

PARTICOLATO ATMOSFERICO

L'inquinamento fotochimico porta anche alla produzione di particelle (solide e/o liquide). Le particelle riducono la visibilità, per questo prende il nome di smog.

Polveri totali sospese (PTS) (suspendend particulate matter): materiale non gassoso (liquido-solido) caratterizzato da una bassa velocità di deposizione tale da rimanere sospeso in atmosfera per un certo tempo

Range dimensionale particolato atmosferico = 5 nm - 100 µm diametro (particelle giganti). Particelle con dimensioni superiori a 100 µm sono rare in atmosfera poiché la loro massa è tale da farle depositare rapidamente al suolo



PM10 e PM2.5

PM₁₀ = particelle con diametro < 10 μm (definizione corrente, imprecisa !)

PM_{2.5} = particelle con diametro < 2,5 μm (definizione corrente, imprecisa !)



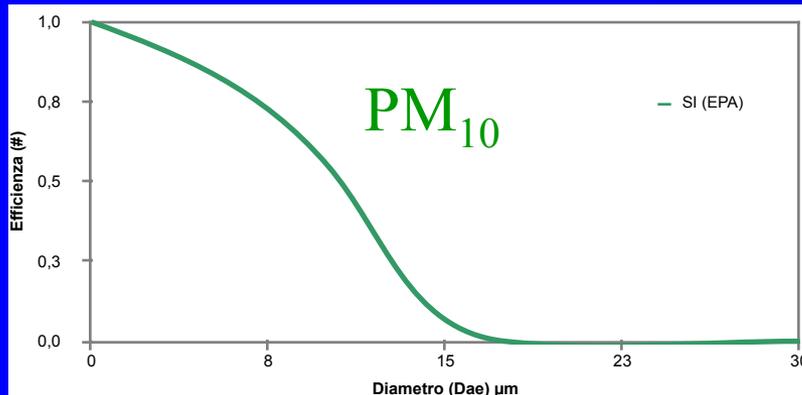
Definizione corretta EPA di $PM_{2,5}$ e PM_{10}

Nel 1987, la Unites States Environmental Agency (EPA) ha introdotto la definizione di PM_{10} e successivamente di $PM_{2,5}$.

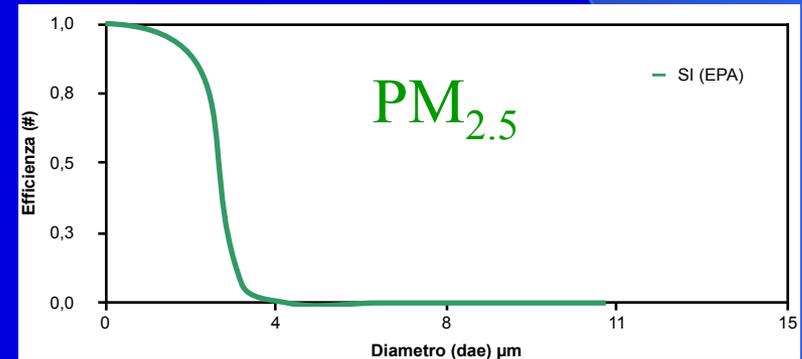
La frazione PM_{10} e $PM_{2,5}$ è stata definita come quella porzione di particolato raccolta da un sistema di campionamento rispondente a determinate caratteristiche geometriche in relazione ai flussi di prelievo.

L'EPA ha pubblicato le specifiche per la costruzione delle testate di prelievo poiché, anche una lieve variazione, può comportare un errore significativo. Qualsiasi sistema di campionamento con caratteristiche diverse da quelle descritte, può essere comparato solo dopo dimostrazione sperimentale d'equivalenza.

L'EPA ha dato una tabella delle efficienze dello strumento.



Per la frazione PM_{10} l'efficienza del sistema di campionamento è del 55 % per $d_{ae} = 10 \mu\text{m}$ mentre si annulla per valori sopra i $15 \mu\text{m}$



Per la frazione $PM_{2,5}$ l'efficienza del sistema di campionamento è del 48% per $d_{ae} = 2.5 \mu\text{m}$ mentre si annulla per valori sopra i $4 \mu\text{m}$

SISTEMI DI CAMPIONAMENTO PER IL PARTICOLATO ATMOSFERICO

es. campionamento gravimetrico: filtrazione dell'aria con **raccolta del particolato in sospensione su un filtro**. La massa di particolato è determinata mediante pesatura del filtro.

Metodo manuale

Campionatori **PM10** e **PM2.5**, Milano

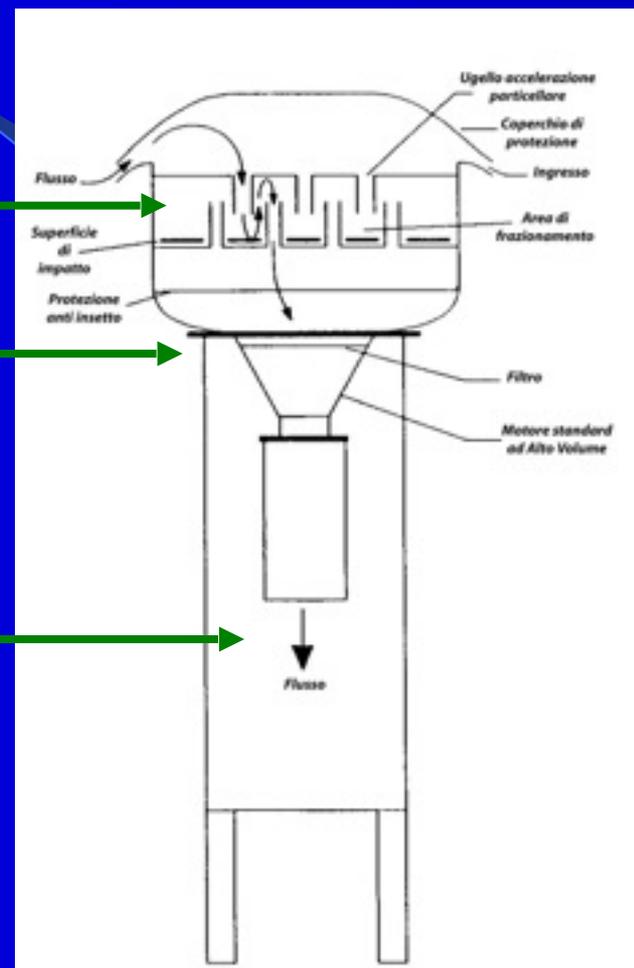


Tabella 1 – Flusso di campionamento

Flusso	
Alto Volume	1- 2000 m ³ /h
Medio Volume	1 m ³ /h
Basso Volume	1-20 l/min

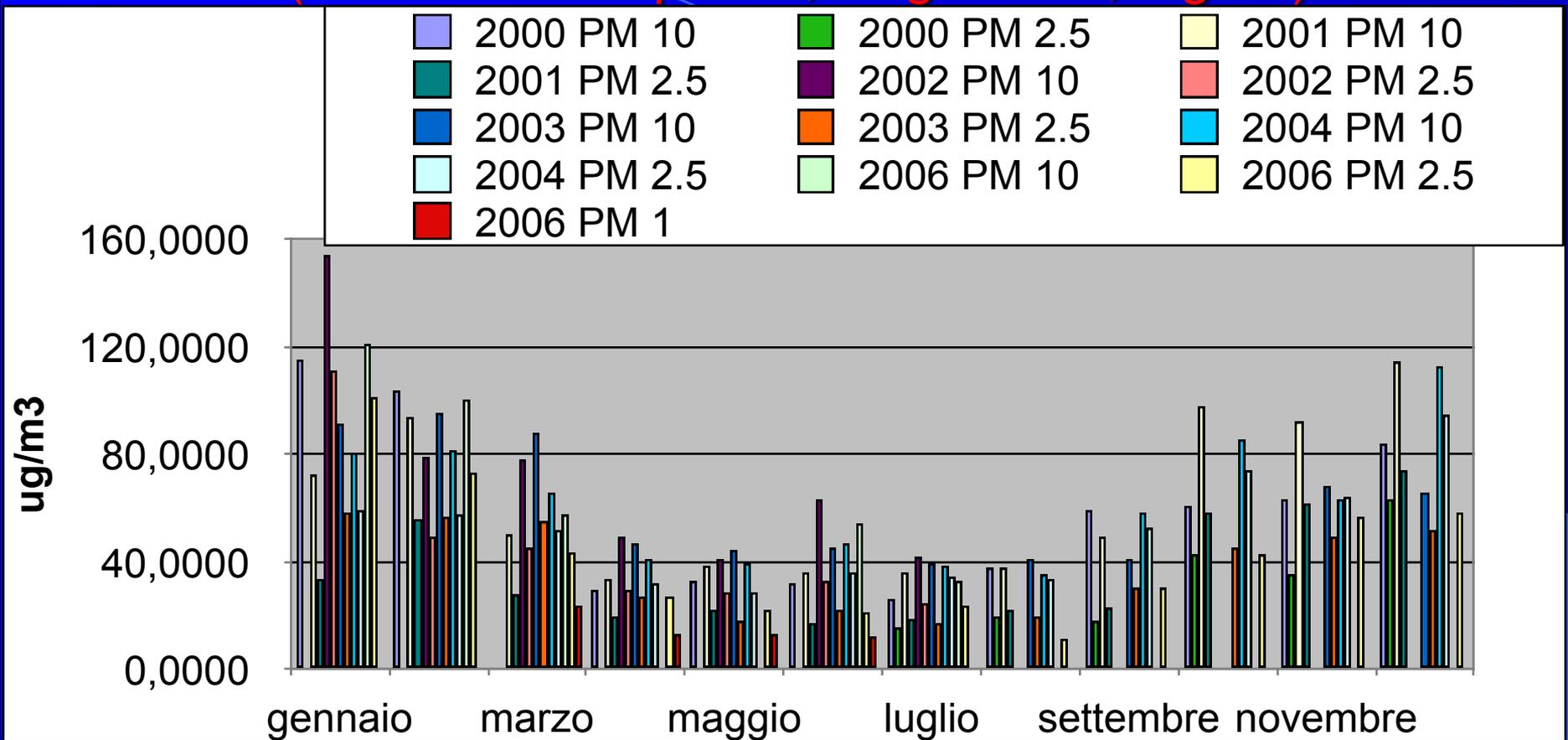
Il particolato atmosferico è un insieme complesso di particelle minerali ed organiche con composizione chimica e morfologia che presentano una variabilità:

- temporale,
- spaziale (nelle tre dimensioni)
- dimensionale

La valutazione dei meccanismi d'azione del PM, a livello cellulare, deve necessariamente considerare la complessità intrinseca del PM



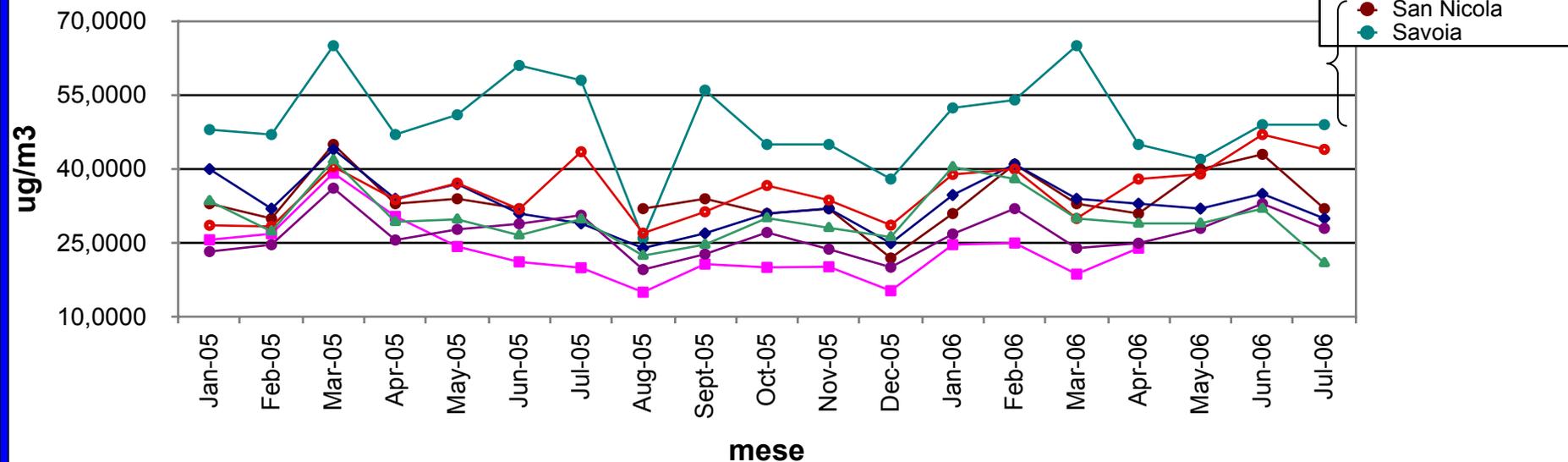
Milano. Media mensili di PMx : 2000 – 2006 (Variabilità Temporale, stagionalità, ug/m³)



Sito rappresentativo dei livelli di inquinamento atmosferico di background per l'area urbana milanese Dati dal 2000 (2001 per PM2.5) al 2004 (Via Messina) ARPA-UNIMIB. Da Nov 2005: PM1, PM2.5 (PM10) sito Torre Sarca UNIMIB. Campionamento giornaliero PM₁, PM_{2.5} e PM₁₀ (sistema di campionamento gravimetrico basso volume).

BARI

PM10 da Gennaio 2005 a Luglio 2006

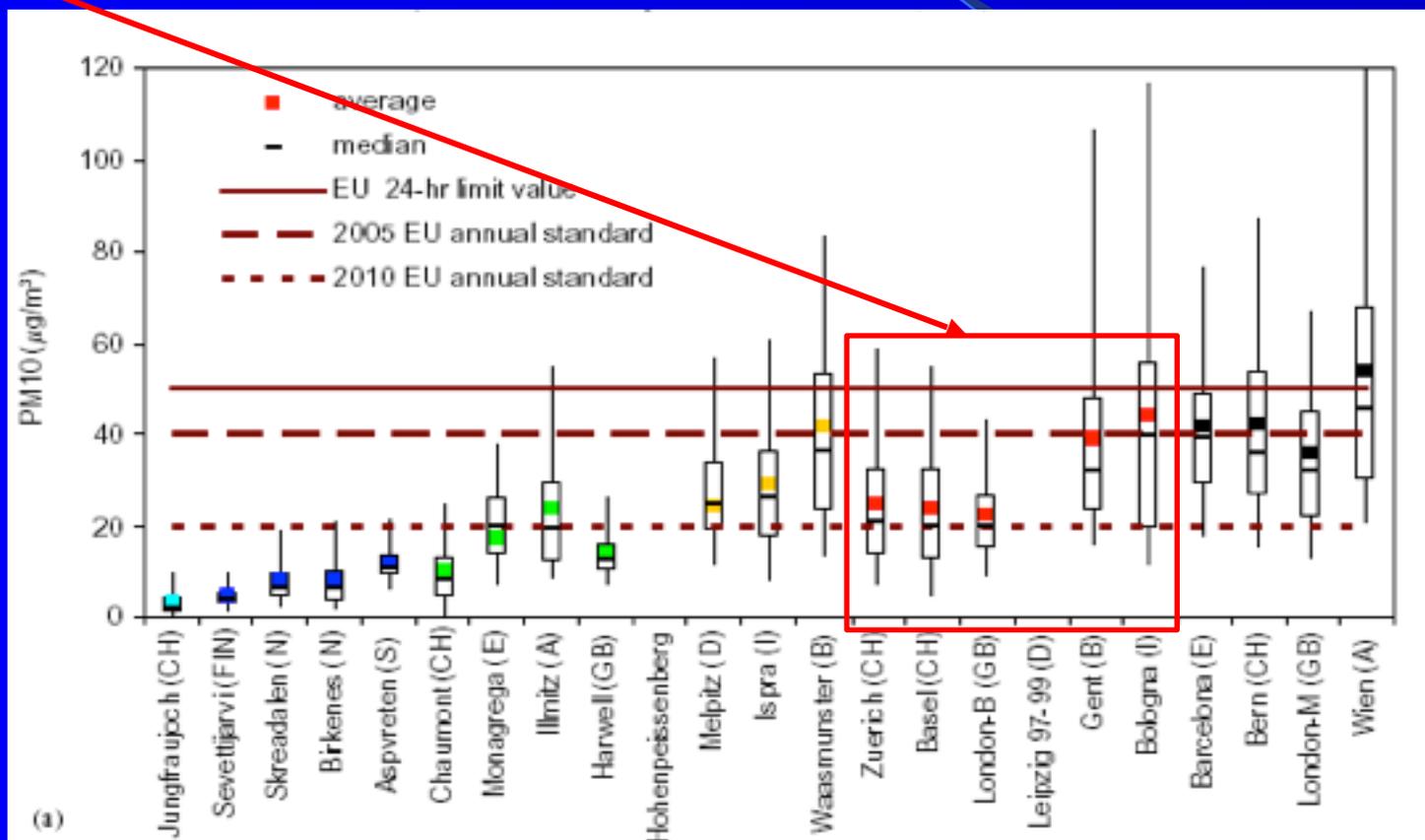


- 1) Nessuna evidente stagionalità tra i PM10 in continuo
- 2) In inverno, alla riduzione dell'H dello strato rimescolato si contrappongono i fenomeni advettivi (per lo più venti da nord) che provocano una drastica riduzione di concentrazione delle polveri.
- 3) In Estate la situazione è più complessa



Riferimento con altre realtà europee:

[PM10] media annua, Milano (background area urbana)
≈ 60-64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ultimi 6 anni). Obiettivo EU = 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (99/30/CE)



*da Van Dingenen R., 2004 (Atm. Env. N°38, 2561-2577)

CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEL PM



BANCA CAMPIONI

archivio campioni: serie storiche (T= -20°C, al buio: per preservare da volatilizzazione e fotodegradazione)

FRAZIONE INORGANICA:

-COMPOSIZIONE IONICA (IC)

particolato origine secondaria (es. NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^-)

acidità del particolato atmosferico

-CARATTERIZZAZIONE ELEMENTARE (XRF)

frazione cristallina

(Al, Ca, Si, Ti, K)

elementi in traccia

(es. V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Pb):

FRAZIONE ORGANICA:

-CARBONIO ORGANICO (OC) ED ELEMENTARE (EC) (TGA-FTIR; TOT)

- FRAZIONE POLIMERICA (HPLC-MS)

- ACIDI ORGANICI (IC)

speciazione chimica carbonio organico (OC)

-IDROCARBURI POLICICLICI

AROMATICI (IPA), nitroIPA, oxiIPA (LC-RF, GC-MS, LC-MS)

composti ad azione mutagena

-COMPOSTI ORGANOCCLORATI (DDX) (GC-MS)

Composti ormoni simile

-ALCANI (GC-MS)

contributo antropogenico e biogenico

- NITROFENOLI (HPLC-UV, GC-MS)

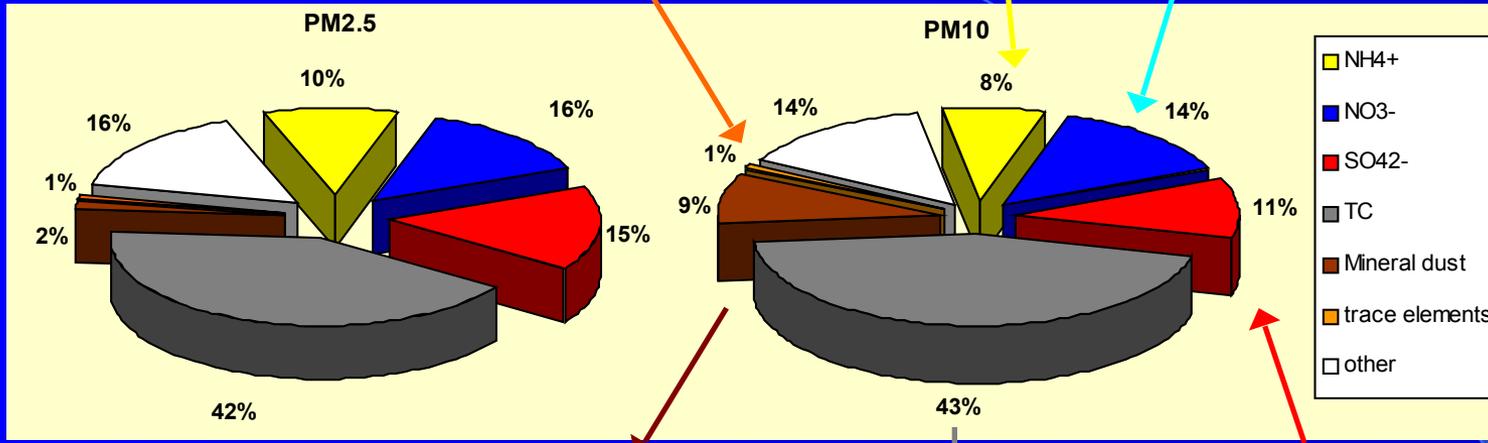
particolato di origine primaria e secondaria

PM e COMPOSIZIONE CHIMICA

NH3 (gas)

NO ed NO2 (gas)

Elementi in traccia (sorgente primaria) (es. Pb..)

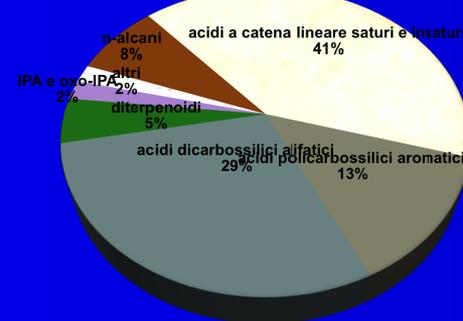


Polvere del suolo (sorgente primaria)

SO2 (gas)

Composti carboniosi = carbone elementare + composti organici

Composizione media del particolato organico



Gli IPA (idrocarburi policiclici aromatici) sono una frazione minima della massa totale di PM (< 0,01% del PM10)

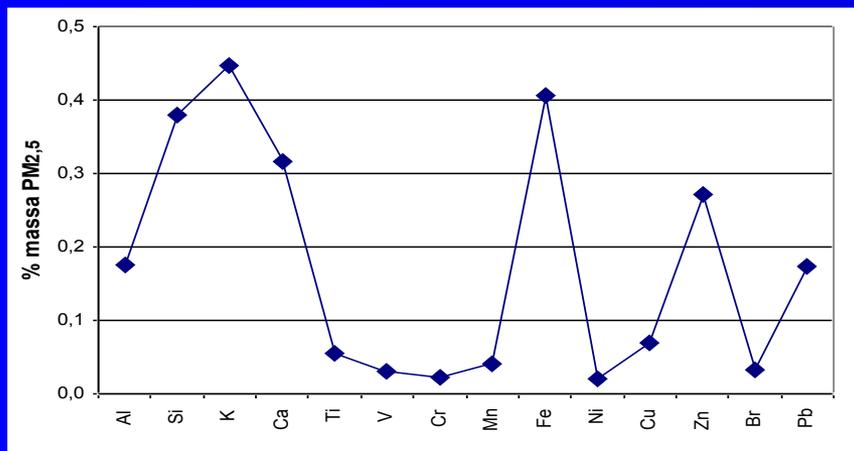
Sono molto importanti a livello tossicologico perché alcuni mutageni (es. benzo[a]pirene: anche nel fumo di sigaretta)

La frazione elementale del particolato urbano milanese

Concentrazione atmosferica ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) degli elementi presenti nel $\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10} . (2001-2002) in collaborazione con ARPA

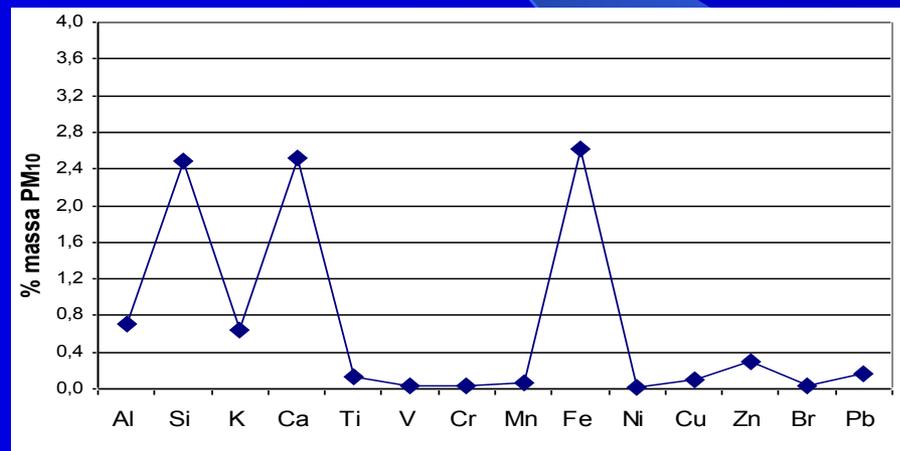
		Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
PM_{2,5}	media	0,024	0,066	0,122	0,150	0,011	0,005	0,004	0,008	0,101	0,004	0,010	0,073	0,008	0,044
	dev.st	0,015	0,049	0,135	0,119	0,007	0,002	0,002	0,003	0,043	0,001	0,010	0,054	0,004	0,031
PM₁₀	media	0,285	1,148	0,334	1,350	0,063	0,007	0,011	0,031	1,418	0,008	0,041	0,176	0,018	0,095
	dev.st	0,169	0,709	0,218	0,938	0,033	0,003	0,007	0,019	0,763	0,004	0,027	0,135	0,015	0,101

*Direttiva europea 99/30/CE, recepita dalla normativa italiana DM 60 del 2/04/02:
[Pb] media annua < 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (dal 2005)*



Gli elementi analizzati spiegano meno dello 0,5% della massa totale di $\text{PM}_{2,5}$

S ($\text{PM}_{2,5}$) = 5,5 % **SO_4^{2-} = 16 %**
(analisi IC = 15%)

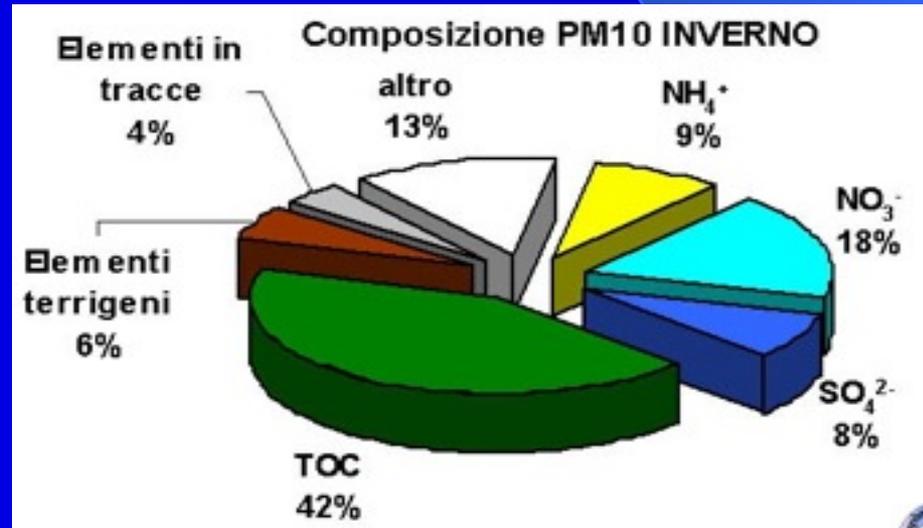
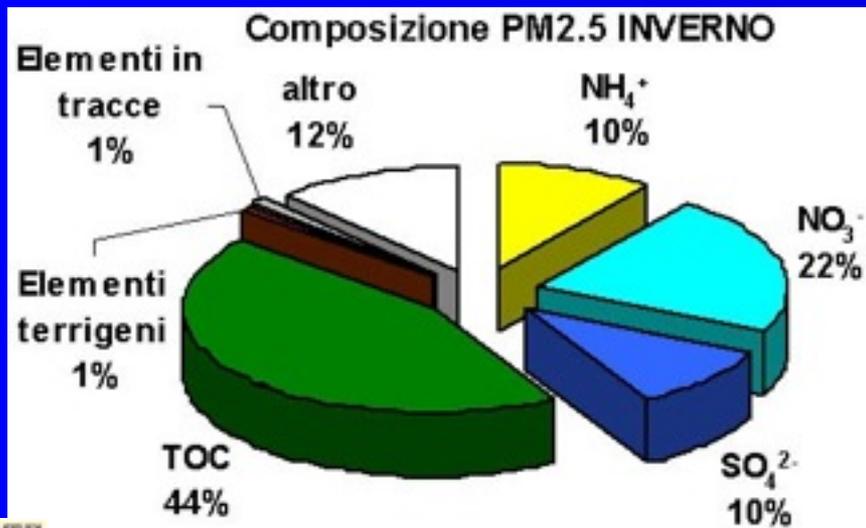
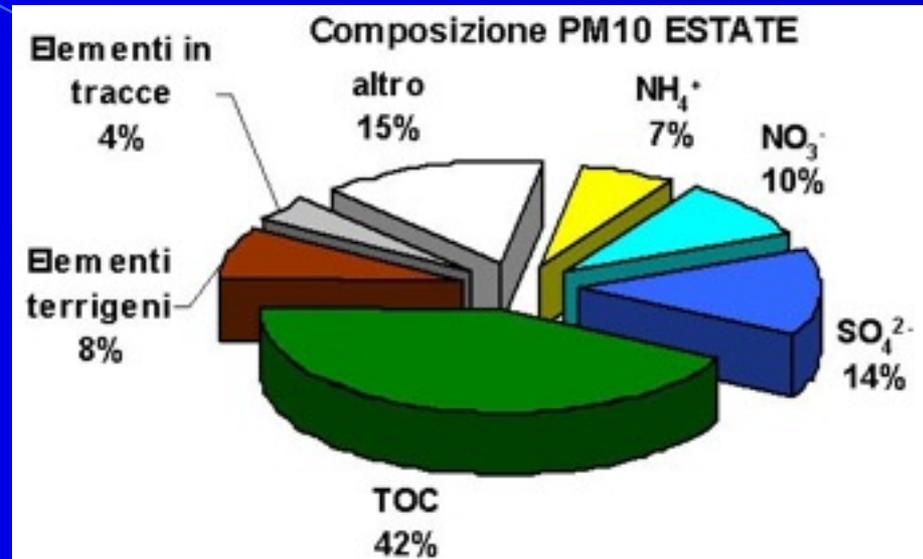
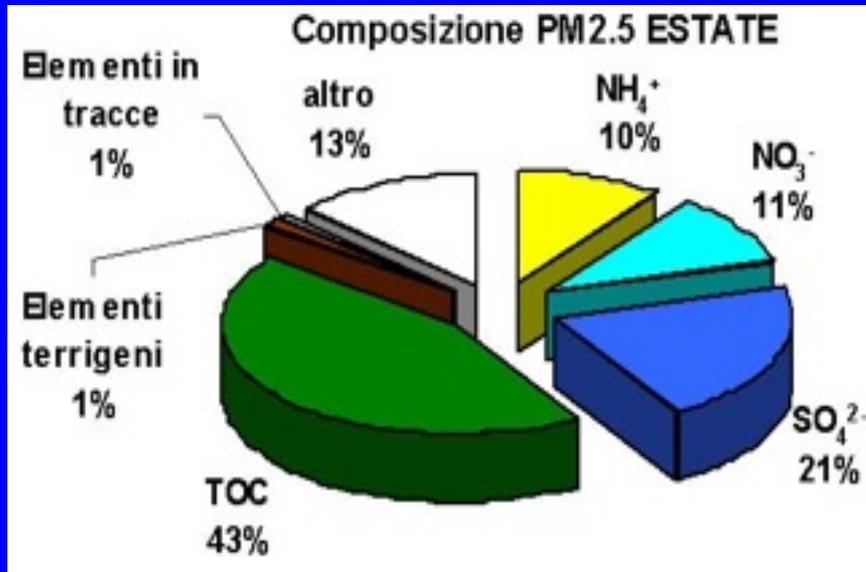


Si e Ca sono gli elementi di origine terrigena più abbondanti, insieme al Fe

S (PM_{10}) = 3,7 % **SO_4^{2-} = 11 %**
(analisi IC = 11%)

Ioni inorganici nel $PM_{2,5}$ e PM_{10} a Milano

Campioni giornalieri di $PM_{2,5}$ e PM_{10} per tutto il 2002 in collaborazione con ARPA

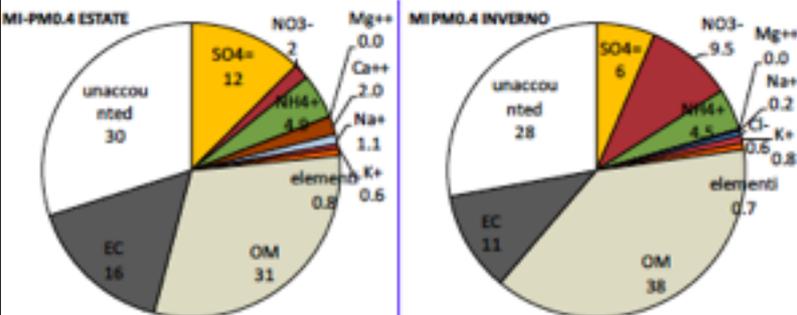
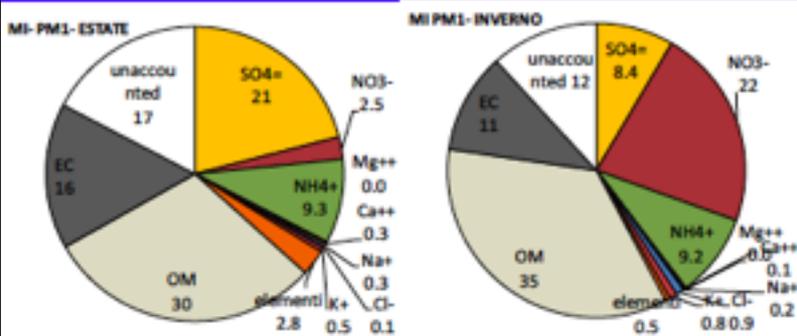
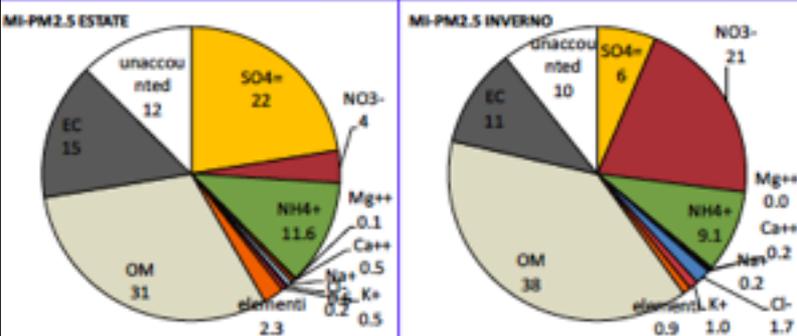
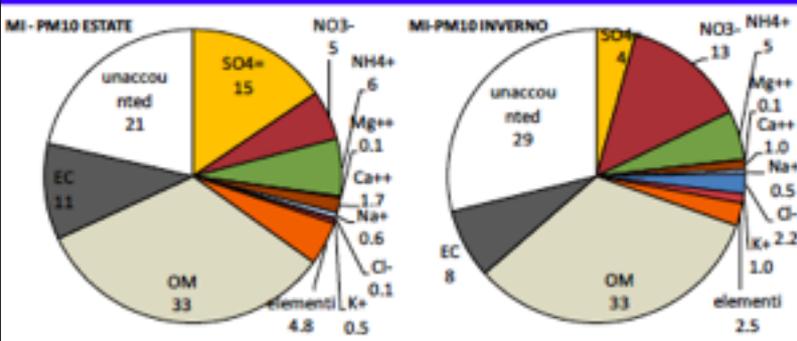


ESTATE

INVERNO

AREA C MILANO

Composizione chimica in massa %



ESTATE:

- contributo prevalente dei SO_4^{2-} (reattività fotochimica)
- maggior contributo degli elementi (PM10)

INVERNO:

- contributo prevalente dei NO_3^- (> 20% di PM2.5 e PM1)

EC (elemental carbon)= 10-15% del PM

OM (organic matter) = 30-35% del PM

OM = 1.6*OC

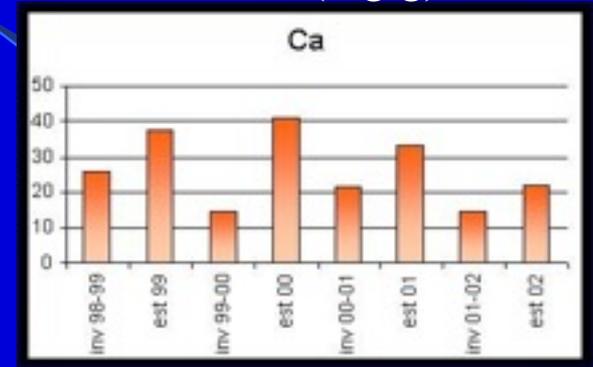
Elementi caratteristici della sorgente suolo (mineral dust)

Mineral dust = 10% della massa totale di PM_{10}

Al, Si, Ca, K, Ti, Fe

PM_{10} = arricchimento della frazione "mineral dust" durante i mesi estivi

Ca nel PM_{10} (mg/g)



Elementi in traccia (es. Pb)

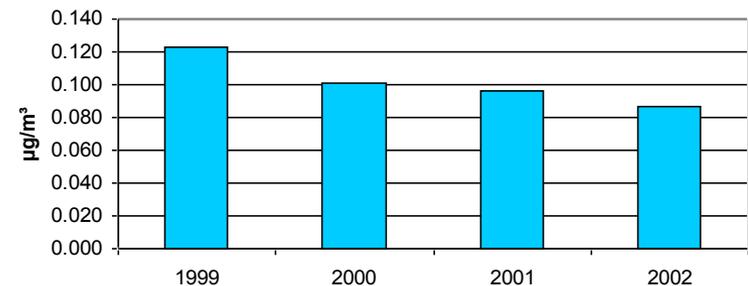
Elementi in traccia < 1% della massa totale di PM_{10} e $PM_{2,5}$

Mn, Ni, Cr, Zn, Cu, **Pb**, Br, V..

