

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

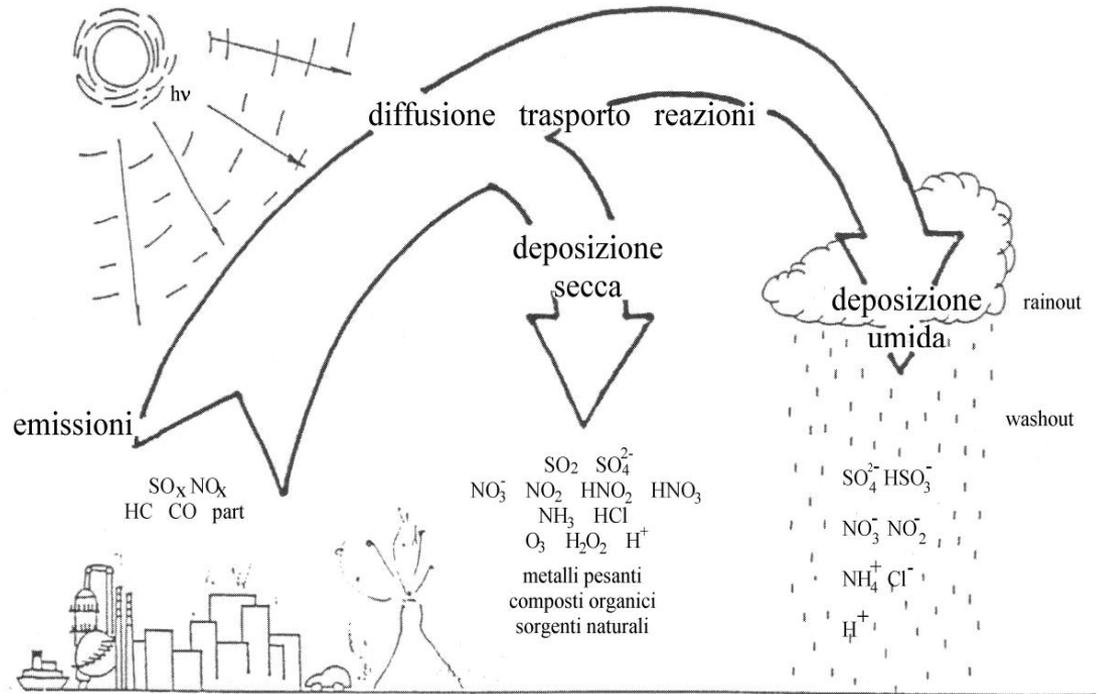


Modificato dal Corso di
Chimica Ambientale
del prof. Ivano Vassura
UniBo

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/igroscopiche) 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):



