



Le componenti del particolato in atmosfera

Sommario:

1.1 Introduzione

1.2 Il Materiale Particolato - PM

1.3 I principali componenti del particolato

1.4 Le specie chimiche in tracce

1.1 Introduzione

Uno dei compiti fondamentali delle agenzie ambientali e degli enti di ricerca è quello di approfondire la conoscenza del comportamento degli inquinanti atmosferici, dei loro impatti sull'ambiente e sulla salute umana. Allo stesso modo è importante studiare ed analizzare i processi che influenzano nel loro complesso la qualità dell'aria delle città e regioni italiane ed europee.

L'obiettivo del presente documento è comprendere da cosa è composto ciò che viene definito genericamente "particolato atmosferico", di cui normalmente viene espresso il solo valore di massa per verificarne il rispetto dei limiti di legge (D.Lgs. 155/2010; <https://www.camera.it/parlam/leggi/deleghe/testi/10155dl.htm>). Il tentativo è quello di capire meglio le dinamiche di formazione delle particelle, della loro diffusione e di identificarne l'origine in relazione alle diverse sorgenti emmissive, il tutto a supporto della cittadinanza e delle politiche volte alla tutela della salute e dell'ambiente.

1.2 Il Materiale Particolato - PM

Materiale Particolato (PM, dall'inglese Particulate Matter) è un termine che comprende particelle solide e liquide che si trovano in atmosfera (<http://www.eea.europa.eu/maps/ozone/resources/glossary/pm>), la cui dimensione e composizione può variare ampiamente in funzione della loro origine, del tempo di permanenza in atmosfera o delle condizioni meteorologiche. L'acronimo "PM" è sempre accompagnata dall'indicazione delle dimensioni delle particelle a cui ci si riferisce: ad esempio con il termine "PM10" si fa riferimento alle particelle raccolte con un sistema di selezione, stabilito dalla norma (UNI EN 12341/2001), con un diametro aerodinamico medio fino a 10 µm; analogamente il "PM2.5" considera le particelle con un diametro aerodinamico fino a 2.5 µm raccolte secondo la norma UNI EN 14907/2005. Perciò il PM10 contiene al suo interno il PM2.5, cioè le particelle con diametro fino a 2.5 µm, più le particelle con diametro compreso tra 2.5 e 10 µm.

La legge attualmente in vigore (<https://www.camera.it/parlam/leggi/deleghe/testi/10155dl.htm>) prevede che venga monitorata solo la concentrazione in massa del PM10 (con un limite giornaliero di 50 µg/m³ da non superare per più di 35 volte in un anno e un valore limite medio annuo di 40 µg/m³) e del PM2.5 (con un valore medio annuo da non superare di 25 µg/m³), tuttavia gli studi dedicati all'analisi dell'aerosol atmosferico possono considerare anche frazioni diverse, come ad esempio il PM1 o il PM0.1.

Le particelle possono essere emesse direttamente tal quali in atmosfera, provenendo sia da sorgenti naturali (come l'erosione del vento, eruzioni vulcaniche, spray marino, ecc.), sia da sorgenti antropiche (ad es. combustioni legate al traffico, all'industria, ecc.). In tal caso il particolato viene denominato come "primario".

Si definisce particolato "secondario" quello che, invece, si forma direttamente in atmosfera per condensazione o trasformazione in atmosfera di gas presenti in aria (precursori).

Il particolato secondario

Approfondimento

Il particolato atmosferico è un sistema disperso di particelle solide e liquide che si trovano in sospensione in atmosfera (aerosol). Può essere primario o secondario.

