

Aerosol atmosferico: misure innovative

Vanes Poluzzi

Ordine dei chimici, Ravenna 17.5.2018

LA QUALITÀ DELL'ARIA

D.Lgs 155/2010 e smi

“Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa.”

Definisce come monitorare la qualità dell'aria, come e dove, gli inquinanti da monitorare, e i limiti che devono rispettare



Almeno un buon motivo per spingersi oltre e cercare di capirne di più...

6. EVALUATION

6.1 Cancer in humans

There is *sufficient evidence* in humans for the carcinogenicity of outdoor air pollution. Outdoor air pollution causes cancer of the lung. A positive association has been observed between exposure to outdoor air pollution and cancer of the urinary bladder.

There is *sufficient evidence* in humans for the carcinogenicity of particulate matter in outdoor air pollution. Particulate matter in outdoor air pollution causes cancer of the lung.

6.2 Cancer in experimental animals

There is *sufficient evidence* in experimental animals for the carcinogenicity of organic solvent-extracted material from particles collected from outdoor air.

There is *sufficient evidence* in experimental animals for the carcinogenicity of particulate matter in outdoor air pollution.

There is *sufficient evidence* in experimental animals for the carcinogenicity of outdoor air pollution.

For the second evaluation, the Working Group considered the data on solvent-extracted material from particles collected from outdoor air and the evidence on the carcinogenicity of diesel engine exhaust particles. The third evaluation was based on findings of studies in experimental animals exposed to polluted outdoor air (in São Paulo, Brazil) in conjunction with updating and confirming the following evaluations:

There is *sufficient evidence* in experimental animals for the carcinogenicity of whole diesel engine exhaust, *sufficient evidence* in experimental animals for the carcinogenicity of emissions from combustion of coal, and *limited evidence* in experimental animals for the carcinogenicity of emissions from combustion of wood; and there is *sufficient evidence* in experimental animals for the carcinogenicity of diesel engine exhaust particles and of extracts of diesel engine exhaust particles, *sufficient evidence* in experimental animals for the carcinogenicity of condensates of gasoline engine exhaust, *sufficient evidence* in experimental animals for the carcinogenicity of extracts from coal-derived soot, and *sufficient evidence* in experimental animals for the carcinogenicity of wood smoke extracts.

6.3 Overall evaluation

Outdoor air pollution is *carcinogenic to humans (Group 1)*.

Particulate matter in outdoor air pollution is *carcinogenic to humans (Group 1)*.

The *sufficient evidence* in humans and experimental animals was also strongly supported by the multiplicity of documented genetic and related effects in humans and experimental systems. This strong mechanistic evidence indicated that outdoor air pollution worldwide is mutagenic and is carcinogenic to humans via genotoxicity. Human exposures to outdoor air pollution or particulate matter in polluted outdoor air are

443

Nella Monografia N°109 (“Outdoor air pollution”) lo IARC (international Agency for Research on Cancer) asserisce che “l’inquinamento dell’aria outdoor causa cancro al polmone” e anche che “il materiale particolato nell’inquinamento dell’aria outdoor causa cancro al polmone”

Ulteriori legami tra la qualità dell’aria e la salute umana si possono trovare anche, ad esempio, in malattie respiratorie o cardiovascolari (REF)

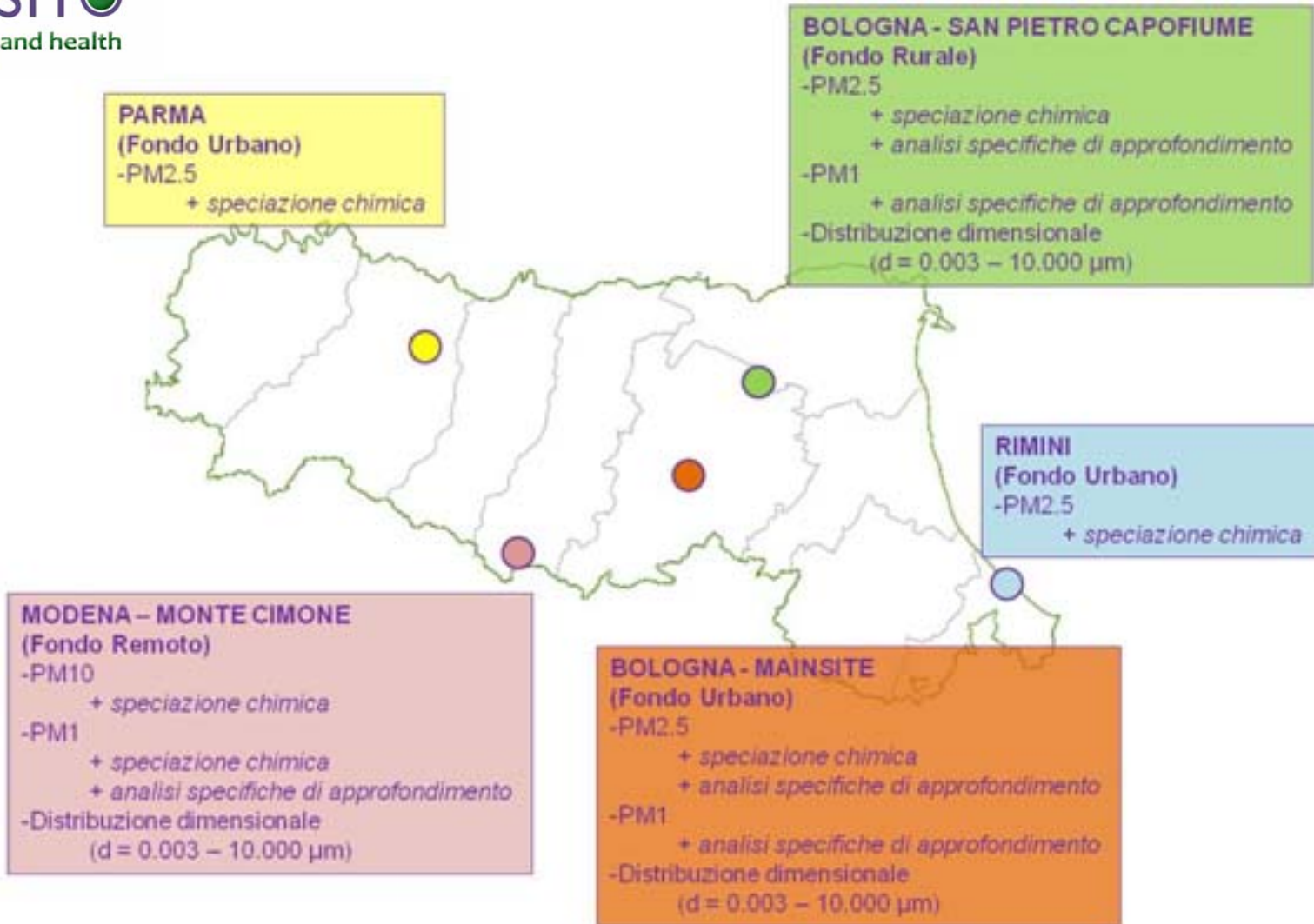
Rimangono da comprendere fino in fondo tutti i meccanismi che regolano queste interazioni e se (e nel caso quali) determinate sostanze e/o sorgenti abbiano una maggiore incidenza su questi effetti

La Regione Emilia-Romagna e Arpae hanno realizzato tra il 2010 e il 2016 il Progetto Supersito che è stato uno studio integrato dell'inquinamento dell'atmosfera nella regione Emilia-Romagna attraverso misure di parametri chimici, fisici, tossicologici e valutazioni sanitarie, epidemiologiche ed ambientali mediante modelli interpretativi (DRG 428/10 e 1971/13)

Obiettivo generale

Migliorare le conoscenze relativamente agli aspetti ambientali e sanitari del particolato fine ed ultrafine, nelle componenti primarie e/o secondarie, presente in atmosfera.

PROGETTO SUPERSITO



L' **AEROSOL ATMOSFERICO** è composto da particelle e corpuscoli in sospensione all'interno dell'atmosfera la cui natura chimica e fisica è variabile e dipende dall'origine dell'aerosol.

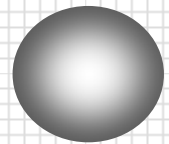
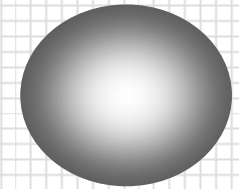
Dimensioni particelle: pochi nm \rightarrow 100 μ m

\rightarrow Definizioni:

Aerosol coarse: $> 1 \mu$ m

Aerosol fine: $< 1 \mu$ m

Aerosol ultrafine: $< 0.1 \mu$ m



} distribuzioni in base
al NUMERO

Aerosol coarse: $> 2.5 \mu$ m

Aerosol fine: $< 2.5 \mu$ m

} distribuzioni
in base
alla MASSA

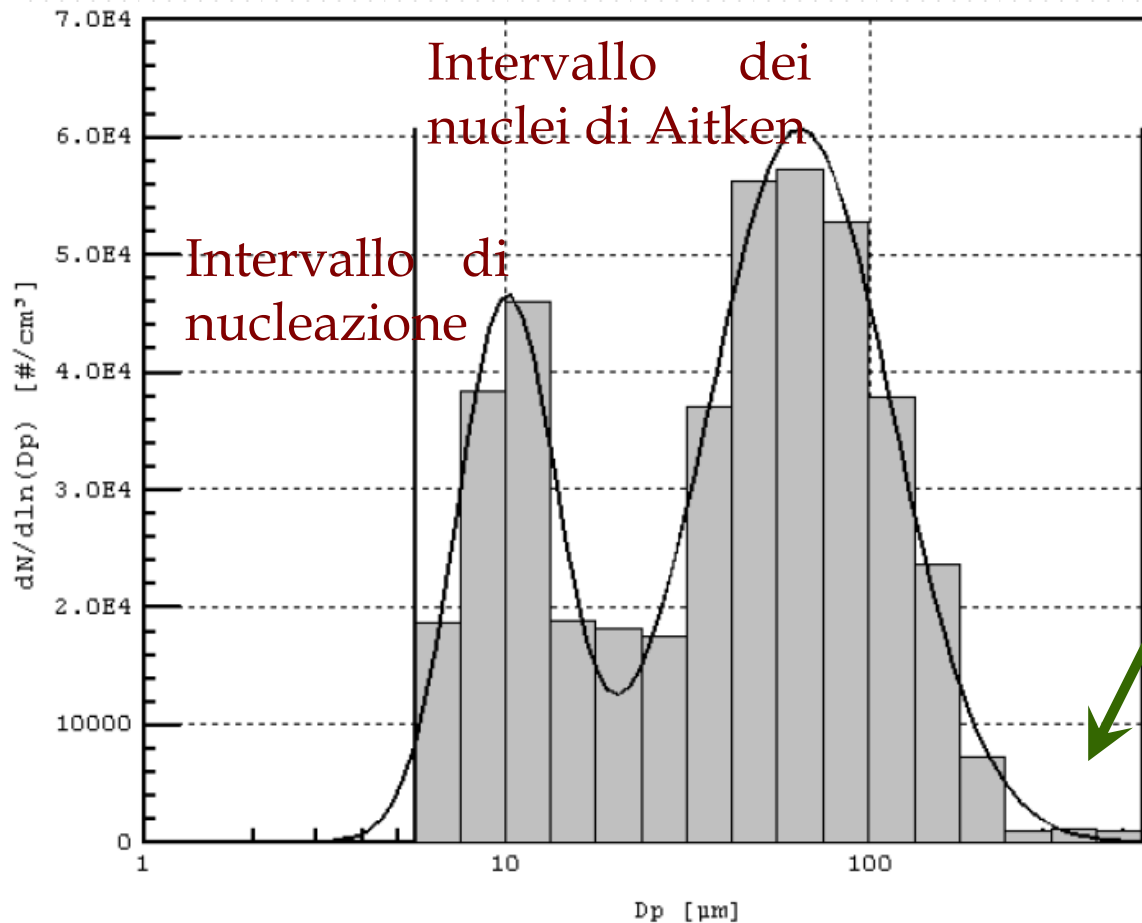
In questo ampio range dimensionale, le proprietà e i comportamenti dell'aerosol variano notevolmente.

AEROSOL SIZE DISTRIBUTION

PARTICELLE ULTRAFINI: < 100 nm

Le particelle ultrafini presentano una distribuzione bimodale in due intervalli dimensionale: intervallo di **NUCLEAZIONE** (~3-25 nm) e intervallo dei nuclei di **AITKEN** (~25-90 nm).

**PARTICELLE FINI:
100-1000 nm**



Le particelle > 90 nm appartengono all'intervallo di **ACCUMULAZIONE**.

La concentrazione numerica delle particelle nell'intervallo di accumulazione è molto minore rispetto agli altri due range.

INTERVALLO DEI NUCLEI DI AITKEN

(~25-90 nm)

Le particelle appartenenti a questo range dimensionale si formano mediante **CRESCITA** e **COAGULAZIONE** delle particelle del range di nucleazione ma possono anche essere prodotte ed emesse direttamente in atmosfera da sorgenti di combustione, quali i veicoli di trasporto.

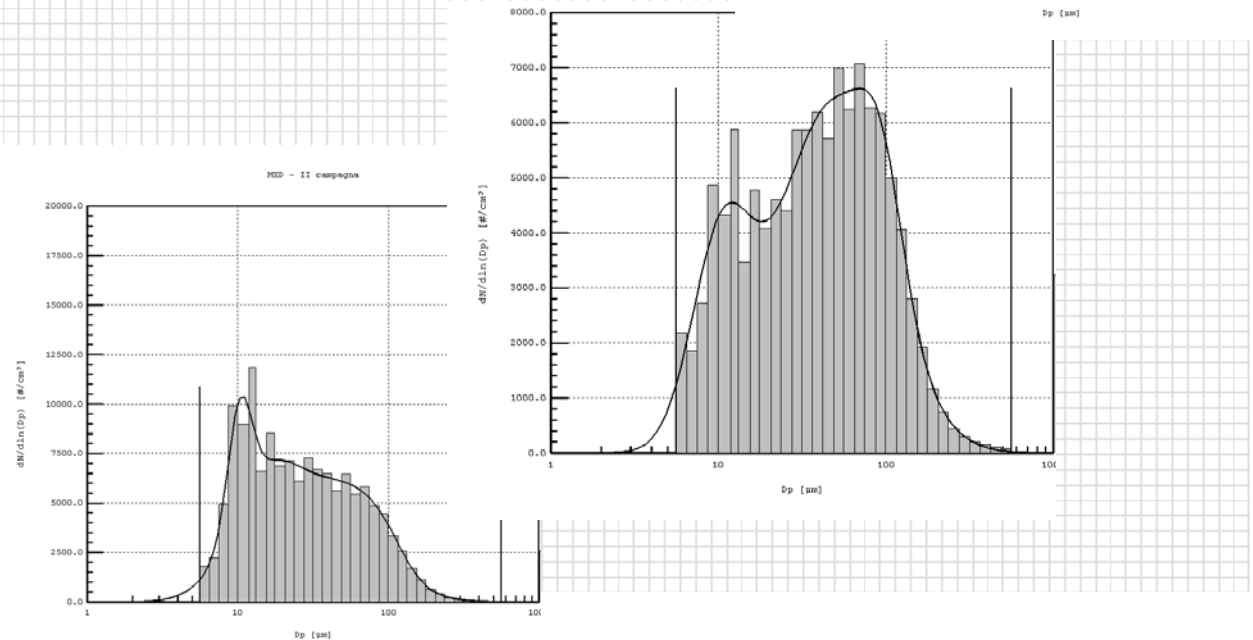
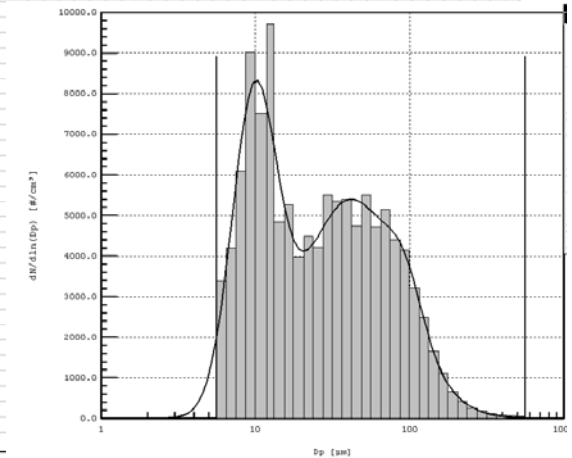
INTERVALLO DI ACCUMULAZIONE

(>90 nm)

Le particelle nell'intervallo di accumulazione sono generalmente costituite da composti carboniosi, quali fuliggine o polvere. Possono derivare sia dalla combustione di carburante dei motori e dagli oli lubrificanti dei veicoli diesel o benzina, sia dai processi di **COAGULAZIONE** delle particelle dell'intervallo di nucleazione.

Il **numero** di particelle sottese ad ogni intervallo, così come le **ampiezze** e i **valori estremi** degli intervalli stessi, possono variare a seconda di:

- meteorologia del periodo
- sorgenti locali prossime o meno
- reazioni chimiche o fotochimiche



FORMAZIONE DI NUOVE PARTICELLE

Cause complesse e diversi fattori:

❄️ **Parametri meteorologici (radiazione solare, temperatura, umidità relativa)**

★ **Particelle di aerosol preesistenti**

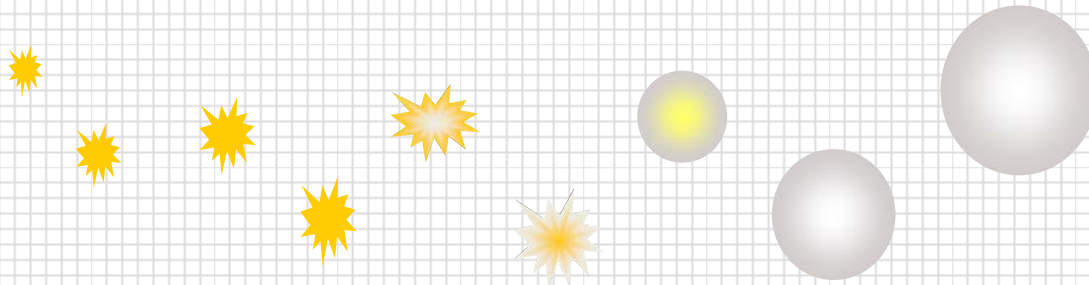
➡️ **Emissione di precursori**

💣 **Processi chimici**

La maggior parte delle particelle di dimensioni nanometriche in atmosfera derivano principalmente da **PROCESSI DI TRASFORMAZIONE GAS-PARTICELLA**, tra i quali:

→ fenomeni di **NUCLEAZIONE** di tipo OMOGENEO e ETEROGENEO

→ crescita di nuovi nuclei per **CONDENSAZIONE, COAGULAZIONE e REAZIONI CHIMICHE** sulla superficie.



EMISSIONE DI PRECURSORI (esempio del SO_2)

SO_2 è uno dei più importanti precursori gassosi coinvolti nel processo di formazione di nuove particelle di aerosol → viene emesso in atmosfera soprattutto da processi di combustione di carburanti fossili contenuti zolfo

→ formazione di H_2SO_4



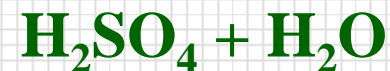
presenza di **VAPORE ACQUEO** in atmosfera



CONDENSAZIONE

Su particelle di aerosol preesistenti

La reazione, tra le più importanti, di nucleazione binaria omogenea in atmosfera



Come analizzare dunque la composizione chimica (oltre i sistemi convenzionali) e le distribuzioni dimensionali?

