

# Inquinamento da **particolato atmosferico** nell'aria: studio della composizione chimica per individuarne l'**origine**

M. Chiara Pietrogrande

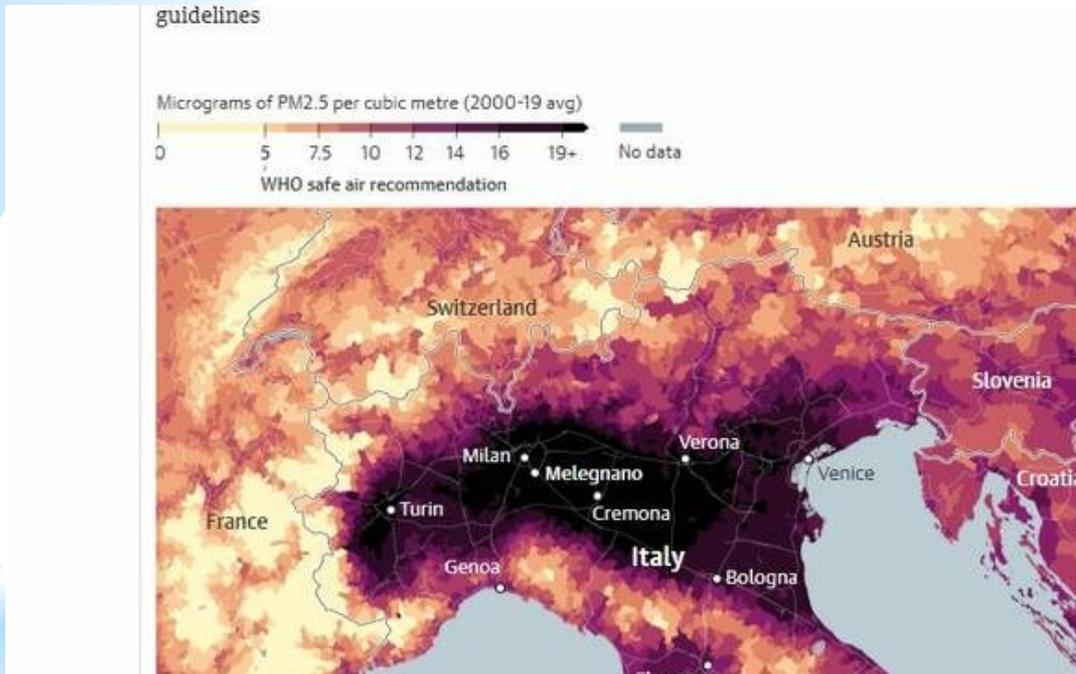
Dipartimento di Scienze Chimiche, Farmaceutiche e Agrarie



## Inquinamento da **particolato atmosferico nella pianura padana**

*“Più di **un terzo** delle persone che vivono nella pianura padana respirano aria **quattro volte** oltre il limite delle linee guida dell’Organizzazione Mondiale della Sanità per i particolati più pericolosi nell’aria”*

Guardian, 21 Settembre 2023



Limite PM<sub>2.5</sub>: 25 µg m<sup>-3</sup>  
Consigliato WHO: 5 µg m<sup>-3</sup>

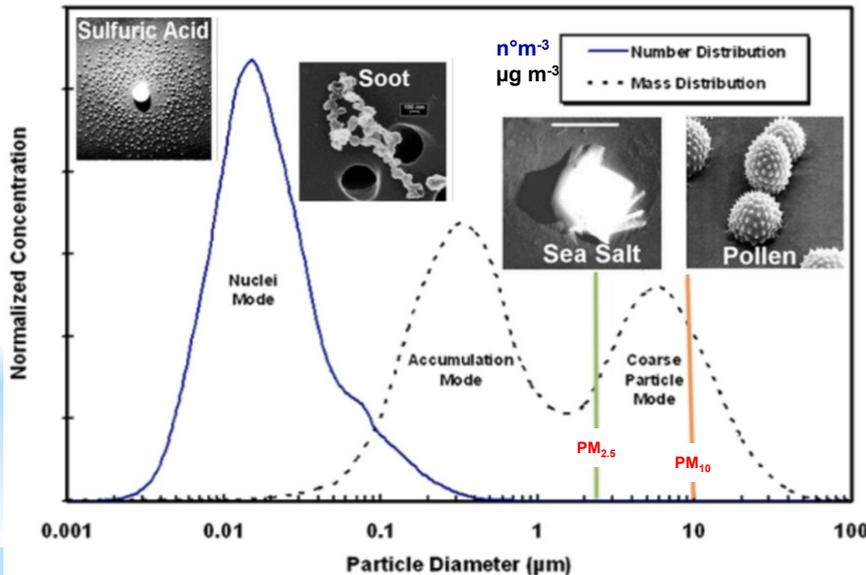
Province di

Cremona e Milano con 24,3 µg m<sup>-3</sup>, Monza e Brianza con 24 µg m<sup>-3</sup>  
Padova (22,5), Verona (20) e Vicenza (19,5) µg m<sup>-3</sup>

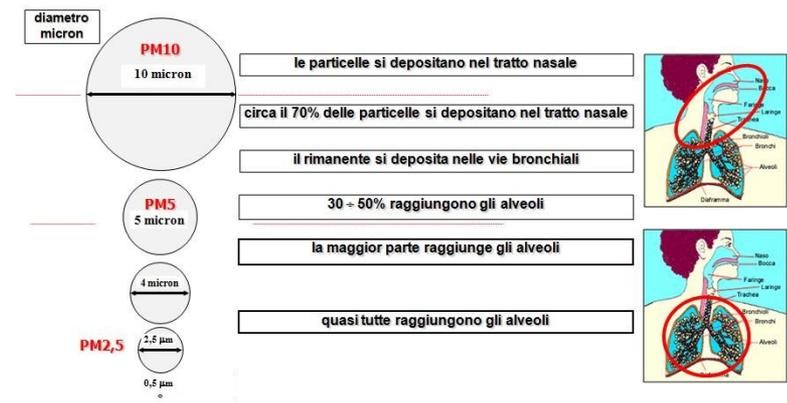
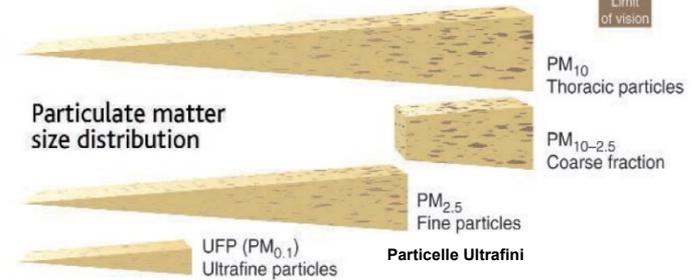
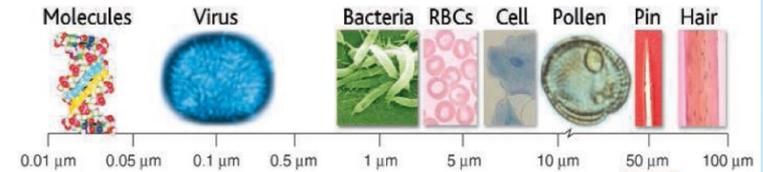
# Caratteristiche del PM

