

# AMMONIACA E FORMAZIONE DI PARTICOLATO SECONDARIO

DIVERSI STUDI CONFERMANO CHE UNA PARTE IMPORTANTE DEL  $PM_{10}$  NEL BACINO PADANO È COMPOSTA DA PARTICOLATO SECONDARIO. RILEVANTE RISULTA ESSERE LA COMPONENTE INORGANICA (SOLFATO E NITRATO DI AMMONIO). TRA I PRECURSORI PIÙ IMPORTANTI, L'AMMONIACA PRODotta DALLO SPANDIMENTO AGRICOLO DI LIQUAMI DA ZOOTECNIA.

L'analisi dei dati di composizione del particolato da parte delle Agenzie regionali per la protezione dell'ambiente, condotto nell'ambito di diversi progetti realizzati nel corso degli ultimi anni, ha evidenziato che una percentuale importante del  $PM_{10}$  nel bacino padano è composta da particolato secondario, cioè da particolato che si forma in atmosfera in seguito a reazioni a partire da altre sostanze. Particolarmente rilevante, al riguardo, risulta essere la componente secondaria inorganica (solfato e nitrato di ammonio). Ad esempio, il progetto Supersiti di Arpa Lombardia ([www.arpalombardia.it/Pages/Aria/Aria-Progetti/Progetto-Supersiti.aspx](http://www.arpalombardia.it/Pages/Aria/Aria-Progetti/Progetto-Supersiti.aspx)) ha evidenziato che durante i mesi invernali la concentrazione di nitrato e solfato di ammonio può superare anche il 40% del totale della massa rilevata nell'intero periodo a Milano, con contributi persino superiori al 60% durante gli episodi acuti. Risultati simili sono stati riscontrati a Bergamo, Mantova, Pavia, Brescia. A Schivenoglia, stazione rurale in provincia di Mantova, nel semestre invernale 2018-2019 il contributo del secondario inorganico è risultato pari al 47% del totale della massa di  $PM_{10}$ , con picchi superiori al 75% durante gli episodi acuti.

Un ruolo ancora maggiore è giocato dalla componente secondaria inorganica sulle concentrazioni di  $PM_{2,5}$ , dato che la gran parte di tale componente ricade proprio nella frazione più fine del particolato. Anche il progetto Supersiti di Arpa Emilia-Romagna ([www.supersito-er.it](http://www.supersito-er.it)) ha evidenziato risultati simili nel corso degli anni: nei mesi invernali il nitrato e il solfato d'ammonio esprimono mediamente il 40-45% della massa del  $PM_{2,5}$  nel sito urbano di Bologna (arrivando al 60% durante gli eventi acuti di particolato atmosferico) e oltre il 50% nel sito rurale di S. Pietro Capofiume (BO). I precursori del solfato e del nitrato

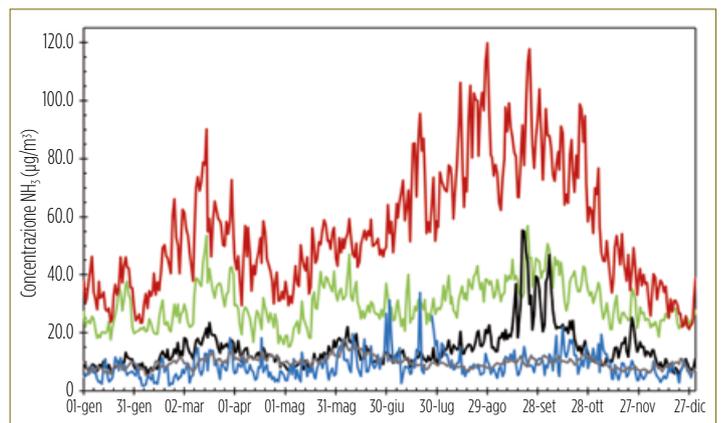


FOTO: F. DELL'AVOLA - REGIONE ER

FIG. 1  
AMMONIACA

Concentrazioni giornaliere di ammoniaca, ottenute come medie dal 2007 al 2018, misurate in 5 stazioni di rilevamento della qualità dell'aria di Arpa Lombardia.

