6
Zn %	4,3 \pm 1,1	2,6-7,1	4,8 \pm 1,6	2,4-8,7

Note:

Media e deviazioni standard ottenute dall'analisi di 10 campionamenti indipendenti relativi al primo periodo dell'anno.
Intervalli di concentrazione ottenuti dall'analisi di due serie di campioni raccolti in tre successivi periodi dello stesso anno.
Pb determinato mediante ETAAS.

TABELLA III

Distribuzione di alcuni elementi nelle frazioni granulometriche del particolato sospeso rilasciato dagli inceneritori n. 1 e n. 2 (Concentrazione in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Frazione granulom. μm	Cd		Zn		Pb (*)		Sb		Cr		As	
	Inc. n. 1	Inc. n. 2	Inc. n. 1	Inc. n. 2	Inc. n. 1	Inc. n. 2	Inc. n. 1	Inc. n. 2	Inc. n. 1	Inc. n. 2	Inc. n. 1	Inc. n. 2
>10,5	4,1	0,41	372	31,2	136	25,5	0,31	0,36	9,60	1,00		
6,5-10,5	2,1	0,20	161	8,4	58,1	11,9	0,28	0,19	0,45	1,35		
4,4-6,5	2,2	0,28	131	19,5	64,4	14,7	0,80	0,16	0,73	0,49		
3,0-4,4	2,4	0,18	118	18,1	58,1	14,0	0,64	0,18	0,95	0,52		
1,9-3,0	2,7	0,22	128	22,8	65,6	20,4	0,67	1,13	1,80	0,07		
0,9-1,9	3,4	1,20	129	70,9	79,6	80,4	0,94	0,89	1,30	0,08		
0,6-0,9	9,0	2,17	292	123	154	134	1,30	1,75	3,20	0,31		
<0,56	23,0	6,13	967	321	392	315	4,50	2,26	1,70	0,18		
Conc. totale nel particolato	63 \pm 17	14 \pm 4	2710 \pm 407	695 \pm 190	1295 \pm 250	690 \pm 115	12 \pm 4	6,7 \pm 3,6	25 \pm 5	6,3 \pm 1,5		

Note: I valori delle concentrazioni nelle varie frazioni granulometriche sono riferiti a due campionamenti indipendenti. Le concentrazioni totali sono state ottenute da quattro campionamenti indipendenti fatti nello stesso giorno. L'efficienza del campionamento con impattatore multistadio era compresa tra il 77% ed il 90% rispetto al particolato sospeso totale. Pb determinato in ETAAS.

TABELLA IV

Distribuzioni percentuali di alcuni elementi nelle diverse frazioni granulometriche del particolato sospeso rilasciato dagli inceneritori n. 1 e n. 2

Frazioni granulom. μm	Cd %		Zn %		Pb %		Sb %	
	Inc. n. 1	Inc. n. 2	Inc. n. 1	Inc. n. 2	Inc. n. 1	Inc. n. 2	Inc. n. 1	Inc. n. 2
>10,5	8,4	3,8	16,2	4,9	13,5	4,1	3,3	6,1
6,5-10,5	4,3	1,8	7,0	2,9	5,8	1,9	3,0	3,2
4,4-6,5	4,5	2,6	5,7	3,1	6,4	2,4	8,5	2,7
3,0-4,4	4,9	1,7	5,1	2,9	5,8	2,2	6,8	3,0
1,9-3,0	5,5	2,0	5,5	3,6	6,5	3,3	7,1	2,2
0,9-1,9	6,9	11,1	5,6	11,3	7,9	13,0	10,0	15,0
0,6-0,9	18,4	20,1	12,7	19,7	15,3	21,7	13,8	29,5
<0,56	47,0	56,8	42,1	51,3	38,9	51,1	47,8	38,2

Nota: Risultati ottenuti da due campionamenti indipendenti per ogni inceneritore.

