

CHIMICA AMBIENTALE

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

Pierluigi Barbieri

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

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 (irritazione)

indiretto:

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

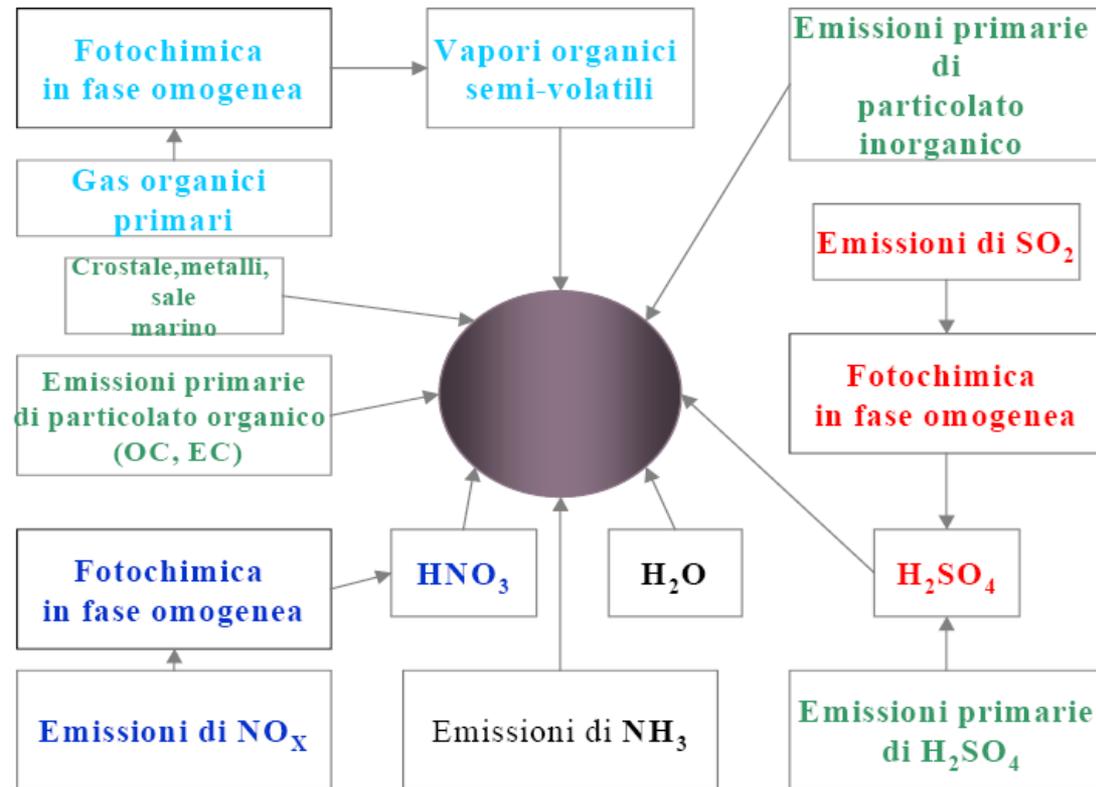
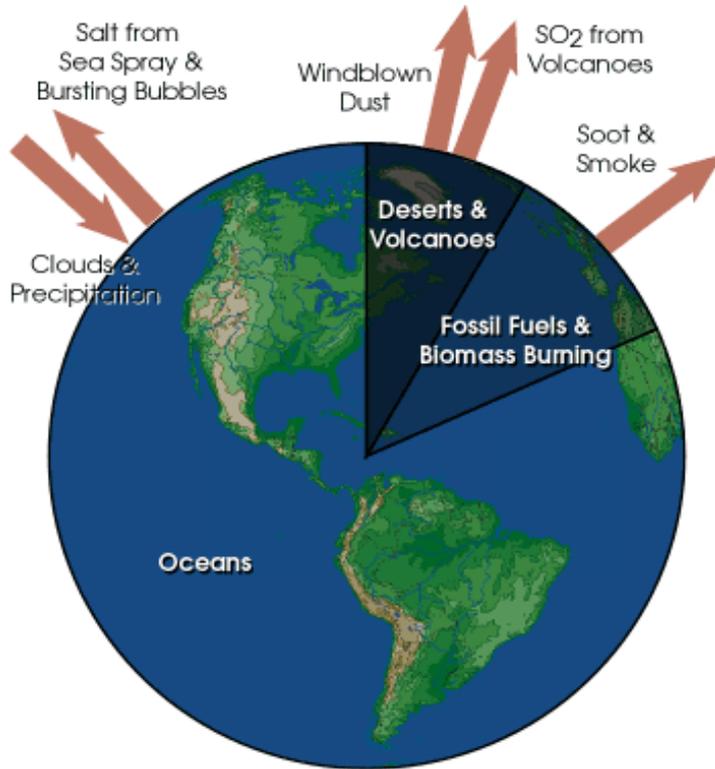
RISCHIO PER LA SALUTE LEGATO AD EPISODI DI INQUINAMENTO ACUTI (esposizione ad elevate concentrazioni per un breve periodo) E CRONICI (sul lungo periodo)

Valavanidis et al., 2008 "Airborne Particulate Matter and Human Health: Toxicological Assessment and Importance of Size and Composition of Particles for Oxidative Damage and Carcinogenic Mechanisms"

<http://toxicology.usu.edu/endnote/PM-oxidative-cancer.pdf>

Composizione chimica del particolato atmosferico

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



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

<https://www.atmos-chem-phys.net/15/8217/2015/acp-15-8217-2015.pdf> !!!!!

Composizione chimica del particolato atmosferico

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.

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

http://europa.eu/rapid/press-release_IP-99-999_en.htm).

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 $PM_{2.5}$

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_2 attraverso diversi meccanismi (fonte secondaria): per azione del radicale OH in fase gassosa

azione di O_3 o H_2O_2 e O_2 in fase acquosa

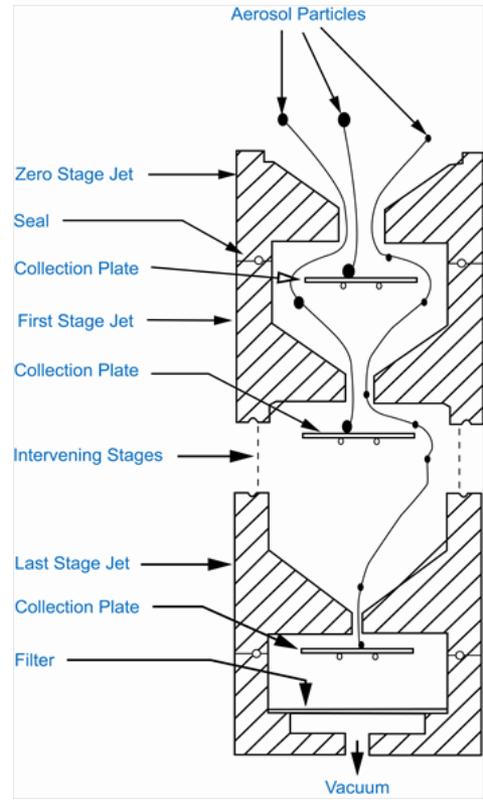
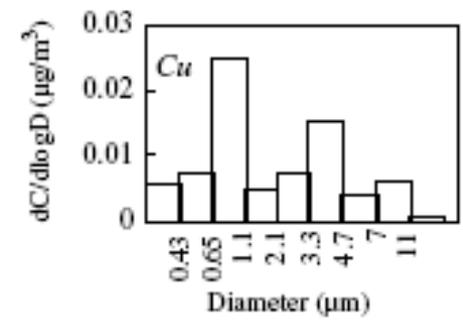
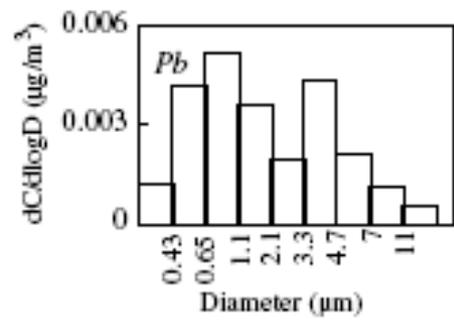
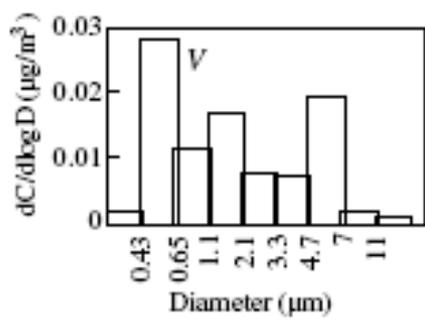
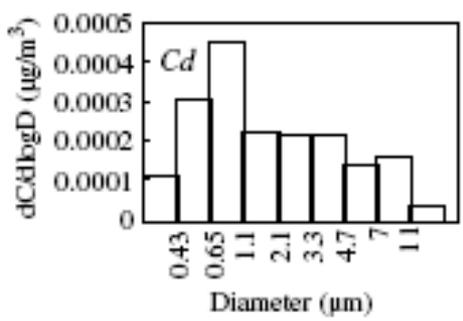
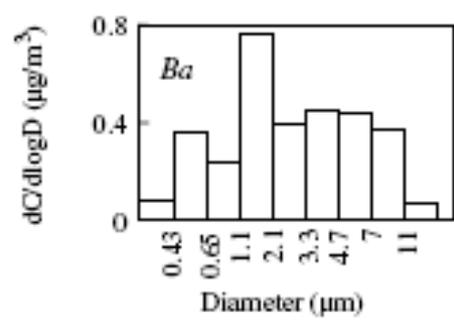
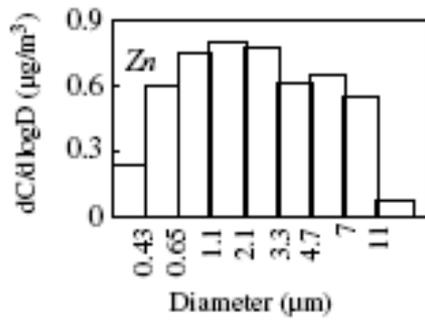
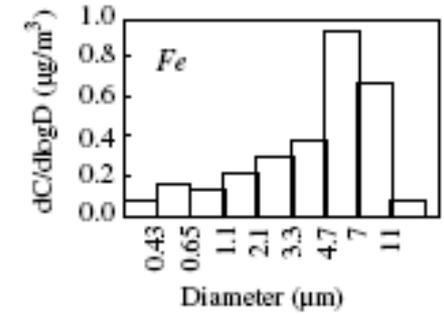
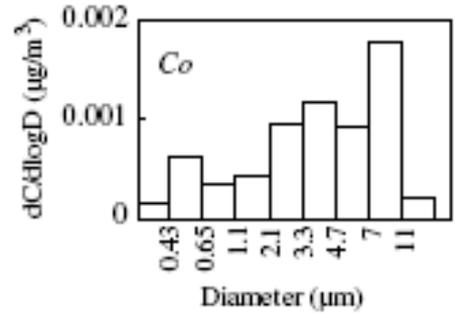
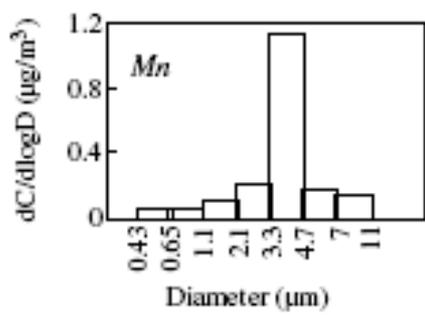
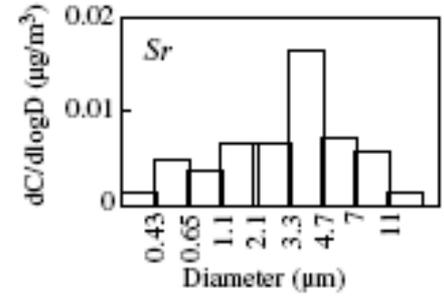
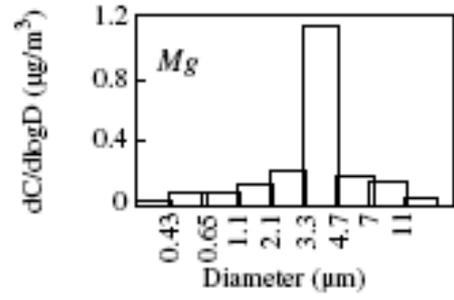
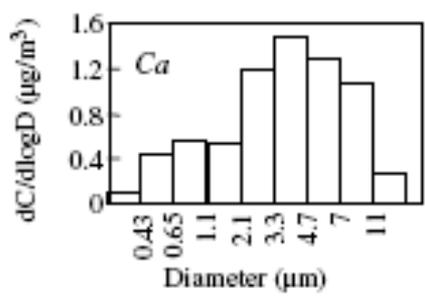
I contributi primari sono di origine antropica come i motori diesel (con combustibili che contengono tenori di S alti).

