

Rischio atmosferico

Lezione 6



PARTICOLATO

Il particolato

Il particolato è costituito da particelle solide o liquide sospese nell'aria

Le particelle sospese hanno dimensioni inferiori ai 100 μm ($1 \mu\text{m} = \text{m} \times 10^{-7}$) (le particelle con dimensioni superiori precipitano per gravità).

Le particelle per le loro dimensioni non sono visibili ad occhio nudo come tali, ma producono una foschia che riduce la visibilità

Le particelle sospese in un determinato volume di aria hanno dimensioni, forma e composizione chimica variabili

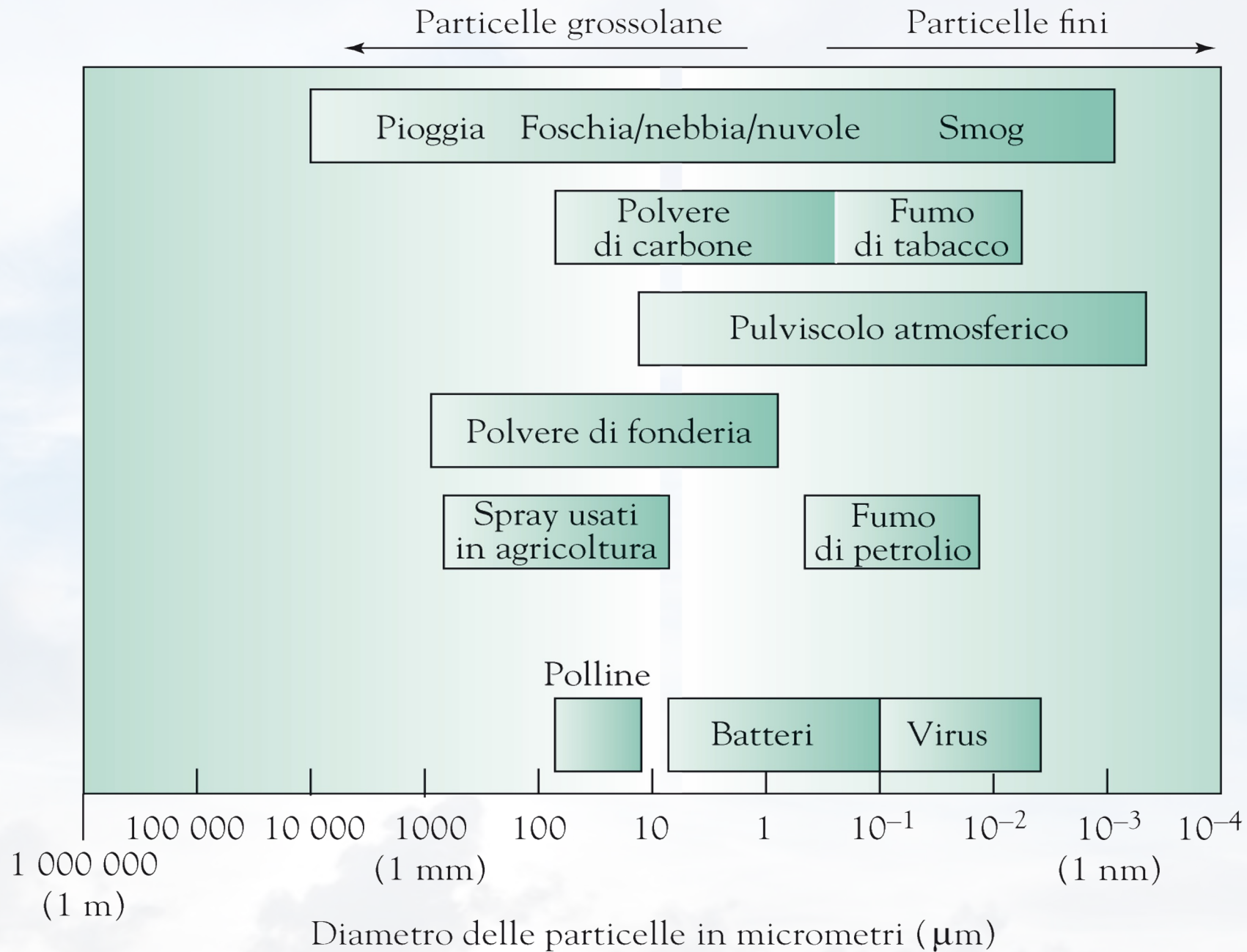
Il particolato

Le particelle sospese più piccole hanno dimensioni dell'ordine di 2 nm (0.002 μm), le particelle maggiori possono arrivare a circa 100'000 nm (100 μm)

