



Dipartimento di Scienze
Della Vita e
Dell'Ambiente

Distribuzione dimensionale di contaminanti nel particolato atmosferico della città di Ancona

Laureando:

Mariani Edoardo

Relatore:

Silvia Illuminati

Sessione straordinaria
Anno Accademico A.A.
2022/2023

Particolato atmosferico

Che cosa è ? →

una miscela complessa di particelle solide e liquide, sia di sostanze organiche e inorganiche sospese in aria

PM10: il materiale particolato che penetra attraverso un ingresso dimensionale selettivo conforme al metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM10 (norma UNI ENI 14907) con un'efficienza di penetrazione del 50% per materiale particolato di un diametro aerodinamico di 10 μm

PM2.5: il materiale particolato che penetra attraverso un ingresso dimensionale selettivo conforme al metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM2.5 (norma UNI ENI 14907), con un'efficienza di penetrazione del 50% per materiale particolato di un diametro aerodinamico di 2.5 μm

Sorgenti



Naturali



Antropiche

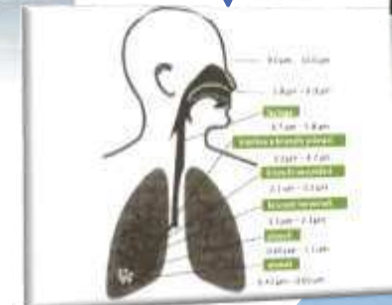
Effetti



Clima



Ecosistemi



Salute

Particolato atmosferico

Ma quanto pericoloso per la salute?



L'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha identificato l'esposizione al PM come uno dei principali rischi ambientali per la salute umana

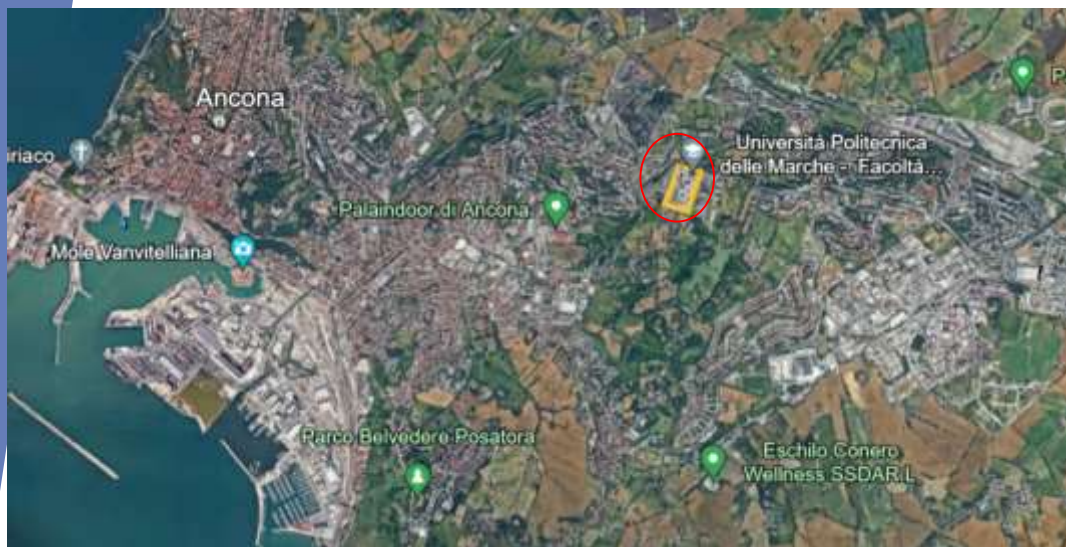
Una ricerca condotta nell'aria di Ancona¹ ha documentato un'associazione diretta tra l'esposizione cronica al PM e un aumento sostanziale dei tassi di mortalità

Obiettivi dello studio:

1. Valutare la concentrazione dei contaminanti nel particolato atmosferico sopra l'area di Ancona.
2. Valutare la distribuzione dimensionale dei metalli in tracce.
3. Verificare le sorgenti dei metalli nel particolato atmosferico.

¹ Mei et al., Mei, F., Renzi, M., Bonifazi, M. et al. Long-term effects of air pollutants on respiratory and cardiovascular mortality in a port city along the Adriatic sea. BMC Pulm Med 23, 395 (2023).

Materiali e metodi: Campionamento



Campionatore alto volume con impattore a cascata (6 stadi)

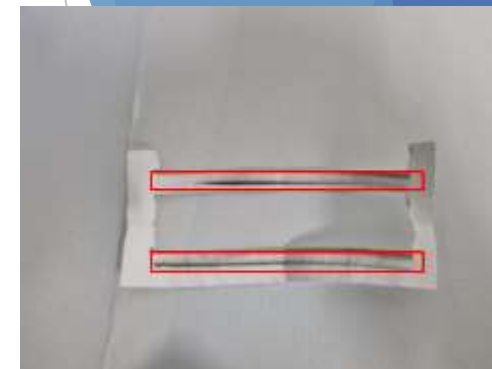
Luogo campionamento: Ancona Univpm sede Montedago, tetto c-lab

Sample	Periodo di esposizione	Volume aria filtrata (m ³)
1	12/07/2022 – 15/07/2022	4500 ± 450
2	15/07/2022 – 18/07/2022	3800 ± 380
3	18/07/2022 – 21/07/2022	4500 ± 450

Stadio	Diametro stadi
1	10-7.2 µm
2	7.2-3.0 µm
3	3.0-1.5 µm
4	1.5-0.95 µm
5	0.95-0.49 µm
Back	<0.49 µm

Trattamento campioni

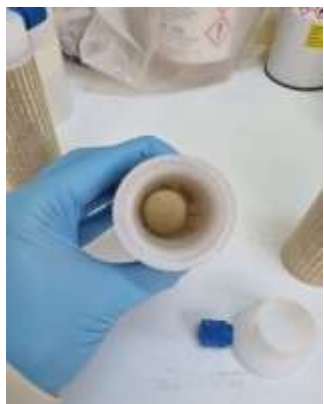
1/8 del filtro scanalato (1°-5° stadio)
1/16 back filtro quarzo muffolato (back)