Nitrati

Dalla conversione in acido nitrico degli NO_x atmosferici e successiva neutralizzazione prevalentemente in nitrato di ammonio.

È tra i più importanti componenti secondari del $PM_{2.5}$

Concentrazione di metalli in diverse frazioni granulometriche



Es. di strumentazione per frazionamento dimensionale

Micro-Orifice Uniform Deposition Impactors (MOUDI™) for precision, high accuracy aerosol sampling and collecting sizefractionated particle samples for gravimetric and/or chemical analysis.

https://www.tsi.com/getmedia/771ace7e-bda8-4f34-87ed-6c872ea98deb/MSP_MOUDI_Impactors_MSP_PI-100_US-web?ext=.pdf

Models 100 and 110—MOUDI™ Impactors



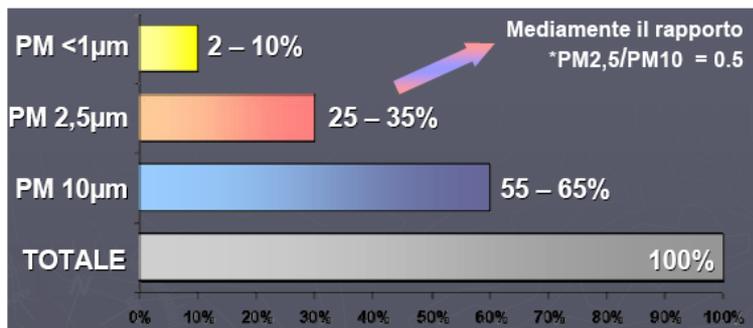
Electrical Low Pressure Impactor® Conta real time particelle da 6 nm – 10 µm e campionamento frazioni

<https://www.dekati.com/products/elpi/>



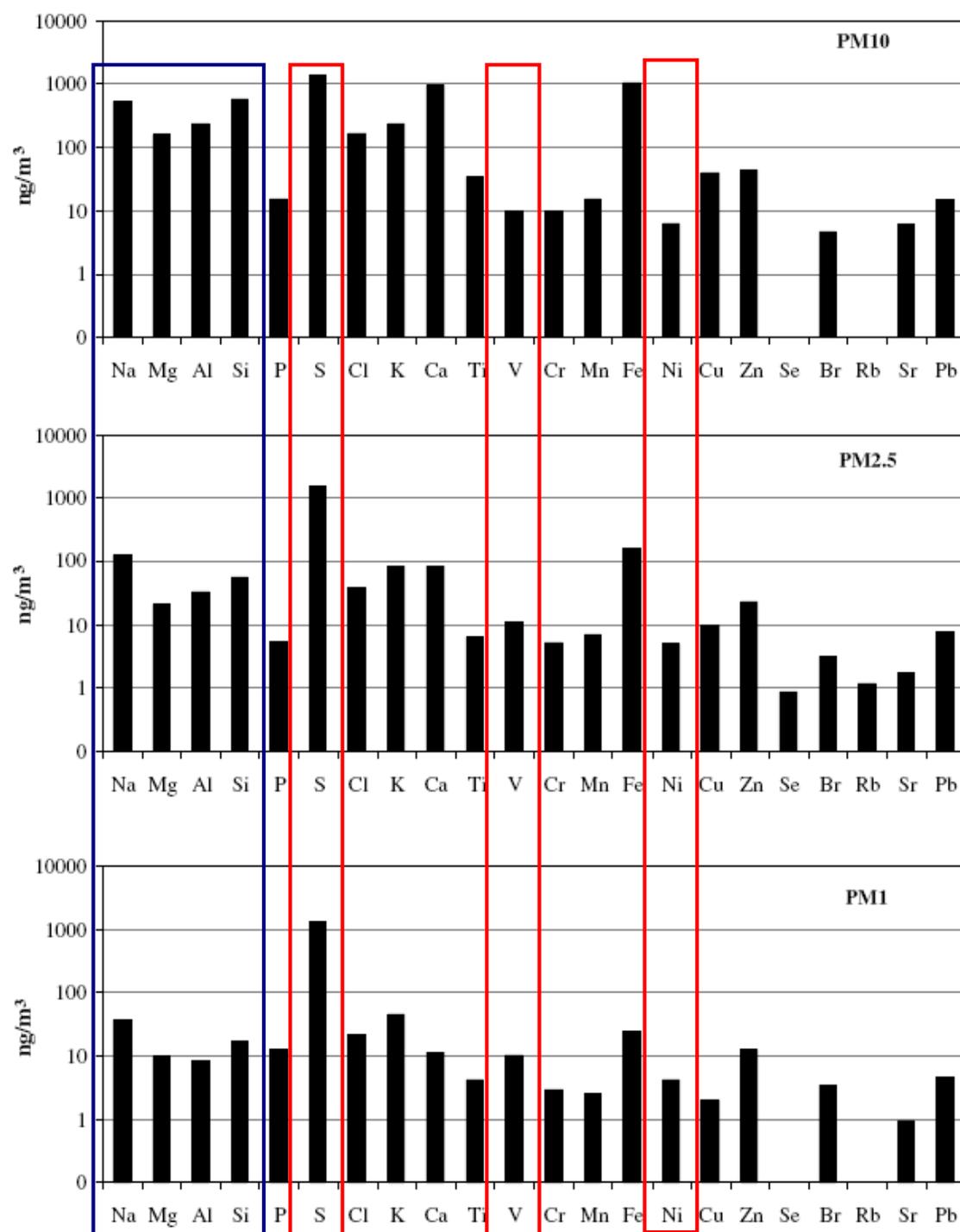
Caratterizzazione elementare di PM1, PM2.5, PM10 nella città di Genova

Chemosphere 62 (2006) 226–232



<http://europemc.org/abstract/med/15982708>

[https://flore.unifi.it/retrieve/handle/2158/212299/1908/Elemental%20characterization%20of%20PM10,%20PM2.5%20and%20PM1%20in%20the%20town%20of%20Genoa%20\(Italy\).pdf](https://flore.unifi.it/retrieve/handle/2158/212299/1908/Elemental%20characterization%20of%20PM10,%20PM2.5%20and%20PM1%20in%20the%20town%20of%20Genoa%20(Italy).pdf)



Metalli pesanti



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.

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 ⁽¹⁾	P	Niobio	P			
Bismuto		S			Oro		S		
Boro	P				Palladio			P	
Bromo	?				Piombo	?	T	Y	Y/E
Cadmio		T	Y ⁽¹⁾	Y/E	Platino		S		
Calcio	Y				Potassio	Y			
Cobalto	Y	t	Y		Rame	Y	t	S	E
Cromo	Y	T	Y ⁽¹⁾⁽²⁾		Selenio	Y	t	P	Y/E
Ferro	Y	t	S		Stagno	P	t	S ⁽³⁾	
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) = Cr⁶⁺ è considerato cancerogeno, Cr³⁺ no

(3) = cancerogeno solo in forma organica

Metalli potenzialmente pericolosi per la salute, anche in tracce

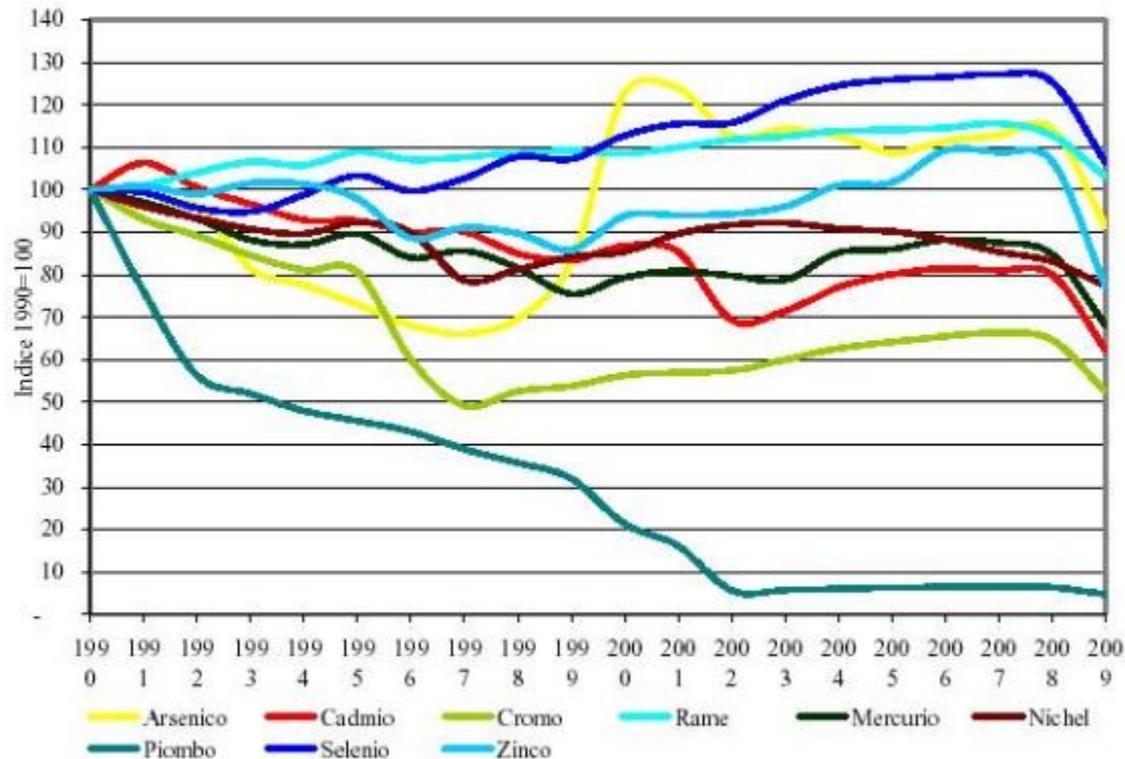
<i>Elemento</i>	<i>Fonti</i>	<i>Effetti sulla salute</i>
Nichel	Nafta, oli residui, carbone, fumo di tabacco, sostanze chimiche e catalizzatori, acciaio e leghe non ferrose	Cancro polmonare
Berillio	Carbone, industria (elettrica nucleare)	Avvelenamento acuto e cronico, cancro
Boro	Carbone, agenti pulenti, 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

