UNIVERSITA' DEGLI STUDI DE L'AQUILA
FACOLTA' DI SCIENZE M.M. F.F. N.N.
CORSO DI LAUREA SPECIALISTICA IN
GESTIONE DEGLI ECOSISTEMI TERRESTRI E MARINI

Tesi di Laurea Specialistica

Dr. Natalia De Luca

Qualità dell'aria in atmosfera urbana: misure di aerosol, ossidi d'azoto e ozono.

Riassunto

Questo lavoro di tesi è rivolto allo studio della qualità dell'aria in atmosfera urbana attraverso l'analisi delle misure di alcuni dei più importanti inquinanti atmosferici: aerosol, ozono, ossidi di azoto e radicali organici reattivi. L'ozono e gli ossidi di azoto sono stati misurati utilizzando analizzatori fotochimici con sensibilità al decimo di ppbv (parti per bilione in volume), mentre le misure di aerosol sono state effettuate mediante l'utilizzo di uno spettrometro laser multicanale modello 1.108 della Grimm, un fotometro solare e un impattore a membrana. Lo studio del legame fotochimico fra O_3 e NO_x, inoltre, ha permesso di dedurre in modo indiretto la concentrazione totale dei gas organici reattivi (RO_2), che giocano un ruolo importante nella fotochimica dell'ozono troposferico.

Il sito prescelto è adiacente il Laboratorio di Geofisica della Facoltà di Scienze dell'Università degli Studi de L'Aquila. Il sito de L'Aquila è interessante per il nostro tipo di analisi (quantificazione delle sorgenti e

bilancio fra emissioni *in-situ* e trasporto da siti remoti), in quanto classificato qualitativamente e quantitativamente come un sito di background (Di Carlo et al., 2008), ovvero un sito caratterizzato da basse emissioni locali, per cui il bilancio degli inquinanti a vita media più lunga (ozono ed aerosol, in particolare) è chiaramente influenzato dal trasporto su scala sinottico-planetaria. In siti a dominanza di emissioni locali, gli effetti del trasporto da siti remoti è spesso mascherato e più difficilmente rilevabile.

La qualità dell'aria è stata analizzata affrontando il problema delle emissioni e della chimica, con un riferimento alla normativa ed alla strumentazione utilizzata per le misure *in-situ* degli aerosol (parte delle nano-particelle con tecnica indiretta; modi fine e *coarse* con conteggi diretti) (Cap.1), degli ossidi d'azoto (Cap. 2), dell'ozono (Cap. 3) ed infine è stata descritta una tecnica per l'ottenimento indiretto della concentrazione cumulativa degli RO_2 (Cap. 4). Le misure di aerosol, ozono e ossidi di azoto sono state analizzate in relazione al loro ciclo diurno e stagionale, studiando anche le loro correlazioni con dati meteorologici, quali flusso solare, temperatura, umidità relativa e venti.

Gli aerosol in ambiente urbano vengono prodotti localmente da attività antropiche, principalmente dal traffico veicolare. I meccanismi di rimozione irreversibile sono la deposizione secca e umida per le particelle del modo fine ed in aggiunta la sedimentazione gravitazionale per quelle del modo *coarse*. Una volta emesse, però, tali particele possono essere trasportate nella troposfera libera a causa del rimescolamento dovuto ai moti convettivi che si generano per il riscaldamento del suolo (che è più intenso durante il giorno e nelle stagioni più calde): questo mescolamento verticale non modifica la densità colonnare degli aerosol e quindi il loro spessore ottico, ma redistribuisce verticalmente la loro massa, rimuovendoli dallo strato limite e trasportandoli nella troposfera libera. Nello stesso tempo però ci può

essere apporto di particolato da siti remoti: in particolare il trasporto di fumi di incendi boschivi (aerosol fini) o di polveri desertiche (aerosol *coarse*).

Gli aerosol possono essere prodotti anche secondariamente dall'ossidazione di gas precursori. Le particelle secondarie sono costituite principalmente da nitrati (derivati dall'ossidazione degli NO_x) e solfati (derivati dall'ossidazione dell' SO_2). Gli aerosol carbonacei naturali sono anch'essi in larga parte dei secondari, derivati dall'ossidazione dei composti organici volatili biogenici (BVOC). In atmosfera, infine, le particelle di aerosol possono accrescersi attraverso processi di coagulazione (il numero di particelle si riduce, ma se ne conserva il volume totale) e condensazione (conversione gas-particolato).

