

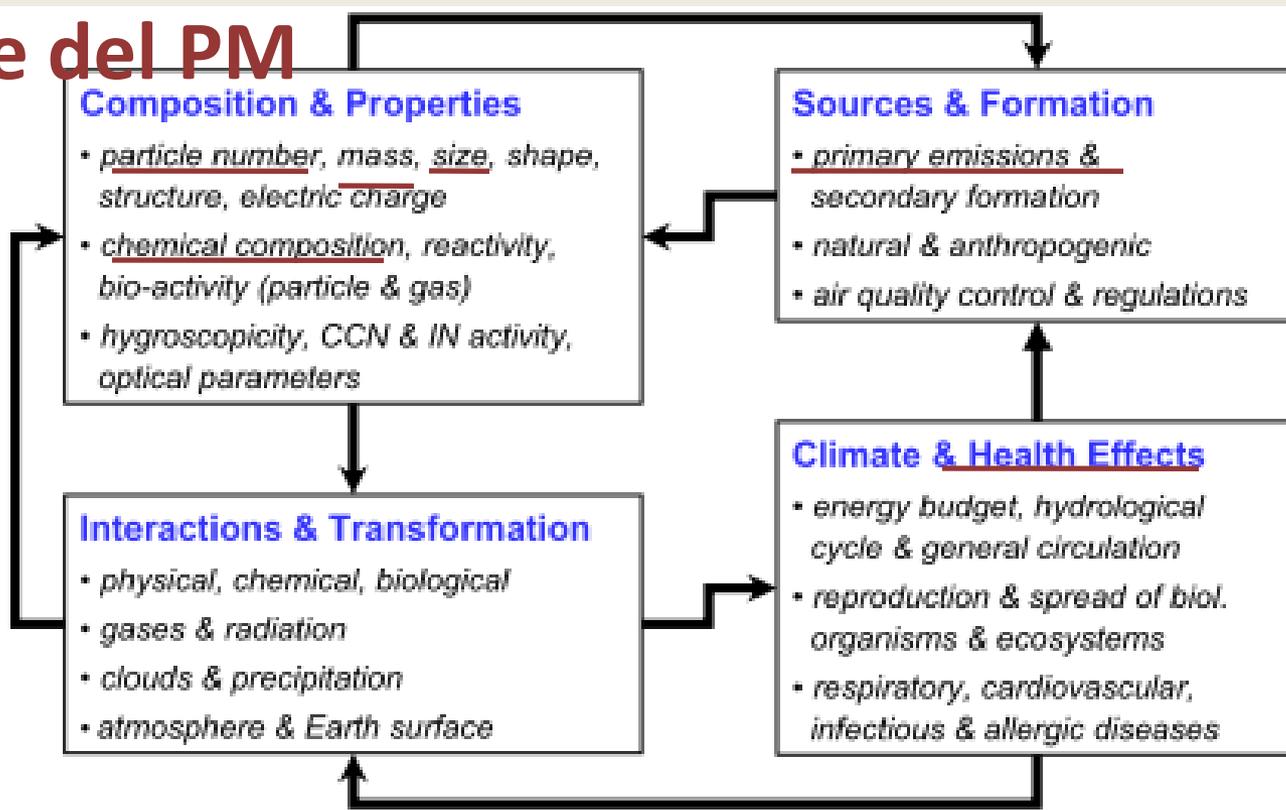
ANALISI E MODELLAMENTO DELLE SORGENTI E DEGLI EFFETTI DELL'INQUINAMENTO DA PARTICOLATO ATMOSFERICO

*P. Barbieri, G. De Gennaro, A. Demarinis, L. Ferrero, A.
Marzocca, E. Papa, F. Passarini, M.G. Perrone, A.
Piazzalunga, G. Sangiorgi, G. Settimo, M. Tutino, I. Vassura*

Il particolato atmosferico (PM) e la complessità del problema.....

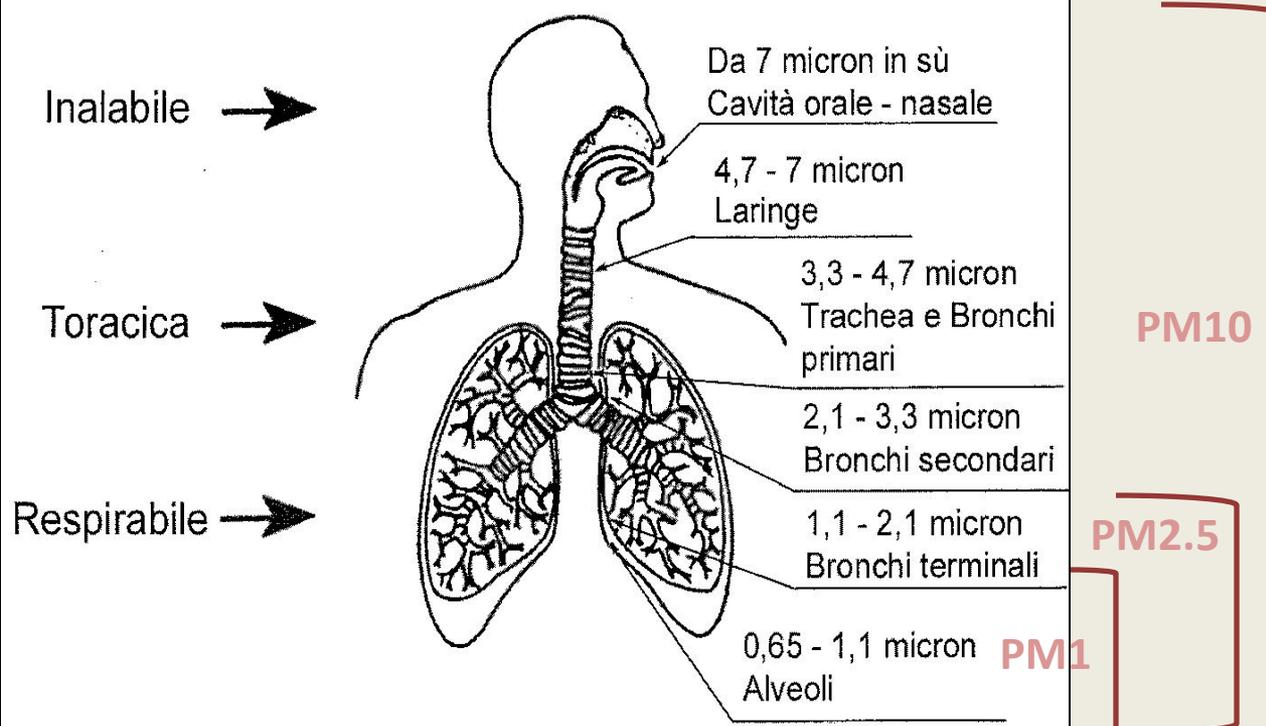
Proprietà chimico/
fisiche del PM

Sorgenti



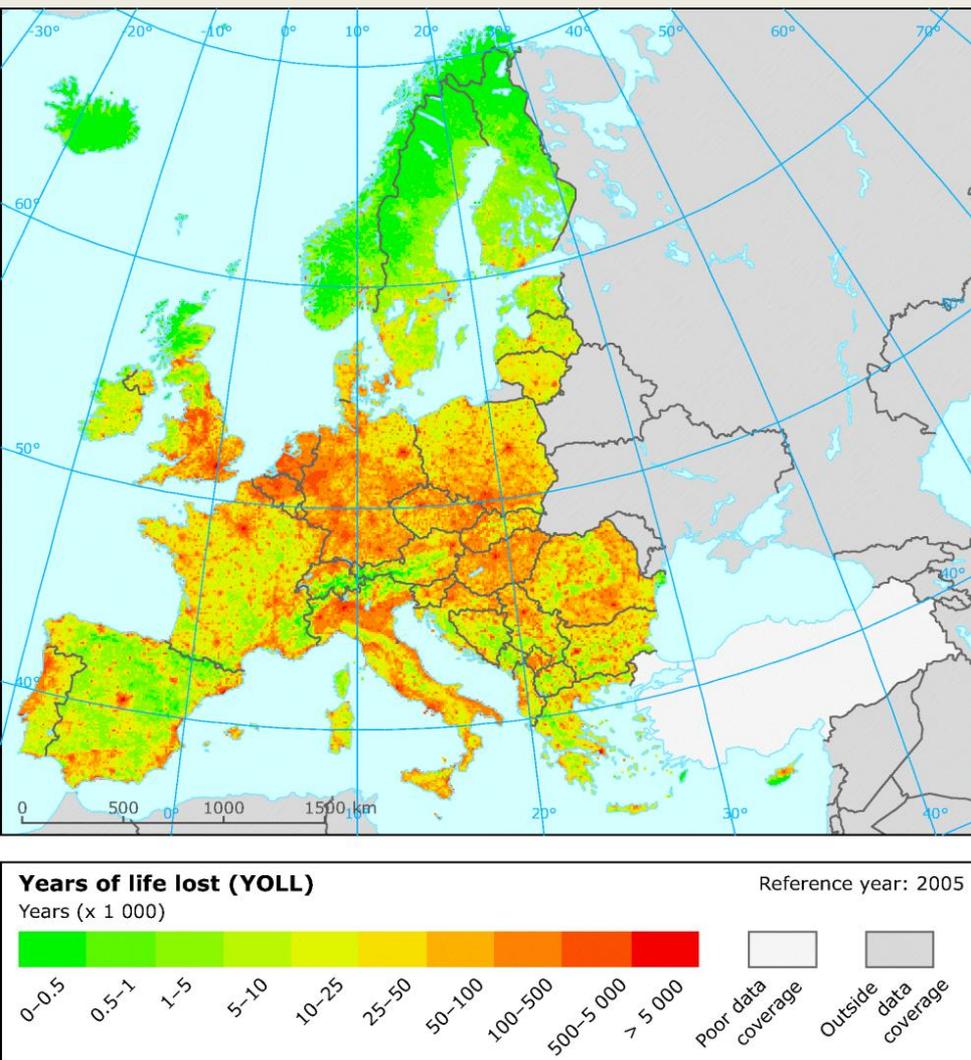
Effetti

Livello di penetrazione delle diverse granulometrie di particolato nell'apparato respiratorio umano



EFFETTI SULLA SALUTE

Estimated years of life lost (YOLL) in reference year 2005 attributable to long-term PM2.5 exposure.



