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

La Chimica Ambientale ha un ruolo rilevante nella caratterizzazione e nella riduzione degli Impatti ambientali:

 $I = P \times A \times T$

Impatti
Popolazione
Consumo pro capite (affluenza)
Tecnologia

https://webarchive.nationalarchives.gov.uk/20121206120858/

http://www.bis.gov.uk/assets/goscience/docs/p/perfect-storm-paper.pdf 2009

https://www.oxfordmartin.ox.ac.uk/event/2036

https://www.youtube.com/watch?v=m2Mt-UuZ1sU 2015

FOOD, ENERGY, WATER AND THE CLIMATE: A PERFECT STORM OF GLOBAL EVENTS?

By John Beddington CMG FRS Chief Scientific Adviser to HM Government

Government Office for Science Kingsgate House 66-74 Victoria Street London SW1E 6SW

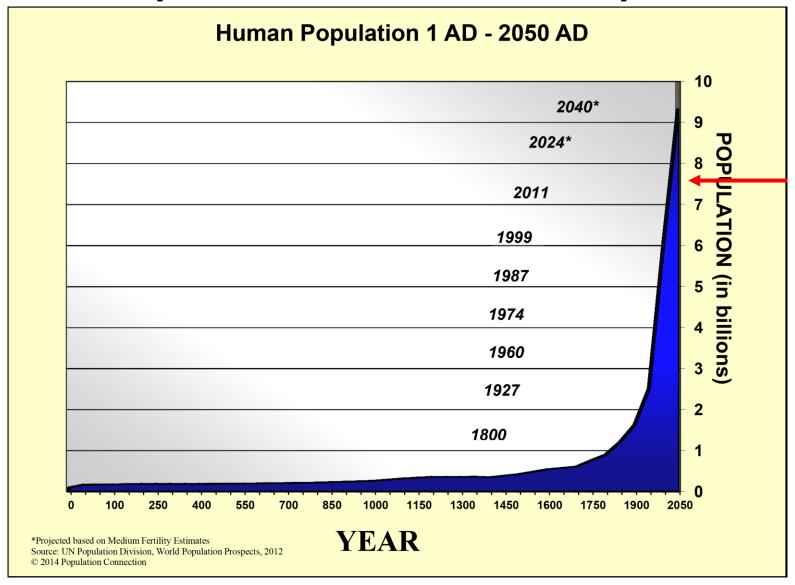
mpst.beddington@bis.gsi.gov.uk

SUMMARY

There is an intrinsic link between the challenge we face to ensure food security through the 21st century and other global issues, most notably climate change, population growth and the need to sustainably manage the world's rapidly growing demand for energy and water. It is predicted that by 2030 the world will need to produce 50 per cent more food and energy, together with 30 per cent more available fresh water, whilst mitigating and adapting to climate change. This threatens to create a 'perfect storm' of global events.

Science and technology can make a major contribution, by providing practical solutions. Securing this contribution requires that high priority be attached both to research and to facilitating the real world deployment of existing and emergent technologies. On food, we need a new, "greener revolution". Techniques and technologies from many disciplines, ranging from biotechnology and engineering to newer fields such as nanotechnology, will be needed. On water, managing and balancing supply and demand for water across sectors requires a range of policy and technological solutions. Meeting the demand for energy, while mitigating and adapting to climate change, will require a mix of behavioural change and technological solutions.

«La tempesta ambientale perfetta»



2018 7,6 miliardi

https://www.worldometers.info/world-population/population-by-country/

Countries in the world by population (2022)

This list includes both countries and dependent territories. Data based on the latest *United Nations Population Division* estimates.

Click on the name of the country or dependency for current estimates (live population clock), historical data, and projected figures.

See also: World Population

Search:

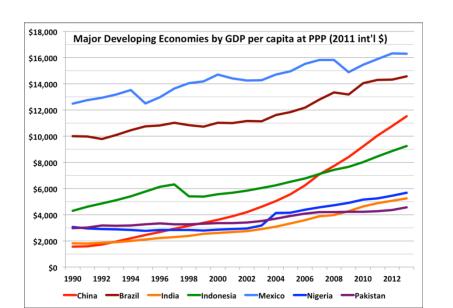
# 11	Country (or dependency)	Population (2020)	Yearly Change 🎵	Net Change 🎵	Density (P/Km²) ‡†	Land Area (Km²) 🎵	Migrants (net)	Fert.	Med. Age 🎵	Urban Pop % J1	World Share 11
1	China	1,439,323,776	0.39 %	5,540,090	153	9,388,211	-348,399	1.7	38	61 %	18.47 %
2	<u>India</u>	1,380,004,385	0.99 %	13,586,631	464	2,973,190	-532,687	2.2	28	35 %	17.70 %
3	United States	331,002,651	0.59 %	1,937,734	36	9,147,420	954,806	1.8	38	83 %	4.25 %
4	Indonesia	273,523,615	1.07 %	2,898,047	151	1,811,570	-98,955	2.3	30	56 %	3.51 %
5	<u>Pakistan</u>	220,892,340	2.00 %	4,327,022	287	770,880	-233,379	3.6	23	35 %	2.83 %
6	Brazil	212,559,417	0.72 %	1,509,890	25	8,358,140	21,200	1.7	33	88 %	2.73 %
7	<u>Nigeria</u>	206,139,589	2.58 %	5,175,990	226	910,770	-60,000	5.4	18	52 %	2.64 %
8	Bangladesh	164,689,383	1.01 %	1,643,222	1,265	130,170	-369,501	2.1	28	39 %	2.11 %
9	Russia	145,934,462	0.04 %	62,206	9	16,376,870	182,456	1.8	40	74 %	1.87 %
10	Mexico	128,932,753	1.06 %	1,357,224	66	1,943,950	-60,000	2.1	29	84 %	1.65 %
11	<u>Japan</u>	126,476,461	-0.30 %	-383,840	347	364,555	71,560	1.4	48	92 %	1.62 %

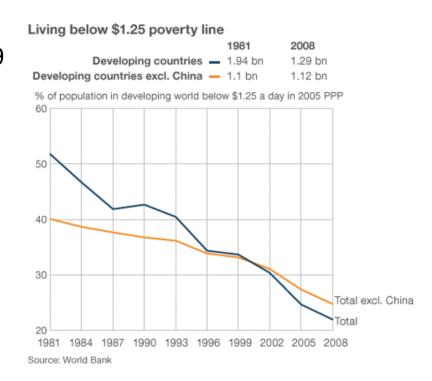
Ogni giorno nascono 200.000 persone da sfamare, vestire, accudire

http://www.worldometers.info/world-population/population-by-country/

Molte persone terribili condizioni di povertà, ma mai nella storia tanti han vissuto così bene

http://www.bbc.com/news/magazine-17312819





Consumi e Produzione rifiuti dei paesi «occidentali/occidentalizzati»

Portano a consumo di risorse rinnovabili e non, e a produzione di inquinanti NON sostenibili

Capacità portante dell'ambiente:... capacità di un ambiente e delle sue risorse di sostenere un certo numero di individui

Economic growth, carrying capacity, and the environment

Arrow, Kenneth; Bolin, Bert; Costanza, Robert; Dasgupta, Partha; et al. Science 268.5210 (Apr 28, 1995): 520

https://pdfs.semanticscholar.org/01ea/c2548adbb9f2adcf0c414d3c27d20ec 609dd.pdf

"...The environmental resource base upon which all economic activity ultimately depends includes ecological systems that produce a wide variety of services. This resource base is finite. Furthermore, imprudent use of the environmental resource base may irreversibly reduce the capacity for generating material production in the future. All of this implies that there are limits to the carrying capacity of the planet..."

A safe operating space for humanity

Rockström, J., W. Steffen, K. Noone, Å. Persson, F.S. Chapin, III, E.F. Lambin, T.M. Lenton, M. Scheffer, C. Folke, H.J. Schellnhuber, B. Nykvist, C.A. de Wit, T. Hughes, S. van der Leeuw, H. Rodhe, S. Sörlin, P.K. Snyder, R. Costanza, U. Svedin, M. Falkenmark, L. Karlberg, R.W. Corell, V.J. Fabry, J. Hansen, B. Walker, D. Liverman, K. Richardson, P. Crutzen, and J.A. Foley, 2009: A safe operating space for humanity.

Nature, 461, 472-475, doi:10.1038/461472a.

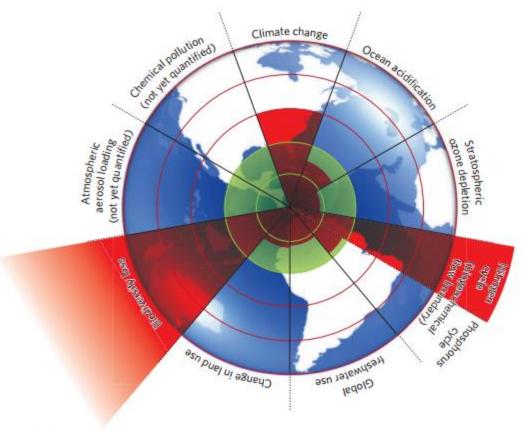


Figure 1 | Beyond the boundary. The inner green shading represents the proposed safe operating space for nine planetary systems. The red wedges represent an estimate of the current position for each variable. The boundaries in three systems (rate of biodiversity loss, climate change and huma interference with the nitrogen cycle), have already been exceeded.

 http://steadystate.org/wpcontent/uploads/2009/12/Rockstrom_Nature_Boundaries.pdf

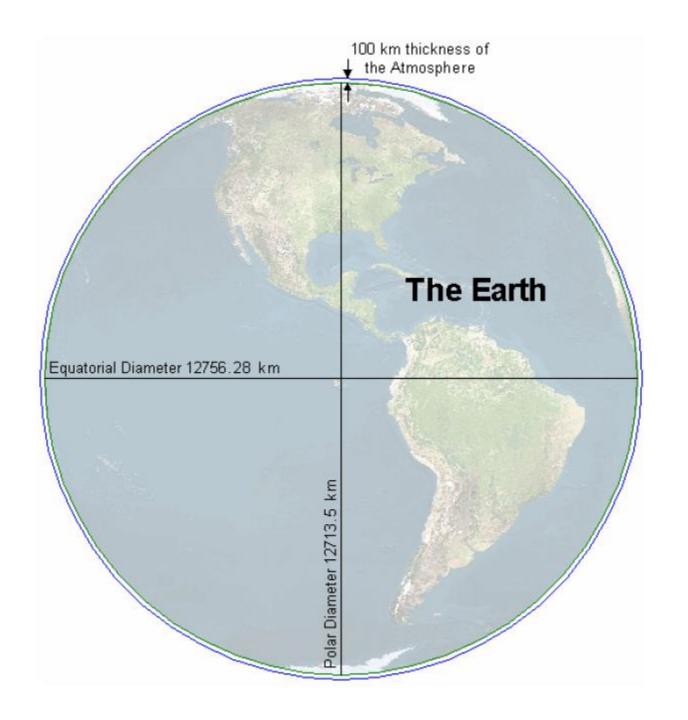
Programma (preliminare) del corso (1)

- CHIMICA ATMOSFERICA E INQUINAMENTO DELL'ARIA
- La chimica della stratosfera; Regioni dell'atmosfera; unità di concentrazione ambientali usate per i gas atmosferici; Fisica, chimica e biologia dei raggi UV; Assorbimento della luce da parte delle molecole; ossigeno (O₂) e ozono (O₃) atmosferici; I filtri solari.
- lo strato dell'ozono: Variazioni dell'energia della luce in funzione della lunghezza d'onda; Formazione e distruzione dell'ozono nella stratosfera; meccanismi, velocità; cloro e bromo atomici come catalizzatori
- Il buco nell'ozono e l'esaurimento dell'ozono alle latitudini temperate; Le unità Dobson; La storia del buco nell'ozono al di sopra dell'Antartide; La riduzione dell'ozono in zone temperate; Le reazioni responsabili della formazione del buco nell'ozono; L'aumento delle radiazioni UV a livello del terreno; Gli agenti chimici che causano la distruzione dell'ozono; CFC e altre sostanze contenenti cloro e fluoro

Chimica de l'atmosfera







L'Atmosfera - definizione

Atmosfera: involucro **gassoso** che circonda o sovrasta un corpo solido o liquido; in particolare quello che circonda la Terra [...].

Gas: stato di aggregazione della materia in cui atomi e molecole sono legati da forze di coesione molto deboli; è quindi caratterizzato dalla tendenza a espandersi e a occupare tutto il volume disponibile. Lo stato di gas dipende dalle condizioni di temperatura e pressione, dal volume, dal numero di molecole (per gas ideali pV=nRT).

Atmosphere: the **gas** and **aerosol** envelope that extends from the ocean, land, and ice-covered surface of a planet outward into space.

Aerosol: a system of liquid or solid particles uniformly distributed in a finely divided state through a gas, usually air.

Caratteristiche dell'atmosfera

Atmosfera: Involucro gassoso di varia composizione e natura, che

circonda la Terra.

Siltro protettivo (assorbimento) raggi cosmici, radiazioni solari);

- trasmette radiazioni tra 300-2500 nm (vicino UV, visibile, vicino IR) e tra 0.01-40 m (onde radio);
- ⋄ riassorbe gran parte delle radiazioni infrarosse dalla terra, stabilizzandone la temperatura;
- ♦ fonte di CO₂ per fotosintesi e di O₂ per respirazione;
- ♦ fonte di N₂ per batteri fissatori;
- 🤝 mezzo di trasporto dell'acqua da mare a terraferma (agisce come condensatore di un distillatore ad energia solare);
- b discarica di specie inquinanti



Esaminiamo in primis alcune caratteristiche fisiche dell'atmosfera

L'Atmosfera - proprietà fisiche

Densità

La densità dell'atmosfera **decresce** con l'altezza rispetto al livello del suolo, a causa dell'attrazione gravitazionale che trattiene gas e aerosol in prossimità della superficie terrestre.

