



ARTEMIDE

Monitoraggio urbano ad Alta Risoluzione TEMporale di benzene, 1,3-butadiene, metil-ter-butil etere e di altri composti organici volatili: un'IDEa per realizzarlo a basso costo e ad alta affidabilità

ARTEMIDE (Monitoraggio urbano ad Alta Risoluzione TEMporale di benzene, 1,3-butadiene, metil-ter-butil etere e di altri composti organici volatili: un'IDEa per realizzarlo a basso costo e ad alta affidabilità) è il progetto LIFE00 ENV/IT/000005 cofinanziato dalla Commissione Europea nell'ambito del programma Life, ideato e coordinato dalla Fondazione Salvatore Maugeri-IRCCS.

Ulteriori informazioni possono essere ottenute da:



Claudio Cocheo
FONDAZIONE SALVATORE MAUGERI-IRCCS
Centro di Ricerche Ambientali
via Svizzera, 16 - I-35127 Padova (Italy)
phone 0039 0498 064 511 fax 0039 0498 064 555
e.mail ccocheo@fsm.it

sito internet del progetto:
<http://pc4.fsm.it:81/artemide/homepage.htm>

sito internet del beneficiario:
<http://www.fsm.it>

cos'è ARTEMIDE?

un progetto Europeo per il monitoraggio ad alta risoluzione temporale di COV tramite campionatori diffusivi

Benzene, 1,3-butadiene e MTBE sono composti organici volatili emessi dal traffico veicolare, sospettati di azione cancerogena. Il benzene, in particolare è un composto mielo-tossico e leucemogeno che la International Agency for Research on Cancer (IARC) dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) include nel gruppo 1, cioè tra quei composti il cui potere cancerogeno sull'uomo è dimostrato con sufficiente evidenza.

Considerato che si tratta di un composto pericoloso e ubiquitario, derivante soprattutto dal traffico veicolare, il Consiglio Europeo ha emanato una Direttiva (2000/69/CE) per limitarne i valori di concentrazione in aria urbana.

Perché è necessario misurare l'inquinamento urbano da benzene, 1,3-butadiene e MTBE?

La nostra conoscenza sul 1,3-butadiene non è esaustiva. La IARC lo classifica nel gruppo 2A, cioè con poter cancerogeno di evidenza limitata sull'uomo ma di sufficiente evidenza negli esperimenti sugli animali.

Il MTBE è stato introdotto nelle benzine come anti-detonante negli anni '80, mentre stava progressivamente diminuendo l'uso del piombo. Attualmente la percentuale di MTBE nelle benzine è compresa fra il 10% e il 15%, con tendenza ad aumentare. I dati tossicologici su questo composto sono pochi, sebbene qualche ricercatore indichi un'azione cancerogena sugli animali.

Si sospetta inoltre che il MTBE aerodisperso sia in grado di raggiungere tramite la pioggia le acque di falda, provocandone un inquinamento persistente

Molti dati ambientali dovranno essere raccolti per permettere l'emanazione di leggi efficaci nel proteggere la salute umana, evitando allo stesso tempo di ostacolare lo sviluppo economico dei paesi dell'Unione Europea.

Il progetto MACBETH (LIFE96 ENV/IT/070) ha dimostrato che il campionatore diffusivo a simmetria radiale radiello* ben si presta alla raccolta di dati ambientali, precisi ed accurati, ad elevata risoluzione spaziale e a basso costo. Tuttavia, su scala locale, è molto utile poter disporre anche di dati ad elevata risoluzione temporale.



Obiiettivo di Artemide è quello di mettere a disposizione degli enti preposti al monitoraggio dell'inquinamento atmosferico e della comunità scienti-

fica un dispositivo utile a studiare il profilo orario o giornaliero dell'inquinamento atmosferico da COV senza la necessità di attrezzare un apposito sito.

Per raggiungere tale obiettivo, è stata realizzata una speciale versione di radiello adatta al desorbimento termico e all'analisi in gascromatografia-spettrometria di massa (GC-MS), in grado di assicurare limiti di sensibilità analitica inferiori a $1 \mu\text{g m}^{-3}$ per esposizioni di breve durata.