L'utilizzo simultaneo di misure locali di concentrazione di aerosol e misure colonnari in atmosfera (mediante l'utilizzo di fotometri solari) permette di capire meglio l'efficienza del mixing dinamico in relazione a:

(a) rimozione degli aerosol dallo strato limite dell'atmosfera (in cui vengono per la gran parte prodotti localmente);

(b) trasporto verso il basso di aerosol residenti nella troposfera libera che risentono di processi di produzione in siti remoti e trasporto su scale sinottiche e/o regionali.

L'obiettivo è quello di analizzare le serie temporali degli aerosol per discriminare la produzione *in-situ* di aerosol carbonacei e solforici dovuta ad attività antropiche locali e il contributo dovuto a trasporto orizzontale su larga scala (principalmente trasporto di polveri desertiche provenienti dal Sahara e di particelle prodotte da incendi boschivi nei Balcani o in altri siti della penisola italiana). A questo scopo sono state utilizzate misure simultanee di altri inquinanti primari con un tempo di vita breve (quali ad esempio NO_x).

Negli ultimi anni le ricerche nel campo della fisica e chimica dell'atmosfera hanno dato e stanno dando sempre più rilevanza alle emissioni di carattere

biogenico. Le piante infatti emettono grandi quantità di composti organici reattivi come isoprene, monoterpeni, sesquiterpeni noti anche come BVOC (*Biogenic Volatile Organic Compounds*). Lo studio degli effetti di questi composti sulla chimica atmosferica (in particolare la chimica troposferica) riveste una notevole importanza, sia perché una volta rilasciati in atmosfera tali composti possono essere ossidati e formare particolato sia perché si tratta di composti molto reattivi (sono infatti tutti insaturi) che possono contribuire alla formazione dell'ozono a livello troposferico. In particolare, la presenza simultanea di ossidi di azoto e di composti organici volatili emessi dalle piante può portare alla produzione di ozono in ambiente urbano.

Le principali conclusioni ottenute nel presente lavoro di tesi sono riportate qui di seguito. Per quanto riguarda gli aerosol atmosferici è stato effettuato uno studio generale sulle sorgenti, le modalità di trasformazione, rimozione e trasporto ed è stata analizzata in dettaglio la serie temporale dei dati, in riferimento alle più usate grandezze integrate dimensionalmente (PM_{10}, $PM_{2.5}$, PM_1, PM-*coarse*). La densità di massa del PM_{10} è molto ben correlata con i valori di NO_x soprattutto nella stagione invernale. Le emissioni antropiche da utilizzo di combustibili fossili determinano in prima approssimazione l'abbondanza degli inquinanti primari, insieme con l'efficienza del mixing convettivo. Durante la primavera e l'estate il quadro è più complesso, a causa di relativamente frequenti eventi di trasporto da siti esterni di aerosol primari nel modo *coarse* (principalmente polveri desertiche) ed aerosol fini (principalmente da incendi boschivi).

Il fit della distribuzione dimensionale degli aerosol con funzioni analitiche note (in particolare una log-normale multi-modale), ha permesso un'analisi più approfondita delle serie temporali dei diversi modi di distribuzione delle particelle. Il fit è reso possibile dal monitoraggio indiretto di una parte delle nano polveri presenti in atmosfera, mediante analisi software di immagini prodotte dall'osservazione al microscopio elettronico a scansione di

campioni giornalieri ottenuti mediante campionamento con impattori inerziali con filtro a membrana (porosità dei filtri in policarbonato pari a 50 nm).

L'analisi dei dati in continuo nella stazione di Coppito suggerisce un possibile non-trascurabile ruolo delle emissioni biogeniche dalle piante (POM ed ossidazione di BVOC, principalmente mono e sesqui-terpeni). Nei casi di incendi boschivi in siti vicini vi è trasporto locale sia di aerosol carbonacei prodotti nelle combustioni sia di NO_x, con conseguente produzione di ozono nelle zone che si trovano sottovento. In alcuni casi questa produzione di ozono non è rilevabile, o a causa di un incendio debole o perché il bilancio di ozono nello strato limite è dominato dal trasporto esterno a larga scala. Anche la riduzione fotochimica del NO_x in acido nitrico o radicali organici può variare di intensità a seconda dei casi.

Per quanto riguarda le statistiche sulle misure locali di PM_{10} nel sito di Coppito (L'Aquila), si è visto che il valore limite per la protezione della salute umana fissato a 50 $\mu g/m^3$ da non superarsi più di 35 volte l'anno è stato in realtà superato solo sporadicamente durante la stagione invernale (sette volte complessivamente, e quindi largamente al di sotto del limite massimo prefissato). Questi valori medi giornalieri relativamente alti si sono verificati in presenza di condizioni meteo che favorivano una pronunciata stabilità dello strato limite atmosferico (i.e. forti inversioni termiche notturne) e quindi un limitato mescolamento con la troposfera libera, generando così ristagno locale di tutti i principali inquinanti primari.