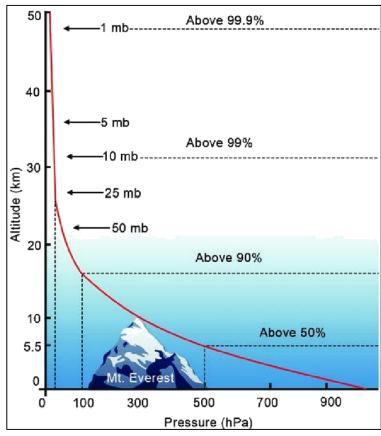
Massa

La massa dell'atmosfera terrestre è un milionesimo di quella della Terra; il 99% si trova al di sotto di 30 km di quota, il 90% al di sotto di 17 km e il 50% sotto i 5.5 km

Pressione:

La pressione diminuisce con l'altezza in modo esponenziale, secondo la legge:

$$P_h \approx p_0 \cdot e^{-\frac{g \cdot M}{T_0 \cdot R_0} \cdot h}$$

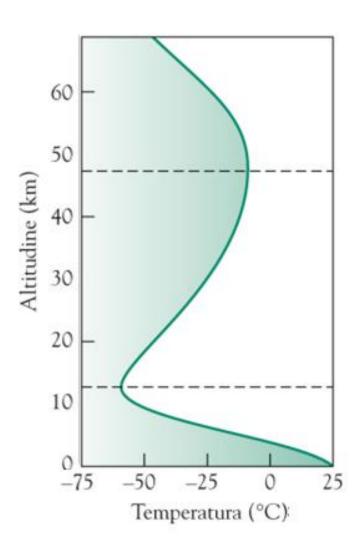


con p_0 = pressione standard al livello del mare; g = accelerazione di gravità; M = massa molare dell'aria secca (28,96 g/mol); T_0 = temperatura standard al livello del mare; R_0 = costante universale dei gas

L'Atmosfera - proprietà fisiche (2)

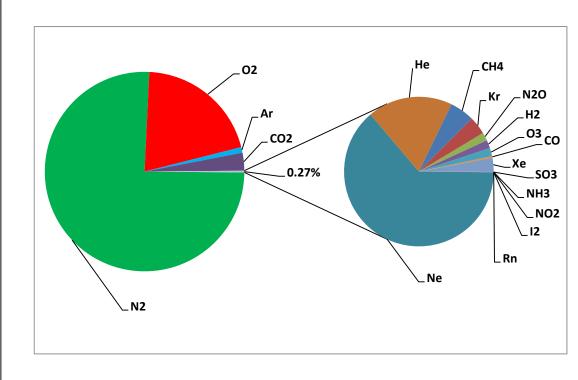
Temperatura

La temperatura varia in modo non regolare rispetto all'altitudine



L'Atmosfera - composizione chimica

ATMOSFER	A			
COMPOSIZIONE DELL'ARIA SECCA E PULITA AL SUOLO				
componenti	volume (%)			
azoto	78,09			
ossigeno	20,95			
argo	0,93			
biossido di carbonio	3.10-2			
neon	$1,8.10^{-3}$			
elio	5,2.10-4			
metano	1,5.10-4			
cripto	1,1.10-4			
protossido d'azoto	5.10-5			
idrogeno	5.10-5			
ozono	5.10-5			
ossido di carbonio	1.10-5			
xeno	8,6.10-5			
anidride solforica	1.10-6			
ammoniaca	5.10-7			
biossido d'azoto	1.10-7			
iodio	2.10-11			
radon	6.10-18			



COMPOSIZIONE BEN DIVERSA DA ATMOSFERE DI PIANETI SENZA VITA

Ipotesi Gaia

(1979, James Lovelock, medico, biofisico e chimico inglese)

Gli organismi (spec. microrganismi) non solo si adattano all'ambiente fisico, ma la <u>loro azione combinata</u> negli ecosistemi produce un <u>sistema di controllo</u> che <u>mantiene condizioni favorevoli per la vita</u> sulla terra.

Le condizioni uniche della Terra, in particolare ciò che riguarda composizione atmosferica (alta % di ossigeno e bassa % di anidride carbonica) e condizioni in superficie (moderati valori di pH e temperatura), sono state determinate dall'attività tamponante delle prime forme di vita e poi di quelle più evolute.

Confronto delle un'ipotetica Teri			e termiche di M	larte, Venere ed
Atmosfera	Marte	Venere	Terra senza vita	MARTE SATURNO
CO ₂	95 %	98 %	98 %	VENERE
N ₂	2.7 %	1.9 %	1.9 %	SOLE
O ₂	0.013	Tracce	Tracce	
				MERCURIO
T superficie (°C)	- 53	477	290 ± 50	TERRA GIOVE

Gaia è ipotesi difficilmente dimostrabile ma suggerisce l'importanza di scoprire e preservare gli equilibri e i sistemi tampone che consentono la vita.

https://www.sciencehistory.org/james-lovelocks-electron-capture-detector

★ HOME / RESEARCH / RESEARCH ACTIVITIES / SENSING CHANGE / SENSING CHANGE: INSTRUMENTS

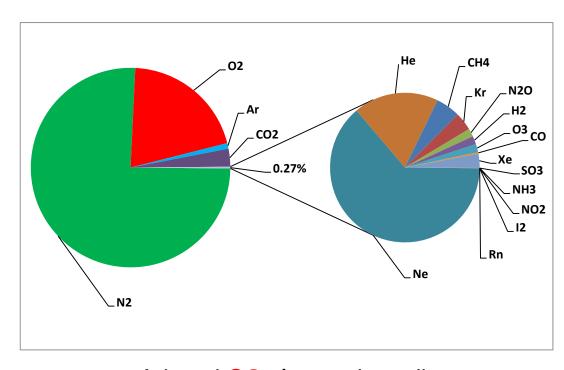
It fits in the palm of your hand and has the ability to detect invisible particulates in the air. The electron capture detector (ECD) was created by James Lovelock, who built the prototype at his kitchen table.

In the late 1950s Lovelock was a young researcher attempting to determine the damage done to living cells when frozen. He discovered that his own instrumentation was not nearly sensitive enough; so he built the ECD to handle the analysis. The ECD is an analytical device that can detect a very small amount (down to the level of 10 to 15 grams) of select substances.

Lovelock created the first version of the device in 1957. By 1960 an updated version was ready for use by organizations like the U.S. Food and Drug Administration, where researchers tested for pesticides on a variety of foods. But the ECD's reach went even further as researchers used the instrument to investigate just how far halogenated pesticides had penetrated into the environment. In 1967 Lovelock, with the ECD's aid, found that the air on the western Irish coast was not clean, as previously believed, but rather was laden with chlorofluorocarbons, compounds we now know damage our atmosphere. The data amassed by ECD-armed researchers gave Rachel Carson a sound basis for her work *Silent Spring*, which not only asserted that pesticides were reaching further into the environment than we once thought but also that the effect of these compounds was detrimental to a variety of organisms.

L'Atmosfera - composizione chimica

Composizione dell'aria secca e pulita al suolo					
azoto	78,09				
ossigeno	20,95				
argo	0,93				
biossido di carbonio	3.10-2				
neon	$1,8.10^{-3}$				
elio	5,2.10-4				
metano	1,5.10-4				
cripto	1,1.10-4				
protossido d'azoto	5.10-5				
idrogeno	5.10-5				
ozono	5.10-5				
ossido di carbonio	1.10-5				
xeno	8,6.10-5				
anidride solforica	1.10-6				
ammoniaca	5.10-7				
biossido d'azoto	1.10-7				
iodio	2.10-11				
radon	6.10-18				



Ad oggi CO₂ è prossima allo 0.04 %

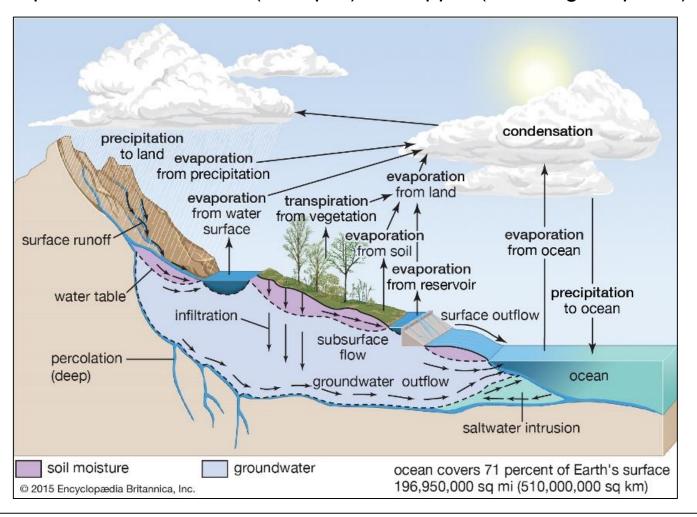
N₂, O₂ e CO₂ sono essenziali per processi vitali.

Il bilancio O₂/CO₂ garantisce stabilità climatiche e condizioni ambientali.

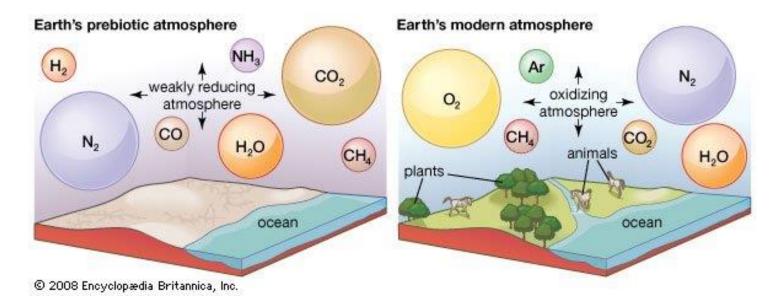
L'Atmosfera - umidità (contenuto di H₂O)

Umidità: il contenuto d'acqua è molto variabile. Su base globale è dell'ordine dello 0.02%.

Localmente può variare fra il 4% (ai tropici) e 0.1 ppm (nelle regioni polari).

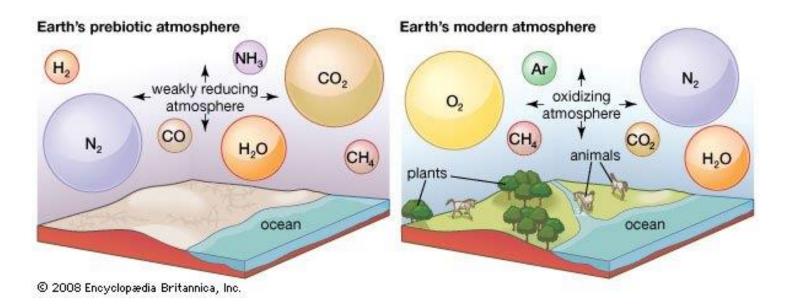


Evoluzione dell'atmosfera



L'atmosfera primitiva consisteva in condizioni debolmente riducenti per la presenza di CH₄, NH₃, H₂ e H₂O. Le reazioni tra queste ultime, attivate dalla radiazione solare hanno portato alla formazione di biomolecole e poi alle prime forme di vita.

Evoluzione dell'atmosfera

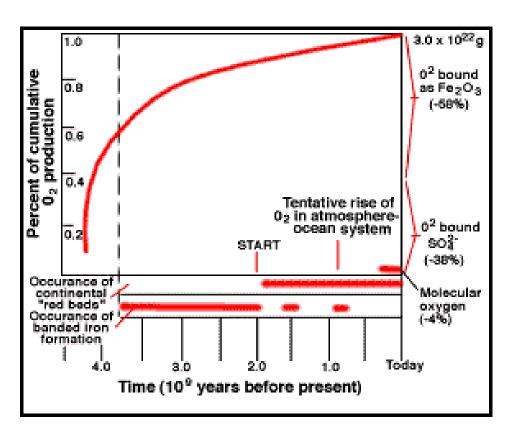


L'atmosfera primitiva consisteva in condizioni debolmente riducenti per la presenza di CH₄, NH₃, H₂ e H₂O. Le reazioni tra queste ultime, attivate dalla radiazione solare hanno portato alla formazione di biomolecole e poi alle prime forme di vita.

Le prime forme vegetali hanno iniziato a fotosintetizzare fissando la CO_2 e producendo O_2 .

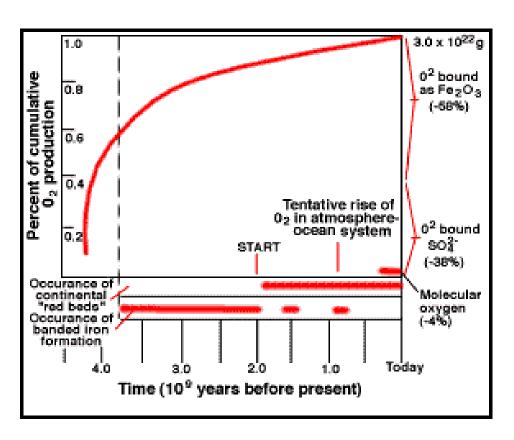
L'aumento della produzione di ossigeno ha innescato una produzione sempre più consistente di \mathbf{O}_3 che con il suo schermo ha consentito la nascita di forme di vita più evolute fuori dall'acqua.

Evoluzione dell'atmosfera (2)

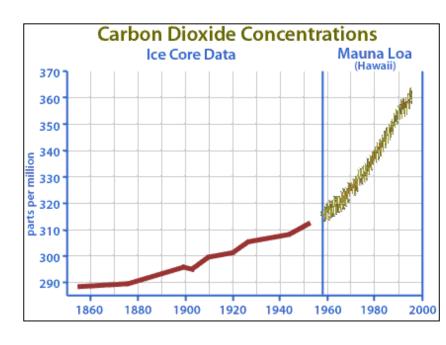


Aumento della produzione di O_2 a partire da circa 4 miliardi di anni fa. Circa 2 miliardi di anni fa O_2 libero inizia ad accumularsi in atmosfera.

Evoluzione dell'atmosfera (2)



Aumento della produzione di O_2 a partire da circa 4 miliardi di anni fa. Circa 2 miliardi di anni fa O_2 libero inizia ad accumularsi in atmosfera.