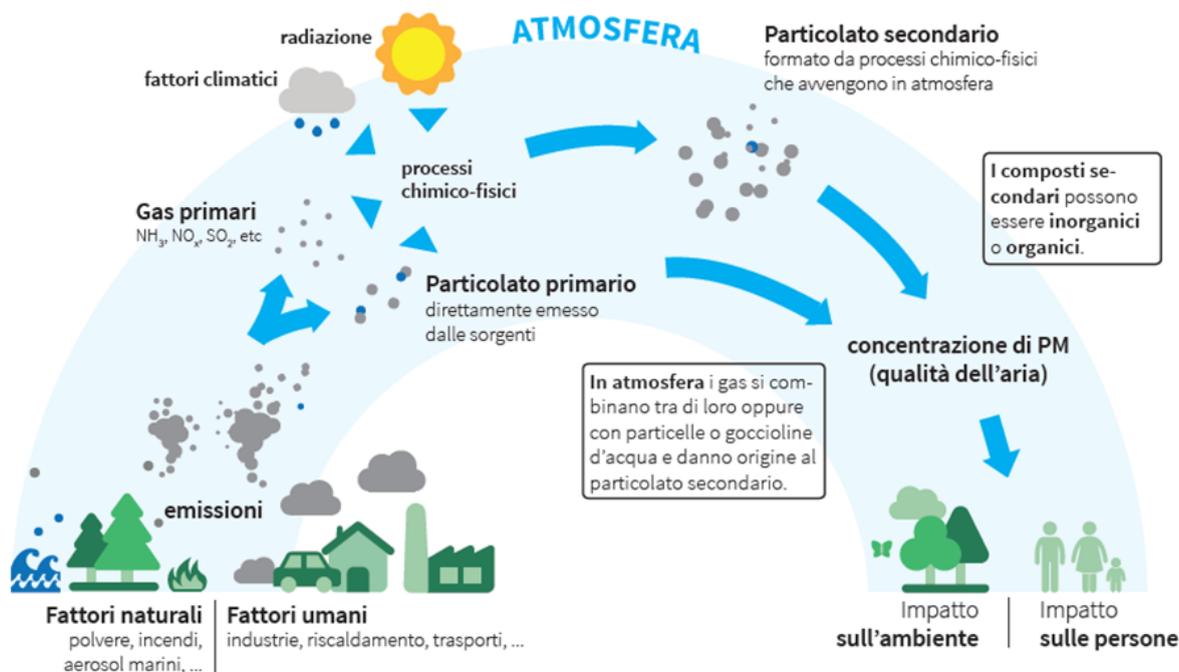


Immagine da Arpa Emilia-Romagna - "La qualità dell'ambiente in Emilia-Romagna - Dati ambientali 2016".

La composizione del particolato nel suo complesso dipende dalla quantità di specie primarie e secondarie, dalle sorgenti che hanno concorso a formarlo, dal tempo che ha trascorso in atmosfera e dalle condizioni meteorologiche (come l'umidità, la radiazione solare o la capacità di rimescolamento degli strati d'aria). Alcune sostanze sono presenti in quantità relativamente alta e concorrono in modo importante alla composizione della massa totale del PM (come ad esempio l'ammonio), altre sono presenti in tracce (come alcuni metalli) e spesso a concentrazioni troppo basse per poter essere quantificate o identificate, sono cioè inferiori al limite analitico strumentale.

1.3 I principali componenti del particolato

1.3.1 Composti del carbonio (frazione carboniosa)

Uno degli elementi maggiormente presenti nel particolato in atmosfera è il carbonio, la parte di massa attribuibile ad esso è definita come “frazione carboniosa”.

Esso si presenta principalmente legato solo a se stesso, come nella fuliggine, oppure legato anche ad altri elementi per costituire molecole definite “organiche”. Nella pratica analitica queste due quantità vengono definite e quantificate in base a caratteristiche specifiche (come l’inerzia termica), oppure tenendo conto del metodo di misura utilizzato.

Il **carbonio elementare (EC)** può essere considerato come una sostanza contenente solo atomi di carbonio, non legati ad altri elementi, sebbene non esista una definizione unica e condivisa. Nell’analisi di aerosol atmosferico viene formalmente associato alla fuliggine prodotta dalle combustioni incomplete (soot) ed è quantificato tramite analisi termo-ottiche e identificato come la frazione di aerosol carbonioso che resiste all’ossidazione fino a 350-400°C. Essenzialmente è un inquinante primario, emesso cioè direttamente dalla sorgente tal quale: di solito deriva da sorgenti antropiche.

