

Metodologie Bioanalitiche ambientali con lab

Mod A

Prof.ssa Elena Chianese

Dip. di Scienze per l'Ambiente
Università Parthenope
Tel. 0815476631
elena.chianese@uniparthenope.it

Argomento della presentazione: dimensioni, composizione ed origini del particolato atmosferico.

Come detto, il fenomeno delle piogge acide consiste nella presenza, in fase condensata, di molecole acide quali H_2SO_4 e HNO_3

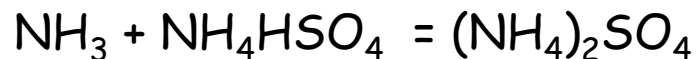
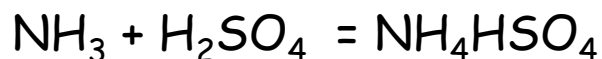
Queste molecole oltre ad entrare nella fase acquosa possono essere neutralizzate (possono cioè reagire con specie basiche) in fase gassosa.

La specie basica più abbondante in atmosfera è l'ammoniaca NH_3 .

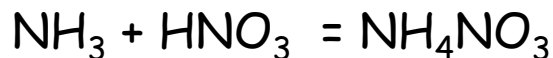
La principale fonte biogenica dell'ammoniaca è la reazione di idrolisi dell'urea:



L'ammoniaca può reagire sia con l'acido solforico che nitrico per formare i corrispondenti Sali:



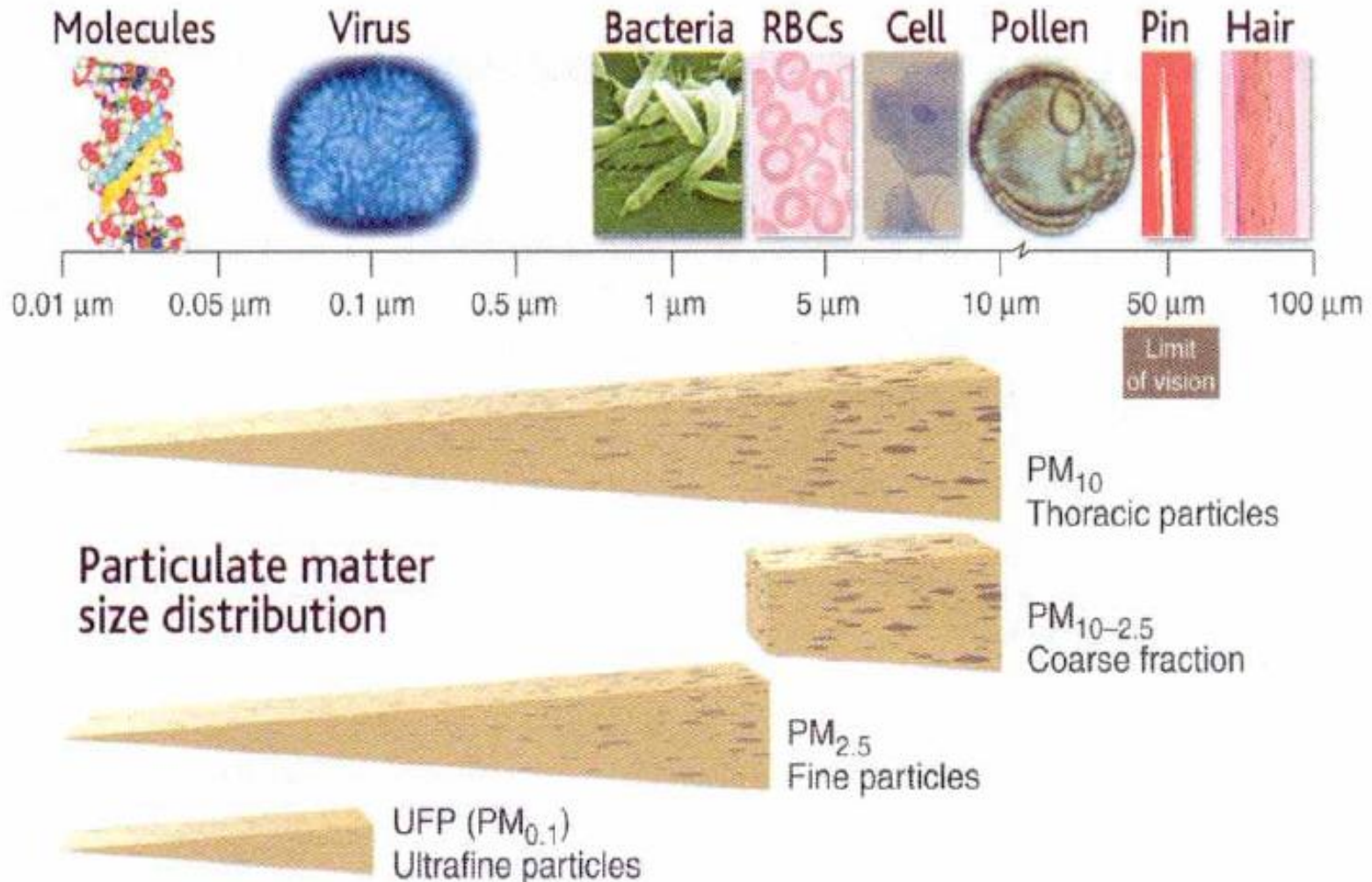
Reazioni acido
base con acido
solforico



Reazione acido
base con acido
nitrico

I Sali così formati possono andare a costituire una fase solida aerodispersa che prende il nome di particolato atmosferico.

Aerosol atmosferico sistema multifase disperso, contenente gas e particelle sospese: costituito da una miscela di fase liquida e/o solida con dimensioni del diametro da pochi nm a 100 μm .