Digestione mediante Microonde previa aggiunta
di miscela di acidi
(5mL HNO₃+1mL H₂O₂+1mL HF)



Aggiunta di acqua Milli Q per portare al
volume finale di 10 mL

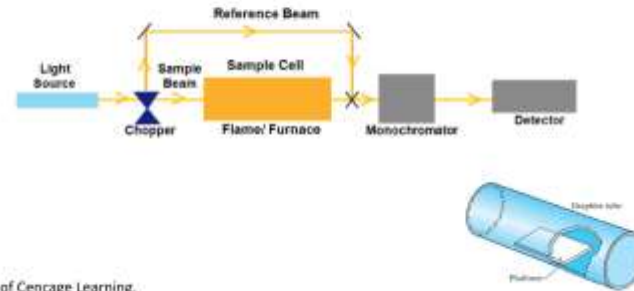


Materiali e metodi

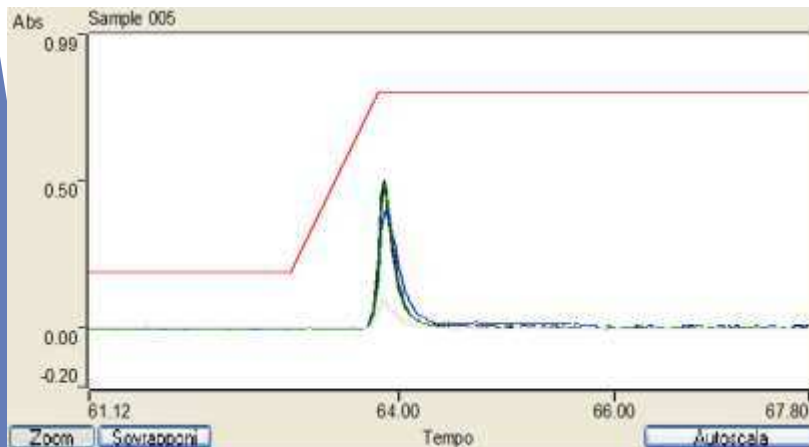
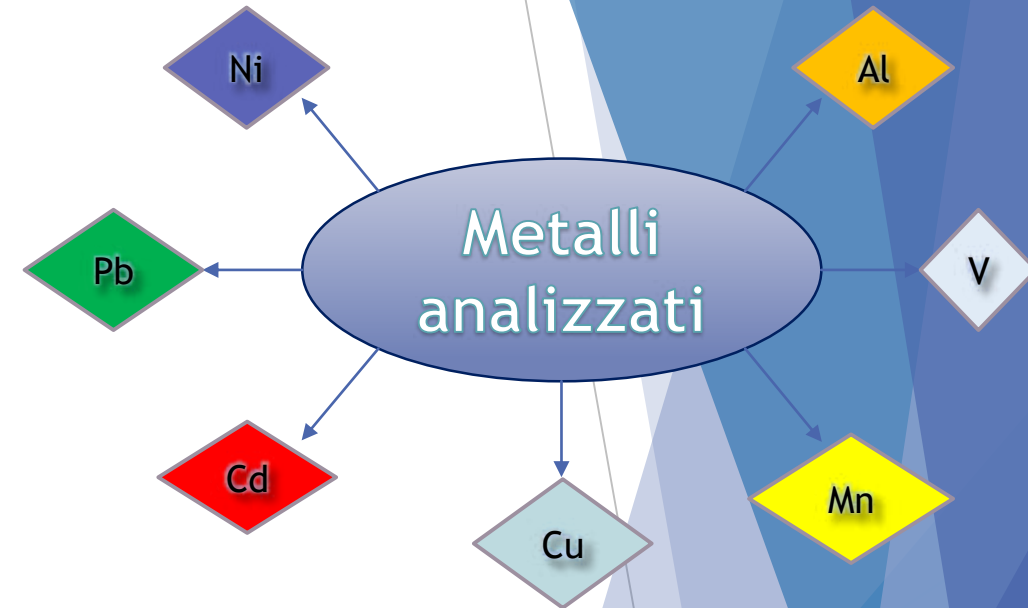
METODOLOGIA ANALITICA: GFAAS, Graphite furnace atomic absorption Spectroscopy



GRAPHITE-FURNACE AAS



Courtesy of Cengage Learning.



Quantificazione dei metalli:

- Aggiunte standard: Pb
- Retta di taratura: Cd, Mn, V, Al, Ni, Cu

Metallo	Valore certificato (mg/kg)	Valore misurato (mg/kg)	Δ
Al ^a	3.43 ± 0.13	3.55 ± 0.34	+3%
Cd	73.8 ± 2.3	67.6 ± 1.5	-8%
Cu	610 ± 70	635 ± 28	+4%
Mn	790 ± 44	959 ± 25	+21%
Ni	81.1 ± 6.8	147 ± 2	80%
Pb ^a	0.655 ± 0.033	n/d	n/d
V	127 ± 11	124 ± 4	-2%

^aconcentration reported in %

Materiali e metodi: Accuratezza

- ▶ Questo materiale è stato sottoposto agli stessi trattamenti dei campioni di aerosol antartico.
- ▶ L'accuratezza è dimostrata dalle concentrazioni medie misurate per i metalli nel NIST 1648a, che rientrano nell'intervallo di tolleranza del valore certificato, eccetto per il Ni.

