

## Relazione sullo stato della qualità dell'aria (Centro Regionale Inquinamento Atmosferico – CRIA)

Premessa: si vuole valutare l'inquinamento prodotto dall'impianto CDR con stazione mobile (comunemente detta centralina) tuttora in funzione.

I dati sono stati raccolti dal 6 dicembre 2005 al 30 gennaio 2006

Parametri chimici controllati (stazione mobile):	Parametri meteo controllati (stazione mobile)
Monossido di carbonio CO	Pressione atmosferica
Ossidi di azoto NO <sub>x</sub> (NO –NO <sub>2</sub> )	Umidità
Biossido di zolfo SO <sub>2</sub>	Ventilazione
Ozono O <sub>3</sub>	Pioggia
Polveri sottili PM <sub>10</sub> (diametro inferiore ai 10 µm)	Temperatura

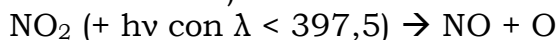
(L'indicatore APAT per la valutazione della qualità dell'aria considera le emissioni di ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>), composti organici volatili non metanici (COVNM), articolato (PM<sub>10</sub>), piombo (Pb) e benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>))

Ossidi di azoto NO<sub>x</sub> (protossido di azoto N<sub>2</sub>O; monossido di azoto NO; biossido di azoto NO<sub>2</sub>): Gli ossidi di azoto svolgono un ruolo fondamentale nella formazione dello smog fotochimico e nell'acidificazione del suolo e delle acque; inoltre, le piogge acide prodotte danneggiano edifici e monumenti. La principale produzione degli NO<sub>x</sub> è dovuta alla combustione ad alta temperatura, come quella che avviene nei motori degli autoveicoli.

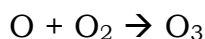
Smog fotochimico:

Tra gli ossidi di azoto emessi durante il processo di combustione ad alta temperatura il prodotto principale è il monossido di azoto NO mentre il biossido di azoto NO<sub>2</sub> viene emesso in quantità minore.

Tra i due solo NO<sub>2</sub>, con una energia di dissociazione di 3,12 eV, corrispondente ad una radiazione di lunghezza d'onda di 397,5 nm può dare una reazione fotochimica responsabile della formazione dell'ozono nella "troposfera" (strati più bassi dell'atmosfera):

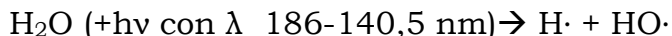


Formazione di ozono:

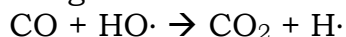


E' necessario quindi che NO subisca una reazione che lo trasformi in NO<sub>2</sub>.

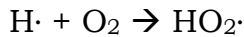
Si pensa ad esempio alla possibile reazione con il radicale idrossilico HO· che si forma dalla dissociazione fotochimica dell'acqua (vapore):



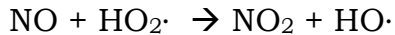
Reagisce con il monossido di carbonio per dare l'atomo di idrogeno



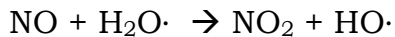
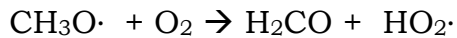
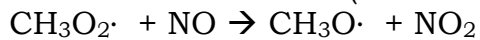
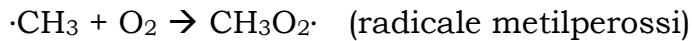
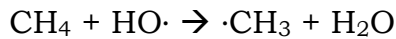
Che reagisce con l'ossigeno per dare il radicale idroperossido



Che reagisce con NO per dare NO<sub>2</sub>:



Anche i COVNM (composti organici volatili non metanici) sono precursori dello smog fotochimico e contribuiscono alla formazione dell'ozono:



SO<sub>2</sub>; SO<sub>3</sub>; piogge acide

Normalmente gli ossidi di zolfo presenti in atmosfera sono l'anidride solforosa SO<sub>2</sub> e l'anidride solforica SO<sub>3</sub> indicati genericamente come SO<sub>x</sub>.