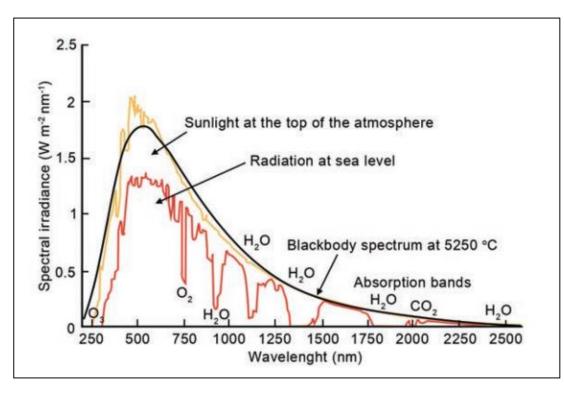
Aumento della CO₂ a partire dall'era industriale

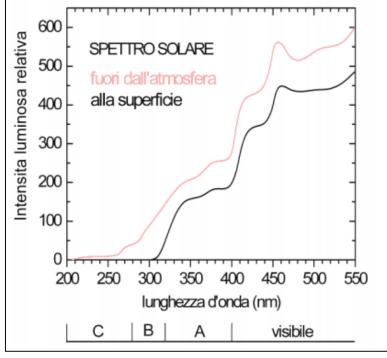
February 2021: 416.75 ppm
February 2020: 414.34 ppm

Last updated: March 5, 2021

L'Atmosfera - i raggi UV

		50 - 200
Ultra Violetto (UV)	UV – C	200 – 280
Ollia violetto (UV)	UV – B	280 - 320
	UV - A	320 - 400





L'Atmosfera - Unità di concentrazione dei gas

Una delle unità di misura più utilizzate è ppm = parti per milione (cioè uno su 10⁶)

L'aria è una miscela di gas.

Si considera un particolare gas (inquinante) presente in aria.

La concentrazione relativa v/v di un gas in una miscela viene espressa come segue:

$$ppm_v = \frac{V_{Gas}}{V_{Tot}} \cdot 10^6$$

L'Atmosfera - Unità di concentrazione dei gas

Una delle unità di misura più utilizzate è ppm = parti per milione (cioè uno su 10⁶)

L'aria è una miscela di gas.

Si considera un particolare gas (inquinante) presente in aria.

La concentrazione relativa v/v di un gas in una miscela viene espressa come segue:

$$ppm_v = \frac{V_{Gas}}{V_{Tot}} \cdot 10^6$$

Poiché in atmosfera le concentrazioni sono sufficientemente basse, il comportamento dei gas non si discosta di più dell' 1% rispetto a quello dei gas ideali (pV =nRT), ne consegue che la concentrazione relativa mol/mol di un gas in una miscela viene espressa come segue:

$$ppm_{mol} = \frac{mol_{Gas}}{mol_{Tot}} \cdot 10^6 = ppm_v$$

L'Atmosfera - Unità di concentrazione dei gas

Quindi 1 ppm = 1 mole di gas (inquinante) dispersa in 10⁶ moli di miscela di gas (aria)

oppure **1 ppm di gas (inquinante)**, se fosse possibile isolarlo, occuperebbe un milionesimo del volume rispetto al volume totale della miscela di gas (aria). Es. in un 1 m³ di aria occuperebbe 1 cm³.

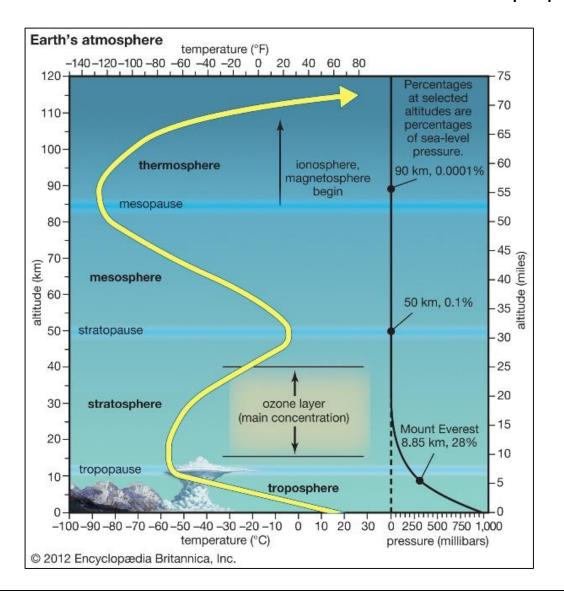
Altre unità di misura utilizzate comunemente sono:

ppb = parti per miliardo (billion), cioè uno su 10⁹ moli (1 mm³ su 1 m³ in v/v)

ppt = parti per mille miliardi (trillion), cioè uno su 10¹² moli (1 μ m³ su 1 m³ in v/v)

L'Atmosfera - gli strati

L'atmosfera viene divisa in diversi strati a seconda delle loro proprietà



Stratificazione dell'atmosfera

L'atmosfera è divisa in diversi strati sulla base della relazione tra temperatura/densità che risulta dalle interazioni tra processi fisici e fotochimici.

•Tropopausa: limite superiore della troposfera agisce da barriera che provoca la condensazione dell'acqua a ghiaccio impedendo la foto-dissociazione negli strati superiori.

•Troposfera: si estende dal livello del mare a 10-16 Km, caratterizzato da una distribuzione omogenea dei gas maggiori a causa di un costante rimescolamento. La temperatura diminuisce con l'allontanarsi dalla superficie radiante della terra. E' mediamente 15°C a livello del mare e -56°C nel limite superiore. La formazione delle nubi, evaporazione e precipitazioni comportano una disomogeneità nella distribuzione dell'acqua.

Trend della pressione 20 +14 Surf

Trend della temperatura

Stratificazione dell'atmosfera

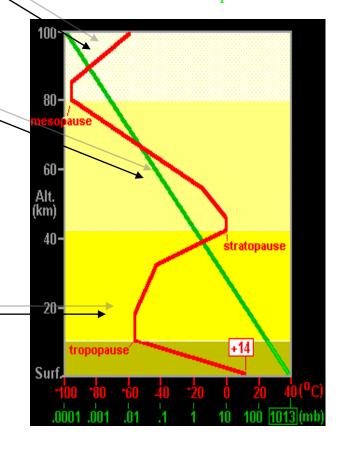
Termosfera:, la parte superiore della mesosfera, il gas rarefatto può raggiungere a causa dell'*elevata energia delle radiazioni solari incidenti* (lunghezza d'onda inferiore 200 nm) temperature molto elevate.

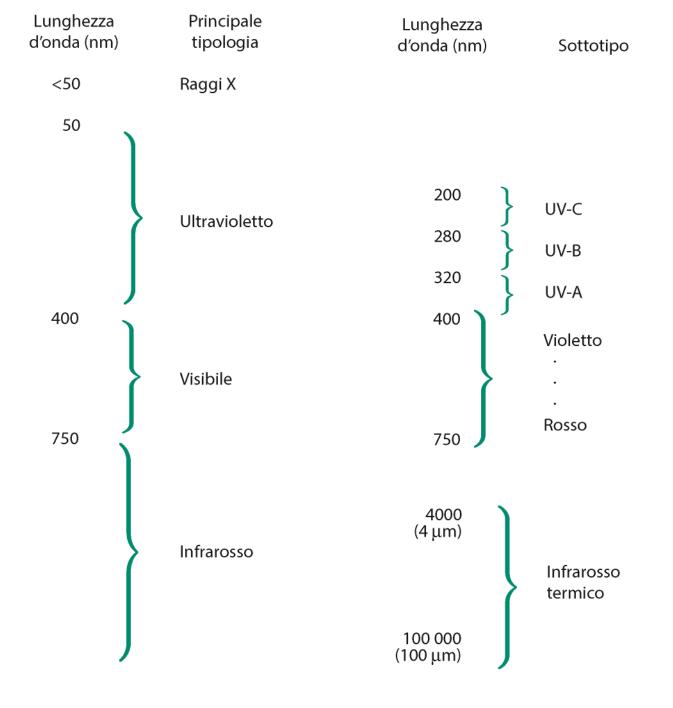
Mesosfera: immediatamente sopra la stratosfera, è caratterizzata dall'*assenza di specie chimiche che assorbano grosse quantità di energia* per cui si ha una forte diminuzione della temperatura ad una altezza di 85 km si registrano valori attorno –92°C.

Stratosfera: si estende dalla tropopausa a circa 50Km di altezza. *La T aumenta sino a un massimo di -2 °C per l'assorbimento di radiazioni ultraviolette* da parte di O_3 (fino a 10 ppm in volume).

Trend della temperatura

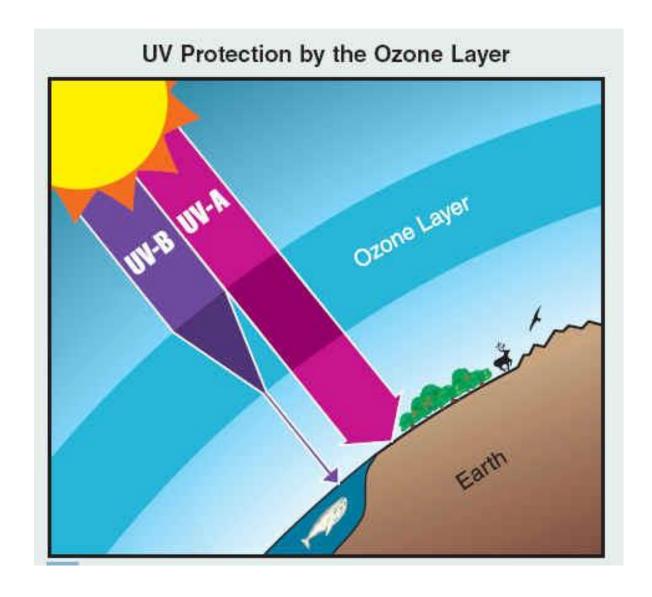
Trend della pressione





Radiazione solare incidente sulla terra

Ozono Stratosferico



L'ozono ha una essenziale funzione protettiva (assorbe radiazioni UV 230-320 nm nella stratosfera).

Regions of Light Absorption of Solar Radiation

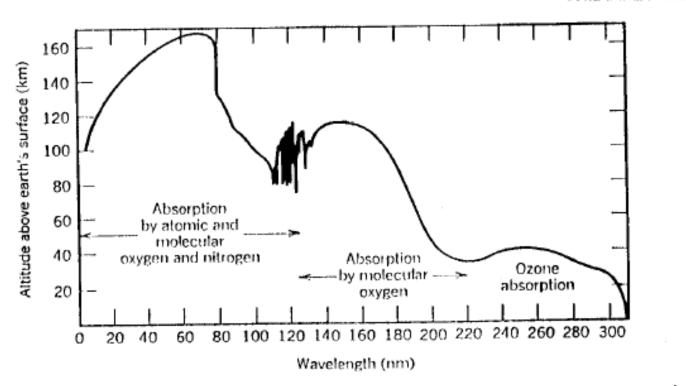
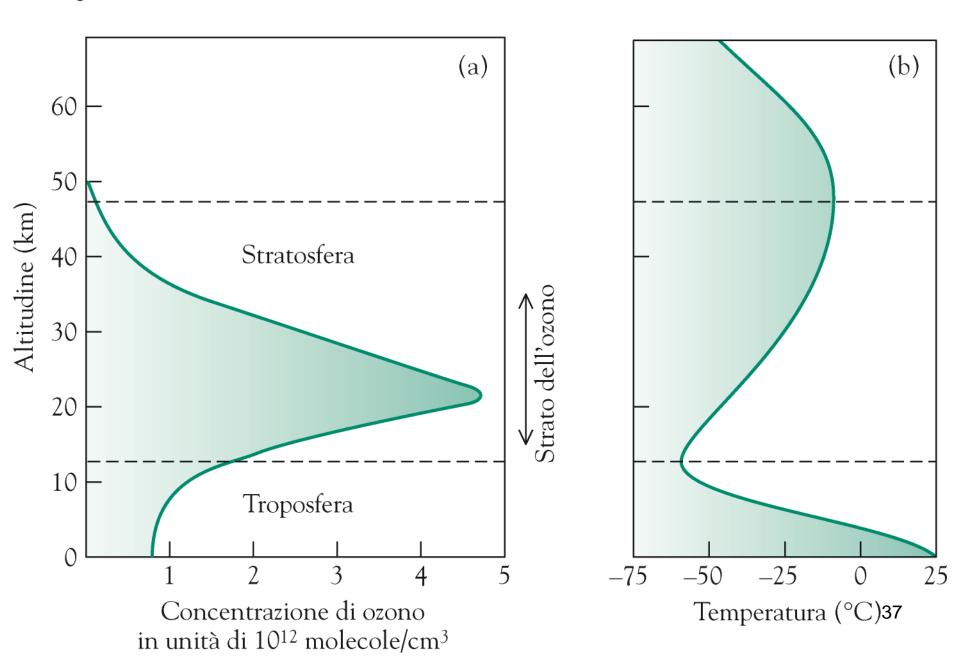


FIGURE 3.2. Approximate regions of maximum light absorption of solar radiation in the atmosphere by various atomic and molecular species as a function of altitude and wavelength with the sun overhead (from H. Friedman, in *Physics of the Upper Atmosphere*, J. A. Rateliffe, Ed., Academic Press, New York, 1960).

Regioni dell'atmosfera



Spettro di assorbimento dell'O₂

O₂ gassoso **sopra la** stratosfera

filtra la maggior parte della componente UV della luce solare tra 120 e 220 nm; Le restanti radiazioni di questo intervallo filtrate nella

stratosfera

Rad. più energetiche filtrate, anche da N_2 . Sulla superficie NON arrivano radiazioni con lambda < 220 nm

http://earth.huji.ac.il/data/pics/lectur e%203%20O2%20absorption%20s

pectrum.pdf

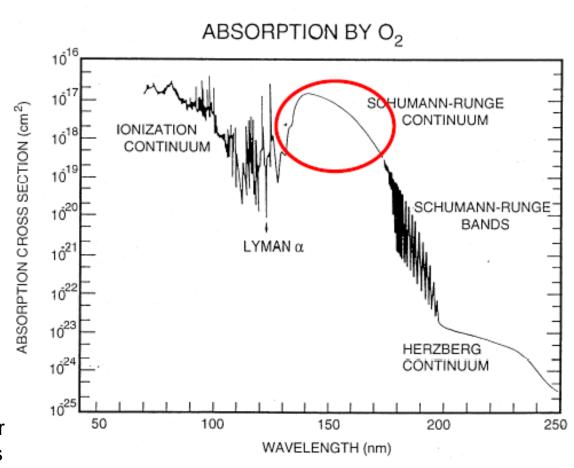


Figure 8.12 Absorption cross section as a function of wavelength for molecular oxygen. After Brasseur and Solomon (1986)

La sezione d'urto di assorbimento (absorption cross section) è una misura per la probabilità di un processo di assorbimento. Più in generale, il termine «sezione d'urto» è usato in fisica per quantificare la probabilità di una certa interazione particella-particella (ad esempio, dispersione, assorbimento elettromagnetico, ecc). Si noti che la luce in questo contesto è descritta come costituita da particelle, fotoni.)