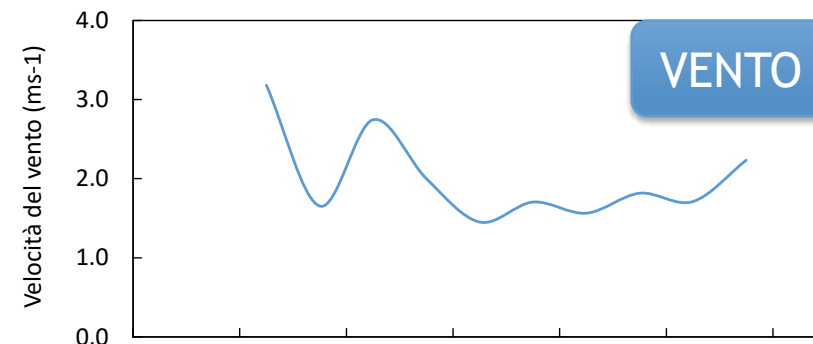
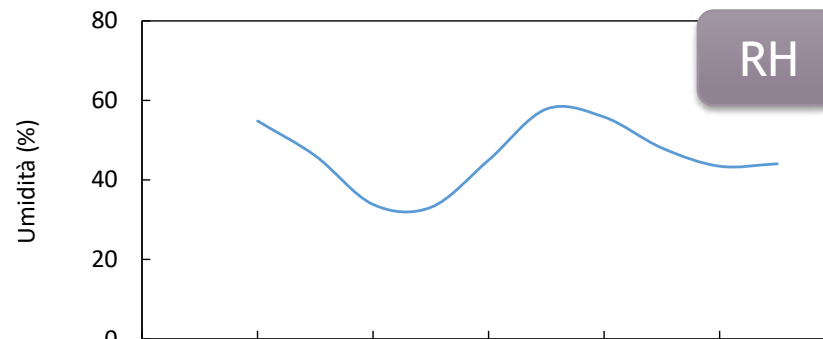
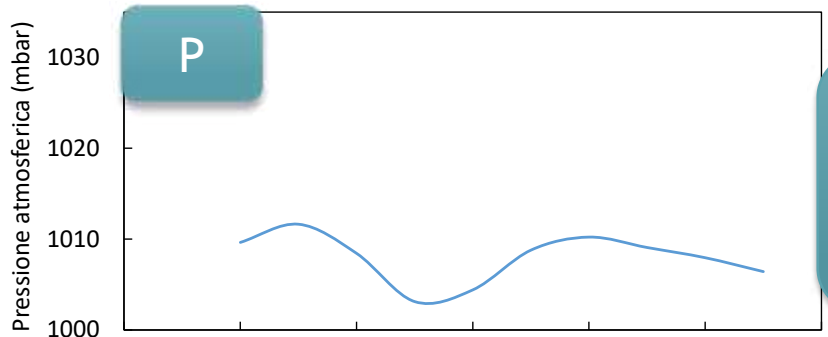
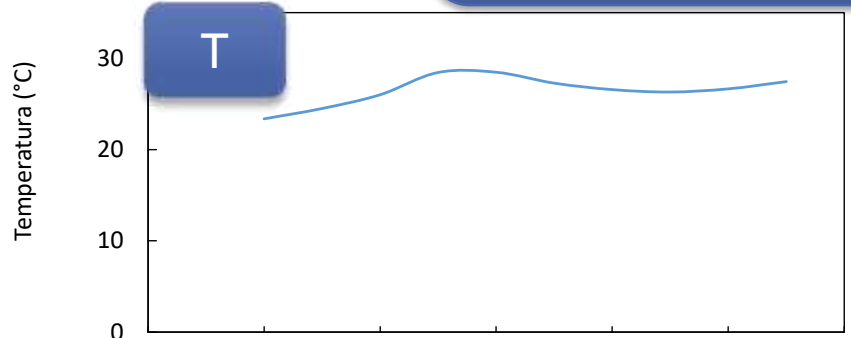
Risultati e discussione: Area di studio

