



**Environmental Chemistry and Cultural Heritage  
Atmospheric Research Group**



# **Una problematica ambientale storico: Il particolato atmosferico**

**Ezio Bolzacchini, Maria Grazia Perrone, Luca Ferrero,  
Stefania Petraccone, Giorgia Sangiorgi, Zeldia Lazzati, Claudia  
Lo Porto**

*Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio (DISAT)*

*Università degli Studi di Milano-Bicocca.*

*Piazza della Scienza 1, 20126 Milano*

## L'atmosfera terrestre

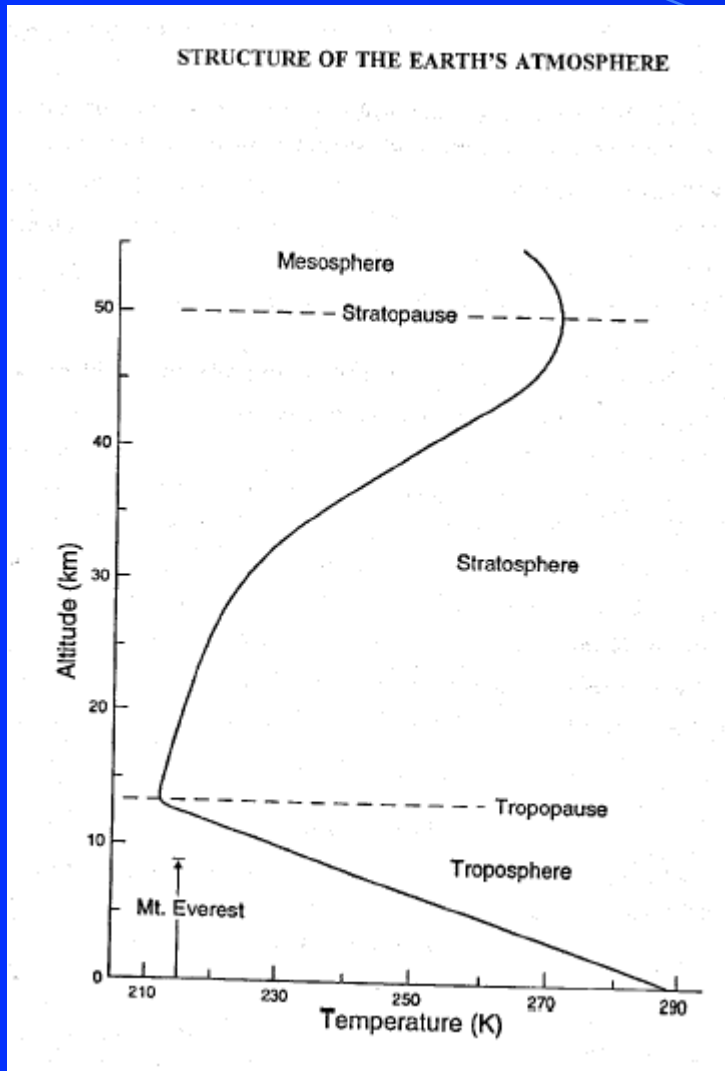
Viene suddivisa in diverse regioni in funzione della temperatura.

Partendo dal suolo, la temperatura media dell'atmosfera comincia a decrescere di circa  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$  per km, fino a raggiungere un valore vicino ai  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  ad una quota di circa 12 km in quanto è correlata alla distanza crescente dalla superficie radiante della Terra. Questa regione, chiamata *troposfera*, contiene i 3/4 dell'aria e quasi tutto il vapore acqueo, risulta lo strato di maggior interesse ambientale per l'influenza che esercita sulle caratteristiche chimiche, fisiche e biologiche della biosfera. Questa barriera fredda impedisce al vapore acqueo di raggiungere zone dell'atmosfera ove giungono radiazioni solari di alta energia (ultravioletto lontano) in grado di fotodissociare la molecola d'acqua in ossigeno e idrogeno: quest'ultimo tenderebbe, a lasciare l'atmosfera, impoverendo irreversibilmente il nostro pianeta di questo elemento.

La regione dell'atmosfera in cui si ha inversione della T è chiamata *tropopausa*.

Nella *stratosfera*, nelle zone più alte, inizia a diventare sensibile il contenuto di ozono. A partire dai 25-30 km la temperatura torna a salire, per raggiungere un massimo prossimo a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  verso i 50-55 km.

Questo aumento della temperatura dovuto alla presenza di ozono, specie che assorbe radiazione ultravioletta.



# 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

**INQUINANTI PRIMARI:** sostanze che vengono direttamente emesse in atmosfera in relazione a determinate attività antropiche (sorgenti). Una riduzione delle emissioni corrisponde ad una riduzione delle concentrazioni degli inquinanti.

es. monossido di carbonio (CO), benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), anidride solforosa (SO<sub>2</sub>), monossido di azoto (NO)..

**INQUINANTI SECONDARI:** si formano da uno più precursori (inquinanti primari) in seguito a reattività chimica. La relazione tra riduzione delle emissioni e diminuzione delle concentrazioni atmosferiche non è così semplice

es. ozono (O<sub>3</sub>), particolato atmosferico (es. PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>)

L'inquinamento dell'aria è un fenomeno da considerare nel suo insieme: sorgenti, miscele di inquinanti, reazioni chimiche, trasporto..

Il problema dell' inquinamento dell'aria 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 1987-2001 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, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> 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.

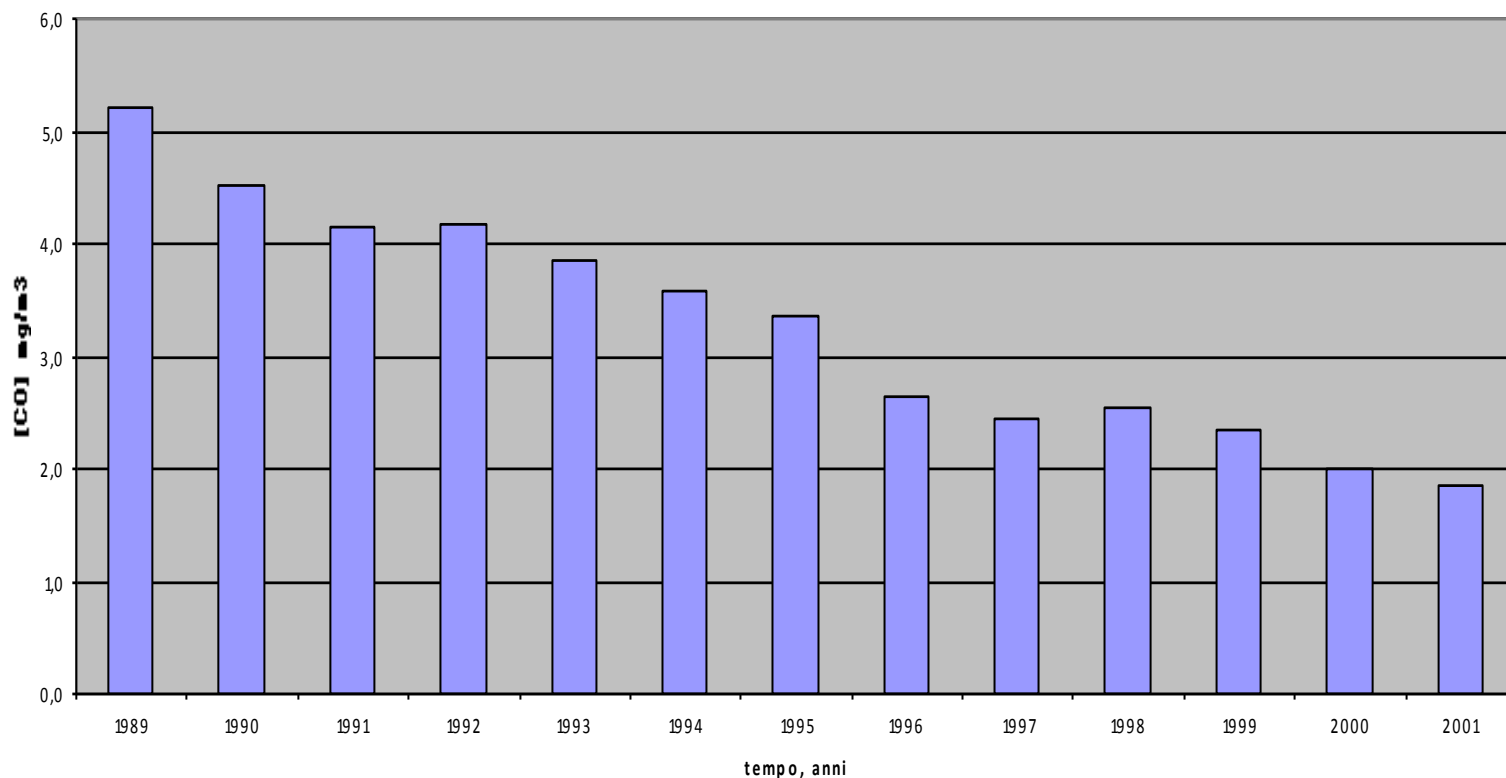
The elaborated classification technique is based upon the Cluster Analysis, a statistical multivariate analysis method which is able to investigate the structure of complex object systems described by the data and establish similarities.

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,  $1.8 \text{ mg/m}^3$ .

Trend CO Milano



Dati forniti da ARPAL

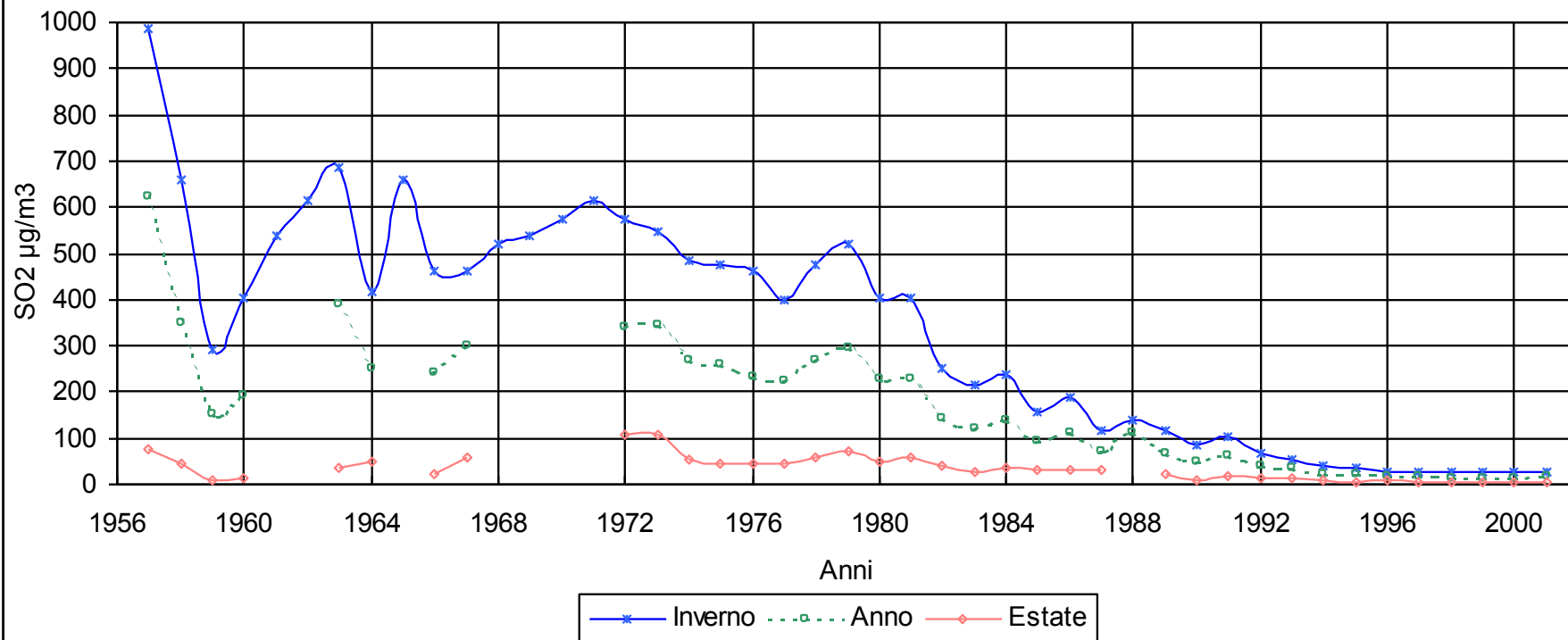


The values are at their highest in winter, decreasing to a large extent in the summer months. Winter levels have undergone an increasing reduction, with that for 1994 having a value equal to a sixth of the values observed in 1989.

The increasing reduction in SO<sub>2</sub> levels in winter is due to the lower sulphur content in fuels and to the increased use of methane gas.

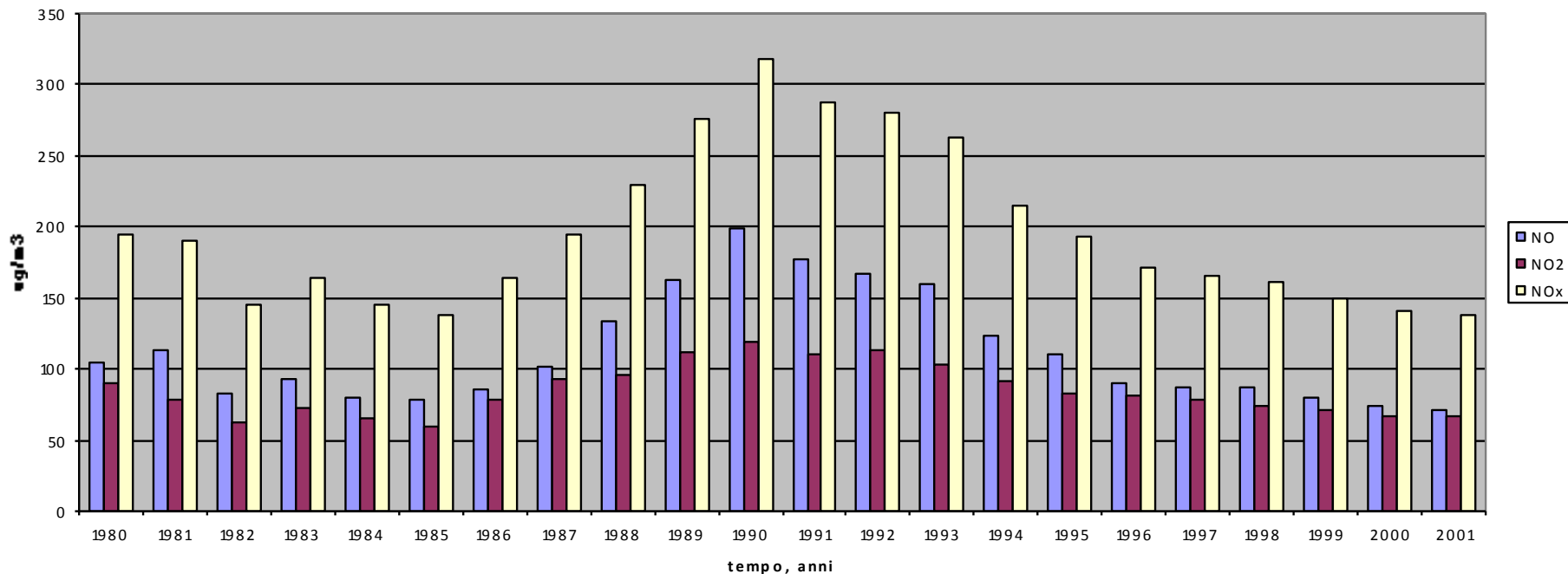
Dati forniti da ARPAL

Trend SO<sub>2</sub> a MI-Juvara: Media Stazioni Urbane



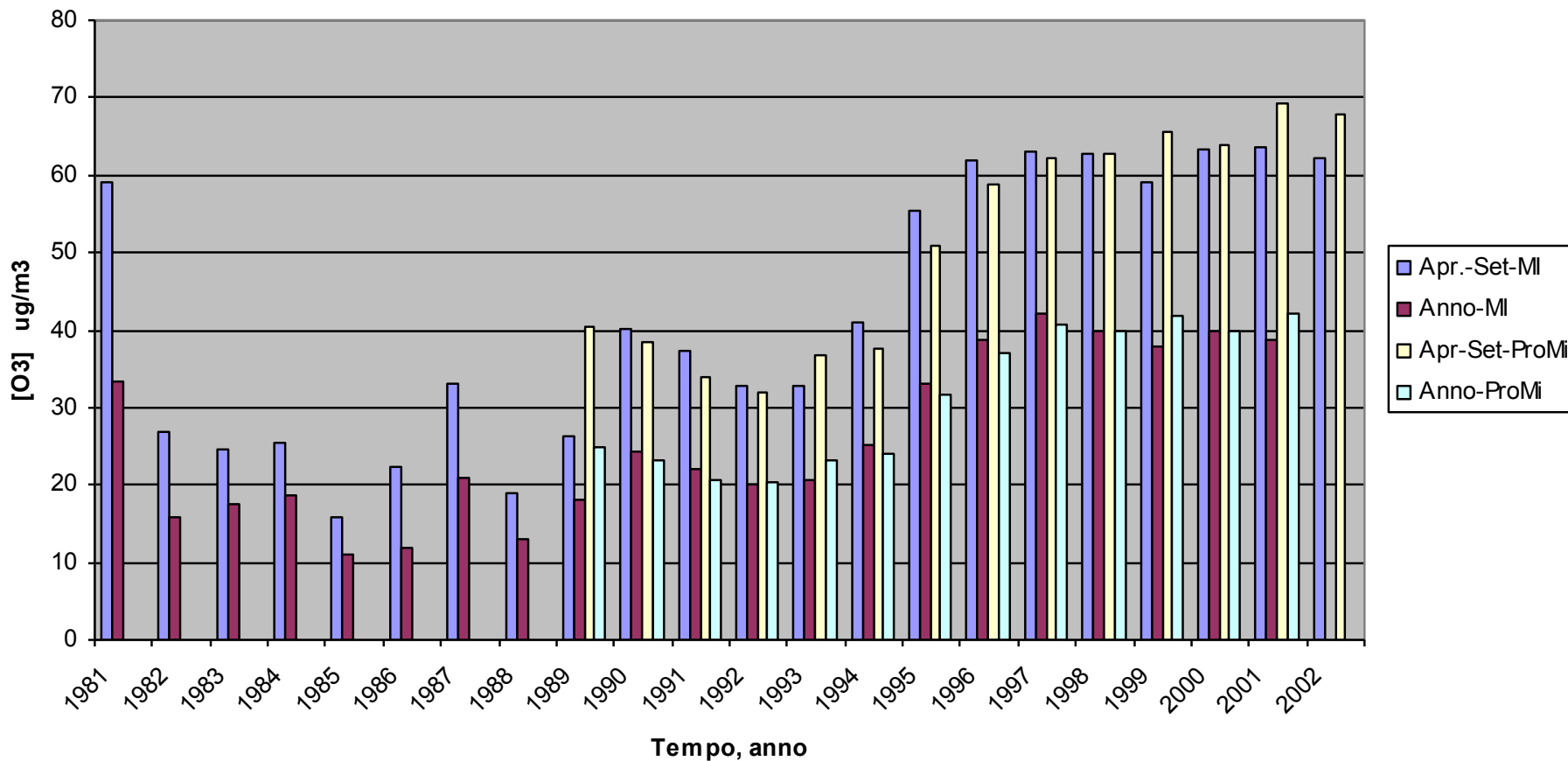
There is no general decrease in NO levels over the years; a slight decrease occurs up to 1994, but the 1990 values are the highest in the nine years of measurements. As known, the biggest source of this pollutant is car traffic, and in winter combustion in urban heating plants. Winter levels are enhanced, owing to the higher stability of the urban atmosphere, and summer levels are lowered. NO<sub>2</sub> shows the same yearly trend as its precursor, NO.

NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>



In figure is shown the trends of O<sub>3</sub> 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.

[O<sub>3</sub>] in Milano e Provincia



# 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 = 10 nm - 100  $\mu$ m diametro (particelle giganti).** Particelle con dimensioni superiori a 100  $\mu$ m sono rare in atmosfera poiché la loro massa è tale da farle depositare rapidamente al suolo

# PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>

**PM<sub>10</sub>** = particelle con diametro < 10 μm  
(definizione corrente, imprecisa!)

**PM<sub>2.5</sub>** = particelle con diametro < 2,5 μm  
(definizione corrente, imprecisa!)

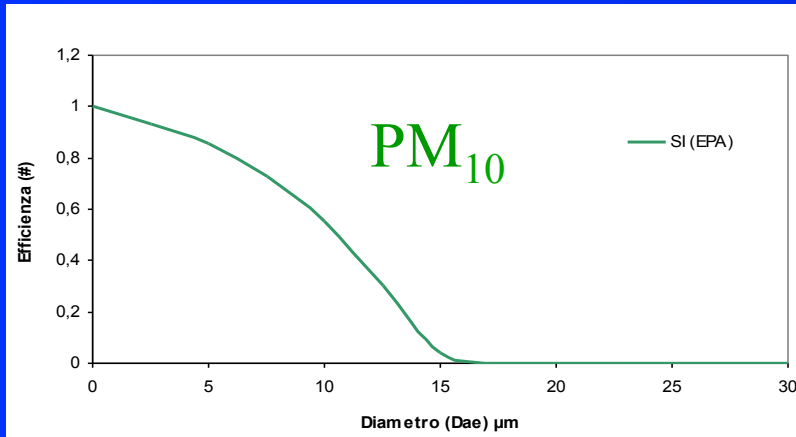
# Definizione corretta EPA di $PM_{2,5}$ e $PM_{10}$

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

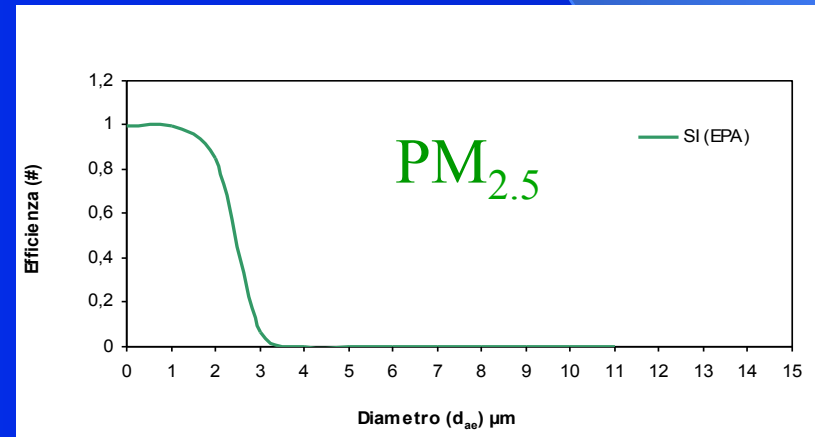
La frazione  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$  è stata definita come quella porzione di particolato raccolta da un sistema di campionamento rispondente a determinate caratteristiche geometriche in relazione ai flussi di prelievo.

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  $d_{ae} = 10 \mu m$  mentre si annulla per valori sopra i  $15 \mu m$



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

Tabella 1 *Efficienze di campionamento secondo l'EPA per il PM<sub>10</sub> e per il PM<sub>2,5</sub>.*

<b>Efficienza di un campionatore per PM10</b>		<b>Efficienza di un campionatore per PM2,5</b>	
Diametro delle particelle (µm)	Efficienza di campionamento	Diametro delle particelle (µm)	Efficienza di campionamento
<0,1	1,000	<0,500	1,000
1,5	0,949	0,625	0,999
2,0	0,942	0,750	0,998
2,5	0,933	0,875	0,997
3,0	0,922	1,000	0,995
3,5	0,909	0,125	0,991
4,0	0,893	0,250	0,987
4,5	0,876	0,375	0,980
5,0	0,857	1,500	0,969
5,5	0,835	1,625	0,954
6,0	0,812	1,750	0,932
6,5	0,786	1,875	0,899
7,0	0,759	2,000	0,854
7,5	0,729	2,125	0,791
8,0	0,697	2,250	0,707
8,5	0,664	2,375	0,602
9,0	0,628	2,500	0,480
9,5	0,590	2,625	0,351
10,0	0,551	2,750	0,230
10,5	0,509	2,875	0,133
11,0	0,465	3,000	0,067
12,0	0,371	3,125	0,030
13,0	0,269	3,250	0,012
14,0	0,159	3,375	0,004
15,0	0,041	3,500	0,001
16,0	0,000	3,625	0,000
17,0	0,000	3,750	0,000
18,0	0,000	3,875	0,000
20,0	0,000	4,000	0,000

# 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

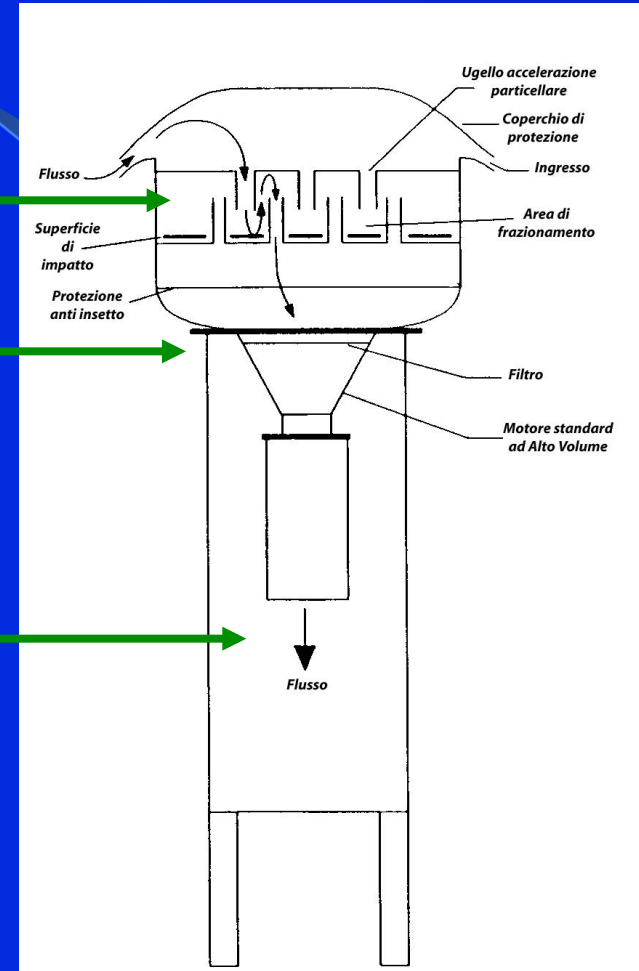


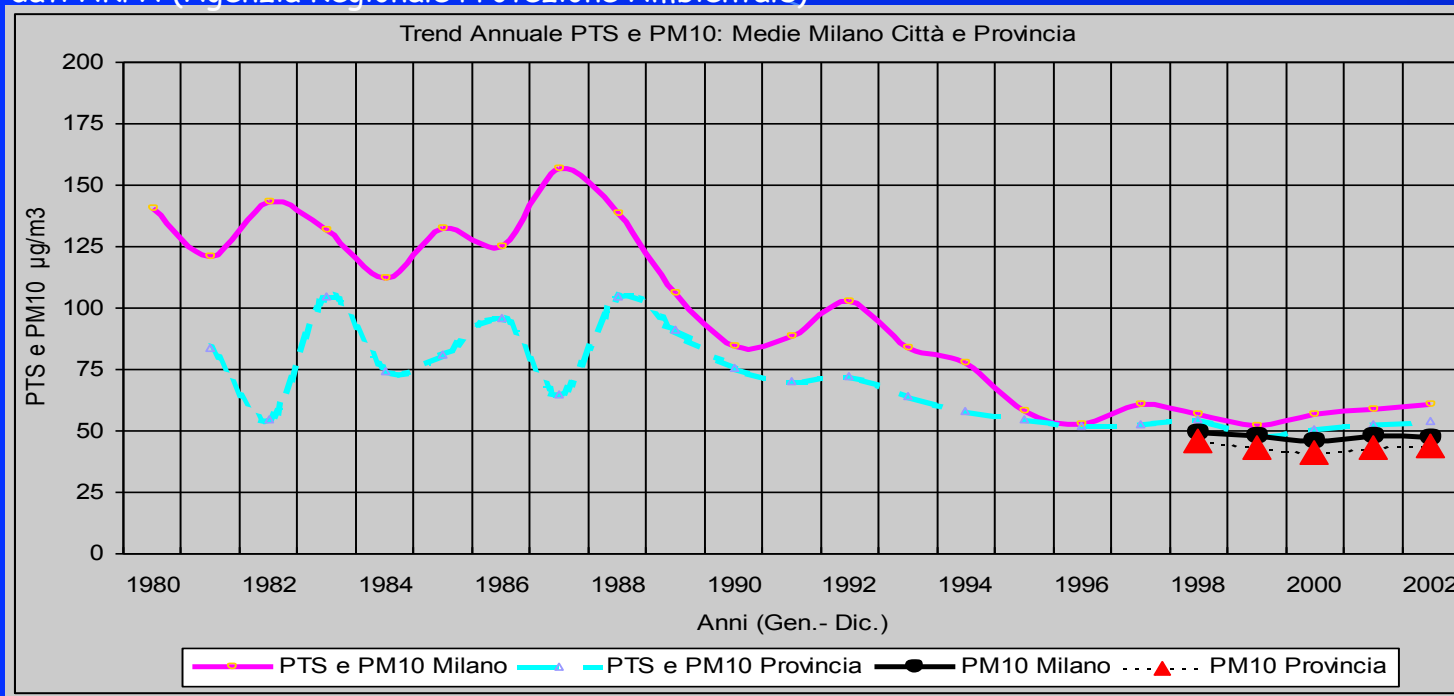
Tabella 1 – Flusso di campionamento

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



# 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

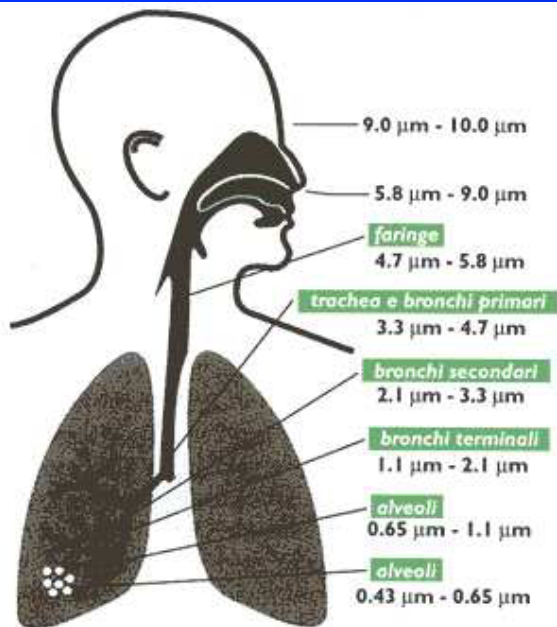
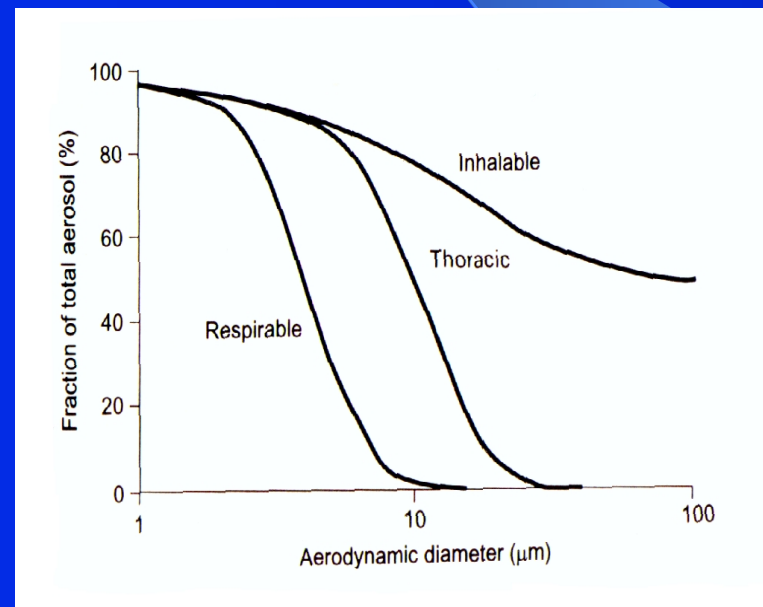


Figura 1.6: Se il diametro lo consente le particelle possono arrivare fino agli alveoli [1].

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)



**PM<sub>10</sub> = frazione toracica**

**PM<sub>2,5</sub> = frazione respirabile**

La valutazione del rischio, indotto dall'inalazione di aria contenente materiale particolato in sospensione, viene condotta utilizzando, come criterio principale, la possibilità di ogni singola particella di raggiungere e depositarsi nelle diverse regioni dell'apparato respiratorio.

Il danno può essere:

diretto:

inalazione delle particelle

indiretto:

dipende dalla composizione chimica delle particelle (es. presenza di sostanze nocive nel particolato, veicolate all'interno dell'organismo).

