

# **CHIMICA AMBIENTALE**

CdL triennale in  
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura

Docente  
Pierluigi Barbieri

**SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12**

# Chimica della Troposfera



Modificato dal Corso di  
Chimica Ambientale  
del prof. Ivano Vassura  
UniBo

# Diffusione degli inquinanti in Bassa Troposfera

*Planetary boundary layer* (Strato limite planetario) si estende entro i primi 100-3000 metri dell'atmosfera e descrive quella parte di atmosfera che viene direttamente influenzata dalla presenza della superficie terrestre e risponde ai cambiamenti indotti dalla superficie terrestre in breve tempo (circa un'ora o meno). L'interazione fra atmosfera e superficie può avvenire attraverso diversi meccanismi: attrito meccanico, evaporazione e traspirazione, trasferimento di calore, emissione di sostanze inquinanti e variazioni della circolazione atmosferica dovuta alla conformazione del terreno.



## Quantitative interpretation of air radon progeny fluctuations in terms of stability conditions in the atmospheric boundary layer

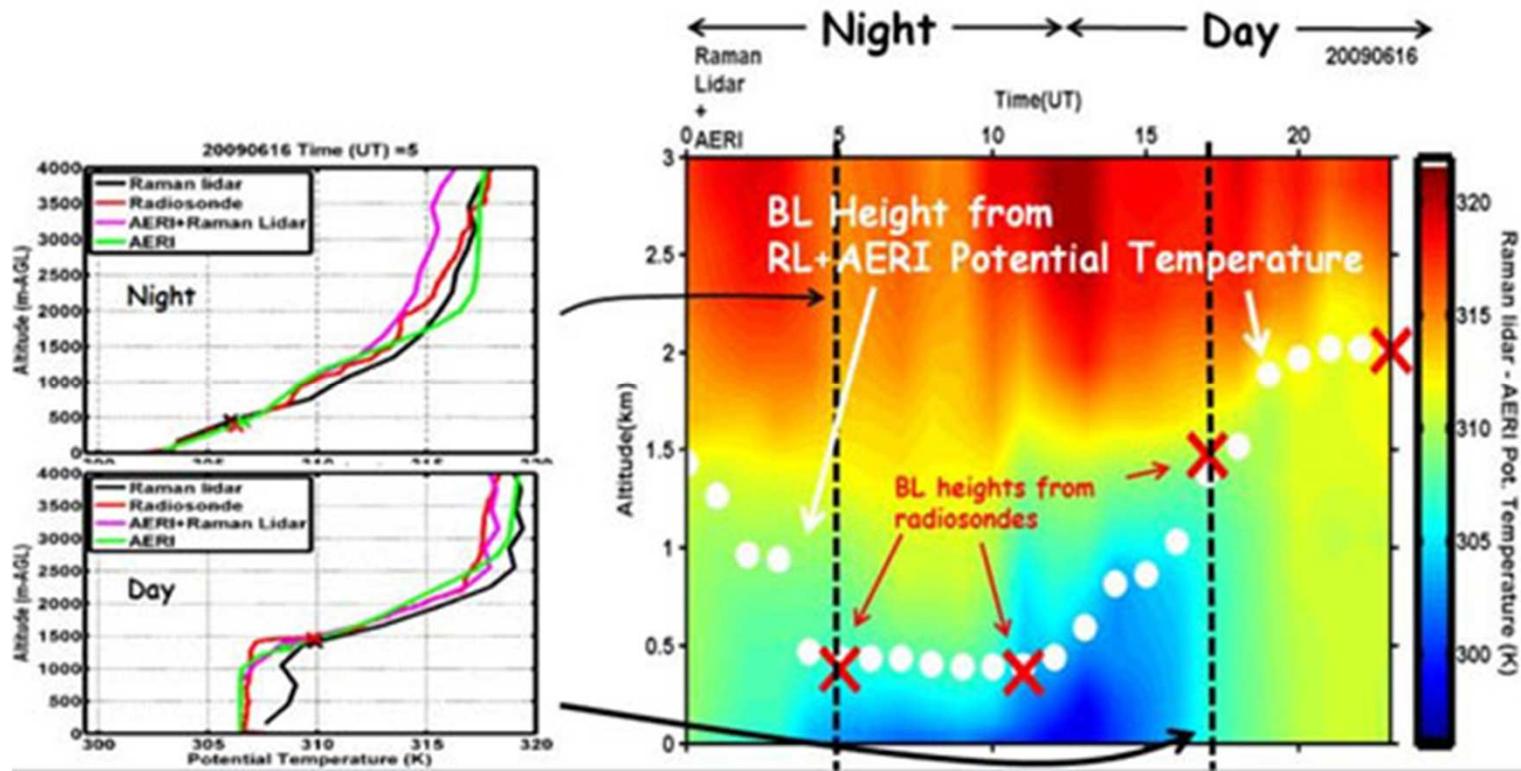
Roberto Salzano • Antonello Pasini • Giampietro Casasanta • Marco Cacciani • Cinzia Perrino

“Substances emitted into the atmospheric boundary layer (ABL) are gradually dispersed and eventually become completely mixed within this layer, given sufficient time and if there are no significant sinks (Seibert et al. 2000). The usual definition of the ABL involves considering the ABL to be the turbulent domain of the atmosphere adjacent to the ground. In this case, the ABL coincides with the mixing layer, i.e., a term commonly used in air pollution meteorology. The height of the mixing layer, the so-called “mixing height”, determines the available volume for the dispersion of pollutants, and this height is involved in many predictive and diagnostic methods and/or models used to assess pollutant concentrations. Furthermore, this variable is a critical parameter in atmospheric flow models ....

Traditionally, “**profile-based**” methods have been used to estimate the mixing height; these include direct measurement techniques obtained from remote sensing systems (**radar, sodar or lidar**) and **sensors deployed on platforms (radiosondes, tethered balloons** or masts) or aircraft. Furthermore, dynamical models provide fields relevant to the ABL, but the reliability of their performance needs to be better assessed; see, ....

The scientific community considers the use of  $^{222}\text{Rn}$  (**radon**) to be a **comparatively simple and economical approach** for defining the stability conditions of the lower troposphere (...) and **for estimating the mixing height** “

<http://www.editorialmanager.com/boun/download.aspx?id=146603&guid=6d923972-a522-41de-ba68-29082cae4aff&scheme=1>



At left, profiles of potential temperature derived from Raman lidar, AERI, radiosonde, and merged Raman lidar + AERI are shown at 5 UT (top) and 17 UT (bottom) on June 16, 2009; PBL heights are indicated by the crosses. The right panel shows potential temperature (in color) derived from merged Raman lidar and AERI measurements for the same day. White dots denote PBL heights derived from Raman lidar + AERI potential temperature profiles; red crosses denote PBL heights determined from potential temperature profiles measured by radiosondes.

## PBL Mixing Monitor



### CAMPIONATORE / RILEVATORE RADIOATTIVITÀ NATURALE



#### Scheda tecnica

#### PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

La conoscenza delle proprietà di diluizione dei bassi strati dell'atmosfera è uno strumento essenziale per comprendere l'accumulo degli inquinanti e, in generale, l'evoluzione temporale di tutti i processi di inquinamento atmosferico. Le informazioni sul potenziale di diluizione dello strato limite planetario (Planetary Boundary Layer) si ottengono tramite il monitoraggio di un composto chimicamente stabile (Radon) con un flusso emissivo che può essere considerato costante sulla scala spazio temporale d'interesse.

Il gas Radon è prodotto nel suolo dal decadimento radioattivo del  $^{222}\text{Rn}$  e dell'isotopo  $^{220}\text{Rn}$  (Thoron) ed è rilasciato in atmosfera dove si disperde prevalentemente per diffusione turbolenta. La concentrazione di Radon in atmosfera quindi dipende principalmente dal fattore di diluizione verticale e i prodotti del Radon possono essere considerati come traccianti naturali delle proprietà di rimescolamento dei bassi strati del PBL.

La radioattività naturale si mantiene su valori costantemente bassi in caso di rimescolamento convettivo o avvezione e aumenta quando la stabilità atmosferica consente l'accumulo del Radon nei bassi strati del PBL.

Il **PBL mixing Monitor** rappresenta un sistema automatico sequenziale capace di stimare il grado di rimescolamento dei bassi strati del PBL.

# Processi chimici in atmosfera

Composti organici ed inorganici

Materiale particolato  Molecole allo stato gassoso

Processi di condensazione

Reazioni chimiche (fotochimiche)

Adsorbimento

Ossidazione-riduzione

Rimozione attraverso precipitazioni secche e umide

# Gas inorganici in atmosfera

L'aria che respiriamo può essere contaminata da sostanze inquinanti provenienti da industrie, veicoli, centrali elettriche e molte altre fonti.

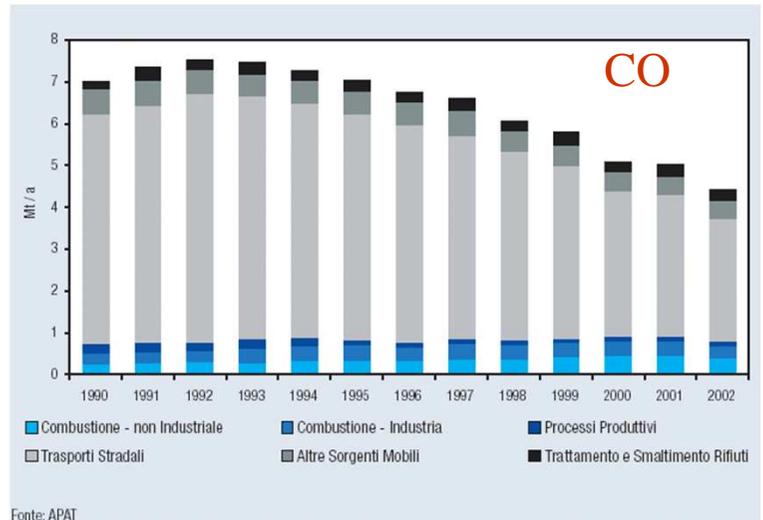
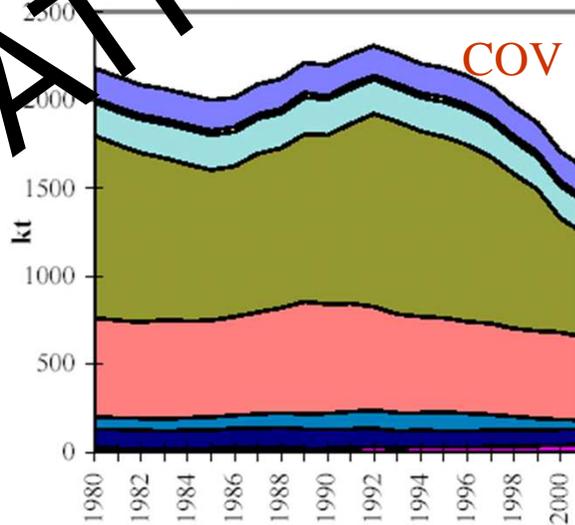
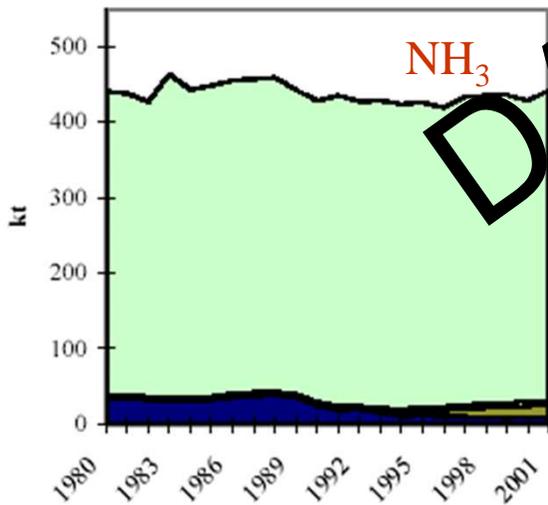
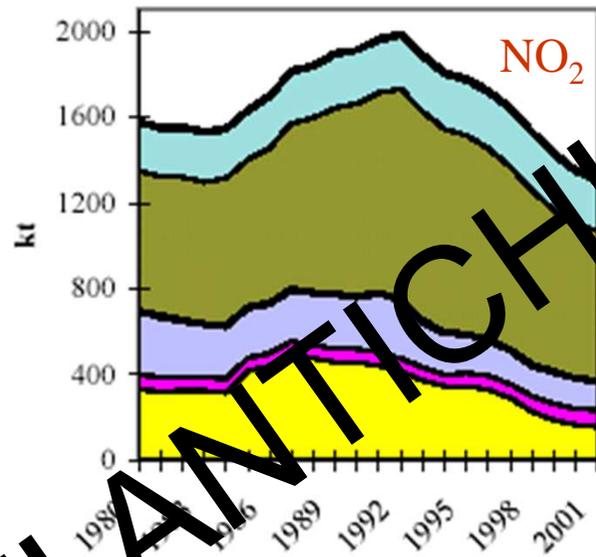
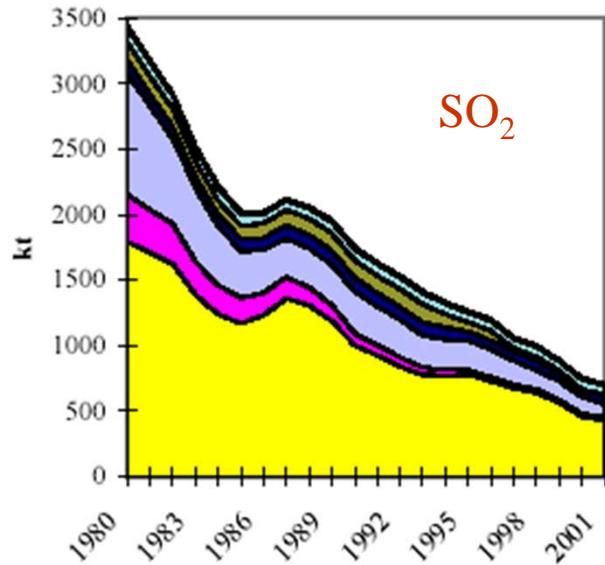
Questi inquinanti rappresentano un grosso problema per gli effetti dannosi che possono avere nei confronti della salute o dell'ambiente in cui viviamo. Il loro impatto dipende da vari fattori, come ad esempio la quantità di inquinante dell'aria al quale si è esposti, la durata dell'esposizione e la pericolosità dell'inquinante stesso.

Gli effetti sulla salute possono essere di piccola entità e reversibili (come un'irritazione agli occhi) oppure debilitanti (come un aggravamento dell'asma) o anche fatali (come il cancro).

CO, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub> sono quelli presenti in maggiore quantità

Altri gas inorganici: NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H<sub>2</sub>S, Cl<sub>2</sub>, HCl, HF.

# Emissioni nazionali per macrosettore (Kt)



- Trattamento e Smaltimento Rifiuti
- Altre Sorgenti Mobili
- Trasporti Stradali
- Processi Produttivi
- Combustione - Industria
- Combustione - Non industriale
- Combustione -Energia e industria di trasformazione
- Altre Sorgenti di Emissioni ed Assorbimenti
- Agricoltura
- Trattamento e Smaltimento Rifiuti
- Trasporti Stradali
- Processi Produttivi

- <http://www.sinanet.isprambiente.it/it/sia-ispra/serie-storiche-emissioni/serie-storiche-delle-emissioni-nazionali-snap-1980-2010/view>
- [http://cmsarpa.regione.fvg.it/export/sites/default/tema/aria/utilita/Documenti\\_e\\_presentazioni/tecnico\\_scientifiche\\_docs/Relazione\\_qa\\_2014\\_FVG.pdf](http://cmsarpa.regione.fvg.it/export/sites/default/tema/aria/utilita/Documenti_e_presentazioni/tecnico_scientifiche_docs/Relazione_qa_2014_FVG.pdf)

$$E = AD \times EF$$

- <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2016>
- <http://www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2016/part-b-sectoral-guidance-chapters/1-energy/1-b-fugitives/1-b-1-b-fugitive>
- [www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch12/bgdocs/b12s02\\_may08.pdf](http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/ch12/bgdocs/b12s02_may08.pdf)

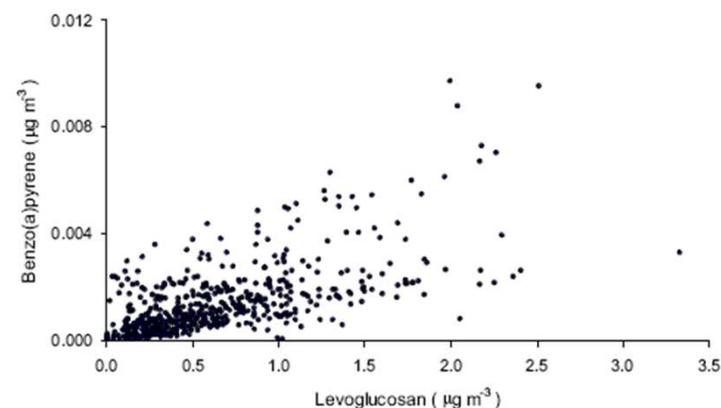
# COMBUSTIONE DI LEGNA E QUALITÀ DELL'ARIA

La difficile convivenza  
di economia ed ecologia

[https://www.arpae.it/cms3/documenti/\\_cerca\\_doc/ecoscienza/ecoscienza2015\\_1/ES1\\_2015\\_servizio\\_combustione\\_legna.pdf](https://www.arpae.it/cms3/documenti/_cerca_doc/ecoscienza/ecoscienza2015_1/ES1_2015_servizio_combustione_legna.pdf)

	Site	PM <sub>wb</sub> (%)	OC <sub>wb</sub> (%)	EC <sub>wb</sub> (%)
2004–2005	Sondrio	16.0 (2.9)	39.1 (3.9)	16.1 (1.2)
	Cantù	11.1 (2.2)	28.6 (4.6)	26.6 (4.0)
	Milano	6.0 (1.4)	21.2 (5.5)	14.9 (5.5)
	Lodi	n.a.	n.a.	n.a.
	Mantova	5.9 (0.7)	22.2 (1.9)	18.0 (4.7)
2005–2006	Bosco Fontana	4.6 (0.6)	19.4 (4.7)	27.3 (4.5)
	Sondrio	23.1 (5.1)	47.4 (4.4)	30.6 (7.6)
	Cantù	n.a.	n.a.	n.a.
	Milano	16.5 (8.2)	35.8 (10.4)	19.8 (7.4)
	Lodi	15.5 (4.5)	46.4 (7.5)	35.6 (14.4)
2006–2007	Mantova	n.a.	n.a.	n.a.
	Bosco Fontana	n.a.	n.a.	n.a.
	Sondrio	23.1 (3.8)	46.6 (6.8)	38.2 (12.2)
	Cantù	23.7 (8.5)	49.8 (8.5)	28.6 (7.5)
	Milano	8.0 (5.2)	24.3 (6.3)	15.2 (5.2)
	Lodi	n.a.	n.a.	n.a.
	Mantova	12.1 (1.0)	44.5 (6.8)	28.1 (7.4)
Bosco Fontana	n.a.	n.a.	n.a.	

Piazzalunga et al. (Atmospheric Environment 45 (2011) 6642 – 6649)



C.A. Belis et al. (Atmospheric Environment 45 (2011) 7266 – 7275)

# Ossidanti in atmosfera

Molti composti chimici sono emessi in atmosfera, ma processi di rimozione chimica prevengono accumuli eccessivi di queste sostanze.

Le specie gassose come gli aerosol possono essere rimossi dall'atmosfera attraverso deposizioni secche o umide. Per le sostanze organiche è più facile la rimozione se sono ossidate in sostanze più solubili e meno volatili.

I tre più importanti specie ossidanti in atmosfera sono:

Il radicale idrossile            OH

Il radicale nitrato            NO<sub>3</sub>

L'ozono                            O<sub>3</sub>

Il radicale Idroperossido può in alcuni casi essere un'altra specie ossidante importante (HO<sub>2</sub>)

Tra queste specie la più importante è il radicale idrossile OH

# Radicale $\cdot\text{OH}$ nell'atmosfera

Il radicale ossidrile è estremamente reattivo ed è in grado di ossidare la maggior parte dei composti chimici presenti in troposfera.

Il radicale idrossile è conosciuto come detergente dell'atmosfera.

A parte i principali gas atmosferici,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Ar, e  $\text{H}_2\text{O}$ , solo poche molecole in troposfera non reagiscono con il radicale OH:

Clorofluorocarburi (CFC's), Protossido d'azoto ( $\text{N}_2\text{O}$ ) e anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ).

Il tasso di reazione del metano è il più di tutti gli idrocarburi (100 -1000 volte più lento degli altri idrocarburi). Questo spiega il perchè la concentrazione di metano in atmosfera può raggiungere 1.7 ppm, che è un valore molto elevato se comparato a quello di altri idrocarburi che generalmente non superano il ppb.

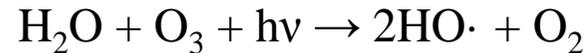
# Reattività relative degli idrocarburi e del CO con il radicale OH·

<i>Classe di reattività</i>	<i>Tempo di mezza vita (approx.) in atmosfera</i>	<i>Composti in ordine crescente di reattività</i>
I	> 10 d	metano
II	24 h – 10 d	CO, acetilene, etano
III	2.4-24 h	benzene, propano, <i>n</i> -butano, isopentano, metiletilchetone, 2-metilpentano, toluene, <i>n</i> -propilbenzene, isopropilbenzene, etilene, <i>n</i> -esano, 3-metilpentano, etilbenzene
IV	15 min – 2.4 h	<i>p</i> -xilene, <i>p</i> -etiltoluene, <i>o</i> -etiltoluene, <i>o</i> -xil., metilisobutilchetone, <i>m</i> -etiltoluene, <i>m</i> -xil., 1,2,3-trimetilbenzene, propilene, <i>cis</i> -2-butene, $\beta$ -pinene, 1,3-butadiene
V	< 15 min	2-metil-2-butene, 2,4-dimetil-2-butene, <i>d</i> -limonene

# Radicale ·OH nell'atmosfera

Radicale idrossilico, HO·, è il più importante intermedio di reazione dei processi chimici in atmosfera. Si forma attraverso diversi meccanismi.

In stratosfera:



In troposfera tale fotolisi avviene grazie ad una banda molto stretta di lunghezze d'onda centrata a 300nm (finestra di luce che riesce ad attraversare la stratosfera) che eccita l'ozono (troposferico)

Nella troposfera relativamente non inquinata per fotolisi dell'ozono:



Più del 97% dell'ossigeno atomico reagisce per formare nuovo ozono.  
Meno del 3% porta alla formazione del radicale OH.

# Radicale ·OH nell'atmosfera

Altre sorgenti di radicale OH sono es.:

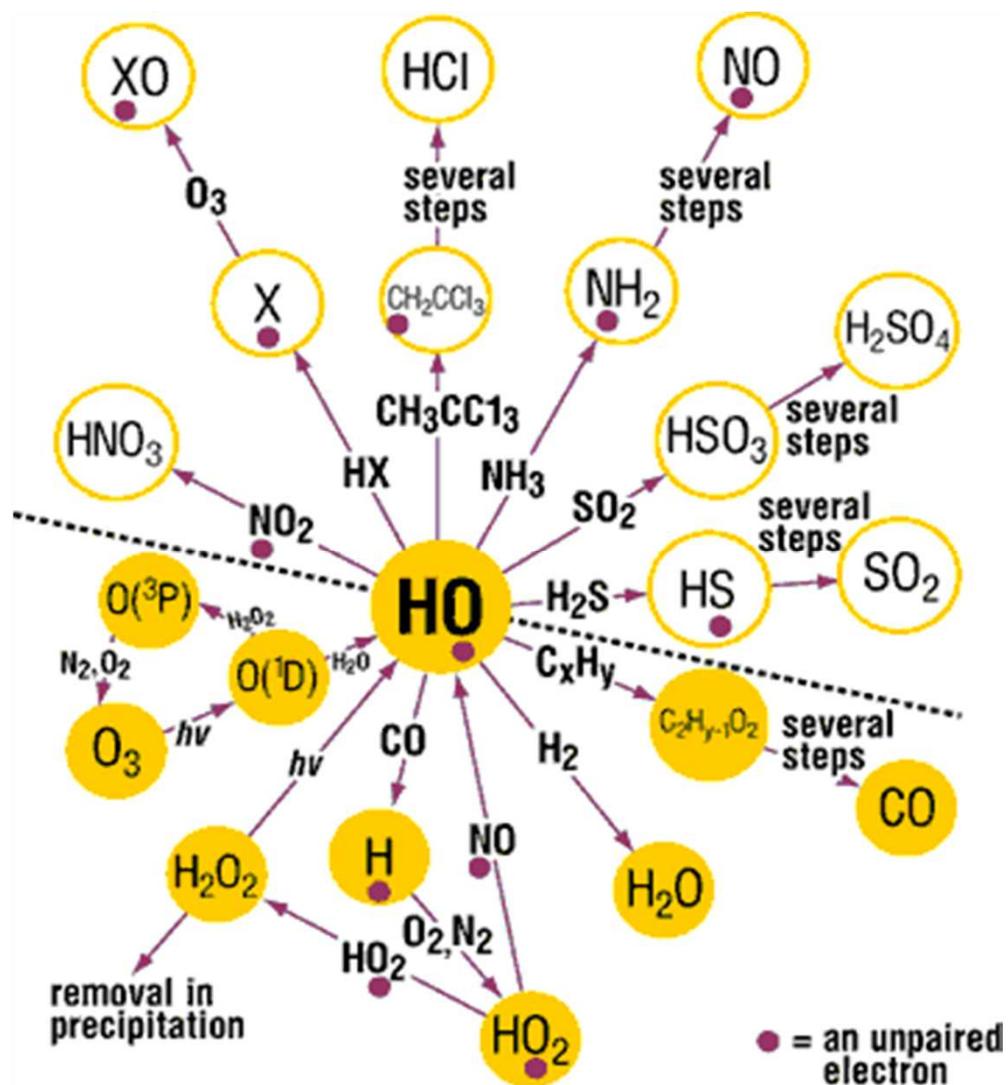


A causa della sua elevata reattività il suo tempo di vita media è meno di un secondo. Ne risulta che la concentrazione in troposfera di HO è molto bassa:  $1 \times 10^5$  a  $2 \times 10^7$  molecole  $\text{cm}^{-3}$ . A livello del mare corrisponde ad un mixing ratio of 0.01 - 1 ppt.

La concentrazione di OH dipende da vari fattori. Poiché la sua esistenza è legata all'attività solare la sua concentrazione mostra un ciclo giornaliero. Inoltre la reazione dell'O<sub>3</sub> per la formazione del radicale necessita la presenza d'acqua. Quest'ultima diminuisce con l'altezza. Quindi ad alte altitudini fredde e secche, la concentrazione di OH tende a diminuire.

Vi sono infine anche alcuni fattori locali che possono influenzare la concentrazione di OH, come ad esempio sorgenti di composti organici come le grandi foreste.

## Reazioni del radicale OH· con altre specie chimiche nella troposfera

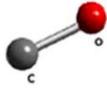


Processi coinvolti nel controllo della concentrazione dei reagenti e prodotti associati alle reazioni con HO·

○ Riserve di specie atmosferiche

Processi largamente coinvolti nel controllo della concentrazione di HO· Nella troposfera

# CO

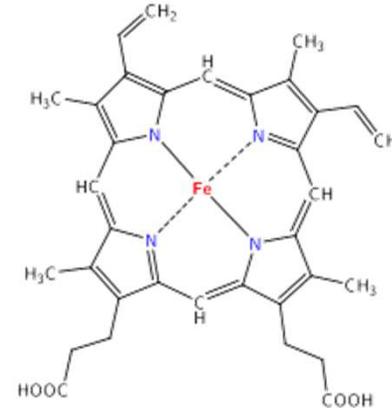


Un primo inquinante da considerare con attenzione è l'ossido di carbonio per le sue caratteristiche di tossicità.

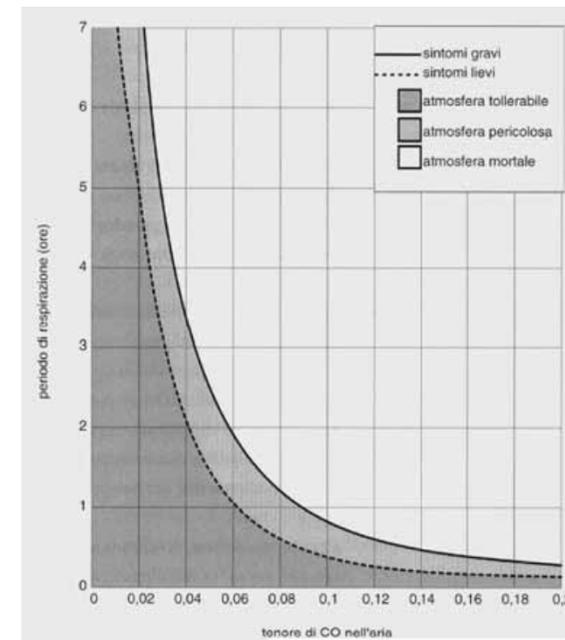
L'ossido di carbonio (CO) o monossido di carbonio è un gas incolore, inodore, infiammabile, e molto tossico.

Gli effetti sull'ambiente sono da considerarsi trascurabili, mentre gli effetti sull'uomo sono particolarmente pericolosi. La sua pericolosità è dovuta alla formazione con l'emoglobina del sangue di un composto fisiologicamente inattivo, la carbossiemoglobina, che impedisce l'ossigenazione dei tessuti.

A basse concentrazioni provoca emicranie, debolezza diffusa, giramenti di testa; a concentrazioni maggiori può provocare esiti letali.



Gruppo eme



# CO

Le principali emissioni naturali sono dovute agli incendi delle foreste, alle eruzioni dei vulcani, alle emissioni da oceani e paludi e all'ossidazione del metano ad opera del OH· e degli idrocarburi in genere emessi naturalmente in atmosfera (es la degradazione della clorofilla nei mesi autunnali libera ~ 20% del carico annuale di CO).

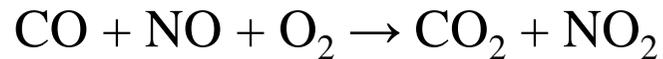
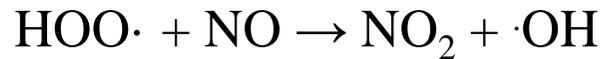
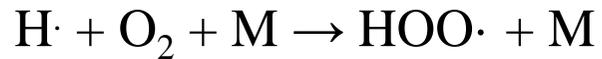
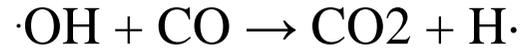
La fonte principale di emissione da parte dell'uomo è costituita **dall'utilizzo dei combustibili fossili** per i motori a scoppio degli autoveicoli e per le attività industriali (soprattutto impianti siderurgici e raffinerie di petrolio).

Nei motori a scoppio, l'utilizzo di miscela povera o di marmitte catalitiche limita le emissioni (CO → CO<sub>2</sub>)

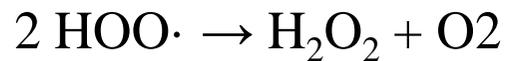


# Ossidazione del CO

In termini quantitativi il 40 % del OH troposferico reagisce con il CO



Se NO ha basse concentrazioni si può formare acqua ossigenata.

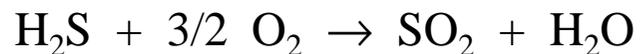
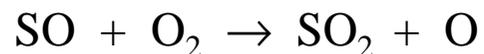
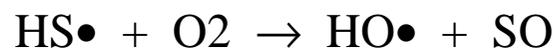
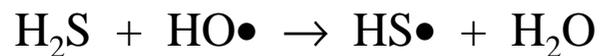


## Composti dello zolfo

Sono soprattutto d'origine antropica per ossidazione dello zolfo nel corso dei processi di combustione delle sostanze che contengono questo elemento (combustione di petrolio e carbone) ed in minor misura naturale: spray marino, decadimento biologico di materiale organico, eruzioni vulcaniche ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

### Acido solfidrico ( $\text{H}_2\text{S}$ )

E' rapidamente ossidato ad  $\text{SO}_2$



## Ossidi di zolfo ( $\text{SO}_2$ , $\text{SO}_3$ )

Normalmente gli ossidi di zolfo presenti in atmosfera sono l'anidride solforosa ( $\text{SO}_2$ ) e l'anidride solforica ( $\text{SO}_3$ ); questi composti vengono anche indicati con il termine comune  $\text{SO}_x$ .

$\text{SO}_2$  - è un gas incolore, irritante molto solubile in acqua e dall'odore pungente.

$\text{SO}_3$  - è prodotto soprattutto dall'ossidazione dell'anidride solforosa. Reagisce con l'acqua, sia liquida che allo stato di vapore, originando rapidamente l'acido solforico. Responsabile in gran parte del fenomeno delle piogge acide.

Dato che la reazione di ossidazione che conduce alla formazione dell'anidride solforica è molto lenta, e data la reattività di questo composto con l'acqua, in genere la concentrazione dell'anidride solforica varia fra l'1 e il 5% della concentrazione del biossido di zolfo (che viene considerato l'inquinante di riferimento).

Le reazioni che coinvolgono gli ossidi di zolfo sono influenzati da T, umidità, intensità della luce, trasporto atmosferico e caratteristiche della superficie della particelle.

# Reazioni del biossido di zolfo in atmosfera

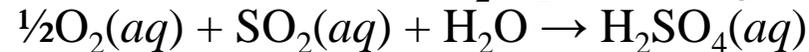
Principale reazione di ossidazione di SO<sub>2</sub> in fase gassosa:



Eccetto in atmosfere relativamente secche, SO<sub>2</sub> è probabilmente ossidato all'interno di goccioline d'acqua, seguendo un percorso complesso: trasporto in fase acquosa di SO<sub>2</sub> e dell'ossidante, idrolisi ed ionizzazione di SO<sub>2</sub> e ossidazione da parte di un agente quale H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>, O<sub>3</sub>.