[Pb] media annua < 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (dal 2005)

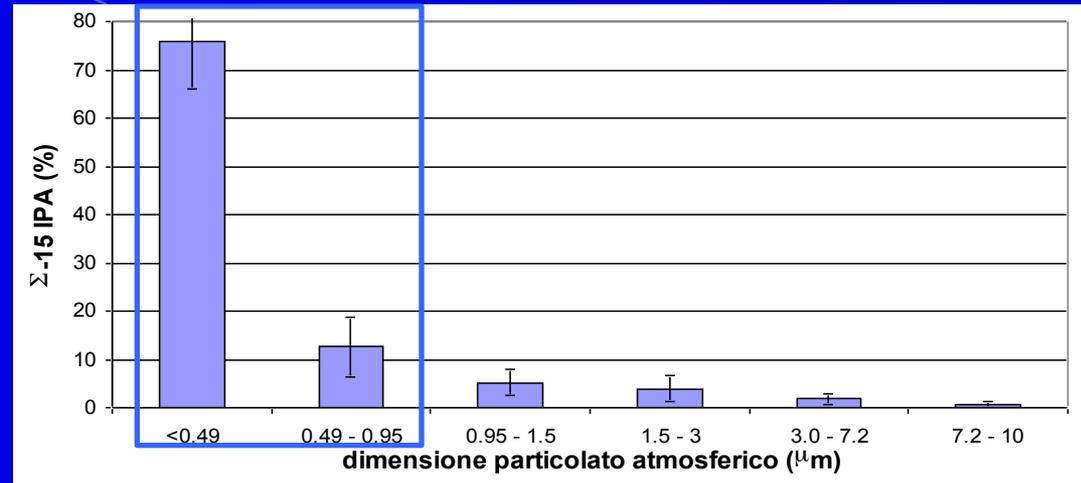
Direttiva europea 99/30/CE, recepita dalla normativa italiana DM 60 del 2/04/02

Concentrazioni medie annuali di Piombo



COMPOSIZIONE CHIMICA PM, MILANO. Variabilità Dimensionale

Campionatori gravimetrici con impattore a 6 stadi. Composizione chimica (Idrocarburi policiclici aromatici, IPA) in funzione della distribuzione dimensionale del PM

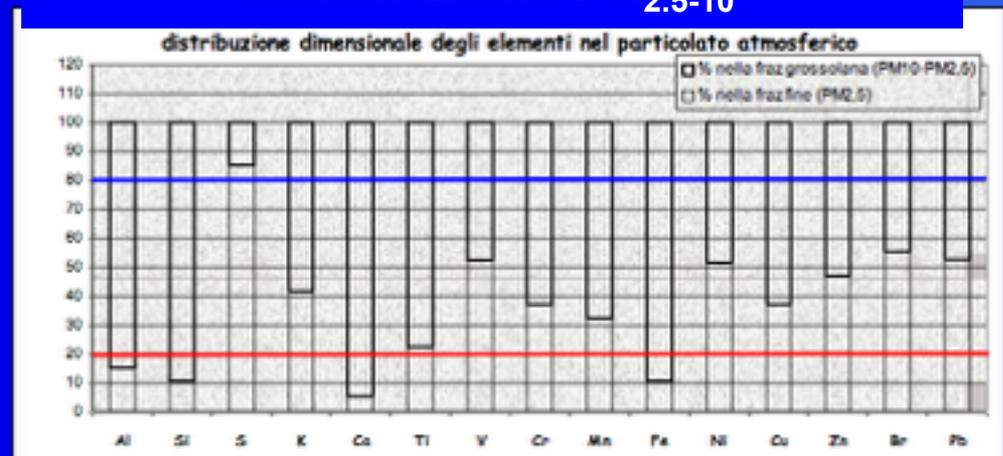


Elementi $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$

Elementi cristallini (Al, Si, Ca, Ti, Fe): sono principalmente presenti (80%) nella frazione $\text{PM}_{2.5-10}$.

S (come $\text{SO}_4^{=}$). Oltre 80% nella frazione $\text{PM}_{2.5}$

Percentuale di elementi nel $\text{PM}_{2.5}$ e nella frazione $\text{PM}_{2.5-10}$

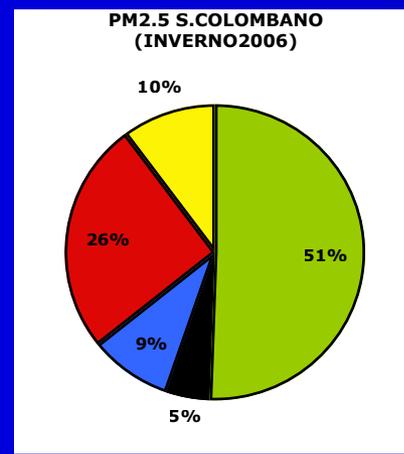
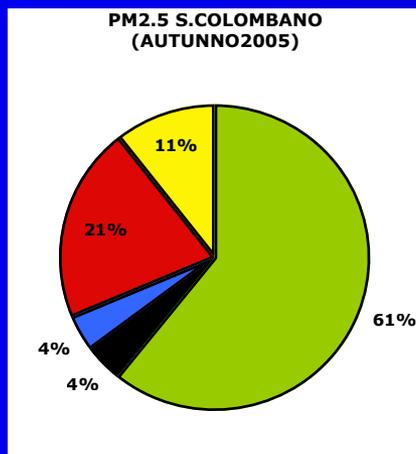
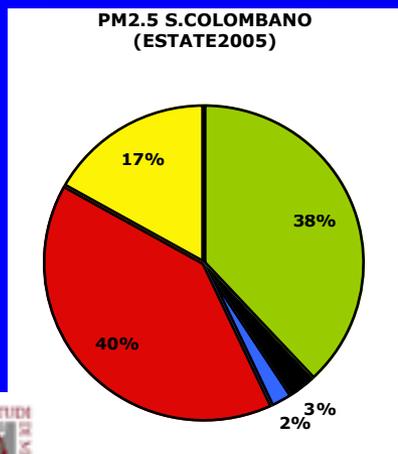
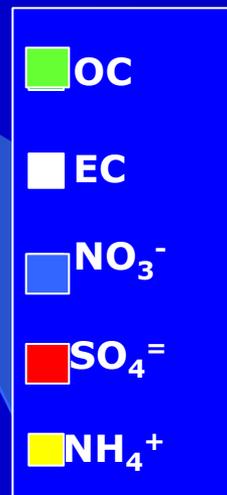
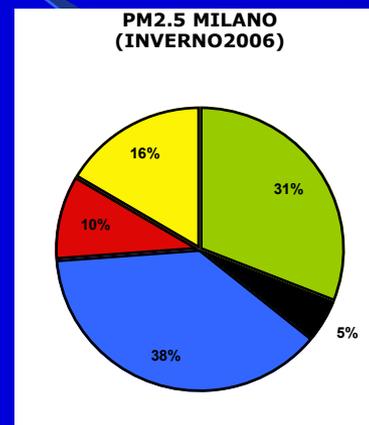
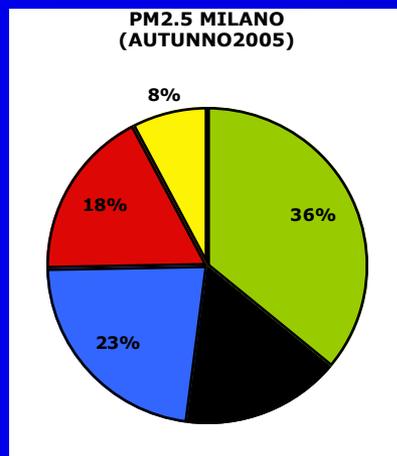
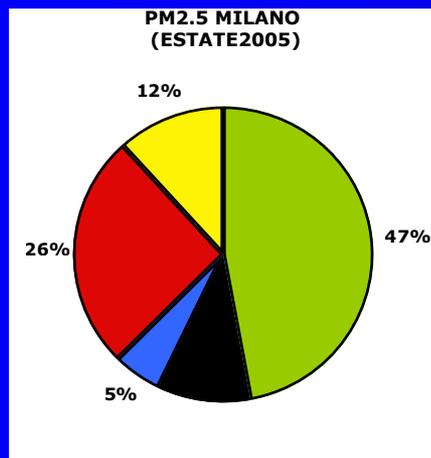


Composizione chimica $PM_{2.5}$ (estate-autunno 2005, inverno, febbraio 2006)

Variabilità sito specifica e temporale

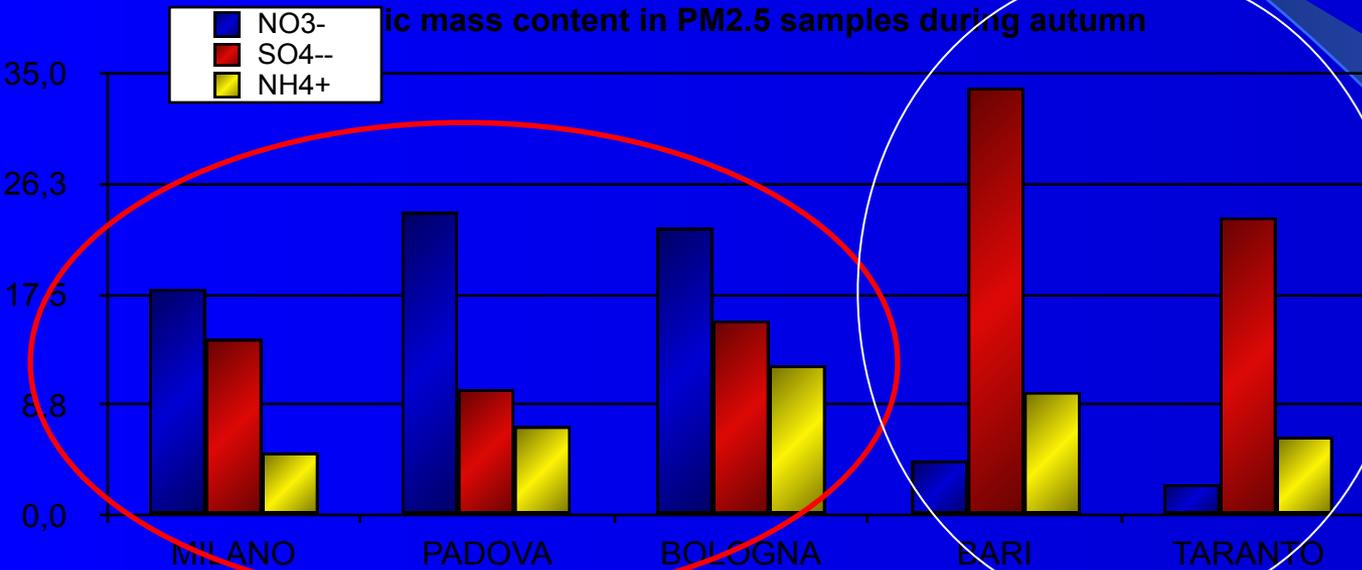
Nel periodo estivo le concentrazioni dei solfati maggiori dei nitrati

Nel periodo invernale le concentrazioni dei solfati inferiori dei nitrati



SPECIFICITA' TERRITORIALE

Risultati progetto SITECOS (MIUR 2004)



NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄⁼: simile composizione chimica per il PM2.5 urbano del Nord Italia

elevate [SO₄⁼] anche durante la stagione autunnale (sorgenti, reattività chimica, trasporti)

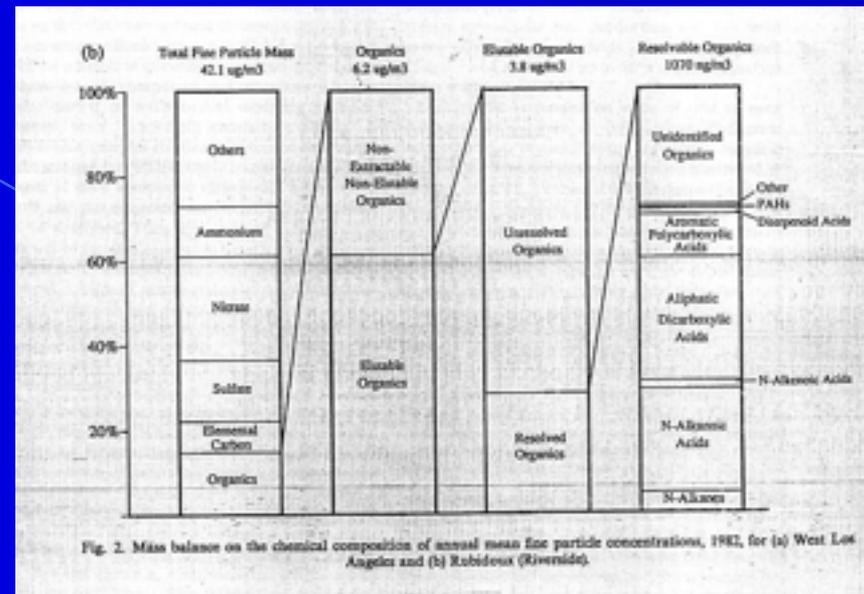
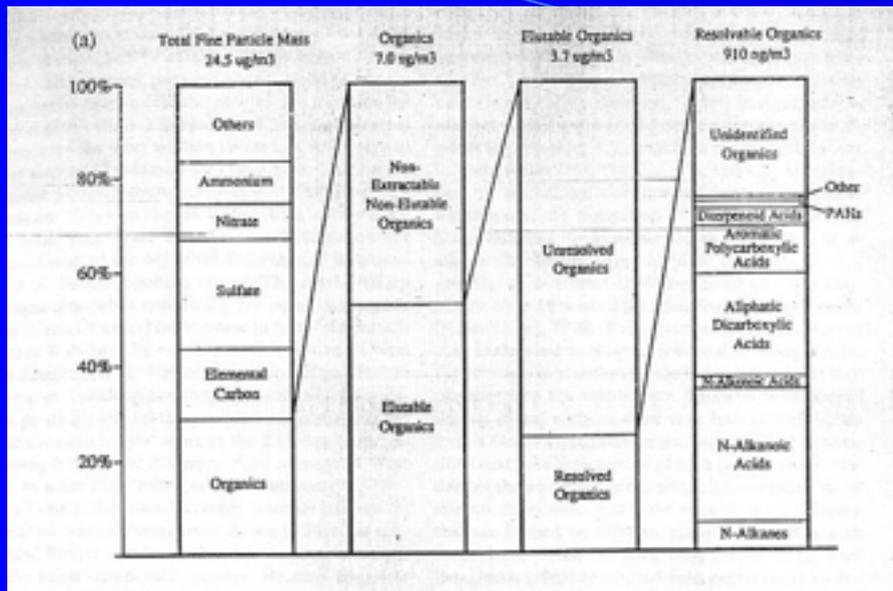


Fig. 2. Mass balance on the chemical composition of annual mean fine particle concentrations, 1982, for (a) West Los Angeles and (b) Rubidoux (Riverside).

Los Angeles

Riverside

W. Rogge et al. Atmospheric Environment, 8, 1309-1330, 1993

In entrambi i casi il 70% dei composti organici estraibili non è conosciuto

La componente organica non estraibile è valutabile in 40-50%

Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) = composti organici contenenti due o più anelli aromatici fusi (due anelli si dicono fusi quando condividono una coppia di atomi di carbonio).

Gli IPA sono tra i primi inquinanti atmosferici ad essere stati identificati come sospetti cancerogeni. Parte della mutagenicità del particolato è stata attribuita agli IPA^[2]. L'EPA e la WHO hanno individuato all'interno di tale classe 16 IPA come "inquinanti prioritari"

FONTI

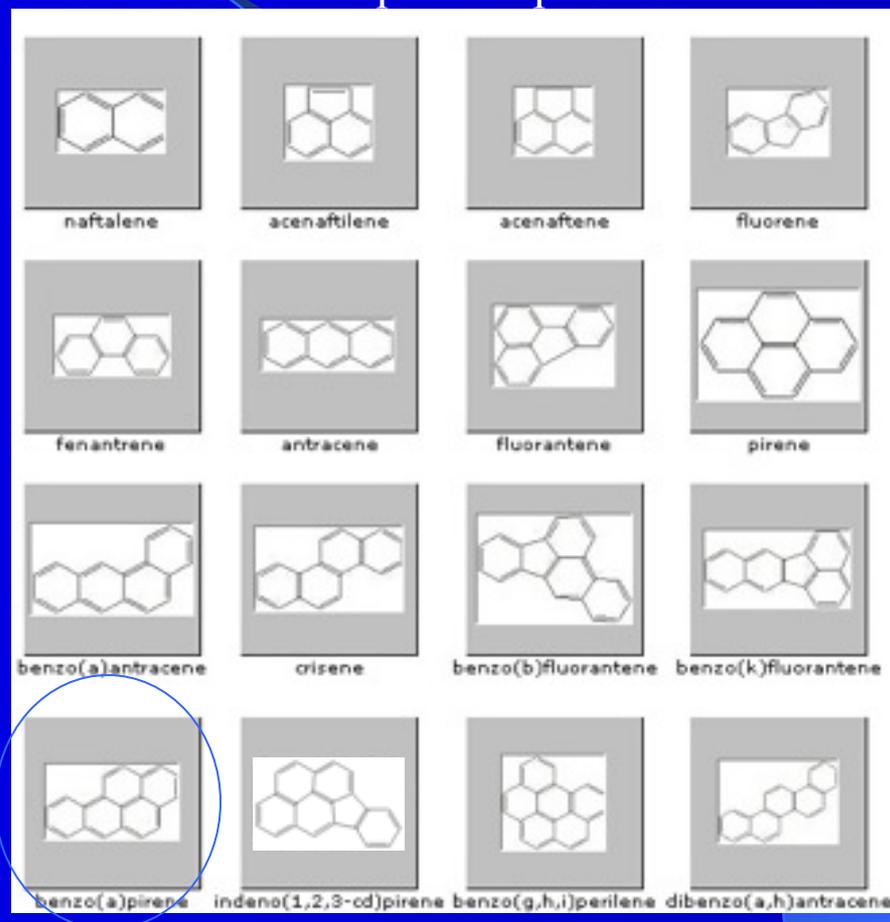
- Traffico (in particolare diesel)
- Riscaldamento domestico
- Impianti per la produzione di energia
- Attività industriali

Classe 2A = probabile cancerogeno per l'uomo (classificazione IARC = agenzia internazionale per la ricerca sul cancro)

Obiettivo di qualità previsto dalla normativa italiana (D.M. 25/11/94) :

B[a]P = 1 ng/m³

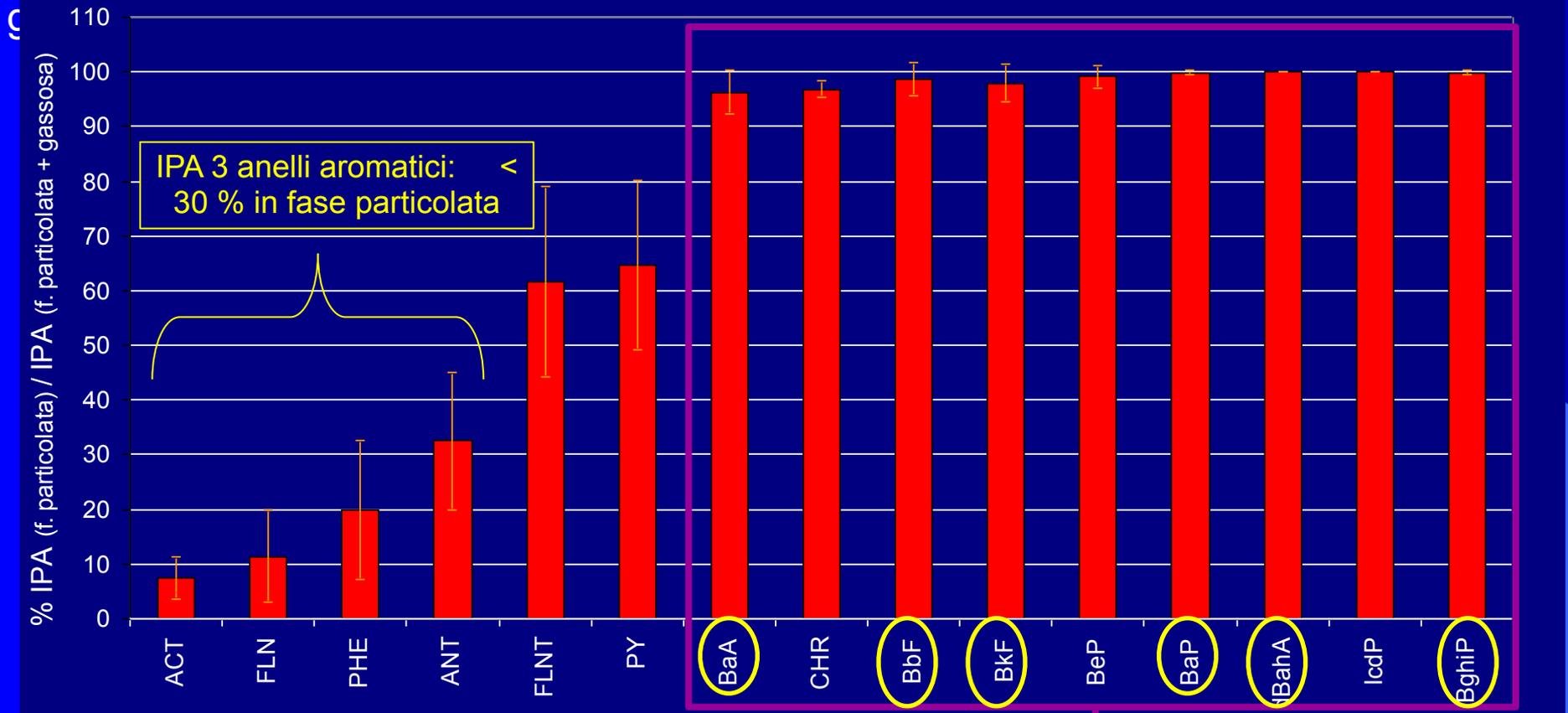
media mobile giornaliera nell'arco di 1 anno



IPA IN FUNZIONE DELLA DISTRIBUZIONE DI FASE

Composti organici semivolatili: presenti in atmosfera in fase gassosa e particolata

Milano, Via Messina (Maggio 2004, n=5). Campionamento fase particolata (PTS)+ fase

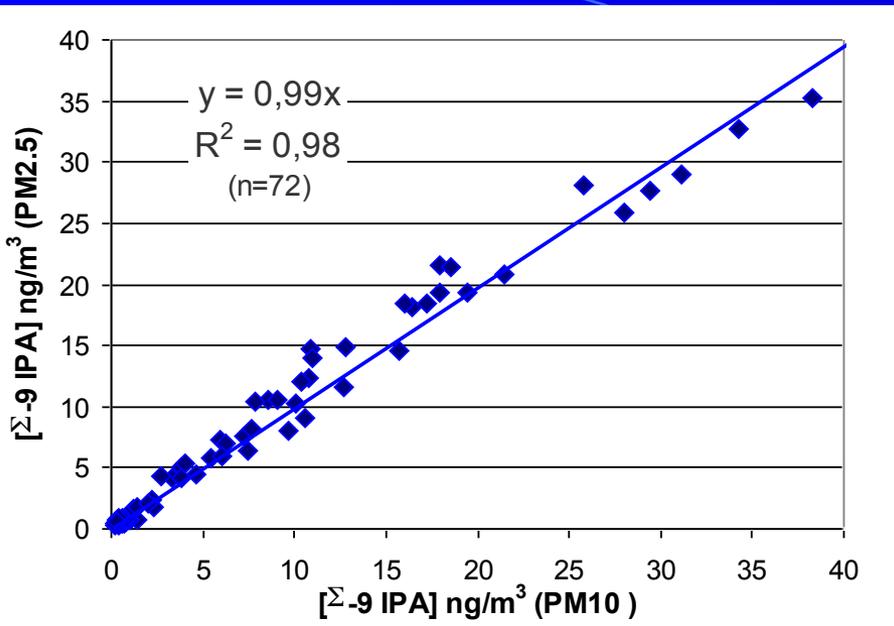


ANALISI Σ -9IPA IN
CAMPIONI PM MILANESE ←

IPA con peso molecolare ≥ 202 : quasi esclusivamente
in fase particolata (96-100%)

○ = IPA maggior interesse tossicologico (classe 2A e 2B, classificazione IARC)

DISTRIBUZIONE IPA IN DIFFERENTI CLASSI DIMENSIONALI PM



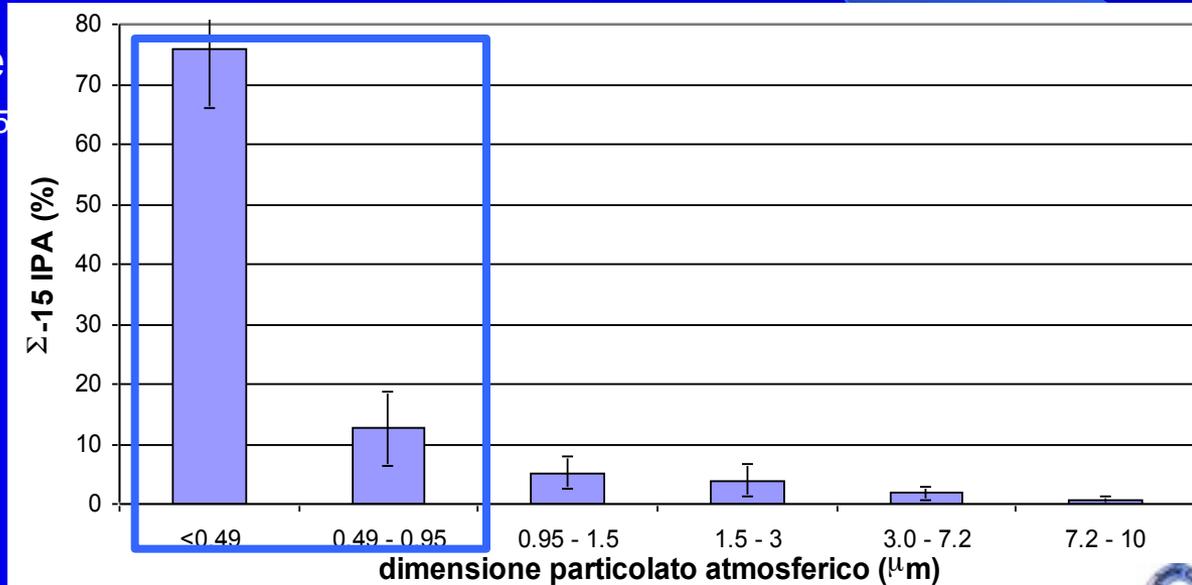
Campionamento parallelo PM2.5 e PM10
(Milano, Via Messina) e concentrazioni di IPA

IPA presenti quasi esclusivamente nella
frazione fine (PM2.5):
 $[IPA]_{PM2.5} = 95-100\% [IPA]_{PM10}$ ($R^2=0.98$)

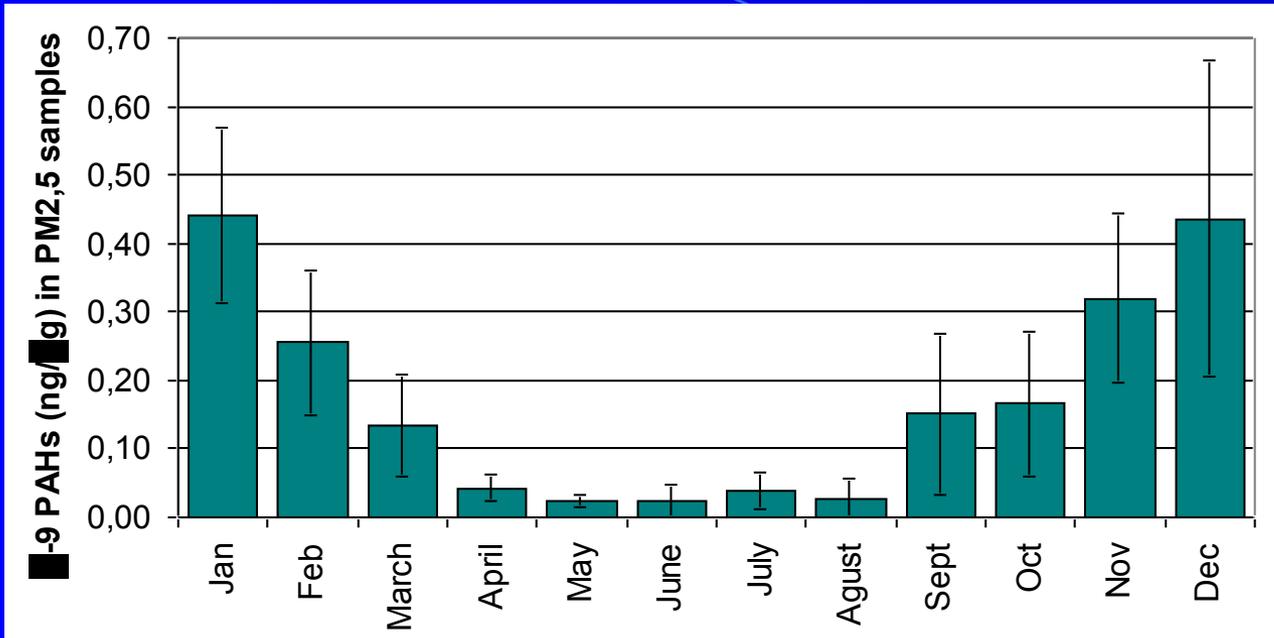
Campionamento con impattore
multistadio (Milano, Via Messina) ($n=5$)

≈ 90% degli IPA in fase
particolata è associata al
particolato submicrometrico
($PM < 0.95 \mu m$)

- **effetti sulla salute**



CONTENUTO IPA NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO E STAGIONALITA'



CAUSA:

- sorgenti
- reattività fotochimica IPA

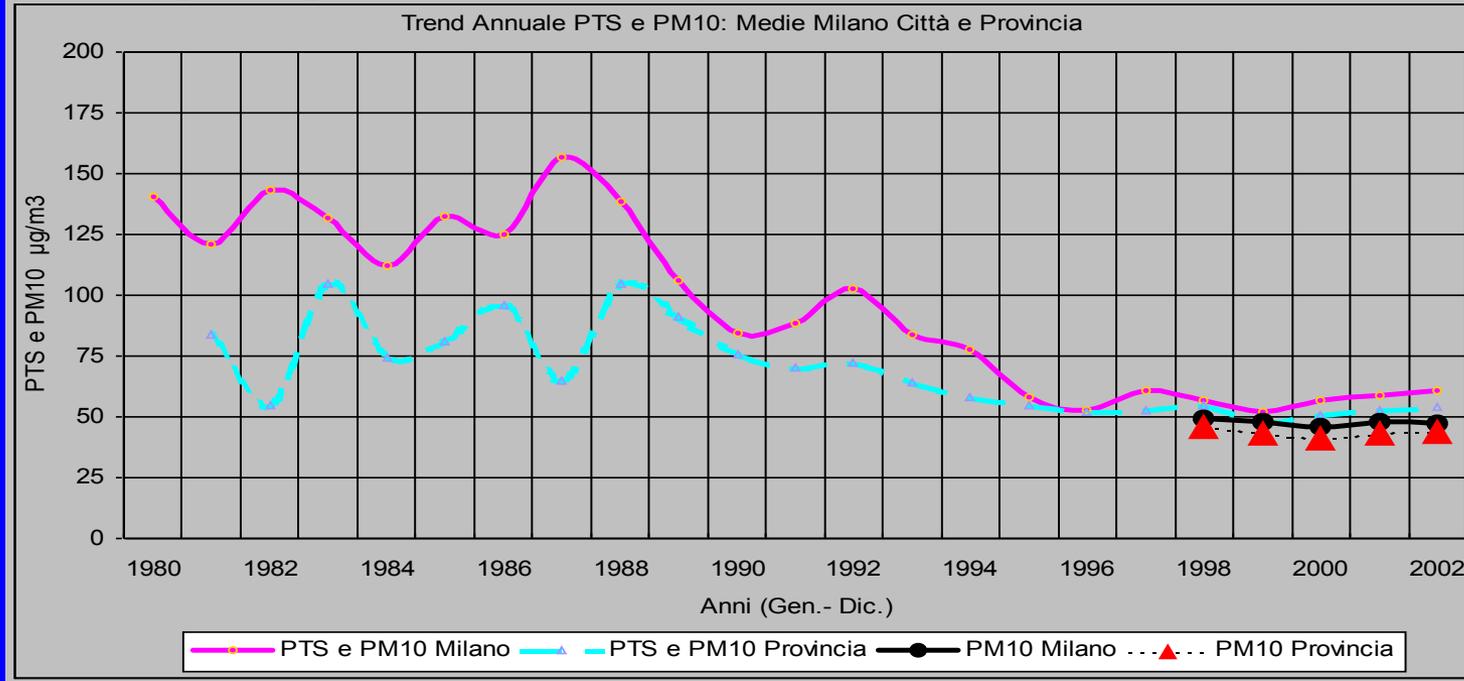
autunno – inverno: Σ -9 IPA = **0.32** (± 0.15 ; n=79) **ng/μg** (PM2.5) (0.03 % della massa totale di PM2.5)

primavera-estate: Σ -9 IPA = **0.05** (± 0.04 ; n = 50) **ng/μg** (PM2.5) (0.005 % della massa totale di PM2.5)

LA “QUALITA” DEL PARTICOLATO E’ DIVERSA: IN INVERNO, OLTRE AD ELEVATE [PM], MAGGIOR CONTENUTO IN IPA (PROPRIETA’ TOSSICOLOGICHE), CON DIFFERENZE STAGIONALI

Andamento storico. Polveri totali (PTS) e PM10

dati ARPA (Agenzia Regionale Protezione Ambientale)



Il decremento delle concentrazioni di polveri totali (di cui i PM10 sono circa l'80 – 85 %) è attribuibile a

1. al trasferimento delle industrie
2. alla riduzione delle emissioni di inquinanti primari (ossidi di zolfo, SO_2 , e ossidi di azoto, NO_x), connessa all'introduzione di veicoli meno inquinanti (da euro I in avanti)

PM ed EFFETTI SULLA SALUTE

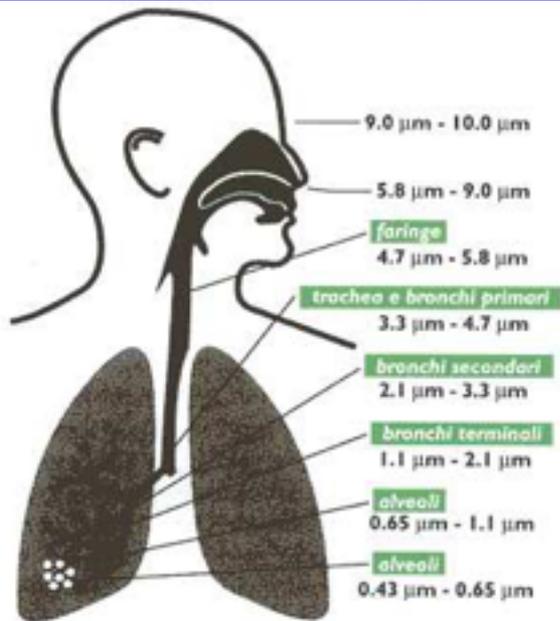
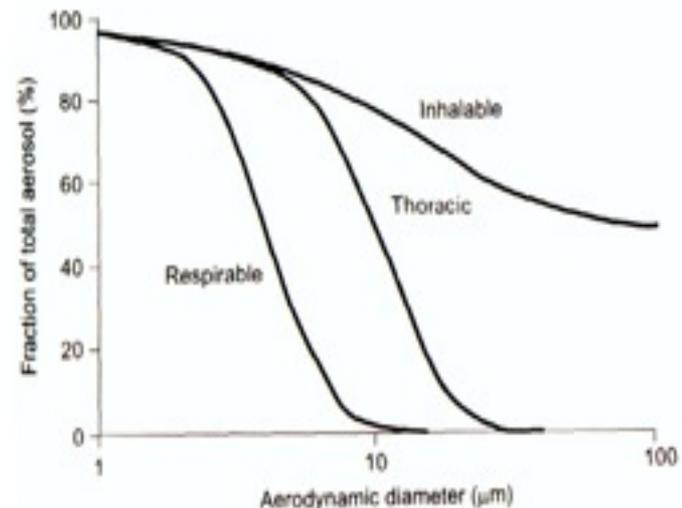


Figura 1.6: Se il diametro lo consente le particelle possono arrivare fino agli alveoli [1].