Numerosi test sono stati condotti in camera ad atmosfera controllata per selezionare un supporto adsorbente che permettesse di aumentare la massa captata dalla cartuccia adsorbente e ridurre il rumore introdotto dal segnale di bianco. In seguito agli esperimenti si è giunti ad optare per questa soluzione: adsorbente in carbone grafitato (carbograph 5) ad elevata superficie attiva e corpo diffusivo ad alto spessore sia per le esposizioni di durata compresa fra 1 e 7 giorni che per le più brevi esposizioni comprese fra 1 e 24 ore;

La stima delle portate di campionamento per questa cartuccia è stata eseguita esponendo radiello in camera ad atmosfera controllata a due diversi valori di concentrazione (10 e $40 \mu\text{g m}^{-3}$) e per diversi intervalli di tempo.

*radiello è brevetto della Fondazione Salvatore Maugeri-IRCCS

Quest'ultimo compito, finora, è stato svolto dagli analizzatori automatici in continuo. Tuttavia tali strumenti sono poco flessibili, sia perché permettono di acquisire valori orari solo per benzene, toluene e xileni, sia per il costo elevato, sia perché la loro installazione necessita di siti attrezzati e non spostabili.

monitorare ovunque, ad alta risoluzione spaziale e temporale

Il campionamento automatico è garantito da un dispositivo in grado di alloggiare 24 campionatori diffusivi in altrettanti compartimenti stagni. Attraverso un meccanismo pilotato da



Quanto tempo e denaro costa spostare una stazione di misura fissa come questa?

microprocessore programmabile, ciascun radiello può essere esposto, tramite un meccanismo di movimentazione pneumatico alimentato da una piccola bombola di aria compressa, per un tempo impostato a piacere.

Nell'ambito del progetto sono stati progettati e realizzati tre prototipi del dispositivo. I tre prototipi sono stati sottoposti a numerosi test di laboratorio e sul campo, effettuando in particolare più serie di misure in parallelo con gli analizzatori in continuo di alcune stazioni fisse delle reti di monitoraggio della qualità dell'aria urbana, in un ampio intervallo di condizioni meteo-climatiche e di livelli di inquinamento ambientale.

un dispositivo automatico per il campionamento sequenziale tramite campionatori diffusivi

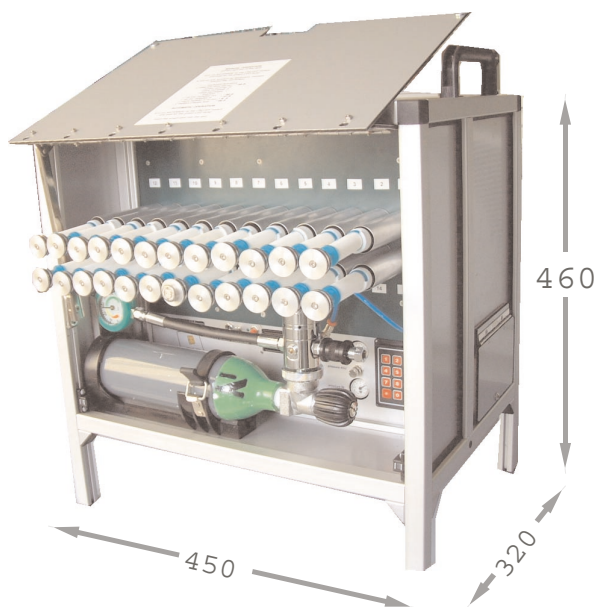
caratteristiche meccaniche

Il dispositivo è costruito impiegando 24 microcilindri pneumatici, con corsa da 90 mm e diametro di 8 mm. Per l'azionamento dei cilindri è sufficiente una pressione di 3 bar, con un consumo d'aria di circa 10 ml a pressione atmosferica.

In fase di riposo, ogni singolo campionatore diffusivo è contenuto all'interno di un tubo di custodia in alluminio ermeticamente chiuso.