T
Media: 26.5 ± 1.6 °C
Max: 28.5 °C
Min: 23.4 °C

RH
Media: 46 ± 8.5 %
Max: 58%
Min: 33%

Velocità del vento
Media: 2.0 ± 0.5 ms⁻¹
Max: 3.2 ms⁻¹
Min: 1.5 ms⁻¹

P
Media: 1007 ± 3 mbar
Max: 1011 mbar
Min: 1006 mbar

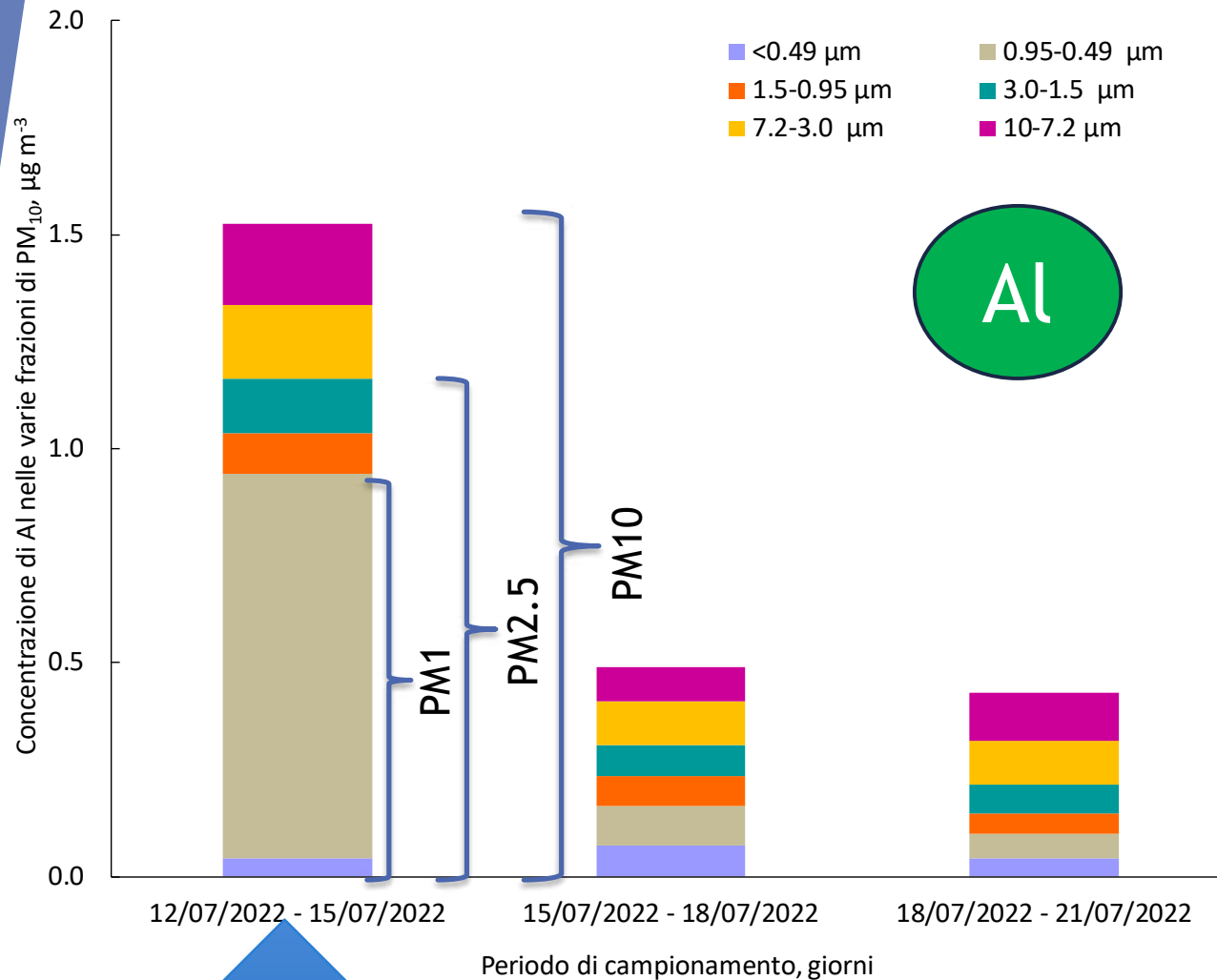


Periodo di campionamento, giorni

Periodo di campionamento, giorni



Risultati e discussione: Metalli nel PM



$$Al_{PM_{10}} = 0.81 \pm 0.62 \mu\text{g/m}^3$$

$$Al_{PM_{2.5}} = 0.56 \pm 0.52 \mu\text{g/m}^3, 71\% Al_{PM_{10}}$$

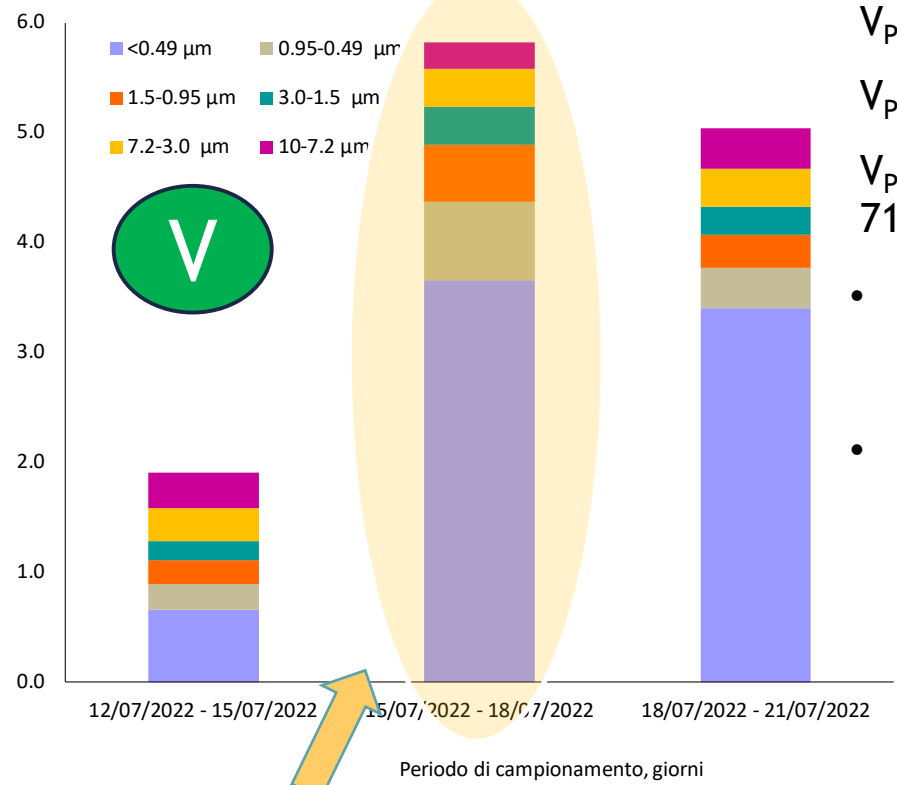
$$Al_{PM_1} = 0.40 \pm 0.47 \mu\text{g/m}^3, 72\% Al_{PM_{2.5}}, 49.4\% Al_{PM_{10}}$$

- Andamento decrescente durante il weekend.
- Diminuzione in tutte le frazioni (~70-90%), più marcata nel PM_{2.5} (~80%) e PM₁ (~90%).

Apporto polveri sahariane.
Evento piovoso il 12/7

Risultati e discussione: Metalli nel PM

Concentrazioni di V nelle frazioni del PM10, ng/m³



$V_{PM10} = 4.26 \pm 2.07 \text{ ng/m}^3$

$V_{PM2.5} = 3.62 \pm 2.07 \text{ ng/m}^3, 85\% V_{PM10}$

$V_{PM1} = 3.01 \pm 1.86 \text{ ng/m}^3, 83\% V_{PM2.5}, 71\% V_{PM10}$

- Andamento a campana: aumento marcato nel weekend (~70%).
- Aumento nelle diverse frazioni: PM₁₀ del 67%, PM_{2.5} del ~75% e PM₁ ~80%.

