

$$\frac{A_05}{45}$$

Giuliano Bertoni

INQUINANTI ORGANICI DISPERSI IN ATMOSFERA

VALUTAZIONE CON METODI
DI CAMPIONAMENTO DIFFUSIONALE PASSIVO



Copyright © MMX
ARACNE editrice S.r.l.

www.aracneeditrice.it
info@aracneeditrice.it

via Raffaele Garofalo, 133/A-B
00173 Roma
(06) 93781065

isbn 978-88-548-3623-5

*I diritti di traduzione, di memorizzazione elettronica,
di riproduzione e di adattamento anche parziale,
con qualsiasi mezzo, sono riservati per tutti i Paesi.*

*Non sono assolutamente consentite le fotocopie
senza il permesso scritto dell'Editore.*

I edizione: novembre 2010

*alla memoria del prof. Arnaldo Liberti
indimenticabile maestro di scienza e di vita*

Indice

9	<i>Presentazione</i>
11	<i>Introduzione</i>
15	Capitolo I Il sistema atmosfera
21	Capitolo II Gli ambienti
25	Capitolo III Gli inquinanti organici
29	Capitolo IV Analisi dell'aria
33	Capitolo V Campionamento dell'aria
41	Capitolo VI L'adsorbimento
45	Capitolo VII I campionatori passivi diffusionali 7.1. Prima legge di Fick — 7.2. Seconda legge di Fick — 7.3. La retro- diffusione
57	Capitolo VIII Le variabili fisiche

8.1. La concentrazione — 8.2. Influenza di P e T sul campionamento passivo — 8.3. Influenza del fattore umidità sul campionamento passivo

63 Capitolo IX
Principali tipi di campionatori passivi

9.1. Campionatori assiali tipo badge — 9.2. Campionatori assiali tipo “Palmes” — 9.3. Campionatori radiali di tipo cilindrico — 9.4. Campionatori passivi semi-diffusivi

73 Capitolo X
Gli shelter

75 Capitolo XI
Monitoraggio con campionatori passivi

11.1. Aree urbane — 11.2. Ambienti *indoor* — 11.3. Ambienti di lavoro industriali

83 Capitolo XII
Estrazione del campione

12.1. Estrazione termica — 12.2. Estrazione con solvente

89 Capitolo XIII
Determinazione quantitativa delle specie campionate

13.1. Determinazione della concentrazione atmosferica — 13.2. Esempio pratico di calcolo

95 Capitolo XIV
Appendici

14.1. Legislazione — 14.2. Parametri rilevanti per l'impiego di campionatori passivi

109 *Bibliografia*

115 *Ringraziamenti*

Presentazione

Per introdurre questo testo di Giuliano Bertoni vorrei partire da una considerazione: le strade che la natura è capace di perseguire da sola per rimediare alle gravi ferite che le vengono inferte dalle attività antropiche consistono in una serie di processi di auto-risanamento (bio-, chemo-, foto-), per la massima parte molto più congeniali alla distruzione degli inquinanti organici che degli inorganici. Eppure l'attenzione dei normatori, dei tecnici, degli ambientalisti si è più concentrata sul rischio proveniente da questi che da quelli inorganici, molto meno naturalmente aggredibili, invertendo anche una più antica scelta.

La ragione è da ricercare nel numero continuamente crescente di inquinanti organici che affliggono il nostro ambiente. Determinarne la concentrazione diventa perciò un obbligo, rispettando però, ai fini dell'accuratezza, accorgimenti e procedure rigorose dalla fase di campionamento a quella di elaborazione dati. Il rigore e la qualità della misura, irrinunciabili caratteristiche di un'analisi, sono un'orgogliosa rivendicazione della chimica che per prima ha creato una vera e propria scienza della misura. Questo testo dà corpo e sostanza a questo orgoglio nel rigore strumentale e procedurale ed in tutte le fasi che portano al dato finale, descritte ed illustrate in modo completo, anche con un ordine espositivo apprezzabile sul piano didattico.

Campionamento, estrazione e bibliografia legislativa sono poi i fiori all'occhiello, insieme alla dedica ed un carissimo amico (in comune con l'autore) scomparso, il prof. Liberti.