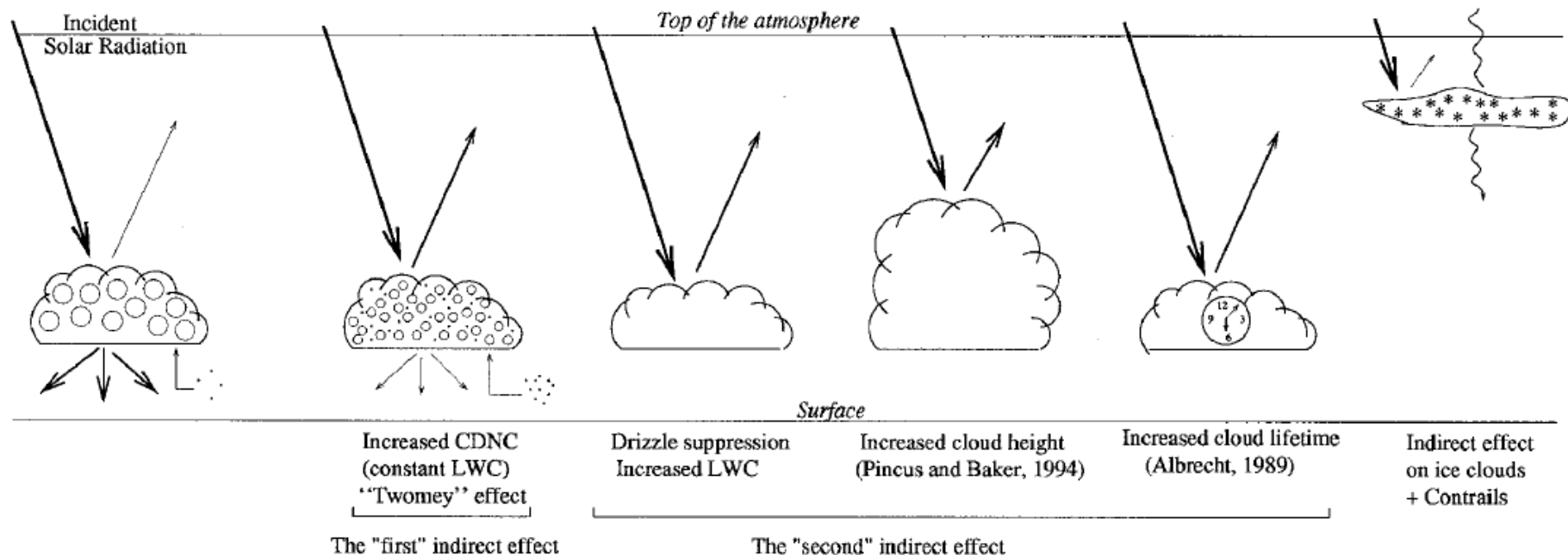
ATTUALITA' DEL PROBLEMA RAPPRESENTATO DAGLI AEROSOL ATMOSFERICI

- Effetti sul clima, sia in modo diretto (scattering e assorbimento della radiazione solare), sia in modo indiretto (CCN, modificazione dell'abbondanza e dell'intensità delle precipitazioni)

Most of Europe experienced temperature increases this century larger than the global average, and enhanced precipitation in the northern half and decreases in the southern half of the region. Projections of future climate, not taking into account the effect of aerosols, indicate that precipitation in high latitudes of Europe may increase, with mixed results for other parts of Europe. The current uncertainties about future precipitation are mainly exacerbated by the effects of aerosols.

GCM projections, though undergoing continuous improvements, remain too uncertain over a region such as Europe to draw more than very tentative conclusions.

(IPCC Third Report, The Regional Impacts of Climate Change)

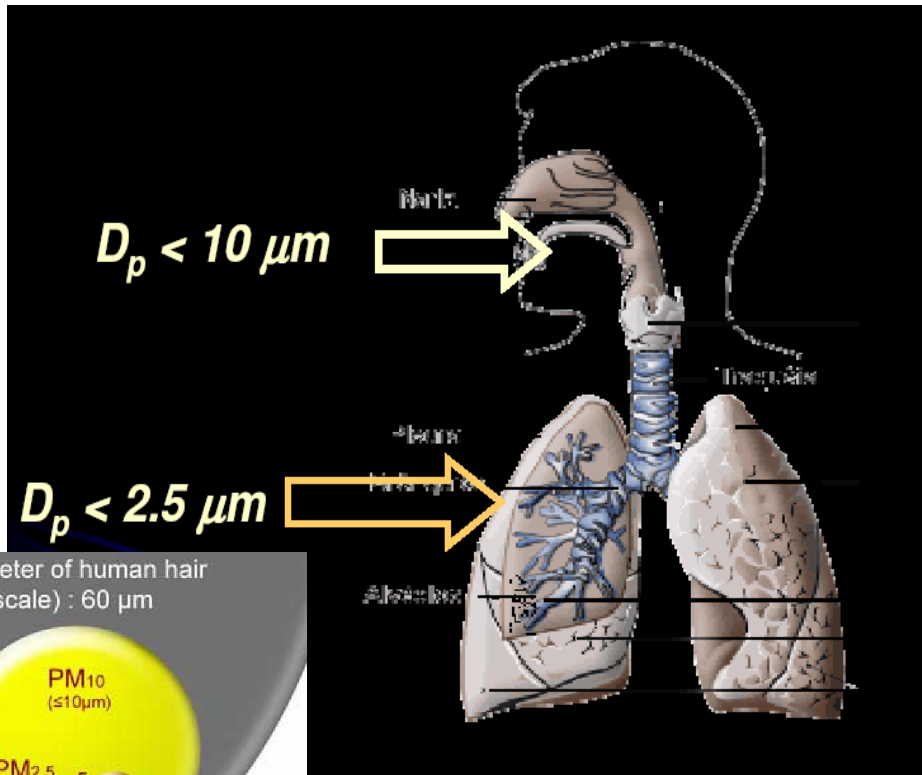


- **Effetto diretto:** modifica dello scattering e riflettività da parte delle particelle di aerosol
- **I effetto indiretto:** modifica dell'efficienza di precipitazione con una maggiore ritenzione di acqua liquida (cloud albedo effect)
- **Il effetto indiretto:** modifica del tempo di vita (cloud lifetime effect)

