

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

M. Chiara Pietrogrande

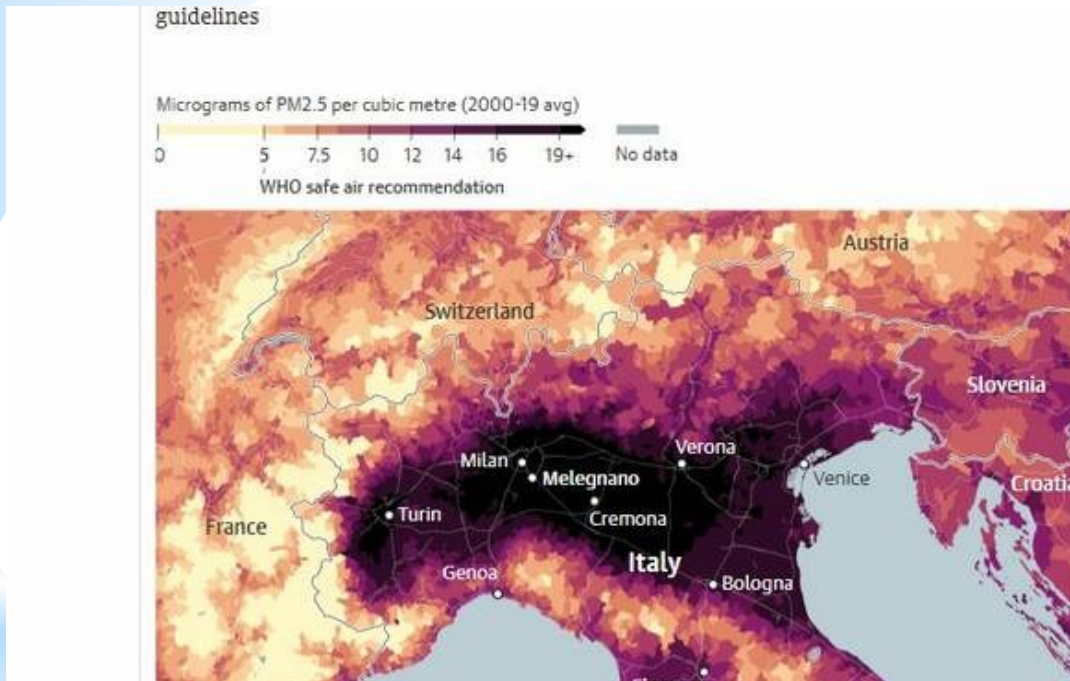
Dipartimento di Scienze Chimiche, Farmaceutiche e Agrarie



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_{2.5}: 25 µg m⁻³
Consigliato WHO: 5 µg m⁻³

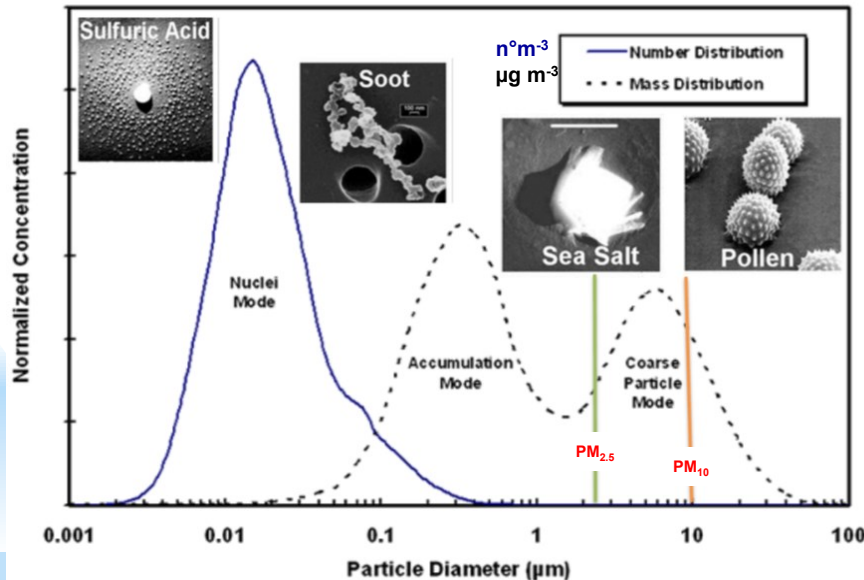
Province di

Cremona e Milano con 24,3 µg m⁻³, Monza e Brianza con 24 µg m⁻³
Padova (22,5), Verona (20) e Vicenza (19,5) µg m⁻³

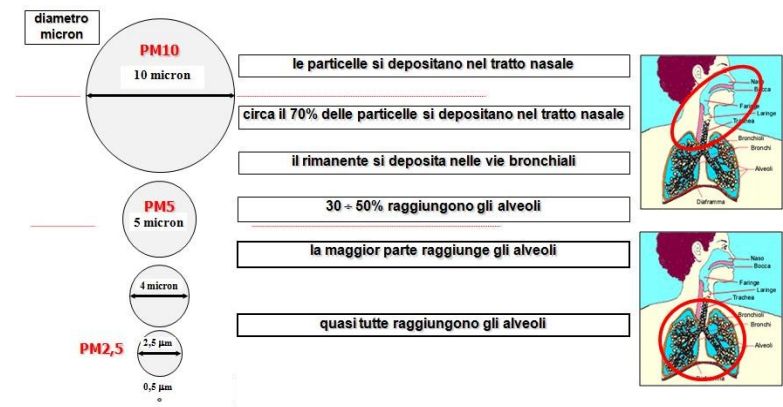
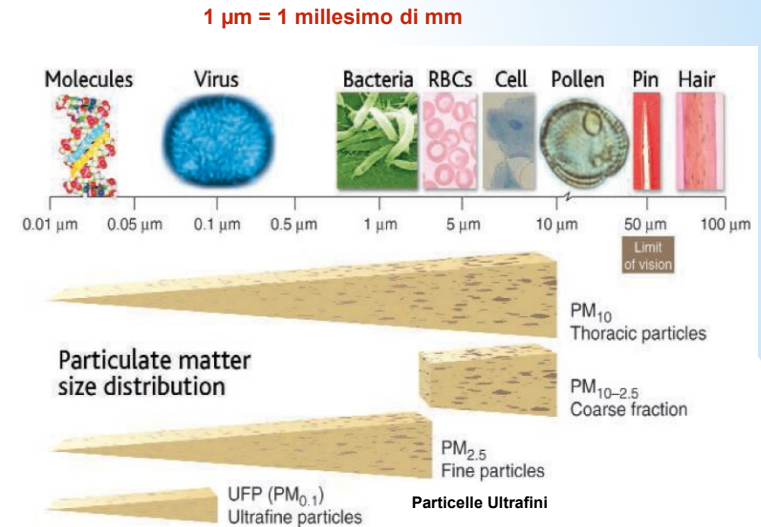
Caratteristiche del PM