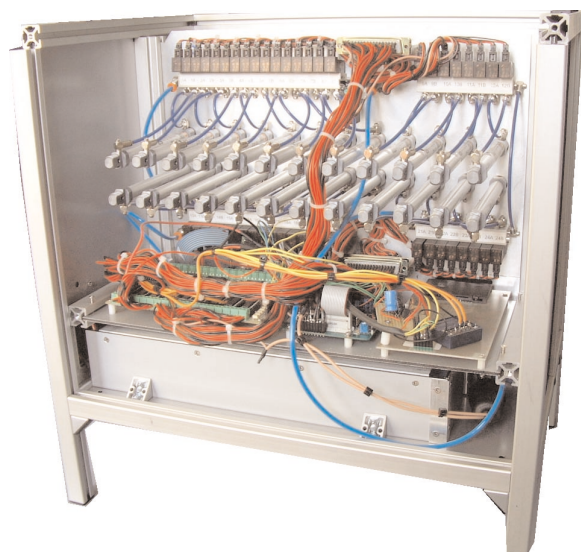
L'espulsione e il rientro dei radiello avvengono pneumaticamente grazie alla spinta generata dalla pressione erogata da una bombola di aria compressa.

Ciascun cilindro è dotato di due microelettrovalvole a tre vie bistabili azionate da un impulso elettrico a 6 V. Le due valvole sono eccitate contemporaneamente con azione opposta: l'apertura di una comporta la chiusura dell'altra. Al cessare dell'impulso elettrico, esse restano nella posizione in cui si trovavano mantenendo pressione nel cilindro senza consumo d'aria fino all'impulso successivo.



Visione frontale di ARTEMIDE con la mascherina di protezione sollevata.

In alto: i 24 radiello durante l'esposizione; in basso: la bombola per aria compressa.



Visione dell'interno di ARTEMIDE.

In alto: le microelettrovalvole e i 24 cilindri. Al centro: la scheda elettronica; in basso: l'alloggiamento dell'accumulatore.

Questa peculiarità consente di realizzare circa 10.000 attuazioni (salita o discesa del pistone nel cilindro) con un consumo d'aria di 100 litri a pressione atmosferica e un consumo elettrico di 5 mWh.

L'aria compressa viene fornita da una bombola ricaricabile da 0,5 l in lega leggera riempita con aria pura a 200 bar e dotata di manometro indicatore. Alla bombola è collegato un riduttore di primo stadio che riduce la pressione da 200 a 8-10 bar; un microriduttore con valvola di regolazione fine riduce ulteriormente la pressione al valore di utilizzo di 3 bar.

Il funzionamento è controllato, pneumaticamente, da un microriduttore di pressione, da un microrregolatore di flusso e da un pressostato che blocca l'intera apparecchiatura quando, in conseguenza dei consumi o di una perdita occasionale, la pressione ai cilindri scende al di sotto di 2 bar (pressione minima per garantire l'attuazione).

elettronica e software

L'alimentazione del dispositivo avviene mediante un gruppo di batterie ricaricabili ad idruro di litio della capacità di 18 Ah, in grado di assicurare almeno 30 giorni di autonomia con ricarica in 8 ore.

Un microprocessore governa indipendentemente ciascuno dei 24 elementi di Artemide ed è programmabile con i seguenti criteri:

fettamente funzionante. In caso contrario, indica sul display quale sia l'elemento difettoso e quale ne sia la causa.

Al termine dei test interni si può procedere al carico di Artemide con i radiello, forzando l'uscita dei pistoni tramite tastiera.