Luigi Campanella

Professore ordinario di Chimica analitica, di Chimica agraria, di Chimica del suolo e di Chimica del restauro presso la "Sapienza" Università di Roma

Introduzione

I vapori organici costituiscono, a livello di molteplicità, la categoria più cospicua di inquinanti atmosferici. Dai molti studi esistenti in questo campo si deduce un numero di specie superiore alle 500 unità; tra le quali si annoverano prodotti sicuramente cancerogeni, come il benzene, e molti altri sospetti cancerogeni o comunque nocivi. Il numero, la qualità e la concentrazione di tali specie è estremamente variabile a seconda degli ambienti considerati (remoti, rurali, urbani, domestici o industriali); e questo pone problemi di valutazione peculiari e complessi, in funzione degli specifici scopi perseguiti nell'indagine

In ogni modo, la conoscenza della concentrazione delle specie cui ci si trova esposti è sempre una condizione imprescindibile di ogni approccio conoscitivo. Questa è la ragione per la quale il campionamento assume il ruolo di fase cruciale di ogni procedura analitica. Non esiste infatti alcun modo di sopperire ad eventuali errori commessi in fase di campionamento durante le successive fasi di trattamento ed analisi del campione stesso.

Idealmente il sistema perfetto di campionamento sarebbe quello di prelevare tal quale una porzione dell'atmosfera di interesse, cioè quello di condurre un'analisi più o meno diretta. Purtroppo (ma il rammarico è solo dal punto di vista analitico) sono ben poche le specie presenti in concentrazioni tali da consentire un'analisi strumentale diretta; per le altre sono necessari metodi di preconcentrazione ed altre procedure di isolamento e purificazione, tendenti ad isolare la/le specie da determinare eliminando le possibili interferenze. In genere tali operazioni sono complesse e, oltre a richiedere la maggior parte del tempo necessario alla determinazione voluta, sono

anche la fase più delicata, sia per le possibili perdite o contaminazioni del campione sia per gli errori insiti in ogni passaggio che vanno a determinare l'incertezza finale del dato. Si capisce perciò come la tendenza della ricerca in questo campo sia quella di eliminare il maggior numero possibile di passaggi, utilizzando ove possibile metodi di campionamento ed analisi che comportino l'utilizzo di piccole quantità di solvente per evitare gli artefatti legati alle fasi di pre-concentrazione (o anche nessun solvente, come nel caso del desorbimento termico), matrici di piccole dimensioni ma di grande capacità di carico ed estrema purezza nonché il minor numero sia di sistemi ausiliari (pompe) sia di trasferimenti di campione.

In questa ottica il campionamento diffusionale passivo rappresenta una pietra miliare nel campo dello studio dell'inquinamento atmosferico. Infatti i campionatori impiegati, sfruttando il potenziale chimico derivante dal gradiente di concentrazione come "motore" per la pre-concentrazione del campione, eliminano tutti gli inconvenienti legati alle possibili interferenze dovute all'interposizione di sistemi pompanti elettromeccanici ed i costi relativi, oltre che quelli legati alla difficoltà di trovare le opportune sorgenti di energia in località non urbanizzate. Inoltre il piccolo ingombro ed i modesti costi di esercizio, così come il possibile impiego di manodopera generica per il posizionamento ed il prelievo, ne estendono largamente la possibilità di impiego, particolarmente per i problemi di mappatura del territorio ma anche per quanto riguarda la valutazione dell'esposizione individuale, l'indoor e l'uso in ambienti particolari come sale operatorie ed ospedali.

Una brevissima nota per il lettore la voglio aggiungere per spiegare la notazione di "diffusionale passivo" inserita nel sottotitolo. I due termini infatti vengono di solito utilizzati come sinonimi e così verranno trattati anche nel seguito di questo libro, essenzialmente per motivi pratici. Tuttavia non è del tutto banale sottolineare che il fenomeno della diffusione molecolare, sul quale è basato il metodo "passivo" (cioè senza pompe), ha un ruolo fondamentale anche nel campionamento attivo su matrici liquide e solide. Le molecole trasportate dal flusso d'aria, forzato attraverso un gorgogliatore o un cilindro riempito di un adsorbente in granuli, passerebbero in larga

misura inalterate (come avviene per le particelle che hanno un coefficiente diffusionale di vari ordini di grandezza inferiore) se durante il tempo in cui si trovano nella bolla d'aria o nello spazio interstiziale dei granuli non impattassero per diffusione, perpendicolarmente al flusso. Esistono poi sistemi di campionamento, detti "denuder", nei quali i due fenomeni (trasporto e diffusione) sono palesemente competitivi e debbono quindi essere ben calibrati per ottenere l'effetto voluto, come pure sono stati proposti metodi di campionamento "passivo" ma non puramente diffusionale, in quanto tali strumenti sfruttano inevitabilmente la diffusione molecolare, combinandola però col trasporto legato ai movimenti naturali dell'aria sullo strato adsorbente.

In questo volume il termine passivo viene elettivamente collegato a quei sistemi che sfruttano la legge di Fick, di seguito illustrata, che prevedono che il campionamento avvenga per diffusione molecolare attraverso uno strato più o meno spesso di aria ferma detto cammino diffusionale, nel quale si stabilisce un gradiente lineare di concentrazione teoricamente e praticamente determinabile.