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

- ✓ dimensione (PM₁₀, PM_{2.5}),
- ✓ numero,
- ✓ composizione chimica,
- ✓ **origine.**

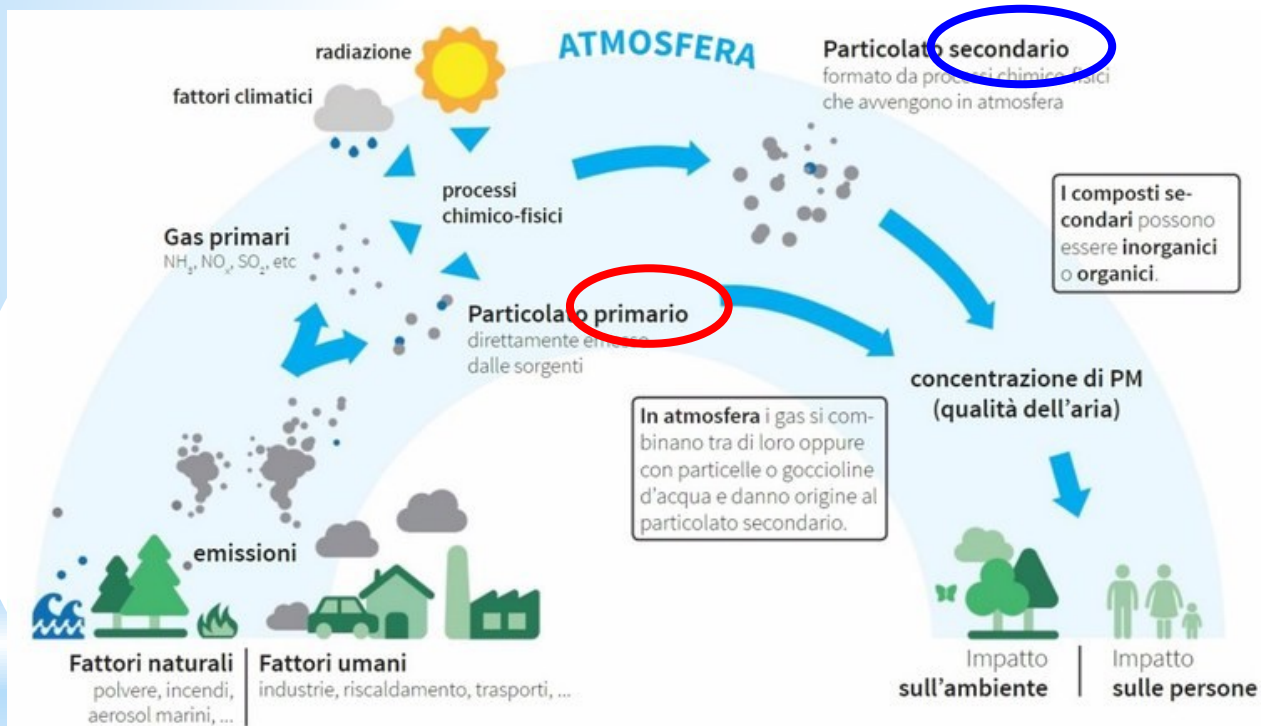


Distribuzione Dimensionale del particolato



Origine del PM: primario e secondario:

Troposfera: sistema **dinamico**



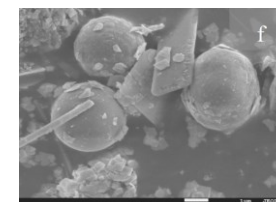
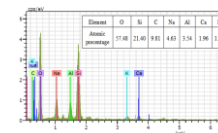
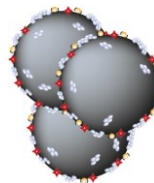
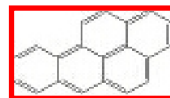
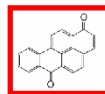
Pianura padana: combinazione di:

- ✓ **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



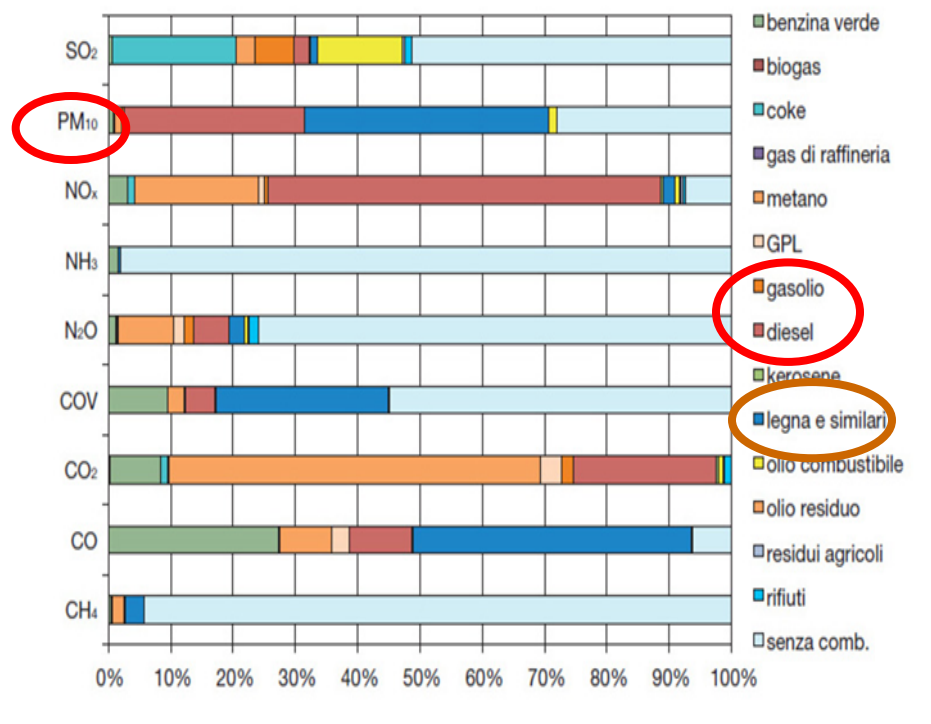
➤ **traccianti** di sorgenti specifiche:
riconoscere le diverse **sorgenti di emissione** e **processi in atmosfera**