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

# 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

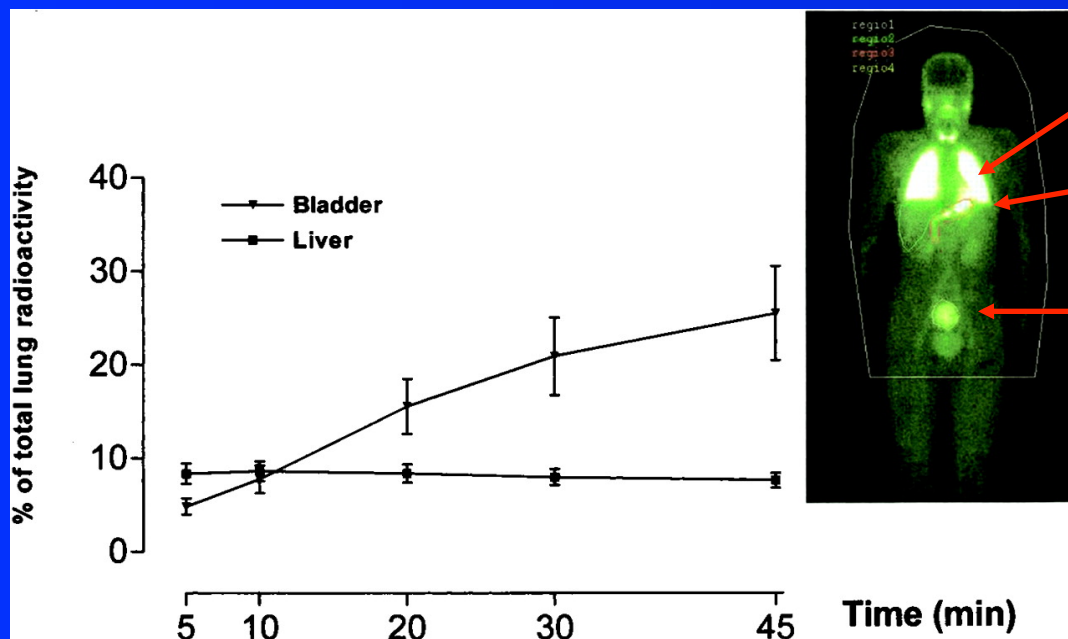
Acidità e potere ossidante del PM: possibili modificatori dell'omeostasi dell'apparato respiratorio

# 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

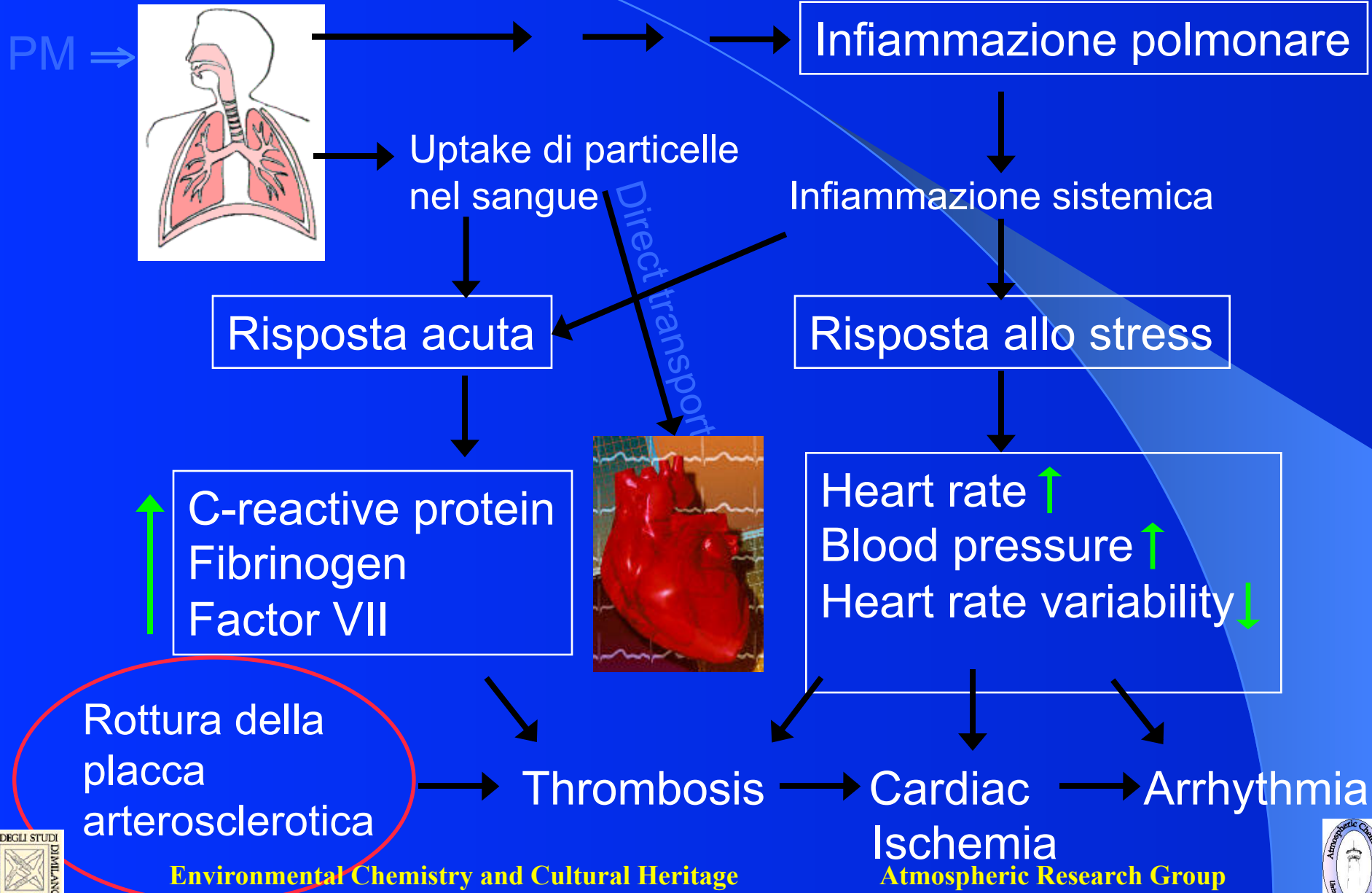


polmoni

cuore

vescica

# PM – MECCANISMO POTENZIALE DI AZIONE

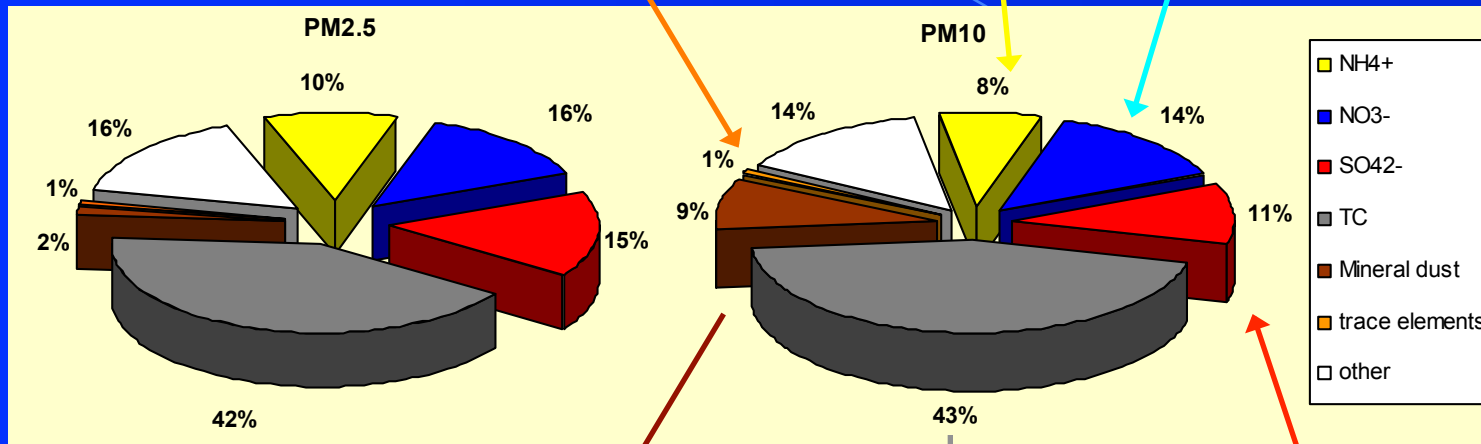


# PM e COMPOSIZIONE CHIMICA

NH<sub>3</sub> (gas)

NO ed NO<sub>2</sub> (gas)

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

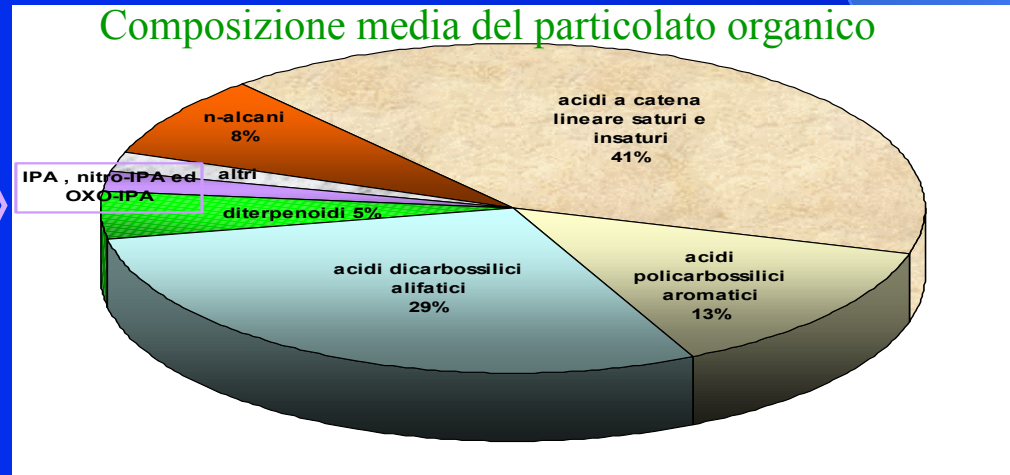


Polvere del suolo (sorgente primaria)

SO<sub>2</sub> (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 PM<sub>10</sub>)

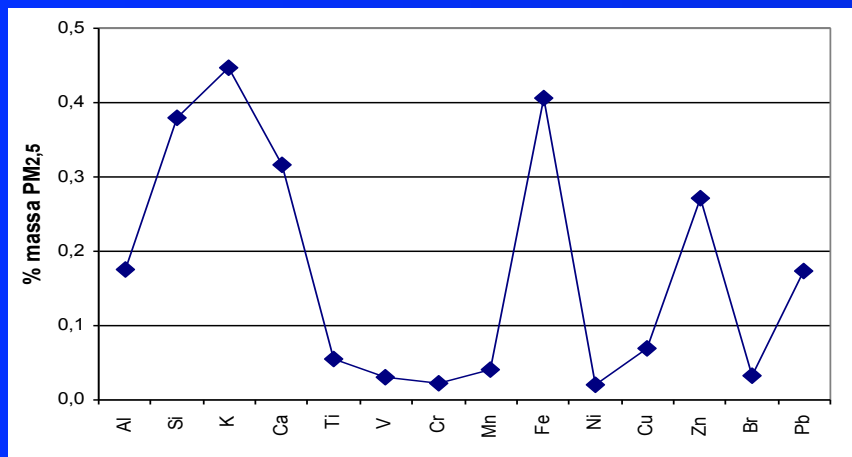
Sono molto importanti a livello tossicologico perché alcuni mutageni (es. benzo[a]pirene: anche nel fumo di sigaretta)

# La frazione elementale del particolato urbano milanese

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

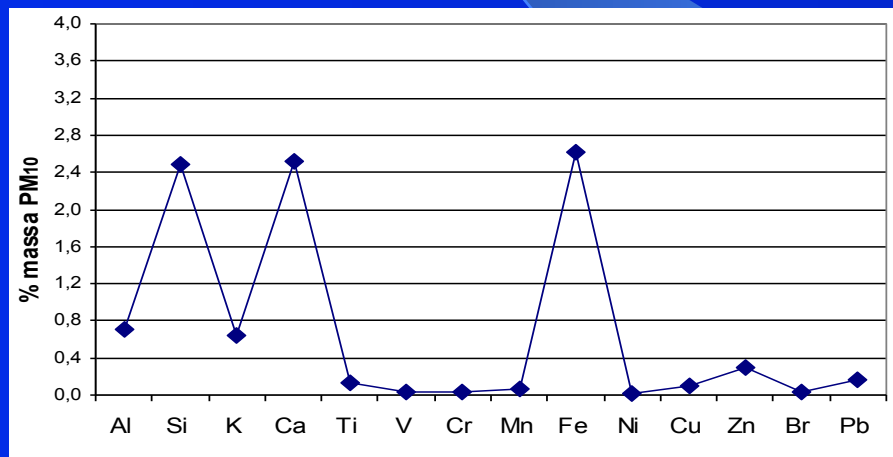
		Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
<b>PM<sub>2,5</sub></b>	media	0,024	0,066	0,122	0,150	0,011	0,005	0,004	0,008	0,101	0,004	0,010	0,073	0,008	0,044
	dev.st	0,015	0,049	0,135	0,119	0,007	0,002	0,002	0,003	0,043	0,001	0,010	0,054	0,004	0,031
<b>PM<sub>10</sub></b>	media	0,285	1,148	0,334	1,350	0,063	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 %**  
 **$\text{SO}_4^{2-}$  = 16 % (analisi IC = 15%)**



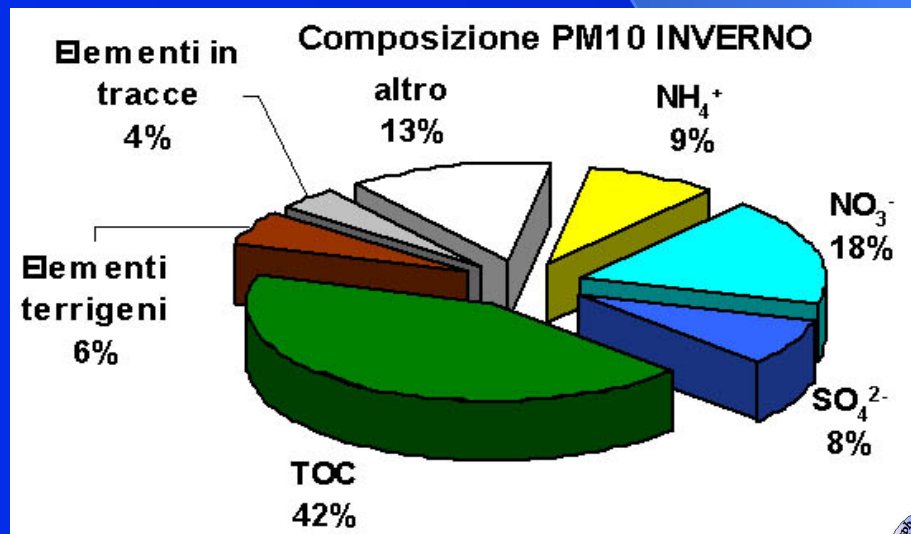
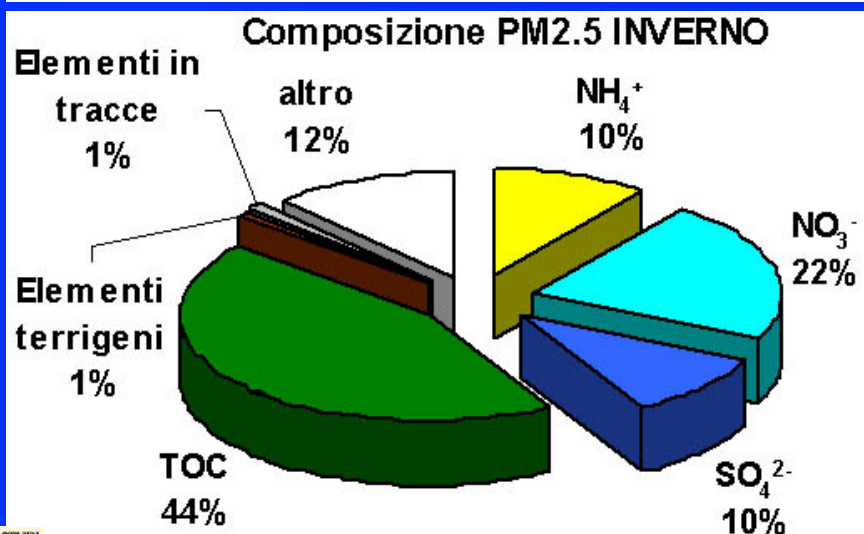
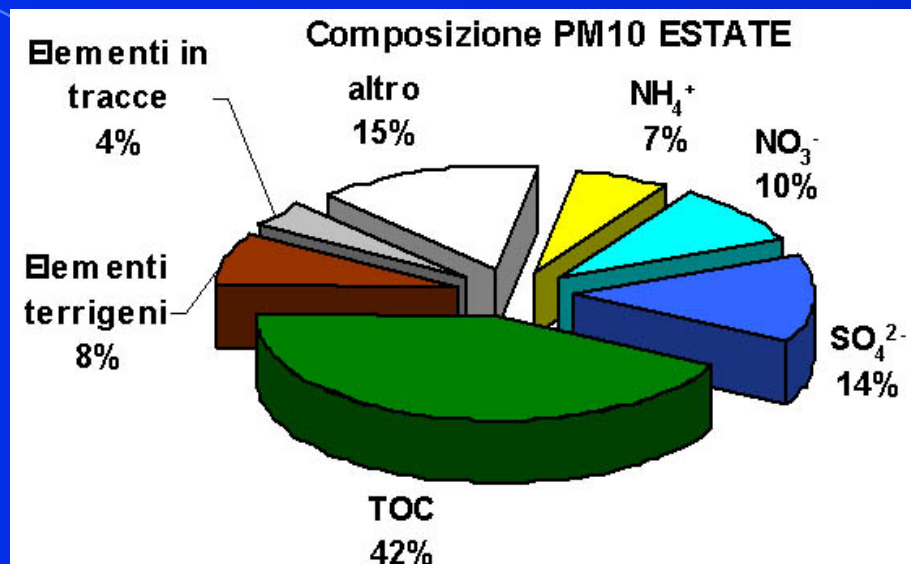
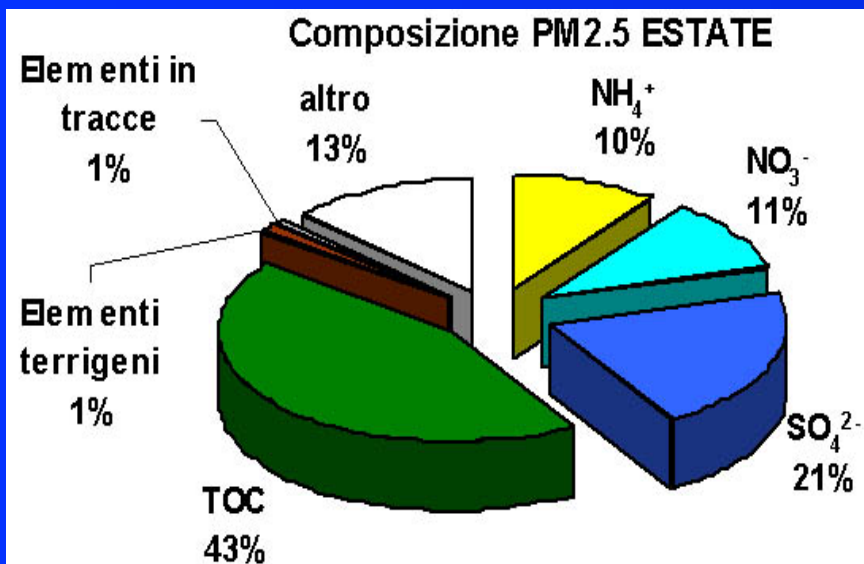
Si e Ca sono gli elementi di origine terrigena più abbondanti, insieme al Fe

**S ( $\text{PM}_{10}$ ) = 3,7 %**  
 **$\text{SO}_4^{2-}$  = 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  $SO_4^-$  (reattività fotochimica)
- maggior contributo degli elementi (PM10)

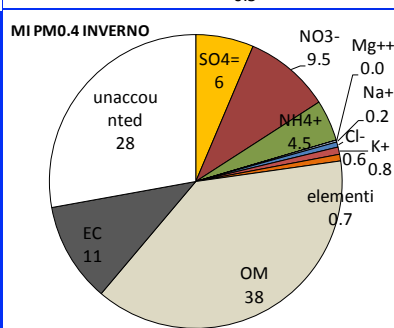
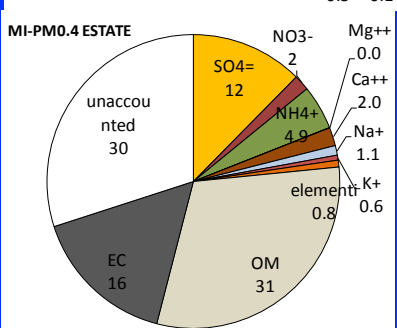
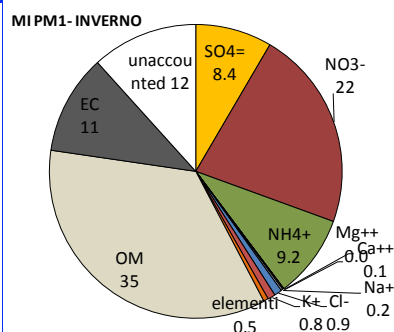
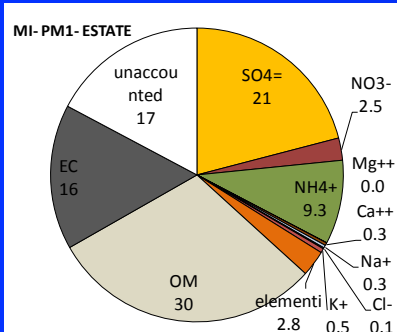
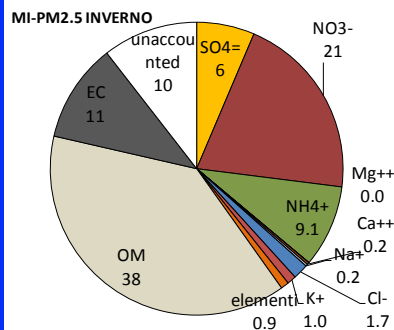
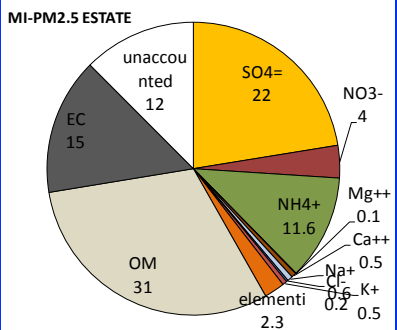
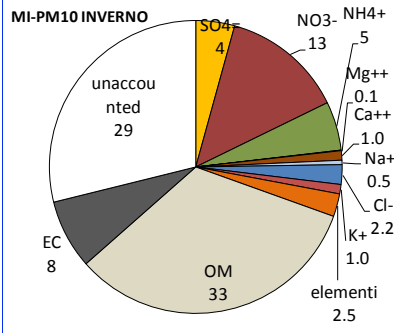
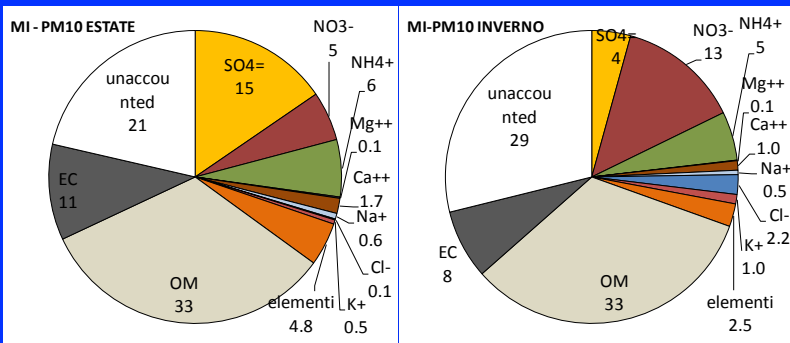
## INVERNO:

- 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

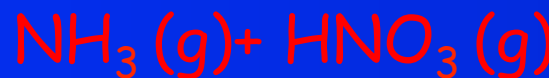


# Particolato secondario: ioni inorganici

Processi di combustione (combustibili fossili contenenti zolfo)



Ossidazione omogenea ( $\text{OH}\cdot$ ) ed eterogenea (particelle liquide e solide)



$f(T)$



fonti naturali ed antropiche (allevamento, agricoltura)



combustione (sorgente traffico)

Solfati e nitrati sono importanti per l'acidità dell'aerosol (effetti sulla salute umana, sugli ecosistema e sulle strutture).  $\text{NH}_3$ , composto basico, è il principale agente atmosferico neutralizzante

La pressione di vapore di  $\text{NH}_3$  su particelle acide contenenti solfati è trascurabile:  $\text{NH}_3$  diffonde verso la superficie delle particelle fino a che non si ha completa neutralizzazione ( Kouimitzis T., Samara C.; 1995)

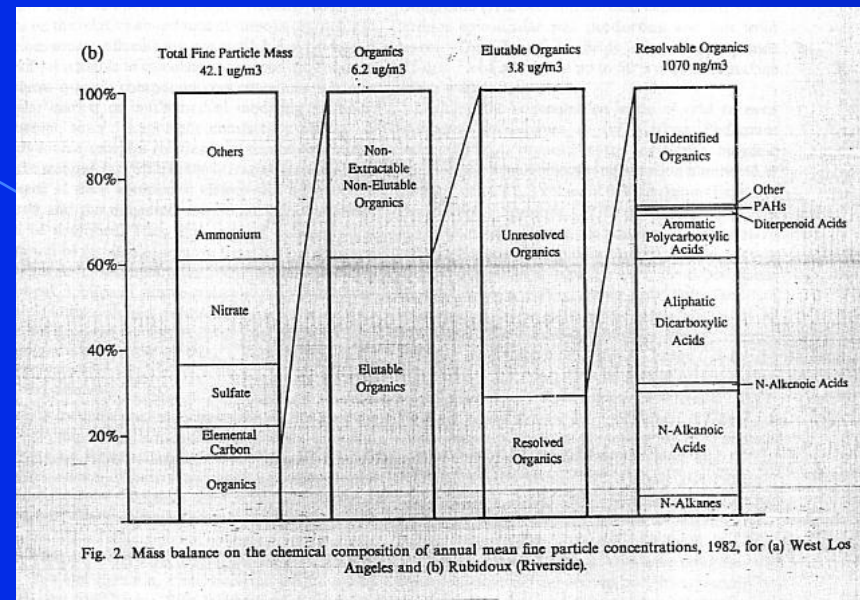
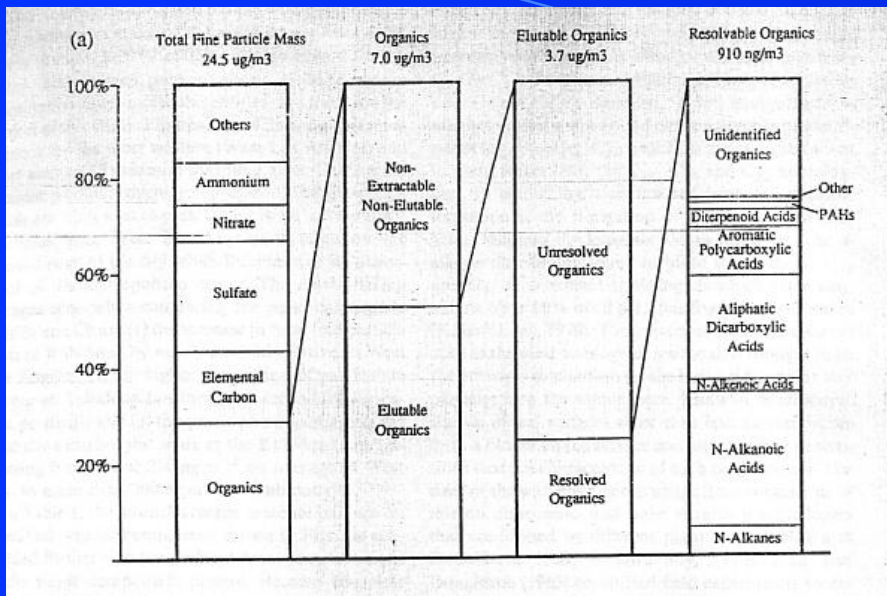


Fig. 2. Mass balance on the chemical composition of annual mean fine particle concentrations, 1982, for (a) West Los Angeles and (b) Rubidoux (Riverside).

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<sup>[2]</sup>. L'EPA e la WHO hanno individuato all'interno di tale classe 16 IPA come "inquinanti prioritari"

## FONTI

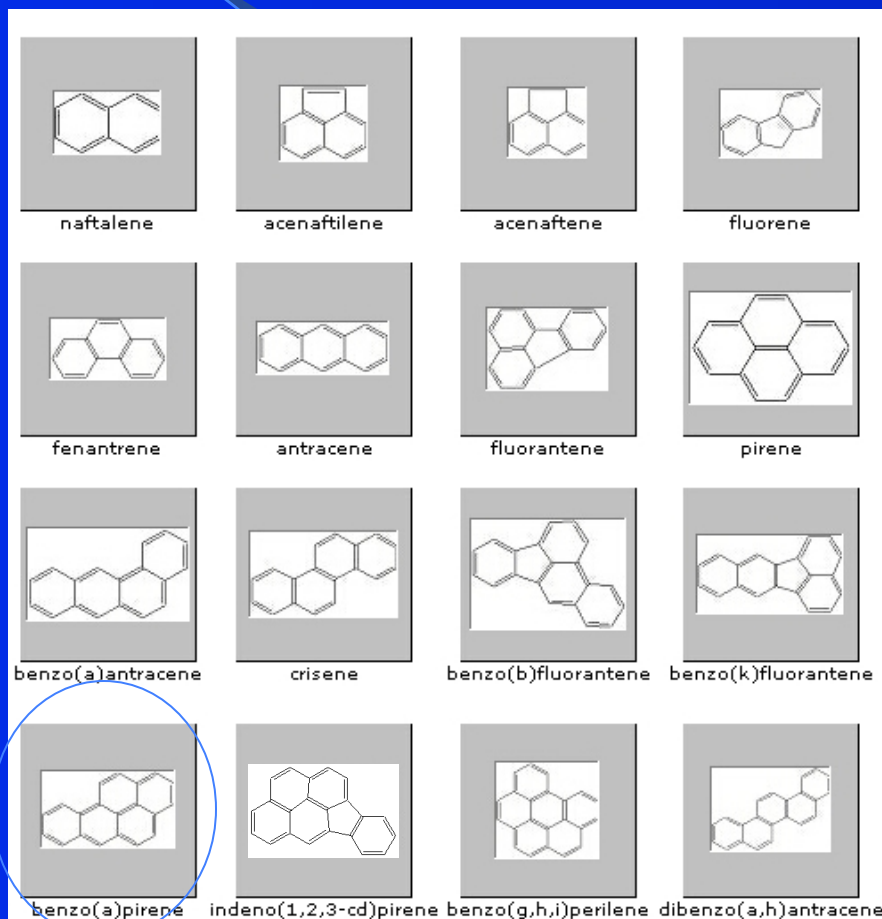
- Traffico (in particolare diesel)
- Riscaldamento domestico
- Impianti per la produzione di energia
- Attività industriali

**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) :**

$$B[a]P = 1 \text{ ng/m}^3$$

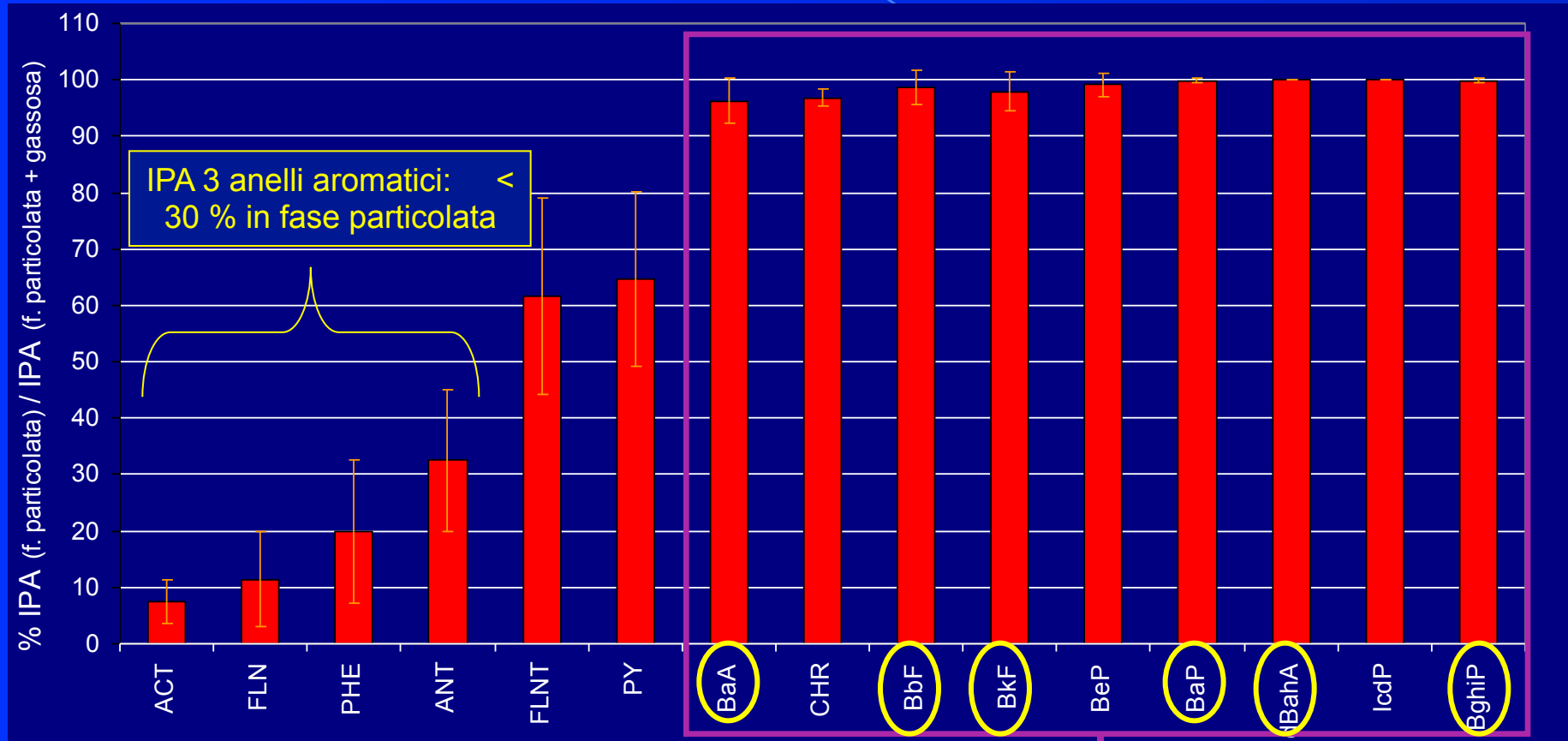
media mobile giornaliera nell'arco di 1 anno