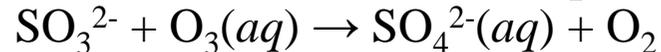
In assenza di specie catalitiche, la reazione con O<sub>2</sub>(aq) non è significativa:



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> è un'importante agente ossidante:



Con ozono reagisce velocemente lo ione solfito (più lentamente HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>2</sub>):



L'ossidazione di SO<sub>2</sub> nelle goccioline è più rapida in presenza di NH<sub>3</sub>

Alcuni ioni disciolti (Fe<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>) possono catalizzare l'ossidazione di SO<sub>2</sub>

# Composti dell'AZOTO

Pur essendo presenti in atmosfera diverse specie di Azoto per quanto riguarda l'inquinamento dell'aria si fa quasi esclusivamente riferimento al termine NO<sub>x</sub> che sta ad indicare la somma pesata del monossido di azoto (NO) e del biossido di azoto (NO<sub>2</sub>).

## Ossidi di azoto in atmosfera

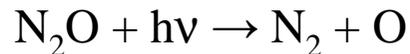


## Protossido di azoto

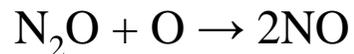
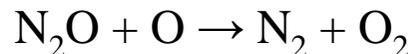
N<sub>2</sub>O (anestetico, usato nelle bombole) ~ 0.3 ppm in atm. non inquinata

Reagisce prevalentemente nella stratosfera:

reazione fotochimica:



con ossigeno atomico:



Incide sulla riduzione dello strato di ozono.

# NO e NO<sub>2</sub>

**L'ossido di azoto (NO)** è un gas incolore, insapore ed inodore. E' prodotto soprattutto nel corso dei processi di combustione ad alta temperatura assieme al biossido di azoto (che costituisce meno del 5% degli NO<sub>x</sub> totali emessi). Viene poi ossidato in atmosfera.

**Il biossido di azoto** è un gas tossico di colore giallo-rosso, dall'odore forte e pungente e con grande potere irritante; è un energico ossidante, molto reattivo e quindi altamente corrosivo.

Esiste nelle due forme N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (forma dimera) e NO<sub>2</sub> che si forma per dissociazione delle molecole dimere. Il colore rossastro dei fumi è dato dalla presenza della forma NO<sub>2</sub> (che è quella prevalente). Il ben noto colore giallognolo delle foschie che ricoprono le città ad elevato traffico è dovuto per l'appunto al biossido di azoto.

**Sorgenti naturali:** essenzialmente decomposizioni organiche anaerobiche che riducono i nitrati a nitriti; i nitriti in ambiente acido formano acido nitroso che, essendo instabile, libera ossidi di azoto. Da segnalare anche l'azione dei fulmini, gli incendi e le emissioni vulcaniche.

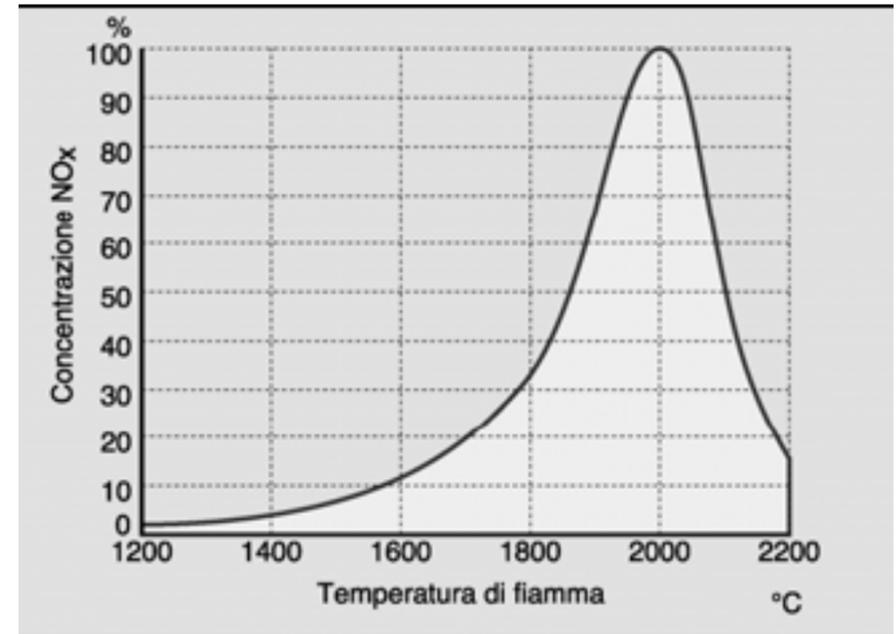
**Sorgente Antropica:** la principale fonte antropogenica di ossido di azoto è data dalle combustioni ad alta temperatura, come quelle che avvengono nei motori degli autoveicoli: l'elevata temperatura che si origina durante lo scoppio provoca la reazione fra l'azoto dell'aria e l'ossigeno formando monossido di azoto.

La quantità prodotta è tanto più elevata quanto maggiore è la temperatura di combustione e quanto più veloce è il successivo raffreddamento dei gas prodotti, che impedisce la decomposizione in azoto ed ossigeno.

## NO e NO<sub>2</sub>

Gli ossidi di azoto possono generarsi attraverso tre distinti meccanismi:

- **produzione "termica"** da azoto atmosferico, che si sviluppa in zone dove si supera la soglia di 1600°C raggiungendo condizioni energetiche sufficienti ad attivare la reazione dell'azoto molecolare dell'aria con l'ossigeno;



- **produzione da "prompt NO"**, in cui i composti radicalici che si formano dalla dissociazione dell'idrocarburo combustibile, la cui concentrazione risulta particolarmente ricca sul fronte di fiamma, attaccano l'azoto atmosferico.
- **produzione da azoto del combustibile**, processo che si realizza solo nel caso il combustibile impiegato contenga azoto;

# Reazioni in atmosfera di NO<sub>x</sub>

In atmosfera gli ossidi di azoto sono coinvolti in diversi cicli fotochimici. Il monossido può essere convertito da ossidanti (quali perossidi) in NO<sub>2</sub>. Entrambi gli **ossidi possono essere convertiti negli acidi corrispondenti**.

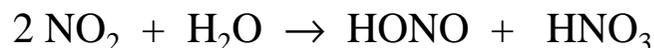
- *Acido nitroso* (HNO<sub>2</sub>) si forma durante la notte secondo la reazione



e fotolizza alla luce costituendo una fonte di radicali HO•:



oppure si forma in fase acquosa per idrolisi di NO<sub>2</sub>



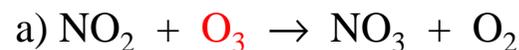
L'acido Nitroso decompone rapidamente in soluzione



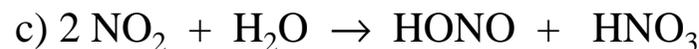
Oppure



- *Acido nitrico* (HNO<sub>3</sub>): il biossido di azoto ne é il principale precursore



nelle ore diurne l'efficienza di tale processo è ridotta dalle reazioni :



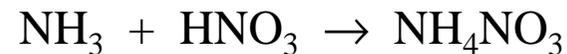
(in fase acquosa)

HNO<sub>3</sub> per l'elevata tensione di vapore può essere presente in fase gassosa; **può poi condensare a nitrato particellare**. Data la sua notevole solubilità è più facilmente incorporato in fase acquosa.

## Ammoniaca (NH<sub>3</sub>):

È emessa da microrganismi, decadimento di rifiuti animali, trattamento di liquami, lavorazione di carbone ed ammoniaca, perdite da sistemi di refrigerazione.

È la sola base solubile in acqua presente a livelli significativi in atmosfera e, con gli ioni Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, contribuisce alla **neutralizzazione degli acidi** che vi si trovano, formando però sali molto corrosivi:



# TEMPI DI VITA MEDI di alcuni inquinanti atmosferici

## RADICALI

*La concentrazione totale dei radicali è determinata dal bilancio tra velocità di produzione e di scomparsa in seguito alle reazioni con gli altri inquinanti.*

Le concentrazioni giornaliere di queste specie sono dunque molto variabili poiché dipendono dal livello d'inquinamento atmosferico, dal periodo del giorno, dalla copertura del cielo, dalla concentrazione di aerosols che influenzano la trasmissione delle radiazioni solari in atmosfera

$\text{HO}\cdot$   $\Rightarrow$  concentrazione media:  $5 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6$  molecole  $\text{cm}^{-3}$

$\text{HOO}\cdot$   $\Rightarrow$  concentrazione media:  $1 \cdot 10^7 - 5 \cdot 10^8$  molecole  $\text{cm}^{-3}$

## BIOSSIDO di ZOLFO

$\text{SO}_2$   $\Rightarrow$  Tempo di vita medio: 10 – 13 giorni

## OSSIDI di AZOTO

$\text{NO}_2$   $\Rightarrow$  Tempo di vita medio: 1 giorno

Il suo tempo di dimezzamento in seguito a fotolisi è di 85 secondi a  $40^\circ$  di latitudine

$\text{NO}_3$   $\Rightarrow$  Tempo di vita medio: 3 secondi

In seguito a fotolisi

# Smog

Smog è un termine generale riferito all'**inquinamento atmosferico in cui la visibilità è parzialmente oscurata da particolato e/o aerosol liquido.**

La parola deriva da Smoke e Fog

Ci sono due tipi di Smog:

**Smog classico** (tipo Londra) costituito da una miscela di fumo e nebbia (*smoke + fog*) impregnata di SO<sub>2</sub>. E' associato all'uso dei **combustibili fossili** quali il **carbone**. In presenza di umidità le particelle carboniose possono fungere da nuclei di condensazione di goccioline d'acqua formando una **nebbia irritante**.

Nel 1952 a Londra vi furono 4000 morti a causa dello smog persistente.

**Smog fotochimico (o ossidante)** è quel fenomeno atmosferico che viene prodotto dall'**azione della radiazione solare (in particolare, la componente UV) sugli ossidi di azoto e sugli idrocarburi** emessi durante i processi di combustione, come quelli che avvengono in molti impianti industriali e negli autoveicoli. Tale fenomeno è particolarmente evidente durante periodi di scarso rimescolamento atmosferico.

Lo **smog fotochimico** è un particolare inquinamento dell'aria che **si produce nelle giornate caratterizzate da condizioni meteorologiche di stabilità e di forte insolazione.**

Questo particolare smog si può facilmente individuare per il suo **caratteristico colore che va dal giallo-arancio al marroncino**, colorazione dovuta alla presenza nell'aria di grandi quantità di **biossido di azoto**. I composti che costituiscono lo smog fotochimico sono sostanze tossiche per gli esseri umani, per gli animali ed anche per i vegetali, inoltre sono in grado di degradare molti materiali diversi per il loro forte potere ossidante.

**Condizioni** ambientali per l'instaurarsi dei processi che portano allo smog fotochimico:

- **la presenza della luce solare (che funge da catalizzatore);**
- **una temperatura di almeno 18°C, necessaria perché molte delle reazioni del processo di formazione dello smog fotochimico richiedono specifiche energie di attivazione (garantite dalla temperatura relativamente alta);**
- **la presenza di composti organici volatili (VOC)- Questo gruppo comprende sostanze come il benzene, l'etanolo ed il tricloroetano e miscele come la benzina e la trementina. La loro presenza nell'aria è dovuta principalmente alla combustione incompleta dei combustibili fossili, all'evaporazione di solventi e di carburanti ed alla combustione del materiale vegetale. I VOC vengono anche prodotti in seguito alla volatilizzazione di composti organici naturali come i terpeni (gli eucaliptus, ad esempio, ne rilasciano una quantità significativa).**
- **la presenza di ossidi di azoto.**

Gli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) e i composti organici volatili (VOC), emessi nell'atmosfera da molti processi naturali od antropogenici, vanno incontro ad un complesso sistema di reazioni fotochimiche indotte dalla luce ultravioletta presente nei raggi del sole; il tutto porta alla formazione di ozono (O<sub>3</sub>), perossiacetil nitrato (PAN), perossibenzoil nitrato (PBN), aldeidi e centinaia di altre sostanze. Tali **inquinanti secondari** vengono indicati col nome collettivo di smog fotochimico perché sono generati da reazioni chimiche catalizzate dalla luce e costituiscono la componente principale dello smog che affligge molte città ed aree industrializzate

Gli ossidi di azoto vengono emessi principalmente nel corso dei processi di combustione, con le emissioni degli autoveicoli che utilizzano i combustibili fossili (sia benzina che gasolio), con la combustione di legna e gas in stufe e cucine e con l'incenerimento dei rifiuti.

Una parte significativa di NO<sub>x</sub> deriva anche dagli incendi boschivi, dall'azione dei fulmini e dai vari processi microbiologici. In ogni caso, le **emissioni naturali** di VOC e di NO<sub>x</sub> sono in genere diffuse in zone estese, tanto che i danni provocati da questi inquinanti risultano secondari.

Al contrario le **emissioni prodotte dall'uomo** sono concentrate in aree ben definite. Gli ossidi di azoto ed i composti organici volatili sono infatti fra i componenti principali delle emissioni nelle aree urbane e le città poste nelle aree geografiche caratterizzate da radiazione solare intensa e temperatura elevata (ad es. quelle dell'area del Mediterraneo) costituiscono le candidate ideali allo sviluppo di episodi di inquinamento fotochimico acuto, soprattutto in estate, nelle ore centrali della giornata, in presenza di alta insolazione e bassa velocità del vento.

# Ciclo Fotostazionario dell'Ozono troposferico

Le condizioni che comportano il manifestarsi dello smog fotochimico si innescano durante **il traffico di prima mattina** quando le emissioni degli scarichi degli autoveicoli delle persone che vanno al lavoro contribuiscono all'aumento della presenza in atmosfera di idrocarburi e ossidi di azoto (monossido e biossido).

L'azione della luce del sole causa:

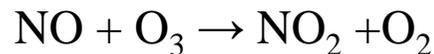


Questa reazione avviene molto più velocemente man mano che aumenta l'irraggiamento solare.

Gli atomi di ossigeno che si formano possono reagire per produrre l'ozono:



L'ozono a sua volta può reagire con l'ossido nitrico per produrre biossido di azoto e ossigeno



Queste tre reazioni costituiscono il cosiddetto **ciclo fotostazionario dell'ozono** e, di per sé, mantengono la **concentrazione dell'ozono ad un livello stabile** e non inquinante tramite un equilibrio dinamico.

Il ciclo fotostazionario avviene solamente in presenza della luce del sole, **di notte l'ozono viene infatti consumato nel corso di altri processi.**

# Smog Fotochimico

I radicali OH reagiscono con gli idrocarburi volatili e gli ossidi di azoto presenti nelle emissioni di scarico degli autoveicoli formando varie sostanze come le aldeidi, i nitrati organici e gli idrocarburi ossidati (ROx).

Gli ROx possono reagire con il monossido di azoto provocando l'aumento della concentrazione di biossido di azoto



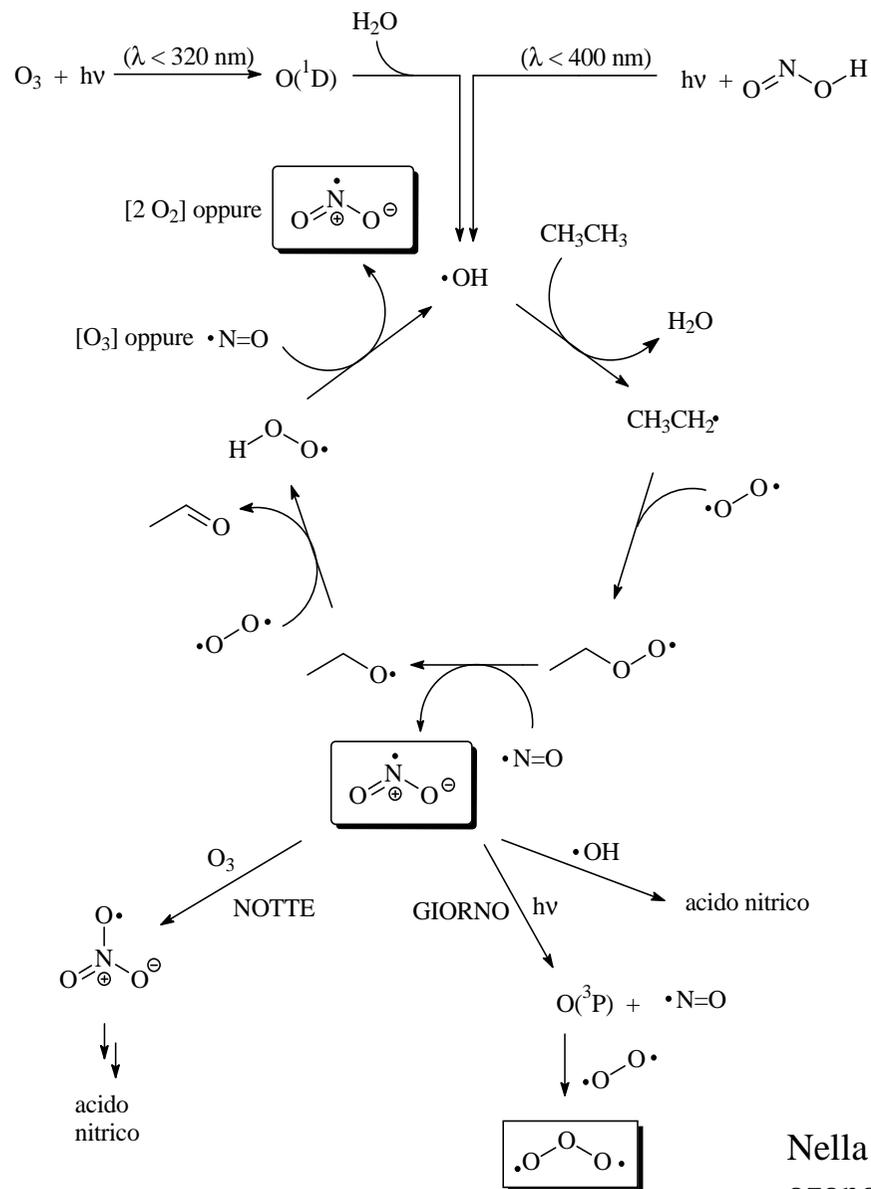
*La formazione di biossido di azoto tramite una via che non implica la rimozione dell'ozono troposferico (tipica del ciclo fotostazionario), fa sì che la concentrazione dell'ozono aumenti, fino al raggiungimento di valori che possono risultare tossici.*

*Parte del biossido di azoto può reagire con vari idrocarburi volatili per formare composti chimici tossici come il perossiacetil-nitrato (PAN).*

Il risultato di tutte queste reazioni consiste in quello che viene definito smog fotochimico.

Man mano che compare lo smog, la visibilità diminuisce per l'effetto di deviazione della luce provocato dagli aerosol che si formano.

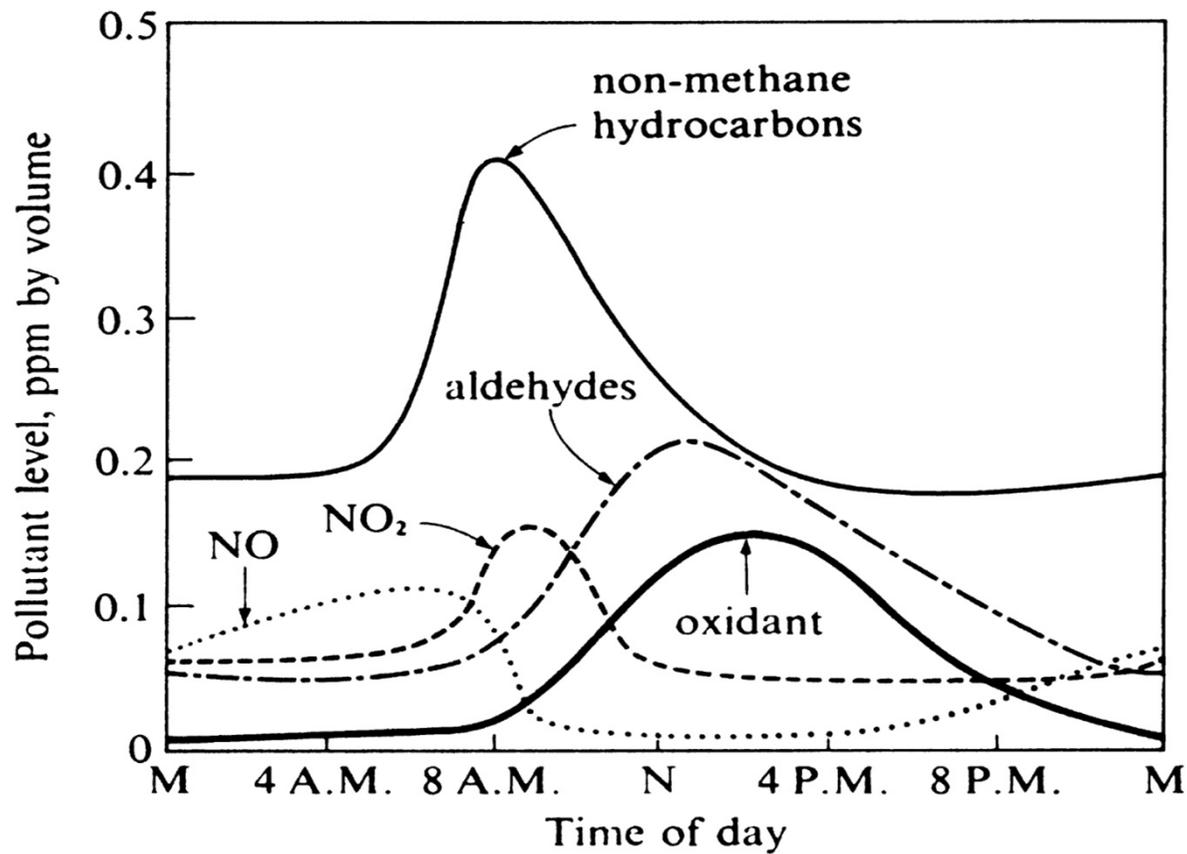
I principali cicli troposferici dell'ozono, dell' NO<sub>2</sub> e dei VOC (esemplificati dall'etano).



Nella troposfera la principale sorgente di ozono è rappresentata dall'ossigeno atomico messo a disposizione dalla fotolisi del biossido di azoto.

# Meccanismi di formazione Smog fotochimico

Composizione giornaliera dello smog fotochimico:



# Composti che subiscono fotolisi in atmosfera

1) Il più importante è  $\text{NO}_2$ :



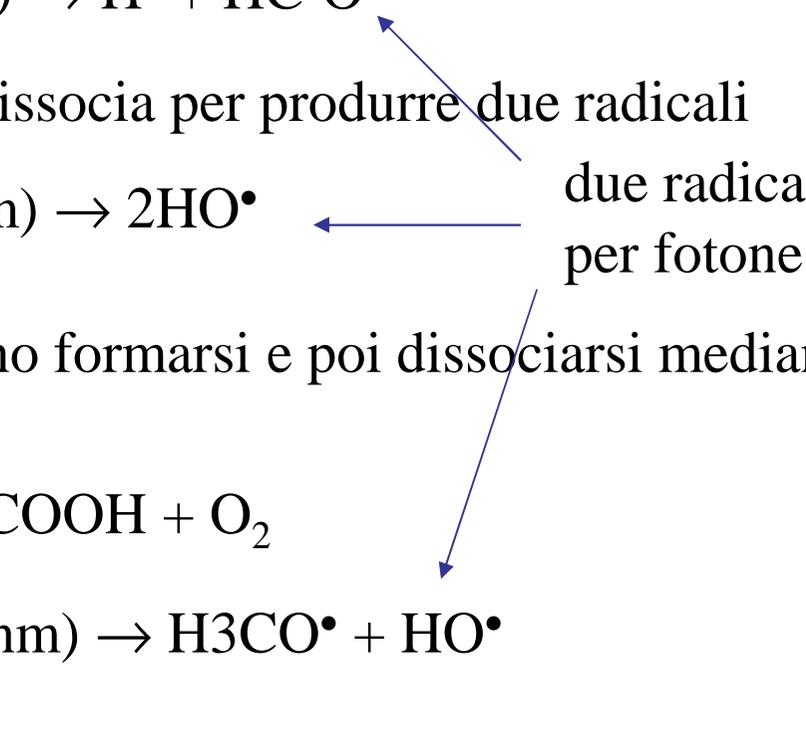
2) La fotodissociazione che segue, per ordine di importanza, è quella dei composti carbonilici, in particolare la formaldeide:



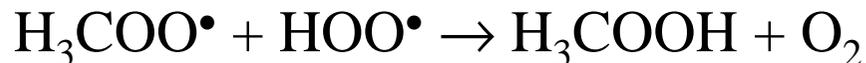
3) Il perossido di idrogeno si fotodissocia per produrre due radicali idrossili:



due radicali liberi  
per fotone assorbito



4) Infine, perossidi organici possono formarsi e poi dissociarsi mediante le reazioni seguenti:

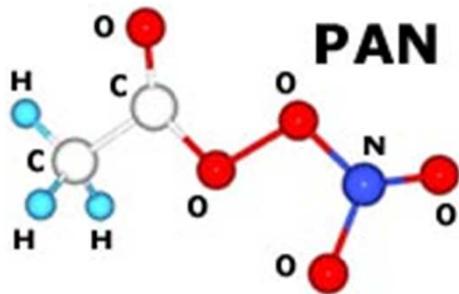


# Origine dello smog fotochimico

Radicali  $\text{OH}\cdot$  reagiscono con idrocarburi volatili e ossidi di azoto formando varie sostanze: aldeidi, nitrati organici e idrocarburi ossidati ( $\text{ROx}$ ).

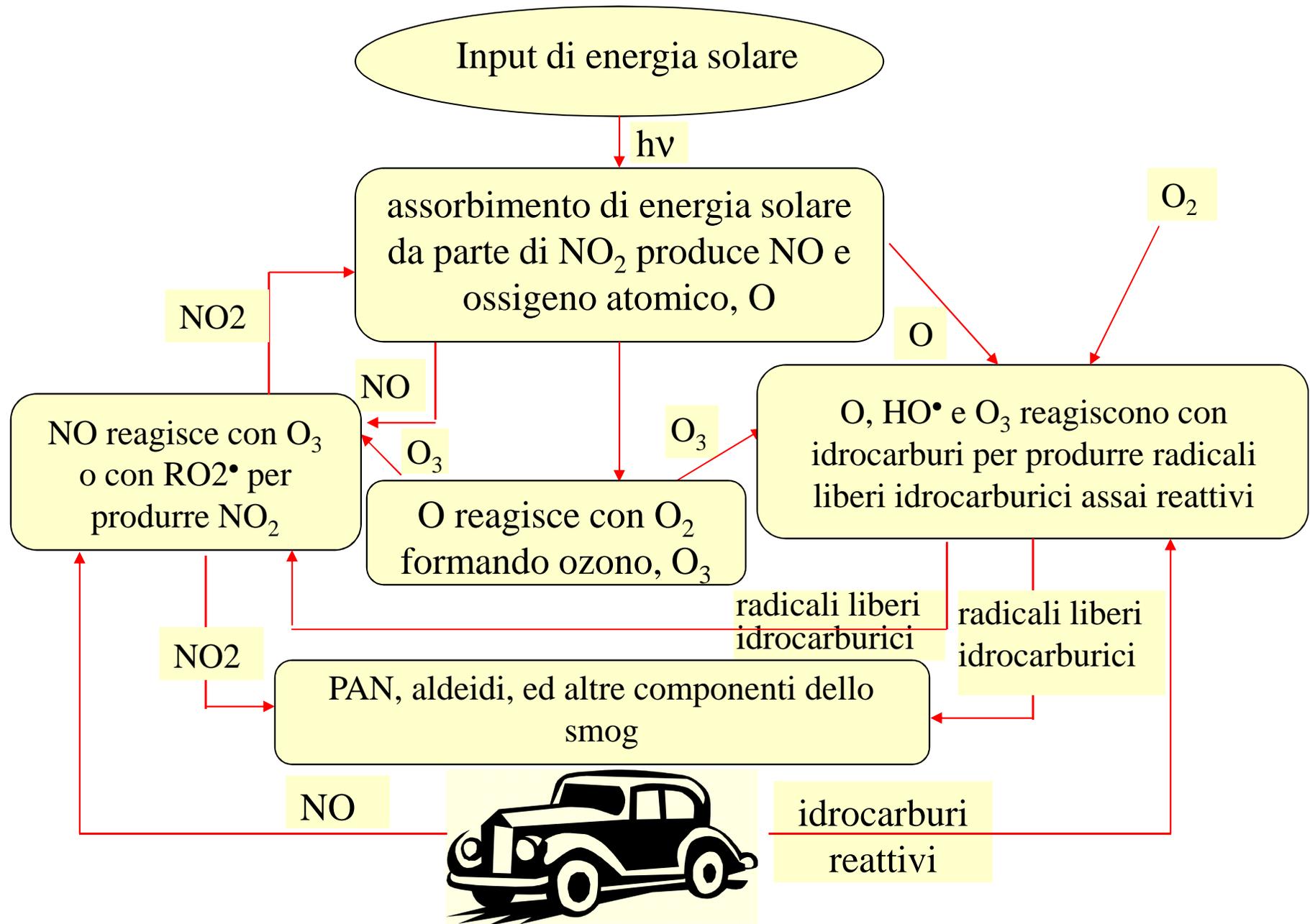
$\text{ROx}$  possono reagire con  $\text{NO}$  provocando un'aumento della conc. di  $\text{NO}_2$ .

La formazione di  $\text{NO}_2$  tramite una via che non implica la rimozione dell' $\text{O}_3$  (tipica del ciclo fotostazionario), fa sì che la conc. di  $\text{O}_3$  aumenti, fino al raggiungimento di valori che possono risultare tossici.



Parte del biossido di azoto può reagire con vari idrocarburi volatili per formare composti chimici tossici come il perossiacetil nitrato (PAN).

# Schema generalizzato di formazione dello smog fotochimico

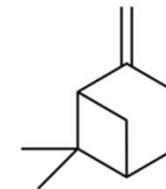


# REATTIVITÀ DEGLI IDROCARBURI

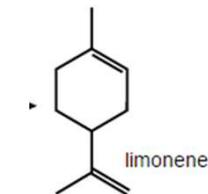
La reattività degli idrocarburi è basata soprattutto sulla interazione con il radicale ossidrile. Esempi di reattività relativa:

Metano: ha la minor reattività (tempo di mezza vita atmosferico  $> 10$  giorni); gli viene assegnato un valore di reattività di 1.0 (ma dà contributo importante a reazioni di fotolisi, a causa della sua elevata concentrazione in atmosfera).

$\beta$ -pinene: prodotto da alberi di conifere ed altra vegetazione, è circa 9000 volte più reattivo del metano.



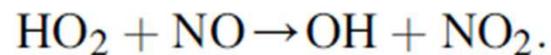
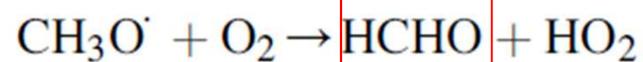
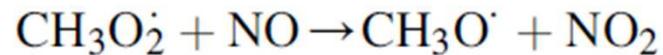
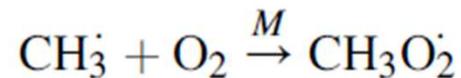
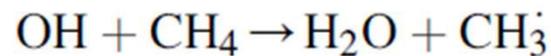
*d*-limonene: prodotto naturale, è circa 19000 volte più reattivo del metano.



Quelli meno reattivi (ad es., propano) possono causare la formazione di smog anche molto lontano dal punto di rilascio.

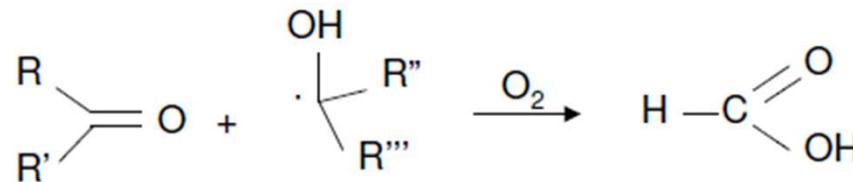
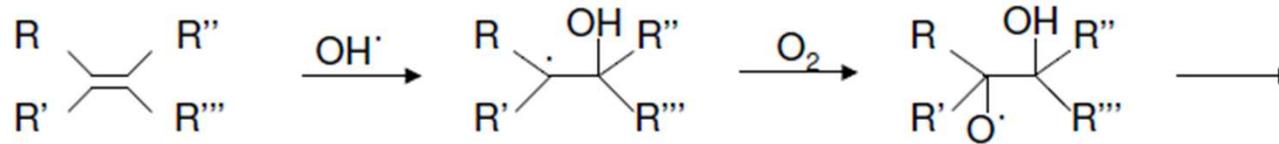
# REATTIVITÀ DEGLI IDROCARBURI

Il più semplice esempio di degradazione dei VOC è il metano. La chimica della troposfera incontaminata è dominata dalla chimica del metano e dai suoi prodotti di degradazione: formaldeide (**HCHO**) e monossido di carbonio (**CO**). In presenza di NO possono avvenire le seguenti reazioni:



# REATTIVITÀ DEGLI IDROCARBURI

Reazioni con ALCHENI (da prodotti petrolchimici o naturali: etilene, isoprene, terpeni) con addizione al doppio legame:



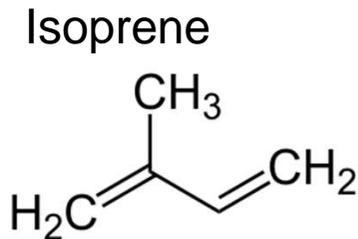
## Atmospheric VOCs from Natural Sources

**Table 5** Typical air concentrations (ppbv) of isoprene and monoterpenes from selected terrestrial sites

Compound	Georgia <sup>75</sup>	Niwot Ridge <sup>70</sup>		Italy <sup>72</sup>	France <sup>73</sup>	Appalachian <sup>74</sup>
	Forest	3 km Rocky Mountains		Rome	Rural	Mountains
	S	S	A	S	S	A
Isoprene	1.4	0.63	0.11		0.19	<0.1–1.1
$\alpha$ -Pinene	0.8	0.05–0.14	0.07	1.5		0.03–0.05
$\beta$ -Pinene	0.43	0.97–0.08	0.07	0.18		
$\Delta^3$ -Carene	0.9	0.05		0.06		
Camphene	0.09	0.04				
Sabinene						
D-Limonene	0.08	0.03–0.05	0.05	0.04		
$\beta$ -Myrcene	0.068					
p-Cymene						

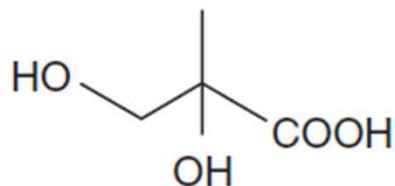
  

Compound	Brazil <sup>76</sup>		South eastern US <sup>53</sup>		Southwest Scotland <sup>14</sup>	
	Amazon basin Forest		Rural		Sitka spruce Forest	
	S	A	S (04:00)	S (16:00)	AD	AN
Isoprene	2.04	5.45	0.9	6.3	0.59	0.302
$\alpha$ -Pinene	0.1	0.2	0.75	0.3	0.027	0.025

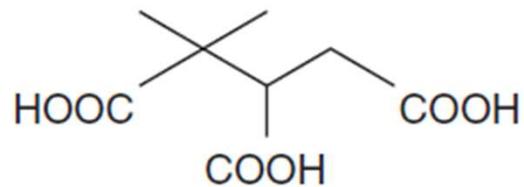


## *Prodotti di ossidazione di VOC biogeneci in troposfera*

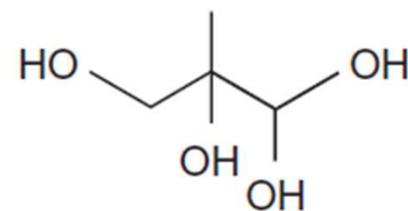
L'ossidazione in fase gassosa di *BVOCs* (VOC di origine biogenica) porta alla formazione di un *gran numero di composti semivolatili*. In particolare l'isoprene sembra essere ampiamente coinvolto nelle reazioni ossidative con l'O<sub>3</sub> troposferico.