"without aerosols there would be no cloud and no precipitations". Aitken (1988), Nature

ATTUALITA' DEL PROBLEMA RAPPRESENTATO DAGLI AEROSOL ATMOSFERICI

• Effetti sulla salute umana

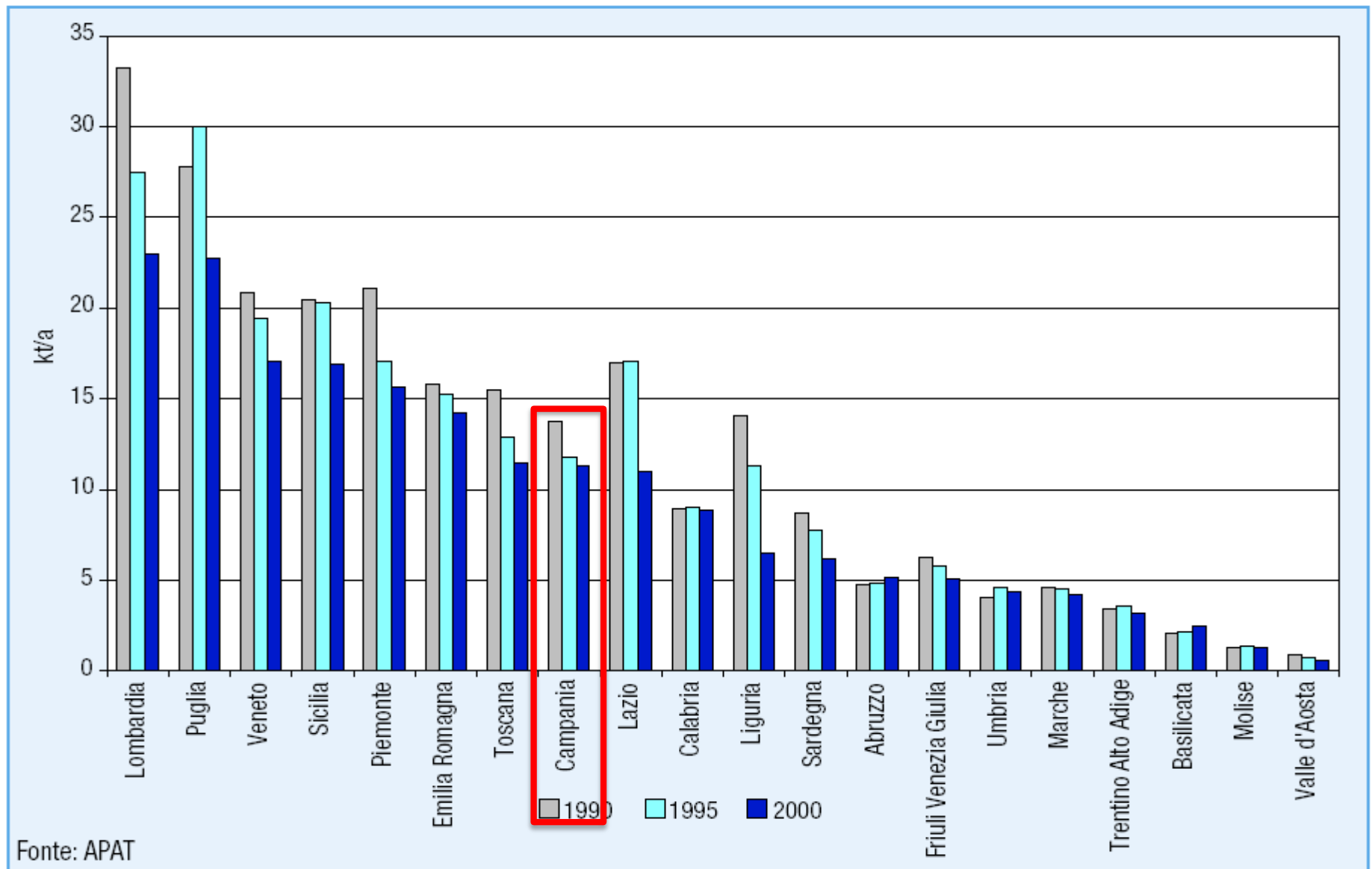


- Interazione fra le particelle e la superficie cellulare (deposizione di sostanze tossiche o reattive, IPA e loro nitroderivati, metalli, prodotti di ossidazione)
- Effetti infiammatori
- Interazione con il sistema nervoso centrale
- Documentata statisticamente la relazione fra PM e mortalità, ospedalizzazione ed aumento dei fenomeni asmatici ed allergici
- Aumento di 0.5÷1.5% della mortalità per un aumento di $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10 (Pope, 2000)

A questi vanno poi aggiunti gli effetti sulla vegetazione e sulle opere di interesse storico artistico (annerimento e corrosione).