# 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 gassosa

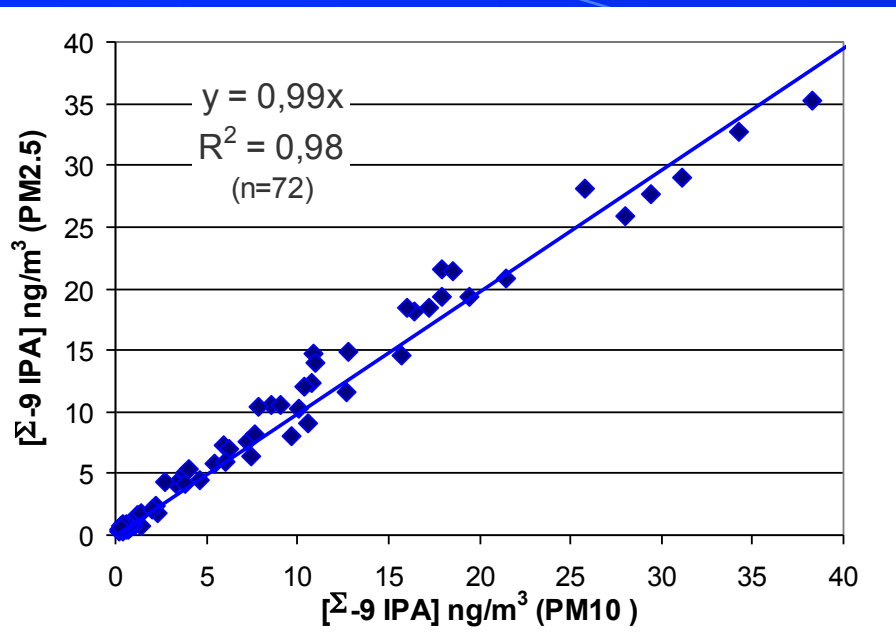


ANALISI  $\Sigma$ -9IPA IN  
CAMPIONI PM MILANESE

IPA con peso molecolare  $\geq 202$ : 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 PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> (Milano, Via Messina) e concentrazioni di IPA

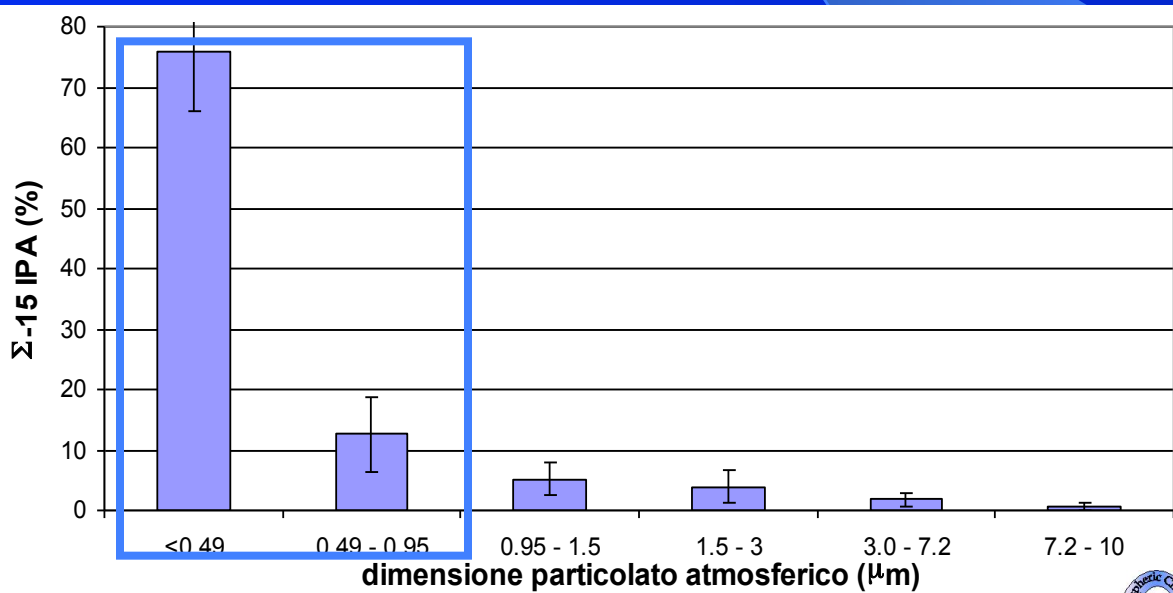
IPA presenti quasi esclusivamente nella frazione fine (PM<sub>2.5</sub>):

$$[IPA]_{PM_{2,5}} = 95-100\% [IPA]_{PM_{10}} (R^2=0.98)$$

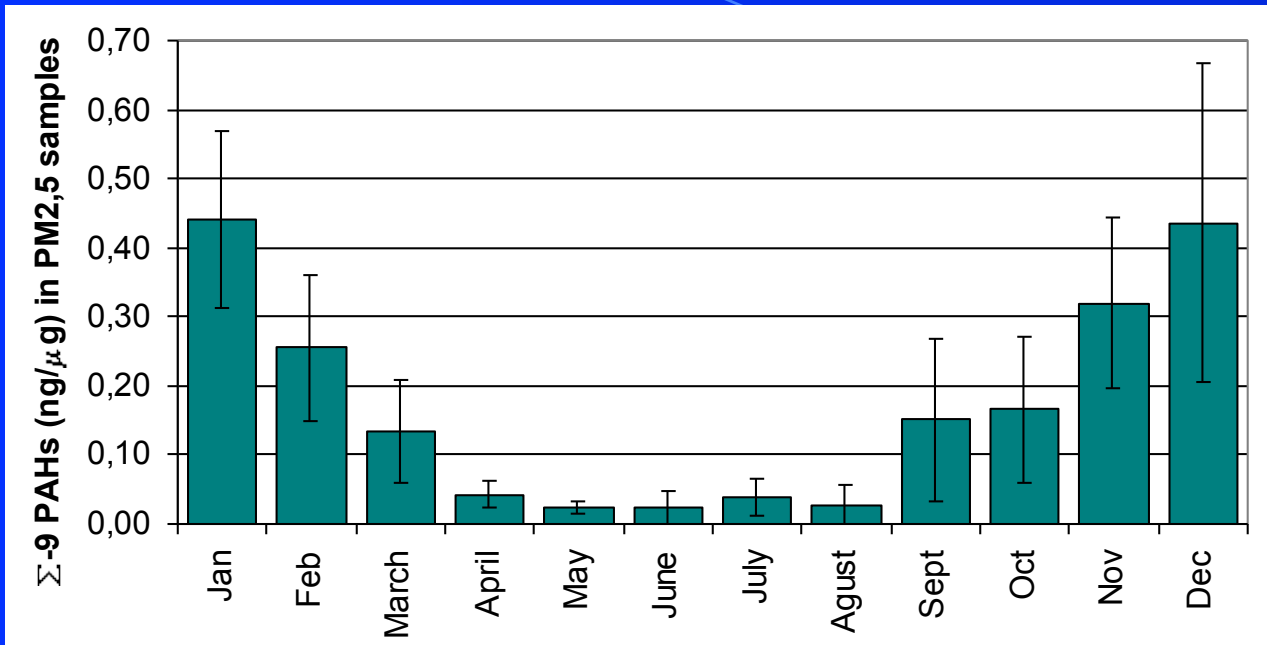
Campionamento con impattore multistadio (Milano, Via Messina) ( $n=5$ )

≈ 90% degli IPA in fase particolata è associata al particolato submicrometrico (PM < 0.95 μm)

- effetti sulla salute



# CONTENUTO IPA NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO E STAGIONALITA'



## CAUSA:

- sorgenti
- reattività fotochimica IPA

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

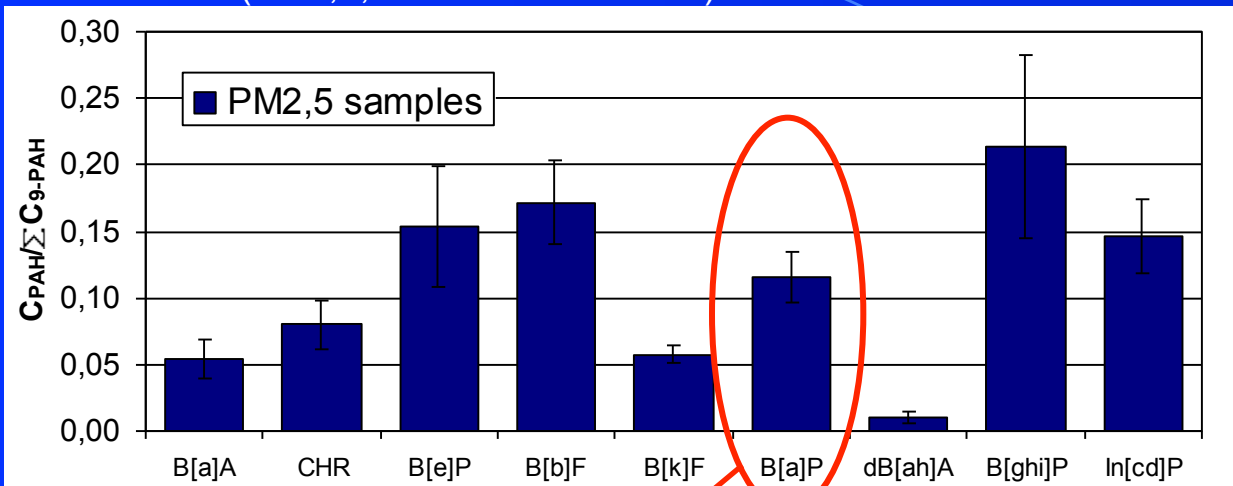
primavera-estate:  $\Sigma$ -9 IPA = **0.05** ( $\pm 0.04$ ; n = 50) **ng/μg** (PM2.5)  
(0.005 % della massa totale di PM2.5)

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



# PROFILO CONCENTRAZIONE SINGOLI IPA

media annua (PM2,5, Milano Via Messina)



**BaP = 12% (± 3%) Σ-9IPA**

**BaP** (classe 2A IARC "probabile cancerogeno")

**OBIETTIVO DI QUALITA' base annua = 1 ng/m<sup>3</sup> (99/30/CE)**

concentrazione media annua BaP (PM2.5)  
= 1,4 ng/m<sup>3</sup> (2002, 12 campioni/mese, n=144)

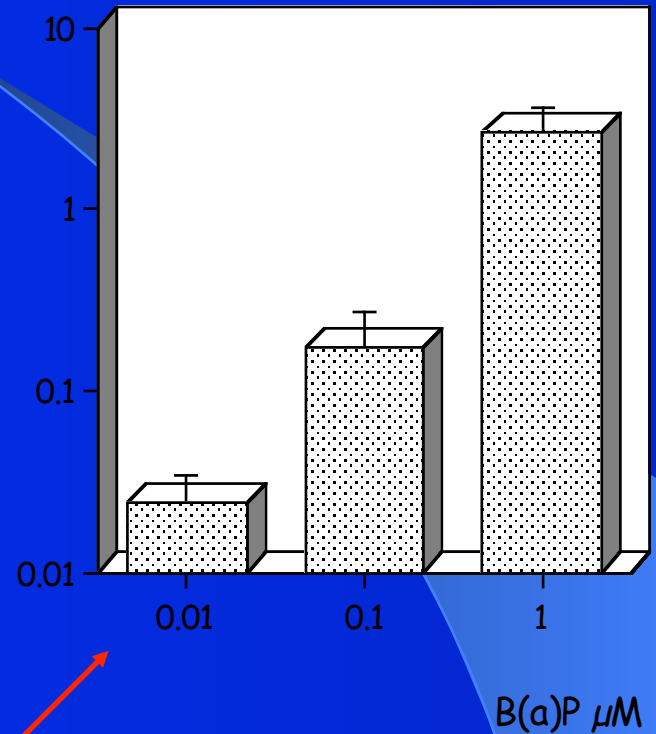
**6 mesi autunnali-invernali: esposizione prolungata ad elevate concentrazioni (2,7 ng/m<sup>3</sup>)**

BaP (PM2.5)	media (dev.st) ng/m <sup>3</sup>
anno (2002)	<b>1.4</b> (1.9)
autunno.-inverno	<b>2.7</b> (1.4)
primavera - estate	0.2 (0.1)

# Mutagenicità benzo[a]pirene

Per una valutazione del danno che il BaP rilasciato dal PM può recare a livello delle vie respiratorie, formazione di addotti BPDE-DNA è stata studiata in vitro con la linea cellulare umana A549. Se la modificazione non viene riparata (formazione addotto BPDE-DNA), può dare origine a mutazioni che costituiscono l'evento iniziale del processo di cancerogenesi.

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 media di BaP in inverno a Milano per 24h di esposizione

# RISCHIO PER LA SALUTE LEGATO AD EPISODI DI INQUINAMENTO:

ACUTI (esposizione ad elevate concentrazioni per un breve periodo)

CRONICI (sul lungo periodo)

## NORMATIVA (99/30/CE)

- definizione di livelli di attenzione e di allarme per prevenire e tutelare la salute pubblica da episodi acuti di inquinamento atmosferico.

**PM10: limite =  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (24h, non superare più di 35 giorni/anno)**

- obiettivi di qualità, rivolti alla protezione a lungo termine della salute e dell'ambiente nelle aree urbane.

**PM10 =  $40\mu\text{g}/\text{m}^3$  media annua**

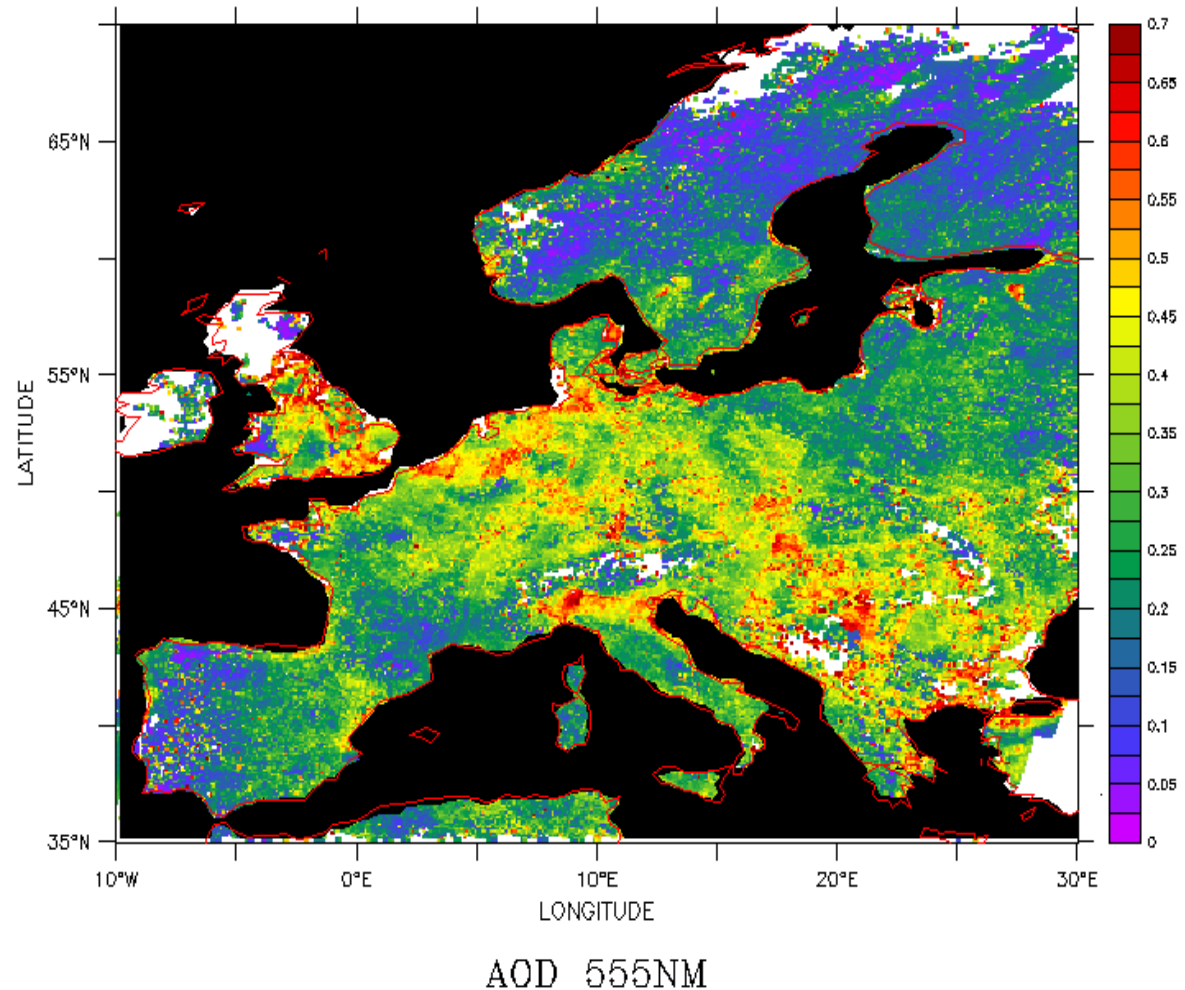
## VALORI LIMITE PER IL MATERIALE PARTICOLATO (PM<sub>10</sub>)

	Periodo di mediazione	Valore limite	Margine di tolleranza	Data alla quale il valore deve essere raggiunto
--	-----------------------	---------------	-----------------------	---

### FASE 1

1. Valore limite di 24 ore per la protezione della salute umana	24 ore	50 µg/m <sup>3</sup> PM <sub>10</sub> da non superare più di 35 volte per anno civile	50% del valore limite, pari a 25 µg/m <sup>3</sup> , all'entrata in vigore della direttiva 99/30/CE (19/7/99). Tale valore è ridotto il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi, secondo una percentuale annua costante, per raggiungere lo 0% il 1° gennaio 2005	1° gennaio 2005
2. Valore limite annuale per la protezione della salute umana	Anno civile	40 µg/m <sup>3</sup> PM <sub>10</sub>	20% del valore limite, pari a 8 µg/m <sup>3</sup> , all'entrata in vigore della direttiva 99/30/CE (19/7/99). Tale valore è ridotto il 1° gennaio 2001 e successivamente ogni 12 mesi, secondo una percentuale annua costante, per raggiungere lo 0% il 1° gennaio 2005	1° gennaio 2005

# 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/>

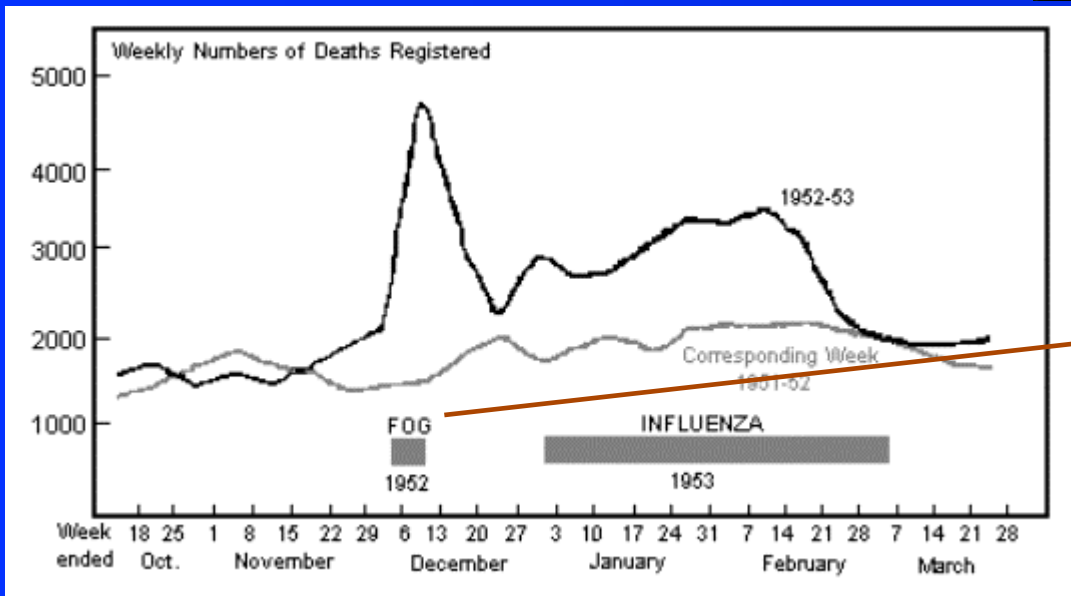
# EPISODI AC UTI

es. Londra, 1952

Londra è sempre stata famosa per la sua nebbia.

L'episodio che si verificò dal 5 al 9 dicembre del 1952 ebbe notevoli conseguenze sulla salute della popolazione: circa 4000 persone morirono a causa della nebbia.

Il fenomeno durò qualche giorno e le morti per malattia polmonari e cardiovascolari si protrassero anche nei mesi successivi, con una stima di circa 8000 decessi nell'arco di due mesi.



Concentrazioni di particolato totale sospeso (PTS) fino a  $4460 \mu\text{g}/\text{m}^3$

# ESPOSIZIONE CRONICA

Studi epidemiologici effettuati in diverse città europee indicano che ad un **incremento delle concentrazioni di PM10 di  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$**  corrisponde un incremento dello 0.5% della mortalità totale prematura in caso di esposizione episodica/ breve termine, e un **incremento fino al 5% per esposizione sul lungo periodo/tutta la vita** (Samet et al., 2000)

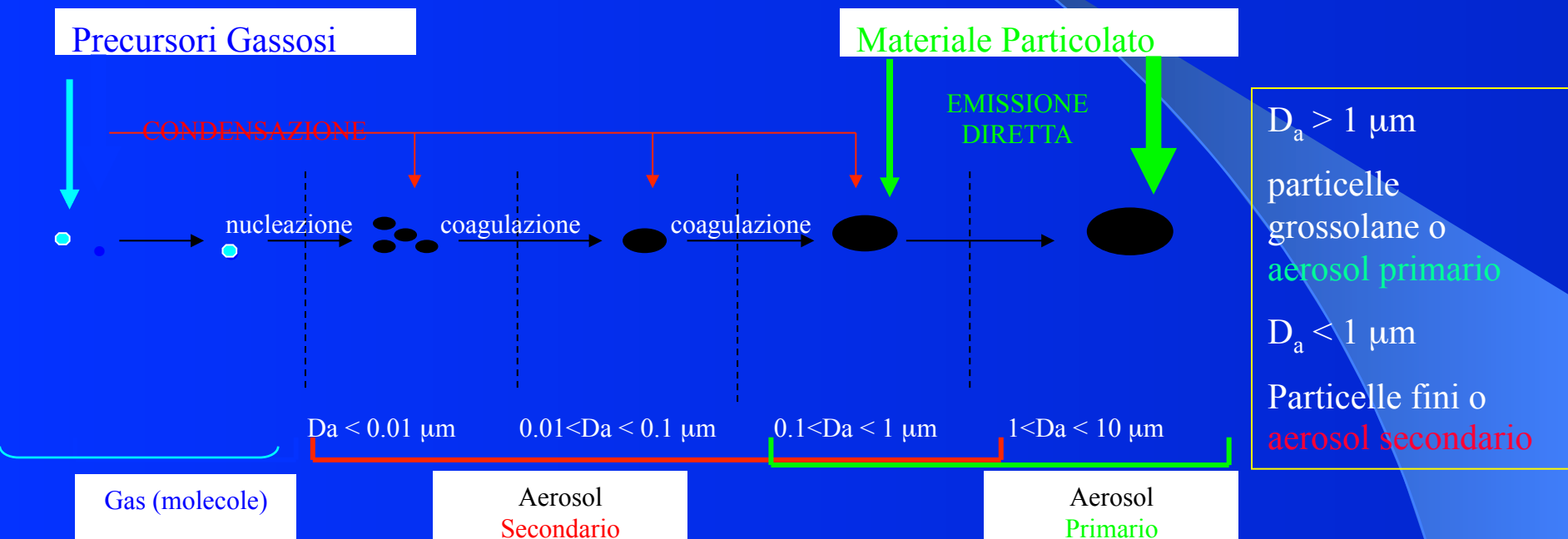
# ORIGINE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

**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

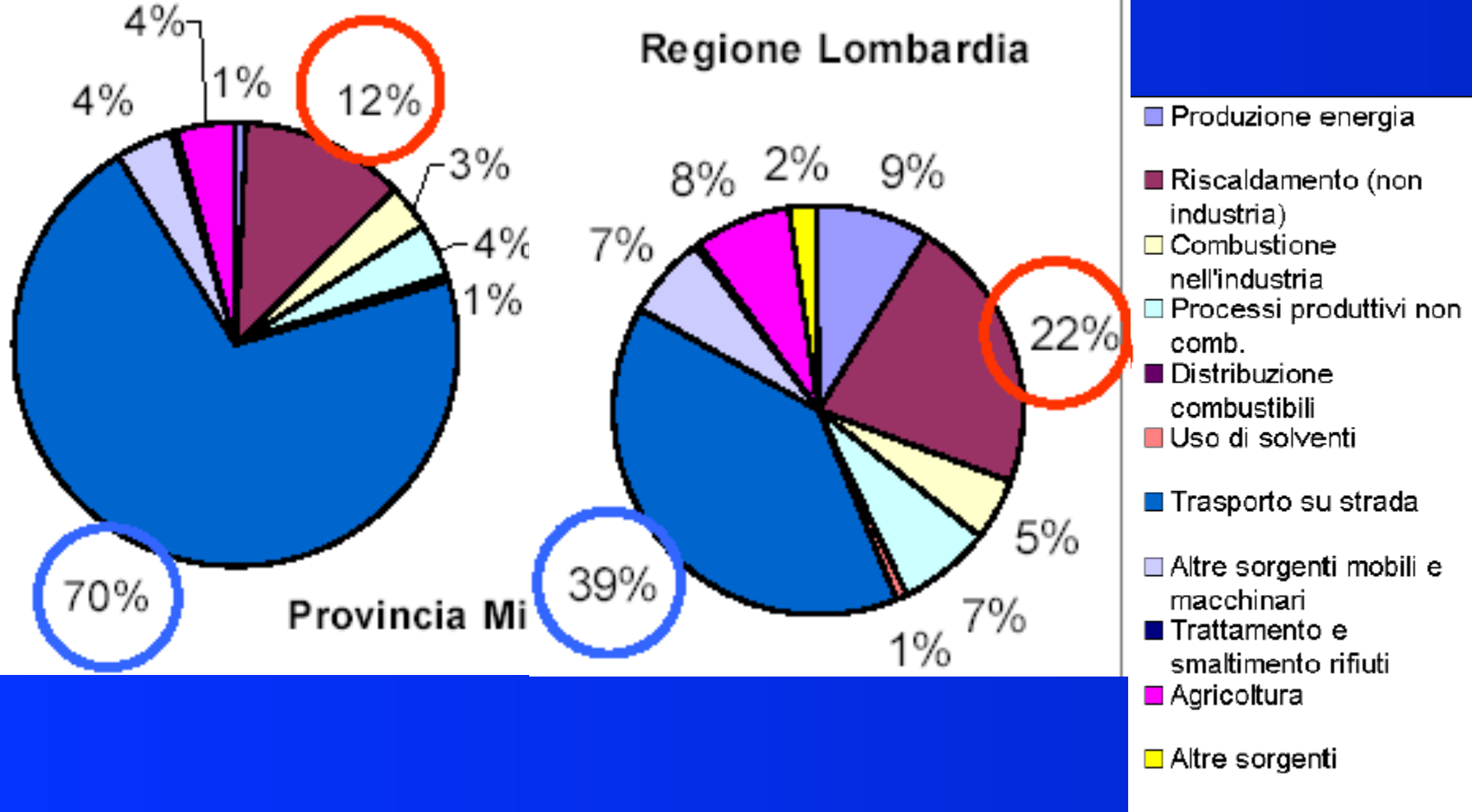


Prima di essere rimosse, per deposizione secca o umida, le particelle subiscono fenomeni di **condensazione/evaporazione**, **coagulazione** (per collisione tra due particelle), **reazioni chimiche**, **attivazione** (per condensazione del vapor acqueo a formare goccioline).....



# SORGENTI

## PM10-emissioni per macrosettore



# PARTICULATE MATTER

European standard for the environmental air quality and for a cleaner air in Europe (2008/50/CE)

Standard limits for **PM<sub>10</sub>**:

- 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  as yearly average
- 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  as daily average (not to be exceeded more than 35 times a year)

PM<sub>10</sub> concentrations to reduce within 2010 (1999/30/EG and 96/62/EG)

1° STEP: actual situation of **PM<sub>10</sub>** in the Lombardy Region

2° STEP: sources of PM<sub>10</sub> in the Lombardy Region

P M S O U R C E  
I D E N T I F I C A T I O N  
is a need



- 1°** *n*-ALKANES
1. Spatial distribution
  2. Seasonal distribution
  3. Dimensional distribution

INORGANIC IONS

1. Spatial distribution

**2°** DIESEL EMISSIONS

# PM SAMPLING

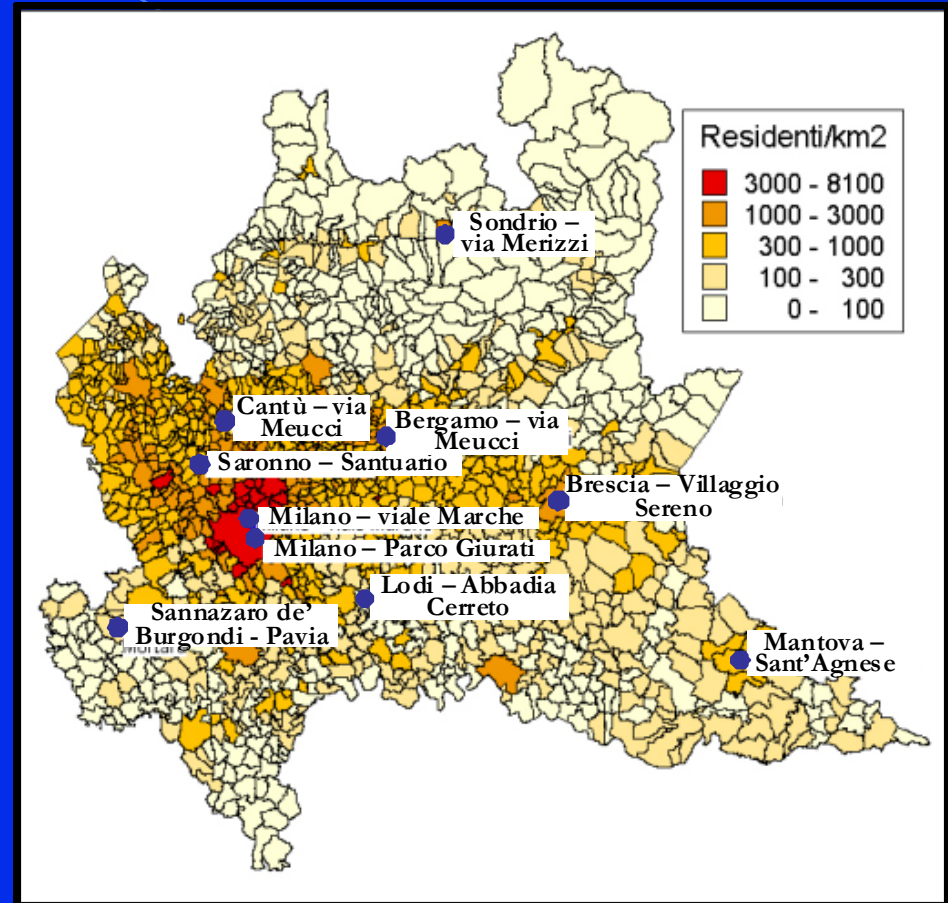
Ten sites of the Lombardy Region, from urban background to regional (pre-alpine) air quality.

- ❑ Low volume sampler, dual channel, Hydra (FAI Instruments); PM<sub>10</sub> inlet cut
- ❑ 24h sampling (0:00 to 24:00)
- ❑ Total volume = 27 - 55 m<sup>3</sup>
- ❑ PTFE filters, diameter of 47 mm

Sampling during **winter (feb-mar) 2007**;  
14 < n < 18 for a single site.