L'anidride solforosa o biossido di zolfo è un gas incolore, irritante, non infiammabile, molto solubile in acqua e dall'odore pungente. Dato che è più pesante dell'aria tende a stratificarsi nelle zone più basse. Rappresenta l'inquinante atmosferico per eccellenza essendo il più diffuso, uno dei più aggressivi e pericolosi ed emesso in maggiori quantità dalle sorgenti antropogeniche.

Deriva dalla ossidazione dello zolfo nel corso dei processi di combustione delle sostanze che contengono questo elemento (ad esempio combustibili fossili). L'ossidazione del biossido di zolfo (SO<sub>2</sub>) porta al triossido di zolfo (SO<sub>3</sub>) che reagendo con l'acqua forma l'acido solforico responsabile principale del fenomeno delle piogge acide. La reazione di ossidazione, anche se termodinamicamente favorita, è caratterizzata da una cinetica molto lenta per cui la sua concentrazione nell'aria è sempre nettamente inferiore a quella del biossido di zolfo.

Fonti di inquinamento:

- 1) emissioni naturali di biossido di zolfo sono dovute principalmente all'attività vulcanica (circa 20 milioni di tonnellate l'anno);
- 2) emissioni antropogeniche (circa 150 milioni di tonnellate all'anno) dalla combustione di combustibili fossili con una incidenza molto bassa delle emissioni dei mezzi di trasporto.

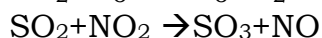
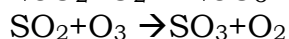
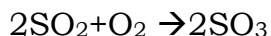
La concentrazione di fondo è circa 0,2- 0,5 µg/m<sup>3</sup>; nelle aree urbane si possono raggiungere i 50 µg/m<sup>3</sup>; nelle città molto industrializzate si può arrivare anche a 300 µg/m<sup>3</sup>.

Il biossido di zolfo ha un tempo di permanenza in atmosfera che oscilla tra 1 e 4 giorni; per la sua reattività, la concentrazione all'interno delle abitazioni risulta solitamente più bassa; la sua solubilità in acqua comporta un facile assorbimento dalle mucose del naso e del tratto superiore dell'apparato respiratorio e per la sua reattività risulta particolarmente irritante.

I livelli di attenzione sono definiti come le concentrazioni di inquinanti atmosferici che determinano lo stato di attenzione, cioè una situazione di inquinamento atmosferico che, se persistente, determina il rischio di raggiungere lo stato d'allarme. Lo stato di allarme è definito come uno stato suscettibile di determinare una condizione di rischio ambientale e sanitario. Gli stati di attenzione o di allarme si raggiungono quando, al termine di un ciclo di monitoraggio, si rileva il

superamento, per uno o più inquinanti, del livello di attenzione o di allarme. Quando questi livelli vengono raggiunti scatta una serie di provvedimenti finalizzata alla difesa della popolazione da eventuali esposizioni a rischio.

L'ossidazione del biossido di zolfo può avvenire direttamente dall'ossigeno atmosferico (processo molto lento) o da parte di altri inquinanti per via chimica, secondo le reazioni:



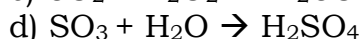
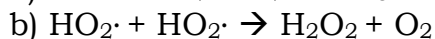
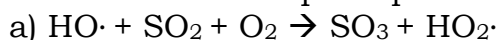
L'anidride solforica successivamente, in presenza di umidità, è convertita in acido solforico secondo la reazione:



Il biossido di zolfo era ritenuto, fino a pochi anni fa, il principale inquinante dell'aria ed è certamente tra i più studiati, anche perché è stato uno dei primi composti a manifestare effetti sull'uomo e sull'ambiente. Tuttavia, oggi, il progressivo miglioramento della qualità dei combustibili (minor contenuto di zolfo nei prodotti di raffineria, imposto dal D.P.C.M. del 14 novembre 1995) insieme al sempre più diffuso uso del gas metano, hanno diminuito sensibilmente la presenza di  $\text{SO}_2$  nell'aria.