PM: miscela molto **complessa** di particelle diverse per:

- ✓ dimensione (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>),
- ✓ numero,
- ✓ composizione chimica,
- ✓ **origine.**

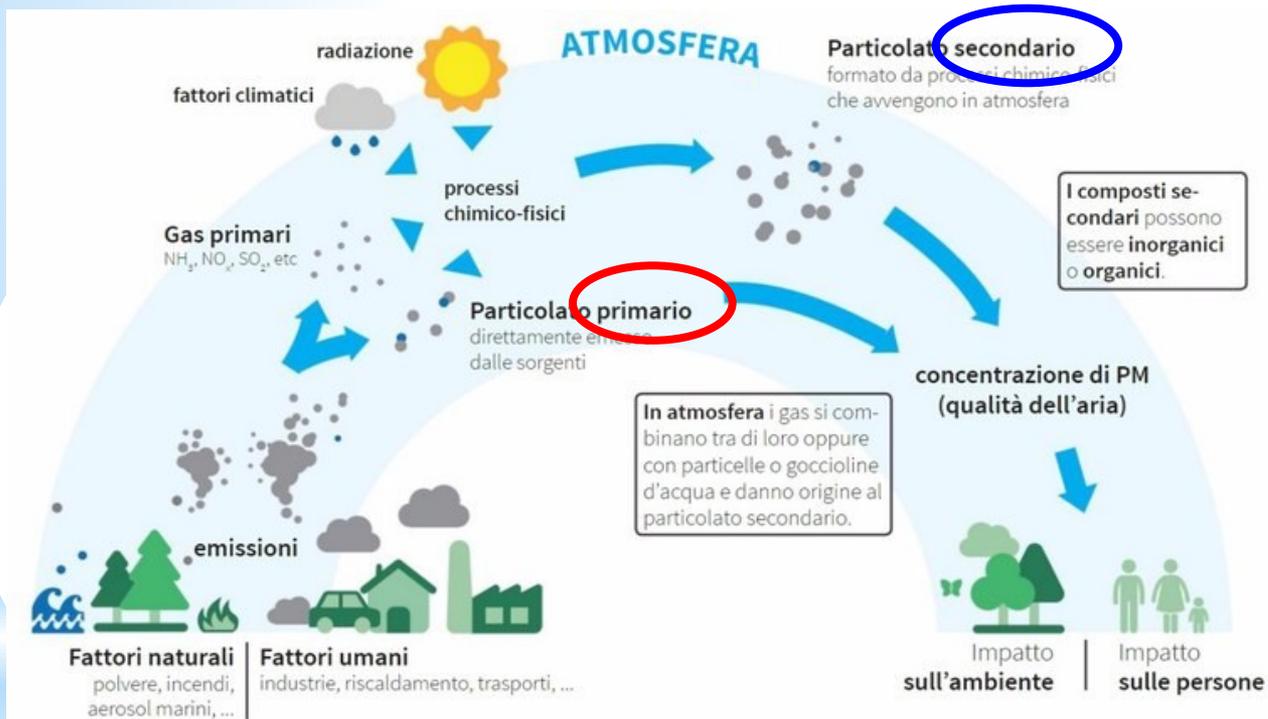


1 µm = 1 millesimo di mm



# Origine del PM: primario e secondario:

Troposfera: sistema **dinamico**



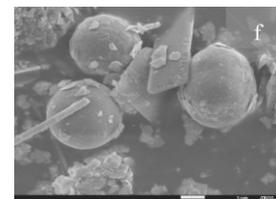
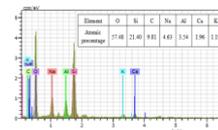
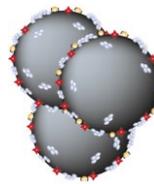
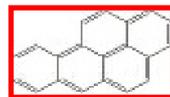
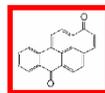
Pianura padana: combinazione di:

- ✓ **grandi emissioni:** zone molto popolate con intensa attività industriale,
- ✓ **atmosfera stagnante:** inquinanti concentrati in strato  $\approx 300-400$  m dal suolo: favoriscono processi **secondari**.

## Composizione chimica del PM

Le analisi chimiche per conoscere la composizione chimica del PM si concentrano su:

➤ specie **tossiche** e nocive:  
conoscere effetti sulla salute per esposizione al PM



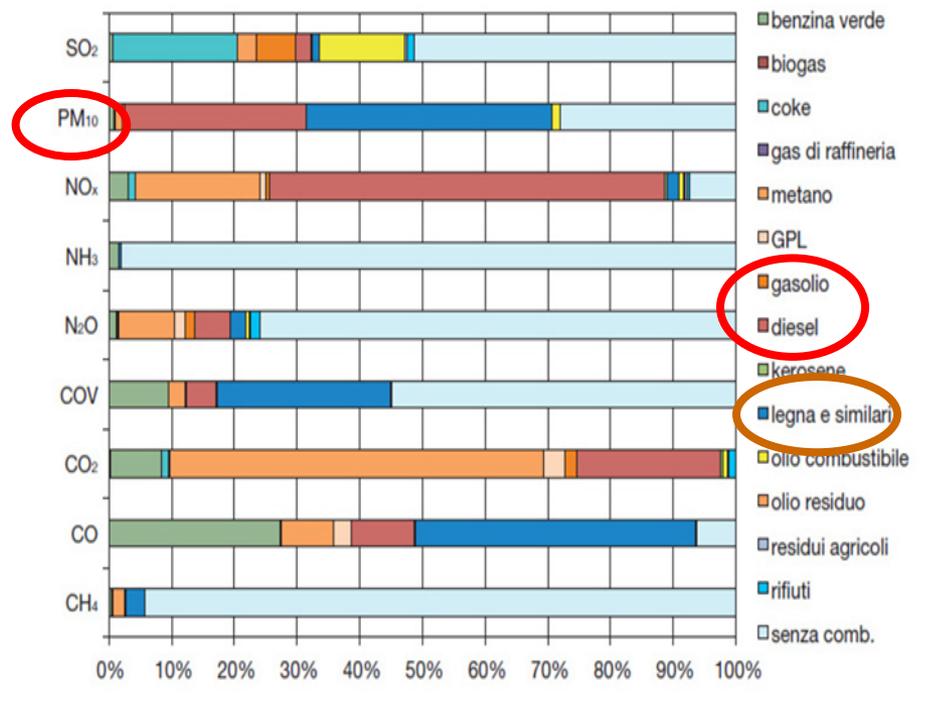
➤ **traccianti** di sorgenti specifiche:  
riconoscere le diverse **sorgenti di emissione** e **processi in atmosfera**