L'apparato respiratorio può essere suddiviso in:

1. le vie aeree superiori (naso-bocca, faringe e laringe): **particelle inalabili**
2. la zona tracheobronchiale dei polmoni (trachea e vie cigliate): **particelle toraciche**
3. regione alveolare: **particelle respirabili** (giungono fino agli alveoli e passano nel sangue, trasportando all'interno dell'organismo sostanze inquinanti)



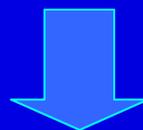
PM₁₀ = frazione toracica

PM_{2,5} = frazione respirabile

INQUINAMENTO DA PM E TOSSICITA'

DANNO DIRETTO: minore dimensione del particolato maggiore relazione con effetti sulla salute (Xia et al., 2004; Baulig et al., 2003; Bommel et al., 2003).

DANNO INDIRETTO: le componenti organiche e inorganiche influenzano profondamente gli effetti tossici delle particelle inalate (Alfaro-Moreno et al., 2002; Croute et al., 2002; Wilson et al., 2002).



Le indagini fino ad ora effettuate hanno messo in evidenza la presenza di:

IPA: principali mutageni del PM

Acidità e potere ossidante del PM: possibili modificatori dell'omeostasi dell'apparato respiratorio

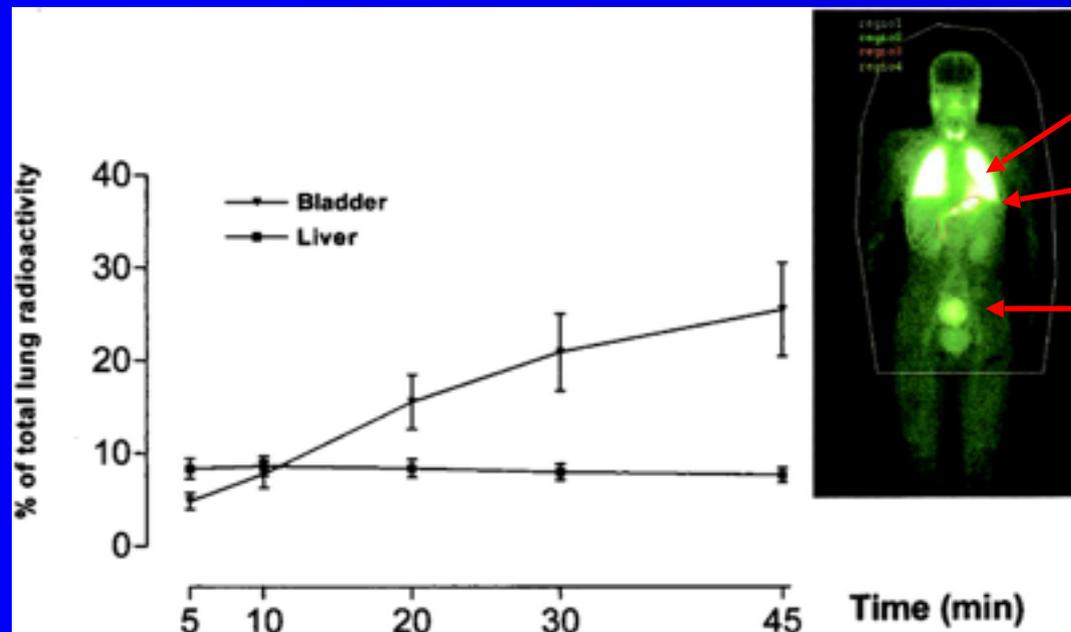
RISCHIO PER LA SALUTE LEGATO AD EPISODI DI INQUINAMENTO ACUTI (esposizione ad elevate concentrazioni per un breve periodo) E CRONICI (sul lungo periodo)

DANNO DIRETTO: passaggio di particelle inalate nella circolazione sanguigna in esseri umani

PM ed effetti sul sistema circolatorio.

PM nel sangue può causare:

- aumento viscosità del sangue,
- formazioni di trombi,
- eventi ischemici cardiaci

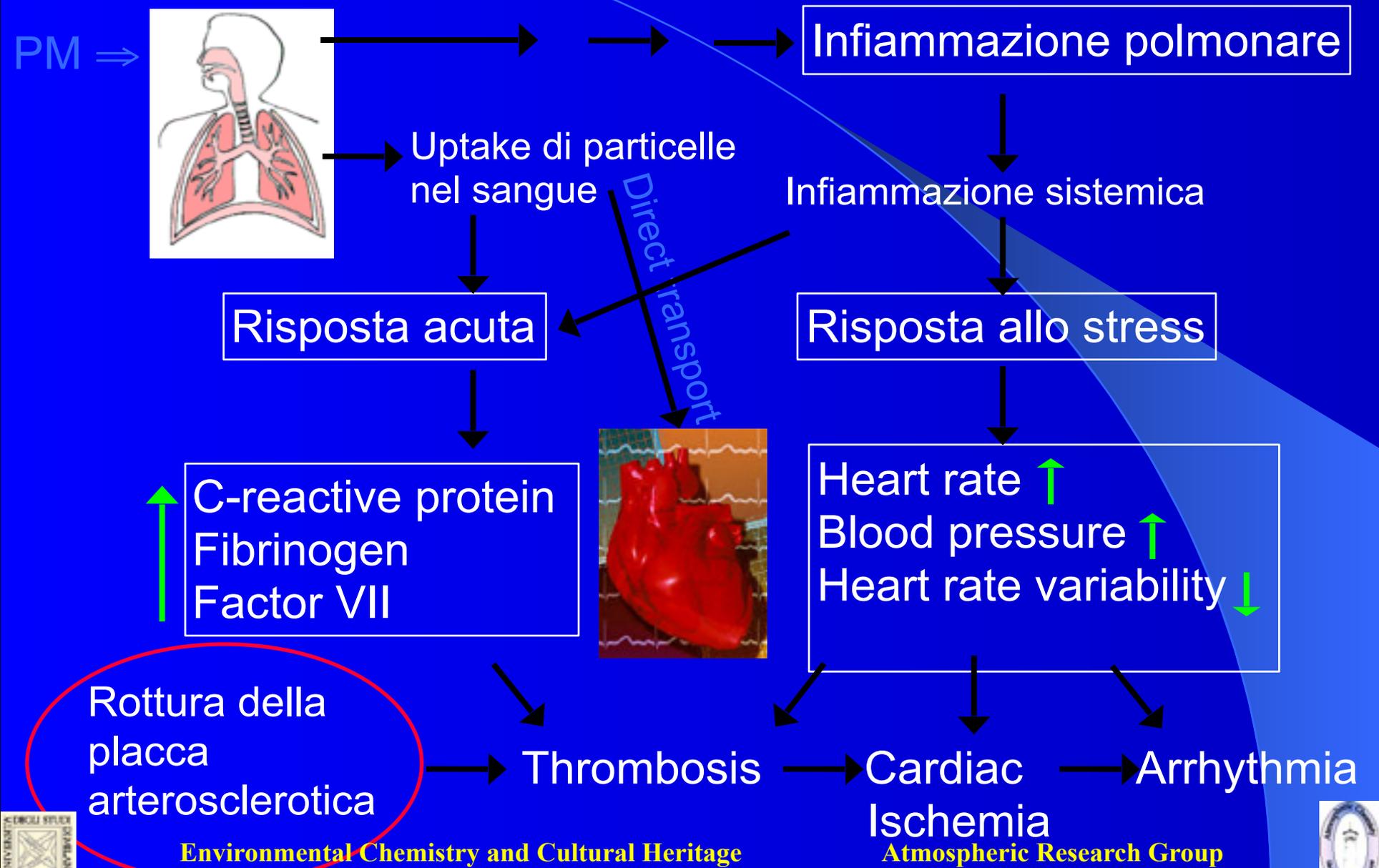


polmoni

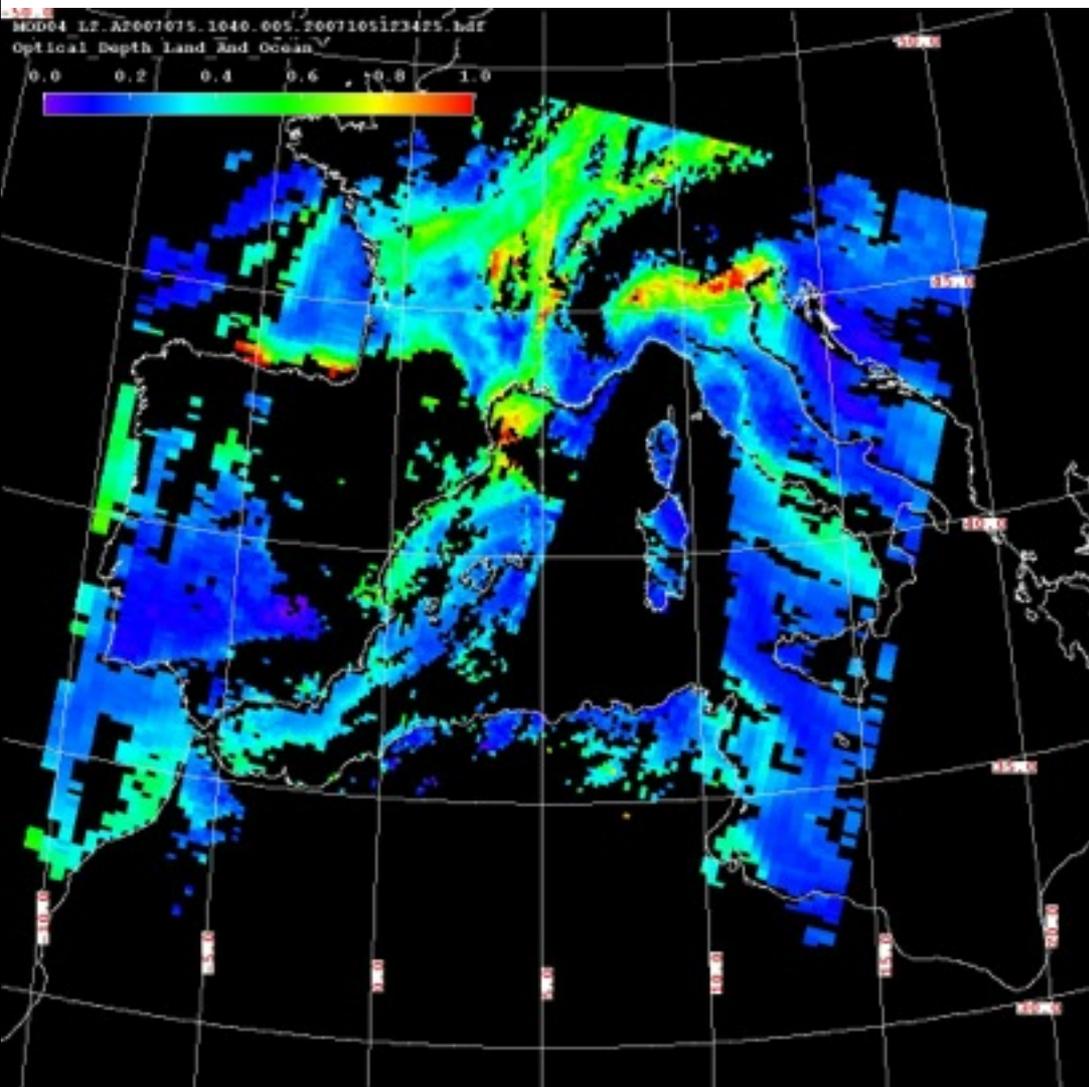
cuore

vescica

PM – MECCANISMO POTENZIALE DI AZIONE



Particolato atmosferico. Le dimensioni del problema



costo dei
danni alla salute umana
dovuti al PM

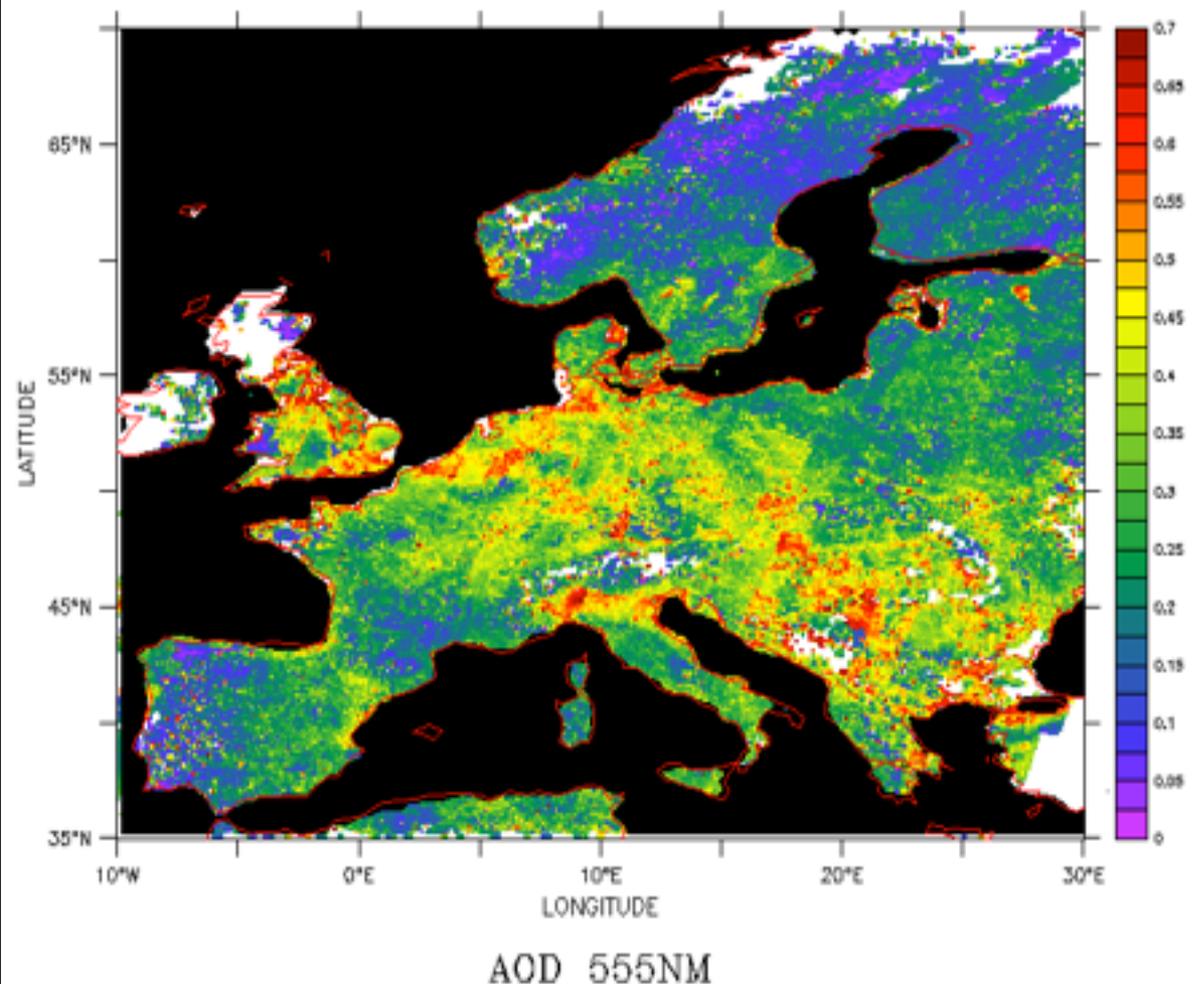
~250 miliardi € / yr (VLY)
~0.5 % del PIL EU25

CAFÉ

aerosol optical depth, 2007
UNIMIB

<http://europa.eu.int/comm/environment/air/cafe/>

Particolato atmosferico. Le dimensioni del problema



costo dei
danni alla salute umana
dovuti al PM

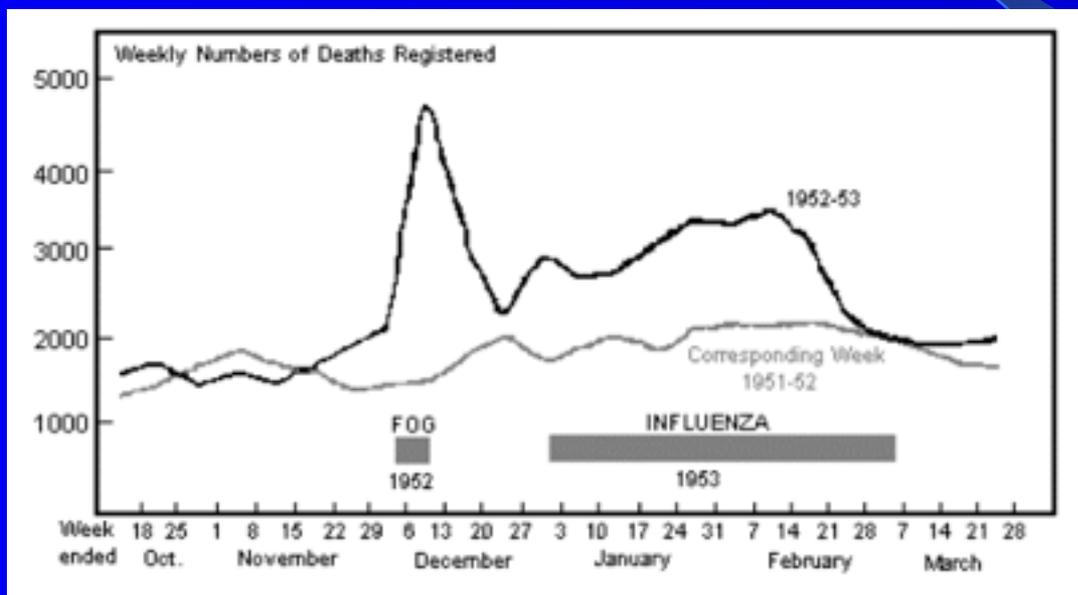
~250 miliardi € / yr (VLY)
~0.5 % del PIL EU25

aerosol optical depth, august 1997
TNO Physics and Electronics Laboratory.

CAFÉ

<http://europa.eu.int/comm/environment/air/cafe/>

The most infamous episode occurred in the winter of **1952** where concentrations of **4460 $\mu\text{g m}^{-3}$** of TSP (total suspended particulate) were recorded at county Hall Lambeth (Ministry of Health 1954). This high level of pollution was accompanied by **an excess of approximately 3500 deaths** (Ministry of Health 1954). This was followed by an influenza epidemic and a further 8000 premature deaths (Ministry of Health 1954). This severe episode in part led to the **introduction of the clean air act in 1956** to control the burning of coal in UK cities, and the smogs were eradicated. In present day Beijing (CINA), domestic coal burning occurs on a large scale with coal stoves used for heating in 90% and cooking in 50% of households. This domination of the particulate pollution by coal soot makes Beijing a good modern analogue for the situation present in London in the 1950s.



Andrew G. Whittaker, Timothy P. Jones, Kelly A. BéruBé, Longyi Shao, Zongbo Shi, Sarah L. Goldsmith and Roy J. Richards. Real Pollutant Soots: London 1950s and Present Day Beijing . 8 th European Symposium of the Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants, Torino, 17-20 settembre 2001.

ANDREW HUNT, BRET JUDSON, COLIN L. BERRY and JERROLD L. ABRAHAM. Histo-compartmental Analysis of Retained Fine Particles in the Lungs of London Residents who Expired at the Time of the Great Smog of 1952. Ann. occup. Hyg., Vol. 46, Supplement 1, pp. 377-381, 2002



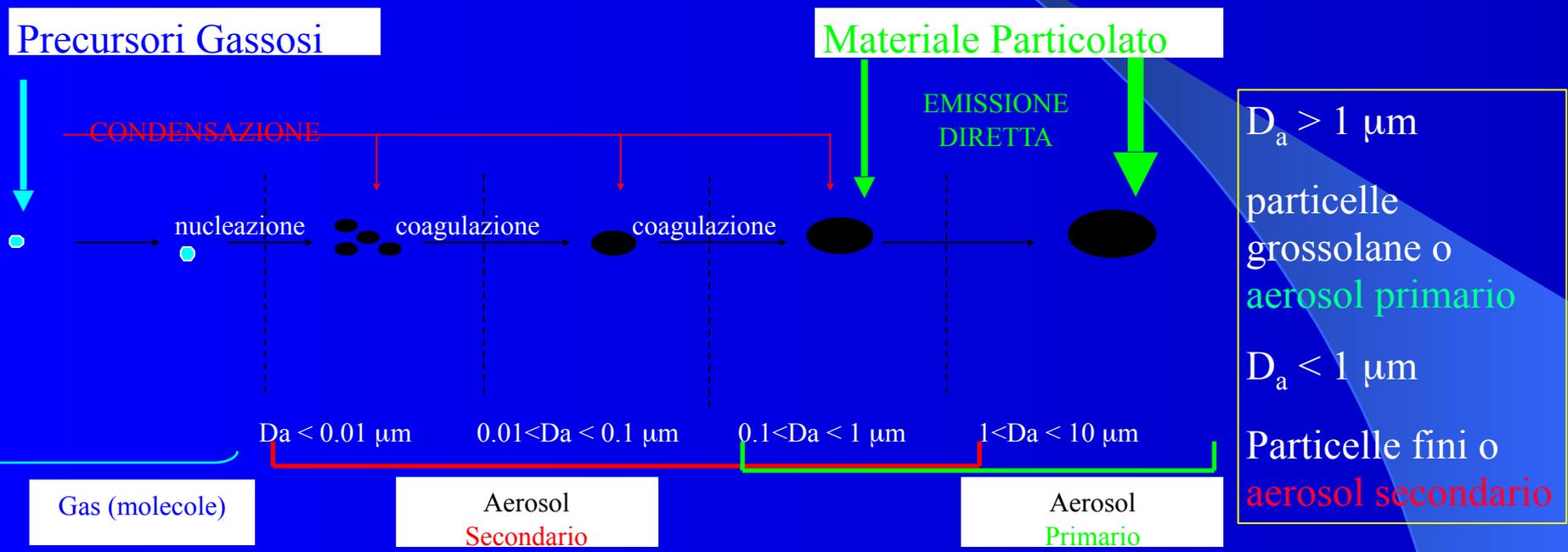
ORIGINE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Fonti primarie : immissione diretta di materiale particolato in atmosfera

FONTI NATURALI (erosione e risospensione, pollini, ceneri vulcaniche, fuochi forestali, sale marino..)

FONTI ANTROPICHE (traffico, riscaldamento, processi industriali, inceneritori...)

Fonti secondarie: condensazione di composti gassosi

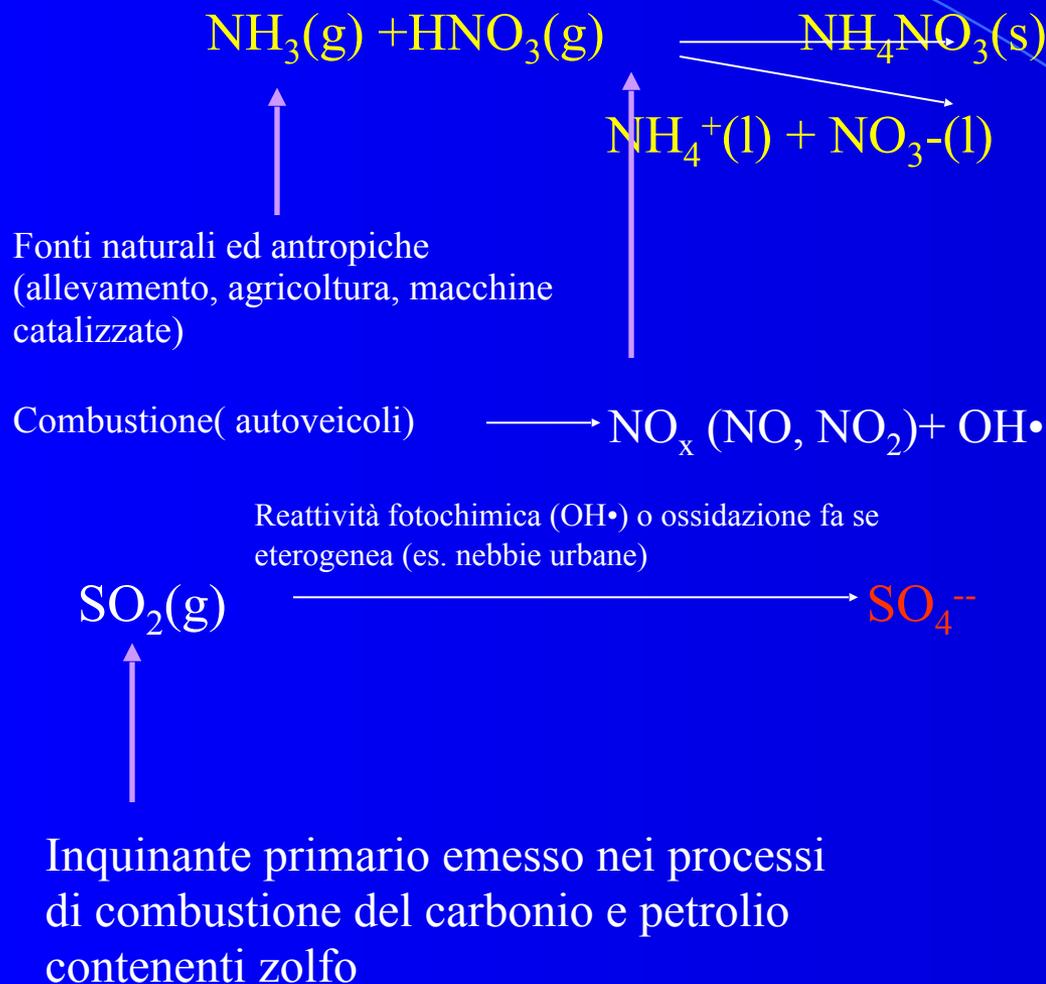


Prima di essere rimosse, per deposizione secca o umida, le particelle subiscono fenomeni di **condensazione/evaporazione**, **coagulazione** (per collisione tra due particelle), **reazioni chimiche**, **attivazione** (per condensazione del vapor acqueo a formare goccioline).....



Ioni inorganici

Particolato di origine secondaria



Solfati e nitrati sono importanti per quanto riguarda l'acidità dell'aerosol (effetti sulla salute umana: asma per broncocostrizione, indebolimento del sistema immunitario...) NH_3 , composto basico, è il principale agente neutralizzante



MODELLO A RECETTORE (CMB)	ESTATE			INVERNO		
	SCE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	%	SCE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	%
Sorgenti primarie						
TRAFFICO	7,1	3,60	23	15,1	6,9	21
COMBUSTIONE BIOMASSA	0,4	0,70	1	13,5	2,5	18
COMBUSTIONE GAS NATURALE	0,0	0,00	0,0	0,4	0,1	0,6
BIOGENICO PRIMARIO	0,2	0,10	0,6	1,1	0,1	1,5
RISOSPENSIONE	3,0	0,60	9,6	2,2	0,4	3,0
SALE	0,5	0,10	1,6	0,5	0,2	0,7
Sorgenti secondarie						
CMB-SOA	4,8	0,8	15	0	2,4	-
SOLFATI SECONDARI	4,7	0,1	15	2,3	0,5	3
NITRATI SECONDARI	1,7	0,3	6	9,7	1,1	13
AMMONIACA SECONDARIA	2,0	0,1	7	4,3	0,2	6
TOTALE	24	6	78	47	14	67
CONCENTRAZIONE PM10	31	2		73	13	

SCE = SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATE
 SOA: SECONDARY ORGANIC AEROSOL

SD = STANDARD DEVIATION

Tab. 4 Risultati del modello a recettore CMB dell'Università di Milano Bicocca per la stima delle sorgenti di PM10 in estate ed inverno a Milano (anni 2007-2009)

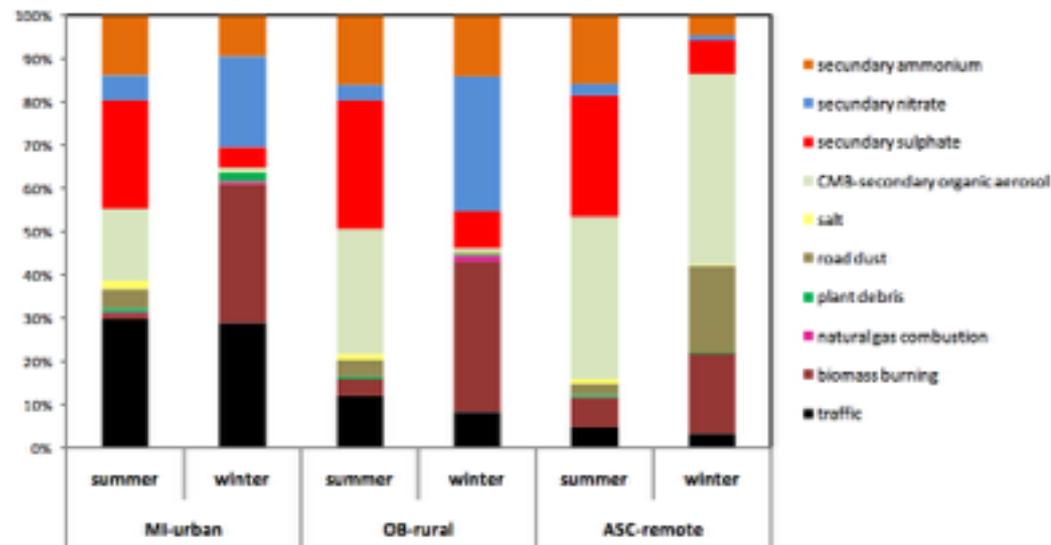
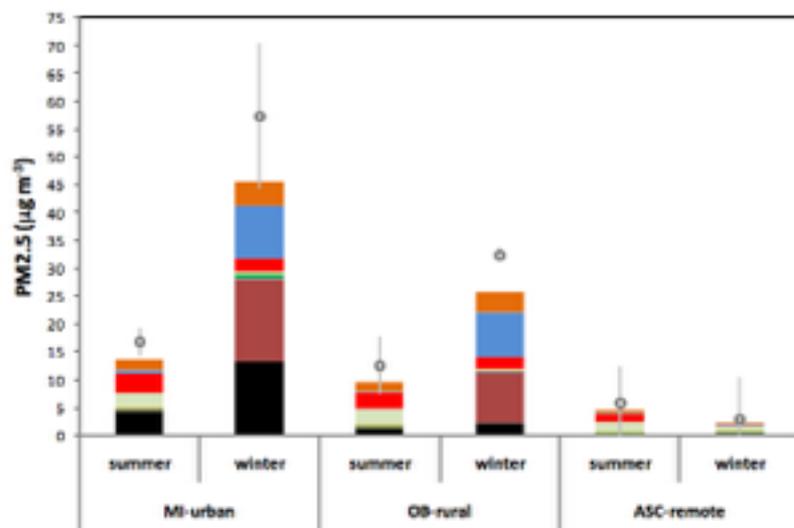
Sorgenti



Centro di Cultura Scientifica
"Alessandro Volta"