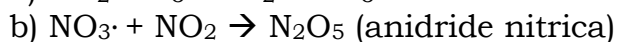
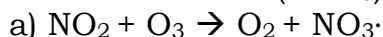
### **Metodo di misura**

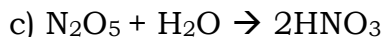
Il biossido di zolfo è analizzato con metodo a fluorescenza. L'aria da analizzare è immessa in una apposita camera nella quale vengono inviate radiazioni UV a 230-190 nm. Queste radiazioni eccitano le molecole di anidride solforosa presenti che emettono delle radiazioni nello spettro del visibile misurate con apposito rilevatore stabilizzandosi. L'intensità luminosa misurata è funzione della concentrazione di anidride solforosa presente nell'aria. L'unità di misura con la quale vengono misurate le concentrazioni di biossido di zolfo è microgrammi al metro cubo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). In genere, comunque, una parte di queste reazioni di ossidazione è regolata dai composti prodotti nel corso di varie reazioni fotochimiche: radicali ossidrili e perossidrili, perossidi, ecc. responsabili degli intermedi di reazione. Si possono definire 4 reazioni principali:



Nella reazione (a) una molecola di anidride solforosa reagendo con il radicale ossidrile, dà origine ad una molecola di anidride solforica, la quale idrolizzata produrrà acido solforico (reazione d). Sempre nella (a) si origina anche il radicale perossidrile che tende a trasformarsi in perossido di idrogeno (reazione b). Il perossido di idrogeno reagendo con il biossido di zolfo (c) origina l'acido solforico. Come si può notare, tutte le reazioni chimiche indicate convergono verso la formazione di acido solforico che si solubilizza nel vapore acqueo.

Gli ossidi di azoto a contatto con il vapore acqueo portano invece alla formazione dell'acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ), secondo le reazioni (a), (b) e (c).



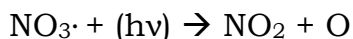
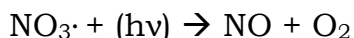


Nella reazione (a) il biossido di azoto reagisce con una molecola di ozono per originare triossido di azoto ( $\text{NO}_3$ ). Questa reazione porta ad un miglioramento della qualità dell'aria in quanto abbassa la concentrazione di ozono nelle aree urbane, dove il biossido di azoto viene prodotto per la maggior parte dalle emissioni degli scarichi degli autoveicoli. Infatti è questo il motivo per cui nelle aree urbane la concentrazione di ozono risulta spesso più elevata nei parchi (dove mancano queste emissioni) piuttosto che nelle zone a maggiore traffico veicolare.

Il biossido ed il triossido di azoto originano l'anidride nitrica (reazione b).

L'anidride nitrica per idrolisi successiva origina due molecole di acido nitrico (c).

Durante il giorno, per effetto della luce, il radicale  $\text{NO}_3\cdot$  subisce la fotodissociazione e si trasforma in  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_2$ :



*Polveri (PTS particelle totali sospese; PM particulate matter)*

$\text{PM}_{10}$  (emissioni da impianti di riscaldamento e trasporto su gomme, agricoltura e selvicoltura, industria e artigianato (incluso i cantieri edili) ) indica una particolare frazione delle polveri sottili che hanno dimensioni inferiori ai 10 micron ( $10^{-6}$  metri) di diametro e che, pertanto, possono più facilmente penetrare negli alveoli polmonari.

La polvere presenta una miscela complessa di caratteristiche chimica-fisiche, composta sia da componenti primarie, emesse direttamente dalla fonte, sia da componenti secondarie formatesi successivamente, tutte di origine naturale o antropica (ad es. fuliggine, materiale geologico, particelle derivanti dai processi di abrasione, materiale biologico). La sua composizione risulta pertanto molto varia (metalli pesanti, solfati, nitrati, ammonio, carbonio organico, idrocarburi aromatici policiclici, diossine/furani).

Le dimensioni delle particelle determina il tempo di permanenza del particolato in atmosfera e quindi il potenziale effetto sulla salute; la permanenza in sospensione nell'aria aumenta al diminuire delle dimensioni delle particelle: da poche ore a qualche giorno.

Studi epidemiologici hanno evidenziato con chiarezza effetti dannosi del particolato sulla salute dell'uomo (in particolare patologie dell'apparato respiratorio e malattie cardiovascolari).