— Bertonico  
— Corte de Cortesi  
— CR-Gerre Borghi  
— Schivenoglia  
— MI-Pascal



di ammonio sono in gran parte riconducibili, con una catena di reazioni più o meno complessa, agli ossidi di zolfo, agli ossidi di azoto e all'ammoniaca. I dati degli inventari delle emissioni evidenziano:  
- la prima fonte di emissione per gli ossidi di azoto nel traffico, in particolare diesel, seguita dal contributo dei processi produttivi

- la prima sorgente di ossidi di zolfo nel contributo industriale  
- la prima sorgente di ammoniaca nel macrosettore agricolo e in particolare nel comparto zootecnico.  
Secondo i risultati del dataset prodotto nell'ambito del progetto Life Prepair ([www.lifeprepare.eu](http://www.lifeprepare.eu)), nel bacino padano circa il 97% delle emissioni di ammoniaca deriva dall'agricoltura e dalla zootecnia.

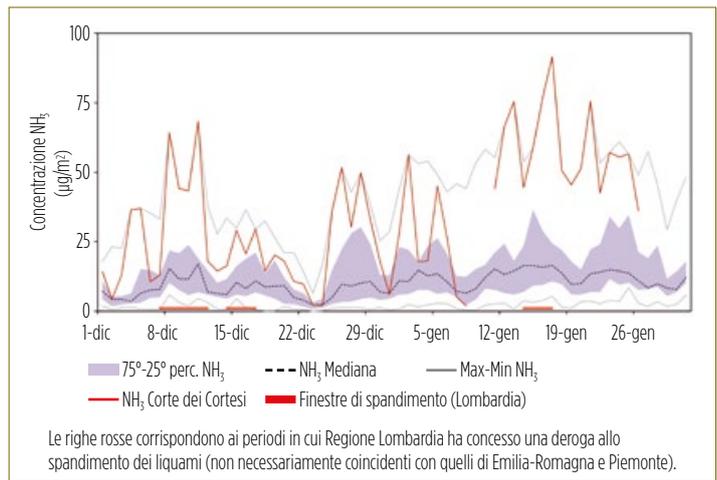
Una componente importante di queste emissioni è dovuta allo spandimento di liquami di origine zootecnica effettuata per concimare i terreni.

L'importanza delle emissioni in atmosfera derivanti dal comparto agricolo sulle concentrazioni di ammoniaca è confermata dalle misure di concentrazione di questo gas effettuate nelle stazioni di rilevamento. In particolare, come si può osservare in *figura 1*, dove viene mostrata la concentrazione media giornaliera nel periodo 1 gennaio-31 dicembre mediando i valori rilevati nel decennio 2007-2018 in cinque stazioni della rete lombarda, le maggiori concentrazioni si misurano nella postazione di Corte dei Cortesi, in prossimità di un allevamento di suini. Concentrazioni elevate, per quanto inferiori, si misurano anche a Bertonico, situata in un'area con importanti attività zootecniche e agricole, sebbene non direttamente prospiciente a un allevamento come nel sito di Corte dei Cortesi. Le concentrazioni misurate a Milano sono invece molto inferiori. Le massime concentrazioni di ammoniaca in aria si rilevano nei periodi in cui vengono effettuati più frequentemente gli spandimenti di liquami (febbraio-marzo e agosto-settembre) e non invece nei periodi con le condizioni meteorologiche più sfavorevoli alla dispersione degli inquinanti atmosferici (dicembre-gennaio).

Nel corso dell'inverno 2019-2020, dopo un mese di novembre particolarmente piovoso, sono state concesse, in base a specifica circolare del ministero delle Politiche agricole, alimentari e forestali, finestre di spandimento dei liquami anche nei mesi di dicembre e gennaio. Le modalità con le quali sono stati autorizzati gli spandimenti sono state diverse nelle varie regioni. In Lombardia sono stati individuati periodi continuativi di 4 o 5 giorni (finestre), nei quali era autorizzato lo spandimento sulla base di uno specifico bollettino straordinario, distinto nelle 6 zone pedoclimatiche in cui è suddiviso il territorio regionale. In Emilia-Romagna, le finestre nelle quali era autorizzato lo spandimento sono state diversificate da comune a comune, in base a una valutazione delle condizioni del terreno e comunicate attraverso l'emissione di un bollettino settimanale. In tal modo, l'utilizzo agronomico di effluenti zootecnici è variato nello spazio e nel tempo. Per valutare gli effetti degli spandimenti durante i mesi di dicembre 2019 e gennaio 2020, caratterizzati da diversi