$Ni_{PM10} = 21.8 \pm 5.15 \text{ ng/m}^3$

$Ni_{PM2.5} = 16.63 \pm 4.26 \text{ ng/m}^3, 76\% Ni_{PM10}$

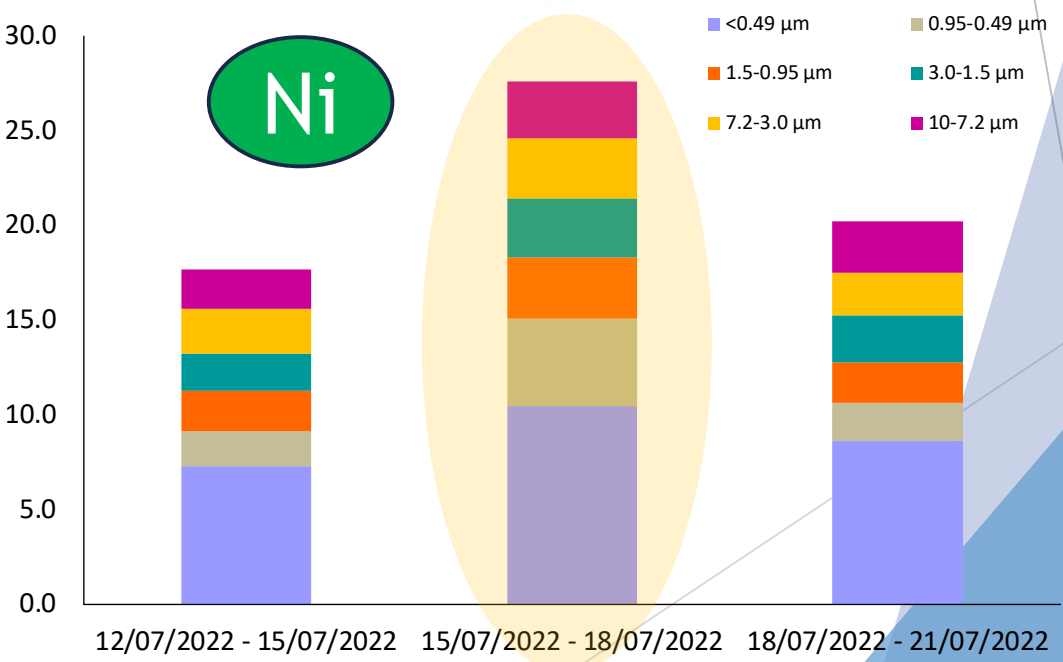
$Ni_{PM1} = 11.62 \pm 3.08 \text{ ng/m}^3, 70\% Ni_{PM2.5}, 53\% Ni_{PM10}$

- Maggiormente concentrato nel PM₁.
- Andamento a campana: Massimo di concentrazione nel weekend.
- Aumento lieve durante il weekend in tutte le frazioni (~35% PM_{2.5} e PM₁, max nel PM₁ con il ~40%). Aumento meno pronunciato del V.