Elaborare **strategie di miglioramento** della qualità dell'aria

## PM primario: fonti di emissione

Fonti

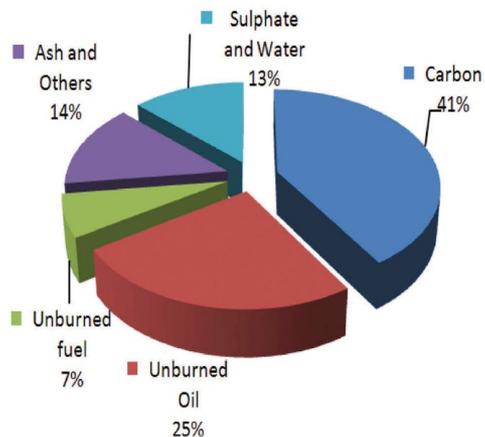
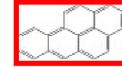
- ✓ naturali
- ✓ antropiche



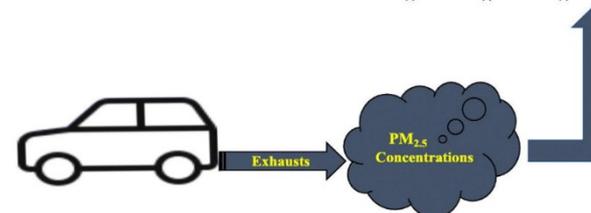
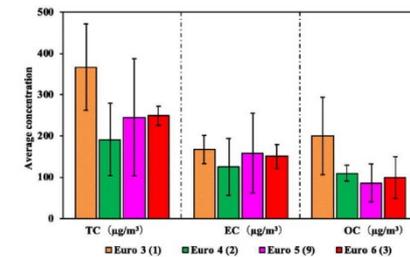
## Composizione chimica PM dalle emissioni del traffico

### Emissioni del motore:

- ✓ Idrocarburi da carburante non bruciato e olio lubrificante
- ✓  $\approx 10\%$  -  $40\%$  del  $PM_{2.5}$  in aree urbane,
- ✓ motori **diesel** emissioni  $PM_{2.5} \approx 100$  volte più che quelli a benzina.



Moderni motori diesel abbattano emissioni.



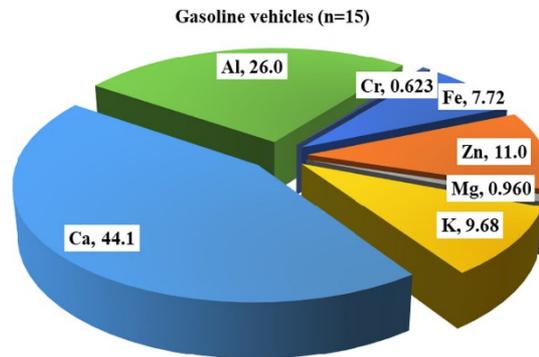
## Composizione chimica PM dalle emissioni del traffico

### Emissioni per abrasione:

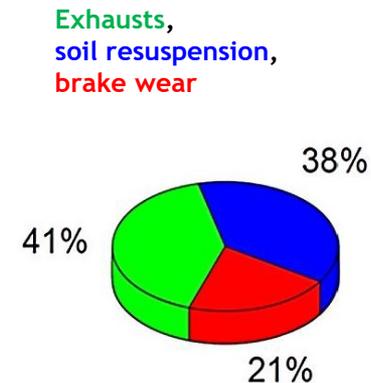
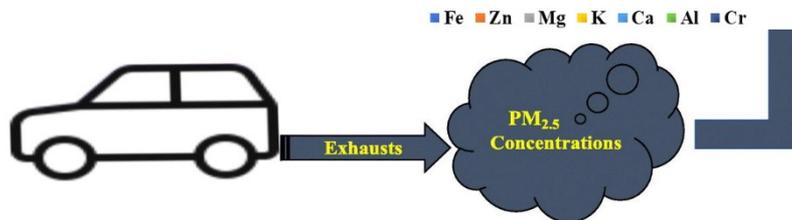
- ✓ Attrito delle ruote, freni, frizione,
- ✓ abrasione della superficie delle strade,
- ✓ polvere di sollevamento.

- ✓ Soprattutto nella frazione grossolana PM<sub>10</sub>
- ✓ Composti di ossidi di **metalli** ed elementi: :  
 cristalli: Ca, Al, K and Fe,  
 metalli di transizione: Cr, Mn, Zn, Cu.

tossici



- ✓ Motore e non motore contribuiscono circa ugualmente a PM,
- ✓ Con motori con classificazione euro più recente si riducono le emissioni del motore, ma **non dell'abrasione**

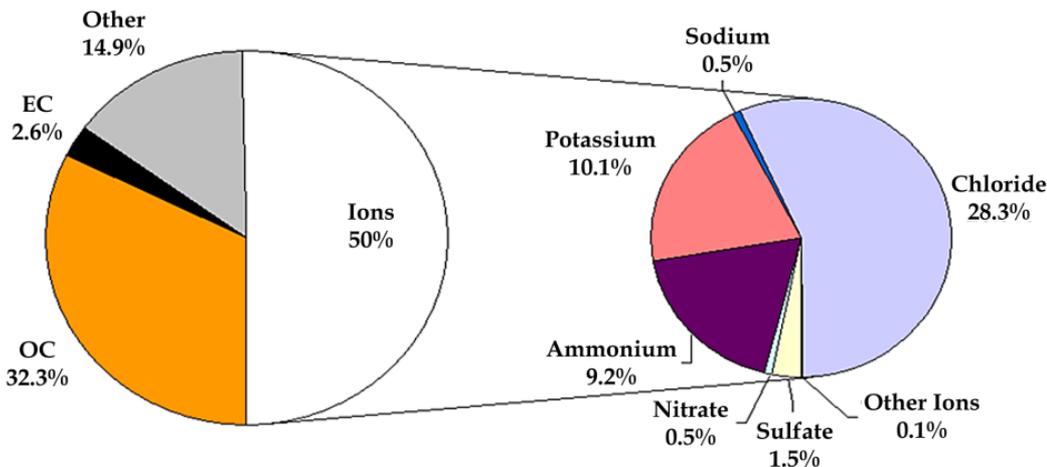


## Composizione chimica delle emissioni da combustione della legna

- Prevalentemente  $PM_{2.5}$ ;
- circa il **21%** delle famiglie in **Emilia-Romagna** ricorre in modo sistematico o saltuario all'utilizzo della legna per il riscaldamento domestico (indagini ARPA ER);
- **nell'area padana** nel periodo invernale possono costituire fino al **50%** delle emissioni primarie di  $PM_{2.5}$  (inventari delle emissioni).