Da: I. Vassura

Approfondimenti:

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1569408/pdf/envhper00453-0202.pdf>

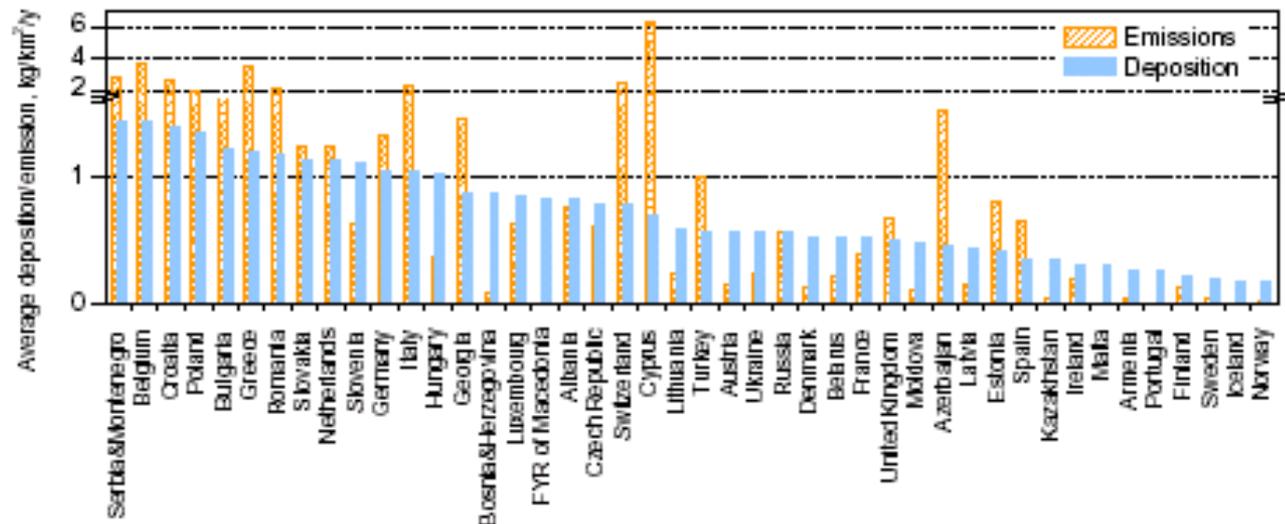
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4144270/pdf/nihms414261.pdf>



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 ⁻³)	PM2.5 (ng m ⁻³)	PM10 (ng m ⁻³)	PM2.5 (ng m ⁻³)
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

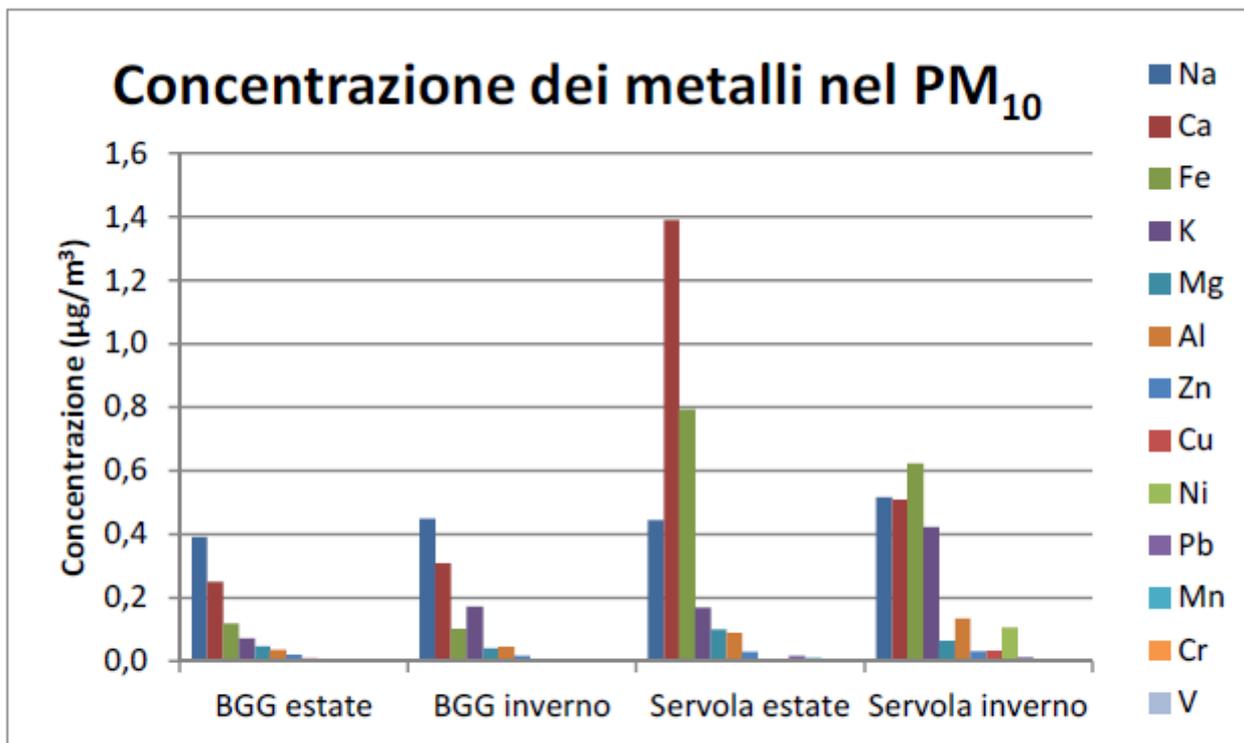


Figura 1.11: concentrazione dei metalli nei filtri raccolti a Borgo Grotta Gigante (BGG) e Servola in estate ed inverno. I metalli sono disposti nell'ordine decrescente identificato in BGG estate per evidenziare arricchimenti negli altri casi.

Testo e commenti:

<https://arts.units.it/retrieve/handle/11368/2908056/187239/Tesi%20Dottorato%20Arianna%20Tolloi.pdf>

Particelle organiche

Carbonio Organico (OC)

(Generalmente con i nitrati la componente più abbondante del $PM_{2.5}$ e spesso del PM_{10})

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_2)

Carbonio Elementare (EC)

Di origine primaria, in prevalenza dalla combustione.

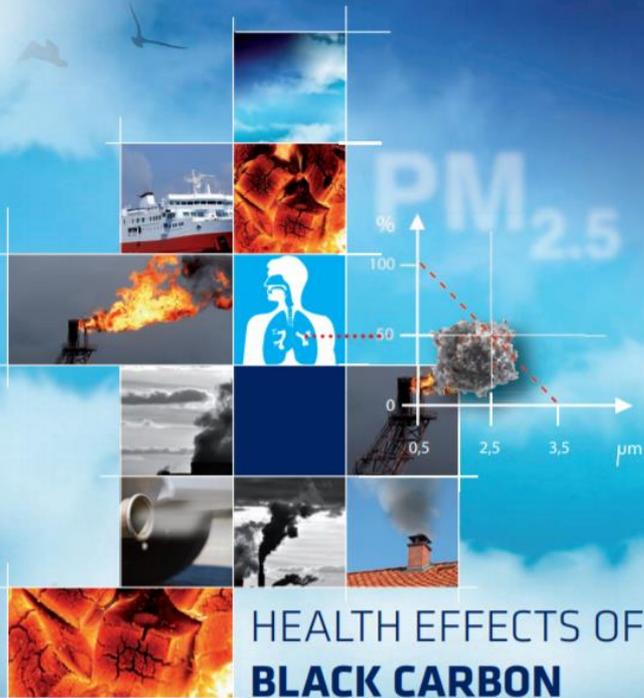
Oltre al carbonio elementare in senso stretto questa frazione comprende organici non volatili ad alto peso molecolare e di colore nero tipo tar, sostanze biogeniche e coke.

Un metodo alternativo di misura del particolato carbonioso è il metodo ottico che misura il contenuto di black carbon (BC) sui filtri (parametro «simile» all'EC). Nel 2012 la WHO ha pubblicato uno studio su effetti sanitari dell'esposizione a BC

Conclusions

At present, it is not possible to say definitively whether health effects due to exposure to BC or PM mass are different qualitatively (for example, different health outcomes) and/or quantitatively from each other. This is partly due to the fact that an insufficient number of controlled health studies have been implemented which involve human subjects with simultaneous BC or EC measurements and other PM speciation.

The present very few toxicological in vivo and in vitro studies of urban air and combustion emission fine PM with in-depth chemical characterization of the investigated PM samples suggest that EC (or BC) may not be a directly toxic component of fine PM. It may, however, operate as a universal carrier of a wide variety of chemical constituents of varying toxicity, such as semi-volatile organics, to sensitive pulmonary and cardiovascular targets. Because of this role, EC may very well act as a good indicator for combustion-derived and potentially very harmful parts of PM. More information is, however, needed on the mechanisms of the potential toxicity of BC (or EC) both alone and as a component of urban air fine and ultrafine PM. The comparison of toxicity should be done with simultaneously released, combustion-derived and subsequently transformed organic constituents (for example, PAHs, quinones, dicarboxylic acids) and metals (for example, nickel, vanadium, arsenic), and with other transition metals and soil minerals released from other combustion sources such as the metal industry and non-combustion mechanics in traffic (brakes, tyres, etc.).



