

# **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

## Distribuzione dimensionale del PM

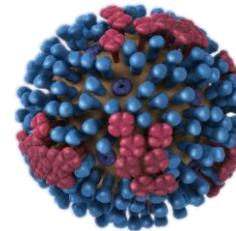
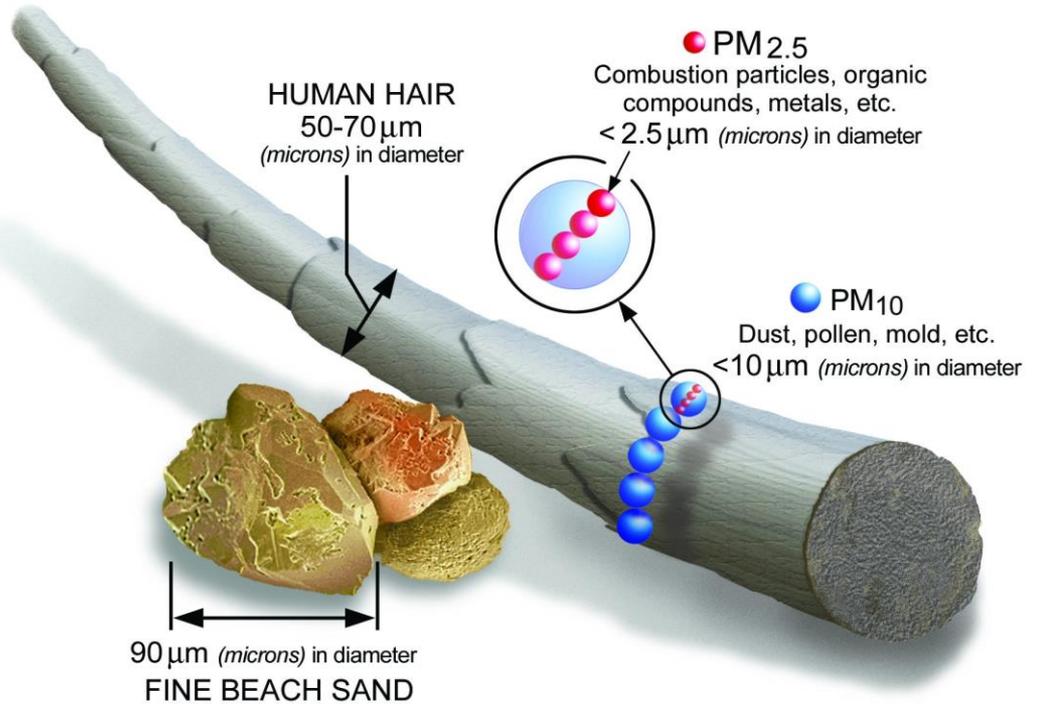
10 nm (particolato ultrafine) - 100 mm diametro (particelle giganti).

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

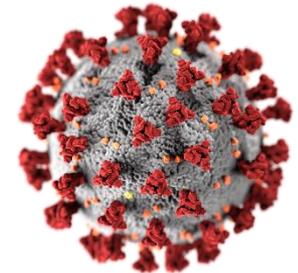


Particelle con dimensioni superiori a 100  $\mu\text{m}$  sono rare in atmosfera poiché la loro massa è tale da farle depositare rapidamente al suolo.

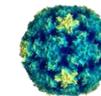
# Le dimensioni



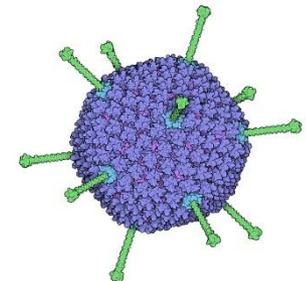
influenza  
0.1  $\mu\text{m}$



SARS-CoV-2  
0.12  $\mu\text{m}$



rhinovirus  
0.03  $\mu\text{m}$

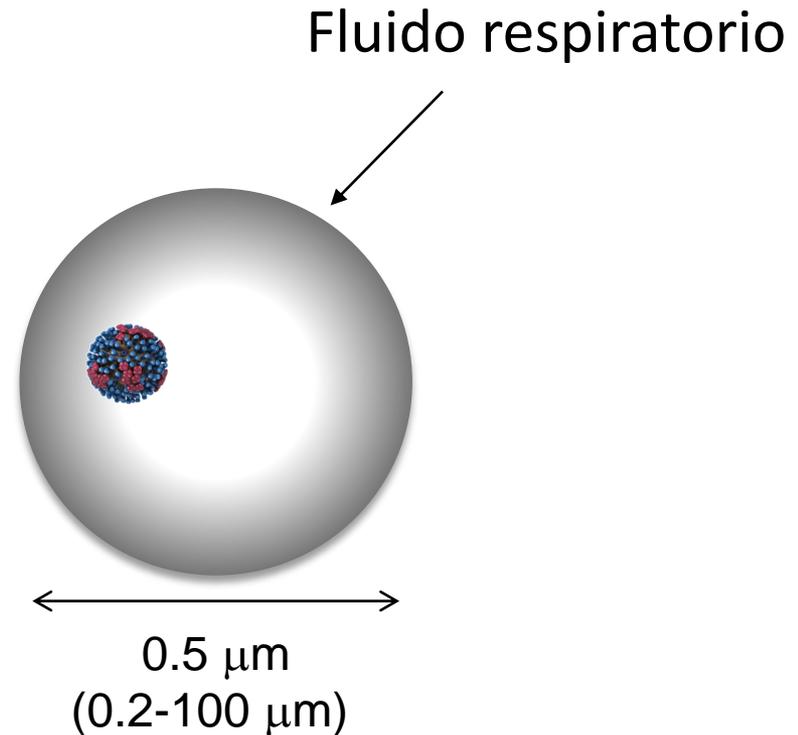
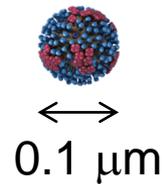


adenovirus  
0.1  $\mu\text{m}$

Linsey Marr, Virginia Tech, March 2020

# Le particelle aerodisperse spesso non sono nude! (il ruolo dell'acqua/umidità)

Es.



## La dimensione determina

- Il tempo di vita in atmosfera
- Dove la particella si deposita nel sistema respiratorio

La **classificazione dimensionale** dell'aerosol fa riferimento al *diametro aerodinamico equivalente* ( $d_{ae}$ ), definito come il diametro di una particella sferica avente densità unitaria ( $1 \text{ g cm}^{-3}$ ) e un comportamento aerodinamico uguale (stessa velocità di sedimentazione/deposizione) a quello della particella considerata, nelle stesse condizioni di temperatura, pressione e umidità relativa.

Il  $d_{ae}$  può quindi essere molto diverso dal diametro geometrico reale della particella, perché ai fini del comportamento aerodinamico entrano in gioco parametri che dipendono dalla superficie e dal volume della particella stessa, quali ad esempio l'attrito con l'aria e la spinta di galleggiamento.

AEROSOL, INQUINANTE ATMOSFERICO

12 Marzo, 2018 M. Grazia Perrone

<https://www.xearpro.it/aerosol-inquinante-atmosferico/>

# 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 densità e dalla stessa *velocità di sedimentazione* della particella in esame. Nel caso di particelle sferiche, il diametro equivalente di Stokes coincide con quello geometrico.

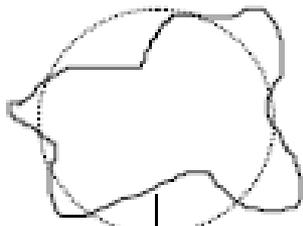
Le particelle che costituiscono il particolato atmosferico sono però di varia natura e caratterizzate da valori diversi di densità; è necessario dunque utilizzare una *grandezza che renda confrontabile il diametro equivalente di particelle con densità differente*. Si definisce **diametro aerodinamico**  $d_a$  di una particella, di forma e densità qualunque, come il diametro di una sfera di densità 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>7</sup>

# Particella di forma irregolare, diametro di Stokes ed aerodinamico

Physical particle

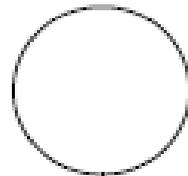
$$d_{vol} = 5.0 \mu\text{m}$$
$$\rho = 4 \text{ g pr. cm}^3$$



$$v_s = 0.22 \text{ cm pr. s}$$

Stokes sphere

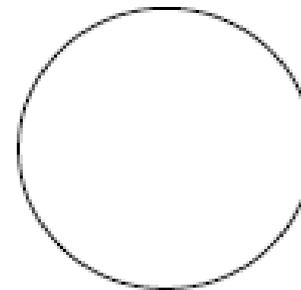
$$d_s = 4.3 \mu\text{m}$$
$$\rho = 4 \text{ g pr. cm}^3$$



$$v_s = 0.22 \text{ cm pr. s}$$

Aerodynamic sphere

$$d_a = 8.6 \mu\text{m}$$
$$\rho = 1 \text{ g pr. cm}^3$$



$$v_s = 0.22 \text{ cm pr. s}$$

# 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 µm di diametro, si definisce :

legge di Stokes

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

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/Rsedimentazione.pdf>

$d$  = raggio della sfera

- In base alla dimensione delle particelle, l'aerosol può essere distinto in:
- **PTS** (Particelle Totali Sospese); particelle con diametro aerodinamico fino a 100  $\mu\text{m}$ .
  - **PM10**; è la frazione di aerosol raccolta da un sistema di campionamento tale per cui le particelle con diametro aerodinamico uguale a 10  $\mu\text{m}$  sono campionate con efficienza del 50%.
  - **PM2,5**; è la frazione di particolato raccolta da uno specifico sistema di campionamento tale per cui le particelle con diametro aerodinamico uguale a 2,5  $\mu\text{m}$  sono campionate con efficienza del 50%.

Per le frazioni PM10 e PM2,5 l'EPA (Environmental Protection Agency) ha pubblicato le curve di efficienza di raccolta dei campionatori unitamente alle specifiche per la costruzione delle teste di prelievo in relazione ai flussi di prelievo (EN 12341:2014).

- È convenzione suddividere il particolato atmosferico in funzione del diametro aerodinamico nelle seguenti frazioni:
- **coarse** (grossolano): diametro aerodinamico compreso tra 2,5 e 10  $\mu\text{m}$ ;
  - **fine** (sottile): diametro aerodinamico inferiore a 2,5  $\mu\text{m}$ ;
  - **ultrafine**: diametro aerodinamico inferiore a 0,1  $\mu\text{m}$ .