2-methylglyceric acid



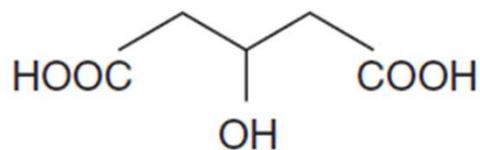
3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid (MBTCA)



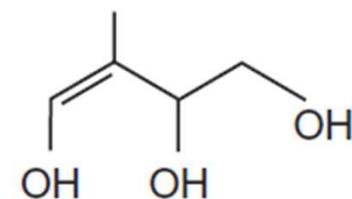
2-methylthreitol and  
2-methylerythritol



Pinic acid



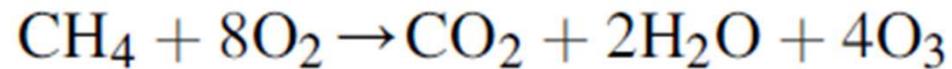
3-hydroxyglutaric acid



cis-2-methyl-1,3,4-  
trihydroxy-1-butene

Produzione di Smog fotochimico dall'ossidazione di idrocarburi.

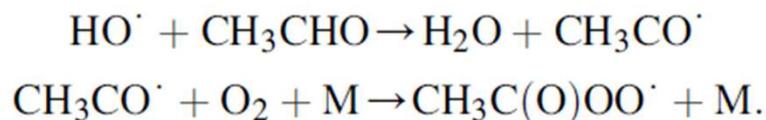
Quant'è la **quantità di O<sub>3</sub> generata** come sottoprodotto del processo di ossidazione di idrocarburi da parte dell'OH e catalizzata dagli NO<sub>x</sub>?



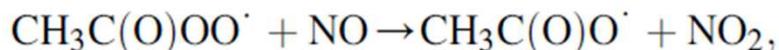
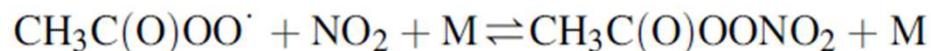
# Formazione dei perossiacetil nitrati

La formazione dei perossiacetil nitrati (PAN). È associata alla degradazione ossidativa di numerosi composti organici (Es. Trans-butene, propene, butano, toluene...).

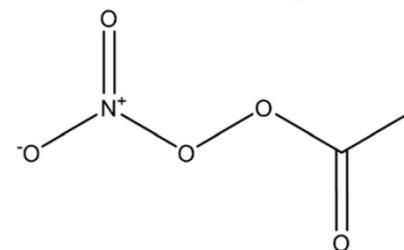
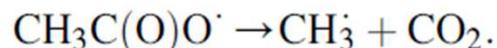
Si formano durante gli eventi estivi di smog fotochimico e hanno un ruolo importante nel trasporto degli NO<sub>x</sub> nella troposfera.



In atmosfera inquinata vi sono 2 possibili reazioni competitive del radicale acetilperossido :



Quest'ultima reazione procede poi velocemente a:



Struttura chimica del PAM.

Esso è considerato una riserva di NO<sub>x</sub> e ha la capacità di trasportare NO<sub>x</sub> in ambienti remoti.

Inoltre non essendo rimossi durante la notte possono favorire eventi di smog fotochimico fornendo NO<sub>2</sub>

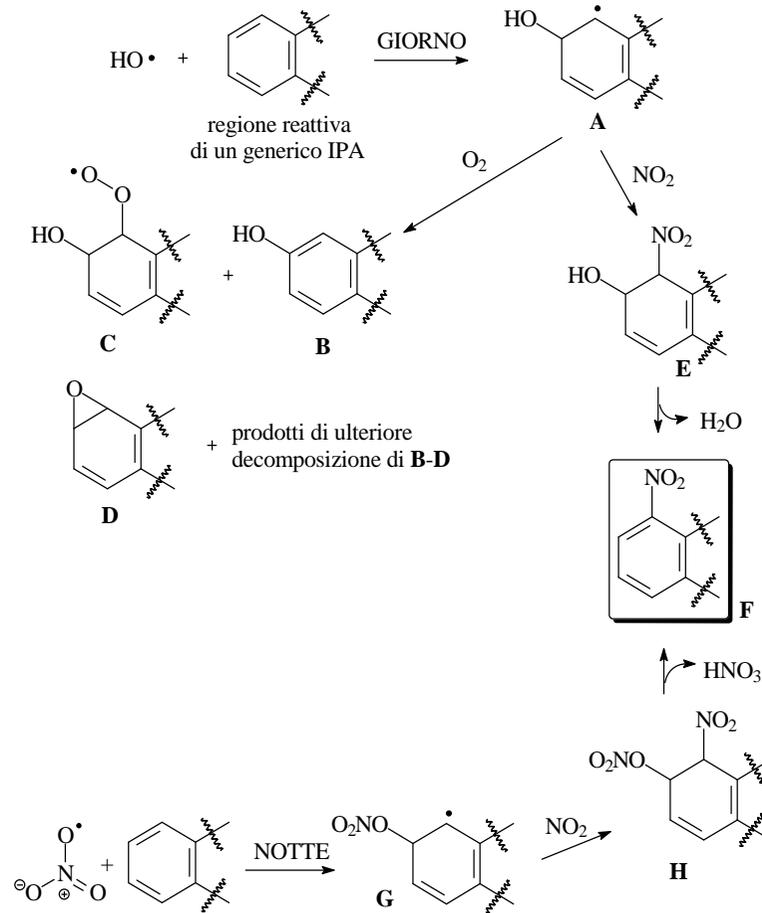
## Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted atmosphere: An important reservoir for nitrogen oxides

Based on the measured atmospheric distributions of ethane and propane (at midlatitudes in the northern hemisphere) and a simplified mechanism for their oxidation, it is predicted that acetaldehyde, acetone, and PAN [ $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ ] are ubiquitous components of the troposphere and the lower stratosphere. Average **acetaldehyde** concentrations (from ethane oxidation) of **22 parts per trillion (ppt), 3 ppt, and 7 ppt**; average **acetone** concentrations (from propane oxidation) of **111 ppt, 15 ppt, and 3 ppt** and average **PAN** concentrations of **17 to 34 ppt, 90 to 360 ppt, and 40 to 85 ppt** are estimated for the lower troposphere (~ 2 km), upper troposphere (~ 9 km), and the lower stratosphere (~ 15 km), respectively.

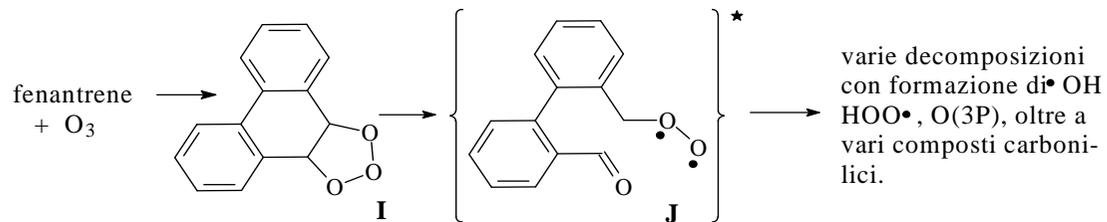
These calculations suggest that in the troposphere, **nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) contained in their organic form may be as much or more abundant as their inorganic form**. This organic form of reactive nitrogen is in chemical equilibrium [ $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO} + \text{NO}_2$ ] with inorganic  $\text{NO}_2$  and acts as reservoir of inorganic  $\text{NO}_x$ .



# Esempio di reazioni di decomposizione ossidativa in troposfera degli IPA.



Nitro IPA  
 Alta tossicità



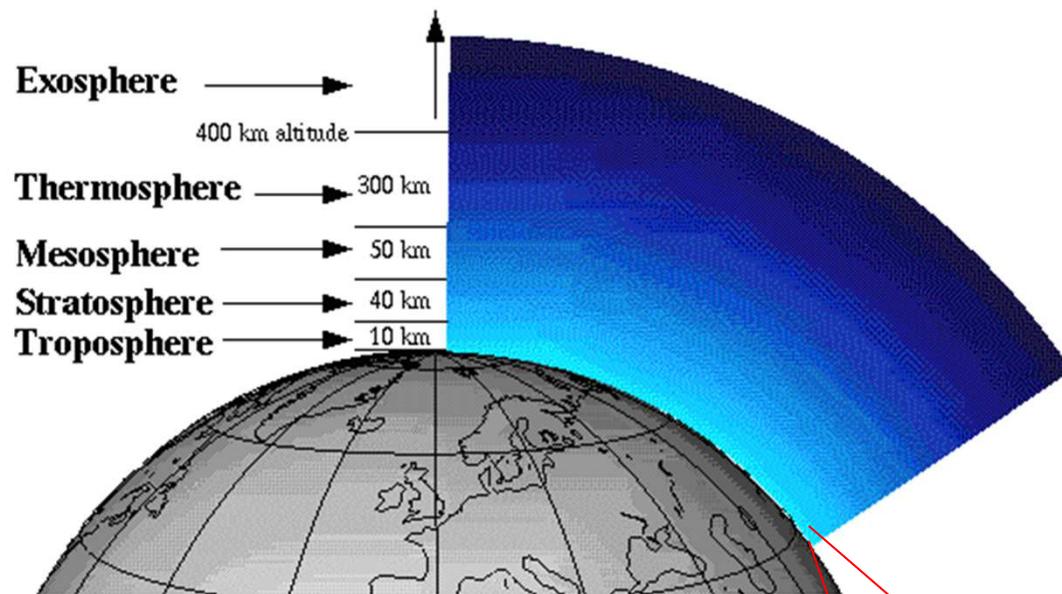


Con il termine aerosol si intende il sistema completo delle particelle liquide o solide e del gas che le ospita...

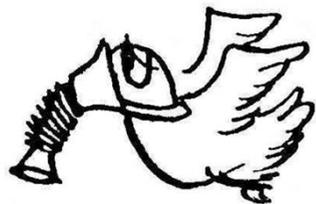
**Il particolato atmosferico (PM) è costituito da una miscela molto complessa di particelle discrete in fase solida, liquida di natura organica o inorganica.**

E' caratterizzato da una bassa velocità di deposizione tale da rimanere sospeso in atmosfera per un certo tempo

E' originato da diversi tipi di sorgenti e possono presentare proprietà chimiche, fisiche, termodinamiche e morfologiche molto differenti sia nel tempo che nello spazio.



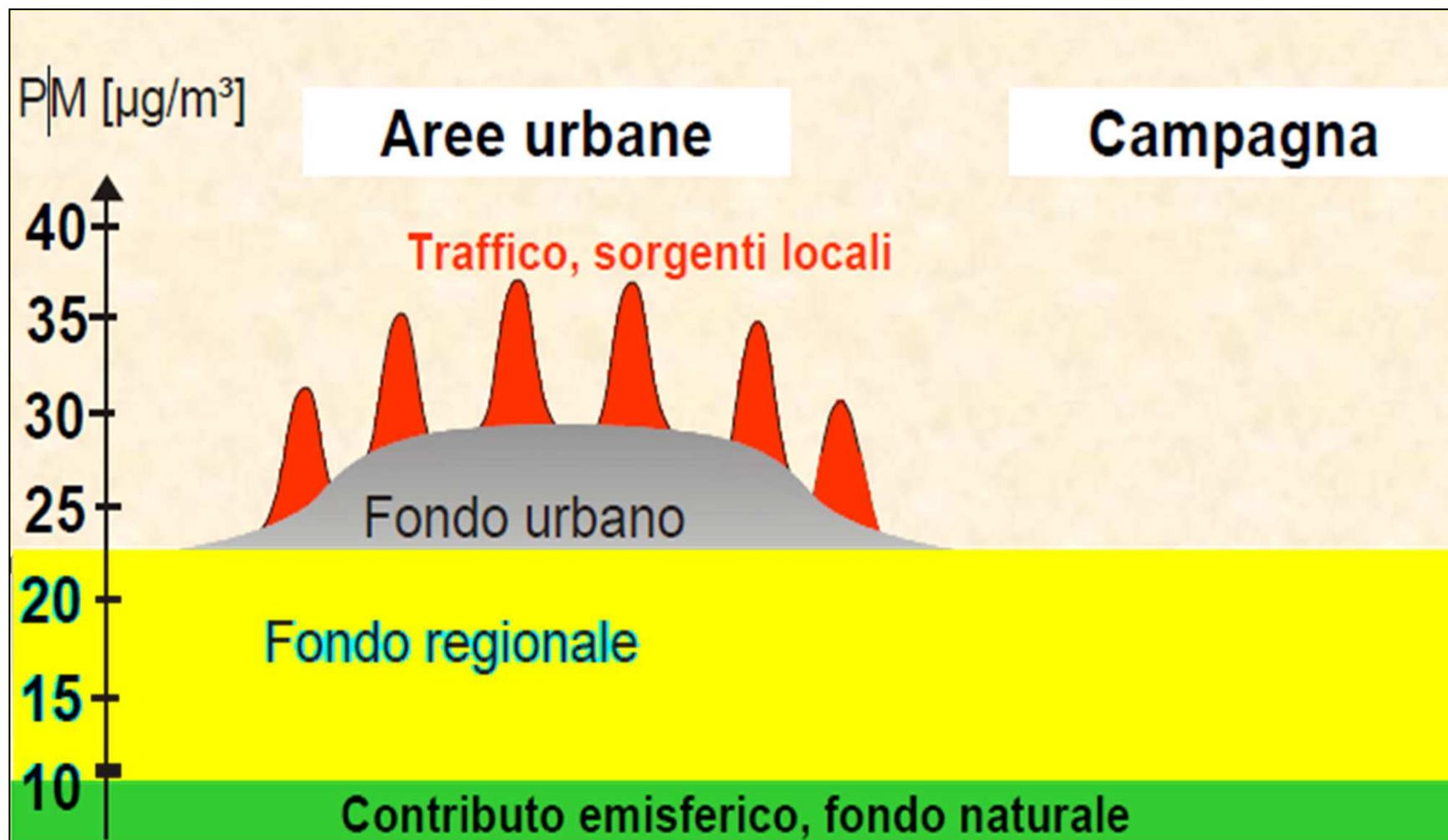
Da poche centinaia di metri a qualche km



Le concentrazioni di particolato atmosferico variano da alcune decine ad alcune centinaia di  $\mu\text{g}/\text{m}^3$



## Diversi Contributi al PM in atmosfera.





**Particolato atmosferico**

**Origine primaria**  
Emesso direttamente tal quale

**Origine secondaria**  
Formato attraverso reazioni chimiche o processi di aggregazione fisica che avvengono in atmosfera



# Formazione delle particelle

Dimensione e composizione sono determinati dall'origine del particolato che può essere naturale o antropica. In questo secondo caso la variabilità composizionale e dimensionale è assai più elevata.

Le particelle possono essere emesse direttamente tal quali (primarie) o formarsi attraverso reazioni chimiche o processi di aggregazione fisica che avvengono in atmosfera (secondarie).

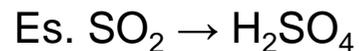
## Particelle primarie

Tra le particelle primarie ritroviamo quelle generate per azione meccanica del vento quali aerosol marino e polveri prodotte da risospensione di materiale fine depositato a terra su qualsiasi superficie (rocce, terreno, strade, foglie ecc), ceneri prodotte da processi di combustione, ecc.

La concentrazione delle particelle primarie dipende dal loro tasso di emissione, trasporto, dispersione e dal tasso di rimozione dall'atmosfera.

## Particelle secondarie:

I processi di formazione delle particelle secondarie comprendono la condensazione di vapori derivati da reazioni chimiche di precursori in fase gassosa in atmosfera, le reazioni di gas liberi, adsorbiti o disciolti. I processi secondari possono dar luogo sia alla formazione di nuove particelle sia all'aggiunta di materiale particolato su particelle preesistenti.



# Formazione delle particelle

Possono avere origine da **processi fisici** e **processi chimici**.

## Processi fisici

Da fonti naturali, come spray marino, polvere sollevata dal vento, polvere vulcanica.

Da fonti antropiche, come frantumazione di carbone o minerali, formazione di spray nelle torri di raffreddamento, sollevamento di polvere da suolo dovuta ad attività agricole.

## Processi chimici

La maggior parte è costituita da processi di combustione:

centrali elettriche (combustibile fossile), inceneritori, forni, camini e stufe, motori a combustione interna, incendi di foreste, attività vulcaniche.

Hanno solitamente dimensioni  $< 1 \mu\text{m}$  e sono molto importanti perché più rapidamente trasportate negli alveoli polmonari.

Veicolano molti metalli pesanti tossici.

## *Sorgente primaria* Origine Crostale

polveri prodotte da risospensione di materiale fine depositato a terra



Specie chimiche  
più abbondanti:

Allumino-Silicati

Carbonati

Solfati

Al, Mg, Ca, Si, Fe

100-500 Tg/anno

*Sensore MODIS del 16 luglio 2003 relativa al trasporto di polvere dal Sahara che dopo aver attraversato il Mediterraneo raggiunge le regioni settentrionali italiane*

## *Sorgente primaria*    Spray Marino

Tra le particelle primarie ritroviamo quelle generate per azione meccanica del vento quali aerosol marino...



300-2000  
Tg/anno

Cloro	55%
Sodio	31%
Magnesio	3,8%
Zolfo	2,6%
Potassio	1,1%

*Sorgente primaria*

Eruzioni  
Vulcaniche

Specie chimiche  
più abbondanti:

35-300 Tg/anno

Al, Si, Fe, S, C



*Sorgente primaria*

## Incendi

Prodotti derivanti da combustione di biomasse, spesso a causa degli incendi boschivi che si verificano in estate.



Specie più  
abbondanti:

Carbonio organio

Carbonio  
elementare

Potassio

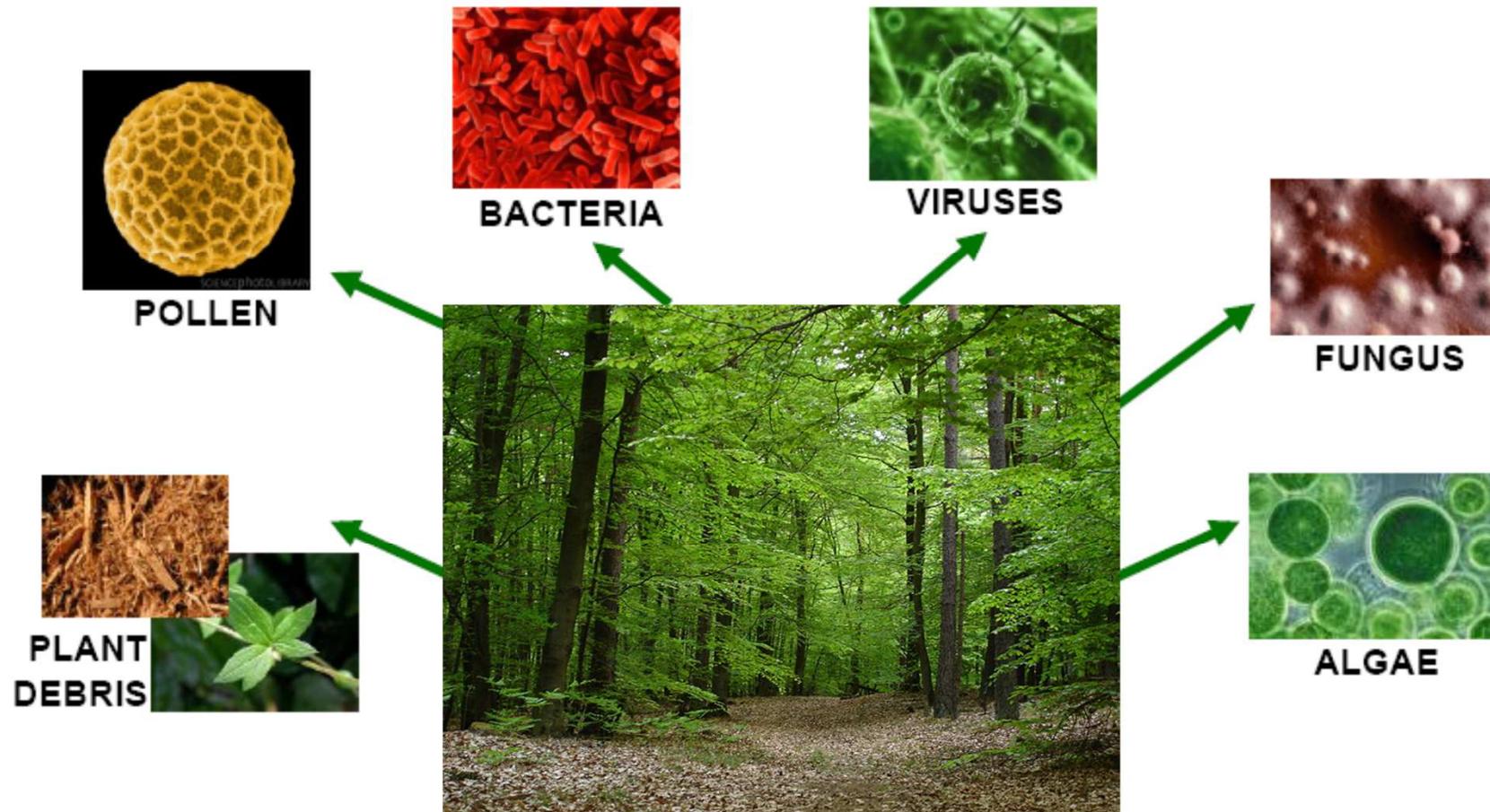
Zolfo

3-150 Tg/anno

Incendi sull'Italia meridionale MODIS del 25 luglio 2007

*Sorgente primaria*

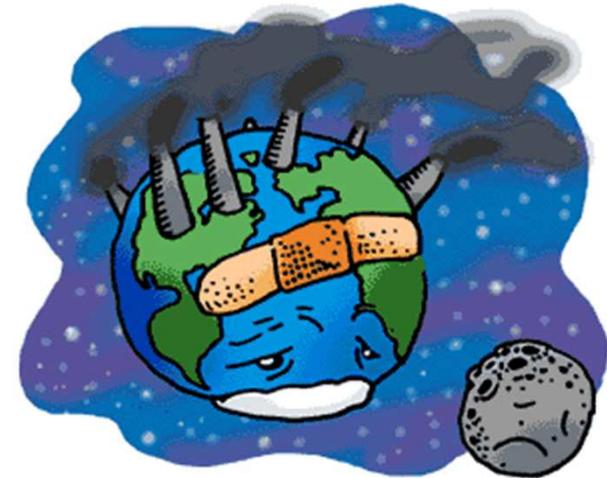
## Particolato biogenico



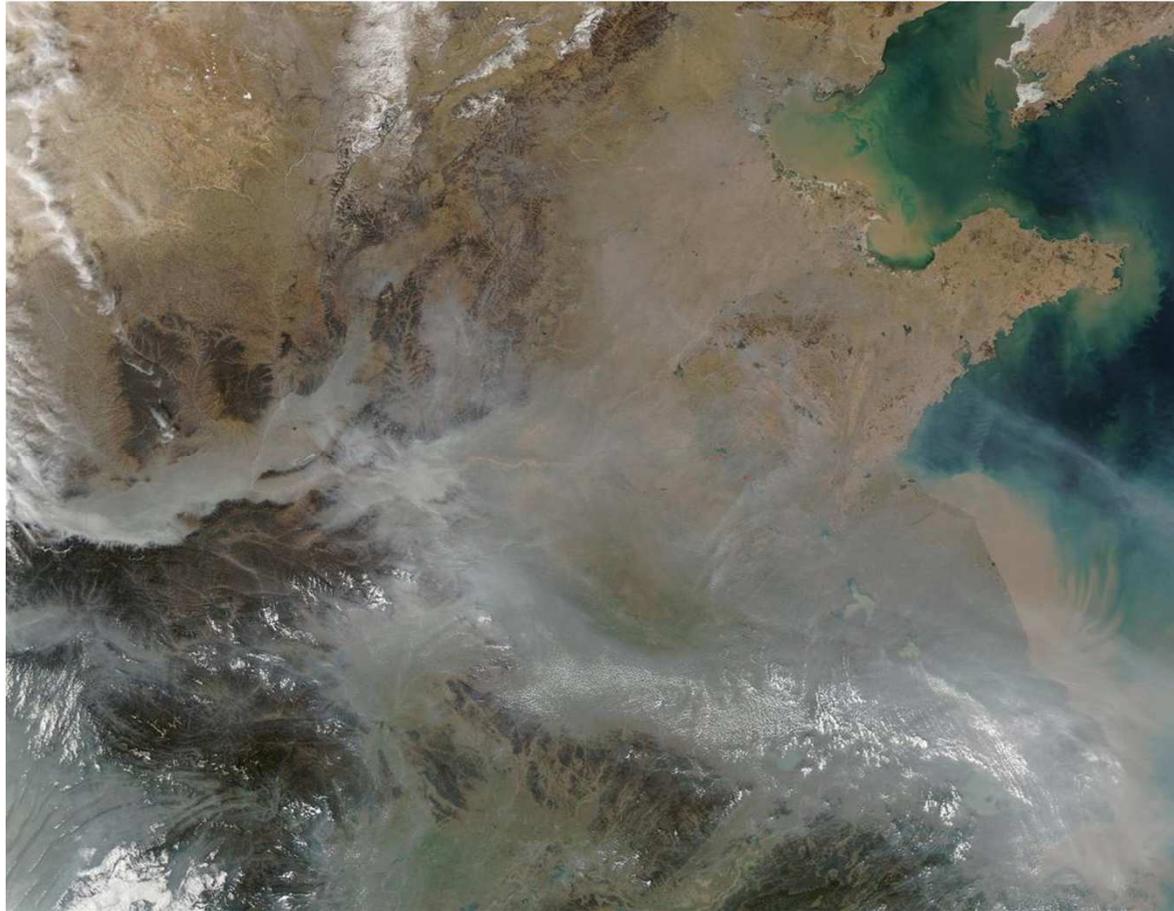
*Sorgente primaria*

Emissioni antropogeniche

Traffico  
Attività Industriali  
Centrali termoelettriche  
Gestione rifiuti



Utilizzo di **combustibili fossili** può avere un ruolo importante nel fornire precursori per la formazione di particolato secondario

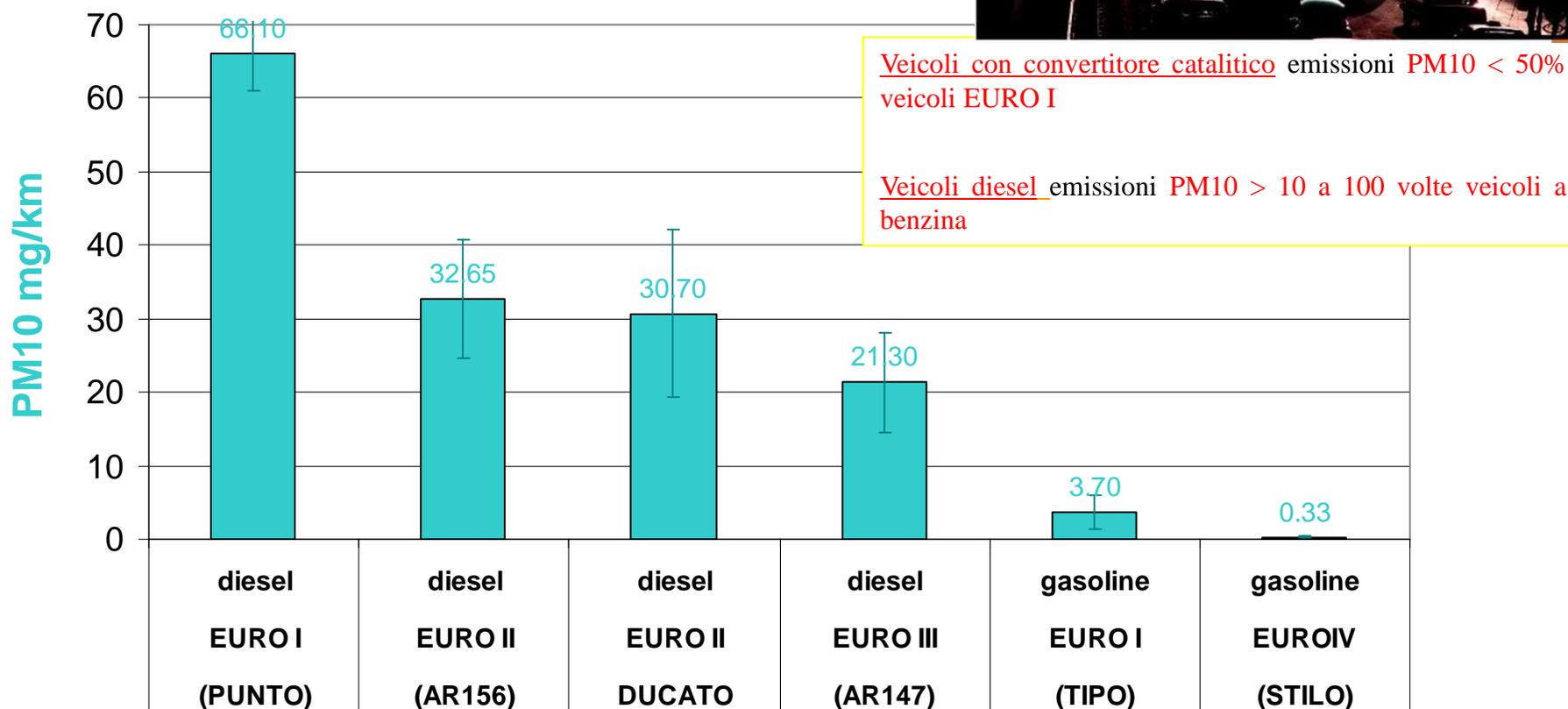


Satellite image of particulate pollution over Beijing, China.  
*MODIS*

Sorgente primaria

## SORGENTE TRAFFICO

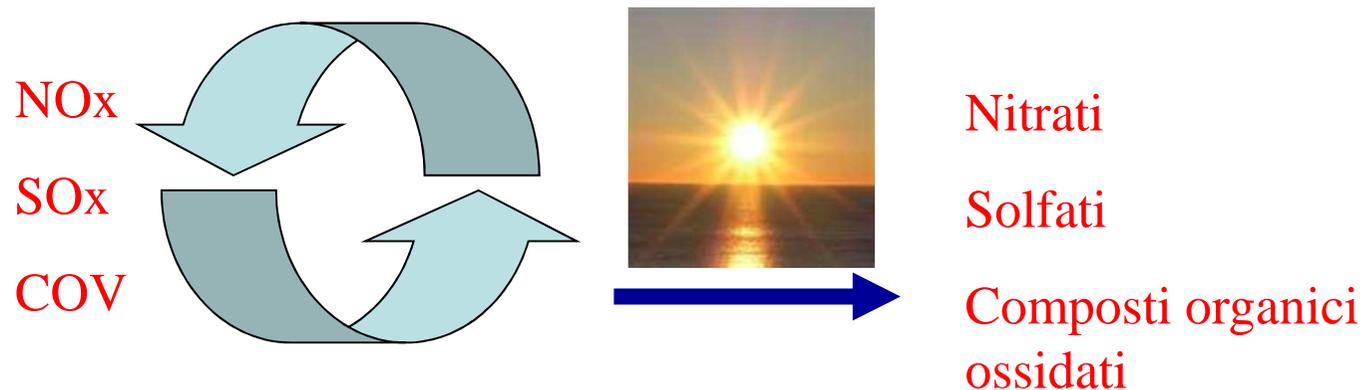
Fattori di emissione diversi autoveicoli: diesel e benzina, e a differente livello tecnologico (EURO1-EURO4)



## Particolato secondario

I processi di formazione delle particelle secondarie comprendono la condensazione di vapori derivati da reazioni chimiche di precursori in fase gassosa in atmosfera, le reazioni di gas liberi, adsorbiti o disciolti. I processi secondari possono dar luogo sia alla formazione di nuove particelle sia all'aggiunta di materiale particolato su particelle preesistenti.

### Reazioni fotochimiche ossidative...



A causa della molteplicità di fattori che possono intervenire nella formazione dell'aerosol secondario l'identificazione delle sorgenti che emettono i precursori di queste specie risulta più difficile rispetto a quella delle particelle primarie.