Emissioni di PM10 nel 2000. Disaggregazione regionale

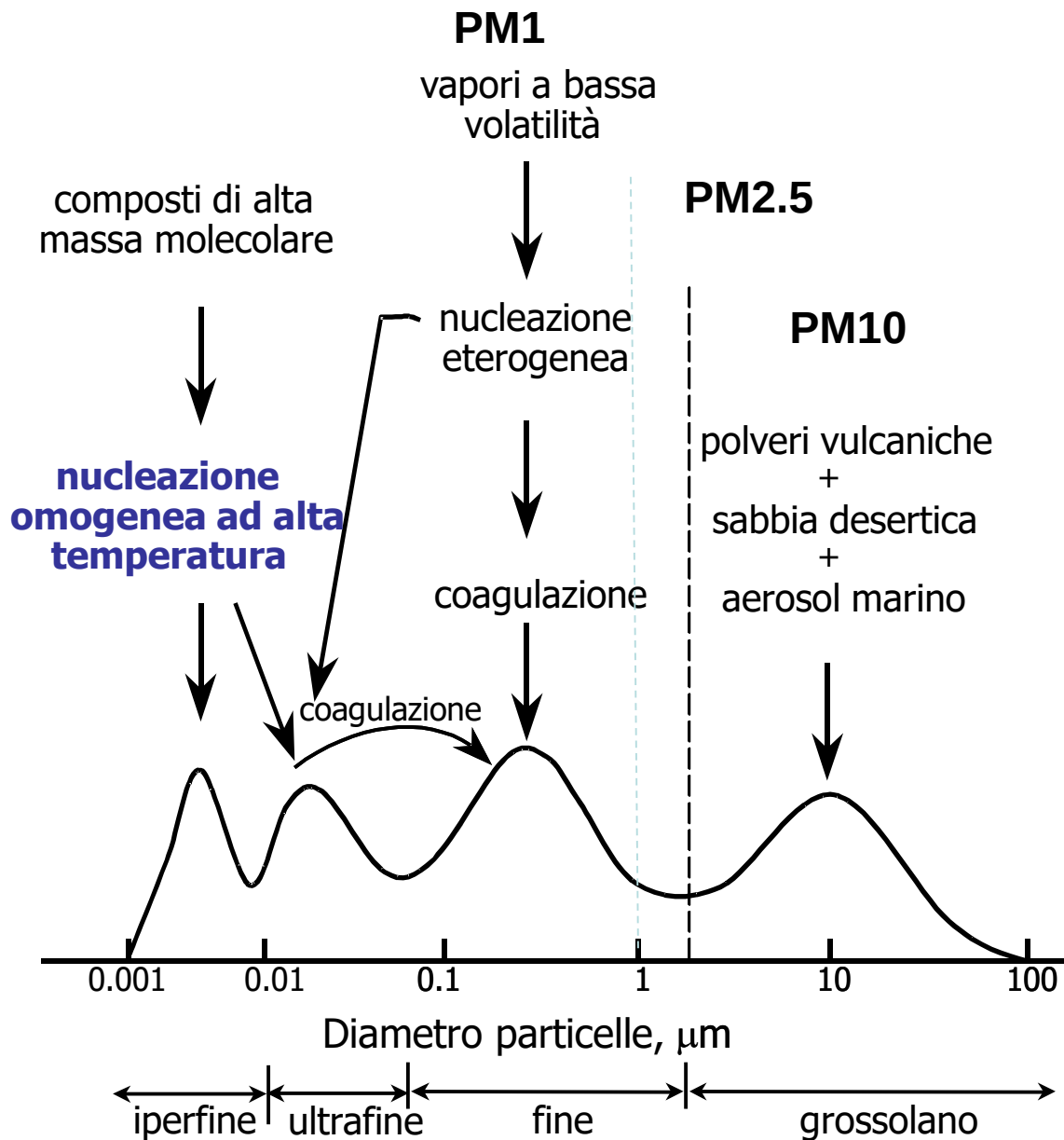
Fonte: APAT, Annuario dei dati ambientali, edizione 2005-2006



Fonte: APAT

Incertezze dovute a:

- Varietà delle sorgenti (sea spray, soil dust, emissioni vulcaniche, erosione del vento, combustione di biomasse, combustione di combustibili fossili, emissioni da processi industriali)
- Complessità dei processi fisici (nucleazione omogenea ed eterogenea, condensazione, evaporazione, trasferimento di massa da e verso l'interno della particella, fenomeni di deliquescenza, settling gravitazionale, dimensioni)
- Complessità della composizione chimica (carbonati, solfati, silicati e cloruri di origine naturale, carbonio organico, carbonio elementare, soot, elementi di transizione, ioni inorganici)
- Complessità dei fenomeni di trasporto e reattività (tempi di residenza variabili, interferenza con il ciclo idrologico, interazione dei processi di diffusione intra-particella con la reattività chimica)



Un problema di inquinamento correlato alla pioggia acide, ma indipendente da queste, riguarda la presenza in atmosfera di particelle solide sospese, dette nell'insieme particolato atmosferico.

