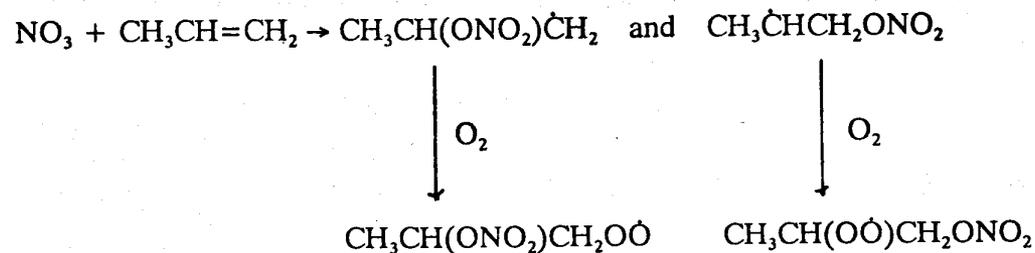


## NO<sub>3</sub> REACTIONS

As for the OH radical and O<sub>3</sub> reactions, the NO<sub>3</sub> radical reactions also proceed by initial addition of the NO<sub>3</sub> radical to the >C=C< bond. The initial portion of the reaction sequence is then, for propene,



leading to the formation of  $\beta$ -nitratealkyl peroxy radicals.

When NO<sub>3</sub> radicals are present, NO is expected to be at very low concentrations, since the reaction

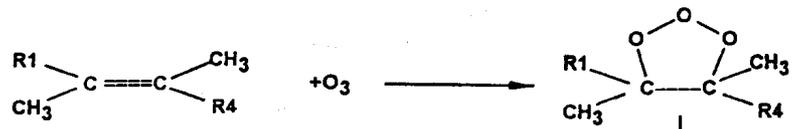


is rapid. Thus, the above organic peroxy radicals are expected to react with HO<sub>2</sub> radicals, similar to the case of the methane oxidation cycle in the "absence" of NO.

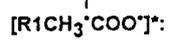
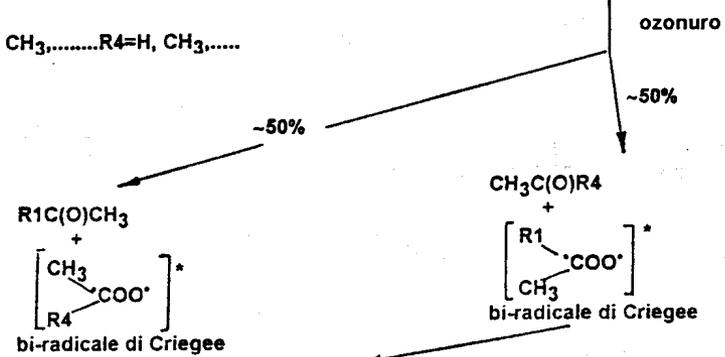
The "first-generation" products are expected to include carbonyl compounds (CH<sub>3</sub>CHO and HCHO from propene) and nitrate-carbonyl compounds such as CH<sub>3</sub>C(O)CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>CH(ONO<sub>2</sub>)CHO.

**La reazione degli alcheni con l'ozono.** La reazione degli alcheni con l'O<sub>3</sub> (Fig. 5.6) mostra un meccanismo che si differenzia dallo schema generale illustrato. Nell'addizione della molecola di O<sub>3</sub> al doppio legame si ha, infatti, la formazione di un ozonuro, la cui rapida decomposizione genera un composto carbonilico ed un radicale (bi-radicale o radicale di Criegee, altamente reattivo) il cui comportamento in atmosfera è tuttora oggetto di studio.

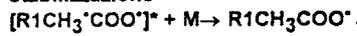
Il bi-radicale, formato in stato eccitato, decade per decomposizione diretta unimolecolare (con generazione di CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e radicali HO<sub>x</sub>) o subisce diseccitazione collisionale, seguita da decomposizione, da isomerizzazione (in un composto carbossilico), da reazione con altre specie atmosferiche, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>.



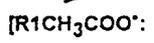
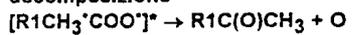
R1=H, CH<sub>3</sub>,.....R4=H, CH<sub>3</sub>,.....



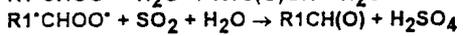
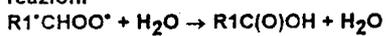
stabilizzazione



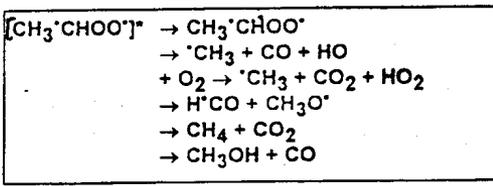
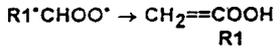
decomposizione



reazioni



isomerizzazione unimolecolare



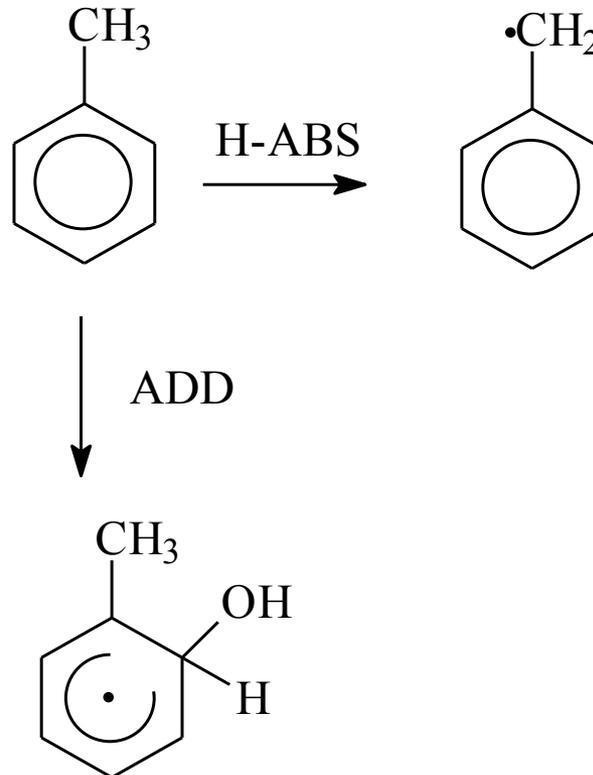
Gli idrocarburi aromatici sono una componente significativa delle benzine (25-30% delle benzine senza piombo) e rappresentano il 25-30% dei composti organici non metanici misurati in aree urbane.

### Ø Reazioni con il radicale ossidrilico

I composti aromatici reagiscono con il radicale OH principalmente attraverso due meccanismi:

- *estrazione di idrogeno* che dà come primo intermedio un radicale benzilico (H-ABS)
- *addizione diretta all'anello* con formazione di radicali idrossicicloesadienilici, detti anche addotti aromatico-OH· (ADD)

Nel caso del toluene il meccanismo ADD è quantitativamente preponderante anche se cineticamente sfavorito:



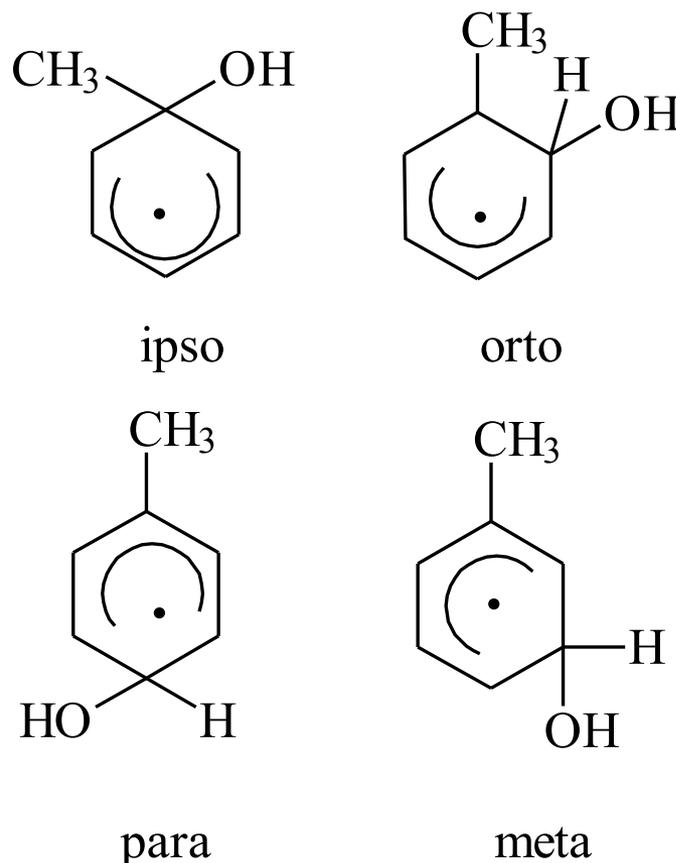
<b>REAGENTE</b>	<b>kNO<sub>3</sub> (cm<sup>3</sup>molecole<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)</b>	<b>kOH (cm<sup>3</sup>molec.<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)</b>	<b>kO<sub>3</sub> (cm<sup>3</sup>molec.<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>)</b>
Benzene	<3.2 x 10 <sup>-17</sup>	1.23 x 10 <sup>-12</sup>	2.0 x 10 <sup>-14</sup>
Toluene	6.9 x 10 <sup>-17</sup>	5.96 x 10 <sup>-12</sup>	8.3 x 10 <sup>-14</sup>
o-Xilene	3.7 x 10 <sup>-16</sup>	1.37 x 10 <sup>-11</sup>	2.0 x 10 <sup>-13</sup>
m-Xilene	2.4 x 10 <sup>-16</sup>	2.36 x 10 <sup>-11</sup>	4.0 x 10 <sup>-13</sup>
p-Xilene	4.4 x 10 <sup>-16</sup>	1.43 x 10 <sup>-11</sup>	2.0 x 10 <sup>-13</sup>
1.2.4-Trimetilbenzene	2.0 x 10 <sup>-15</sup>	3.25 x 10 <sup>-11</sup>	1.0 x 10 <sup>-12</sup>
1.3.5-Trimetilbenzene	1.1 x 10 <sup>-15</sup>	5.75 x 10 <sup>-11</sup>	2.7 x 10 <sup>-12</sup>
Etilbenzene	<7.0 x 10 <sup>-16</sup>	7.1 x 10 <sup>-11</sup>	6.2 x 10 <sup>-14</sup>
Stirene	1.5 x 10 <sup>-13</sup>	5.8 x 10 <sup>-11</sup>	-
Fenolo	3.6 x 10 <sup>-12</sup>	2.63 x 10 <sup>-11</sup>	1.6 x 10 <sup>-13</sup>
m-Cresolo	1.7 x 10 <sup>-11</sup>	5.7 x 10 <sup>-11</sup>	-
p-Cresolo	2.4 x 10 <sup>-11</sup>	4.4 x 10 <sup>-11</sup>	-
Benzaldeide	2.5 x 10 <sup>-15</sup>	1.29 x 10 <sup>-11</sup>	-
Metossibenzene	2.1 x 10 <sup>-16</sup>	1.73 x 10 <sup>-11</sup>	2.2 x 10 <sup>-13</sup>