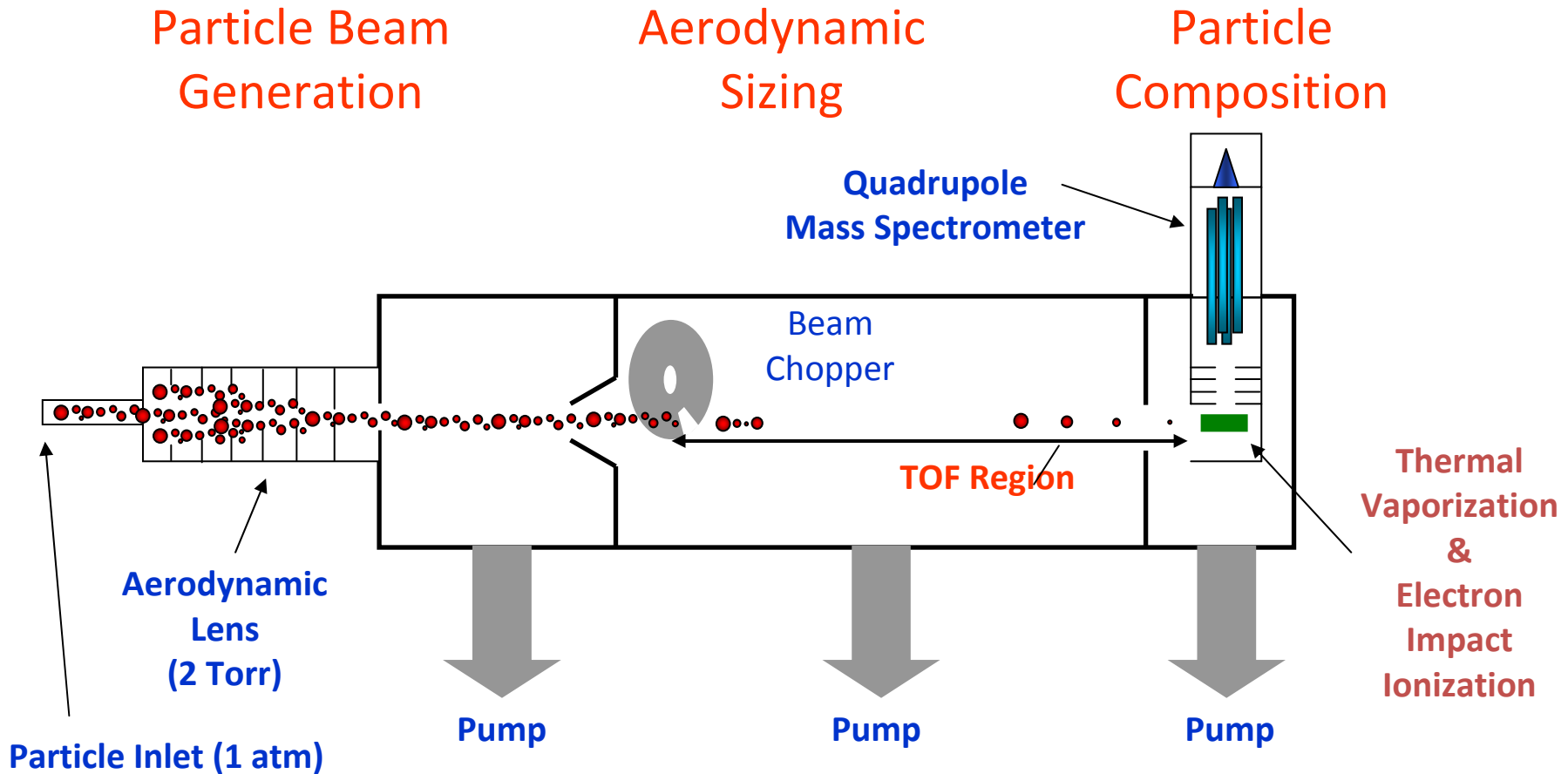
Aerosol Mass Spectrometer



Determina in tempo reale la concentrazione e la composizione chimica del particolato fine nell'intervallo dimensionale aerodinamico 40 - 1000 nm (100 % di efficienza di raccolta particelle nel range 40 - 600 nm).

Questo strumento è in grado di analizzare la componente non refrattaria dell'aerosol, ovvero la vaporizzabile a 600 °C, che include i principali sali inorganici (ammonio, cloruro, solfato, nitrato) e la maggior parte delle sostanze organiche.

Aerosol Mass Spectrometer (AMS)



100% transmission (40-600 nm), aerodynamic sizing

→ L'inlet campiona particelle sub-microniche attraverso lenti aerodinamiche che formano un stretto fascio di particelle.

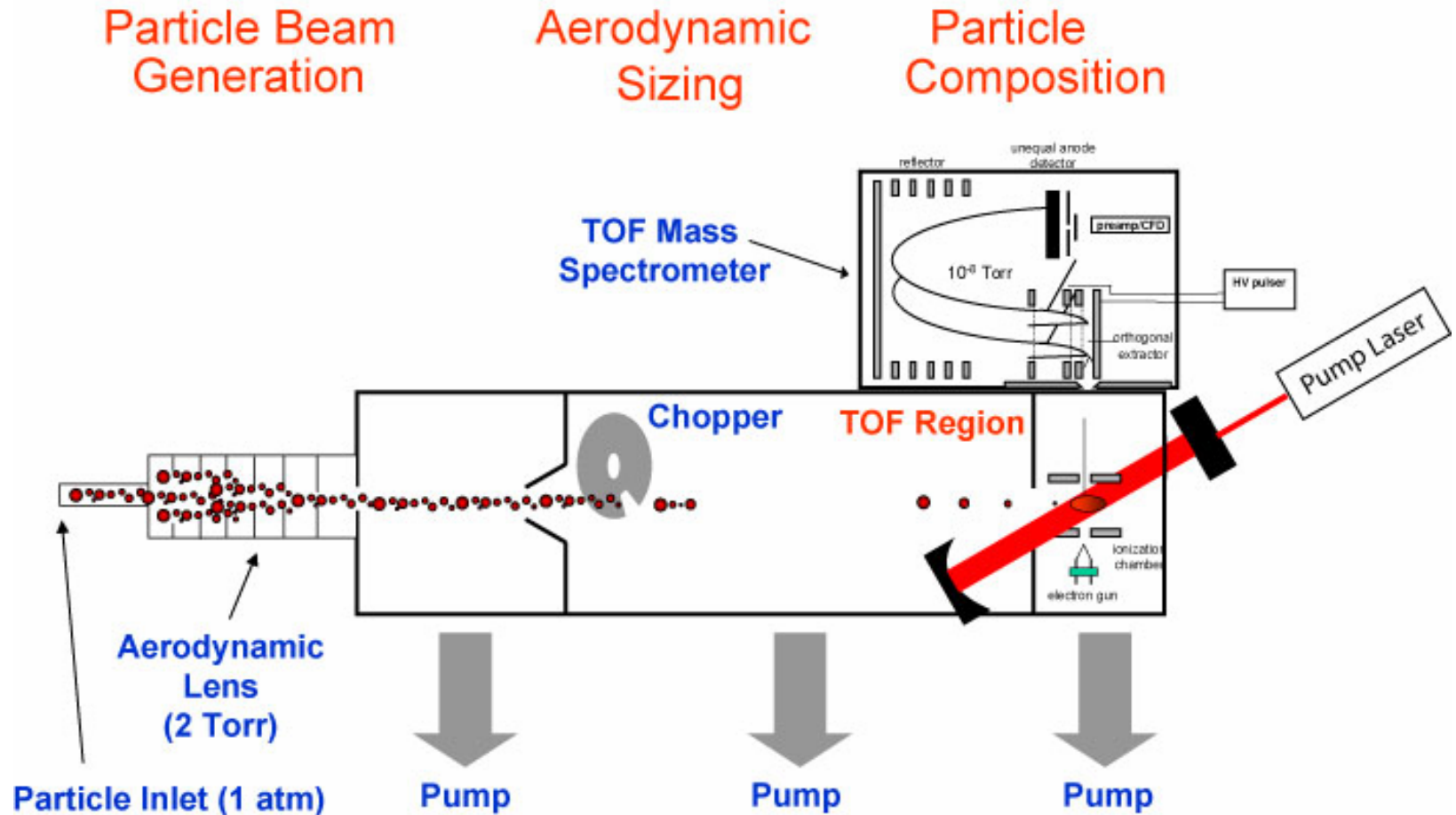
→ La dimensione delle particelle è determinata nel particle-Time-of-Flight (pToF) mode. La velocità è una misura del tempo di volo delle particelle. Le velocità delle particelle vanno da ~ 50 a 200 m/s per particelle nell'intervallo di dimensioni da ~ 1000 a 40 nm. La calibrazione avviene tramite sfere di dimensione standard, ossia misurando i tempi di volo di sfere di lattice di polistirene (PSL) e particelle trasportate da un analizzatore di mobilità differenziale (DMA). Per modulare il volo delle particelle viene utilizzato un sistema di lenti

→ Il fascio è trasmesso al rivelatore nel quale i componenti non refrattari (~ 600 °C) sono vaporizzati su una superficie riscaldata sotto alto vuoto ($\sim 10^{-5}$ Pa).

→ A seguito della ionizzazione per impatto elettronico la composizione degli ioni sono rilevati attraverso lo spettrometro di massa.

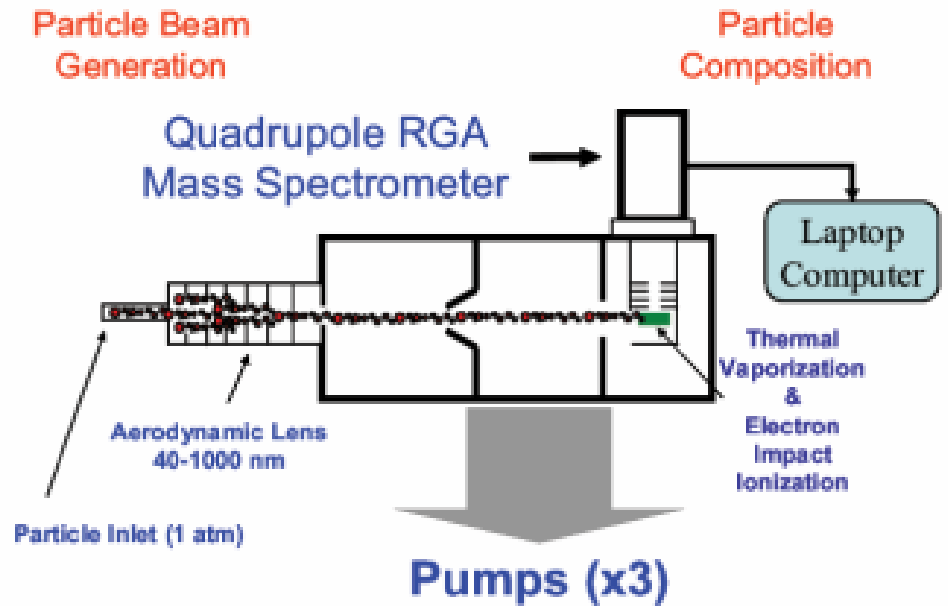
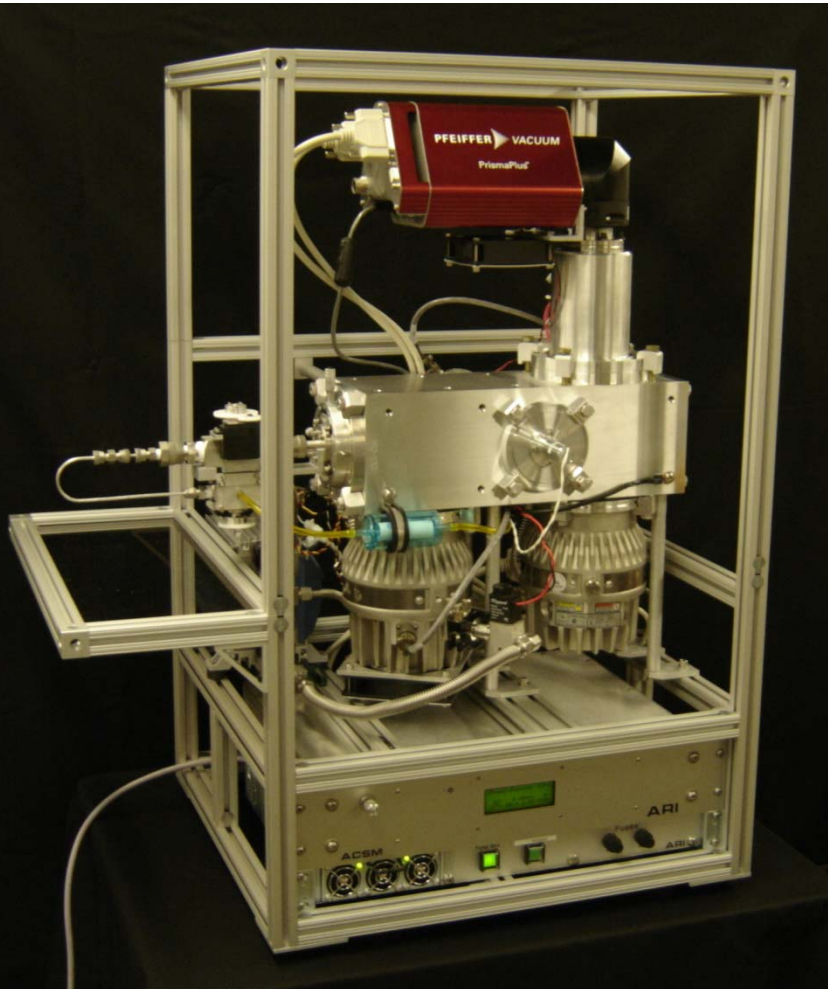
→ Tempo di risoluzione (5 minuti)

AMS-AEROSOL MASS SPECTROMETER



Aerosol Chemical Speciation Monitor

Lower cost – lower performance. For routine monitoring



NO separazione dimensionale
NO HR-TOF

... Distribuzioni dimensionali

OPC MONITOR - MULTICHANNEL OPTICAL PARTICLE COUNTER

Measurement principle: laser scattering on elliptical mirror



Optical channels: 8 channels

0.28 - 0.4 μm

0.4 - 0.5 μm

0.5 - 0.7 μm

0.7 - 1.1 μm

1.1 - 2.0 μm

2.0 - 3.0 μm

3.0 - 5.0 μm

5.0 - 10 μm

The instrument gives counts per minute or counts per liter for each optical channel

Time resolution: 1 sec

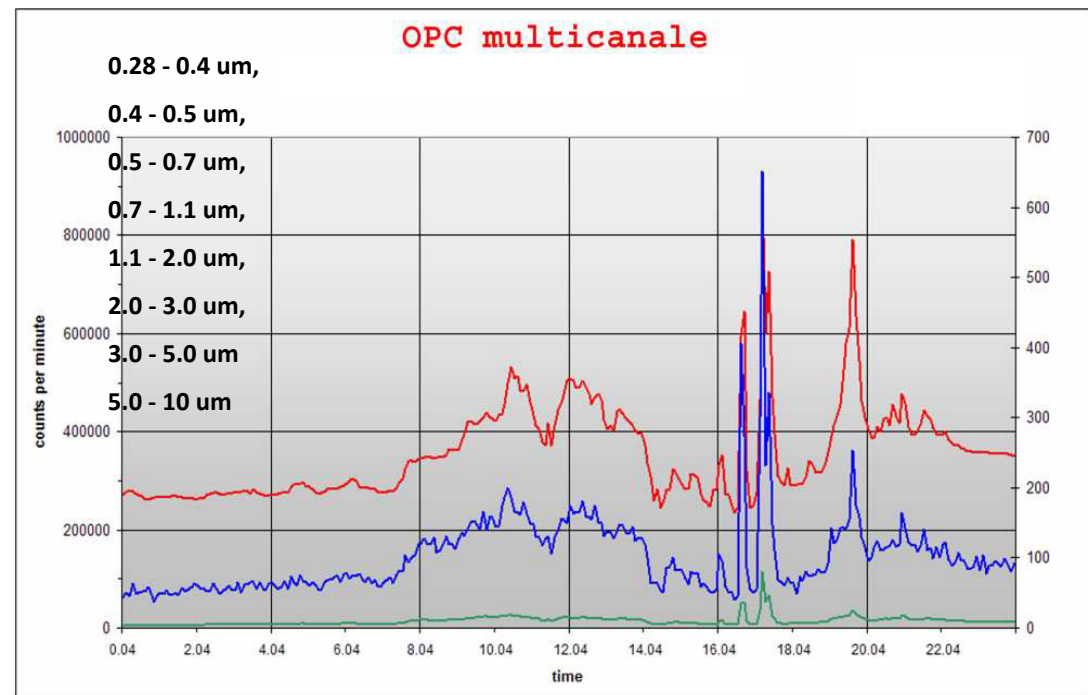
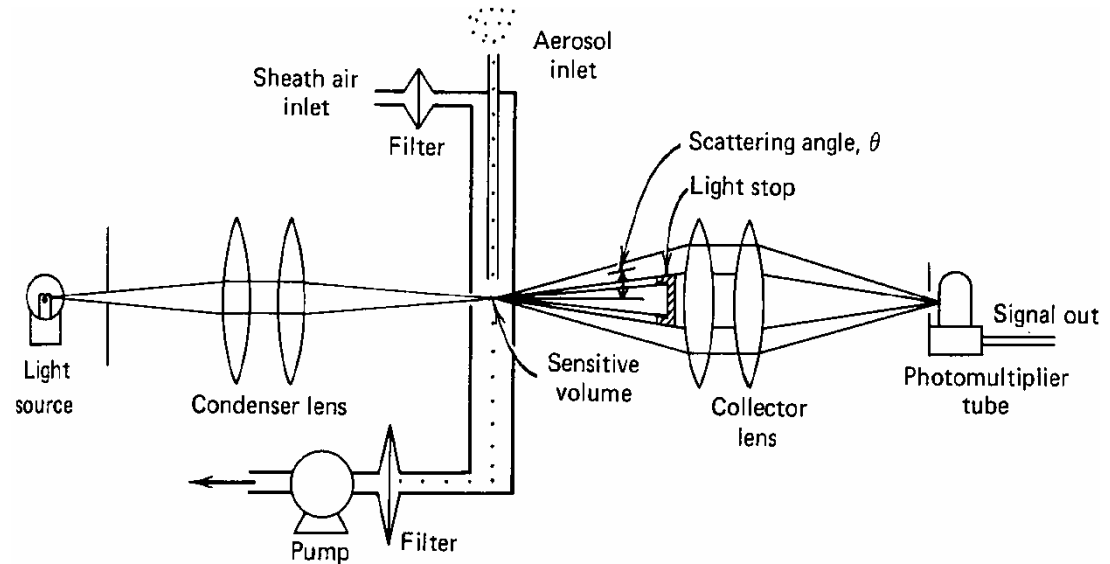
OPC-OPTICAL PARTICLE COUNTER

- Una sorgente luminosa (tipicamente un laser plasma o diodo laser) viene collimato per illuminare un volume di campione di aerosol che fuoriesce da un ugello.

- Un fotorivelatore, fuori asse del fascio di luce, misura la quantità di luce diffusa da particelle singole. Sia le dimensioni che il numero di particelle vengono misurati simultaneamente.

- L'angolo della luce diffusa è funzione della dimensione delle particelle.