Nella valutazione globale dell'emissione totale dal camino bisogna tenere in considerazione anche la presenza di elementi presenti in fase vapore nei fumi che accompagnano le particelle solide emesse nell'atmosfera. A questo scopo è stata eseguita una serie preliminare di campionamenti per valutare le eventuali specie volatili presenti allo stato di vapore. Per entrambi gli inceneritori sono stati analizzati As, Sb, Cd, Pb, Se, Zn, Hg presenti nella fase vapore, raccolti come precedentemente descritto, e i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli relativi alle concentrazioni degli stessi elementi rilevati nel particolato sospeso. Nelle tabelle V e VI sono riportate, rispettivamente per l'impianto

n. 1 e n. 2, le concentrazioni, espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, di questi sette elementi sia nel particolato solido sia allo stato di vapore. Per entrambi gli impianti le percentuali relative alla fase vapore di As, Se e Hg sono simili e solo una leggera differenza si può riscontrare per Cd e Pb. Concentrazioni significativamente diverse nei due impianti vengono rilevate per Sb e Zn, essendo la fase vapore dell'impianto n. 2 più ricca in questi due elementi. Lo zinco è presente nella fase vapore in maggior quantità nei fumi dell'impianto n. 1 rispetto all'impianto n. 2; il mercurio è quasi totalmente presente in fase vapore rispetto al particolato (>99%) in entrambi gli impianti.

TABELLA V

Concentrazione di alcuni elementi nel particolato sospeso e nella fase vapore emessi dall'inceneritore n. 1

Elemento	Particolato sospeso		Fase vapore		% relativo alla fase vapore
	Prelievi	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Prelievi	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
As	4	$8,8 \pm 3,5$	3	$1,0 \pm 0,7$	10
Sb	4	$16,4 \pm 4,6$	3	$0,08 \pm 0,02$	0,5
Cd	6	63 ± 14	3	$1,2 \pm 0,5$	2
Pb	6	1533 ± 130	4	57 ± 19	3,6
Se	4	$0,97 \pm 0,50$	3	$2,1 \pm 0,7$	68
Zn	4	2830 ± 332	4	55 ± 20	2
Hg	4	$1,3 \pm 0,3$	6	151 ± 37	>99

Note:

Particolato sospeso raccolto in condizioni isocinetiche.

Fase vapore campionata come descritto nel testo; entrambi i campionamenti sono stati eseguiti nello stesso giorno.

TABELLA VI

Concentrazione di alcuni elementi nel particolato sospeso e nella fase vapore emessi dall'inceneritore n. 2

Elemento	Particolato sospeso		Fase vapore		% relativo alla fase vapore
	Prelievi	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Prelievi	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
As	4	$4,7 \pm 3,2$	3	$0,5 \pm 0,4$	9,6
Sb	4	$3,2 \pm 1,5$	3	$0,09 \pm 0,4$	2,7
Cd	5	$16,1 \pm 6,1$	4	$1,3 \pm 0,9$	7,4
Pb	5	431 ± 86	4	36 ± 28	7,7
Se	5	$1,2 \pm 1,9$	3	$1,6 \pm 0,6$	57
Zn	5	629 ± 250	4	111 ± 64	15
Hg	5	$0,9 \pm 0,5$	6	41 ± 15	98

Note:

Particolato sospeso raccolto in condizioni isocinetiche.

Fase vapore campionata come descritto nel testo; entrambi i campionamenti sono stati eseguiti nello stesso giorno.

Caratterizzazione del particolato atmosferico secco

L'analisi per attivazione neutronica è stata anche impiegata per la determinazione dei MT nelle deposizioni secche di particolato atmosferico secco raccolte in aree suburbane di grandi città industrializzate nel Nord Italia. I campioni sono stati raccolti per un periodo di 18 mesi al fine di ottenere informazioni sugli intervalli di concentrazione e sulle possibili variazioni stagionali. Le concentrazioni di quegli elementi di interesse tossicologico derivanti da attività antropica sono state determinate e confrontate con quelle degli elementi in traccia dovuti a sorgenti naturali. In tabella VII sono riportati i valori di concentrazione determinati nei campioni di deposizione secca e quelli determinati nei terreni circostanti le cinque aree di campionamento. Le concentrazioni rilevate forniscono un'indicazione sull'origine degli elementi investigati, come appare sia dalle significative differenze tra le quantità totali per ogni elemento, sia dalle loro variazioni stagionali. In particolare i risultati ottenuti per il vanadio suggeriscono come principale fonte di rilascio il riscaldamento domestico, essendo la sua concentrazione media di 55 μg e 670 μg rispettivamente nei mesi estivi ed in quelli invernali.