Qualitativamente le singole particelle in sospensione sono **classificate come fini o grossolane** a secondo del loro diametro se $< o >$ di 2.5 μm

L'eliminazione del particolato sospeso avviene o per azione del vento o per dilavamento da parte della pioggia

Anche le particelle, come gli inquinanti gassosi, possono essere distinte in primarie e secondarie



Dimensioni di comuni
particolati aerei sottili e
grossolani

Il particolato

Le particelle grossolane ($> 2.5 \mu\text{m}$) sono generalmente di origine primaria

Le particelle grossolane sono costituite prevalentemente dai minerali del terreno da cui hanno origine a causa di

- Spray marino
- Vento (polvere, vegetazione)
- Tempeste di vento nei deserti
- Incendi spontanei
- Eruzioni vulcaniche
- Coltivazione dei campi
- Cave minerarie
- Disboscamenti
- Incendi naturali/provocati dall'uomo
- Trasporti

Il particolato

Le fonti delle particelle fini ($< 2.5 \mu\text{m}$) sono di origine antropiche

- usura di pneumatici e freni
- lavorazione dei metalli
- combustione di combustibili fossili (carbone, petrolio, benzina, gasolio...)
 - a) cristalliti di carbonio (EC elemental carbon) combustione Diesel
 - b) composti organici (OC organic compounds) combustione benzina

La maggior parte del particolato fine ha origine secondaria, cioè è costituita da particelle condensate di prodotti di reazione tra gas.

- Nelle aree soggette a smog fotochimico una frazione elevata della sostanza organica deriva da reazioni tra VOC e NO_x.
- Composti inorganici a base di Zolfo ed Azoto

Composti a base di zolfo e azoto

Zolfo

Una delle fonti primarie dello zolfo è costituita dal **dimetilsolfuro**, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, la cui presenza è per il 50% dovuta alle attività antropiche, per il 40% al metabolismo negli oceani e per il 10% alle attività vulcaniche.

Il dimetil-solfuro, o solfuro dimetile (DMS), è un gas fortemente implicato nelle dinamiche del clima globale. Viene prodotto dalle alghe bentoniche e dal plancton marino al tasso di 200 milioni di tonnellate all'anno nei mari di tutto il mondo.

Alcuni batteri marini scindono i composti solforosi prodotto dal fitoplancton per ottenere energia chimica con rilascio di dimetil-solfuro come prodotto di scarto.

In presenza di O_2 viene ossidato a solfuro di carbonile COS. Questo prodotto gassoso viene ulteriormente ossidato a SO_2 .

Ulteriori fonti primarie di SO_2 nell'atmosfera possono essere di origine naturali, quali le emissioni vulcaniche, o di origine antropica, quali le emissioni delle centrali termoelettriche a combustibile fossile e le industrie metallurgiche.

Il biossido di zolfo, SO_2 , subisce una ulteriore ossidazione nella troposfera dando luogo a SO_3 .

L' SO_3 reagisce con i vapori d'acqua presenti nella troposfera formando acido solforico H_2SO_4 , in fini goccioline di particolato acido

Composti a base di zolfo e azoto

Azoto

Come prodotto finale dell'ossidazione **dell'ammoniaca** e degli ossidi d'azoto parzialmente ossidati, NO_x , presenti nell'atmosfera si ha la formazione di acido nitrico HNO_3 .

A differenza dell'acido solforico, l'acido nitrico è assai volatile, e quindi ha una tendenza inferiore a condensarsi in un particolato fine liquido.

Composti a base di zolfo e azoto

I due acidi derivanti dall'ossidazione completa dello zolfo e dell'azoto, H_2SO_4 e HNO_3 , vengono a contatto nella troposfera con una quantità consistente di ammoniaca NH_3 , prodotta dalla decomposizione di sostanze organiche a livello del suolo e non ancora ossidata.

L'ammoniaca reagisce con gli acidi nitrico e solforico per dare i relativi sali ammoniaci:

- $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$ nitrato d'ammonio
- $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4$ bisolfato d'ammonio o solfato acido d'ammonio
- $2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solfato d'ammonio

I sali così prodotti si trovano in soluzione come particolato fine liquido.

