

2. L'INQUINAMENTO ATMOSFERICO

L'aria è una miscela eterogenea formata da gas e particelle di varia natura e dimensioni. La sua composizione si modifica nello spazio e nel tempo per cause naturali e non, cosicché risulta arduo definirne le caratteristiche di qualità.

L'impossibilità di individuare le proprietà di un ambiente incontaminato di riferimento induce ad introdurre il concetto di *inquinamento atmosferico* stabilendo uno standard convenzionale per la qualità dell'aria.

Si ritiene quindi inquinata l'aria la cui composizione eccede limiti stabiliti per legge allo scopo di evitare effetti nocivi sull'uomo, sugli animali, sulla vegetazione, sui materiali, o sugli ecosistemi in generale.

I fenomeni di inquinamento sono il risultato di una complessa competizione tra fattori che portano ad un accumulo degli inquinanti ed altri che invece determinano la loro rimozione e la loro diluizione in atmosfera. L'entità e le modalità di emissione (sorgenti puntiformi, diffuse, altezza di emissione, ecc.), i tempi di persistenza degli inquinanti, il grado di mescolamento dell'aria, sono alcuni dei principali fattori che producono variazioni spazio-temporali della composizione dell'aria.

I principali meccanismi di rimozione possono essere di tipo fisico (lavaggi dovuti alle piogge, adsorbimento su solidi o nel terreno, assorbimento nei diversi sistemi idrici), di tipo biologico (reazioni prodotte dalla respirazione delle piante e dei batteri presenti nei terreni), e di tipo chimico (reazioni chimiche semplici, catalitiche o fotochimiche). Non sempre l'evoluzione chimica degli inquinati va nel senso di favorire la riduzione dell'inquinamento, talvolta i prodotti delle trasformazioni sono più nocivi di quelli originari.

2.1. Inquinanti primari ed inquinanti secondari

La possibilità che gli inquinanti reagiscano porta a distinguere tra **inquinanti primari**, emessi direttamente in atmosfera, ed **inquinanti secondari** che si originano nell'aria per

trasformazione chimica. Gli inquinanti primari possono essere di tipo gassoso o particellare. Tra i gas si segnalano in particolare (Zannetti, 1990):

- composti dello zolfo (SO_2 , H_2S);
- composti dell'azoto (NO , NH_3);
- composti del carbonio (idrocarburi, HC , CO);
- composti alogenati (HCl , HF , HBr , CFC);

Il particolato si classifica in ragione del diametro delle particelle: si considerano grossolane quelle con diametro maggiore di $2.5 \mu\text{m}$ e fini quelle con diametro minore di $2.5 \mu\text{m}$. Si distinguono, inoltre, come inalabili le particelle con diametro minore di $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}).

I principali inquinanti secondari di tipo gassoso sono:

- NO_2 formato da NO primario;
- O_3 formato per via fotochimica.

Entrambi questi gas intervengono nei complessi meccanismi di reazione che costituiscono il cosiddetto 'smog fotochimico'.

Il particolato secondario può derivare da reazioni chimiche e chimico-fisiche che coinvolgono inquinanti gassosi sia primari che secondari. I più noti processi sono:

- la trasformazione di SO_2 in solfati, $\text{SO}_4^{=}$;
- la trasformazione di NO_2 in nitrati, NO_3^- ;
- la trasformazione di composti organici in particelle organiche.

Naturalmente gli inquinanti atmosferici, sia primari che secondari, si caratterizzano per la loro grande mobilità indotta dal trasporto convettivo (avvettivo) e dispersivo. A tale riguardo il particolato inalabile si comporta come un gas, mentre quello di diametro superiore segue traiettorie balistiche dominate dalla forza di gravità.

2.2. Lo smog fotochimico

Il termine 'smog fotochimico' indica un insieme di processi che coinvolgono ozono, ossidi di azoto e composti organici volatili. Essenziale per l'innesco delle reazioni è la presenza di radiazione solare.

I primi casi di smog fotochimico vennero segnalati negli anni '40 a Los Angeles, ma è solo negli ultimi tempi che l'attenzione rivolta ai problemi di inquinamento secondario è andata aumentando, essendosi resa sempre più manifesta la loro importanza da un punto di vista sanitario e la loro larga diffusione territoriale. Lo smog fotochimico si manifesta con una leggera foschia di colore giallo-marrone che può provocare irritazione agli occhi e disturbi respiratori. Altri effetti sull'ambiente riguardano possibili danni alla vegetazione (riduzione della produttività delle colture) ed alle cose (rapido deterioramento delle superfici e dei materiali).