Una volta caricati i radiello sarà sufficiente introdurre la scheda a microchip in Artemide

un software elastico per la programmazione delle campagne di misura e la registrazione degli esiti dei campionamenti

- **campionamento in sequenziale semplice:** a partire da una data ora di un dato giorno, da 1 a 24 campioni possono essere esposti in successione, tutti con la stessa durata impostabile fra 5 minuti e 7 giorni

- **campionamento in sequenziale complesso:** più sequenze possono essere impostate contemporaneamente, ciascuna di esse coinvolgendo un numero qualsiasi di campionatori da 1 a 24 con durata qualsiasi da 5 minuti a 7 giorni

- **campionamento a tempo determinato:** tutti e 24 i campionatori possono essere esposti ad iniziare da una data ed un orario qualsiasi e per durata qualsiasi fra 5 minuti e 7 giorni, anche con più campionatori esposti contemporaneamente

L'impostazione del programma di lavoro avviene da calcolatore mediante un apposito software cui è stato attribuito il nome provvisorio di *SmartCard Programmer* e del quale è mostrata un schermata qui a destra.

Man mano che si introducono più radiello nel programma di esposizione, la schermata si aggiorna mostrando la tabella di impostazione. Terminata la programmazione, i dati vengono trascritti su una scheda riscrivibile a microchip, tramite un lettore-scrittore collegato al calcolatore mediante interfaccia seriale RS232.

All'accensione Artemide esegue una serie di test interni, atti a verificare che ciascun elemento sia per-

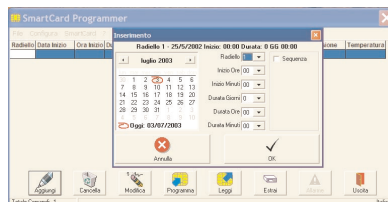
per avviare il programma di esposizione.

Due sensori garantiscono la misura di temperatura e pressione atmosferica nel corso della campagna di misura. Il software calcola, infine, i valori medi dei parametri meteorologici per la durata dell'esposizione di ciascun campionatore e li memorizza sulla scheda.

Concluso il ciclo di esposizione, Artemide ne scrive la storia sulla scheda a microchip, la quale può essere letta mediante lo stesso software di impostazione. I relativi dati, archiviati in una tabella, possono essere stampati o

memorizzati su file.

La tabella informa sull'esito dell'esposizione fornendo, campione per campione, uno fra questi risultati: "OK", "non aperto", "non chiuso". I due ultimi indicano che i relativi campionamenti non sono da considerarsi validi, il primo per mancata esposizione, il secondo per dubbi circa la contaminazione del campionatore.



La schermata principale del software di gestione del dispositivo

La scheda a microchip con il suo lettore



gli esperimenti in laboratorio misura della portata di campionamento per BTEX, 1,3-butadiene e MTBE

Lo sviluppo di un nuovo radiello, idoneo al campionamento veloce a bassi livelli di concentrazione, ha richiesto la determinazione delle portate di campionamento per 1,3-butadiene, MTBE, benzene, toluene e xileni.

La sperimentazione è stata condotta all'interno di una camera ad atmosfera controllata che permette di esporre i campionatori sotto diverse condizioni di concentrazione, temperatura, umidità relativa e velocità dell'aria.

I test sono stati eseguiti a livelli di concentrazione

confrontabili con quelli tipici dell'aria urbana ed indoor, cioè compresi fra circa 1 e 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ e in diverse condizioni climatiche, in modo da simulare la variazione stagionale. Dopo l'esposizione i campioni sono stati desorbiti termicamente e analizzati con tecnica GC-MS.

Numerosi materiali adsorbenti sono stati testati al fine di individuare quello più idoneo al campionamento per brevi esposizioni. La soluzione, infine, adottata è consistita in carbone grafitato (carbograph 5) ad elevata superficie attiva e corpo diffusivo ad alto spessore.



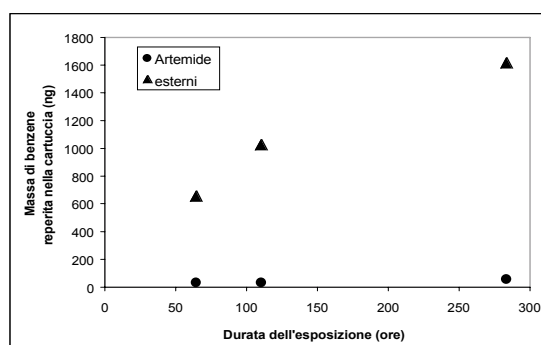
Portate di campionamento ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) di radiello a concentrazione di 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Durata (ore)	1,3-butadiene	MTBE	benzene	toluene	etilbenzene	m+p-xilene	o-xilene
1	63,0	10,7	72,3	64,5	42,7	33,4	41,9
2	52,0	10,3	58,7	51,2	33,6	27,7	32,5
4	45,0	12,7	53,4	48,7	29,7	26,9	28,7