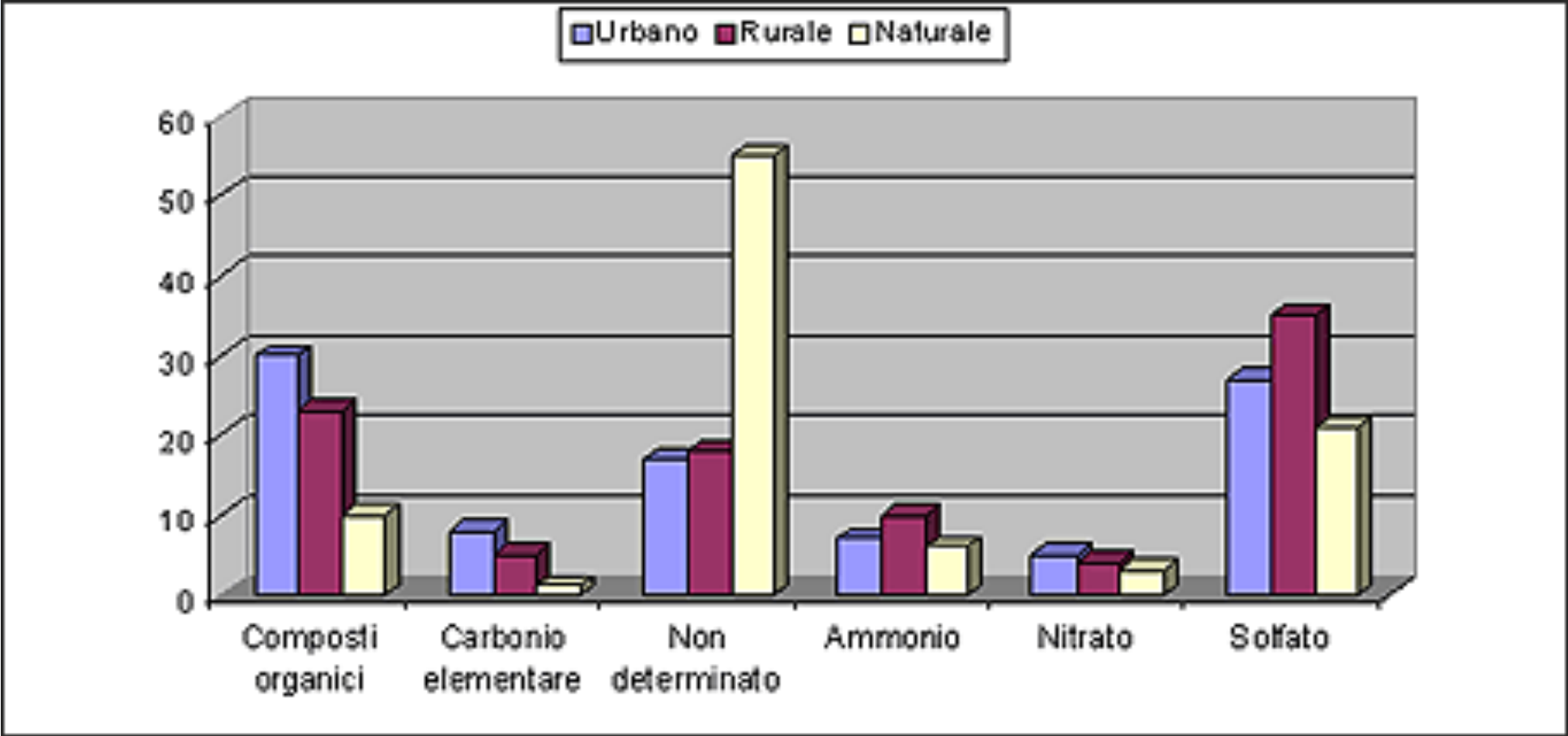
Nella stagione estiva, con l'aumento della temperatura, il liquido del particolato liquido evapora dando luogo ad un aerosol composto da particelle solide di sali cristallini.

Il particolato

Riassumendo quanto visto finora sull'origine e la costituzione del particolato atmosferico, le particelle grossolane sono principalmente costituite da fuliggine o da sostanze inorganiche di composizione simile a quella del terreno, mentre quelle fini sono costituite o da materiale organico o da un aerosol di nitrati e solfati.