MSC Crociere

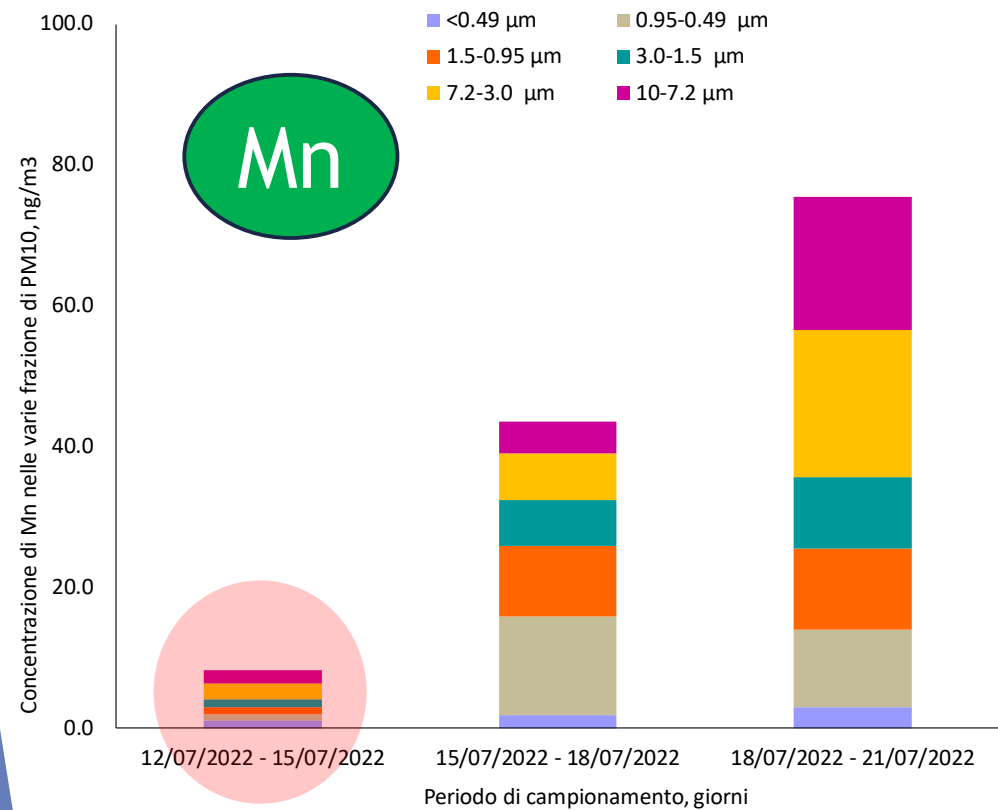


Concentrazione di Ni nelle frazioni del PM10, ng/m³



Periodo di campionamento, giorni

Risultati e discussione: Metalli nel PM

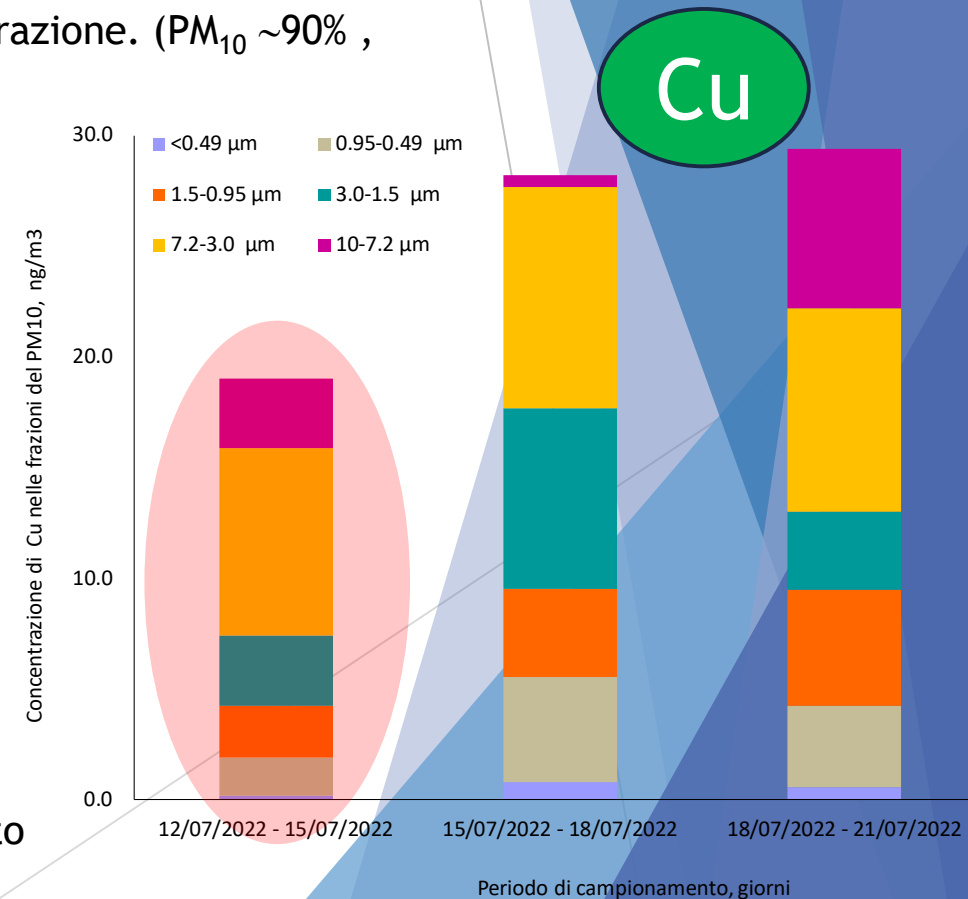


$$Mn_{PM10} = 42.41 \pm 33.64 \text{ ng/m}^3$$

$$Mn_{PM2.5} = 24.01 \pm 17.40 \text{ ng/m}^3, 56.6\% Mn_{PM10}$$

$$Mn_{PM1} = 10.60 \pm 7.54 \text{ ng/m}^3, 44.2\% Mn_{PM2.5}, 25\% Mn_{PM10}$$

- Aumento marcato durante il periodo di campionamento del PM₁₀ totale (~88%).
- Aumento simile in ogni frazione. (PM₁₀ ~90% , PM_{2.5} ~89%, PM₁ ~86%).



$$Cu_{PM10} = 25.5 \pm 5.67 \text{ ng/m}^3$$

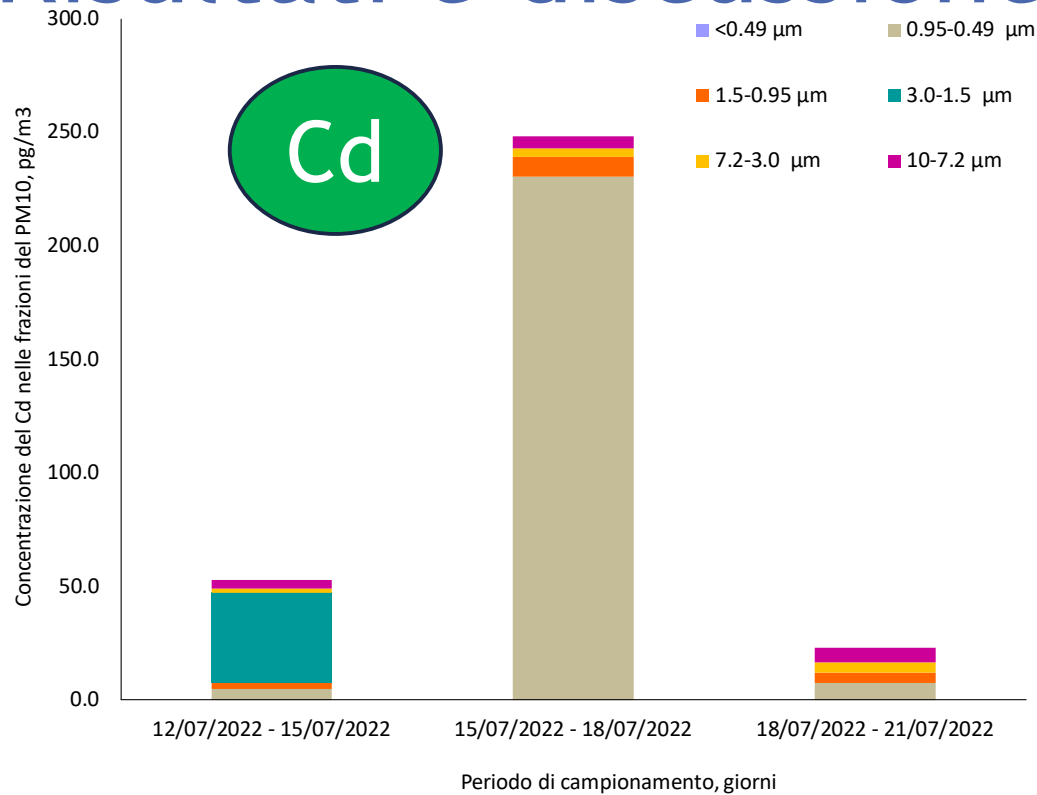
$$Cu_{PM2.5} = 12.7 \pm 5.13 \text{ ng/m}^3, 49.7\% Cu_{PM10}$$

$$Cu_{PM1} = 3.91 \pm 1.84 \text{ ng/m}^3, 31\% Cu_{PM2.5}, 15\% Cu_{PM10}$$

- Aumento lieve durante il periodo di campionamento (~44%).
- Aumento lieve ma più marcato rispetto le altre frazioni nel PM₁ (~55%).