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

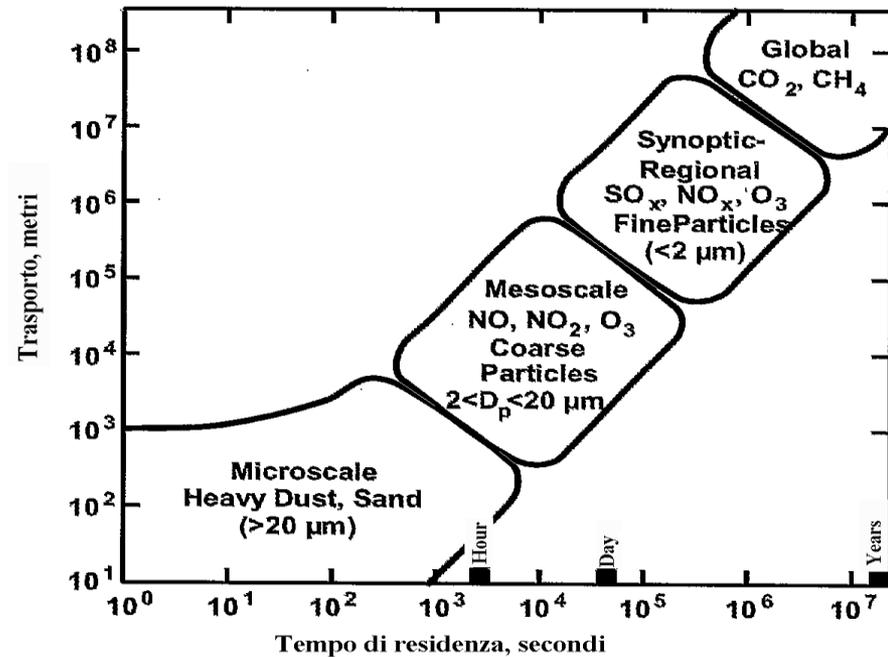


$$K_{a1} = 4.45 \cdot 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$$

Relazione tra scala temporale e spaziale del particolato fine e grossolano

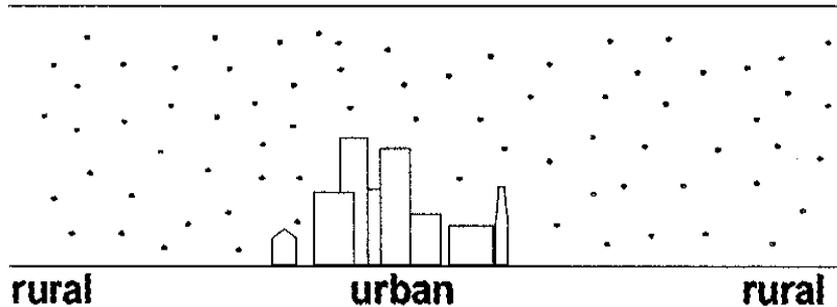
I metalli pesanti e i loro composti, presenti nelle emissioni sono o associati al particolato o, raggiunta l'atmosfera, si associano con il particolato atmosferico e sono trasportati al suolo con le deposizioni secche, le deposizioni umide e le acque meteoriche che dilavano le deposizioni secche sulla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

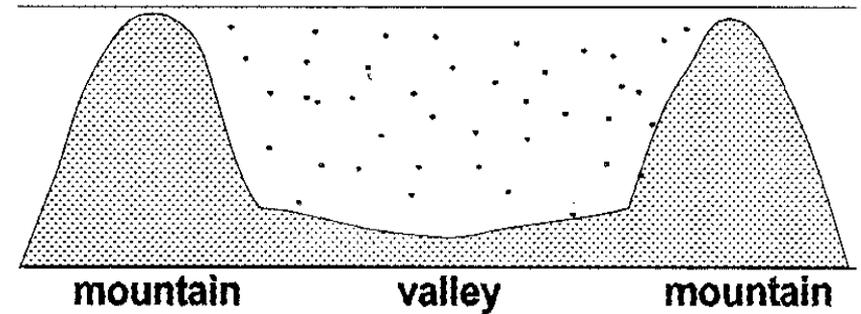


Rimescolamento verticale e concentrazione del PM

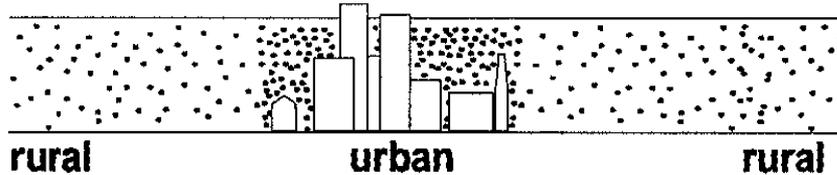
Summer



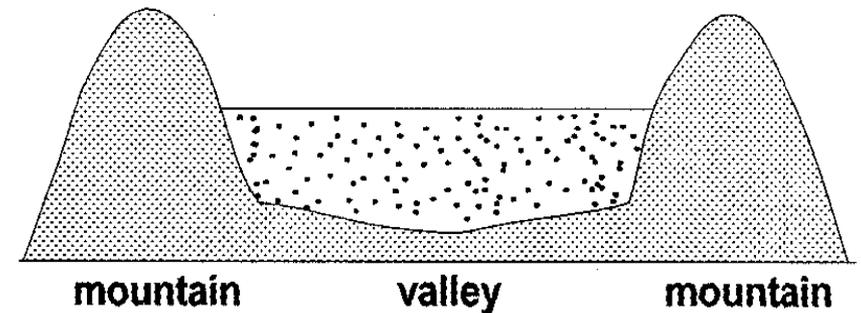
Summer



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 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:

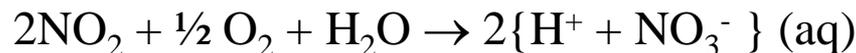
- maggiore solubilità in acqua (costante di Henry $\text{SO}_2 = 1.2 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{atm})$ rispetto a $3.38 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{atm})$ della CO_2);

- $\text{SO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$ $K_{a1} = 1.7 \cdot 10^{-2}$ (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:



(dopo parecchi stadi intermedi di reazione)



(dopo parecchi stadi intermedi di reazione)

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 SECCHIE 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