# Perché è importante studiare il Particolato atmosferico?

Interazione con gli organismi viventi (piante, animali, Uomo)



Interazione con i beni architettonici

Interazione con la luce solare



Gli effetti del particolato atmosferico, a parità di concentrazione, dipendono fortemente da...

Dimensione



Composizione chimica



## Distribuzione dimensionale del PM

10 nm (particolato ultrafine) - 100  $\mu\text{m}$  diametro (particelle giganti).

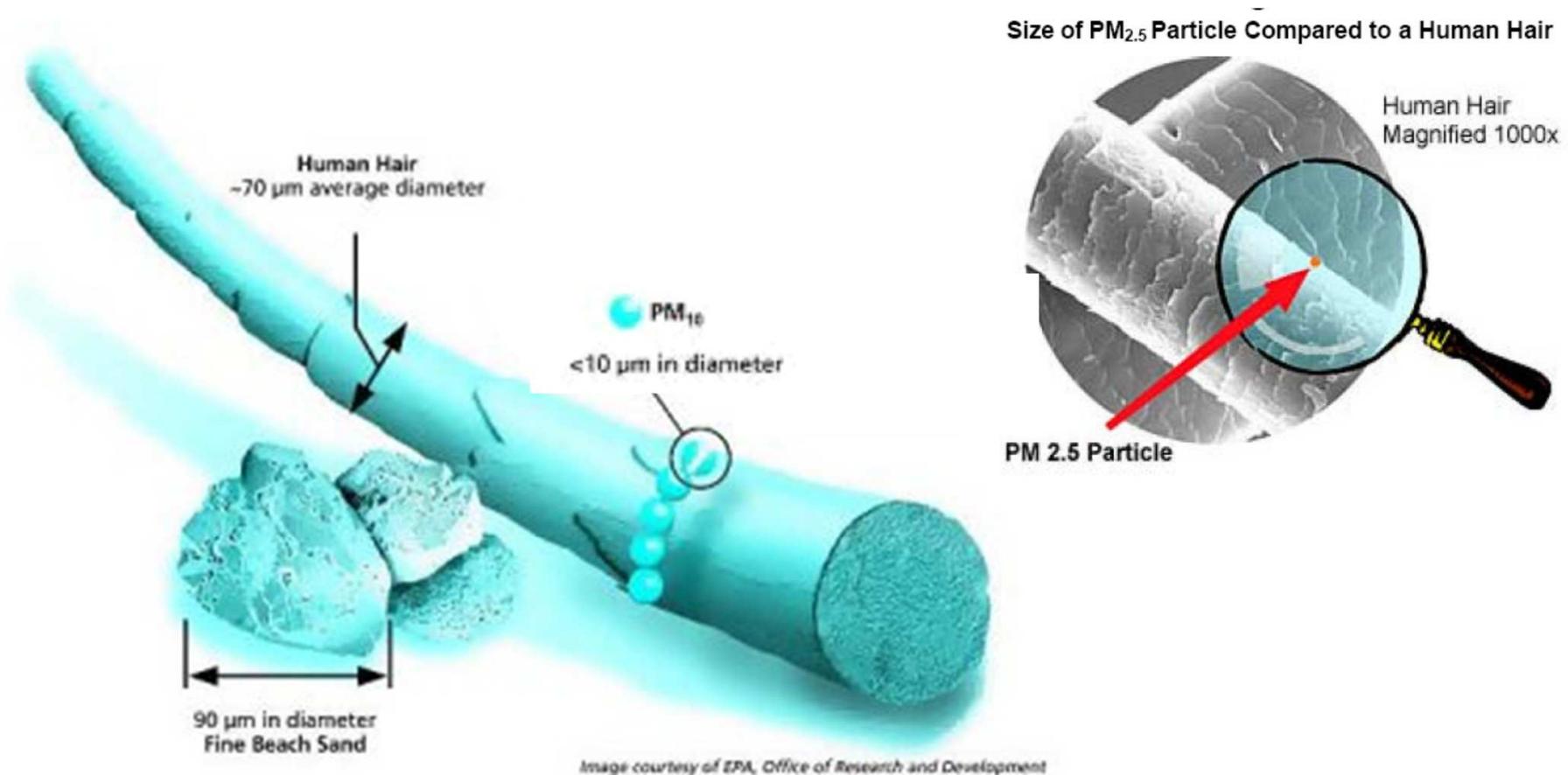
Per fornire un'idea comparativa con la vita quotidiana il range dimensionale equivale a quello tra una formica e una mongolfiera



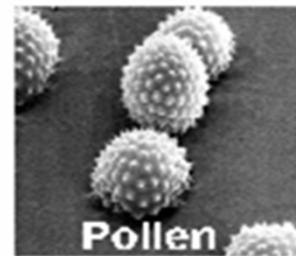
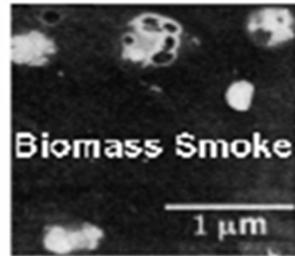
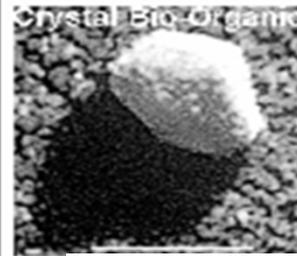
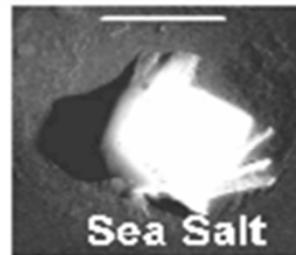
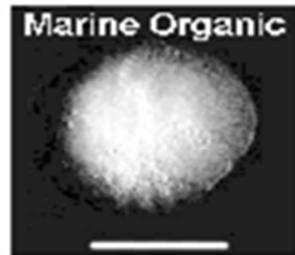
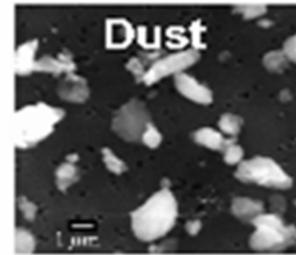
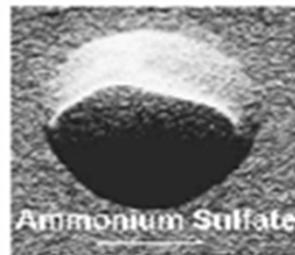
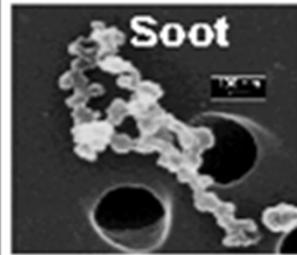
Particelle con dimensioni superiori a 100  $\mu\text{m}$  sono rare in atmosfera poiché la loro massa è tale da farle depositare rapidamente al suolo.

# Distribuzione dimensionale del PM

10 nm (particolato ultrafine) - 100  $\mu\text{m}$  diametro (particelle giganti).



G  
A  
S



Distribuzione  
Dimensionale  
Modale

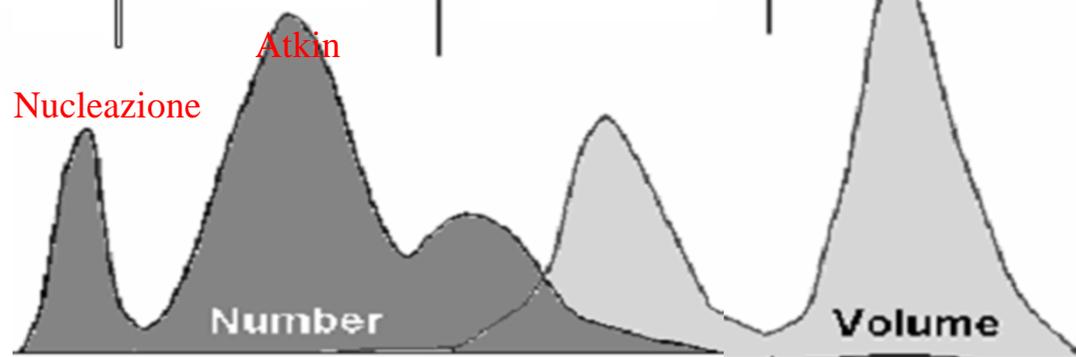
Ultrafini

Accumulazione

Grossolane

Nucleazione

Atkin



1

10

100

1000

10000

Diametro delle particelle nm

W.E. Wilson, Judith C. Chow, Candis Claiborn, Wei Fusheng, Johann Engelbrecht, John G. Watson  
«*Monitoring of particulate matter outdoors*» Chemosphere 49 (2002) 1009–1043

<http://charlie.ambra.unibo.it/didattica/docs/bioc-ing/ParticulateMatter/Monitoring%20of%20particulate%20matter%20outdoors.pdf>

Recent studies of the size and composition of atmospheric particulate matter (PM) have demonstrated the usefulness of separating atmospheric PM into its fine and coarse components. The need to measure the mass and composition of fine and coarse PM separately has been emphasized by research in exposure, epidemiology, and toxicology of atmospheric PM. This paper provides a background on the size distribution and properties of PM relevant to the differences between fine and coarse particles. Various decisions that must be made when deciding how to separate, collect, and measure PM are discussed. Techniques for monitoring fine and coarse particles, including the US Federal Reference Method for PM<sub>2.5</sub> and several techniques for PM<sub>10-2.5</sub>, are presented. Problems encountered in collecting semivolatile PM and in weighing atmospheric PM collected on a filter are described. Continuous monitoring methods for PM mass and for PM components (carbon, nitrate, and sulfate) are described and brief descriptions are given of analytical techniques for the chemical characterization of collected PM. This information should be especially useful for environmental workers familiar with monitoring methods for total suspended particles or PM<sub>10</sub> but who will need to measure PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10-2.5</sub> in the future.

# Classificazione Modale

- 1- Nucleazione: particelle molto piccole ( $0.01 \mu\text{m}$ ) formano con acqua minute goccioline
- 2-Accumulazione: le piccole goccioline coagulano per dare particelle con diametri compresi tra  $0.1$  e  $1 \mu\text{m}$
- 3-Grossolano: particelle provenienti dalle disintegrazioni oceaniche e ambientali

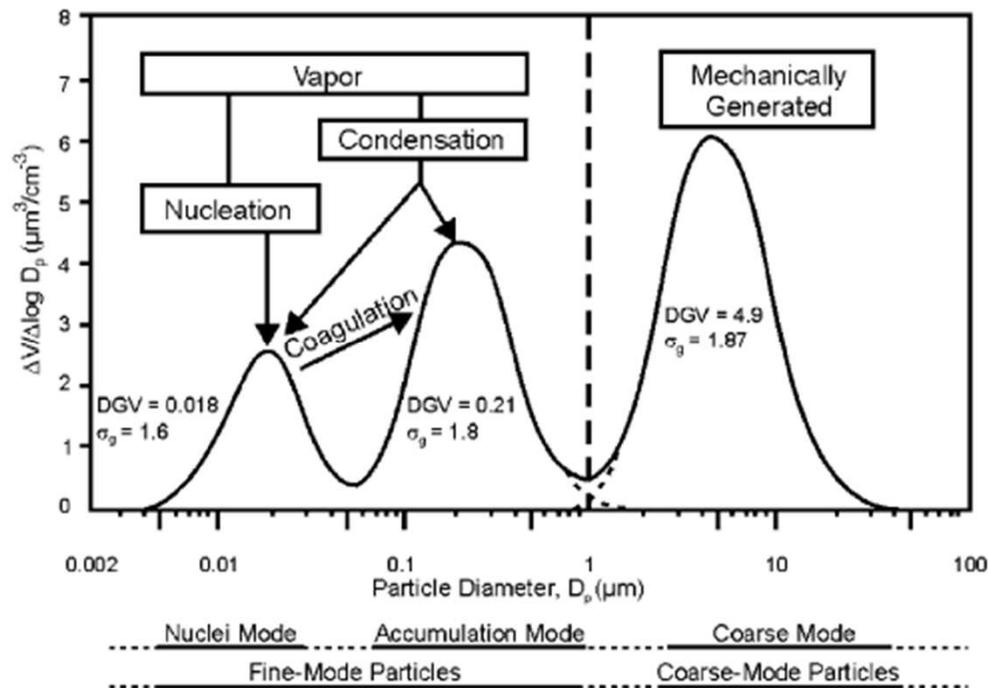
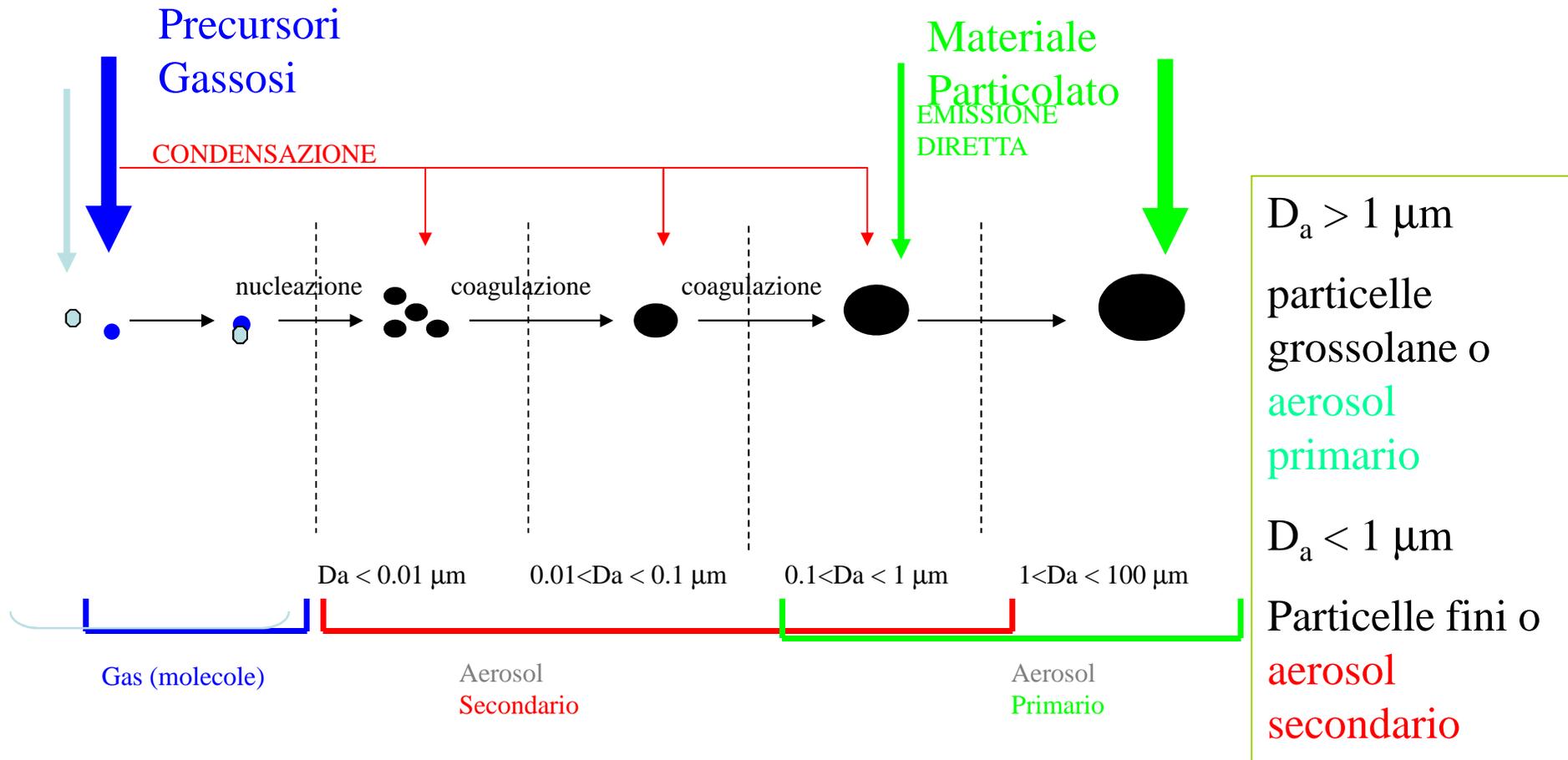


Fig. 1. Volume size distribution, measured in traffic, showing fine-mode and coarse-mode particles and the nuclei and accumulation modes within the fine-particle mode. DGV (geometric mean diameter by volume, equivalent to volume median diameter) and  $\sigma_g$  (geometric standard deviation) are shown for each mode. Also shown are transformation and growth mechanisms (e.g., nucleation, condensation, and coagulation) (adapted from Wilson and Suh, 1997).

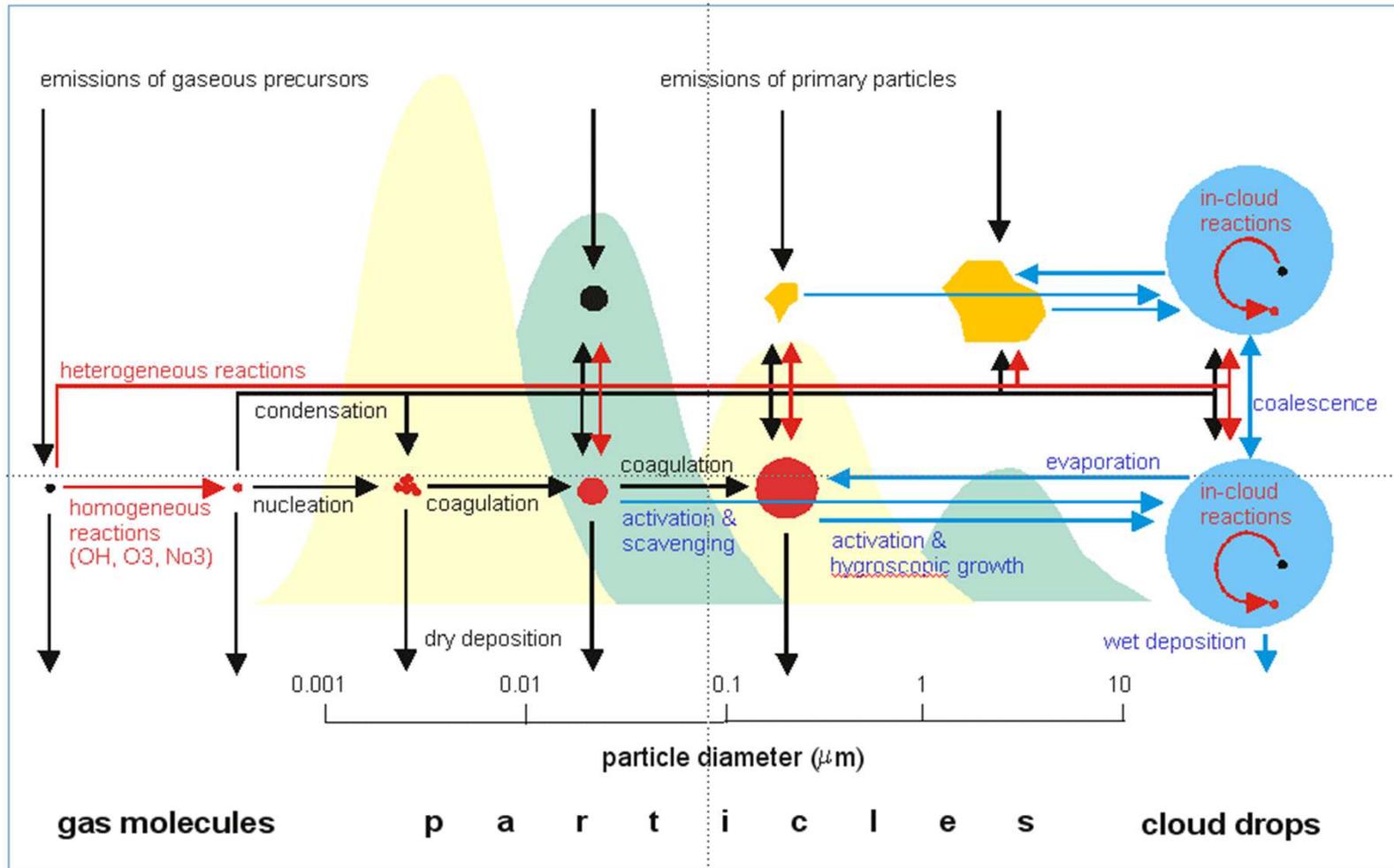
# Distribuzione dimensionale del PM e sorgente



Prima di essere rimosse, per deposizione secca o umida, le particelle subiscono fenomeni di condensazione/evaporazione, coagulazione (per collisione tra due particelle), reazioni chimiche, attivazione (per condensazione del vapor acqueo a formare goccioline).....

# Processi microfisici

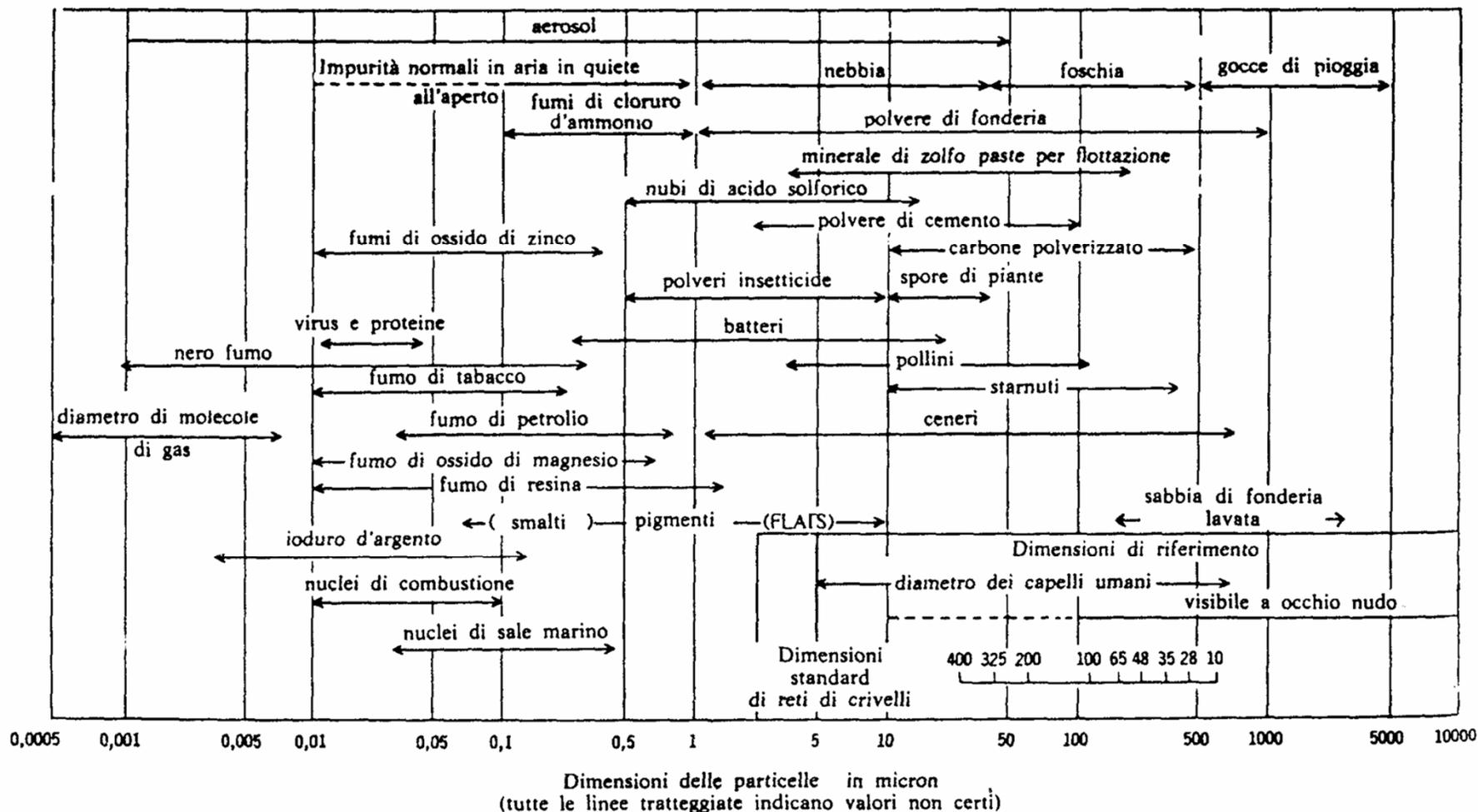
Possono influenzare la distribuzione dimensionale e la composizione chimica dell'aerosol atmosferico



Lo schema mette in risalto l'ampiezza degli intervalli dimensionali che sono interessati nella formazione ed evoluzione di particelle di aerosol, e come gli aerosol partecipano nei processi chimici atmosferici attraverso reazioni omogenee, eterogenee e all'interno delle nubi

# Distribuzione dimensionale del PM e Origine

Tabella 6.2 Dimensioni di particelle volatili



Da L. BYERS. "Controlling Atmospheric Particulates", *Technology Tutor*, 1, 43, 1971



**Ordine Provinciale dei Chimici di Trieste**

Con il patrocinio del



Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

**FORMAZIONE CONTINUA**

## **“Le misure acustiche in campo ambientale”**

**Venerdì 31 MARZO 2017 presso il Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche- UNITS- ED C11**

**L'evento è valido per l'acquisizione di 4 CFP per i CHIMICI**

### **ARGOMENTI TRATTATI**

Introduzione alla legislazione in materia di inquinamento acustico ambientale:

- La legge quadro 447/95 e i relativi decreti applicativi.
- La figura del tecnico competente in acustica ambientale

Esempio dei parametri di misurazione fonometrica in campo aperto:

-analisi della misurazione dei parametri Leq, LpA, SPL e determinazione dei livelli percentili

**RELATORE:**

Ing. **CANIATO MARCO**

**PROGRAMMA**

h **14.00-14:15** Registrazione

H **14:15-16:15** Presentazione

h **16:15-16:30** Pausa caffè

h **16:30-18:15** Presentazione

**NOTE**

- L'evento è valido per l'acquisizione di **4 CFP** per i professionisti chimici.

-**Costo di iscrizione** all'evento:

- Chimici iscritti all'Ordine dei Chimici di Trieste e convenzionati con l'Ordine: gratuito
- Chimici iscritti ad altri ordini ed altri professionisti: 40,00 Euro
- Dottorandi e studenti DSCF gratuito

- Ai fini organizzativi è richiesta l'**iscrizione all'evento dei professionisti chimici tramite il PORTALE DELLA FORMAZIONE** mentre per gli altri partecipanti tramite il modulo disponibile sul sito dell'Ordine all'interno del menù "formazione" da inviare compilato all'indirizzo email sotto riportato

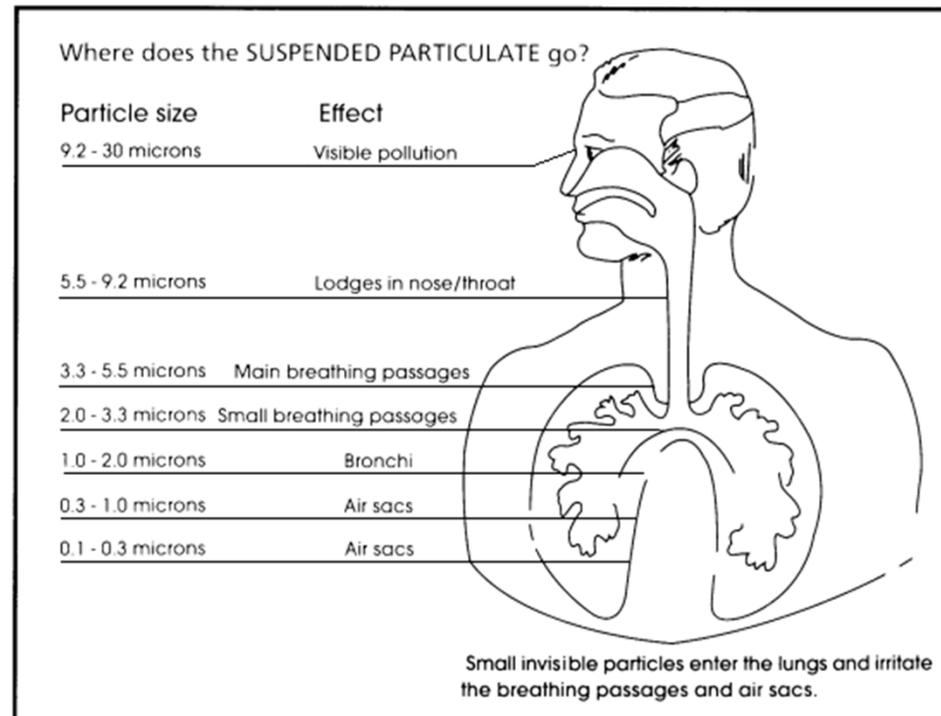
**Info.:** [ordine.trieste@chimici.org](mailto:ordine.trieste@chimici.org)

**Per essere aggiornato seguici su:** [www.chimicitrieste.it](http://www.chimicitrieste.it)

## Interazione del particolato con l'apparato respiratorio

Il particolato atmosferico interagisce con l'apparato respiratorio in modo differente a seconda delle sue dimensioni.

In particolare, le particelle fini ( $PM_{10}$ ) possono entrare in contatto con i polmoni, fino ad arrivare ai bronchi e agli alveoli ( $PM_{2.5}$ ,  $PM_1$ ), coinvolgendo anche l'apparato cardiovascolare.



L'attenzione degli enti di controllo si sta volgendo sempre più verso la determinazione in aria della concentrazione delle polveri più fini.

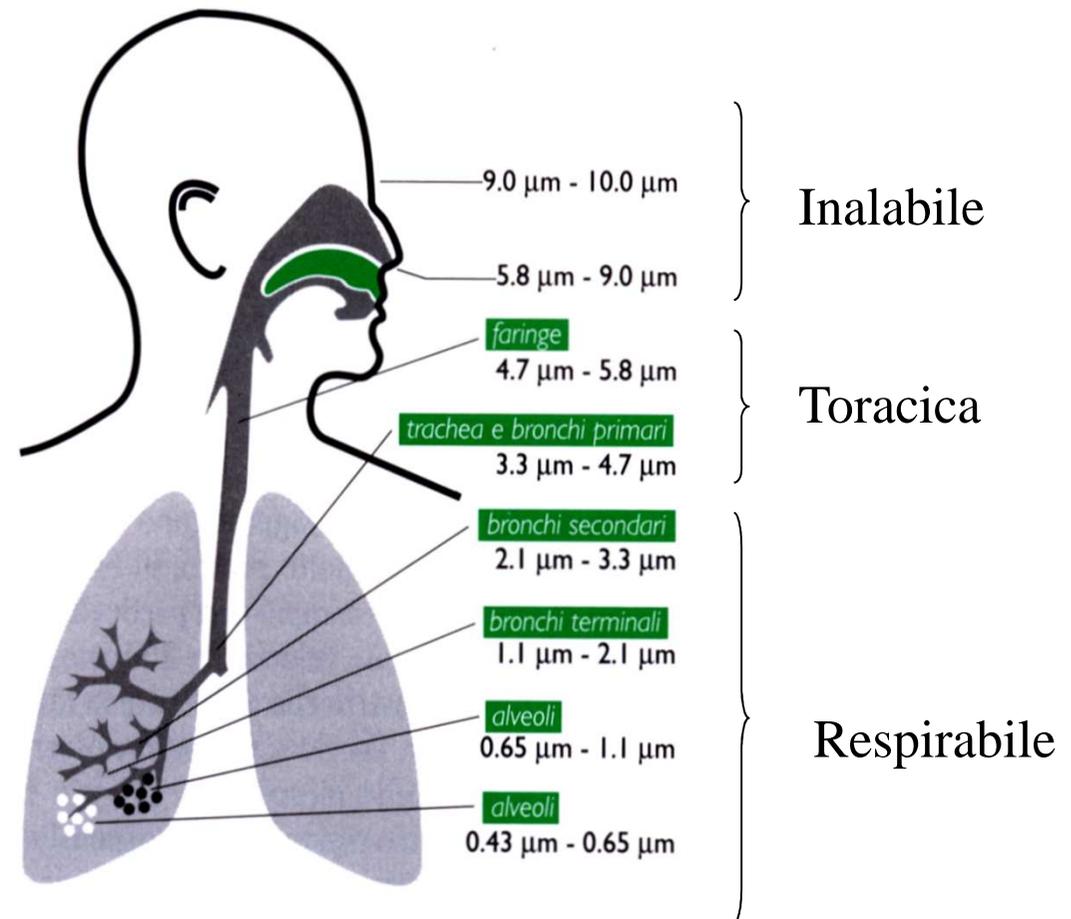
# Classificazione Dosimetrica

## Interazione del particolato con l'apparato respiratorio

Il particolato atmosferico interagisce con l'apparato respiratorio in modo differente a seconda delle sue dimensioni.

In particolare, le particelle fini ( $PM_{10}$ ) possono entrare in contatto con i polmoni, fino ad arrivare ai bronchi e agli alveoli ( $PM_{2.5}$ ,  $PM_1$ ), coinvolgendo anche l'apparato cardiovascolare.

L'attenzione degli enti di controllo si sta volgendo sempre più verso la determinazione in aria della concentrazione delle polveri più fini.