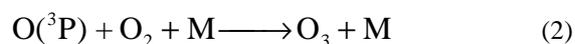
La formazione degli inquinanti secondari che compongono lo smog fotochimico è complessa perché la loro evoluzione temporale e la loro distribuzione spaziale dipendono dalle masse d'aria che contengono gli inquinanti precursori e che sono sede dei processi di trasformazione. Gli episodi critici possono perciò non essere circoscritti alle zone e ai tempi prossimi alle emissioni dei precursori, ma interessare aree e periodi molto ampi.

Lo smog fotochimico è generalmente importante d'estate, quando, a causa del ruolo assunto dalla radiazione solare nel sistema di reazioni chimiche di base, più frequentemente si superano i limiti di legge per l'ozono, principale tracciante del processo.

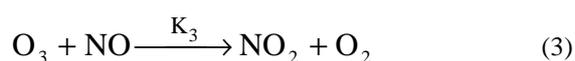
La produzione di ozono in troposfera¹ ha inizio dalla fotolisi del biossido d'azoto in monossido di azoto e ossigeno atomico²:



seguita dalla combinazione di quest'ultimo con ossigeno atmosferico:



L'ozono e il monossido di azoto così prodotti si combinano rapidamente per riformare biossido di azoto:



¹ Non si deve confondere il problema dell'ozono troposferico con quello del 'buco dell'ozono'. Quest'ultimo riguarda la riduzione dello strato di ozono presente nella stratosfera con la conseguente diminuzione della protezione dalle radiazioni ultraviolette della banda UVB.

² Il fotone $h\nu$ deve avere lunghezza d'onda minore di 430 nm (Marsili-Libelli, 1996).

In un'atmosfera non inquinata le reazioni (1-3) costituiscono il ciclo giornaliero di base dell'ozono: durante le ore diurne la fotolisi dell'NO₂ corrisponde alla produzione di O₃ e di NO, mentre, non appena la radiazione solare diminuisce nel tardo pomeriggio, si riforma l'NO₂. Lo stato pseudo-stazionario che viene raggiunto dalle tre specie è espresso dalla relazione:

$$\frac{J_t}{K_3} = \frac{[\text{NO}][\text{O}_3]}{[\text{NO}_2]} \quad (4)$$

In atmosfere inquinate il ciclo (1-3) non è in grado di giustificare le quantità di ozono che effettivamente si misurano. La fotolisi dell'NO₂ è comunque l'unico meccanismo noto per la produzione di ozono; una crescita netta di quest'ultimo può quindi avvenire solo se NO₂ è formato in eccesso rispetto al ciclo (1-3). D'altra parte l'NO₂ è un inquinante secondario, gli ossidi di azoto emessi durante i processi di combustione sono infatti per il 95% costituiti da NO (Seinfeld, 1986). L'eccesso di NO₂ è dunque originato da una serie di reazioni a catena che coinvolgono radicali liberi, soprattutto il radicale ossidrile (OH·), idroperossido (OH₂·) e alchilperossido (RO₂·), che sono responsabili della conversione di NO in NO₂ senza il consumo di ozono e dunque in violazione dell'equilibrio (4). Questi radicali, a loro volta, hanno origine dalla scissione di idrocarburi, rilasciati in atmosfera come solventi, carburanti incombusti o da altre sorgenti inquinanti (Marsili-Libelli, 1996).

I meccanismi delle reazioni coinvolte nel fenomeno dello smog fotochimico sono molto complessi e risulta molto difficile individuare l'evoluzione delle numerose sostanze che entrano in gioco. Diversi autori (Seinfeld, 1986; Zannetti, 1990; Marsili-Libelli, 1996) fanno perciò ricorso a modelli matematici con schemi cinetici semplificati che considerano solamente le reazioni più significative e trascurano quelle per qualche motivo ritenute marginali.

La tabella 2.1 riporta il meccanismo proposto da Seinfeld.

I fenomeni di maggior rilievo nel sistema sono la conversione di NO in NO₂, la formazione di una varietà di composti contenenti azoto, come l'acido nitrico e i nitrati perossiacilici (tra cui il PAN, cioè il perossiacetilnitrato) e l'accumulo di O₃. NO₂ funge sia da iniziatore che da terminatore della catena di reazioni che porta alla conversione di

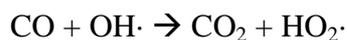
NO in NO₂ e alla sintesi di O₃. La terminazione della catena di reazioni produce acido nitrico e nitrati organici (Seinfeld, 1986).