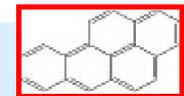
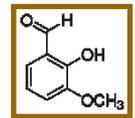
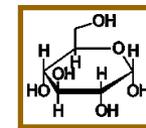


Tipico  $PM_{2.5}$  emesso da BB



**OC:**

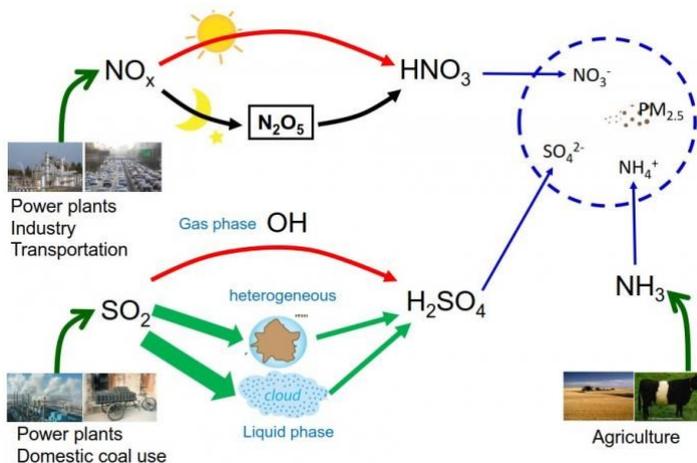
- Traccianti: anidrozuccheri e fenoli: 100-1000  $ng\ m^{-3}$  in  $PM_{2.5}$ ,
- $\sum$ PAHs tossici: 1-40  $ng\ m^{-3}$  in  $PM_{2.5}$ .



## Formazione di PM secondario inorganico

Attività agricole e zootecniche responsabili del **90% delle emissioni di ammoniaca** atmosferica:

- prodotti metabolici di animali da allevamento,
- spargimento di liquami,
- utilizzo di fertilizzanti azotati e l'agricoltura.



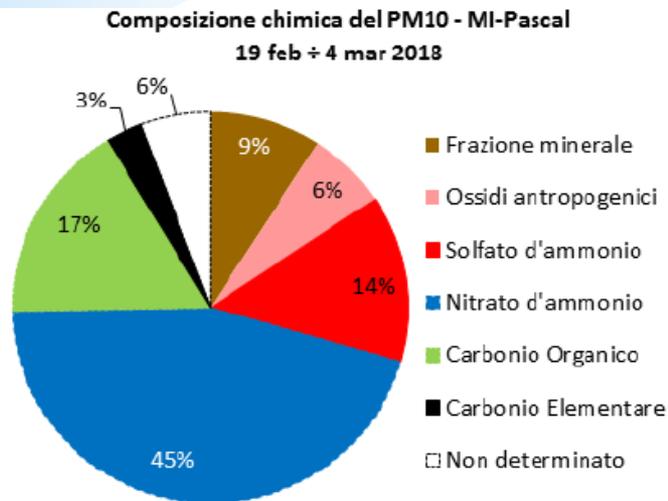
NH<sub>3</sub> in atmosfera neutralizza  
l'acido solforico  
l'acido nitrico: NO<sub>x</sub> emessi dalle combustioni



**aerosol secondario**

## Composizione chimica di PM secondario inorganico

Circa 40% circa del PM<sub>10</sub> presente nella Pianura Padana.



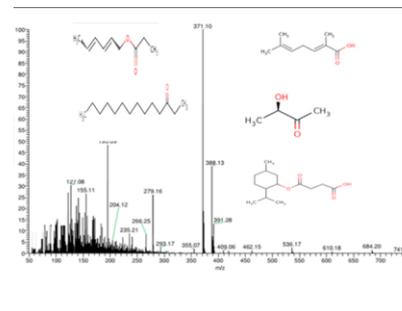
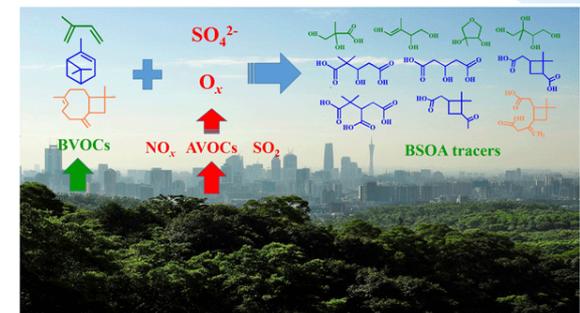
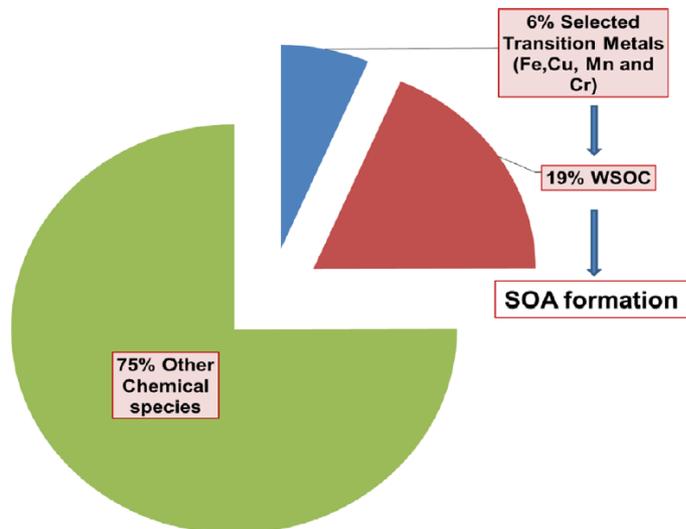
Nitrato di ammonio si è formato da:

- ✓ NH<sub>3</sub> per spargimento dei liquami,
- ✓ NO<sub>x</sub> emessi dalle combustioni.

## Formazione di PM secondario organico

Processi complicati:

- ✓ effetto **sinergico** di inquinanti organici di origine naturale ed antropica,
- ✓ metalli di transizione possono catalizzare ossidazione di composti organici primari.