Portate di campionamento ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) di radiello a concentrazione di 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Durata (ore)	1,3-butadiene	MTBE	benzene	toluene	etilbenzene	m+p-xilene	o-xilene
1	52,6	12,4	58,6	120,4	31,5	30,1	27,5
2	47,3	6,0	48,6	56,9	25,8	24,6	23,8
4	41,4	8,2	45,3	46,6	25,2	23,8	24,1
22	15,6	22,2	46,9	42,1	32,3	31,0	32,2

prove di tenuta pneumatica del dispositivo



La tenuta del circuito pneumatico, ed in particolare dei cilindri contenenti i radiello, è una condizione che deve essere rigidamente garan-

tita al fine di evitare l'inquinamento dei campionatori prima o dopo la loro esposizione.

Un test è stato eseguito esponendo dei radiello all'aria del laboratorio e mantenendone contemporaneamente altri all'interno dei cilindri di custodia in Artemide.

Le masse reperite sulle cartucce esposte e su quelle non esposte, per tempi di esposizione crescenti, sono state confrontate fornendo i risultati indicati dal grafico qui a sinistra.

verifica dell'affidabilità del dispositivo *i test sul campo*

Terminata la verifica in laboratorio della tenuta pneumatica del sistema si è dato avvio alla sperimentazione sul campo.

Obiettivo di questa fase sperimentale è stata la valutazione del comportamento di Artemide nelle condizioni tipiche di un campionamento reale. Per testare le performances dell'apparecchiatura sequenziale e dei campionatori in differenti situazioni climatiche, sono stati eseguiti degli esperimenti sul campo in due città europee, una dell'Europa meridionale e una di quella settentrionale, sia in estate che in inverno, entrambe dotate di una rete fissa per il monitoraggio della qualità dell'aria.

Tra le città del sud Europa, in rappresentazione di condizioni climatiche calde ed umide, è stata selezionata Palermo. Seconda città sede di esperimenti sul campo è stata Copenaghen, in virtù del suo rigido clima invernale e delle miti condizioni estive.

In entrambe le città sono stati eseguiti due



Artemide a Palermo

Un ulteriore esperimento orario, è stato progettato esponendo tre gruppi di sei radiello ciascuno, in orari di punta, di traffico scarso e di traffico medio. Un quarto gruppo è rimasto inesperto all'interno di Artemide con funzione di controllo della variabilità dei bianchi.

Obiettivo di questo esperimento era la verifica della ripetibilità delle misure per esposizioni di un'ora. Le misure eseguite con il sistema radiello-Artemide si correlano in modo soddisfacente con le corrispondenti misure eseguite dagli analizzatori in continuo delle stazioni fisse di monitoraggio della qualità dell'aria urbana.

risultati

La correlazione è massima per livelli medi di concentrazione attorno a $10 \mu\text{g m}^{-3}$ e peggiora per livelli molto bassi ($1-3 \mu\text{g m}^{-3}$). Tale comportamento è conseguenza del fatto che le portate di campionamento sono state determinate proprio per esposizioni a $10 \mu\text{g m}^{-3}$ mentre non si conoscono ancora con precisione i valori delle portate per concentrazioni più basse.

I campioni non esposti presentano un errore standard della media inferiore al 12% per periodi di conservazione all'interno dei cilindri di custodia sino a 12 giorni.