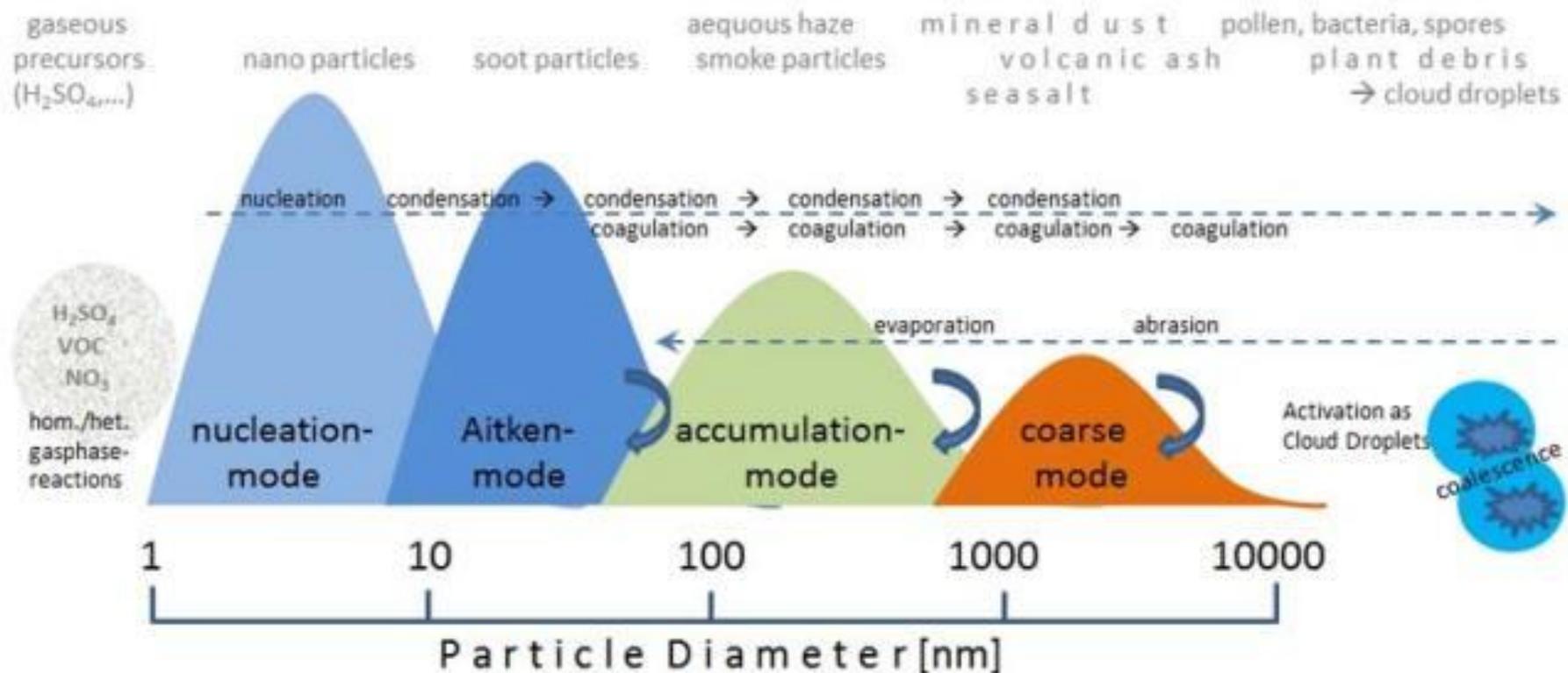
In una tipica atmosfera urbana le particelle aerodisperse mostrano una caratteristica ***distribuzione dimensionale a tre mode***:

***1.Mode di nucleazione e di Aitken*** ( $d_{ae}$  0,005-0,1  $\mu\text{m}$ ); in questo intervallo dimensionale è compresa la maggior parte delle particelle atmosferiche, che però, a causa della piccola dimensione, raramente rendono conto di una parte importante della massa totale del particolato presente in aria. Il tempo di residenza in atmosfera è tipicamente dell'ordine dell'ora per atmosfere poco inquinate e di meno di un'ora per aria inquinata o nelle nubi. I tempi sono brevi perché le particelle coagulano facilmente con altre particelle a dare particelle più grandi; di conseguenza queste particelle possono essere osservate solo nelle vicinanze delle loro sorgenti.

***2.Modi di accumulazione*** ( $d_{ae}$  0,1-2,5  $\mu\text{m}$ ); queste particelle in genere spiegano la maggior parte dell'area superficiale degli aerosol e una parte sostanziale della loro massa. Le particelle di questa moda derivano principalmente dalla coagulazione e aggregazione delle particelle più fini, dalla condensazione di vapori su particelle esistenti e dalla disgregazione chimico-fisica di particelle più grandi. Il nome di questa moda deriva dal fatto che entro il suo intervallo dimensionale i meccanismi di rimozione delle particelle sono meno efficaci, così che le particelle si accumulano in aria. Di conseguenza, il tempo di residenza è più lungo che per le altre due mode (è dell'ordine dei giorni) e queste particelle sono quelle che riescono a essere trasportate a distanze maggiori (fino a centinaia di chilometri).

***3.Modi delle particelle grossolane*** ( $d_{ae} > 2,5 \mu\text{m}$ ); queste particelle si formano prevalentemente in seguito a processi meccanici (erosione delle superfici, risospensione di polveri dal suolo, attrito, alcuni processi industriali, ecc.). Queste particelle hanno velocità di sedimentazione sufficientemente grandi da potersi depositare nel giro di pochi giorni o ore.

In genere, le particelle con  $d_{ae} < 2,5$   $\mu\text{m}$  rappresentano numericamente oltre il 95% delle particelle totali, mentre quelle di dimensioni maggiori ( $d_{ae}$  5-50  $\mu\text{m}$ ), essendo più pesanti, spiegano la maggior parte della massa del particolato in ambiente urbano.

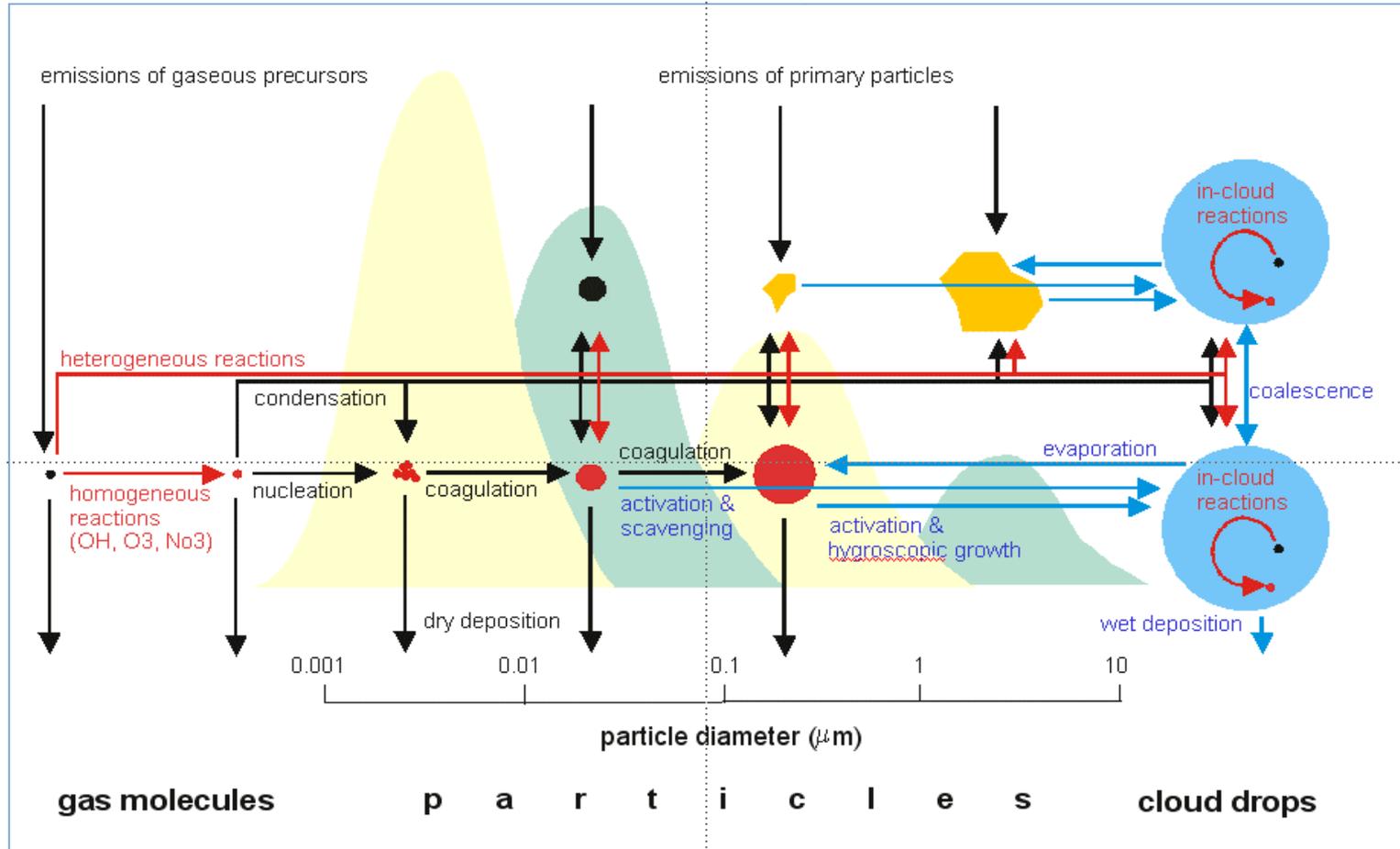


Distribuzione dimensionale multi-modale dell'aerosol con le tipiche trasformazioni ed esempi di particelle per ciascuna moda.  
**Image credit:** Deutscher Wetterdienst.



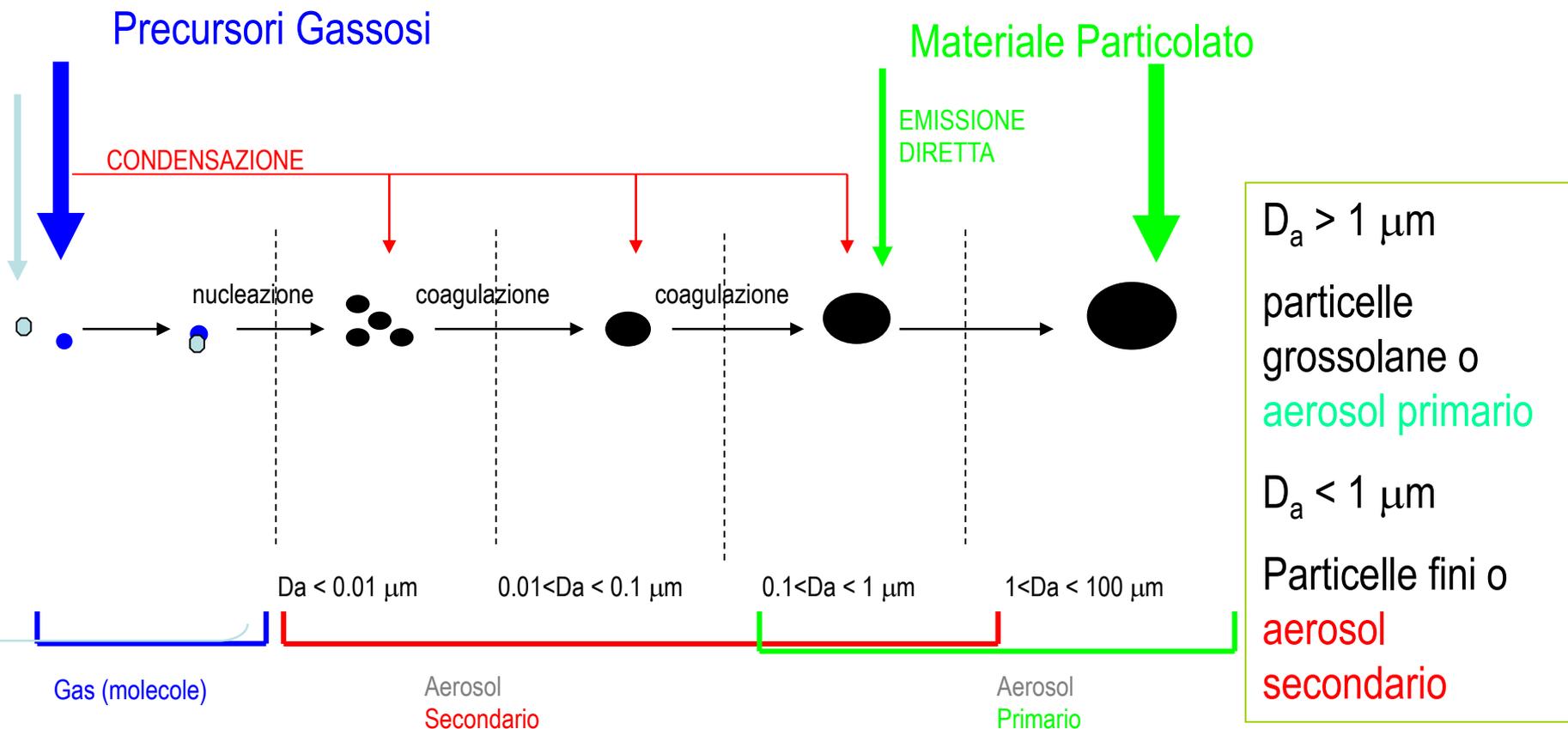
# Processi microfisici

Possono influenzare distribuzione dimensionale e 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. 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).