Spettro di assorbimento dell'O₃

Anche Radiazioni con lambda

220-240 nm filtrate da O₂

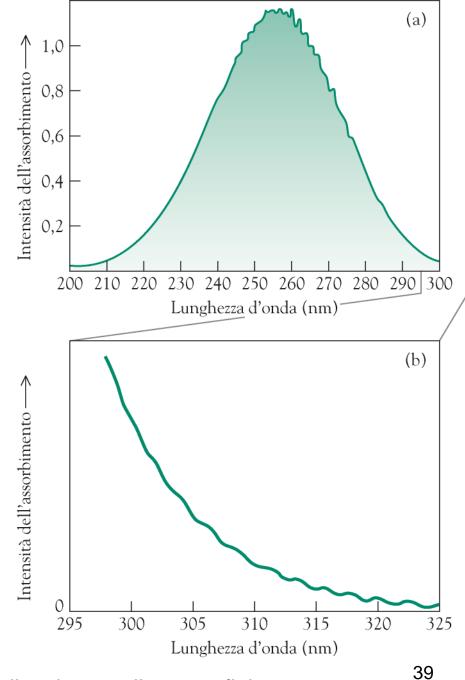
220-320 nm filtrate da O₃ presente in regioni intermedie e inferiori di stratosfera

200-280 UV-C

Capacità di ozono di assorbire radiazione 280-320 nm (UV-B) è limitata.

Quantità di UV con queste lunghezze 'onda che giunge su superficie terrestre (10-30%) dipende da latitudine

Non ci sono in atmosfera componenti che assorbono radiazioni a 320-400 nm., che quindi arrivano alla superficie.



Processi Fotochimici

Lo studio di reazioni fotochimiche presenta molte difficoltà, sia nell'ambiente sia nelle simulazioni di laboratorio. Le quantità coinvolte sono molto basse.

Reazioni fotochimiche → <u>reazioni catalizzate dalla luce</u> (radiazioni elettromagnetiche solari ad alta energia, in particolare UV) che non avverrebbero altrimenti nelle comuni condizioni di T e P atmosferiche.

Anche in assenza un catalizzatore chimico, <u>avvengono a T molto inferiori rispetto a</u> <u>quelle che altrimenti sarebbero necessarie</u>.

Svolgono un ruolo assai <u>importante nel determinare la natura e il destino ultimo delle</u> <u>specie chimiche</u> nell'atmosfera.

Il biossido di azoto, <u>NO₂, è una delle specie più attive fotochimicamente</u> riscontrabili in un'atmosfera inquinata ed è un <u>partecipante essenziale nel processo di formazione di smog.</u>

Può assorbire la luce di energia hn, producendo una molecola elettronicamente eccitata (indicata con *):

$$NO_2 + hn \rightarrow NO_2^*$$

- molecole eccitate
- radicali liberi
- ioni

tre specie reattive ed instabili coinvolte enormemente nei processi chimici atmosferici

Processi di cessione di energia da parte di molecole eccitate

- Cessione di E ad altra molecola o atomo (M) per quenching fisico e seguente dissipazione di E sotto forma di calore:
 - $O_2^* + M \rightarrow O_2^* + M$ (ad energia traslazionale più elevata)
- Dissociazione della molecola eccitata (produce gran parte di O atomico nell'atmosfera $0_{2}^{*} \rightarrow 0 + 0$ superiore):
- Reazione diretta con altre specie

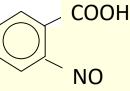
$$O_2^* + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$$

Luminescenza (perdita di energia per emissione di radiazione elettromagnetica)

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + hv$$

Si parla di chemiluminescenza quando le specie eccitate si formano da una reazione $O_3 + NO \rightarrow NO_2^* + O_2$ (energia più elevata) chimica. Es:

- Trasferimento di energia intermolecolare $O_2^* + Na \rightarrow O_2 + Na^*$
- Trasferimento di energia intramolecolare $XY^* \rightarrow XY^\dagger$ (a \neq stato di eccitazione)
- Isomerizzazione spontanea

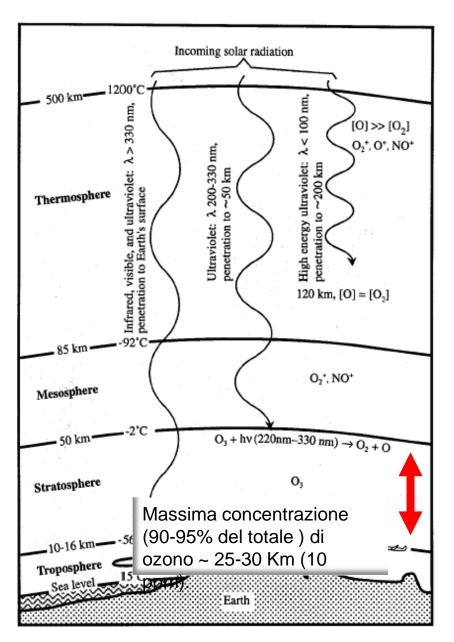


acido o-nitrosobenzoico

Fotoionizzazione attraverso perdita di un elettrone $N_2^* \rightarrow N_2^+ + e^-$

$$N_2^* \to N_2^+ + e^{-1}$$

Radiazione solare incidente sulla terra



Ozono stratosferico ha essenziale funzione protettiva (assorbe radiazioni UV 230-320 nm nella stratosfera).

Viene prodotto per via fotochimica (*Ciclo di Chapman*):

1)
$$O_2 + hv \rightarrow O + O$$
; $\lambda < 240 \text{ nm}$

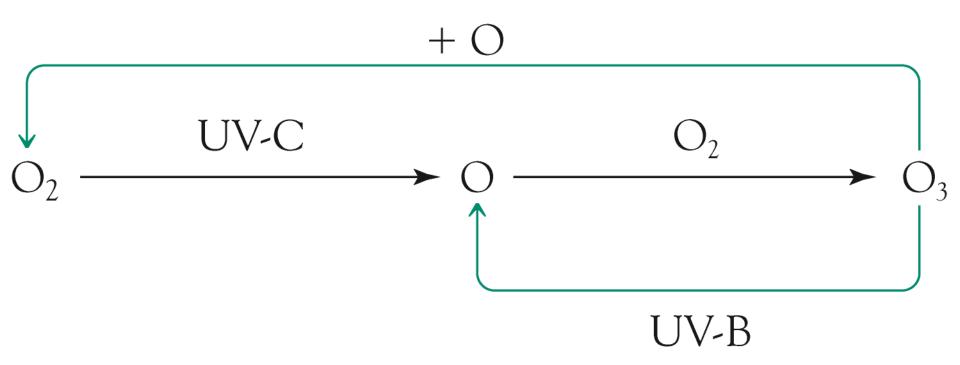
2)
$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M$$
 (M = N_2 opp. O_2)

3)
$$O_3$$
+ hv $\rightarrow O_2$ + O; $\lambda \sim 230-320$

Il ciclo di Chapman però produrrebbe teoricamente troppo O₃ rispetto a quello misurato, viene quindi introdotta una nuova reazione

4)
$$O + O_3 + \rightarrow 2 O_2$$

Tale reazione però è troppo lenta per giustificare la concentrazione di O₃ sperimentale.



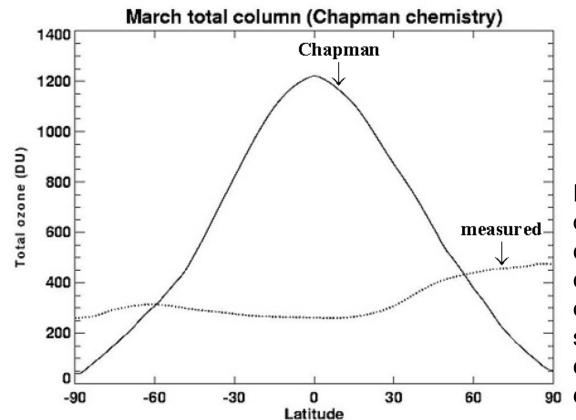
Circolazione di Brewer-Dobson: distribuzione dell'ozono con la latitudine.

Essendo associata alla radiazione solare, la produzione dell'ozono è maggiore nella fascia tropicale.

In ogni caso si riscontra sperimentalmente una maggiore concentrazione di O_3 nelle aree polari stratosferiche rispetto alle aree tropicali.

La maggior concentrazione di O_3 a queste più elevate latitudini è stata spiegata con la lenta circolazione atmosferica che muove le masse d'aria dai tropici verso i poli.

Questa ciroclazione è conosciuta come circolazione di *Brewer-Dobson*





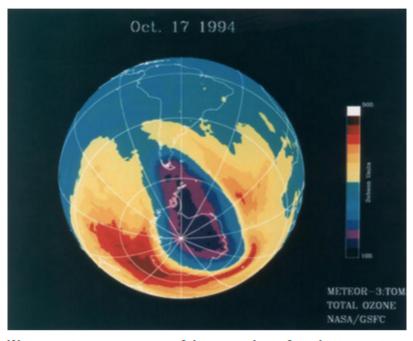
North Pole

Per motivi storici si fa spesso uso dell'unità Dobson (DU), che corrisponde allo spessore,in centesimi di mm, che si otterrebbe concentrando tutto l'ozono in uno straterello all'altezza del suolo, a condizioni standard di temperatura e di pressione (0 °C, 1 atm).

How Scientists Measure the Ozone

PREV

NEXT



We can get measurements of the ozone layer from instruments on satellites in space. One of the TOMS instruments gave scientists data to create this image depicting ozone levels.

SPACE FRONTIERS/STRINGER/HULTON ARCHIVE/GETTY IMAGES

Scientists are able to study the amount of ozone in a given vertical column of atmosphere by using various instruments. One such instrument is an ozonesonde ("sonde" comes from Old English, meaning messenger), which includes a balloon that carries the instrument up more than 21 miles (33.8 kilometers) high to the stratosphere [source: NOAA]. In the stratosphere, it sucks in and holds air to test the amount of ozone gas using an electrochemical concentration cell (ECC). The ECC uses potassium iodide, which reacts with ozone to create an electrical current, to measure the amount of ozone present [source: NOAA]. Although the balloon can burst when it reaches too high of an altitude, the device includes a parachute to reduce damage when it lands.

In addition to these ozonesondes, aircraft that can fly especially high can also reach the lower stratosphere

to measure the ozone in the air. Also, UV detectors on the ground measure how much UV light has penetrated the ozone layer to reach the surface of the <u>earth</u>, which gives us clues as to how much ozone is in the atmosphere. Both ground stations and planes can use <u>lasers</u> to detect ozone, as well.

Radiazione solare incidente sulla terra: Ciclo di Chapman

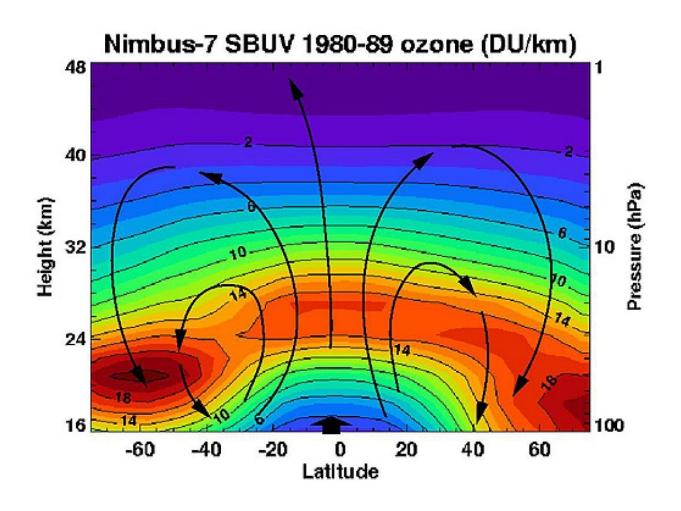
Per effetto delle correnti stratosferiche l'ozono inoltre viene trasportato dalle regioni tropicali a quelle polari dove è quindi presente in quantità superiore.

Il CICLO di CHAPMAN e le reazioni da lui individuate indicano una quantità di ozono che:

- 1) Troppo elevata nell'area tropicale
- 2) Troppo bassa alle medie e alte latitudini
- 3) Il bilancio teorico complessivo di ozono rimane più elevato rispetto a quello determinato sperimentalmente.

La CIRCOLAZIONE di BREWER-DOBSON spiega la ridistribuzione dell'ozono verso le maggiori latitudini, rimane da comprendere *quali ulteriori reazioni intervengono* per giustificare la minor quantità di ozono presente *in stratosfera*.

Circolazione di Brewer-Dobson: distribuzione dell'ozono con la latitudine.



Ciclo catalitico di distruzione dell'Ozono

$$\begin{array}{c} X + O_3 \rightarrow XO + O_2 \\ XO + O \rightarrow X + O_2 \\ \hline O_3 + O \rightarrow 2 O_2 \end{array}$$

Nella stratosfera sono state identificate diverse "famiglie catalitiche" (X):

HO_X: l'idrogeno stratosferico non deriva dall'acqua troposferica (la bassa stratosfera è estremamente secca, ma dalla <u>fotolisi del metano</u> immesso in stratosfera nell'area equatoriale dalla circolazione Brewer-Dobson.

 NO_X : tra le fonti principali (90%) l' N_2 O immesso in stratosfera dalla circolazione Drewer-Dobson.

 CIO_X BrO_X : derivano principalmente dai CFC che non essendo rimossi in troposfera possono attraversare la tropopausa dato che non condensano e sono poco reattivi.