Spesso il carbonio elementare viene associato al **black carbon (BC)** anche se non c’è perfetta sovrapposizione tra i due. Anche per il BC non c’è una definizione ufficiale ma può essere inteso come l’insieme delle specie carboniose in grado di assorbire la radiazione luminosa nello spettro visibile. EC e BC sono descritti da differenti proprietà termiche e ottiche.

Il **carbonio organico (OC)** indica invece la quantità di carbonio presente nel PM che forma le cosiddette “specie organiche”, è legato cioè con altri atomi di carbonio, idrogeno, ossigeno, zolfo, azoto, fosforo, cloro o altro. Comprende molti composti con caratteristiche (come volatilità, polarità, reattività) anche molto diverse.

Il carbonio organico presente sulle particelle comprende un insieme di sostanze primarie, emesse direttamente sia da sorgenti antropiche che naturali, e di sostanze secondarie, formatisi cioè in atmosfera per ossidazione, condensazione o, più in generale, trasformazione di composti pre-esistenti o precursori gassosi (come i cosiddetti COV cioè i composti volatili del carbonio).

Le principali sorgenti di OC primario sono le combustioni naturali o antropiche di biomassa, le combustioni di combustibili fossili (industria, trasporti, etc.) e il materiale biologico. L’OC secondario si può invece formare a seguito dell’ossidazione fotochimica di altri inquinanti precursori volatili (COV).

L’insieme delle sostanze organiche primarie può essere definito come **aerosol primario organico (POA: Primary Organic Aerosol)**; la frazione secondaria è identificata con il nome **aerosol secondario organico (SOA: Secondary Organic Aerosol)**.

La quantificazione del carbonio organico presente nel PM però non rappresenta l’esatta quantità di massa di particolato espressa dalla somma delle sostanze organiche. Quella quantità, definita materia organica (OM: Organic Matter), deve infatti tenere conto, oltre che degli atomi di carbonio, anche degli altri atomi presenti nelle molecole organiche. La stima dell’apporto totale delle sostanze organiche alla massa del particolato si può ottenere moltiplicando la quantità OC per un valore che può essere misurato sperimentalmente con

alcune tecniche avanzate o, più comunemente, stimato o ricavato dalle pubblicazioni scientifiche internazionali (ad es. https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4449935/pdf/11869_2015_Article_338.pdf).

1.3.2 Composti ionici inorganici

La frazione ionica (atomi o molecole che hanno una carica elettrica positiva o negativa) inorganica del PM comprende alcune delle sostanze che concorrono a comporre una parte importante della massa, e poi altre specie in concentrazione minore. Gli ioni principali (nitrato, solfato e ammonio) hanno tutti origine secondaria, derivano cioè da gas precursori che reagiscono in atmosfera.

Con il termine **NO_x** viene indicato genericamente l'insieme dei due più importanti ossidi di azoto responsabili dell'inquinamento atmosferico, ossia il monossido di azoto (NO) e il biossido di azoto (NO₂). Il biossido di azoto è tra i precursori gassosi che portano alla generazione di frazioni significative di PM10 e PM2.5.

Il **monossido di azoto (NO)** si forma principalmente per reazione dell'azoto contenuto nell'aria (circa il 78% dell'aria atmosferica è appunto costituita da azoto) con l'ossigeno atmosferico in processi che avvengono ad elevata temperatura (combustioni). Il **biossido di azoto (NO₂)** si forma prevalentemente dall'ossidazione in atmosfera del monossido di azoto (NO) e solo in parte viene emesso direttamente. Le principali sorgenti di NO ed NO₂ sono legate alle attività umane e riguardano i processi di combustione (gas di scarico dei veicoli a motore, gli impianti di riscaldamento, combustione di legna e alcuni processi industriali).

Il **nitrato (NO₃⁻)** è uno ione con carica negativa. È un inquinante secondario, prodotto in atmosfera per trasformazione degli ossidi di azoto (NO, NO₂, altro). È tra i più importanti componenti secondari che caratterizzano il PM in inverno in molte aree.