## Ø *Prodotti delle reazioni tra OH· e aromatici*

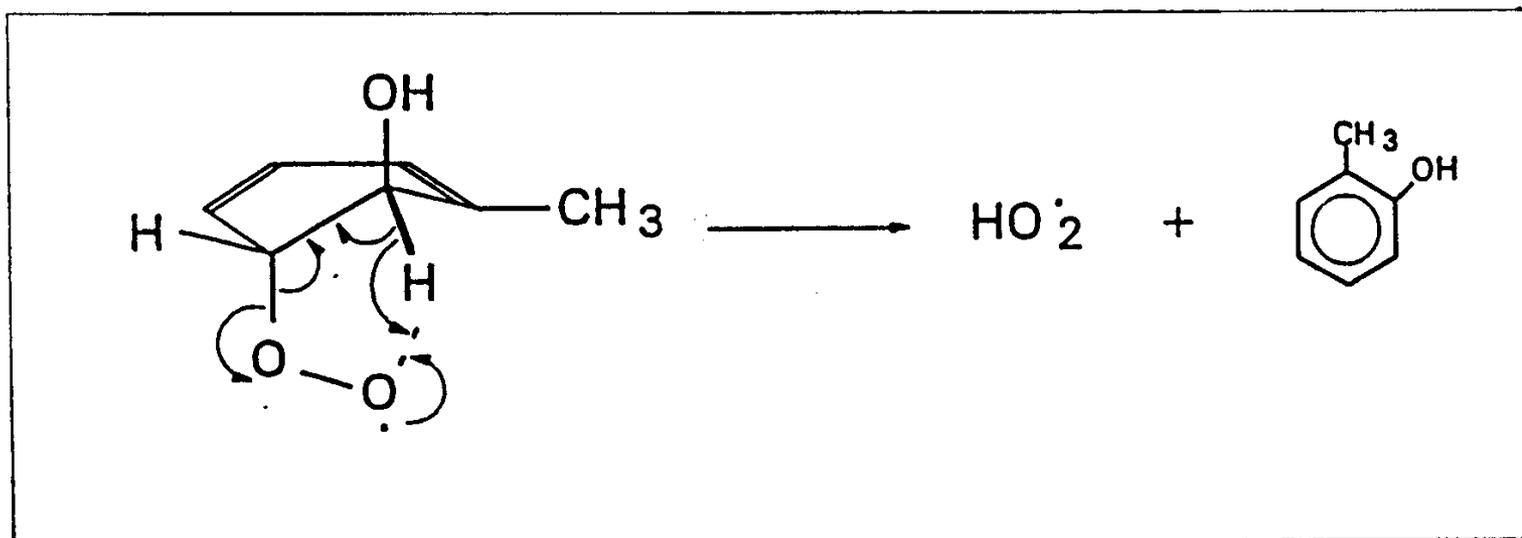
E' stato provato che il radicale OH ossida benzene, toluene e xileni attraverso l'addizione all'anello e l'estrazione dell'atomo di idrogeno.

### TOLUENE

L'estrazione dalla catena laterale di un atomo di idrogeno porta alla formazione, nello **stadio lento della reazione, di un radicale benzilico** che reagisce rapidamente con ossigeno molecolare e porta alla formazione di benzaldeide. La reazione principale è quella di addizione del radicale OH all'anello, va però precisato che l'attacco può avvenire in quattro posizioni e da luogo, con differenti probabilità, a quattro isomeri: **o r t o , p a r a , m e t a , i p s o .** **L'idrossicicloesadienilradicale formatosi reagisce rapidamente con l'ossigeno molecolare per dare, nel caso del toluene, orto- e para-cresolo in rapporto 3 a 1 ad indicare che l'attacco nella posizione orto è preferito.** Il meta-cresolo è assente ed è possibile l'addizione in posizione ipso.



**Recentemente, dati di letteratura, stabiliscono che la formazione del cresolo avviene attraverso l'eliminazione, da parte dell'idroperossiradicale, di  $\text{HO}_2\cdot$  presumibilmente dall'estrazione interna di un atomo di idrogeno da parte dell'ossigeno**



**Più probabilmente l'idroperossiradicale reagisce con NO o altri perossiradicali presenti in troposfera per formare alcossiradicali che possono subire riarrangiamenti e giungere all'apertura dell'anello.**

**In *tabella* sono riportate le costanti di velocità della reazione degli addotti con composti presenti in troposfera: la reazione con NO<sub>2</sub> è rapida mentre quella con O<sub>2</sub> è lenta ma è dominante in atmosfera.**

	$K_{\text{ADD}+\text{O}_2} \times 10^{-16}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	$K_{\text{ADD}+\text{NO}_2} \times 10^{-11}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	$K_{\text{ADD}+\text{NO}} \times 10^{-14}$ (cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )
<b>Benzene-OH</b>	3.0	2.5	< 3
<b>Toluene-OH</b>	5.5	3.6	< 3
<b>p-Xilene-OH</b>	8	3.2	< 10
<b>Fenolo-OH</b>	300	3.6	< 7
<b>m-Cresolo-OH</b>	800	4.0	< 3
<b>Anilina-OH</b>	10	5	< 10
<b>Naftalene-OH</b>	1.1		

I prodotti più comuni derivanti dall'ossidazione del toluene sono metilgliossale, gliossale, CO, CO<sub>2</sub>, formaldeide, metanolo.

E' stato proposto anche un meccanismo di formazione di un ponte di ossigeno con conseguente rottura per instabilità e formazione di prodotti di apertura dell'anello.

Da ricerche condotte a Wuppertal, relativamente ai prodotti di reazione tra il radicale ossidrilico e p-xilene, è stato possibile ipotizzare una serie di prodotti di reazione riportati. Questi prodotti sono stati studiati usando una concentrazione iniziale di 1000 ppm di p-xilene e differenti concentrazioni iniziali di NO<sub>x</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Prodotti	Toluene	p-Xilene
CO	2.7±1.4	8.0±1.4
CO <sub>2</sub>	3.5±1.8	4.5±0.4
Formaldeide	2.3±0.6	1.2±0.2
Acido Formico	12.9±3.2	5.1±1.0
Metanolo	1.4±0.4	+
Metilidroperossido	1.2±0.3	+
Chetene	0.5±0.1	0.3±0.1
Etino	0.7±0.2	-
Acido Acetico	5.2±1.3	3.8±0.3
Gliossale	3.7±0.9	4.0±1.7
Metilgliossale	4.4±1.1	2.2±0.5
Anidride Maleica	4.2±1.1	-
Anidride Metilmaleica	-	+
4-Oxo-2-pentenale	≈2	+
3-Hexen-2,5-dione	-	8.3±1.9
Benzaldeide	7.1±1.8	-
p-Tolilaldeide	-	6.4±1.5
2-Idrossitolilaldeide	-	+
o-Cresolo	+	-
m-Cresolo	+	-
p-Cresolo	+	-
Fenolo	+	-
2,5-Dimetilfenolo	-	8.0
Alcool Benzilico	+	-
4-Metilbenzilalcol	-	+
Acido Benzoico	+	+
4-Acido Metilbenzoico	-	+