Per quanto riguarda le misure di spessore ottico si nota che c'è un'apparente incongruenza: mentre il massimo della distribuzione di densità di massa locale nello strato limite si ha in inverno, il contenuto atmosferico colonnare (di cui lo spessore ottico è una stima indiretta) ha il suo massimo in primavera ed in estate. Lo spessore ottico degli aerosol è una misura dell'estinzione della radiazione solare incidente lungo il cammino ottico ed è

proporzionale al numero ed all'estinzione specifica degli aerosol presenti in tutta la colonna atmosferica. La concentrazione colonnare delle particelle è determinata dalle emissioni locali in superficie (approssimativamente costanti durante l'anno nella frazione di origine antropica e con forte ciclo stagionale nella frazione di origine biogenica), dal trasporto orizzontale da altri siti (con stagionalità legata alla variabilità dinamica dell'atmosfera, soprattutto in un sito mediterraneo esposto al trasporto da sud di polveri sahariane), dalle rimozioni irreversibili (deposizione per pioggia nella colonna e deposizione secca nello strato limite), dalla crescita secondaria delle particelle dovuta alla condensazione di gas (con forte stagionalità associata alla disponibilità di ossidanti: OH, H_2O_2 e O_3, in particolare) ed infine dalla crescita igroscopica delle particelle in condizioni di elevata umidità relativa. Si deduce (vedi più avanti) che il massimo della densità colonnare degli aerosol e quindi del loro spessore ottico è da attendersi in primavera ed estate, per tutti i meccanismi sopra descritti.

D'altra parte, la densità di massa locale nello strato limite atmosferico è un bilancio tra le emissioni locali e le rimozioni dallo strato stesso verso la troposfera libera: la vita media locale nel *boundary-layer* è determinata sostanzialmente dal mescolamento convettivo: in estate il suolo è più caldo e aumenta, quindi, fortemente la rapidità di rimozione convettiva di tutti gli inquinanti primari emessi in superficie (aerosol, NO_x, VOC, CO). Se invece il mixing è limitato (ad esempio in inverno a causa della massima stabilità del *boundary-layer* o di notte in presenza di scarsa ventilazione e/o inversioni termiche al suolo) anche la rimozione sarà limitata. Perciò le misure locali mettono in evidenza una diminuzione della concentrazione di aerosol andando dall'inverno verso la primavera e l'estate. Sulla colonna totale di aerosol, invece, il mescolamento convettivo non ha effetto: esso opera solo una redistribuzione verticale della massa di aerosol. Il massimo nello spessore ottico viene osservato in primavera ed estate per i motivi

sopra elencati ed in particolare: (a) emissioni locali in superficie: le emissioni di origine antropica sono praticamente costanti durante l'anno, mentre quelle di origine biogenica hanno un forte ciclo stagionale dovuto al fatto che in primavera e in estate, a causa della maggior presenza di radiazione solare, l'attività fotosintetica è maggiore e di conseguenza è maggiore la produzione di BVOC, la cui ossidazione produce particolato secondario. (b) Trasporto orizzontale da altri siti: in primavera e in estate sono più frequenti i venti da Sud che trasportano polveri desertiche su scala sinottica (l'Europa è infatti sottovento rispetto al deserto del Sahara) ed è maggiore anche il trasporto su scala regionale di fumi di incendi, visto che nella stagione estiva la frequenza degli incendi è maggiore. (c) Rimozioni irreversibili: i principali meccanismi di rimozione sono la pioggia e la deposizione secca. Quest'ultima è proporzionale al numero di particelle nel *boundary-layer* che d'estate, come detto prima, sono di meno a causa dei moti convettivi che rimuovono gli aerosol dai bassi strati e li trasportano nella troposfera libera. (d) Crescita secondaria delle particelle dovuta alla condensazione di gas: nella stagione estiva la radiazione incidente UV è maggiore e quindi si ha una maggiore disponibilità di ossidanti (OH, H_2O_2 e O_3).

Bibliografia

Di Carlo P., G. Pitari, E. Mancini, N. De Luca, S.Gentile, E. Pichelli and G. Visconti: Misure ed analisi delle concentrazioni di ozono troposferico a L'Aquila, *Atti Accad. Lincei, in press,* 2008.