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

PM primario: fonti di emissione

Fonti

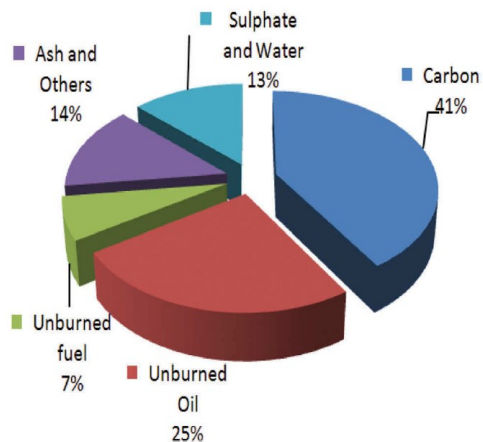
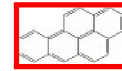
- ✓ naturali
- ✓ antropiche



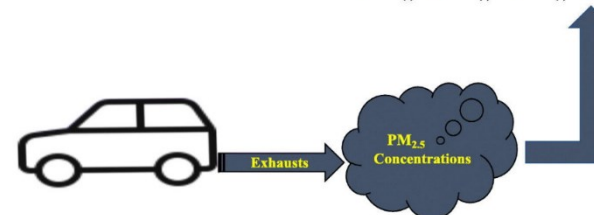
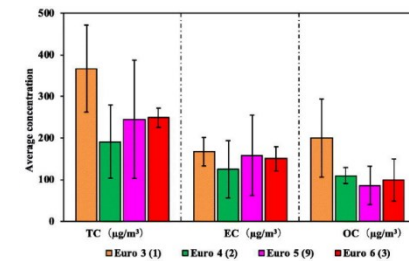
Composizione chimica PM dalle emissioni del traffico

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.



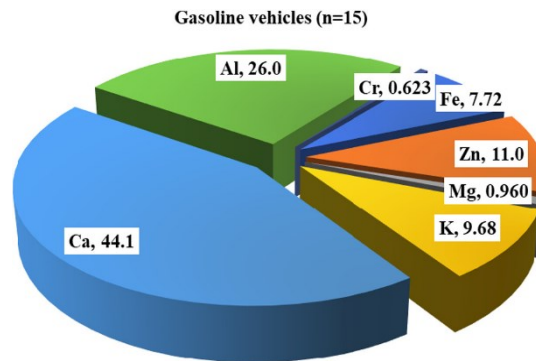
Composizione chimica PM dalle emissioni del traffico

Emissioni per abrasione:

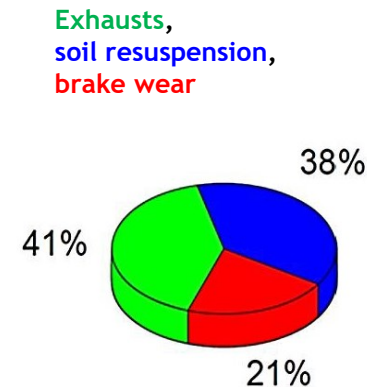
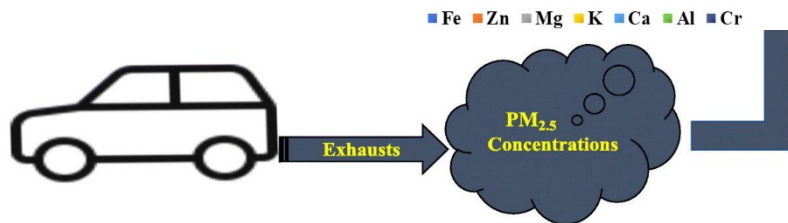
- ✓ Attrito delle ruote, freni, frizione,
- ✓ abrasione della superficie delle strade,
- ✓ polvere di sollevamento.

- ✓ Soprattutto nella frazione grossolana PM₁₀
- ✓ 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**

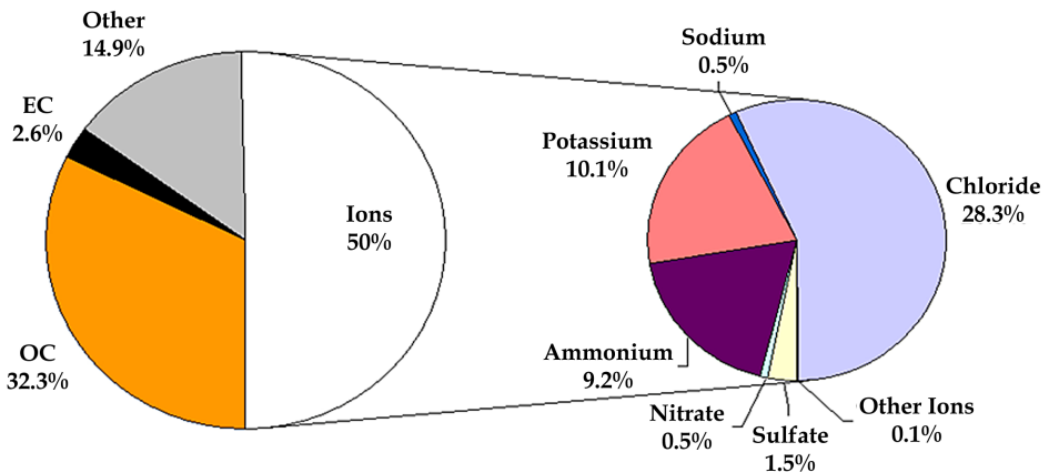


Composizione chimica delle emissioni da combustione della legna

- 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).