- Dalla intensità della luce diffusa se ne deduce il numero delle particelle

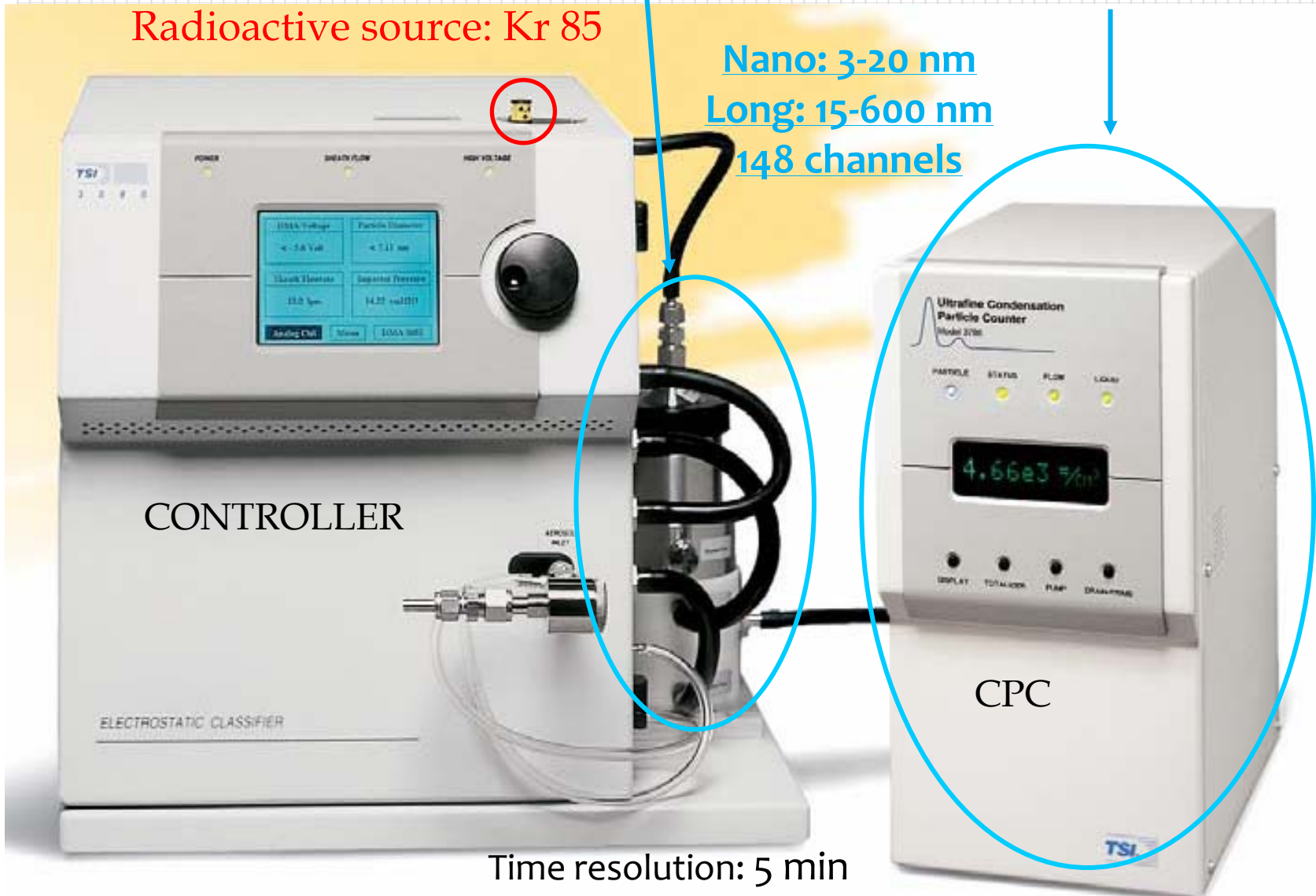


SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER SPECTROMETERS

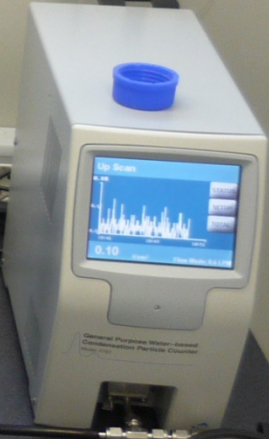
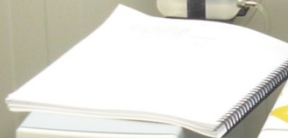
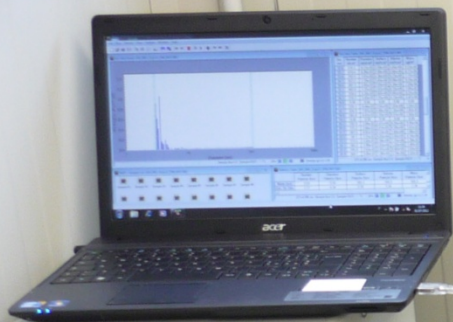
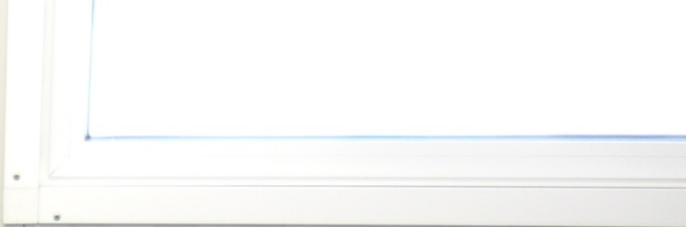
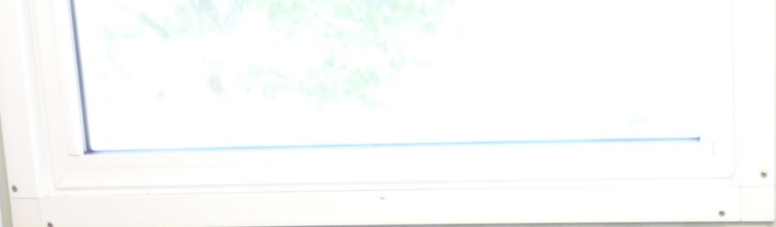
DIFFERENTIAL MOBILITY ANALYZER - DMA + CONDENSATION PARTICLE COUNTER - CPC

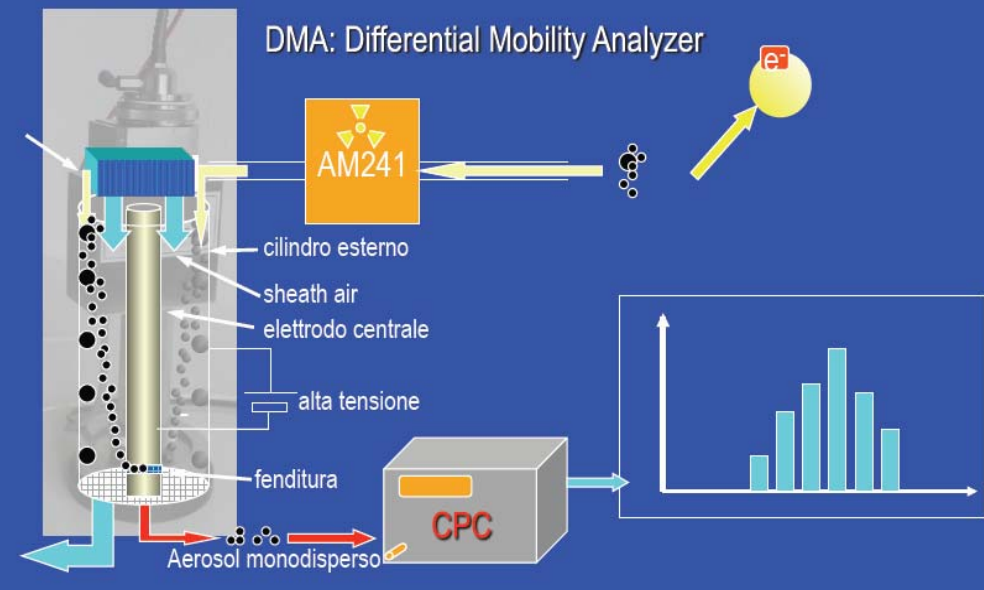
Radioactive source: Kr 85

Nano: 3-20 nm
Long: 15-600 nm
148 channels



Time resolution: 5 min





Le particelle vengono caricate con distribuzione di carica nota per mezzo di una sorgente radioattiva (Kr85) e quindi vengono inviate all'interno di una colonna contenente un elettrodo centrale sottoposto ad una tensione variabile, mentre la parte esterna è messa a terra, in modo da formare un condensatore cilindrico.

In base alla carica elettrostatica portata dalle particelle e alla loro massa esse sono soggette, sotto l'azione del campo elettrico, ad una forza elettrica che ne deflette la traiettoria. La velocità radiale delle particelle è determinata dal bilanciamento fra la forza del campo elettrico e la forza opposta di resistenza (trascurando gli effetti della diffusione browniana). Dimensionando opportunamente il campo elettrico fra gli elettrodi e la velocità delle particelle all'interno della colonna è possibile fare in modo che escano, da una sottile fenditura collocata all'uscita della colonna del DMA, solo le particelle che hanno un valore ben definito di mobilità elettrica.

Variando il campo elettrico varia il valore di mobilità delle particelle che escono dalla colonna DMA. Dalla distribuzione della mobilità dell'aerosol si calcola la distribuzione dimensionale delle particelle

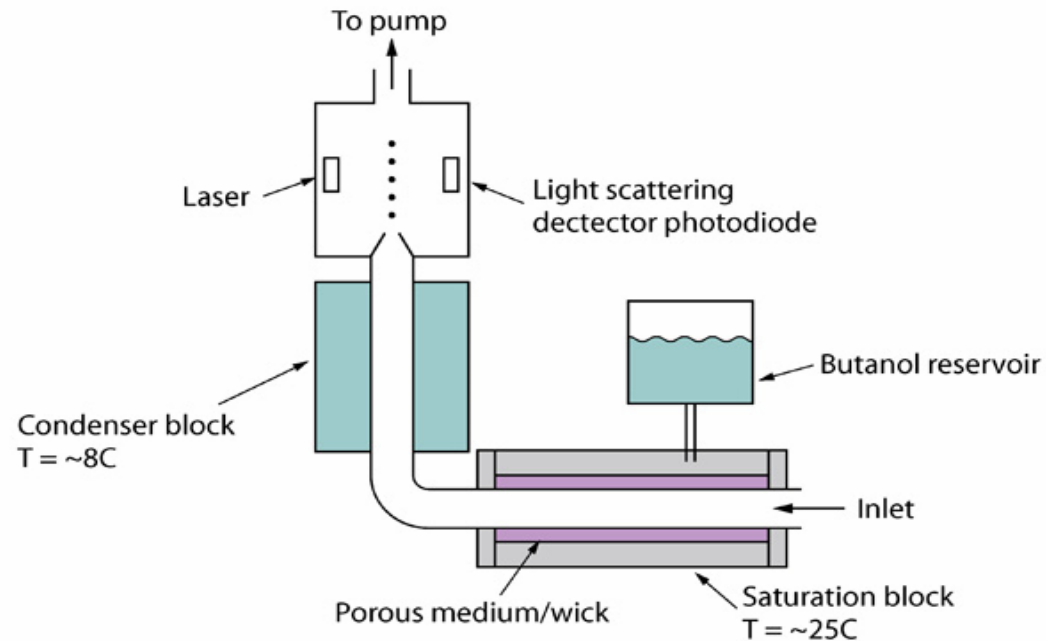
CPC (Condensation Particle Counter)

Una volta selezionate dimensionalmente le particelle ultrafini queste devono contare dopo averle fatte accrescere fino a dimensioni misurabili.

La crescita delle particelle avviene per esposizione dell'aerosol a vapore saturo (di acqua o alcool, generalmente butanolo). Quando il flusso entra nella camera di raffreddamento (condensatore), il **vapore diventa supersaturo** e condensa sulla superficie delle particelle che si accrescono fino a dimensioni rivelabili dai metodi di tipo ottico "**light scattering**".

D_{ottico} circa da 2 nm

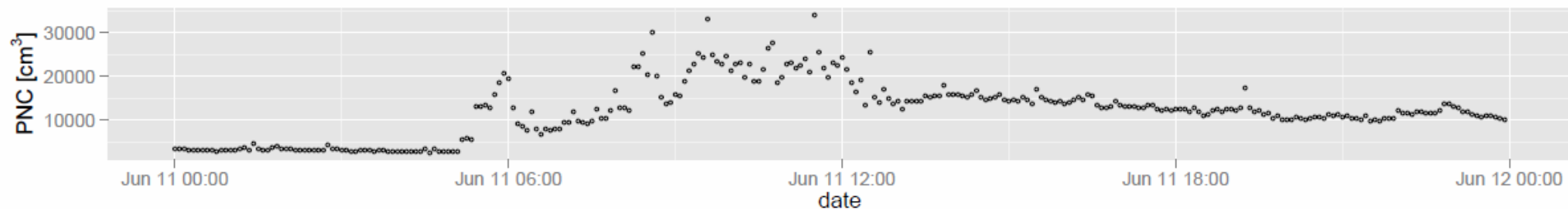
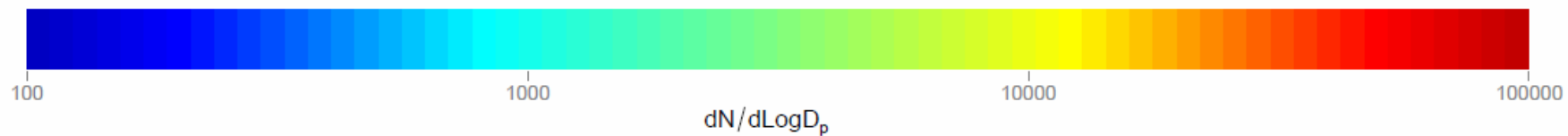
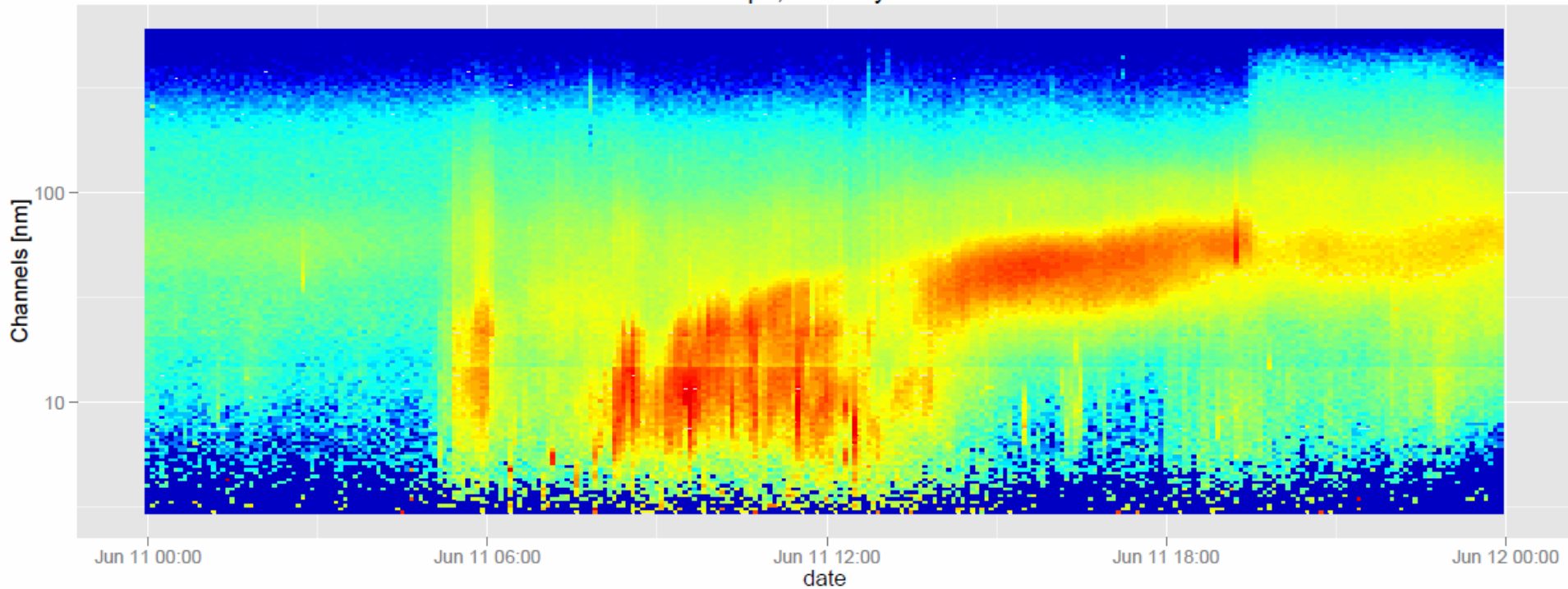
I risultati sono espressi in particelle/cm³.



Il CPC non è in grado di classificare dimensionalmente le particelle e per tale motivo esso può essere associato ad analizzatori dimensionali (DMA): l'integrazione dei due strumenti permette di ottenere la distribuzione dimensionale dell'aerosol campionato.