## Classificazione dimensionale del particolato

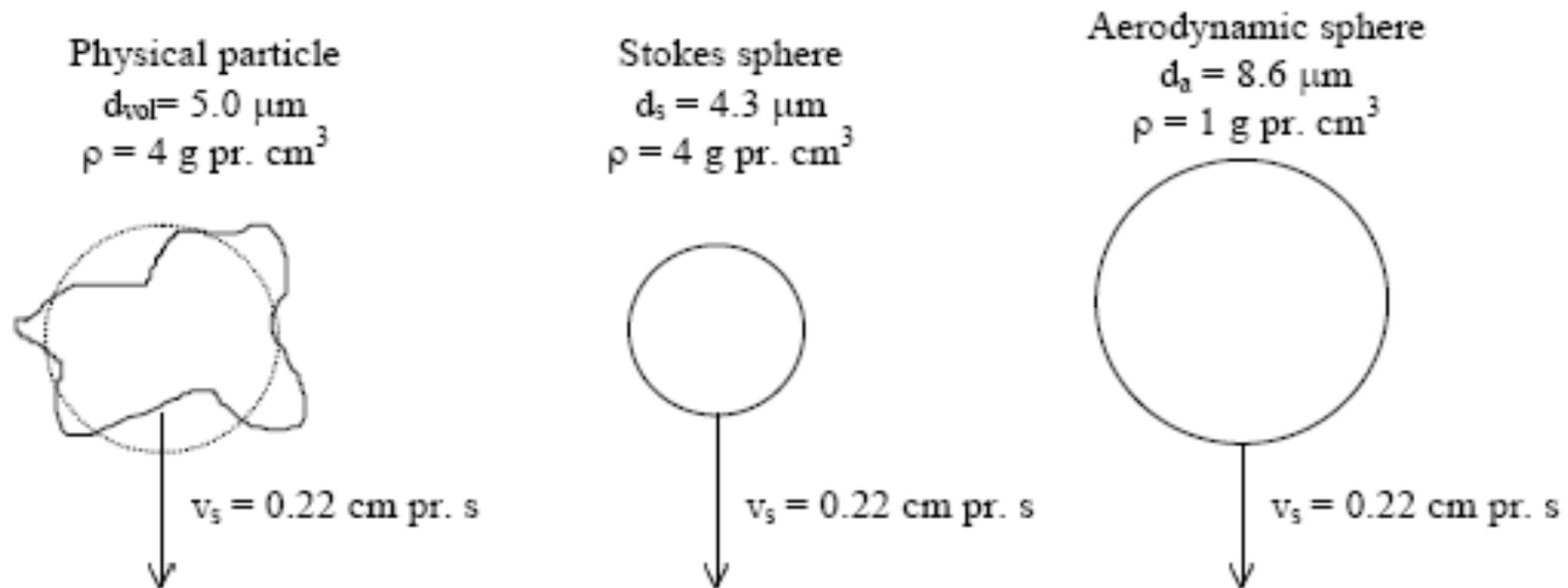
Il parametro principale che governa il comportamento aerodinamico di un aerosol è la **dimensione delle particelle in sospensione**.

La dimensione di una **particella sferica** è rappresentata dal diametro geometrico; nel caso invece di **particelle di forma irregolare**, come quelle di cui è composto il particolato atmosferico, è necessario definire un *diametro equivalente*, cioè il diametro di una sfera che abbia lo stesso comportamento aerodinamico della particella in esame. Si definisce ***diametro equivalente di Stokes*** il diametro di una particella sferica caratterizzata dalla stessa massa volumica e dalla stessa velocità di sedimentazione della particella in esame. Nel caso di particelle sferiche, il diametro equivalente di Stokes coincide con quello geometrico.

Le particelle che costituiscono il particolato atmosferico sono però di varia natura e caratterizzate da valori diversi di massa volumica; è necessario dunque utilizzare una ***grandezza che renda confrontabile il diametro equivalente di particelle con massa volumica differente***. Si definisce diametro aerodinamico  $d_a$  di una particella, di forma e massa volumica qualunque, come il diametro di una sfera di massa volumica pari a 1 g/cm<sup>3</sup> con la stessa velocità terminale di sedimentazione della particella in esame.

**Particelle con forma e dimensioni uguali ma con diversa composizione sono caratterizzate da uno stesso diametro di Stokes ma da un valore diverso del diametro aerodinamico.** Il comportamento delle particelle sospese in aria può essere descritto unicamente in funzione del diametro aerodinamico, che per questo motivo rappresenta la grandezza comunemente utilizzata per caratterizzare il particolato.<sup>78</sup>

## Diametro di Stokes ed aerodinamico per una particella di forma irregolare



Diametro equivalente

# Classificazione dimensionale del particolato

*Le proprietà, il destino e tutto quanto determina il tempo di residenza in atmosfera e il tasso di deposizione al suolo o nel tratto respiratorio del particolato atmosferico sono funzione delle dimensioni delle particelle che lo costituiscono.*

La velocità di deposizione dipende dalle dimensioni e dalla densità delle particelle.

Per particelle sferiche, maggiori approssimativamente di 1  $\mu\text{m}$  di diametro, si definisce :

legge di Stokes

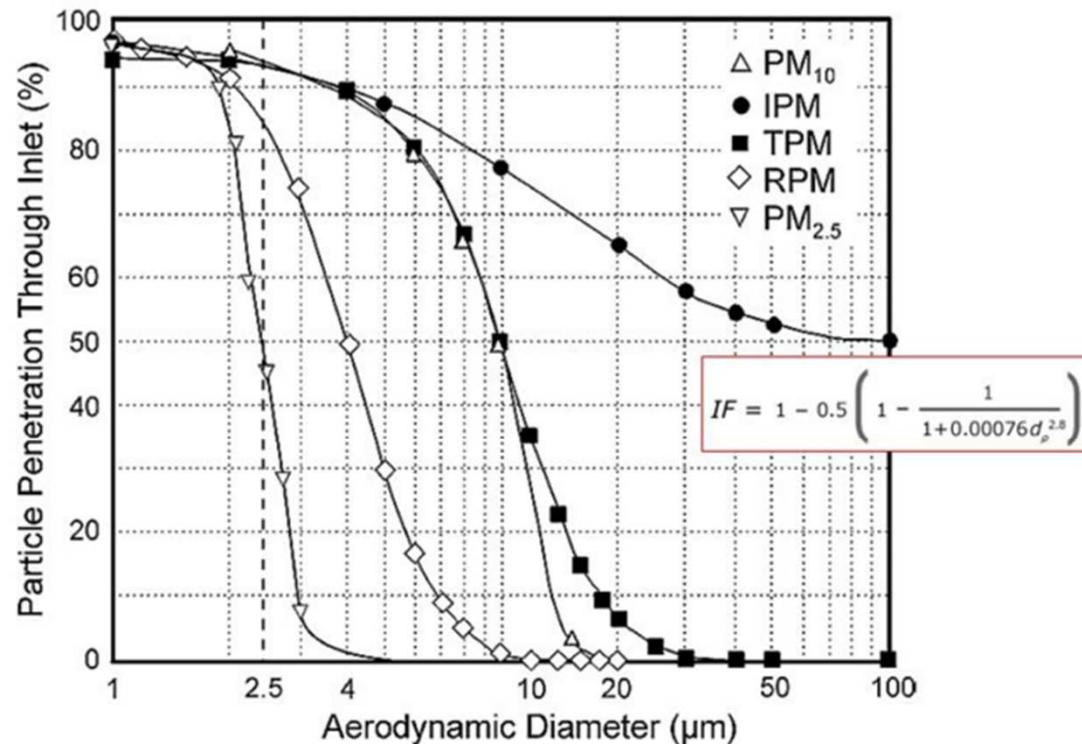
$$v = \frac{2g d^2 (\rho_1 - \rho_2)}{9 \eta}$$

dove:  $v$  = velocità di deposizione (cm/s)  
 $g$  = accelerazione di gravità (cm/s<sup>2</sup>)  
 $\rho_1$  = densità della particella (g/cm<sup>3</sup>)  
 $\rho_2$  = densità dell'aria (g/cm<sup>3</sup>)  
 $\eta$  = viscosità dell'aria (poise) (g x cm/ sec)

<http://server1.fisica.unige.it/~biologia/RRsedimentazione.pdf>

$d$  = raggio della sfera

# Classificazione Cut Point



**IPM:** Inhalable particle fraction (fraction inhaled through nose and mouth)

**TPM:** Thoracic particle fraction (fraction passing the larynx)

**RPM:** Respirable particle fraction (fraction reaching the alveoli)

PM<sub>10</sub>: operativamente si intende per PM<sub>10</sub> la frazione di materiale particolato prelevata dall'atmosfera mediante un sistema di separazione a impatto inerziale la cui efficienza di campionamento, per una particella con diametro aerodinamico di 10 µm, risulti pari al 50%. Il metodo di riferimento definisce l'insieme delle specifiche costruttive e operative dei sistemi di campionamento della frazione PM<sub>10</sub> e i protocolli della fase di misura di massa del materiale particellare. *EN 12341: 2014*

## Misure di PM<sub>10</sub>

Norma tecnica di riferimento: UNI EN 12341:2014 “Aria ambiente - Metodo gravimetrico di riferimento per la determinazione della concentrazione in massa di particolato sospeso PM<sub>10</sub> o PM<sub>2,5</sub>”.

Principio di misura: gravimetria, assorbimento radiazione  $\beta$

Modalità di funzionamento: il metodo di riferimento per la determinazione del materiale particolato PM<sub>10</sub> si basa sulla raccolta della “frazione PM<sub>10</sub>” su apposito filtro e successiva determinazione della sua massa per via gravimetrica, in laboratorio, dopo che è avvenuto il condizionamento del filtro in condizioni controllate di temperatura ( $20^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) e di umidità ( $50 \pm 5\%$ ). Oltre al metodo di riferimento, ci sono i metodi equivalenti per la misura del PM<sub>10</sub> (ad esempio strumentazione automatica che sfrutta il principio dell’assorbimento della radiazione  $\beta$  da parte della polvere campionata). La determinazione del particolato fine in atmosfera (PM<sub>10</sub>) viene eseguito mediante diversi tipi di strumenti, campionatori e analizzatori.

### ***Campionatori di PM<sub>10</sub>***

Questi strumenti sono costituiti da una pompa che aspira l'aria ambiente attraverso una testa di prelievo, la cui geometria è stata normata a livello internazionale ed è in grado di selezionare polveri con diametro aerodinamico inferiore ai 10 µm con una efficienza del 50%. La componente del particolato selezionata dalla testa viene quindi fatta passare attraverso una membrana filtrante di opportuna porosità e costituita da diversi materiali (quarzo, fibra di vetro, teflon, esteri di cellulosa, ecc.) dipendentemente dal tipo di analisi richiesta sul filtro. La membrana viene poi pesata in laboratorio e per differenza con la tara (filtro bianco) si ha la massa del particolato..

Il campionatore contiene anche un contatore volumetrico in grado di registrare il volume di aria aspirata, corretto in modo continuo mediante vari sensori di temperatura e pressione interni ed esterni, per ricondurlo alle condizioni ambientali. Dalla conoscenza quindi del volume di aria campionata e della massa del particolato si calcola la concentrazione di PM<sub>10</sub> in µg/m<sub>3</sub>.

### ***Analizzatori di PM<sub>10</sub>***

Questi strumenti, analogamente ai campionatori, registrano un volume di aria passato attraverso una membrana filtrante. Sono però anche in grado di determinare la massa del particolato, sfruttando il principio dell'attenuazione dei raggi beta emessi da una piccola sorgente radioattiva. Questi analizzatori possono avere un sistema di campionamento basato su filtri singoli (come i campionatori) oppure avere un nastro che scorre ad intervalli di tempo selezionabili e regolari, sui cui "tratti" viene depositato il particolato. Unendo i dati di volume e quelli di massa, tali strumenti forniscono direttamente il valore di concentrazione di PM<sub>10</sub>

2 x Hydra dual sampler di FAI Instruments  
PM<sub>10</sub> & PM<sub>2.5</sub> (o 2 x PM<sub>10</sub>)

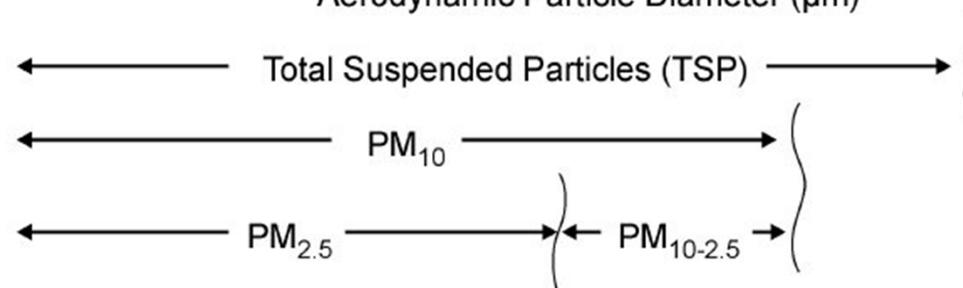
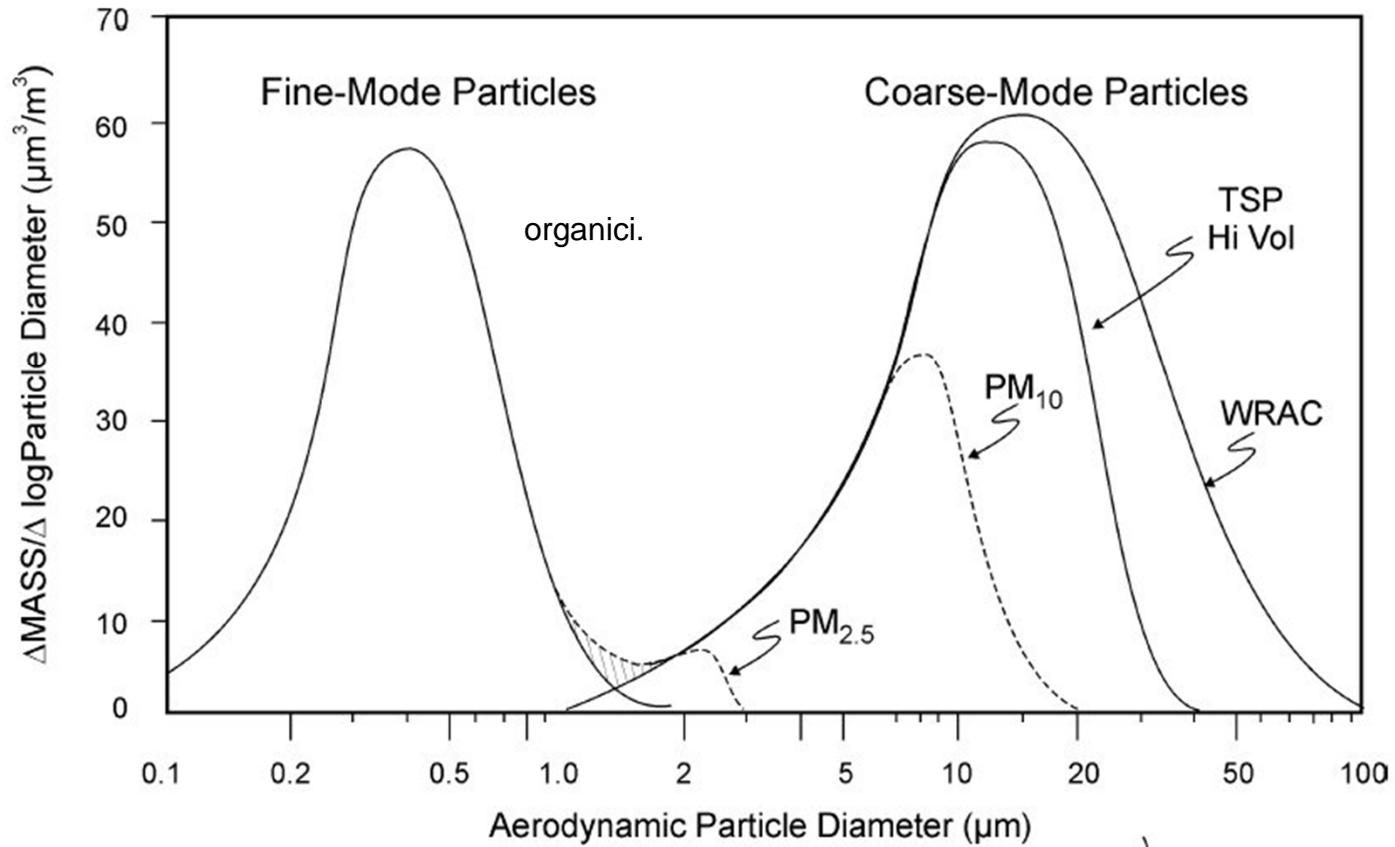
# Il campionamento del particolato atmosferico

2 x Echo HiVol di TCR Tecora  
con Testa Digitel PM<sub>10</sub>

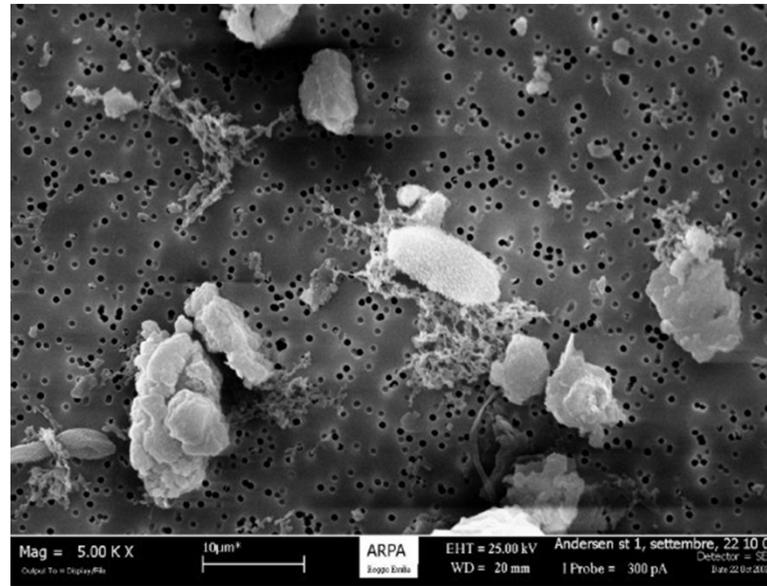


2x Echo PUF di TCR Tecora  
(su PTS, ISO 12884:2000)

# Distribuzione di massa delle particelle



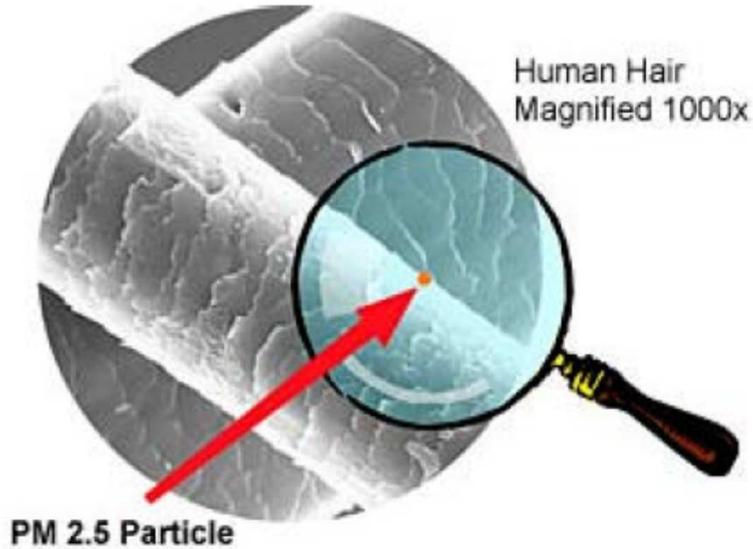
# Particolato atmosferico



**PM10**

Size of PM<sub>2.5</sub> Particle Compared to a Human Hair

**PM2.5**





## No Smog attacca su Aia e Ferriera

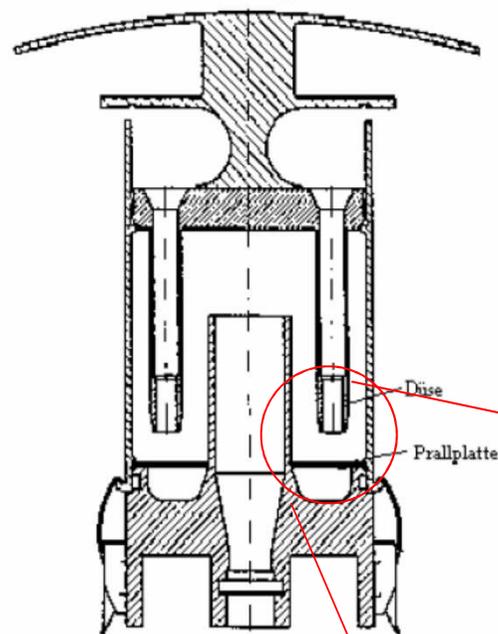
*L'accusa dall'associazione: «Muro burocratico della Regione». Nuovo esposto*

26 marzo 2017



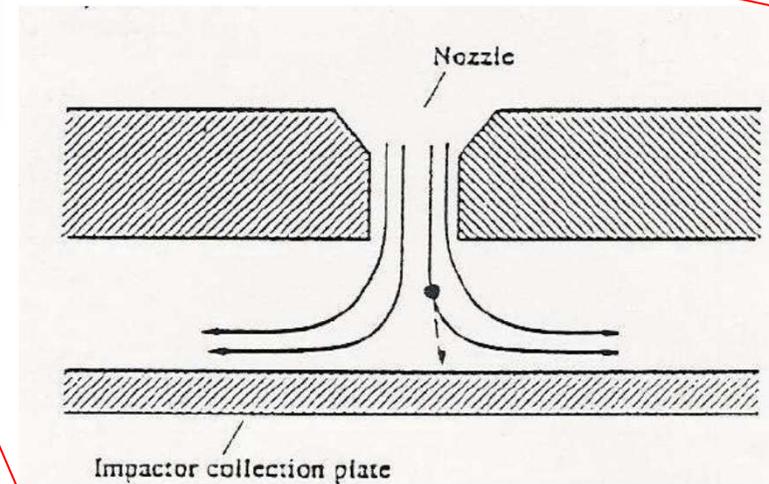
...Lo scorso venerdì inoltre, è stato annunciato, No smog ha presentato un altro esposto alla Polizia giudiziaria per «**polveri sempre più sottili**». Durante l'assemblea sono state proiettate anche alcune immagini immortalate dai cittadini residenti in varie giornate e orari, «in cui - è la denuncia - si vede chiaramente la presenza di copiose emissioni non convogliate che escono da più siti all'interno dello stabilimento, dirette verso aree abitate». E ancora: «Negli ultimi tempi, a fronte di una diminuzione della ricaduta di polveri grossolane, è aumentata la concentrazione del cancerogeno benzo(a)pirene». ...

## Testa per il prelievo di PM10 EN 12341 (portata 2,3 m<sup>3</sup>/h)



Impattore monostadio

Importante : mantenere costante  
il flusso



# Particelle sedimentabili campionamento

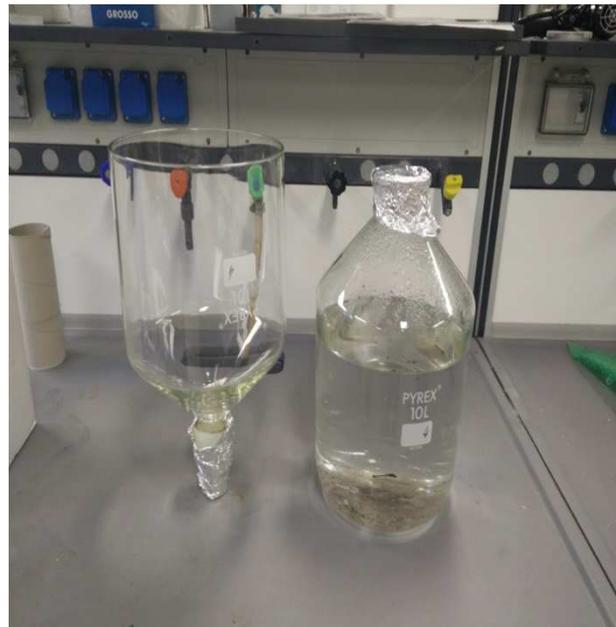
Fase 1



Campionatore tipo "Bulk" in vetro pyrex con diametro 22 cm e capacità 10 litri.

Fase 2

Deposimetri esposti, mediamente, per 30 giorni.



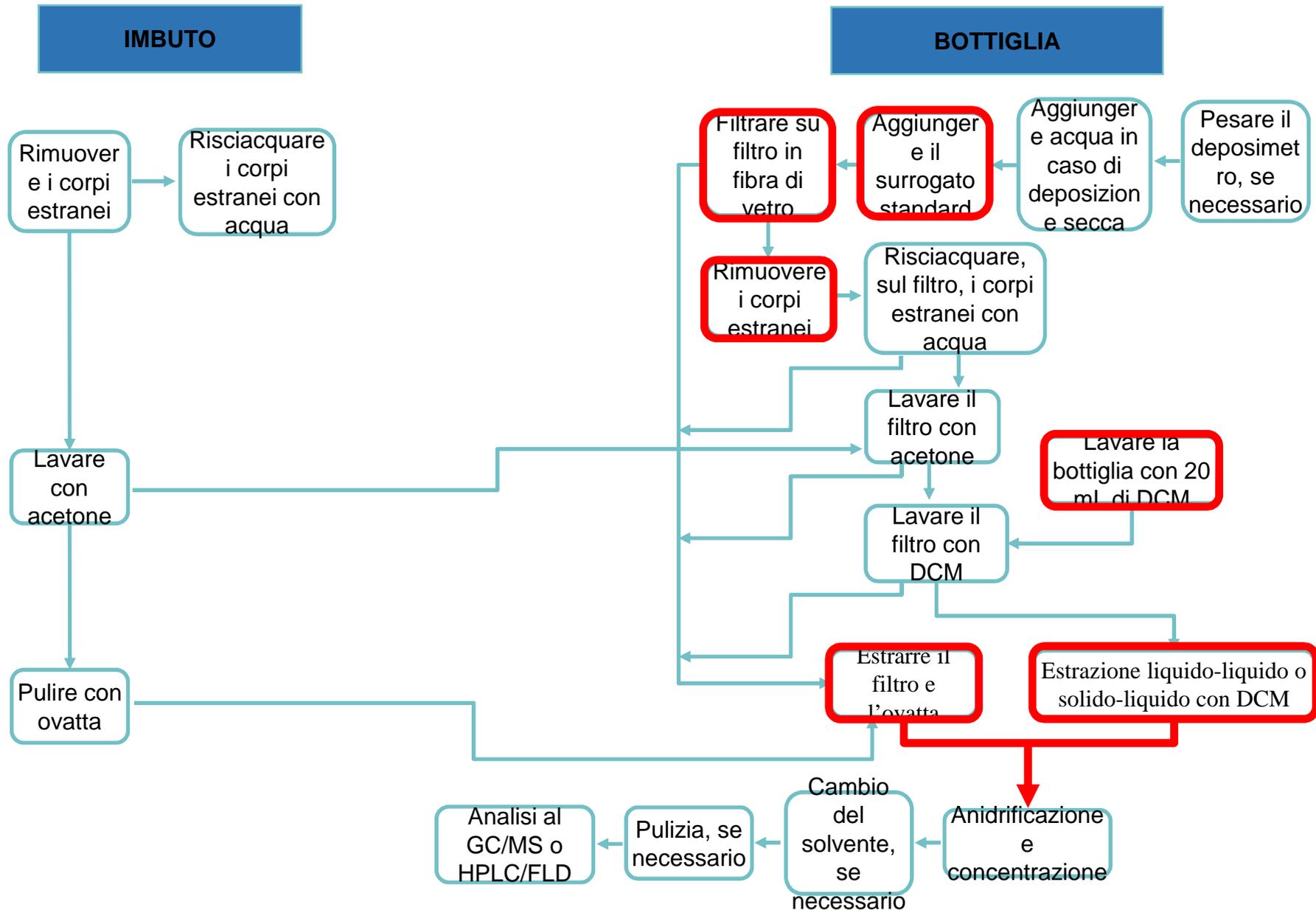
Fase 3

Filtrazione delle deposizioni.  
I filtri sono stati  
Condizionati in muffola  
per 5 ore a 400°C:

Trattamento.

Analisi tramite GC-MS.

# Procedura per analisi IPA prevista dalla Norma UNI EN 15980 del 2011



## Interazione del particolato con l'uomo

La valutazione del rischio, indotto dall'inalazione di aria contenente materiale particolato in sospensione, viene condotta utilizzando, come criterio principale, la possibilità di ogni singola particella di raggiungere e depositarsi nelle diverse regioni dell'apparato respiratorio.

Il danno può essere:

diretto:

inalazione delle particelle

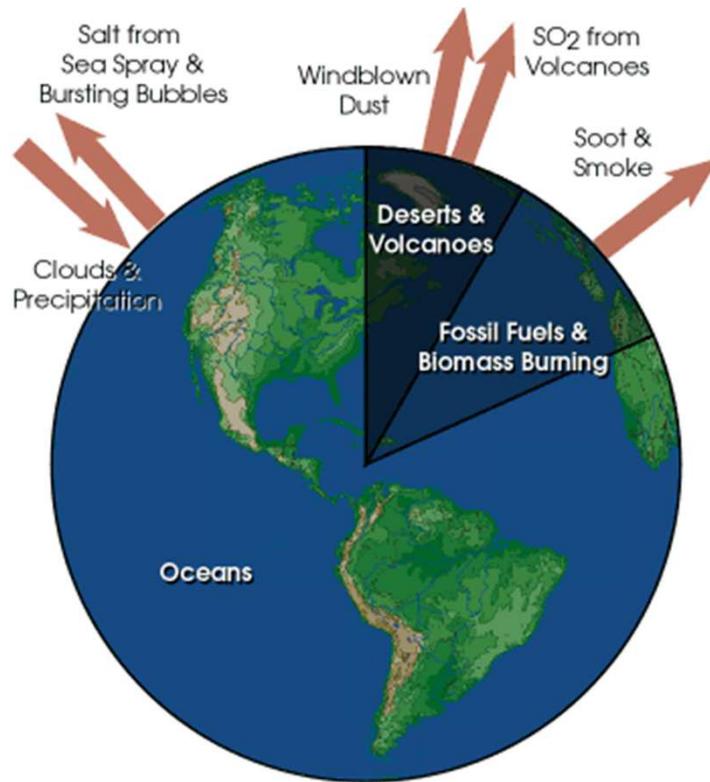
indiretto:

dipende dalla composizione chimica delle particelle (es. presenza di sostanze nocive nel particolato, veicolate all'interno dell'organismo).

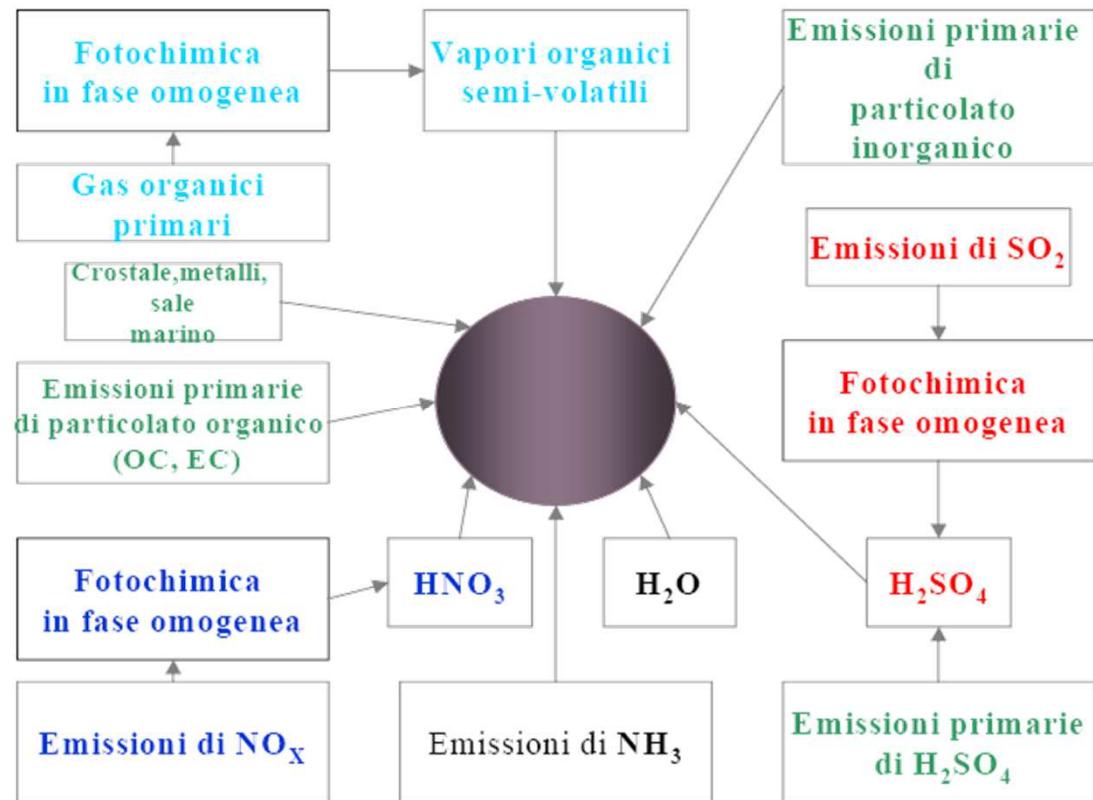
**RISCHIO PER LA SALUTE LEGATO AD EPISODI DI INQUINAMENTO**  
**ACUTI** (esposizione ad elevate concentrazioni per un breve periodo E  
**CRONICI** (sul lungo periodo))

# Composizione chimica

La composizione chimica è funzione delle sorgenti e quindi delle dimensioni del particolato.