### **Tipologia delle Stazioni di campionamento: "CENTRALINE"**

Le stazioni di campionamento, dove sono alloggiati gli analizzatori degli inquinanti atmosferici, si compongono di una struttura base, della strumentazione di misura e delle apparecchiature per la visualizzazione, l'elaborazione e la trasmissione dei valori relativi ai parametri misurati.

Il *modulo di alloggiamento* è costituito da una cabina realizzata in materiale che permette di migliorare la coibentazione interna e ridurre le spese di manutenzione, ottenendo contemporaneamente una struttura robusta e resistente ai vandalismi e alle intemperie (ad esempio vetroresina). La disposizione interna della strumentazione è modulare, così da poter facilmente aumentare o diminuire il

numero dei parametri determinabili. In figura viene riportata l'immagine dell'interno di una cabina di rilevamento

La caratteristica principale degli *analizzatori degli inquinanti atmosferici* è quella di determinare, in modo automatico e continuo sulle 24 ore, la misura della sostanza in esame con elevata sensibilità, anche se presente in basse concentrazioni. Tali strumenti possiedono l'autosufficienza necessaria per limitare al massimo gli interventi di manutenzione e anche la calibrazione, per il controllo periodico del funzionamento strumentale, avviene in modo automatico.

Gli strumenti presenti nelle cabine sono i seguenti:

- Analizzatore di Biossido di Zolfo (SO<sub>2</sub>)
- Analizzatore di Ossidi di Azoto (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>)
- Campionatore di Polveri Sottili (PM<sub>10</sub>)
- Analizzatore di Monossido di Carbonio (CO)
- Analizzatore di Ozono (O<sub>3</sub>)

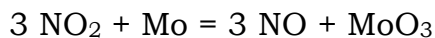


**Biossido di zolfo** SO<sub>2</sub>: la tecnica di misura è detta *a fluorescenza molecolare* e si basa sull'eccitazione, con radiazione UV nella regione 230 nm-190 nm, delle molecole di SO<sub>2</sub> e sulla conseguente emissione di radiazioni fluorescenti quando tali molecole ritornano allo stato energetico iniziale.

**Ossidi di Azoto:** vengono analizzati tramite *chemiluminescenza*, che si basa sulla reazione in fase gassosa tra NO e O<sub>3</sub>. Questa reazione produce una luminescenza caratteristica proporzionale alla concentrazione di NO:



L'emissione di luce avviene quando le molecole di NO<sub>2</sub> eccitate elettronicamente decadono a stati energetici inferiori. Il biossido di azoto viene quindi convertito a NO così da essere misurato tramite la chemiluminescenza. Questa conversione avviene a 375 °C di temperatura ad opera di un convertitore al molibdeno



**Monossido di carbonio:** l'analisi del **CO** si basa sulla spettrofotometria di correlazione nell'infrarosso (IR): le molecole di CO assorbono le radiazioni IR proporzionalmente alla concentrazione di monossido di carbonio nel campione raccolto.

**Ozono:** la misurazione dell' **Ozono** (metodo ad assorbimento UV) si basa sulla capacità di questa molecola di assorbire i raggi ultravioletti nell'area dei 254 nm.

Questa determinazione è ottenuta tramite continue e alternate iniezioni di gas di riferimento e di gas campione nella cella analitica, tramite una valvola a solenoide.

**Acido solfidrico:** L' $H_2S$  si genera per acidificazione dei solfuri, che sono utilizzati in grande quantità come depilanti nel bagno di calcinaio. E' presente nei locali di conceria, negli scarichi idrici e negli impianti di depurazione. L'idrogeno solforato presenta una soglia percettiva molto bassa (circa  $6 \mu g/m^3$ ), per cui minime quantità nell'atmosfera determinano un notevole e caratteristico impatto odoroso cui si associano, al superamento di determinate soglie di concentrazione effetti negativi sulla salute umana. Nei distretti conciari la sua concentrazione è generalmente superiore di circa il 5-10% rispetto al limite di legge, con valori medi elevati.