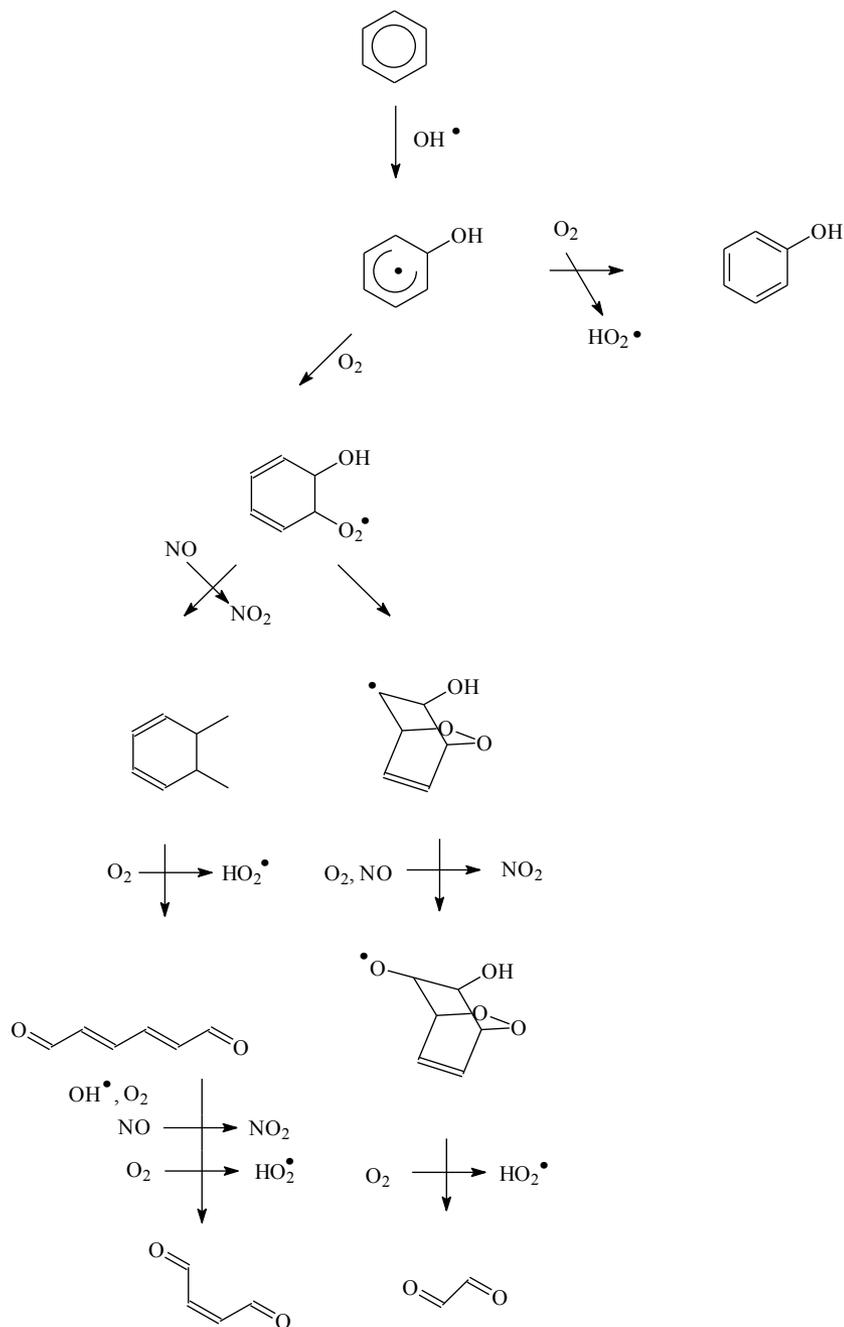


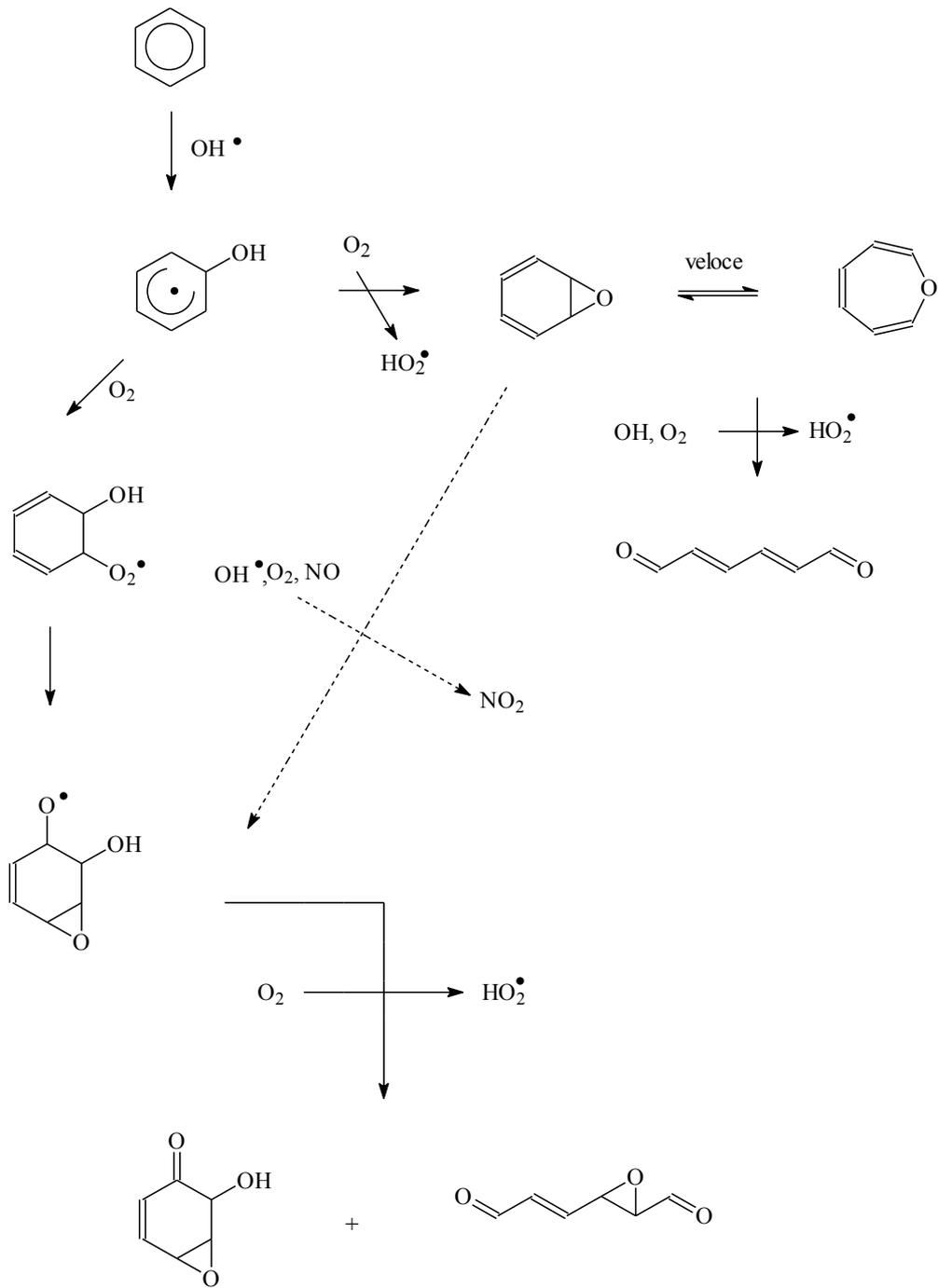
Più difficile è risultata la delucidazione dei prodotti e del meccanismo di reazione tra benzene e OH.

Il 90% degli idrocarburi aromatici addiziona un radicale OH all'anello aromatico. L'addotto aromatico-OH reagirà nelle condizioni atmosferiche prevalentemente con O<sub>2</sub> portando alla formazione, in basse quantità di fenolo ed HO<sub>2</sub><sup>•</sup> ed altri prodotti attualmente in fase di studio.

Alcuni autori prevedono anche la reazione del perossiradicale formato con NO a dare un ossiradicale ed NO<sub>2</sub> prima della formazione di HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, anche se questo passaggio è stato ultimamente messo in discussione.

Altri autori hanno proposto una reazione in cui l'addotto aromatico-OH reagirà con O<sub>2</sub> attraverso un meccanismo di estrazione dell'atomo di idrogeno portando alla formazione degli intermedi benzene-ossido/oxepina, in analogia a quanto accade nella trasformazione di idrocarburi aromatici in organismi.