BANANA SHAPE

Banana shape, Tuesday 2013-06-11



PROGETTO SUPERSITO: Alcuni risultati

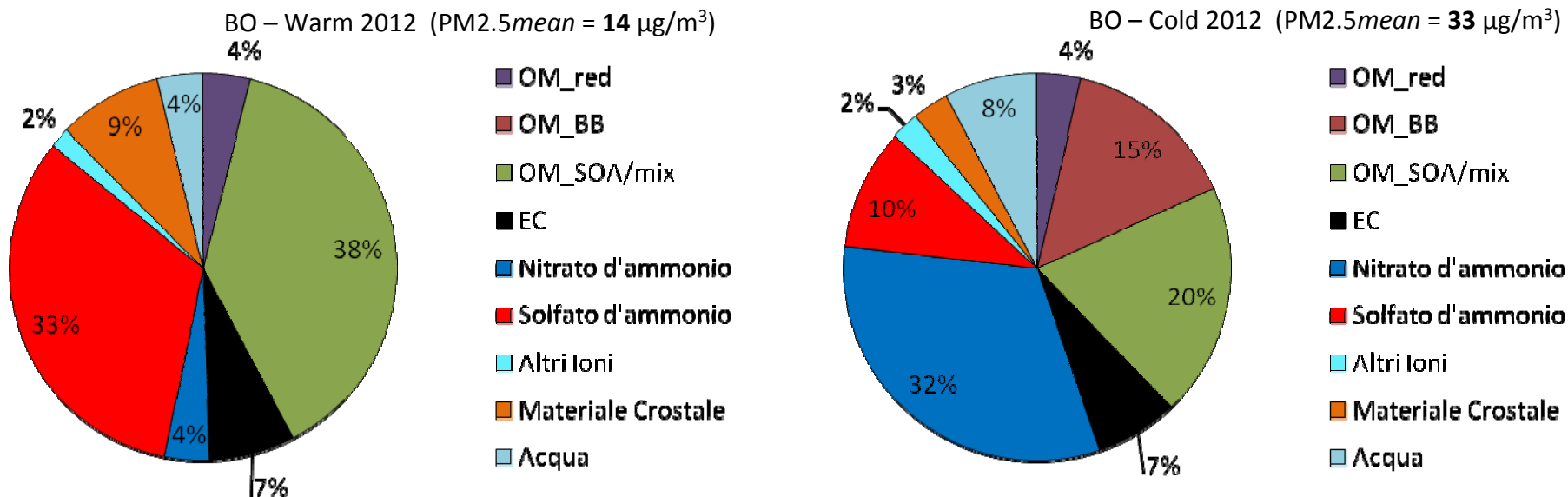
Nella linea progettuale continua (LP1) venivano fatte misure di alcuni delle principali specie chimiche presenti nel PM2.5

Metalli: Al, As, Cr, Fe, Mn, Ni, V, Zn, Cd, Pb, Sn, Sb, La (IPC-MS)

Ioni: Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ (IC)

Frazione carboniosa: Carbonio Elementare e Carbonio Organico (Analisi termo-ottiche)

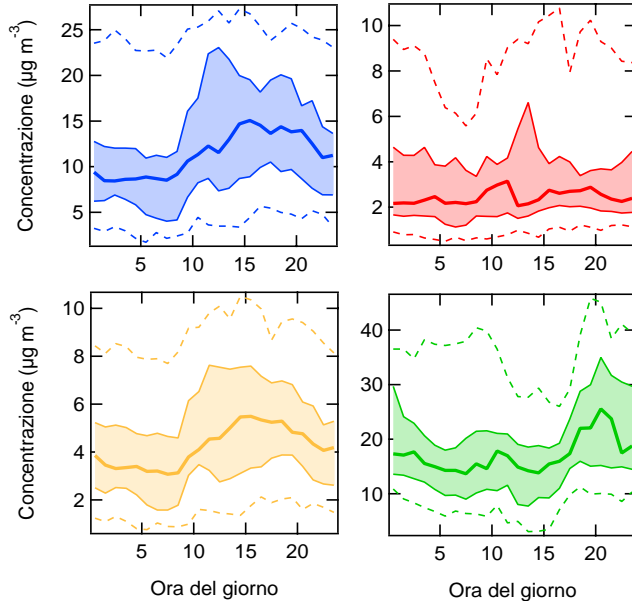
Che hanno permesso di comprendere la composizione del PM2.5:



AEROSOL MASS SPECTROMETRY

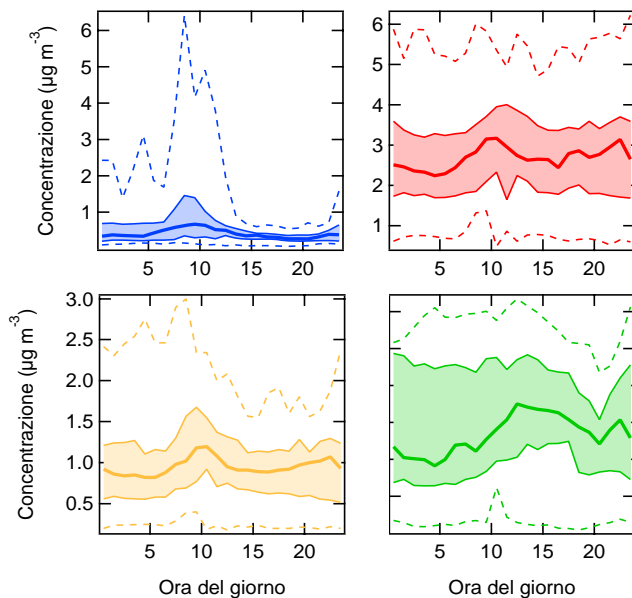
BO - SITO URBANO

Fall 2011



BO - SITO URBANO

Summer 2012



Andamento medio giornaliero dei principali componenti del PM1nr

Confronto stagionale

Passando dal periodo freddo a quello caldo si notano le variazioni di sviluppo giornaliero del **nitrato** (evaporazione) e delle **sostanze organiche** (irraggiamento).

La variazione dell'**ammonio** è legata al comportamento del nitrato.

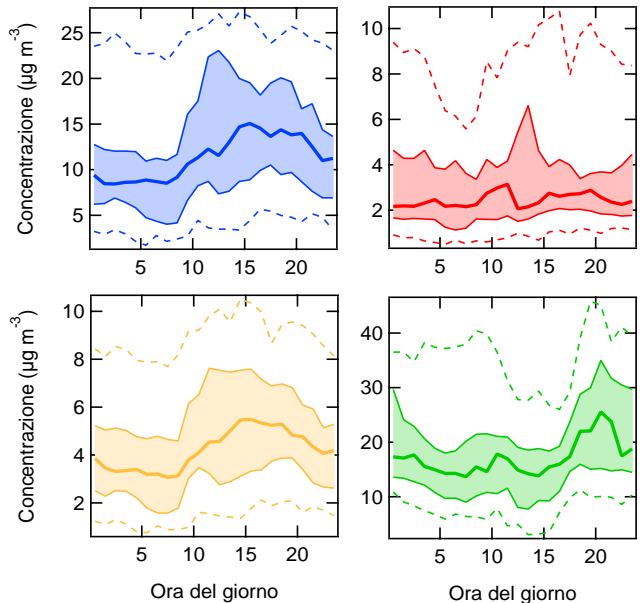
Il **solfato** non mostra significative variazioni.

BLU: Nitrato
ROSSO: Solfato
GIALLO: Ammonio
VERDE: Sostanze Organiche

AEROSOL MASS SPECTROMETRY

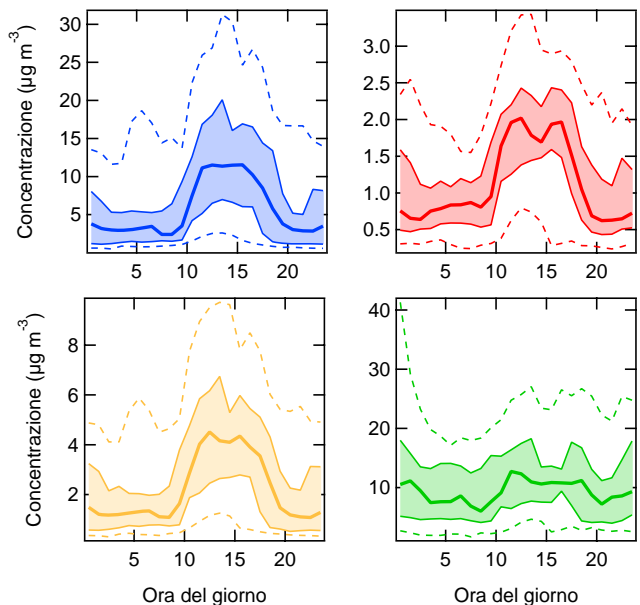
BO - SITO URBANO

Fall 2011



BO - SITO RURALE

Fall 2011



Andamento medio giornaliero dei principali componenti del PM1nr

Confronto tra siti

Le differenze nelle concentrazioni e nel loro andamento medio giornaliero delle diverse componenti del PM1nr tra il sito urbano e quello rurale è legato alle caratteristiche dei siti: nel sito rurale si sono avuti nel periodo analizzato numerosi episodi di **NEBBIE** intense che hanno prodotto effetti di dilavamento dei composti più idrosolubili dall'aerosol analizzato (*SCAVEGING*).

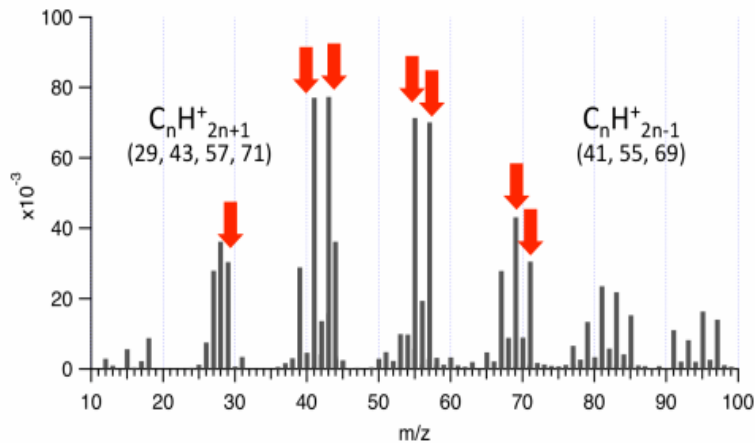
Questo effetto è meno evidente sulla **frazione organica** perché meno solubile di quella **ionica**

BLU: Nitrato
ROSSO: Solfato
GIALLO: Ammonio
VERDE: Sostanze Organiche

AEROSOL MASS SPECTROMETRY

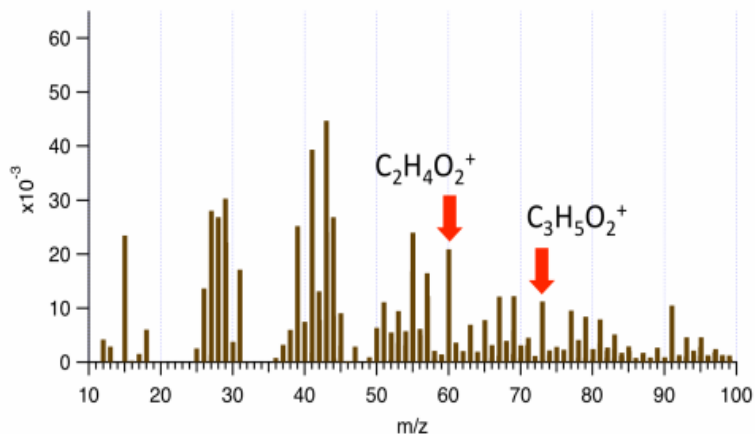
Una analisi con modelli al recettore, come la PMF, può essere applicata anche agli spettri di massa del PM_{1nr} misurati con AMS.

In questo modo è possibile individuare le diverse origini della frazione organica dell'aerosol senza eseguire una speciazione delle singole sostanze per identificare eventuali marker



HOA: Hydrocarbon-like Organic Aerosol

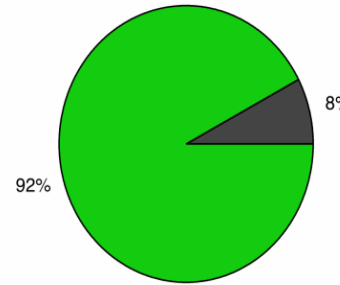
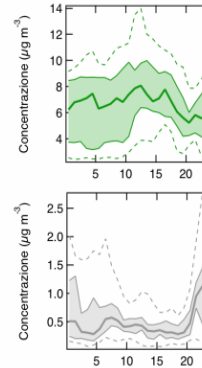
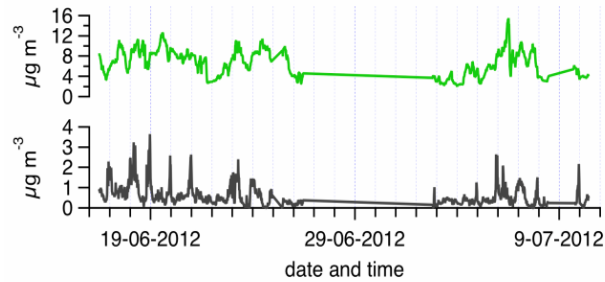
Spettri di massa di due diversi tipi di aerosol organico primario da combustione distinguibili in base ai frammenti presenti e alla concentrazione reciproca



BBOA: Biomass Burning Organic Aerosol

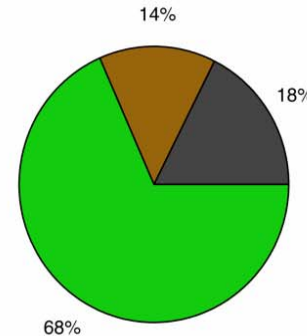
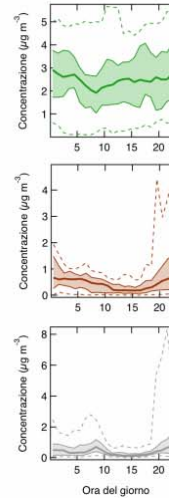
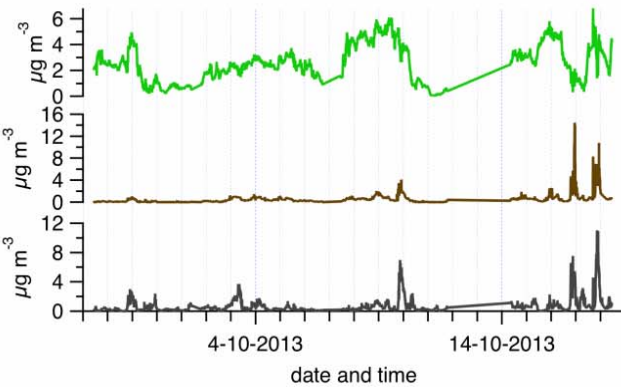
AEROSOL MASS SPECTROMETRY

Si identificano diverse origini dell'aerosol organico e l'andamento giornaliero delle loro concentrazioni



HOA: Hydrocarbon-like Organic Aerosol

OOA: Oxygenated Organic Aerosol



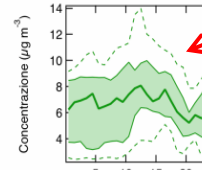
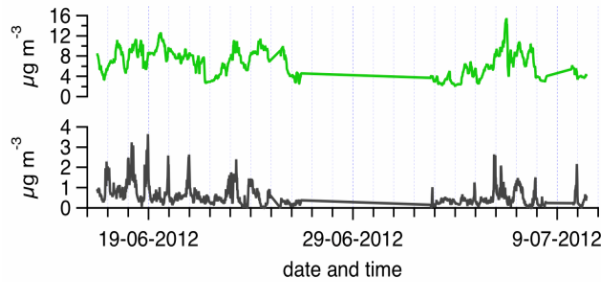
HOA: Hydrocarbon-like Organic Aerosol

BBOA: Biomass Burning Organic Aerosol

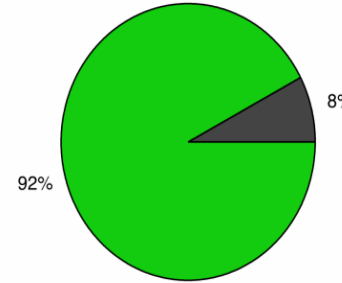
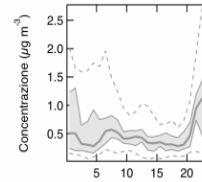
OOA: Oxygenated Organic Aerosol

AEROSOL MASS SPECTROMETRY

Si identificano diverse origini dell'aerosol organico e l'andamento giornaliero delle loro concentrazioni

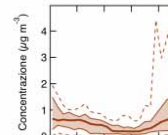
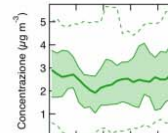
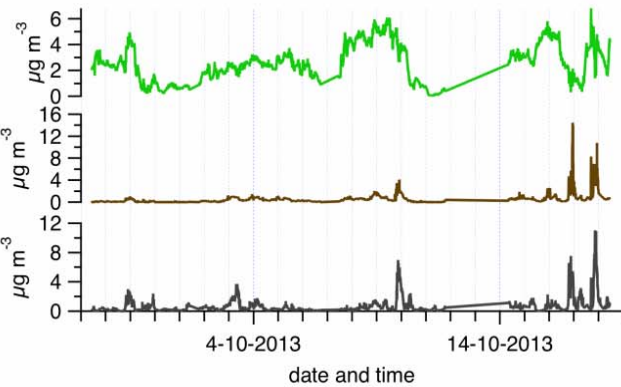


PICCO MAX INSOLAZIONE

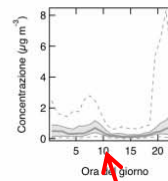


HOA: Hydrocarbon-like Organic Aerosol

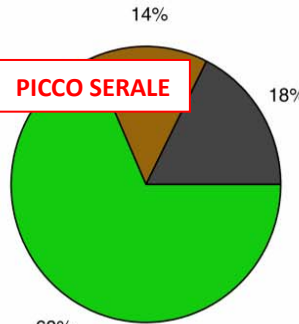
OOA: Oxygenated Organic Aerosol



PICCO SERALE



RUSH HOUR



HOA: Hydrocarbon-like Organic Aerosol

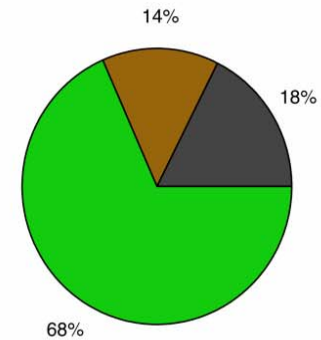
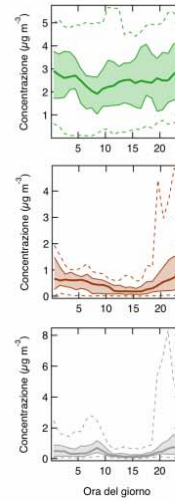
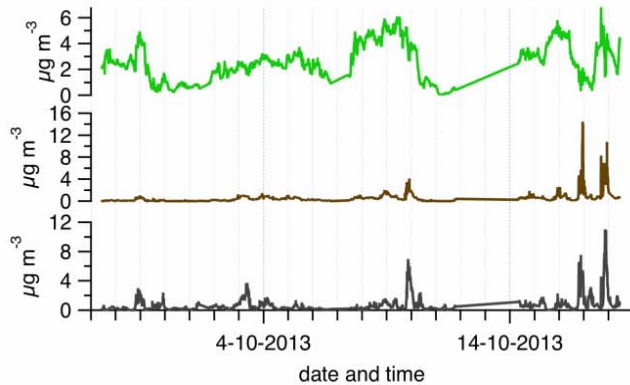
BBOA: Biomass Burning Organic Aerosol

OOA: Oxygenated Organic Aerosol

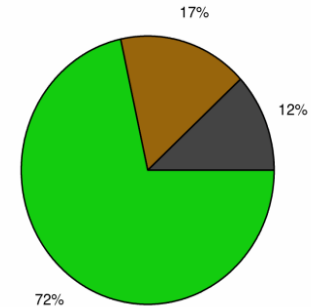
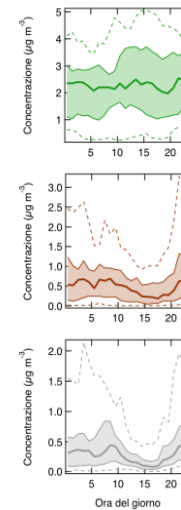
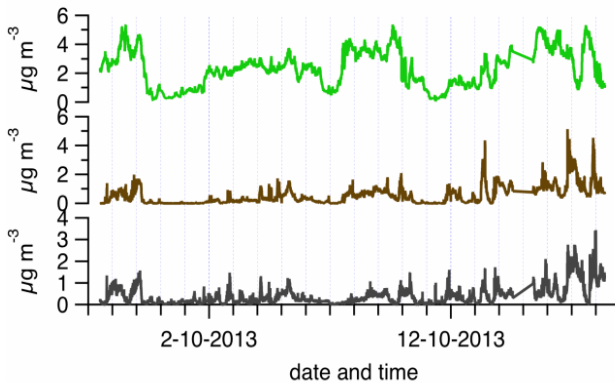
AEROSOL MASS SPECTROMETRY

Permette di meglio differenziare i diversi siti evidenziandone le caratteristiche specifiche

SITO URBANO



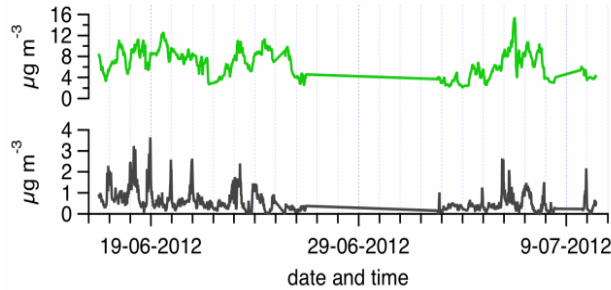
SITO RURALE



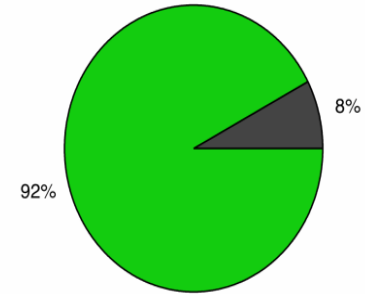
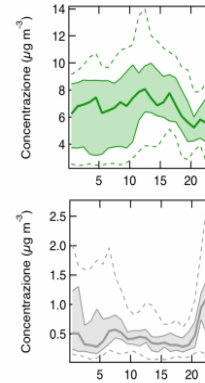
AEROSOL MASS SPECTROMETRY