Fonte: European Environmental Agency EEA.

PM e COMPOSIZIONE CHIMICA

Risultati di uno studio europeo (Putaud JP et al., Atmospheric Environment; 44, 1308-20)

Composizione chimica principale del PM2.5:

Mineral dust: 2-10% (20-30% per il PM10)

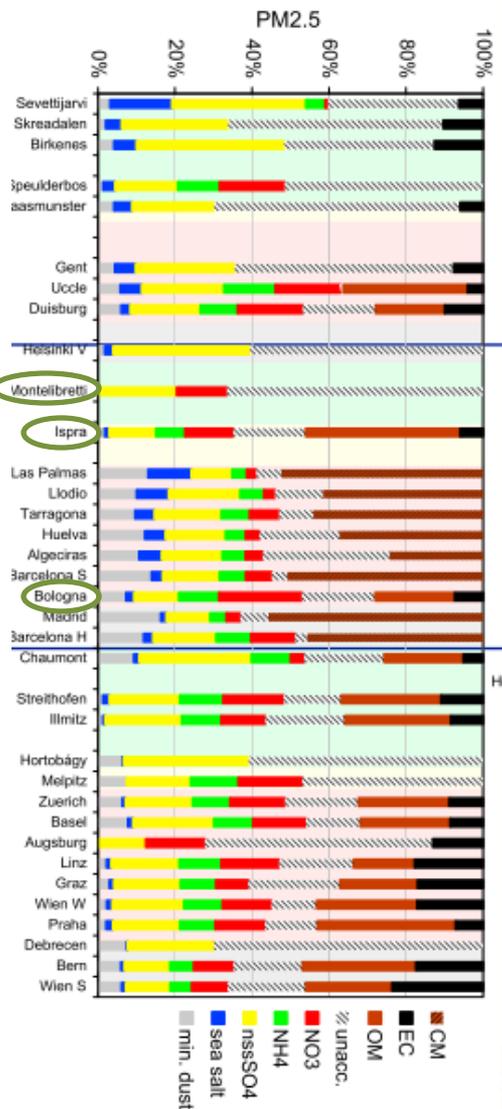
Solfati SO_4^{2-} : 15-30 %

Nitrati NO_3^- : 10-20%

Ammonio NH_4^+ : 5-10%

Organic matter OM: 20-50%

Elemental carbon EC: 3 -20 %



COMPOSTI IN TRACCIA

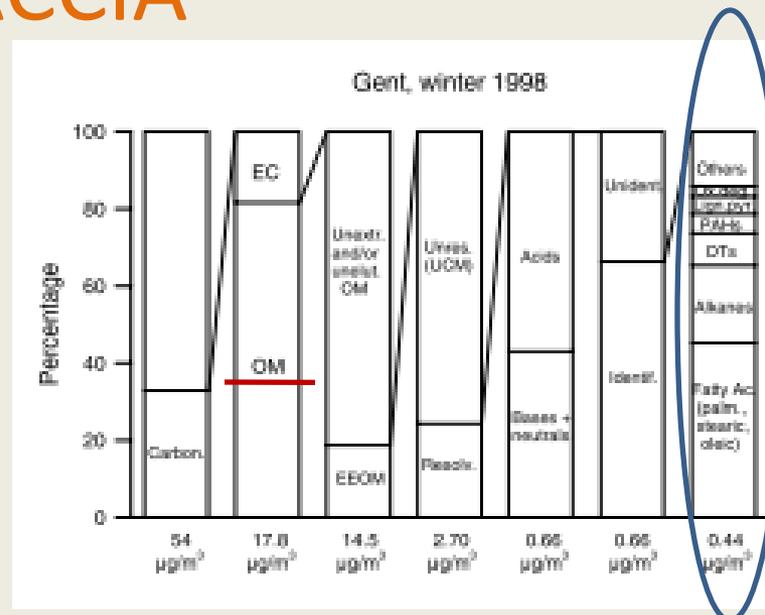
Composti organici

Organic matter OM: 20-50%
del PM2.5 ,ma....

.....< 10% caratterizzato a livello
molecolare

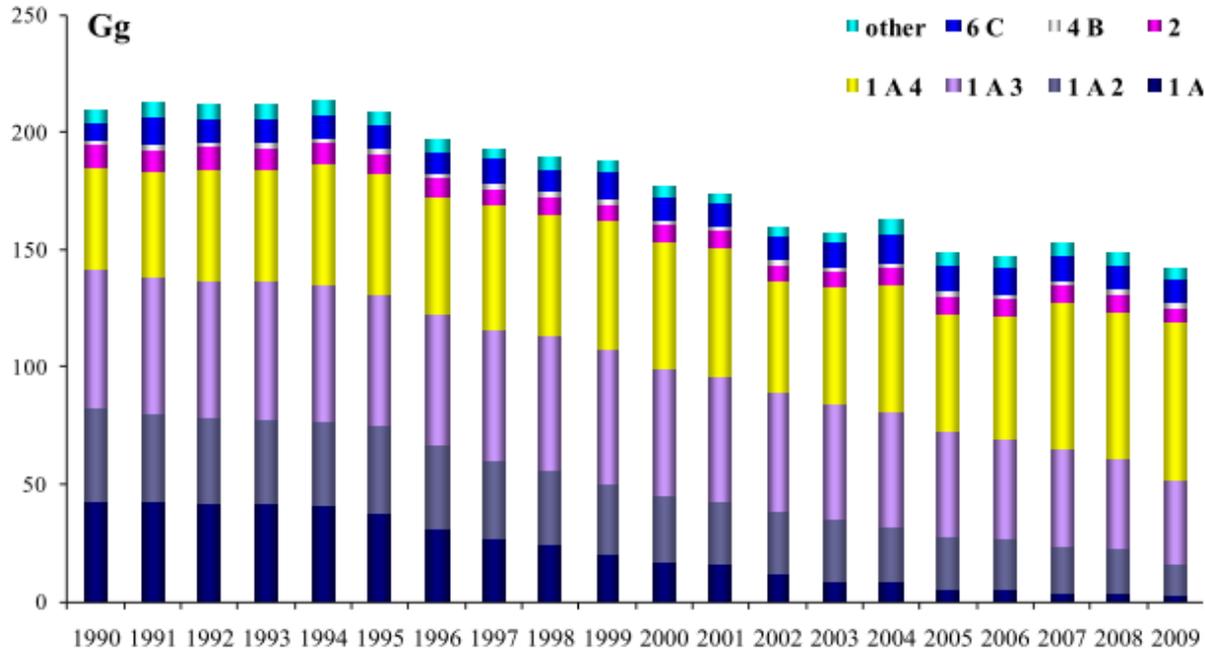
(levoglucosano, cellulosa, acidi a catena lineare saturi e insaturi, acidi policarbossilici aromatici, alcani, IPA, ossiIPA, nitroIPA, DDT, bisphenol A...)

La caratterizzazione della frazione organica del PM è uno dei principali argomenti di ricerca per la caratterizzazione chimica del PM. Sorgenti primarie (es. IPA) e secondarie (composti ossidati, es. ossiIPA)

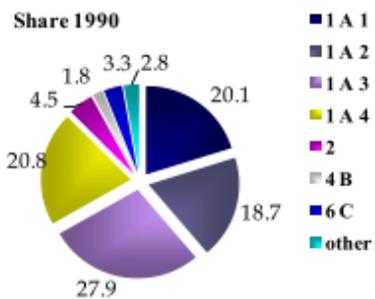


Kubatova A., Vermeylen R., Claeys M. Organic compounds in urban aerosols from Gent, Belgium: Characterization, sources, and seasonal differences. (2002) Journal of Geophysical Research

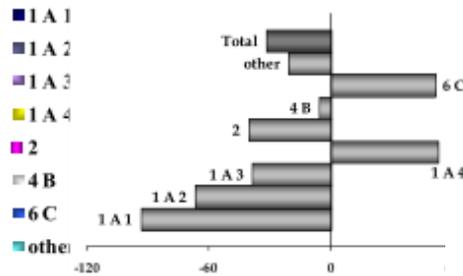
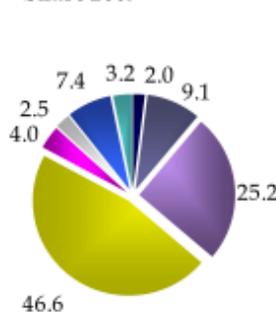
Emissioni atmosferiche nazionali di PM2.5 (trend dal 1990 al 2009)



Sector	Source
1 A1	Combustion in energy and transformation industries
1 A2	Combustion-Industry
1 A3	Road Transport
1 A4	Non-industrial combustion plants. Residential-public-commercial sector
2	Industrial processes
4 B	Agriculture
6 C	Waste



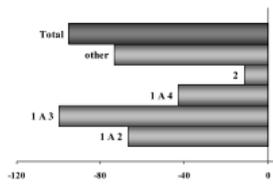
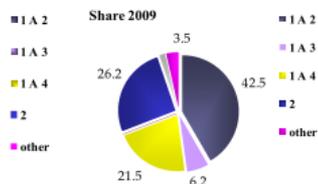
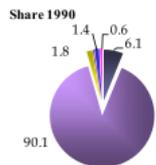
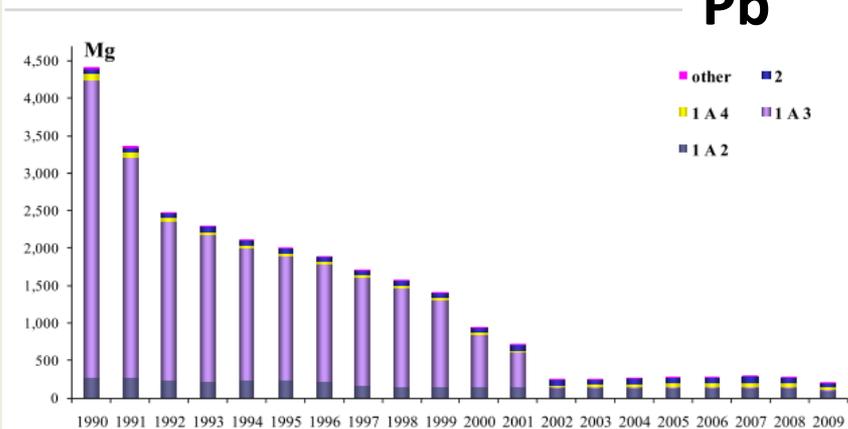
Share 2009