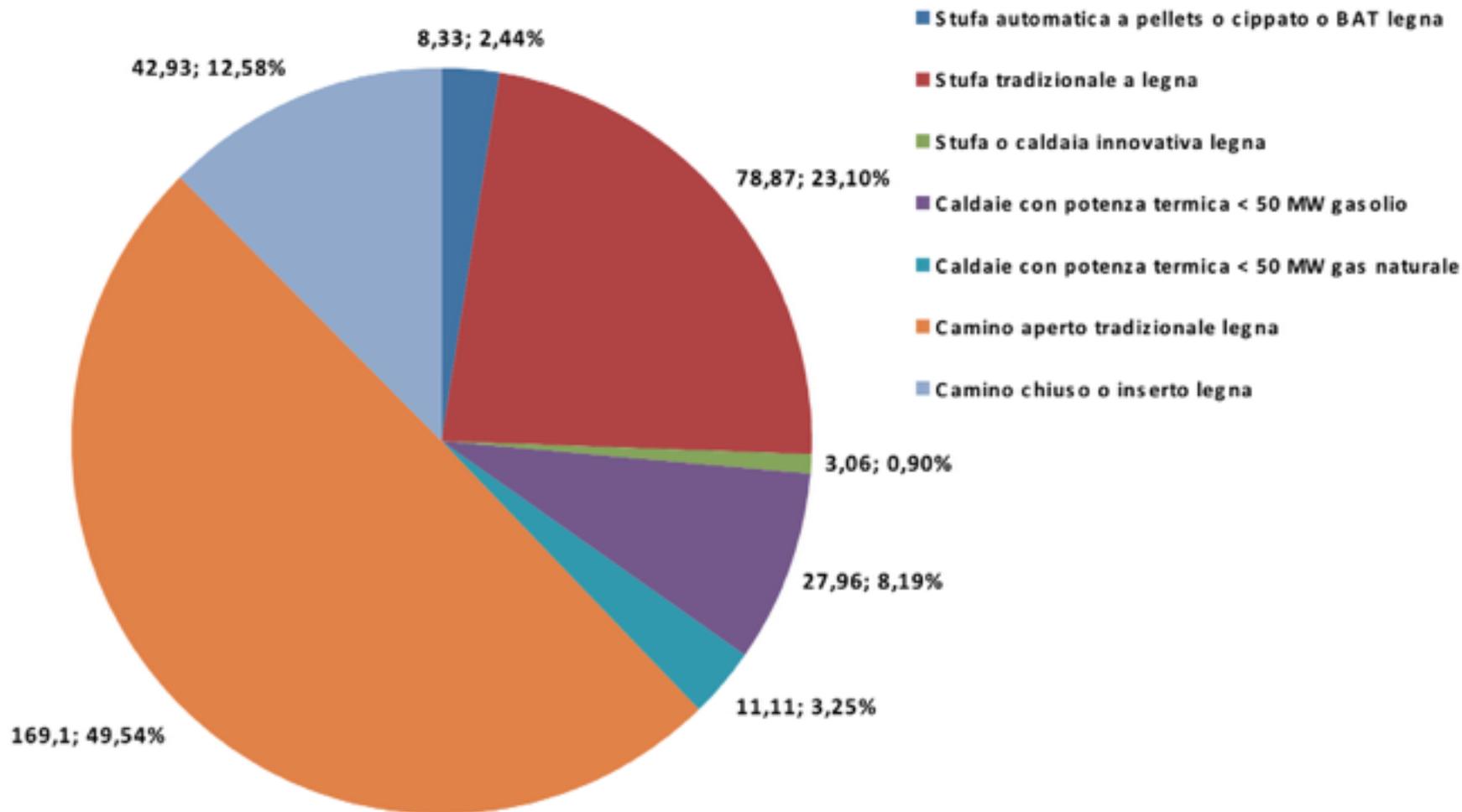
Modello recettore Chemical Mass Balance (CMB)

Stima delle sorgenti di PM10 in estate ed inverno in Lombardia (anni 2007-2009)



Emissioni totali annuali di PM10 primario (exhaust + usura) a livello provinciale per categoria di veicolo

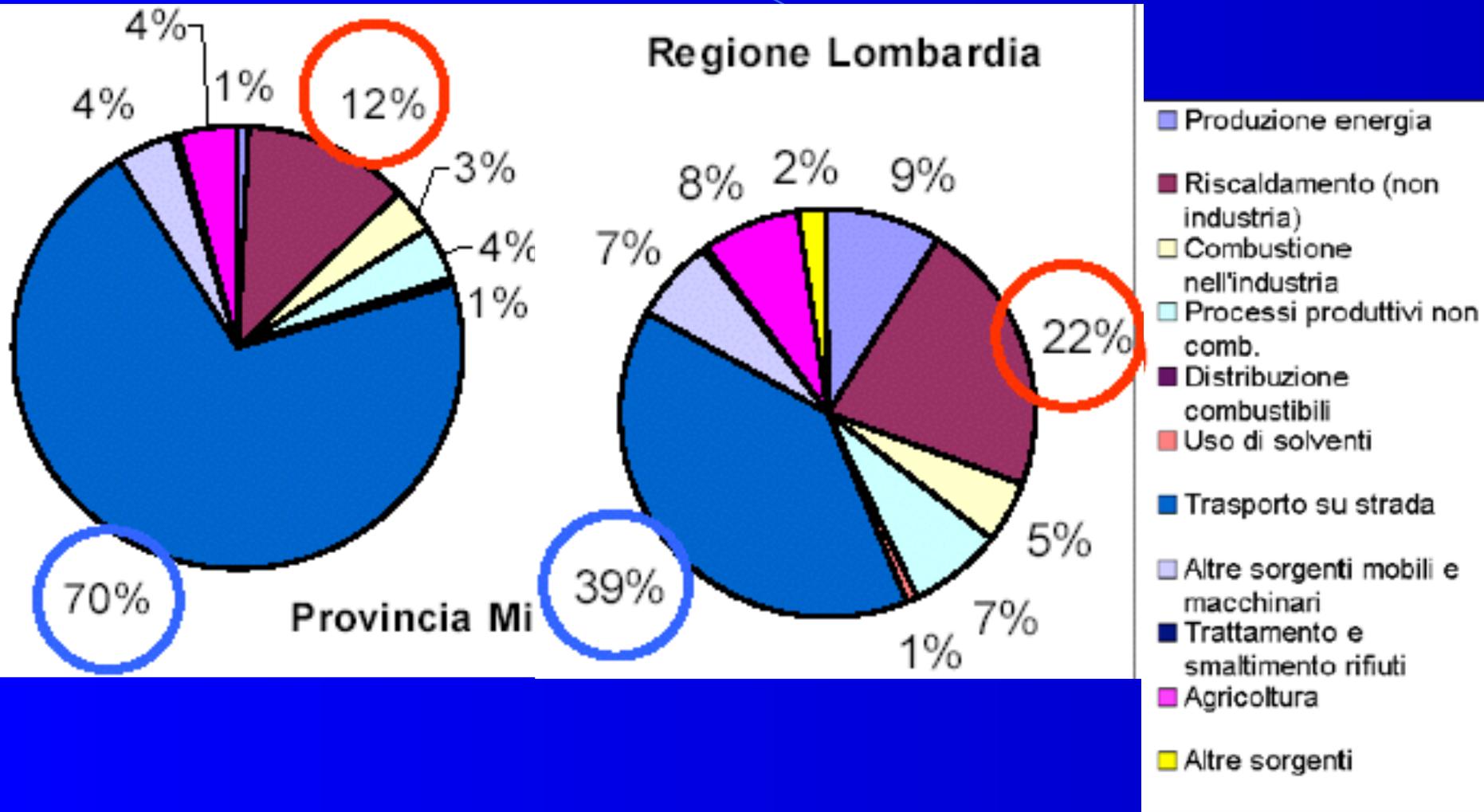
Tipologia veicoli	PM10 primario(t/y)	%
Automobili	703,4	39,6
Veicoli LDV (< 3,5 t)	511,7	28,7
Veicoli HDV (>3,5t) + autobus	471,9	26,5
Cielomotori	45,5	2,5
Motocicli	47,6	2,7
Totale emissioni (t/y)	1780,1	100



Emissioni annuali provinciali di PM10 primario (t/y , %) dovute a impianti di combustione residenziali (Fonte: INEMAR 2008)

SORGENTI

PM10-emissioni per macrosettore



SORGENTE TRAFFICO

Il traffico autoveicolare come una delle principali sorgenti di IPA
in atmosfera urbana:

es. stimato mediante analisi multivariata

90% IPA area urbana (Copenaghen) **traffico veicolare** (Nielsen T., 1996, Atm. Env., 30, 3281-3490)

88% BaP sorgente veicolare (Birmingham) (Harrison R.M., 1996, Env. Sc. Techn, 30, 825-832)

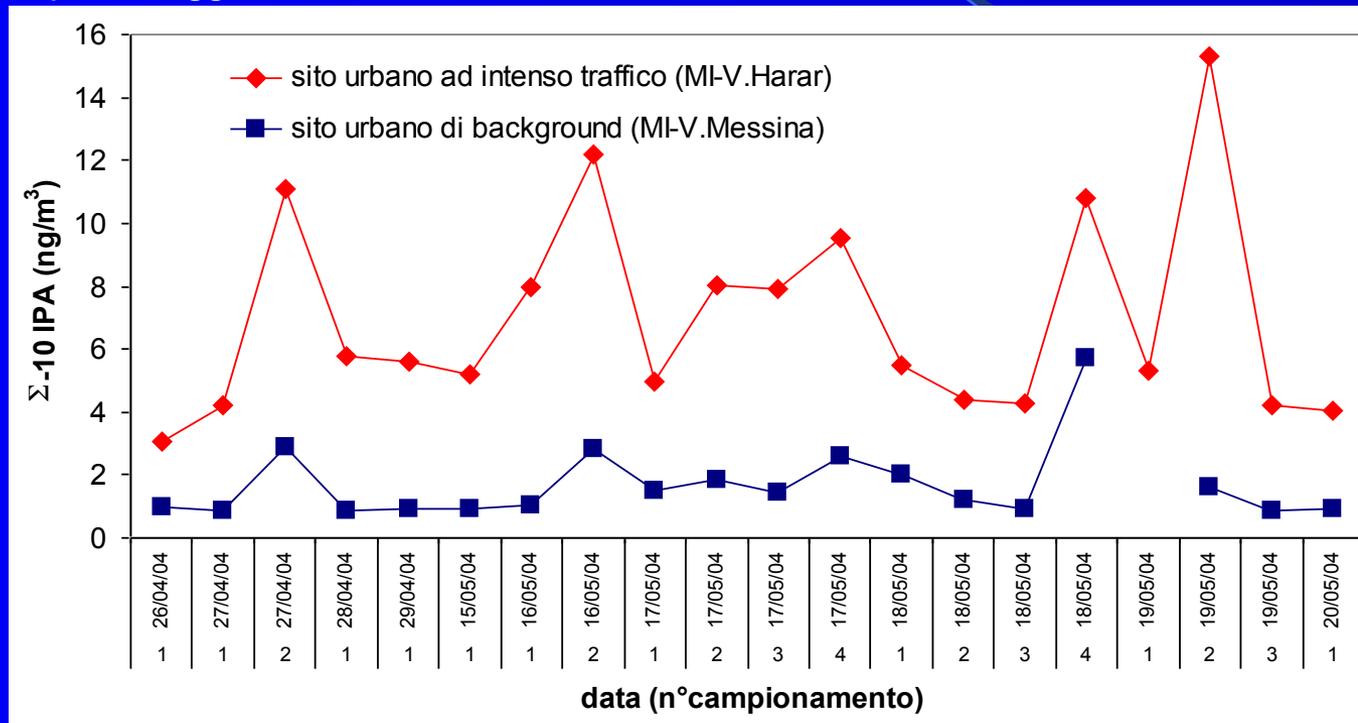
STUDIO DELLA SORGENTE TRAFFICO

- campionamento **tunnel autoveicolare** e **sito urbano a traffico intenso**
- **trend giornaliero (ore ad intenso traffico)**
- fattori di emissione per gli autoveicoli in uso mediante **test dinamometrici in collaborazione con la Stazione Sperimentale dei combustibili (SSC)**

SITO URBANO AD INTENSO TRAFFICO

Area urbana milanese: concentrazione IPA in campioni di PM10 prelevati nel sito di background urbano (V. Messina) e in sito ad intenso traffico autoveicolare (V. Harar)

Aprile-Maggio 2003, MILANO

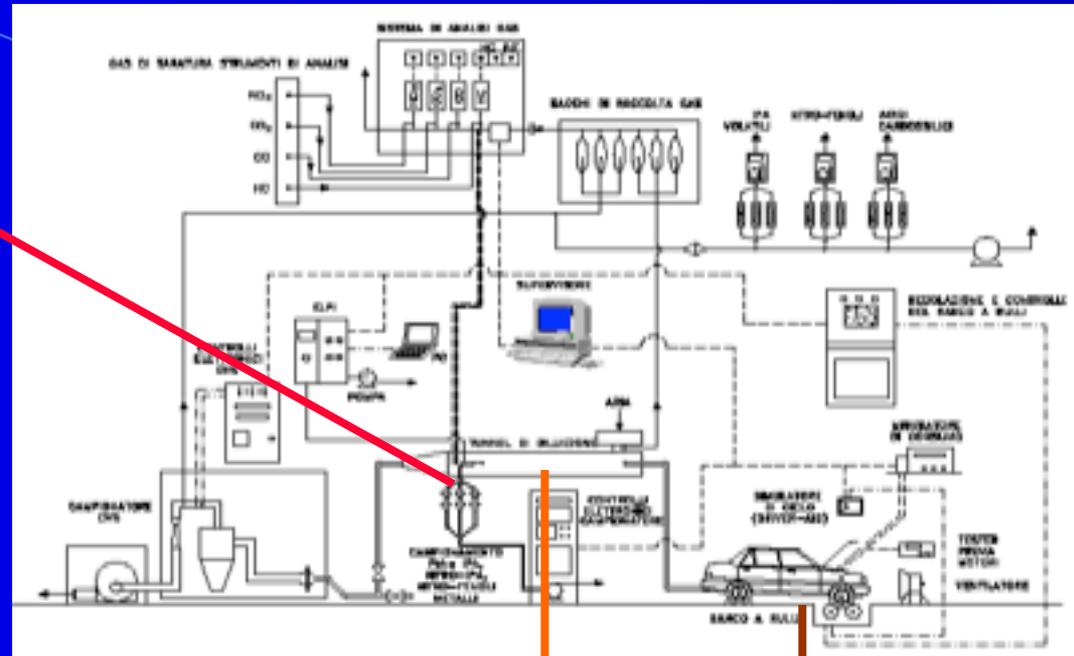


[IPA] (ng/m³) sito intenso traffico maggiori rispetto a sito di background urbano

FATTORI DI EMISSIONE AUTOVEICOLARI

Campionamento PM10 con sistema gravimetrico in condizioni isocinetiche. Selezionatore ciclone 10 μm ; filtri in Teflon (\varnothing 45 mm)

Campioni PM10 analizzati per IPA, elementi, ioni inorganici, nitrofenoli.



Tunnel di diluizione (diluizione 1:10 gas di scarico)

Veicolo su banco a rulli (diversi cicli di guida)

AUTOVEICOLI diesel e benzina a diverso livello di omologazione

Cicli di guida

Veicolo	Fiat Punto TD	Alfa Romeo 156 1.9 JTD	Alfa Romeo 147 1.9 JTD	Fiat Ducato 14 (van)	Fiat Stilo 1.6	Fiat Tipo 1.4
omologazione	EURO I	EURO II	EURO III	EURO II	Euro IV	EURO I
combustib	diesel	diesel	diesel	diesel	benzina	benzina
convertitore catalitico	NO	SI	SI	SI	SI	NO

Condizioni di guida	TI	UDC (ECE)	EUDC
tempo (s)	1276	780	400
velocità media (Km/h)	11.4	19.0	62.6
velocità max. (Km/h)	46.0	50.0	120.0
km	4.040	4.052	6.955

*Testati diversi combustibili diesel a diverso contenuto S (G1= 240 mg/kg S; G2= 50 mg/kg S; G3=10 mg/kg S)

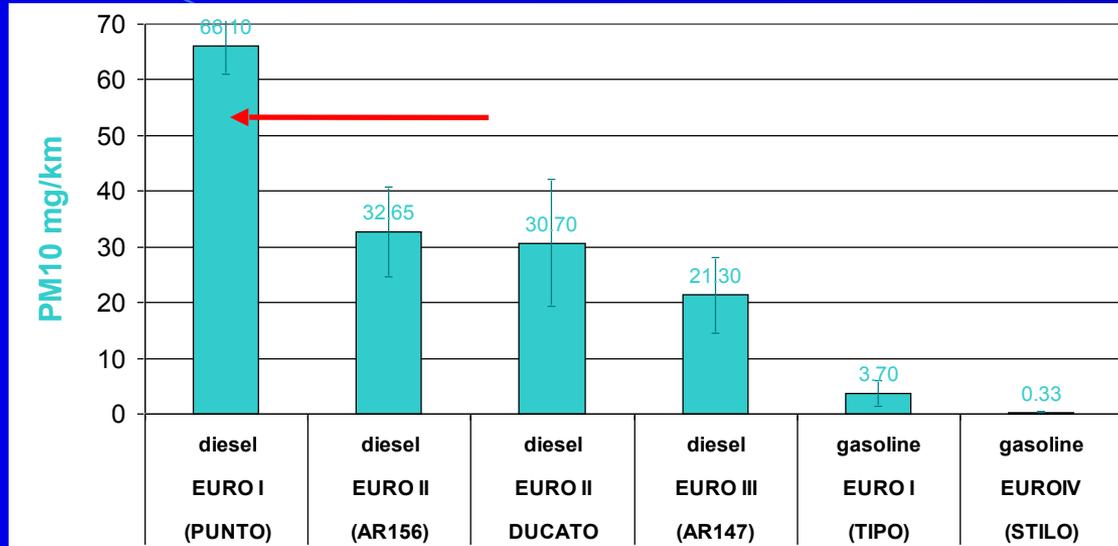
SORGENTE TRAFFICO e PM10

Fattori di emissione diversi autoveicoli: diesel e benzina, e a differente livello tecnologico (EURO1-EURO4)

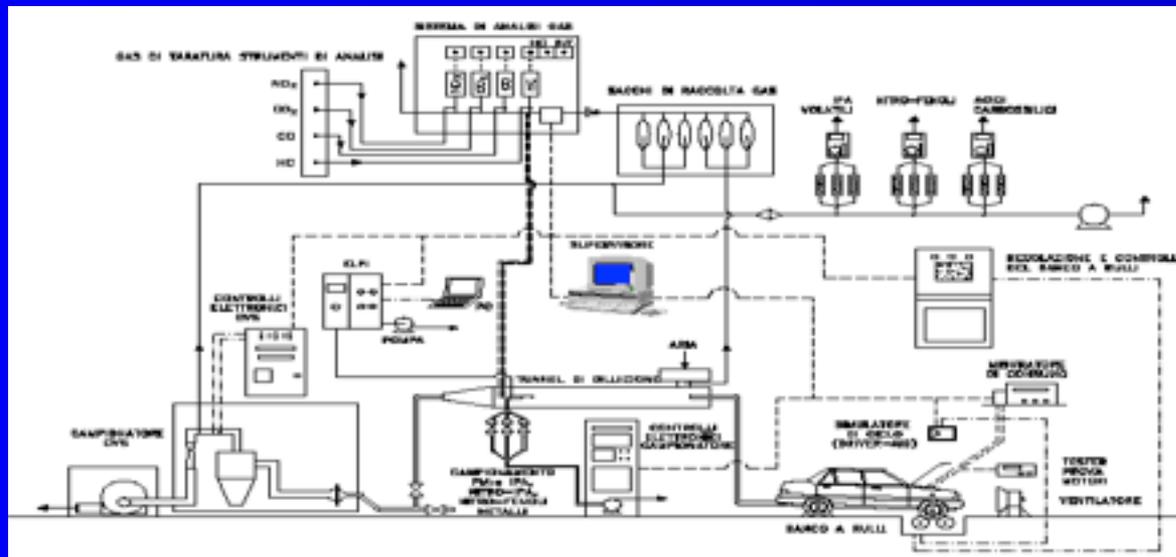
Veicoli con convertitore catalitico emissioni PM10 < 50% veicoli EURO I

Veicoli diesel (30-40% del parco veicolare circolante Regione Lombardia, : percentuale in continuo aumento):

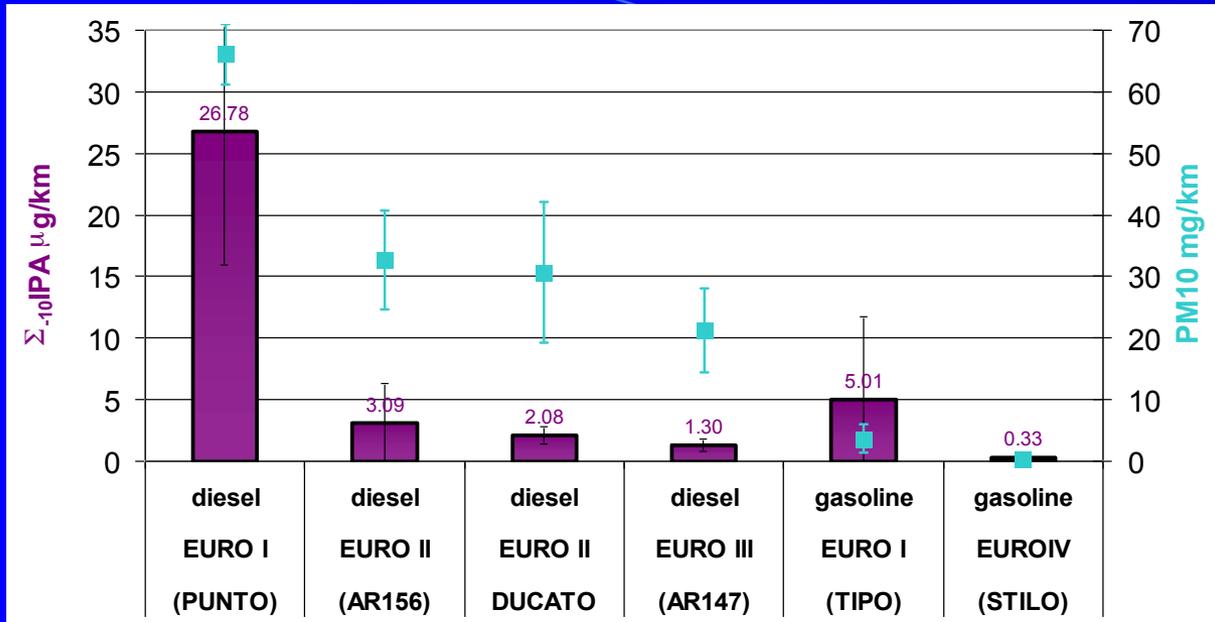
emissioni PM10 > 10 a 100 volte veicoli a benzina



PROVE SU BANCHI A RULLI CON DIVERSI CICLI DI GUIDA



Fattori di emissione IPA ($\mu\text{g}/\text{km}$)



Veicoli con convertitore catalitico

emissioni IPA inferiori 8 - 10 volte rispetto veicoli EURO I (no catalizzatore)

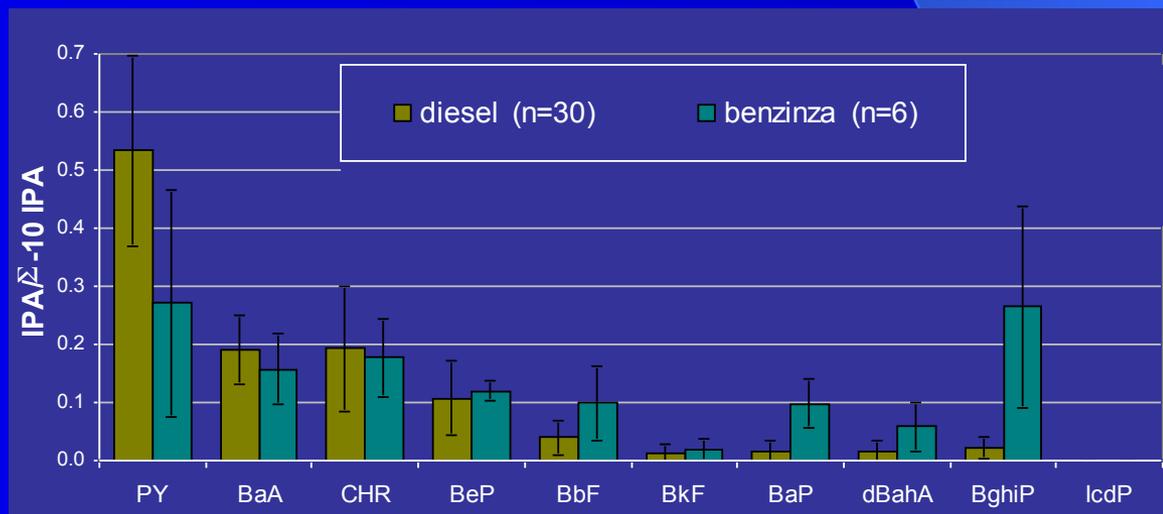
Veicoli diesel

emissioni IPA oltre 5 volte superiori dei veicoli a benzina

IPA in campioni PM10: estrazione bagno ad ultrasuoni, analisi HPLC-RF.
 $\Sigma-10$ IPA = PY, BaA, CHR, BeP, BbF, BkF, BaP, dBahA, BghiP, IcdP

Profilo emissione singoli IPA:

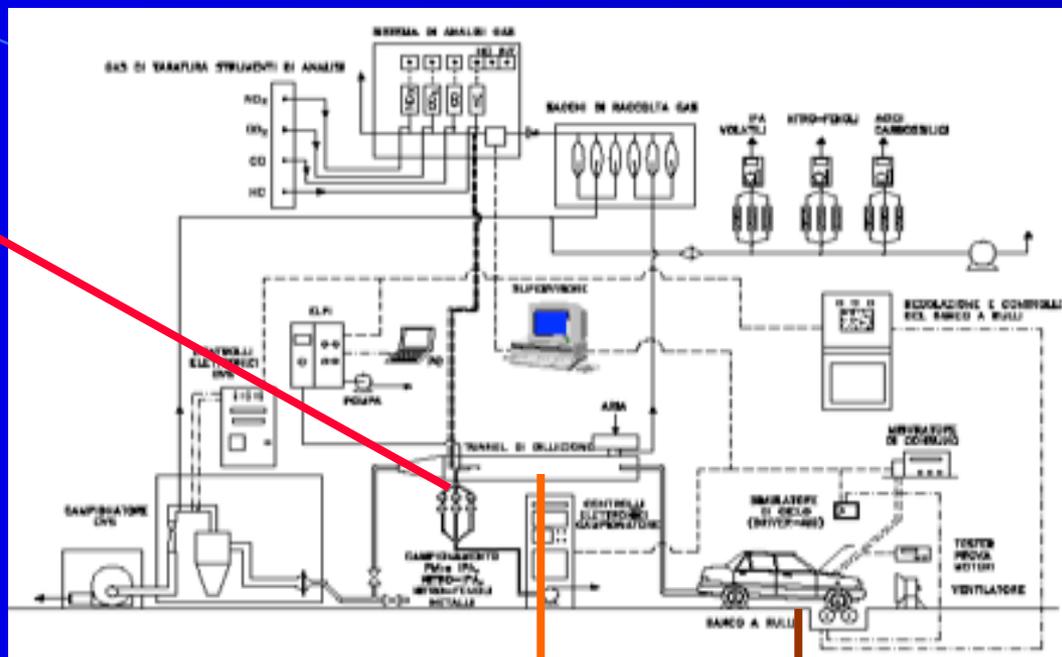
veicoli diesel IPA leggeri;
 veicoli benzina IPA ad alto peso molecolare (es. BghiP)



FATTORI DI EMISSIONE AUTOVEICOLARI

Campionamento PM10 con sistema gravimetrico in condizioni isocinetiche. Selezionatore ciclone 10 μm ; filtri in Teflon (\varnothing 45 mm)

Campioni PM10 analizzati per IPA, elementi, ioni inorganici, nitrofenoli.



Tunnel di diluizione (diluizione 1:10 gas di scarico)

Veicolo su banco a rulli (diversi cicli di guida)

AUTOVEICOLI diesel e benzina a diverso livello di omologazione

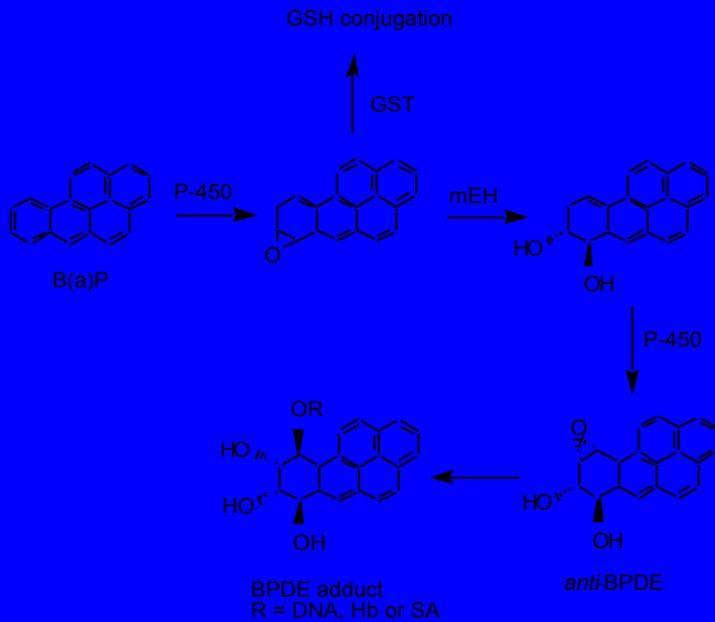
Cicli di guida

Veicolo	Fiat Punto TD	Alfa Romeo 156 1.9 JTD	Alfa Romeo 147 1.9 JTD	Fiat Ducato 14 (van)	Fiat Stilo 1.6	Fiat Tipo 1.4
omologazione	EURO I	EURO II	EURO III	EURO II	Euro IV	EURO I
combustibile	diesel	diesel	diesel	diesel	benzina	benzina
convertitore catalitico	NO	SI	SI	SI	SI	NO

Condizioni di guida	TI	UDC (ECE)	EUDC
tempo (s)	1276	780	400
velocità media (Km/h)	11.4	19.0	62.6
velocità max. (Km/h)	46.0	50.0	120.0
km	4.040	4.052	6.955

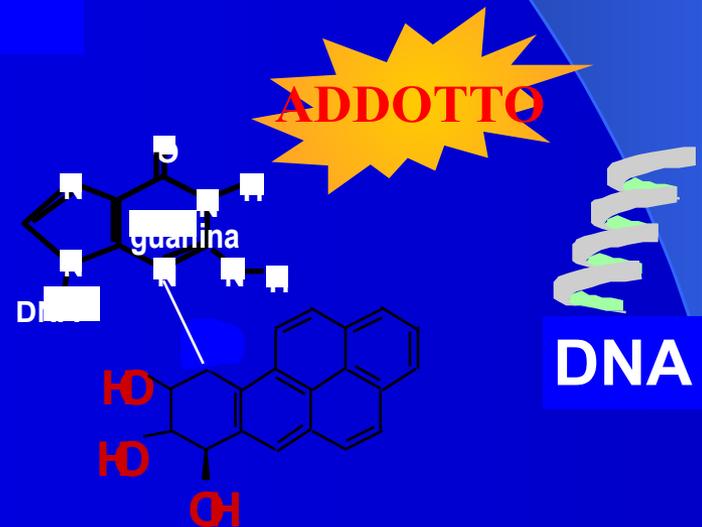
*Testati diversi combustibili diesel a diverso contenuto S (G1= 240 mg/kg S; G2= 50 mg/kg S; G3=10 mg/kg S)

Meccanismo di azione di B[a]P

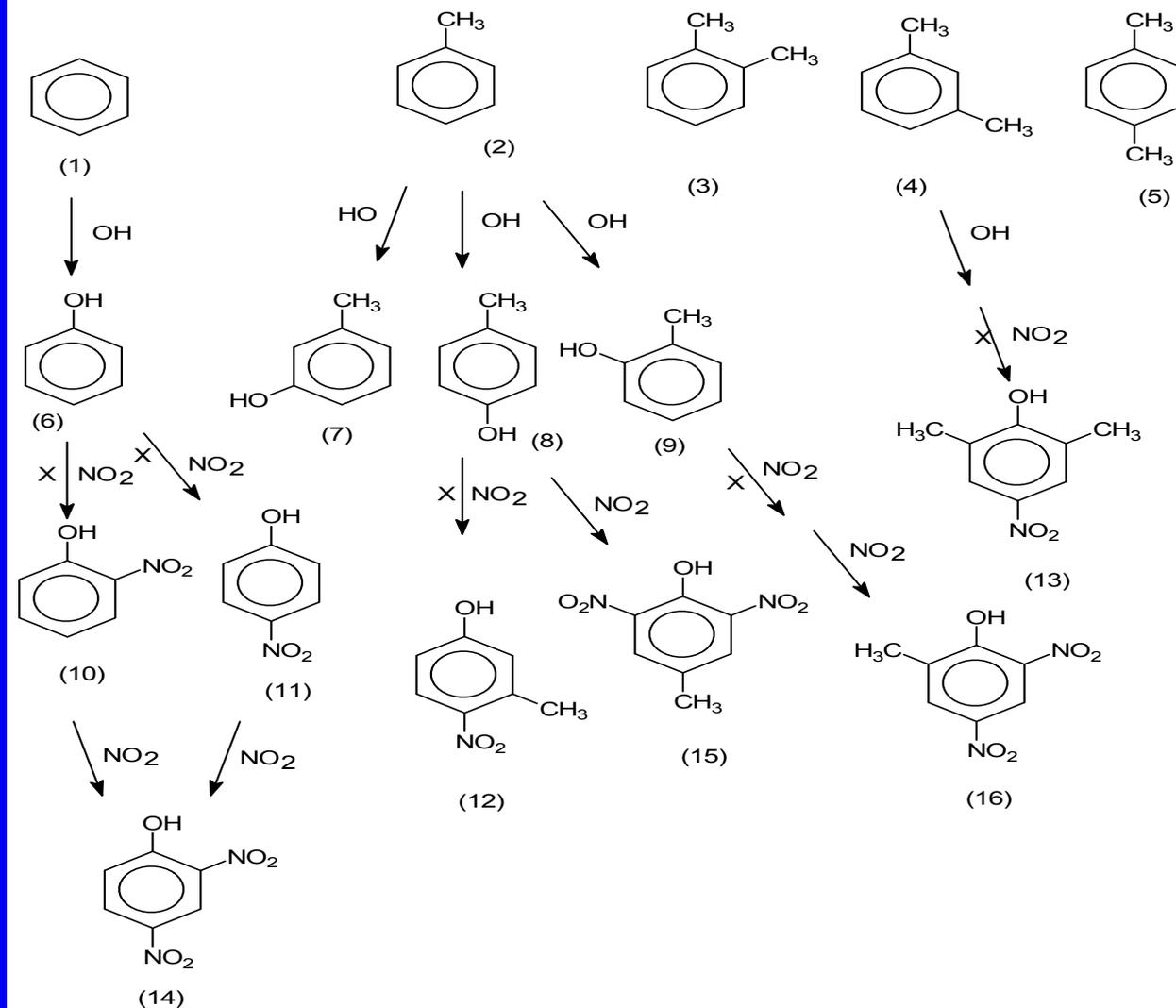


La via metabolica che porta alla formazione del composto con più alto potere cancerogeno comprende un' iniziale ossidazione P450 dipendente a B[a]P 7,8epossido con successiva formazione di B[a]P 7,8 diidrodiole e conversione a BPDE che costituisce l' isomero metabolicamente predominante.

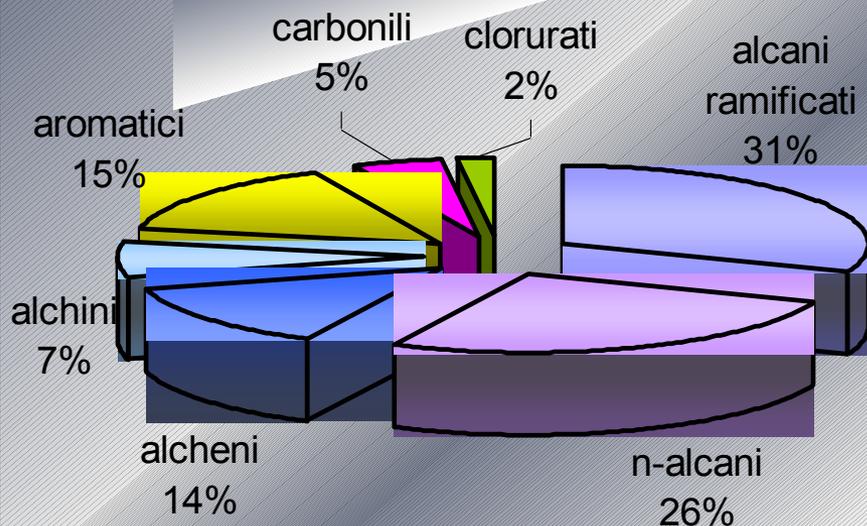
L'effetto cancerogeno del B[a]P è principalmente legato alla formazione del legame covalente tra BPDE e DNA (addotto BPDE-DNA). Se questa modificazione non viene riparata, può dare origine a mutazioni che costituiscono l'evento iniziale del processo di cancerogenesi.