Permette di meglio differenziare i diversi siti evidenziandone le caratteristiche specifiche

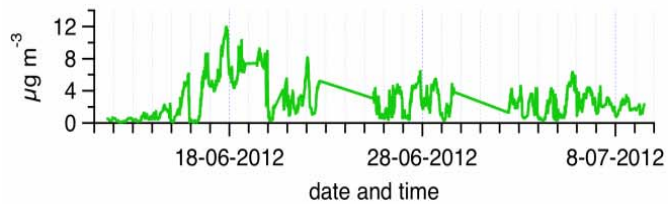
SITO URBANO



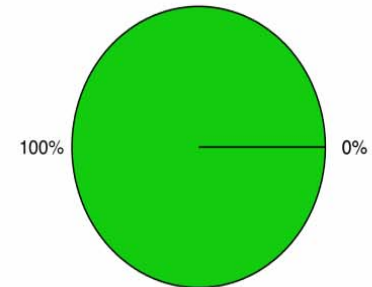
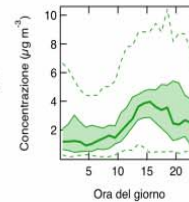
BO_Sum_2012
— OOA
— HOA



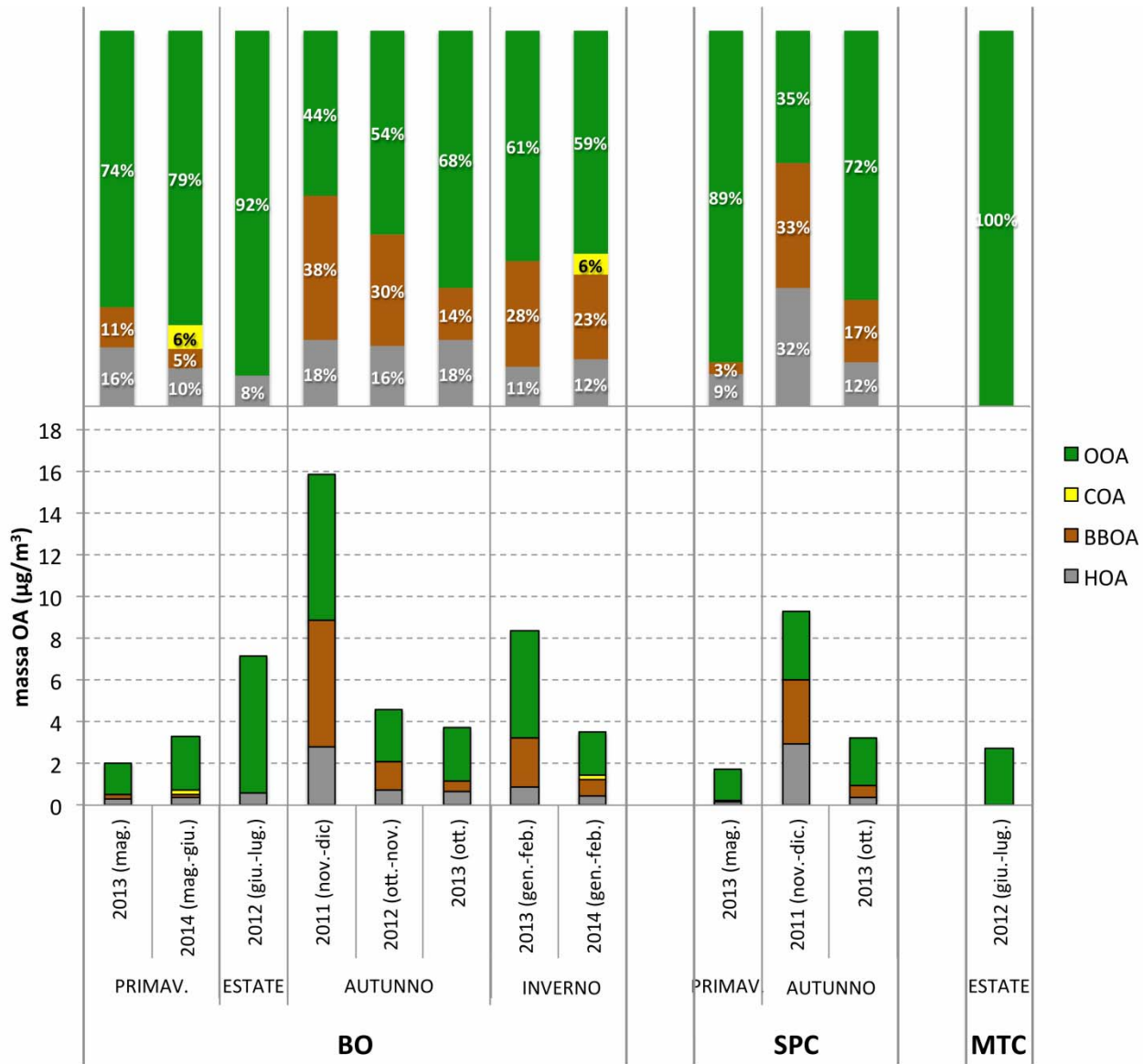
SITO REMOTO



MTC_Sum_2012
— OOA



AEROSOL MASS SPECTROMETRY

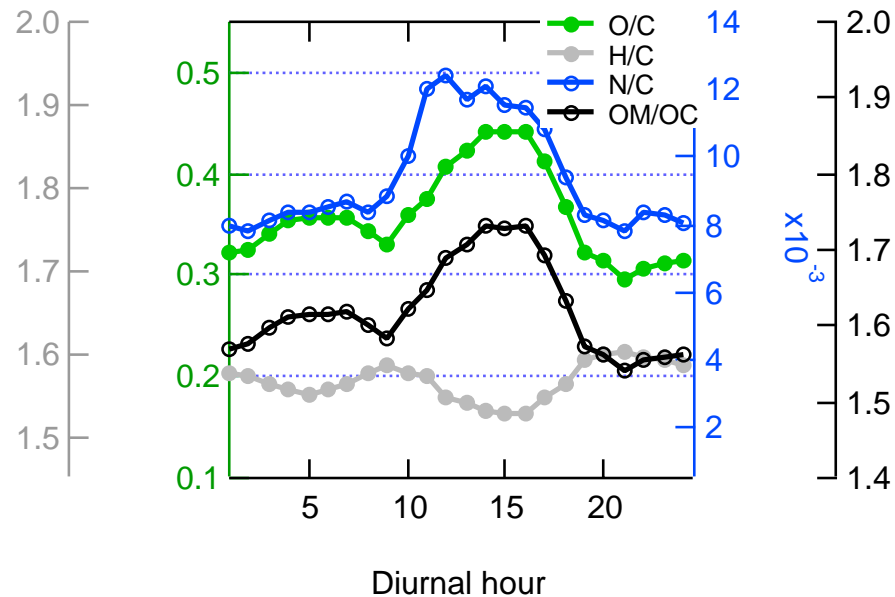


AEROSOL MASS SPECTROMETRY

	BO	SPC	MTC
PRIMAVERA	<p>2.57</p> <p>80% 13% 7%</p>	<p>1.74</p> <p>88.5% 8.5% 3%</p>	
ESTATE	<p>7.15</p> <p>92% 8%</p>		<p>2.71</p> <p>100%</p>
AUTUNNO	<p>4.16</p> <p>60.5% 23% 16.5%</p>	<p>3.20</p> <p>71.5% 16.5% 12%</p>	
INVERNO	<p>5.84</p> <p>62% 27% 11%</p>		

AEROSOL MASS SPECTROMETRY

L'analisi AMS dell'aerosol permette anche di quantificare i rapporti tra carbonio e eteroatomi nella sostanza organica e l'andamento di tale rapporto nella giornata



L'incremento nelle ore centrali del rapporto **O/C** da una misura dei processi di fotossidazione

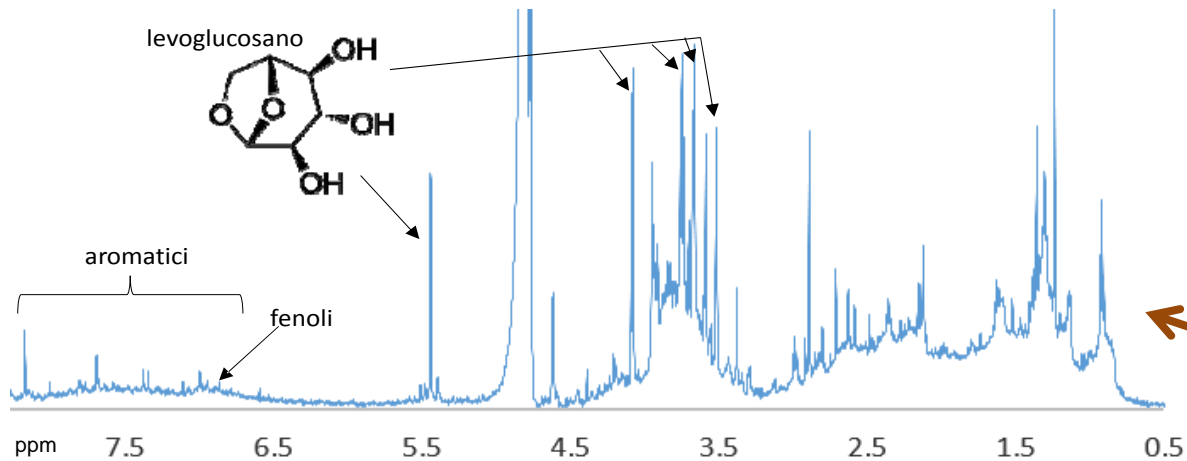
Il fatto che il rapporto **N/C** segua quello **O/C** indica la preponderanza delle specie azotate ossidate

Poter calcolare il rapporto **OM/OC** permette di sapere quanta massa del PM è spiegata dalle sostanze organiche

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

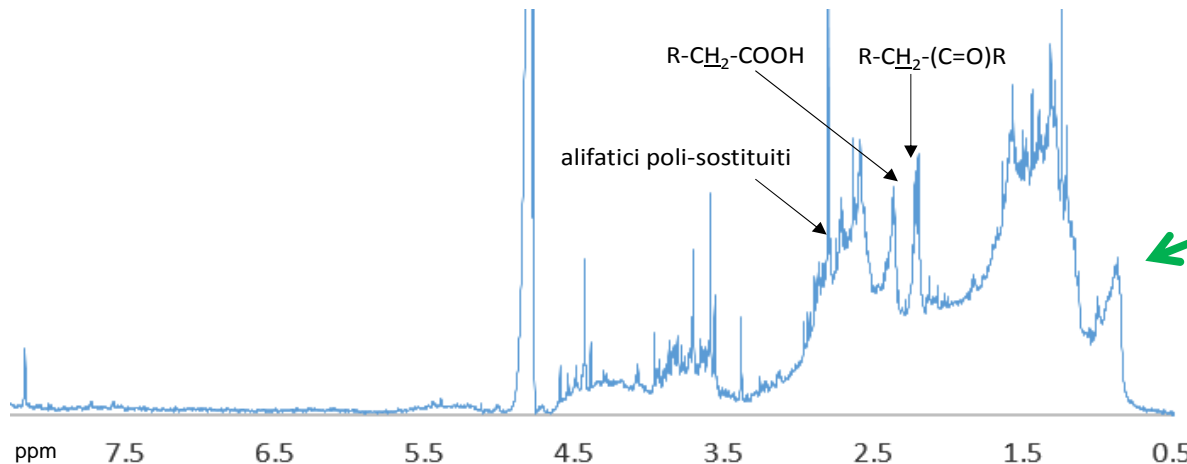
All'interno del progetto Supersito sono stati raccolti e studiati con la tecnica della risonanza magnetica al protone ($^1\text{H-NMR}$) campioni di PM1

In particolare è stata analizzata la frazione organica idrosolubile (**WSOC**) che contiene la maggior parte della componente secondaria organica che essendo la più difficile da attribuire a sorgenti precise è quella che maggiormente deve essere approfondita



Le due tipologie di spettro che si sono presentate più spesso nel Supersito

Contente specie prodotte durante la combustione di biomassa



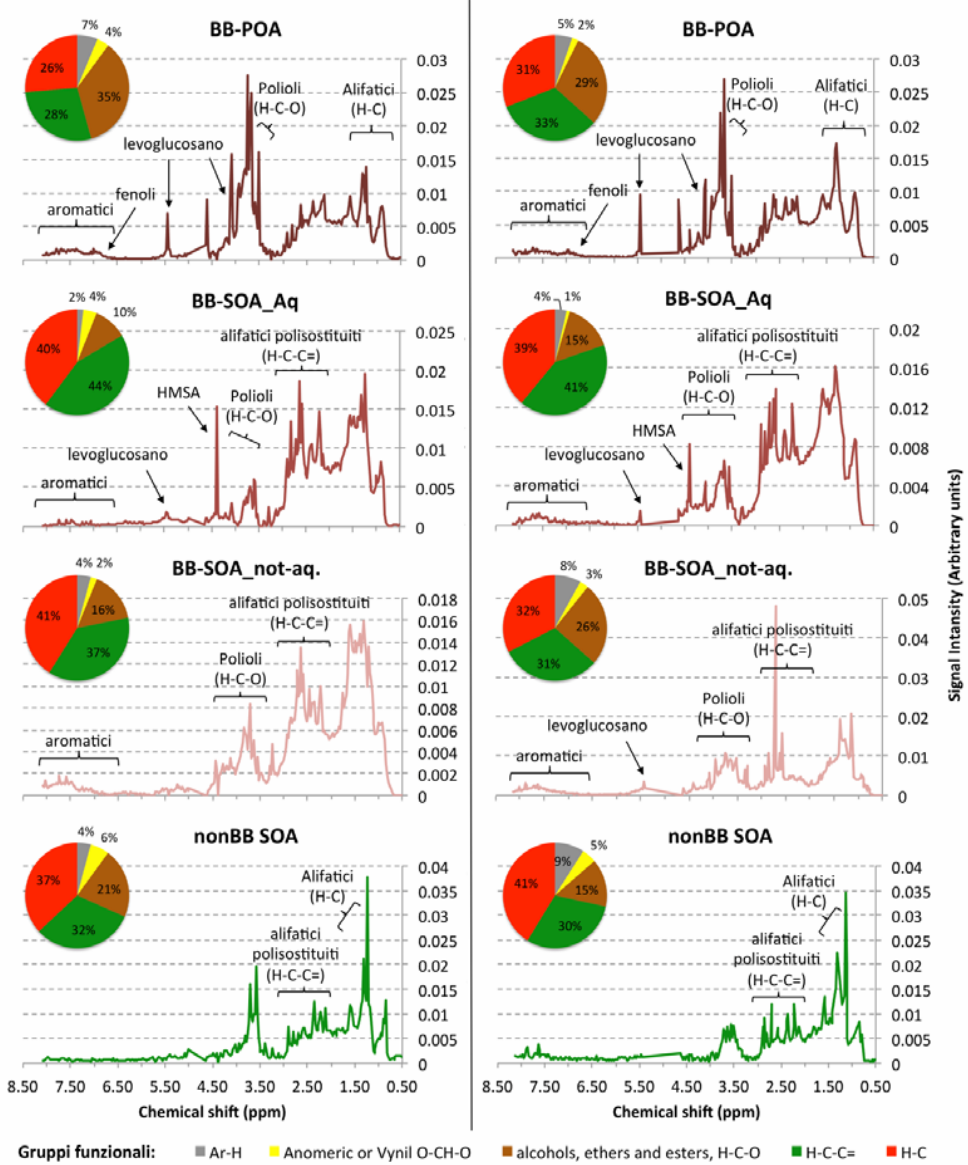
Contenente sostanze di tipo umico (HULIS)

HULIS: Humic-like substances
(miscela complessa di molecole ossidate simili alle sostanze umiche presenti in suoli e acque)

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

SPC (RS3) – 2013 AUTUNNO (ott.)

BO (MS) – 2013 AUTUNNO (ott.)



Nelle campagne autunnali o invernali il contributo della **combustione delle biomasse** diventa preponderante sulla componente idrosolubile della frazione organica (**WSOC**), sia esso primario o secondario

BB-POA: aerosol primario da combustione di biomassa

BB-SOA_Aq: aerosol secondario derivante dalla trasformazione in fase acquosa di sostanze emesse dalla combustione di biomassa (individuate dalla presenza di HMSA, acido idrossimetansolfonico)

BB-SOA_not-aq: aerosol secondario derivante dalla trasformazione di sostanze emesse dalla combustione di biomassa

nonBB-SOA: aerosol secondario derivante da altre sorgenti

NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE

Nel periodo estivo diventa preponderante la componente secondaria con la sola differenziazione in base allo stato di invecchiamento



Secondario invecchiato che contenendo traccianti marini (MSA) fa ipotizzare un trasporto da aree più distanti



Secondario invecchiato che cresce di concentrazione nei periodi con maggiore stagnazione o fotochimica

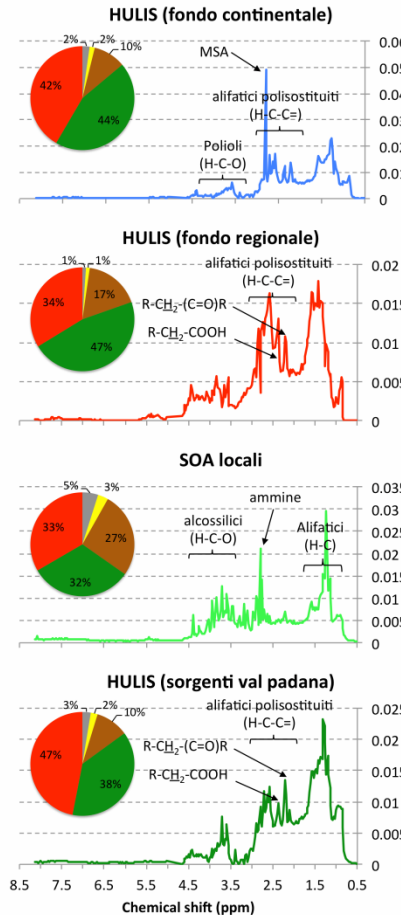


Secondario locale/fresco

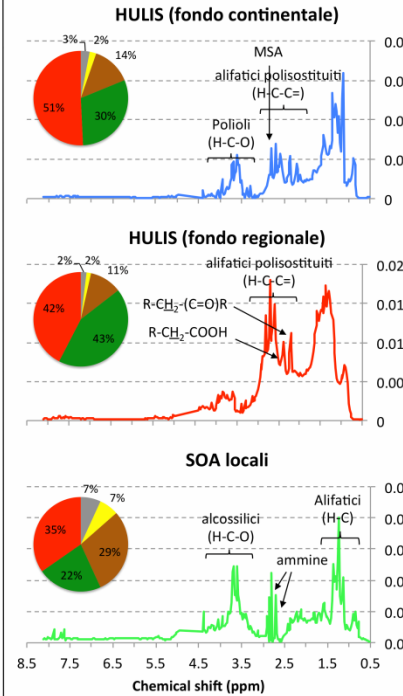


Secondario parzialmente invecchiato (maggior concentrazioni di carbonili rispetto agli acidi carbossilici)

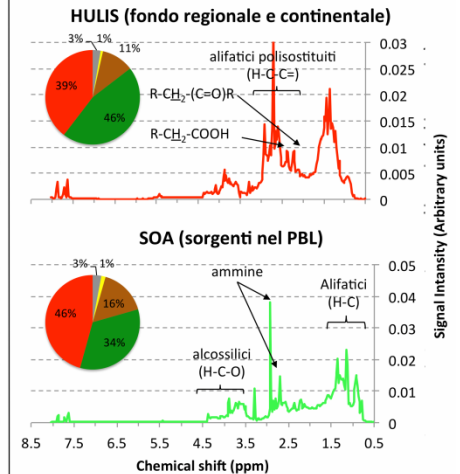
SPC (RS3) – 2012 ESTATE (giu.-lug.)