REAGENTE	$k_{NO_3}$ ( $cm^3 molec.^{-1} s^{-1}$ )	$k_{OH}$ ( $cm^3 molec.^{-1} s^{-1}$ )	$k_{O_3}$ ( $cm^3 molec.^{-1} s^{-1}$ )
Benzene	$<3.2 \times 10^{-17}$	$1.23 \times 10^{-12}$	$2.0 \times 10^{-14}$
Toluene	$6.9 \times 10^{-17}$	$5.96 \times 10^{-12}$	$8.3 \times 10^{-14}$
o-Xilene	$3.7 \times 10^{-16}$	$1.37 \times 10^{-11}$	$2.0 \times 10^{-13}$
m-Xilene	$2.4 \times 10^{-16}$	$2.36 \times 10^{-11}$	$4.0 \times 10^{-13}$
p-Xilene	$4.4 \times 10^{-16}$	$1.43 \times 10^{-11}$	$2.0 \times 10^{-13}$
1.2.4-Trimetilbenzene	$2.0 \times 10^{-15}$	$3.25 \times 10^{-11}$	$1.0 \times 10^{-12}$
1.3.5-Trimetilbenzene	$1.1 \times 10^{-15}$	$5.75 \times 10^{-11}$	$2.7 \times 10^{-12}$
Etilbenzene	$<7.0 \times 10^{-16}$	$7.1 \times 10^{-11}$	$6.2 \times 10^{-14}$
Stirene	$1.5 \times 10^{-13}$	$5.8 \times 10^{-11}$	-
Fenolo	$3.6 \times 10^{-12}$	$2.63 \times 10^{-11}$	$1.6 \times 10^{-13}$
m-Cresolo	$1.7 \times 10^{-11}$	$5.7 \times 10^{-11}$	-
p-Cresolo	$2.4 \times 10^{-11}$	$4.4 \times 10^{-11}$	-
Benzaldeide	$2.5 \times 10^{-15}$	$1.29 \times 10^{-11}$	-
Metossibenzene	$2.1 \times 10^{-16}$	$1.73 \times 10^{-11}$	$2.2 \times 10^{-13}$

**Per gli idrocarburi aromatici, la via di rimozione atmosferica più efficace è rappresentata dalla reazione con OH. La costante di reazione di questi composti con NO<sub>3</sub> risulta infatti assai inferiori a quella con OH, ma diventa importante per metilaromatici e benzaldeidi sostituite ed è predominante per fenoli e cresoli.**

**La reazione del radicale NO<sub>3</sub> col fenolo è quattro ordini di grandezza più veloce di quella col toluene. Come nel caso degli xileni, si ha un aumento di velocità per i cresoli rispetto al fenolo.**

# TOSSICITA' DEL BENZENE

- Il benzene è cancerogeno accertato per l'uomo (gruppo 1 IARC)
- L'FRS per il rischio da leucemia va' da  $8.3 \times 10^{-6}$  (EPA 1993) a  $53 \times 10^{-6}$  (SCAQMD 1987)
- Toluene, etilbenzene, xileni ed MTBE per alcuni enti italiani sono sospetti cancerogeni (non per l'EPA)

# QUADRO NORMATIVO QUALITA' DELL' ARIA

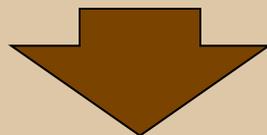
- DM 15/04/1994: in Allegato II vengono elencati gli inquinanti prioritari per le aree urbane tra cui il benzene
- DM 25/11/1994: definisce quali inquinanti vanno misurati, in quali città, con quale frequenza e quali sono gli “obiettivi di qualità”

[15  $\mu\text{g m}^{-3}$  fino al 31.12.1998, poi 10  $\mu\text{g m}^{-3}$ ]

- DM 23/10/1998: responsabilizzazione dei Sindaci per la programmazione dei provvedimenti per la riduzione dell' inquinamento da traffico autoveicolare

# VOLUMI DI BENZENE VENDUTI

- Dal 1991 al 1998 la vendita di benzine è passata da 15.500.000 tonnellate a 17.900.000 tonnellate (di cui 8.000.000 circa di benzina verde)
- Il tenore di benzene è passato da 2.2 % a 0.9 % in volume (valore medio)



Nel 1998 sono state distribuite circa 193.000 tonnellate di benzene

# DESTINO DEL BENZENE EMESSO

*Anche se parte del benzene viene emesso lontano dalle aree abitate, la scarsa reattività del benzene in aria ne rende possibile il trasporto a grandi distanze.*

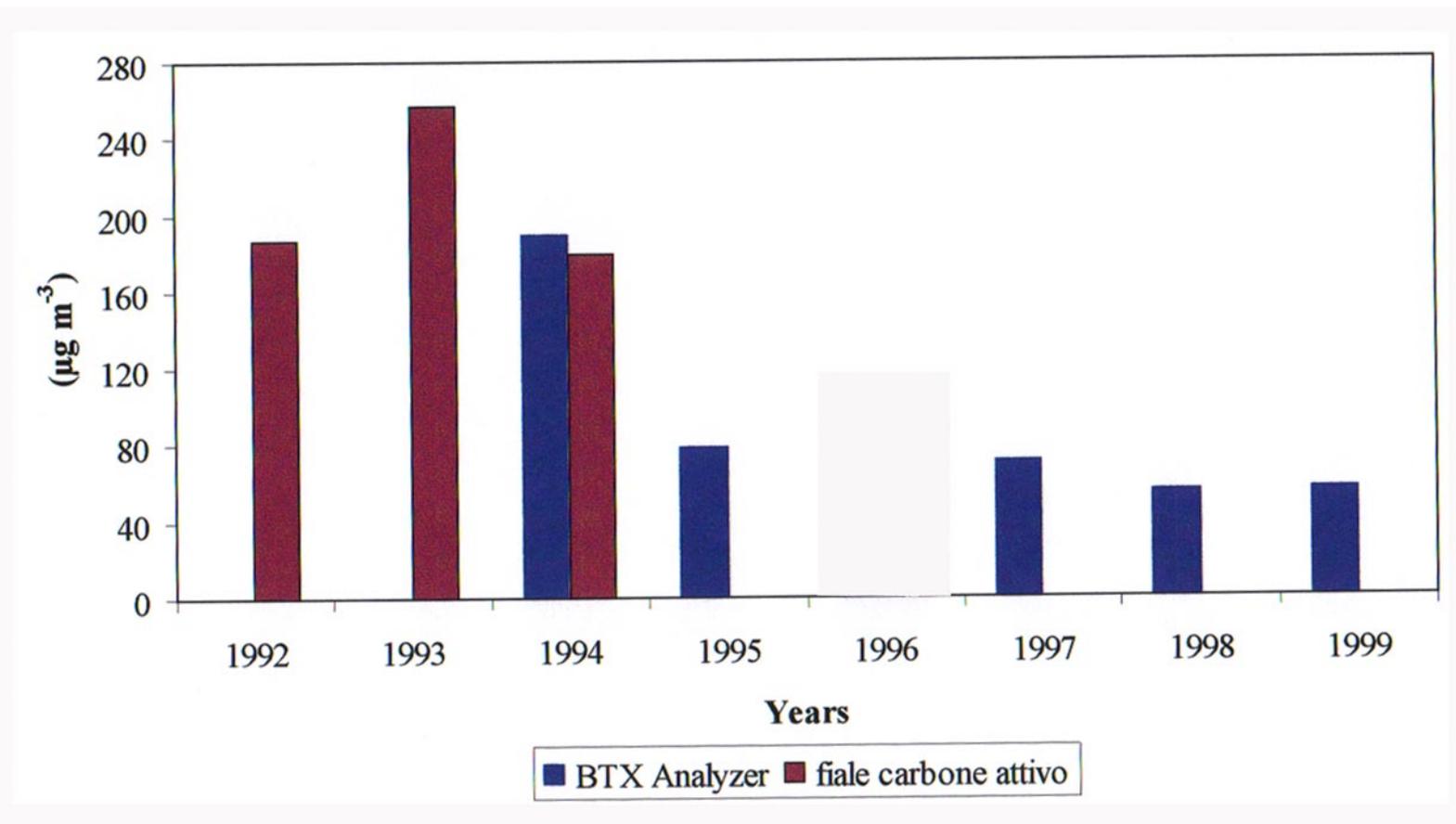
*Il trasporto è verificabile “misurando” l’età della massa d’aria  
mediante gli indici T/B ed X/E*