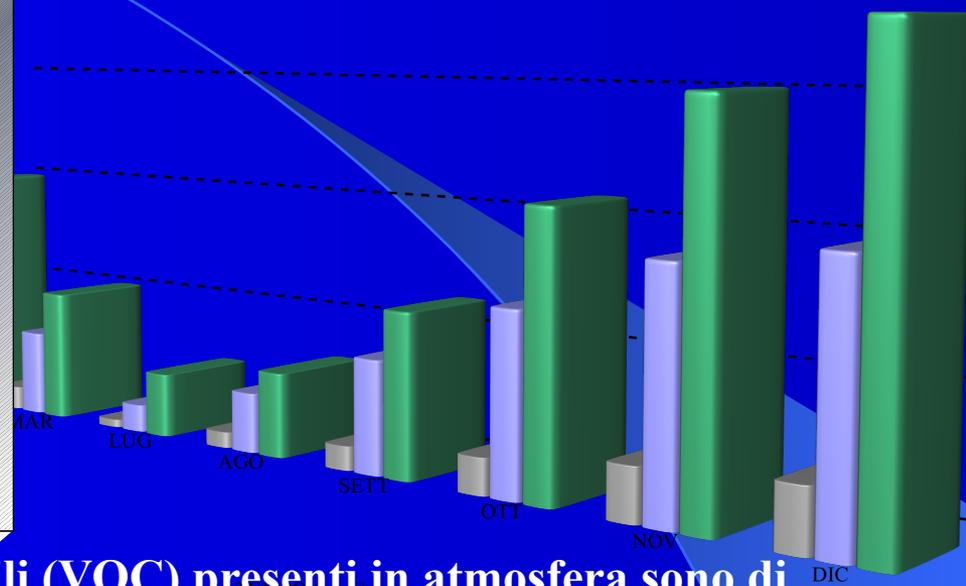
Scheme 1



VOC a Milano e hinterland (campagna primaverile)



Benzene, Toluene - MILAN, VIA JUVARA 2000



Solo il 10% dei composti organici volatili (VOC) presenti in atmosfera sono di origine antropogenica[1] ma in aree urbane le loro concentrazioni possono essere predominanti. I composti aromatici monociclici rappresentano il 10-20 % dei VOC presenti in area urbana ed il toluene rappresenta il più abbondante dei composti aromatici monociclici in atmosfera [3].

[1] Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmermann, P., A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* 100, 8873-8892, 1995.

[3] Jeffries, H.E. Photochemical Air Pollution in H.B. Singh (eds), *Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere*. Van Nostrand Reinhold: New York (1995).

Benzene.

By the reaction of benzene with the OH radical, the measured molar yields of products are presented in the following table

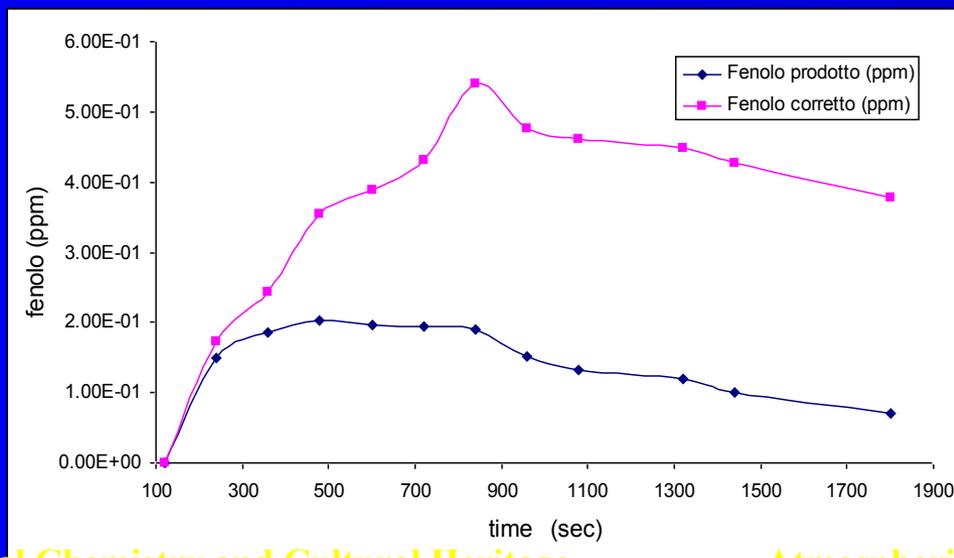
products	yield	techniques
glyoxal	0.16 ± 0.09	FT-IR
	0.147 ± 0.06	HPLC-MS
phenol	0.29 ± 0.1	FT-IR
o-nitro phenol	0.071 ± 0.02	FT-IR
nitro benzene	0.05 ± 0.001	GC-MS
1-2 benzenediol	0.038 ± 0.001	GC-MS
1-4 benzenediol	0.014 ± 0.003	GC-MS

$$k_{\text{OH benzene}} = 1.23 \times 10^{-12}$$
$$k_{\text{OH fenolo}} = 2.63 \times 10^{-11}$$
$$[\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}]$$

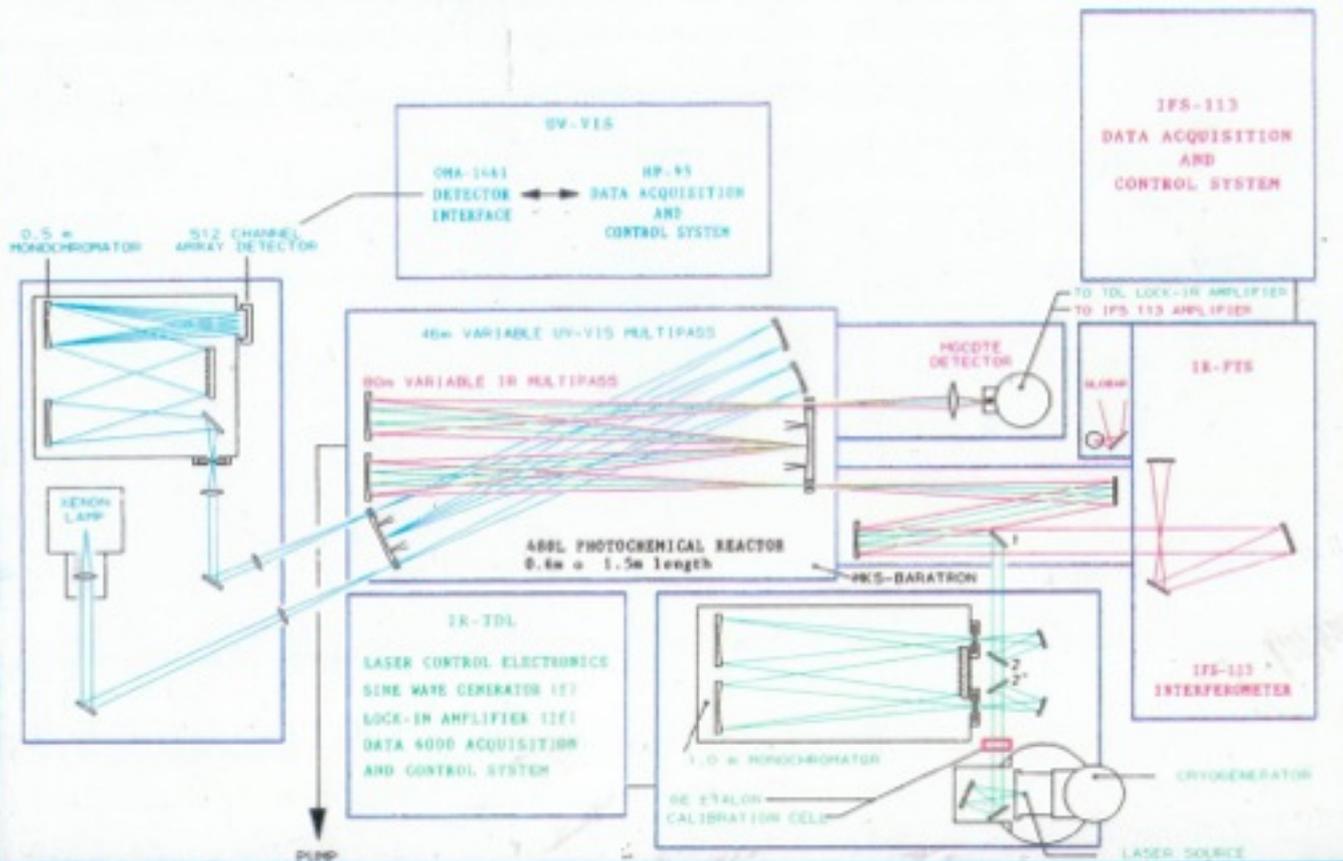
only the products with yield ≥ 0.01 are reported

For the phenol the value reported is corrected for the secondary reaction with OH according to the procedure described in [1] (original value 0.06 ± 0.02)

[1] Meagher, R., M. McIntosh, M. Hurley and T. Wallington. *International J. Chem.Kinet.*, 1997, 29, 619.

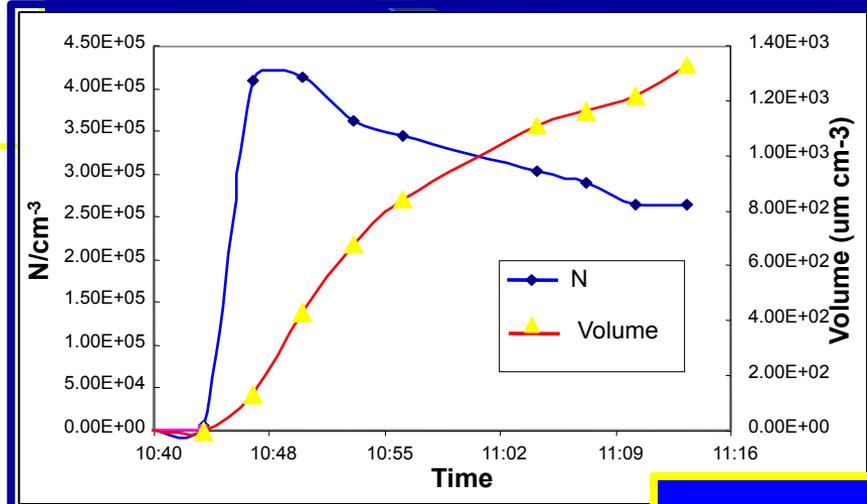
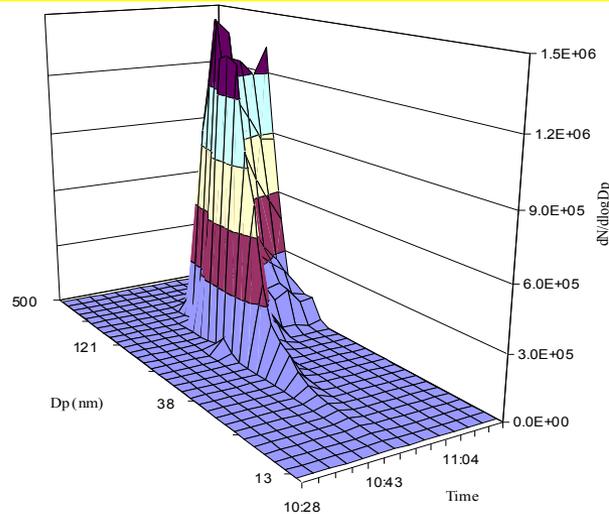
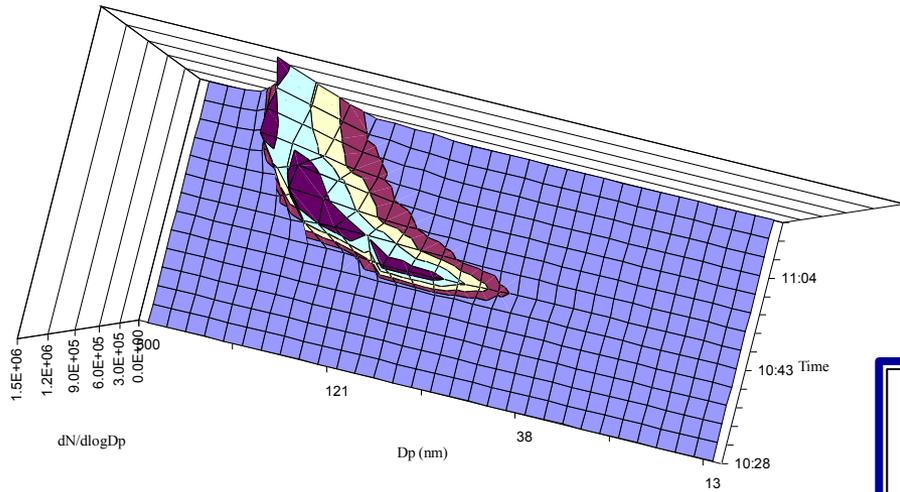


JRC-ISPRA • STUDIES OF ATMOSPHERIC CHEMISTRY
REACTION CHAMBER INSTRUMENTED WITH ANALYTICAL SPECTROSCOPIC TECHNIQUES

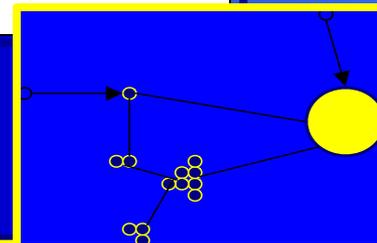


Benzene \longrightarrow Aerosol ?

Numerical and volumetric evaluation of the particles produced by photo-oxidation reactions will be carried out with a Differential Mobility Analyzer (DMA).



Nucleation
coagulation



The OH and benzene reactions with the reaction products and the relative reaction mechanism hypotheses have been studied, the potential of benzene towards particulate production being reported to be nil [1]. On the contrary our data show it to have a marked capacity for particulate production, the path being first through compounds like phenol and then through nitrophenols and di-nitrophenols.

[1] Pandis, Seinfeld, Atmos. Environ, 27A, 2403-2416, 1992

Toluene:

By the reaction of toluene with the OH radical, the measured in gas phase products are presented in the following table

In the reaction between OH and toluene only 49.1% of the total reacted mass was identified, including benzaldehyde, cresols, nitrotoluene isomers and ring breaking products

$$k_{\text{OH toluene}} = 5.96 \times 10^{-12}$$
$$k_{\text{OH benzaldehyde}} = 1.29 \times 10^{-11}$$
$$[\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ sec}^{-1}]$$

glyoxal	0.082 ± 0.05	HPLC-MS
methylglyoxal	0.031 ± 0.02	HPLC-MS
benzaldehyde	0.07 ± 0.012	FT-IR
	0.077 ± 0.01	HPLC-MS
p-nitro toluene	0.03 ± 0.01	GC-MS
o-nitro phenol	0.003 ± 0.002	GC-MS

Traces of:

p-cresol

o-cresol

p-nitro phenol

methyl nitro phenol isomers

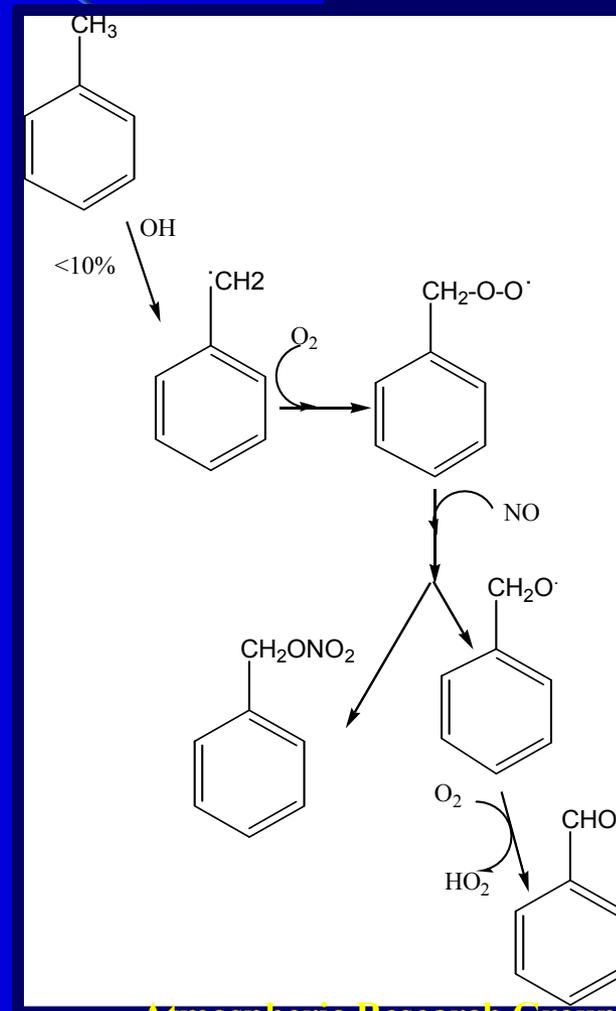
di-nitro methyl phenol isomers

hydroxy-nitro benzaldehyde isomers

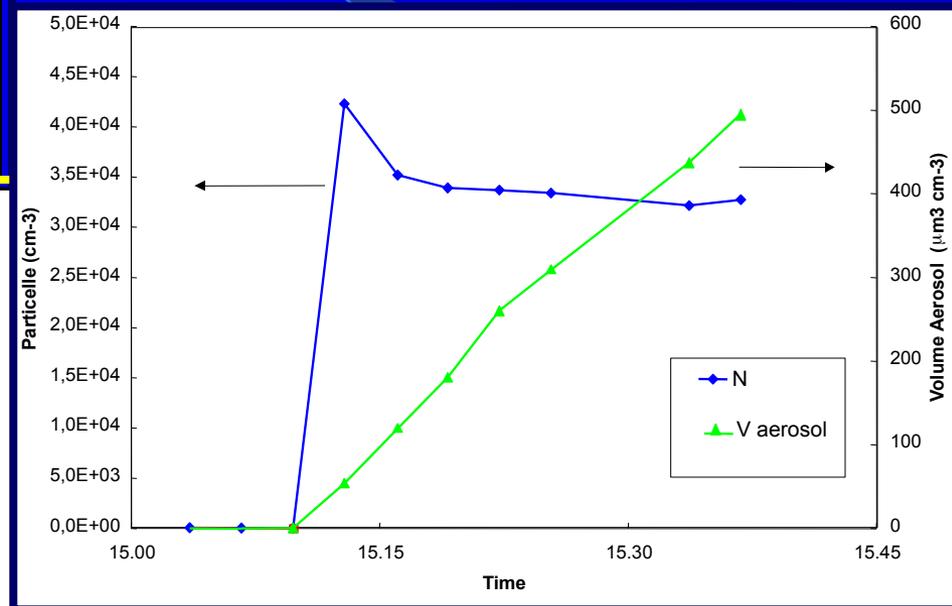
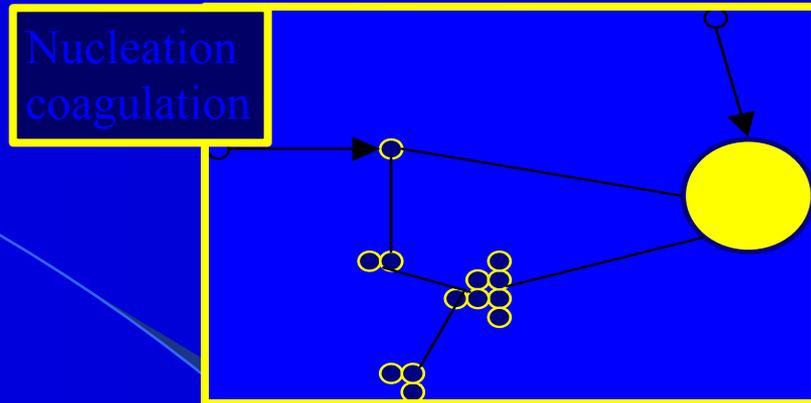
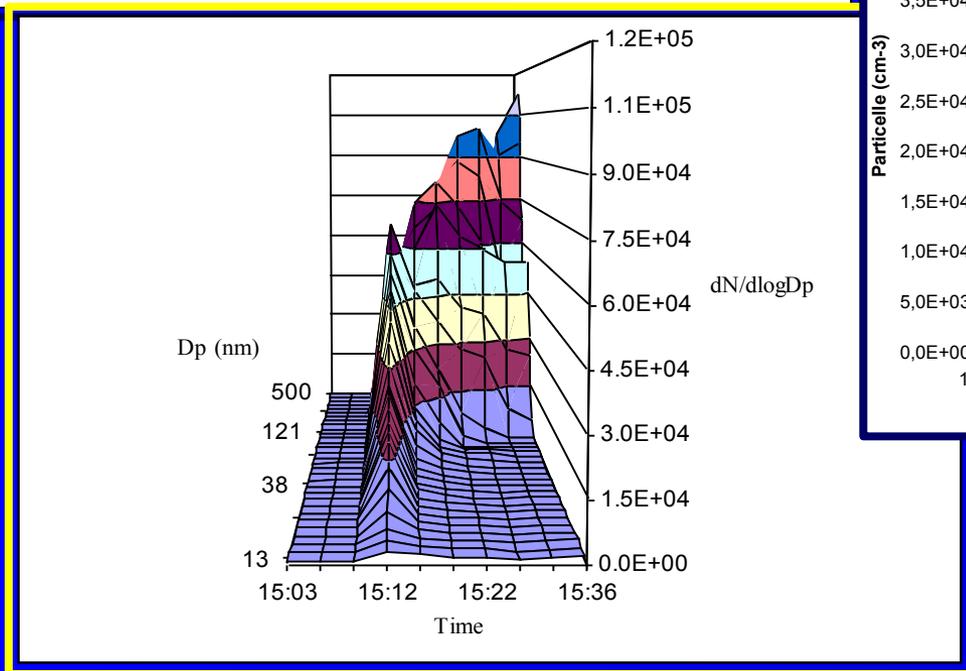
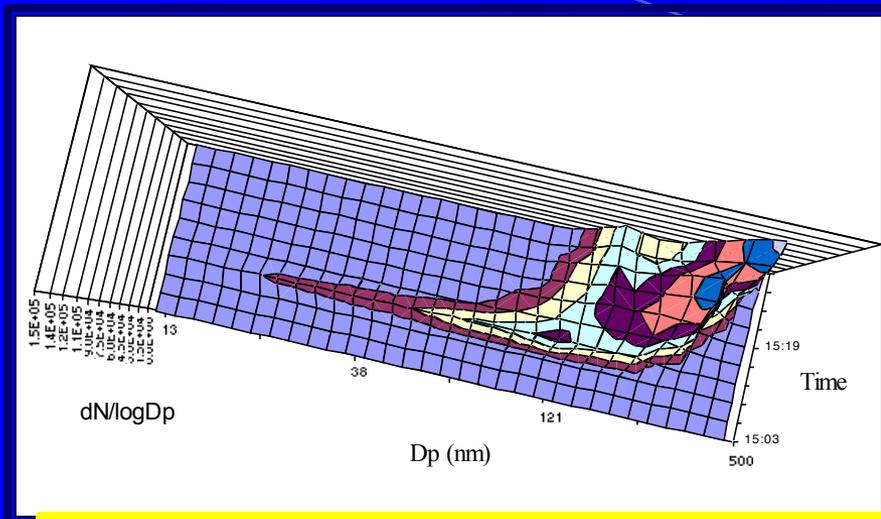
2-5 di-hydroxi benzaldehyde

2-methyl-hydroquinone

2-methyl resorcinol



Toluene → Aerosol ?



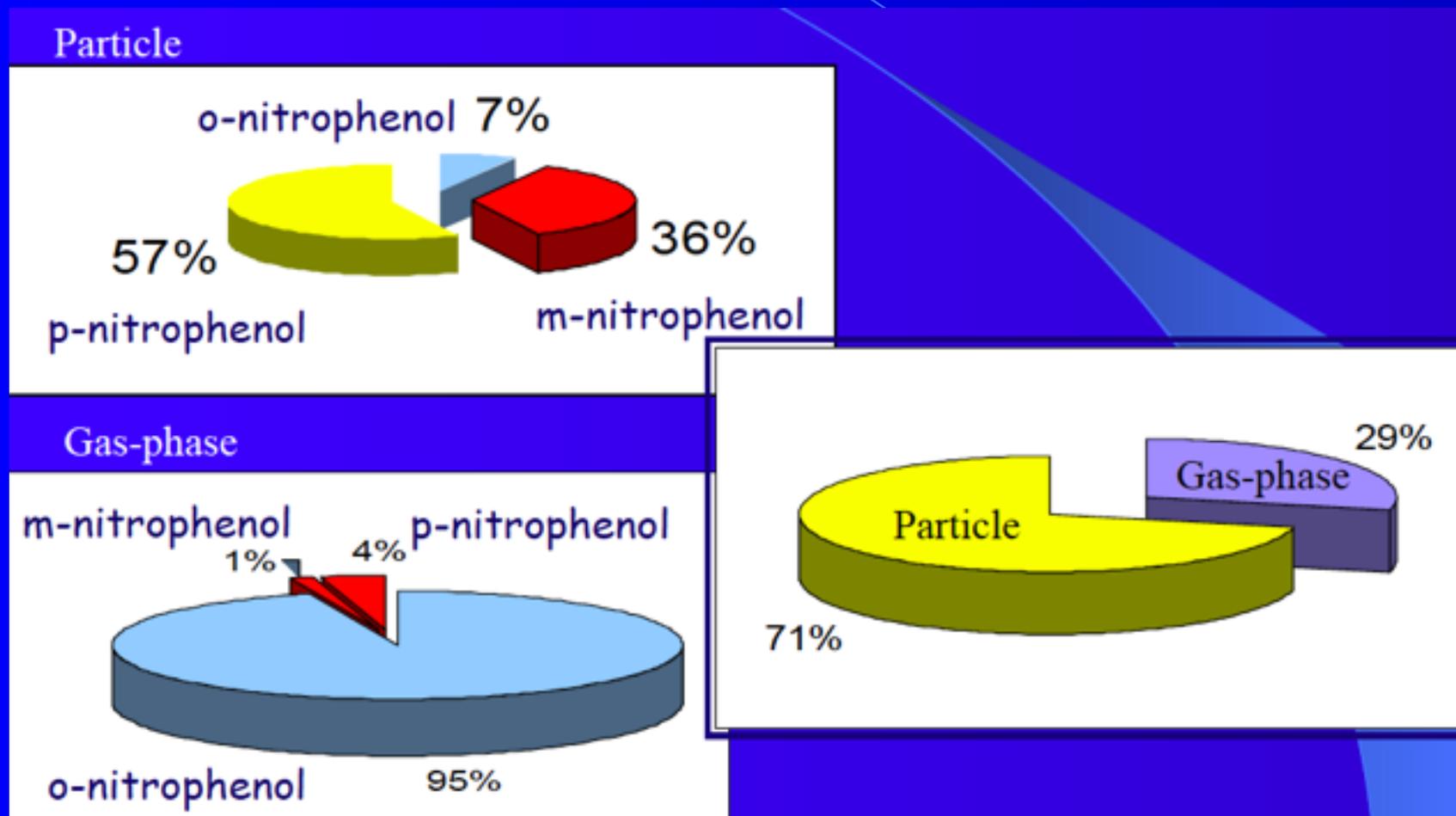
For toluene it is known that it has potential for particulate production [1], determining compounds like the furanes and substituted furanes, apart from the retention products of the mono- and bi-substituted aromatic ring that account for about 30 % of the sampled particle sampling.

[1] H.J.L. Forstern, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, Environ. Sci. Technol., 31, 1345-1358, 1997.



Yields of gas phase and aerosol products of the OH-initiated oxidation of benzene in the presence of NO_x were measured. The yields determined of the primary products phenol (29±10%) from benzene within the uncertainty limits, in agreement with previous studies.

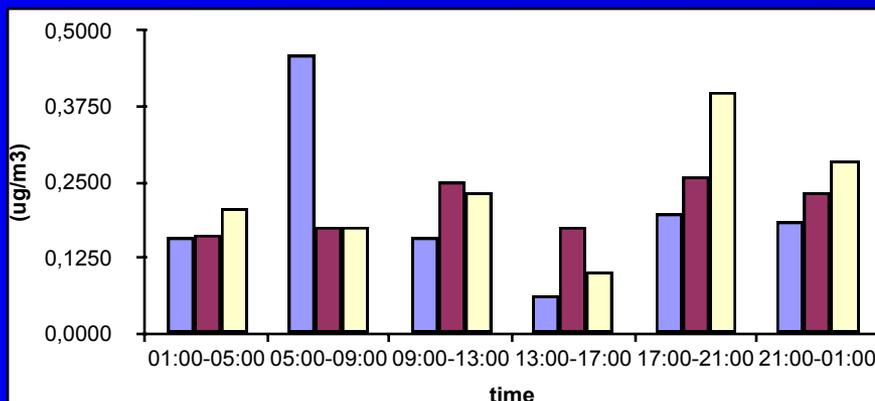
Ring-retaining products were measured in the particle phase where they accounted for 9% of the mass of the particulate under the conditions applied.



Phen and nitrophenols mean concentration pattern in working days (5 -25 July 1999 campaign Milan) [1,2]

Time	Phenol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	4-nitrophenol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	2-nitrophenol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
01:00 – 05:00	0,161±0,191	0,162±0,050	0,207±0,081
05:00 – 09:00	0,462±0,135	0,176±0,060	0,177±0,113
09:00 – 13:00	0,161±0,020	0,252±0,056	0,233±0,139
13:00 – 17:00	0,065±0,069	0,175±0,089	0,101±0,018
17:00 – 21:00	0,199±0,141	0,259±0,075	0,397±0,135
21:00 – 01:00	0,188±0,186	0,235±0,119	0,285±0,119

- Phenol
- 4-nitrophenol
- 2-nitrophenol



05:00-09:00 emission

09:00-17:00 emission with phenol/OH reaction

17:00-05:00 emission with phenol/NO₃ reaction

Phenol, 4-nitrophenol and 2-nitrophenol showed maximum values in the morning and during the night, minimum values were observed in the afternoon.

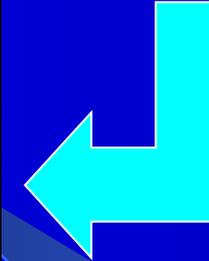
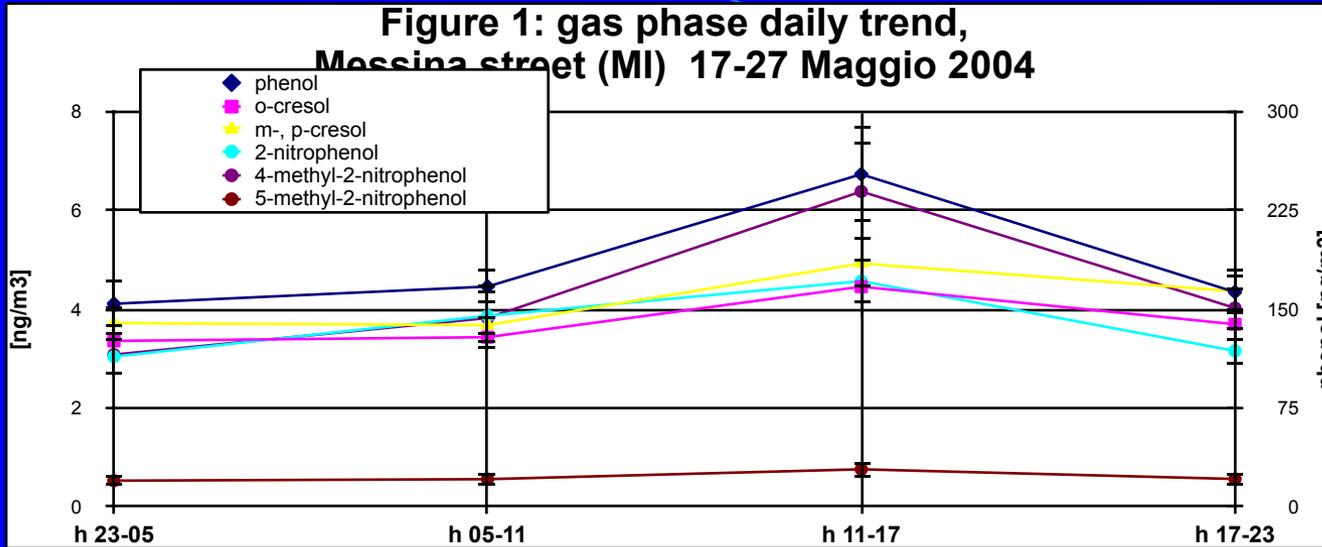
[1] Bolzacchini, E.,*Belloli, R., Barletta, B., Meinardi, S., Orlandi, M., Rindone, B., *Determination of toxic nitrophenols in the atmosphere by high performance liquid chromatography J Chromatogr. A*, 1999, 846, 277-281.

[2] E. Bolzacchini*, R. Belloli[♦], L. Clerici[°], B. Rindone, G. Sesana[°], V. Librando, Nitrophenols in the atmosphere and rainwater, 219[°] National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, CA, 26-30 marzo 2000, (Personal Communication).