2012 http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0004/162535/e96541.pdf

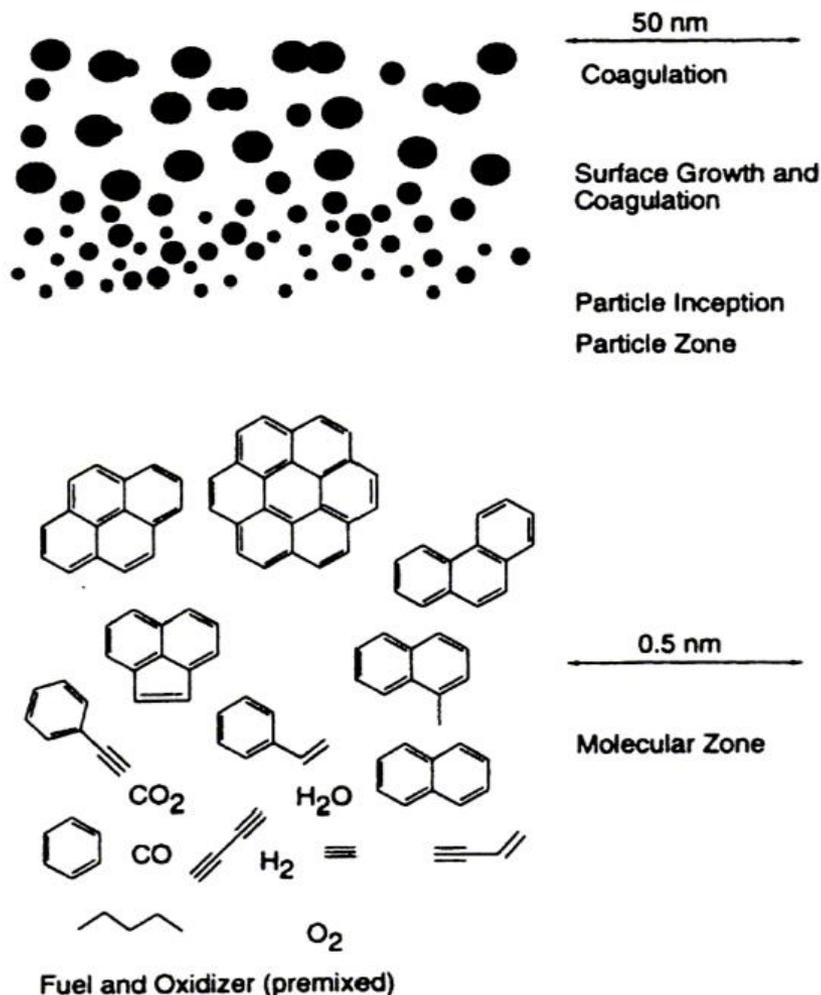
Particelle organiche da combustione

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

Si originano da motori a combustione interna, forni, stufe.

Più di 100 composti misurati quantitativamente su particolato emesso da auto a benzina e autocarri diesel, tra cui:

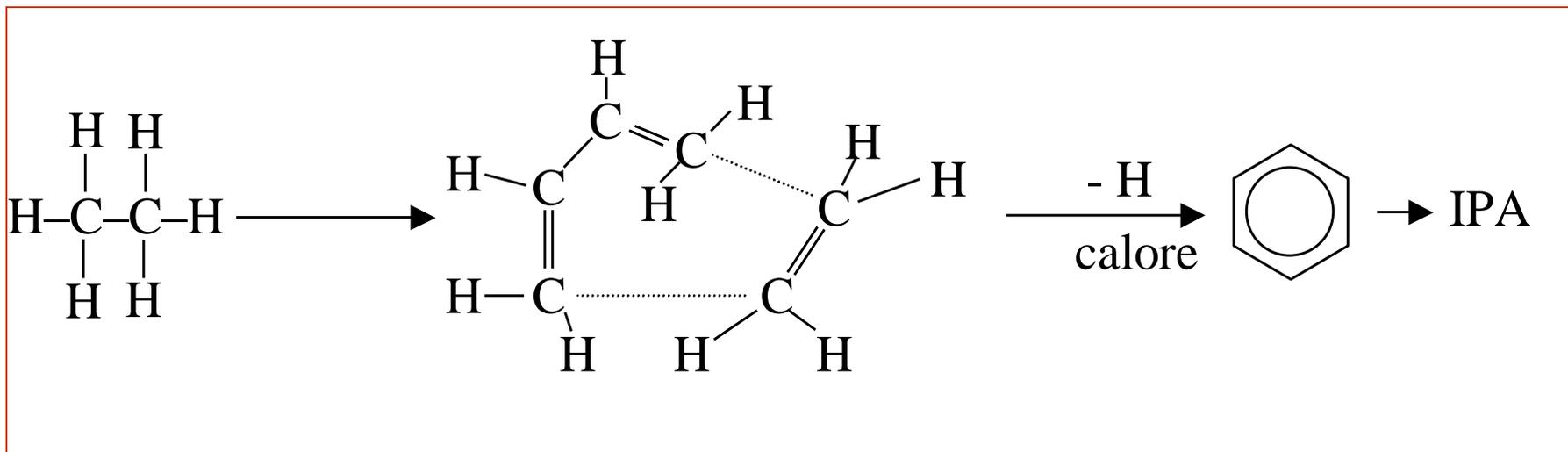
n-alcani, acidi *n*-alcanoici, benzaldeidi, acidi benzoici, azanaftaleni, idrocarburi policiclici aromatici (IPA)



Tempo di reazione ↑

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:



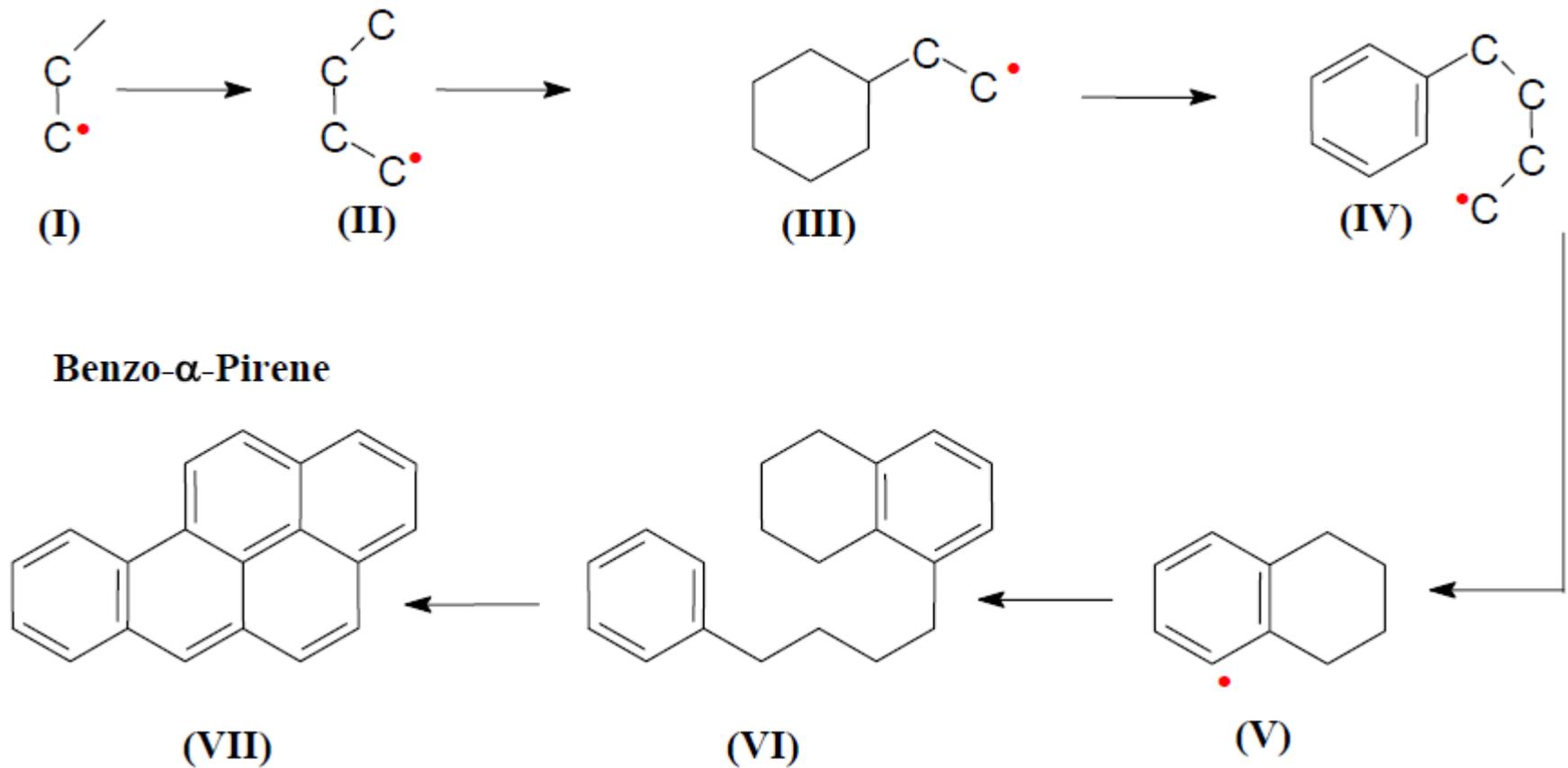
Tendenza a formare IPA per *pirosintesi*:
aromatici > cicloolefine > olefine > paraffine.

Approfondimento:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128500000095>

<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp402481y>

Particelle organiche: formazione degli IPA

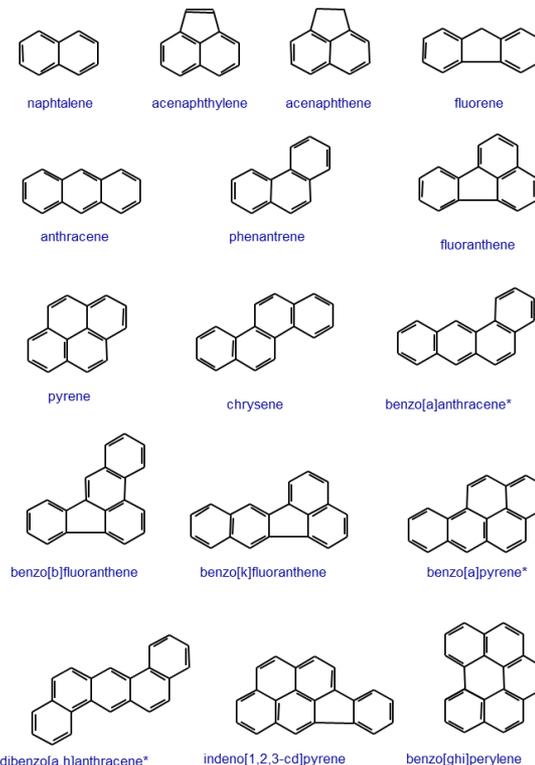


Lista EPA - IPA prioritari

Gli IPA sono molecole organiche di interesse tossicologico: negli anni '70 (!) sono stati indicati 16 in una lista dell'USEPA per la definizione di qualità delle *acque*(!!)