Le particelle grossolane sono generalmente basiche per le proprietà dei componenti del suolo, mentre quelle fini sono in prevalenza acide

Esempio di composizione del Materiale particolato di diversa origine



Indici di qualità e dimensioni del particolato

La natura delle particelle del particolato è alquanto eterogenea. Non si possono utilizzare grandezze quali il numero di molecole e la massa molecolare, e quindi unità di concentrazione basate su tali parametri.

L'unità usata si basa sulla massa delle particelle in un dato volume d'aria e l'unità generalmente utilizzata è $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'effetto nocivo sulla salute umana aumenta al diminuire del diametro delle particelle.

Gli indici di qualità relativi al particolato atmosferico quantificano la massa di particelle con un diametro < di un valore specificato contenute in un metro cubo d'aria, e vengono indicati come PM (Particulate Matter < X, dove il valore X in μm viene riportato come pedice destro).

<https://www.youtube.com/watch?v=w7eKoytvmns>

Indici di qualità e dimensioni del particolato

Gli indici di qualità più usati sono il PM₁₀ ed il PM_{2.5}.

Il PM₁₀ comprende tutte le particelle con diametro inferiore a 10 µm e comprende tutte le particelle fini, e le più piccole di quelle grossolane.

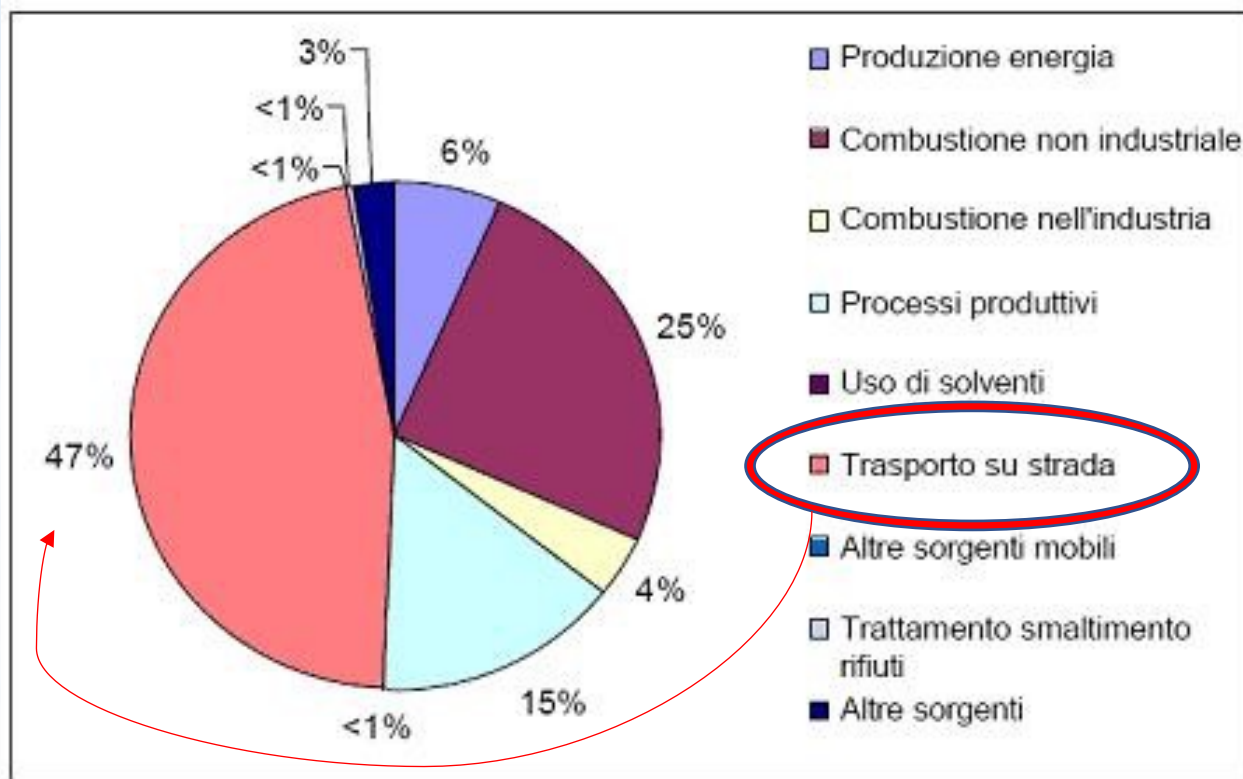
Le particelle del PM₁₀ sono definite inalabili. Tipico valore del PM₁₀ in aree urbane è 20-30 mg/m³.