Fonte: Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale ISPRA; Informative Inventory Report 2011

Emissioni atmosferiche di metalli pesanti presenti in fase particolata (1990-2009)

Pb



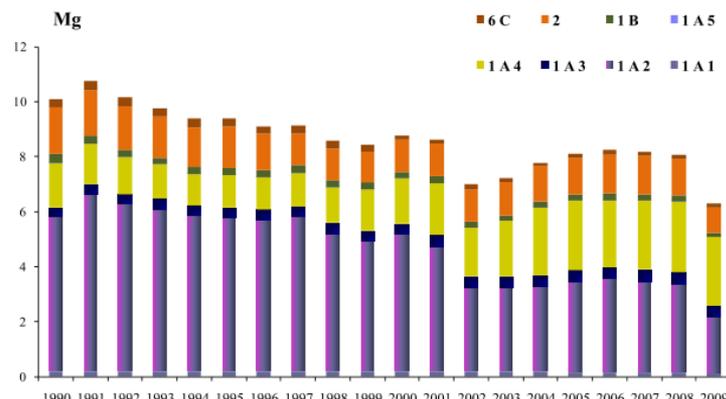
Sector	Source
1 A1	Combustion in energy and transformation industries
1 A2	Combustion-Industry
1 A3	Road Transport
1 A4	Non-industrial combustion plants.
1 A5	Industrial processes
1 B	Fugitive emission from fuels
2	Industrial processes
6 C	Waste

Cd ↓

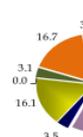
Pb ↓

Cd ↑

Mg



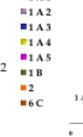
Share 1990



Share 2009



Total

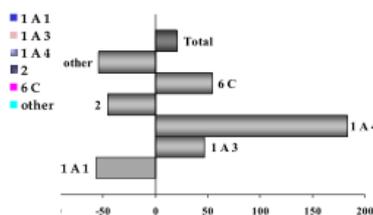
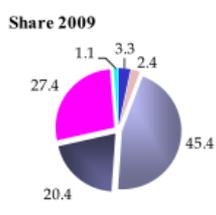
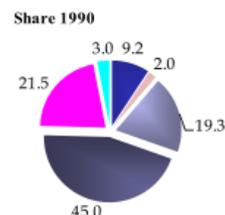
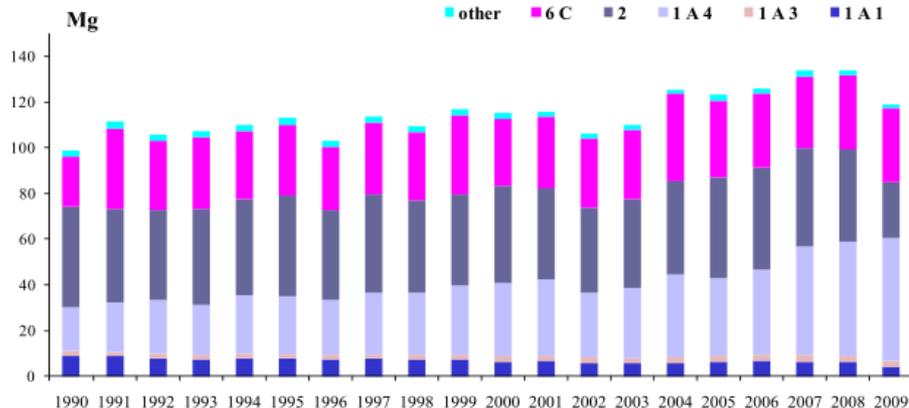


Cd

Fonte: Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale ISPRA; Informative Inventory Report 2011

Emissioni atmosferiche di idrocarburi policiclici aromatici presenti sia in fase gassosa che particolata (1990-2009)

IPA



Sector	Source
1 A1	Combustion in energy and transformation industries
1 A3	Road Transport
1 A4	Non-industrial combustion plants.
2	Industrial processes
6 C	Waste treatment and disposal

Fonte: Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale ISPRA; Informative Inventory Report 2011

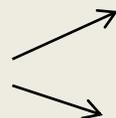
QUALI SORGENTI PRIMARIE

- Aree urbane e traffico veicolare
- Ambienti e sorgenti indoor
- Aree industriali
- Combustione di biomasse
- Trattamento dei rifiuti
- altre sorgenti antropiche (es. aree portuali e traffico marino, aeroporti..)
- sorgenti naturali (es. polvere del suolo, Saharian dust, particolato biogenico.....)



● Aree urbane e traffico veicolare

La sorgente traffico



Emissioni dirette: ***emissioni da combustione + abrasione freni, pneumatici, asfalto***

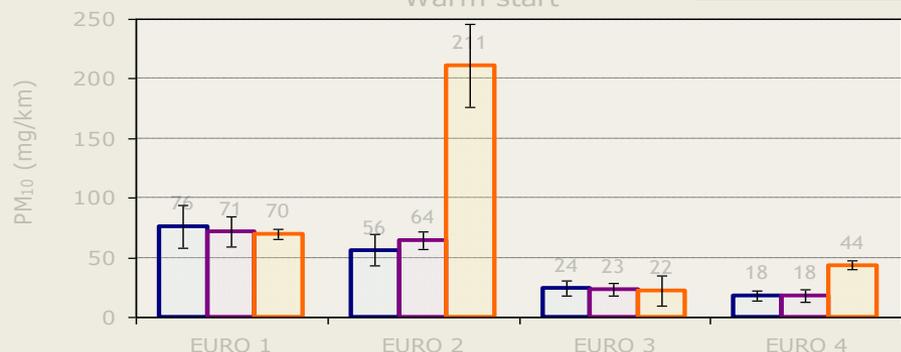
Emissioni indirette: ***risospensione della polvere della strada*** al passaggio degli autoveicoli

Emissioni da combustione diesel, per veicoli a diverso livello omologativo e cicli di guida (TI,UDC, EUDC). Misure sperimentali, test su banco dinamometrico



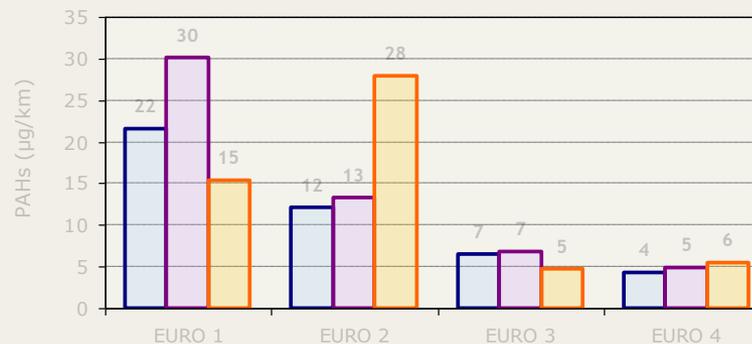
PM₁₀ Emission Factors
Warm start

■ IT ■ UDC ■ EUDC



PAH Emission Factors
Warm start

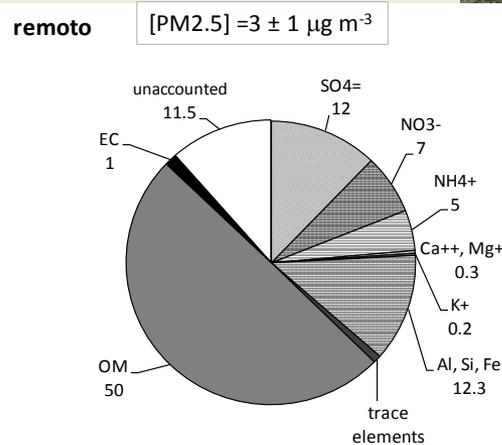
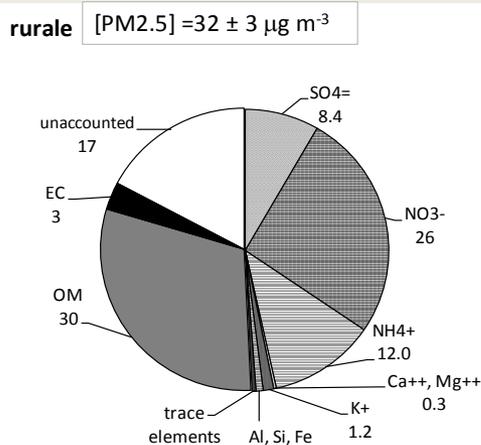
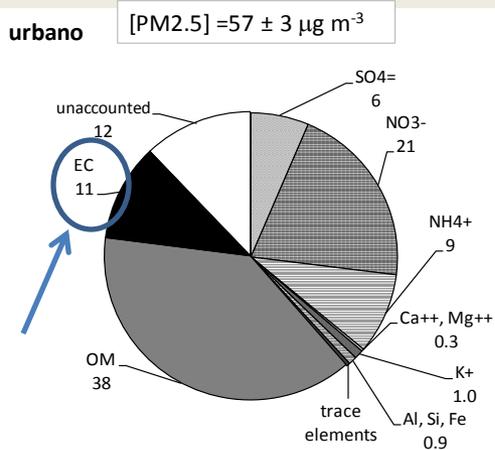
■ IT ■ UDC ■ EUDC



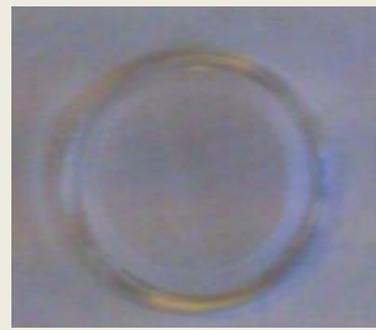
PAH= PHE, FLNT, PYR, BaA, CHR, BbJF, BeP, BaP, BghiP

Riduzione dell'impatto delle emissioni veicolari da combustione grazie all'evoluzione tecnologica e ai sistemi di abbattimento delle emissioni negli autoveicoli