Elementi in traccia di scarsa importanza tossicologica come Hf, La e Sc sono correlati alla composizione del suolo, ma possono venire usati per calcolare il fattore di «arricchimento» EF degli altri elementi derivanti da attività antropiche [3]. A titolo di esempio gli EF calcolati per il vanadio, utilizzando il suo valore medio di concentrazione nei suoli (49 $\mu\text{g}/\text{g}$) ed i corrispondenti valori dello scandio nelle deposizioni secche e nei suoli (3,1 $\mu\text{g}/\text{g}$), assumono valori di 10,1 nella stagione invernale e di 2,8 in quella estiva.

Monitoraggio della qualità dell'aria

L'inquinamento atmosferico che si riscontra nelle città industriali sta raggiungendo sempre più valori allarmanti per la salute pubblica, specialmente nei mesi invernali quando alle sostanze tossiche provenienti dai gas di combustione degli autoveicoli si sommano quelle dovute al riscaldamento domestico. Milano è tra le città che più risentono di questo problema, che è anzi accentuato dalla sua posizione geografica in pianura ai piedi delle Alpi, con lunghi periodi di nebbie e inversioni termiche nei mesi invernali. In queste condizioni l'inquinamento dell'aria raggiunge livelli di guardia e in molti casi le

TABELLA VII

Determinazione mediante AAN di alcuni elementi in traccia di origine antropica e di origine naturale in deposizioni di particolato atmosferico secco e nei suoi circostanti (Concentrazione in $\mu\text{g}/\text{g}$)

Elemento	Deposizione secca (ottobre-marzo)		Deposizione secca (aprile-settembre)		Intervallo al suolo
	Media \pm SD	Intervallo	Media \pm SD	Intervallo	
As	15,0 \pm 9,0	5-42	8,1 \pm 4,0	2,6-22,3	0,9-11,3
Br	170 \pm 66	23-278	77,8 \pm 31,5	19,1-98,6	0,5-1,8
Cr	93 \pm 26	38-145	101 \pm 39	43-140	4,5-92
Sb	16,7 \pm 7,1	9,7-41,5	15,6 \pm 6,9	7,0-51,3	0,1-1,2
V	448 \pm 153	90-670	32 \pm 49	55-273	9,7-86
Ce	18,4 \pm 11,2	14-68	35,7 \pm 10,5	20-67	11-18
Hf	1,98 \pm 1,3	0,4-5,3	2,2 \pm 1,0	0,5-4,7	0,9-4,0
La	11,6 \pm 2,8	8,0-25,5	15,0 \pm 3,0	5,0-25,2	3,7-26
Sc	2,8 \pm 0,8	0,4-5,0	2,9 \pm 0,8	1,7-6,0	0,3-12,5
Th	3,9 \pm 0,7	0,9-7,8	3,6 \pm 0,5	2,6-6,7	0,5-9,5

Nota: Dati ottenuti da tre campionamenti indipendenti effettuati nei punti di raccolta, per un periodo di 18 mesi (1990-1991).

autorità cittadine sono costrette a prendere provvedimenti restrittivi per il traffico veicolare.

Al fine di seguire l'andamento giornaliero di inquinanti nell'aria della città, si è iniziata nel febbraio 1993 una campagna di monitoraggio con la partecipazione di numerosi laboratori, ciascuno specializzato in un determinato campo (meteorologia, sostanze organiche, ossidi, metalli in traccia, parametri chimico-fisici, radioattività naturale, ecc.).

Una serie preliminare di filtri di aria, raccolti ogni 4 ore per un periodo di 2 settimane (8-21 febbraio 1993), in cui i giorni dal 12 al 16 sono stati caratterizzati da aria stagnante e nebbia, sono stati analizzati con AAN per la determinazione di quattordici elementi in traccia e con ETAAS per la determinazione del Pb. I risultati sono riportati in tabella VIII, dove insieme ai dati medi e mediani sono riportati anche i valori massimi e minimi e alcuni valori riportati in letteratura relativi a campionamenti di aria in alcune città europee [4].

Dai dati ottenuti si può osservare che tutti gli elementi considerati hanno raggiunto i loro valori più alti nei giorni dal 12 al 16 febbraio. Durante questi giorni si sono registrati anche i più alti valori per altri parametri

considerati quali radioattività, ossidi di azoto, benzene e composti poliaromatici.

Tra gli elementi determinati, i più significativi sono Pb, V e Br, correlabili alla principali fonti di emissione (Pb e Br dalle benzine e V dai combustibili fossili e dai motori Diesel); le loro variazioni giornaliere sono riportate in fig. 1, mentre i rapporti Pb/Br e V/Br sono riportati in figg. 2 e 3.