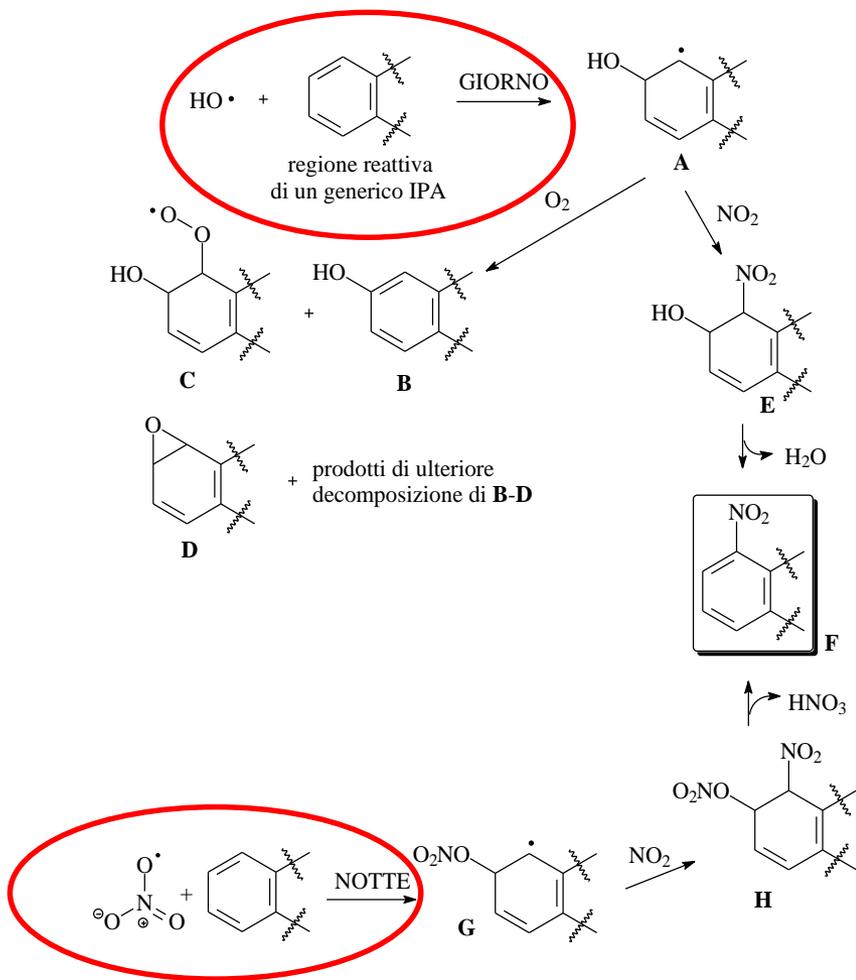
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4714241/>

Più recente è lo studio IARC <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono92.pdf>



Common Name	Abbreviation	Rings	CAS-No	Genotoxicity *	IARC Classification **	Toxic Equivalency Factor TEF ***
naphthalene	NAP	2	91-20-3	Negative	2B	0.001
acenaphthylene	AcPy	3	208-96-8	Questionable	Not evaluated	0.001
acenaphthene	Acp	3	83-32-9	Questionable	3	0.001
fluorene	Flu	3	86-73-7	Negative	3	0.001
phenanthrene	PA	3	5801-8	Questionable	3	0.001
anthracene	Ant	3	120-12-7	Negative	3	0.01
fluoranthene	FL	4	206-44-0	Positive	3	0.001
pyrene	Pyr	4	129-00-0	Questionable	3	0.001
benz[a]anthracene	BaA	4	56-55-3	Positive	2B	0.1
chrysene	CHR	4	219-01-9	Positive	2B	0.01
benzo[b]fluoranthene	BbF	5	205-99-2	Positive	2B	0.1
benzo[k]fluoranthene	BkF	5	207-08-9	Positive	2B	0.1
benzo[a]pyrene	BaP	5	50-32-8	Positive	1	1
indeno[1,2,3-cd]pyrene	IND	6	193-39-5	Positive	2B	0.1
dibenzo[a,h]anthracene	DBA	5	53-70-3	Positive	2A	1
benzo[ghi]perylene	BghiP	6	191-24-2	Positive	3	0.01

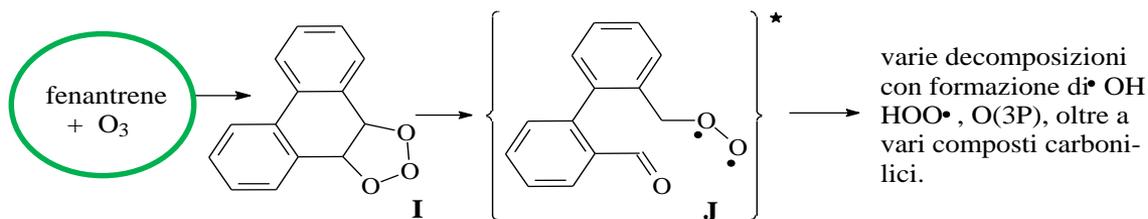
Esempio di reazioni di in troposfera degli IPA.



Formazione di nitro-IPA in condizioni diurne e notturne

Tossicità di derivati

- <https://academic.oup.com/mutage/article/31/2/205/2622790>
- <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3812823/>

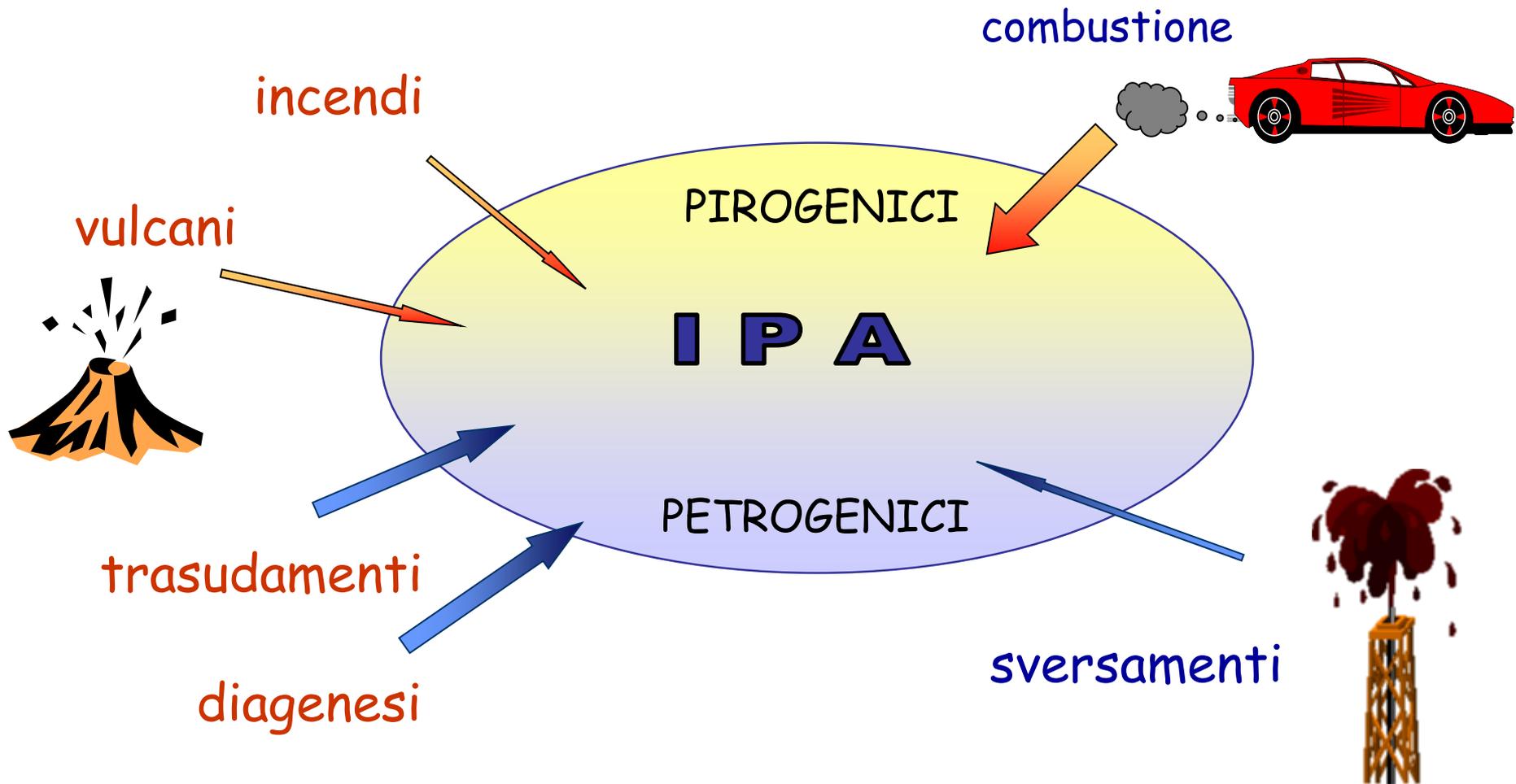


varie decomposizioni con formazione di $\cdot\text{OH}$, $\text{HOO}\cdot$, $\text{O}(3\text{P})$, oltre a vari composti carbonilici.

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.

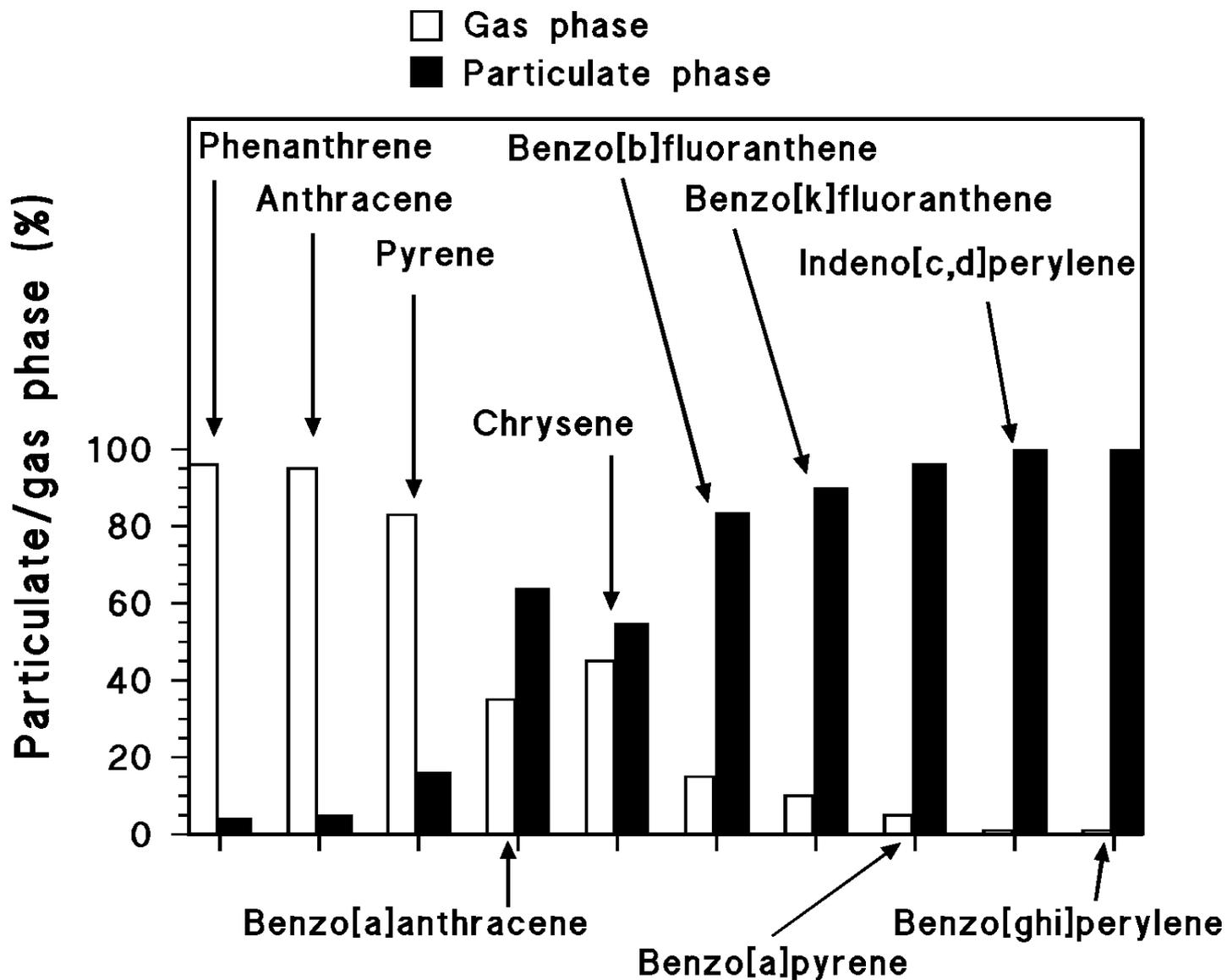
Biogenici: idrocarburi prodotti da processi biologici.