Nei periodi evidenziati, possibili eventi di rimozione atmosferica causati dal fenomeno piovoso del 12/07

Risultati e discussione: Metalli nel PM



$$Cd_{PM10} = 108 \pm 122 \text{ pg/m}^3$$

$$Cd_{PM2.5} = 99.3 \pm 122 \text{ pg/m}^3, 92\% Cd_{PM10}$$

$$Cd_{PM1} = 3.91 \pm 1.84 \text{ pg/m}^3, 82\% Cd_{PM2.5}, 75\% Cd_{PM10}$$

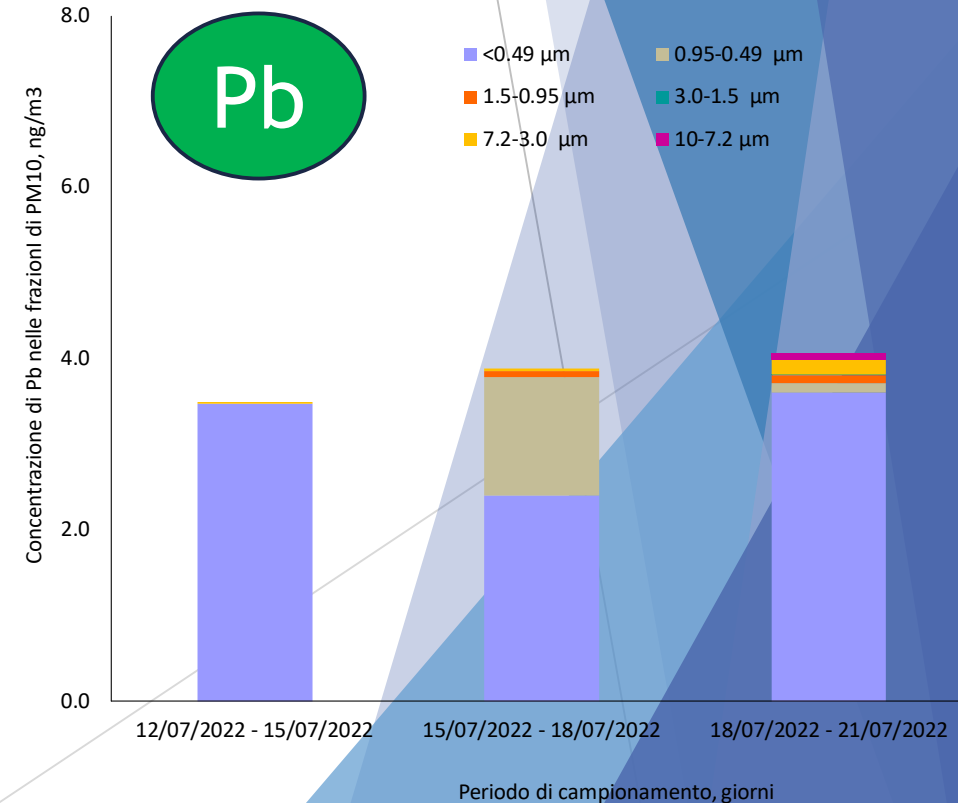
- Equamente distribuito tra le varie frazioni
- Assente nella frazione $< 0.49 \mu\text{m}$.
- Generale aumento marcato nelle diverse frazioni nel weekend (~86%). Il picco durante il weekend nella frazione $0.95-0.49 \mu\text{m}$ da investigare in futuro.

$$Pb_{PM10} = 3.81 \pm 0.29 \text{ ng/m}^3$$

$$Pb_{PM2.5} = 3.71 \pm 0.21 \text{ ng/m}^3, 97.3\% Pb_{PM10}$$


$$Pb_{PM1} = 3.66 \pm 0.17 \text{ ng/m}^3, 98.5\% Pb_{PM2.5}, 95.8\% Pb_{PM10}$$

- Pb maggiormente presente nel PM_1 (~96-98% del PM_{10} e del $PM_{2.5}$).
- Andamento costante del Pb totale durante il periodo di campionamento.
- Andamento variabile delle varie frazioni durante il periodo di campionamento.