I dati mettono in evidenza una corrispondenza tra Pb e Br mentre il vanadio ha un andamento più lineare.

La dispersione dei risultati osservata negli ultimi tre giorni può essere dovuta ai rapidi cambiamenti meteorologici dovuti ai venti dalle Alpi che hanno raffreddato e pulito l'aria.

In fig. 4 l'andamento delle concentrazioni di Pb e Br è riportato insieme a quello di Sb e benzene (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) rispettivamente per i periodi 12-16 e 12-21 febbraio. La correlazione tra i loro valori è così evidente da poter essere estrapolata ora per ora.

In fig. 5 sono rappresentate, insieme alle concentrazioni di Cd, Zn, Ni, anche quelle relative al cloro al fine di evidenziare un'eventuale loro correlazione. L'andamento medio sembra suggerire che questi metalli possano essere presenti prevalentemente come cloruri.

TABELLA VIII

Determinazione di alcuni elementi in traccia mediante AAN sui filtri di aria di Milano raccolti nella stagione invernale (8-21 febbraio 1993) (Concentrazione in ng/m^3)

Elemento	Numero determinazioni	Valore minimo	Valore massimo	Media	Mediana	Conc. in città europee dalla letteratura [4]
As	53	0,5	10,6	4,5	4,1	5-330
Au	53	0,003	0,6	0,1	0,007	—
Br	53	2	861	133	62	—
Cd	78	0,3	85	5,7	4,4	0,4-260
Cl	53	150	9692	1423	930	—
Co	53	0,2	36	3,7	2,8	0,4-18,3
Cr	76	7	247	82	60	3,7-227
Cs	53	0,4	6,1	2,8	2,4	—
Cu	78	3	129	47,3	35,5	13-2760
Mn	53	4	275	43	33	23-850
Ni	53	4,5	135	38	26	0,3-1400
Pb (*)	78	72	3800	550	422	10-9000
Sb	53	4	114	31	18	2-470
V	78	0,3	52	25	24	11-73
Zn	53	8	257	56	38	160-8340

(*) Determinato in AAS.

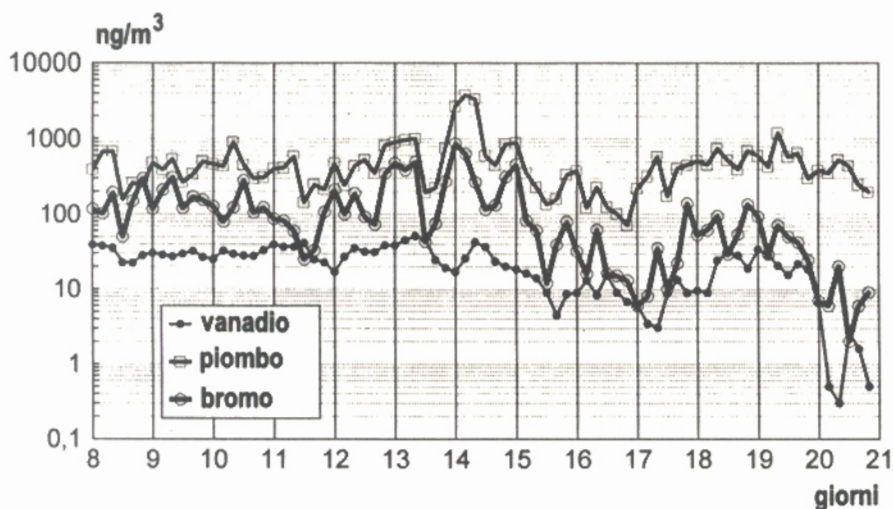


FIG. 1 - Profili di concentrazioni relativi a V, Pb, Br nell'aria di Milano; aria campionata nel periodo 8-21 febbraio 1993.