CONCENTRAZIONI DI PM_{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$), E COMPOSIZIONE CHIMICA (% massa) SPOSTANDOSI DA UN SITO URBANO A UN SITO RURALE A UN SITO REMOTO

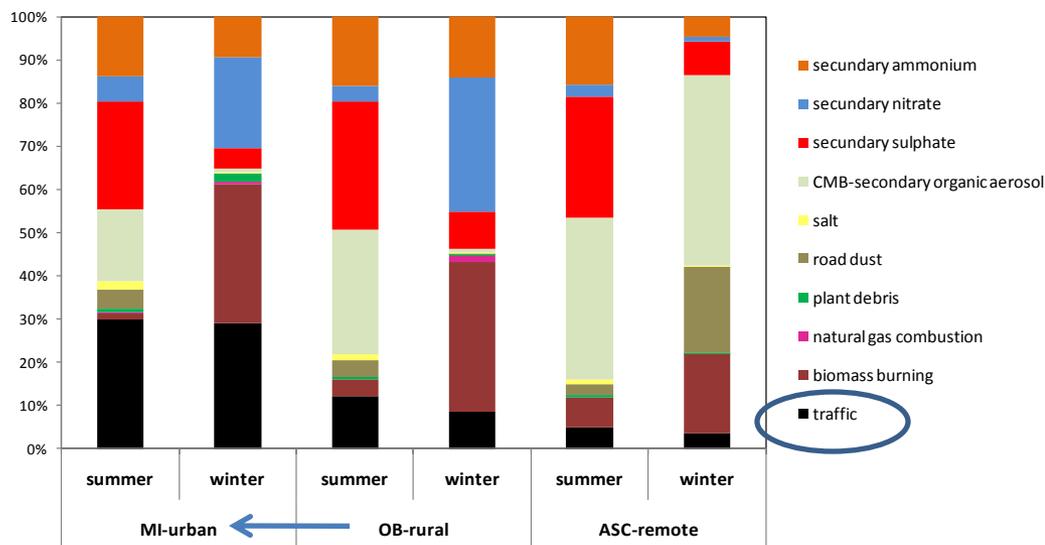
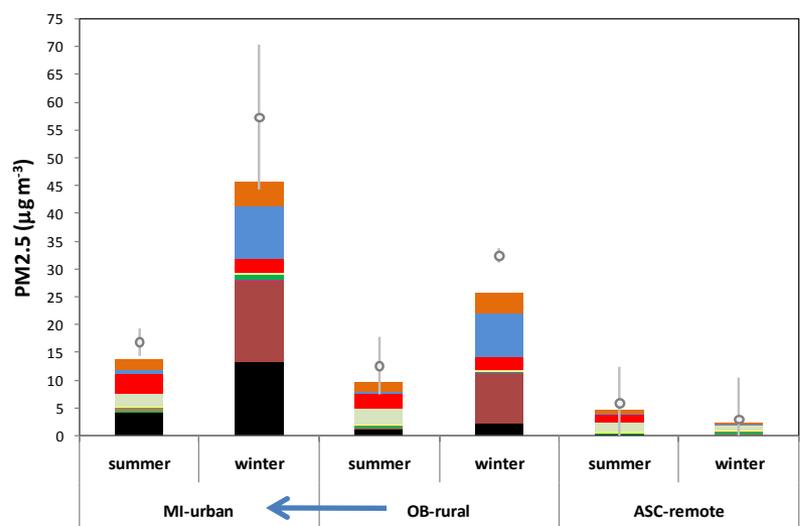


Sito urbano (Milano), sito rurale (Oasi Le Bine), sito remoto (Alpe San Colombano m.2280 asl; stagione invernale)



Perrone MG, Larsen BR, Ferrero L, Sangiorgi G., De Gennaro G, Udusti R, Zangrando R, Gambaro A, Bolzacchini E. Sources of high PM_{2.5} concentrations in Milan, Northern Italy. Molecular marker data and CMB modelling. Science of the Total Environment, 2011; *accepted*

COMPOSIZIONE CHIMICA DEL PM E STIMA DELLE SORGENTI (modello recettore Chemical Mass Balance CMB)



Perrone MG, Larsen BR, Ferrero L, Sangiorgi G., De Gennaro G, Udisti R, Zangrando R, Gambaro A, Bolzacchini E. Sources of high PM2.5 concentrations in Milan, Northern Italy. Molecular marker data and CMB modelling. *Science of the Total Environment*, 2011; *accepted*

● Ambienti e sorgenti indoor

Sorgenti indoor (PTS, PM10, PM2.5)

- ✗ Processi di combustione da apparecchi a fiamma libera (camini, stufe a legna, stufe a gas, fornelli a gas nelle cucine, boiler e caldaie)
- ✗ Fumo di tabacco
- ✗ Utilizzo di strumenti di lavoro come stampanti e fotocopiatrici
- ✗ ...

Effetti sulla salute

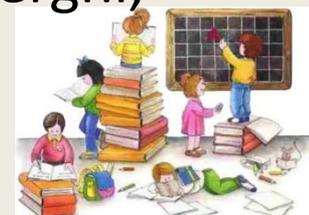
- ✗ malattie respiratorie (asma, bronchiti croniche)
- ✗ allergie (effetti sinergici con allergeni)
- ✗ aggravamento di patologie preesistenti (malattie respiratorie e cardiocircolatorie)
- ✗ tumore ai polmoni

GLI AMBIENTI CONFINATI MOLTO FREQUENTATI PIÙ COMUNI

✗ Uffici pubblici e privati



✗ Strutture comunitarie (ospedali, scuole, alberghi, banche, biblioteche, caserme, etc...)



✗ Ambienti destinati ad attività ricreative e/o sociali (cinema, teatri, bar, ristoranti, negozi, strutture sportive, etc...)



✗ Mezzi di trasporto pubblici (treni, autobus, metropolitane, aerei, navi, etc...)

QUESITI APERTI

Massa delle particelle ($\mu\text{g m}^{-3}$) ?

Numero delle particelle per classi dimensionali (n° particelle m^{-3}) ?

Dati medi o definizione temporale?

Caratterizzazione chimica ?

Fruibilità della strumentazione ?

Rappresentatività spaziale ?

Nessuna norma tecnica di riferimento (eccezione l'asbesto)

Es. STRUMENTAZIONE UTILIZZATA PER LA MISURA DELLA CONCENTRAZIONE NUMERICA DELLE PARTICELLE



NEFELOMETRI

Nefelometria a fascio laser: il campo di misura copre la fascia $0\text{-}6000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (limite di rilevabilità $0,01\mu\text{g}/\text{m}^3$) con possibilità di rilevare particelle con diametro compreso tra $0,5$ e 20μ .

MISURATORI OTTICI DI PARTICELLE

Unità portatile che fornisce la misurazione veloce e accurata della concentrazione di particelle e la distribuzione granulometrica utilizzando la tecnologia a conteggio delle particelle.

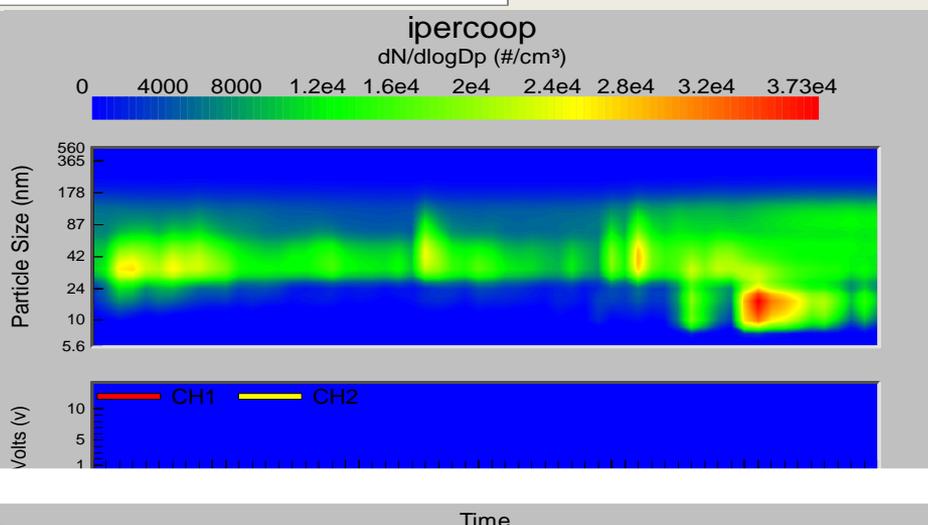
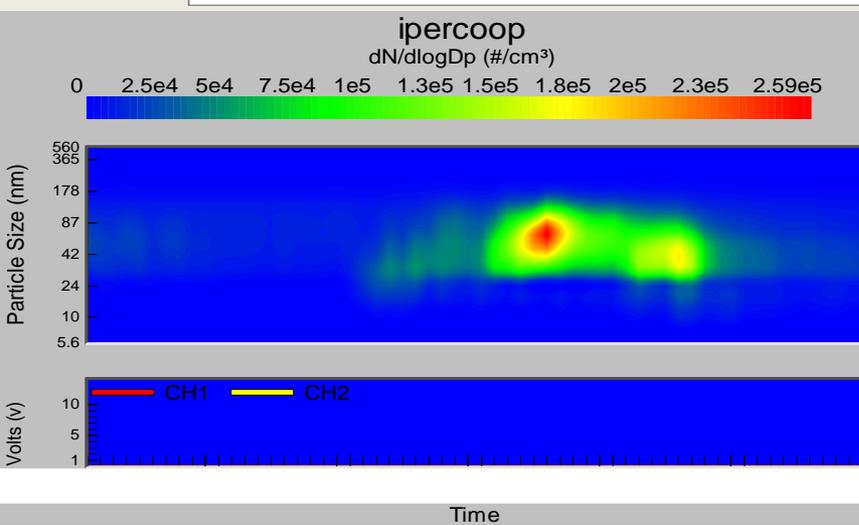
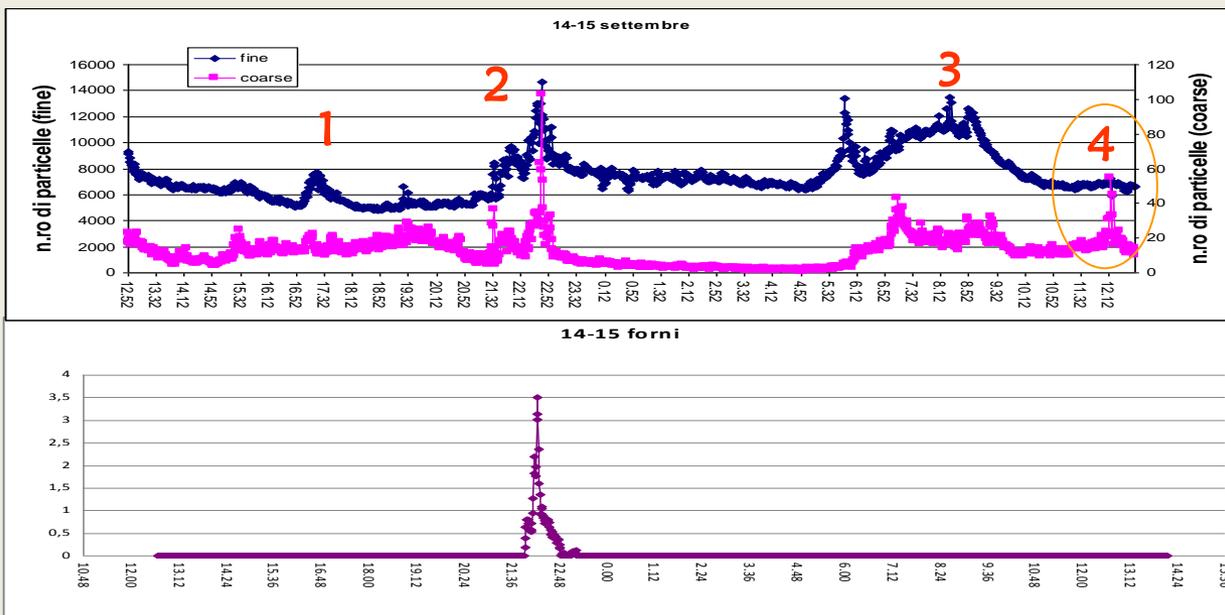