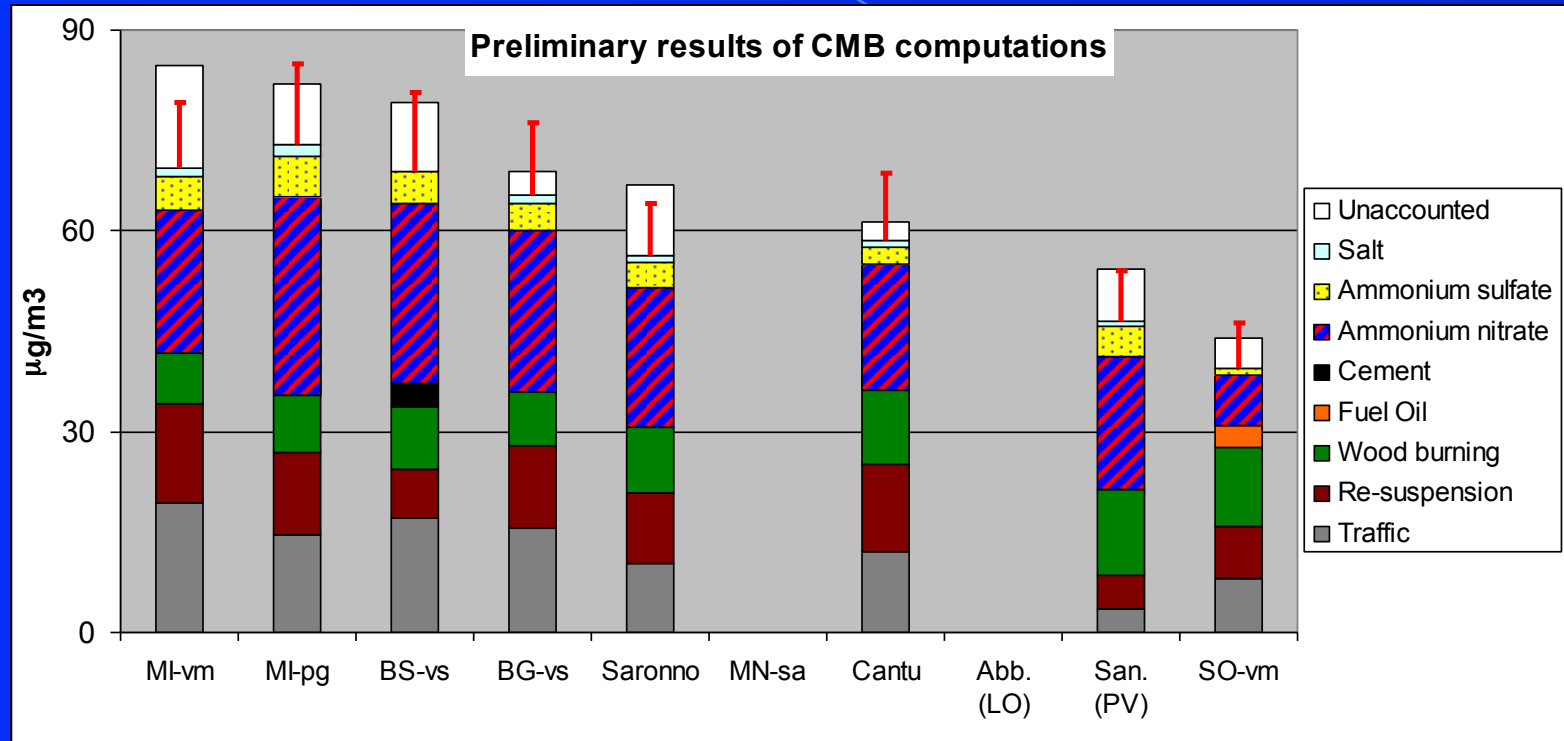
## ANALYSIS:

- inorganic ions
- elemental and inorganic carbon
- levoglucosan
- polycyclic aromatic hydrocarbons
- trace elements
- linear alkanes (not included)



**SOURCE APPORTIONMENT**  
**(Chemical Mass Balance)**

# PM SOURCE APPORTIONMENT



1. SECONDARY AEROSOL  $[\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 30\text{-}45\%$
2. TRAFFIC+RESUSPENSION = 31-41%
3. WOOD BURNING = 10-27%

# 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)

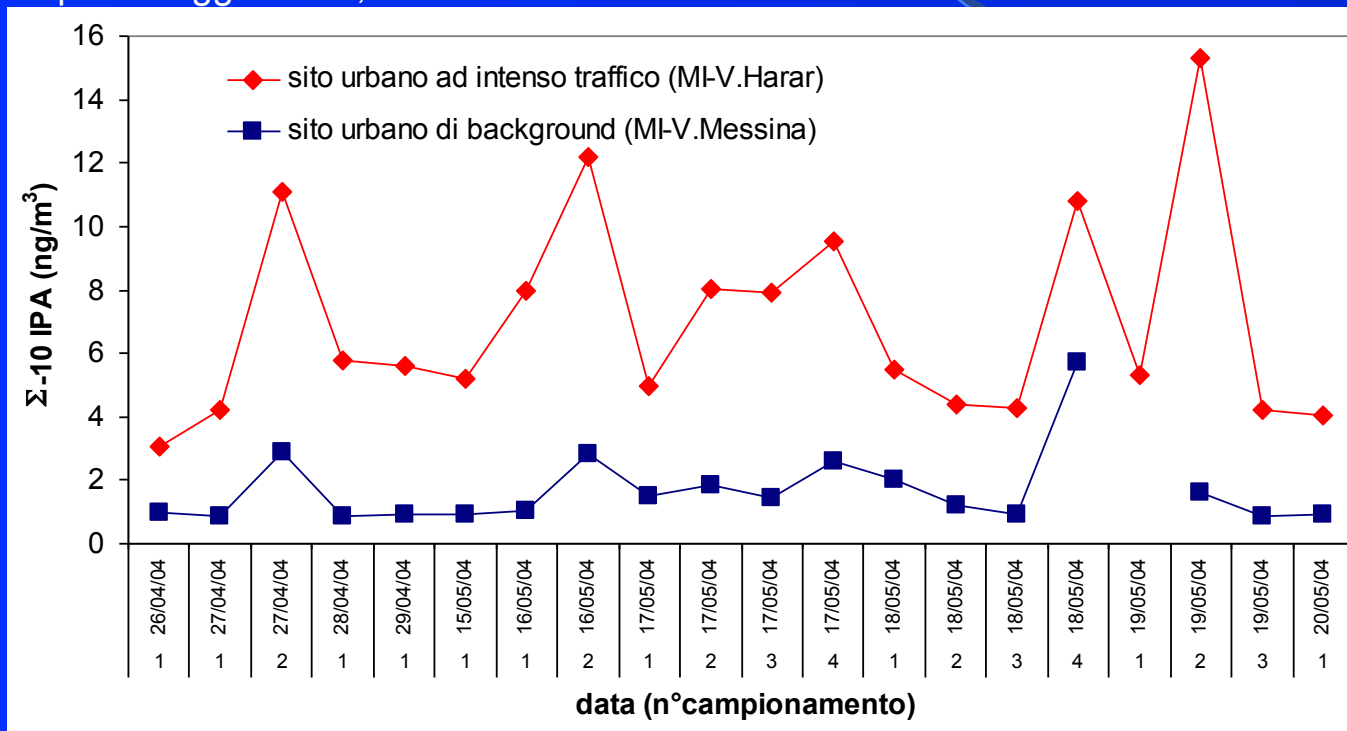
## STUDIO DELLA SORGENTE TRAFFICO

- 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



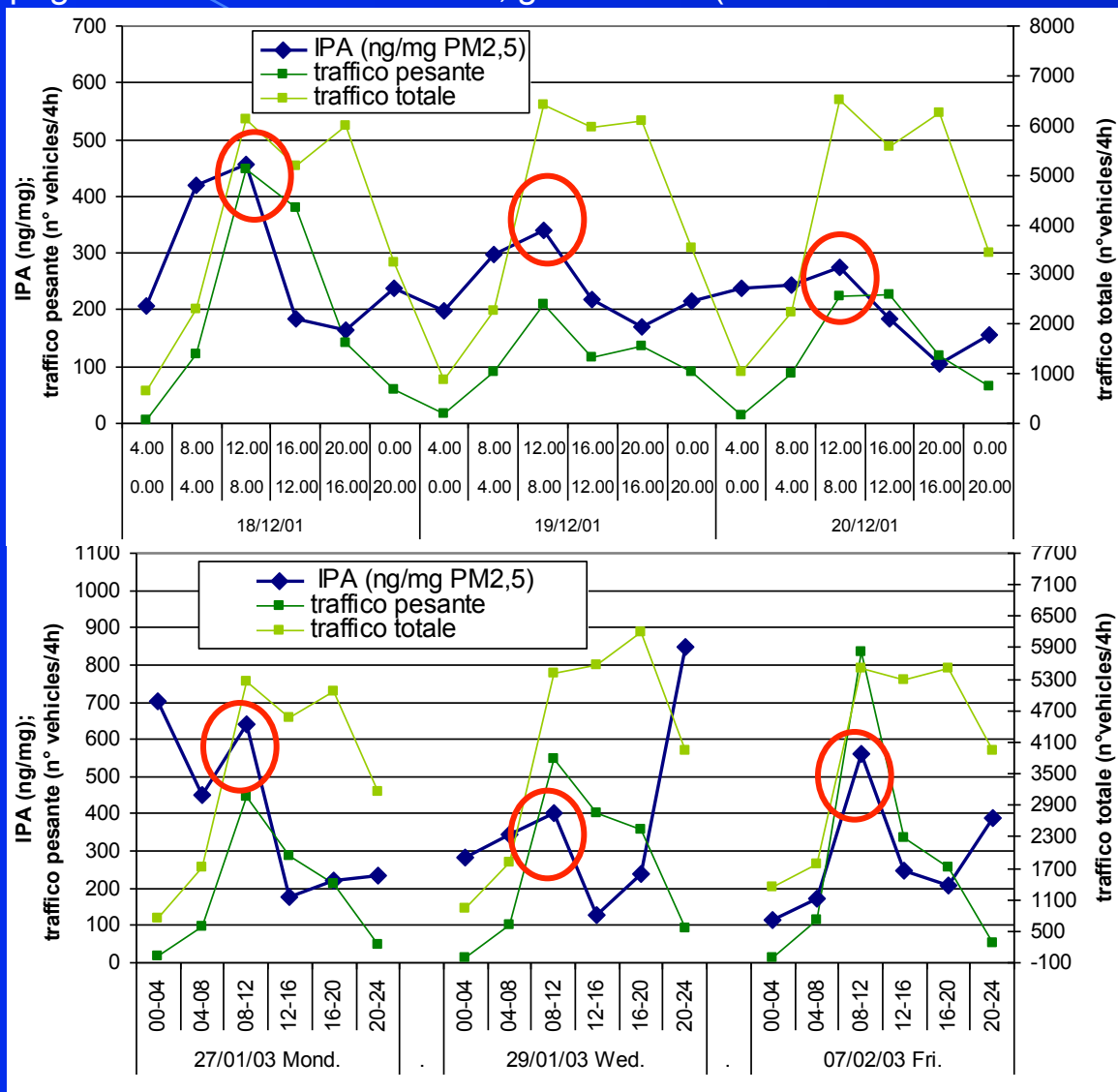
[IPA] (ng/m<sup>3</sup>) sito intenso traffico maggiori rispetto a sito di background urbano

# TREND GIORNALIERO IPA

Campionamento PM2.5, frequenza 4h (00-08, 08-12, 12-16, 16-20, 20-24), sito urbano di background (Via Messina, Milano). Campagne di misura mesi invernali, giorni feriali (Dic 2001- Gen-Feb 2003)

Analisi contenuto IPA particolato atmosferico urbano (ng/mg) e traffico autoveicolare

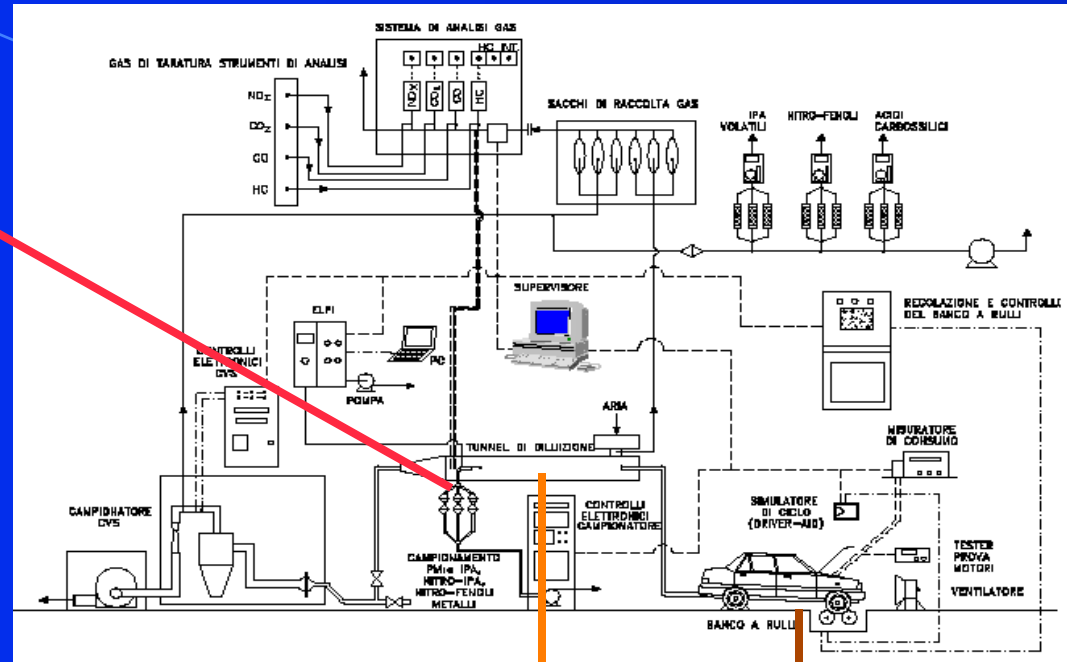
**massimo relativo contenuto IPA nel particolato atmosferico (IPA ng/mg PM2,5 ) fascia oraria 8.00-12.00: massima intensità "traffico pesante" (> 7 m, traffico diesel)**



# FATTORI DI EMISSIONE AUTOVEICOLARI

Campionamento PM10 con sistema gravimetrico in condizioni isocinetiche. Selezionatore ciclone 10  $\mu\text{m}$ ; 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

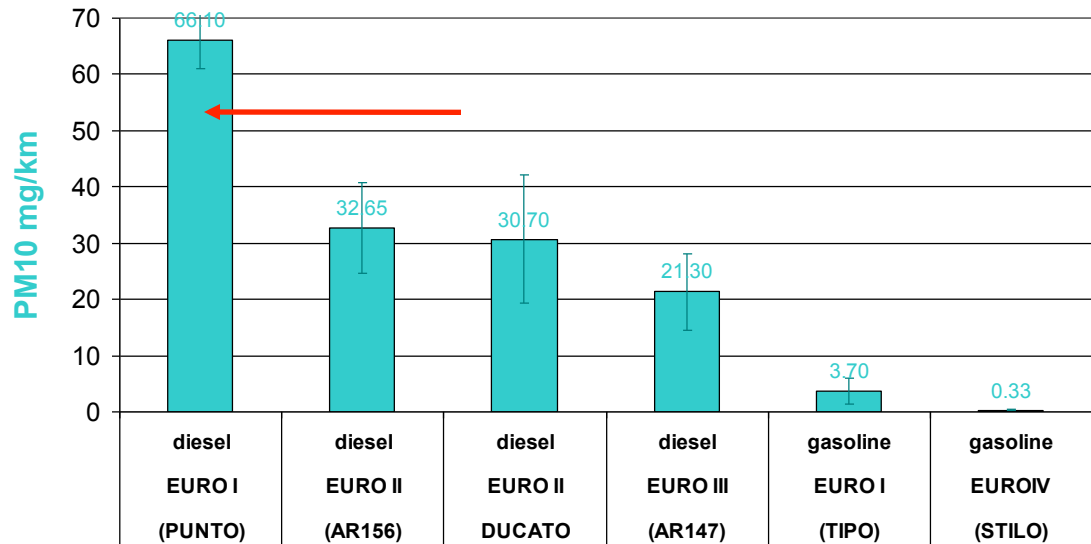
Fattori di emissione diversi autoveicoli: diesel e benzina, e a differente livello tecnologico (EURO1-EURO4)

Veicoli con convertitore catalitico (30% parco veicolare circolante Lombardia: percentuale in aumento):

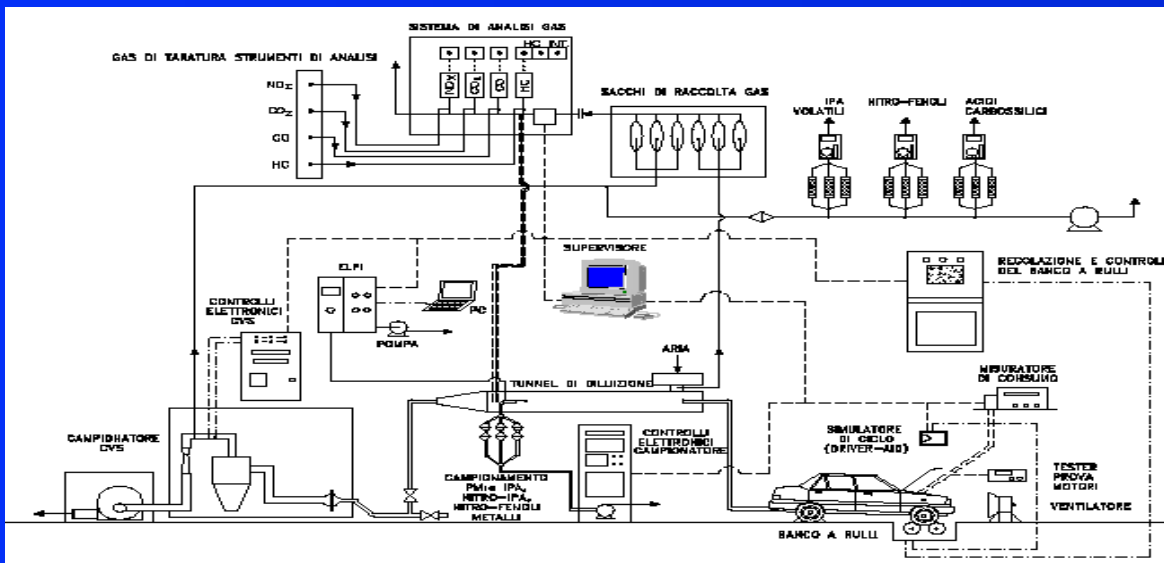
emissioni **PM10 < 50%** veicoli **EURO I** (no catalizzatore)

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

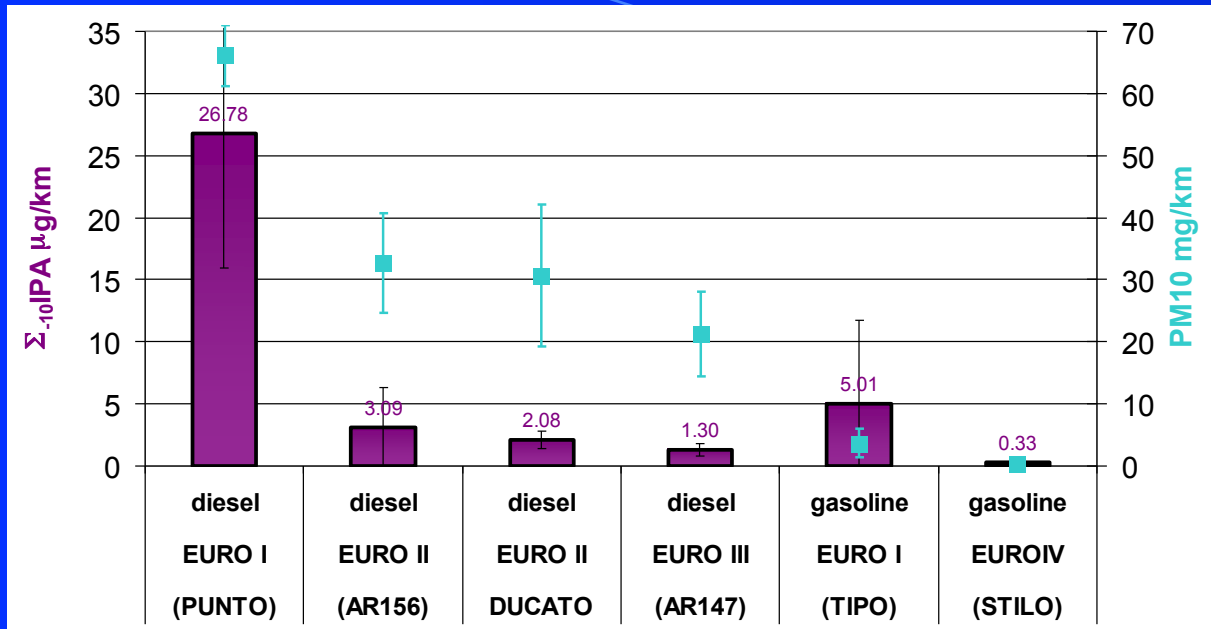
emissioni **PM10 > 10 a 100 volte** veicoli a **benzina**



## 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)

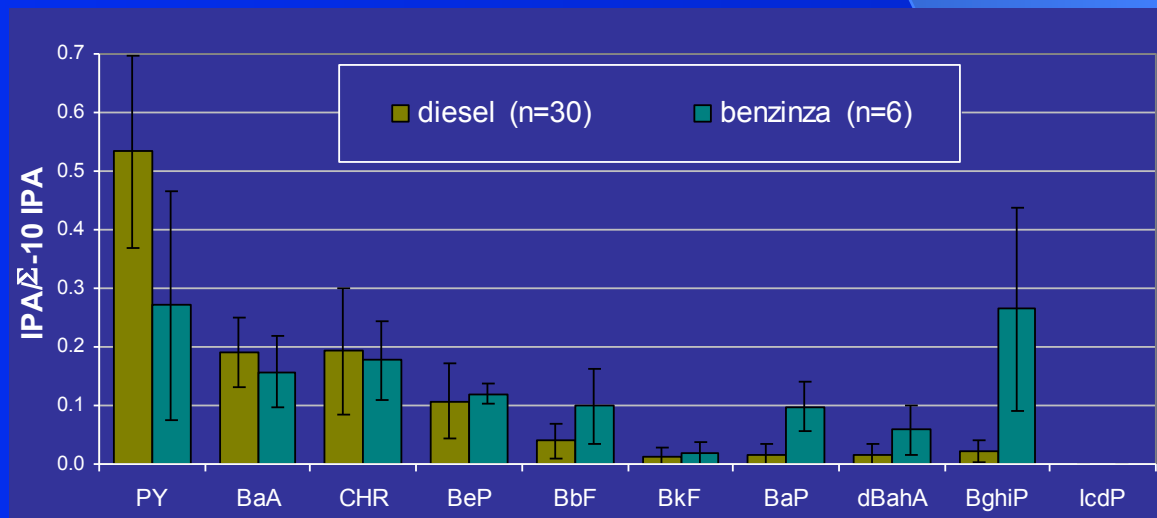
Veicoli diesel

emissioni IPA oltre 5  
volte superiori dei  
veicoli a benzina

IPA in campioni PM10: estrazione bagno ad ultrasuoni, analisi HPLC-RF.  
Σ-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)



Parametro	u.m.	Metodo	G1	G2	G3
Densità @ 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	UNI EN ISO 12185	832,9	824,3	821,4
Viscosità @ 40°C	mm <sup>2</sup> /s	UNI EN ISO 3104	3,030	2,608	2,079
Contenuto di zolfo	% m/m	EN ISO 14596	0,0240	0,0040	0,0014
Idrocarburi monoaromatici	% m/m	EN 12916	19,6	17,4	16,5
Idrocarburi diaromatici	% m/m	EN 12916	3,7	2,3	4,4
Idrocarburi triaromatici	% m/m	EN 12916	0,4	0,3	0,3
Idrocarburi poliaromatici	% m/m	EN 12916	4,1	2,6	4,7
Idrocarburi aromatici totali	% m/m	EN 12916	23,7	20,0	21,2
Punto di infiammabilità	°C	UNI EN 22719	62,0	62,5	69,0
Contenuto di acqua	% m/m	ISO 12937	0,009	0,006	0,007
Distillazione		ISO 3405			
Pi (Punto iniziale)	°C		174,6	167,7	183,7
T10 (il 10% in vol. evapora a)	°C		221,6	197,7	208,1
T50 (il 50% in vol. evapora a)	°C		277,2	265,8	244,2
T90 (il 90% in vol. evapora a)	°C		343,2	338,4	291,0
T95 (il 95% in vol. evapora a)	°C		361,8	357,1	303,9
Tf (Temperatura finale)	°C		370,2	363,9	313,3
Recuperato	% vol		97,6	97,6	98,0
Residuo	% vol		1,2	1,4	1,2
Perdite	% vol		1,2	1,0	0,8
E250 °C (evaporato a 250 °C)	% vol		28,0	40,2	56,2
E350 °C (evaporato a 350 °C)	% vol		92,1	92,4	-
Il 95% recuperato a	°C		361,8	357,1	303,9
Indice di Cetano	-	EN ISO 4264	56,2	55,6	52,6
Numero di Cetano	-	ISO 5165	53,2	52,9	53,2

## Le caratteristiche dei carburanti diesel

## Le caratteristiche della benzina

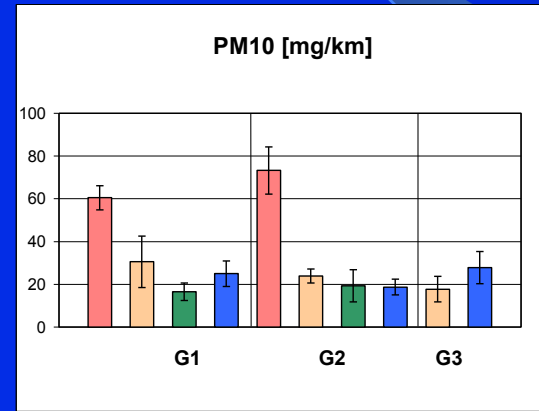
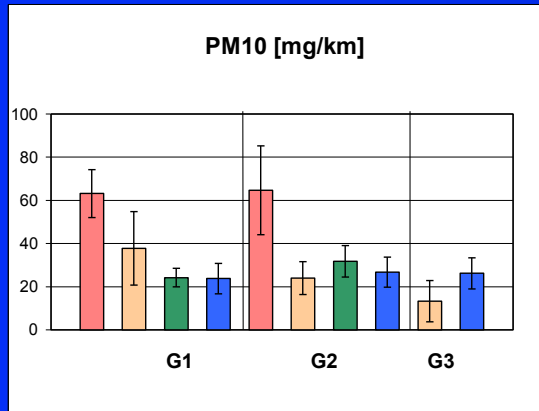
Parametro	u.m.	Metodo	B
Densità @ 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	UNI EN ISO 12185	741,7
Tensione di vapore	kPa	PR EN 13016-1	67,6
Contenuto di zolfo	% m/m	EN ISO 14596	0,0049
Idrocarburi paraffinici	% m/m	ASTM D1319A	61,0
Idrocarburi olefinici	% m/m	ASTM D1319A	5,4
Idrocarburi aromatici	% m/m	ASTM D1319A	32,3
MTBE	% m/m	UNI EN 13132	1,4
	% m/m	UNI EN 12177	0,89
<b>Contenuto di benzene</b>			
	% m/m	UNI EN 13132	0,25
<b>Contenuto di ossigeno</b>			
		ISO 3405	
<b>Distillazione</b>			
<i>Pi (Punto iniziale)</i>	°C		33,5
<i>T10 (il 10% in vol. evapora a)</i>	°C		51,3
<i>T50 (il 50% in vol. evapora a)</i>	°C		93,5
<i>T90 (il 90% in vol. evapora a)</i>	°C		152,9
<i>T95 (il 95% in vol. evapora a)</i>	°C		163,8
<i>Tf (Temperatura finale)</i>	°C		194,4
<i>Recuperato</i>	% vol		98,7
<i>Residuo</i>	% vol		1,2
<i>Perdite</i>	% vol		0,1
<i>E70 °C (evaporato a 70 °C)</i>	% vol		31,2
<i>E100 °C (evaporato a 100 °C)</i>	% vol		54,5
<i>E150 °C (evaporato a 150 °C)</i>	% vol		88,4
Numero di Ottano Research	-	ISO 5164	95,2

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

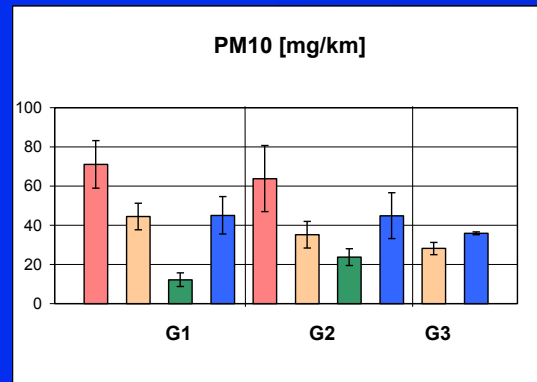
## I fattori di emissione del PM10 per i veicoli diesel

autoveicolo      A      B      C      D

ciclo TI      ciclo UDC

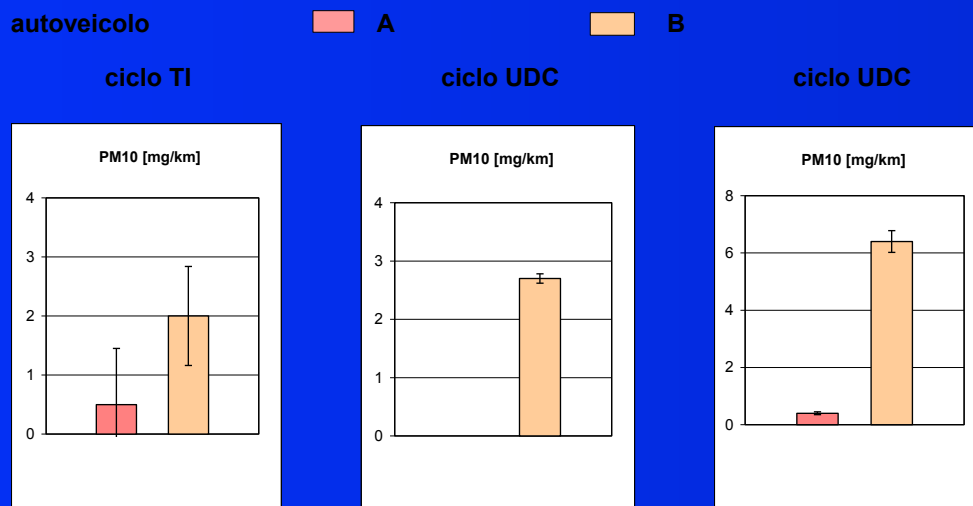


ciclo EUDC

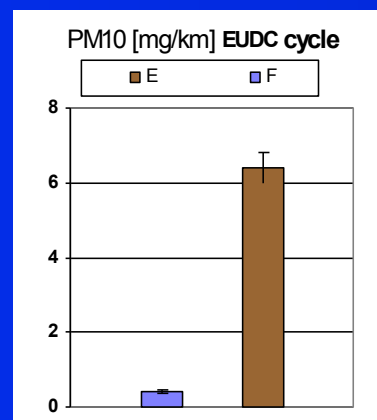
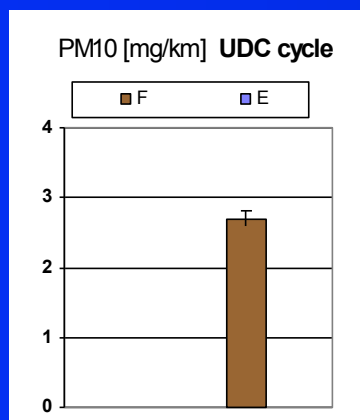
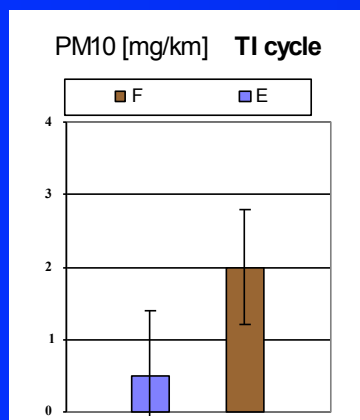
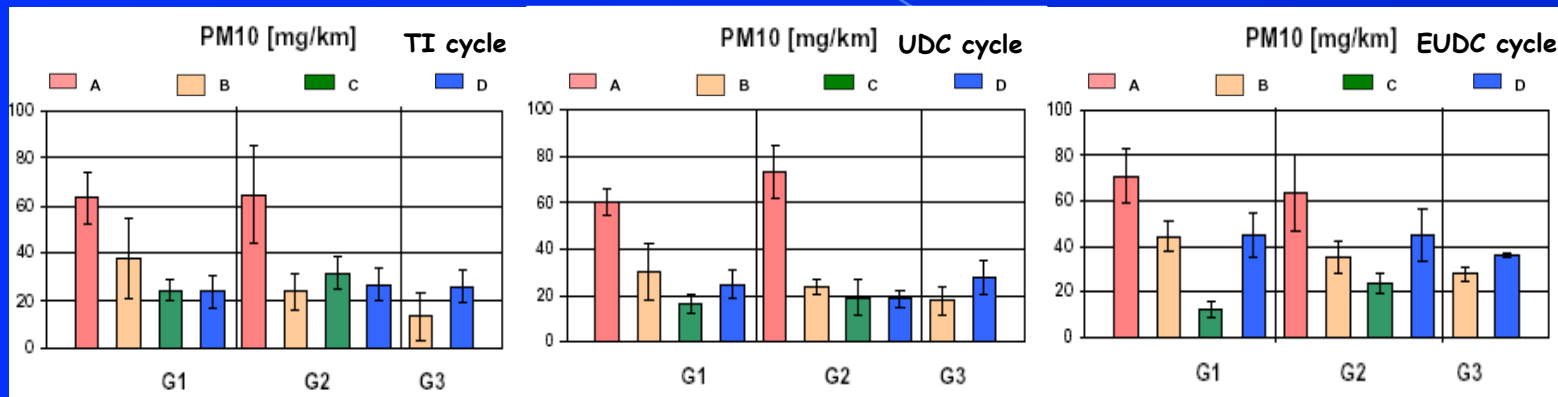


Vehicle	A	B	C	D	E	F
Type of car	Fiat Punto TD	Alfa Romeo 156 1.9 JTD	Alfa Romeo 147 1.9 JTD	Fiat Ducato 14 (van)	Fiat Stilo 1.6	Fiat Tipo 1.4
Homologation level	Diesel EURO I	Diesel EURO II	Diesel EURO III	Diesel EURO II	Gasoline Euro IV	Gasoline EURO I
Fuel	diesel	diesel	diesel	diesel	gasoline	gasoline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

## I fattori di emissione del PM10 per i veicoli a benzina



# Emissioni PM10 autoveicoli testati

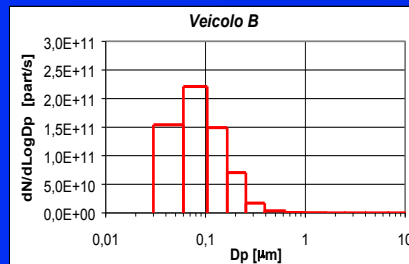
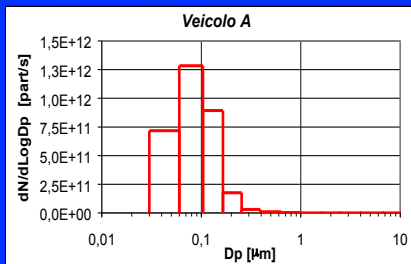


PM10 emissions (mg/km) for diesel vehicles (A, B, C, D) and gasoline (E, F)