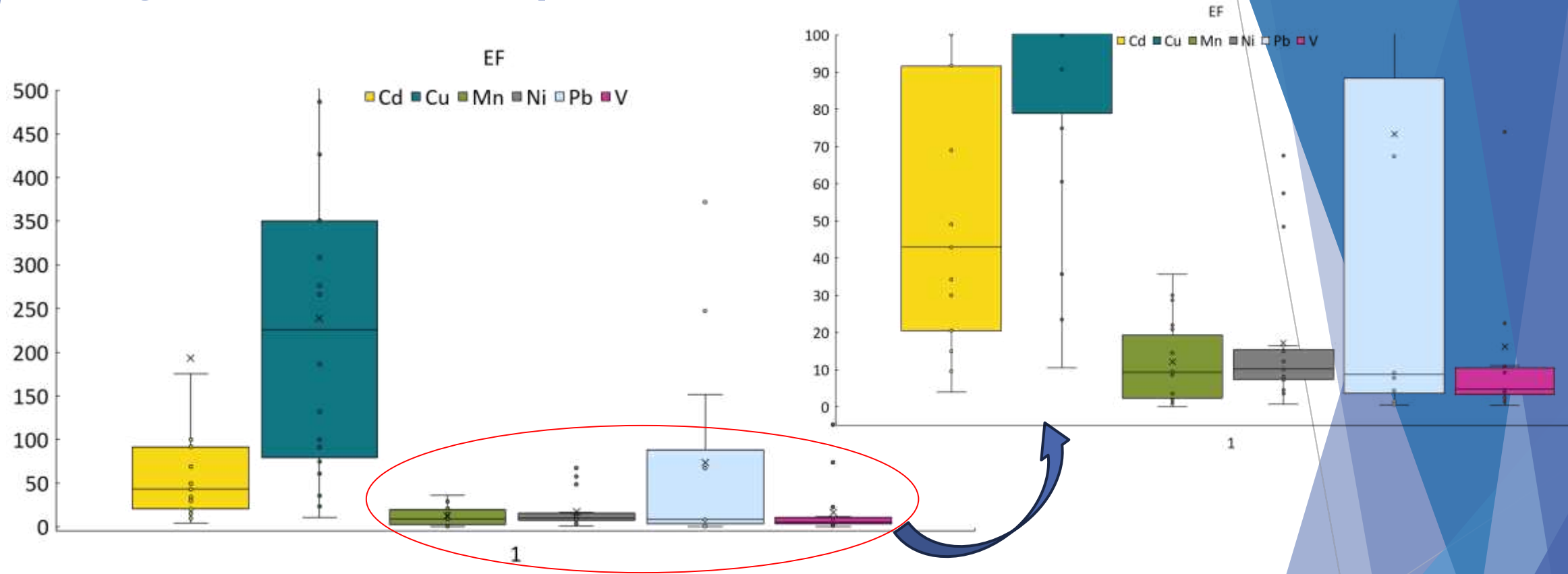
Origine metalli pesanti: EF

Fattore di arricchimento di ogni elemento rispetto alla sua naturale concentrazione media presente nella crosta terrestre superficiale o nell'acqua di mare.


$$EF_{crosta} = \frac{(E/Al)_{aria}}{(E/Al)_{crosta}}$$

EF	Stato d'arricchimento
EF<10	Non arricchito/lievemente
10<EF<100	Mediamente arricchito
EF>100	Altamente arricchito

Origine metalli pesanti: EF metalli



EF	Metalli	Arricchimento
EF < 10~	V, Mn, Ni	Assente/Basso
10 < EF < 100	Pb, Cd	Medio
EF > 100	Cu	Alto

Cosa prevede la legge?

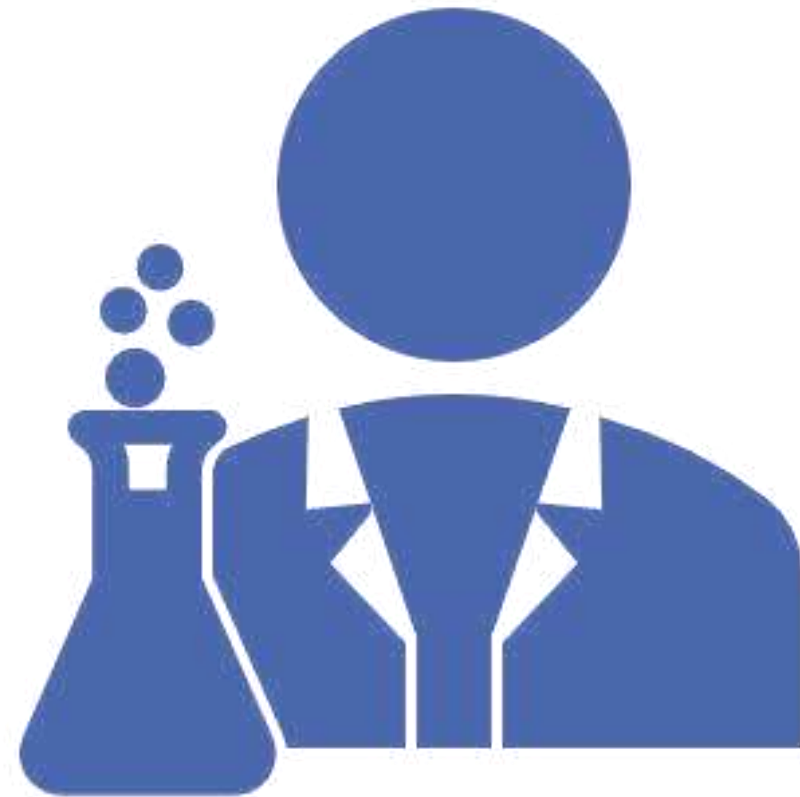
D.lgs.
155/2010

Elemento	Valore	Media	Concentrazioni riportate nel decreto	Concentrazioni ottenute da questo studio
Ni	Obiettivo	Annuale	20 ng/m ³	21.8 ng/m ³
Cd	Obiettivo	Annuale	5 ng/m ³	0.11 ng/m ³
As	Obiettivo	Annuale	6 ng/m ³	-----
Pb	Limite	Annuale	0.5 µg/m ³	0.04 ng/m ³

Concentrazione
più prossima al
valore
obiettivo.

Conclusioni

- ▶ Questo studio ha consentito una valutazione accurata delle concentrazioni dei metalli presenti nel particolato atmosferico nell'area di Ancona.
- ▶ Al prevalente nel $PM_{2.5}$ (~70% del PM_{10}) diminuisce durante il periodo di campionamento, probabilmente in relazione alla diminuzione delle polveri sahariane e evento piovoso registrato il 12 Luglio.
- ▶ Ni, Cd e V sono prevalenti soprattutto nelle frazioni più fini ($PM_{2.5}$ e PM_1), e presentano un massimo durante il fine settimana, in concomitanza con l'intenso traffico navale. Conferma del Ni e V come marker di traffico marittimo.
- ▶ Cu e Mn mostrano una presenza predominante nella frazione grossolana (PM_{10}) e un andamento crescente nel periodo di campionamento. Probabilmente legato al traffico veicolare.
- ▶ Pb presenza principale nel PM_1 e presenta andamento costante.



Abstract

- ▶ Lo studio effettuato ha lo scopo di valutare la concentrazione dei contaminanti nel particolato atmosferico sopra l'area di Ancona e la loro distribuzione dimensionale in esso.
- ▶ Sono stati effettuati 3 campionamenti, della durata di 3 giorni l'uno, attraverso un impattore a cascata e filtri in quarzo muffolati.
- ▶ Le condizioni meteo sono state misurate e registrate durante il periodo di campionamento. Non si segnalano fenomeni meteorologici particolari durante tale periodo.
- ▶ Per alcuni metalli, gli andamenti nelle concentrazioni coincidono con aumento attività navali, mentre per altri con aumento traffico veicolare.