FIG. 2 SPANDIMENTI

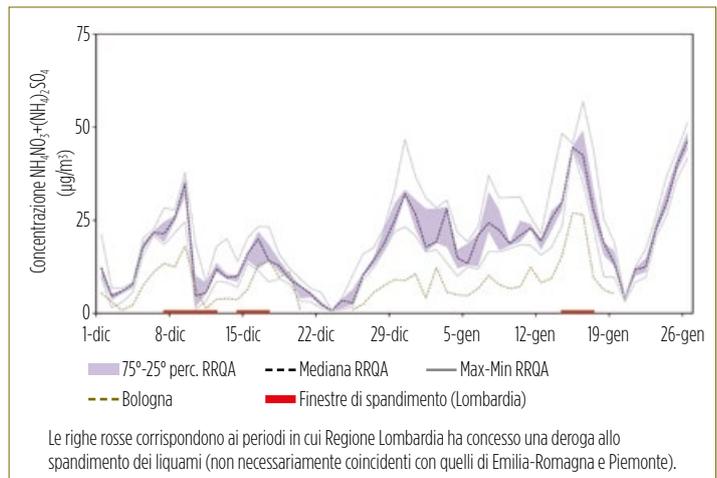
Distribuzione delle concentrazioni di ammoniaca misurate in stazioni di rilevamento della qualità dell'aria in Lombardia, Emilia-Romagna e Piemonte nel mese di dicembre 2019 e gennaio 2020.



Le righe rosse corrispondono ai periodi in cui Regione Lombardia ha concesso una deroga allo spandimento dei liquami (non necessariamente coincidenti con quelli di Emilia-Romagna e Piemonte).

FIG. 3 NITRATO E SOLFATO DI AMMONIO

Andamento della distribuzione statistica delle concentrazioni di nitrato e solfato di ammonio nei siti Milano Senato, Pascal, Lodi, Schivenoglia e Torino (Rrqa), messi a confronto con la stazione di Bologna (fondo urbano).



Le righe rosse corrispondono ai periodi in cui Regione Lombardia ha concesso una deroga allo spandimento dei liquami (non necessariamente coincidenti con quelli di Emilia-Romagna e Piemonte).

episodi di accumulo di particolato, con il frequente superamento del valore limite sulla media giornaliera di PM<sub>10</sub> di 50 µg/m<sup>3</sup>, è stata effettuata una prima analisi dei dati delle regioni del bacino padano. I dati sono stati raccolti e condivisi nell'ambito del progetto Life Prepair. I dati della regione Lombardia provengono dalle stazioni di rilevamento del progetto ammoniaca ([www.arpalombardia.it/Pages/Aria/Aria-Progetti/Progetto-Ammoniaca.aspx](http://www.arpalombardia.it/Pages/Aria/Aria-Progetti/Progetto-Ammoniaca.aspx)) e ancora dal progetto Supersiti, a cui si aggiungono i dati di ammoniaca rilevati dalle postazioni lombarde, emiliano-romagnole e piemontesi.

Le prime elaborazioni evidenziano, in molti casi, valori di ammoniaca in aria più elevati durante i periodi di deroga al divieto di spandimenti sul territorio lombardo, anche se innalzamenti sono stati registrati nelle stazioni più prossime alle attività agricole pure in altre giornate, indice dell'importanza dell'insieme delle attività di questo comparto (*figura 2*). Si sono poi considerati i dati relativi alla composizione chimica del PM<sub>10</sub> rilevati a Milano (sia nella stazione di fondo

di via Pascal, sia in quella da traffico di Senato), Torino Lingotto (fondo), Lodi Sant'Alberto (fondo), Schivenoglia, in area rurale in provincia di Mantova (fondo) e Bologna (fondo urbano). I risultati evidenziano che la concentrazione di nitrato e solfato di ammonio nel periodo indagato varia di giorno in giorno, pur con elevata correlazione tra le stazioni (dovuta in particolare alla modulante meteorologica). I valori delle sole componenti nitrato e solfato di ammonio in più giorni e in più stazioni superano i 30 µg/m<sup>3</sup>, arrivando in qualche caso anche a superare direttamente il limite di 50 µg/m<sup>3</sup>. I massimi sono osservati nella stazione di Schivenoglia, ma concentrazioni superiori a 40 µg/m<sup>3</sup> si misurano in più giorni anche a Milano, Torino e Lodi; i valori minimi si registrano nella stazione di fondo urbano di Bologna, situata nella parte più orientale del bacino (*figura 3*). Anche il rapporto tra la componente inorganica e il PM<sub>10</sub> totale varia da un giorno all'altro, evidenziando un contributo della componente inorganica pari mediamente al 33% del totale del PM<sub>10</sub> rilevato, che arriva,

soprattutto durante gli episodi a più alto inquinamento, anche a più del 50% del totale (figura 4).