es. Retene, Perilene.

Pirogenici: composti generati dai processi di combustione.

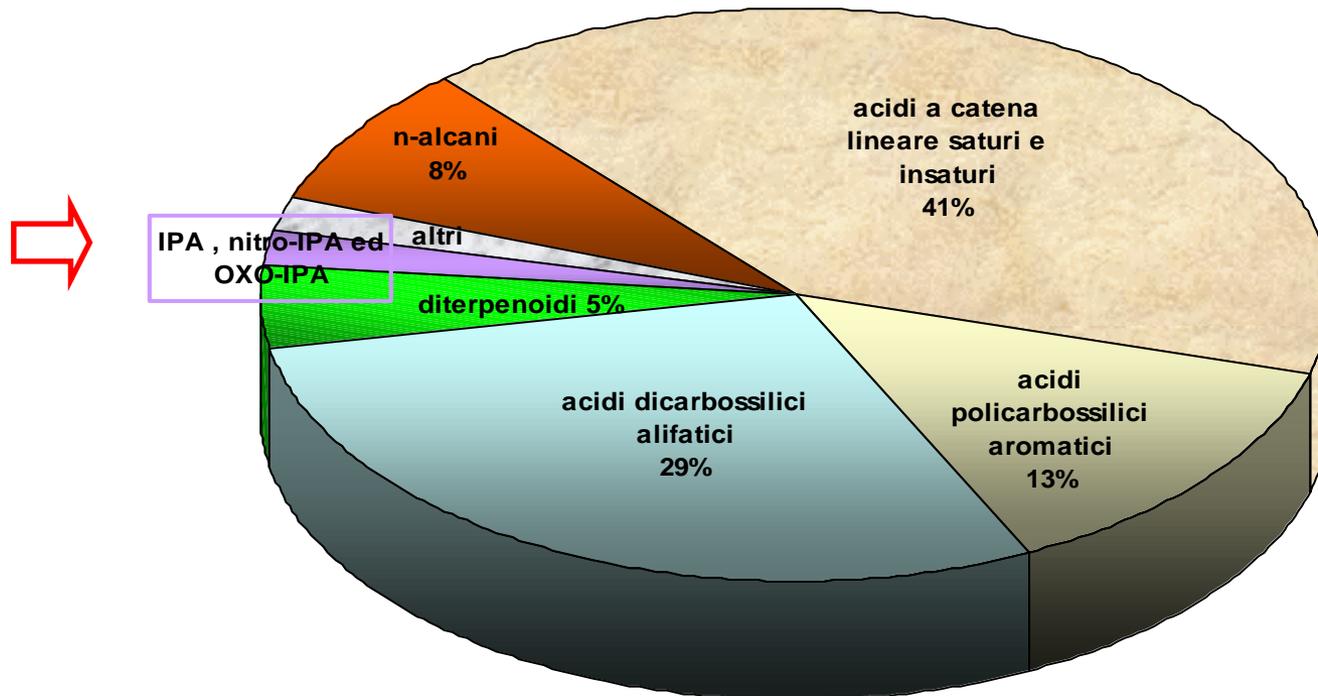
Sono caratterizzati da famiglie di Ipa omologhi a 3, 4 e 5 anelli dove il capostipite non alchilato ha abbondanza relativa maggiore rispetto agli omologhi alchilati. Fluorantene e pirene sono generalmente i più abbondanti.

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.

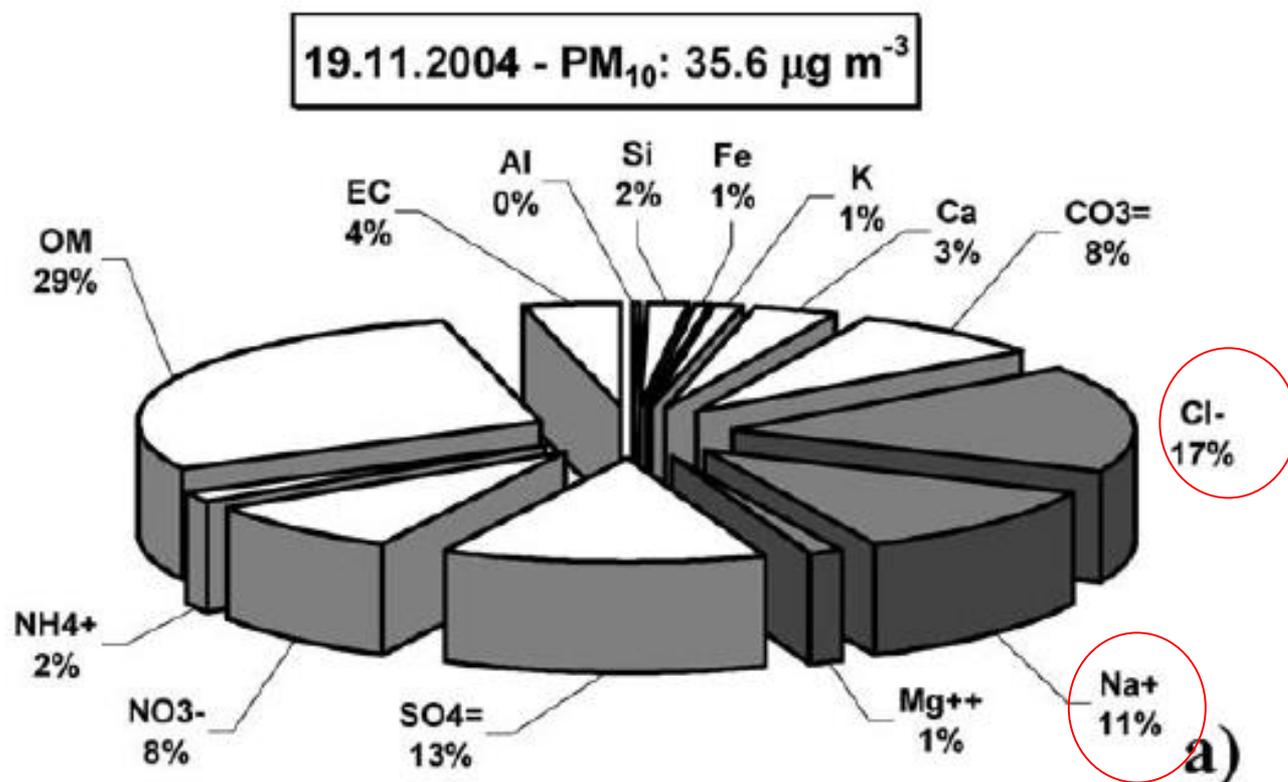


Gli idrocarburi policiclici aromatici sono una frazione minima della massa totale di PM (< 0,01% del PM10) ma molto importanti a livello tossicologico perché alcuni mutageni benzo[a]pirene

Esempio

Composizione chimica del PM₁₀ campionato vicino a Montelibretti (Roma)