# Distribuzione dimensionale del PM e origine

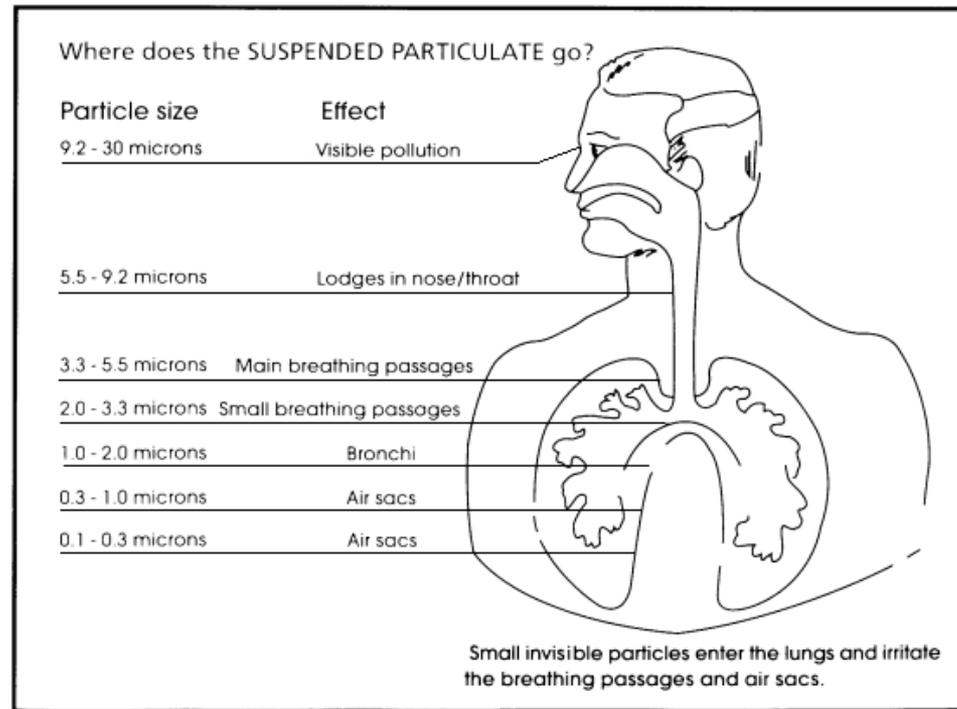


Prima di essere rimosse, per deposizione secca o umida, le particelle subiscono fenomeni di condensazione/evaporazione, coagulazione (per collisione tra due particelle), reazioni chimiche, attivazione (per condensazione del vapor acqueo a formare goccioline).....

# 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.

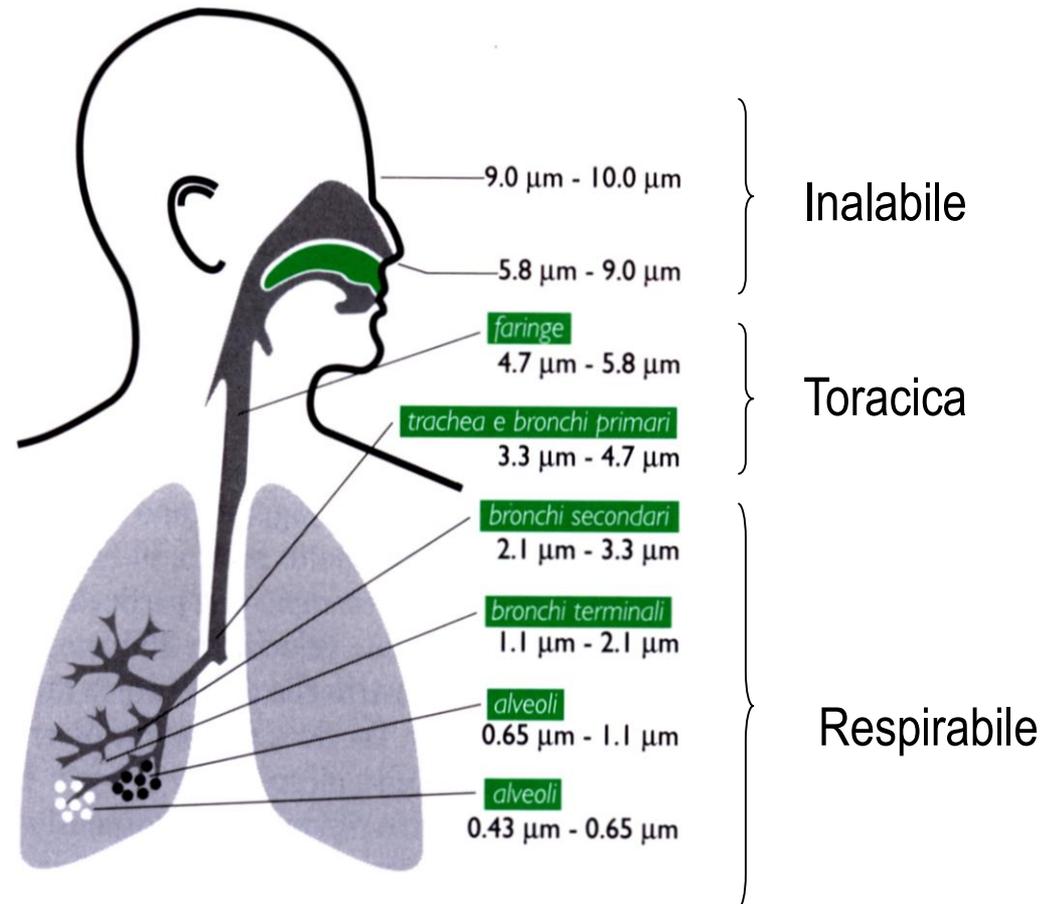
# Classificazione Dosimetrica

## Interazione del particolato con l'apparato respiratorio

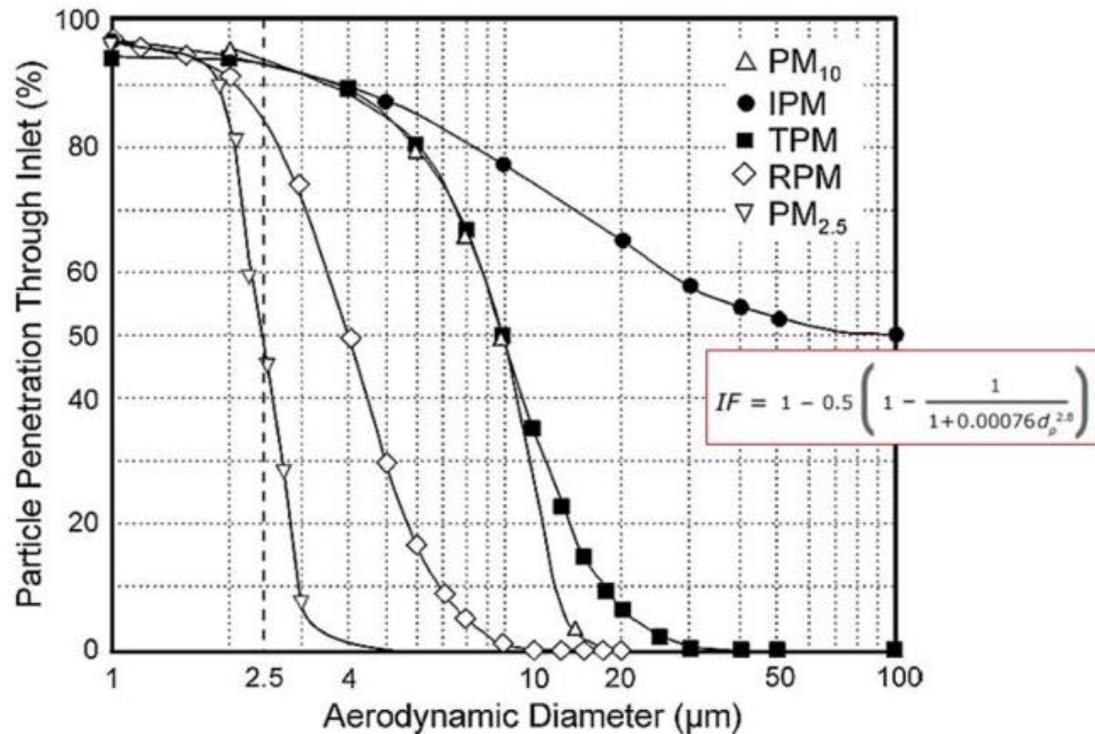
Il particolato atmosferico interagisce con l'apparato respiratorio in modo differente a seconda delle sue dimensioni.

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 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)

PM10: operativamente si intende per PM10 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 PM10 e i protocolli della fase di misura di massa del materiale particellare. *EN 12341: 2014*