La sola eccezione al riguardo è quella del 1 gennaio dove, invece, pur in presenza di concentrazioni di PM<sub>10</sub> elevate, prevale il contributo dei botti di Capodanno (come evidenzia anche l'analisi dell'andamento giornaliero, non riportato in questo articolo).

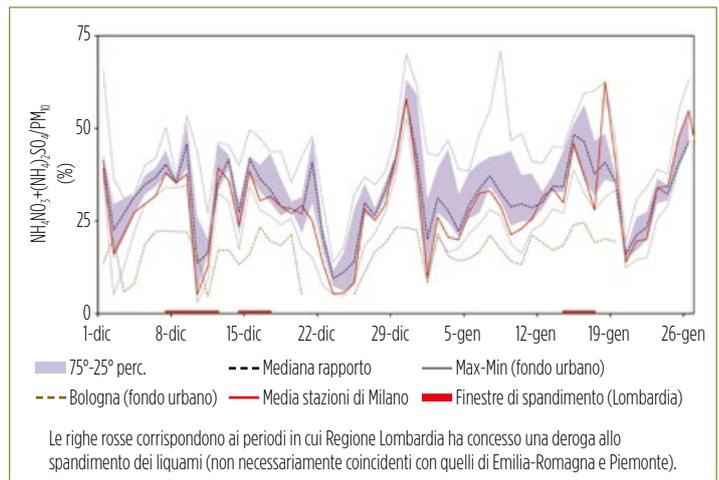
Nel sito di Bologna, invece, non si riscontra un andamento del nitrato e solfato di ammonio così chiaramente legato ai periodi di deroga (figura 5). L'andamento dell'ammoniaca misurata nella stazione rurale di S. Pietro Capofiume (BO) rimane pressoché costante per tutto il periodo, con valori molto bassi (medie tra 7 e 9 µg/m<sup>3</sup> per i mesi di dicembre e gennaio) e, anche se si sono registrati diversi giorni di superamento dei limiti di PM<sub>10</sub>, questi non risultano sempre coincidenti con i periodi di deroga agli spandimenti. La componente secondaria inorganica mantiene anche in questo periodo una buona correlazione (r>0,96) con l'andamento del PM<sub>10</sub> totale.

I risultati presentati non devono essere interpretati come una prova diretta della relazione causa-effetto tra le emissioni di ammoniaca da agricoltura e formazione di particolato secondario, che, come è noto, è dipendente anche dalle emissioni di ossidi di azoto. Ciò nonostante, nell'area lombarda, confermano sia l'importanza della componente secondaria inorganica sui superamenti di PM<sub>10</sub>, sia i legami esistenti tra emissioni di alcuni comparti agricoli e l'ammoniaca, che nella formazione di questa componente gioca un ruolo fondamentale.

L'assenza di picchi nei valori di ammoniaca, di contro, non esclude che si formi comunque particolato secondario inorganico in quantità importanti, che viene rilevato anche a distanze notevoli dalle zone di eventuale emissione, come a Bologna, in cui nitrato e solfato d'ammonio sono circa il 20% della massa del PM<sub>10</sub> nel bimestre considerato. Si sono tuttavia registrati superamenti del valore limite del PM<sub>10</sub> giornaliero anche con bassi valori di concentrazione di ammoniaca, compresi tra i 4 e gli 11 µg/m<sup>3</sup> (come media giornaliera a S. Pietro Capofiume tra dicembre e gennaio). Anche a bassa concentrazione l'ammoniaca è comunque presente in quantità sufficiente a garantire, nelle giuste condizioni ambientali, la formazione di sali azotati. Il processo è condizionato da temperatura, umidità,