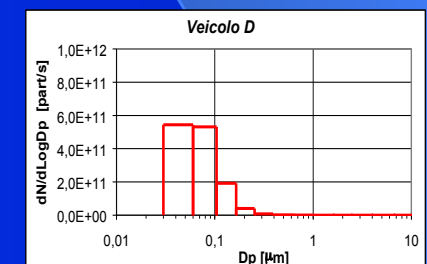
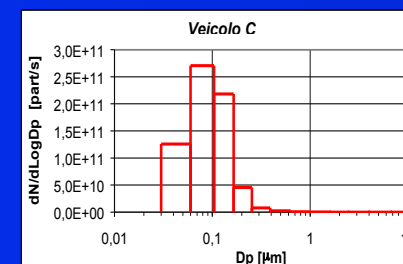
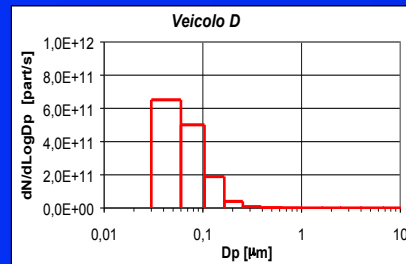
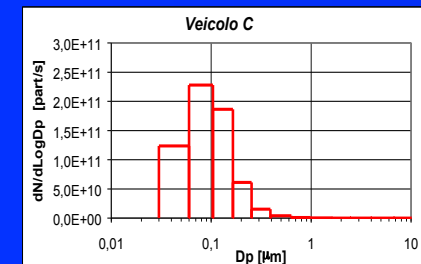
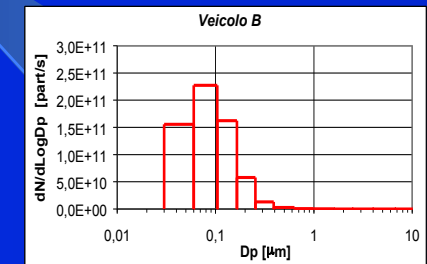
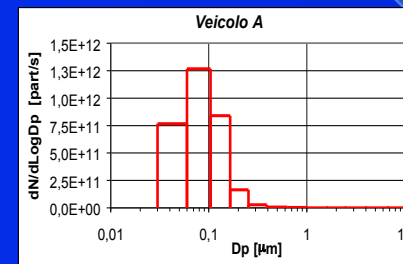
Vehicle	A	B	C	D	E	F
Type of car	Fiat Punto TD	Alfa Romeo 156 1.9 JTD	Alfa Romeo 147 1.9 JTD	Fiat Ducato 14 (van)	Fiat Stilo 1.6	Fiat Tipo 1.4
Homologation level	Diesel EURO I	Diesel EURO II	Diesel EURO III	Diesel EURO II	Gasoline Euro IV	Gasoline EURO I
Fuel	diesel	diesel	diesel	diesel	gasoline	gasoline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

## Distribuzioni dimensionali del PM10 per il ciclo TI veicoli diesel

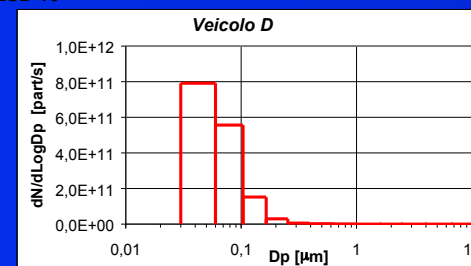
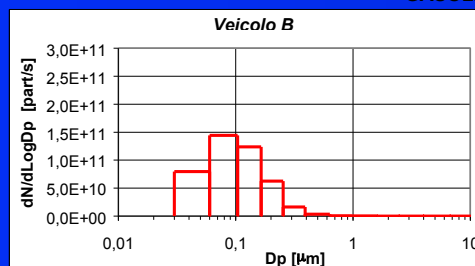
GASOLIO CONVENZIONALE



GASOLIO ULSD 50



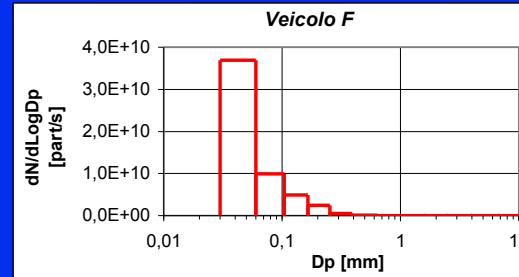
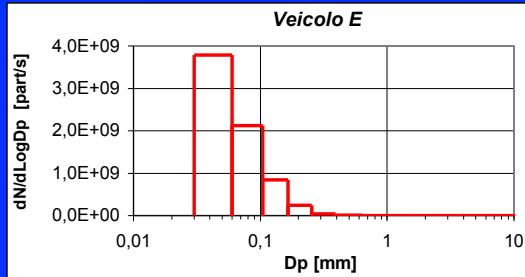
GASOLIO ULSD 10



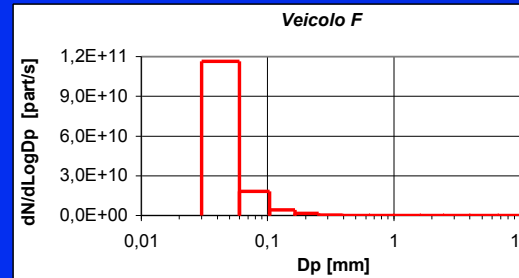
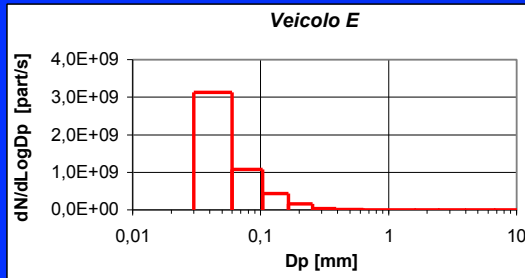


Vehicle	A	B	C	D	E	F
Type of car	Fiat Punto TD	Alfa Romeo 156 1.9 JTD	Alfa Romeo 147 1.9 JTD	Fiat Ducato 14 (van)	Fiat Stilo 1.6	Fiat Tipo 1.4
Homologation level	Diesel EURO I	Diesel EURO II	Diesel EURO III	Diesel EURO II	Gasoline Euro IV	Gasoline EURO I
Fuel	diesel	diesel	diesel	diesel	gasoline	gasoline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

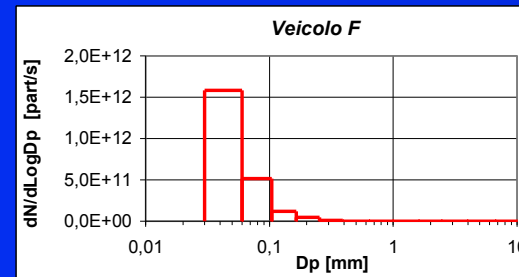
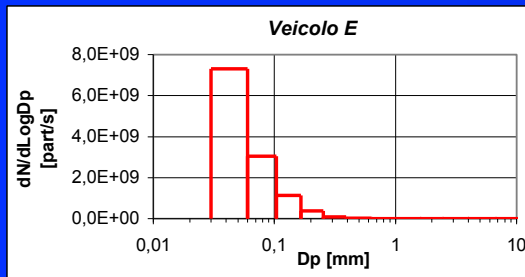
**CICLO TI**



**CICLO UDC**



**CICLO EUDC**

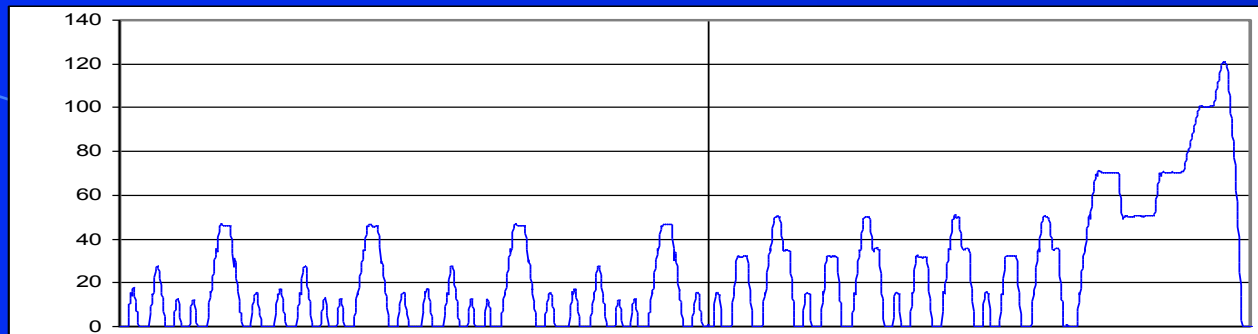


**Distribuzioni dimensionali del PM10 veicoli a benzina**

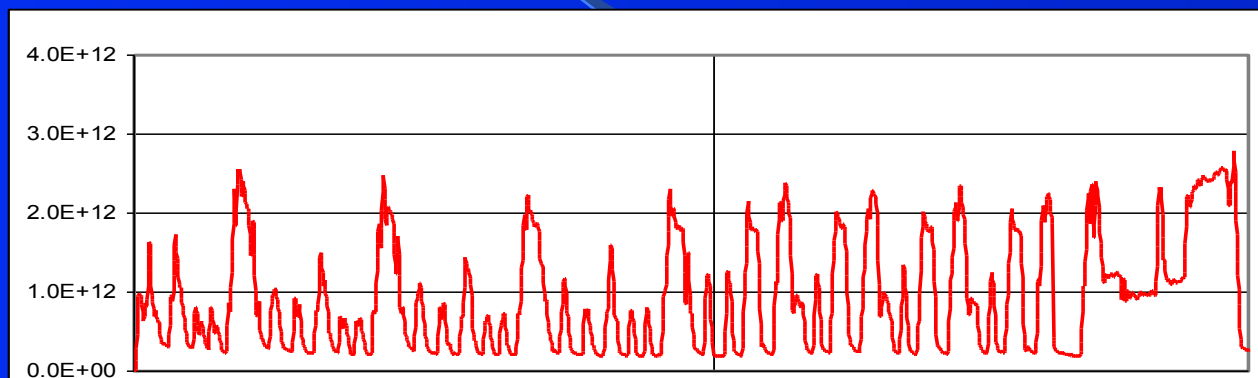
- Il livello tecnologico degli autoveicoli è il fattore più importante che influenza l'emissione del PM10.
- Gli attuali veicoli diesel hanno emissioni di PM10 da 10 a 100 volte superiori a quelle dei veicoli a benzina, in relazione al livello tecnologico delle vetture considerate.
- Le condizioni di guida dell'autoveicolo influenzano sensibilmente l'emissione del PM10, tranne che per l'autovettura a benzina di nuovo modello. Con tutti gli autoveicoli provati, l'emissione più intensa di PM10 è risultata associata maggiormente alle fasi di accelerazione.
- La riduzione del tenore di zolfo nel combustibile diesel, sebbene comporti benefici per altri aspetti, non ha determinato significative variazioni dell'emissione di PM10.
- Le osservazioni effettuate sulle emissioni di PM10 dagli autoveicoli, possono essere riferite integralmente anche al PM2.5.

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

*VELOCITA*  
*[Km/h]*

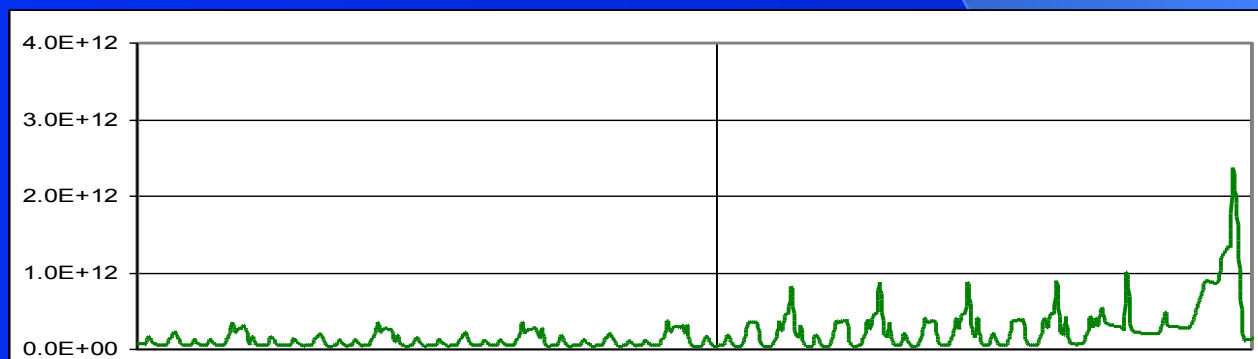


*Diesel*  
*EURO1*  
*PM<sub>10</sub> [N/s]*

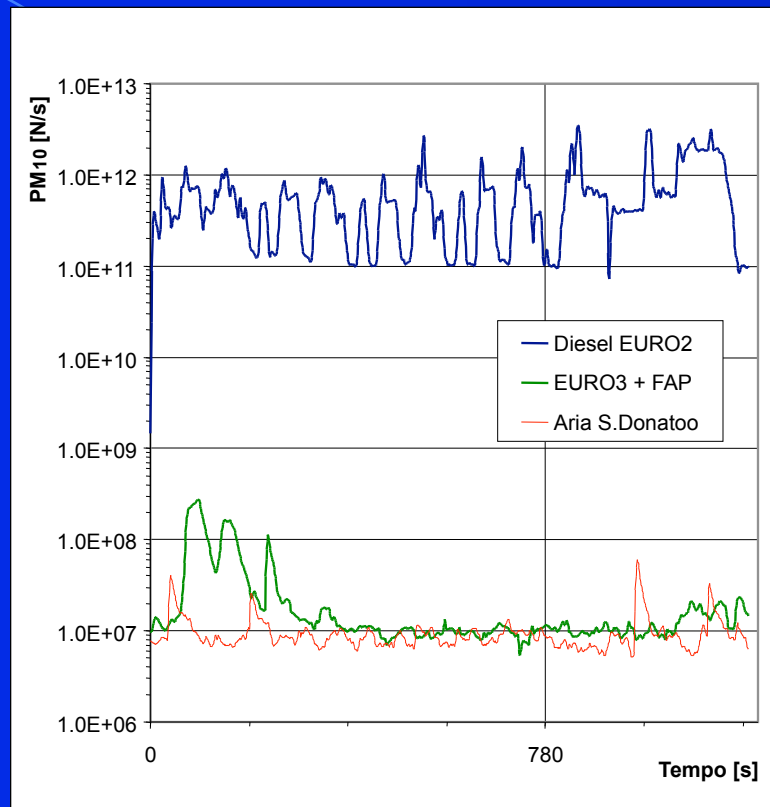
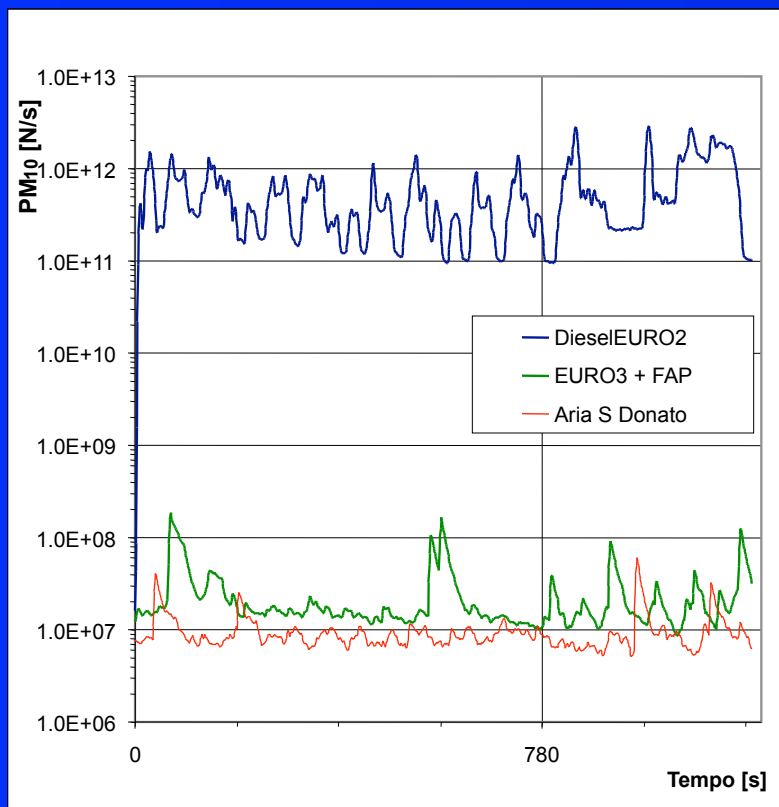
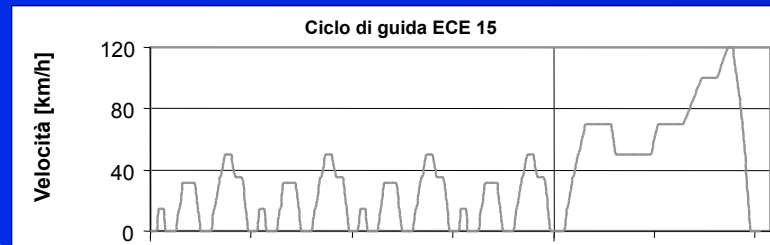
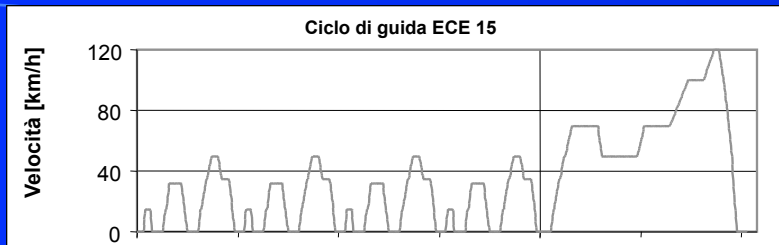


Gasolio con 350 ppm di zolfo

*Diesel*  
*EURO2*  
*PM<sub>10</sub> [N/s]*



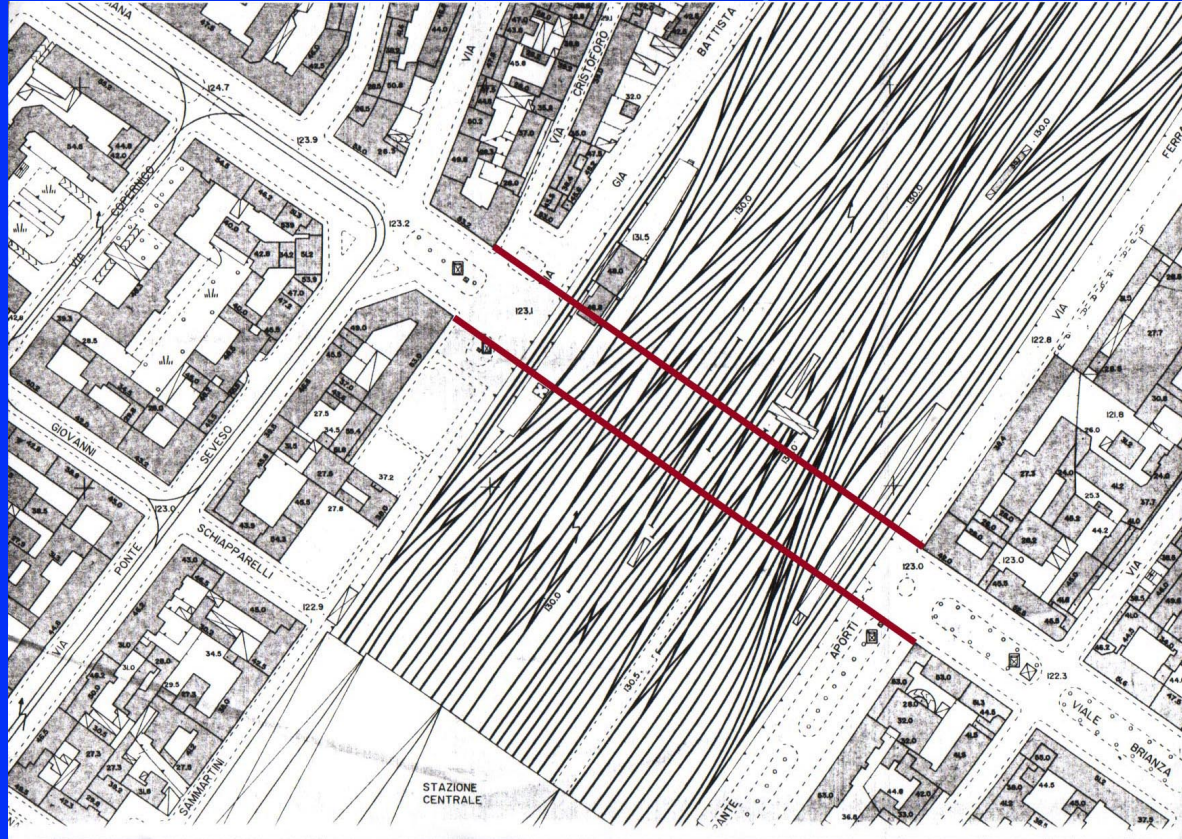
Stazione Sperimentale Combustibili: F. Avella, D. Faedo



Stazione Sperimentale Combustibili: F. Avella, D. Faedo

# Il Tunnel della Stazione Centrale

**Field Sampling Site. Vehicle emission were measured in Central Tunnel. It is situated in Milan City, under Central Station.**



Environmental Sciences - University of Milano-Bicocca  
Agenzia Regionale Protezione Ambiente - Lombardia



# EMISSIONI DI PARTICOLATO DAGLI AUTOVEICOLI

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

Le percentuali di  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  nei cicli TI e UDC sono minori rispetto all'atmosfera urbana (Via Messina → diverse fonti concomitanti)

Fonte veicolare:

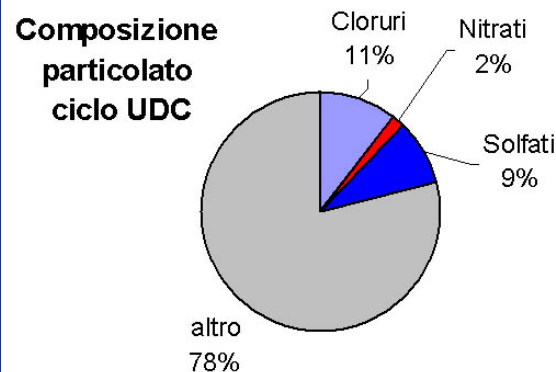
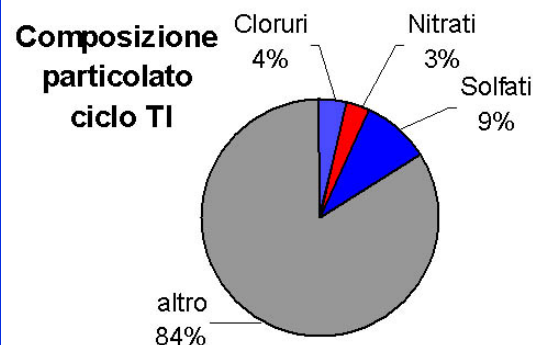
## Confronto con tunnel

◆  $\text{NO}_3^-$  : concentrazioni maggiori nel tunnel → alte temperature (in media  $40^\circ\text{C}$ ) nel punto di prelievo dei gas di scarico

◆  $\text{SO}_4^{2-}$  : concentrazioni maggiori nei filtri SSC



veloci reazioni di ossidazione di  $\text{SO}_2$  già all'interno dei convertitori



# PARTICOLATO TUNNEL

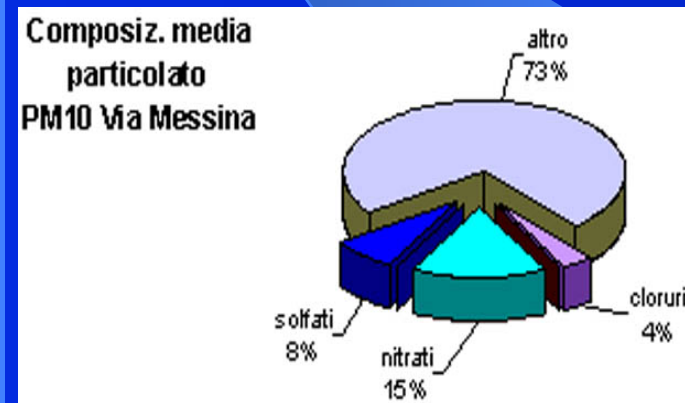
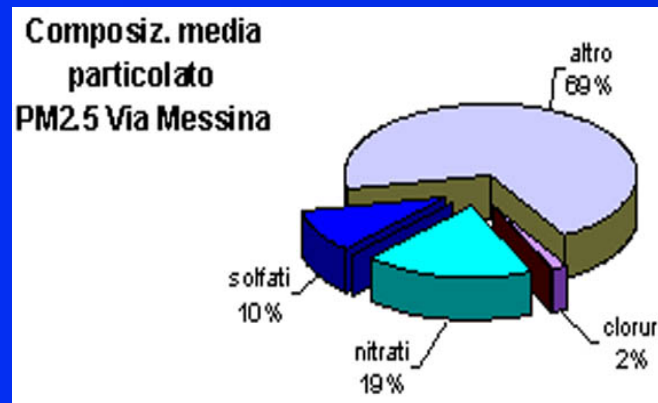
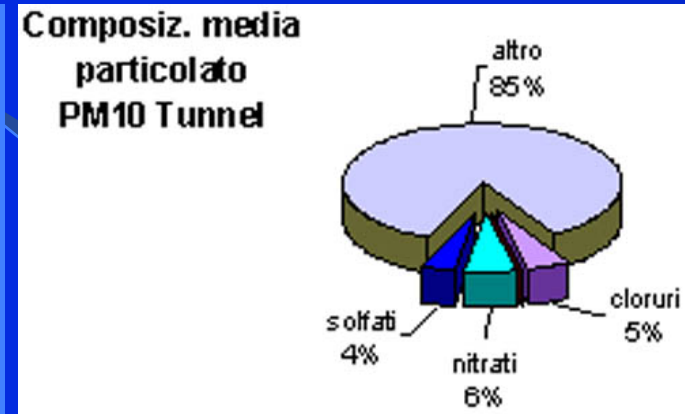
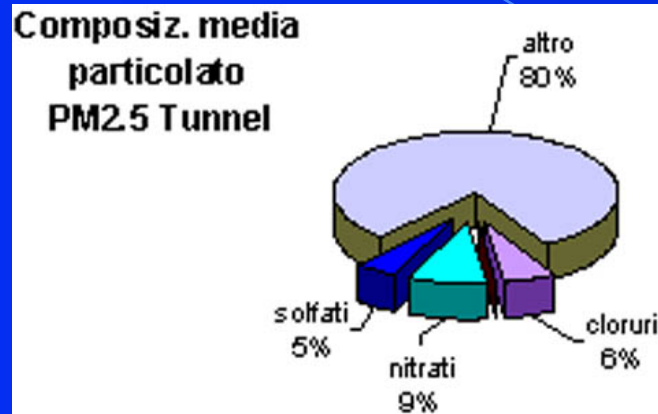
Il 48% del  $PM_{10}$  è costituito da particelle fini ( $d_{ae} < 2.5\mu m$ ), percentuale inferiore a Via Messina → RISOSPENSIONE

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  $PM_{10}$

**Environmental Chemistry and Cultural Heritage**

**Atmospheric Research Group**

Organic compounds in rainwater derive from direct emissions from biogenic and anthropogenic sources and from photochemically induced reactions either in the gas or in the aqueous tropospheric phase.

Among these, phenols (phenol, cresols, nitrophenols, nitrocresols) are anthropogenic and result from traffic<sup>1,2</sup> manufacturing processes used in the plastic and degradation of pesticides such as parathion and parathion-methyl<sup>3</sup>

### Mean (mg/m<sup>3</sup>) vehicular emissions

<i>Benzene</i>	<i>Toluene</i>	<i>Phenol</i>	<i>2-nitrophenol</i>	<i>4- nitrophenol</i>
250	350	6	1,2	0,8

<sup>1</sup> Lüttke, J., Levsen, K., Scheer, V., Wunsch, G., Cape, J. N., Hargreaves, K. J., Storeton-West, R. L., Acker, K., Wieprecht, W., Jones, B. V., (1997), Occurrence and formation of nitrated phenols in and out of cloud, *Atmos. Environ.*, 16, 2637-2648.

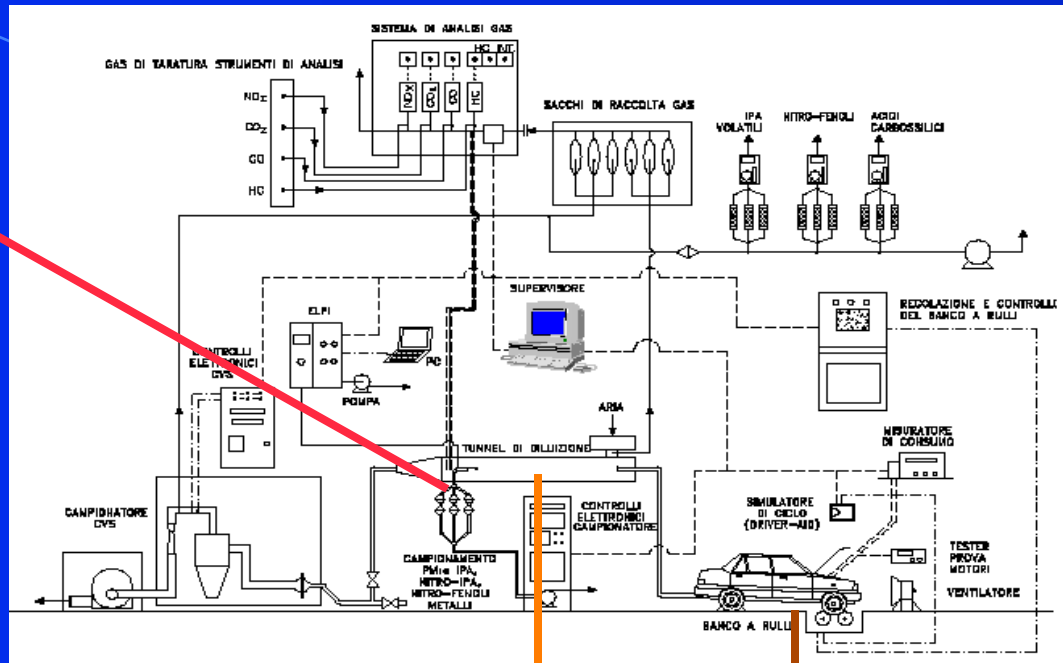
<sup>2</sup> Tremp U., Mattrel P., Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants: emission from automobile exhaust and phase transfer in the atmosphere, *Water Air Soil Pollution*, 1993, 68, 113-123.

<sup>3</sup> La Planche, A., Bouvet, M., Venien, F., Martin, G., Chabrolles, A., (1981), Modeling parathion changes in the natural environment in a laboratory experiment., *Water Res.*, 15, 599-608.