Meccanismo I

$$X + O_3 \rightarrow XO + O_2$$

$$XO + O \rightarrow X + O_2$$

$$O_3 + O \rightarrow 2 O_2$$

reazione complessiva

Meccanismo II

$$X + O_3 \rightarrow XO + O_2$$

$$X' + O_3 \rightarrow X'O + O_2$$

$$XO + X'O \rightarrow X + X' + O_2$$

$$2 O_3 \rightarrow 3 O_2$$

reazione complessiva

Ciclo catalitico di distruzione dell'Ozono

Ozono Stratosferico

La reale concentrazione dell'ozono stratosferico deve tenere in considerazione altri cicli fotochimici: Ciclo dell' NO_x e ciclo del ClO_x presenti in piccole quantità ma capaci di modificare il bilancio dell' O_3

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

$$NO_2 + O \rightarrow NO + O_2$$

$$O_3 + O \rightarrow 2 O_2$$

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O$$

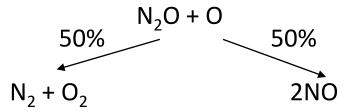
$$CIO + O \rightarrow CI + O_{2}$$

$$CI + O_{3} \rightarrow CIO + O_{2}$$

$$O_{3} + O \rightarrow 2O_{2}$$

La principale fonte di NO in stratosfera è data dalla reazione di $O(^{1}D)$ con $N_{2}O$ di origine troposferica.

Da un punto di vista cinetico questa seconda reazione è più veloce.



Ciclo catalitico di distruzione dell'Ozono

In stratosfera avvengono molte reazioni che comportano la *trasformazione dei catalizzatori in forme meno reattive* (che possono avere tempi di vita di ore o settimane) chiamate *molecole riserva*: H₂O, HNO₃, HCl, HOCl, ClONO₂. Queste molecole possono a loro volta essere rimosse dalla stratosfera verso la troposfera ristabilendo l'equilibrio catalitico.

Es.

$$CI + CH_4 \rightarrow HCI + CH_3$$

CIO+
$$HO_2 \rightarrow HOCI + O_2$$

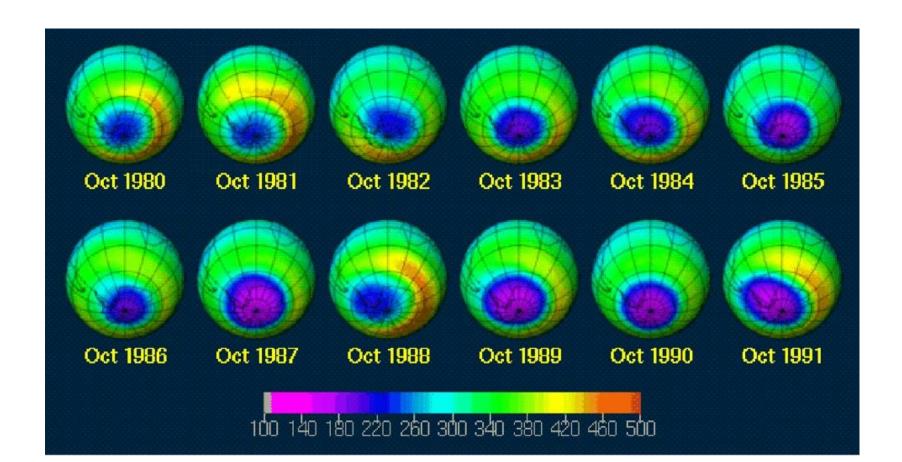
$$CIO + NO_2 + M \rightarrow CIONO_2 + M$$

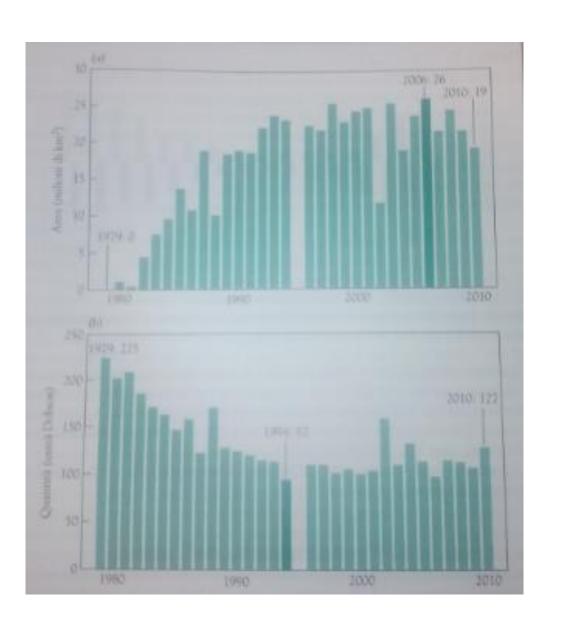
La concentrazione di ozono in stratosfera è il risultato del bilancio fra reazioni di formazione e distruzione. Se non intervengono altri fattori, la quantità di ozono raggiunge quindi un cosiddetto stato stazionario soggetto a normali oscillazioni stagionali poichè regolato dalla quantità di luce e di ossigeno presente.

Il Buco dell'ozono

A partire dalla metà degli anni '70 è stata notata una progressiva e consistente diminuzione della quantità stratosferica di ozono misurata ogni mese di ottobre sopra l'Antartide.

La causa della formazione del "buco" dell'ozono è stata individuata nell'immissione in atmosfera di massicce quantità di composti di origine antropogenica, i clorofluorocarburi (CFC).



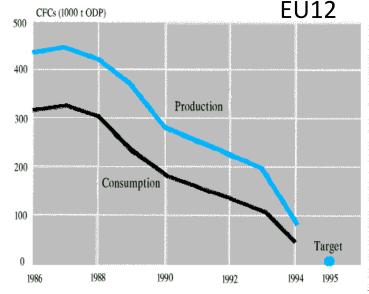


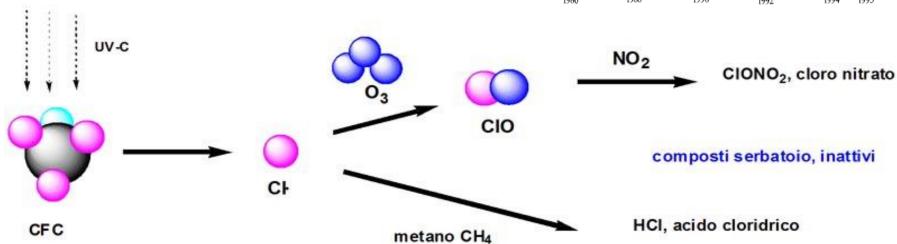
Area in milioni di km²

Quantità (unità Dobson)

Il Buco dell'ozono

I clorofluorocarburi sono composti chimici di origine sintetica composti da carbonio, cloro e fluoro, non tossici e chimicamente inerti. Proprio per queste ottime caratteristiche, il loro utilizzo è stato massiccio: sono stati impiegati come liquidi refrigeranti nei frigoriferi e nei condizionatori, come solventi, negli estintori, come isolanti termici, come propellenti, nella produzione di schiume espanse





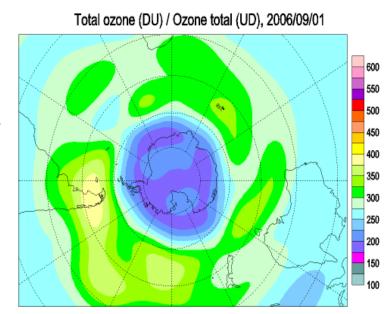
Fortunatamente la maggior parte di cloro radicale formatosi dai CFC viene trasformato in stratosfera in acido cloridrico HCl e cloronitrato ClONO₂, composti innocui per l'ozono (molecole riserva).

Il Buco dell'ozono

I clorofluorocarburi provocano una diminuzione primaverile massiccia di ozono sull'Antartide.

La causa risiede nelle particolari condizioni climatiche che si instaurano durante l'inverno: temperature bassissime e formazione di PSC (nubi stratosferiche polari) e vortici.

All'interno di queste nubi, viene promossa la formazione di grandi quantità di cloro molecolare gassoso che al primo sole primaverile si dissocia formando cloro monoatomico radicale ed innescando così la reazione di distruzione di quasi tutto l'ozono stratosferico sopra l'Antartide.



Polar Stratospheric Clouds

Type I PSC: Nitric acid trihydrate (HNO₃-3•H₂0)

Ternary solution (H2O, H2SO4, HNO3)

Formation Temp: 195 K
Particle diameter: 1µm

Altitudes: 10-24 km Settling rates: 1km/30 days

Type II PSC: Water Ice Formation Temp: 188 K

Particle diameter: > 10 μm
Altitudes: 10- 24 km
Settling rates: > 1.5 km/day

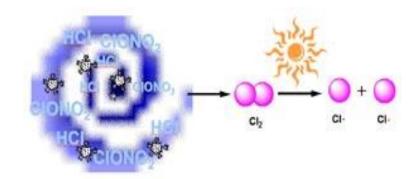
Type II PSC cloud-

Heterogeneous reactions take place on PSCs, releasing chlorine from HCl and ClONO₂ into reactive forms (ClO) that can rapidly destroy ozone.

PSC over Norway, January 1989, taken from the NASA DC-8

In tarda primavera le PSC scompaiono, i meccanismi di distruzione catalitica si arrestano ed il "buco" si richiude.

$$HCl + ClONO_2$$
 ---- on ice ----> Cl_2 (gas) + HNO_3 (ice)

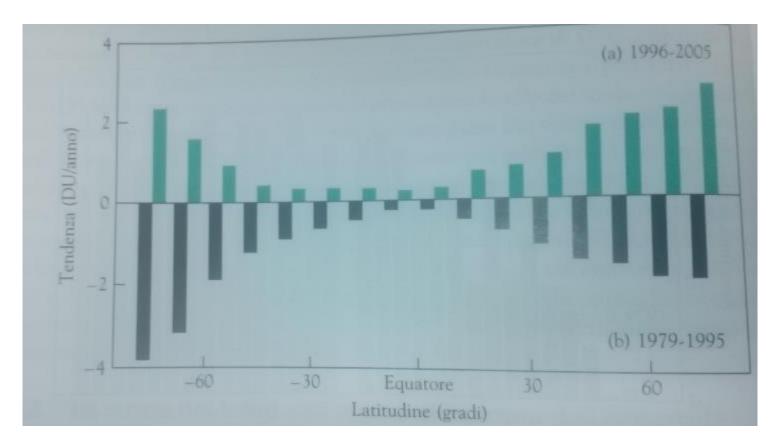


REAZIONI ETEROGENEE NELLE PSCs

CIONO₂(g) + HCl(s)
$$\rightarrow$$
Cl₂(g) + HNO₃(s)
CIONO₂(g) + H2O (s) \rightarrow HOCl(g) + HNO₃(s)
N₂O₅(g) + HCl(s) \rightarrow ClNO₂(g) + HNO₃(s)
N₂O₅(g) + H2O (s) \rightarrow 2 HNO₃(s)
HOCl(g) + HCl(s) \rightarrow Cl₂(g) + H₂O(s)

HCl e ClONO₂ sono scarsamente reattivi allo stato gassoso ma reagiscono quando sono concentrati nelle PSC.

Cambiamenti delle concentrazioni medie di ozono alle differenti latitudini (a media 1996-2005; b) 1979-1995)







2013: ANNO DELL'ARIA

<u>Pierluigi Barbieri</u> <u>barbierp@units.it</u>, Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche Università degli Studi di Trieste, Via Giorgieri 1, Trieste



Brussels, 22 March 2011

Janez Potočnik, European Commissioner for Environment, Towards making 2013 a "YEAR OF AIR"

http://europa.eu/rapid/ press-release_SPEECH-11-203_en.htm







AIR QUALITY AND HEALTH - FACT SHEET N°313, updated Sept. 2011

- Air pollution is a major environmental risk to health. By reducing air pollution levels, we can help countries reduce the global burden of disease from respiratory infections, heart disease, and lung cancer.
- The lower the levels of air pollution in a city, the better respiratory (both long- and short-term), and cardiovascular health of the population will be
- Indoor air pollution is estimated to cause approximately 2 million premature deaths
 mostly in developing countries. Almost half of these deaths are due to pneumonia in
 children under 5 years of age.
- Urban outdoor air pollution is estimated to cause 1.3 million deaths worldwide per year. Those living in middle-income countries disproportionately experience this burden.
- Exposure to air pollutants is largely beyond the control of individuals and requires action by public authorities at the national, regional and even international levels
- The <u>WHO Air quality guidelines represent the most widely agreed and up-to-date assessment of health effects of air pollution</u>, recommending targets for air quality at which the health risks are significantly reduced.

http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/



Air quality in Europe — 2012 report

ISSN 1725-9177

Table ES.1 Percentage of the urban population in the EU exposed to air pollutant concentrations above the EU and WHO reference levels (2008–2010)

Pollutant	EU reference value	Exposure estimate (%)	WHO reference level	Exposure estimate (%)
PM _{2.5}	Year (20)	16-30	Year (10)	90-95
PM ₁₀	Day (50)	18-21	Year (20)	80-81
O ₃	8-hour (120)	15-17	8-hour (100)	> 97
NO ₂	Year (40)	6-12	Year (40)	6-12
BaP	Year (1 ng/m³)	20-29	Year (0.12 ng/m³)	93-94
SO ₂	Day (125)	< 1	Day (20)	58-61
со	8-hour (10 mg/m³)	0-2	8-hour (10 mg/m³)	0-2
РЬ	Year (0.5)	< 1	Year (0.5)	< 1
C ₆ H ₆	Year (5)	< 1	Year (1.7)	7-8

Colour coding of exposure estimates fraction of urban population exposed to concentrations above the reference levels:

< 10 % 10-50 % 50-90 % > 90 %



Qualche peculiarità:

Key observations relating to C₆H₆ and BaP

- Exceedances of the limit value for C₆H₆ were limited to a few locations in Europe, primarily situated close to industrial sources in 2010.
- Exposure of the European population to BaP concentrations above the target value is significant and widespread in central and eastern Europe. Between 20 % and 29 % of the urban population in the EU was exposed to BaP concentrations above the target value (1 ng/m³ to be met by 2013) in the period 2008 to 2010. The increase in BaP emissions in Europe over the last years is therefore a matter of concern, as it is aggravating the exposure of the European population to BaP concentrations.



OFFICIAL SCIENTIFIC JOURNAL OF THE ERS

OME | ERS PUBLICATIONS | CURRENT ISSUE | ARCHIVE | SUBSCRIPTIONS | ALERTS |

ERJ March 1, 2012 vol. 39 no. 3 525-528

Ten principles for clean air

 \Rightarrow

B. Brunekreef*,#↓, I. Annesi-Maesano¶+, J.G. Ayres§, F. Forastieref, B. Forsberg**, N. Künzli##¶¶, J. Pekkanen++§§ and T. Sigsgaardff

"The European Respiratory Society *Environment and Health* Committee (www.ersnet.org) has developed 10 concise principles for clean air, which summarise the scientific state of the art and provide guidance for public health policy. ...