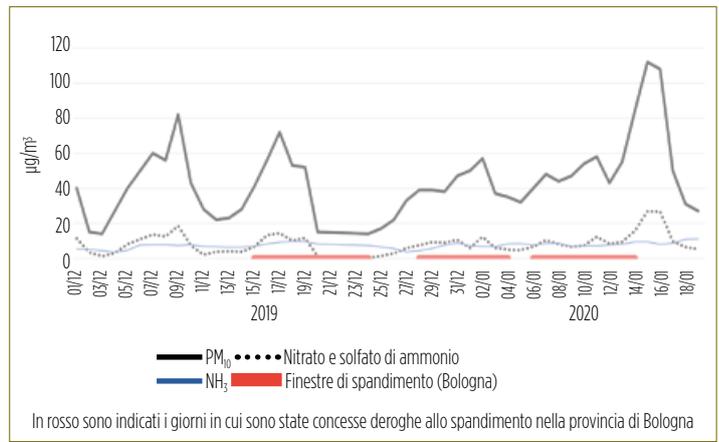
**FIG. 4**  
NITRATO E SOLFATO DI AMMONIO RISPETTO AL PM<sub>10</sub>

Percentuale tra nitrato e solfato di ammonio rispetto al PM<sub>10</sub>. Confronto tra la statistica delle stazioni Milano Senato, Pascal, Lodi, Schivenoglia e Torino e, separatamente, della stazione di Bologna.



**FIG. 5**  
NITRATO E SOLFATO DI AMMONIO A BOLOGNA

Concentrazioni di PM<sub>10</sub>, nitrato d'ammonio e solfato d'ammonio misurate nella stazione di monitoraggio di Bologna (fondo urbano) e concentrazione di ammoniaca misurata nella stazione di monitoraggio di S. Pietro Capofiume (fondo rurale) in provincia di Bologna.



irraggiamento, vento, capacità dispersiva dell'atmosfera e, non ultimo, le concentrazioni degli altri gas reagenti. Durante il mese di marzo, in seguito ai provvedimenti di limitazione della mobilità assunti in conseguenza dell'emergenza sanitaria, le emissioni di ossidi di azoto da traffico sono diminuite significativamente. Non sono stati presi provvedimenti che comportassero diminuzioni delle emissioni delle attività agricole. Sebbene al momento non siano ancora disponibili i dati relativi alle analisi di composizione chimica dell'aerosol atmosferico, si può ipotizzare che in diversi episodi possa essere risultato importante il contributo del PM<sub>10</sub> secondario. Nonostante le limitazioni dovute all'emergenza sanitaria, si sono infatti osservati valori di PM<sub>10</sub> superiori ai valori limite. In alcuni casi, quali ad esempio il 28 e 29 marzo, l'aumento delle concentrazioni di PM<sub>10</sub> è risultato chiaramente imputabile a un trasporto di materiale terrigeno da regioni asiatiche (v. articolo a pag. 73). In altri casi, quali ad esempio il 18, 19 e 20 marzo, è più probabile che la crescita dei valori sia proprio legata alla formazione di particolato secondario. In quei giorni, infatti, il rapporto tra PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub> è risultato elevato, indicando la presenza

di una componente significativa di secondario che si concentra nella frazione fine (<2,5 µm), e nelle aree lombarde le concentrazioni di ammoniaca hanno raggiunto valori tra i più alti dell'anno, sebbene a S. Pietro Capofiume (BO) siano rimaste in linea con il periodo precedente (8-10 µg/m<sup>3</sup>) nonostante un rapporto tra PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub> elevato (PM<sub>2,5</sub>/PM<sub>10</sub> > 0,75).

**Guido Lanzani<sup>1</sup>, Luca D'Angelo<sup>1</sup>, Eleonora Cuccia<sup>1</sup>, Lorenza Corbella<sup>1</sup>, Umberto Dal Santo<sup>1</sup>, Cristina Colombi<sup>1</sup>, Andrea Algieri<sup>1</sup>, Elena Bravetti<sup>1</sup>, Matteo Lazzarini<sup>2</sup>, Gian Luca Gurrieri<sup>2</sup>, Vanes Poluzzi<sup>3</sup>, Silvia Ferrari<sup>3</sup>, Dimitri Bacco<sup>3</sup>, Marco Deserti<sup>4</sup>**

1. Settore Monitoraggi ambientali, Arpa Lombardia
2. Regione Lombardia
3. Arpa Emilia-Romagna
4. Regione Emilia-Romagna

Si ringrazia Francesco Lollobrigida (Arpa Piemonte) per aver reso disponibili i dati e i filtri della stazione di Torino.