# FATTORI DI EMISSIONE AUTOVEICOLARI

Campionamento PM10 con sistema gravimetrico in condizioni isocinetiche. Selezionatore ciclone 10  $\mu\text{m}$ ; filtri in Teflon ( $\varnothing$  45 mm)



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

Veicolo su banco a rulli (diversi cicli di guida)

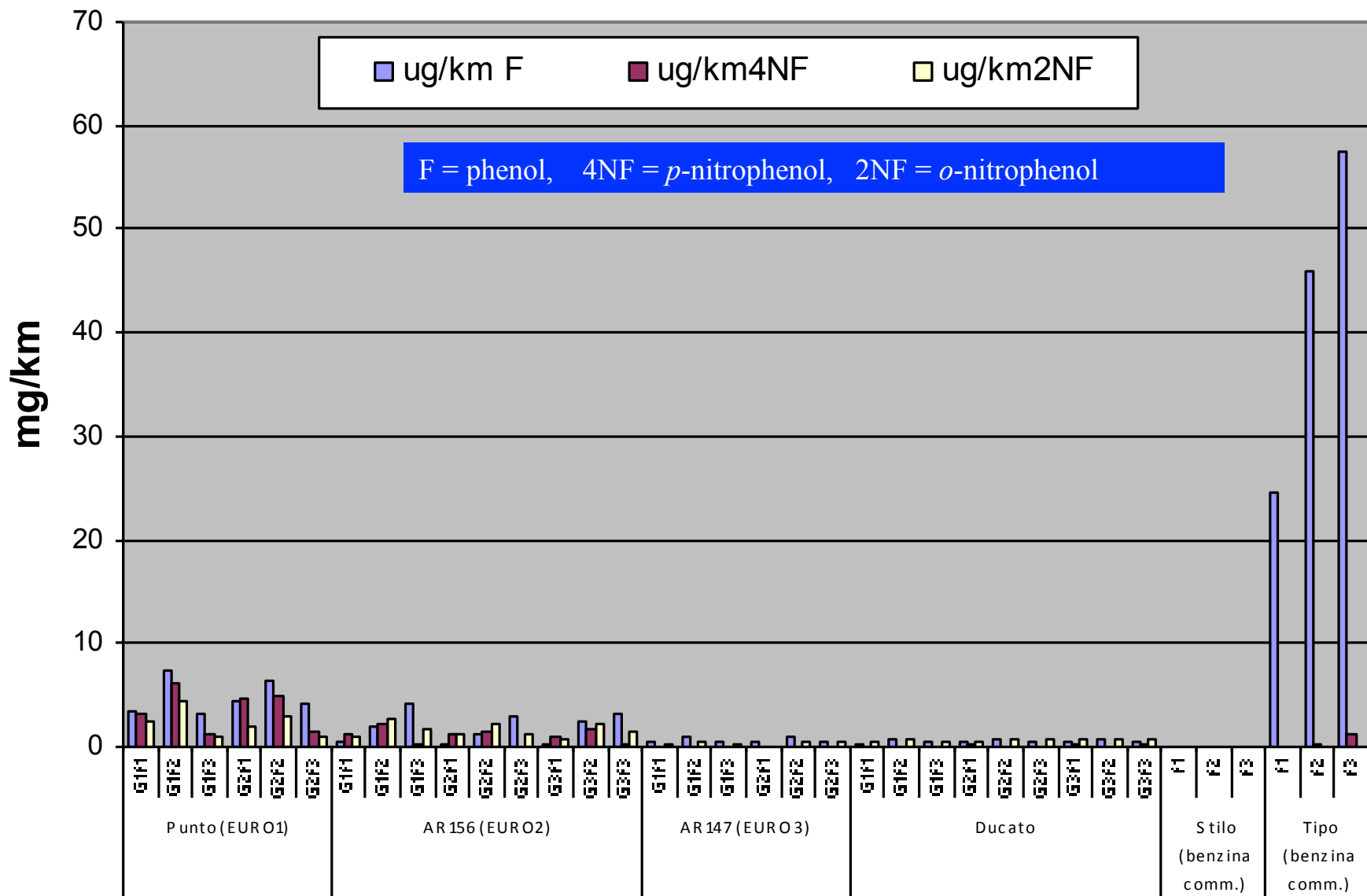
AUTOVEICOLI diesel e benzina a diverso livello di omologazione

Cicli di guida

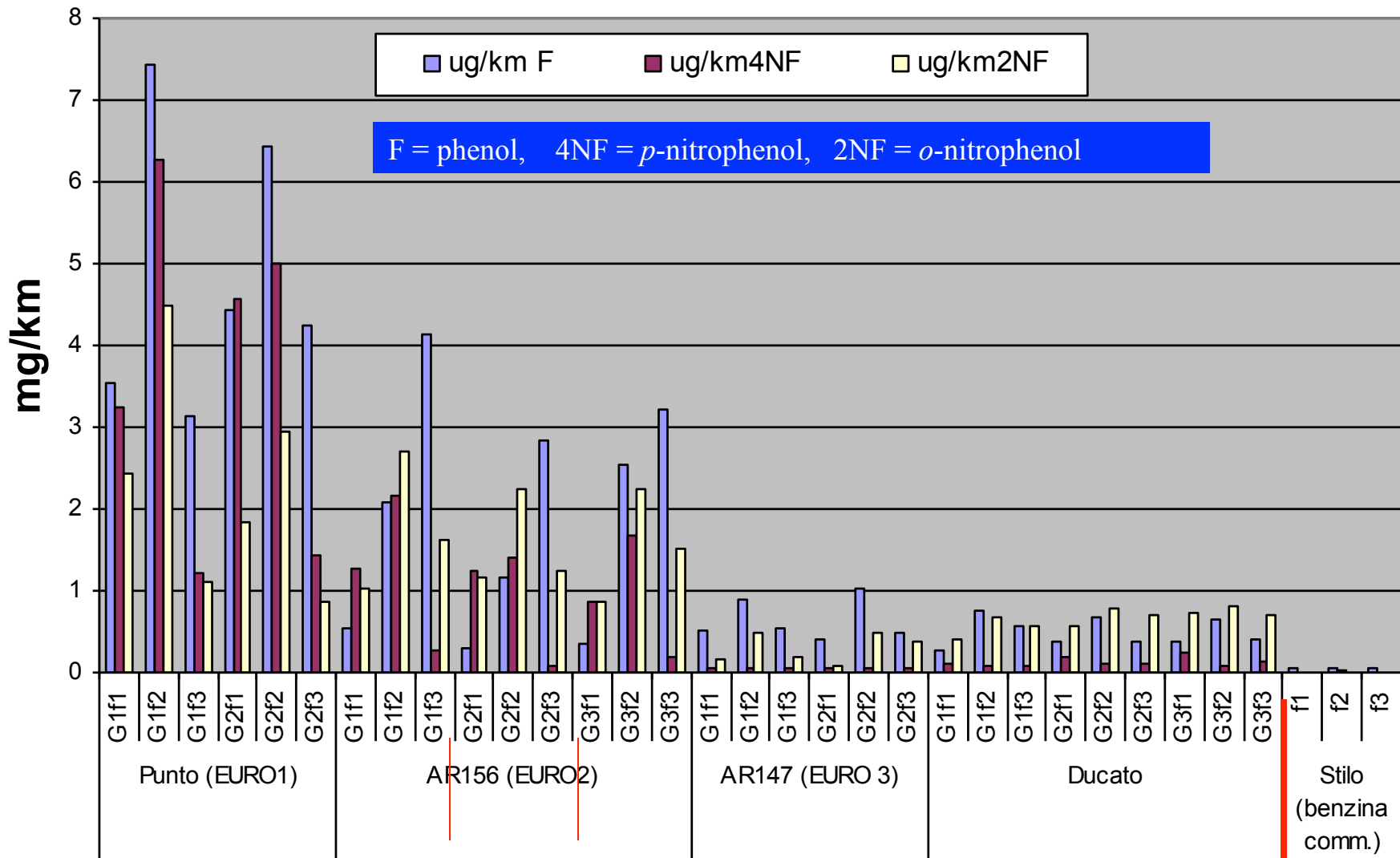
Veicolo	Fiat Punto TD	Alfa Romeo 156 1.9 JTD	Alfa Romeo 147 1.9 JTD	Fiat Ducato 14 (van)	Fiat Stilo 1.6	Fiat Tipo 1.4
omologazione	EURO I	EURO II	EURO III	EURO II	Euro IV	EURO I
combustibile *	diesel	diesel	diesel	diesel	benzina	benzina
convertitore catalitico	NO	SI	SI	SI	SI	NO

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)



No catalitic converter



Nitrophenols may be formed by tropospheric gas phase reactions (Bolzacchini et al. 1998), or they may be formed within the tropospheric aqueous phase. The decay rate for  $\text{N}_2\text{O}_5$  is  $4 \times 10^{-5} - 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$  in the cap cloud of the Great Dun Fell (Warneck, 1997) and the hydrolysis of  $\text{N}_2\text{O}_5$  at relative humidity above 80% was found to be a main source of nitrate in cloud (Colville et al., 1994). If only a minor portion of this  $\text{N}_2\text{O}_5$  reacts with aromatic compounds this corresponds to an important source of nitroaromatics.

---

**Bolzacchini, E.;** Hjorth, J.; Meinardi, S.; Orlandi, M.; Rindone, B.; Rosenbohm, E., (1998), Gas-phase nitration of oxygenated aromatic compounds, *Eurotrac-2 Symposium Chemical Mechanism Determination subproject*, Karlsruhe 23-25 september.

**Warneck, P.** (1997), *Heterogeneous and Liquid-Phase Processes*, Springer, Berlin.

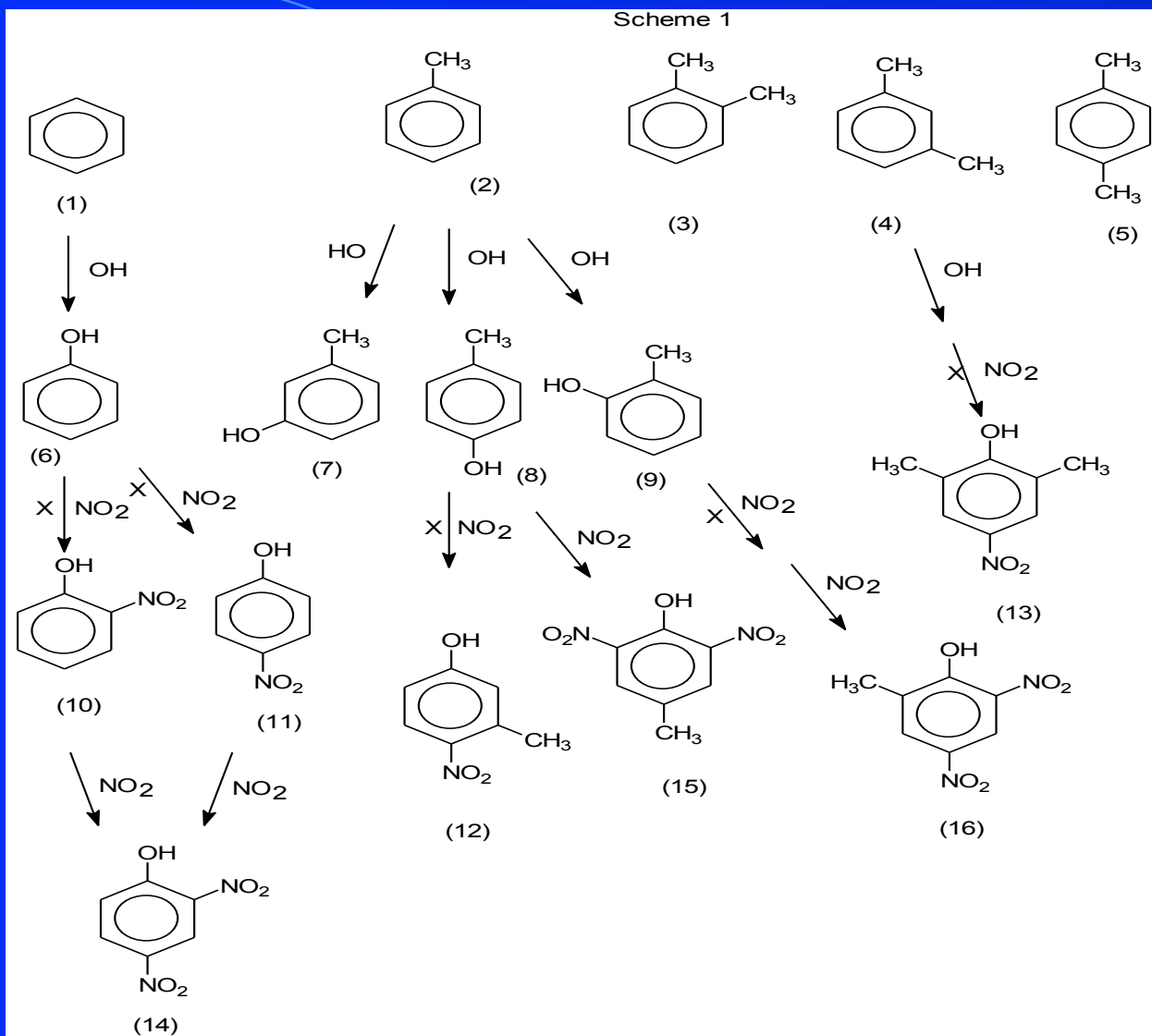
**Colville R. N.,** Churlarton T. W., Gallager, M-W., Wicks, A. J., Downer, R. M., Tyler, B. J., Storeton West, K. J., Fowler, D., Cape, J. N., Dollard, G. J., Davis, T. J., Jones, B. M. R, Penkett, S. A., Bendy, B. J., Burgess, R. A., (1994), *Atmosph. Environ.*, **28**, 397

**Aromatic compounds are important constituents of gasoline, automobile exhaust and ambient air measurements in tunnels and urban atmospheres (Lonneman et al. 1986; Sigsby et al., 1987; Stump et al., 1989).**

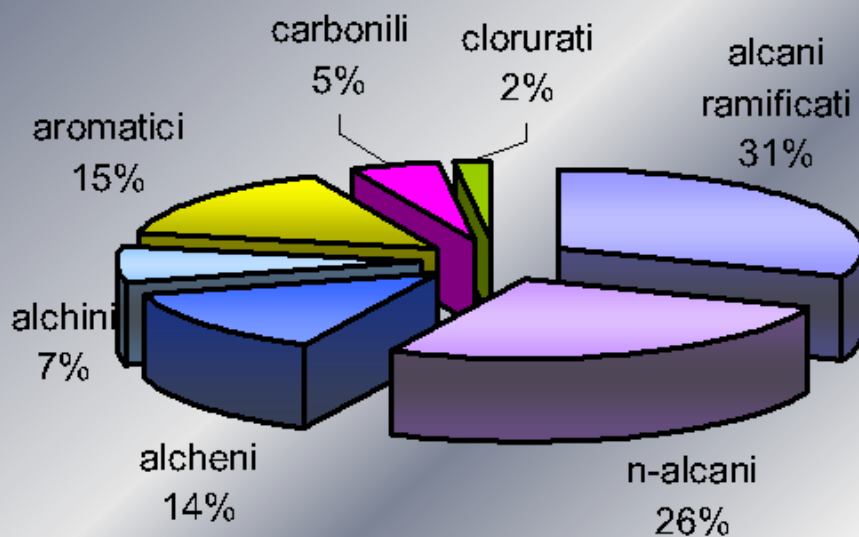
**Some aromatic compounds such as toluene are also important industrial solvents. In the atmosphere aromatic compounds react with OH radicals (Finlayson-Pitts and Pitts, Jr., 1998; Atkinson, 1989, 1990, 1991) leading to the formation of phenol, cresols and dimethylphenols in 10-25% yields (Gery et al. 1987, Atkinson, 1989a; Klotz, 1998), which may be transferred to the atmospheric aqueous phase.**

- 
- Lonneman, W. A., Seila, R. L., Meeks, S. A., (1986), Non-methane organic composition in the Lincoln Tunnel, *Environ. Sci. Technol.* **20**, 790-796.
- Sigsby, J. E. Jr, Tejada, S., Ray, W., Lang, J. M., Dunca, J. W., (1987), Volatile organic compound emissions from 46 in-use passenger cars. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 466-475.
- Stump, F., Tejada, S., Ray, W., Dropkin, D., Black, F., Crews, W., Snow, R., Siudak, P., Davis, C. O., Baker, L., Perry, N., (1989), The influence of ambient temperature on tailpipe emissions from 1984-1987 model year light-duty gasoline motor vehicles, *Atmos. Environ.*, **23**, 307-320.
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, Jr. J. N., (1988), *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley, New York.
- Atkinson, R., (1989), *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 1*, 1-246.
- Atkinson, R.; Aschmann, S. M.; Arey, J.; Carter, W. P. L. (1989a), Formation of ring-retaining products from the hydroxy radical initiated reactions of benzene and toluene., *Int. J. Chem. Kinet.*, **21**, 801-828.
- Atkinson, R.. (1990), Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review., *Atmos. Environ*, **24A**, 1-41.
- Atkinson, R. (1991), *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 2*, **20**, 459-507.
- Gery M. W., Fox, D. L., Kamens, R. M, Stockburger, L., (1987), Investigation of hydroxyl radical reactions with o-xylene and m-xylene in a continuous stirred tank reactor, *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 339-348.
- Klotz, B., Barnes, I., Becker, K.H., (1998), New results on the atmospheric photooxidation of simple alkylbenzenes., *Chem. Phys.*, **231**, 289-301.

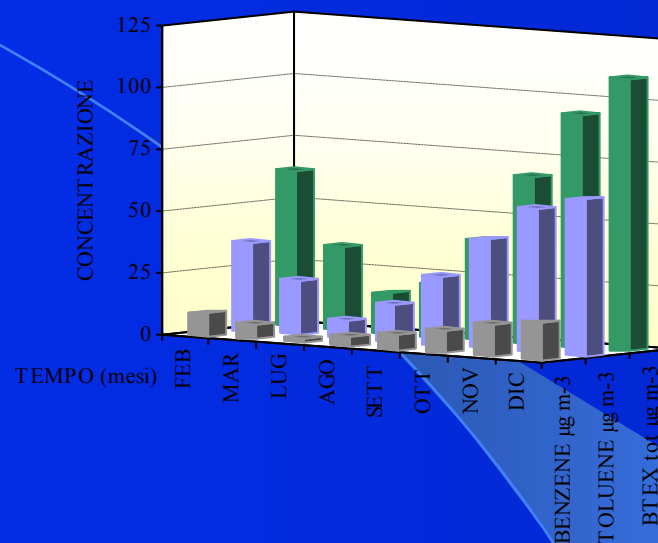
Scheme 1



## 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

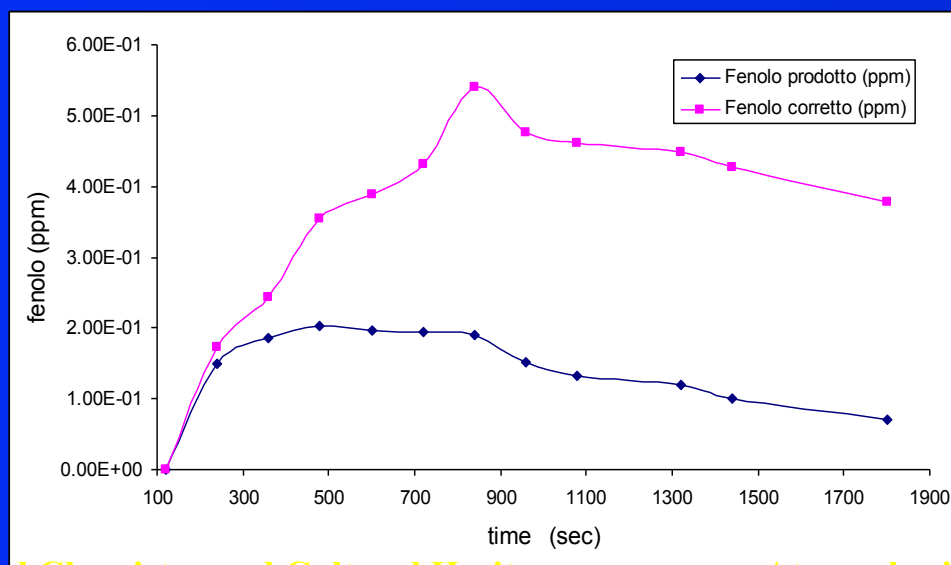
products	yield	techniques
glyoxal	$0.16 \pm 0.09$	FT-IR
	$0.147 \pm 0.06$	HPLC-MS
phenol	$0.29 \pm 0.1$	FT-IR
o-nitro phenol	$0.071 \pm 0.02$	FT-IR
nitro benzene	$0.05 \pm 0.001$	GC-MS
1-2 benzenediol	$0.038 \pm 0.001$	GC-MS
1-4 benzenediol	$0.014 \pm 0.003$	GC-MS

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

only the products with yield  $\geq 0.01$  are reported

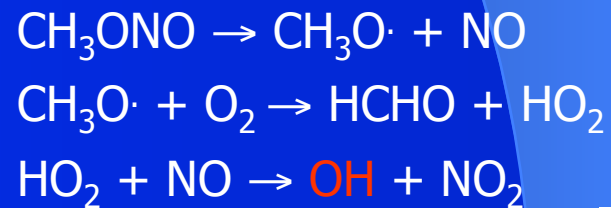
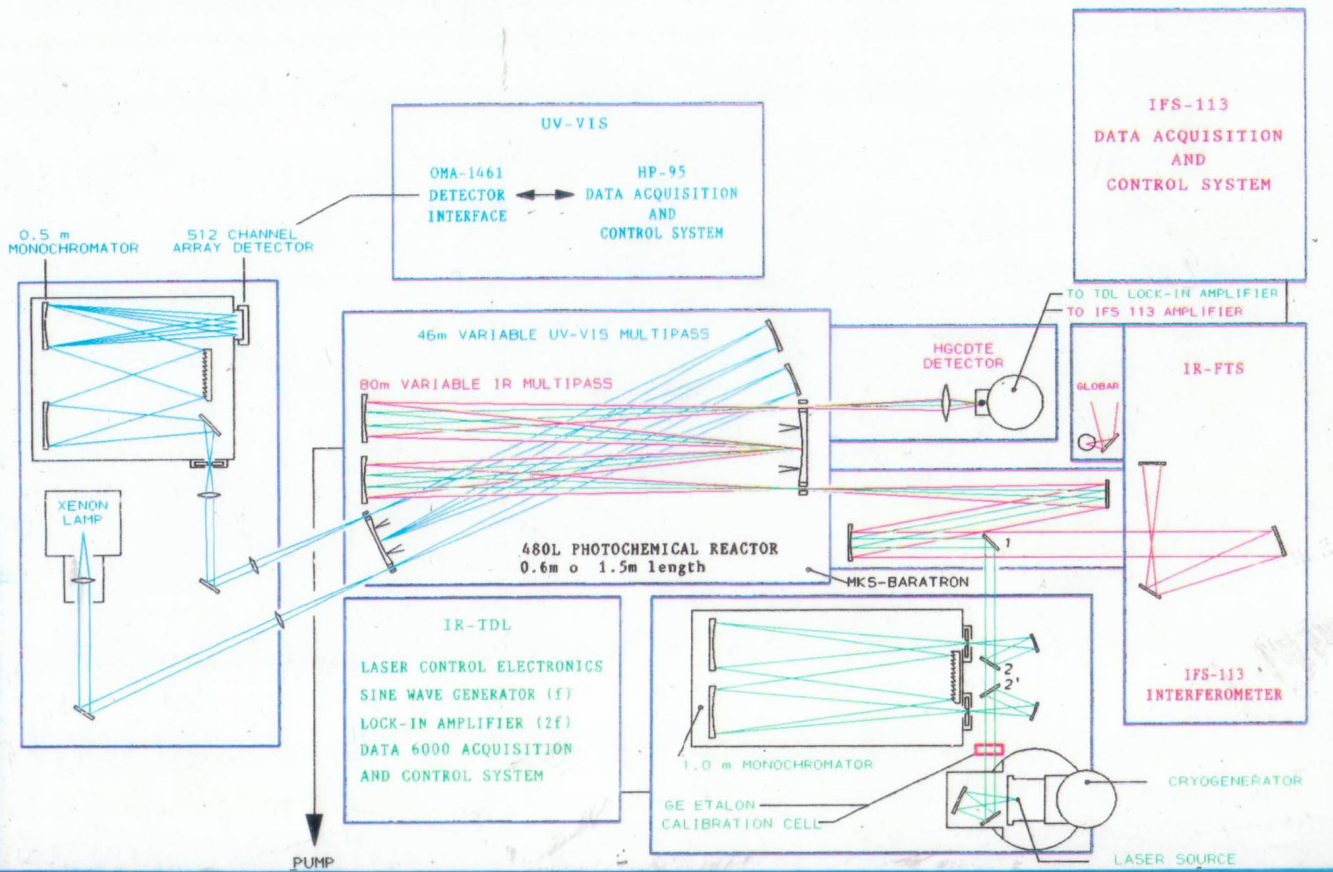
For the phenol the value reported is corrected for the secondary reaction with OH according to the procedure described in [1] (original value  $0.06 \pm 0.02$ )

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



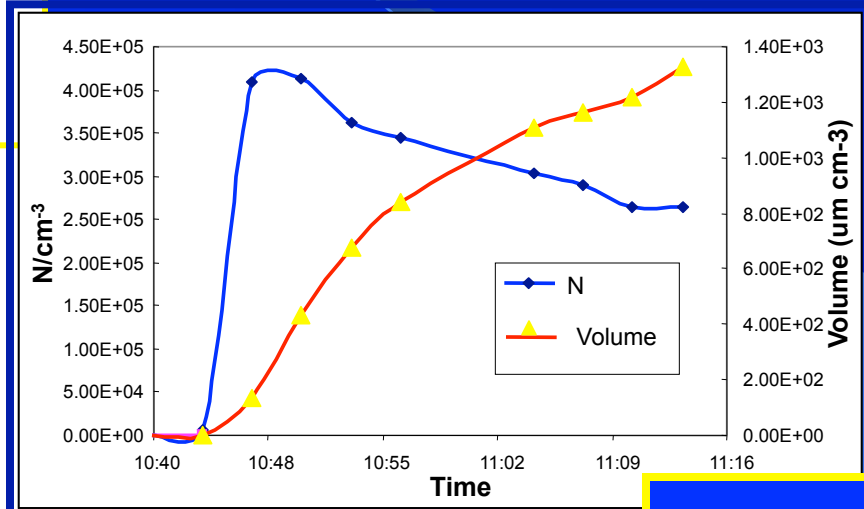
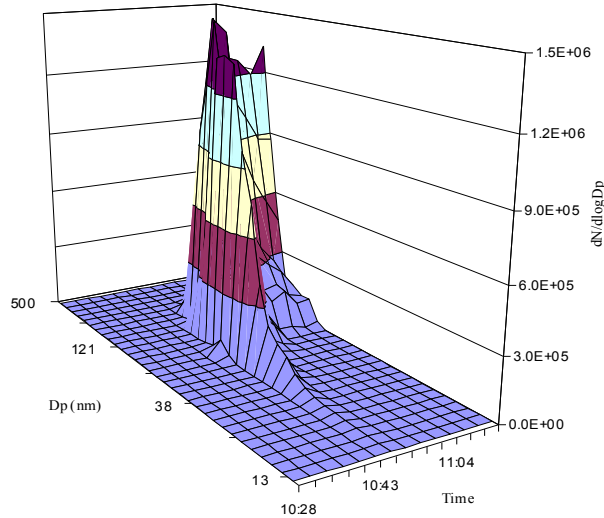
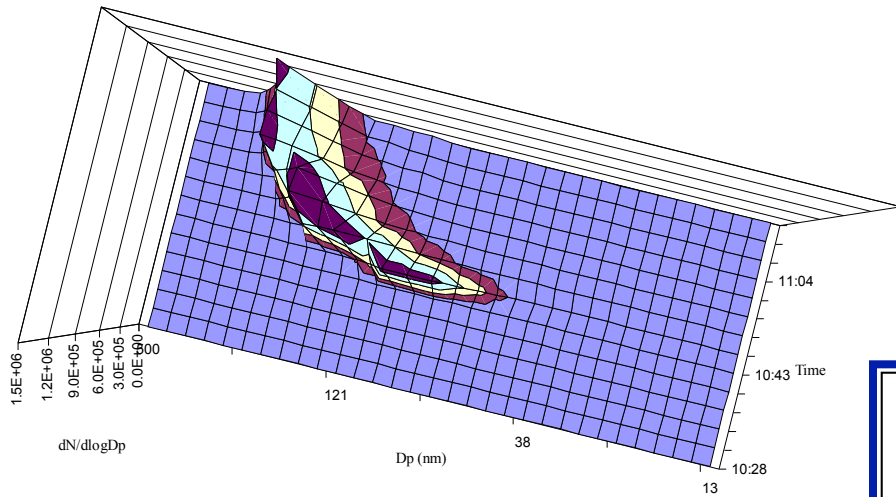


JRC-ISPRA • STUDIES OF ATMOSPHERIC CHEMISTRY  
 REACTION CHAMBER INSTRUMENTED WITH ANALYTICAL SPECTROSCOPIC TECHNIQUES

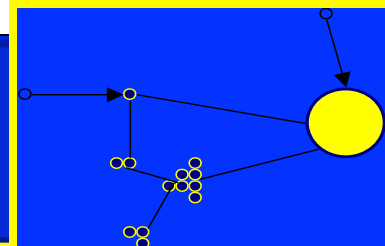


# Benzene $\longrightarrow$ Aerosol ?

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

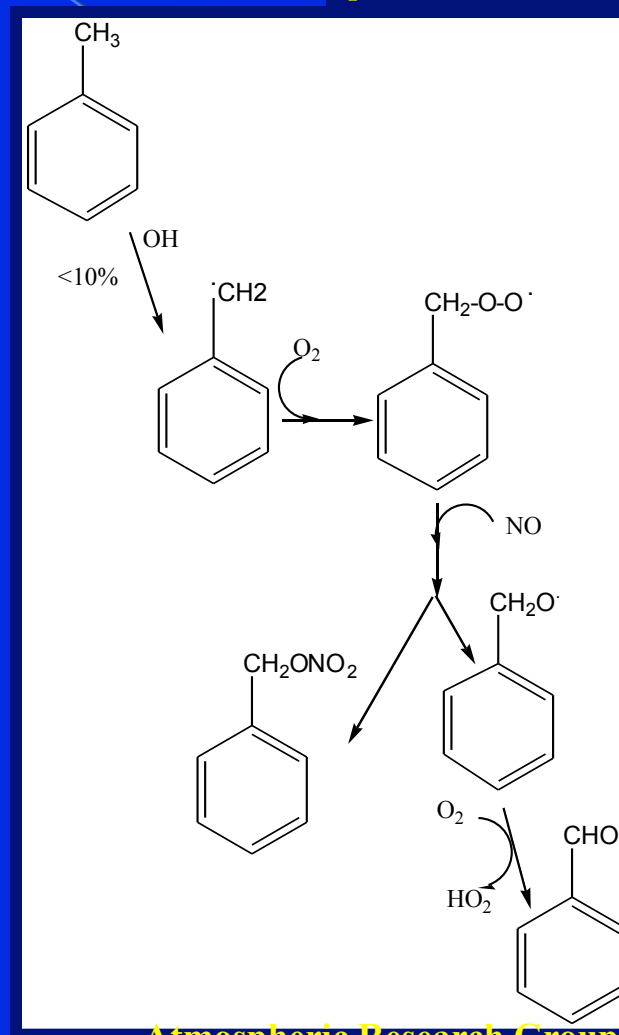
In the reaction between OH and toluene only 49.1% of the total reacted mass was identified, including benzaldehyde, cresols, nitrotoluene isomers and ring breaking products

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

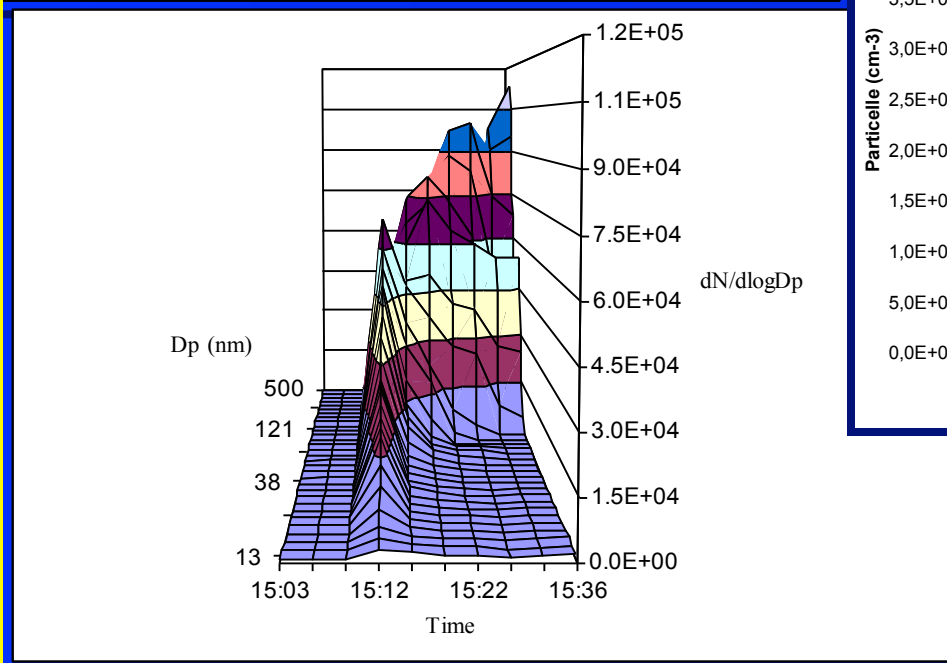
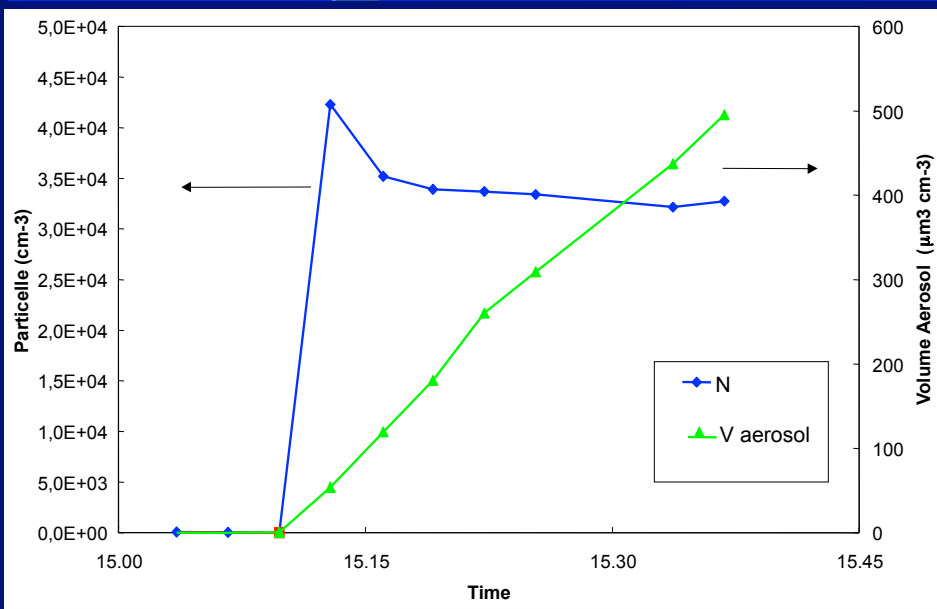
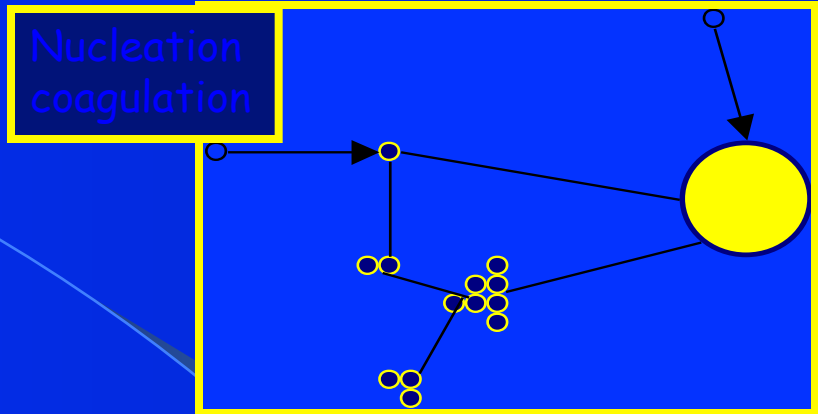
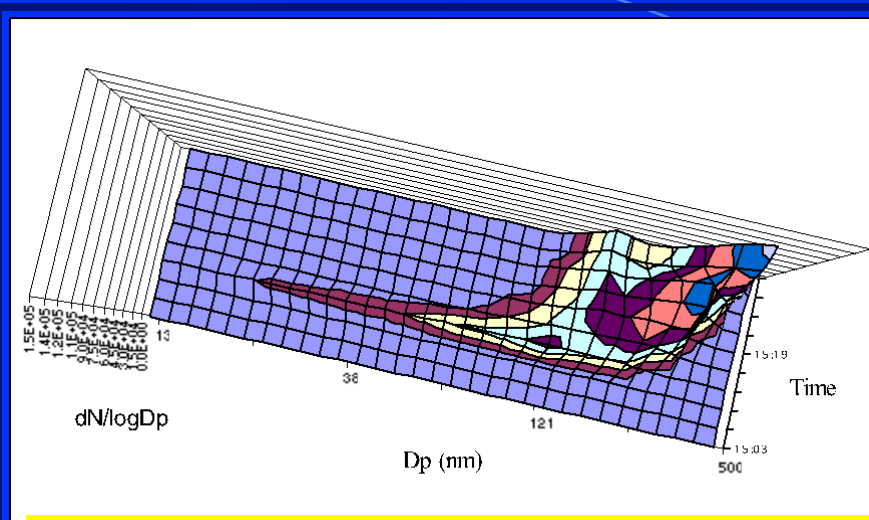
glyoxal	$0.082 \pm 0.05$	HPLC-MS
methylglyoxal	$0.031 \pm 0.02$	HPLC-MS
benzaldehyde	$0.07 \pm 0.012$	FT-IR
	$0.077 \pm 0.01$	HPLC-MS
p-nitro toluene	$0.03 \pm 0.01$	GC-MS
o-nitro phenol	$0.003 \pm 0.002$	GC-MS

## 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-hydrochinone  
2-methyl resorcinol



# Toluene → Aerosol ?



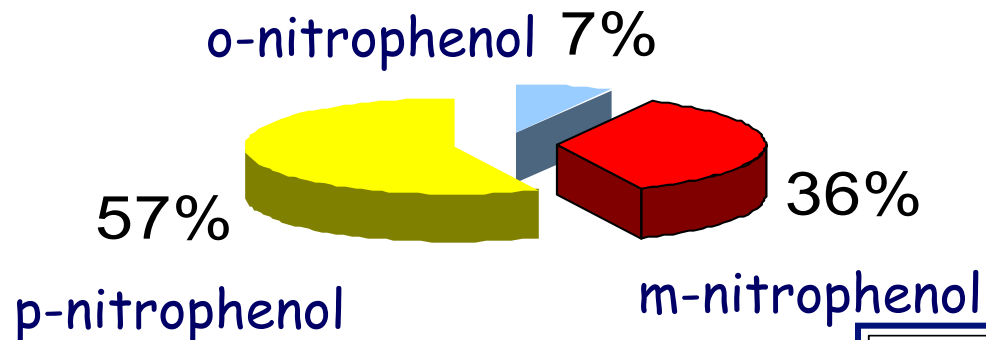
For toluene it is known that it has potential for particulate production [1], determining compounds like the furanes and substituted furanes, apart from the retention products of the mono- and bi-substituted aromatic ring that account for about 30 % of the sampled particle sampling.