MISURATORI DI POLVERI ULTRAFINI

Spettrometro che misura particelle in aerosol submicrometriche nel range da 5.6 a 560 nm .



ESEMPI DI MISURA DELLE POLVERI IN AMBIENTE INDOOR



● Combustione di biomasse



(...) L'obiettivo è quello di cominciare a vietare l'uso della legna per riscaldamento negli edifici civili che dispongano di un'altra sorgente termica, a metano, a gasolio o di altro tipo. (...)

LA LEGNA NON È ECOLOGICA - La legna non è un combustibile ecologico, dal punto di vista delle emissioni, se bruciata malamente come avviene nei caminetti aperti e nelle diffusissime stufe tradizionali: **emette enormi quantità di polveri sottili** che, ricche di frazioni incombuste, sono fortemente dannose alla salute.



L'uso delle biomasse, con particolare riferimento alle coltivazioni agricole e forestali, può rivestire un ruolo rilevante nel prossimo futuro, soprattutto nell'ottica di un ampio spettro di interrelazioni dei differenti settori: l'energia, l'uso del territorio, la protezione dei suoli, la politica agricola e forestale, la gestione dei rifiuti, il commercio internazionale, l'inquinamento atmosferico e la qualità della vita nei centri urbani".



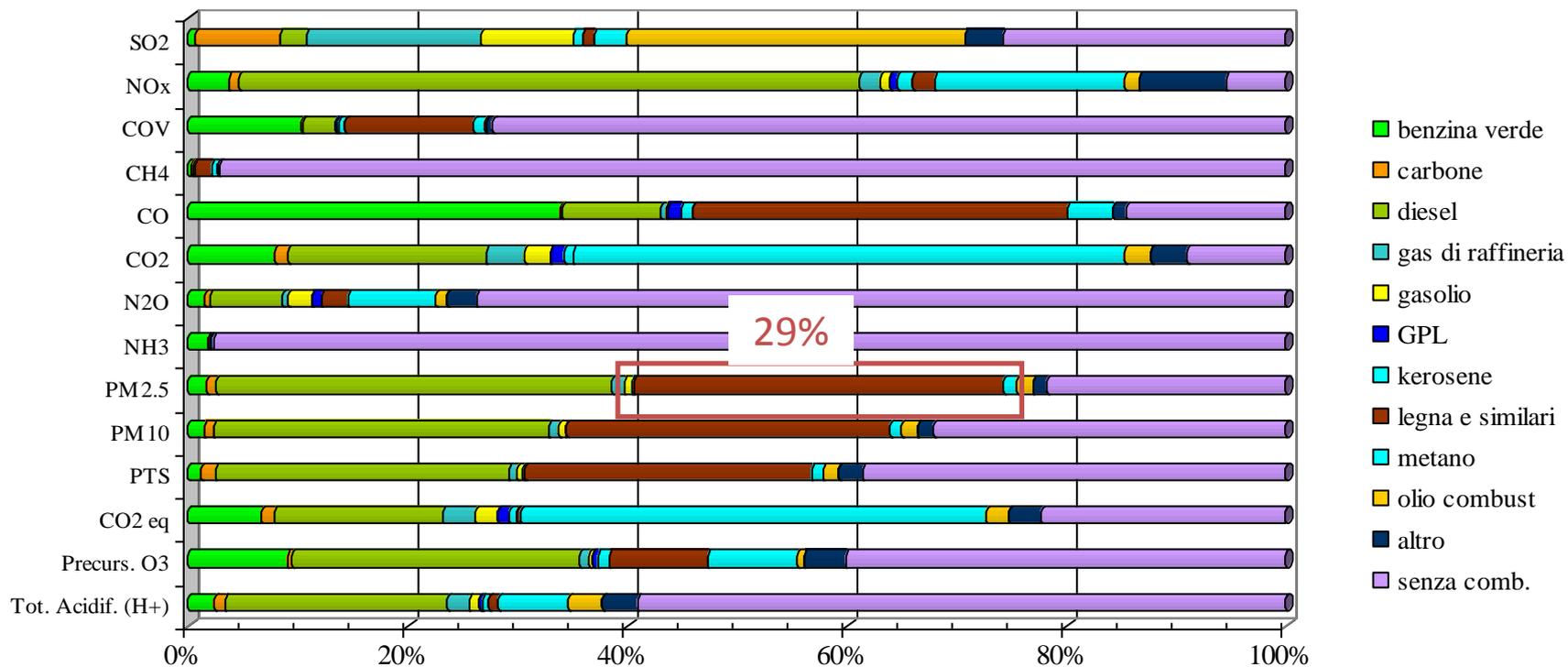
(...) L'obiettivo è quello di cominciare a vietare l'uso della legna per riscaldamento negli edifici civili che dispongano di un'altra sorgente termica, a metano, a gasolio o di altro tipo. (...)

LA LEGNA NON È ECOLOGICA - La legna non è un combustibile ecologico, dal punto di vista delle emissioni, se bruciata malamente come avviene nei caminetti aperti e nelle diffusissime stufe tradizionali: emette enormi quantità di polveri sottili che, ricche di frazioni incombuste, sono fortemente dannose alla salute.



Da dove nascono le preoccupazioni della Regione Lombardia...

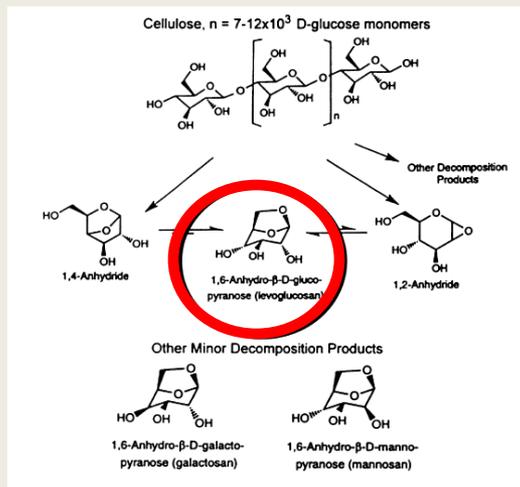
Studi modellistici



Fonte: ARPA Lombardia - Regione Lombardia. INEMAR, Inventario emissioni in atmosfera. Emissioni in Lombardia nel 2007 - revisione pubblica

CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEL PM E STIMA DEL CONTRIBUTO DELLA SORGENTE BIOMASS BURNING (BB)

Shafidazeh F. (1984) Adv Chem Ser 207:489-529



Utilizziamo le concentrazioni di **levoglucosano** per identificare l'impatto della combustione della legna sulla concentrazione e sulla composizione del particolato atmosferico

Caseiro et al., Atmos. Environ 43 (2009) 2186

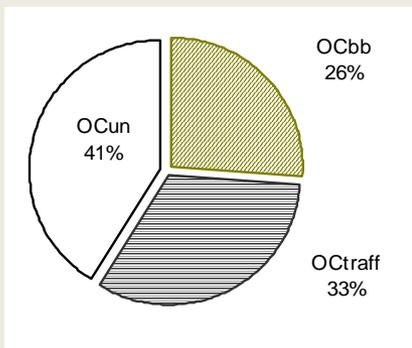
Milano - inverno

La sorgente biomass burning (BB) contribuisce a:

10-27% del PM10

19-33% di OC

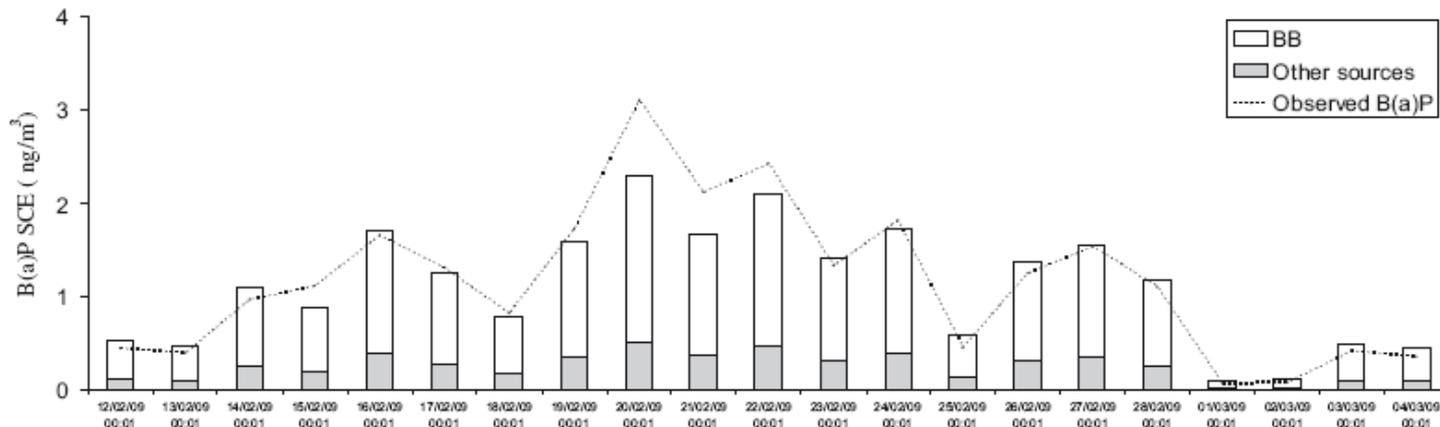
16-21% di EC



Piazzalunga, A., Belis, C., Bernardoni, V., Cazzuli, O., Fermo, P., Valli, G., Vecchi, R., Estimates of wood burning contribution to PM10 in Lombardy (Po Valley, Italy) using different approaches. (2011) Atmospheric Environment, 45, 6642-6649

Bernardoni, V., Vecchi, R., Valli, G., Piazzalunga, A., Fermo, P., "PM10 source apportionment in Milan (Italy) using time- and size-resolved data". (2011) Science of the Total Environment, 409, 4788-4795

Milano - inverno



Variazione giornaliera della stima (positive matrix factorization PMF) del contributo delle sorgenti alle concentrazioni di B[a]P a MI-sito urbano, in campioni di PM10

E' stato stimato che la sorgente biomass burning (BB) contribuisce a più del 75% delle concentrazioni di B[a]P in diversi (11) siti della Regione Lombardia (compresi siti prealpini ed alpini), durante la stagione invernale.

Belis, C. A., Cancelinha, J., Duane, M., Forcina, V., Pedroni, V., Passarella, R., Tanet, G., Douglas, K., Piazzalunga, A., Bolzacchini, E., Sangiorgi, G., Perrone, M-G., Ferrero, L., Fermo, P., Larsen, B.R. Sources for PM air pollution in the Po Plain, Italy: I. Critical comparison of methods for estimating biomass burning contributions to benzo(a)pyrene. (2011) Atmospheric Environment.

Fattori di emissione (FE) di PM10 per diverse tipologie di impianti residenziali

Impianti di riscaldamento a legna

Tecnologia	PM10 (g·GJ ⁻¹)	NO _x (g·GJ ⁻¹)
Camino aperto	500	70
Stufa tradizionale	250	70
Stufa a cippato a basse emissioni	150	60
Stufa a pellet (BAT)	30	60
Camino chiuso o inserto	250	70
Caldaia a gas naturale	0,2	40

¹Fonte: Caserini, S., Livio, S., Giugliano, M., Grosso, M., Rigamonti, L. (2010), LCA of Domestic and Centralised Biomass Combustion: the Case of Lombardy (Italy), "Biomass and Bioenergy",34, pp. 474-482, Elsevier

Abbattimento delle emissioni negli impianti innovativi (3-10 volte inferiori)

● Aree industriali

Hot spot industriali ed “environmental divide”

Considerazioni sulla popolazione esposta:

✗ popolazione media vs. popolazione prossima a sorgenti rilevanti

STRUMENTAZIONE E METODOLOGIA

Campionatori passivi (*es. Radiello per benzene; Quadrello per benzo[a]pirene*), strumentazione innovativa (*es. contatori ottici di particelle, etalometri per la misura del black carbon, sensori MOS*), modelli di dispersione degli inquinanti in atmosfera, possono consentire di definire con buon dettaglio i gradienti di concentrazione degli inquinanti a partire da sorgenti rilevanti.



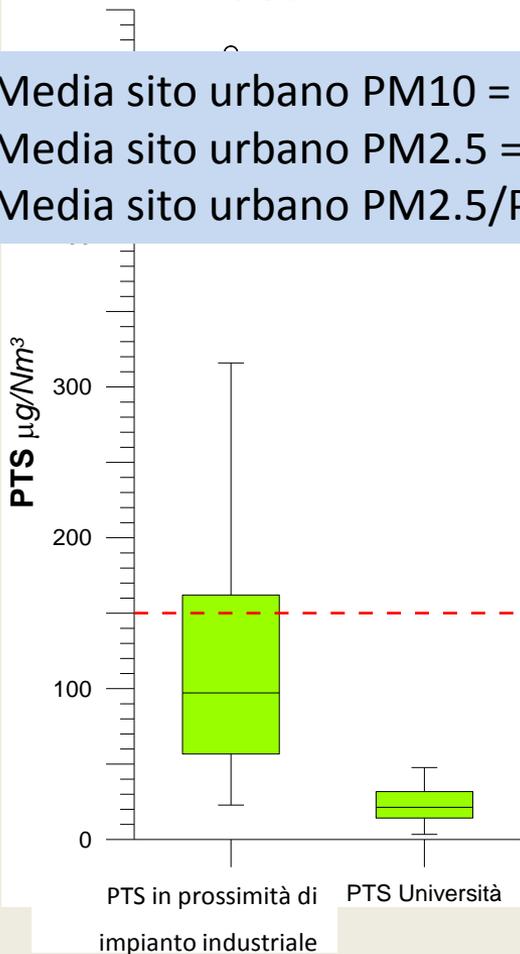
PRESENZA DI SORGENTI INDUSTRIALI NEL TESSUTO URBANO (TRIESTE)

Confronto fra le concentrazioni di PTS, IPA totali e BaP nei pressi di un impianto industriale ed in un sito di "bianco"



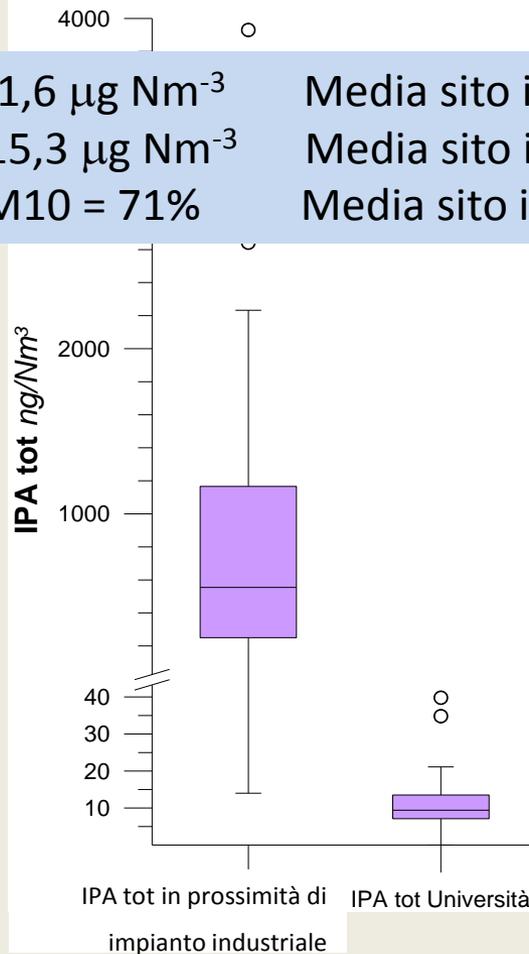
UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

PTS



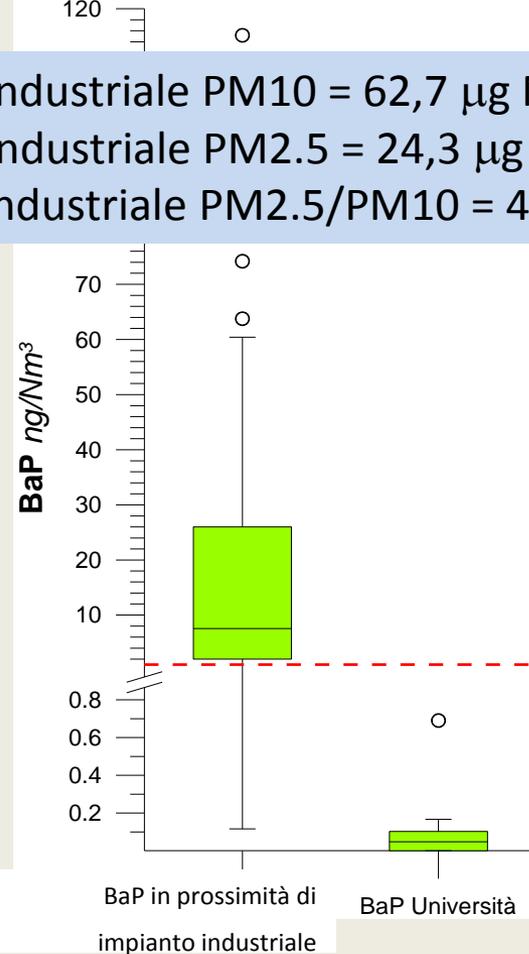
Media sito urbano PM10 = 21,6 $\mu\text{g Nm}^{-3}$
Media sito urbano PM2.5 = 15,3 $\mu\text{g Nm}^{-3}$
Media sito urbano PM2.5/PM10 = 71%

IPA tot



Media sito industriale PM10 = 62,7 $\mu\text{g Nm}^{-3}$
Media sito industriale PM2.5 = 24,3 $\mu\text{g Nm}^{-3}$
Media sito industriale PM2.5/PM10 = 40%