<http://earthobservatory.nasa.gov/Features/Aerosols>



## Composizione chimica

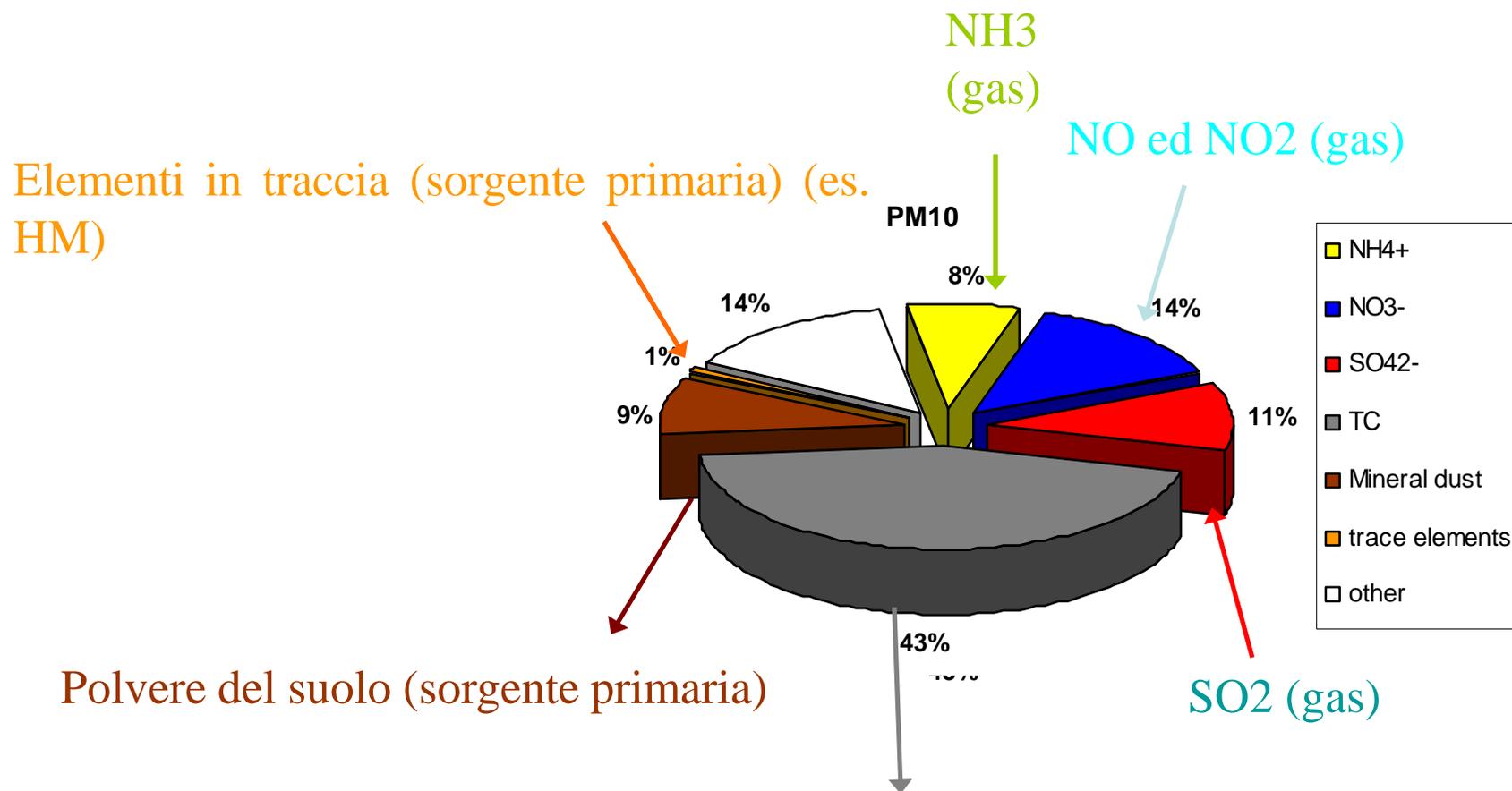
La composizione media del particolato varia con la dimensione delle particelle, la stagione e la collocazione geografica.

Le particelle grossolane sono costituite da polveri risospese da suoli, strade ecc., ceneri volanti, ossidi di elementi cristallini, spray marini, frammenti animali e vegetali ecc.

Derivano perlopiù da solidi e liquidi attraverso processi meccanici come erosione, attriti, urti, abrasione tra superfici, evaporazione di spray. NaCl, Silicati sono tra i composti più abbondanti.

Il particolato fine ( $PM_{2.5}$ ) è costituito generalmente da prodotti dei processi di combustione o particolato secondario. Quindi sono costituiti principalmente di solfati, nitrati, composti organici, carbonio elementare (soot), sali di ammonio e metalli in tracce.

# PM e COMPOSIZIONE CHIMICA



Composti carboniosi = carbonio elementare + composti organici

Circa il 60% della frazione di carbonio organico è ancora chimicamente non caratterizzata.

# Componenti Inorganici

La composizione media del particolato varia con la dimensione delle particelle, la stagione e la collocazione geografica.

La componente inorganica:

Nelle atmosfere inquinate, sono costituite da sali, ossidi, composti azotati, solforati, metalli vari e radionuclidi.

Nelle aree costiere particelle di cloruro di sodio.

I principali elementi in tracce ( $\sim 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sono Al, Ca, C, Fe, K, Na e Si.

Probabili fonti degli elementi:

- Al, Fe, Ca, Si: erosione del suolo, polveri di rocce, combustione di carbone;
- C: combustione incompleta di combustibili carbonacei;
- Na, Cl: aerosol marino, cloruri provenienti da incenerimento rifiuti contenenti alogenuri polimerici;
- Sb, Se: elementi molto volatili, forse provenienti da combustione di petrolio, carbone o rifiuti;
- V: combustibili fossili
- Zn: solitamente si trova in piccole particelle, forse da combustione;
- Pb: combustione di rifiuti e di alcuni combustibili per autovetture (fino al 2002).

Particelle carboniose, derivanti da processi di combustione, grazie all'elevate proprietà di adsorbimento, possono trasportare inquinanti gassosi, altro particolato, e catalizzare importanti reazioni atmosferiche (es.,  $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ )

# Composizione Chimica

## Ammonio

Presente in forma di Solfato , Bisolfato, Nitrato, è uno dei componenti secondari più importanti soprattutto nel PM2.5

## Cloruri

Presenza tipica di aerosol costieri, ma proveniente anche da materiali antigelo e da emissioni primarie di Acido cloridrico.

## Solfati

In prevalenza solfato e bisolfato di Ammonio.

L'acido solforico deriva dalla SO<sub>2</sub> attraverso diversi meccanismi (fonte secondaria): per azione del radicale OH in fase gassosa

azione di O<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> in fase acquosa

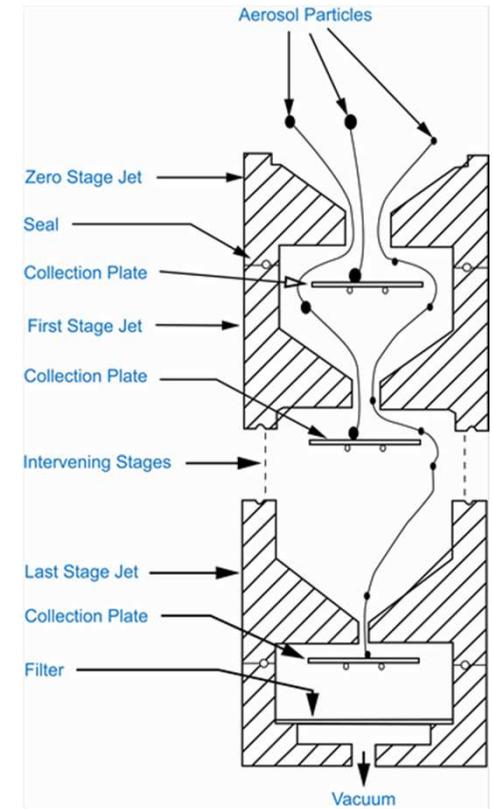
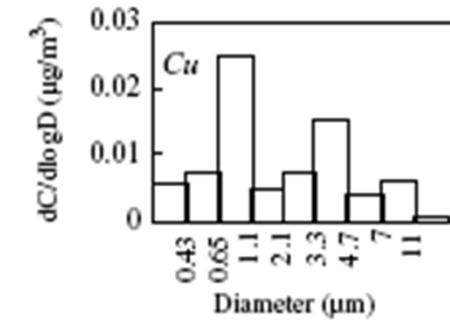
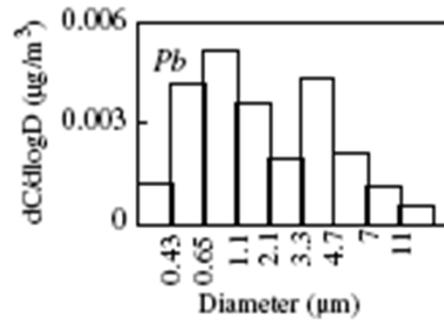
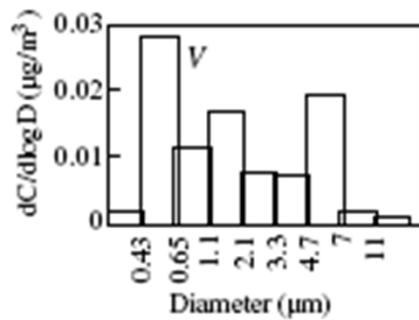
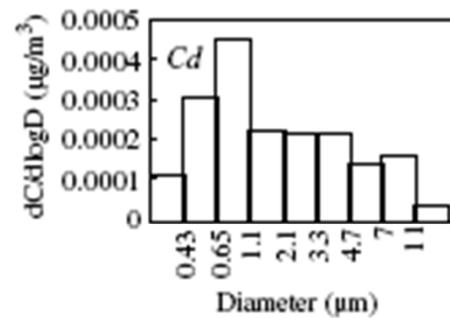
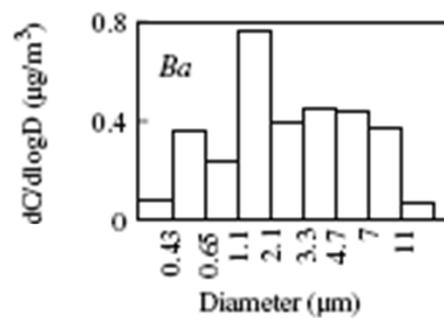
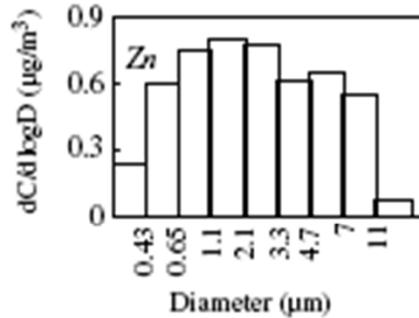
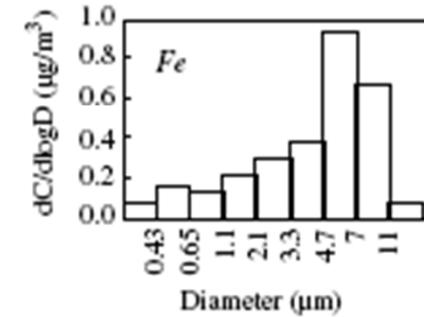
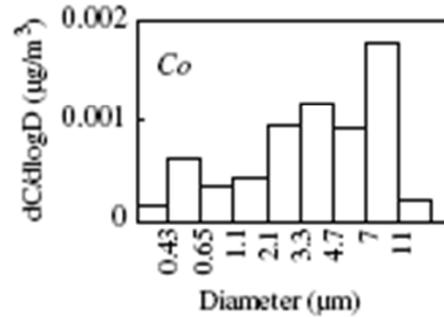
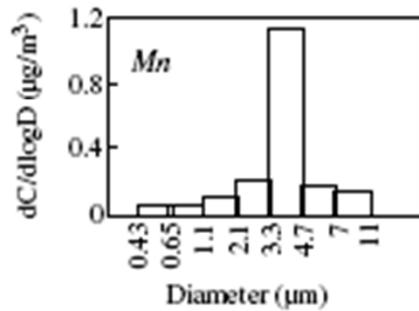
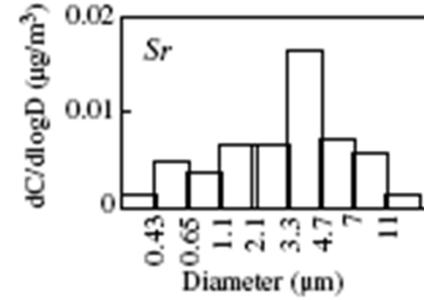
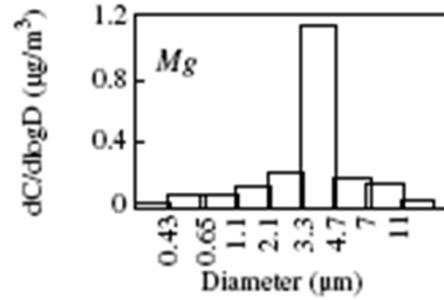
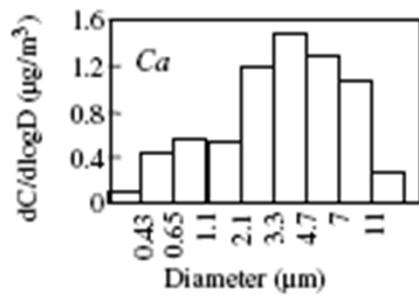
I contributi primari sono di origine antropica come i motori diesel.

## Nitrati

Dalla conversione i acido nitrico degli NO<sub>x</sub> atmosferici e successiva neutralizzazione prevalentemente in nitrato di ammonio.

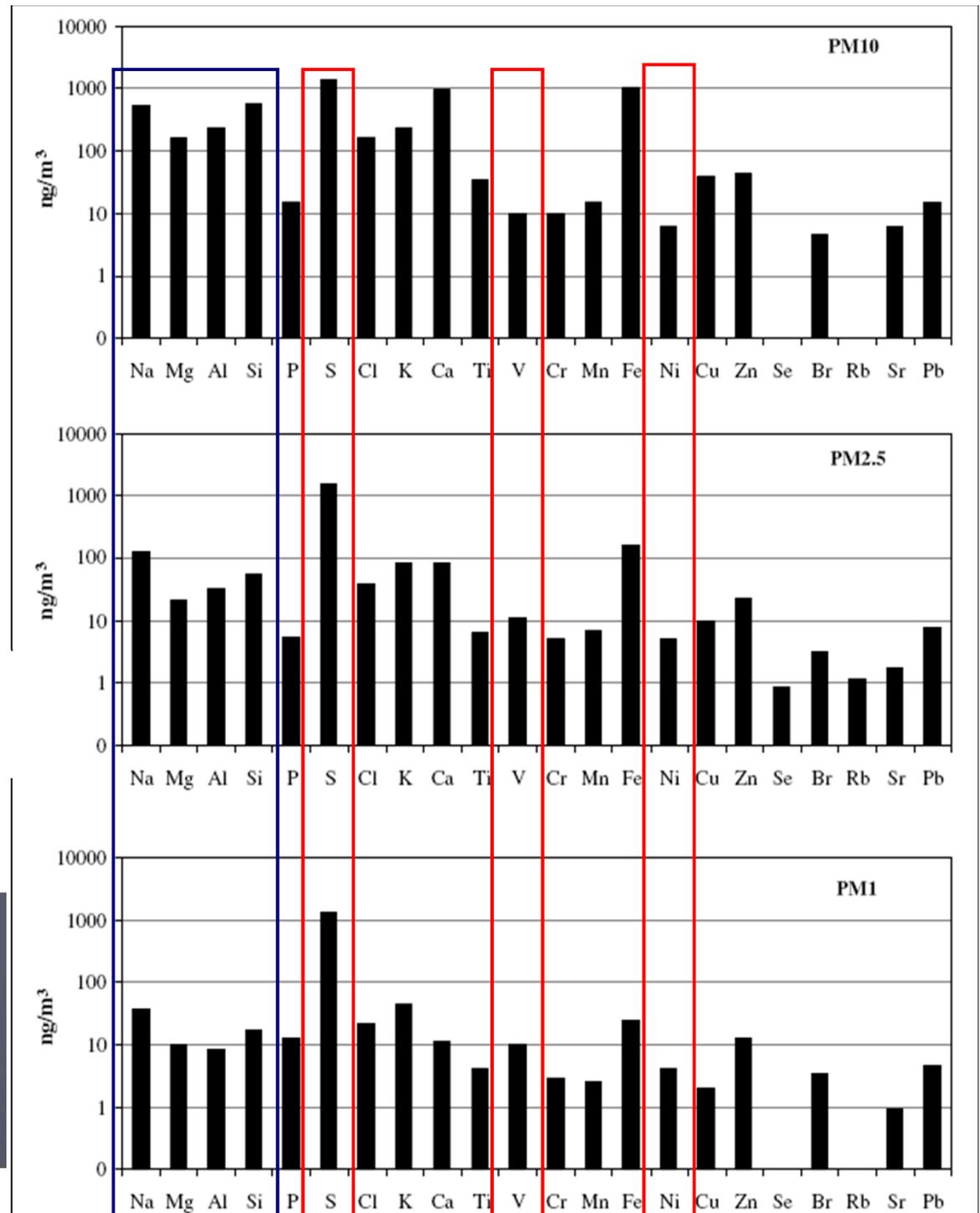
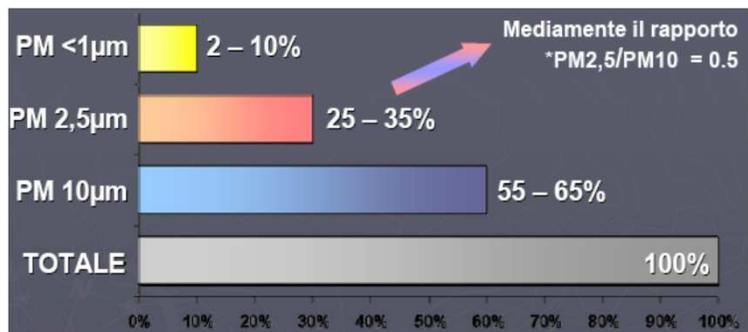
È tra i più importanti componenti secondari del PM2.5

Concentrazione di metalli in diverse frazioni granulometriche



# Caratterizzazione elementare di PM1, PM2.5, PM10 nella città di Genova

Chemosphere 62 (2006) 226–232



# Heavy Metal



Per metalli pesanti (Heavy Metals) s'intendono quegli elementi con densità maggiore di  $4,6 \text{ g/cm}^3$  e numero atomico compreso tra 23-32, 40-51, 57-84 e  $> 87$

questa definizione comprende circa 70 metalli ma i più importanti dal punto di vista ambientale sono circa una ventina. Sono generalmente elementi caratterizzati da diversi stati di ossidazione, con grande tendenza a formare complessi.

- L'idrosolubilità dipende fortemente dal sale nel quale si presentano. In generale è abbastanza alta.
- Vi sono inoltre altri elementi, come As, Se e V, che pur non essendo "metalli pesanti" hanno le stesse caratteristiche dei metalli pesanti.
- Gli organismi viventi sono molto sensibili ai metalli pesanti, molti sono oligoelementi essenziali per piante e animali che oltre una soglia di concentrazione molto bassa (a seconda dell'elemento) sono tossici.
- In particolare, Arsenico, Cromo VI e Nichel sono cancerogeni di classe A-EPA.

# I METALLI PESANTI

	Essenziale per la salute	Tossicità	Cancerogeno	Teratogenico		Essenziale per la salute	Tossicità	Cancerogeno	Teratogenico
Alluminio		S	S	P/E	Magnesio	Y	t		
Antimonio		t			Manganese	Y	t	P	E
Argento		t	P		Mercurio		T		Y/E
Arsenico	P	T	Y	Y/E	Molibdeno	Y	t		Y
Bario	?	t			Nichel	P	T	Y	
Berillio	?	T	Y <sup>(1)</sup>	P	Niobio	P			
Bismuto		S			Oro		S		
Boro	P				Palladio			P	
Bromo	?				Piombo	?	T	Y	Y/E
Cadmio		T	Y <sup>(1)</sup>	Y/E	Platino		S		
Calcio	Y				Potassio	Y			
Cobalto	Y	t	Y		Rame	Y	t	S	E
Cromo	Y	T	Y <sup>(1)(2)</sup>		Selenio	Y	t	P	Y/E
Ferro	Y	t	S		Stagno	P	t	S <sup>(3)</sup>	
Fluoro	H				Stronzio	P			
Fosforo	Y				Tallio		t		Y/E
Gallio		S	P		Tellurio		t		Y/E
Iodio	Y				Titanio		t	P	
Ittrio			P		Vanadio	P	t		
Lantanio	?				Zinco	Y	t	P	Y/E
Litio	P	S		Y/E	Zirconio			Y	
					Zolfo	Y			

Y = provato o stabilito (cobalto e zolfo sono inclusi come "Y" in quanto costituenti di vitamine o proteine).

P = possibile o sospetto

? = probabile nutriente

S = richieste particolari condizioni

E = embriocida

T = metallo tossico con effetti multipli

t = metallo con possibili effetti tossici

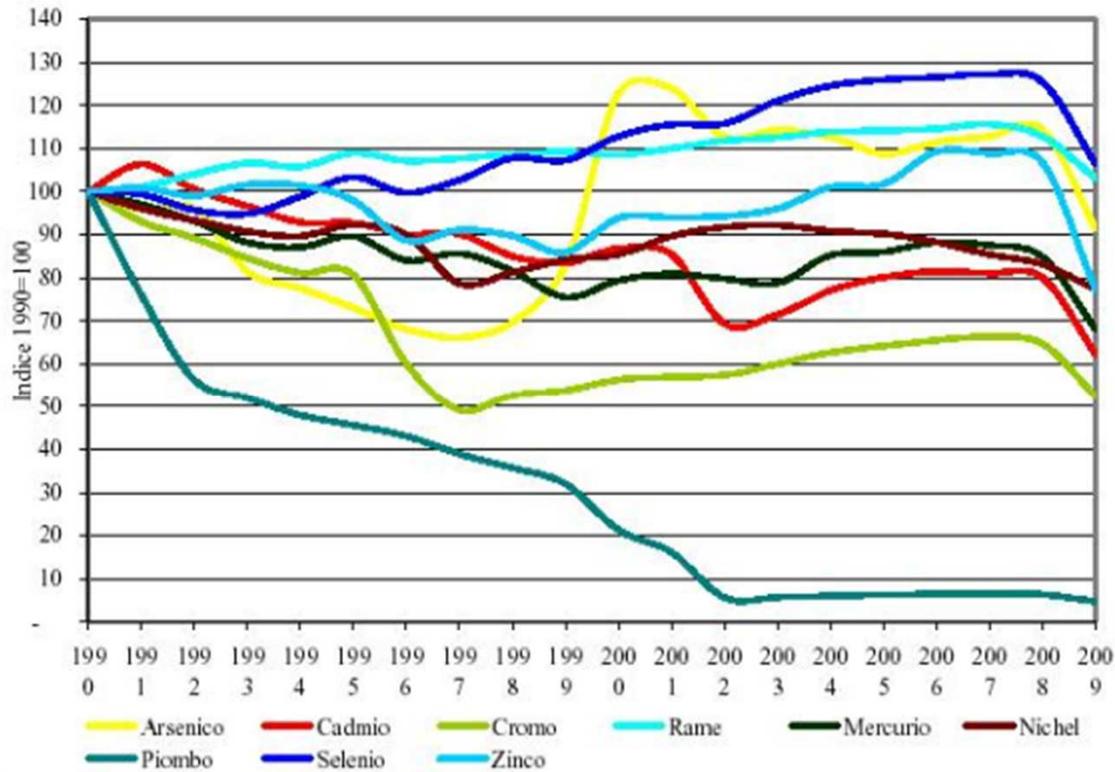
(1) = cancerogeno per gli esseri umani solo per inalazione

(2) = Cr<sup>6+</sup> è considerato cancerogeno, Cr<sup>3+</sup> no

(3) = cancerogeno solo in forma organica

## Metalli potenzialmente pericolosi per la salute, anche in tracce

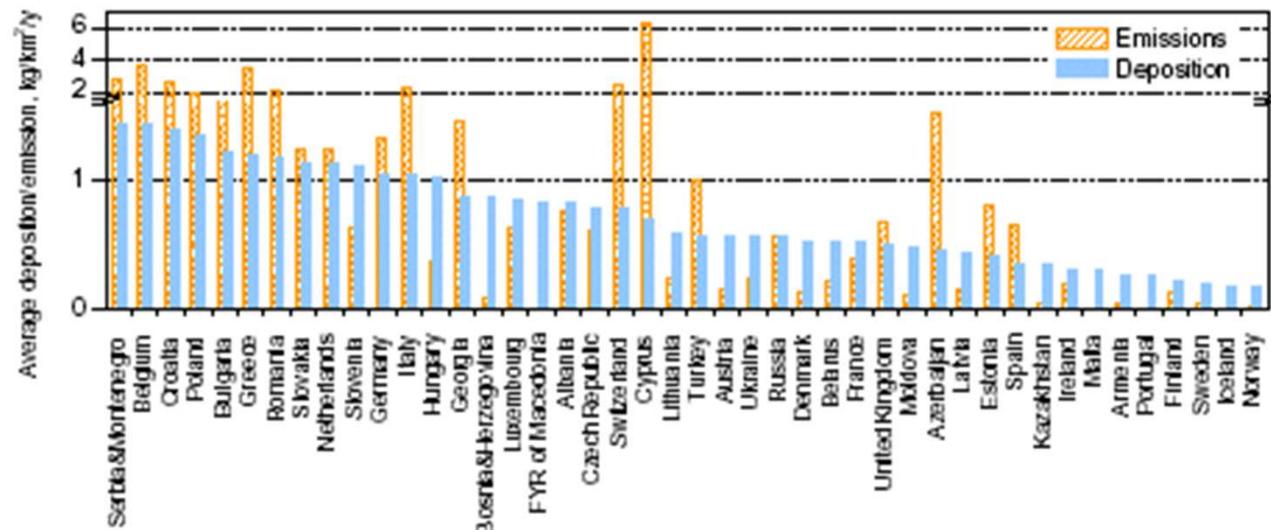
<i>Elemento</i>	<i>Fonti</i>	<i>Effetti sulla salute</i>
Nichel	Nafta, oli residui, carbone, fumo di tabacco, sostanze chimiche e catalizzatori, acciaio e leghe non ferrose	Cancro polmonare
Berillio	Carbone, industria (elettrica nucleare)	Avvelenamento acuto e cronico, cancro
Boro	Carbone, agenti pulenti, medicinali, manifattura del vetro, altre industrie	Non tossico eccetto come borani
Germanio	Carbone	Scarsa tossicità
Arsenico	Carbone, petrolio, detersivi, insetticidi	Può causare cancro
Selenio	Carbone, zolfo	Carie dentaria, cancerogeno su topi, essenziale per mammiferi in piccole quantità
Ittrio	Carbone, zolfo	Cancerogeno su topi
Mercurio	Carbone, batterie, altre industrie	Danno del sistema nervoso
Vanadio	Petrolio, prodotti chimici e catalizzatori, acciaio e leghe non ferrose	Probabilmente nessun pericolo agli attuali livelli
Cadmio	Carbone, estrazione zinco, condotte d'acqua e tubi, fumo di tabacco	Può causare malattie cardiovascolari, ipertensione, interferisce con metabolismo di Zn e Cu
Piombo	Gas di scarico autoveicoli e pitture (in passato), altre industrie	Danni al cervello, convulsioni, disordini comportamentali, morte



# Emissioni nazionali di metalli pesanti

Fonte ISPRA 2012

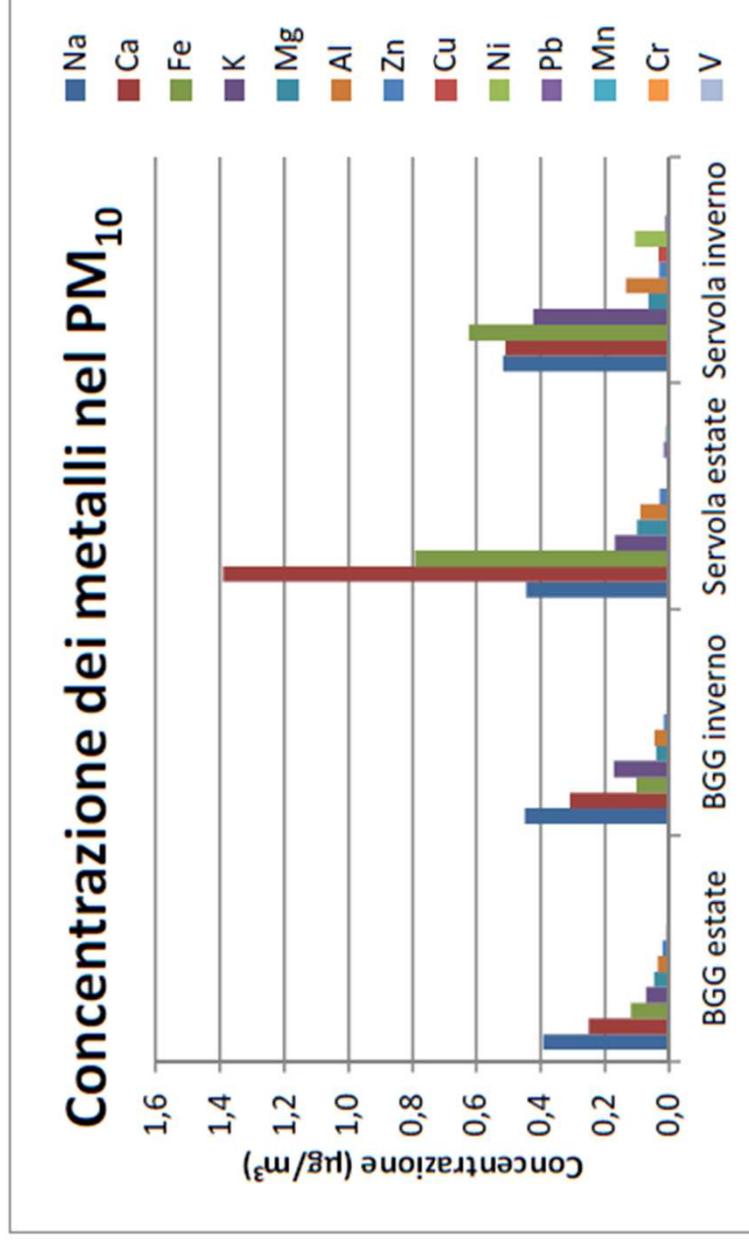
Emissioni medie di Pb antropogenico e flussi di deposizione nei paesi europei (2002)



## Composizione di PM2.5 e PM10 a Milano

	Winter		Summer	
	PM10 (ng m <sup>-3</sup> )	PM2.5 (ng m <sup>-3</sup> )	PM10 (ng m <sup>-3</sup> )	PM2.5 (ng m <sup>-3</sup> )
Conc.	110 000 ± 50 000	70 000 ± 40 000	74 000 ± 26 000	51 000 ± 22 000
Al	1560 ± 670	170 ± 85	1280 ± 760	250 ± 110
Si	4390 ± 2000	245 ± 140	3930 ± 2400	700 ± 300
S	4100 ± 1850	2980 ± 1400	2640 ± 1250	2280 ± 1000
K	660 ± 300	390 ± 210	300 ± 140	135 ± 35
Ca	1550 ± 620	80 ± 40	1280 ± 1580	100 ± 60
Ti	75 ± 35	9 ± 3	50 ± 30	13 ± 8
V	9 ± 3	7 ± 3	< 12	< 12
Cr	14 ± 10	5 ± 1	< 10	< 10
Mn	45 ± 25	15 ± 9	25 ± 10	11 ± 5
Fe	2440 ± 1400	210 ± 100	1230 ± 640	170 ± 80
Ni	10 ± 5	7 ± 3	< 6	< 6
Cu	90 ± 55	21 ± 9	45 ± 20	14 ± 6
Zn	285 ± 140	145 ± 70	140 ± 60	75 ± 30
Br	90 ± 60	65 ± 40	25 ± 15	25 ± 11
Pb	310 ± 170	190 ± 110	120 ± 55	85 ± 40

Atmospheric Environment 35 (2001) 4639–4650



**Figura 1.11:** concentrazione dei metalli nei filtri raccolti a Borgo Grotta Gigante (BGG) e Servola in estate ed inverno. I metalli sono disposti nell'ordine decrescente identificato in BGG estate per evidenziare arricchimenti negli altri casi.

# Particelle organiche

## Carbonio Organico

*(Con i nitrati la componente più abbondante del PM2.5 e spesso del PM10)*

Di origine primaria e secondaria.

Per quest'ultima si identificano 3 meccanismi:

1. Condensazione di prodotti di ossidazione fotochimiche (aldeidi, acidi organici e idrossiperossidi)
2. Adsorbimento su particelle solide (SVOC, IPA, PCB, DIOSSINE)
3. Dissoluzione di gas solubili e reazione nelle particelle (SO<sub>2</sub>)

## Carbonio Elementare

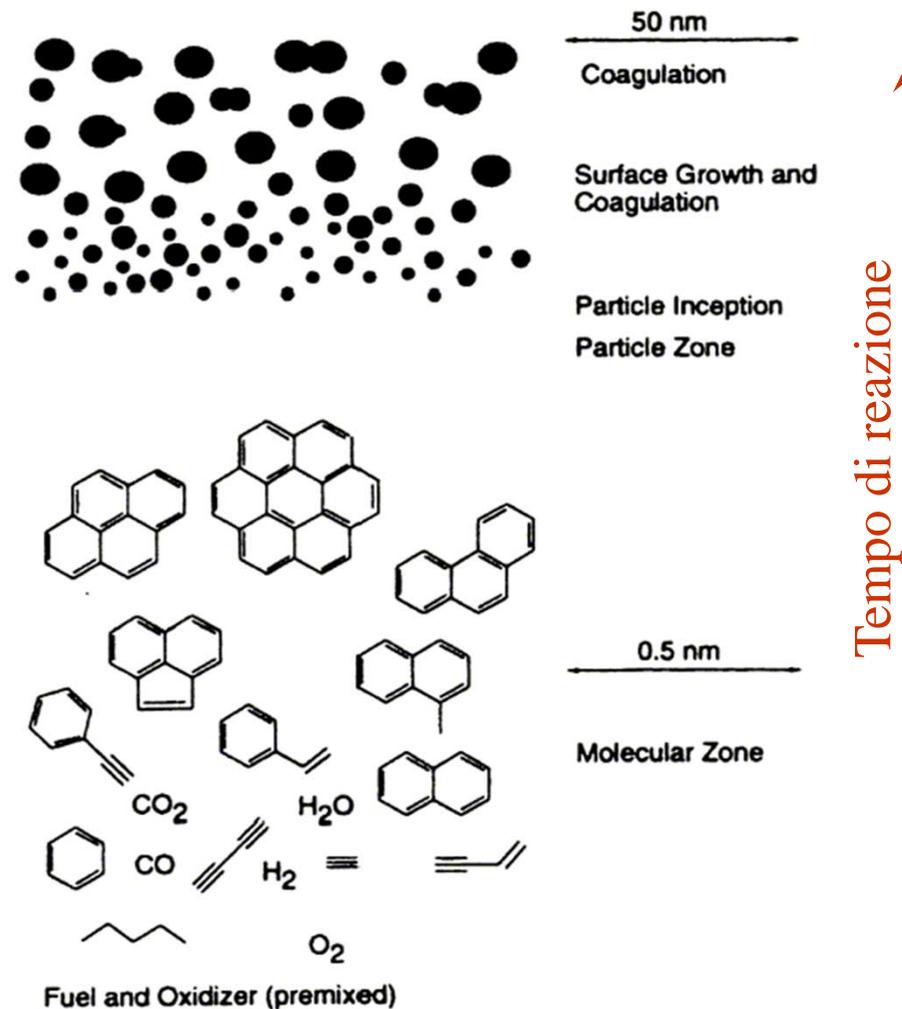
Di origine primaria, in prevalenza dalla combustione.