Tab.2.1. *Un meccanismo di reazione per lo smog fotochimico (Seinfeld, 1986)*

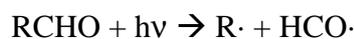
<i>Reazioni</i>	<i>Costante cinetica</i>
$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$	0.533 min^{-1}
$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$6.0 \times 10^{-34} (\text{T}/300)^{-2.3} \text{ cm}^6 \text{ molecole}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$2.2 \times 10^{-12} \exp(-1430/\text{T}) \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{RH} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{RO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$1.68 \times 10^{-11} \exp(-559/\text{T}) \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{RCHO} + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{RC(O)O}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$6.9 \times 10^{-12} \exp(250/\text{T}) \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{RCHO} + h\nu \rightarrow \text{RO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot + \text{CO}$	$1.91 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$
$\text{HO}_2\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}\cdot$	$3.7 \times 10^{-12} \exp(240/\text{T}) \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{RO}_2\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RCHO} + \text{HO}_2\cdot$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/\text{T}) \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{RC(O)O}_2\cdot + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO}_2\cdot + \text{CO}_2$	$4.2 \times 10^{-12} \exp(180/\text{T}) \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{OH}\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	$1.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{RC(O)O}_2\cdot + \text{NO}_2 \rightarrow \text{RC(O)O}_2\text{NO}_2$	$4.7 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{RC(O)O}_2\text{NO}_2 \rightarrow \text{RC(O)O}_2\cdot + \text{NO}_2$	$.95 \times 10^{16} \exp(-13543/\text{T}) \text{ s}^{-1}$

RH = idrocarburi; OH· = radicale ossidrilico; RO₂· = radicali perossialchili; RCHO = aldeidi; RCO· = radicali acilici; RC(O)O₂· = radicali perossiacilici; HO₂· = radicale idroperossido; RC(O)O₂NO₂ = nitrati perossiacilici; T=temperatura assoluta (K).

Per mettere in moto l'intera catena di reazioni riportata in tabella 2.1 è però necessaria una sorgente iniziale di radicali liberi. Questa sorgente viene individuata da Seinfeld nella fotolisi dell'ozono:

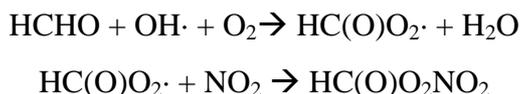


oppure nella fotolisi delle aldeidi:



Negli ultimi tempi, un altro indicatore di smog fotochimico, più specifico dell'ozono, è stato individuato nel PAN. Il perossiacetilnitrato, infatti, possiede il vantaggio, rispetto all'ozono, di non essere prodotto in quantità significative da sorgenti naturali.

Il PAN proviene dalla reazione tra biossido d'azoto e l'acetilperossido, a sua volta derivato dalla reazione dell'acetaldeide con il radicale OH·:



La pericolosità ambientale del PAN è associata alla sua persistenza: esso tende ad accumularsi nelle zone più alte e fredde della troposfera da dove diffonde verso le zone sottostanti più calde, dissociandosi termicamente con produzione di radicali e NO₂. Tale comportamento è dovuto al fatto che la costante di dissociazione del PAN dipende fortemente dalla temperatura e che i processi di rimozione del PAN, alternativi alla decomposizione termica, sono molto lenti. Pertanto il PAN costituisce una riserva stabile negli strati più freddi della media e alta troposfera sia di NO_x, sia di radicali iniziatori di reazioni secondarie (Mohnen *et al.*, 1993).

2.3. La meteorologia dell'inquinamento atmosferico

Pressoché la totalità dei fenomeni di inquinamento atmosferico avviene nella porzione più bassa dell'atmosfera chiamata “*Planetary Boundary Layer*” (Strato Limite Planetario), o PBL. Il PBL comprende la parte di troposfera nella quale la struttura del campo anemologico risente dell'influenza della superficie terrestre e si estende fino a oltre 1 Km di altezza.

I più importanti fattori meteorologici che interessano i fenomeni di inquinamento atmosferico sono (Zannetti, 1990):

- il vento orizzontale (velocità e direzione), generato dalla componente geostrofica e modificato dal contributo delle forze d'attrito del terreno e da effetti meteorologici locali, come brezze marine, di monte e di valle, circolazioni urbano-rurali, ecc.;
- la stabilità atmosferica, che è un indicatore della turbolenza atmosferica alla quale si devono i rimescolamenti dell'aria e quindi il processo di diluizione degli inquinanti;