Nitrofenoli e Cresoli in fase gassosa

Nitrofenoli e Cresoli

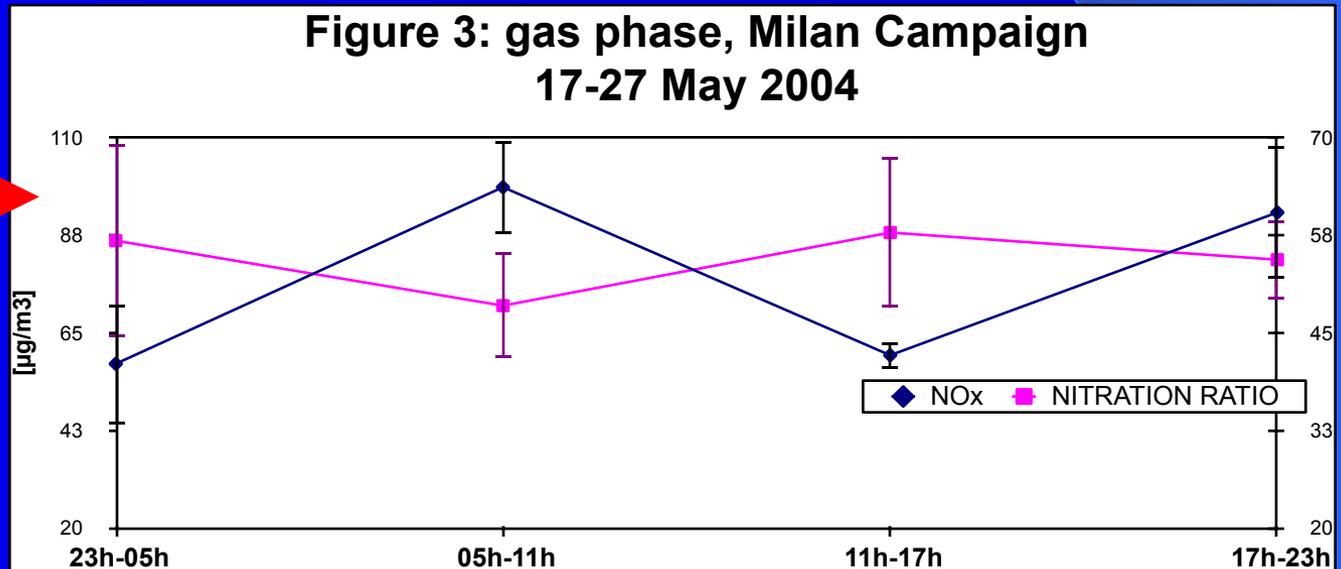
Giorno tipo



Nitrofenoli e Cresoli

Andamento in funzione del rapporto di nitrificazione:

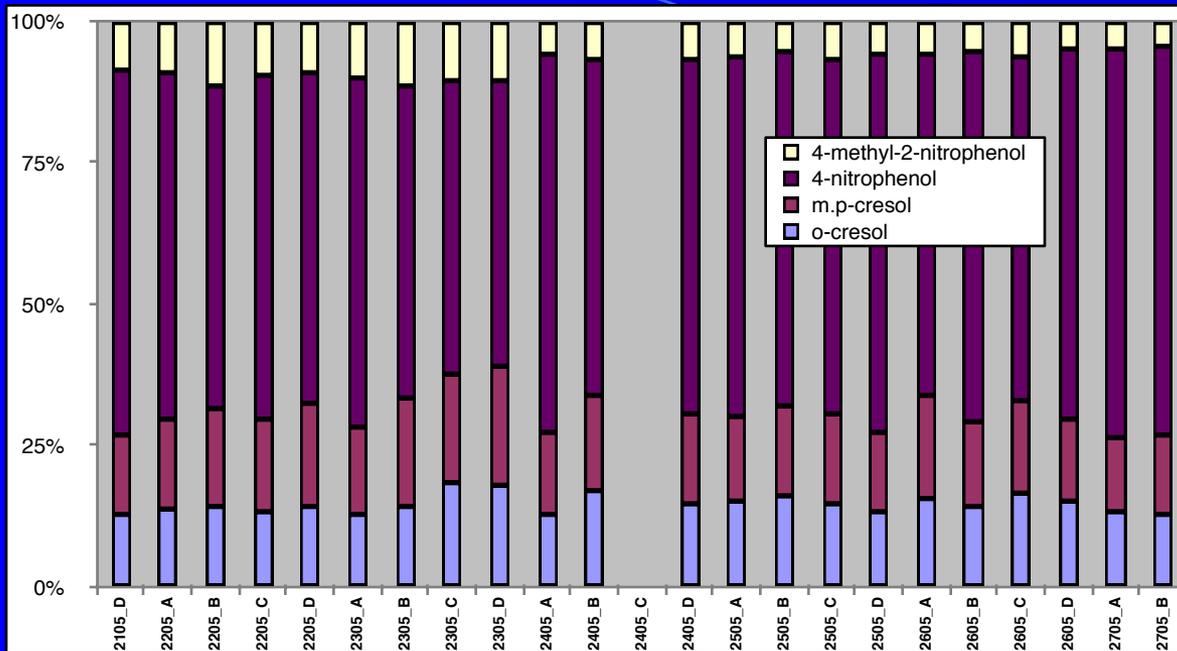
$$\frac{[\text{phenol}]}{([\text{4-nitrophenol}] + [\text{2-nitrophenol}])}$$



Nitrofenoli e Cresoli in fase Particolata

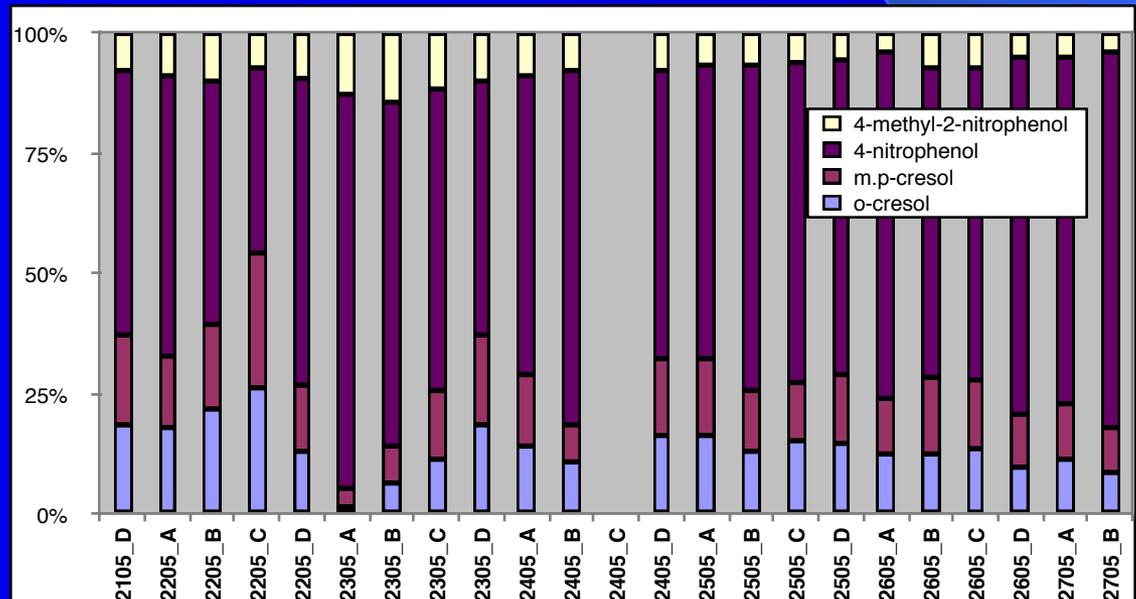
Contributo % dei vari composti rilevati nel PM_{10} e nel $PM_{2,5}$ durante il campionamento in funzione delle varie fasce orarie:

A, dalle 23 alle 05h
B, dalle 05 alle 11h
C, dalle 11 alle 17h
D, dalle 17 alle 23h



PM_{10}

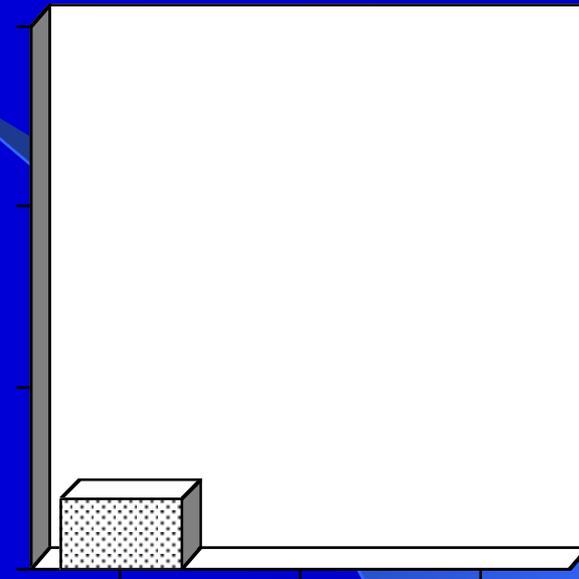
$PM_{2,5}$



Quantificazione del danno molecolare

Per una valutazione del danno che il BaP rilasciato dal PM può recare a livello delle vie respiratorie, la formazione di BPDE-DNA è stata studiata in vitro con la linea cellulare umana A549

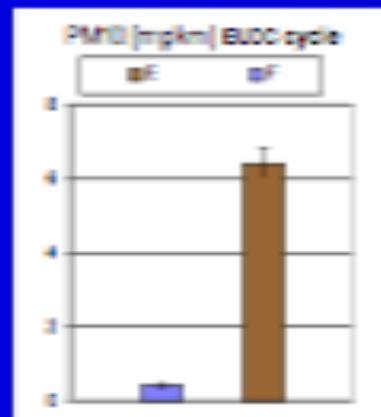
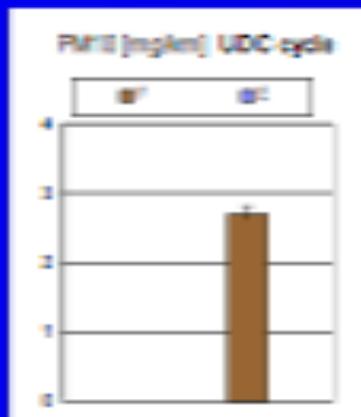
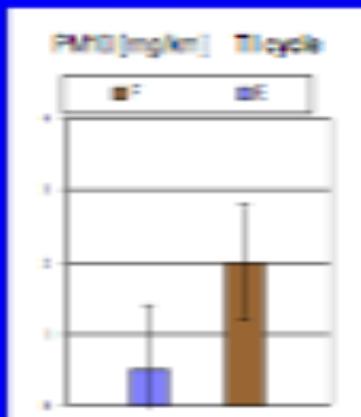
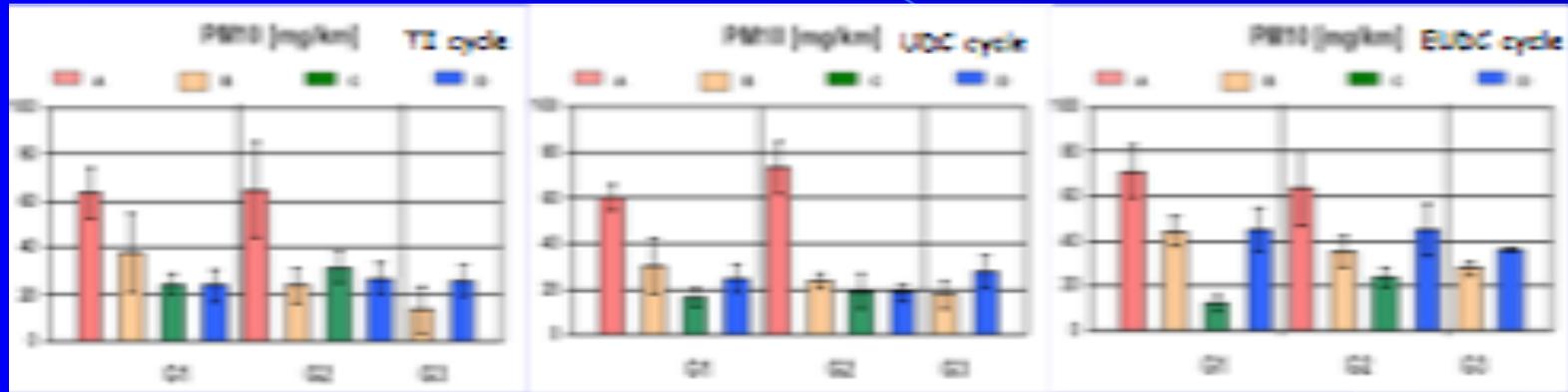
Il numero di addotti trovati è proporzionale alla dose di B[a]P cui le cellule sono state esposte



La dose minore di B[a]P è comparabile alla quantità di BaP trovata sui filtri PM_{2,5} invernali di Via Messina a Milano (e meno della metà di quella rilevata durante episodi acuti di dicembre 2001, gennaio 2002).



Emissioni PM10 autoveicoli testati



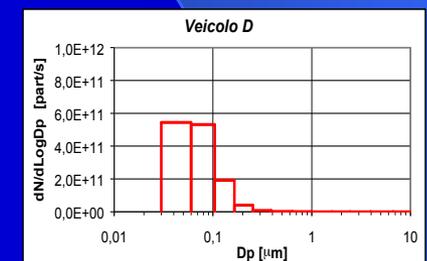
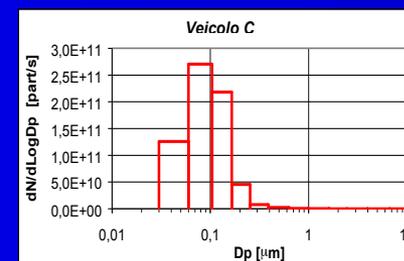
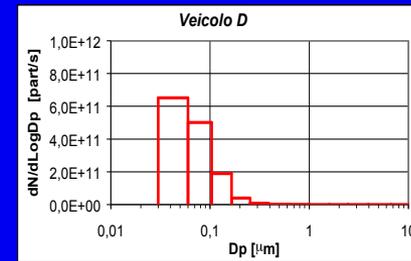
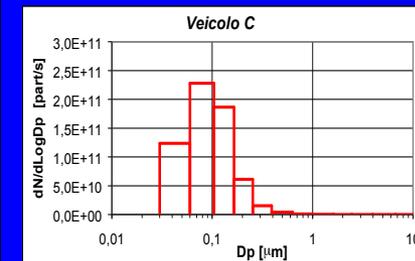
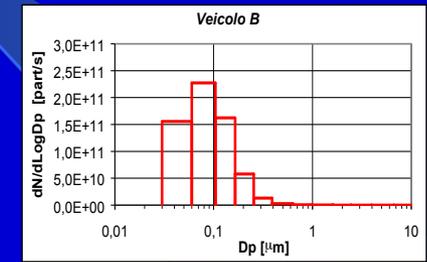
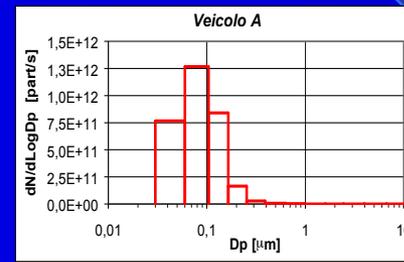
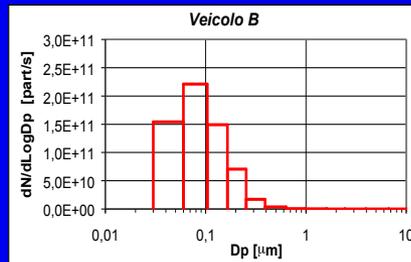
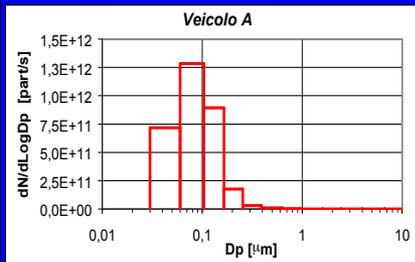
PM10 emissions (mg/km) for diesel vehicles (A, B, C, D) and gasoline (E, F)

Vehicle	A	B	C	D	E	F
Type of car	Fiat Punto TD	Alfa Romeo 156 1.9 JTD	Alfa Romeo 147 1.9 JTD	Fiat Ducato 14 (van)	Fiat Stilo 1.6	Fiat Tipo 1.4
Homologation level	Diesel EURO I	Diesel EURO II	Diesel EURO III	Diesel EURO II	Gasoline Euro IV	Gasoline EURO I
Fuel	diesel	diesel	diesel	diesel	gasoline	gasoline
Catalytic convertor	NO	YES	YES	YES	YES (TWC = three way convertor)	NO

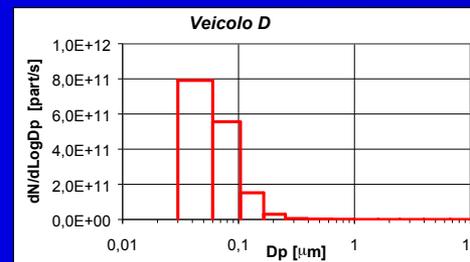
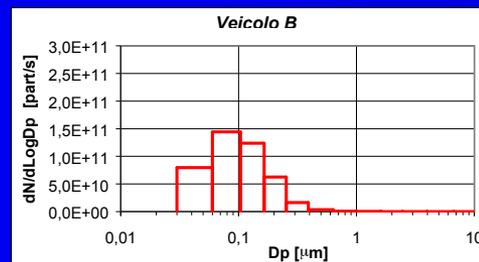
Distribuzioni dimensionali del PM10 per il ciclo TI veicoli diesel

GASOLIO CONVENZIONALE

GASOLIO ULSD 50

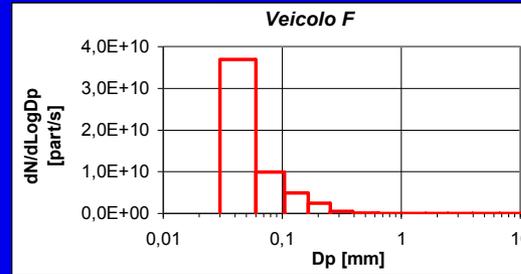
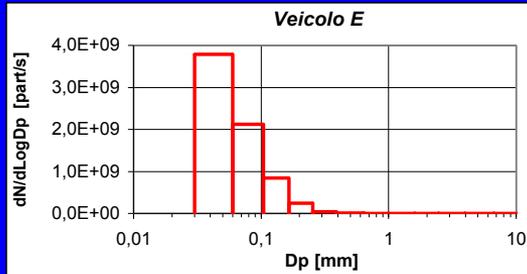


GASOLIO ULSD 10

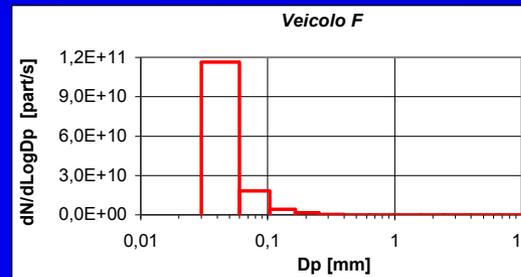
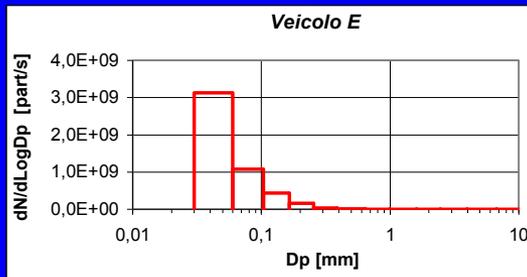


Vehicle	A	B	C	D	E	F
Type of car	Fiat Punto TD	Alfa Romeo 156 1.9 JTD	Alfa Romeo 147 1.9 JTD	Fiat Ducato 14 (van)	Fiat Stilo 1.6	Fiat Tipo 1.4
Homologation level	Diesel EURO I	Diesel EURO II	Diesel EURO III	Diesel EURO II	Gasoline Euro IV	Gasoline EURO I
Fuel	diesel	diesel	diesel	diesel	gasoline	gasoline
Catalytic convertor	NO	YES	YES	YES	YES (TWC = three way convertor)	NO

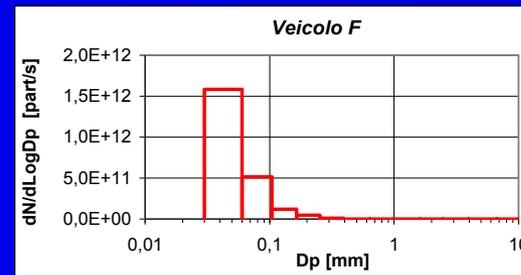
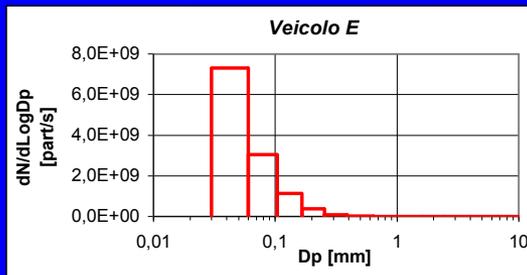
CICLO TI



CICLO UDC



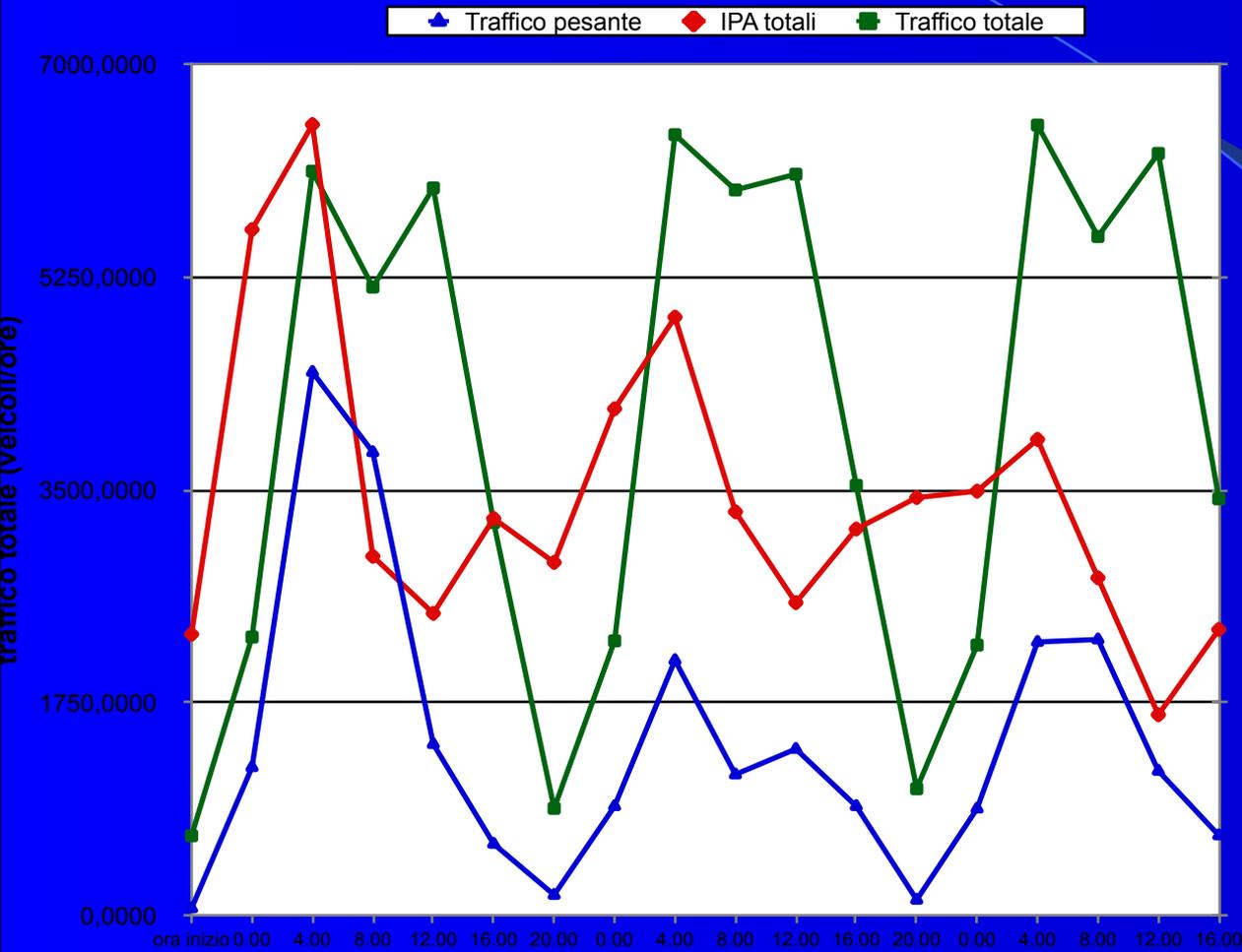
CICLO EUDC



**Distribuzioni dimensionali
del PM10
veicoli a benzina**

SORGENTI E QUALITA' DEL PARTICOLATO

CAMPIONAMENTO CON FREQUENZA DI 4 ORE DICEMBRE 2001



Traffico totale: due massimi
(8.00-12.00, 16.00-20.00)

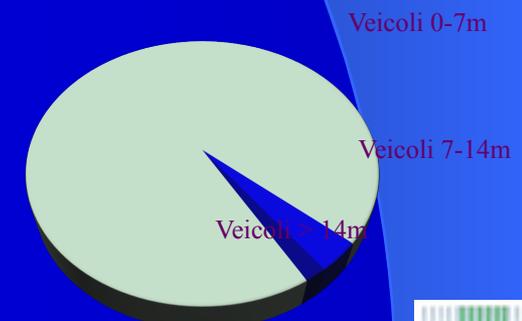
Traffico pesante (diesel): un
massimo (8.00-12.00)

IPA totali: un massimo
(8.00-12.00)

Gli IPA nel particolato
derivano

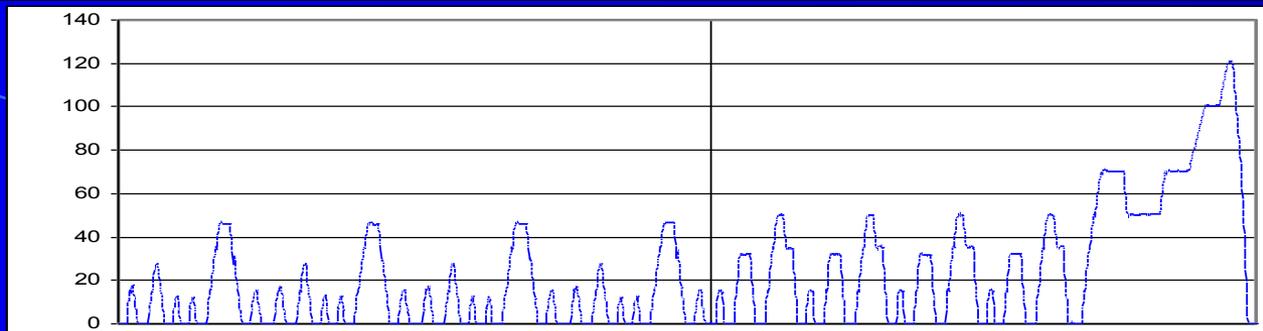
soprattutto dalle emissioni da
traffico pesante

Composizione del traffico
a Milano in Dicembre
dati della centralina di via Senato

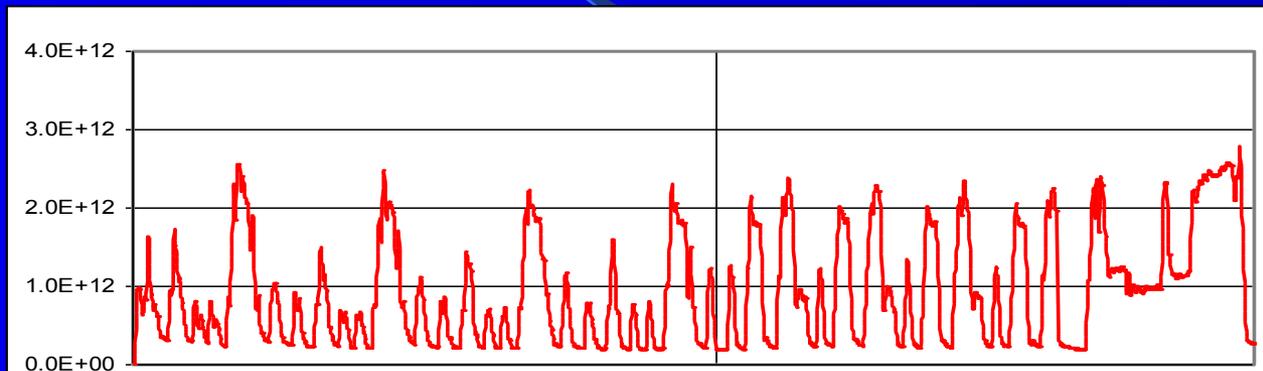


**Ciclo di guida appositamente studiato
per l'area milanese
Misto Urbano/Extraurbano**

VELOCITA
[Km/h]

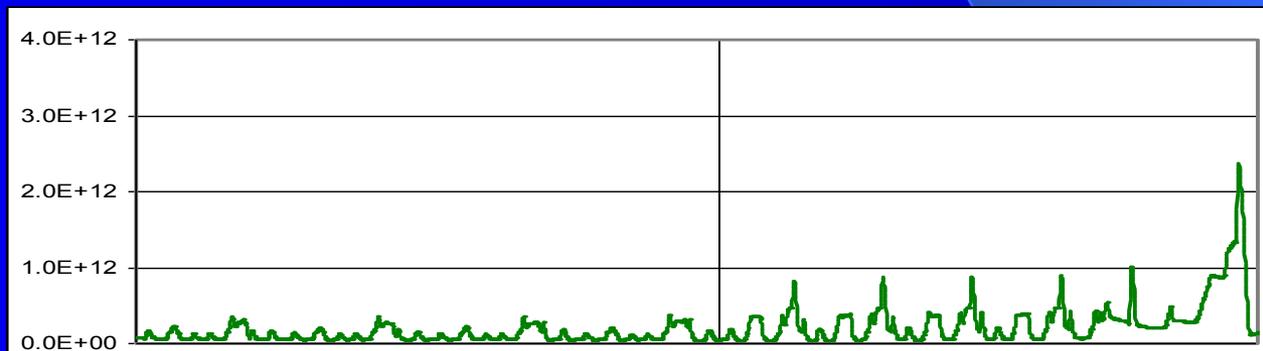


Diesel
EURO1
 PM_{10} [N/s]

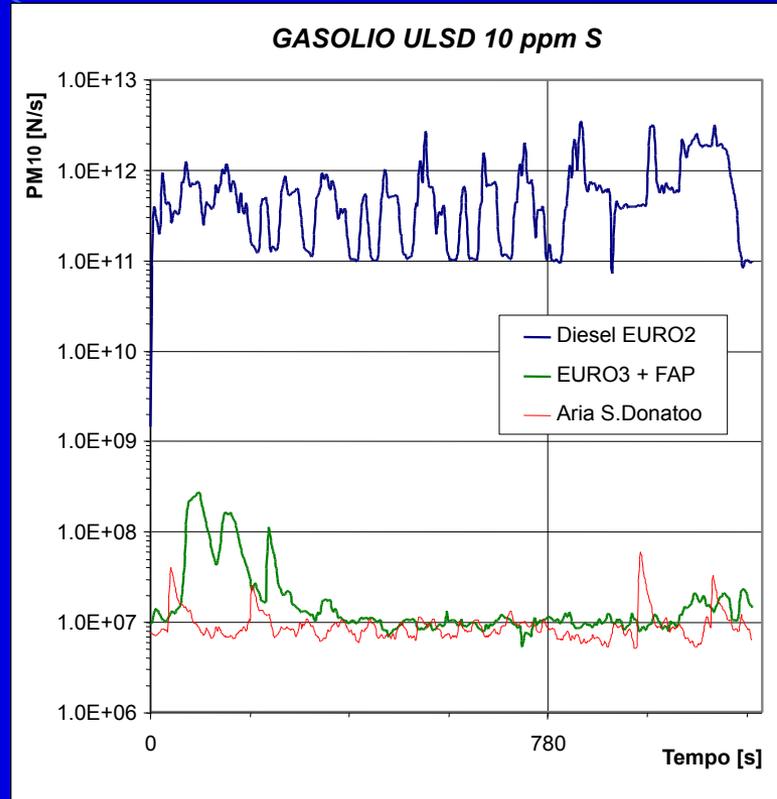
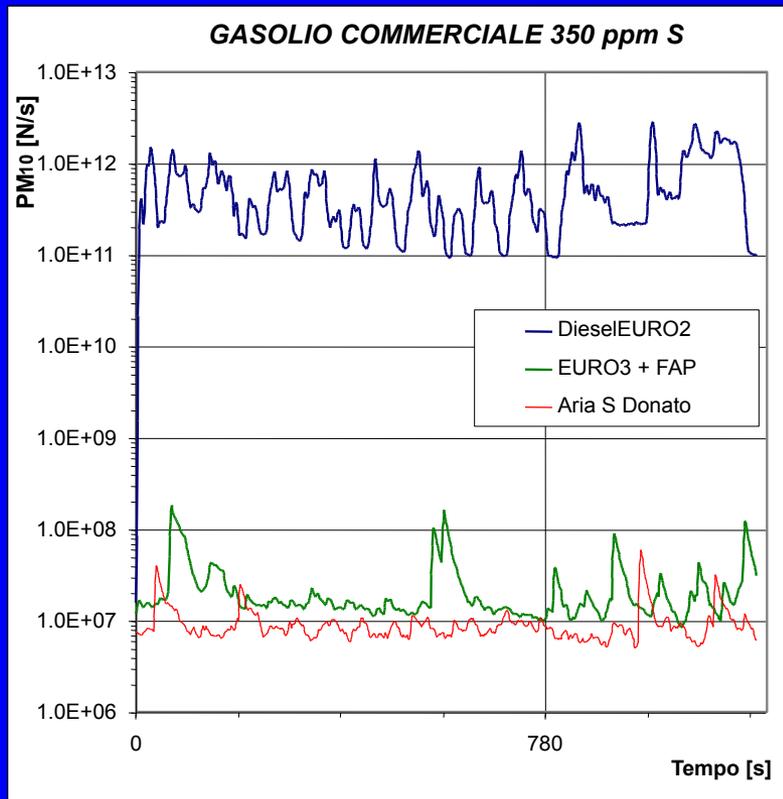
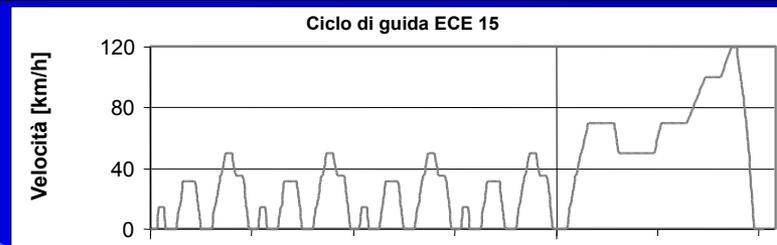
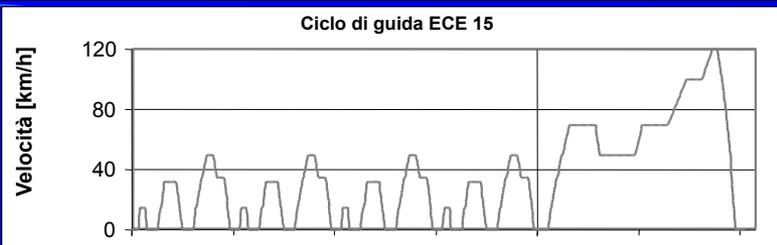


Gasolio con 350 ppm di zolfo

Diesel
EURO2
 PM_{10} [N/s]



Stazione Sperimentale Combustibili: F. Avella, D. Faedo



Stazione Sperimentale Combustibili: F. Avella, D. Faedo

PARTICOLATO TUNNEL

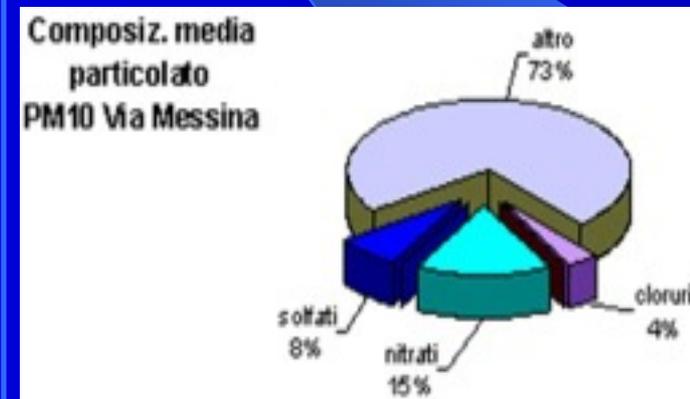
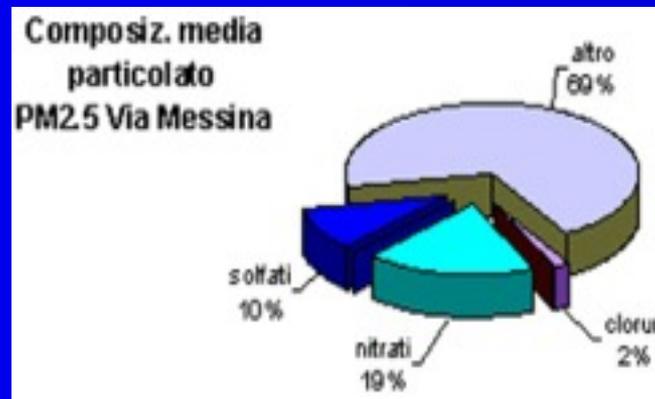
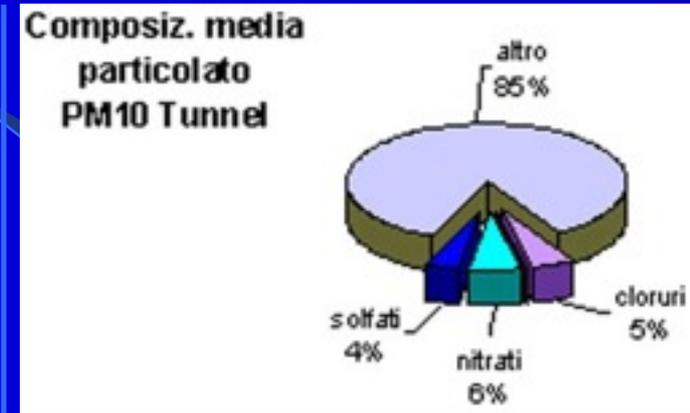
Il 48% del PM_{10} è costituito da particelle fini ($d_{ae} < 2.5\mu m$), percentuale inferiore a Via Messina → **RISOSPENSIONE** ed effetto NaCl