## Composti organici del PM

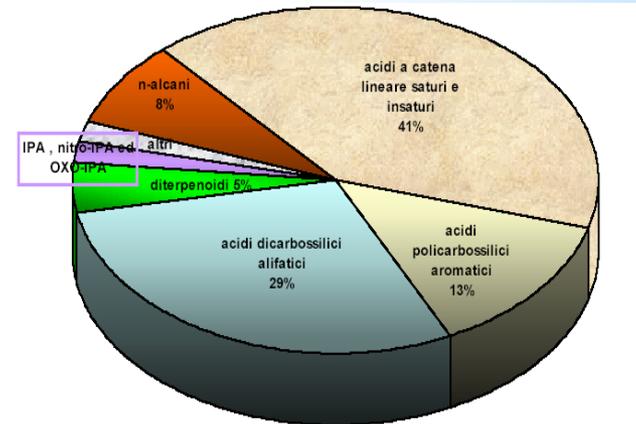
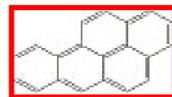
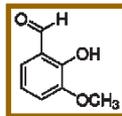
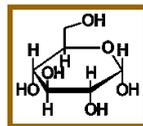
### Marker molecolari

#### traffico:

- *n*-alcani,
- sterani e triterpeni,
- nitrofenoli, diossine e furani,
- EC.

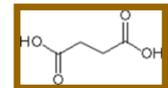
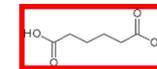
#### combustione legna:

- anidro zuccheri,
- Fenoli,
- idrocarburi policiclici aromatici (IPA).

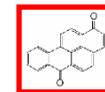


#### Aerosol secondario:

acidi dicarbossilici,

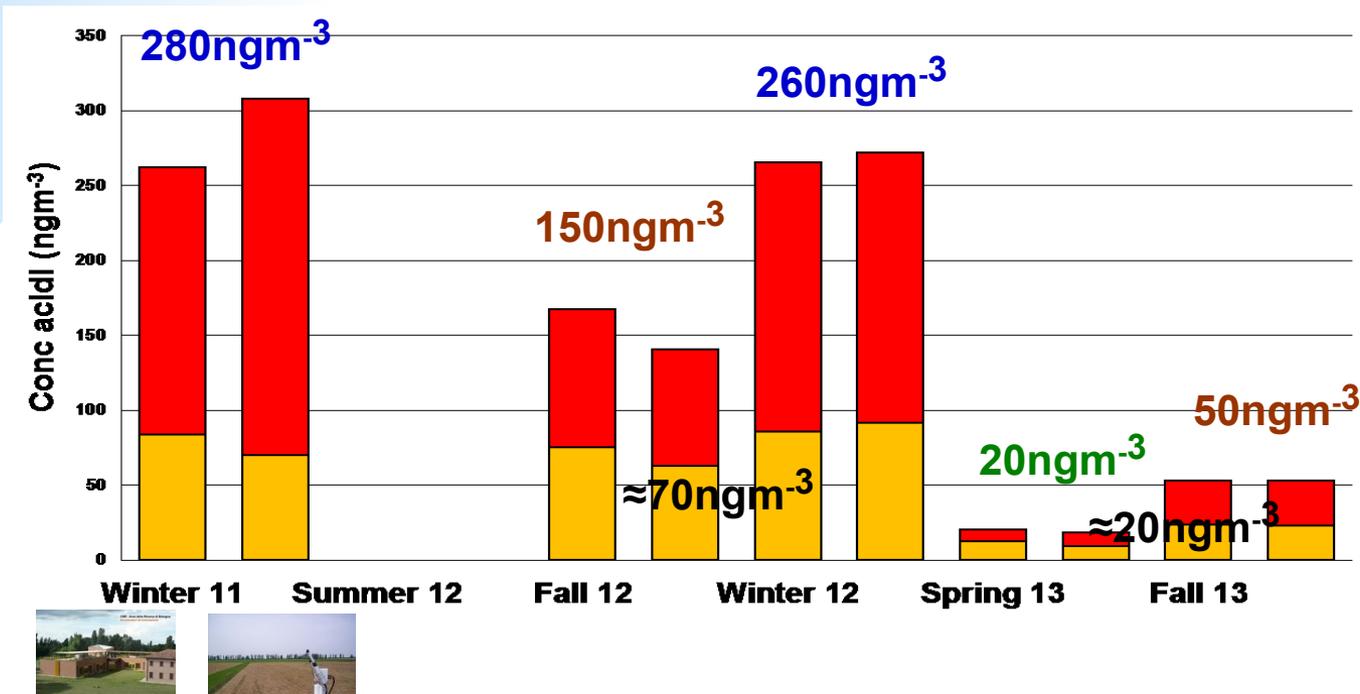


Nitro-IPA e Oxo-IPA.



## Concentrazioni totali degli acidi dicarbossilici

Contributo di emissioni **primarie** ~ 50-70% del totale



malonico

maleico

succinico

glutarico

adipico

ftalico

suberico

azelaico

pimelico

glicolico

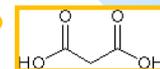
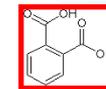
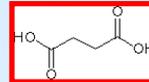
malico

pinonico

3OH benzoico

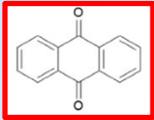
4OH benzoico

2 cheto glutaico

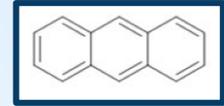


- Netto andamento stagionale: concentrazioni in **inverno** >> concentrazioni in **primavera-estate**
- Similitudine tra sito urbano e rurale: **carattere regionale** di sorgenti di emissione e processi atmosferici.