### **Determinazione delle sostanze odorigene**

*I metodi analitici: Gascromatografia, Spettrometria di massa; GC-MS:* permettono di avere una caratterizzazione quali-quantitativa delle numerose sostanze (tipicamente diverse decine) che compongono la miscela odorosa. Per alcune sostanze odorigene solforate come mercaptani e acido solfidrico si possono presentare però dei problemi di sensibilità dello strumento, dal momento che le concentrazioni in grado di fare percepire odori sono al limite od al di sotto della sensibilità analitica e *il naso risulta essere molto più sensibile di uno spettrometro di massa.*

#### *Il metodo sensoriale (olfattometrico)*

L'alta sensibilità del naso viene sfruttata per evidenziare il fastidio olfattivo valutando l'intensità dell'odore percepito da un gruppo di "testatori" cui viene sottoposta l'aria campionata. Le *unità odorimetriche od olfattometriche* (u.o.) sono il numero di diluizioni che fanno sì che il 50% della giuria non percepisca nessun odore; tale numero esprime la "concentrazione di odore" (all'aumentare di questo numero corrisponde una maggiore intensità dell'odore).

#### *Il metodo senso-strumentale*

La ricerca scientifica ha permesso di mettere a punto il "*naso elettronico*", un sistema in grado di utilizzare contemporaneamente sistemi strumentali e sensoriali, svolgendo le funzioni del naso umano per via strumentale. Questa tecnica aiuta nel monitorare in tempo reale l'insorgere dell'odore molesto e di individuare la sorgente di emissione, permettendo di intervenire tempestivamente onde evitare possibili effetti negativi sulla salute e sull'ambiente.

Molto utile risulta anche l'indagine odorimetrica che abbina la *gascromatografia* e l'*olfattometria*: le sostanze separate cromatograficamente vengono valutate olfattometricamente, permettendo così di determinare le sostanze che provocano gli odori molesti.

### **Le tecnologie di abbattimento**

#### **Il Biofiltro**

L'eliminazione di inquinanti biodegradabili mediante l'utilizzo dei microrganismi, da tempo comunemente e a volte inconsapevolmente utilizzato per la depurazione delle acque, viene sempre di più utilizzato negli ultimi anni per il trattamento delle emissioni gassose odorigene nei cosiddetti biofiltri.

La biofiltrazione prevede il passaggio delle emissioni gassose attraverso un apposito letto poroso biologicamente attivo, preparato con cortecce, legno triturato, ecc. in cui le condizioni di temperatura e umidità devono essere continuamente controllate per mantenere i valori all'interno di un intervallo ottimale (20-40 °C; 50-70% di umidità). per i microrganismi aerobi che devono degradare i composti odorosi presenti nelle emissioni che a loro volta sono intermedi di degradazione delle sostanza organiche di partenza.

I sistemi di pretrattamento, possono includere i seguenti stadi: *rimozione del particolato, equalizzazione del carico, regolazione della temperatura, distribuzione del gas, umidificazione.*

I microrganismi richiedono adeguate condizioni di umidità per il loro metabolismo; condizioni di scarsa umidità possono portare alla cessazione dell'attività biologica, nonché al formarsi di zone secche e fessurate in cui l'aria scorre in vie preferenziali, non trattata. Un biofiltro troppo umido provoca, invece, elevate contropressioni, problemi di trasferimento di ossigeno al biofilm, creazione di zone anaerobiche, lavaggio di nutrienti dal mezzo filtrante, formazione di percolato. Va considerato che il metabolismo microbico genera esso stesso calore che tende sovente a determinare una essiccazione del materiale filtrante. Per questo, in alcuni casi il flusso gassoso in ingresso viene pretrattato per mantenerlo sempre saturo di umidità; sulla superficie del biofiltro vanno comunque installati degli irrigatori che coprano in modo possibilmente omogeneo la superficie del biofiltro. Per non interrompere il trattamento delle emissioni gassose durante i normali interventi di manutenzione (ad esempio rimozione o sostituzione del letto filtrante) devono essere realizzati con struttura modulare che permette un intervento parziale.

### **Scrubber**

I biofiltri si stanno rivelando come il sistema più versatile ed efficace in grado di funzionare su sostanze odorigene dalle diverse caratteristiche chimico-fisiche e su campioni anche diluiti. Per aumentarne l'efficienza conviene spesso accoppiarlo ad uno o più scrubber.