BO (MS) – 2012 ESTATE (giu.-lug.)



MTC – 2012 ESTATE (giu.-lug.)



Gruppi funzionali: ■ Ar-H ■ Anomeric or Vinyl O-CH-O ■ alcohols, ethers and esters, H-C-O ■ H-C-C= ■ H-C

SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER SPECTROMETRY

SORGENTI DI PARTICELLE

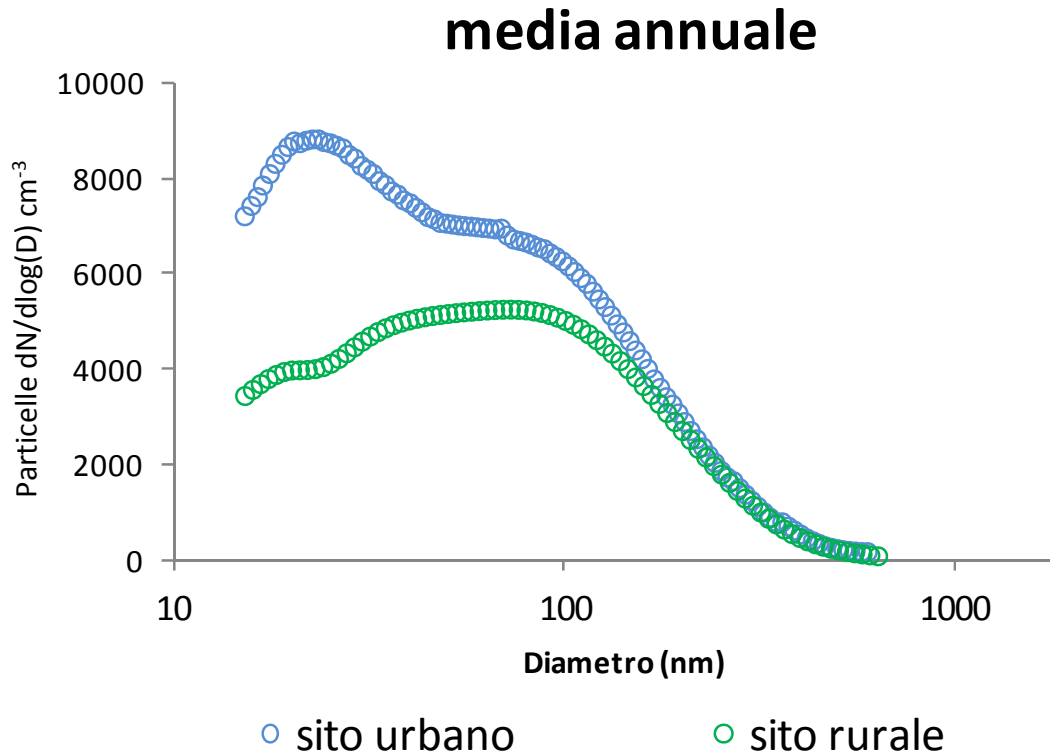
Il **traffico** (10-50 nm), gli **eventi di nucleazione** (3-50 nm) e la **combustione di legna** (ca. 100 nm) sembrano essere le principali sorgenti che incidono sulla concentrazione numerica delle particelle.

Queste sorgenti comunque incidono fino a diametri più elevati, sia in termini di emissioni (soprattutto per quel che riguarda la combustione di legna), sia perché, una volta emesse, le particelle si trasformano ed, invecchiando, crescono di diametro (per condensazione, coagulazione ed altre trasformazioni).

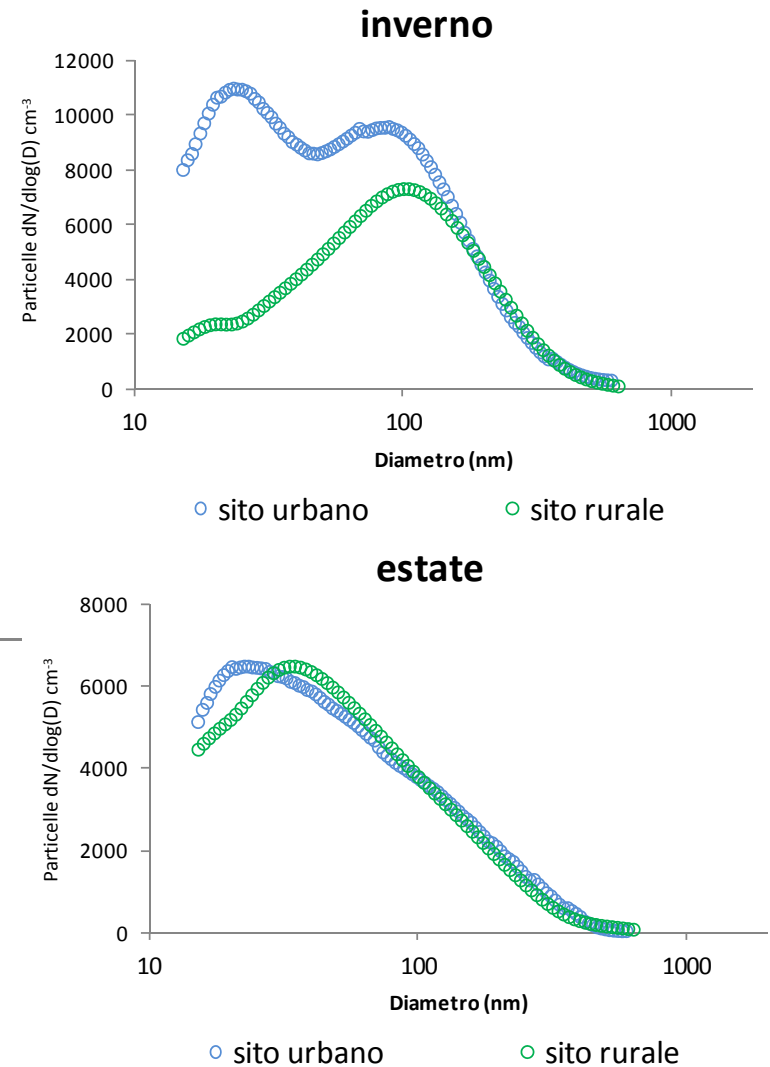
Altre sorgenti possono essere le **industrie**, il **traffico aereo** o il trasporto all'interno di masse d'aria da grande distanza come i *saharan dust* (quest'ultima per diametri > 300 nm)

L'importanza della sorgente, soprattutto per le ultrafini, è legata al sito indagato, in quanto le particelle più piccole subiscono rapide variazioni sia temporali che spaziali.

SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER SPECTROMETRY

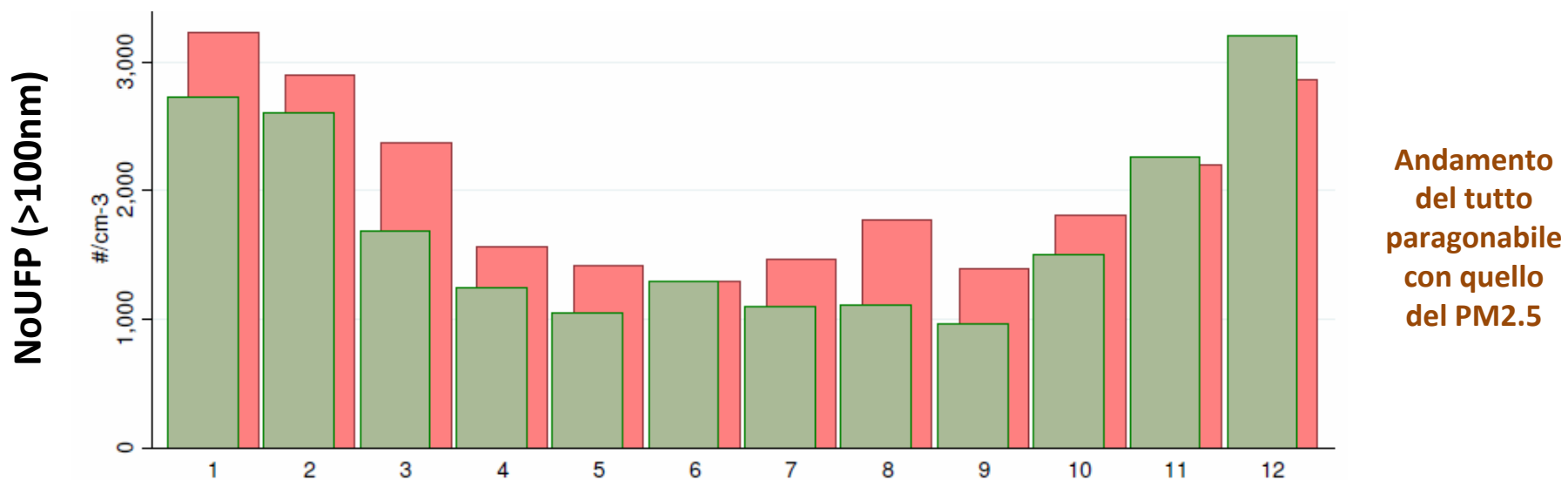
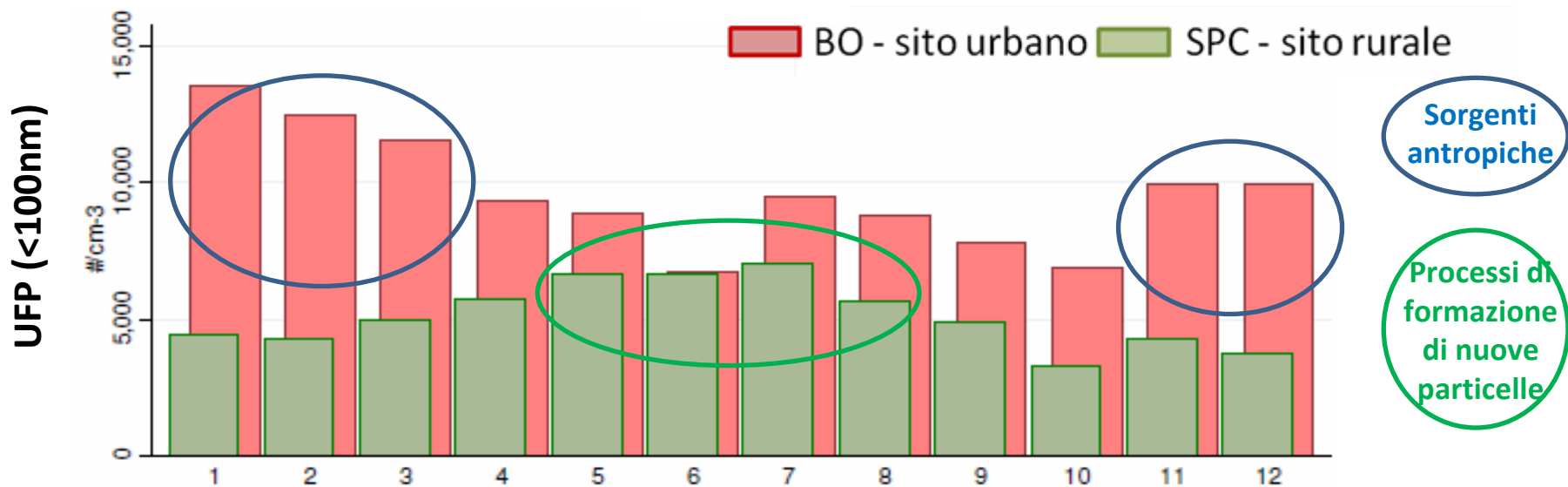


La maggiore concentrazione di particelle piccole nell'area urbana è probabilmente legata soprattutto al traffico



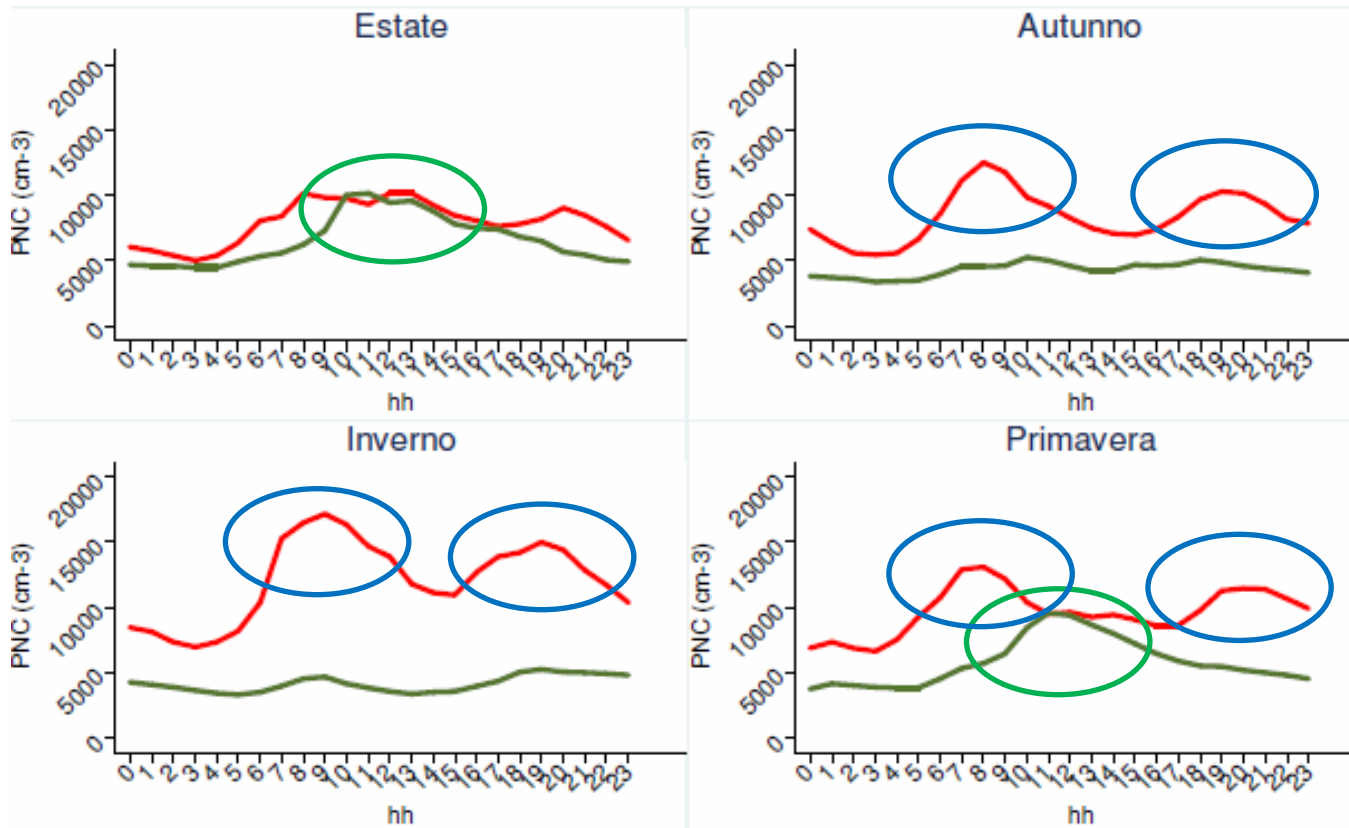
SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER SPECTROMETRY

MEDIE MENSILI NUMERO di PARTICELLE (anno tipo)



SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER SPECTROMETRY

DISTRIBUZIONE ORARIA del NUMERO delle PARTICELLE ($d < 100$ nm; giorno tipo)



Rush Hours
Ore di punta
del traffico

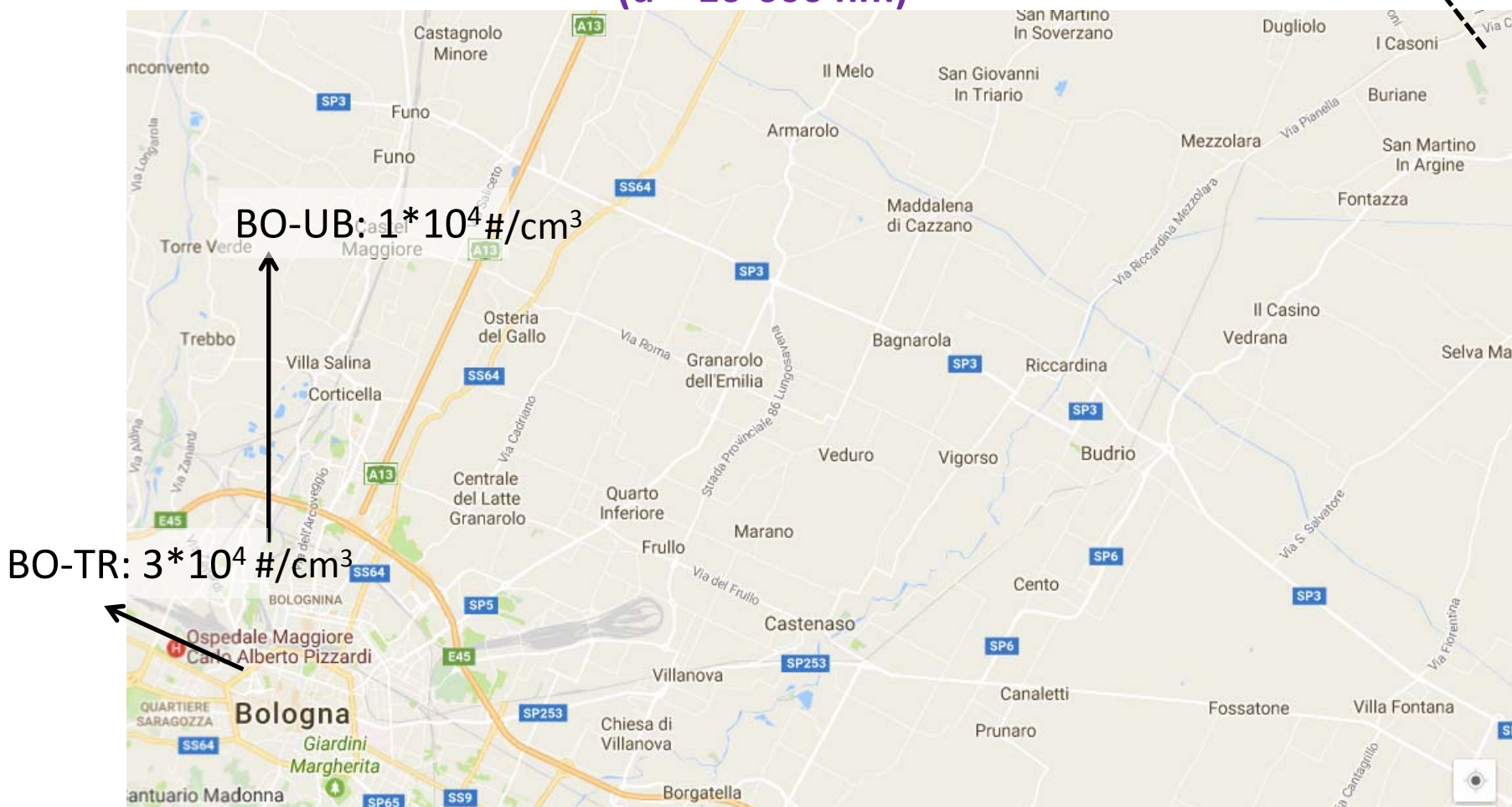
Processi di
formazione
di nuove
particelle