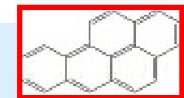
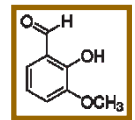
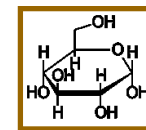


Tipico $PM_{2.5}$ emesso da BB



OC:

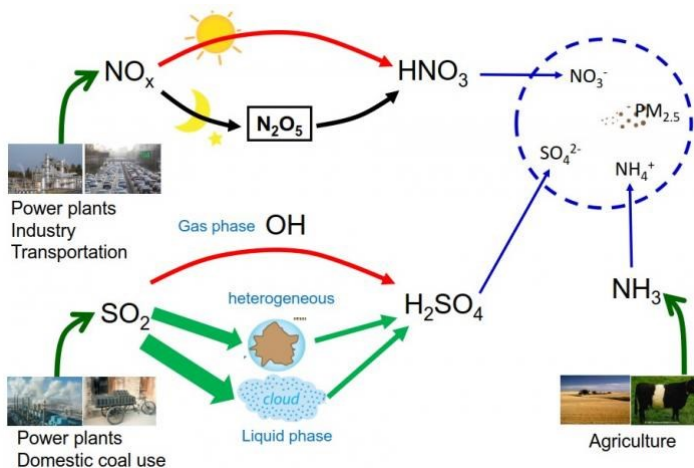
- Traccianti: anidrozuccheri e fenoli: 100-1000 $ng\ m^{-3}$ in $PM_{2.5}$,
- \sum PAHs tossici: 1-40 $ng\ m^{-3}$ in $PM_{2.5}$.



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.



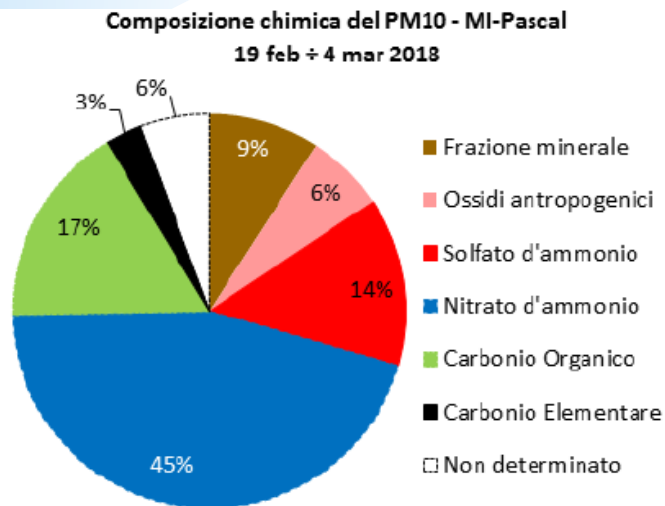
NH₃ in atmosfera neutralizza
l'acido solforico
l'acido nitrico: NO_x emessi dalle combustioni



aerosol secondario

Composizione chimica di PM secondario inorganico

Circa 40% circa del PM₁₀ presente nella Pianura Padana.



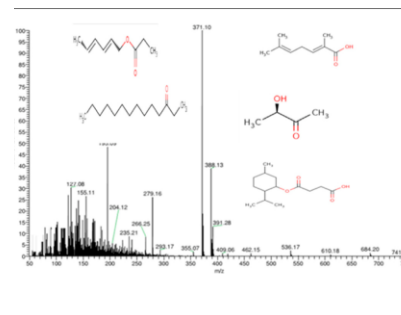
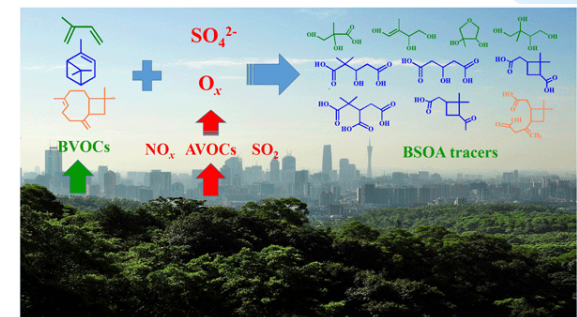
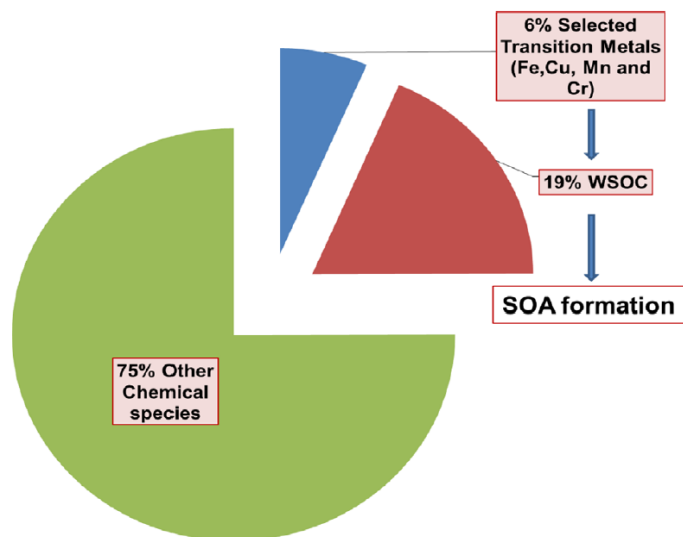
Nitrato di ammonio si è formato da:

- ✓ NH₃ per spargimento dei liquami,
- ✓ NO_x 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

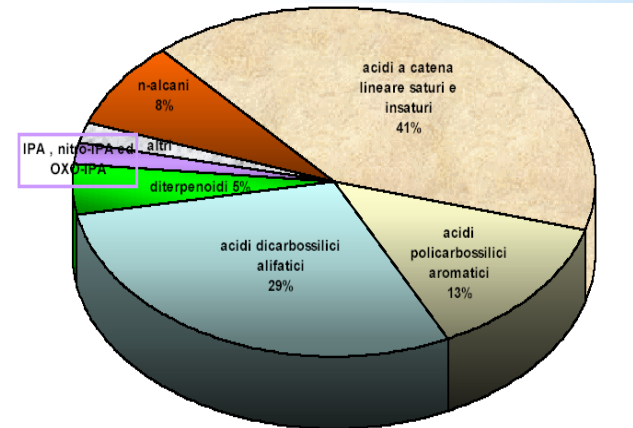
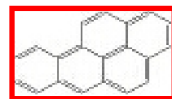
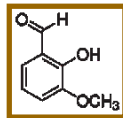
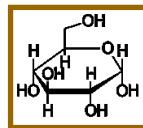
Marker molecolari

traffico:

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

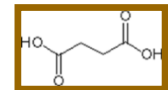
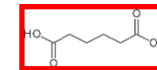
combustione legna:

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

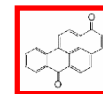


Aerosol secondario:

acidi dicarbossilici,

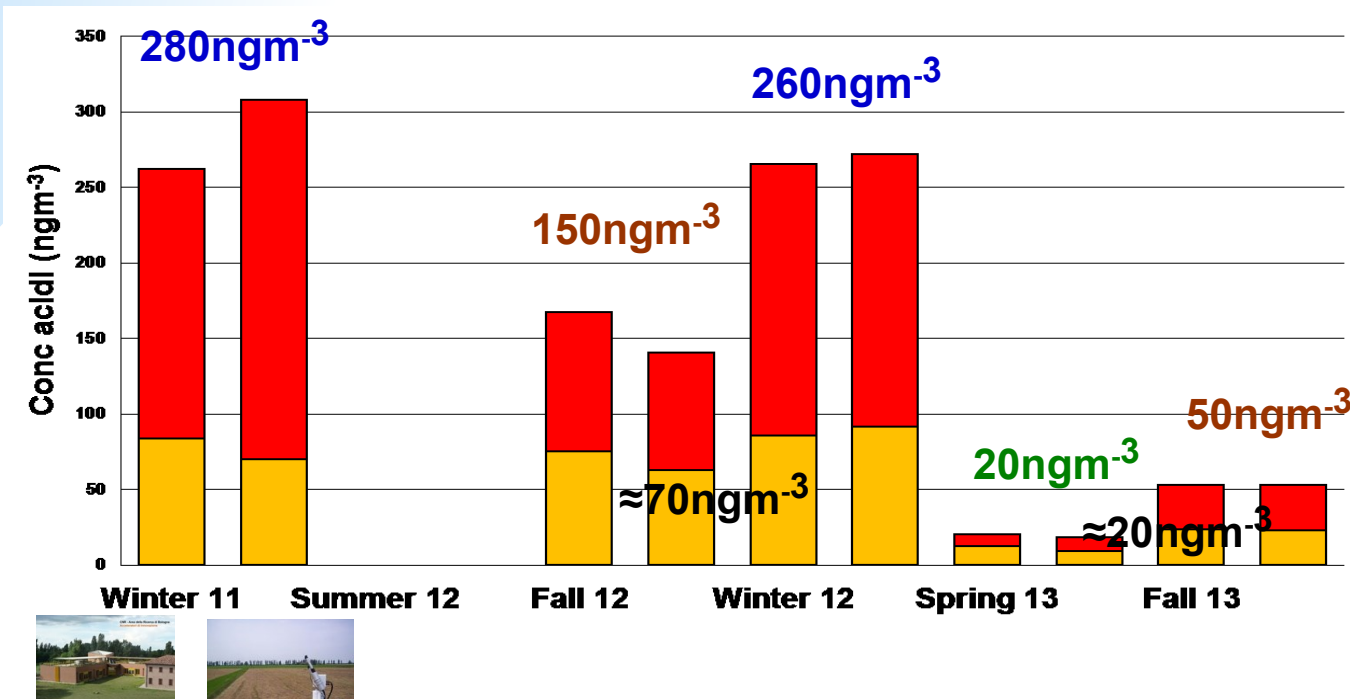


Nitro-IPA e Oxo-IPA.



Concentrazioni totali degli acidi dicarbossilici

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



malonico

maleico

succinico

glutarico

adipico

ftalico

suberico

azelaico

pimelico

glicolico

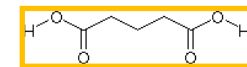
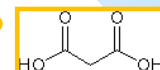
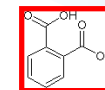
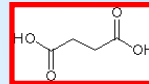
malico

pinonico

3OH benzoico

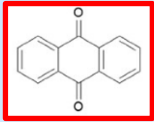
4OH benzoico

2 cheto glutaico

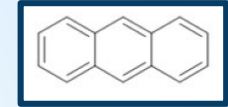


- Netto andamento stagionale: concentrazioni in **inverno** >> concentrazioni in **primavera-estate**
- Similitudine tra sito urbano e rurale: **carattere regionale** di sorgenti di emissione e processi atmosferici.

PAH e oxy-PAH



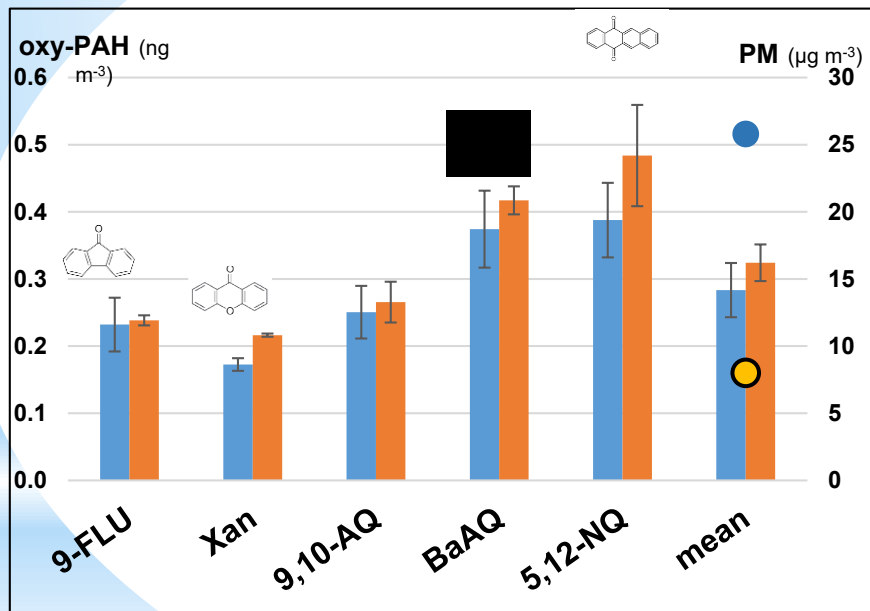
Co-emessi con PAH da processi di combustione,
Prodotti da reazioni in atmosfera: UV, reazioni con O₃, OH·, NO₃·



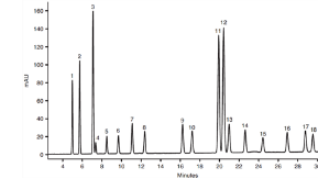
PM_{2.5} raccolti in **febbraio-marzo** e **maggio-giugno**



Bologna:
fondo urbano



GC/IT-MS/MS: 5 - 16 **pg m⁻³**



- 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.