Il sistema atmosfera

Parlando di inquinamento atmosferico, la prima indispensabile operazione è quella di definire cosa si intende per inquinamento. Esistono a tal proposito molte valide definizioni, ognuna delle quali fa riferimento ad una atmosfera ideale (cioè non inquinata) che però è, a sua volta, difficile da definire.

Si potrebbe pensare che tale atmosfera ideale possa essere assimilata ad una sorta di aria primordiale, quella di un'epoca remota in cui l'uomo non aveva ancora operato trasformazioni dell'ambiente tali da inficiare la qualità dell'aria. A ben vedere però anche questa tesi appare poco realistica: è difficile pensare che nei dintorni di zone in cui si verificano fenomeni vulcanici primari e secondari o presso terreni paludosi o in presenza di incendi forestali si possa parlare di aria pura e salubre, così come appare poco saggio ignorare che esistono zone in cui persiste una naturalissima, ma non per questo meno intensa, emissione di radon radioattivo.

In definitiva quindi non è saggio né corretto assimilare il concetto di inquinamento alle sole sorgenti antropogeniche. Diremo perciò che per *inquinante* va intesa *ogni sostanza capace, per qualità e quantità, di arrecare danno a persone, cose, animali e vegetali*. Questa definizione è in definitiva la più vicina al nostro comune sentire di cittadini e tuttavia tale formulazione finisce necessariamente col comprendere un impressionante numero di sostanze e fenomeni, anche estremamente diversi tra loro¹. In essa infatti rientrano di-

1. Nella definizione rientrerebbero anche batteri, virus, muffe e pollini. In questo

versi stati di aggregazione della materia: le particelle solide, le nebbie, lo smog, i gas e i vapori. Sono poi da comprendere sia sostanze molto aggressive o corrosive come l'acido nitrico, il fluoro e gli ossidi di zolfo che però, proprio per la loro grande reattività, non persistono molto al di fuori dello stretto ambito dei punti di emissione (salvo il caso di emissioni diffuse) sia sostanze normalmente innocue alle basse concentrazioni, come sono la maggior parte degli inquinanti organici volatili cui è particolarmente dedicato questo libro, che però danno, o sono sospette di dare, fenomeni di accumulo nell'organismo, con effetti potenzialmente, e talvolta sicuramente, cancerogeni. A queste si aggiungono quelle sostanze non reattive e del tutto innocue per la salute, come ad es. il metano e l'anidride carbonica, che però indirettamente causano mutamenti ambientali perché, trattenendo la radiazione infrarossa (diminuzione dell'albedo ed *effetto serra*) emessa dal Sole, provocano fenomeni di riscaldamento globale che, realizzandosi in tempi troppo brevi rispetto al normale mutare delle ere geologiche, possono causare sconvolgimenti difficilmente prevedibili in campo biologico, con danni per l'economia, l'agricoltura e la salute umana ed animale in genere. Le particelle poi, e in particolare quelle molto piccole e perciò respirabili, meglio note come PM_{10} e $PM_{2,5}$ (dove i numeri in pedice sono i valori del diametro aerodinamico, espresso in micron), da una parte sono considerate responsabili di un crescente incremento delle malattie allergiche e bronco-polmonari, dall'altro generano un incremento dell'albedo, contrastando in pratica l'avanzare del cosiddetto *effetto serra*. Inoltre, il particolato di origine industriale e quello derivante dal traffico veicolare ha contenuti preoccupanti di molecole organiche complesse (policiclici, dibenzofurani, diossine, ecc.) potenzialmente cancerogene. Tutte le specie che vengono a trovarsi in una qualche porzione di atmosfera possono dar luogo, nel tempo, a successivi fenomeni di aggregazione, sintesi, frammentazione, ossidazione ed altri più o meno complessi, in funzione del-

libro ci occuperemo però solo di inquinanti dispersi a livello molecolare, cioè gas e vapori sia di origine biologica che antropogenica ma non di organismi viventi.

le rispettive concentrazioni, della temperatura, della pressione atmosferica, del grado di umidità, della radiazione solare e della capacità ossidante dell'atmosfera. Questo porta alla formazione dei cosiddetti *inquinanti secondari*, in larga misura associati al fenomeno detto dello *smog fotochimico*, spesso più nocivi degli inquinanti da cui si originano (detti *primari*), ma comunque parte di una catena che porta come prodotto finale alla completa ossidazione delle specie organiche la cui sorte è quella di divenire, dopo un tempo più o meno lungo, anidride carbonica ed acqua.