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

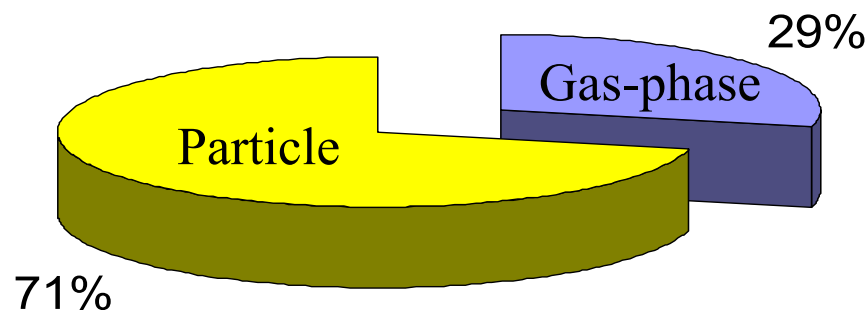
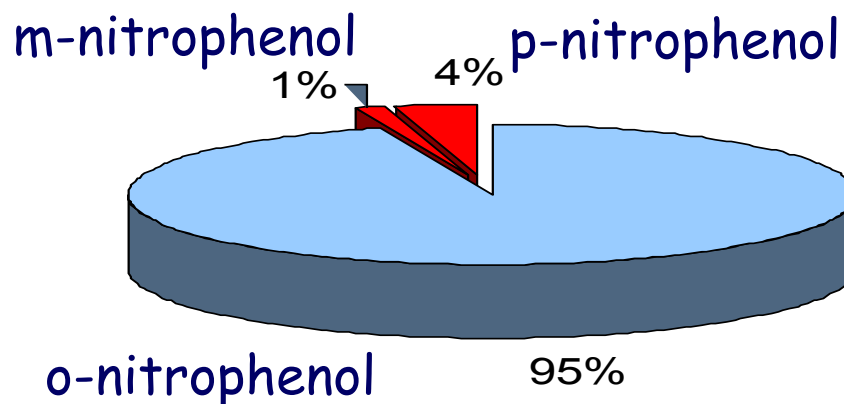
Yields of gas phase and aerosol products of the OH-initiated oxidation of benzene in the presence of NO<sub>x</sub> were measured. The yields determined of the primary products phenol (29±10%) from benzene within the uncertainty limits, in agreement with previous studies.

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

### Particle



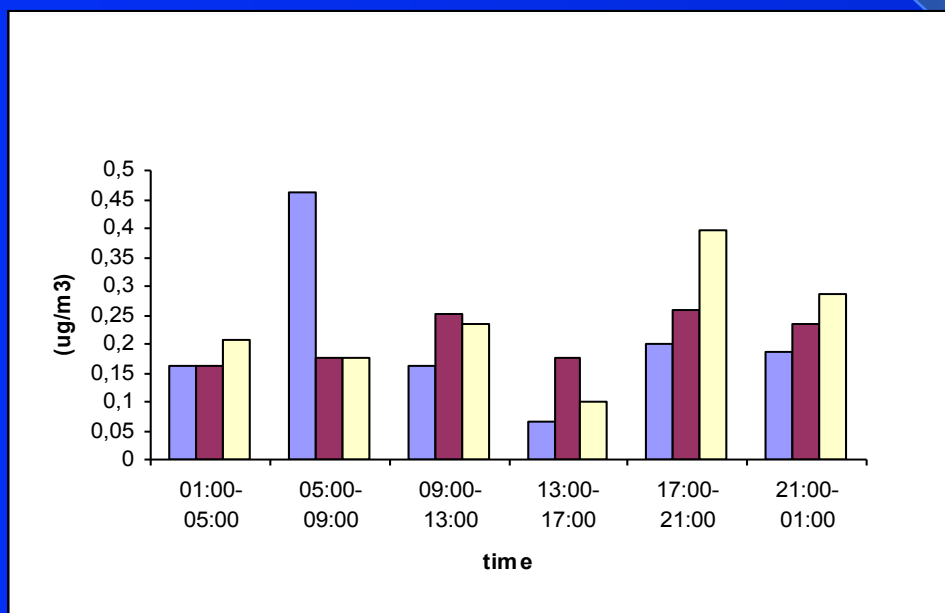
### Gas-phase



## 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/NO<sub>3</sub> reaction

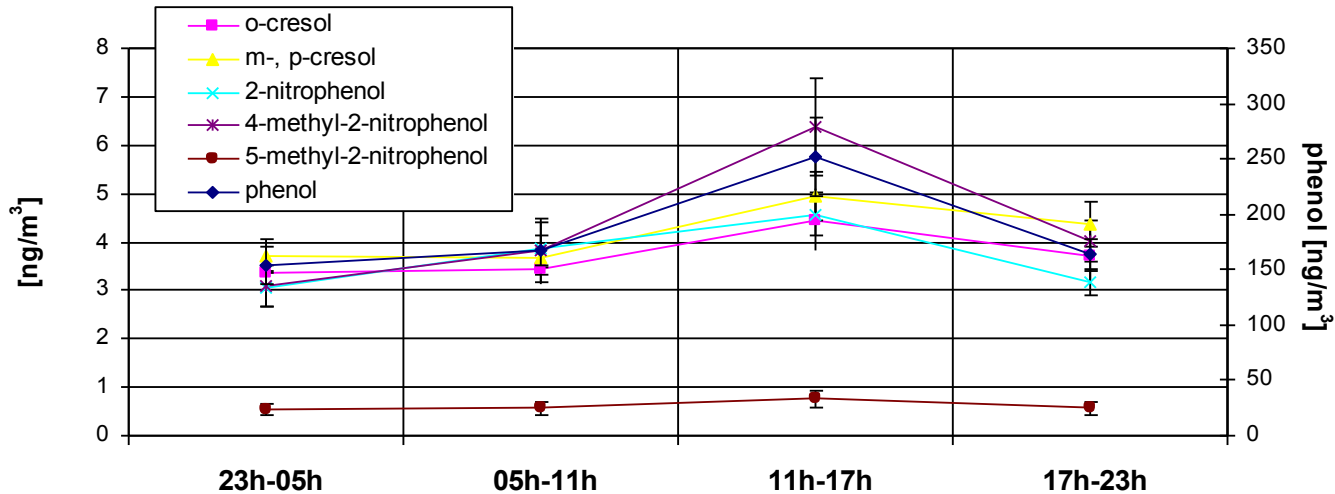
Phenol, 4-nitrophenol and 2-nitrophenol showed maximum values in the morning and during the night, minimum values were observed in the afternoon .

[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<sup>♦</sup>, L. Clerici<sup>°</sup>, B. Rindone, G. Sesana<sup>°</sup>, V. Librando, Nitrophenols in the atmosphere and rainwater, 219<sup>°</sup> National Meeting of the American Chemical Society, San Francisco, CA, 26-30 marzo 2000, (*Personal Communication*).

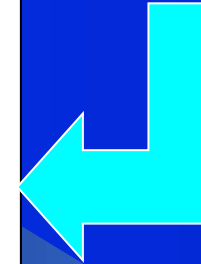
# Nitrofenoli e Cresoli in fase gassosa

Figure 1: gas phase daily trend,  
Messina street (MI) 17-27 Maggio 2004



Nitrofenoli e Cresoli

Giorno tipo

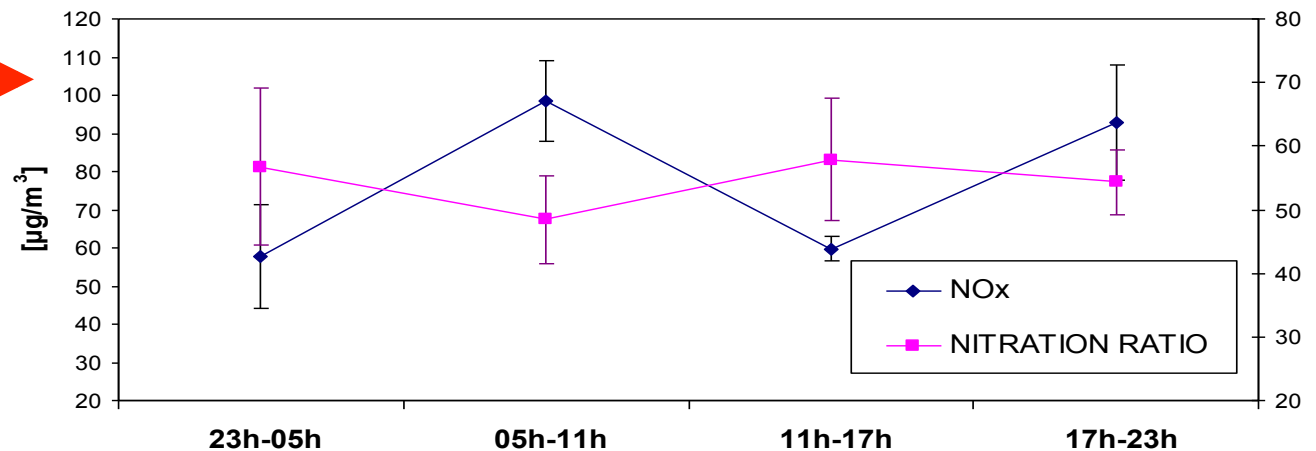


Nitrofenoli e Cresoli

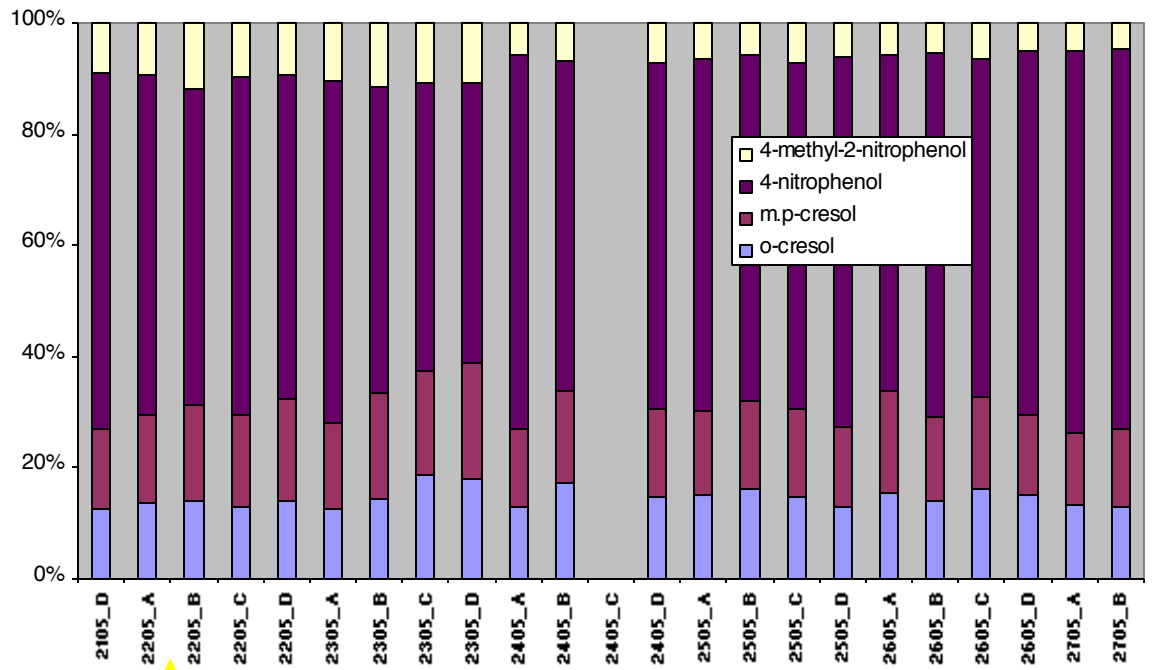
Andamento in funzione del rapporto di nitrificazione:

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

Figure 3: gas phase, Milan Campaign 17-27 May 2004



# Nitrofenoli e Cresoli in fase Particolata

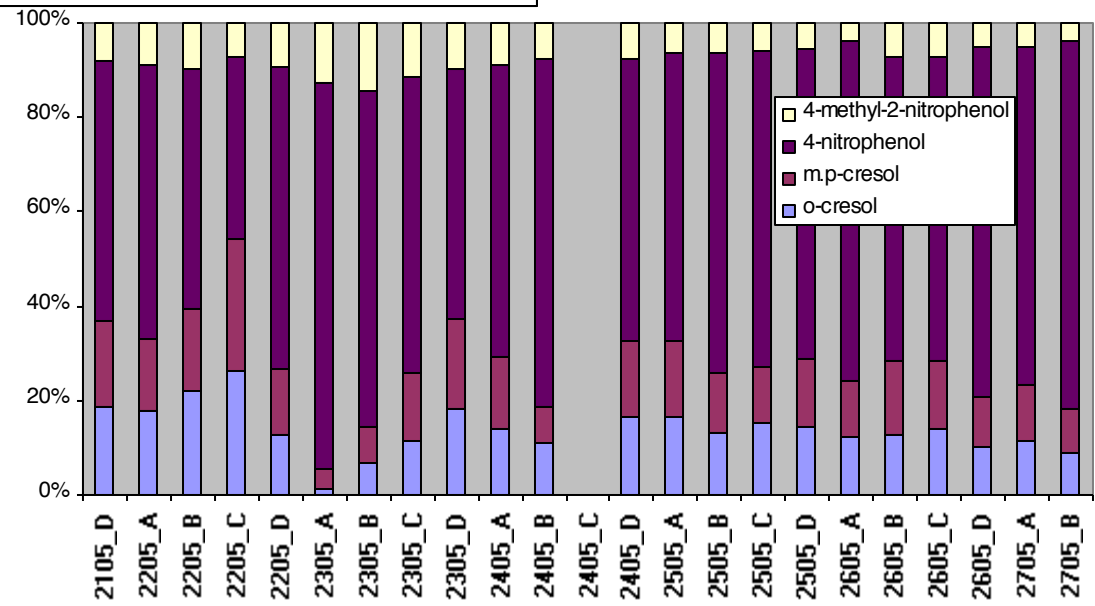


Contributo % dei vari composti rilevati nel  $PM_{10}$  e nel  $PM_{2,5}$  durante il campionamento in funzione delle varie fasce orarie:

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

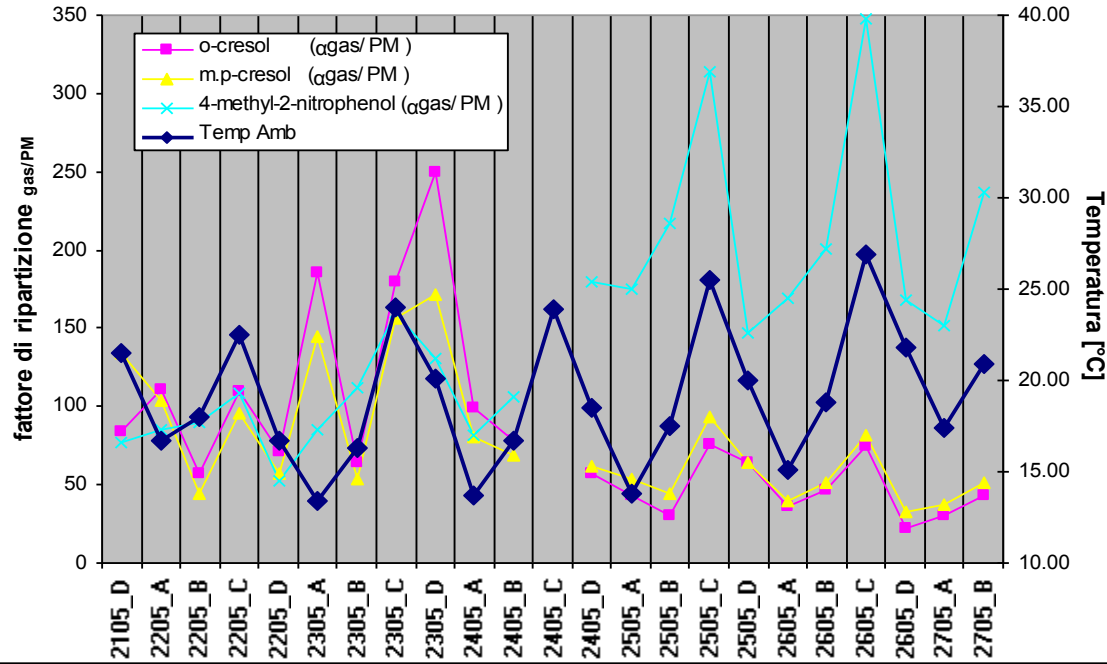
$PM_{10}$

$PM_{2,5}$



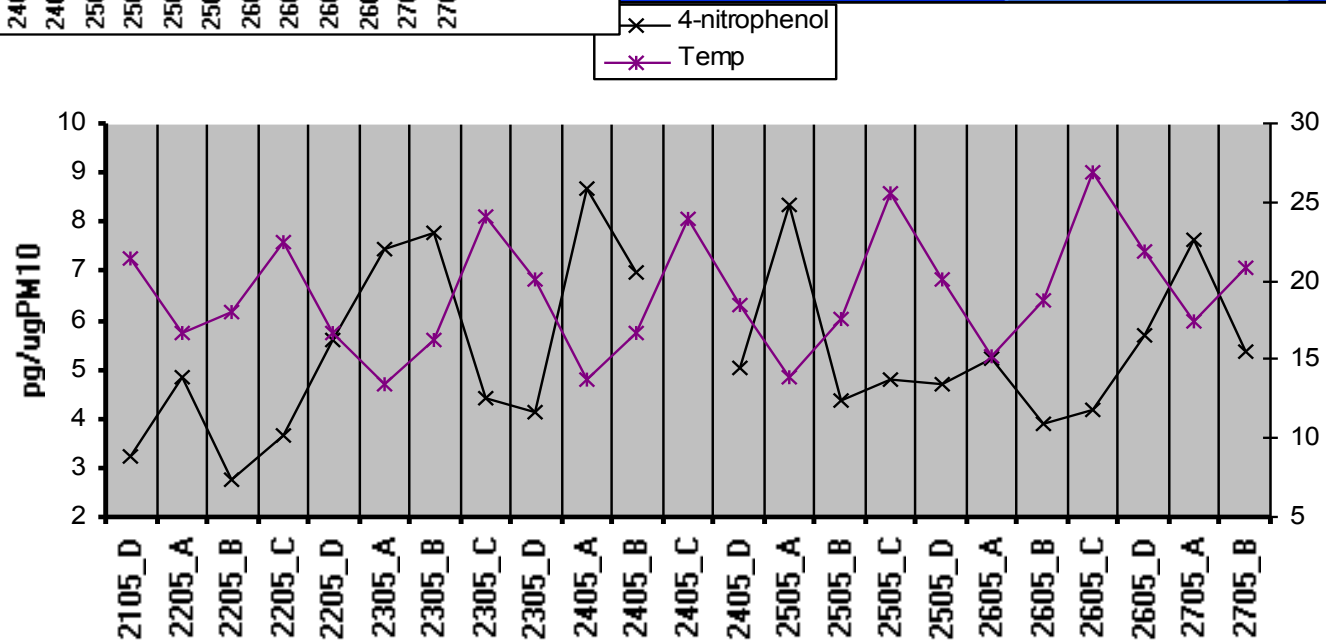


# Nitrofenoli e Cresoli in fase Particolata



Ripartizione gas/PM10 in funzione della temperatura media registrata 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



# SITI CAMPIONAMENTO PARTICOLATO ATMOSFERICO

## MILANO

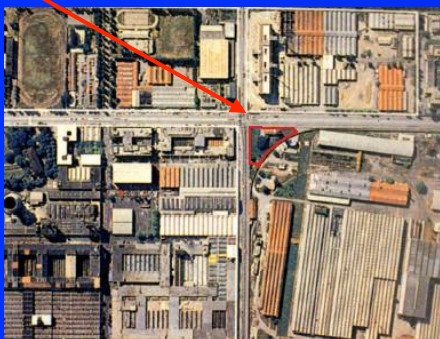
### AREA URBANA

**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)



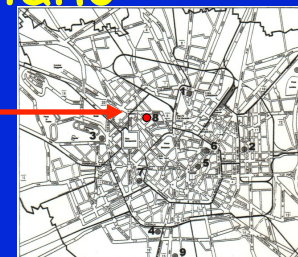
Campionamento fase gas + particolato



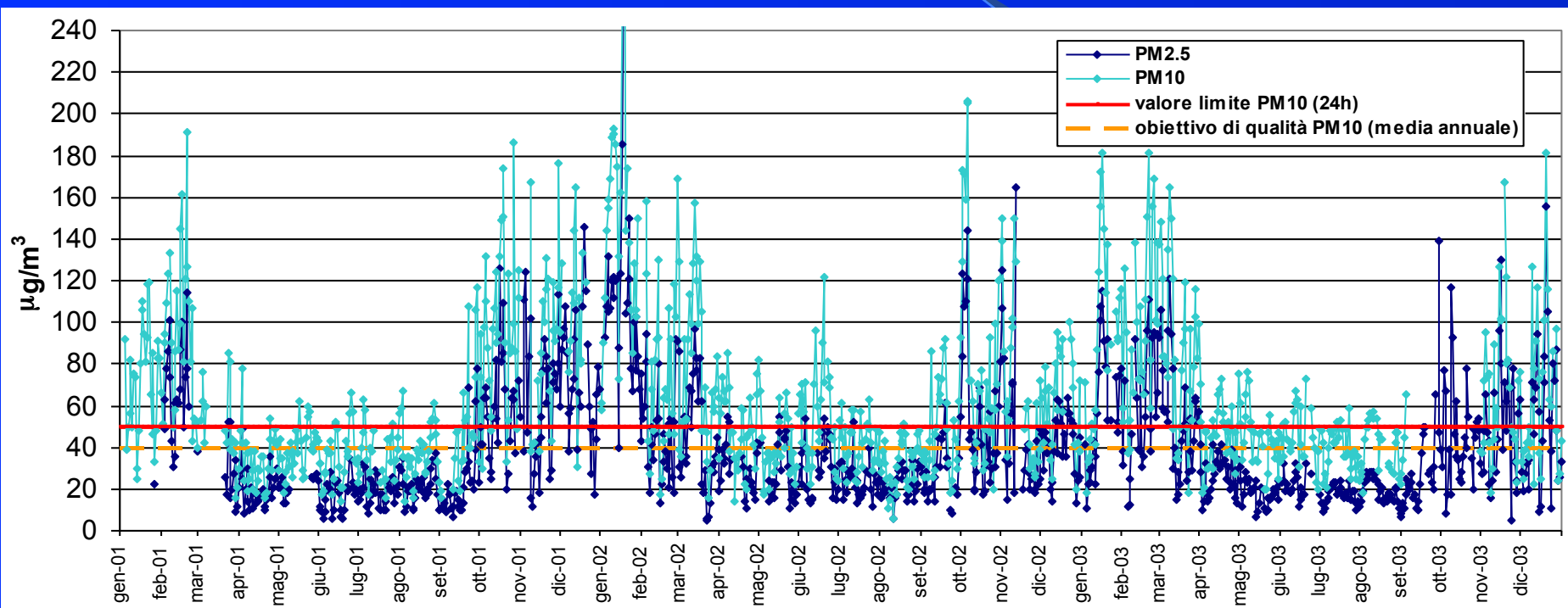
Pallone aerostatico per profili verticali

# Concentrazioni giornaliere PM10 e PM2.5 a Milano

Sito rappresentativo dei livelli di inquinamento atmosferico di background per l'area urbana milanese (V. Messina- Torre Sarca, Università di Milano-Bicocca)



Anni 2001-2003



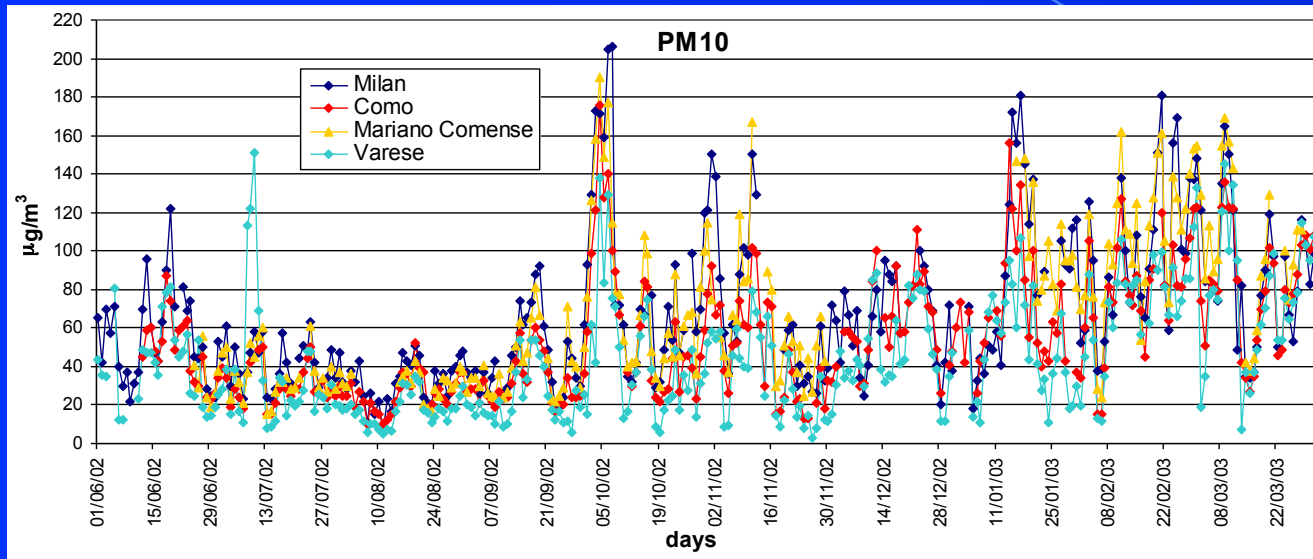
50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ : valore limite PM10, 24 h (99/30/CE) = superato circa il 50% dei giorni in un anno (2001-2003 = 48% dei giorni)

60-62  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ : media annua [PM10] Milano ultimi anni, (obiettivo di qualità 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 99/30/CE)

# 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

# REGIONE LOMBARDIA

## CAMPIONAMENTO ED ANALISI

**PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub>** (campionamento gravimetrico, 16,67 l/min, 24 h)

**ANALISI IPA** (intercalibrazione tra 3 diversi laboratori e protocollo di analisi. Estrazione bagno ad ultrasuoni ed analisi HPLC-RF)

## SITI

- MILANO urbano di background
- COMO urbano medio traffico
- VARESE urbano background
- M.COMENSE suburbano traffico intenso

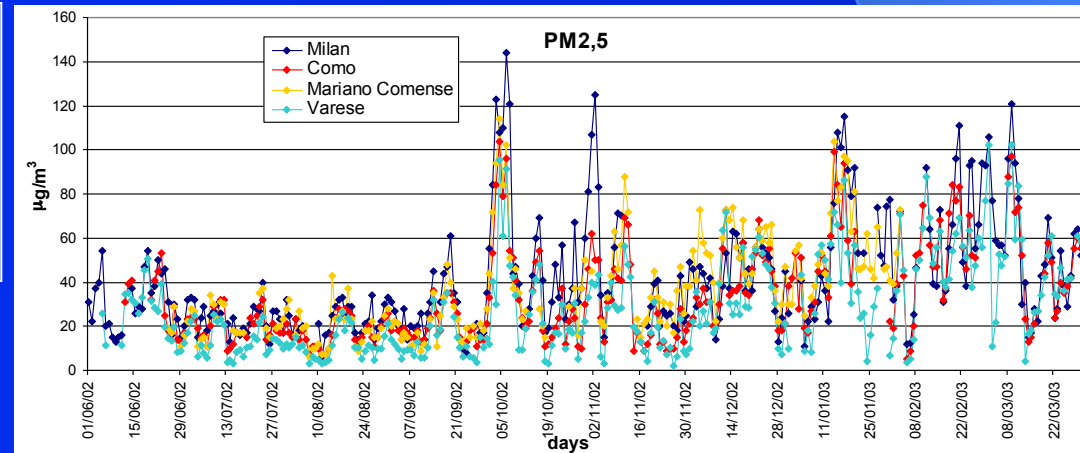
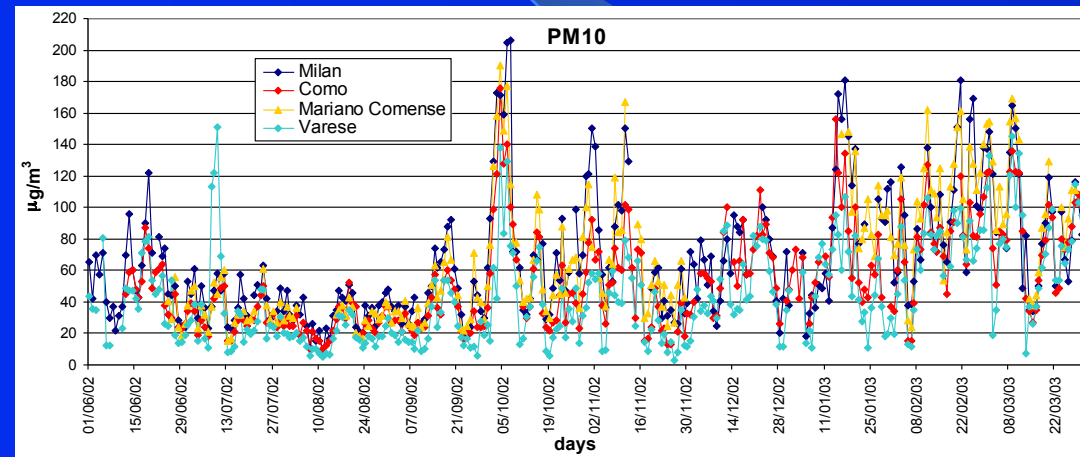
## PERIODO

10 mesi: Giu. 2002- Mar. 2003

campionamento 24h PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>

analisi IPA per 6 campioni/mese  
PM<sub>10</sub> e PM<sub>2,5</sub>

## PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub>



		Milano	Varese	Como	Mariano C.
PM <sub>2,5</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	estate	26 ±10	15 ±9,8	20 ±9	20 ±9
	aut—inv.	52 ±28	36 ±22	40 ±22	48 ±22
Σ-5 IPA (ng/m <sup>3</sup> )	estiva	0,58 ±0,71	0,30 ±0,18	0,49 ±0,37	0,63 ±0,21
	invernale	8,17 ±5,92	5,20 ±4,47	6,73 ±5,41	14,63 ±9,60
Σ-5 IPA (ng/mg)	estiva	27 ±36	20 ±12	30 ±18	44 ±32
	invernale	179 ±113	147 ±93	175 ±101	324 ±192

Milano:  
elevate  
concentrazioni  
PM (PM2.5)

M.Comense  
(traffico intenso):  
massime  
concentrazioni  
IPA (PM2.5)

Correlazione tra siti per particolato atmosferico (PM10 e PM2.5) e contenuto in IPA:

uniformità trends concentrazione su scala regionale (in relazione a meteorologia, a sorgenti diffuse sul territorio e trasporto)

	Milano	Como	M.Comense	Varese	IPA (ng/m <sup>3</sup> ) (correlation coefficient R)
Milano		0.87 (n=33)	0.94 (n=24)	0.71 (n=49)	
Como	0.85		0.96 (n=25)	0.93 (n=38)	
M. Comense.	0.84	0.89		0.88 (n=29)	
Varese	0.76	0.93	0.83		
PM2,5(µg/m <sup>3</sup> ) (correlation coefficient R)					

SMOG FOTOCHIMICO a SEATTLE (USA)



SMOG FOTOCHIMICO a MILANO (da Torre Branca)