— sito urbano — sito rurale

SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER SPECTROMETRY

SPC-R: $6 \cdot 10^3 \text{ \#/cm}^3$

DISTRIBUZIONE SPAZIALE ($d = 10\text{-}600 \text{ nm}$)



$$\text{BO-UB} = \sim 2 * \text{SPC-R}$$

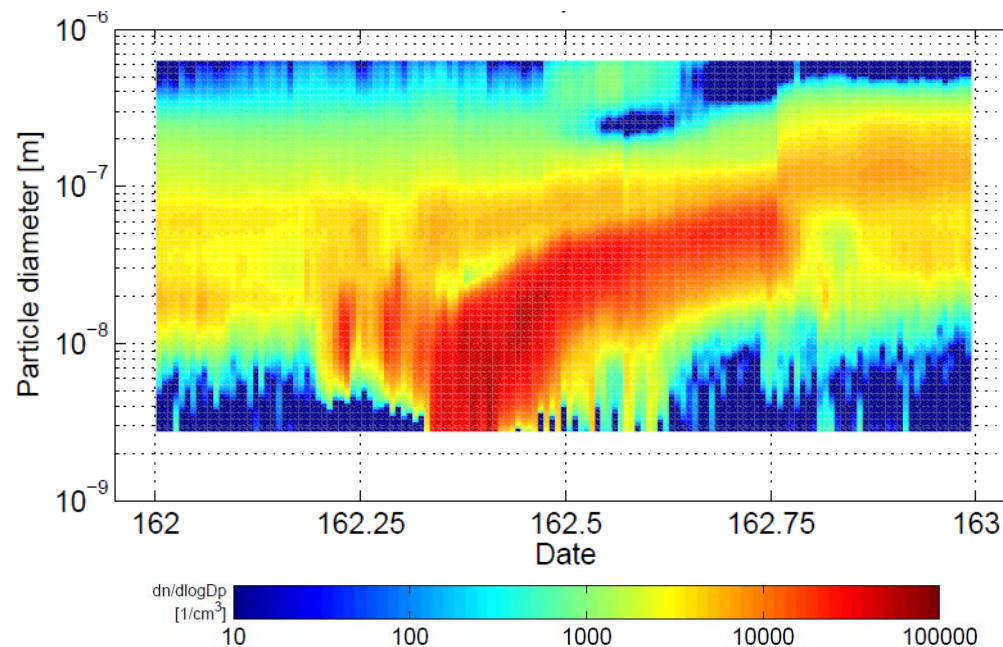
$$\text{BO-TR} = \sim 3 * \text{BO-UR} = \sim 6 * \text{SPC-R}$$

Media di alcune campagne intensive di 15gg ognuna svolte tra il 2012 e il 2013

SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER SPECTROMETRY

FORMAZIONE E CRESCITA DI NUOVE PARTICELLE

Spesso l'evento viene rappresentato con un grafico definito "banana shape" che evidenzia la formazione di nuove particelle e la loro successiva crescita (in un determinato momento si osserva una grande concentrazione di particelle nei diametri più piccoli e la loro successiva crescita in diametri maggiori).



Esempio di grafico definito "banana shape". In ascissa il tempo durante il giorno, da mezzanotte a mezzanotte (i dati sono ogni 10 minuti), in ordinata il diametro; la scala cromatica rappresenta la concentrazione numerica.

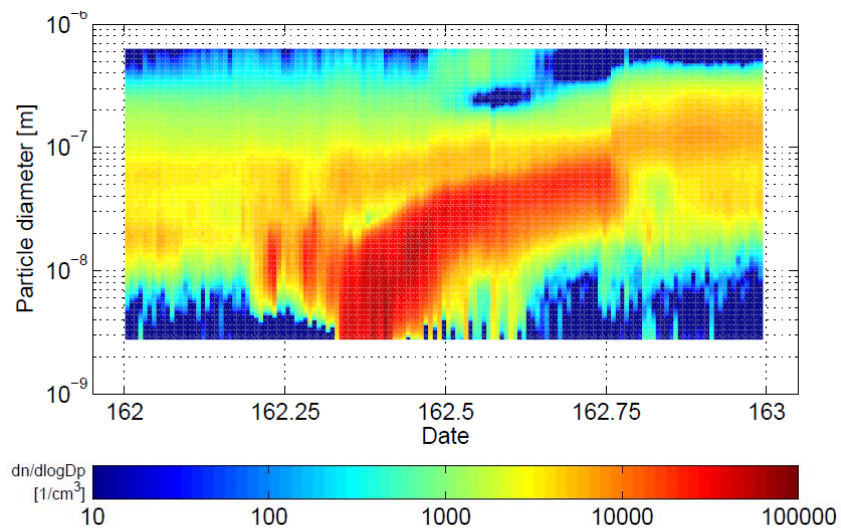
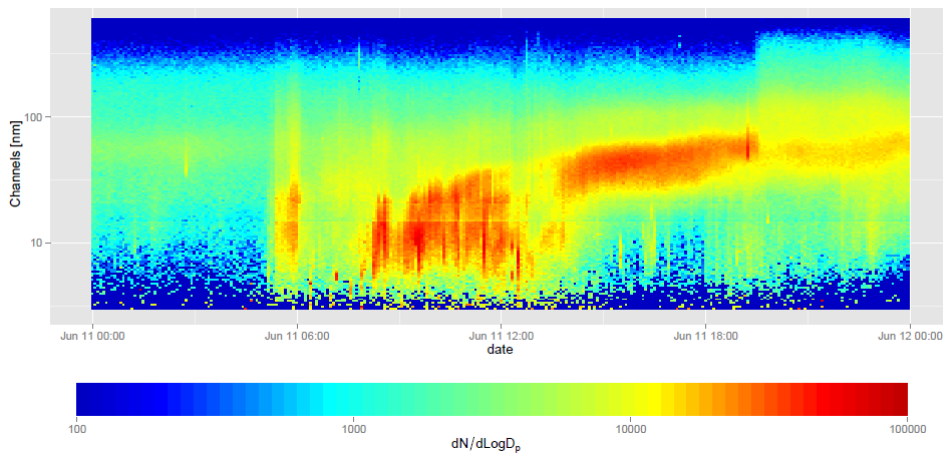
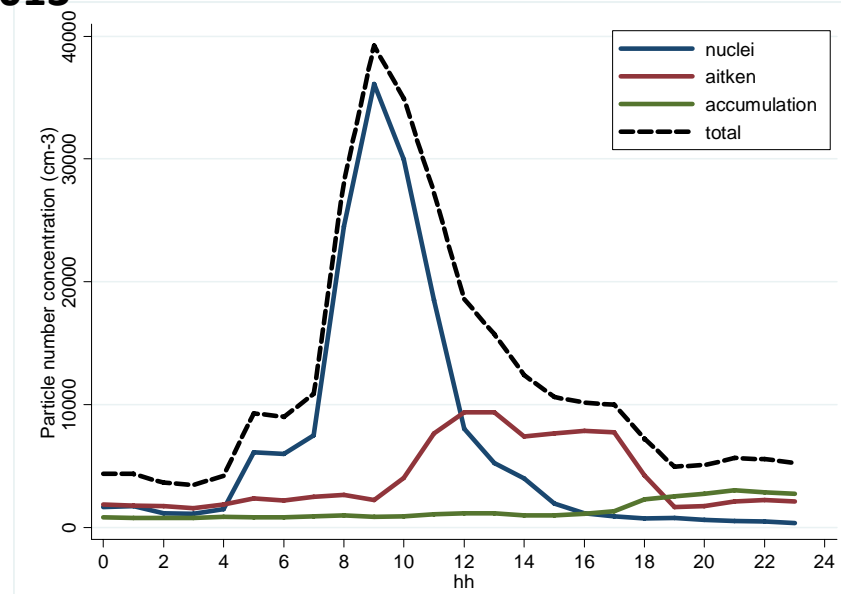
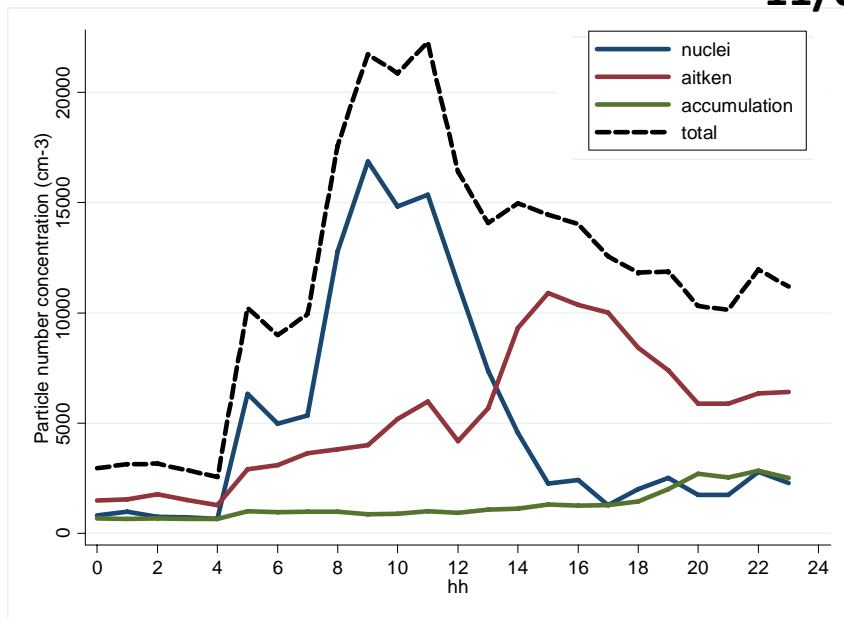
SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER SPECTROMETRY

FORMAZIONE E CRESCITA DI NUOVE PARTICELLE

Sito urbano

11/06/2013

Sito rurale



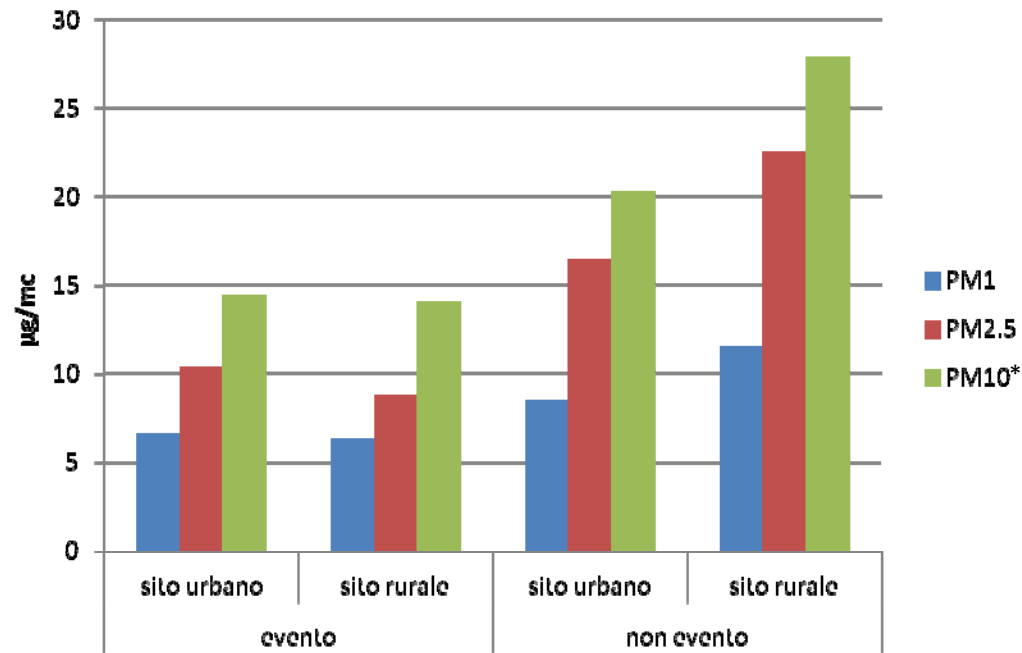
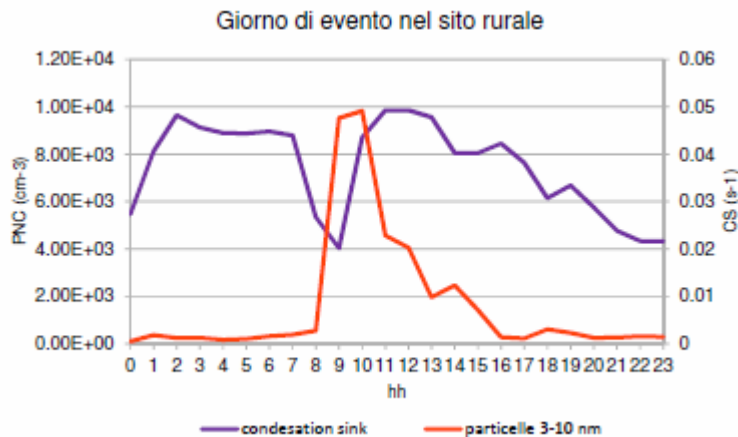
SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER SPECTROMETRY

FORMAZIONE E CRESCITA DI NUOVE PARTICELLE

La presenza di una elevata concentrazione di particelle pre-esistenti riducono la formazione di nuovo particolato a causa di un aumento di “superficie” su cui si possono condensare i gas e i vapori. Al contrario, fronti d’aria pulita agevolano la nucleazione, permettendo ai gas di nucleare in nuovo particolato .

Questo concetto viene espresso dal “condensation sink” che “determina quanto rapidamente le molecole condenseranno su particelle preesistenti di aerosol e dipende fortemente dalla forma della distribuzione (Pirjola et al., 1999).

Nei due siti si sono trovati decrementi che vanno dal 22% al 60%

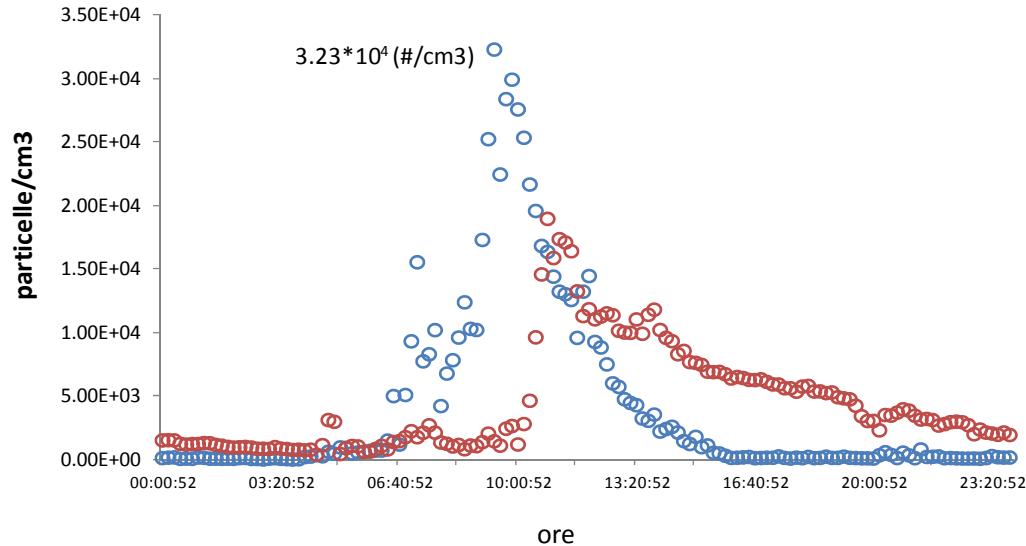


* dati rete QA Bologna

SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER SPECTROMETRY

FORMAZIONE E CRESCITA DI NUOVE PARTICELLE

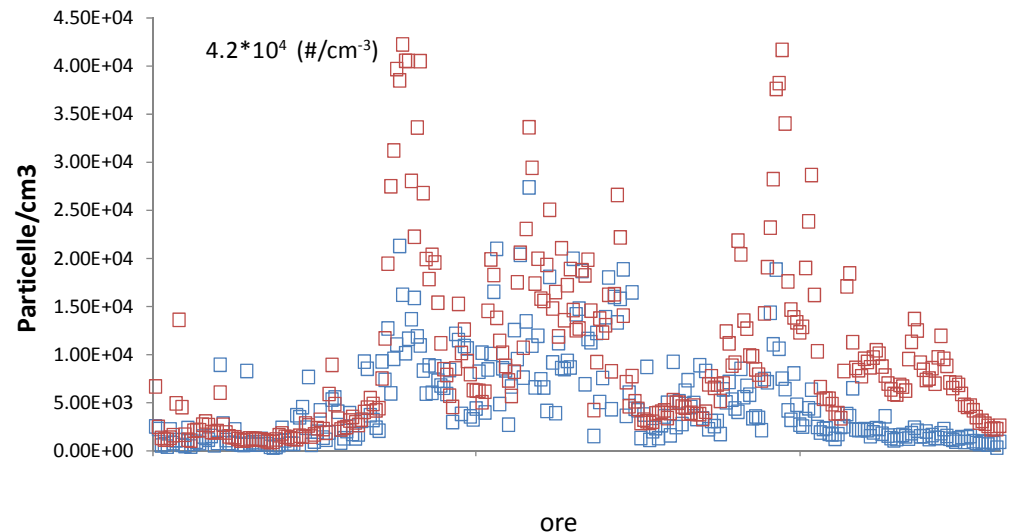
Giorno di evento di formazione di nuove particelle nel sito rurale SPC



- ○ Particelle 3-10 nm
- ○ Particelle 10-30 nm

La nucleazione in realtà è responsabile anche dell'aumento delle particelle derivanti dal traffico in quanto tale fenomeno, maggiormente presente nelle condizioni invernali, con basse temperature ed alta umidità, avviene a ridosso del tubo di scappamento dei veicoli.