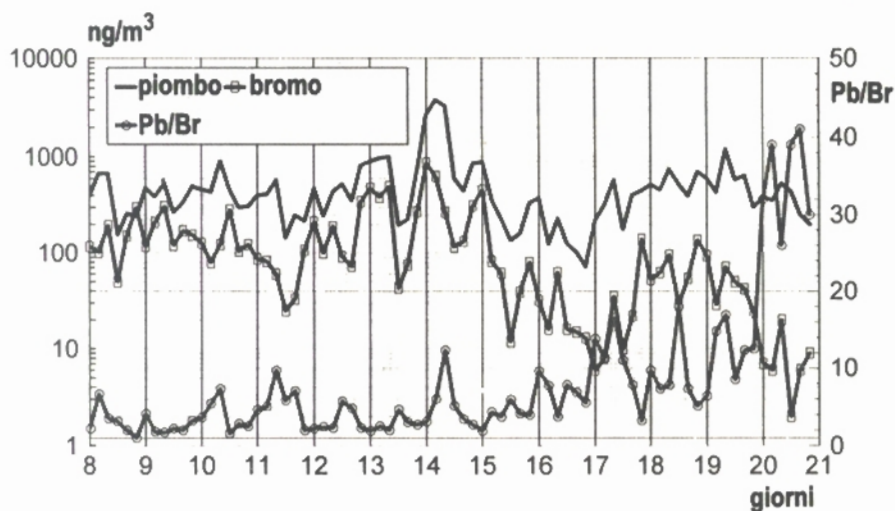


FIG. 2 - Profili di concentrazioni relativi a Pb, Br e al loro rapporto nell'aria di Milano; aria campionata nel periodo 8-21 febbraio 1993.

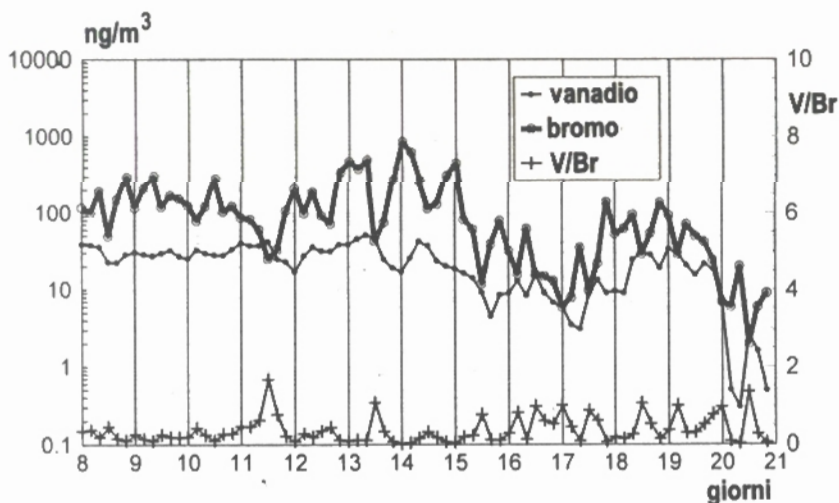


FIG. 3 - Profili di concentrazioni relativi a V, Br e al loro rapporto nell'aria di Milano; aria campionata nel periodo 8-21 febbraio 1993.

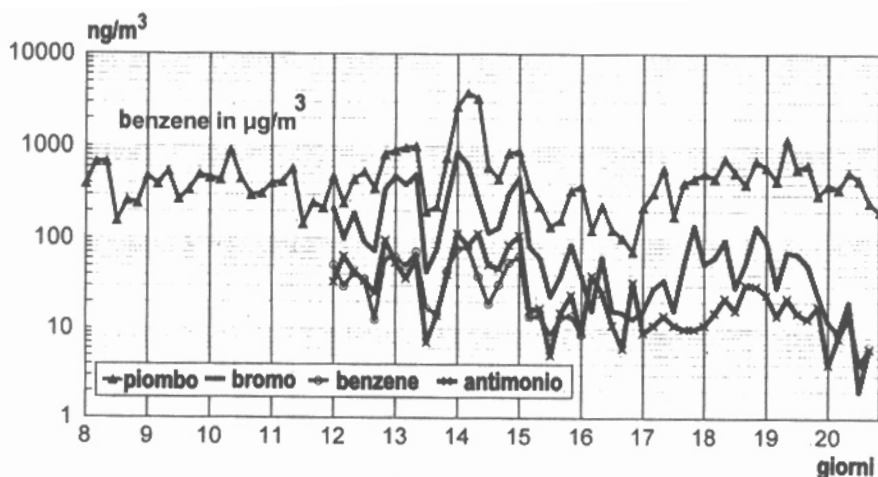


FIG. 4 - Profili di concentrazioni relativi a Pb, Br, Sb e benzene nell'aria di Milano; aria campionata nel periodo 8-21 febbraio 1993.