BaP



Trattamento dei rifiuti

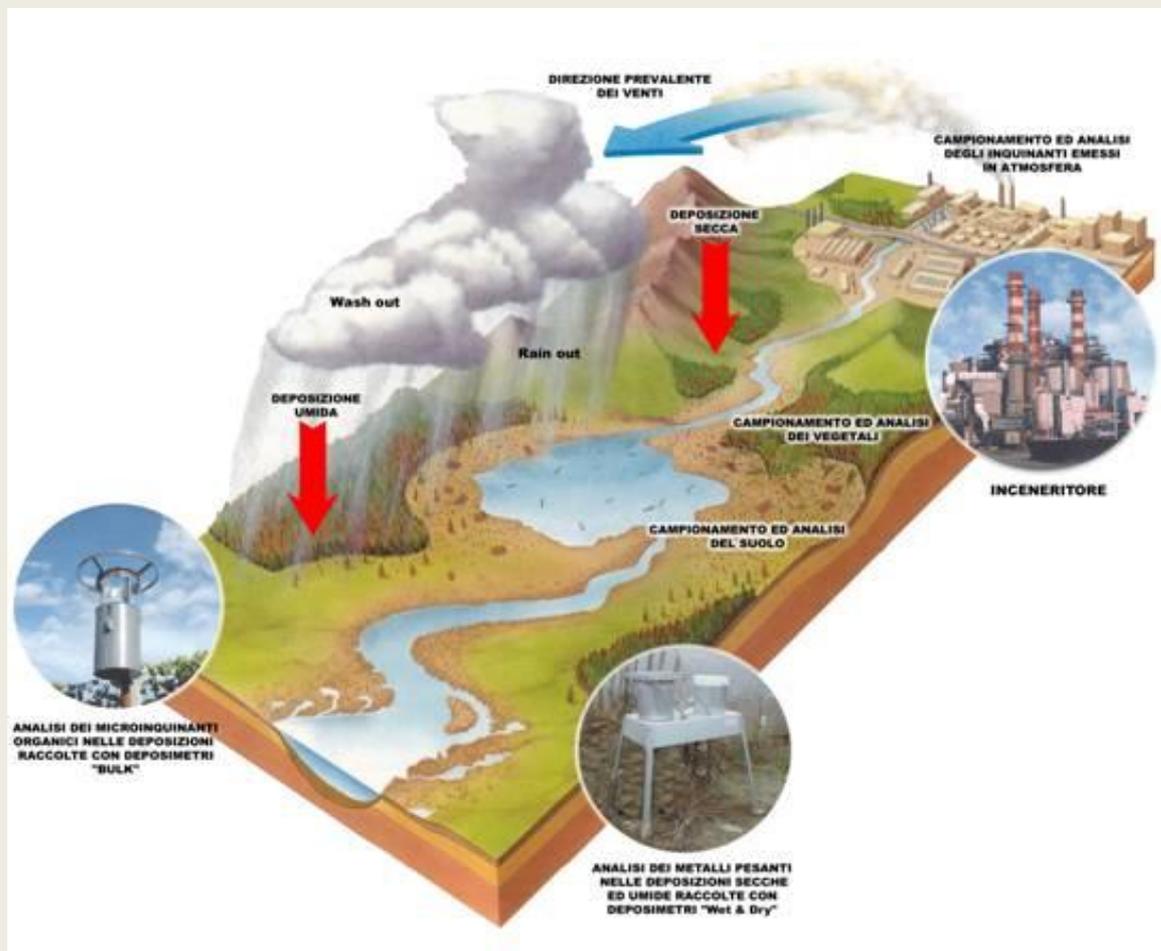
Impianti di trattamento dei rifiuti e impatti ambientali

Activity	Noise	Odour	Dust	Flora/fauna	Soils	Water quality/flow	Air quality	Climate	Building damage
Materials recycling facility	*	*	*	*	*	xx	xx	-	-
Composting	xx	xxx	xx	✓	x ✓	xx	xxx	x	-
Mechanical biological treatment	xx	xxx	xx	-	-	xx	xx	x	x
Anaerobic digestion	xx	xx	*	x ✓	x ✓	xx	xx	x	x
Gasification/ pyrolysis	xx	xx	xx	-	-	-	xx	x	x
Incineration with pre-sorting	xx	xx	xxx	xx	xx	xx	xxx	x	x
Incineration	xx	xx	xxx	xxx	xxx	xxx	xxx	x	x
Landfill	xxx	xxx	xx	xxx ✓	xxx	xxx	xxx	xxxx	x
Waste transfer stations	xx	xxx	*	-	-	xx	x	✓	-

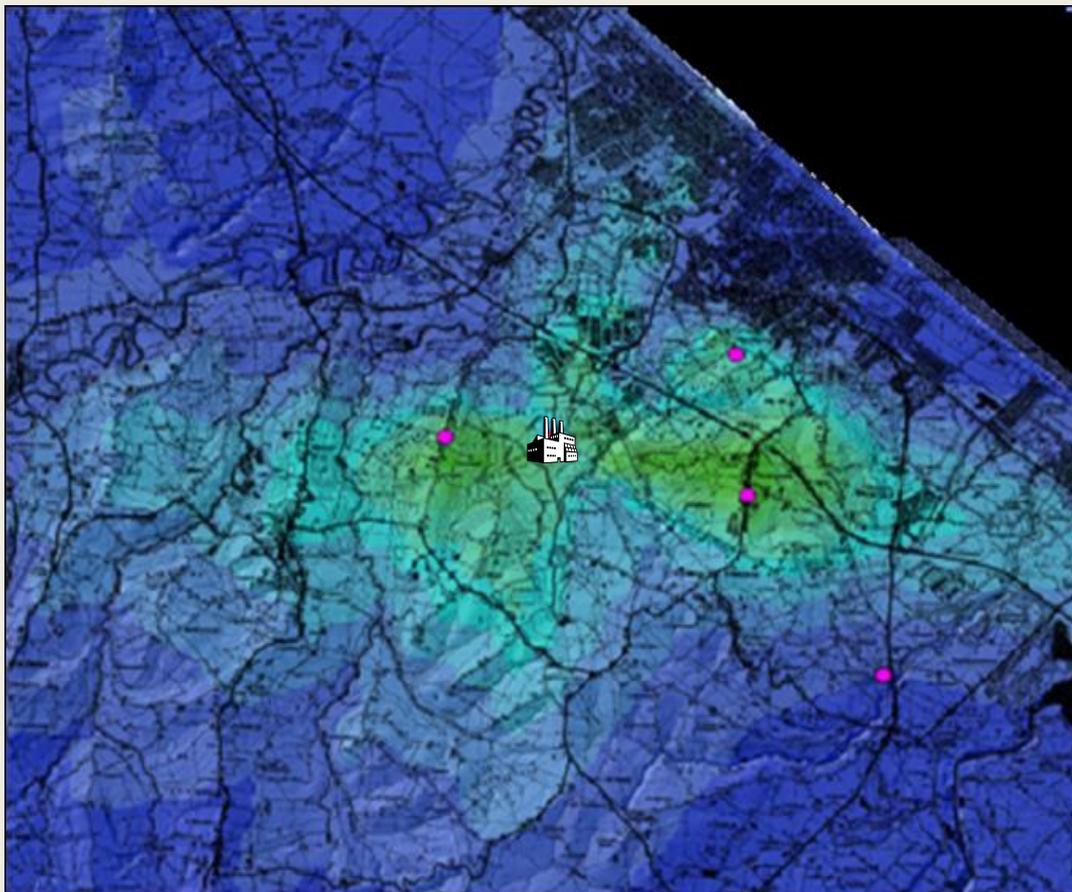
Category	Meaning
✓	Direct or indirect benefit
-	No effect
*	Unlikely to be significant
xx	Potentially significant impact in some cases, but can be controlled
xxx	Impact can normally be controlled, but an issue at sites where design, engineering or operation falls below best practice
xxxx	An issue at all sites

Note: These issues are identified from historical performance and do not take account of current and future changes in regulation and operation

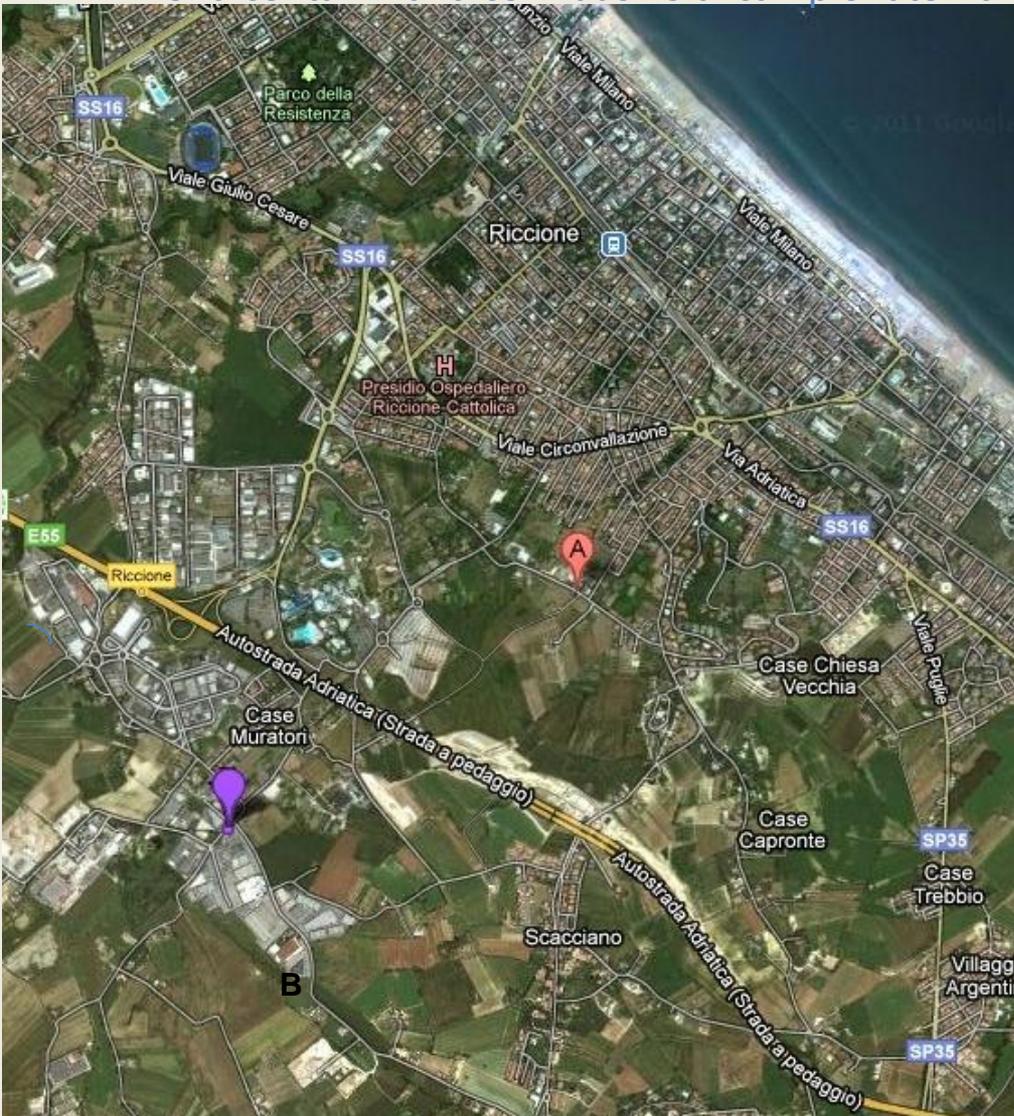
Trattamento dei rifiuti e impatti ambientali