## ***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, per  
azione fisica*)

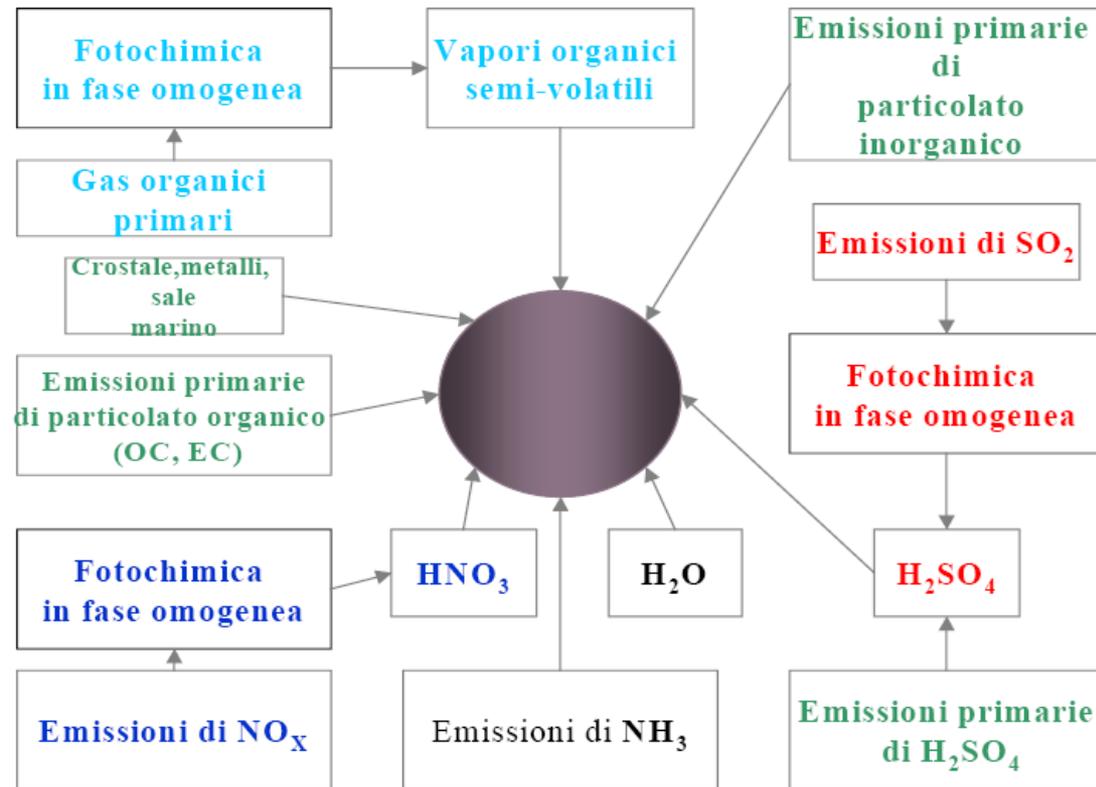
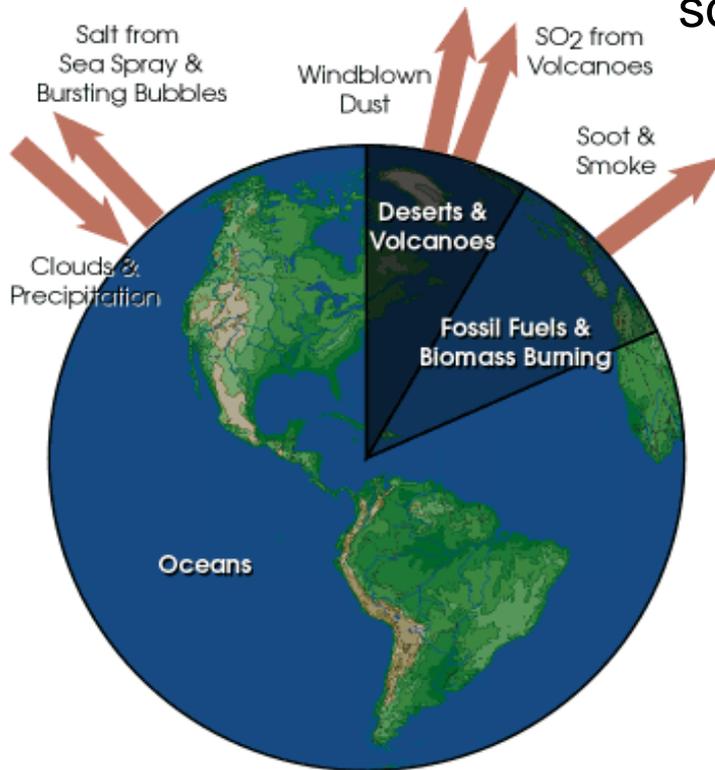
### indiretto:

dipende dalla **composizione chimica  
delle particelle** (es. *presenza nel  
particolato di sostanze nocive,  
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>

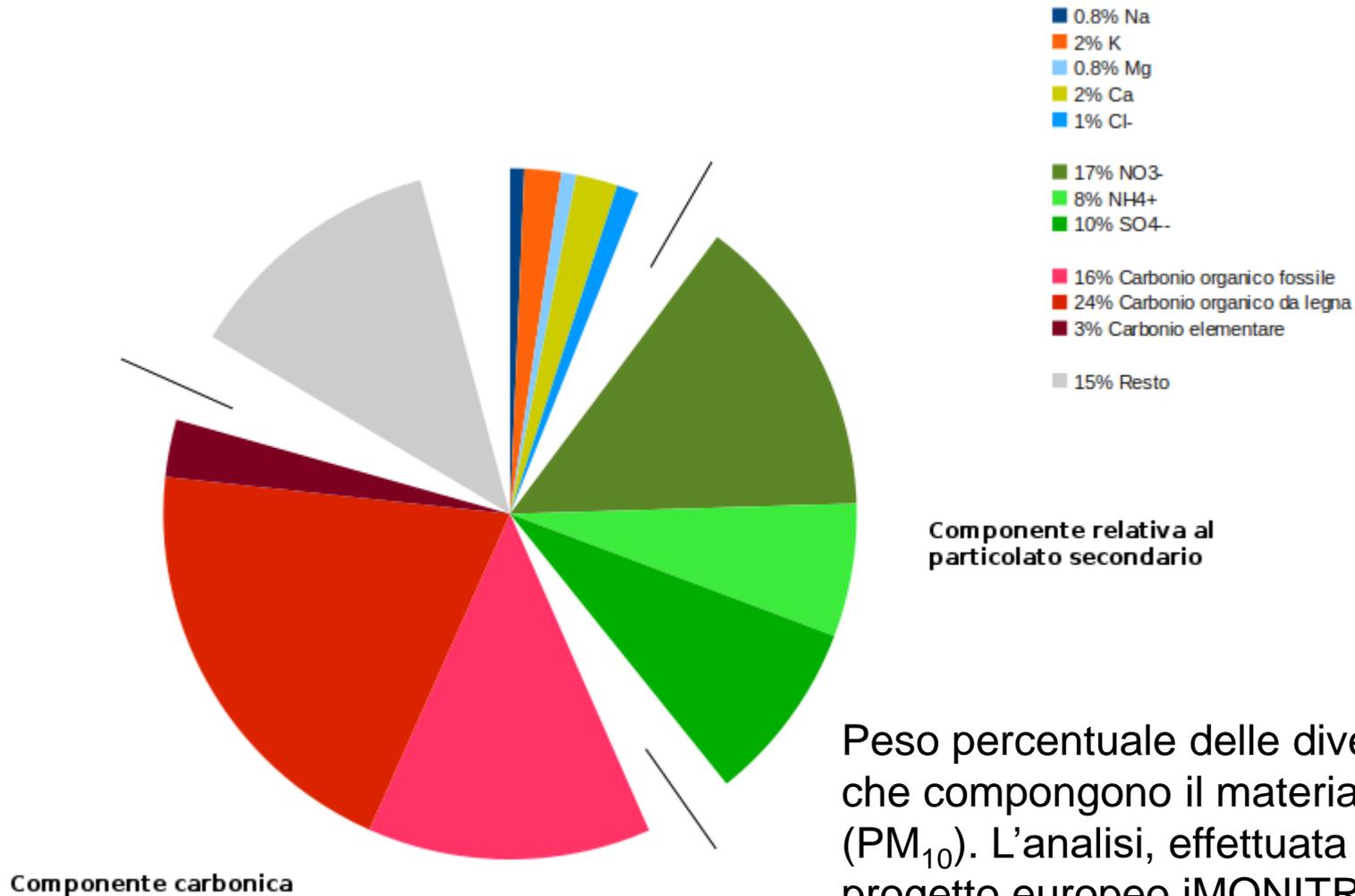
# Composizione chimica

La composizione media del particolato ***varia con la dimensione delle particelle, il momento di campionamento 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.

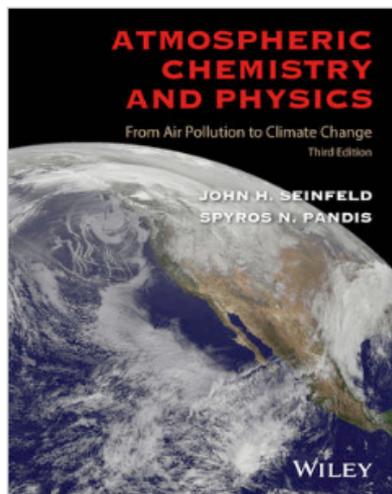
Derivano perlopiù da solidi e liquidi attraverso processi meccanici come erosione, attriti, urti, abrasione tra superfici, evaporazione di spray. NaCl, Silicati sono tra i composti più abbondanti.

Il **particellato fine** (PM<sub>2.5</sub>) 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.



Peso percentuale delle diverse sostanze che compongono il materiale particolato (PM<sub>10</sub>). L'analisi, effettuata nell'ambito del progetto europeo iMONITRAFI!, è il risultato di una campagna di monitoraggio condotta nei mesi di gennaio e febbraio 2011 in una stazione di fondo urbano a udine.

[http://cmsarpa.regione.fvg.it/cms/tema/aria/pressioni/Combustioni\\_biomasse/combustione\\_legna.html#](http://cmsarpa.regione.fvg.it/cms/tema/aria/pressioni/Combustioni_biomasse/combustione_legna.html#)



# Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 3rd Edition

John H. Seinfeld, Spyros N. Pandis

ISBN: 978-1-118-94740-1 | April 2016 | 1152 Pages

## E-BOOK

Starting at just \$124.99

## PRINT

Starting at just \$156.00

Hardcover

\$156.00

READ AN EXCERPT 

# 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

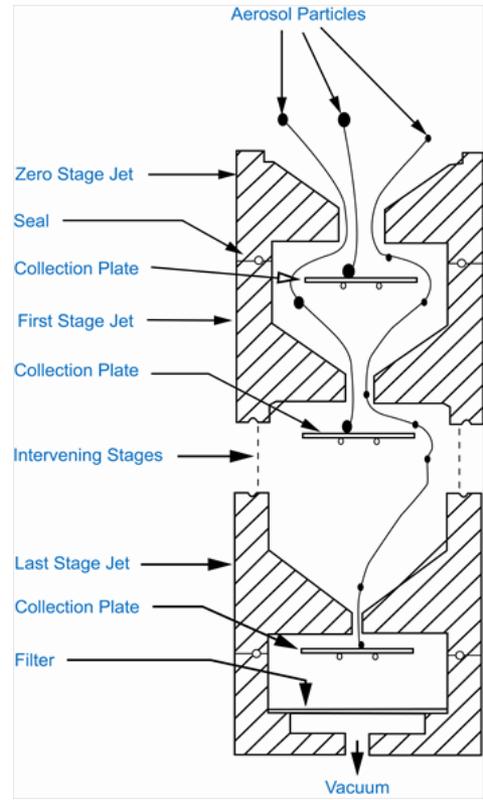
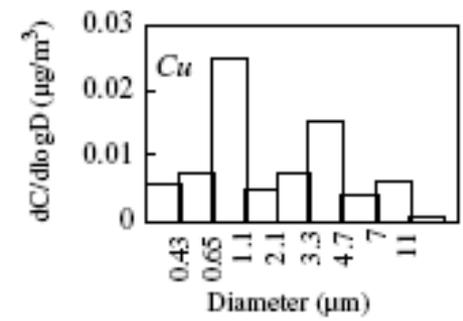
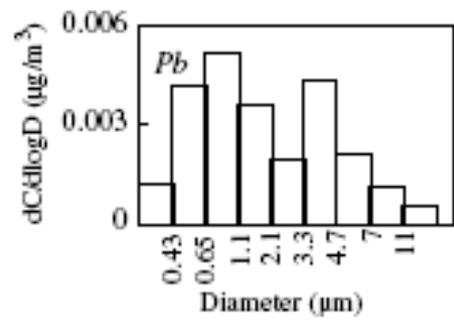
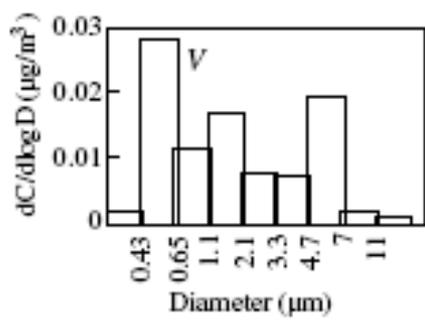
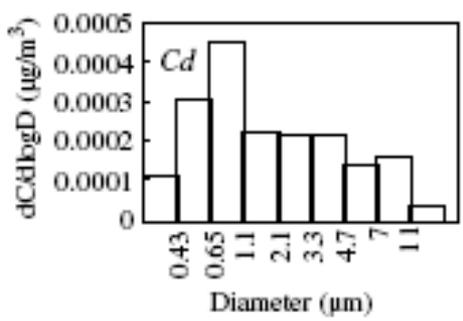
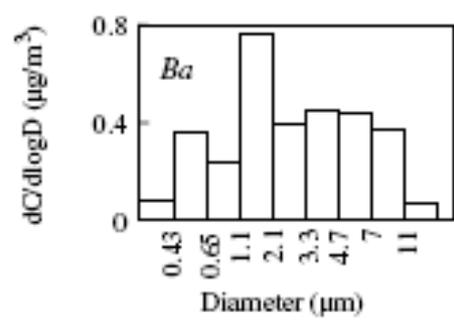
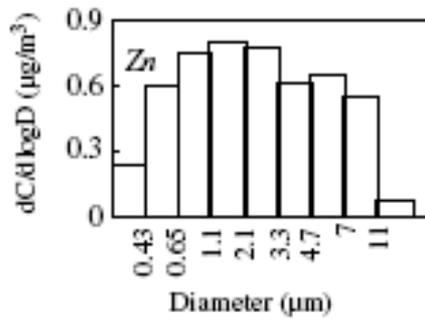
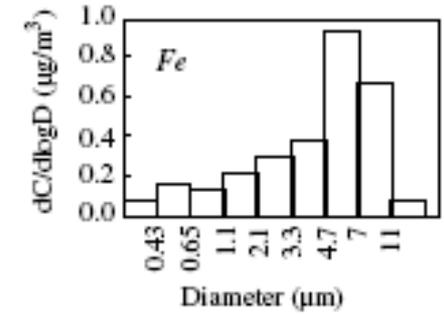
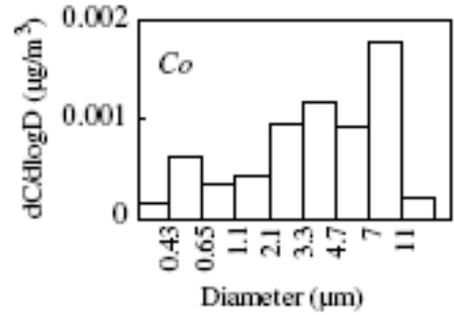
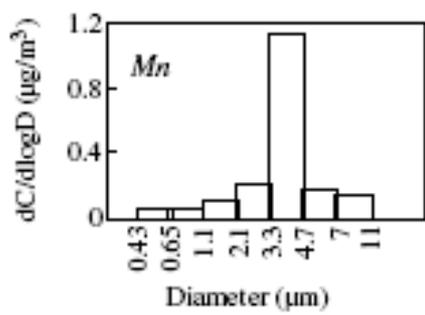
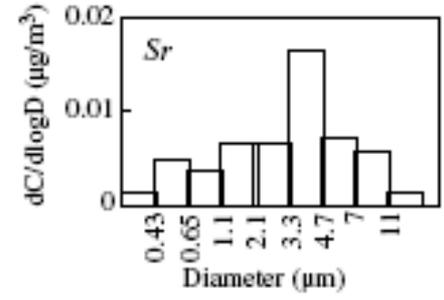
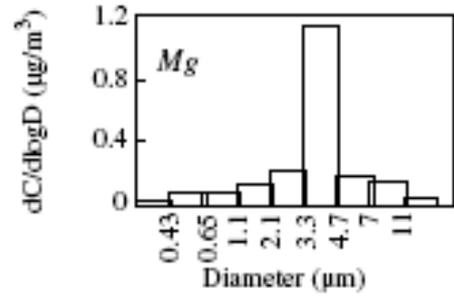
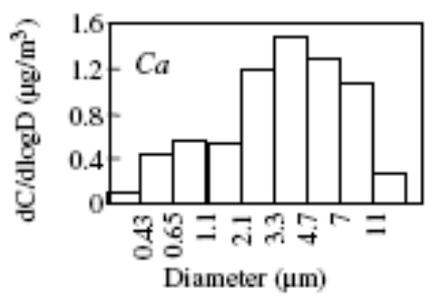
I contributi primari sono di origine antropica come i motori diesel.

## Nitrati

Dalla conversione in 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



# 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
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/E
Cadmio		T	Y <sup>(1)</sup>	Y/E	Platino		S	
Calcio	Y				Potassio	Y		
Cobalto	Y	t	Y		Rame	Y	t	S
Cromo	Y	T	Y <sup>(1)(2)</sup>		Selenio	Y	t	P
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
Litio	P	S		Y/E	Zirconio		Y	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

Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n.155

"Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa"

Piombo Limite di legge

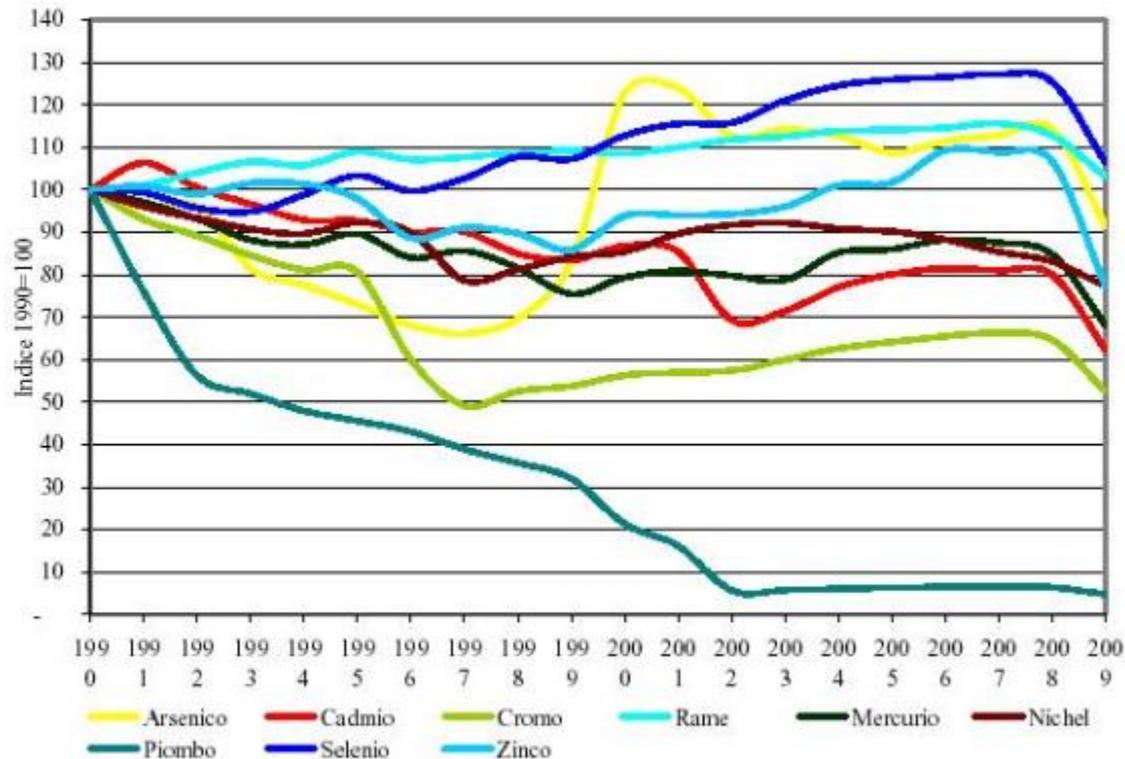
Arsenico Valori obiettivo

Cadmio

Nichel

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

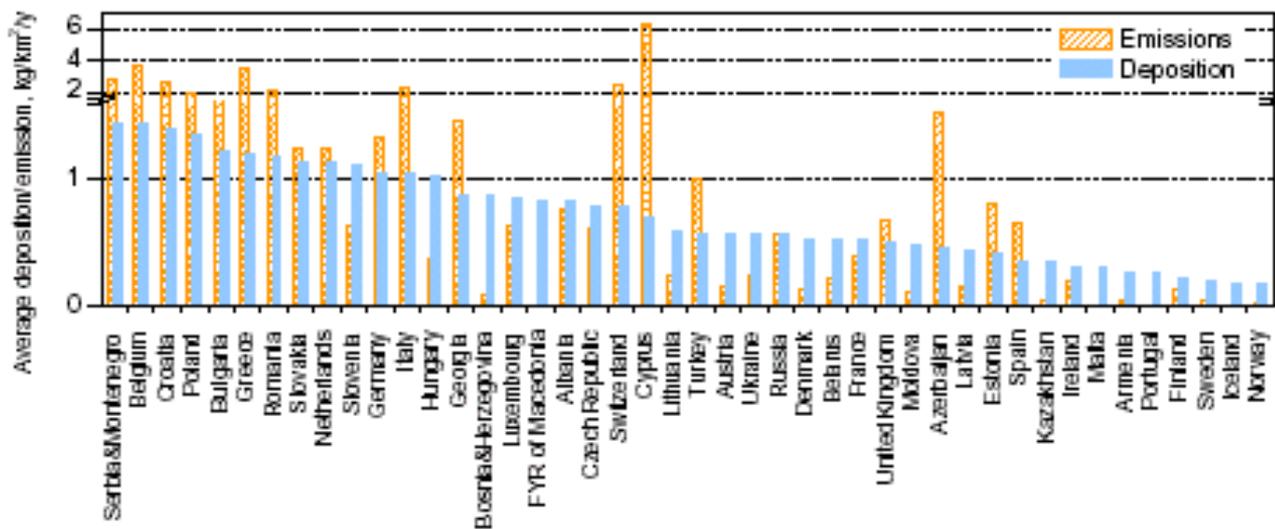
<i>Elemento</i>	<i>Fonti</i>	<i>Effetti sulla salute</i>
Nichel	Nafta, oli residui, carbone, fumo di tabacco, sostanze chimiche e catalizzatori, acciaio e leghe non ferrose	Cancro polmonare
Berillio	Carbone, industria (elettrica nucleare)	Avvelenamento acuto e cronico, cancro
Boro	Carbone, agenti pulenti,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