# PAH e oxy-PAH



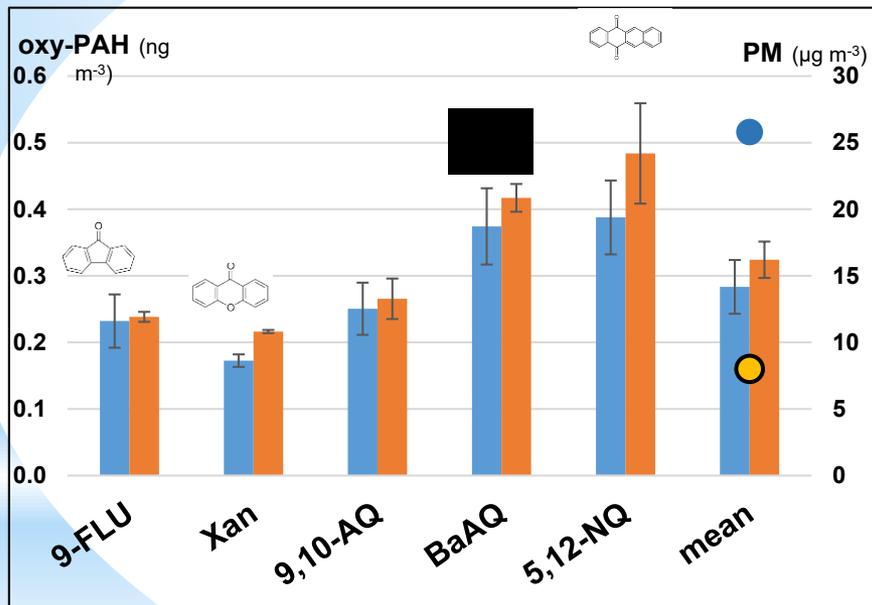
**Co-emessi** con PAH da processi di combustione,  
**Prodotti da reazioni** in atmosfera: UV, reazioni con O<sub>3</sub>, OH·, NO<sub>3</sub>·



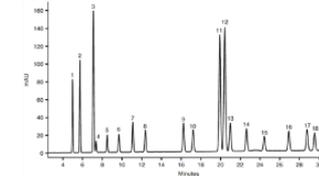
PM<sub>2.5</sub> raccolti in **febbraio-marzo** e **maggio-giugno**



**Bologna:**  
fondo urbano



GC/IT-MS/MS: 5 - 16 **pg m<sup>-3</sup>**



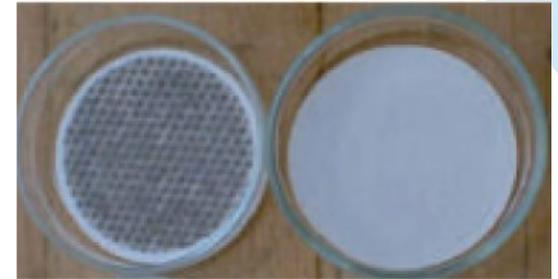
- concentrazione simile inverno vs. estate,
- distribuzione simile dei composti: aumenta concentrazione dei + pesanti.

## Analisi chimiche del PM

Per la misura della quantità,  $PM_{10}$  e  $PM_{2.5}$  e l'analisi, il particolato viene raccolto su filtro mediante campionatori.



**Analisi gravimetrica  $PM_{10}$  e  $PM_{2.5}$**  (sistema di riferimento)  
Concentrazioni:  $\mu\text{g m}^{-3}$ .



Impattori **multistadio** per campionamento frazionato PM in diverse dimensioni.

## Caratterizzazione chimica del PM

Sono necessarie **tante** analisi di laboratorio off-line con **molte** strumentazioni complesse per misurare tutti i componenti chimici del PM.

Gas Cromatografia



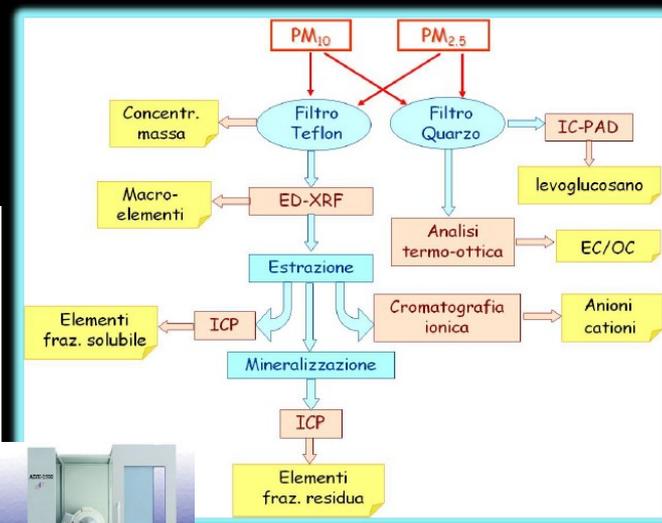
Cromatografia liquida



Assorbimento/emissione atomica



Spettrometro Diffrazione Raggi X



Analizzatore termo ottico EC/OC

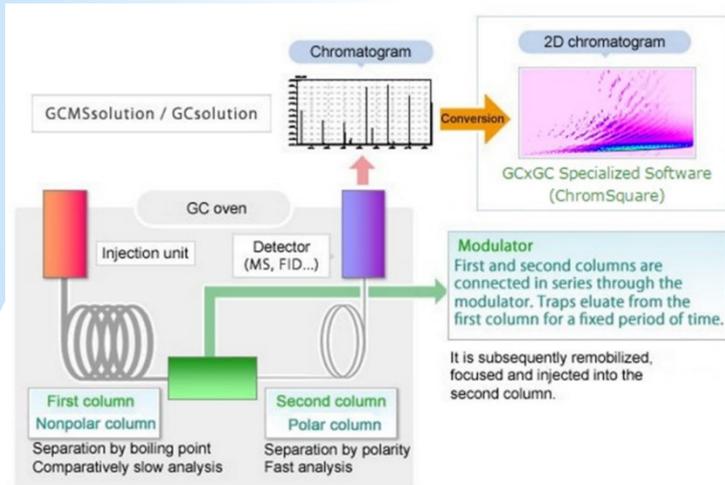


Cromatografia ionica



## Metodi strumentali avanzati per analisi di PM

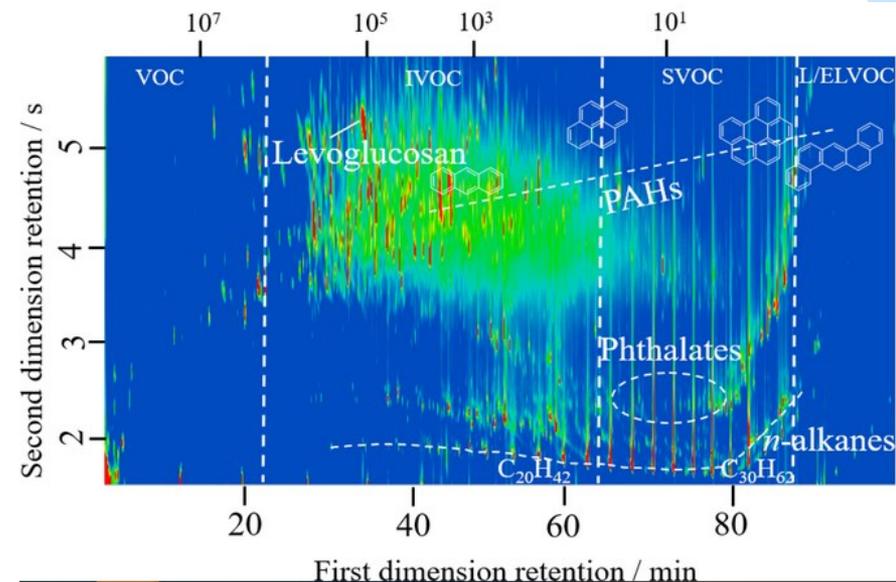
Separazioni bidimensionali: aumentano la separazione e migliorano la selettività nell'analisi di campioni molto complessi