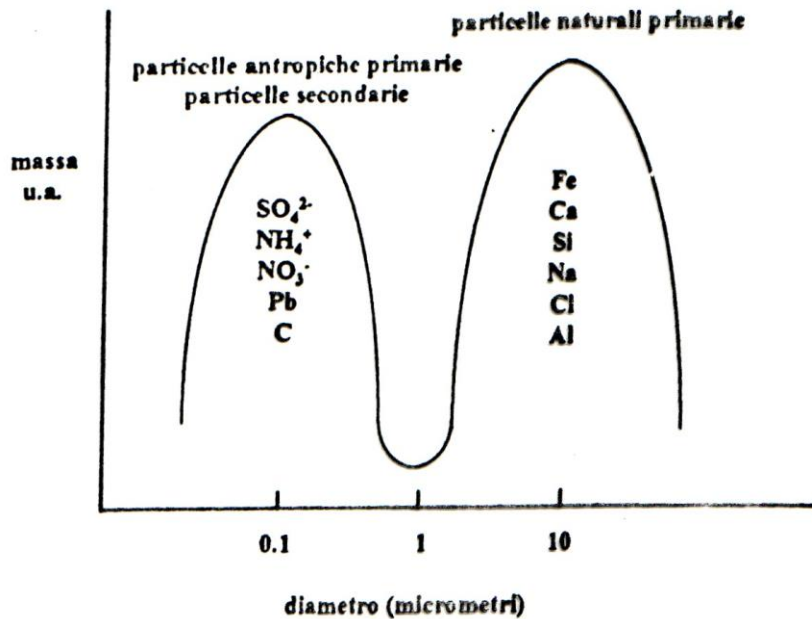
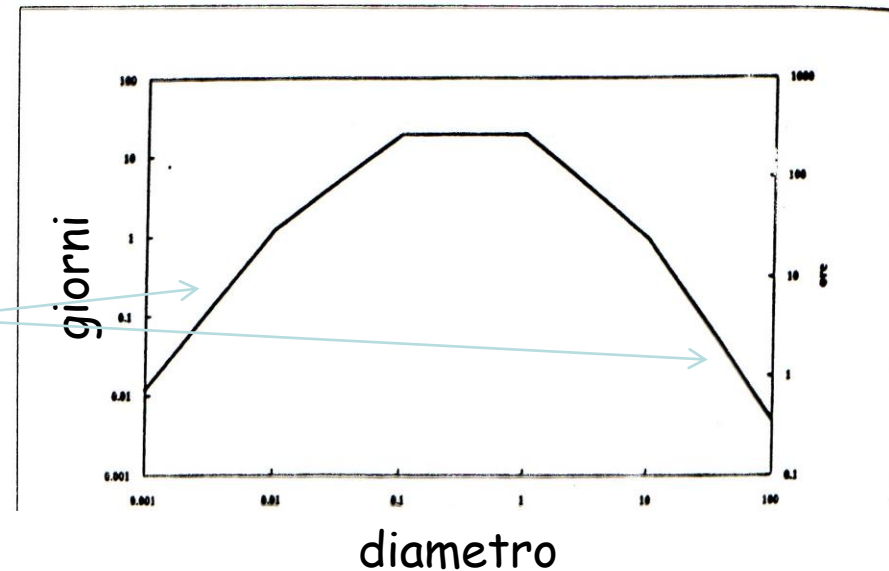
Si tratta di particelle minerali ed organiche con composizione chimica e morfologia variabili nel tempo, nello spazio e dipendenti dalla dimensione.

1° classe: nuclei di Aitken di dimensioni inferiori a $0.1 \mu\text{m}$.

2° classe: intervallo $0.1-1 \mu\text{m}$, dette particelle di accumulazione. Derivano dalla disgregazione di particelle più grandi, dalle attività antropiche o dall'aggregazione di particelle più piccole.

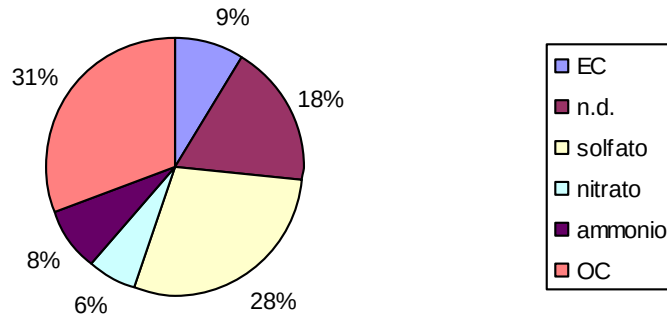
3° classe: particelle grossolane, dimensioni superiori a $1 \mu\text{m}$ in gran parte generate da processi meccanici.

Le dimensioni sono un aspetto fondamentale in quanto ne determinano il tempo di permanenza in atmosfera .
 Particelle molto piccole e molto grandi «vivono» le prime perché condensano in particelle più grandi, le seconde perché essendo pesanti tendono a depositarsi.

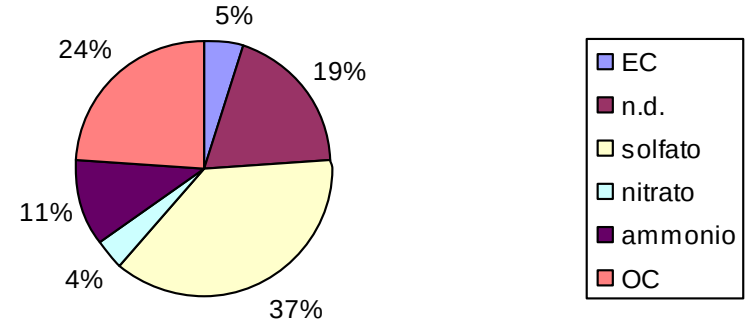


Distinguere le dimensioni è un aspetto fondamentale nella determinazione delle proprietà e della pericolosità della frazione del particolato considerato; le due frazioni principali, indicate di fianco hanno infatti composizione molto differente.