Compliance with current limit values for major air pollutants in Europe confers no protection for public health."

http://erj.ersjournals.com/content/39/3/525.full



2013: Kicking off the 'Year of Air'

Clean air will be the focus of EU environmental policy discussions throughout 2013, the Year of Air. The European Environment Agency (EEA) provides a wealth of information underpinning the <u>review of air</u>

pollutant legislation.

Brussels, 31 January 2013

- Environment: NEWLY FOUND HEALTH EFFECTS OF AIR POLLUTION CALL FOR STRONGER EU AIR POLICIES
- Long-term exposure to fine particles (PM2.5) can trigger <u>atherosclerosis</u>, <u>adverse</u> <u>birth outcomes</u> and childhood respiratory diseases, according to a World Health Organisation (WHO) review released today. REVIHAAP the "Review of evidence on health aspects of air pollution" also suggests a <u>possible link with neurodevelopment</u>, <u>cognitive function and diabetes</u>, and strengthens the causal link between PM2.5 and <u>cardiovascular and respiratory deaths</u>. The research was carried out at the request of the European Commission in the framework of the 2013 review of the European Union's air policy.
- based on the latest science. That is why I asked the WHO to undertake this research. The links it has found between air pollution and human health reinforce the case for scaling up our policy: it will be a key input to the 2013 air quality policy review".
- "Only a few years ago in the absence of clear evidence, air pollution standards and regulations were not sufficiently targeting human health", said Zsuzsanna Jakab, WHO Regional Director for Europe. "Years of WHO-coordinated research have provided the first quantitative estimates of the burden of disease from particulate matter and have now established links between air pollutants and health outcomes. We are confident that this new knowledge will ultimately lead to more stringent air pollution control policies to protect the health of European citizens".



Brussels, 31 January 2013

Environment: Newly found health effects of air pollution call for stronger EU air policies

- Over 80 % of Europeans are exposed to particulate matter (PM) levels above the 2005 WHO Air Quality Guidelines (AQGs). This on average deprives each citizen of 8.6 months of life. Recent studies show associations between PM2.5 and mortality at levels below the current AQGs fixed at 10 μg/m3 annually and so the WHO review recommends a revision of the AQGs for PM by 2015. The report also recommends further modifications to EU law, as the current limit value for PM2.5 in the EU's Ambient Air Quality Directive is twice as high as the AQG recommendation.
- The WHO review found new evidence for effects of long-term exposures to ozone (O3) on respiratory mortality and on deaths among persons with predisposing chronic conditions. This adds to previous findings on short-term effects which are the focus of current regulation. An impact of ozone exposure on cognitive development and reproductive health, including preterm birth is also suggested. The review recommends the development of AQGs for long-term average ozone concentrations.
- A new **AQG** is also recommended for nitrogen dioxide (NO2), a toxic gas produced by the combustion process in heating, power generation and especially vehicle engines. New studies have associated short- and long-term exposure to NO2 with mortality, hospital admissions, and respiratory symptoms at concentrations at or below the current EU limit values (which are set at the same level as the AQGs).





WHO Europe, project partially funded by EU REVIHAAP Review of evidence on health aspects of air pollution—first results Aprile 2013

- Answers to 22 questions relevant for the review of European policies on air pollution and addressing health aspects of these policies. The answers were developed by a large group of scientists engaged in the WHO project "Review of evidence on health aspects of air pollution – REVIHAAP", co-funded by the European Union.
- Focus on PM, O3, NOx (mancano molti inquinanti)



REVIHAAP

Aprile 2013

- Additional support for the effects of short-term exposure to PM_{2.5} on both mortality and morbidity based on several multicity epidemiologic studies;
- Additional support for the effects of long-term exposures to PM_{2.5} on mortality and morbidity based on several studies of long-term exposure conducted on large cohorts in Europe and North America;
- An authoritative review of the evidence for cardiovascular effects, conducted by cardiologists, epidemiologists, toxicologists and other public health experts, concluded that long-term exposure to PM_{2.5} are a cause of both cardiovascular mortality and morbidity;
- Significantly more insight has been gained into physiological effects and plausible biological mechanisms linking short- and long-term PM_{2.5} exposure with mortality and morbidity as observed in epidemiological, clinical and toxicological studies;
- Additional studies linking long-term exposure to PM_{2.5} to several new health outcomes including atherosclerosis, adverse birth outcomes and childhood respiratory disease;
- Emerging evidence also suggests possible links between long-term PM_{2.5} exposure and neurodevelopment and cognitive function as well as other chronic disease conditions such as diabetes.

http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0020/182432/e96762-final.pdf



Indicazione di:

- Abbassare valori limite EU annuali per PM_{2,5}; riconsidera PM₁₀
- Introdurre limiti 24h per PM_{2,5}
- Health effect of black carbon (WHO, 2012); also climate forcer
- Introdurre linee guida per periodo estivo (Apr-Sept) per O₃
- Abbassare linee guida annuali e short term per NO₂

. . .

Non considera esposizione per tabacco, esposizione lavorativa individuale (occupazionale) etc.



Bruxelles, 8 gennaio 2013

AMBIENTE: I CITTADINI EUROPEI AUSPICANO UN RAFFORZAMENTO DELLA POLITICA UNIONALE SULLA QUALITÀ DELL'ARIA

Secondo i dati più recenti, la maggior parte degli europei (56%) ritiene che la qualità dell'aria sia peggiorata negli ultimi 10 anni. In Italia è di questa opinione addirittura l'81% degli intervistati, mentre a Cipro, in Francia, in Grecia, in Ungheria, in Romania e in Spagna la percentuale si attesta tra il 70 e il 75%: sono i risultati di un'indagine Eurobarometro intitolata La posizione degli europei riguardo alla qualità dell'aria, dalla quale emerge un forte sostegno per un potenziamento degli interventi su questo fronte a livello unionale. Quasi quattro intervistati su cinque (79%) ritengono che l'Unione europea debba proporre ulteriori misure per combattere l'inquinamento atmosferico. Nell'ambito dell'indagine è stato chiesto espressamente agli intervistati se fossero a conoscenza delle norme unionali sulla qualità dell'aria e dei limiti nazionali di emissione; tra coloro che conoscono tali strumenti (il 25% in entrambi i casi), oltre la metà (rispettivamente il 58 e il 51%) è favorevole a un loro potenziamento. La Commissione utilizzerà i risultati dell'indagine nella revisione della politica dell'UE in materia di qualità dell'aria, attualmente in corso, che dovrebbe essere ultimata nella seconda metà del 2013.



- Janez Potočnik, Commissario europeo responsabile per l'Ambiente, ha dichiarato in proposito: "I cittadini ci chiedono di intervenire e noi lo faremo esaminando nel 2013 la nostra politica sulla qualità dell'aria. Ci vengono chieste più misure nei settori chiave e una migliore informazione sull'efficacia delle politiche: per soddisfare tali richieste dobbiamo collaborare a tutti i livelli politici e dispiegare interventi concreti sul territorio."
- L'indagine evidenzia un'insoddisfazione diffusa nei confronti degli interventi in atto per affrontare i problemi connessi alla qualità dell'aria: sette europei su dieci (il 72%) non ritengono adeguati gli sforzi fatti dalle autorità pubbliche per migliorare la qualità dell'aria. Emerge inoltre dall'indagine che il livello di informazione sulla qualità dell'aria è generalmente ritenuto insufficiente: quasi sei europei su dieci (il 59%) non si sentono adeguatamente informati al riguardo; in Spagna il 31% e in Lussemburgo, Cipro e Lettonia il 27% degli intervistati ritiene di non disporre di alcuna informazione su tale argomento.





making 2013 a "YEAR OF AIR"

Università di Trieste DSCF - Gruppo di ricerca

Composti chimici aerodispersi (chimica analitica e modellistica)

Abbiamo fatto ricerca accademica su AQ con progetti di ricerca (debolmente co-)finanziati

70 Int. J. Environment and Pollution, Vol. 41, Nos. 1/2, 2010

Seasonal apportionment of the sources of ambient air particulates in the city of Trieste

Aleksander Astel*

Environmental Chemistry Research Unit, Biology and Environmental Protection Institute, Pomeranian Academy, 22a Arciszewskiego Str., 76-200 Słupsk, Poland Email: astel@apsl.edu.pl Email: AliAst@poczta.fm *Corresponding author

Sergio Cozzutto, Federico Cozzi, Gianpiero Adami and Pierluigi Barbieri

Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Trieste, 34127 Trieste Via Giorgieri 1, Italy Email: scozzutto@units.it Email: fcozzi@units.it Email: gadanu@units.it

Empil: backing @mita it

Arch Toxicol DOI 10.1007/s00204-013-1071-z

IN VITRO SYSTEMS

Comparison of wood smoke PM2.5 obtained from the combustion of FIR and beech pellets on inflammation and DNA damage in A549 and THP-1 human cell lines

Emanuela Corsini · Silvia Budello · Laura Marabini · Valentina Galbiati · Andrea Piazzalunga · Pierluigi Barbieri · Sergio Cozzutto · Marina Marinovich · Demetrio Pitea · Corrado L. Galli

Cent. Eur. J. Chem. • 7(3) • 2009 • 395-401 DOI: 10.2478/s11532-009-0052-9

Revised: 22 September 2011

Central European Journal of Chemistry

Sulphur speciation of PM10 samples by XANES spectroscopy

Federico Cozzi^{1*}, Italo Pellegrini², Gianpiero Adami¹, Edoardo Reisenhofer¹, Massimo Bovenzi³, Pierluigi Barbieri¹

Research article

Received: 13 January 2011

Accepted: 23 October 2011

Published online in Wiley Online Library: 11 November 2011

(wileyonlinelibrary.com) DOI 10.1002/xrs.1377

Dimensional characterization of selected elements in airborne PM₁₀ samples using μ-SRXRF

F. Cozzi, a*† G. Gržinić, a‡ S. Cozzutto, P. Barbieri, M. Bovenzib and G. Adamia



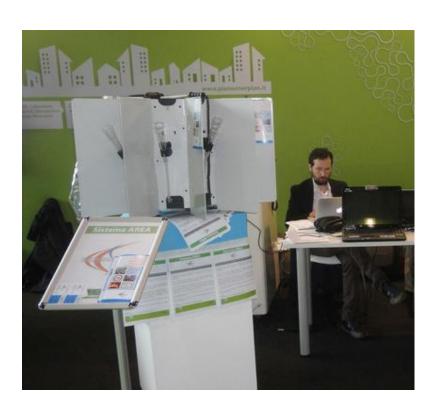
Università di Trieste DSCF - Spin off ARCo SolutionS srl

Sviluppiamo tecnologie per la qualità dell'aria

ARC® SolutionS s.r.l.

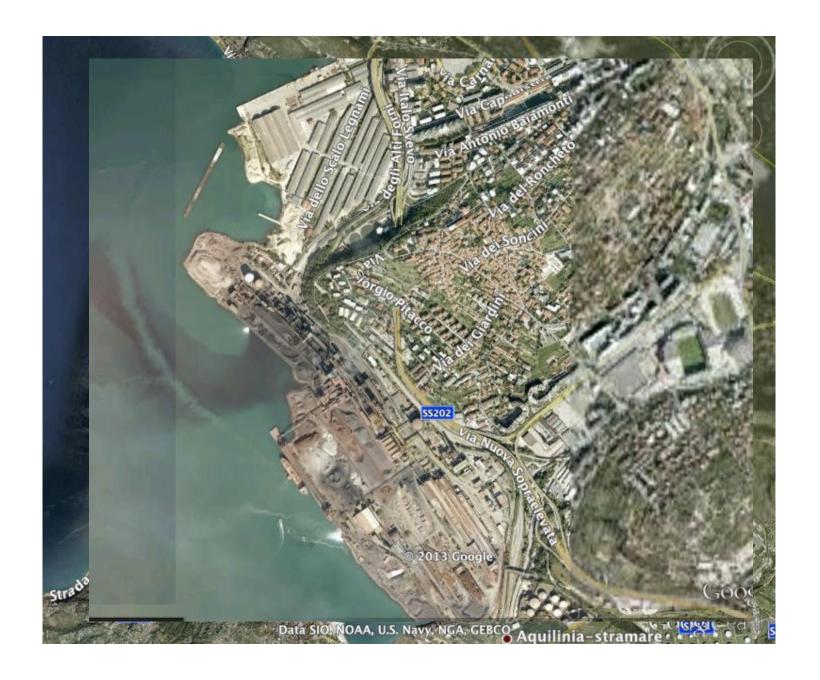
Un banco di prova per studi su combustione domestica di biomasse





WOLF un olfattometro UNI EN 13725 tutto Italiano

- Ma è abbastanza per chi voglia tener un comportamento etico per la tutela dell'ambiente, far vivere una "cultura della responsabilità"?
- Secondo le possibilità, stiamo leggendo l'ambiente dal punto di vista molecolare ed identificando nuove strade (*greening the brown economy*)?
- Come ricercatori siamo dei portatori d'interessi/di competenze, e rivendichiamo un ruolo di *player* in un contesto-socio economico che richiede profonde riforme







+T -T



Sei in: Il Piccolo / Cronaca / Servola, nube dalla cokeria Rilevato picco di benzene

Servola, nube dalla cokeria Rilevato picco di benzene

Dati misurati dai tecnici Arpa, per Lucchini «nessun superamento dei limiti» Laureni: «Impianti vecchi ma da gestire meglio, dialogo serrato con la proprietà»





Nuovo allarme fra gli abitanti di Servola per le emissioni della Ferriera. Attorno alle 12 di ieri una nuvola densa e maleodorante, contenente benzene, si è levata dalla cokeria. Sul posto sono intervenuti i tecnici dell'Arpa, che hanno rilevato appunto la presenza di benzene.