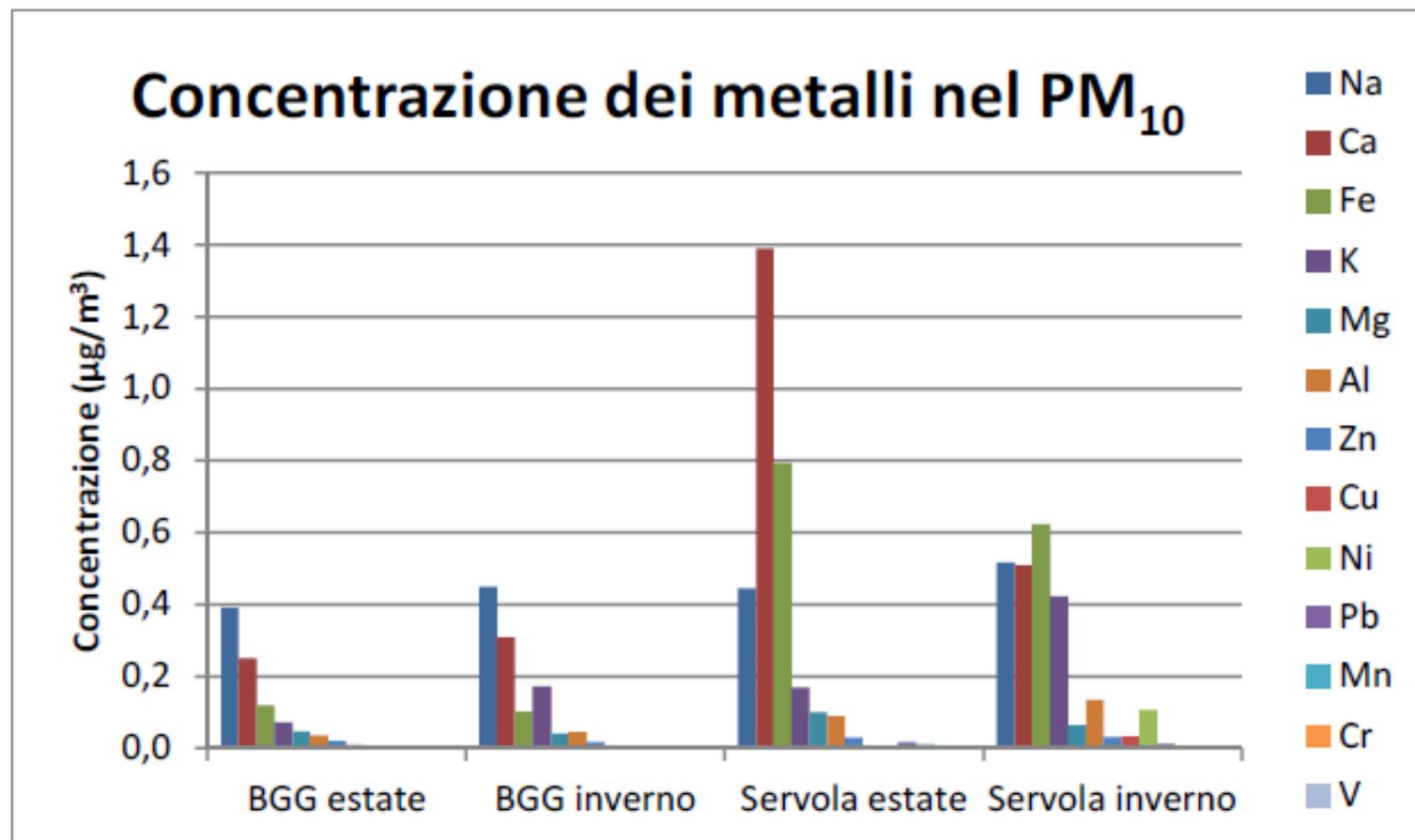


Figura 1.11: concentrazione dei metalli nei filtri raccolti a Borgo Grotta Gigante (BGG) e Servola in estate ed inverno. I metalli sono disposti nell'ordine decrescente identificato in BGG estate per evidenziare arricchimenti negli altri casi.

## **Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n.155**

"Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa"

<i>Inquinante</i>	<i>Parametro</i>	<i>Valori Obiettivo</i>
<b>Piombo</b>	Anno	0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Arsenico</b>	Tenore totale di ciascun inquinante presente nella frazione PM10 del materiale particolato, calcolato come media su un anno civile	<b>6,0</b> $\text{ng}/\text{m}^3$
<b>Cadmio</b>		<b>5,0</b> $\text{ng}/\text{m}^3$
<b>Nichel</b>		<b>20,0</b> $\text{ng}/\text{m}^3$
<b>Benzo(a)pirene</b>		<b>1,0</b> $\text{ng}/\text{m}^3$

La norma suggerisce, in un numero limitato di stazioni, di effettuare, contestualmente al benzo(a)pirene, la misurazione delle concentrazioni nell'aria ambiente di altri 6 *IPA*:  
*benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, indeno(1,2,3- cd)pirene e dibenzo(a,h)antracene,*

# Particelle organiche

## ***Carbonio Organico***

*(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***

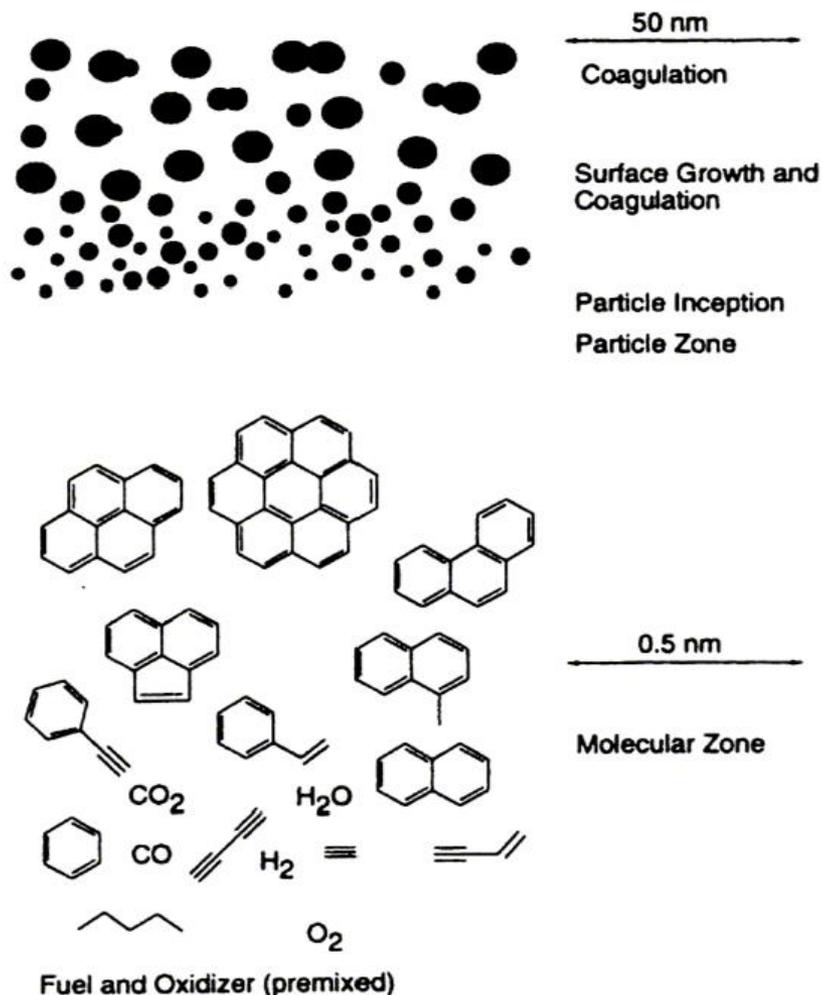
Di origine primaria, in prevalenza dalla combustione.

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

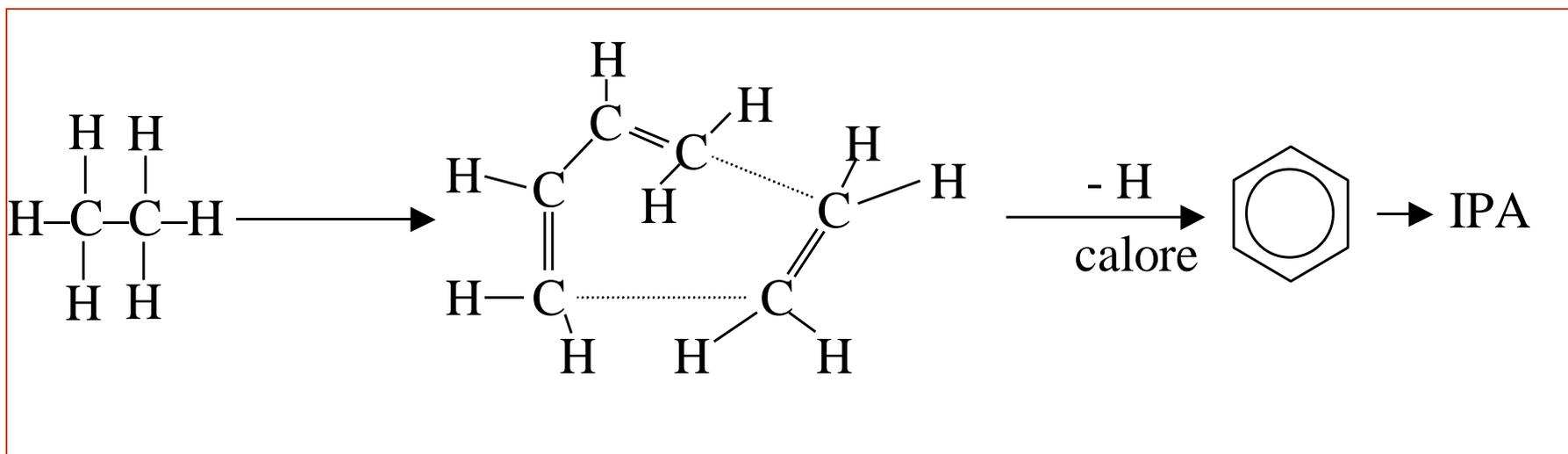
La combustione di materiale organico, dà luogo alla formazione di sottoprodotti quali gli IPA, fuliggini (soot, fly ash), ecc

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)