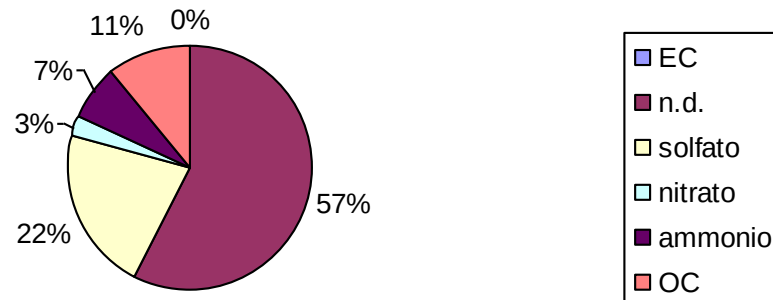
comp. aerosolo urbano



comp. aerosol continentale rurale



comp aerosol aree marine



Esempio di differenza di composizione dell'aerosol in dipendenza dalla sua provenienza.

Le diverse frazioni vengono indicate con la sigla PM (Particulate Matter) seguita dall'indicazione del diametro di riferimento: da un punto di vista legislativo le frazioni più importanti sono le PM_1 , $PM_{2.5}$ e PM_{10} (rispettivamente meno di 1, meno di 2.5 e meno di $10\ \mu m$).

Ciascuna di queste frazioni può avere origine primaria o secondaria:

Particolato primario:

emesso da fronti dirette, principalmente combustione oppure emissioni naturali (vulcani, incendi di boschi o foreste)

Particolato secondario:

Prodotto da reazioni fotochimiche e processi di ossidazione a carico delle emissioni di precursori antropogenici e naturali (NO_x , SO_x , VOC, ammoniaca, etc)

In generale è valida l'associazione:

Particelle primarie da emissioni antropiche



Frazioni sottili, PM_1 e $PM_{2.5}$

Particelle primarie da emissioni biogeniche

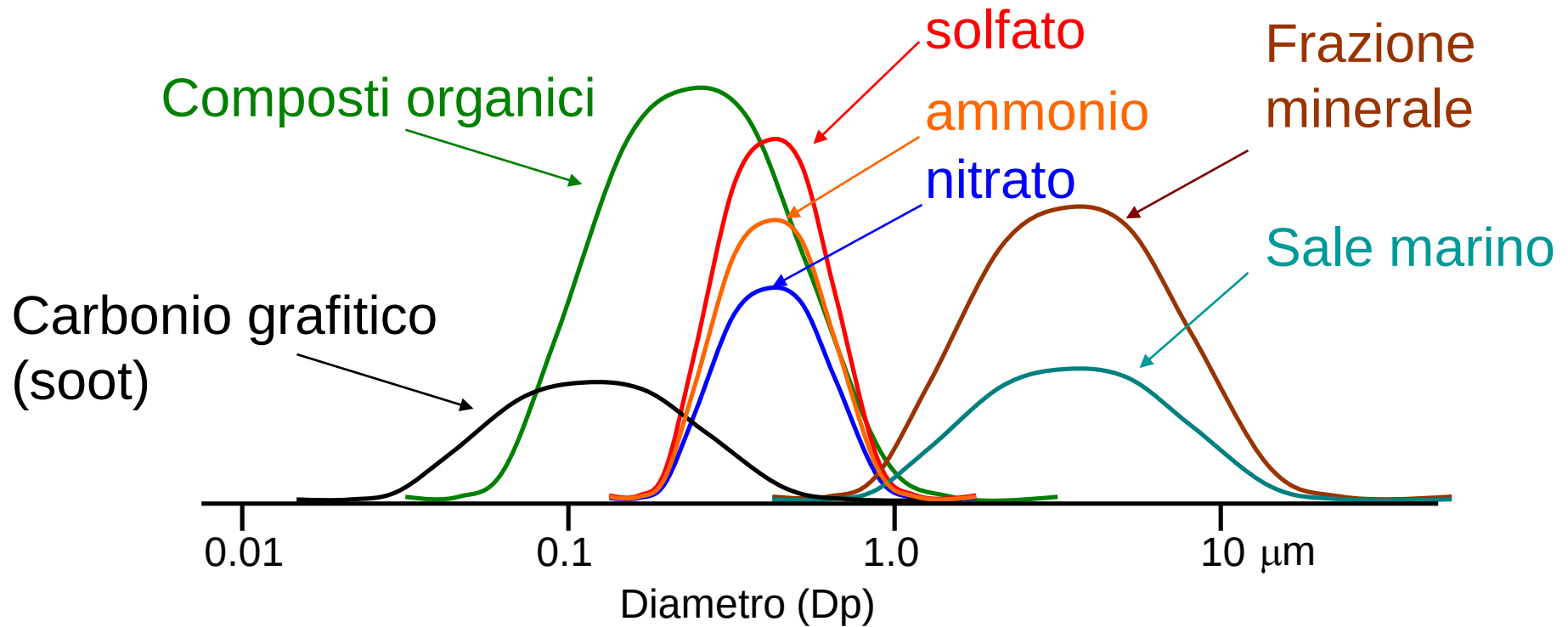


Frazioni grossolane, PM_{10}



Particelle secondarie

COSA CI ASPETTIAMO DI TROVARE



Componenti diversi presentano distribuzioni dimensionali differenti



Importanza della segregazione dimensionale nel campionamento

Gli elementi

La mappatura degli elementi presenti nelle diverse frazioni di polveri è fondamentale per la determinazione della pericolosità delle polveri stesse.