Il PM_{2.5} è costituito solo da particelle fini, definite respirabili. Tipico valore del PM_{2.5} in aree urbane è 10-20 mg/m³.

TABELLA 3.2 • Valori di riferimento relativi alla presenza nell'aria di particolato, espressi in µg m⁻³

Paese o organizzazione	PM _{2.5} su 24 ore	PM _{2.5} annuale	PM ₁₀ su 24 ore	PM ₁₀ annuale
OMS	25	10	50	20
USA	35	15	150	
Canada	(30)			
UE	—	(25)	50	40
Australia	(25)	(8)	50	
Cina	—	—	50-250	40-150
India	60	40	100	60

Nota: le cifre fra parentesi tonde sono valori di riferimento provvisori.



Origine del PM10

Lombardia 2007

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare

Per materiale particolato aerodisperso si intende l'insieme delle particelle atmosferiche solide e liquide sospese in aria ambiente.

*Il termine **PM₁₀** identifica le particelle di diametro aerodinamico inferiore o uguale ai 10 μm .*

*Queste sono caratterizzate da lunghi tempi di permanenza in atmosfera e possono, quindi, essere trasportate anche a grande distanza dal punto di emissione, hanno una natura chimica particolarmente complessa e variabile, **sono in grado di penetrare nell'albero respiratorio umano e quindi avere effetti negativi sulla salute.***

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare

Il particolato PM_{10} in parte è emesso come tale direttamente dalle sorgenti in atmosfera (PM_{10} primario) e in parte si forma in atmosfera attraverso reazioni chimiche fra altre specie inquinanti (PM_{10} secondario).

Il PM_{10} può avere sia un'origine naturale (l'erosione dei venti sulle rocce, le eruzioni vulcaniche, l'autocombustione di boschi e foreste) sia antropica (combustioni e altro).

Tra le sorgenti antropiche un importante ruolo è rappresentato dal traffico veicolare. Di origine antropica sono anche molte delle sostanze gassose che contribuiscono alla formazione di PM_{10} , come gli ossidi di zolfo e di azoto, i COV (Composti Organici Volatili) e l'ammoniaca. I valori limite del PM_{10} per la protezione della salute umana, stabiliti dalla normativa, sono riportati nella Tabella A.

Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare

*Il termine **PM_{2,5}** identifica le particelle di diametro aerodinamico inferiore o uguale ai 2,5 µm, una frazione di dimensioni aerodinamiche minori del PM₁₀ e in esso contenuta. Il particolato PM_{2,5} è detto anche 'particolato fine', denominazione contrapposta a 'particolato grossolano' che indica tutte quelle particelle sospese con d.a. maggiore di 2,5 µm o, all'interno della frazione PM₁₀, quelle con d.a. compreso tra 2,5 e 10 µm.*

*Sorgenti del particolato fine sono un po' tutti i tipi di combustione, inclusi quelli dei motori di auto e motoveicoli, degli impianti per la produzione di energia, della legna per il riscaldamento domestico, degli incendi boschivi e di molti altri processi industriali. Come per il PM₁₀, queste particelle sono caratterizzate da lunghi tempi di permanenza in atmosfera e, rispetto alle particelle grossolane, **sono in grado di penetrare più in profondità nell'albero respiratorio umano.***

Anche il particolato PM_{2,5} è in parte emesso come tale direttamente dalle sorgenti in atmosfera (PM_{2,5} primario) ed è in parte formato attraverso reazioni chimiche fra altre specie inquinanti (PM_{2,5} secondario), anzi si può sostenere senza troppa approssimazione che tutto il particolato secondario all'interno del PM₁₀ (e che ne rappresenta spesso la quota dominante) sia costituito in realtà da particelle di PM_{2,5}.