# INDICI DI REATTIVITA' FOTOCHIMICA

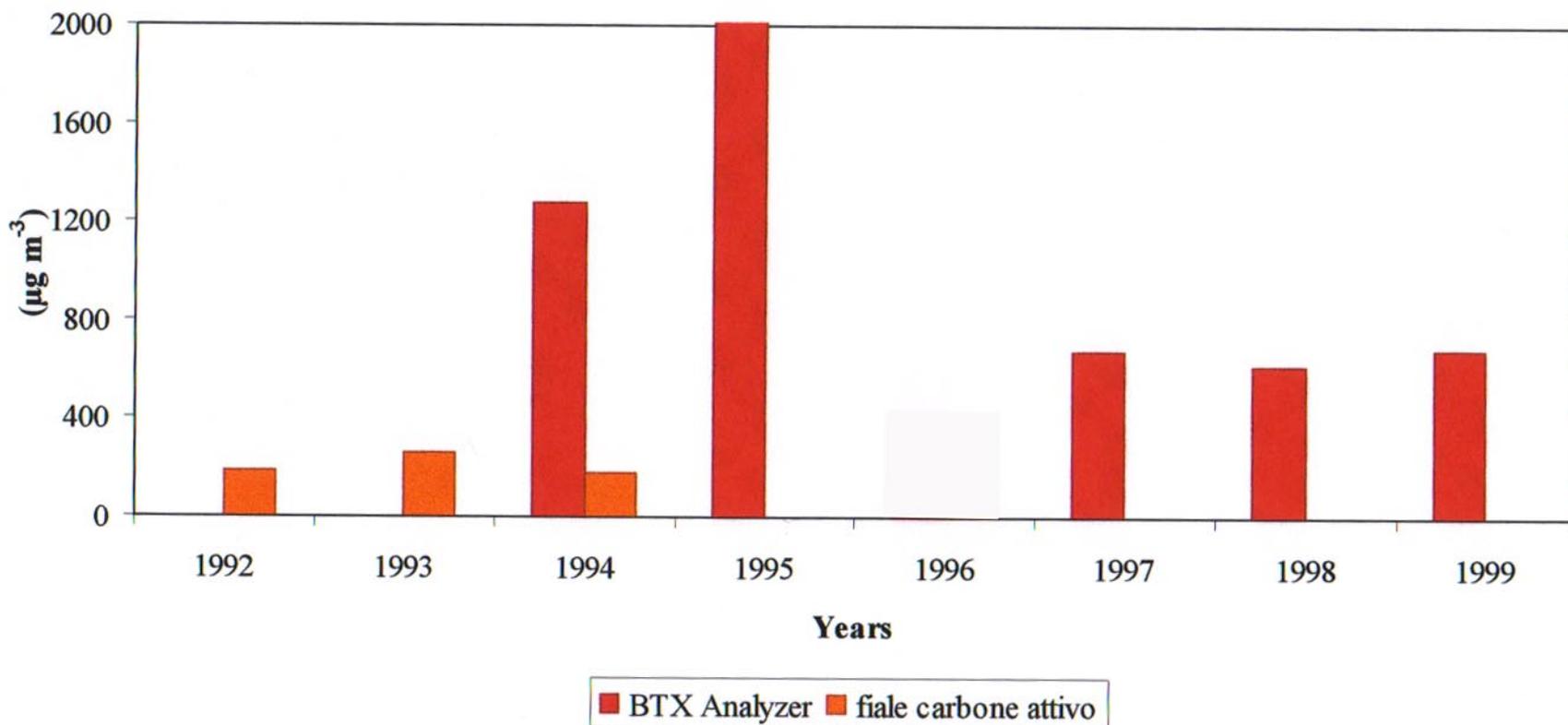
AREA	PERIODO	T/B	X/E
Riferimento		3.2	3.6
Milano	Estate 1993	2.8	2.9
Monza	Estate 1994	2.7	2.8
Renate	Estate 1994	2.3	2.0
<i>Cinisello B.</i> <i><u>Traffico pesante</u></i>	<i>Inverno 1994</i>	3.2	2.8

Emissions of aromatic compounds showed a decreasing trend due both to the introduction of catalytic converters and to changes in fuel composition in the last 10 years. A general decreasing trend of BTEX can consequently be observed in Milan in the last 10 years.

## THE MEAN CONCENTRATION OF BTEX IN MILAN 1992-1999



## The maximum values of BTEX in Milan from 1992 to 1999

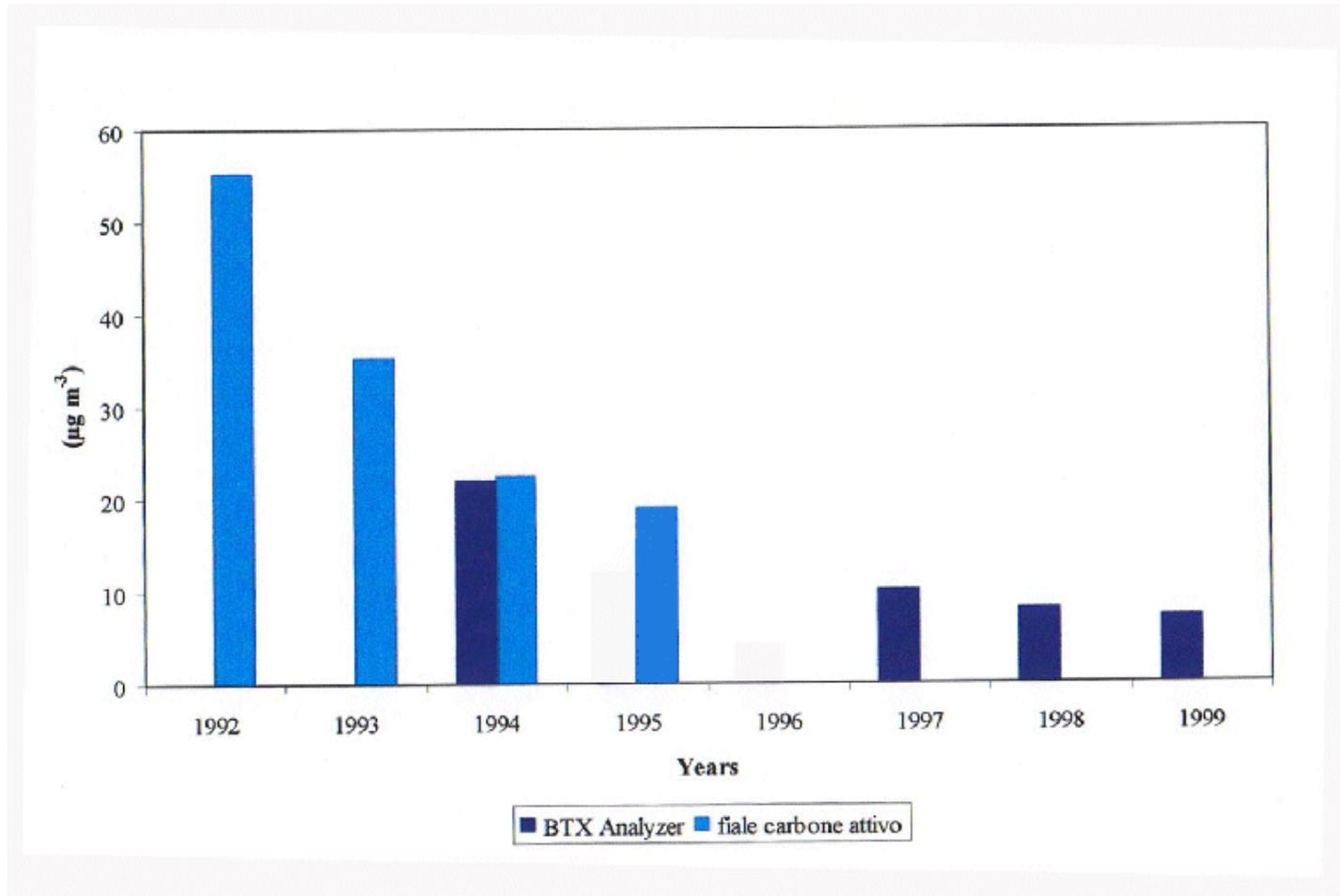


**The mean and the maximum values over all the measurement campaign (November 1996 – April 1997)**

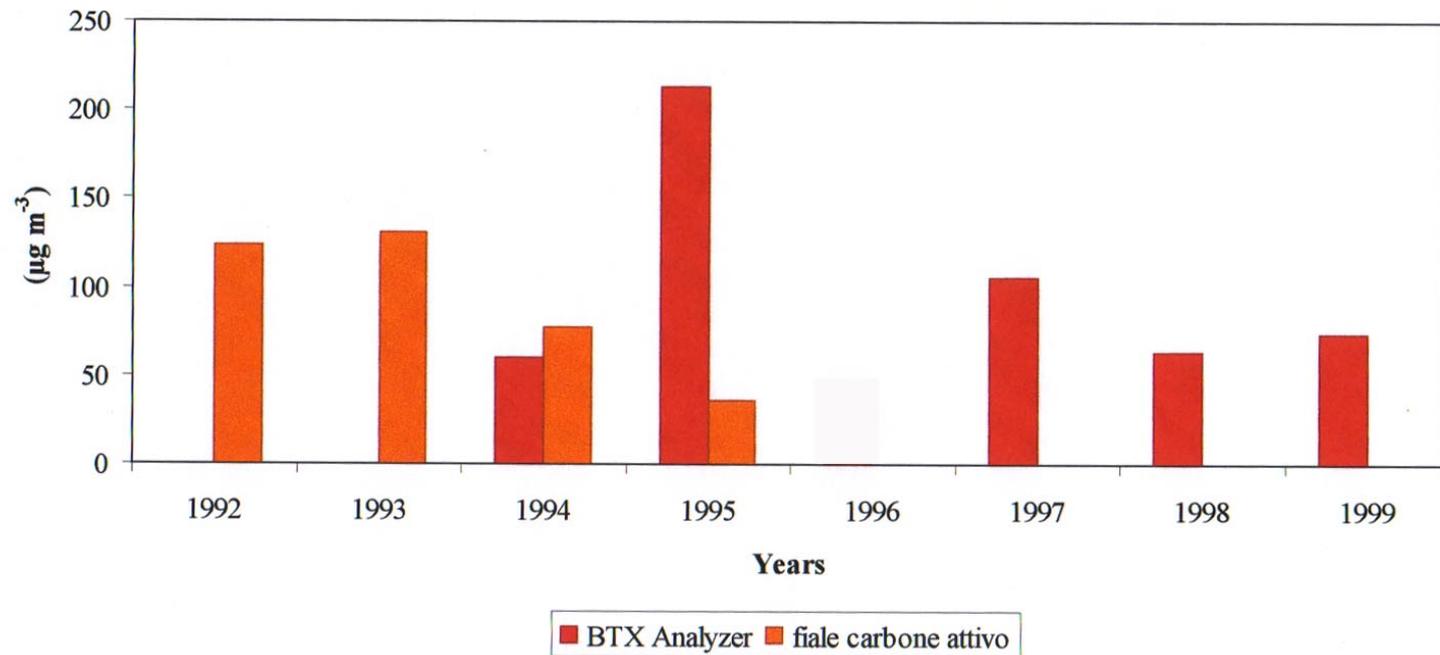
	<b>Average (<math>\mu\text{gm}^{-3}</math>)</b>	<b>Maximum (<math>\mu\text{gm}^{-3}</math>)</b>
<b>Benzene</b>	<b>9.0</b>	<b>69.1</b>
<b>Toluene</b>	<b>29</b>	<b>269</b>
<b>Ethylbenzene</b>	<b>5.8</b>	<b>51.8</b>
<b>Para-xylene</b>	<b>5.5</b>	<b>49.4</b>
<b>Meta-xylene</b>	<b>9.2</b>	<b>75.8</b>
<b>Orto-xylene</b>	<b>7.7</b>	<b>66.1</b>