Tale fenomeno di sottrazione degli inquinanti dall'ambiente, detto *deplezione*, ha un decorso che può andare da poche ore a molti mesi, in funzione della minore o maggiore stabilità delle singole specie. La vasta dimensione dell'atmosfera terrestre ed i fenomeni di deplezione (ne esiste uno anche per le particelle — parliamo in tal caso di *abbattimento* — legato ai venti ed alle precipitazioni atmosferiche che convogliano le particelle al suolo e in fiumi, laghi e mari) hanno dato per secoli all'umanità la sensazione che l'ambiente in genere fosse un contenitore ed un diluitore infinito, capace cioè di assorbire e sanare qualunque ingiuria che fosse derivata dalle attività umane. In questa ottica si arrivò a tempi relativamente recenti, cioè fino alla metà del secolo scorso, prima che cominciasse un sia pur timido approccio alla necessità di regolamentare e ridurre (almeno a livello locale) le emissioni di sostanze nocive.

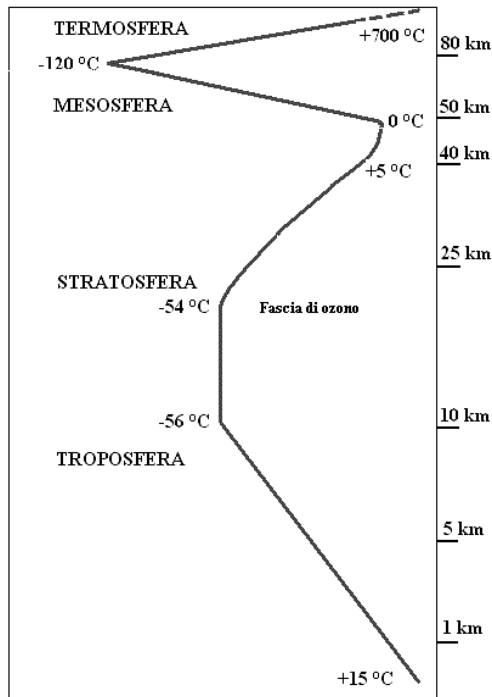


Figura 1. Sviluppo verticale dell'atmosfera.

A questo punto non è male introdurre alcuni dati riguardanti appunto l'atmosfera terrestre, quella quasi invisibile cupola gassosa che avvolge il pianeta e consente a tutti gli esseri viventi di esistere.

L'atmosfera terrestre è l'involucro di gas che riveste il pianeta Terra. Ha una struttura piuttosto complessa e divisa in più strati, chiamati sfere, che in ordine di altezza sono: *troposfera*, *stratosfera*, *mesosfera*, *ionosfera*, *esosfera*. La suddivisione è dovuta all'inversione del gradiente termico. Tra due sfere, dove quindi ha luogo l'inversione del segno del gradiente, si trova una superficie di discontinuità, chiamata "pausa".

Composizione:

Si tratta di una "miscela" di gas che ha la seguente composizione chimica media al suolo:

- Azoto (N_2): 78,08%
- Ossigeno (O_2): 20,95%
- Argon (Ar): 0,93%
- Vapore acqueo (H_2O): 0,33% in media (variabile da circa 0% a 5-6%)
- Biossido di carbonio (CO_2): 0,038% (380 ppm)
- Neon (Ne): 0,00181% (18 ppm)
- Elio (He): 0,0005% (5 ppm)
- Metano (CH_4): 0,0002% (2 ppm)
- Idrogeno (H_2): 0,00005% (0,5 ppm)
- Kriptone (Kr): 0,000011% (0,11 ppm)
- Xenone (Xe): 0,000008% (0,08 ppm)
- Ozono (O_3): 0,000004% (0,04 ppm)

Sono anche presenti, in tracce, Ossidi di azoto (NO , NO_2 , N_2O), Monossido di carbonio (CO), Ammoniaca (NH_3), Biossido di zolfo (SO_2), Solfuro di idrogeno (H_2S) e numerosi composti organici, a livello di ppb (parti per bilione, in volume).

Non tutti gli strati hanno le stesse concentrazioni di gas: ad esempio il vapore acqueo è presente quasi soltanto nella troposfera, lo strato più basso, ed è praticamente assente nella termosfera e nell'esosfera, che viceversa contengono quasi tutto l'elio e l'idroge-

no. La concentrazione del vapore acqueo in troposfera inoltre non è costante, ma varia anche sensibilmente da luogo a luogo e nel tempo, in conseguenza del variare del tempo atmosferico. L'ozono è contenuto in massima parte nella stratosfera in cui costituisce un importante strato: l'ozonosfera.

Il peso dell'intera atmosfera è stimato essere nell'ordine di 60×10^{14} tonnellate, una quantità importante ma non certo infinita.