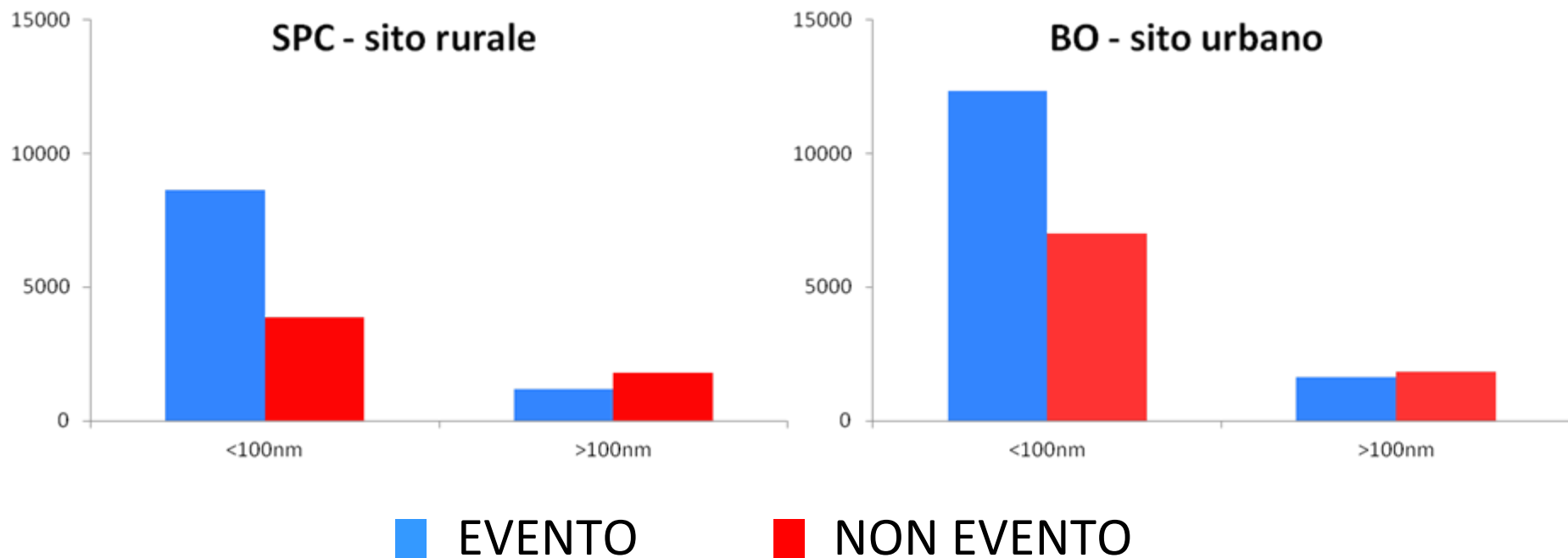
Un giorno feriale invernale nel sito urbano BO



SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER SPECTROMETRY

FORMAZIONE E CRESCITA DI NUOVE PARTICELLE

INCREMENTO MEDIO della concentrazione numerica del 43% nel sito urbano durante gli eventi e del 55% in quello rurale (dati 2013)



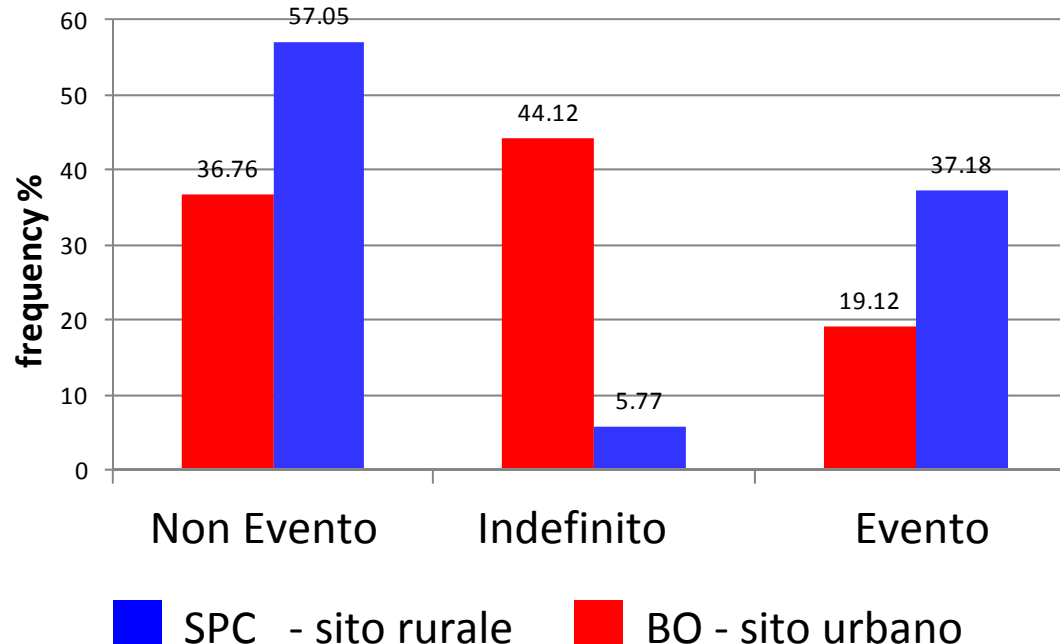
SCANNING MOBILITY PARTICLE SIZER SPECTROMETRY

FORMAZIONE E CRESCITA DI NUOVE PARTICELLE

Durante l'intero anno 2013 nel sito rurale si ha una incidenza di eventi di nucleazione nel **37%** dei giorni nel **sito rurale** mentre nel **sito urbano** nel **19%**.

Nei mesi primaverili-estivi (**maggio** e **giugno**) la percentuale aumenta arrivando ad un **64%** a **SPC** e ad un **30%** a **BO**

(dati anno 2013)



Analisi multivariata sui dati di distribuzione dimensionale e sulla loro composizione chimica (dati SMPS e dati AMS)

Un modello al recettore (in particolare PMF) è stato applicato per il sito urbano di Bologna all'insieme dei dati orari ottenuti:

- dalle misurazioni di distribuzione dimensionale eseguite con **SMPS** ($d = 15^*-600$ nm)
- dall'analisi chimiche eseguita sulle particelle da **AMS** ($d = 40-600$ nm)

I dati riguardano 3 campagne di misura:

30/01 – 02/03/2013

07/05-27/05/2013

26/09-18/10/2013

Sono stati individuati 5 FATTORI che incidono sulla concentrazione delle particelle

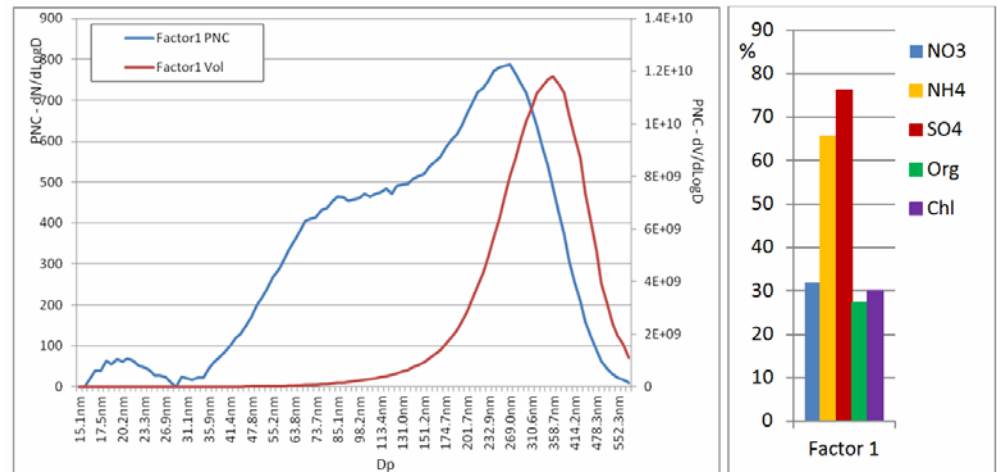
**: il diametro minimo considerato, 15 nm, è troppo grande per vedere la nucleazione come sorgente di particelle*

Analisi multivariata sui dati di distribuzione dimensionale e sulla loro composizione chimica (dati SMPS e dati AMS)

Fattore 1:

Componente di fondo regionale

Probabilmente legato a processi di ossidazione e di formazione di aerosol secondario

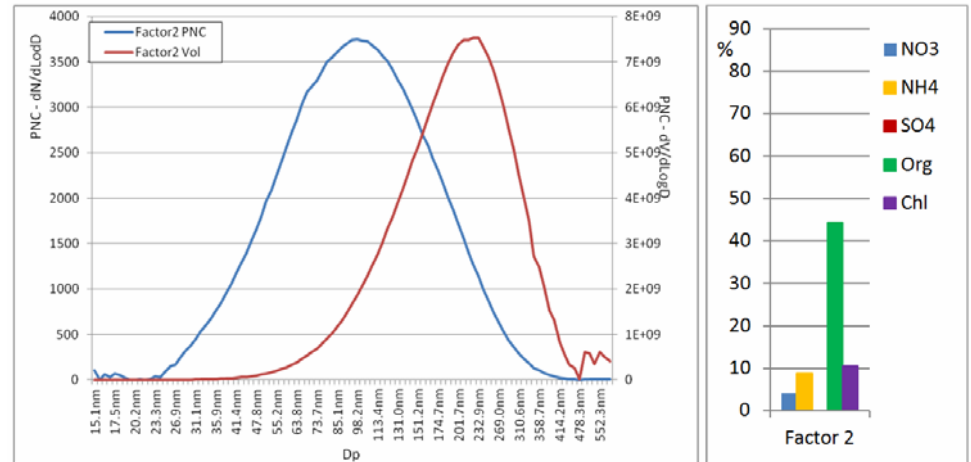


Analisi multivariata sui dati di distribuzione dimensionale e sulla loro composizione chimica (dati SMPS e dati AMS)

Fattore 2:

Combustione di biomasse legnose

Questo fattore è l'unico che incide in modo comparabile su numero e massa delle particelle

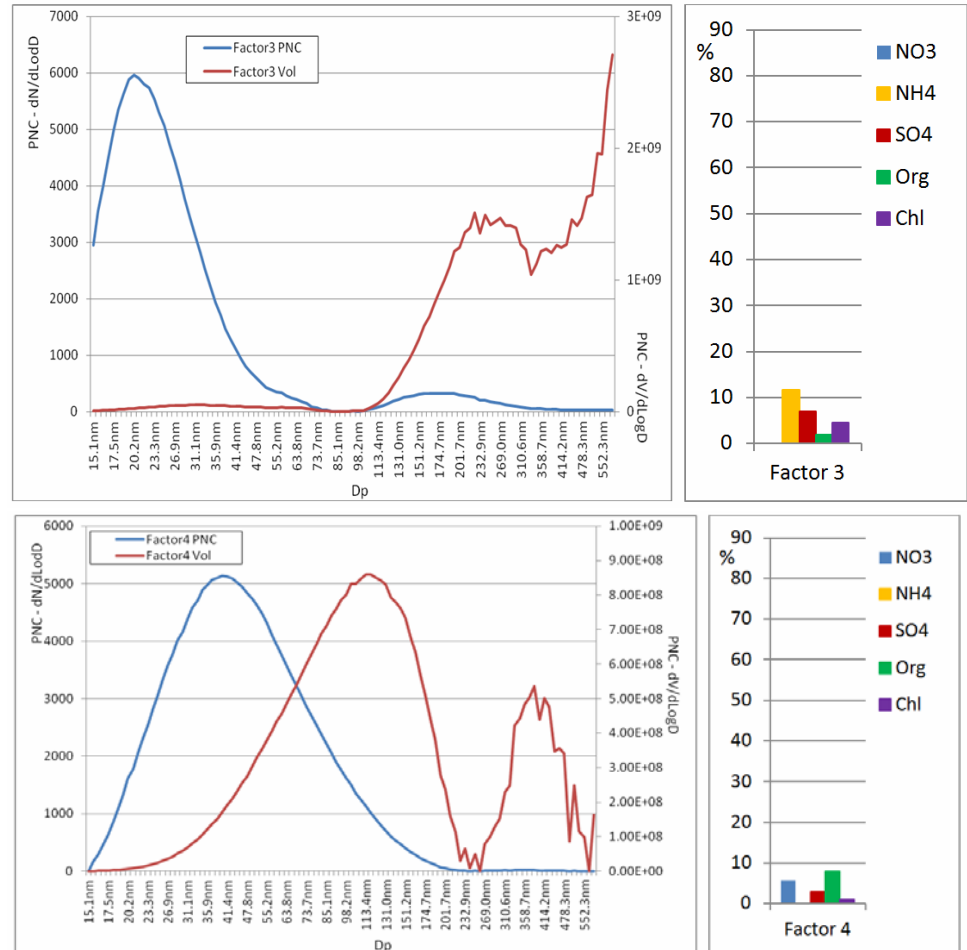


Analisi multivariata sui dati di distribuzione dimensionale e sulla loro composizione chimica (dati SMPS e dati AMS)

Fattore 3 e 4:

Traffico

Seppure con piccole differenze (che devono essere approfondite) entrambi questi fattori risultano essere legati al traffico

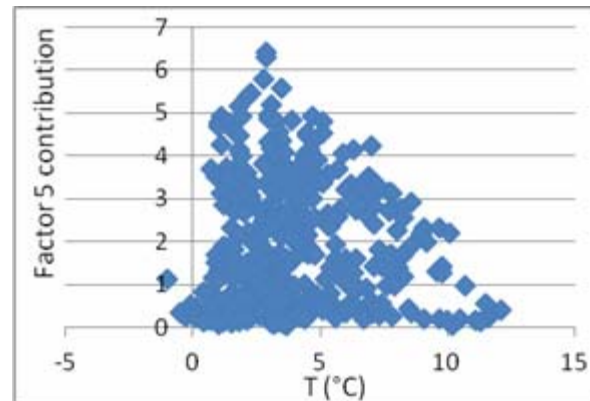
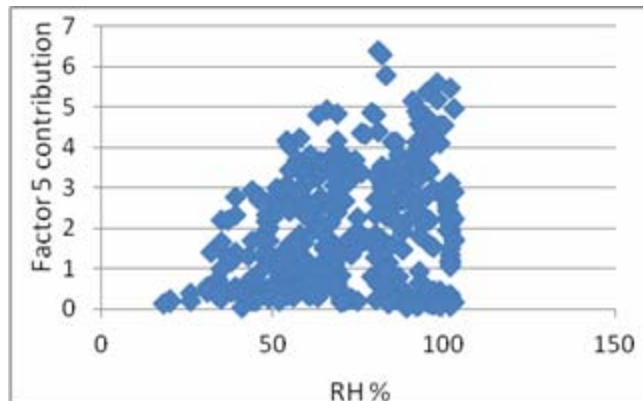
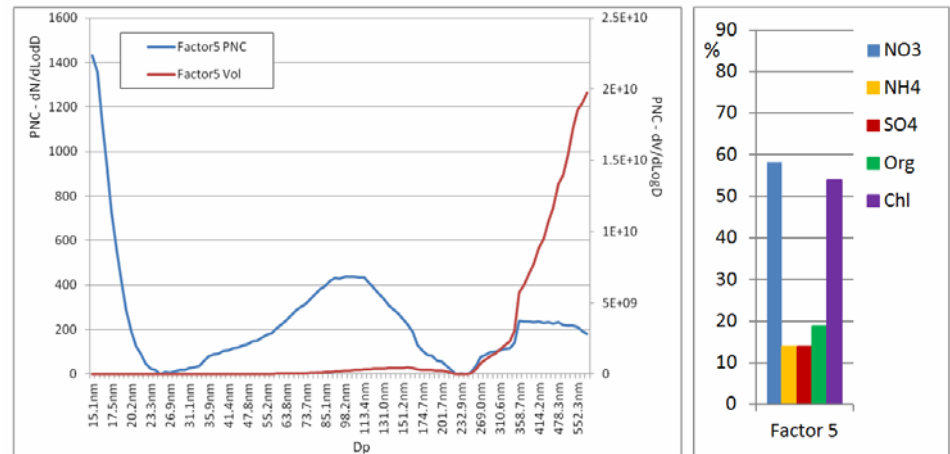


Analisi multivariata sui dati di distribuzione dimensionale e sulla loro composizione chimica (dati SMPS e dati AMS)

Fattore 5:

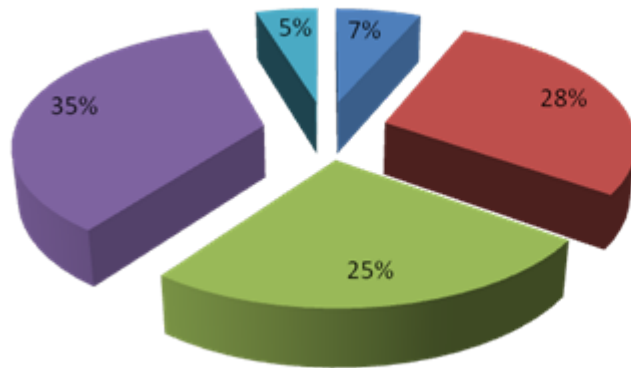
Fattore Invernale

La natura di questo fattore è più legata alle condizioni di temperatura e umidità che possono innescare determinati processi in atmosfera che alla presenza di una precisa sorgente

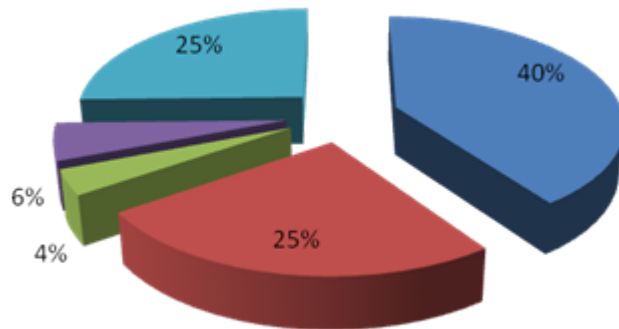
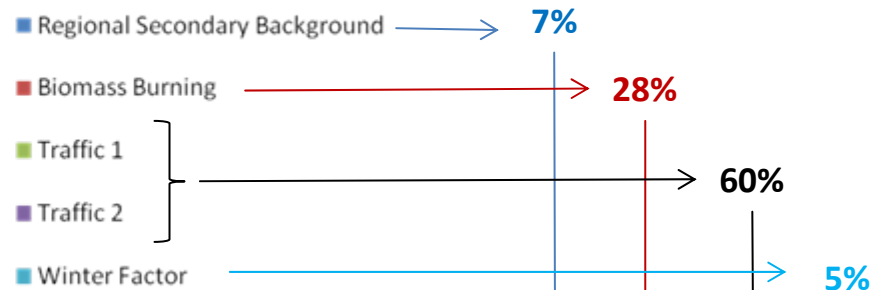


Presente con RH% elevata e T bassa

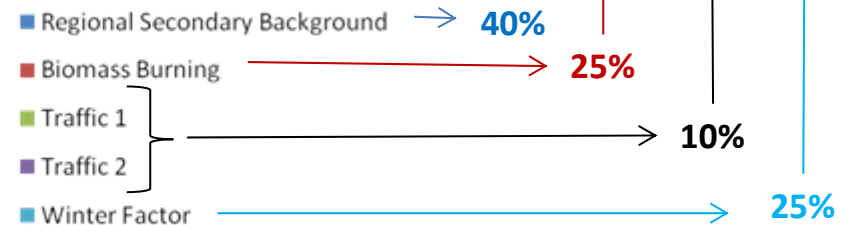
Analisi multivariata sui dati di distribuzione dimensionale e sulla loro composizione chimica (dati SMPS e dati AMS)



% PNC



% Mass AMS



PROGETTO SUPERSITO

POSITIVE MATRIX FACTORIZATION

La Positive Matrix Factorization (PMF) è stata eseguita all'interno del progetto per i 4 siti di pianura (Bologna, Parma, Rimini e San Pietro Capofiume) sui dati relativi al periodo Aprile 2013 - Marzo 2015.



Percentuale media di PM2.5 attribuibile alle sorgenti individuate nel progetto

<i>Traffico (più risospensione ed abrasione)</i>	<i>20-25%</i>
<i>Combustione di legna e suoi derivati</i>	<i>20-25%</i>
<i>Attività agricole e zootecniche</i>	<i>10-15%</i>
<i>Mix antropogenico</i>	<i><10-15%</i>
<i>Oli combustibili</i>	<i><5%</i>

A queste si aggiunge una parte di aerosol secondario (20-30%) che non è possibile riattribuire a una specifica sorgente perché troppo processato in atmosfera