**Aerosolomica**

Accoppiamento GC × GC con **MS**:

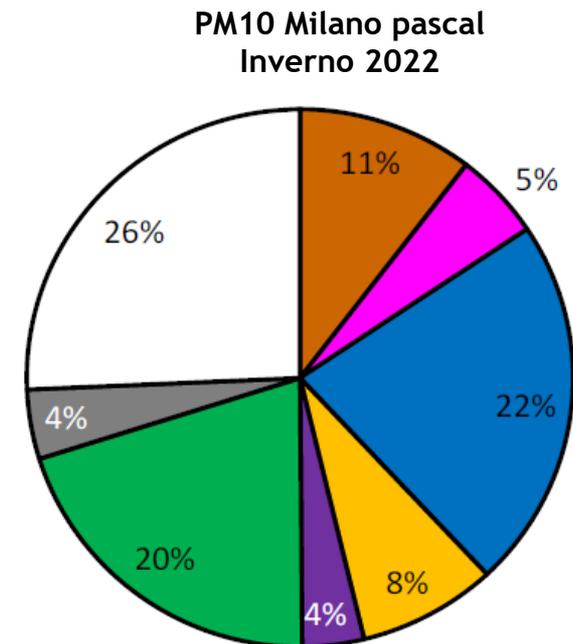
- ❖ alta risoluzione analitica
- ❖ informazioni MS di struttura chimica



## Composizione chimica del PM

Poche specie chimiche **inorganiche** costituiscono ~ **40%** della massa del PM:

- alcuni metalli: Al, Si, Fe
- i principali anioni: Cl<sup>-</sup>, **NO<sub>3</sub><sup>-</sup>**, **SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>
- i principali cationi: Na, **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>

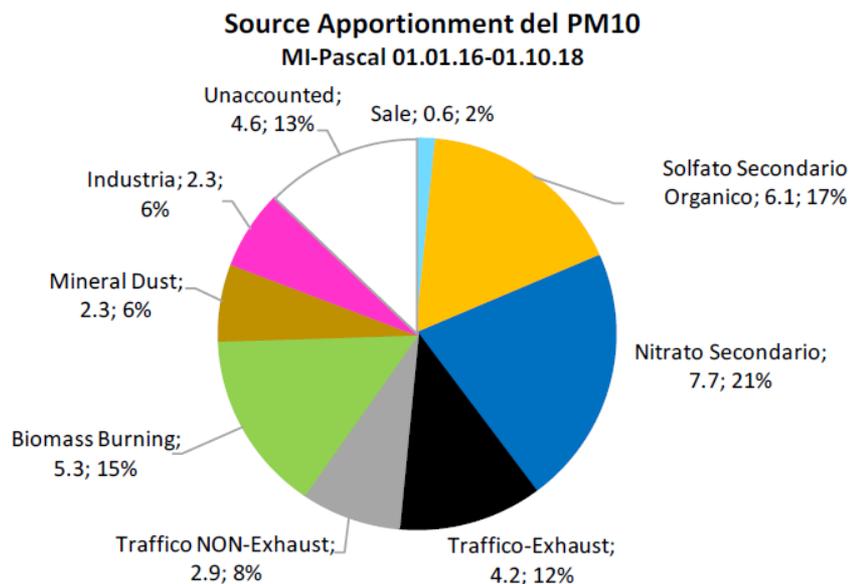


Specie chimiche **organiche** costituiscono ~ **30%** della massa del PM:

- composti a base di **carbonio**.
- composti prodotti dall'attività dell'**uomo**.

## Analisi di Source Apportionment

I dati misurati di concentrazione e composizione chimica del PM sono elaborati per stimare in modo quantitativo il contributo delle sorgenti, primarie e secondarie, alle concentrazioni di PM rilevate.



Traffico: 20%  
BB: 15%  
Secondario: 50%

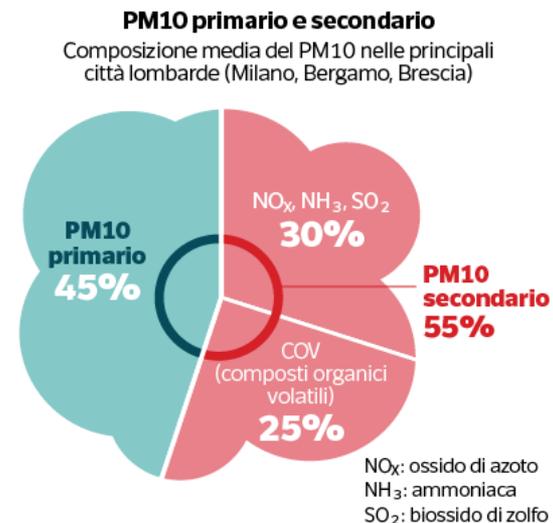
Avendo a disposizione un dataset di speciazione, si usano modelli matematici:

- bilancio chimico di massa,
- modelli multivariati.

## PM<sub>10</sub> in Emilia Romagna

L'analisi della ripartizione per fonti dell'inquinamento da PM<sub>10</sub> in Emilia Romagna ha mostrato che origine del **PM<sub>10</sub>** è prevalentemente:

- circa **40 %** emissioni **primarie**, prevalentemente, **85%**, di origine **antropogenica**;
- circa il **50%** produzione di particolato **secondario**, a partire dai precursori (NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, COV) emessi dalle attività umane.