QUALITÁ DELL'ARIA DELLA CITTÁ DI TRIESTE ANNO 2011

Tabella 12 Triestina	. Concen	trazione me	edia annua	di benzer	ne (ug/m	³) nelle d	iverse stazi	ioni dell'area
	BAT	CAR	LIB	MUG	PIT	SAB	SVE	RFI (1)
2005	7.8	n.d.	n.d.	0.3	3.8	0.9	1.0	n.d.
2006	7.0	n.d.	n.d.	0.9	4.4	0.3	1.8	n.d
2007	6.8	n.d.	n.d.	0.7	3.7	n.d.	1.5	2.1
2008	5.5	n.d.	n.d.	0.5	0.7	0.9	1.0	1.9
2009	3.9	n.d.	n.d.	1.1	1.9	0.7	1.8	2.1
2010	3.2	n.d.	1.4 (*)	0.8	3.9	1.2	1.8	6.7
2011	n.d.	2.4	1.9	0.4	2.5	0.5	1.6	8.2

BAT: via Battisti; CAR: via Carpineto; LIB: p.zza Libertà; MUG:Muggia; PIT: via Pitacco; SAB: via San Sabba; SVE: via Svevo; RFI: via San Lorenzo in Selva (*) Misenzioni in continuo iniziate ad agosto 2010.

Tabella 13. Concentrazione media mensile di benzene (ug/m²) nelle diverse stazioni dell'area Triestina

La stazione di San Lorenzo in Selva -RFI presenta un superamento dei limiti di legge, ma non è stata presa in considerazione nelle procedure adottate per la zonizzazione del territorio regionale (PRMQA, 2010) perchè non ritenuta rappresentativa dell'aria ambiente per l'intera area triestina, in quanto posta in prossimità dello stabilimento siderurgico di Servola. Con tale collocazione, basandosi anche sugli andamenti delle medie mobili calcolate per il Benzo(a)Pirene, la stazione può essere considerata, per tale inquinante, rappresentativa di un'area industriale (ai sensi dell'allegato III del D.Lgs 152/07 e s.m.i.).

Luglio 1.3 1.9 0.1 3.3 0.9 0.3 9.6

(1) La stazione di San Lorenzo in Selva – RFI, non è stata presa in considerazione ai fini della redazione del presente documento in quanto può essere considerata rappresentativa di un'area industriale ai sensi dell'Allegato 3 del D.Lgs. 152/07 e s.m.i., decreto ora sostituito dal D.Lgs. 155/10 sulla cui base sono in corso ulteriori approfondimenti circa la rappresentatività dei dati qui raccolti.



BAT: via Battisti; CAR: via Carpineto; LIB: p.zza Libertà; MUG:Muggia; PIT: via Pitacco; SAB: via San Sabba; SVE: via Svevo; RFI: via San Lorenzo in Selva

L

Consideriamo un processo industriale problematico

Le cokerie sono notoriamente sorgente di inquinanti:

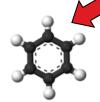
es. dal "Programma Europeo di Monitoraggio e Valutazione" dell'Agenzia Europea per l'Ambiente

(EMEP-EEA Guidebook 2009, par. 1.B.1.b - Fugitive emissions from solid fuels: Solid fuel transformation):

"... The emissions related to coke production can be attributed to four sub-processes, namely:

- coal handling and storage: emitting coal dust;
- coke production and extinction: emitting coal and coke dust and coke oven gas;
- coke oven gas handling and purification: emitting benzene, toluene, xylene, phenol, PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons), H₂S, HCN and NH₃;

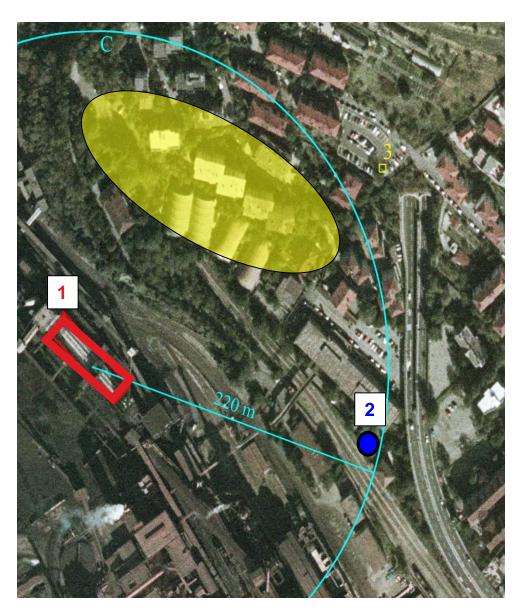
• combustion of coke oven gas: emitting **CxHy**, SO₂, NO_x, CO₂, HF and soot."



benzene

La cokeria (1)
e la stazione RFI (2)
(ci son poi altoforno,
sinterizzazione, depositi
di carbone e minerale)
ma ci son anche case
abitate molto vicine!!!

Situazione a Servola:



Un poca di letteratura recente:

Environ Sci Pollut Res (2012) 19:1927-1935 DOI 10.1007/s11356-011-0696-9

POPS WORKSHOP, TEN YEARS AFTER THE SIGNATURE OF THE STOCKHOLM CONVENTION

Concentration of organic micropollutants in the atmosphere of Trieste, Italy

S. Mosca · G. N. Torelli · G. Tramontana · E. Guerriero · M. Rotatori · M. Bianchini

Received: 28 September 2011 / Accepted: 13 December 2011 C Springer-Verlag 2012

Abstract

Purpose PCDD/Fs, PCBs, and PAHs, ubiquitous environmental pollutants which are part of the POPs, are mainly produced by anthropogenic activities as well as by natural processes. Occurrences of these pollutants in different sites in Trieste are presented. PCDD/Fs distribution and their possible emission sources are discussed.

Methods Air samples were collected in different sites near the industrial area, in the city center, and in a background area, using a high-volume sampler equipped with a quartz fiber filter and a PUF. Each sampling lasted a week.

Results The concentrations of the organochlorinated pollutants are consistent with literature data (SPCDD/Fs and Σdl-PCBs were 5-38 fg TEQ/Nm3 and 4-31 fg TEQ/Nm3, respectively), and an apparent seasonal trend was found with slightly higher concentrations in the winter and lower levels in both summer campaigns. Moreover, the isomer profile of each sampling campaign was compared to the fingerprint of a sintering plant, a cement plant, and an incinerator, the main industrial activities in Trieste.

Conclusions The organic micropollutants were detected in levels consistent with literature data. The results show that the pollutants are uniformally distributed in the atmosphere of Trieste. PCDD/F fingerprints in each site remained almost identical during summer and winter, confirming the yearly prevalence of the emissions from the nearby sintering

Keywords PCDD/Fs · PCBs · BaP· Ambient air · Emission source · Sintering plant

1 Introduction

Dibenzo-p-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), and polychlorinated biphenyls (PCBs) are persistent organic pollutants (POPs) (Stockholm Convention 2001) and, together with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), whose presence is ubiquitary in ambient air, are of recognized health concern (IARC 1987, 1997; WHO 2000).

POPs include a group of pollutants that are semi-volatile, persistent in the environment, bioaccumulative, and toxic for humans and wildlife. POPs are ubiquitous environmental pollutants. PCDD/Fs are formed as unwanted by-products in many industrial and combustion processes. Atmospheric transport is a primary pathway for the transfer of these pollutants to terrestrial and aquatic ecosystems via deposition (Kouimtzis et al. 2002).

Studies from several European countries indicate that ambient air PCDD/F concentrations can vary widely (Smith et al. 1990; Oehme et al. 1991; Tysklind et al. 1993; Lee et al. 1999), mainly depending on the type of area investigated and on the presence of different emission sources, such as vehicle exhaust, chemical and steel plants, power plant, incinerators (Lee et al. 1999, 2005). At the moment, the iron

Conclusions The organic micropollutants were detected values of these four volatile organic compounds were in levels consistent with literature data. The results show that the pollutants are uniformally distributed in the atmosphereof Trieste.



Water Air Soil Pollut (2013) 224:1503 DOI 10.1007/s11270-013-1503-7

Urban BTEX Spatiotemporal Exposure Assessment by Chemometric Expertise

Aleksander Maria Astel · Luigi Giorgini · Andrea Mistaro · Italo Pellegrini · Sergio Cozzutto · Pierluigi Barbieri

Received: 4 September 2012 / Accepted: 19 February 2013 / Published online: 16 March 2013 C The Author(s) 2013. This article is published with open access at Springerlink.com

Abstract Normative regulations on benzene in fuels and urban management strategies are expected to improve air quality. The present study deals with the application of self-organizing maps (SOMs) in order to explore the spatiotemporal variations of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene levels in an urban atmosphere. Temperature, wind speed, and concentration measured after passive sampling at 21 different sampling sites located in the city of Trieste (Italy) in the framework of a multi-year long-term monitoring program. SOM helps in defining pollution patterns and changes in the urban context, showing clear improvements for what concerns benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene concentrations in air for the 2001-2008 timeframe.

Keywords BTEX · Passive samplers · Self-organizing maps · Urban zonation · Spatiotemporal trends · Trieste

1 Introduction

Benzene, after being known as a water and soil pollutant in proximity to crude and refined hydrocarbon storage sites, has been recognized as a relevant environmental issue for urban atmospheres in Europe since the late years of the last century, leading to the issuance of the Second Daughter Directive of the Air Quality Framework

PROBLEMI:

- SCALA DI VALUTAZIONE
- SCELTA DEI PUNTI DI CAMPIONAMENTO

Vengono monitorati i percorsi ambientali "critici" e i gruppi di individui "critici"?



Attivato un monitoraggio di BTEX finanziato da risorse del gruppo di ricerca (radiello® +TD-GC/MS)



INSTRUMENTS Micro-GC & GC Solutions





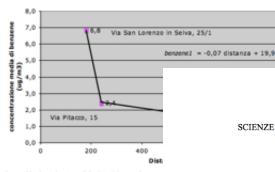


Studio osservazionale sulle concentrazioni di benzene nell'aria ambiente e in case di cittadini non fumatori a Servola (Trieste): impostazione e risultati preliminari

Sabina Licen, Arianna Tolloi, Davide Baldo, Pierluigi Barbieri Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche Università degli Studi di Trieste - Via Giorgieri, 1 34127 Trieste

In considerazione delle segnalazioni di anomalie nella concentrazione di benzene nell'aria rilevate dall'organo istituzionale di controllo nella stazione RFI a Servola (Trieste) [1,2], de puta ta al monitora ggio delle emissioni diffuse da un impianto siderurgico a ciclo integrale, si è impostato uno studio osservazionale sulla presenza di benzene e toluene nell'aria ambiente dell'abitato e in case di cittadini non fumatori. Il campionamento dell'aria viene effettuato con campionatori diffusivi a simmetria radiale, economici ed accurati [3] poi analizzati con desorbimento termico e gas cromatografia accoppiata a spettrometria di massa [4]. Sono considerate sei abitazioni a diverse distanze dalla sezione da cui potenzialmente originano le emissioni di benzene in atmosfera, la cokeria; presso di esse si campiona l'aria ambiente (outdoor), mentre cinque sono le abitazioni di residenti non fumatori nel cui interno (indoor) si è campionata l'aria. I campionamenti hanno cadenza settimana le e sono iniziati ai primi di maggio del 2012; per ogni settimana e per ogni sito i campionatori rimangono esposti all'aria per 4-6 giorni, con durata e temperatura d'e sposizione opportunamente registrate. I risultati ottenuti per il campionatore posizionato sulla facciata di un condominio in via San Lorenzo in Selva, a meno di 200 metri dalla cokeria, sono risultati superare il valore limite (indicato come media annua da rispettare pari a 5 µg/m³) in 8 settimane su 11. Il campionatore posizionato in via Pitacco, a circa 240 metri, mostra valori che mediamente sono meno della metà di quelli di Via San Lorenzo in Selva, e solo sporadicamente superano il limite annuale. Si è verificato che in questi due siti il rapporto tra benzene e toluene è maggiore a uno, cosa che non accade quando la sorgente dell'inquinamento è il traffico. Nei campionatori più distanti dalla cokeria risultano concentrazioni progressivamente più basse. Nelle case infine, le concentrazioni del benzene sono inferiori ma corre late a que lle dell'ar ia ambiente.

Periodo 07/05-18/07: campionamento Aria ambiente con Radiello(TM)



I risultati preliminari raccolti in 11 settimane anomali per le concentrazioni di benzene, con : San Lorenzo in Selva e una rapida diminuzione f distanza verso via Praga. Un dettaglio sui s confinati, in prossimità di una sorgente attiva di della popolazione a inquinanti, costi sanitari economico attuale e per valutare possibili scenari Bibliografia

- [1] Dip. Provinciale di Trieste, CRMA-ARPA FVG "Qualità dell' litici forniti dalla rete di monitoraggio" Trieste 21/10/2011
 [2] Dip. Provinciale di Trieste, CRMA-ARPA FVG "Qualità dell'ar
- forniti dalla rete di monitoraggio" Tricate 21/10/2011 [3] P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. de Gennaro, M. de Rienzo ' measurements' Atmospheric Environment Volume 39, Issue 7, [4] EN 14662-4:2005 Ambient Air Quality -Standard method for followed by therm all desorption and gas chrom atograp by.