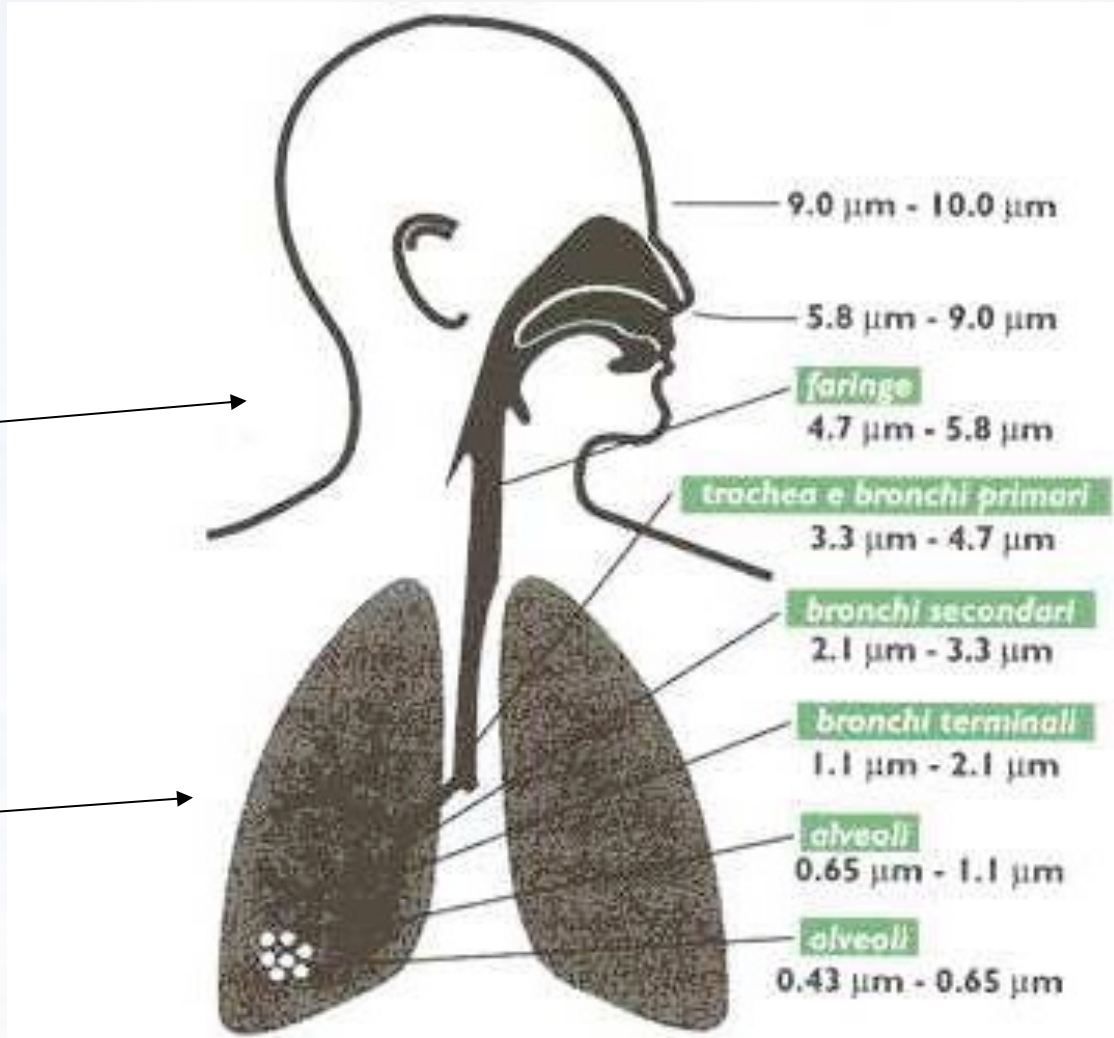
PM: effetti sulla salute

Gli effetti del particolato sulla salute sono legati a:

- Dimensioni delle particelle
- Composizione chimica delle particelle

Tratto superiore dell'apparato respiratorio (cavità nasali, faringe e laringe) vari effetti **irritativi come l'infiammazione e la secchezza del naso e della gola**

Polmoni e alveoli effetti legati alla **composizione chimica**



Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare

Tabella A: PM₁₀ - Valori limite per la salute umana

	Periodo di mediazione	Valore limite
Valore limite giornaliero	24 ore	50 µg/m ³ da non superare più di 35 volte per anno civile
Valore limite annuale	Anno civile	40 µg/m ³

Tabella A: PM_{2,5} - valore limite per la salute umana

	Periodo di mediazione	Valore limite	Margine di tolleranza	Data alla quale il valore limite deve essere raggiunto
FASE 1				
Valore limite annuale	Anno civile	25 µg/m ³	20 % all'11 giugno 2008, con riduzione il 1 gennaio successivo e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante fino a raggiungere lo 0 % entro il 1° gennaio 2015	1° gennaio 2015
FASE 2				
Valore limite annuale	Anno civile	20 µg/m ³		1° gennaio 2020

Metodi di misura di PM

PM₁₀

Norma tecnica di riferimento: UNI EN 12341:2014 “Aria ambiente - Metodo gravimetrico di riferimento per la determinazione della concentrazione in massa di particolato sospeso PM₁₀ o PM_{2,5}”.