Composizione chimica particolato nel tunnel

Gli anioni inorganici
rappresentano una
percentuale del
particolato inferiore a
Via Messina (circa la
metà)



**Necessità di
fotochimica per la
formazione degli ioni**



$(SO_4^{2-} + NO_3^-)$ 11% nel tunnel < $(SO_4^{2-} + NO_3^-)$ 26% in Via Messina

Percentuali medie tra $PM_{2.5}$ e PM_{10}

EMISSIONI DI PARTICOLATO DAGLI AUTOVEICOLI

Maggiori emissioni di particolato per i veicoli diesel (autoveicolo EURO I e furgone) rispetto ai benzina

Le percentuali di NO_3^- e SO_4^{2-} nei cicli TI e UDC sono minori rispetto all'atmosfera urbana (Via Messina → diverse fonti concomitanti)

Fonte veicolare:

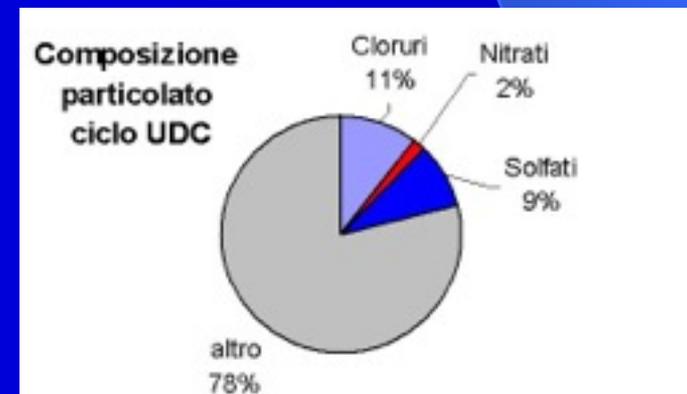
Confronto con tunnel

◆ NO_3^- : concentrazioni maggiori nel tunnel → alte temperature (in media 40°C) nel punto di prelievo dei gas di scarico

◆ SO_4^{2-} : concentrazioni maggiori nei filtri SSC



veloci reazioni di ossidazione di SO_2 già all'interno dei tubi di scappamento



SITI CAMPIONAMENTO PARTICOLATO ATMOSFERICO

MILANO

AREA URBANA

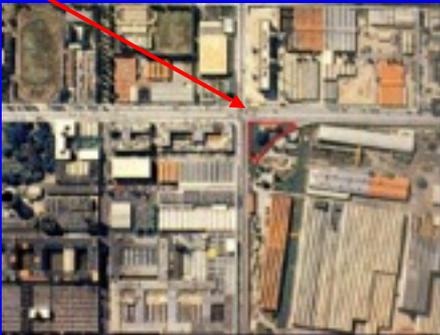
MONITORAGGIO GIORNALIERO PM10 , PM2.5 e PM1 (da Nov 2005 anche

PM1)
- Via Messina (dal 1999 fino a Marzo 2005, in collaborazione con ARPA)

- Viale Sarca (da Aprile 2005). **SUPERSITO MONITORAGGIO INQUINAMENTO**

ATMOSFERICO

Zona Milano Greco Pirelli- angolo Viale Sarca-Viale Chiese



Torre in restauro per laboratorio monitoraggio atmosferico



Campionamento giornaliero PM10, PM2.5, PM1



Campagne di intercalibrazione strumentale
(progetto SITECOS-PARFIL)



Campionamento fase gas + particolato

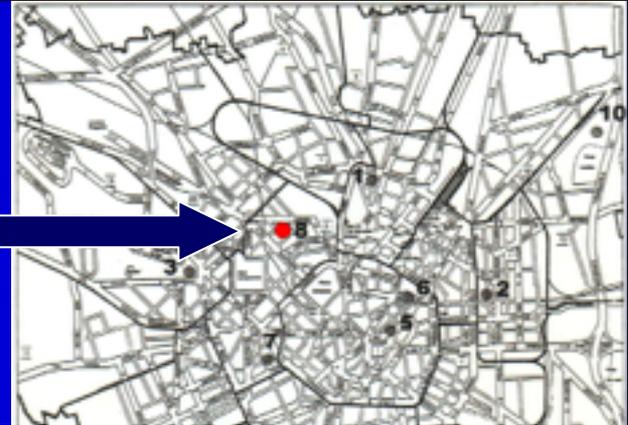


Pallone aerostatico per profili verticali

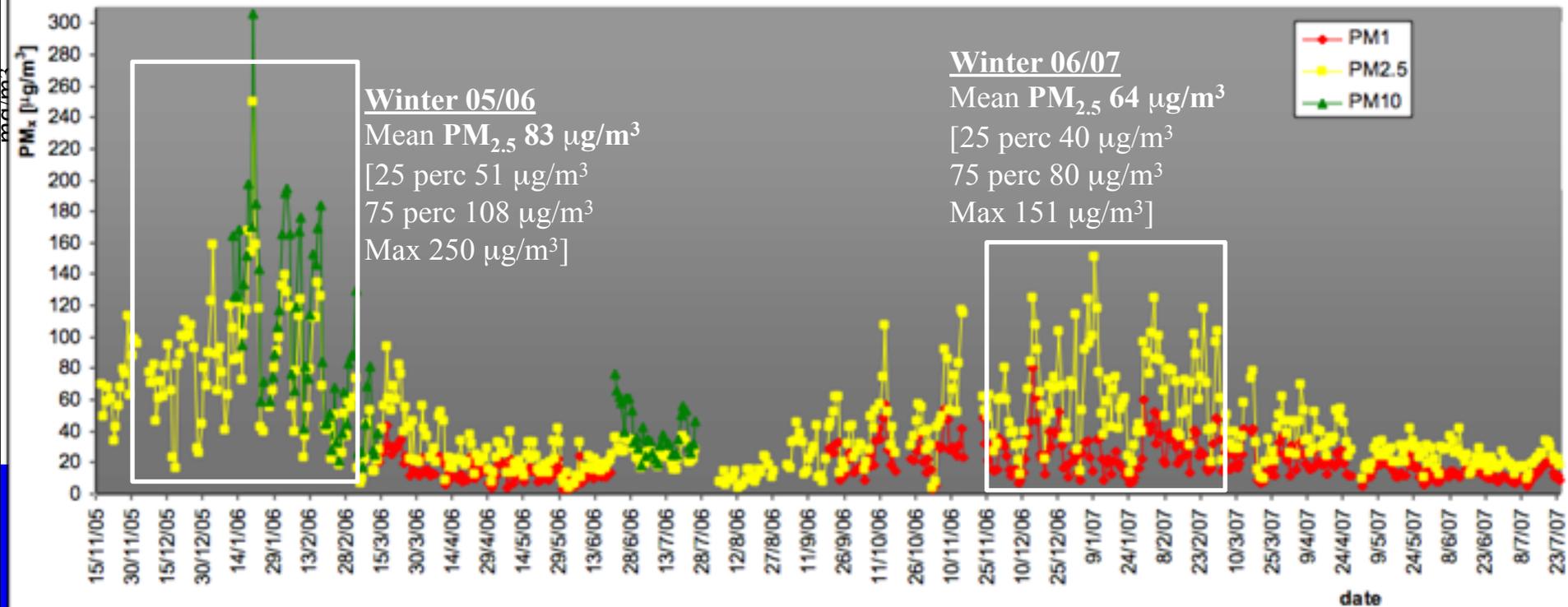
MILAN URBAN AREA

Representative site of background atmospheric pollution levels for the Milan urban area (Messina street 1999-2005 in collaboratio with ARPAL; Torre Sarca from November 2005 - UNIMIB)

PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ daily samples (Gravimetric sampling LVS. 38.33 l/min).



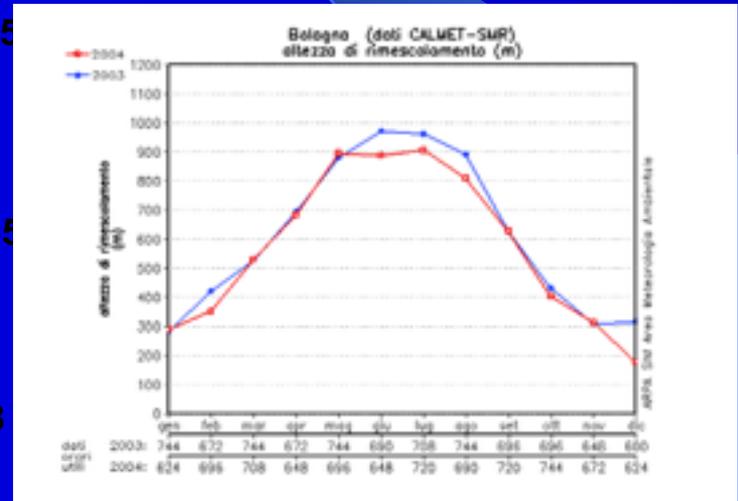
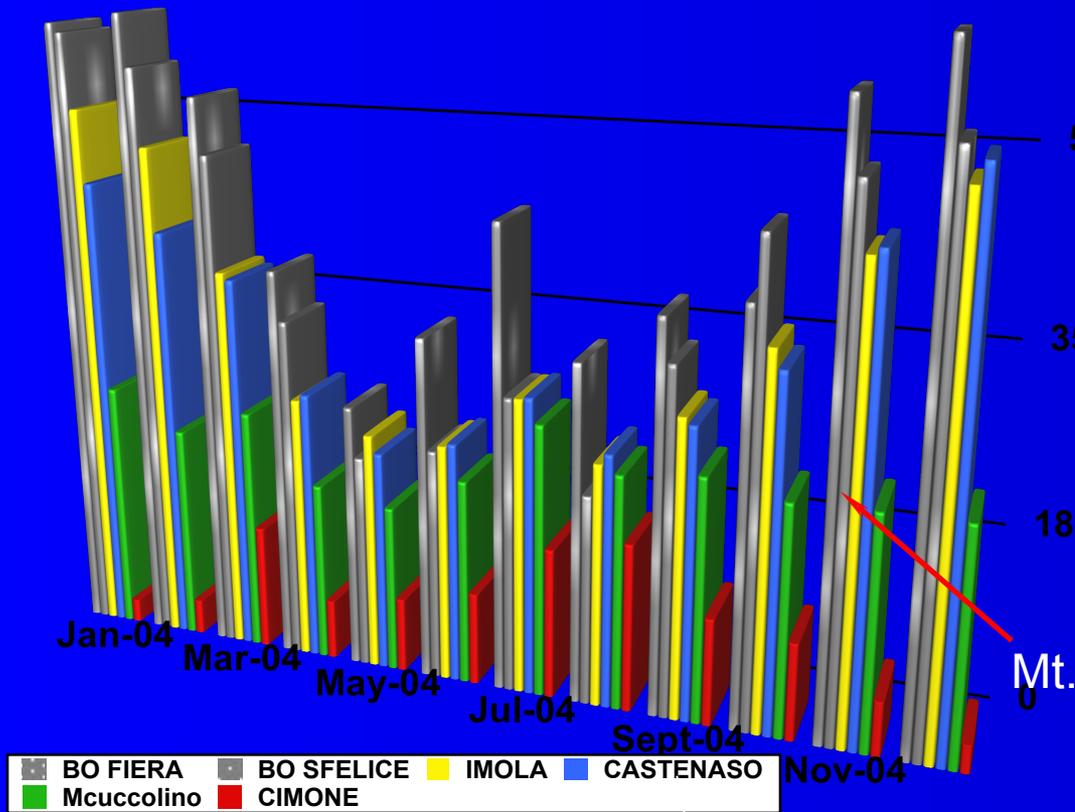
PM daily concentration at Torre Sarca site (Nov. 2005 - July 2007)



PM10 in Provincia di Bologna (medie mensili 2004)

Siti urbani (pianura): minimi estivi e massimi invernali

Siti in quota: valori inferiori e deboli variazioni stagionali



Mt. CIMONE (2165 m slm)

184 m slm

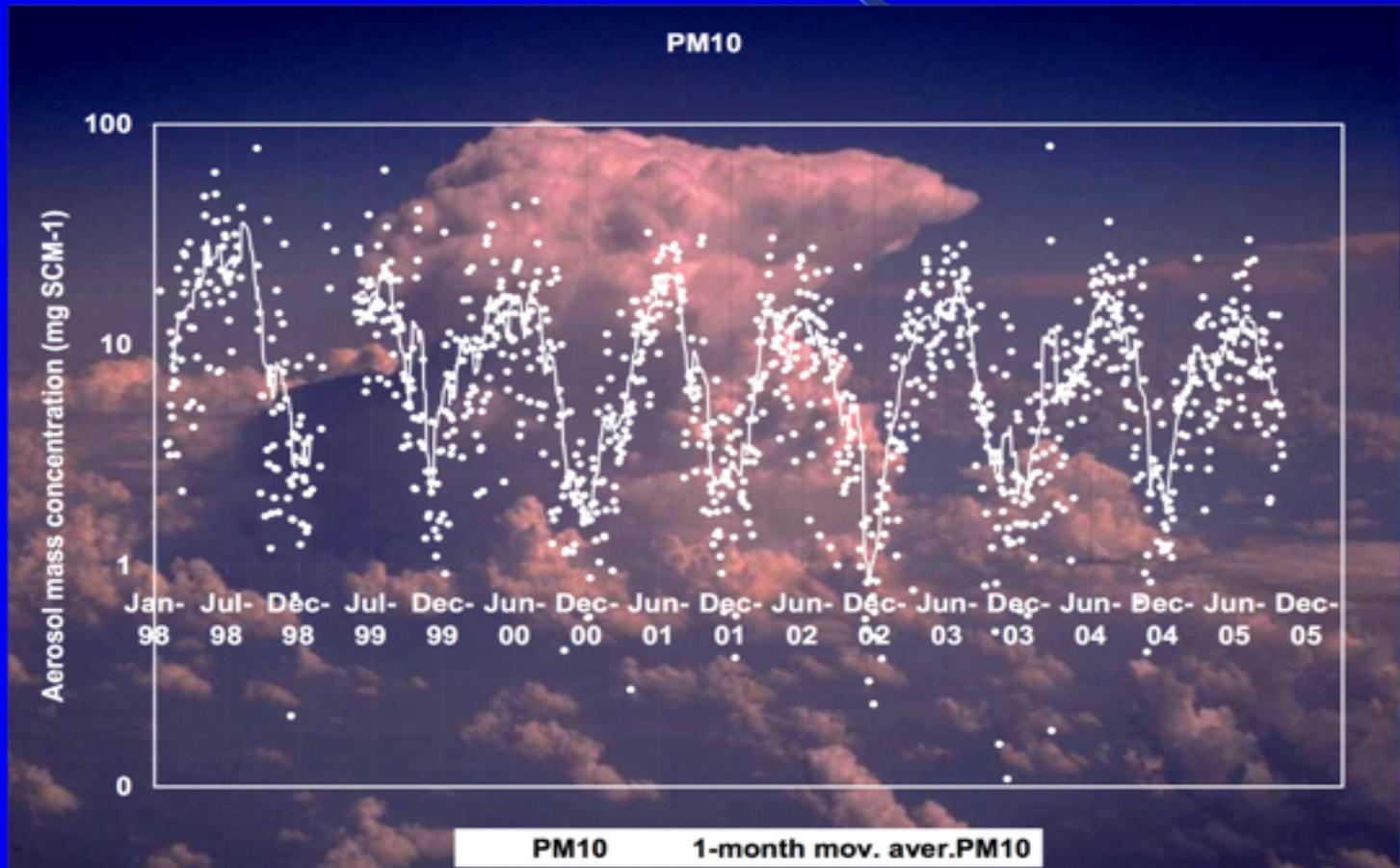
Prof. Laura Tositti

CIMONE (2165 m slm)

LA SERIE DI DATI DI PM10 DI MONTE CIMONE
COPRE OLTRE 8 ANNI DI DATI

SAHARAN DUST

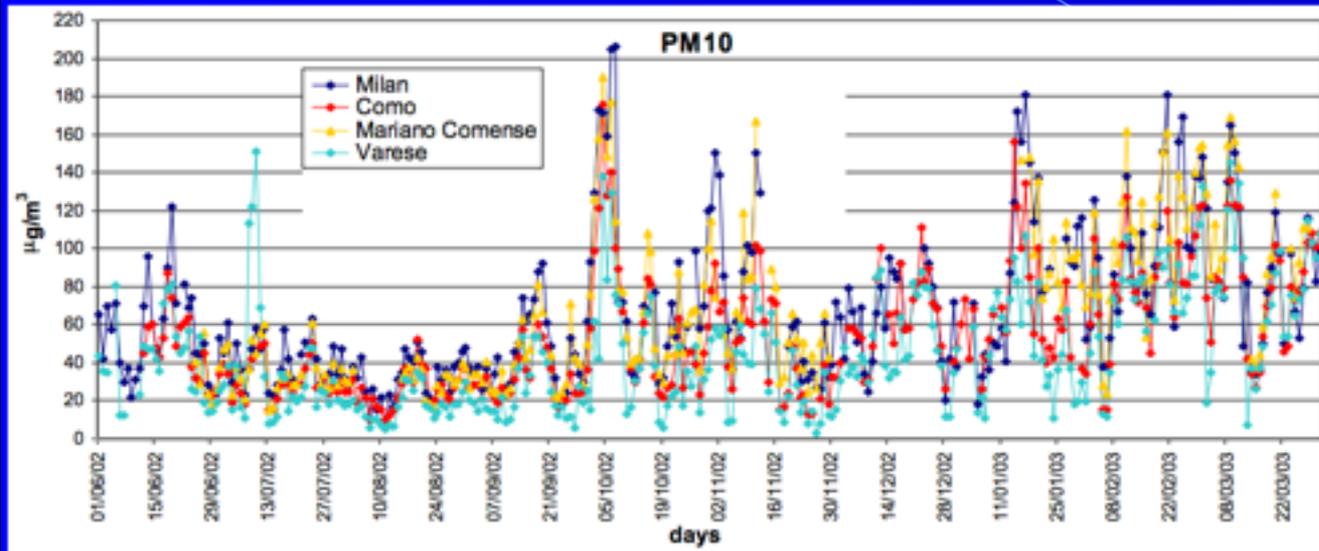
Prof. Laura Tositti



Concentrazioni PM10 in diversi siti della Lombardia

Risultati campionamento gravimetrico, Giugno 2002 – Aprile 2003

siti appartenenti alla zona critica per inquinamento atmosferico (D.G.R. 19/11/01)



inquinamento urbano di fondo

- Milano
 - Varese
 - Como
- brianza comasca**
- Mariano Comense

	Milano	Varese	Como	Mariano C.
giorni [PM10] > 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	57%	33%	45%	53%

Per tutti i siti tranne Varese:

✓ per circa il 50% dei giorni i livelli di particolato sono sopra la soglia di attenzione

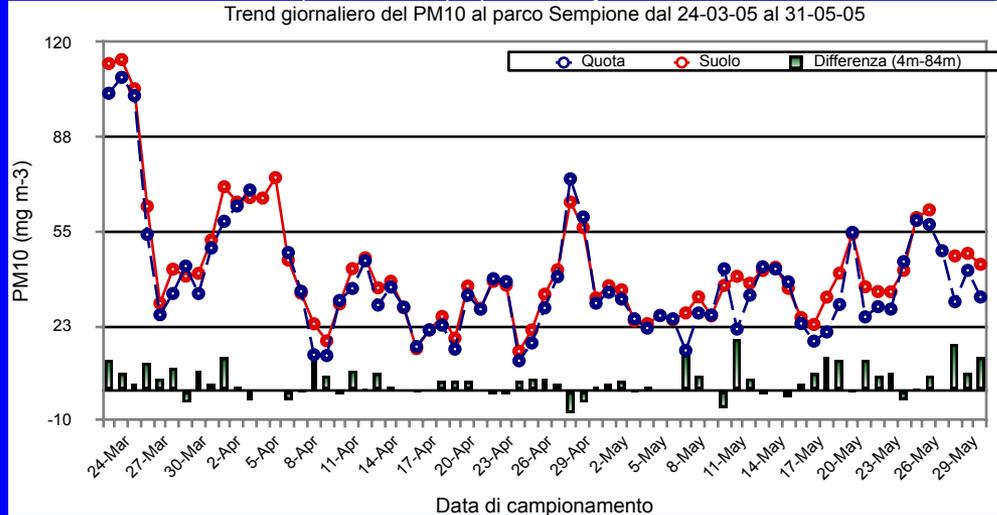
✓ per circa 1/3 dei giorni i livelli di particolato sono sopra la soglia di allarme

Atmospheric Research Group

SITI CAMPIONAMENTO PARTICOLATO ATMOSFERICO

PROFILI VERTICALI

- Torre Branca (m. 108) (torre panoramica nel centro di Milano)



Campionatore gravimetrico PM10



Campionamento PM10 24 h: buona omogeneità ($R^2 > 0.94$); concentrazione al suolo maggiori ~ 10%

- Profilo verticale fino a 800 m di quota mediante aerosondaggi (pallone aerostatico, Viale Sarca)



Profili verticali del Particolato Atmosferico ottenuti presso il sito di Torre Sarca (Università di Milano-Bicocca, U-15)

Variabilità spaziale, 3D

- Pallone aerostatico frenato diametro 4 m:
- 360 m AGL di altezza massima
 - equipaggiato con OPC GRIMM 1.108 "Dustcheck"
 - verricello con velocità ascensionale impostabile in continuo tra 0 e 50 m/min

Misure del particolato atmosferico mediante OPC GRIMM:

- acquisizione del dato ogni 6 sec
- risoluzione spaziale di ogni misura (a 15 m/min di velocità ascensionale) di 1,5 metri.

Misure dei parametri meteo tramite stazione LSI-Lastem (p, T, UR%, Dir e Vel Vento)

Profili verticali del Particolato Atmosferico ottenuti presso il sito di Torre Sarca (Università di Milano-Bicocca, U-15)

Alcuni esempi di evoluzione della altezza di dispersione del particolato atmosferico in diverse situazioni di "apertura":

Mattina



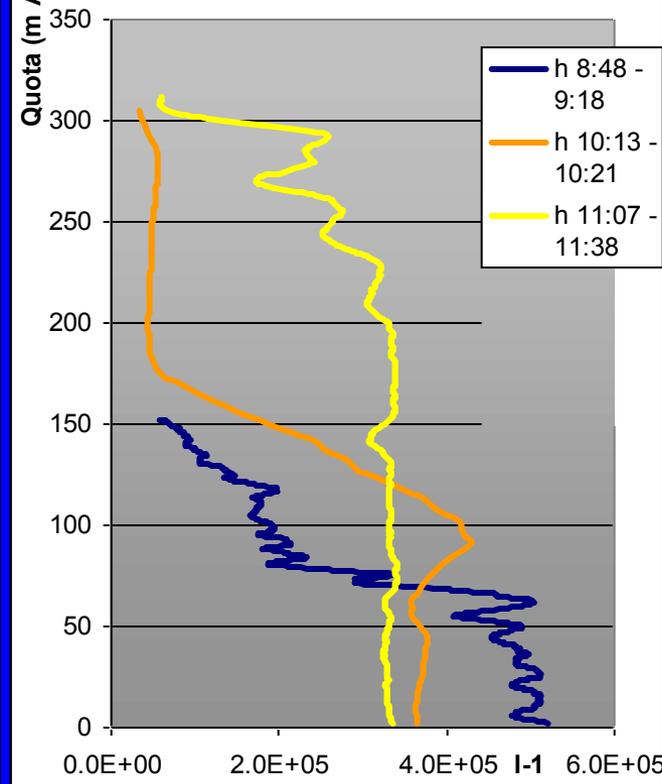
Pomeriggio



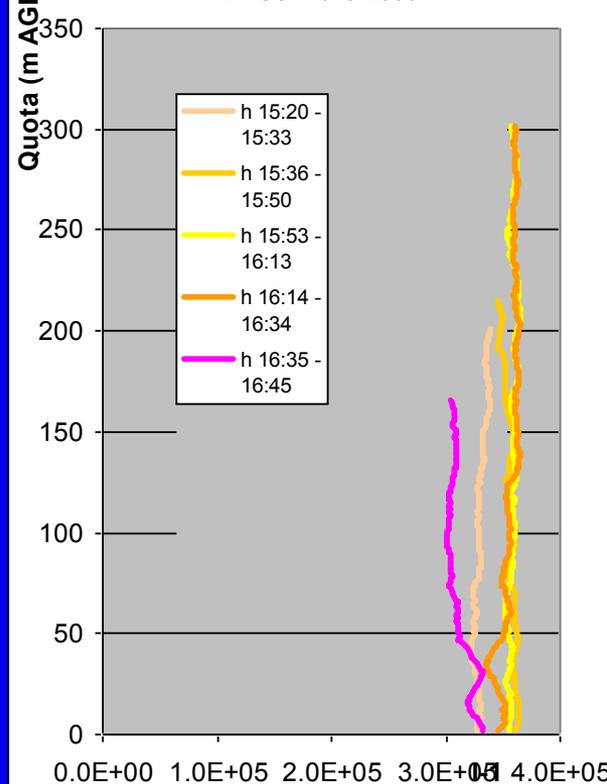
Giorno



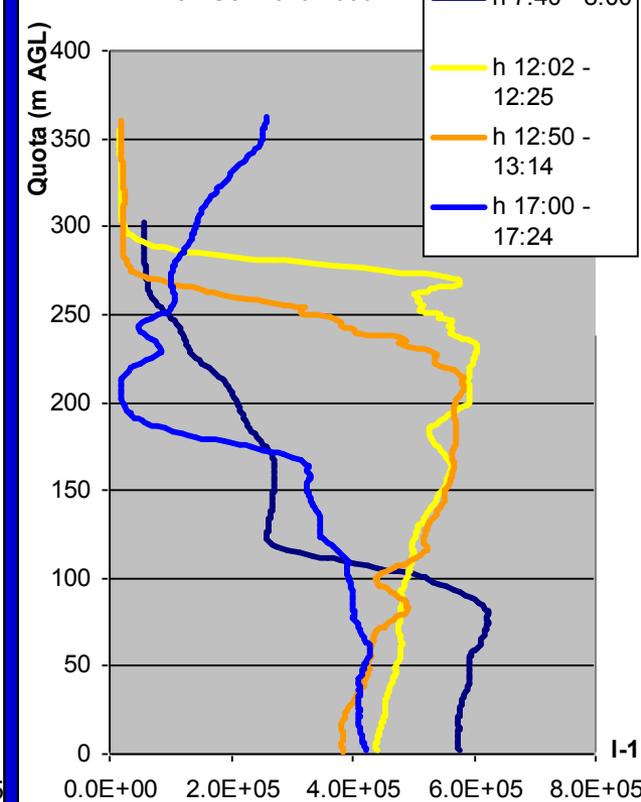
Profili verticali della concentrazione numerica di particelle tra 0.3 e 0.8 μm - 20 Dicembre 2005



Profili verticali delle concentrazioni numeriche di particelle tra 0.3 e 0.8 μm - 24 Gennaio 2006

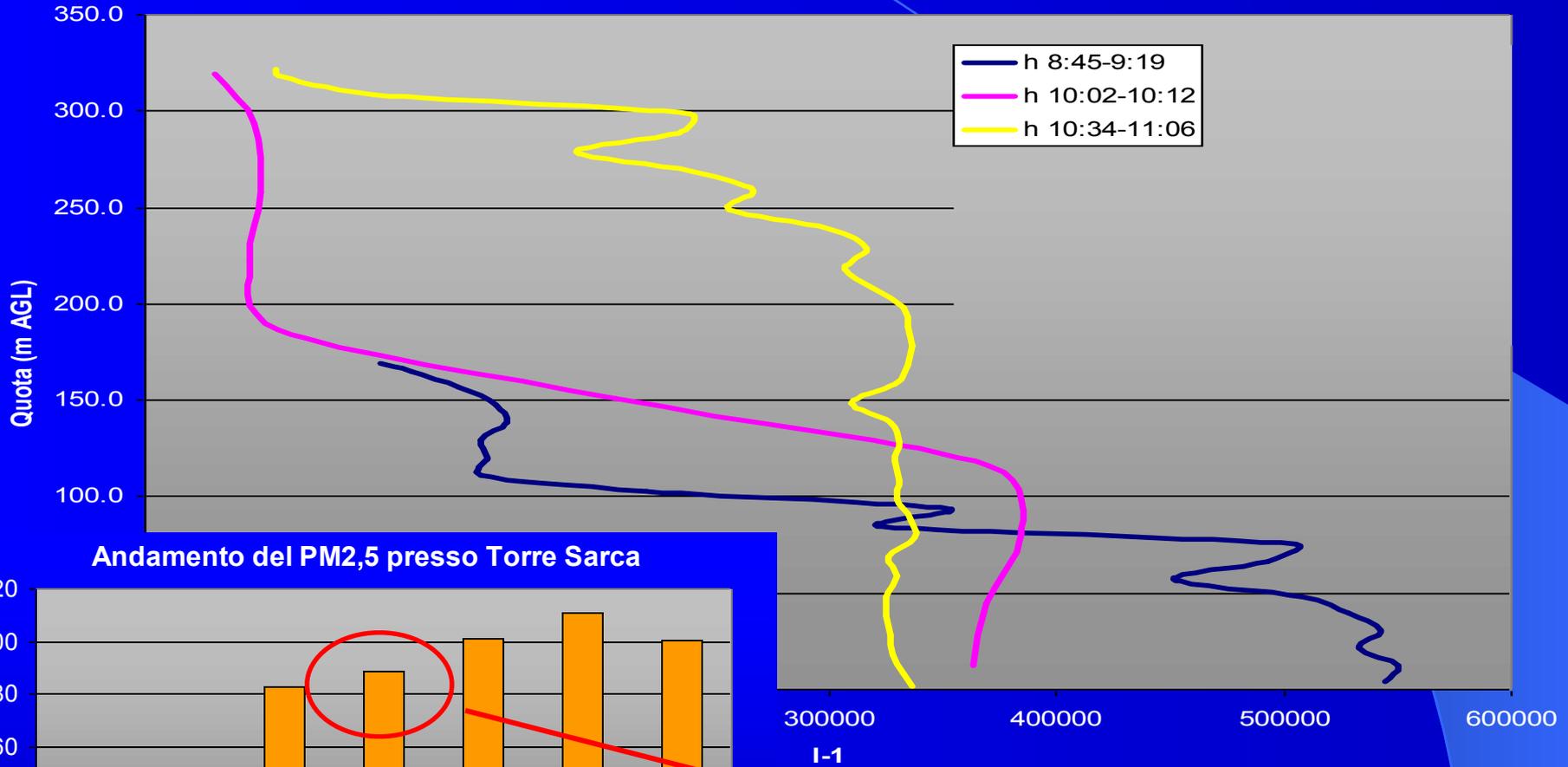


Profili verticali della concentrazione numerica di particelle tra 0.3 e 0.8 μm - 31 Gennaio 2006

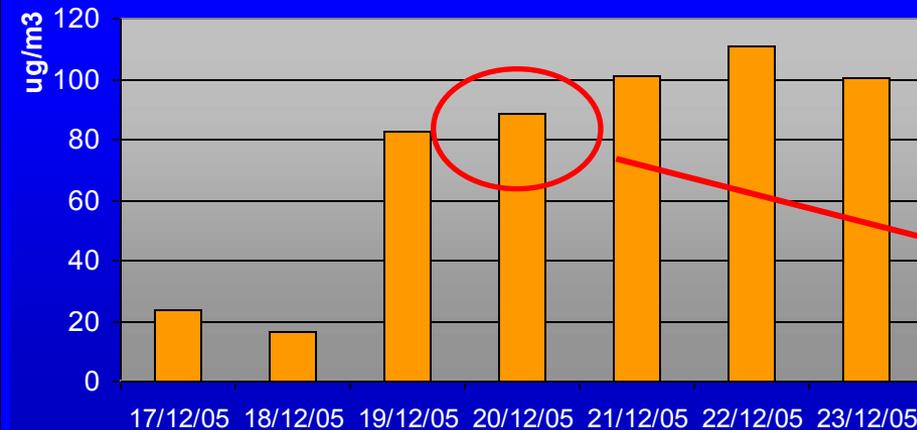


Profili verticali del Particolato Atmosferico ottenuti presso il sito di Torre Sarca (Università di Milano-Bicocca, U-15)

Profili verticali delle particelle con diametro 0.3-1.0 μm del 20 Dicembre 2005



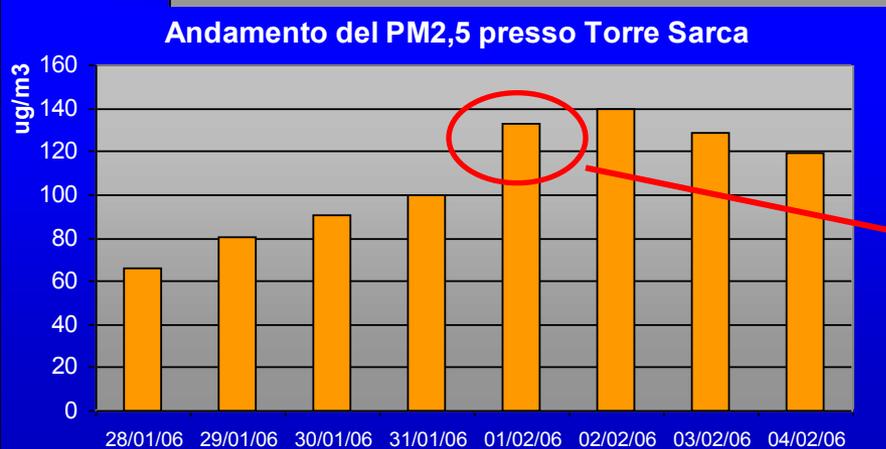
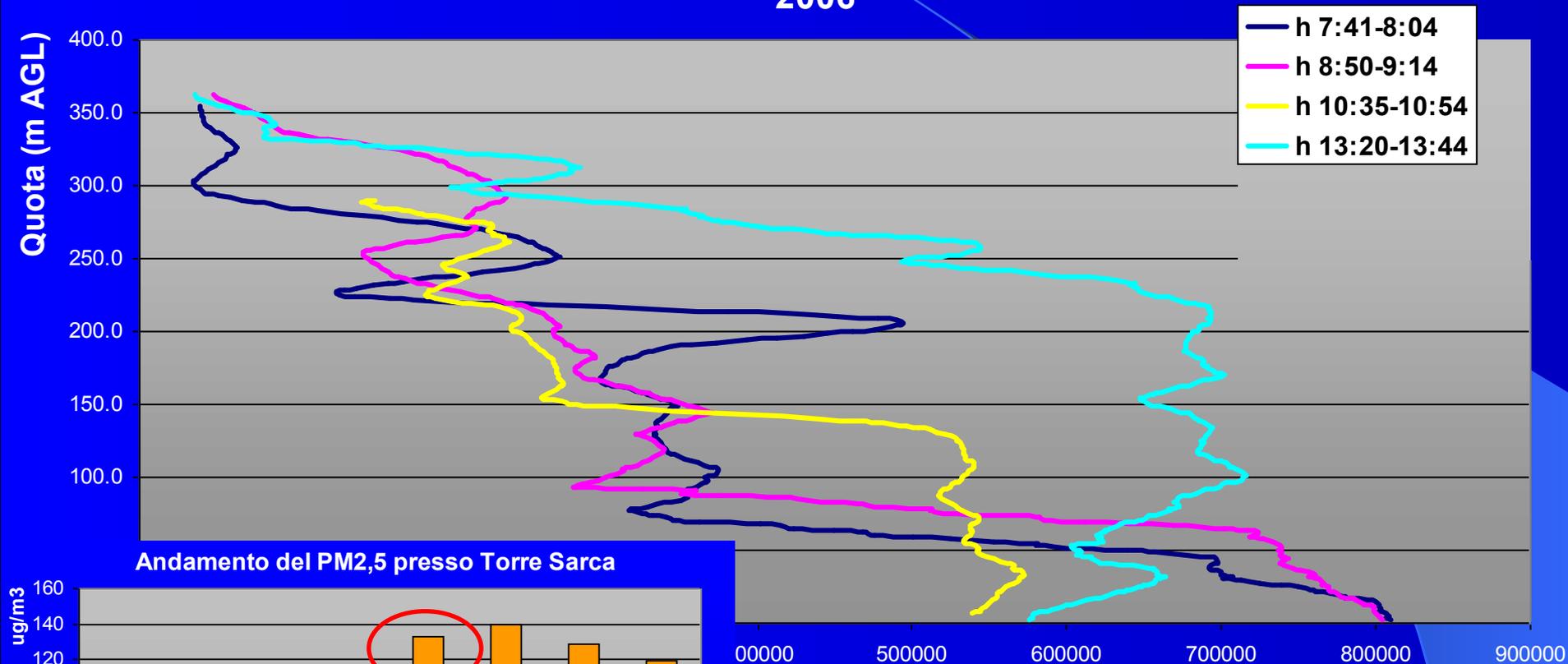
Andamento del PM_{2,5} presso Torre Sarca