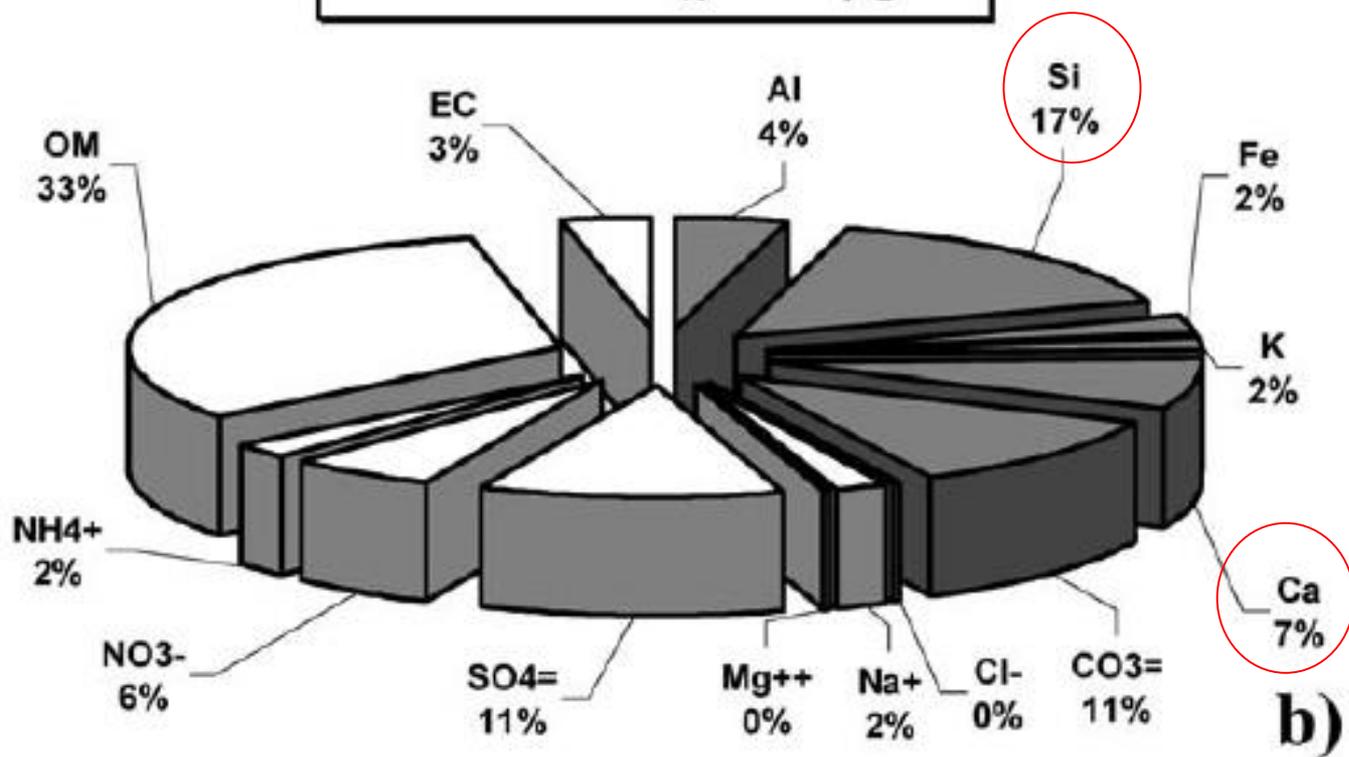
Evento di Spray marino



Esempio

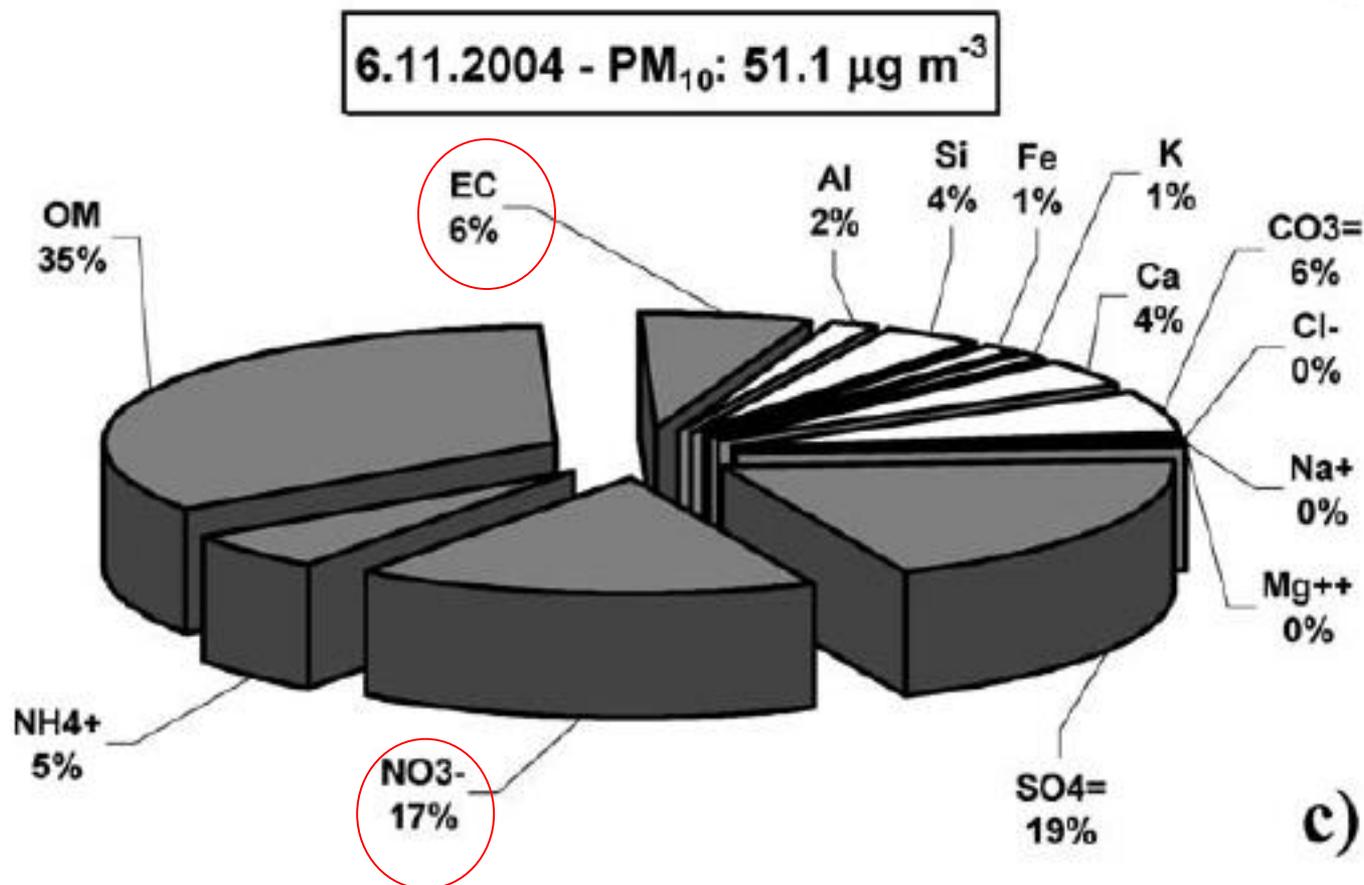
Evento di Sharan Dust

31.10.2004 - PM₁₀: 45.8 $\mu\text{g m}^{-3}$



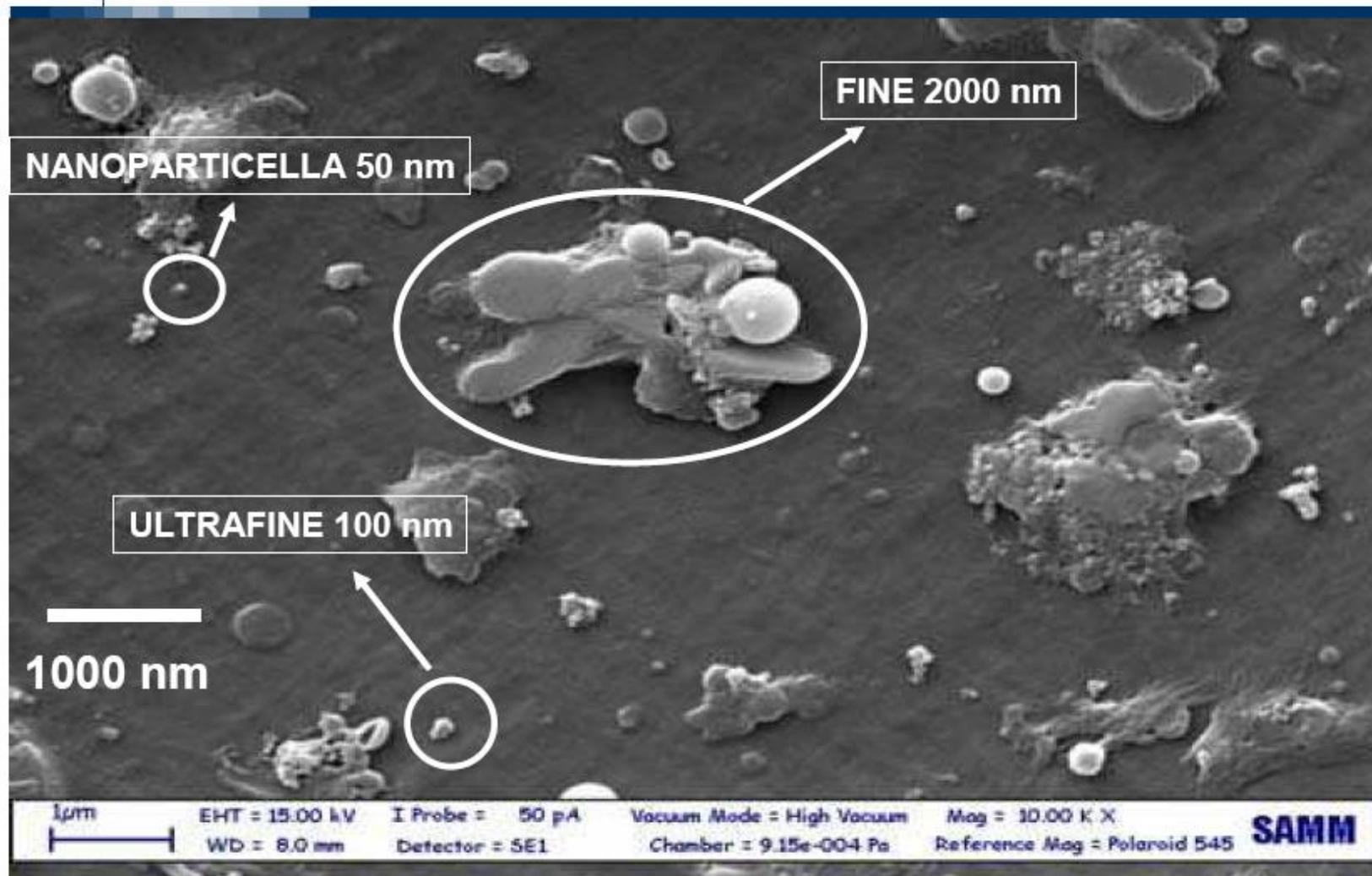
Esempio

Stabilità atmosferica





PARTICOLATO ATMOSFERICO - MILANO



Esposizione Cronica

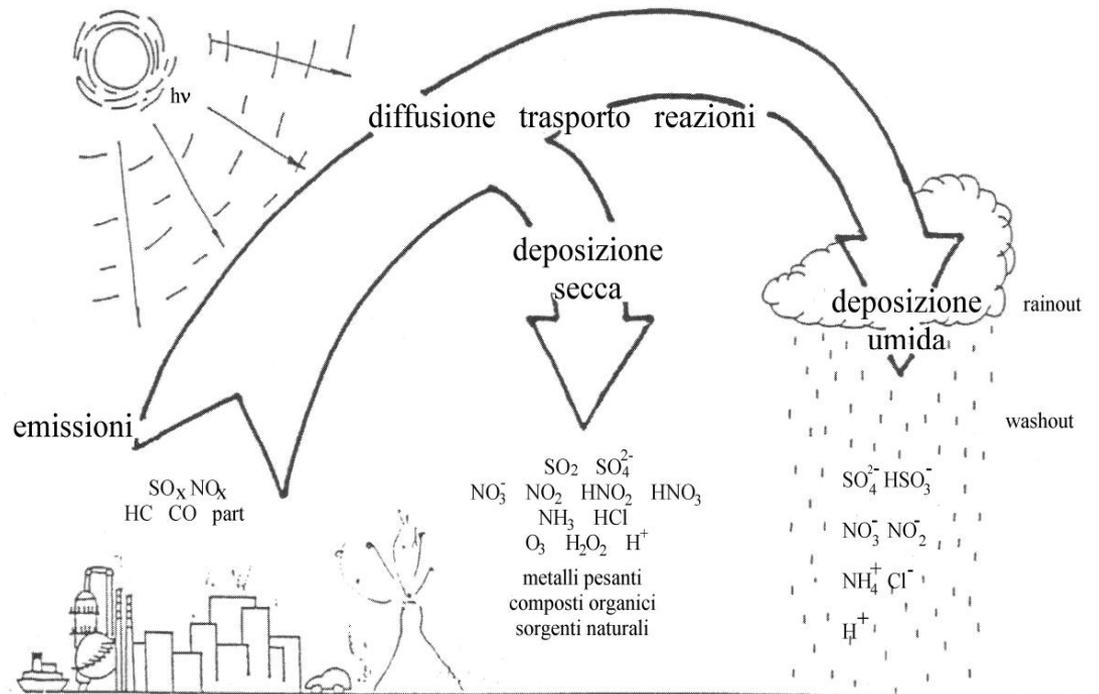
Studi epidemiologici effettuati in diverse città europee indicano che ad un incremento delle concentrazioni di PM10 di 10 mg/m³ corrisponde un incremento dello 0.5% della mortalità totale prematura in caso di esposizione episodica/ breve termine, e un incremento fino al 5% per esposizione sul lungo periodo/tutta la vita (Samet et al., 2000)