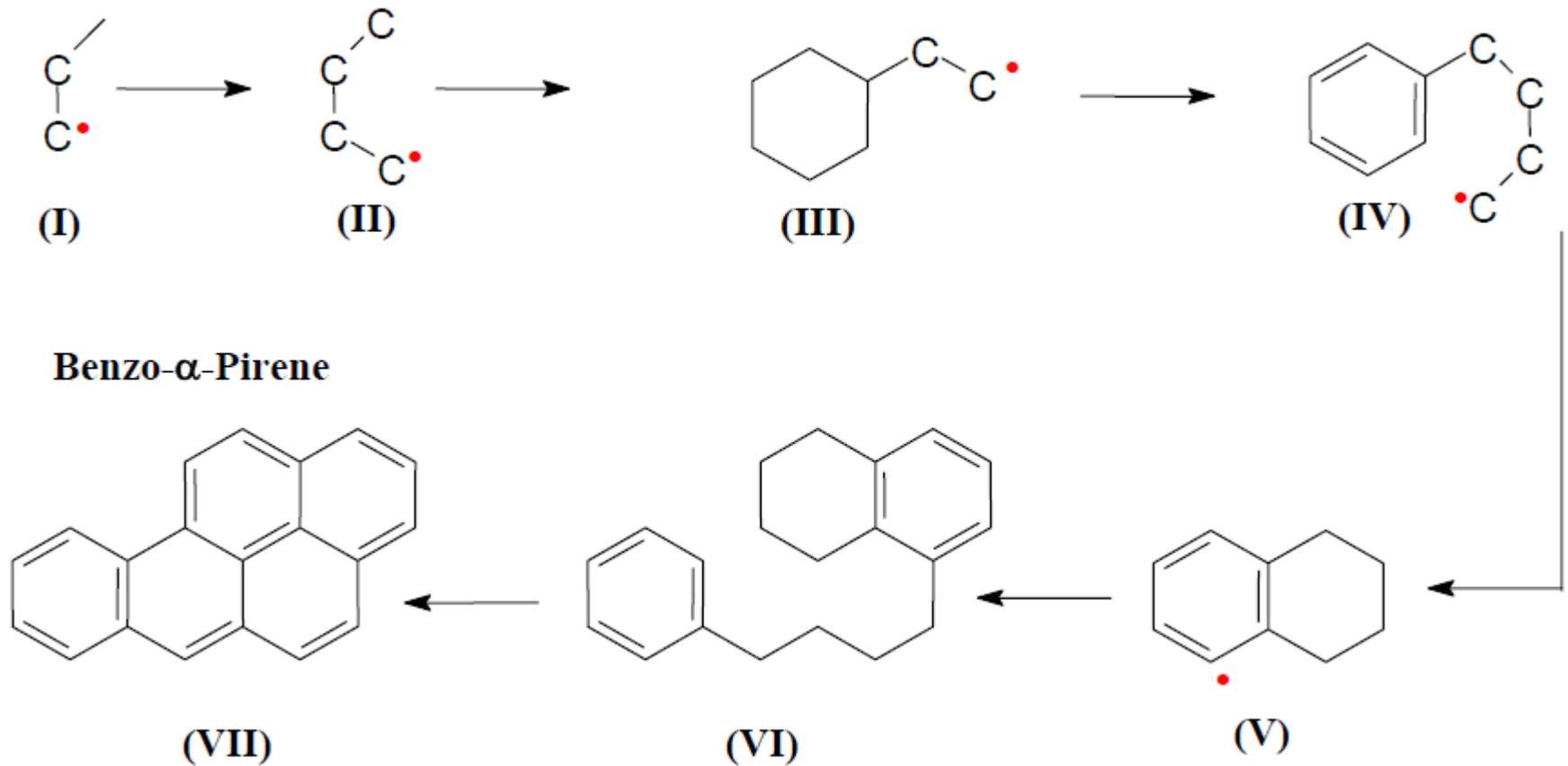
# Particelle organiche

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:

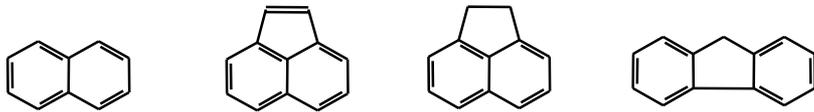


Tendenza a formare IPA per pirosintesi:  
aromatici > cicloolefine > olefine > paraffine.

# Particelle organiche: formazione degli IPA



## «Lista EPA - IPA prioritari»

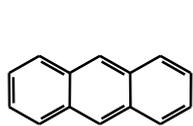


naphthalene

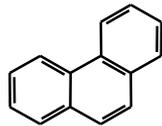
acenaphthylene

acenaphthene

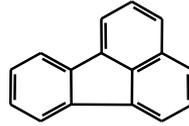
fluorene



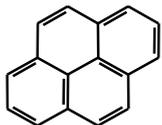
anthracene



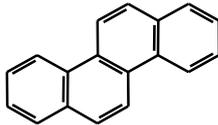
phenanthrene



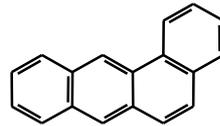
fluoranthene



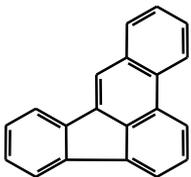
pyrene



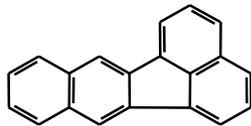
chrysene



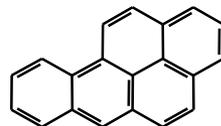
benzo[a]anthracene\*



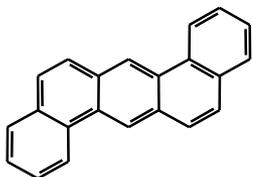
benzo[b]fluoranthene



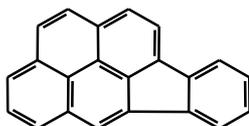
benzo[k]fluoranthene



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.

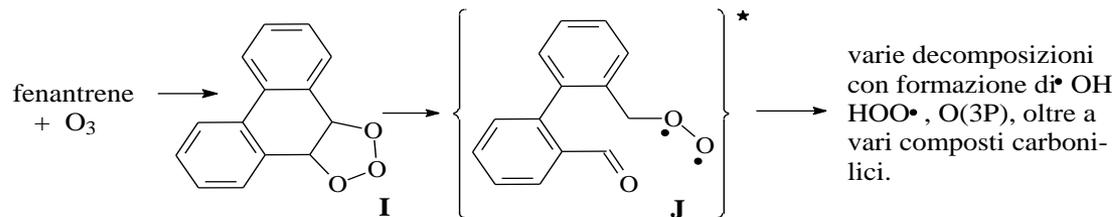
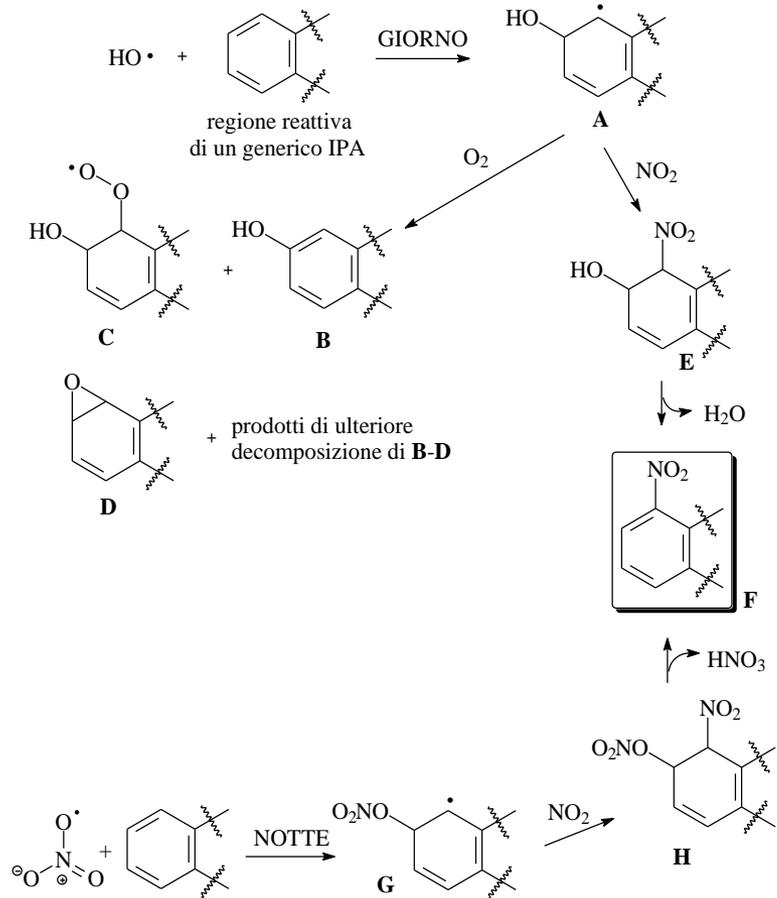
Nome	IARC (1)	US EPA (2)	US EPA RPF (3)	TEF
Acenafte	N/A	N/A	NA	0.001
Acenafilene	N/A	D	NA	0.001
Antracene	3	D	NA	0.01
Benzo[a]antracene	2A	B2	0.1	0.1
Benzo[a]pirene	2A	B2	1	1
Benzo[e]pirene	3	N/A	-	-
Benzo[b]fluorantene	2B	B2	0.1	0.1
Benzo[ghi]perilene	3	N/A	NA	0.01
Benzo[j]fluorantene	2B	N/A	-	-
Benzo[k]fluorantene	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
Fenandrene	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.



## *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.

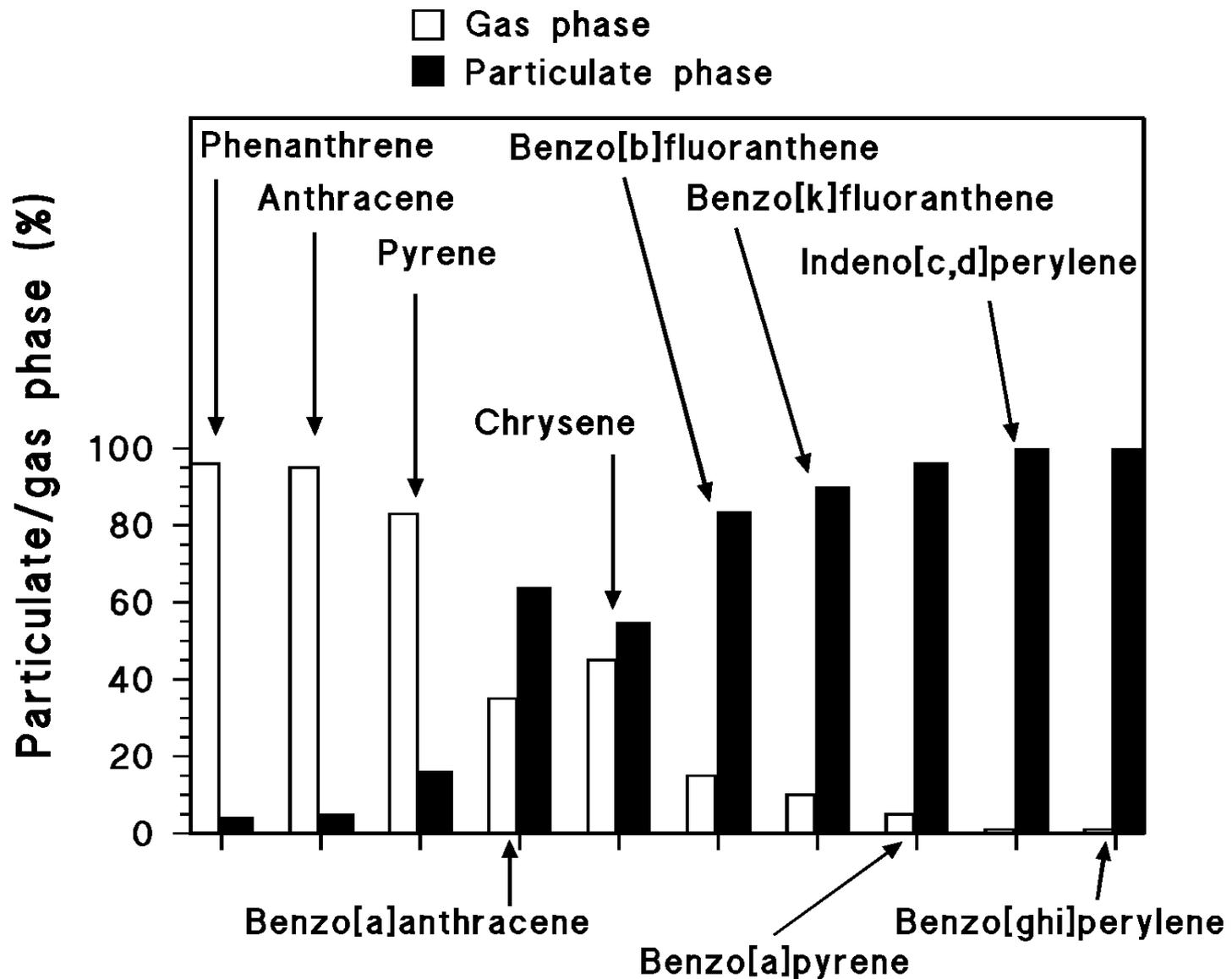
Biogenici: idrocarburi prodotti da processi biologici.

es. Retene, Perilene.

Pirogenici: composti generati dai processi di combustione.