Oltre al carbonio Elementare in senso stretto questa frazione comprende organici non volatili ad alto peso molecolare e di colore nero tipo tar, sostanze biogeniche e coke.

# Particelle organiche da combustione

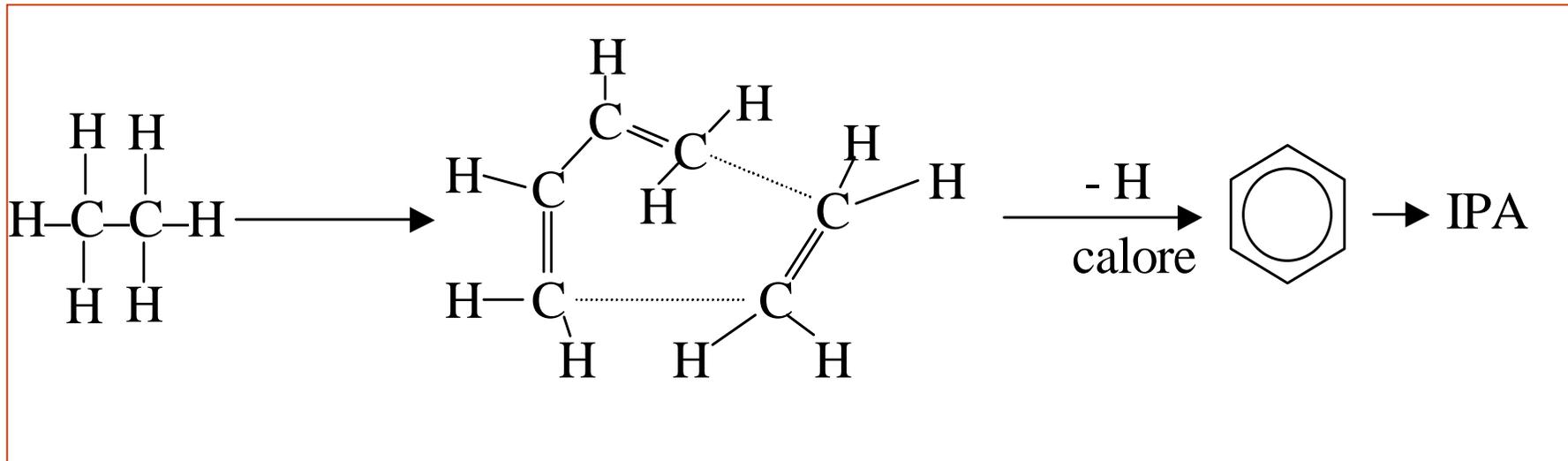
La combustione di materiale organico, dà luogo alla formazione di sottoprodotti quali gli IPA, fuliggini (soot, fly ash), ecc

Si originano principalmente da motori a combustione interna. Più di 100 composti misurati quantitativamente su particolato emesso da auto a benzina e autocarri diesel, tra cui:  
*n*-alcani, acidi *n*-alcanoici, benzaldeidi, acidi benzoici, azanaftaleni, idrocarburi policiclici aromatici (IPA)



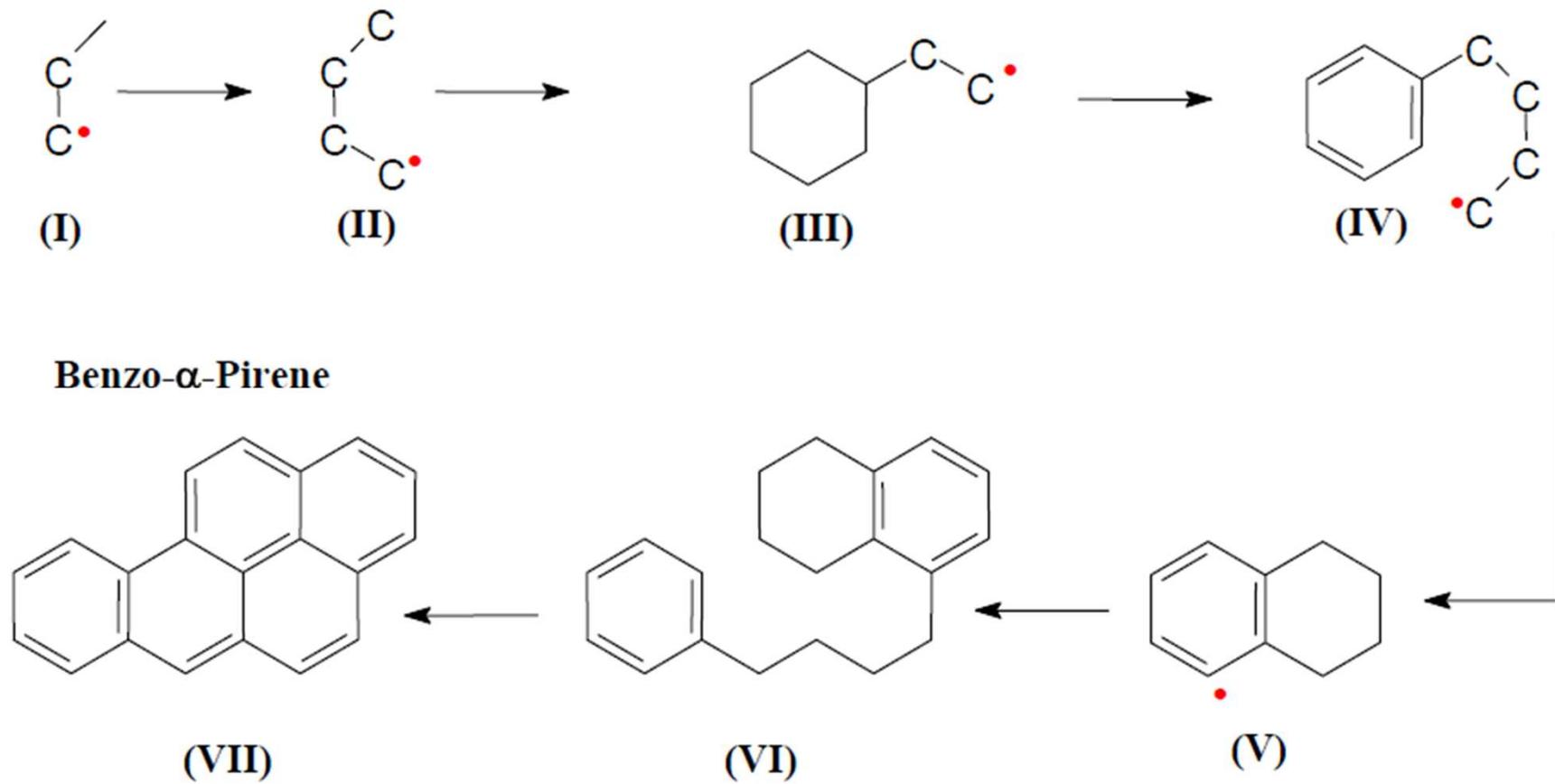
# Particelle organiche

Gli IPA si formano in condizioni di carenza di ossigeno, per pirosintesi, a  $T > 500^{\circ}\text{C}$  (rottura legami C-C e C-H e deidrogenazione). Es:

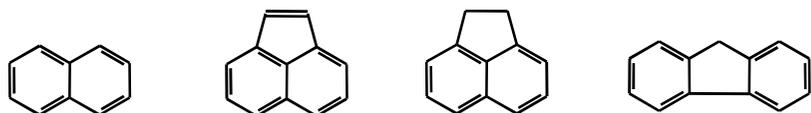


Tendenza a formare IPA per pirosintesi:  
aromatici > cicloolefine > olefine > paraffine.

# Particelle organiche: formazione degli IPA



## Lista EPA - IPA prioritari

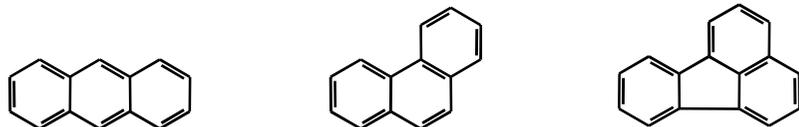


naphthalene

acenaphthylene

acenaphthene

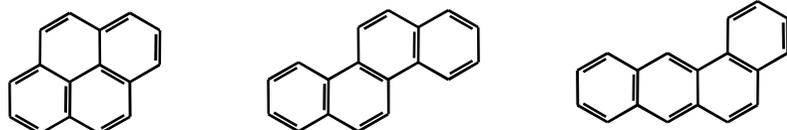
fluorene



anthracene

phenanthrene

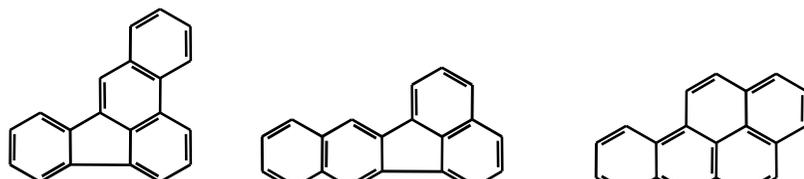
fluoranthene



pyrene

chrysene

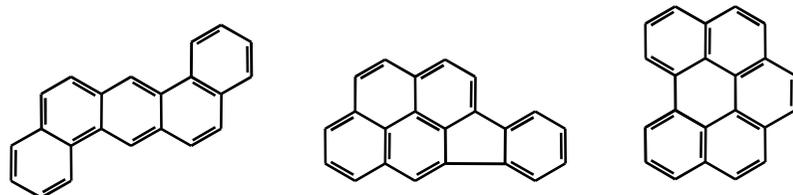
benzo[a]anthracene\*



benzo[b]fluoranthene

benzo[k]fluoranthene

benzo[a]pyrene\*



dibenzo[a,h]anthracene\*

indeno[1,2,3-cd]pyrene

benzo[ghi]perylene

Gli IPA sono particelle organiche di grande interesse tossicologico.

Tabella 3.3. Stima del potere carcinogenico di alcuni IPA

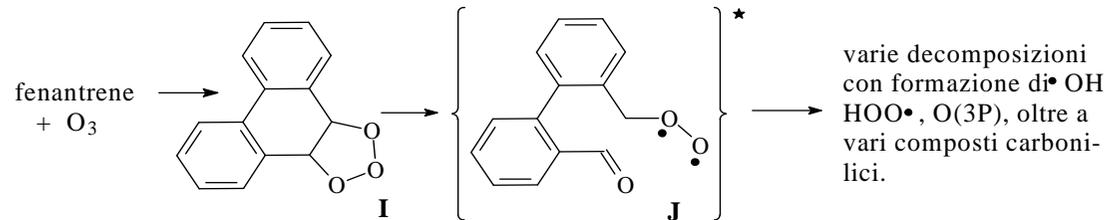
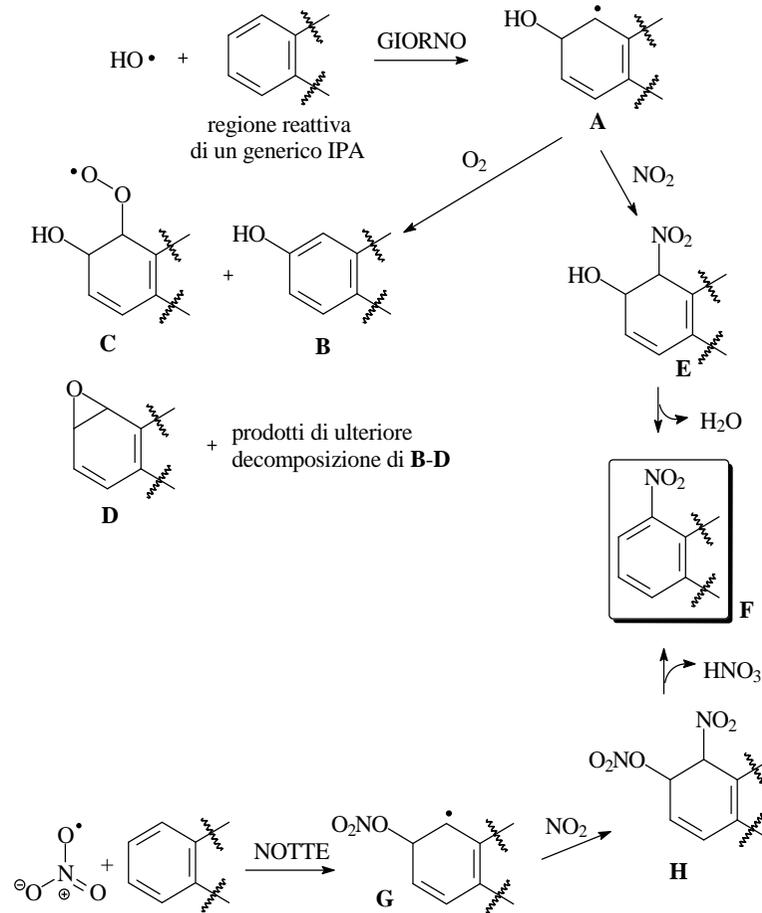
Nome	IARC (1)	US EPA (2)	US EPA RPF (3)	TEF
Acenafte	N/A	N/A	NA	0.001
Acenafilene	N/A	D	NA	0.001
Antracene	3	D	NA	0.01
Benzo[a]antracene	2A	B2	0.1	0.1
Benzo[a]pirene	2A	B2	1	1
Benzo[e]pirene	3	N/A	-	-
Benzo[h]fluorantene	2B	B2	0.1	0.1
Benzo[ghi]perilene	3	N/A	NA	0.01
Benzo[j]fluorantene	2B	N/A	-	-
Benzo[k]fluorantene	2B	B2	0.01	0.1
Crisene	3	B2	0.01	0.01
Dibenzo[ah]antracene	N/A	B2	1	5
Fluorantene	3	D	NA	0.001
Fluorene	3	N/A	NA	0.001
Indeno[1,2,3-cd]pirene	2B	B2	0.1	0.1
Naftalene	3	D	NA	0.001
Fenantrene	3	D	NA	0.001
Pirene	3	D	NA	0.001

(1) N/A = dato non disponibile. 2A = probabile carcinogeno per l'uomo. 2B = possibile carcinogeno per l'uomo. 3 = non classificato.

(2) N/A = dato non disponibile. B2 = probabile carcinogeno per l'uomo. D = non classificato.

(3) NA = non è correttamente considerato essere carcinogeno.

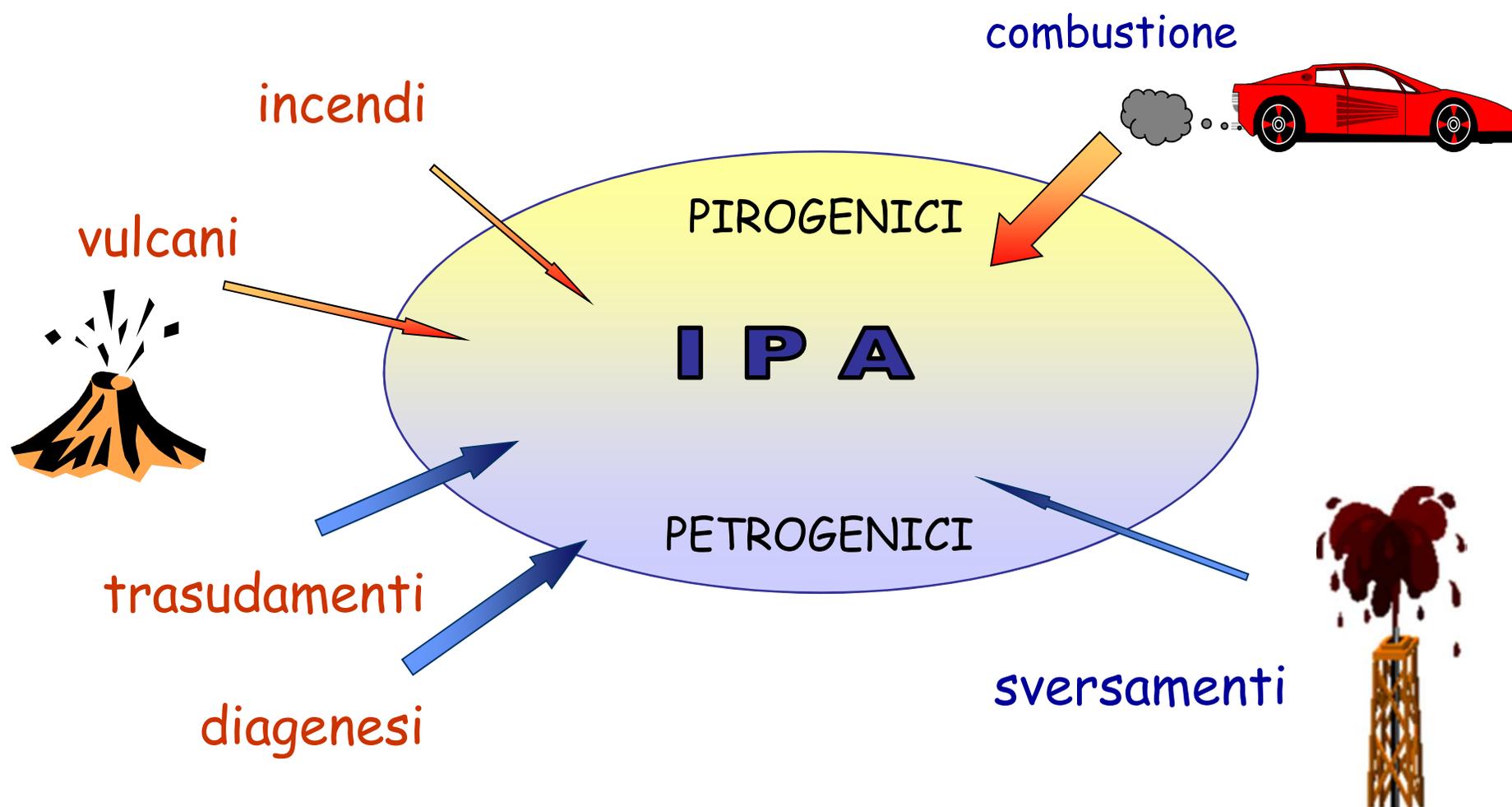
# Esempio di reazioni di decomposizione ossidativa in troposfera degli IPA.



# ORIGINE DEGLI IPA NELL'AMBIENTE

**NATURALE**

**ANTROPICA**



## *Caratteristiche degli Idrocarburi policiclici aromatici :*

**Petrogenici:** petrolio e i suoi prodotti di raffinazione.

Sono caratterizzati da famiglie di omologhi dove il capostipite non alchilato ha abbondanza relativa minore rispetto agli omologhi alchilati.

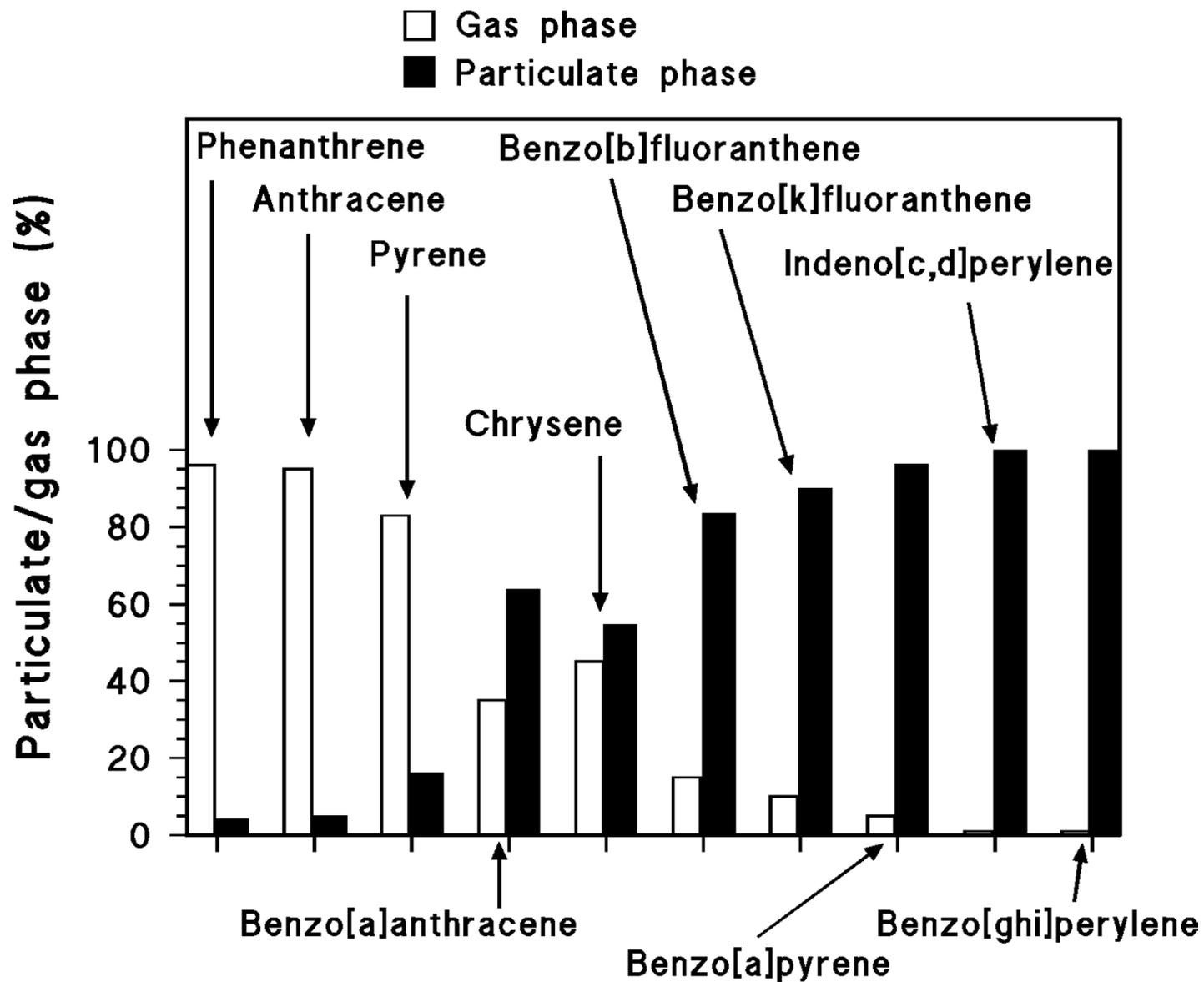
**Biogenici:** idrocarburi prodotti da processi biologici.

es. Retene, Perilene.

**Pirogenici:** composti generati dai processi di combustione.

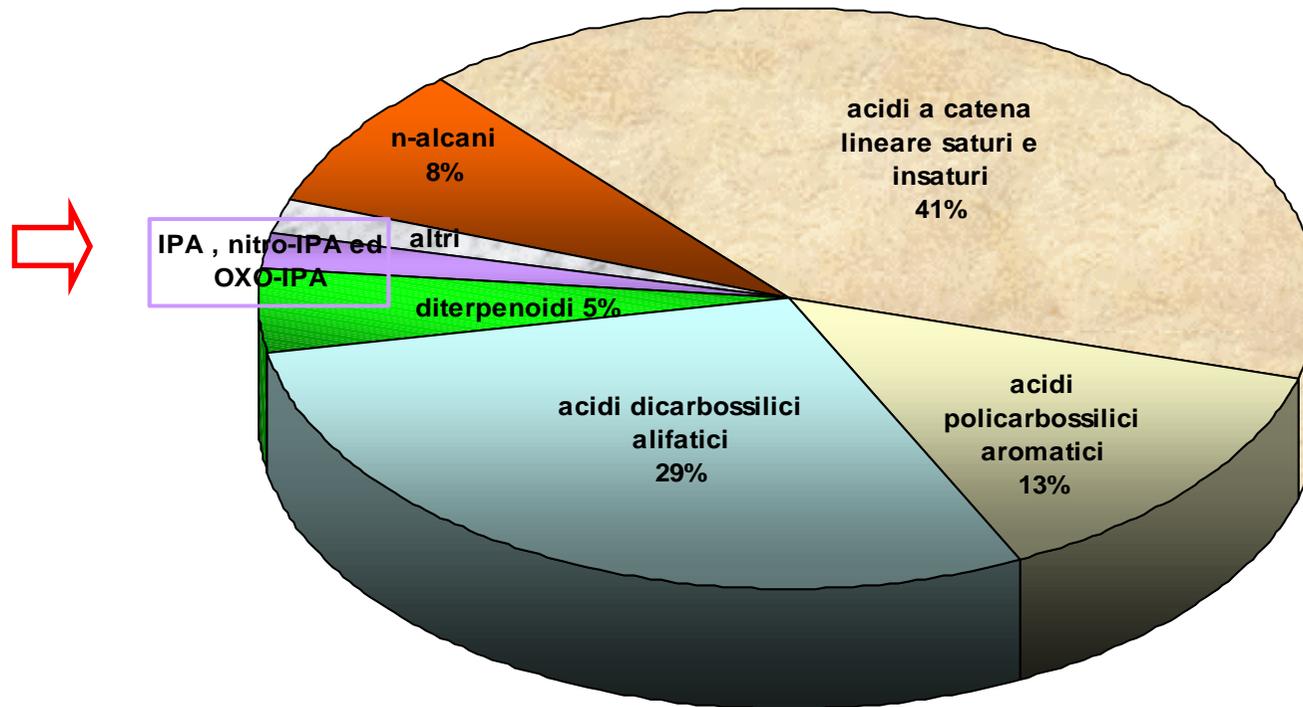
Sono caratterizzati da famiglie di Ipa omologhi a 3, 4 e 5 anelli dove il capostipite non alchilato ha abbondanza relativa maggiore rispetto agli omologhi alchilati. Fluorantene e pirene sono generalmente i più abbondanti.

# Ripartizione tra fase solida e gassosa degli IPA in atmosfera



## Composizione media del particolato organico

Oltre il 50% della frazione di carbonio organico è ancora chimicamente non caratterizzata.

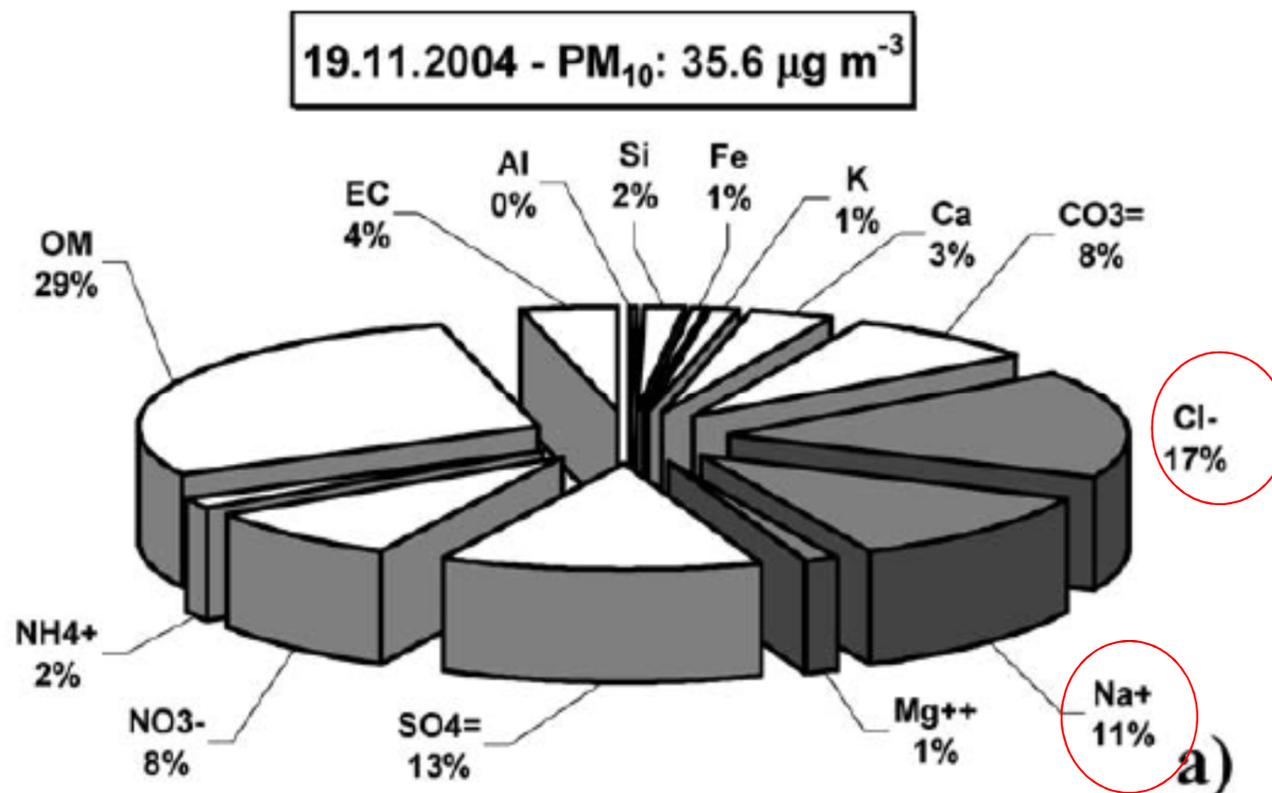


Gli idrocarburi policiclici aromatici sono una frazione minima della massa totale di PM (< 0,01% del PM10) ma molto importanti a livello tossicologico perché alcuni mutageni benzo[a]pirene

## Esempio

Composizione chimica del PM10 campionato vicino a Montelibretti (Roma)