*E. Bolzacchini<sup>a</sup>, S. Caserini<sup>b</sup>, M. Maugeri<sup>c</sup>, S. Meinardi<sup>d</sup>, M. Orlandi<sup>e</sup>, B. Rindone<sup>e</sup>. Aromatic compound measurements at the Milan-Bicocca University Campus. Air pollution VI, Ed.: Brebbia C.A., Ratto C.F., Power H., WitPress, 1998.*

# Benzene - Milano



## The maximum values of benzene in Milan 1992 - 1999



# Mean airborne concentrations ( $\mu\text{g}/\text{m}^{-3}$ ) of five alkylbenzenes in several cities

city	benzene	toluene	ethylbenzene	<i>m+p</i> -xylene	<i>o</i> -xylene
Sydney (Australia) <sup>a</sup>	9.1	37	6.2	8.6	7.1
Hamburg (Germany) <sup>b</sup>	13	38	8.8	22.	9.5
Chicago (USA) <sup>c</sup>	11	10	2.4	4.7	1.6
Leeds (United Kingdom) <sup>d</sup>	9.0	22	4.3	22	8.1
Los Angeles (USA) <sup>e</sup>	21	48	11	22	9.0
Oakland (USA) <sup>e</sup>	5.6	13	2.8	7.1	3.8
Phoenix (USA) <sup>f</sup>	21	68	11	41	15
Denver (USA) <sup>f</sup>	9.4	28	5.7	16	7.6
Houston (USA) <sup>f</sup>	9.4	20	3.3	12	5.2
Philadelphia (USA) <sup>f</sup>	5.2	14	2.8	9.5	7.1
Pittsburgh (USA) <sup>f</sup>	9.1	8.6	1.4	3.3	1.4
San Jose (USA) <sup>f</sup>	8.4	18	7.1	15	7.6
Boston (USA) <sup>f</sup>	3.5	9.5	1.4	5.7	2.4
St. Louis (USA) <sup>g</sup>	11	8.5	6.9	16	3.3
London (United Kingdom) <sup>h</sup>	31	56	4.2	13	5.9
Johannesburg (South Africa) <sup>h</sup>	12	42	8.9	21	7.7
Martorell (Spain) <sup>i</sup>	3.8	14	3.8	11	3.6

Baldasano J.M., Delgado R., Calbo J., Applying Receptor Models to Analyze Urban/Suburban VOCs Air Quality in Martorell (Spain). *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32, 405-412.

SITE	C <sub>T</sub> measurement (μg/m <sup>3</sup> )	C <sub>B</sub> measurement (μg/m <sup>3</sup> )	SITE RATIO R <sub>S</sub> = C <sub>T</sub> / C <sub>B</sub>	SOURCE EMISSION RATIO R <sub>E</sub> refer**	TRAFFIC- EQUIVALENT DISTANCE T=ln(R <sub>S</sub> /R <sub>E</sub> ) / (K <sub>b</sub> -K <sub>t</sub> )C <sub>OH</sub> (hours)
MILANO SUMMER 1993	45,4	15,6	2,91	3,2	27,87
ENATE SUMMER 1993	17,6	7,7	2,29	3,2	98,80

K<sub>B</sub> = 1,23 X 10<sup>-12</sup> (rate constant of photochemical reaction of benzene with OH)

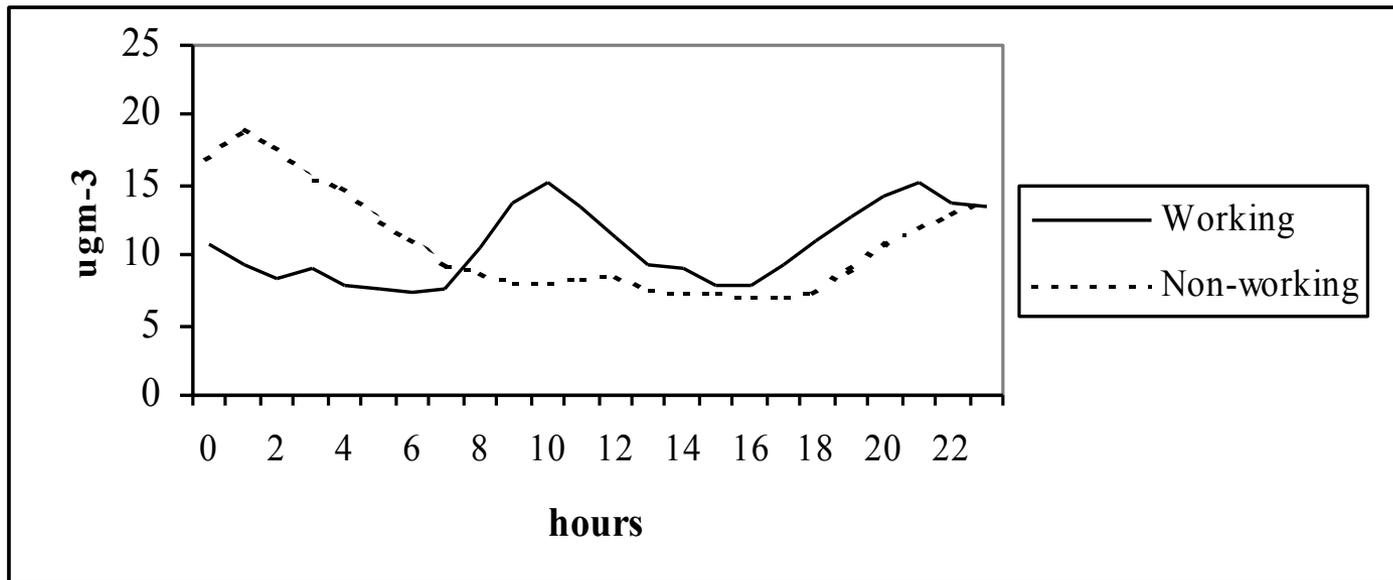
K<sub>T</sub> = 5,96 X 10<sup>-12</sup> (rate constant of photochemical reaction of toluene with OH)

C<sub>OH</sub> = (2 ± 1) X 10<sup>6</sup> molecule cm<sup>-3</sup> (in summer)

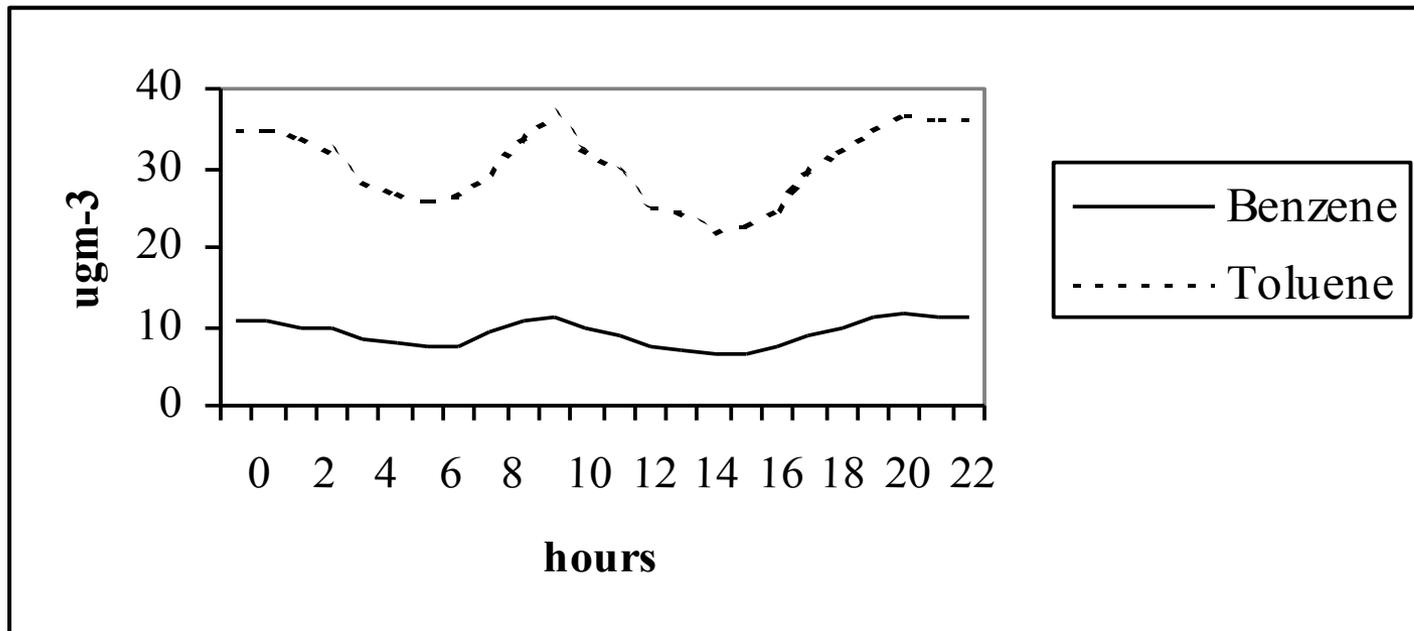
\*\*\* Atkinson, R. *Atmos. Environ.* 1990, 1, 1-41

**TRAFFIC-EQUIVALENT DISTANCE** is defined as the number of daylight hours required to convert the source emission ratio (R<sub>E</sub>) into the site ratio (R<sub>S</sub>) assuming steady-state OH radical concentration.