89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di PM_{2,5} a causa della concentrazione del particolato atmosferico nei bassi strati della troposfera

Profili verticali del Particolato Atmosferico ottenuti presso il sito di Torre Sarca (Università di Milano-Bicocca, U-15)

Profili verticali delle particelle con diametro 0.3-1.0 μm del 1 Febbraio 2006



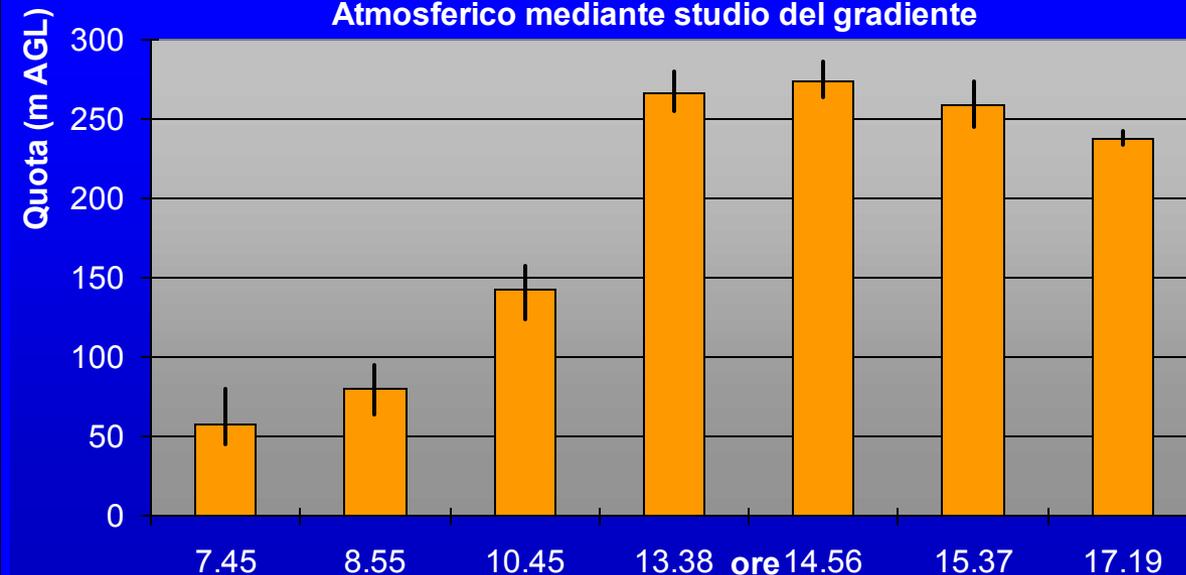
133 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di PM_{2,5} legati alle basse condizioni di rimescolamento dei bassi strati della troposfera

Profili verticali del Particolato Atmosferico ottenuti presso il sito di Torre Sarca (Università di Milano-Bicocca, U-15)

Profili verticali delle particelle con diametro 0.3-1.0 μm del 1 Febbraio 2006



Stima dell'altezza della dispersione del Particolato Atmosferico mediante studio del gradiente



I-1

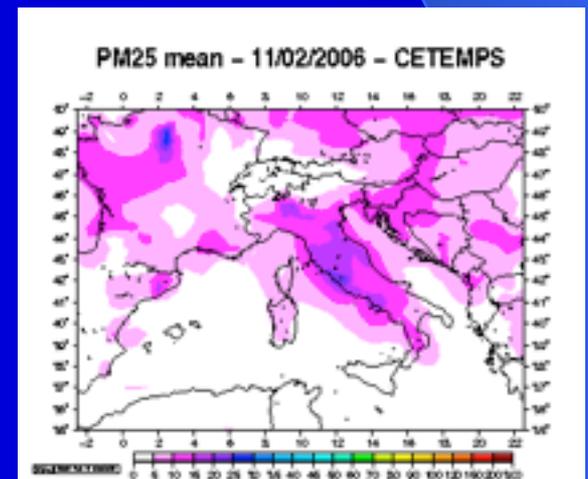
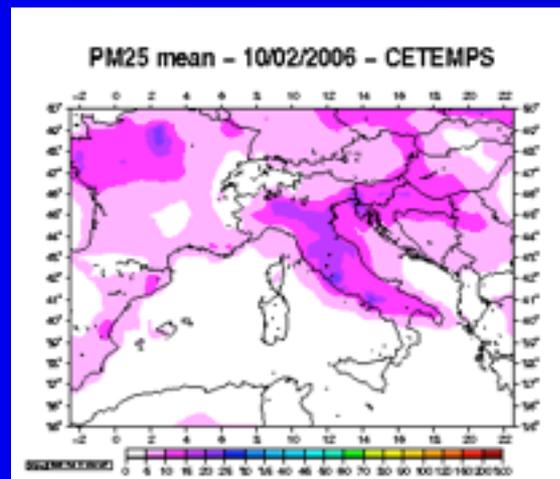
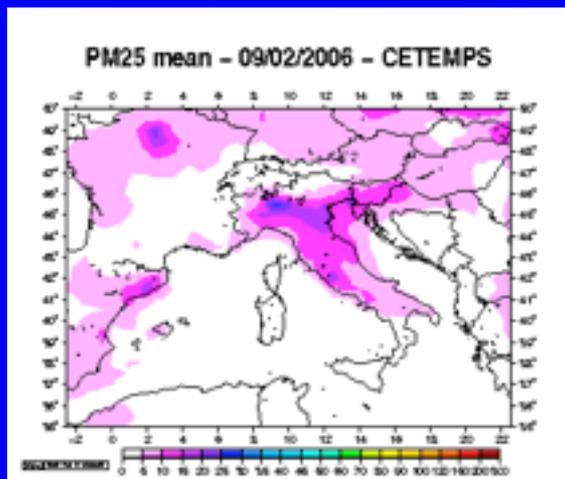
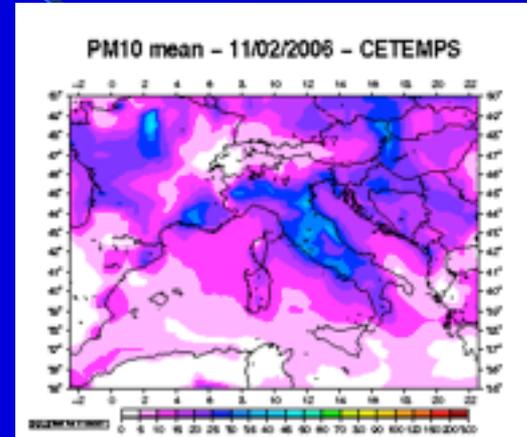
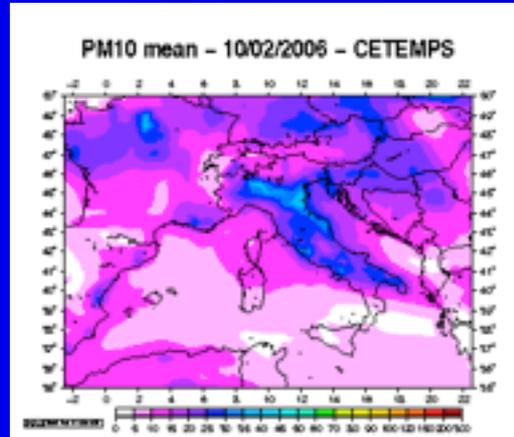
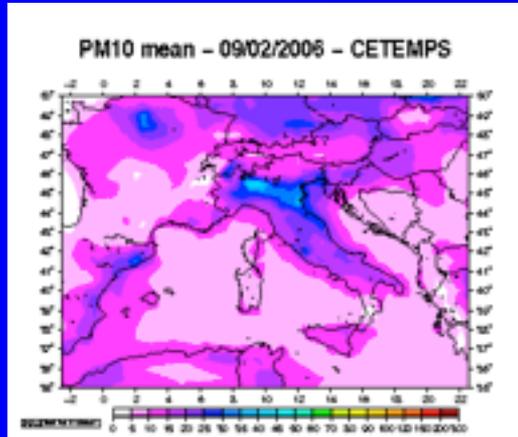
Tipica evoluzione giornaliera in caso di stabilità atmosferica

Experimental Chemical Weather Forecast over Italy

University of L'Aquila -

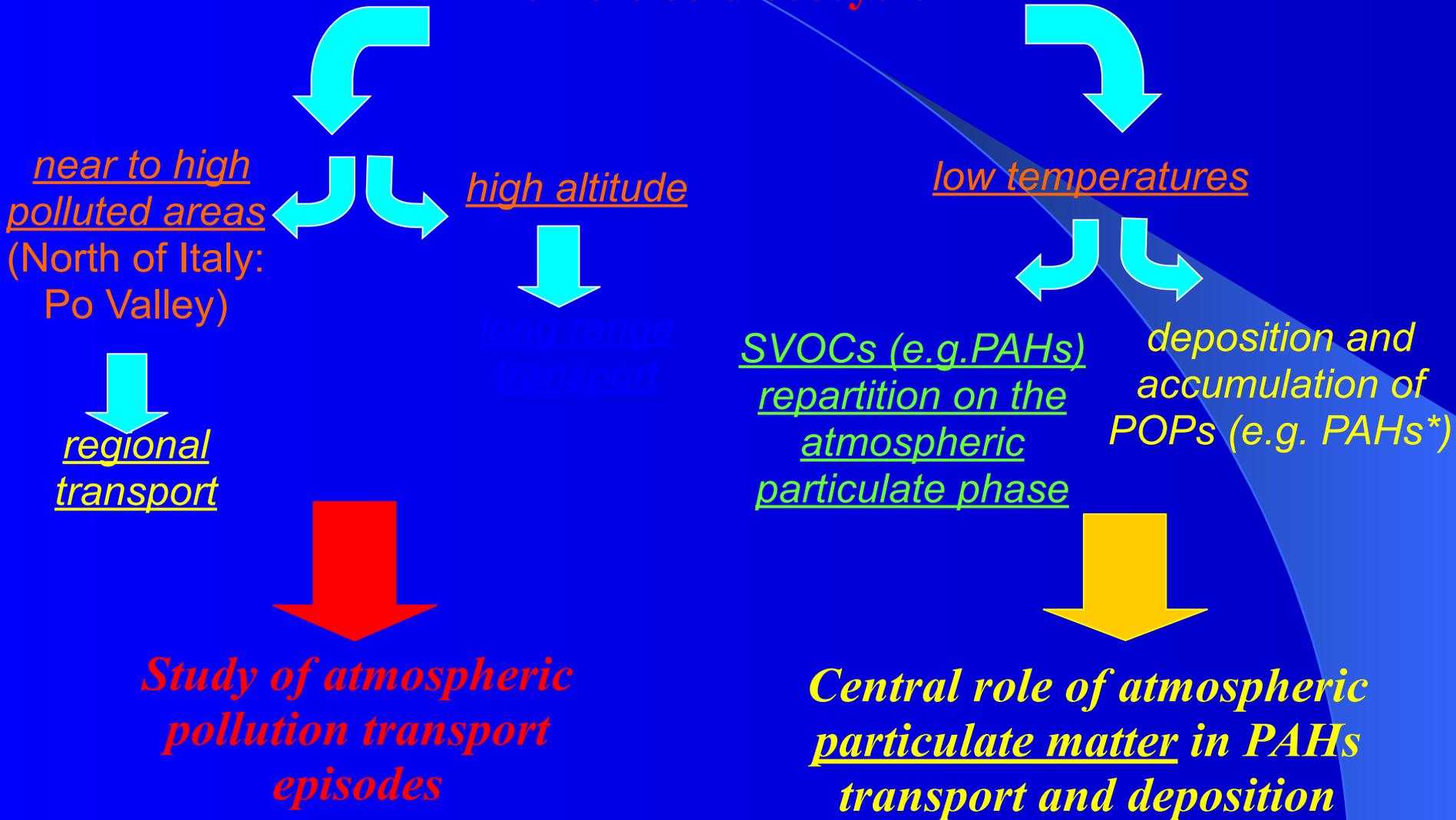
CETEMPS

http://pumpkin.aquila.infn.it/forechem/index_mean.html



High altitude alpine sites

Remote cold ecosystem



Siti Alpini d'alta quota

I siti alpini di alta quota sono aree remote caratterizzate da:

- **centralità** in un'area fortemente antropizzata (Europa centro-occidentale); soggetti all'impatto antropico delle aree limitrofe e non importanza nello studio del trasporto atmosferico degli inquinanti a scala locale, regionale e globale

-sono **aree fredde** luoghi di accumulo dei composti organici persistenti (POPs) e possono fungere da archivio storico (**es. ghiacciai freddi**) per la ricostruzione della chimica dell'atmosfera di tale area (ad es. variazioni stagionali di NH_4^+ , SO_4^{2-} nel ghiaccio del Lys)

Prototipo di sito remoto sottoposto a differenti moti delle masse d'aria e a differenti apporti



Particolato — ~~Vettore (SVOC)~~

Obiettivi

Studio del particolato atmosferico (distribuzione dimensionale, andamento e analisi chimica) e trasporto in atmosfera verso le aree remote montane

- Che tipo di vettore
- Che informazioni trasporta



Sito e Modalità di Campionamento

Rifugio Gnifetti (3647 m)

High Volume Sampler

PM₁₀ (1,13 m³/min) FFV

CI PTS (0,6 m³/min) FFV e FA

Frazionamento (d_{ae}):

>10,2; 10,2-4,2; 4,2-2,1; 2,1-1,4;

1,4-0,73; <0,73 μm

Grande quantità di campione

Oga-Bormio (2280 m)

Low Volume Sampler

PM₁₀ (2,3 m³/h) Borosilicato, Teflon

PM_{2,5} (2,3 m³/h)

Sequenziali

(monitoraggio continuo, campioni di 24 h)

4-10 luglio 2003

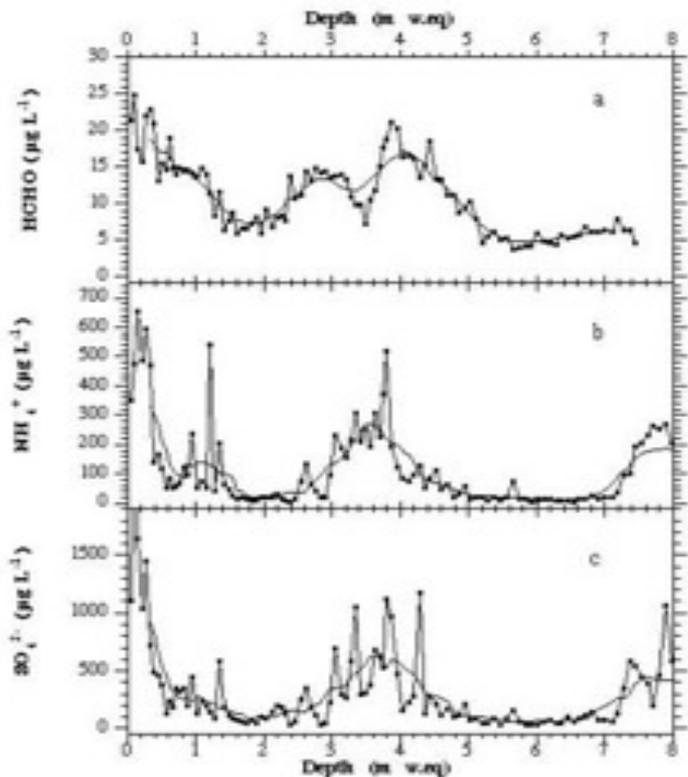


Dal 31 marzo 2004



➔ siti remoti per lo studio del trasporto locale, regionale, continentale

PERFORAZIONE IN GHIACCIO, GIUGNO 2000



Monte Rosa, Colle del Lys, 4248m.

Variazioni stagionali delle concentrazioni di **HCHO**, **NH₄⁺** e **SO₄²⁻**.

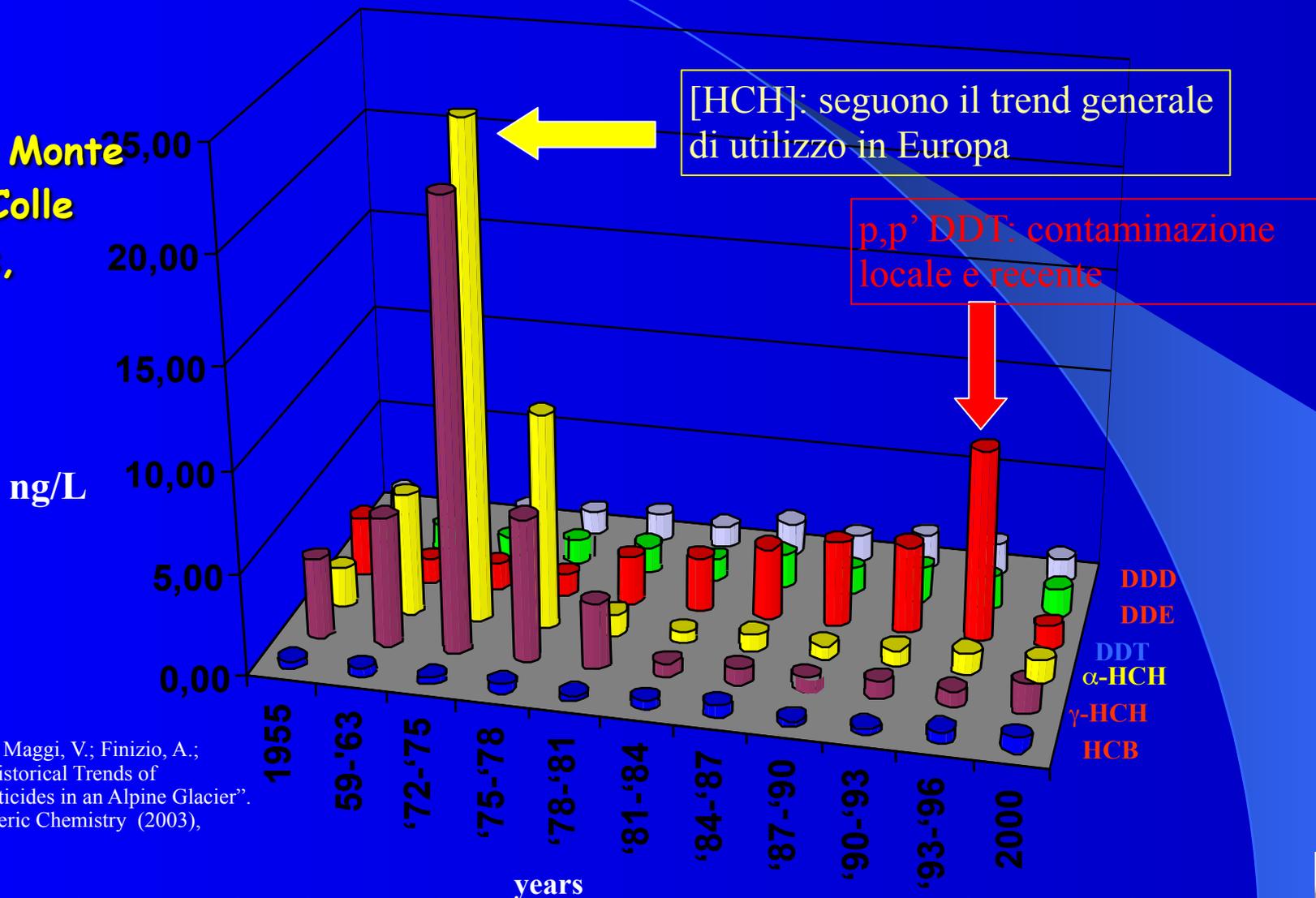
Massime [] durante i mesi estivi : in estate avvezione di masse d'aria del boundary layer dalle aree antropizzate nell'intorno delle Alpi.

Concentrazioni di HCHO, NH₄⁺, SO₄⁻ nella carote del Lys: primi 16 m della carota (due anni e mezzo, da Giugno 2000 a 1998, con una media annuale di accumulazione di 3,79 m.w.e).

Largiuni, O.; Udisti, R.; Becagli, S.; Traversi, R.; Maggi, V.; Bolzacchini, E.; Casati, P.; Uglietti, C.; Borghi, S.; "Formaldehyde record from Lys glacier firm core, Monte Rosa massif (Italy)". Atmospheric Environment (2003), 37(27), 3849-3860.

➔ al centro di una zona fortemente antropizzata (Europa centro-occidentale): interessante **archivio storico** per la ricostruzione temporale della chimica atmosferica di tale area.

**POPs: Monte
Rosa, Colle
del Lys,
4248m**



Villa, S.; Vighi, M.; Maggi, V.; Finizio, A.; Bolzacchini, E.; "Historical Trends of Organochlorine Pesticides in an Alpine Glacier". Journal of Atmospheric Chemistry (2003), 46(3), 295-311



Inquinamento atmosferico

conseguenza dell'attività antropica, alterazione della normale composizione chimica dell'atmosfera (effetto misurabile)

Stato di qualità dell'aria in ambiente urbano: confronto tra le concentrazioni di alcuni inquinanti, misurati con un sistema adeguato di punti fissi di rilevamento distribuiti sul territorio, con dei valori di riferimento, indicati dalla normativa sulla base di considerazioni sanitarie

Il problema dell' inquinamento atmosferico è relativo a diverse scale temporali e spaziali, presentandosi come:

- **PROBLEMA LOCALE:** *es. inquinamento urbano* (smog fotochimico). Effetti sulla salute dell'uomo, strutture, visibilità....
- **PROBLEMA REGIONALE:** *es. piogge acide*. Fenomeni di diffusione e trasporto di inquinanti, che necessitano di una scala spaziale più ampia per caratterizzare in maniera appropriata il nesso tra causa (sorgente) ed effetto (luogo dell'impatto). Effetti sugli ecosistemi (es. vegetazione, acidificazione ed eutrofizzazione corpi idrici..)
- **PROBLEMA GLOBALE:** *es. cambiamenti climatici e "buco dell'ozono"*. Fenomeni comprensibili soltanto con approccio, analitico e predittivo, su scala planetaria. Impatti su tutte le attività umane e ecosistemi.



TREND STORICI DI MACRO E MICROINQUINANTI AMBIENTALI

Trend storici permettono di:

Conoscere le concentrazioni nel tempo evidenziando incrementi e decrementi

Evidenziare anomalie nel trend (emissioni accidentali, esplosioni, incidenti ecc.)

Verificare l'efficacia dei provvedimenti adottati

Realizzare modelli previsionali, anche sofisticati tecnologicamente, ma che siano controllabili attraverso misure sperimentali

TRAP45 (Tropospheric Air Pollution after 1954)

Measurements were carried on during period 1987-.... in the Milan regions in the centre of Po valley by the Regional Environmental Agency (ARPAL).

Continuous monitoring is performed in the station of the concentrations of the main pollutants present in the region air, namely, SO₂, NO_x, O₃ and CO concentration, Temperature and global radiation which has also been monitored for some years. Analysis of the data gave the trends over the years in the levels of such pollutants.

The analysis and comprehension of the available data has been made through the identification of behaviour topologies of ozone over 24 hours for each of the measurement sites. A statistical methodology has been developed in order to deal with the great amount of data and in order to classify the daily behaviour of ozone patterns without losing any information on the hour mean concentration.

The elaborated classification technique is based upon the Cluster Analysis, a statistical multivariate analysis method which is able to investigate the structure of complex object systems described by the data and establish similarities.

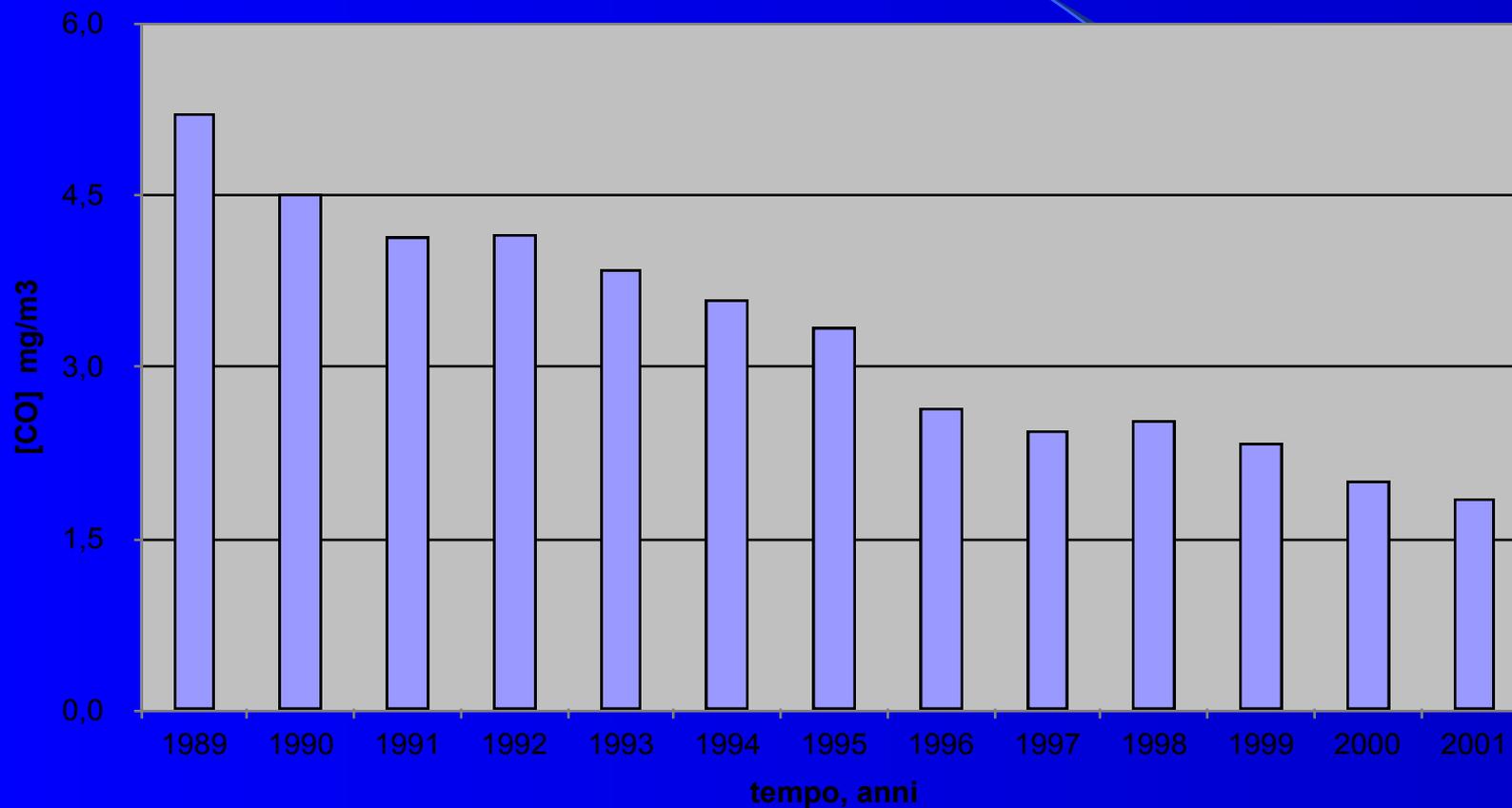
The Cluster Analysis objects are represented by single days

The statistical method employed in one of the various Cluster Analysis techniques designed for the classification purposes which may be used on sets of data whose distribution does not need to be known in advance. The Cluster Analysis objects are represented by single days and the variables which describe it are the 24 hour concentration means.



Carbon Monoxide has a reduction trend over the years, with the highest values in winter and the lowest values in summer but the value is again high, 1.8 mg/m³ .

Trend CO Milano



Dati forniti da ARPAL

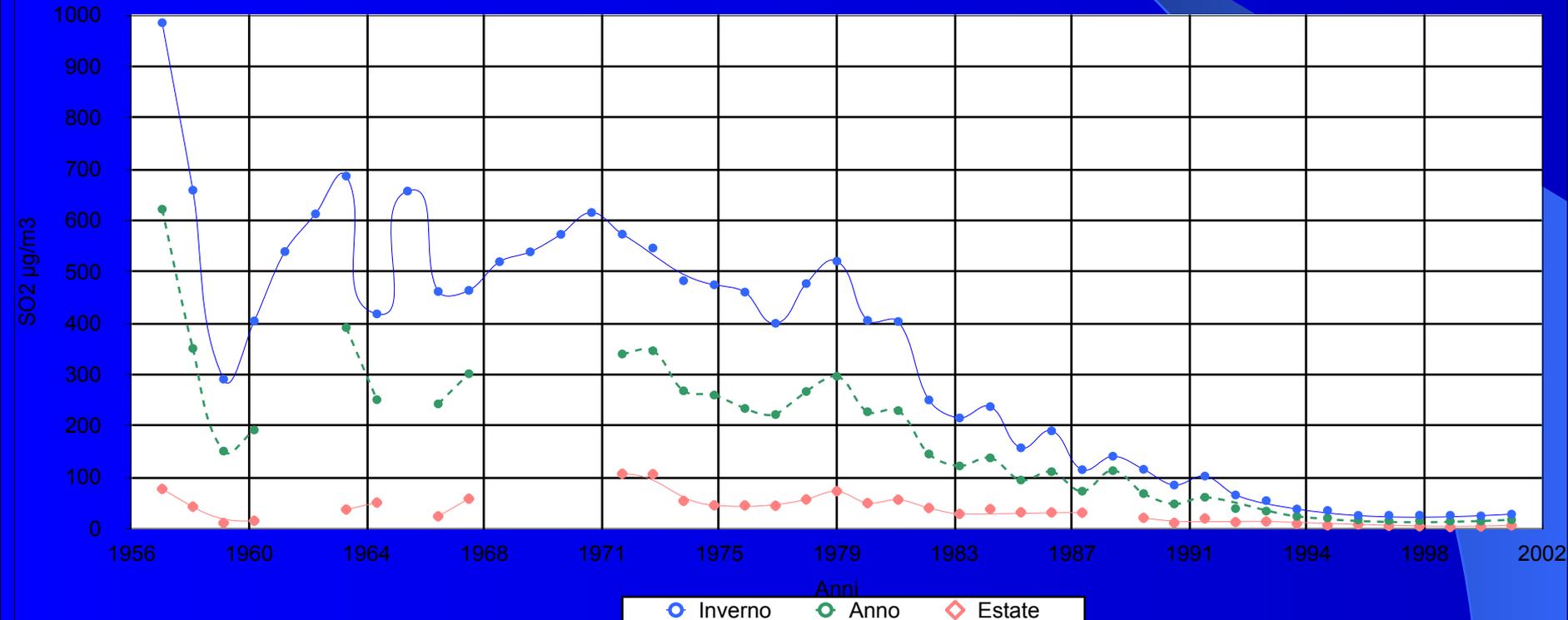


The values are at their highest in winter, decreasing to a large extent in the summer months. Winter levels have undergone an increasing reduction, with that for 1994 having a value equal to a sixth of the values observed in 1989.

The increasing reduction in SO₂ levels in winter is due to the lower sulphur content in fuels and to the increased use of methane gas.

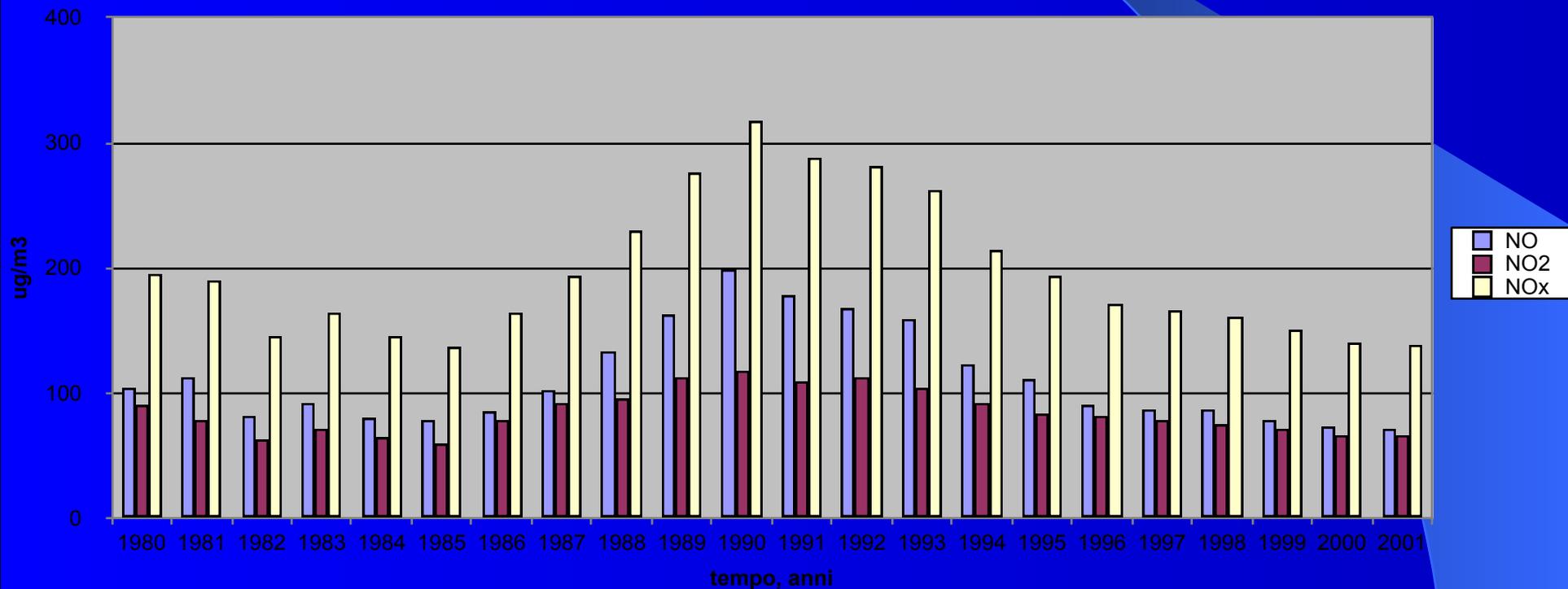
Dati forniti da ARPAL

Trend SO₂ a MI-Juvara: Media Stazioni Urbane



There is no general decrease in NO levels over the years; a slight decrease occurs up to 1994, but the 1990 values are the highest in the nine years of measurements. As known, the biggest source of this pollutant is car traffic, and in winter combustion in urban heating plants. Winter levels are enhanced, owing to the higher stability of the urban atmosphere, and summer levels are lowered. NO₂ shows the same yearly trend as its precursor, NO.

NO, NO₂, NO_x



In figure is shown the trends of O₃ for the year 1981-2002. As is known, urban ozone arises for the most part from photochemical reactions that involve nitrogen oxides and volatile organic compounds. The maximum ozone levels are therefore present in summer.