Uso della modellistica per prevedere gli impatti delle emissioni degli impianti di Incenerimento rifiuti



Studio dell'Influenza delle emissioni dell'inceneritore di RSU (B) in un ambiente soggetto ad altre fonti contaminanti con l'ausilio di campionatori direzionali di PM



Si possono definire:

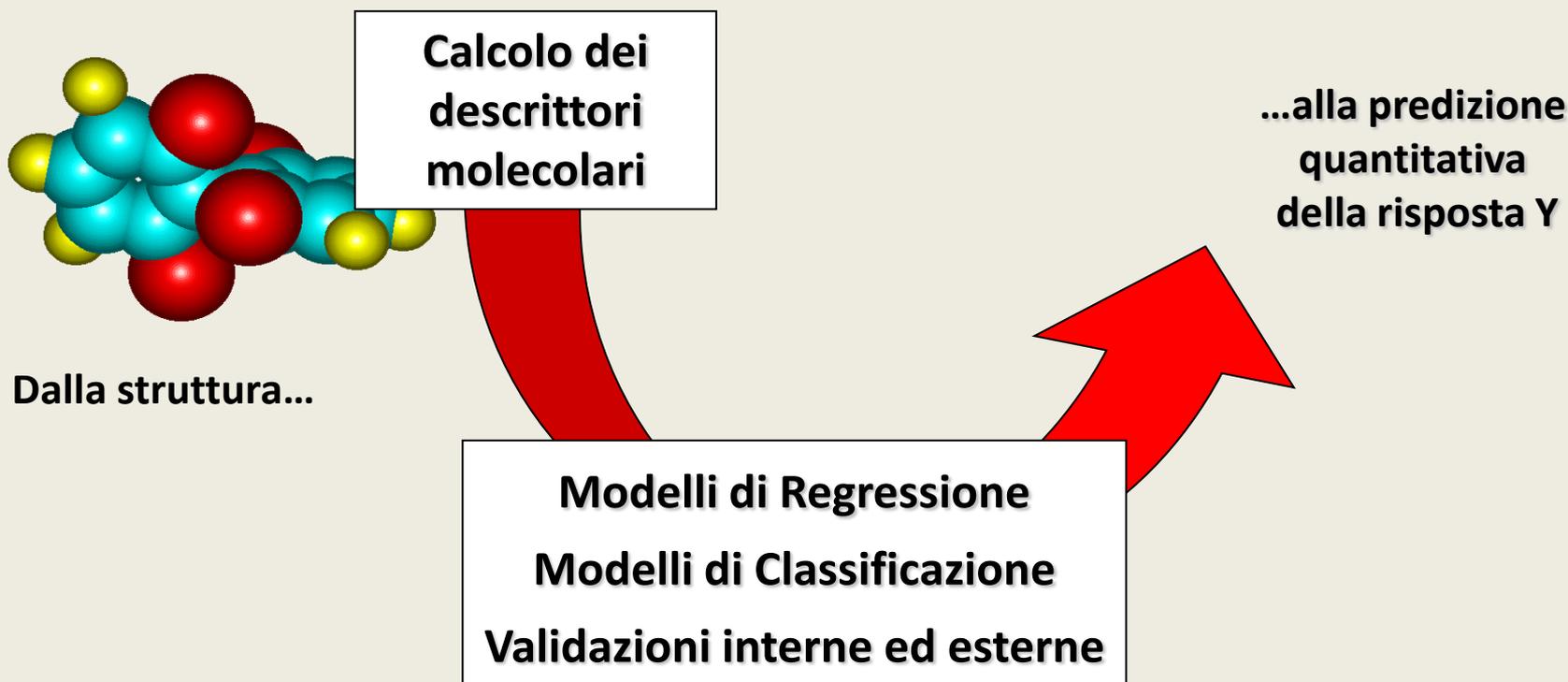
1. Concentrazioni di inquinanti e livelli di fattori di stress rilevati sul territorio
2. **Gradienti di concentrazione e livelli**, stimati **all'allontanarsi da sorgenti di inquinamento rilevanti**
3. **Gruppi di popolazione residente in aree localizzate, esposti a livelli di inquinanti e fattori di stress maggiori di quelli della popolazione media** (esistono aree con esposizione diversa a fattori multipli di inquinamento (es. polveri, benzene, rumore etc.) specie in prossimità di impianti industriali impattanti. Esiste un fattore di discriminazione, un "environmental divide", nella popolazione, con ripercussioni sul diritto alla fruizione delle proprie disponibilità e sul diritto alla salute.
4. E' possibile **stimare** (con calcoli) gli **anni di vita "non in salute"** (*Disease Adjusted Life Years - DALY*), per i diversi gruppi di popolazione, associati all'esposizione caratteristica delle aree individuate.
5. A questi anni di vita "non in salute", associati a esposizione ambientale pregressa ed attuale, corrisponde una **spesa sanitaria**, che viene scaricata sulle generazioni future, **per mancanza di prevenzione primaria e corretta gestione ambientale.**

VALUTAZIONE DEGLI EFFETTI

- **Studi epidemiologici:** numerosi studi hanno dimostrato una relazione tra concentrazioni di PM (e alcune specie chimiche marker di sorgenti) ed effetti sulla salute quali : mortalità, patologie cardiovascolari e respiratorie, allergie..)
- **Studi tossicologici** (test *in-vitro*, *in-vivo*): numerosi studi hanno dimostrato la tossicità di particolato ambientale e di sintesi, ma i meccanismi biochimici e i processi molecolari che causano gli effetti tossicologici (e.g. stress ossidativo, risposte infiammatorie..) sono ancora poco compresi
- **Modelli** (es. modelli QSAR)

MODELLI QSAR

Si basano sull'applicazione di metodologie matematiche e statistiche utilizzate per la derivazione di modelli quantitativi predittivi in grado di mettere in relazione la struttura molecolare (descrittori molecolari) con l'attività biologica (Y)



MODELLAMENTO E PREDIZIONE DELLA MUTAGENICITÀ DI IPA, NITRO-IPA ED OSSI-IPA



- la mutagenicità di nitro-IPA aumenta all'aumentare del numero di gruppi nitro-; le molecole con struttura non lineare tendono ad avere una maggiore attività mutagena (Gramatica et al. SAR&QSAR Environ. Res. 2007)
- l'aumento di simmetria molecolare tra gli ossi-IPA studiati (benzociclofenantreni e criseni) è stato associato ad un incremento del potere mutageno (Gramatica et al., Ecotoxicology and Environmental Safety, 2007)
- nuovi modelli di classificazione per predire la mutagenicità di IPA eterogenei in cellule umane (Papa et al. SAR&QSAR Environ. Res. 2008)

Tutti i modelli sono in linea con le linee Guida OECD per l'utilizzo delle metodologie QSAR in regolamentazione

CONCLUSIONI

- il rischio ambientale da inquinamento da particolato atmosferico è supportato da dati sperimentali in letteratura, che legano diversi effetti sulla salute all'esposizione da PM
- ci sono ancora diverse incertezze sulla "tipologia" ed "intensità" degli effetti, in relazione alle diverse proprietà chimico-fisiche del PM, che dipendono dalle sorgenti (primarie e secondarie)
- l'evoluzione tecnologica e i sistemi di abbattimento hanno portato/possono portare ad un' effettiva riduzione delle emissioni per alcune sorgenti (es. traffico, combustione da biomassa); altre sorgenti (es. sorgenti indoor) non sono normalizzate
- la caratterizzazione delle sorgenti è un aspetto importante per definire gli impatti (valutazione del rischio) in un sito recettore (es. presenza di composti di interesse tossicologico: IPA da combustione di biomassa, impianti industriali e/o traffico...)
- studi modellisti tipo QSAR possono essere un valido supporto per la previsione degli effetti (attività biologica) di composti presenti nel PM ed emessi da sorgenti primarie o prodotti per formazione secondaria (es. ossilPA e nitroIPA...)

Grazie !

Contatti e riferimenti

- | | |
|------------------------|--|
| 1 Pierluigi Barbieri | barbierp@units.it |
| 2 Gianluigi De Gennaro | giangi@chimica.uniba.it |
| 3 Annalisa Demarinis | annamaria.demarinis@uniba.it |
| 4 Luca Ferrero | luca.ferrero@unimib.it |
| 5 Annalisa Marzocca | annalisa.marzocca@uniba.it |
| 6 Ester Papa | ester.papa@uninsubria.it |
| 7 Fabrizio Passarini | fabrizio.passarini@unibo.it |
| 8 M. Grazia Perrone | grazia.perrone@unimib.it |
| 9 Andrea Piazzalunga | andrea.piazzalunga@unimib.it |
| 10 Giorgia Sangiorgi | giorgixi@gmail.com |
| 11 Gaetano Settimo | gaetano.settimo@iss.it |
| 12 Maria Tutino | tutino@chimica.uniba.it |
| 13 vano Vassura | ivano.vassura@unibo.it |