Gli **ossidi di zolfo** sono genericamente indicati come **SO_x**. Vengono prodotti dalla combustione dei materiali contenenti zolfo e sono principalmente biossido di zolfo (SO₂) e, in quantità molto minore, triossido di zolfo (SO₃). Lo zolfo può essere immesso in atmosfera anche come H₂S, H₂SO₃ e H₂SO₄ oltre ai diversi solfati. Questi inquinanti gassosi possono avere origine sia naturale che antropica. Le fonti naturali sono principalmente le eruzioni vulcaniche e il mare, mentre l'origine antropica è conseguenza della combustione in impianti domestici o nelle centrali termoelettriche. Il traffico veicolare contribuisce in minima parte rispetto alle fonti fisse. Gli ossidi di zolfo in atmosfera possono reagire producendo lo ione **solfato (SO₄²⁻)** che concorre a comporre la frazione secondaria del particolato. Di solito è diffuso omogeneamente nello spazio e nelle stagioni, infatti è spesso considerato legato a un fondo sovraregionale o continentale.

L'**ammoniaca (NH₃)** è un gas immesso in atmosfera per oltre il 90% dall'agricoltura (allevamenti zootecnici e utilizzo di fertilizzanti) secondo l'inventario nazionale delle emissioni

(<https://www.isprambiente.gov.it/files2021/pubblicazioni/rapporti/rapp-342-2021.pdf>). In misura molto minore può derivare da trasporti stradali, smaltimento dei rifiuti, combustione della legna e combustione di combustibili fossili. Anche se nella vigente normativa (<https://www.camera.it/parlam/leggi/deleghe/testi/10155dl.htm>) non è previsto il suo

monitoraggio in aria ambiente, gioca un ruolo importante in quanto partecipa al ciclo dell'azoto, contribuisce alla neutralizzazione di acidi e partecipa alla formazione di particolato atmosferico. La trasformazione dell'ammoniaca in atmosfera porta alla formazione dello ione **ammonio (NH_4^+)** che è un inquinante secondario presente nel PM. L' NH_3 infatti reagisce con gli acidi, in particolare l'acido nitrico e l'acido solforico, portando alla formazione rispettivamente di nitrato d'ammonio e solfato d'ammonio, due sali inorganici che sono presenti nel particolato atmosferico in concentrazioni rilevanti.

La somma di questi ioni viene spesso definita come **aerosol secondario inorganico (SIA, Secondary Inorganic Aerosol)**.

La frazione ionica comprende, oltre ai tre ioni precedenti (cioè nitrato, solfato, ammonio), anche altre specie spesso in concentrazione inferiore, che possono essere sia primarie che secondarie e possono derivare da sorgenti antropiche o naturali.

In particolare, fra questi ci sono:

- il **calcio (Ca^{2+})**: deriva principalmente dalla componente crostale e può essere trovato nel particolato come conseguenza dell'erosione del vento o della risospensione dovuta al passaggio di automezzi. Poiché è presente nella terra e nei materiali da costruzione, può provenire anche da sorgenti puntuali, come ad esempio le attività agricole, cave, o lavori di edilizia.

- lo **ione potassio (K^+)**: come il calcio, è un elemento che può essere presente nel materiale crostale eroso dal vento o risospeso in aria dal passaggio veicolare. D'inverno però deriva principalmente da una sorgente antropica, vale a dire l'utilizzo di biomassa per il riscaldamento domestico.

- il **sodio (Na^+)** e il **cloro (Cl^-)** sono comunemente legati al fenomeno dello spray marino, si trovano cioè nel particolato in atmosfera a seguito della formazione di micro-goccioline di acqua marina, generate ad esempio dal moto ondoso. Il Sodio può avere anche un'origine legata alla componente crostale, mentre il Cloro può derivare da sorgenti antropiche, quali le attività industriali o il trattamento dei rifiuti.

1.4 Le specie chimiche in tracce

Le specie chimiche riportate nel capitolo precedente sono comunemente presenti nel PM in concentrazioni rilevanti, possono arrivare a comporre singolarmente da pochi punti percentuali della sua massa fino a quasi il 50% di essa.

L'aerosol, però, è composto da numerosissime altre specie che, pur non incidendo singolarmente in modo significativo sulla composizione della massa del PM, possono avere una importanza rilevante, ad esempio, perché indicative della provenienza da specifiche sorgenti, o perché nocive per salute o ambiente. Queste specie in tracce si trovano spesso in concentrazioni di pochi nanogrammi (cioè miliardesimi di grammo), o frazioni di essi, per metro cubo di aria campionata.