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11114312>

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:

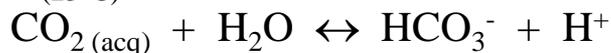
- rainout = rimozione a livello della nuvola attraverso nucleazione
- washout = abbattimento al di sotto della nuvola per impatto della precipitazione con le sostanze presenti in troposfera

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 CO₂ naturalmente presente in atmosfera (350 ppm):



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

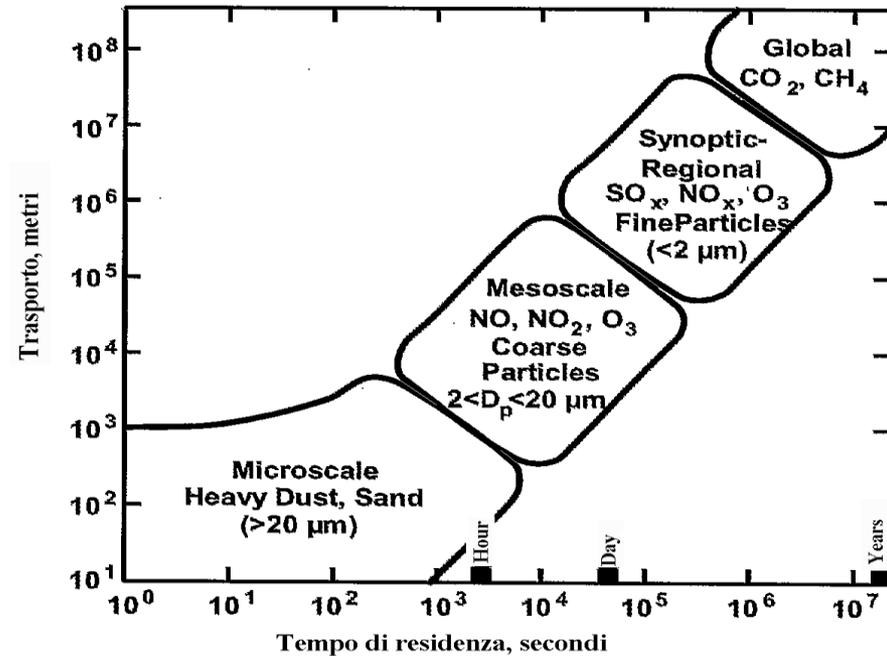


$$K_{a1} = 4.45 * 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

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.

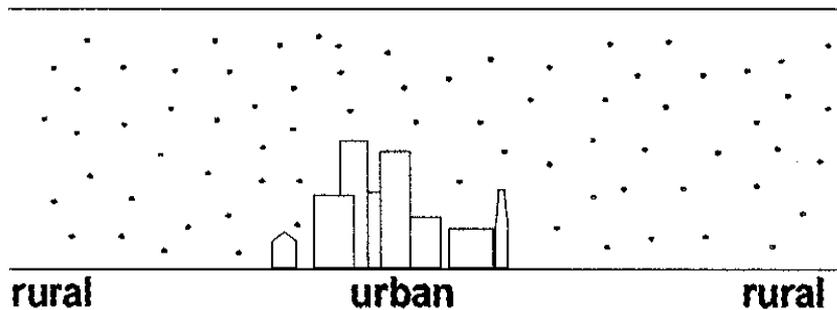


Trasporto e tempo di residenza sono associate a dimensioni delle specie aerodisperse
“New Particle Formation in the Marine Boundary Layer”

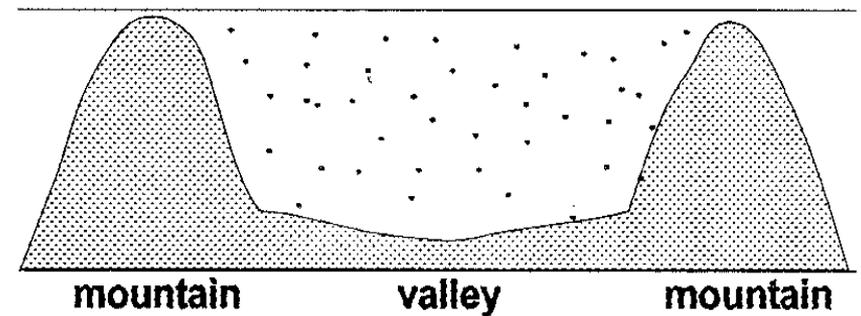
<https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/92JD02074>

Rimescolamento verticale e *concentrazione del PM*

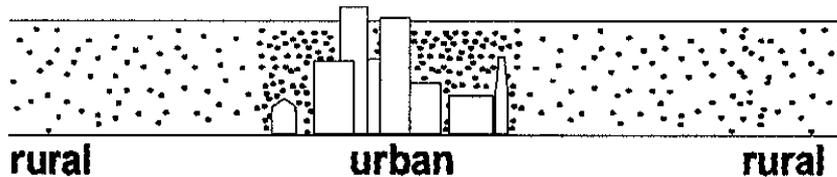
Summer



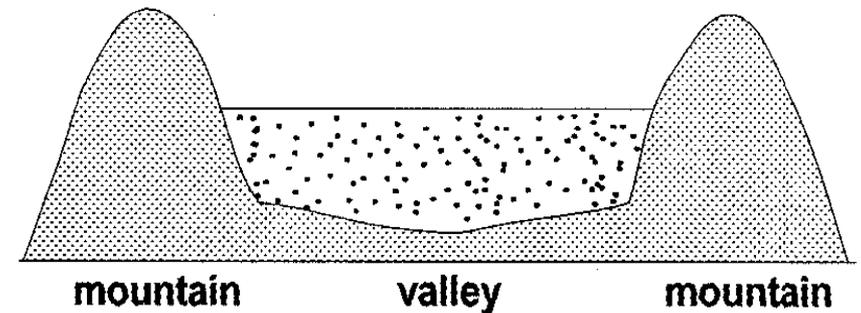
Summer



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 ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite orario	Media oraria	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	massimo 18
O ₃ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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 ³)	Valore limite	Massima delle medie mobili su 8 ore	10 mg/m ³	
SO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	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

$$T = 273 \text{ K}, P = 1 \text{ atm}$$

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

Se

$$T = 298 \text{ K}, P = 1 \text{ atm}$$

Conversione ppm a 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_2). Solitamente si prende come valore di riferimento $\text{pH} = 5.6$.

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

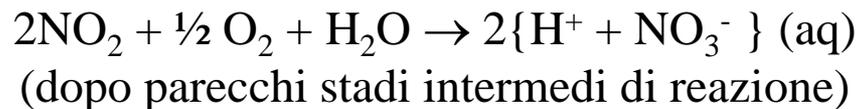
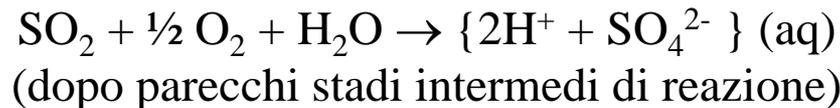
Più in generale, deposizione acida si riferisce alla deposizione di acidi acquosi, sommata alla deposizione secca di gas acidi (come SO_2) e sali acidi (NH_4HSO_4).

Rispetto alla CO_2 , la SO_2 contribuisce maggiormente all'acidità per:

- maggiore solubilità in acqua (costante di Henry $\text{SO}_2 = 1.2 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{atm})$ rispetto a $3.38 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{atm})$ della CO_2);

- $\text{SO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ $K_{a1} = 1.7 \cdot 10^{-2}$ (contro $4.45 \cdot 10^{-7}$ della CO_2).

La pioggia acida può formarsi per diretta emissione di acidi forti (HCl o H_2SO_4), 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	μ equivalenti/L	Ione	μ equivalenti/L
H ⁺	56	SO ₄ ²⁻	51
NH ₄ ⁺	10	NO ₃ ⁻	20
Ca ²⁺	7	Cl ⁻	12
Na ⁺	5	Totale	83
Mg ²⁺	3		
K ⁺	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 SO₂ e NO₂, che accompagnano la pioggia acida.
- ✓ Fitotossicità indiretta, come quella dovuta all'Al³⁺ 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.



Pioggie 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_2 ad H_2SO_4



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

Limiti di riferimento (D.Lgs.155/2010)

Inquinante	Limite	Periodo di mediazione	Limite	Superamenti in un anno
PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite sulle 24 ore per la protezione della salute umana	Media giornaliera	$50 \mu\text{g}/\text{m}^3$	massimo 35
	Valore limite annuale per la protezione della salute umana	anno civile	$40 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore Limite annuale per la protezione della salute umana	anno civile	$25 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
NO₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite orario per la protezione della salute umana	Media massima oraria	$200 \mu\text{g}/\text{m}^3$	massimo 18
	Valore limite annuale per la protezione della salute umana	anno civile	$40 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
O₃ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Soglia d'informazione	Media massima oraria	$180 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Soglia d'allarme	Media massima oraria	$240 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Valore obiettivo	Media massima giornaliera calcolata su 8 ore	$120 \mu\text{g}/\text{m}^3$	≤ 25 volte/anno come media su 3 anni
	Valore obiettivo per la protezione della vegetazione	AOT40, calcolato sulla base dei valori di 1 ora da maggio a luglio	$18000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media su 5 anni	
CO (mg/m^3)	Valore limite orario per la protezione della salute umana	Media massima giornaliera calcolata su 8 ore	$10 \text{mg}/\text{m}^3$	
SO₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite giornaliero	Media giornaliera	$125 \mu\text{g}/\text{m}^3$	massimo 3
	Valore limite su 1 ora per la protezione della salute umana	Media massima oraria	$350 \mu\text{g}/\text{m}^3$	massimo 24
Benzene ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite su base annua	anno civile	$5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
Benzo(a)pirene (ng/m^3)	Concentrazione presente nella frazione PM10 del materiale particolato, calcolato come media su un anno civile	anno civile	$1 \text{ng}/\text{m}^3$	
Metalli pesanti (ng/m^3)	Arsenico	anno civile	$6 \text{ng}/\text{m}^3$	
	Cadmio	anno civile	$5 \text{ng}/\text{m}^3$	
	Nichel	anno civile	$20 \text{ng}/\text{m}^3$	
	Piombo	anno civile	$0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	