Figure shows, as an example, the **daily mean concentration patterns of benzene for working days and for sunday**. The sunday pattern shows rather high concentrations in the first hours due to saturday night heavy traffic, whereas there is no morning maximum. Working days and sunday are similar in the afternoon and in the evening. The differences between working days and sunday patterns seem principally due to traffic emissions

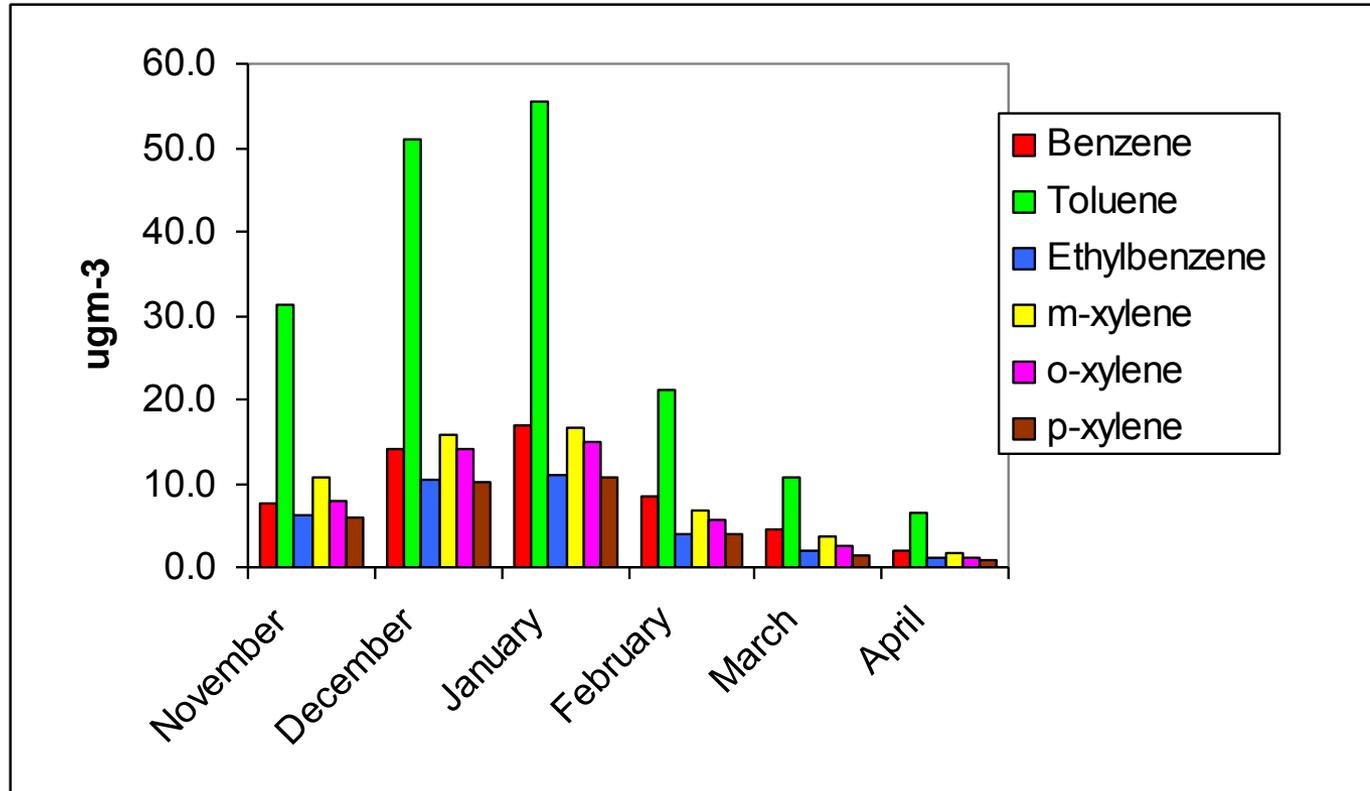


The time variations of the aromatic compounds concentrations observed at the Bicocca campus are caused both by modulations of air pollution sources and by changes in the condition of the atmosphere and show, beside fast and irregular fluctuations, also regular daily mean patterns. The average daily patterns of all compounds show maximum values in the morning and in the evening, whereas minimum values are observed during the night and in the afternoon.



These patterns are the typically observed in Milan for non reactive pollutants, and their differences with the mean daily emission patterns can be explained by the evolution of the dispersion characteristics of the atmosphere.

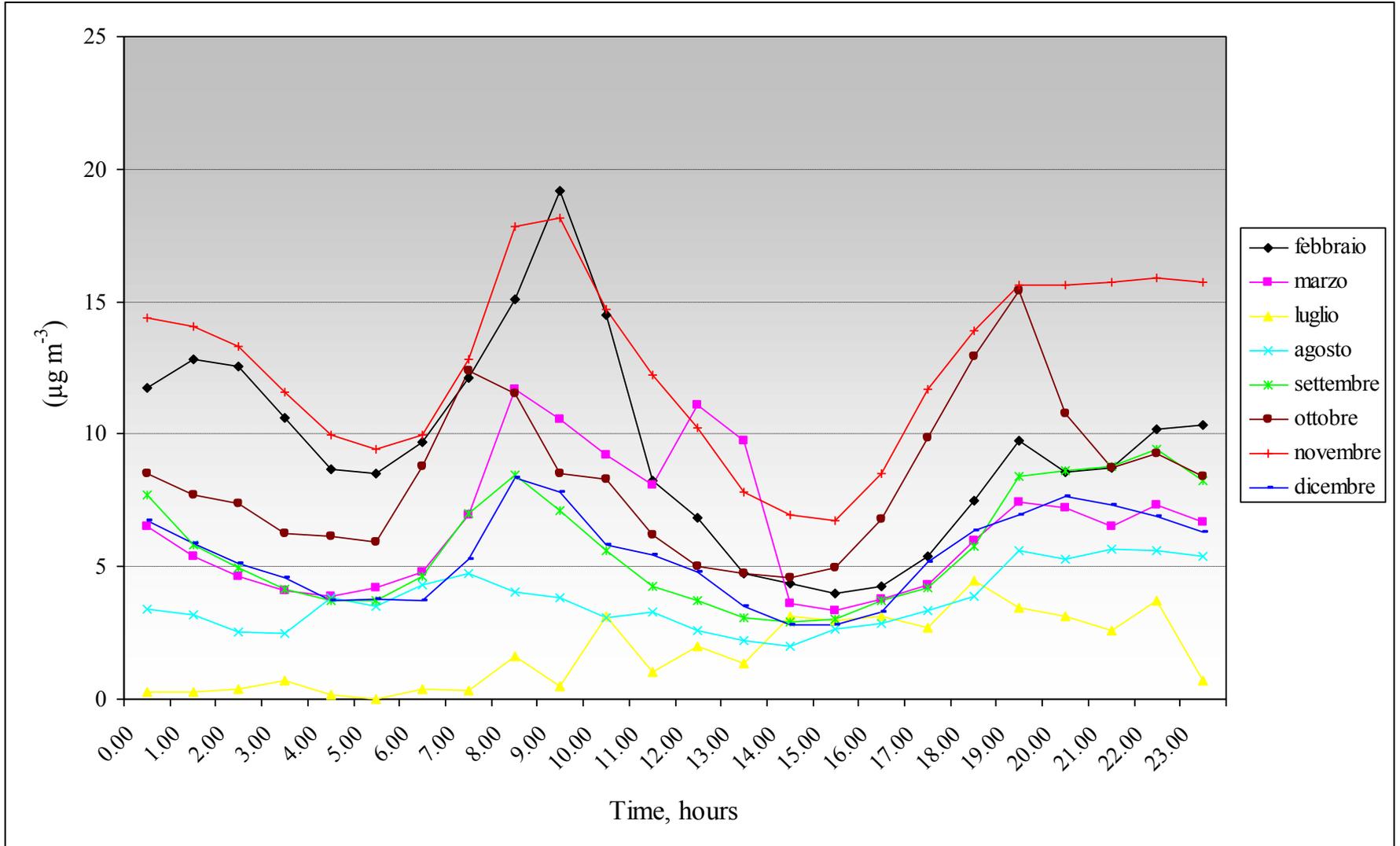
**During the measurement campaign (November 1996 – April 1997) the highest concentrations are observed in the winter months, while the lowest are observed in April.**