L'errore standard per i campioni effettivamente esposti all'aria urbana è compreso fra il 4% e l'8% per un'ora di esposizione a livelli di concentrazione superiori a $5 \mu\text{g m}^{-3}$ e fra il 16% ed il 40% per un'ora di esposizione a livelli molto bassi (circa $1 \mu\text{g m}^{-3}$). In queste condizioni la variabilità del bianco non è più trascurabile rispetto alla massa campionata in una sola ora di esposizione, contribuendo così ad innalzare l'incertezza della misura.

Le misure giornaliere (24 ore) presentano un errore standard della media molto basso, compreso fra il 2% ed il 6%.



Artemide a Copenaghen

esperimenti: uno fra maggio e settembre 2003, l'altro a fine gennaio 2004.

Il primo esperimento era mirato alla validazione dei campionatori per brevi esposizioni. Ventidue radiello sono stati esposti in sequenza, con intervallo di campionamento di un'ora; altri due campionatori sono stati conservati all'interno dei loro cilindri, senza esposizione all'aria, con funzione di bianchi.

Un secondo esperimento era finalizzato alla validazione dei campionatori e dell'apparecchiatura per esposizioni giornaliere (24 ore).

alta risoluzione spaziale e temporale *un potente strumento a disposizione per il monitoraggio della qualità dell'aria*

In considerazione delle caratteristiche tecniche e delle prestazioni in grado di offrire, sulla base dei risultati conseguiti nel corso del progetto, Artemide si presta per numerose applicazioni.

La prima rappresenta l'obiettivo da cui è nata l'idea del dispositivo: il monitoraggio ad elevata risoluzione spaziale e temporale dei livelli di inquinamento urbano da COV. Naturalmente, Artemide si presta anche al monitoraggio automatico sequenziale, sebbene non ad alta risoluzione temporale, di tutti i composti attualmente campionabili con radiello: ossidi di azoto, ozono, aldeidi, acido cloridrico e fluoridrico, composti odorosi, fenoli, ammoniaca, biossido di zolfo e idrogeno solforato.

Artemide si presta, inoltre, per la misura dei livelli di inquinamento indoor. Grazie alla silenziosità dell'apparecchio, al suo modesto ingombro e alla sua autonomia, esso potrebbe essere accolto all'interno delle abitazioni (o degli ambienti museali) senza arrecare disturbo.

Le misure all'interno degli ambienti abitativi subiranno un forte sviluppo nei prossimi anni, grazie anche ai risultati del Progetto Life MACBETH.

MACBETH dimostrò che le abitazioni sono generalmente più inquinate dell'aria urbana, lasciando aperto l'interrogativo sulle cause di questo fenomeno. Artemide permette, ora, di condurre le ricerche necessarie per fornire risposta a questa fondamentale domanda.

ARTEMIDE: *un dispositivo utile per molteplici applicazioni*

Un'altra interessante applicazione è rappresentata dalla possibilità di eseguire misure in ambiente di lavoro, dove in conseguenza degli alti valori di concentrazione normalmente esistenti, la sensibilità del metodo è sufficientemente elevata da permettere misure di inquinanti su tempi molto brevi, fino a 15 minuti, e quindi la stima dello STEL (Short Term Exposure Levels).

i potenziali utenti

Naturali fruitori dei risultati del progetto sono le reti pubbliche di monitoraggio della qualità dell'aria urbana e gli enti di ricerca sulla qualità dell'aria indoor e outdoor.

A queste si aggiungono le istituzioni preposte alla sorveglianza dell'esposizione dei lavoratori ai rischi chimici e, in generale, gli istituti, come le università, che si dedicano alla comprensione dei meccanismi di dispersione in atmosfera degli inquinanti.

ARTEMIDE sul web



<http://pc4.fsm.it:81/artemide/homepage.htm>



EUROPEAN COMMISSION
DIRECTORATE GENERAL
ENVIRONMENT, NUCLEAR SAFETY AND
CIVIL PROTECTION



Edizione aprile 2004

FONDAZIONE SALVATORE MAUGERI
CLINICA DEL LAVORO E DELLA RIABILITAZIONE
I.R.C.C.S.

*Testo e composizione grafica di
Claudio Cocheo*

internet

<http://pc4.fsm.it:81/artemide/homepage.htm>