1.4.1 Specie organiche

Le sostanze organiche presenti nel particolato sono molte e altamente variegata, sia per quanto riguarda la loro origine che per le loro caratteristiche chimico-fisiche. Possono essere primariamente emesse da sorgenti antropiche (come gli idrocarburi dal traffico) o naturali (come i terpeni dalle piante), oppure possono formarsi in atmosfera partendo da sostanze organiche volatili (COV). Alcune possono derivare da processi differenti in atmosfera: gli alcani lineari con numero dispari di atomi di carbonio possono avere una origine antropica primaria (dai combustibili fossili) o biogenica secondaria (per degradazione di acidi grassi biogenici).

Esiste anche un insieme di sostanze organiche che non è possibile risolvere nelle singole specie e che, per analogia con le sostanze umiche presenti nei terreni, vengono definite HULIS (Humic-Like Substances): possono derivare da sorgenti antropiche come la combustione di biomassa oppure, in seguito alla loro permanenza sul particolato, possono continuare a subire trasformazioni in seguito all'azione ossidante dell'atmosfera, fino a diventare molto diverse da come erano quando originariamente emesse (es. <https://acp.copernicus.org/articles/6/729/2006/>).

1.4.1.1 IPA

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono sostanze prodotte da combustioni incomplete ed hanno un'origine sostanzialmente antropica. Hanno effetti nocivi per l'ambiente e per la salute e sono considerati probabili cancerogeni per l'uomo (tabella 2 della IARC), se non certi come il benzo(a)pirene (tabella 1 della IARC, <https://monographs.iarc.who.int/agents-classified-by-the-iarc/>).

La legge (D.Lgs. 155/10) prevede la misura nell'aerosol per almeno sette di essi [benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, indeno(1,2,3-cd)pirene, dibenzo(a,h)antracene, benzo(a)pirene] ponendo un valore limite medio annuo per il benzo(a)pirene di 1 ng/m³.

Oltre agli IPA, esistono molte altre specie che possono essere identificate nel particolato con le opportune tecniche di indagine come gli alcani, gli acidi carbossilici, le ammine, gli opani. Queste specie, a causa della natura reattiva dell'atmosfera, possono subire ulteriori trasformazioni una volta condensati sul particolato rendendo maggiormente difficile la loro identificazione.

1.4.1.2 Levoglucosano

Tra le diverse specie organiche, una che comunemente viene trovata - singolarmente - a concentrazione più alta (spesso anche superiore ad $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ d'inverno) è il levoglucosano. Questa sostanza spesso viene analizzata nell'aerosol, anche se non è previsto dalla norma vigente, perché è un tracciante specifico (marker) di una determinante sorgente, la combustione di biomassa. Il **levoglucosano** è un anidro-zucchero, cioè uno zucchero che ha perso una molecola d'acqua e deriva dalla **combustione incompleta** della cellulosa presente nelle piante.

La combustione di biomassa produce inquinanti diversi, sia sotto forma di gas che di particolato, il levoglucosano è però solo un particolare componente minoritario emesso da questo processo: il suo peso in massa non è dunque di per sé sufficiente a permettere di quantificare il contributo al PM di questa sorgente emissiva, ma permette di riconoscerne l'andamento nel tempo e nello spazio.

1.4.2 Specie inorganiche

Gli ioni riportati nei capitoli precedenti non sono le sole specie inorganiche presenti nel particolato atmosferico. In esso si ritrovano infatti molti altri elementi in tracce (soprattutto metalli e metalloidi). La normativa vigente (<https://www.camera.it/parlam/leggi/deleghe/testi/10155dl.htm>) prevede che nel PM10 vengano monitorati quattro metalli: arsenico, nichel, cadmio e piombo. In ogni caso, è possibile quantificarne molti altri che possono fornire informazioni utili alla comprensione dell'origine e all'andamento del PM. Ad esempio l'alluminio e il silicio sono elementi caratteristici della componente terrigena e possono aiutare ad identificare fenomeni meteo-fisici, quali il trasporto di sabbie desertiche.