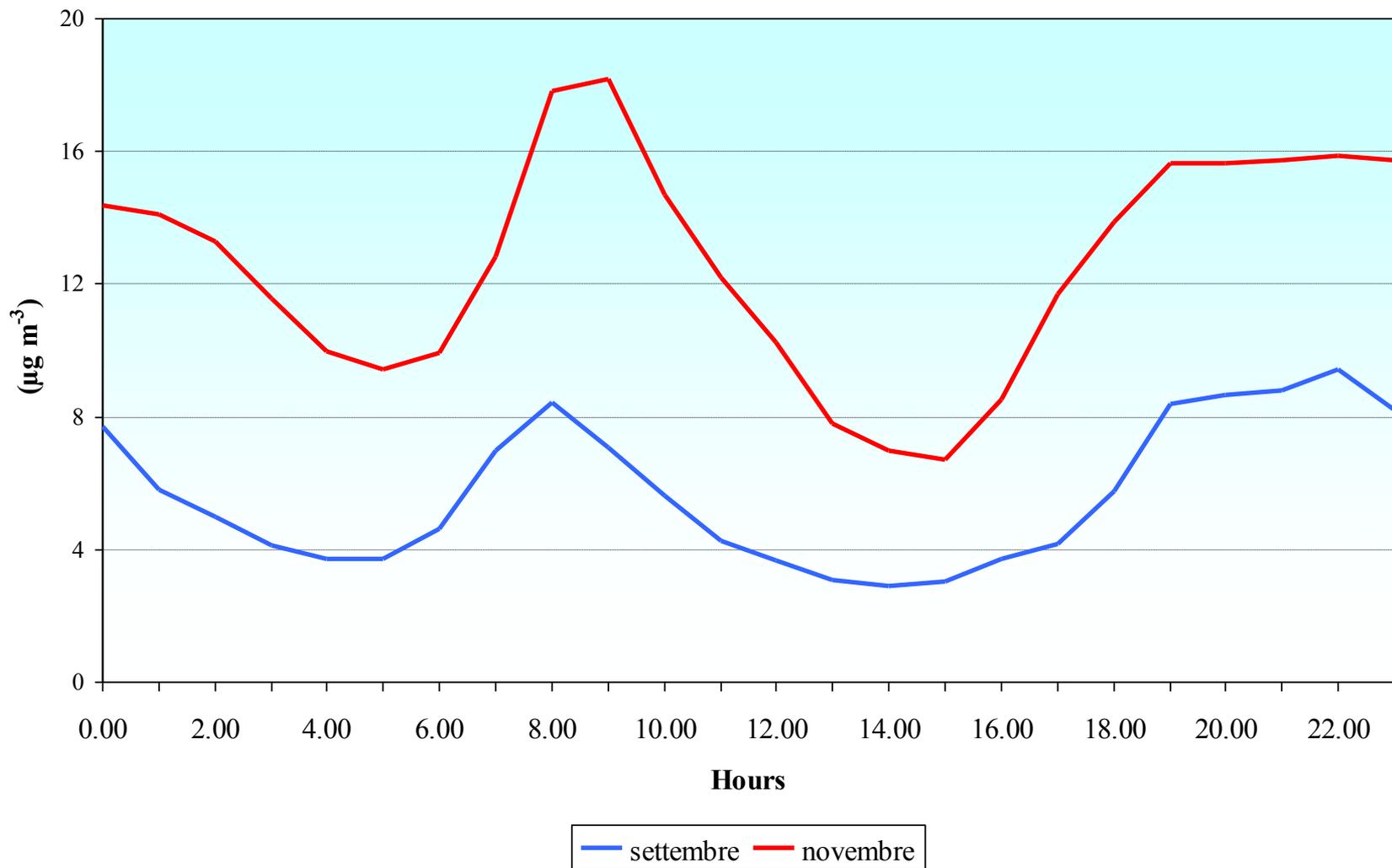
Monthly mean concentrations of aromatic compounds.

*E. Bolzacchini<sup>a</sup>, S. Caserini<sup>b</sup>, M. Maugeri<sup>c</sup>, S. Meinardi<sup>a</sup>, M. Orlandi<sup>a</sup>, B. Rindone<sup>a</sup>. Aromatic compound measurements at the Milan-Bicocca University Campus. Air pollution VI, Ed.: Brebbia C.A., Ratto C.F., Power H., WitPress, 1998.*

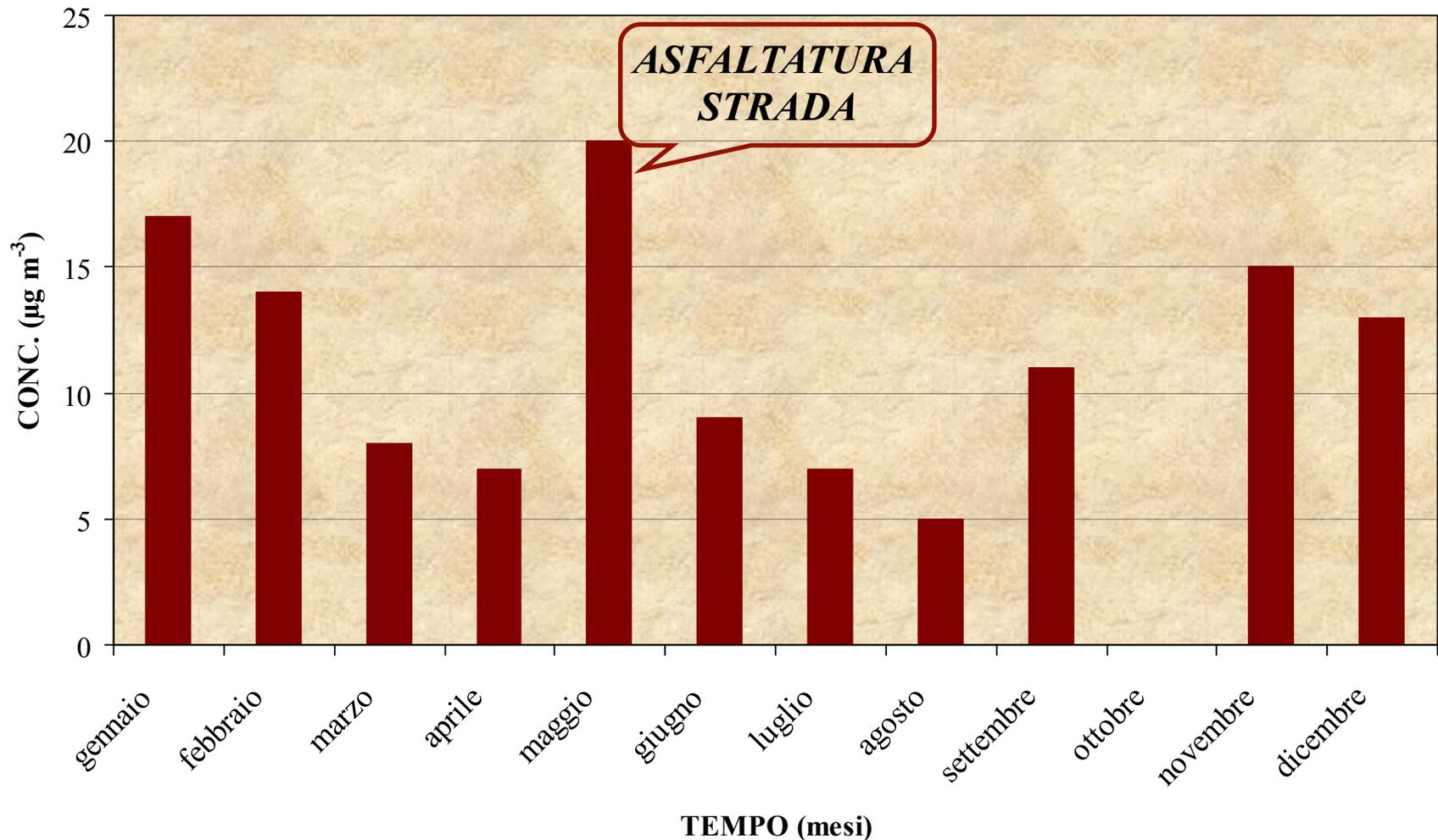
# Benzene - Milan, Juvara 1998



## The daily mean concentration patterns of benzene for September and November 1998.



# ANDAMENTO MENSILE DI BENZENE NEL 1995 A MILANO - VIA JUVARA



# CONCLUSIONI

- I provvedimenti presi a livello europeo ed italiano hanno avuto l'effetto atteso sulle concentrazioni di benzene consentendo il raggiungimento dell'obiettivo di qualità.
- Anche i livelli di BTEX sono gradualmente diminuiti, nonostante l'aumento delle vendite di carburanti (effetto marmitte catalitiche e bollino blu).