Fonte: Regione Lombardia su dati Arpa Lombardia

## Covid-19 e qualità dell'aria nel Bacino Padano / aggiornamento maggio 2020

Impatto delle misure di contenimento Covid-19 sulle emissioni di  $PM_{10}$  e  $NO_x$



With the contribution of the LIFE Programme of the European Union  
LIFE 15 IPE IT 013



www.lifeprepare.eu

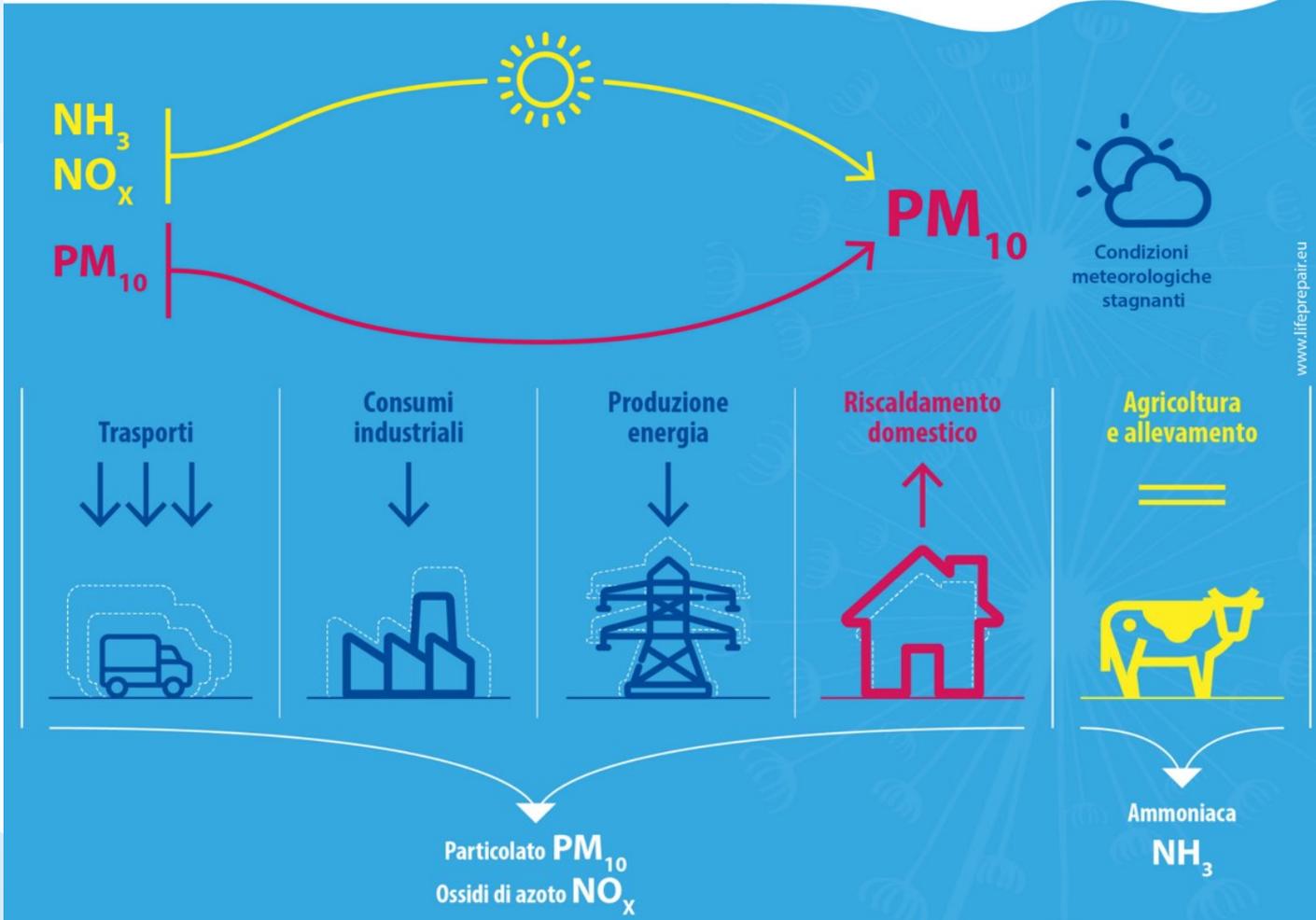


emissioni  $NO_x$   
max -40% \*



emissioni  $PM_{10}$   
max -21% \*

**Covid-19 e qualità dell'aria nel Bacino Padano** / aggiornamento maggio 2020  
 Considerazioni e prime conclusioni



www.lifeprep.air.eu

# Strategie di riduzione del PM

Riduzione delle sorgenti di emissione **Misure antismog e misure emergenziali dal 1° ottobre 2023 al 30 aprile 2024**

## LIMITI STRUTTURALI ALLA CIRCOLAZIONE

I limiti alla circolazione si applicano nei centri urbani dal lunedì al venerdì dalle 8,30 alle 18,30 in tutti i comuni di pianura della regione. Nei comuni Pair (comuni con più di 30.000 abitanti, comuni dell'agglomerato urbano di Bologna e comuni volontari) le limitazioni si estendono anche alle domeniche ecologiche (4 al mese)



## IMPIANTI ESISTENTI

Dal 1° ottobre 2023 al 30 aprile 2024 stop all'utilizzo per il riscaldamento domestico di camini aperti, caminetti e stufe a legna o pellet di classe fino a 2 stelle comprese:

- ✗ negli immobili civili in cui è presente un sistema alternativo di riscaldamento domestico
- ✗ in tutto il territorio regionale sotto i 300 metri di altitudine (esclusi i comuni montani\*) e nei comuni oggetto di infrazione per la qualità dell'aria
- ✗ stop fino a 2 stelle



caminetti aperti, camini chiusi, stufe, inserti e cucine a legna o pellet, caldaie alimentate a pellet a cippato

stop fino a 3 stelle

In caso di misure emergenziali per allerta smog nei comuni Pair (comuni con più di 30.000 abitanti e comuni dell'agglomerato urbano di Bologna) e nei comuni di pianura lo stop riguarda gli impianti fino a 3 stelle comprese

\*La classe di appartenenza (stelle) è indicata dal costruttore nell'libretto di installazione, uso e manutenzione o nell'attestato di certificazione (DM 186/2017)

## MISURE EMERGENZIALI

Scattano nel caso in cui si preveda il superamento dei limiti per il PM10 nel giorno di controllo (lunedì, mercoledì e venerdì) e nei 2 giorni successivi; si applicano nei comuni della provincia nella quale si prevedono i superamenti. Le misure sono in vigore dal giorno seguente a quello di controllo fino al successivo giorno di controllo compreso

In tutti i comuni di pianura:



stop a impianti a biomassa legnosa fino a 3 stelle comprese



stop a spandimenti di liquami con tecniche non ecosostenibili



riduzione delle temperature 17°C industrie e 19°C abitazioni (±2°C)

Nei comuni Pair (più di 30.000 abitanti, agglomerato di Bologna e volontari) stop anche a:



tutte le limitazioni strutturali + stop a veicoli diesel fino a euro 5 compreso



stop a combustioni all'aperto (sfalci, falò, barbecue, fuochi d'artificio)



divieto di sosta con motore acceso

**NON basta:**

circa il **50%** PM<sub>10</sub> è di origine **secondaria**:

- sistema molto complicato,
- effetti non immediati,
- bisogna conoscere contributo delle sorgenti e processi in atmosfera.