Na, Cl
Componente marina

Al, Si, Ca, Ti, Sr
Componente crostale

K, Zn, Rb
Combustione di biomasse

Zn, Pb, Cr, Ni, Mn, Cu, Cd
Processi industriali

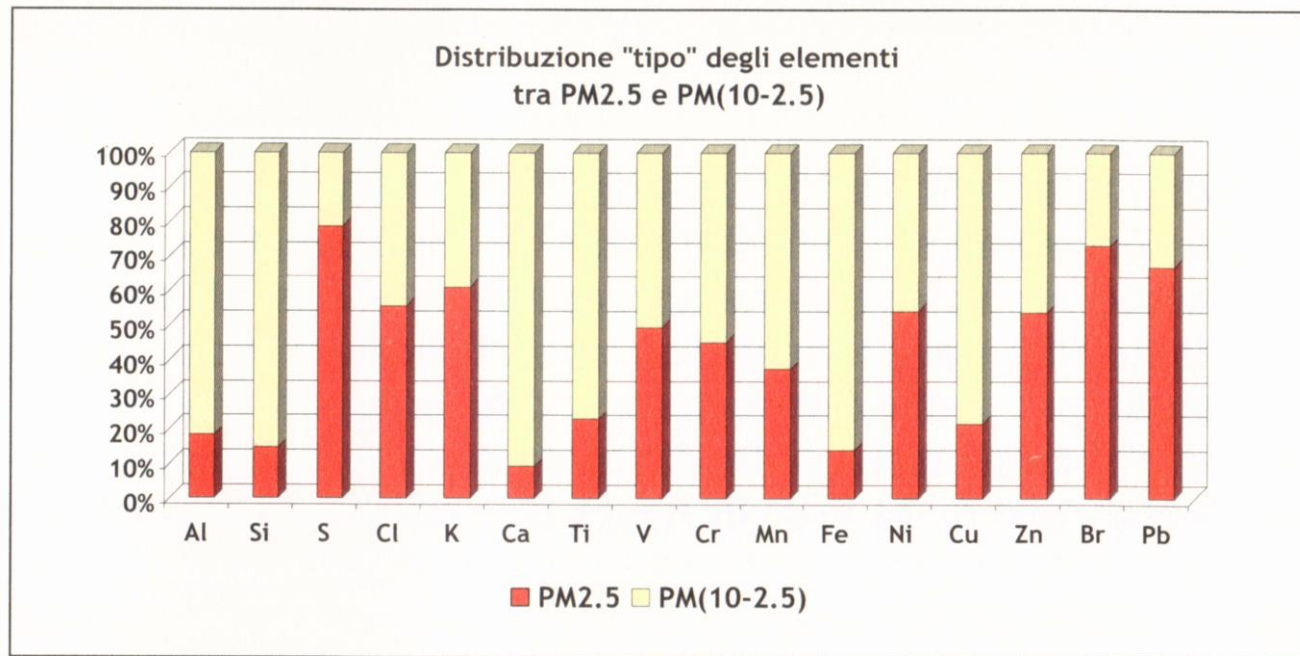
Zn, Ba, Cu, Sb
Derivano dall'usura di
pneumatici e freni

Gli elementi derivati dalle attività di tipo antropico caratterizzano le frazioni fini delle polveri, ossi a quelle ad elevate penetrazione nell'apparato respiratorio. Anche se hanno basse concentrazioni in atmosfera, si accumulano sulle polveri.

Gli elementi

Nell'elenco prima visto compaiono molti metalli tossici per l'uomo, immessi in atmosfera dai processi industriali.

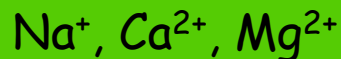
Hanno concentrazioni solitamente basse, ma possono accumularsi e persistere nell'ambiente, a seguito della loro deposizione sul terreno e nei bacini idrici. Il loro effetto sulla salute è molto legato alla dimensione delle particelle cui tendono a legarsi.



Il calcolo dei rapporti tra i componenti Ca/Ti , Si/Ca , Si/Fe , Al/Fe consentono di riconoscere la zona di provenienza.

La componente ionica del particolato

La componente ionica costituisce quantitativamente e qualitativamente, una importante frazione del particolato atmosferico, sia in aree urbane che remote. Rientrano in tale classe sia componenti di origine primaria che secondaria.



Fonti naturali: erosione crostale, spray marino, incendi forestali, trasporto eolico (primavera ed estate, Saharan dust)

Componente primaria



Fonti naturali e non: trasformazioni in atmosfera dei precursori gassosi provenienti da processi di combustione, emissioni da attività agricole, traffico

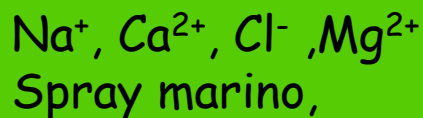
Componente secondaria



Fonti naturali e non: processi emissivi (combustione di biomasse) o attività biologiche marine

Componente organica

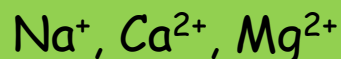
Caratterizza principalmente il particolato di dimensioni maggiori ad $1 \mu\text{m}$, sui quali pesa con percentuali variabili dall'1 al 10%, si raggiungono picchi del 50 % durante gli episodi di Saharan dust. Variazione stagionale.



$\text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ altri metalli erosione crostale, ma non solo!!

La componente ionica del particolato

La componente ionica costituisce quantitativamente e qualitativamente, una importante frazione del particolato atmosferico, sia in aree urbane che remote. Rientrano in tale classe sia componenti di origine primaria che secondaria.



Fonti naturali: erosione crostale, spray marino, incendi forestali, trasporto eolico (primavera ed estate, Saharan dust)

Componente primaria



Fonti naturali e non: trasformazioni in atmosfera dei precursori gassosi provenienti da processi di combustione, emissioni da attività agricole, traffico

Componente secondaria



Fonti naturali e non: processi emissivi (combustione di biomasse) o attività biologiche marine

Componente organica

Contribuisce significativamente alle frazioni più sottili, ed ha un forte impatto sia in termini di quantità che di effetti sulla salute. Deriva dai processi di ossidazione e foto- trasformazione delle componenti gassose. Si formano prima le forme acide che poi per reazione con il materiale solido alcalino produce i Sali. Complessivamente è costante nel tempo, ma le singole componenti variano con la stagione.