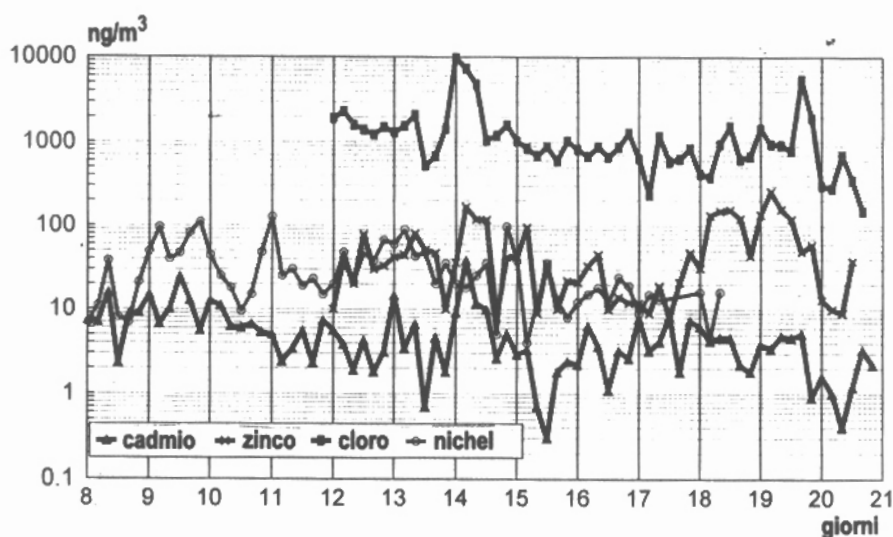


FIG. 5 - Profili di concentrazioni relativi a Cd, Zn, Ni e Cl nell'aria di Milano; aria campionata nel periodo 8-21 febbraio 1993.

I risultati ottenuti per gli altri elementi sono ancora oggetto di studio e al momento nessuna valutazione oggettiva può essere fatta.

Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro era di mettere in evidenza il notevole contributo che può offrire una tecnica analitica quale l'analisi per attivazione neutronica nella determinazione di elementi in traccia in campioni ambientali.

Questa tecnica analitica è la migliore per analisi in cui si hanno a disposizione quantità molto piccole di campione (un campiona-

mento con l'impattatore multistadio può campionare nove filtri, ciascuno contenente pochissimi milligrammi di polveri) sul quale determinare il maggior numero possibile di elementi presenti in concentrazioni bassissime. Anche quando il particolato raccolto è dell'ordine dei microgrammi in peso totale, l'elevata sensibilità della tecnica consente di effettuare l'analisi direttamente sul campione.

Senza disciogliere il campione (passaggio sempre delicato, perché possono avvenire perdite o contaminazioni) le operazioni analitiche richieste si riducono ad incapsulare i campioni negli appropriati contenitori per l'irraggiamento; da quel momento nessuna contaminazione potrà più avvenire, dato che

l'analisi viene eseguita utilizzando i corrispondenti radionuclidi ottenuti.

Infine la possibilità di condurre analisi multielementari consente di ottenere contemporaneamente dati relativi a elementi quali Eu, Sc, Rb, Cs e terre rare. Questi elementi, sebbene non siano ancora tra quelli al momento solitamente controllati nelle campagne di monitoraggio, possono essere di aiuto per meglio interpretare e spiegare l'intero andamento dei MT rilasciati nell'atmosfera.

Ringraziamenti

Il presente lavoro è stato parzialmente finanziato nell'ambito del progetto strategico CNR «Aree Metropolitane ed Ambiente».

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. GALLORINI, E. ORVINI, E. ROLLA, M. BURDISO, *Analyst* (1981), 106, 328-331.
- [2] M. GALLORINI, E. ORVINI, M. DI CASA, P. TITARELLI, A. ROLLA, *Proceedings of the International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, September 1981, CEP Consultants, Edinburgh, 1981), 56-59.
- [3] S.L. LAW, R.R. GREENBERG, *Progress in Analytical Chemistry*, vol. 8, I.L. Simmons, G.E. Ewing, eds., Plenum Publishing Corporation, New York, 1976, pp. 55-82.
- [4] W.H. SCHROEDER, M. DOBSON, D.M. KANE, N.D. JOHNSON, *J. Air Poll. Contr. Ass. (APCA)* (1987), 37 (11), 1267-1280.

Ricevuto il 2 settembre 1993.