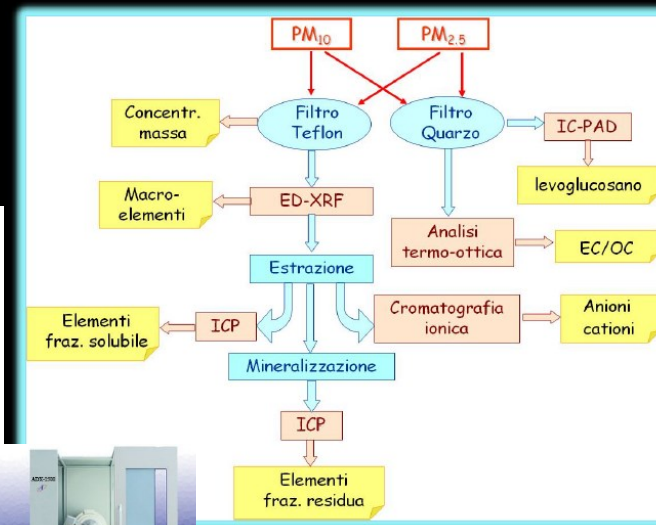
Gas Cromatografia



Cromatografia liquida



Assorbimento/emissione atomica



Analizzatore termo ottico EC/OC



Cromatografia ionica

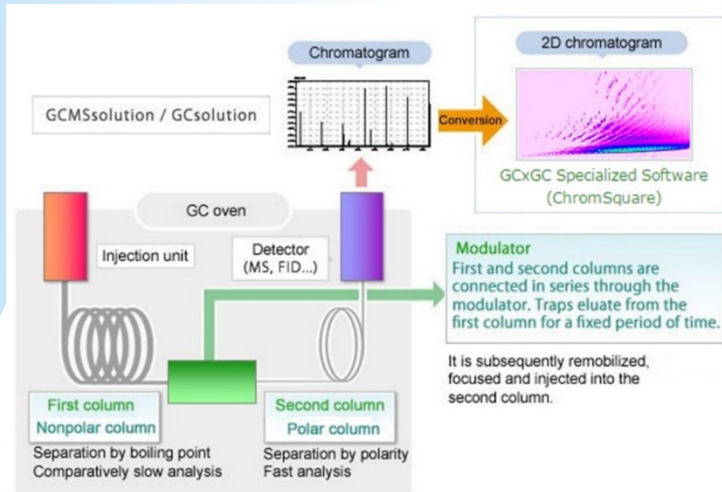


Spettrometro Diffrazione Raggi X



Metodi strumentali avanzati per analisi di PM

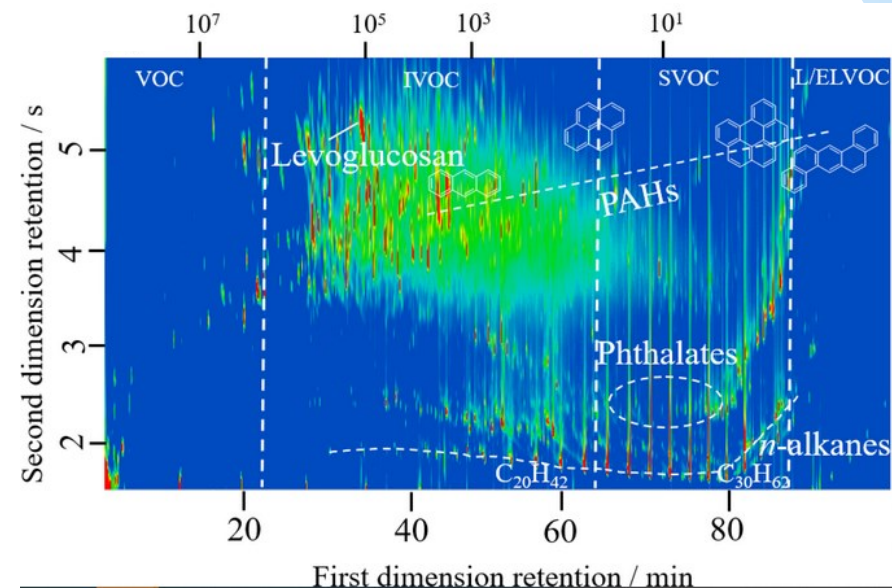
Separazioni bidimensionali: aumentano la separazione e migliorano la selettività nell'analisi di campioni molto complessi



Aerosolomica

Accoppiamento GC × GC con **MS**:

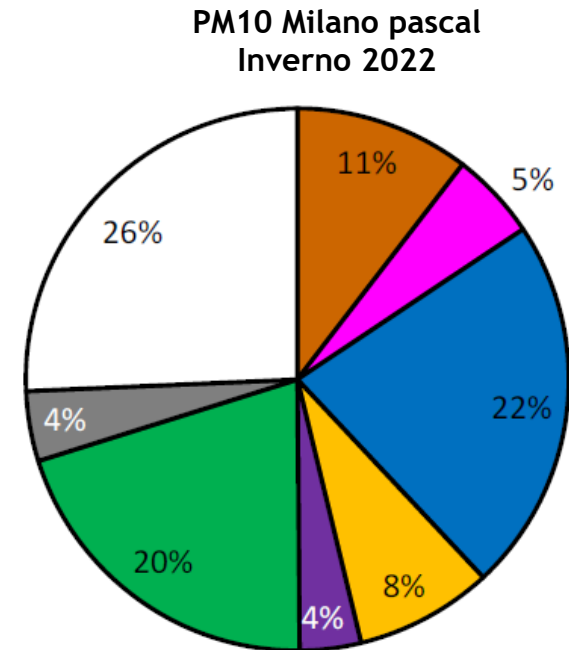
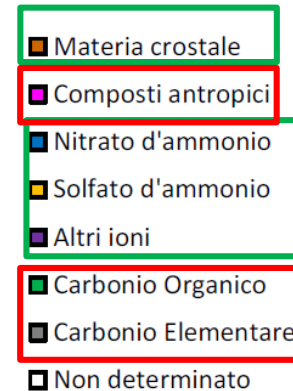
- ❖ alta risoluzione analitica
- ❖ informazioni MS di struttura chimica