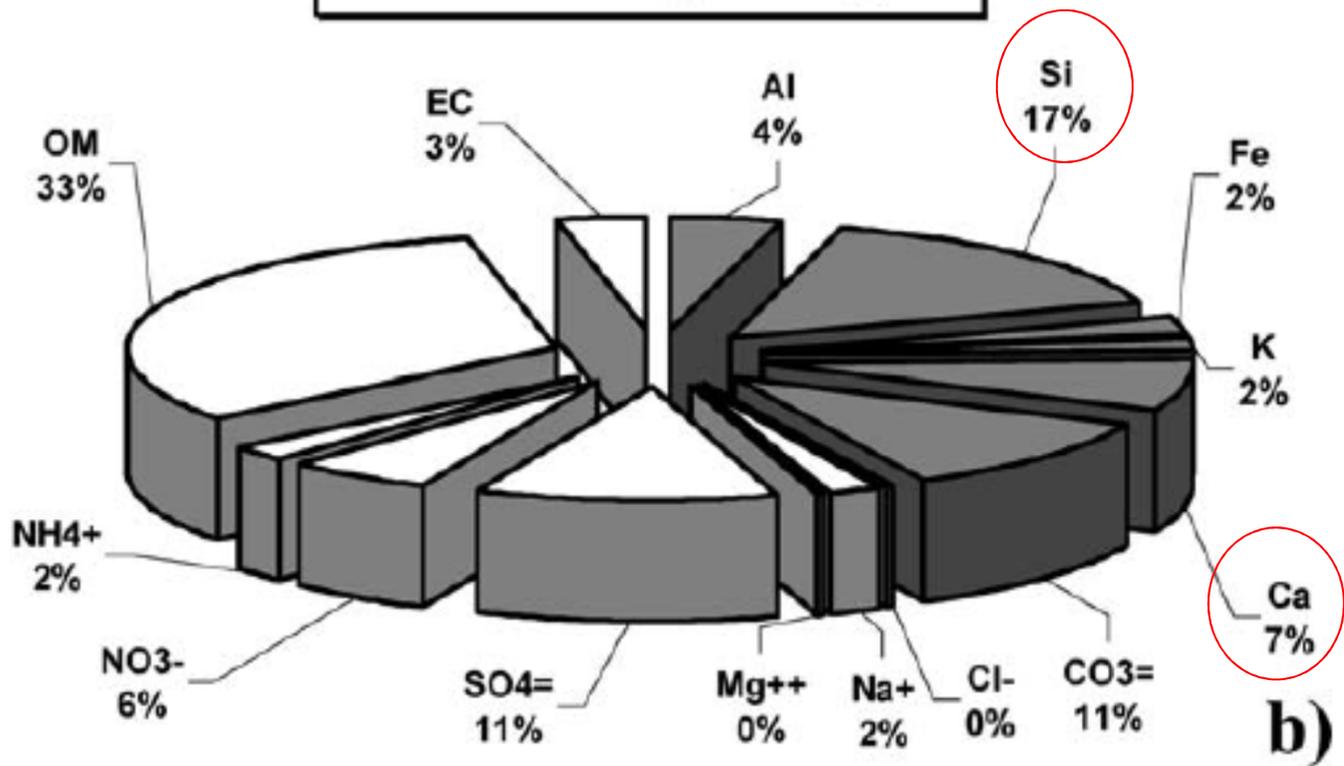
Evento di Spray marino



# Esempio

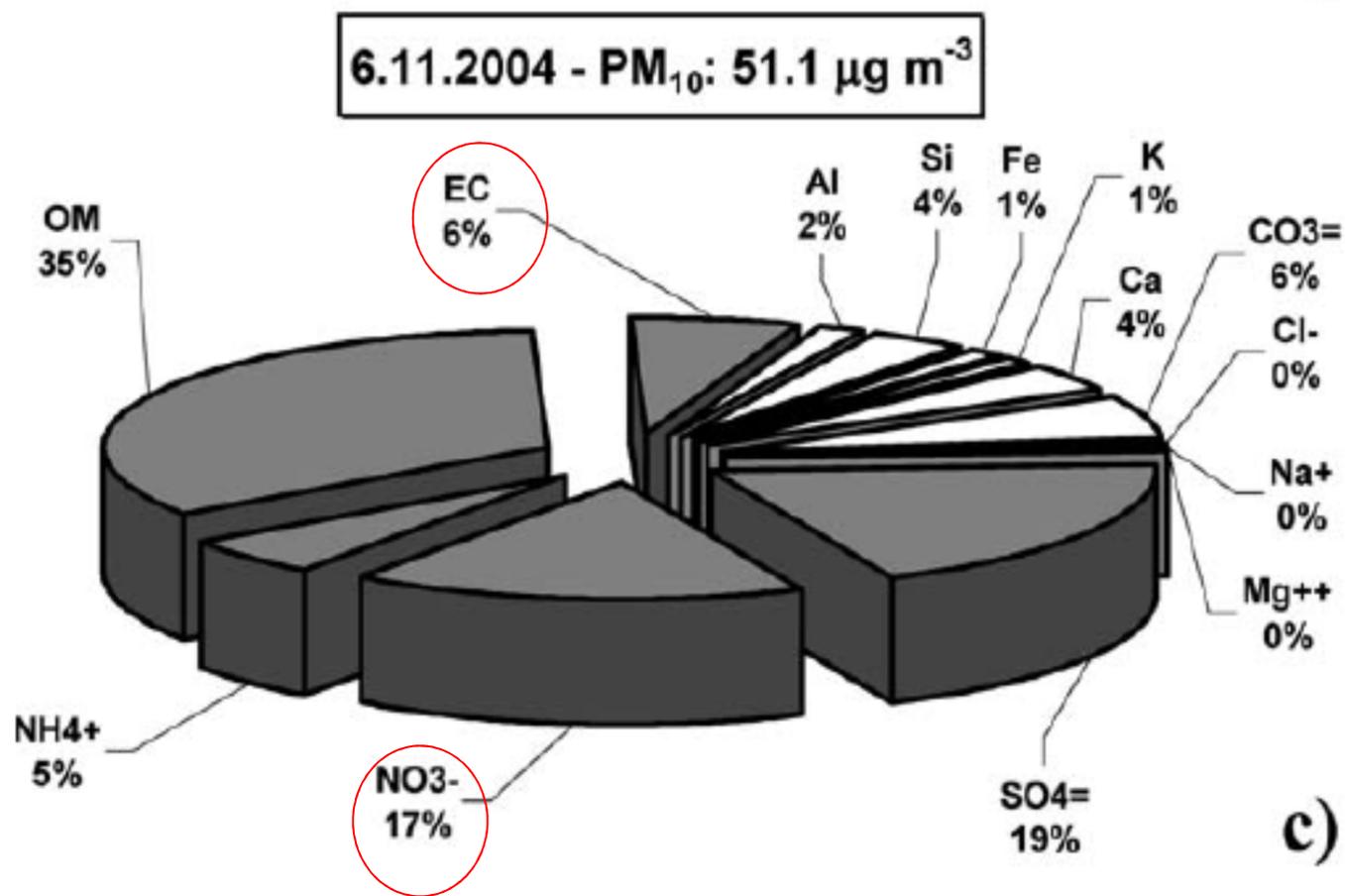
Evento di Sharan Dust

31.10.2004 - PM<sub>10</sub>: 45.8 μg m<sup>-3</sup>

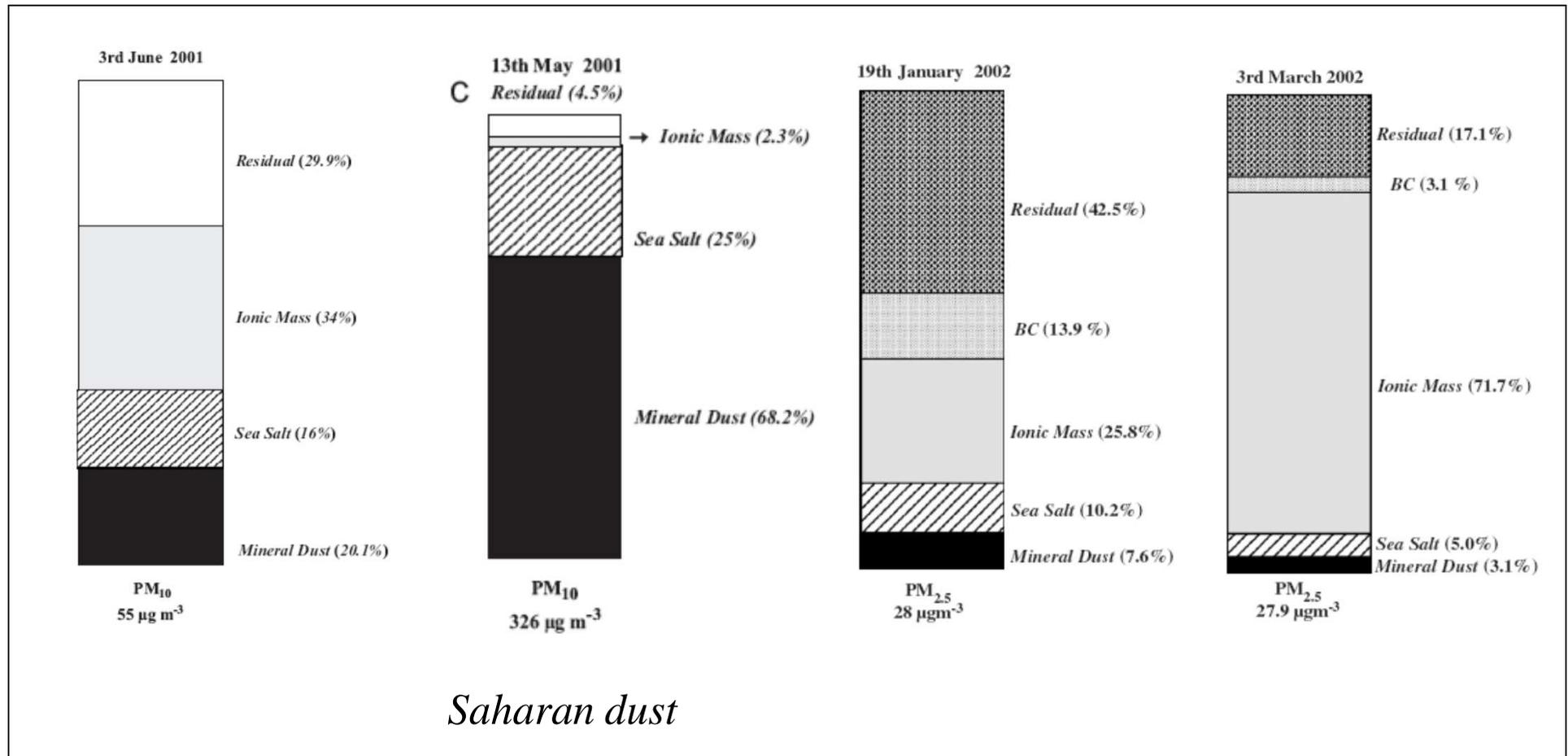


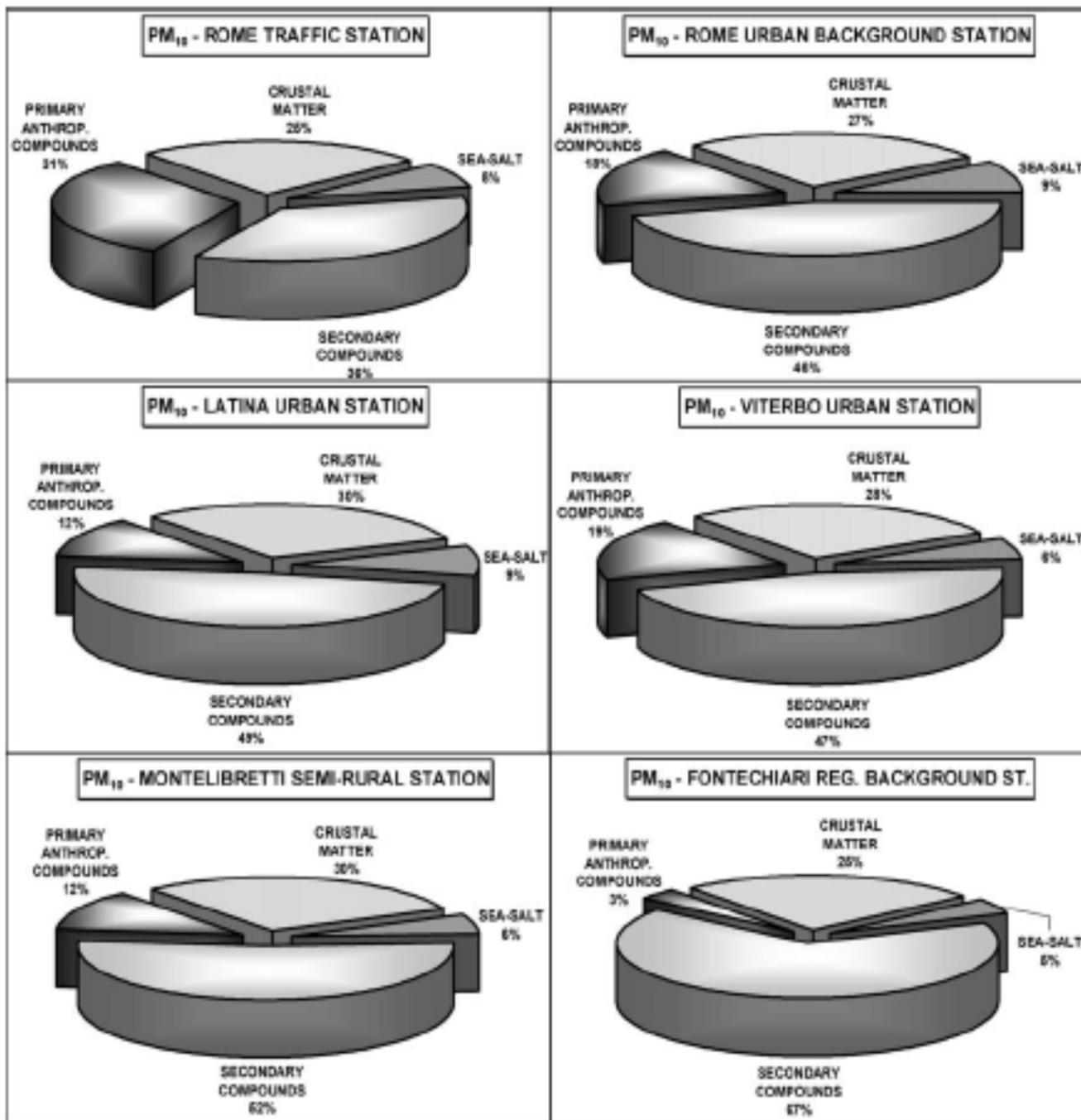
# Esempio

## Stabilità atmosferica



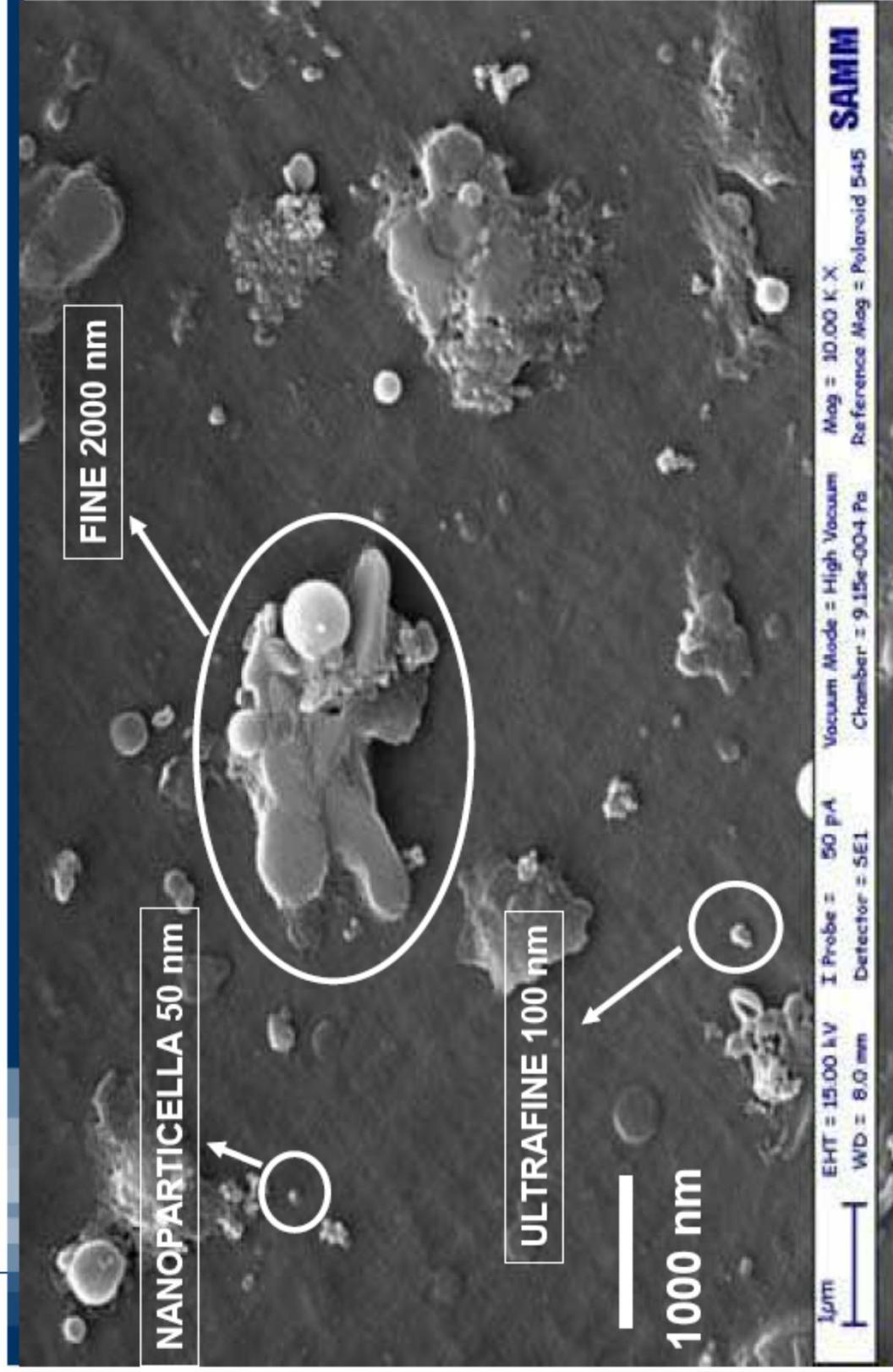
# Esempi di caratterizzazione chimica di PM10 e PM2.5





Environ Monit  
 Assess (2007)  
 128:133–151  
 C. Perrino · S.  
 Canepari · E.  
 Cardarelli · M.  
 Catrambone · T.  
 Sargolini

# PARTICOLATO ATMOSFERICO - MILANO



Michele Giugliano

POLITECNICO DI MILANO

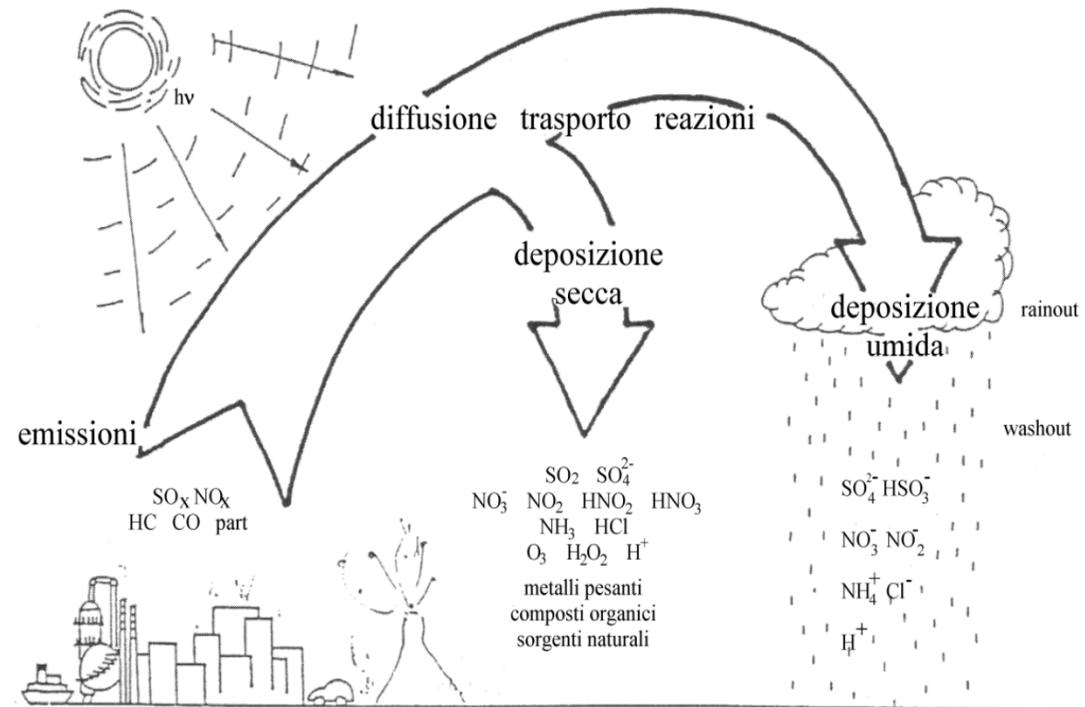
## ESPOSIZIONE CRONICA

Studi epidemiologici effettuati in diverse città europee indicano che ad un incremento delle concentrazioni di PM10 di  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  corrisponde un incremento dello 0.5% della mortalità totale prematura in caso di esposizione episodica/ breve termine, e un incremento fino al 5% per esposizione sul lungo periodo/tutta la vita (Samet et al., 2000)

# Rimozione naturale delle particelle

**Sedimentazione:** particelle abbastanza grandi, con dimensioni superiori a  $1 \mu\text{m}$ .

**Moti convettivi** (moti regolari) e **i moti turbolenti** (moti irregolari) delle masse d'aria provvedono a depositare le particelle sulla superficie, soprattutto quelle con dimensioni inferiori a  $0.1 \mu\text{m}$ .



Le particelle con dimensioni comprese tra  $0.1$  e  $1 \mu\text{m}$  sono quelle con maggior tempo di permanenza in atmosfera (15 giorni) perché non interessate da nessuno dei due processi di deposizione precedenti. Tali particelle (soprattutto quelle solubili) danno luogo alla condensazione del vapor acqueo e sono le principali responsabili della formazione delle nubi. La loro rimozione dall'atmosfera avviene attraverso le piogge o, più in generale, attraverso le deposizioni umide (neve, nebbia, grandine ecc.).

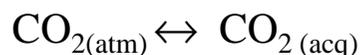
# Rimozione naturale delle particelle

**Deposizioni umide (wet):** insieme dei processi tramite i quali i contaminanti atmosferici sono trasportati al suolo in una delle varie forme di precipitazione (pioggia, neve, nebbia). L'attacco dei contaminanti all'acqua atmosferica può avvenire per:

- rainout = rimozione a livello della nuvola attraverso nucleazione
- washout = abbattimento al di sotto della nuvola per impatto della precipitazione con le sostanze presenti in troposfera

**Deposizioni secche (dry):** insieme di tutti i processi tramite i quali gas, aerosol e particolato presenti in atmosfera sono trasferiti alla superficie terrestre, esclusi quelli associati ad eventi di precipitazione umida. L'aggettivo "secco" si riferisce solo ai meccanismi di trasporto, non alla natura della superficie.

**Deposizioni acide umide:** complesso dei fenomeni che contribuiscono ad alterare il valore di acidità naturale delle deposizioni, rendendo il loro pH inferiore a 5,56, valore calcolato dall'equilibrio di dissociazione della CO<sub>2</sub> naturalmente presente in atmosfera (350 ppm):



$$H_{(25^\circ\text{C})} = 3.38 * 10^{-2} \text{ mol l}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

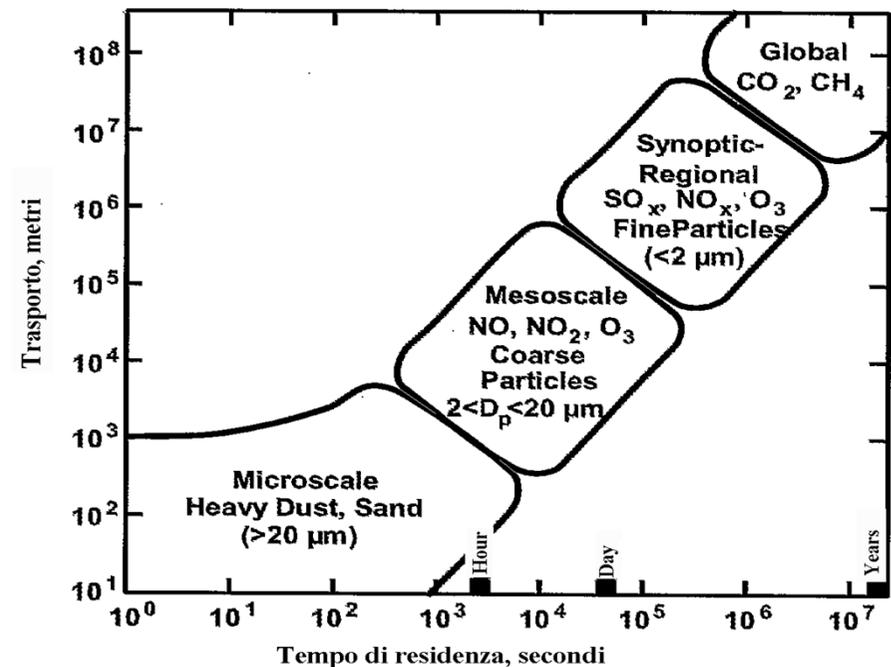


$$K_{a1} = 4.45 * 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

# Relazione tra scala temporale e spaziale del particolato fine e grossolano

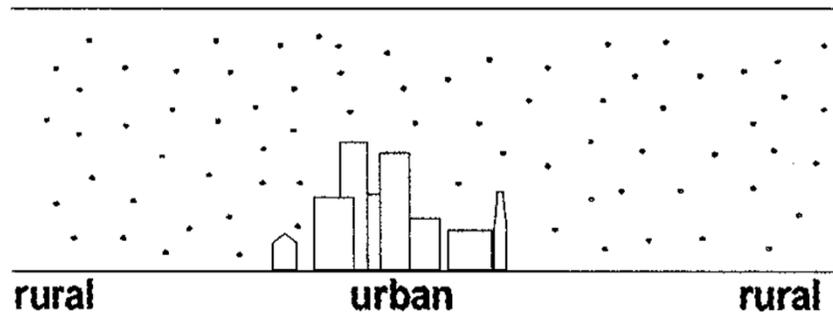
I metalli pesanti e i loro composti, presenti nelle emissioni sono o associati al particolato o, raggiunta l'atmosfera, si associano con il particolato atmosferico e sono trasportati al suolo con le deposizioni secche, le deposizioni umide e le acque meteoriche che dilavano le deposizioni secche sulla vegetazione.

Inoltre, le particelle a cui tali metalli sono associati possono essere trasportate dalla sorgente, per lunghe distanze, fino ad aree remote e non interessate da attività antropiche.

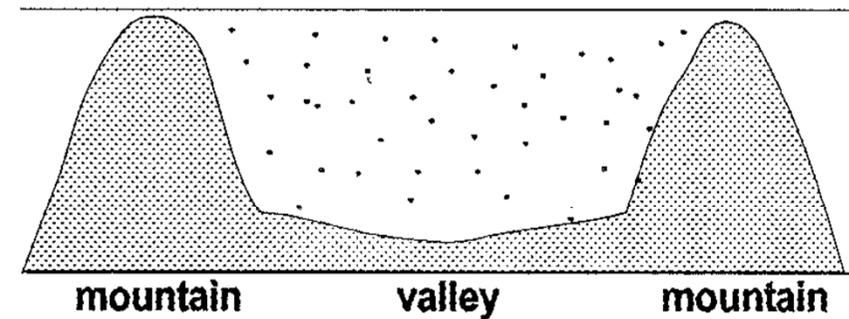


# Rimescolamento verticale e concentrazione del PM

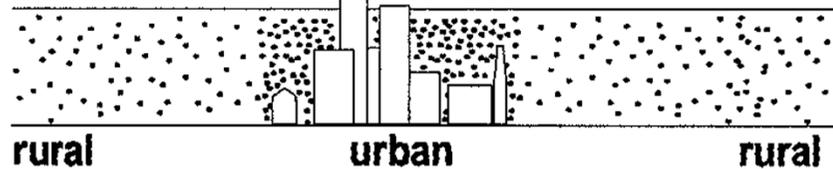
Summer



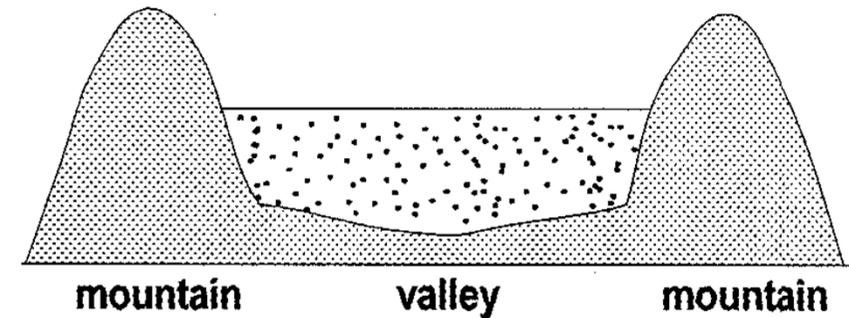
Summer



Winter



Winter



I fenomeni di rimescolamento atmosferico o di stabilità atmosferica influiscono sino ad un fattore 4 sulla concentrazione delle polveri

# Livelli standard di qualità dell'aria

Limiti di riferimento per gli inquinanti monitorati (D.Lgs.155/2010)				
Inquinante	Limite	Periodo di mediazione	Limite	Superamenti in un anno
PM10 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Valore limite giornaliero	Media giornaliera	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	massimo 35
NO <sub>2</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Valore limite orario	Media oraria	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	massimo 18
O <sub>3</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Soglia d'informazione	Media oraria	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Soglia d'allarme	Media oraria	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Valore obiettivo	Massima delle medie mobili su 8 ore	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	non più di 25 volte/anno come media su 3 anni
CO (mg/m <sup>3</sup> )	Valore limite	Massima delle medie mobili su 8 ore	10 mg/m <sup>3</sup>	
SO <sub>2</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Valore limite giornaliero	Media giornaliera	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	massimo 3
PM2.5 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Valore limite su base annua	Media giornaliera	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
Benzene ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Valore limite su base annua	Media giornaliera	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	

<http://www.arpa.emr.it/qualita-aria/bollettino-qa/?idlivello=1924>

## Conversioni

p = pressione

V = volume

n = n° moli

T = temperatura assoluta

R = costante universale (valore dipendente da unità di misura)

### Legge dei gas ideali

$$pV = nRT$$

**Regola di Avogadro** : In condizioni normali di T e P, 1 mole di qualunque gas ideale occupa un volume di 22,4 l

Condizioni Normali

T = 273 K, P = 1 atm

Conversione ppm a  $\text{mg m}^{-3}$

$$\text{mg/Nm}^{-3} = \text{ppmv} * \text{PM} / 22.41$$

Se

T = 298 K, P = 1 atm

Conversione ppm a  $\text{mg m}^{-3}$

$$\text{mg m}^{-3} = \text{ppmv} * \text{PM} / 24.47$$

# PIOGGIA ACIDA

È la precipitazione la cui acidità supera quella normalmente determinata dalla presenza di gas di origine naturale (in particolare, CO<sub>2</sub>). Solitamente si prende come valore di riferimento pH = 5.6.

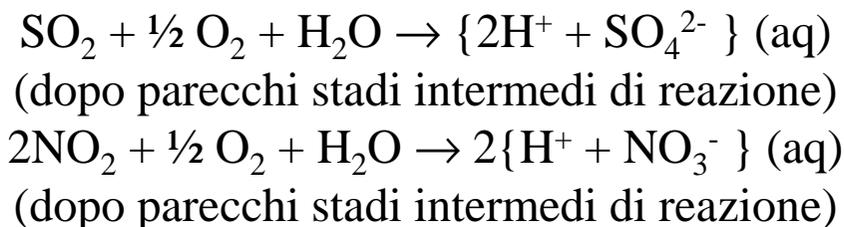
Il termine indica genericamente anche gli altri tipi di precipitazione umida, quali nebbia, rugiada, neve e grandine.

Più in generale, deposizione acida si riferisce alla deposizione di acidi acquosi, sommata alla deposizione secca di gas acidi (come SO<sub>2</sub>) e sali acidi (NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>).

Rispetto alla CO<sub>2</sub>, la SO<sub>2</sub> contribuisce maggiormente all'acidità per:

- maggiore solubilità in acqua (costante di Henry SO<sub>2</sub> = 1.2 mol/(L•atm) rispetto a 3.38 • 10<sup>-2</sup> mol/(L•atm) della CO<sub>2</sub>);
- SO<sub>2</sub> (aq) + H<sub>2</sub>O ⇌ H<sup>+</sup> + HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>                      K<sub>a1</sub> = 1.7 • 10<sup>-2</sup> (contro 4.45 • 10<sup>-7</sup> della CO<sub>2</sub>).

La pioggia acida può formarsi per diretta emissione di acidi forti (HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), ma la maggior parte è un prodotto di inquinanti secondari:



# PIOGGIA ACIDA

Le piogge acide sono un fenomeno riscontrabile non solo nelle zone ad elevata presenza di attività industriali e di traffico.

Gli spostamenti delle masse d'aria portano i gas responsabili delle precipitazioni acide anche a distanza di *migliaia di km* dal punto di emissione, depositandoli parecchi giorni dopo la loro formazione.

Viene definito perciò un problema di inquinamento atmosferico a carattere regionale, mentre lo smog ha carattere locale e la distruzione dello strato di ozono e l'effetto serra sono globali.

Un'importante distinzione tra specie solforiche primarie e secondarie (quindi più vicine o più lontane dal punto di emissione) può essere compiuta attraverso l'analisi dell'ossigeno-18 (è contenuto in maggior quantità nei solfati emessi da un impianto di potenza).

# PIOGGIA ACIDA

Es. di concentrazione degli ioni in una precipitazione acida (pH=4.25)

Cationi		Anioni	
	Concentrazione		Concentrazione
Ione	$\mu$ equivalenti/L	Ione	$\mu$ equivalenti/L
H <sup>+</sup>	56	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	51
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20
Ca <sup>2+</sup>	7	Cl <sup>-</sup>	12
Na <sup>+</sup>	5	Totale	83
Mg <sup>2+</sup>	3		
K <sup>+</sup>	2		
Totale	83		

# Effetti dannosi della pioggia acida

- ✓ Fitotossicità diretta sulle piante per l'eccessiva concentrazione degli acidi.
- ✓ Fitotossicità dovuta ai gas che provocano l'acidità, in particolare SO<sub>2</sub> e NO<sub>2</sub>, che accompagnano la pioggia acida.
- ✓ Fitotossicità indiretta, come quella dovuta all'Al<sup>3+</sup> liberato dal suolo.
- ✓ Distruzione di foreste sensibili.
- ✓ Effetti sulla respirazione dell'uomo e degli animali.
- ✓ Acidificazione dell'acqua dei laghi con effetti tossici sulla flora e sulla fauna.
- ✓ Corrosione di strutture esposte, materiali elettrici e monumenti. In particolare il calcare è estremamente suscettibile di degrado:  
$$2\text{H}^+ + \text{CaCO}_3 (\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- ✓ Effetti associati, come la riduzione della visibilità e influenza dell'aerosol solforico su proprietà fisiche ed ottiche delle nubi.

I suoli mostrano una differente sensibilità alle piogge acide a seconda della loro *capacità di scambio cationico* (CEC). I suoli con capacità inferiori ai 6.2 millieq/100 g sono i più sensibili, in particolare se non sono presenti carbonati liberi e il suolo non è frequentemente irrigato.

La nebbia acida è particolarmente pericolosa, perché molto penetrante e irritante per l'apparato respiratorio e non dilavante sui materiali.



Piogge Acide

- **Danni alle opere d'arte esposte all'aperto:**

⇒ **corrosione** elettrochimica dei materiali metallici

⇒ formazione di **croste** sui materiali lapidei:

*croste grigie*

aree ove non può giungere l'acqua piovana e che si ricoprono di uno strato di particelle dovute alla deposizione secca

*croste nere*

evidenti nelle zone protette da ruscellamento, ma soggette a schizzi di pioggia formanti in loco una soluzione chimicamente attiva. Si caratterizzano per la trasformazione del carbonato in gesso che, non venendo dilavato, ingloba particelle carboniose, responsabili del colore nero e attive nel catalizzare l'ossidazione di SO<sub>2</sub> ad H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

*croste bianche*

aree esposte al dilavamento dell'acqua piovana, appaiono bianche per l'asportazione di carbonato che essa attua trasformandolo in bicarbonato più solubile:



Inoltre l'acido solforico trasforma la calcite in gesso, facilmente dilavato dalle precipitazioni:



## PROBLEMATICHE CONNESSE ALLE DEPOSIZIONI SECHE ED UMIDE



- **Acidificazione:**

rappresenta uno dei più gravi fenomeni che alterano le caratteristiche chimiche degli ecosistemi, compromettendo la funzionalità di

- suoli
- corpi idrici
- vegetazione

- **Contaminazione da metalli pesanti:**

coinvolge sia suoli che corpi idrici arrecando danni a

- flora
- fauna



- **Eutrofizzazione:**

(dal greco “buon nutrimento”) :

é dovuta alla deposizione di composti dell’azoto che costituisce un elemento limitante la crescita delle specie vegetali.

Un suo apporto elevato provoca un elevato sviluppo algale nei corpi idrici ed, al suolo, un incremento nella produzione di biomassa.

Tuttavia con la crescita aumenta anche la richiesta di altri nutrienti, la cui disponibilità cala, e l’accumulo di azoto inorganico fa si che le specie azoto-tolleranti entrino in competizione e prendano il sopravvento sulle altre, minacciando la biodiversità