TARANTO, 10-14/09/2012

XIII Congresso Nazionale S.C.I. di Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali "Dall'Emergenza alla Sostenibilità"

METODI DI INDAGINE PER SORGENTI ATTIVE E GRADIENTI DI CONTAMINAZIONE **MULTI-SPECIE:** RILEVANZA NEGLI STUDI DI ESPOSIZIONE

Sabina Licen¹, Arianna Tolloi¹, Gianpiero Barbieri², Sergio Cozzutto², Giovanni Candotti³, Paolo Plossi⁴, Pierluigi Barbieri^{1,2}

1. Università di Trieste - Dip. Scienze Chimiche e Farmaceutiche, Via Giorgieri, 1 34127 Trieste 2. ARCo Solutions srl spin off, Via Giorgieri, 1 34127 Trieste 3. CaSe Studio di Ingegneria - via del Giambellino, 2 - 34100 Trieste -Provincia di Trieste, Via S. Anastasio, 3 34132 Trieste









UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI TRIESTE

FACOLTA' DI SCIENZE MM.FF.NN. CORSO DI LAUREA IN SCIENZE E TECNOLOGIE PER L'AMBIENTE E LA NATURA CURRICULUM AMBIENTALE

> Tesi di laurea in CHIMICA ANALITICA

TITOLO

SORGENTI INDUSTRIALI ATTIVE E GRADIENTI DI CONTAMINAZIONE UN CASO DI STUDIO NELLA PROVINCIA DI TRIESTE

Laureando: Davide Baldo

Redatore:

Prof. Pierluigi Barbieri

Correlatore: Sabina Licen ambienti indoor ed outdoor in prossimità di un sito siderurgico

Studi di composti organici volatili tramite TD GC-MS in

Università degli studi di Trieste

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche

Tesi di Laurea Triennale in Chimica

Laureando:

Relatore:

Baldo Federico

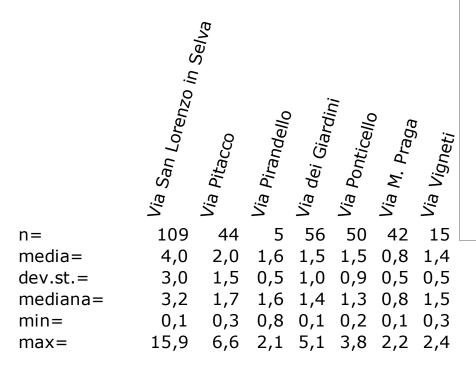
Dr. Pierluigi Barbieri

Correlatore:

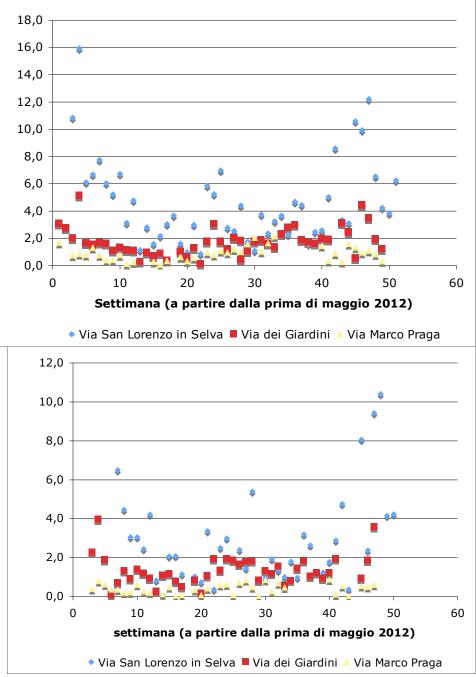
ANNO ACCADEMICO 2011/2012

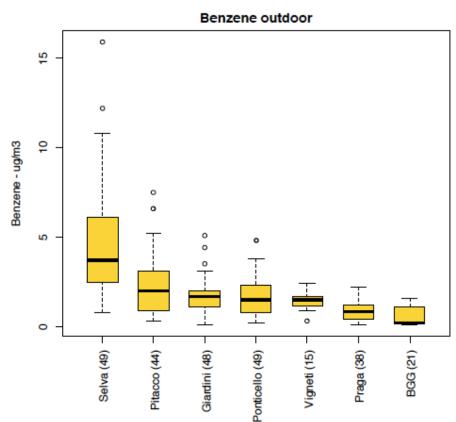
Dott.ssa Sabina Licen

BENZENE Outdoor maggio 2012 - aprile 2013

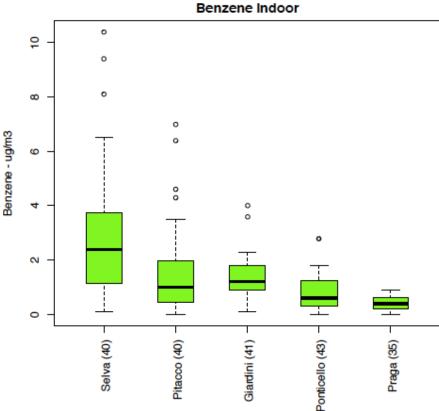


Altri 207 radiello® per misure indoor; in tutto oltre 530 campioni e oltre 2000 determinazioni analitiche









Décret no 2011-1727 du 2 décembre 2011 relatif aux valeurs-guides pour l'air intérieur pour le formaldéhyde et le benzène (medie settimanali 01/01/2016 2 ug/m3)



Contents lists available at Science Direct

Science of the Total Environment





Small scale spatial gradients of outdoor and indoor benzene in proximity of an integrated steel plant



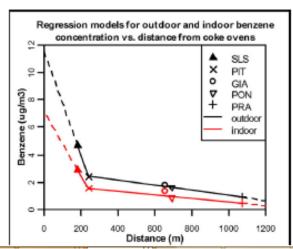
Sabina Licen ^a, Arianna Tolloi ^a, Sara Briguglio ^a, Andrea Piazzalunga ^b, Gianpiero Adami ^a, Pierluigi Barbieri ^{a,*}

HIGHLIGHTS

- Outdoor and indoor benzene data were collected in five dwellings close to a steel plant.
- The three closest sites exceeded the WHO reference level for benzene (1.7 μg/m³).
- Indoor benzene concentration was above 2 µg/m³ in the dwellings closest to the works.
- The coke ovens were the main benzene source identified by wind regime and B/T ratio.
- A regression model of indoor vs. outdoor benzene concentration has been calculated.

GRAPHICAL ABSTRACT





Department of Chemical and Farmaceutical Sciences, University of Trieste, Via Giorgieri, 1, Trieste 34127, Italy

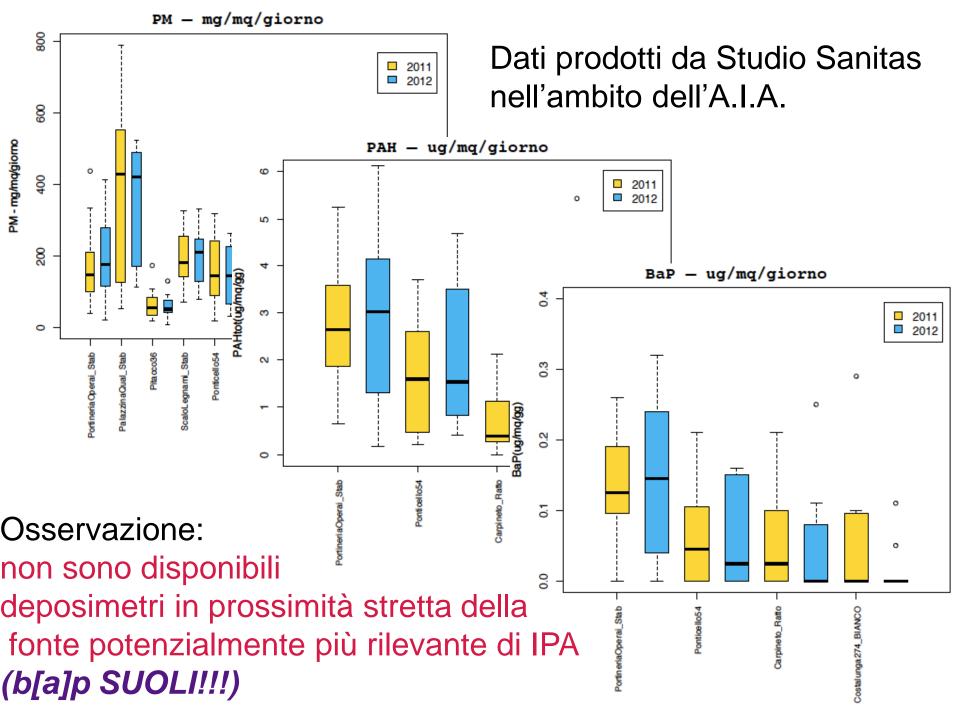
b Water & Life Lab, srl - v.le E. Mattei, 37, 24060 Entratico (BG), Italy













ARPA FVG Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia

Her ia seoe di Haimanova relativamente aiu attività di Ventifica di conformità legislativi attività di Ventifica di conformità legislativi attività di Ventifica di Carabito mitti, Catasto mitti, Catasto mitti, Catasto mitti, Catasto mitti, Catasto mitti, Catasto mitti, Previsioni linguinamento almosferto, Gestione pratche indoefini tilevanti, Previsioni meteorologiche molecini, Gestione della modellistica applicata alia qualità dell'aria



Sede di Palmanova

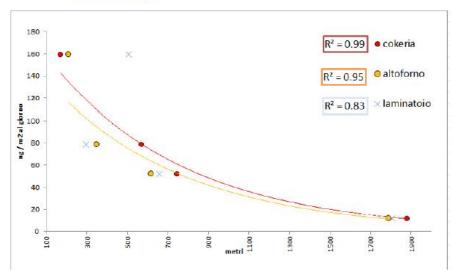


Figura 15 Diminuzione del flusso medio di BaP (ng/m² al giorno) al procedere della distanza da tre punti dell'impianto siderurgico; si noti che la migliore correlazione flusso/distanza la si ha prendendo come fonte puntuale il centro della cokeria. Il punto in direzione del laminatoio perde invece di correlazione, il che da una prova indiretta della validità del modello missivo puntuale.

Febbraio 2017

http://www.arpa.fvg.it/export/sites/default/uf ficio_stampa/allegati/RELAZIONE_DEPOS IMETRI_SERVOLA_V3.2_FIRMATA.PDF

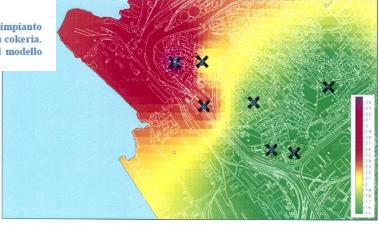
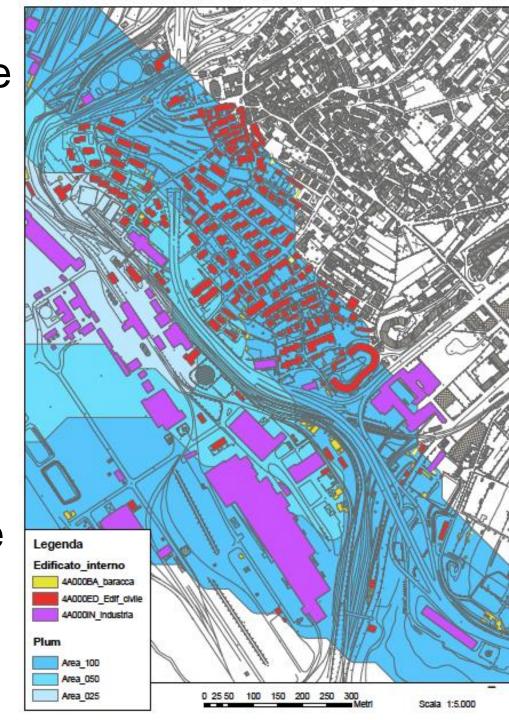


Fig.6 - Stima della distribuzione spaziale delle concentrazioni medie di benzene nell'anno 2014. 1 = via Carpineto – centralina; 2 = via Pitacco – centralina; 3 = via San Lorenzo in Selva 25/1; 4 = via San Lorenzo in Selva MM-RFI; 5 = via Giardini 65:6 = via Ponticello 25/10; 7 = via Valmaura 79.

Simulazione CRMA ARPA FVG sulle aree in cui viene superato per il b[a]p nel PM10 il valore guida di 1 ng/m3, con attività della cokeria al 100% (azzurro scuro), al 50% azzurro medio) e al 25% (azzurro chiaro), sulla base dei dati ottenuti da tre centraline durante il 2012; in **rosso** abitazioni civili.



QUINDI

Risultano evidenti gradienti da aree abitate prossime a confini industriali ad aree più distanti

- Per concentrazioni di benzene (O e I) (DSCF)
- Per flussi di deposizione di polveri, IPA, b[a]p (Sanitas)
- Per b[a]p nel PM10 (CRMA-ARPA FVG)

aree abitate con concentezioni diverse di inquinanti cancerogeni, per cui WHO non definisce livelli sicuri (no safe level of exposure can be recommended) identificabili "gruppi critici"

Conclusioni

- Fecondità di lavoro università/onlus (pub/priv), lavoro di rete, efficacia economica
- Inadeguatezza ai fini della valutazione dell'esposizione dei cittadininel caso specifico - di approcci volti a valutare concentrazioni medie su periodi lunghi in siti
- 3. Necessità di approcci che consentano di apprezzare l'esposizione di "gruppi critici"

Es.:

Mutagenesis pp. 1–7, 2013 doi:10.1093/mutage/get005

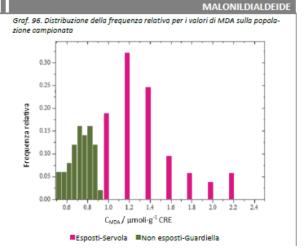
Malondialdehyde-deoxyguanosine and bulky DNA adducts in schoolchildren resident in the proximity of the Sarroch industrial estate on Sardinia Island, Italy

http://documenti.comune.trieste.it/ambiente/Report_21%20novembre%202016.pdf

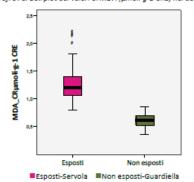
Tab. 96. Valari medi, deviazione standard e quartili del MDA urinario per i due rioni (µmoli-g-1 CRE)

	Esposti	Non esposti
Media	1,28	0,61
Dev.st.	0,33	0,12
N	52	50
Q1 - Primo quartile	1,06	0,53
Q2 - Mediana	1,20	0,61
Q3 - Terzo quartile	1,40	0,69

Le differenze riscontrate sono statisticamente significative per p<0,0001 (test utilizzato: Wilcoxon).



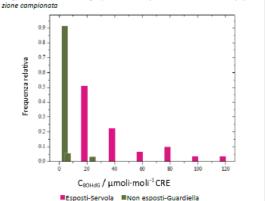
Graf. 97a. Box plot dei valori di MDA (µmoli-g-1 CRE) nei due rioni



Tab. 98. Valori medi, deviazione standard e quartili del 8-OHdG urinario per i due rioni (μmoli-moli-1 CRE)

	Esposti	Non esposti
Media	36,63	0,44
Dev.st.	27,25	1,38
N	62	38
Q1 - Primo quartile	18,2	0,016
Q2 - Mediana	26,5	0,021
Q3 - Terzo quartile	62,2	0,036

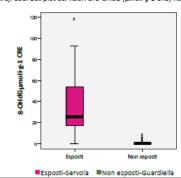
Le differenze riscontrate sono statisticamente significative per p<0,0001 (test utilizzato: Wilcoxon effettuato su 62 exp e 38 nex).



Graf. 98. Distribuzione della frequenza relativa per i valori di 8-OHdG sulla popola-

8-IDROSSI-2'-DEOSSIGUANOSINA

Graf. 99a. Box plot dei valori di 8-OHdG (µmoli-g-1 CRE) nei due rioni



GRAZIE!

barbierp@units.it