Composizione chimica del PM

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

- alcuni metalli: Al, Si, Fe
- i principali anioni: Cl⁻, **NO₃⁻**, **SO₄²⁻**, CO₃²⁻
- i principali cationi: Na, **NH₄⁺**, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺

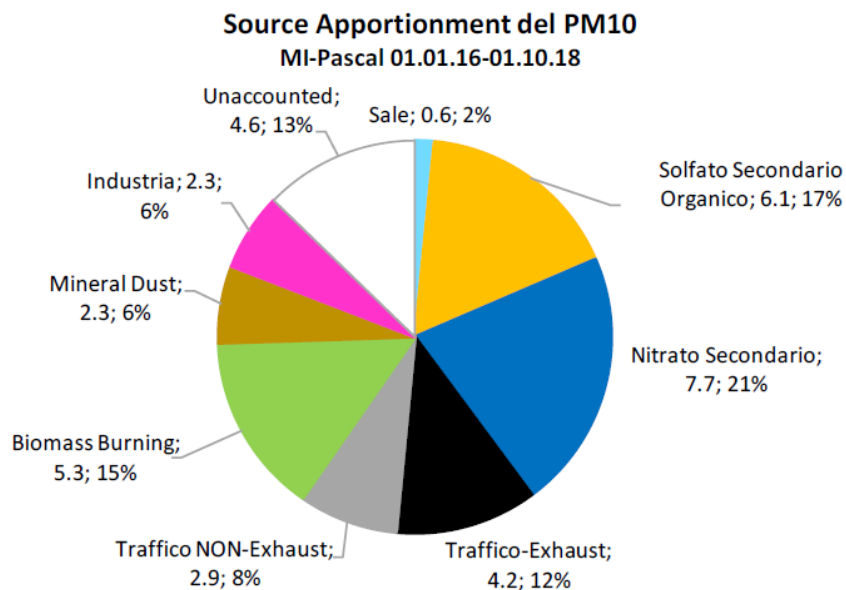


Specie chimiche **organiche** costituiscono ~ **30%** della massa del PM:

- 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%

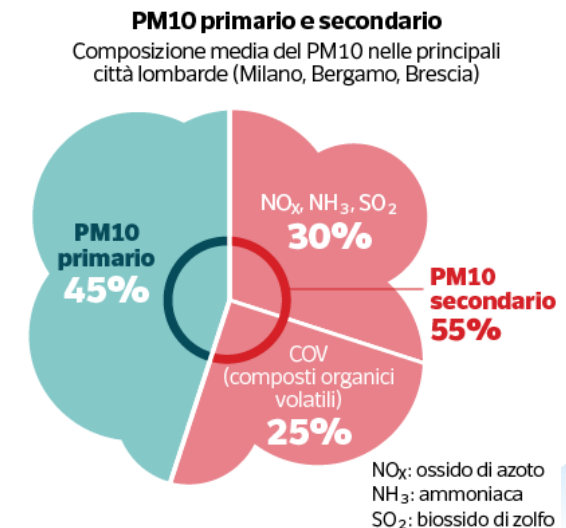
Avendo a disposizione un dataset di speciazione, si usano modelli matematici:

- bilancio chimico di massa,
- modelli multivariati.

PM₁₀ in Emilia Romagna

L'analisi della ripartizione per fonti dell'inquinamento da PM₁₀ in Emilia Romagna ha mostrato che origine del **PM₁₀** è prevalentemente:

- circa **40 %** emissioni **primarie**, prevalentemente, **85%**, di origine **antropogenica**;
- circa il **50%** produzione di particolato **secondario**, a partire dai precursori (NH₃, NO_x, SO₂, COV) emessi dalle attività umane.



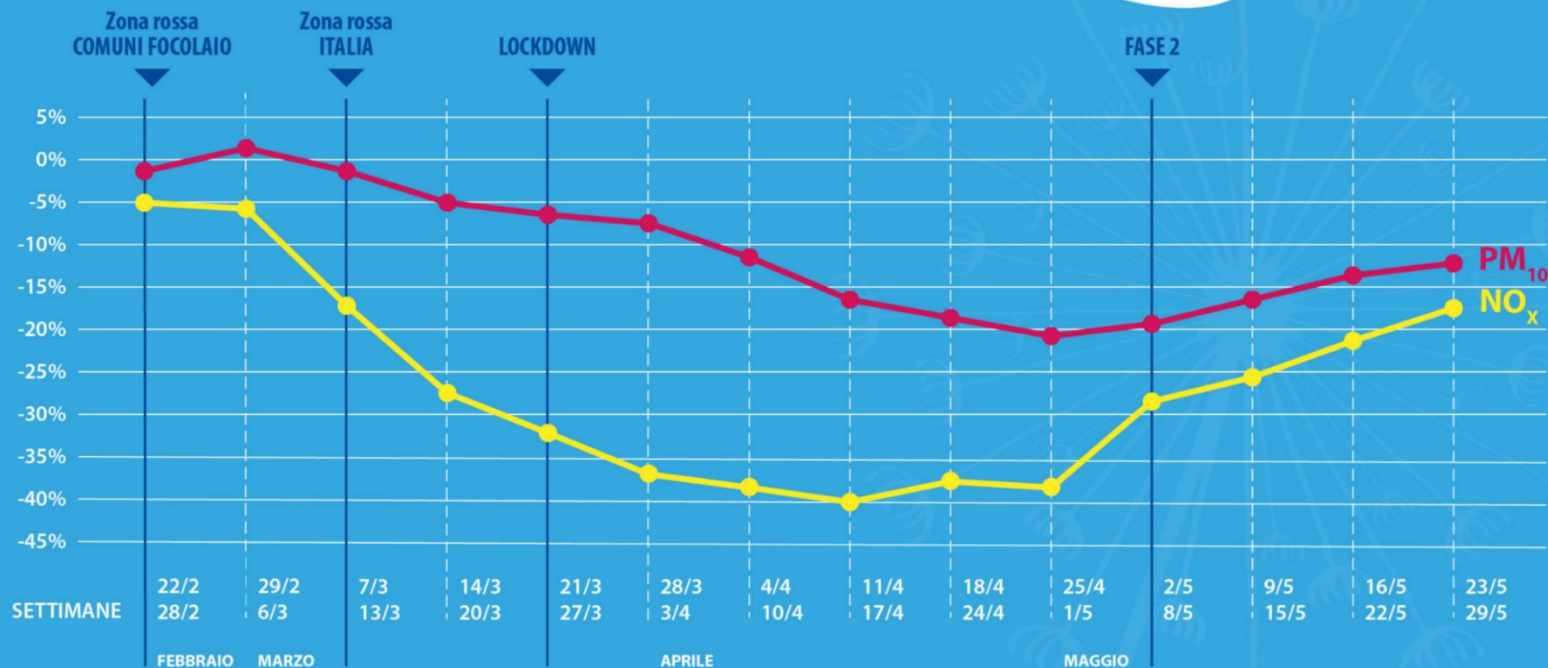
Fonte: Regione Lombardia su dati Arpa Lombardia