Lo scrubber è una torre di lavaggio in cui si sfrutta il principio dell'assorbimento di una sostanza in un liquido (acqua o soluzione acquosa rappresenta il liquido più comune) attraverso un processo di trasferimento dalla fase gassosa alla fase liquida. La scelta del liquido è quindi condizionata dalla solubilità della sostanza da assorbire dalla miscela gassosa. Il lavaggio ad acqua può essere utilizzato quindi per composti quali ammoniaca, alcoli, acidi organici volatili; sostanze odorigene scarsamente solubili in acqua sono ad esempio composti clorurati, ammine, acido solfidrico, chetoni e aldeidi mentre altri composti solforati fortemente odorigeni sono praticamente insolubili in acqua come il dimetildisolfuro, terpeni ed idrocarburi insaturi e aromatici. Per migliorare l'efficienza dello scrubber si può utilizzare una soluzione acquosa con reagenti specifici per le sostanze da bloccare.

### **Adsorbimento su solidi**

Il metodo sfrutta il processo di adsorbimento fisico degli inquinanti su particolari sostanze solide in polvere: carboni attivi o materiali inorganici ad elevata superficie specifica.

**Deodorizzazione,**

processo utilizzato soprattutto per gli effluenti gassosi derivanti da impianti di RSU e di trattamento delle acque, che consiste nel bloccare o ridurre il contenuto di sostanza organica.

**Combustione termica e catalitica,** processi che vengono applicati per le sostanze combustibili in aria o in ossigeno. La prima opera ad alte temperature e viene utilizzata soprattutto per idrocarburi, la seconda distrugge i composti organici a temperature più basse, passando la miscela attraverso sistemi catalitici.

**Condensazione criogenica,** che consiste nel far accumulare i contaminanti congelati sulle pareti di tubi attraverso i quali scorrono le miscele gassose.

**Gli aspetti normativi.**

Il problema del disagio provocato dalle sostanze odorigene fino a qualche tempo fa è stato gestito dalle Autorità competenti in riferimento alle valutazioni sulle concentrazioni di alcuni composti tra quelli tradizionalmente indagati nel caso delle emissioni da impianti ad es. chimici o di combustione (in particolare ammoniacca e acido solfidrico) e poiché un normale trattamento delle arie esauste era in grado di ridurre le concentrazioni al di sotto del limite di pericolosità ed a volte degli stessi limiti di rilevabilità ha indotto a trascurarne l'effetto odorigeno.

Più recentemente si è concentrata l'attenzione ad es. sui COV (composti organici volatili) anche se tale impostazione non è adeguata agli impianti in cui si prevede un trattamento mediante biofiltri in quanto essi stessi tendono a rilasciare nell'aria composti organici volatili a basso o nullo potenziale odorigeno.

Ultimamente le norme stanno dunque opportunamente convergendo anche in Italia – come da tempo all'estero - verso la necessità di adottare sistemi di misurazione coerenti con l'effetto temuto (quello odorigeno) ed in grado di descriverlo, ossia verso l'applicazione delle determinazioni *olfattometriche*.

S. Maria C.V., 01.03.2006

Prof. Vincenzo De Felice



<b>Sostanze odorogene più comuni</b>	
<b>Nome</b>	<b>Odore</b>
<b>Composti dello zolfo</b>	
solfo di idrogeno	uova marce
ossisolfuro di carbonio	cavoli marci
metilmercaptano	aglio
etilmercaptano	cavolo marcio
dimetilsolfuro	Verdura in decomposizione
dietilsolfuro	putrefazione
<b>Ammoniaca e composti azotati</b>	
ammoniaca	pungente, acuto
trimetilammina	pesce, pungente
trimetilindolo (scatolo)	feci, cioccolato
putrescina	nauseabondo
<b>Acidi organici</b>	
metanoico (acido formico)	pungente
etanoico (acido acetico)	aceto
propanoico (acido propionico)	rancido
butanoico (acido butirrico)	rancido, pungente
3-metilbutanoico (acido isovalerico)	formaggio rancido