Pollutant	Concentration	Averaging period	Legal nature	Permitted exceedences each year
Fine particles (PM2.5)	25 µg/m ³ ***	1 year	Target value to be met as of 1.1.2010 Limit value to be met as of 1.1.2015	n/a
Sulphur dioxide (SO ₂)	350 µg/m ³	1 hour	Limit value to be met as of 1.1.2005	24
	125 µg/m ³	24 hours	Limit value to be met as of 1.1.2005	3
Nitrogen dioxide (NO ₂)	200 µg/m ³	1 hour	Limit value to be met as of 1.1.2010	18
	40 µg/m ³	1 year	Limit value to be met as of 1.1.2010 *	n/a
PM ₁₀	50 µg/m ³	24 hours	Limit value to be met as of 1.1.2005 **	35
	40 µg/m ³	1 year	Limit value to be met as of 1.1.2005 **	n/a
Lead (Pb)	0.5 µg/m ³	1 year	Limit value to be met as of 1.1.2005 (or 1.1.2010 in the immediate vicinity of specific, notified industrial sources; and a 1.0 µg/m ³ limit value applied from 1.1.2005 to 31.12.2009)	n/a
Carbon monoxide (CO)	10 mg/m ³	Maximum daily 8 hour mean	Limit value to be met as of 1.1.2005	n/a
Benzene	5 µg/m ³	1 year	Limit value to be met as of 1.1.2010**	n/a
Ozone	120 µg/m ³	Maximum daily 8 hour mean	Target value to be met as of 1.1.2010	25 days averaged over 3 years
Arsenic (As)	6 ng/m ³	1 year	Target value to be met as of 31.12.2012	n/a
Cadmium (Cd)	5 ng/m ³	1 year	Target value to be met as of 31.12.2012	n/a
Nickel (Ni)	20 ng/m ³	1 year	Target value to be met as of 31.12.2012	n/a
Polycyclic Aromatic Hydrocarbons	1 ng/m ³ (expressed as concentration of Benzo(a)pyrene)	1 year	Target value to be met as of 31.12.2012	n/a

**Under Directive 2008/50/EU, the Member State could apply for an extension of up to five years (i.e. maximum up to 2015) in a specific zone. The request is subject to an assessment by the Commission. In such cases within the time extension period the limit value applies at the level of the limit value + maximum margin of tolerance (48 µg/m³ for annual NO₂ limit value).*

***Under Directive 2008/50/EU, the Member State was able to apply for an extension until three years after the date of entry into force of the new Directive (i.e. May 2011) in a specific zone. The request was subject to assessment by the*

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	$0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	

Approfondimento sul bioaerosol

vedere

Linsey Marr

https://drive.google.com/file/d/12qyN2i90NlreWwMROz7_5ACuygsVZRoT/view

Zhi Ning

<https://www.biorxiv.org/content/10.1101/2020.03.08.982637v1>

Leonardo Setti

http://www.simaonlus.it/wpsima/wp-content/uploads/2020/03/COVID19_Position-Paper_Relazione-circa-l%E2%80%99effetto-dell%E2%80%99inquinamento-da-particolato-atmosferico-e-la-diffusione-di-virus-nella-popolazione.pdf

NEWS • 02 APRIL 2020

Is the coronavirus airborne? Experts can't agree

The World Health Organization says the evidence is not compelling, but scientists warn that gathering sufficient data could take years and cost lives.

[Dyani Lewis](#)

In a scientific brief posted to its website on 27 March, the World Health Organization said that there is not sufficient evidence to suggest that SARS-CoV-2 is airborne, except in a handful of medical contexts, such as when intubating an infected patient.

But experts that work on airborne respiratory illnesses and aerosols say that gathering unequivocal evidence for airborne transmission could take years and cost lives.

“Il virus circola anche nell’aria”. L’Oms si prepara a rivedere le norme

02 APRILE 2020

Gli studi delle ultime settimane confermano che la diffusione del coronavirus nell’aria è più sostenuta di quanto si ritenesse all’inizio

DI MICHELE BOCCI E ELENA DUSI

★ 4 / 5

💬 23 COMMENTI

➦ CONDIVIDI

L'Organizzazione mondiale della Salute e l'Italia le consigliano a chi ha sintomi o assiste i malati di coronavirus. A Hong Kong sono obbligatorie sui mezzi pubblici. Negli Stati Uniti il chirurgo generale (responsabile del servizio sanitario pubblico) ha raccomandato alla gente su Twitter di smettere di comprarle. In Austria dalla prossima settimana diventeranno obbligatorie nei