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



www.lifeprepare.eu

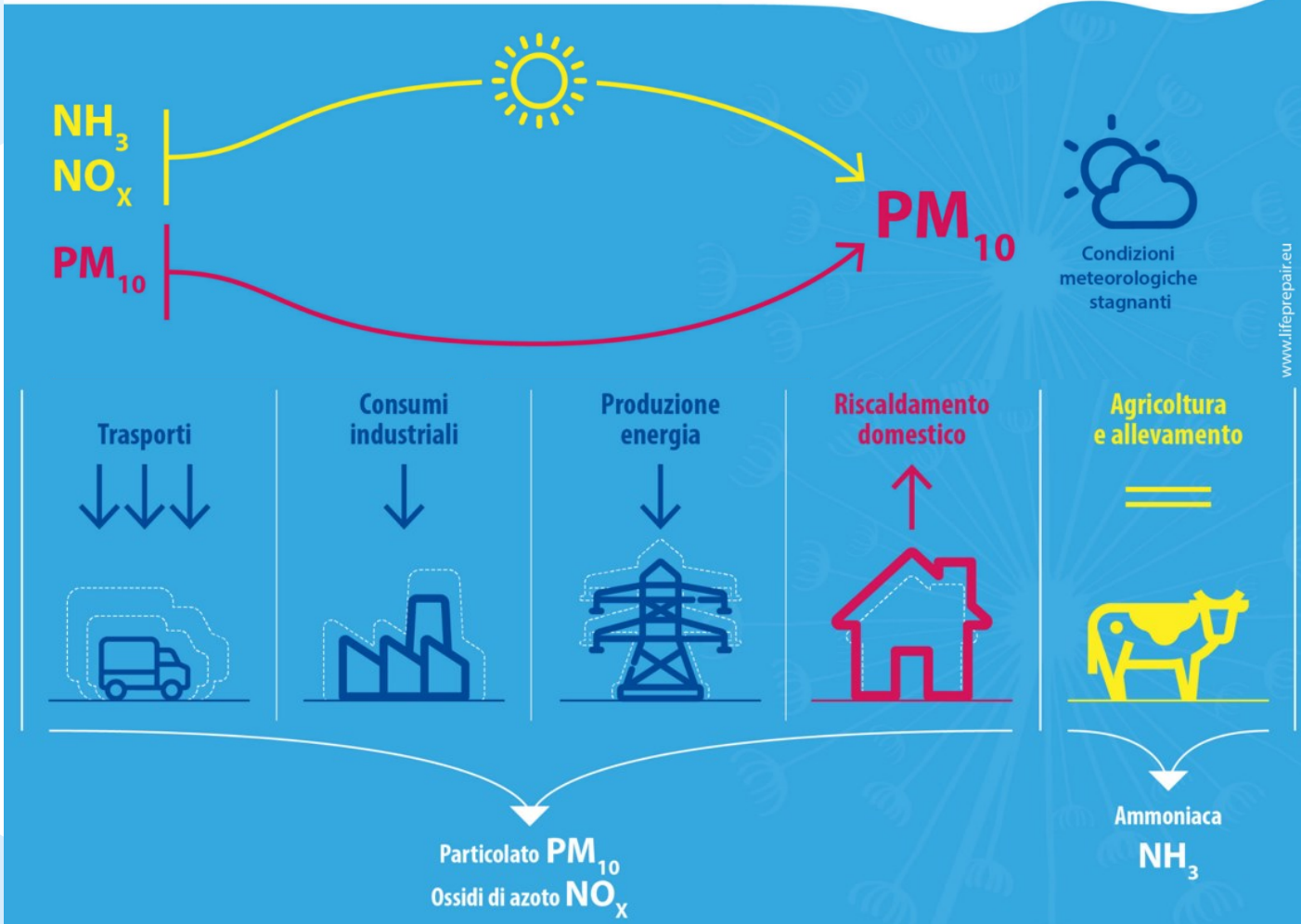


emissioni NO_x
max -40% *



emissioni PM_{10}
max -21% *

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



NH₃
NO_x

PM₁₀

PM₁₀



Condizioni meteorologiche stagnanti

www.lifepreair.eu

Trasporti



Consumi industriali



Produzione energia



Riscaldamento domestico



Agricoltura e allevamento



Particolato **PM₁₀**
Ossidi di azoto **NO_x**

Ammoniaca **NH₃**

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

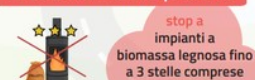
In caso di misure emergenziali per allerta smog nei comuni Pair (comuni con più di 30.000 abitanti e comuni dell'agglomerato urbano di Bologna) e nei comuni di pianura lo stop riguarda gli impianti fino a 3 stelle comprese

*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:



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



NON basta:

circa il **50%** PM₁₀ è di origine **secondaria**:

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