Proviene dagli ossidi di azoto. Poiché spesso si combina con lo ione ammonio, si ritrova anche nelle frazioni grossolane.



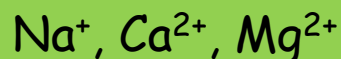
Deriva dall'ammoniaca, da fonti naturali (fissazione dell'N) ed antropiche (uso di fertilizzanti). Deriva anche dalla decomposizione del materiale organico, è quindi un indicatore di produttività.



Origine naturale primaria e secondaria ed antropica secondaria. Fonti primaria principali: erosione crostale dei minerali contenenti S che emissioni da sale marino. Le attività secondarie sono legate alla trasformazione dell' SO_2 da fonti antropiche o naturali. Questa componente aumenta in condizioni di smog fotochimico. Tempi di residenza lunghi

La componente ionica del particolato

La componente ionica costituisce quantitativamente e qualitativamente, una importante frazione del particolato atmosferico, sia in aree urbane che remote. Rientrano in tale classe sia componenti di origine primaria che secondaria.



Fonti naturali: erosione crostale, spray marino, incendi forestali, trasporto eolico (primavera ed estate, Saharan dust)

Componente primaria



Fonti naturali e non: trasformazioni in atmosfera dei precursori gassosi provenienti da processi di combustione, emissioni da attività agricole, traffico

Componente secondaria



Fonti naturali e non: processi emissivi (combustione di biomasse) o attività biologiche marine

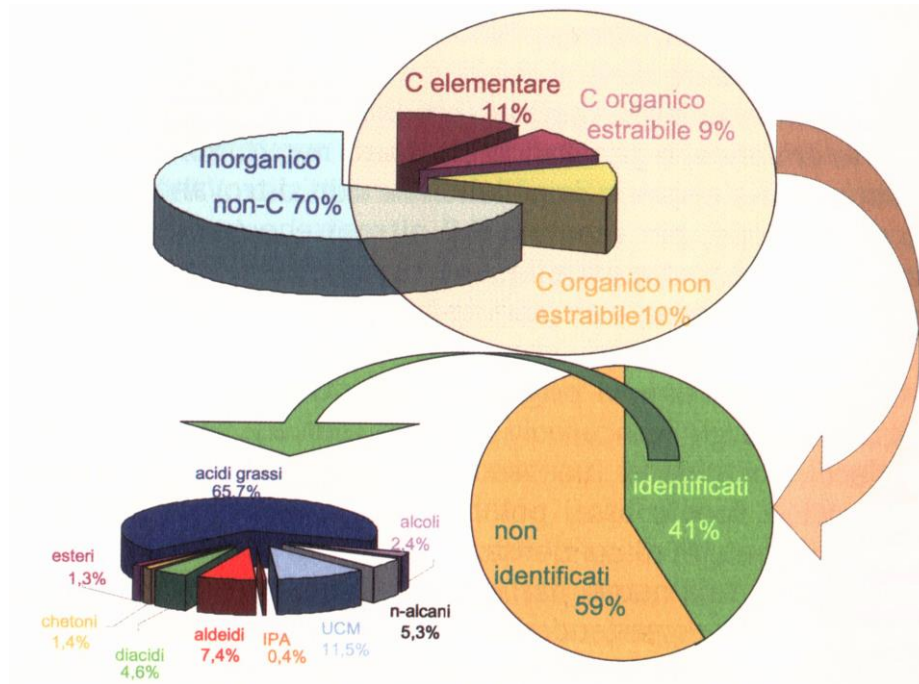
Componente organica



Sono i più abbondanti. Si originano da emissioni antropiche primarie e da processi di combustione di biomassa.

Sono prevalentemente di origine secondaria quindi caratterizzano il particolato fine, poiché possono formare anche Sali, si ritrovano anche nella frazione grossolana. Sono ubiquitari, si spostano su lunghe distanza, le impronte digitali sono variabili. Indicano sempre trasformazione di biomassa.

La componente carboniosa



La componente carboniosa ammonta a circa il 50% della massa totale. Nella analisi del C si distinguono le frazioni EC (carbonio elementare) ed OC (carbonio organico), con caratteristiche chimiche e fisiche molto differenti. A questi va poi aggiunta una piccola percentuale di carbonio inorganico (prevalentemente carbonato).

OC= primario (dai processi di combustione del materiale organico, emissioni biogeniche) e secondaria (conversioni gas-particella, condensazione ed adsorbimento chimico di molecole organiche)

EC= primario, emesso dalla combustione incompleta del C. viene indicato spesso come Black Carbon

Caratterizza soprattutto le frazioni fini del particolato. Ha una composizione molto complessa, contenendo moltissime specie. Le classi principali che è possibile riscontrare sono:

- 1- composti neutri non polari: alcani, alcheni lineari.
- 2- composti neutri a media polarità: IPA, nitro IPA, dibenzodiossine clorurate e PCDF.
- 3- specie neutre polari: composti carbonilici (aldeidi e chetoni), alcoli, droghe
- 4- frazione acida: acidi grassi, fenoli nitro e cloro derivati, ossiacidi, acido benzoico.

Ha struttura chimica simile alla grafite, con alcuni gruppi funzionali contenenti O, S, H, N. ha effetti negativi sulla salute, causa il *soiling* delle superfici. È molto importante anche per i suoi effetti sull'assorbimento della radiazione solare. È causa di degrado delle superfici lapidee in quanto catalizza le reazioni di ossidazioni (croste nere).