Principio di misura: gravimetria

Modalità di funzionamento: il metodo di riferimento per la determinazione del materiale particolato PM₁₀ si basa sulla raccolta della “frazione PM₁₀” su apposito filtro e successiva determinazione della sua massa per via gravimetrica, in laboratorio, dopo che è avvenuto il condizionamento del filtro in condizioni controllate di temperatura ($20^{\circ}\text{C} \pm 1$) e di umidità ($50 \pm 5\%$).

Misura di PM₁₀

I campionatori sono costituiti da una pompa che aspira l'aria attraverso una testa di prelievo, la cui geometria è stata normata a livello internazionale ed è in grado di selezionare le polveri con diametro aerodinamico inferiore ai 10 µm.

Il particolato viene quindi fatto passare attraverso una membrana filtrante di opportuna porosità e costituita da diversi materiali (quarzo, fibra di vetro, teflon, esteri di cellulosa, ecc.) dipendentemente dal tipo di analisi richiesta sul filtro.

La membrana viene poi pesata in laboratorio e per differenza con la tara (filtro bianco) si ha la massa del particolato. Il campionatore contiene anche un contatore volumetrico in grado di registrare il volume di aria aspirata, corretto in modo continuo mediante vari sensori di temperatura e pressione interni ed esterni, per ricondurlo alle condizioni ambientali. Dalla conoscenza del volume di aria campionata e della massa del particolato si calcola la concentrazione di PM₁₀ in µg/m³.

Misura di PM

Misure di PM_{2.5}

Norma tecnica di riferimento: Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione è descritto nella norma UNI EN 12341:2014 “Aria ambiente - Metodo gravimetrico di riferimento per la determinazione della concentrazione in massa di particolato sospeso PM₁₀ o PM_{2,5}”.

Principio di misura: gravimetria.

Modalità di funzionamento: il metodo di riferimento per la determinazione del materiale particolato PM_{2.5} si basa sulla raccolta della “frazione PM_{2.5}” su apposito filtro e successiva determinazione della sua massa per via gravimetrica, in laboratorio, dopo che è avvenuto il condizionamento del filtro in condizioni controllate di temperatura ($20^{\circ}\text{C} \pm 1$) e di umidità ($50 \pm 5\%$).

La determinazione del particolato fine in atmosfera (PM_{2.5}) viene eseguito mediante diversi tipi di strumenti: campionatori gravimetrici o analizzatori automatici.

- Quando l'aria è considerata di cattiva qualità?
<https://www.youtube.com/watch?v=8yF0znkITtU>
- I principali componenti dell'aria
<https://www.youtube.com/watch?v=hnQhY2jzwUs&list=PLQtLo8DVqOVt5OWN4tDyxbaZC75aSWXmu>
- La composizione media dell'aria
https://www.youtube.com/watch?v=zpSw_XiF0U&list=PLQtLo8DVqOVt5OWN4tDyxbaZC75aSWXmu&index=2
- Le emissioni e l'impatto
<https://www.youtube.com/watch?v=cHrWp4AlocM>
- I Principali componenti dell'aria Azoto
<https://www.youtube.com/watch?v=jAyk9IUGT0s&list=PLQtLo8DVqOVt5OWN4tDyxbaZC75aSWXmu&index=3>
- Il ciclo dell'azoto
https://www.youtube.com/watch?v=xCH_sg_CCbo&list=PLQtLo8DVqOVt5OWN4tDyxbaZC75aSWXmu&index=4
- Il monossido di azoto NO e il biossido di azoto NO₂
<https://www.youtube.com/watch?v=7pwLtQtF9gl>

- Le fonti Antropiche d'Inquinamento https://www.youtube.com/watch?v=uuTlhSluh_c
- <https://www.youtube.com/watch?v=lpaPwIOMF7w>
- https://www.cnrweb.tv/wp-content/themes/web-tv/embedcnr.php/?vi=http%3A%2F%2Fcnrwebtv.services.iit.cnr.it%2Fvideo%2F20200127_inail_viepi.mp4
- <https://www.youtube.com/watch?v=0YOzhFB4Slo>