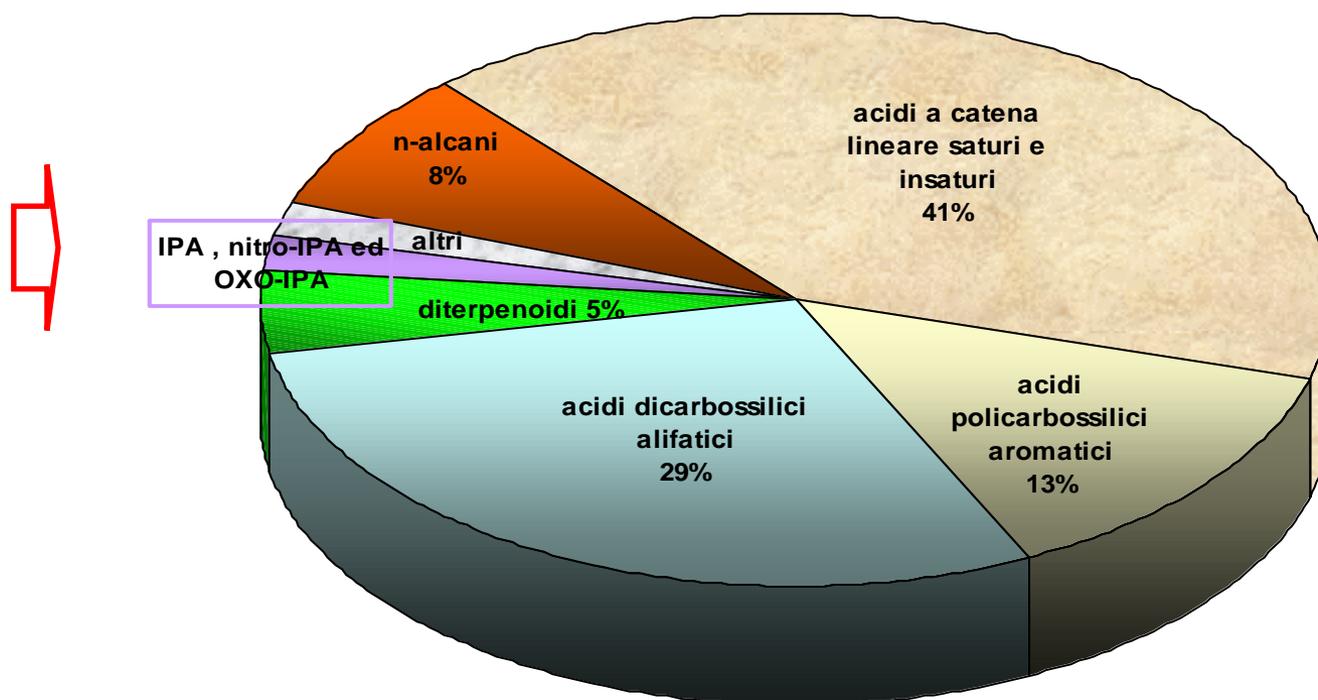
Sono caratterizzati da famiglie di Ipa omologhi a 3, 4 e 5 anelli dove il capostipite non alchilato ha abbondanza relativa maggiore rispetto agli omologhi alchilati. Fluorantene e pirene sono generalmente i più abbondanti.

# 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.

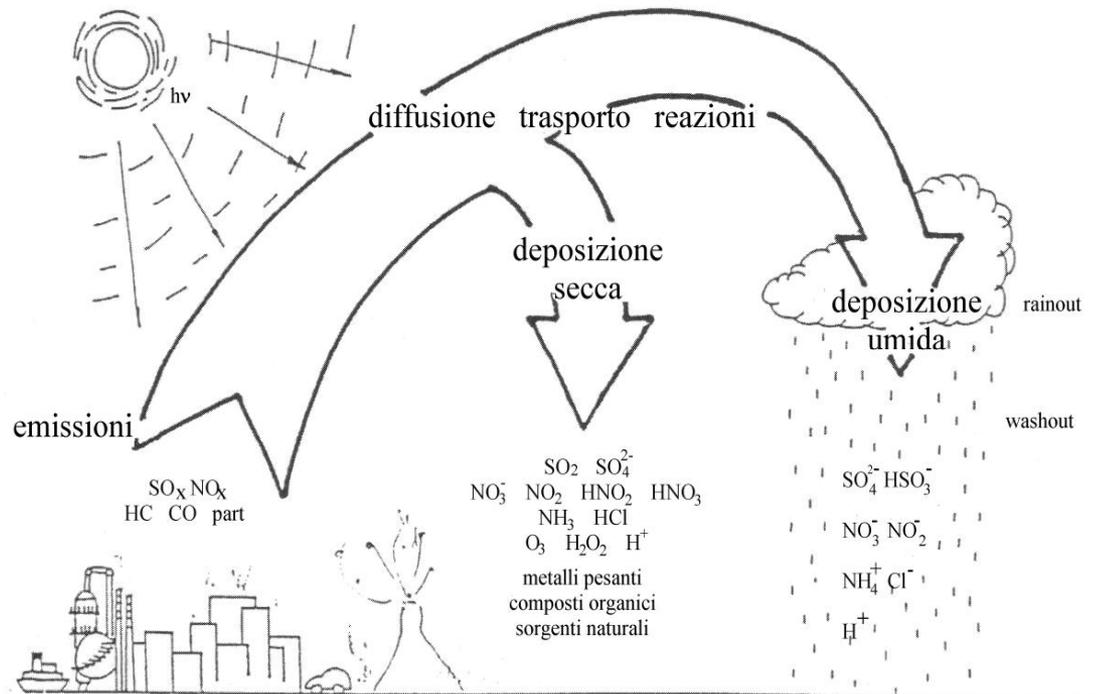


Gli idrocarburi policiclici aromatici sono una frazione minima della massa totale di PM (< 0,01% del PM<sub>10</sub>) ma molto importanti a livello tossicologico perché alcuni mutageni benzo[a]pirene

# 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):



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

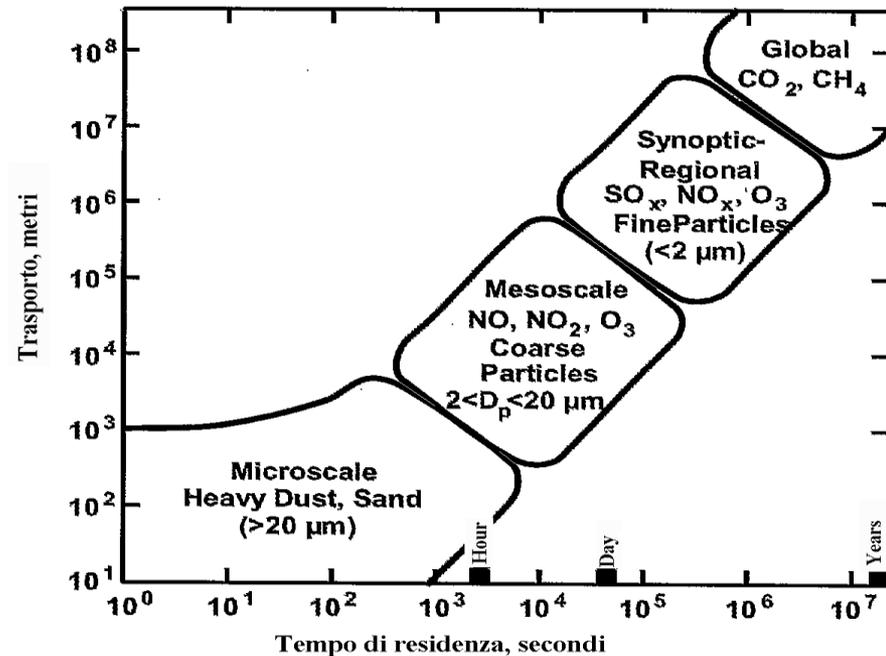


$$K_{a1} = 4.45 * 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

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

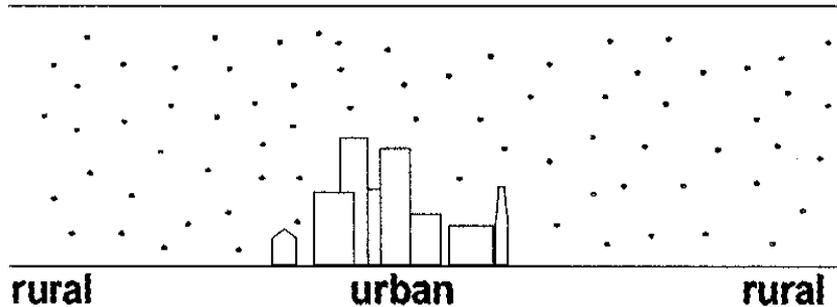
I metalli pesanti e i loro composti, presenti nelle emissioni sono o associati al particolato o, raggiunta l'atmosfera, si associano con il particolato atmosferico e sono trasportati al suolo con le deposizioni secche, le deposizioni umide e le acque meteoriche che dilavano le deposizioni secche sulla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

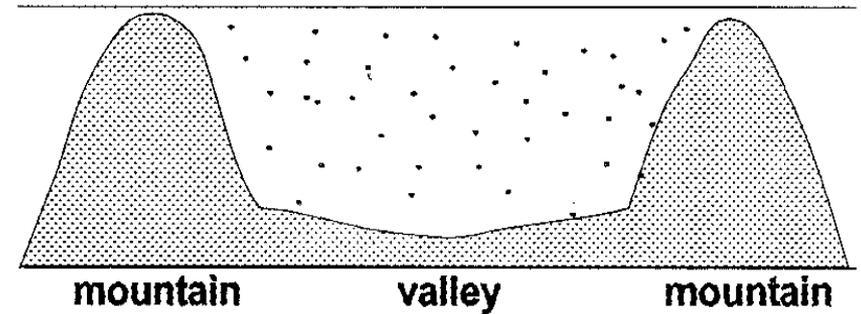


# Rimescolamento verticale e concentrazione del PM

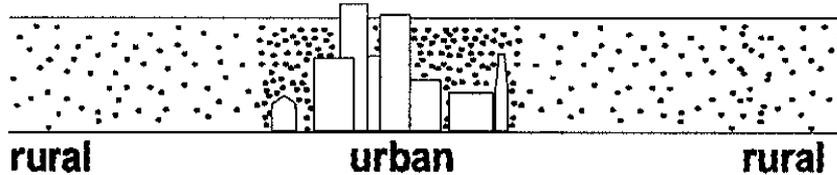
Summer



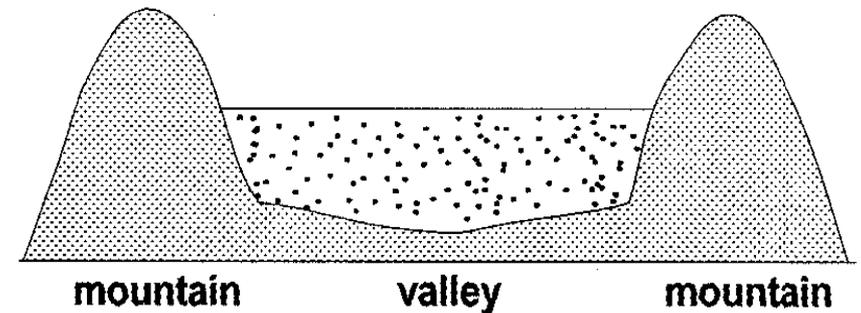
Summer



Winter



Winter



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