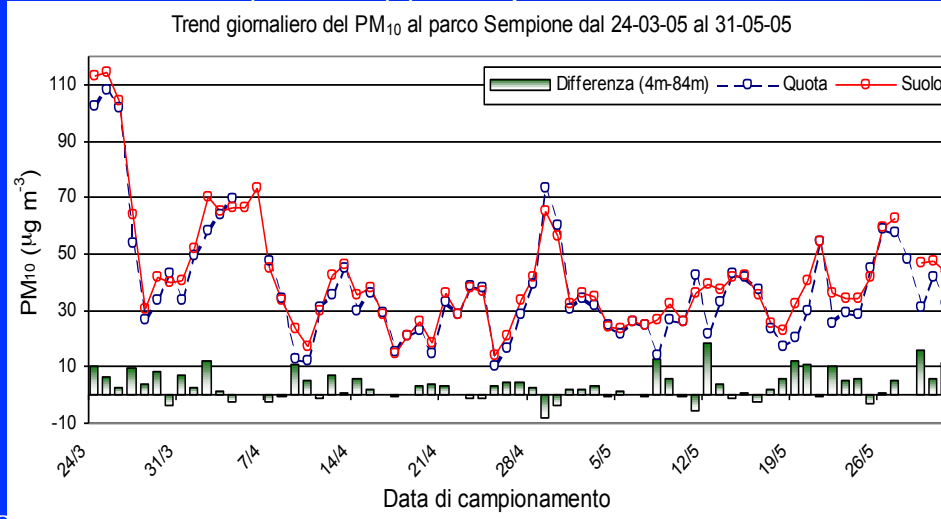


SMOG FOTOCHIMICO REGIONE LOMBARDIA  
(da Monte Rosa, Luglio 2003)

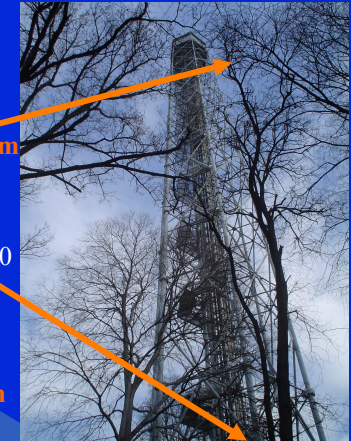
# SITI CAMPIONAMENTO PARTICOLATO ATMOSFERICO

## PROFILI VERTICALI

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



Campionatore gravimetrico PM<sub>10</sub>



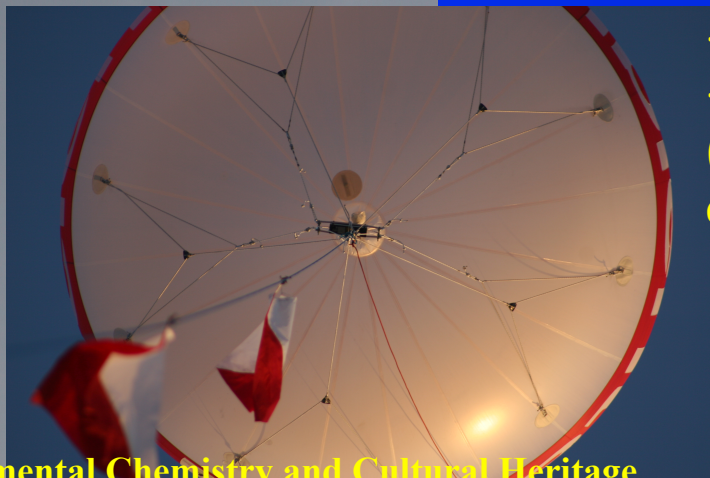
Campionamento PM<sub>10</sub> 24 h: buona omogeneità ( $R^2 > 0.94$ ); concentrazione al suolo maggiori ~ 10%

- Profilo verticale fino a 300 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)



Pallone aerostatico frenato  
diametro 4 m:

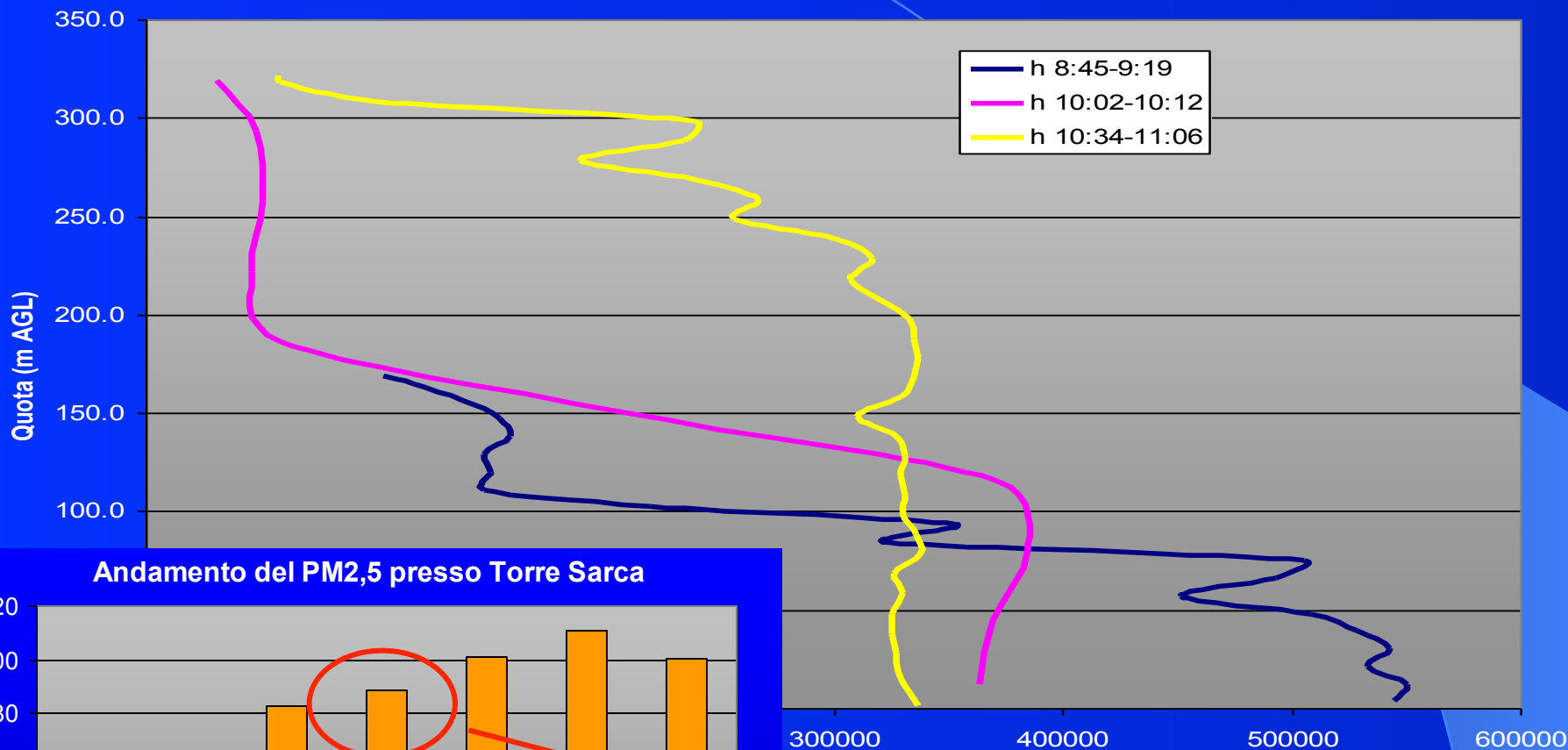
- 360 m AGL di altezza massima
- equipaggiato con OPC GRIMM 1.108 "Dustcheck"
- verricello con velocità ascensionale impostabile in continuo tra 0 e 50 m/min

Misure del particolato atmosferico  
mediante GRIMM:

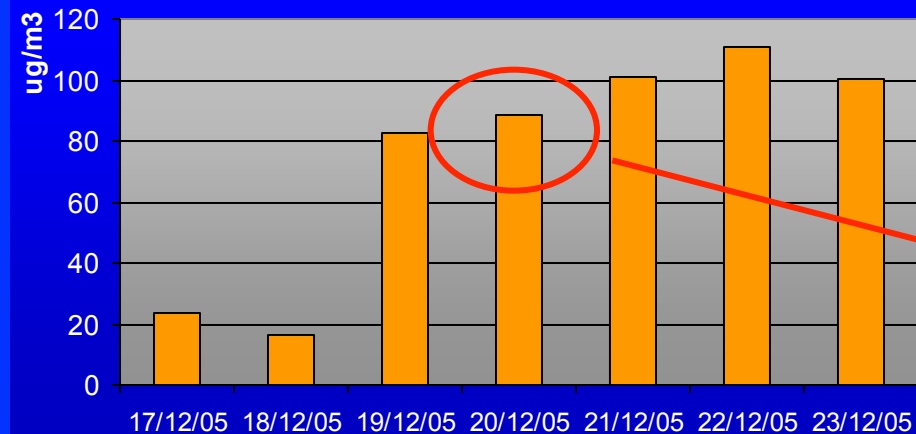
- acquisizione del dato ogni 6 sec
- risoluzione spaziale di ogni misura (a 15 m/min di velocità ascensionale) di 1,5 metri.

# 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  $\mu\text{m}$  del 20 Dicembre 2005



Andamento del PM<sub>2,5</sub> presso Torre Sarca

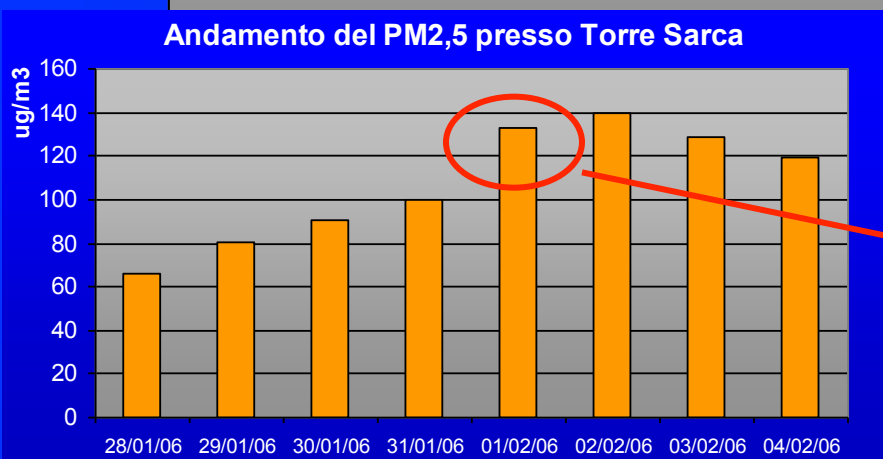
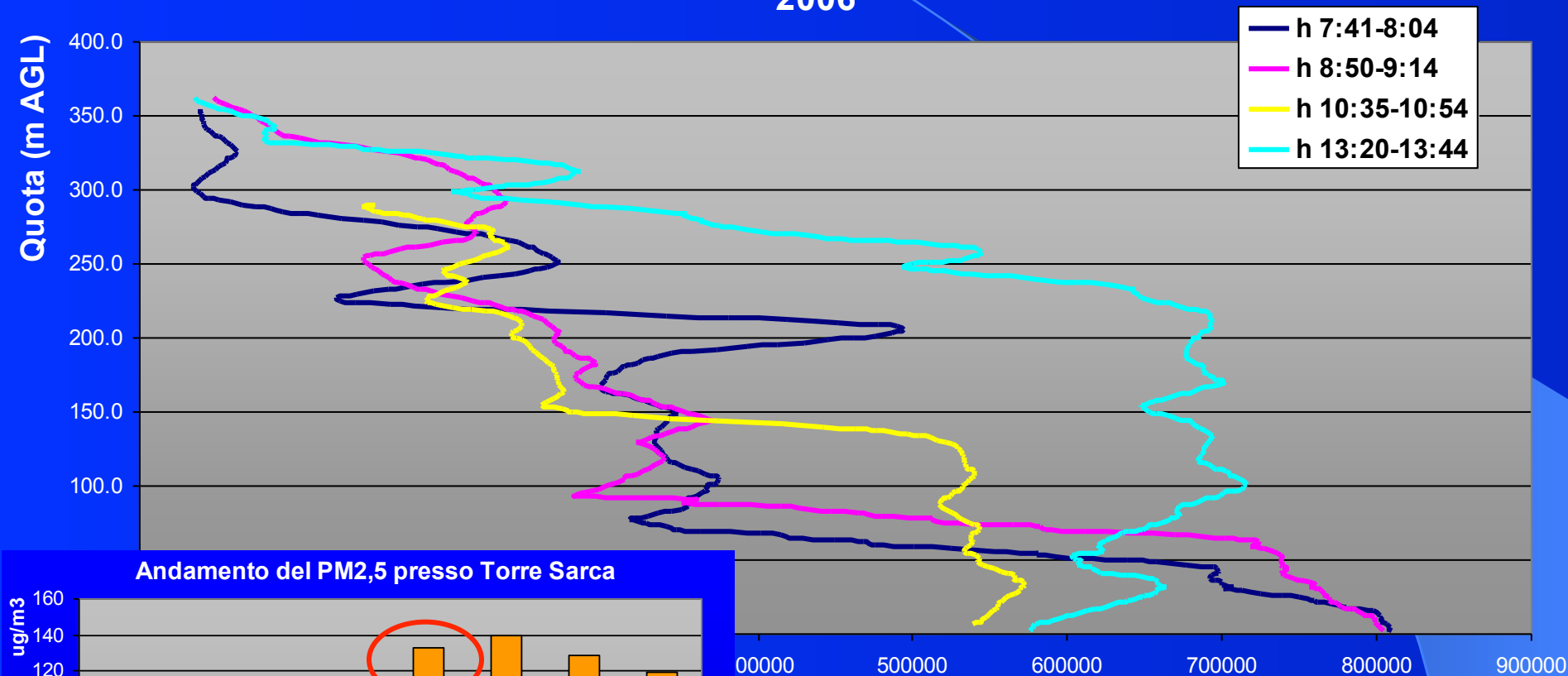


89  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  di PM<sub>2,5</sub> a causa della concentrazione del particolato atmosferico nei bassi strati della troposfera

I-1

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

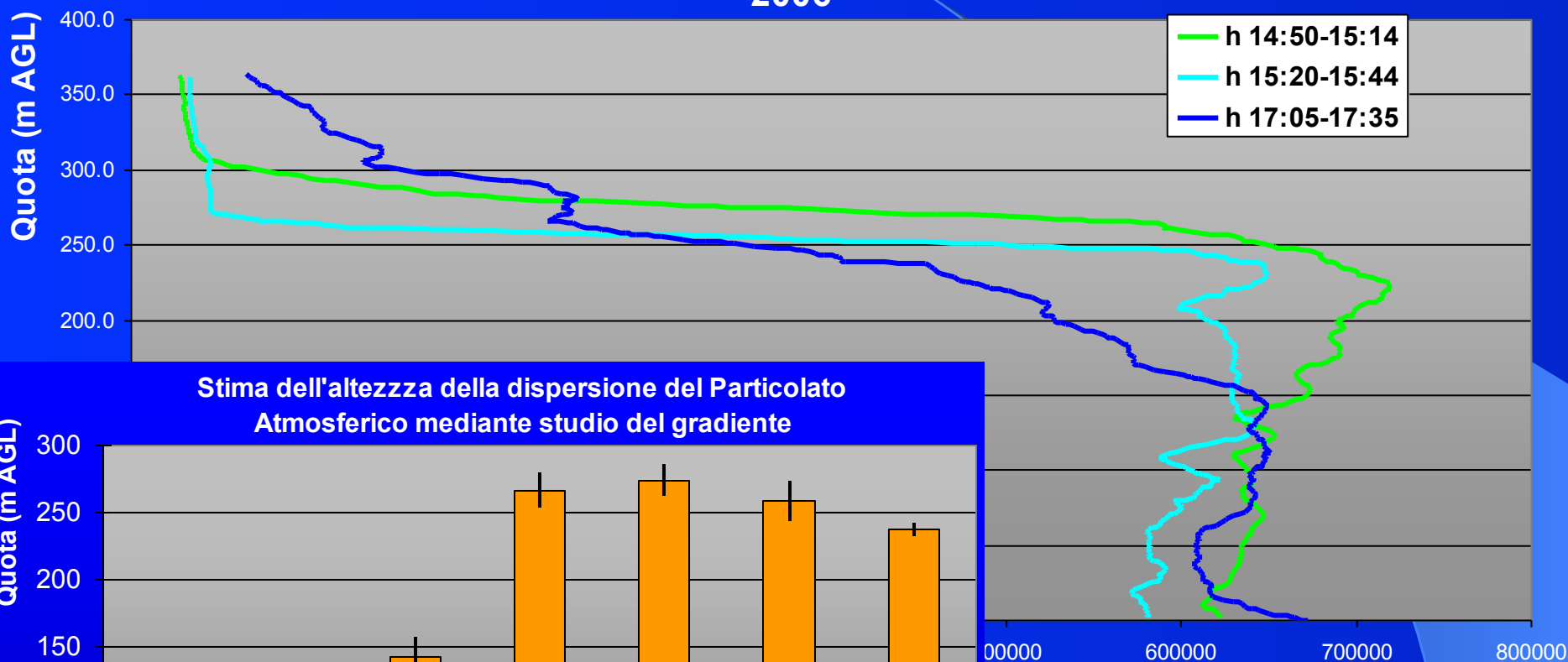
Profili verticali delle particelle con diametro 0.3-1.0  $\mu\text{m}$  del 1 Febbraio 2006



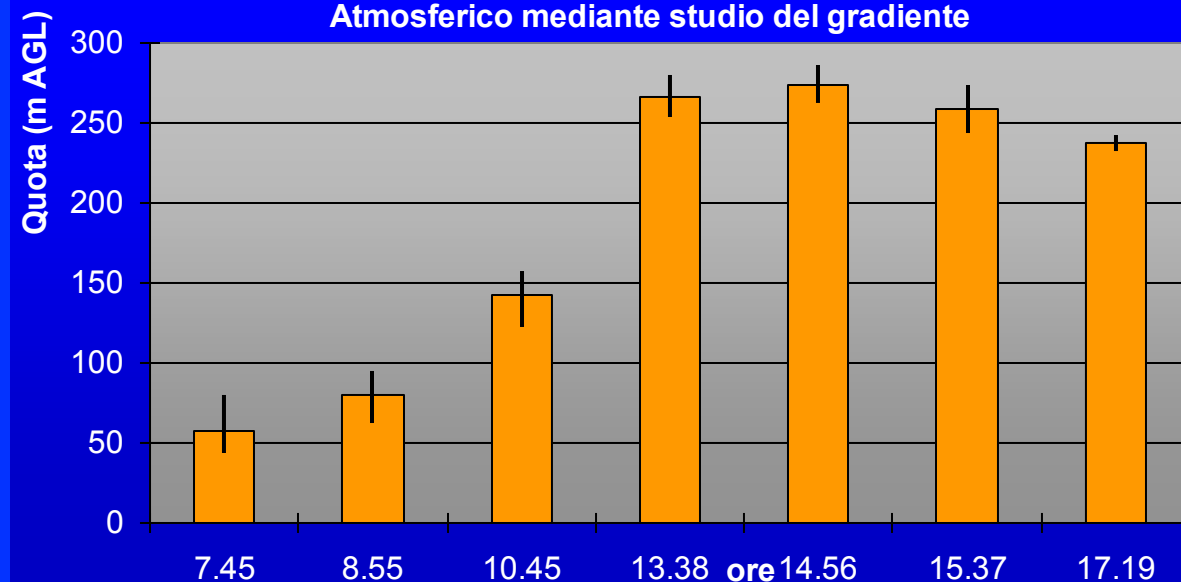
133  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  di PM<sub>2,5</sub> legati alle basse condizioni di rimescolamento dei bassi strati della troposfera

# 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  $\mu\text{m}$  del 1 Febbraio 2006



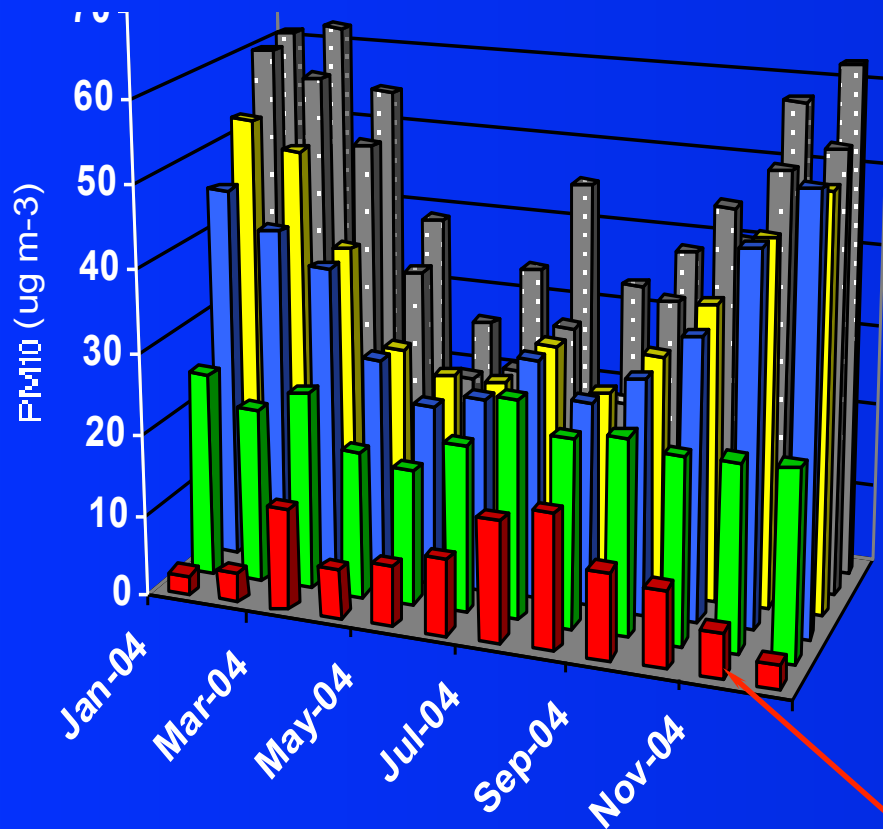
Stima dell'altezza della dispersione del Particolato Atmosferico mediante studio del gradiente



I-1

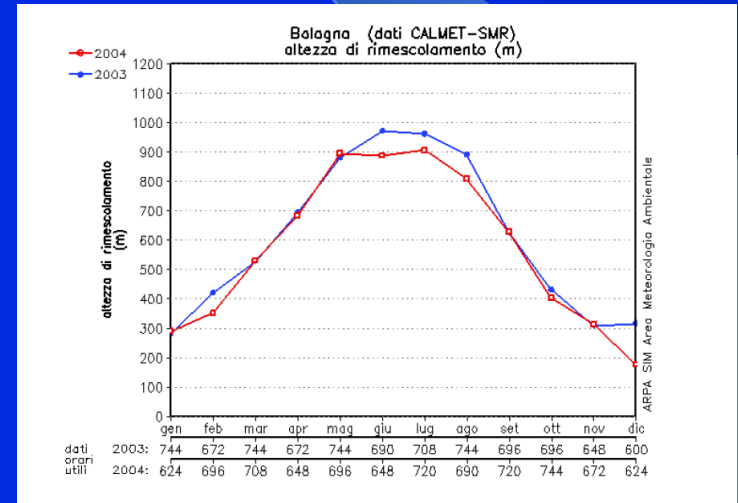
Tipica evoluzione giornaliera in caso di stabilità atmosferica

# 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)

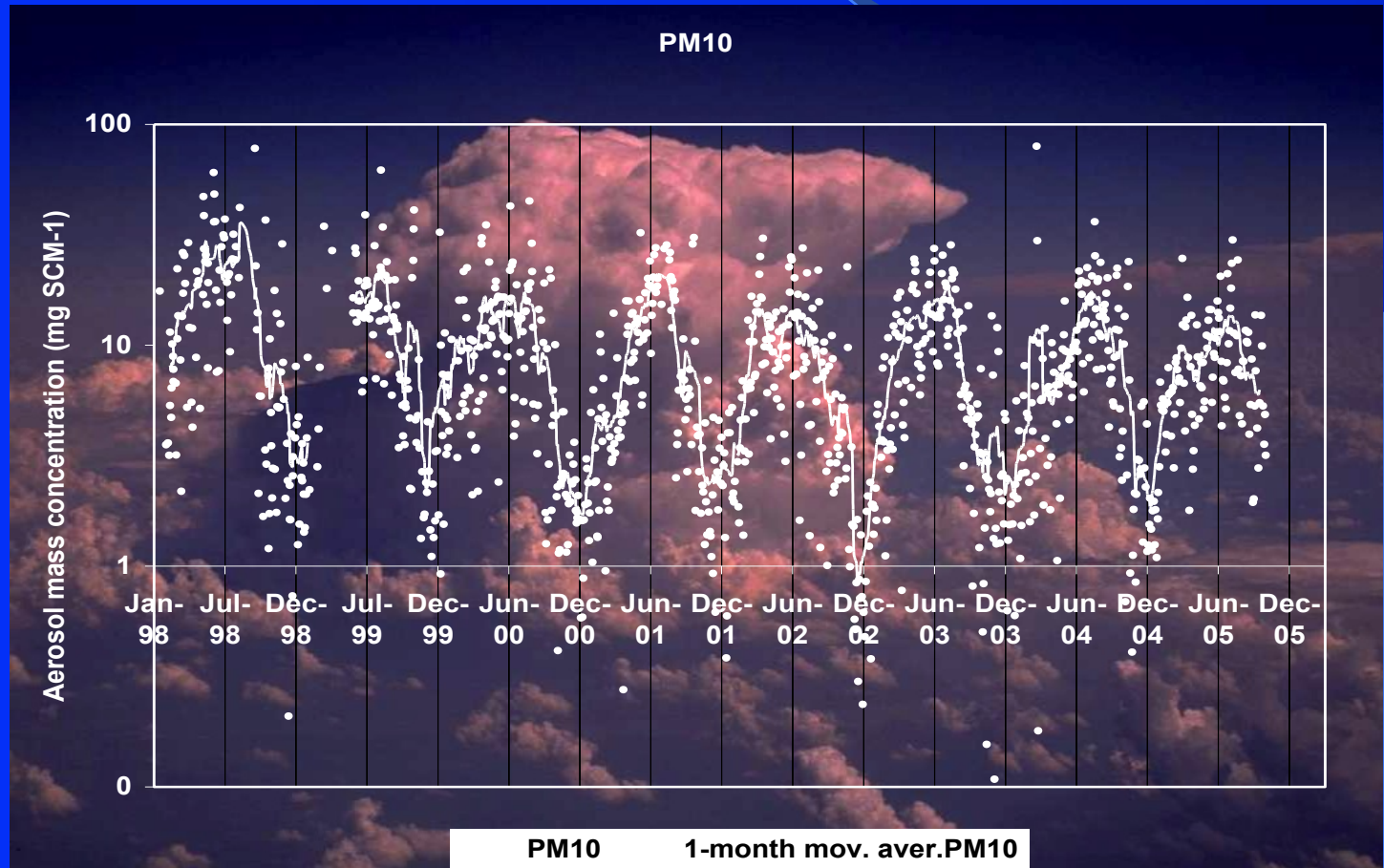
ERA ■ BO SFELICE ■ IMOLA ■ CASTENASO ■ Mcuccolino ■ CIMONE

184 m slm

CIMONE (2165 m slm)

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

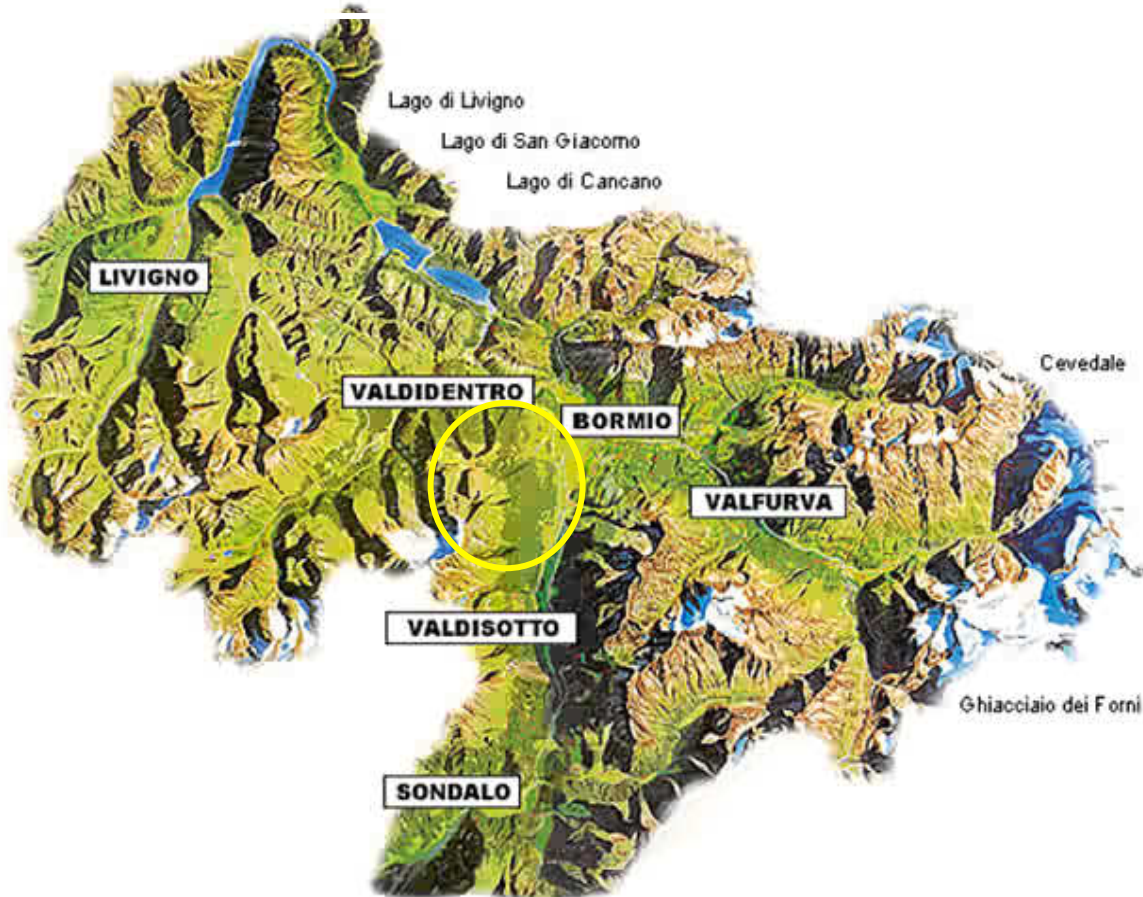
SAHARAN DUST



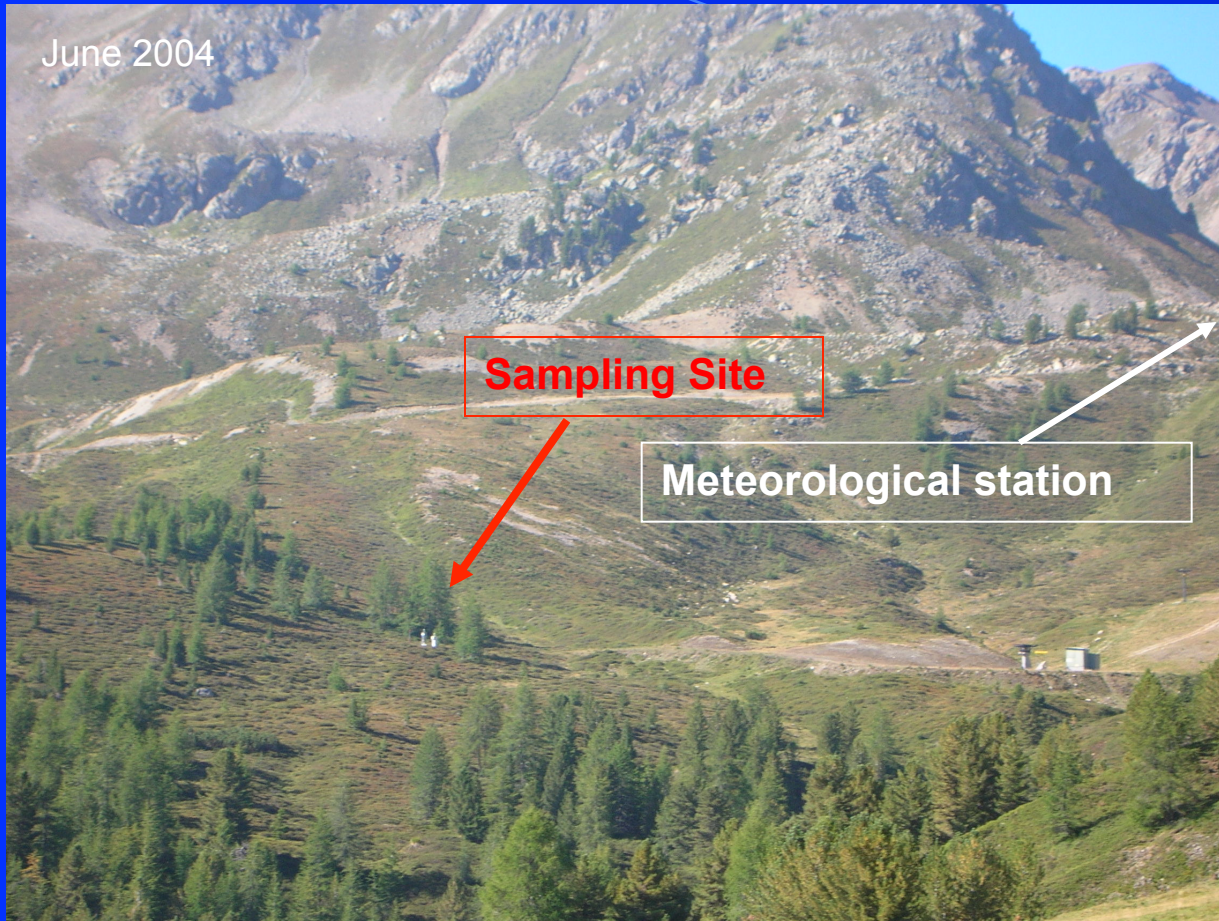
## S. Colombano 2280 m. a.s.l.: Geographical location

S. Colombano is an alpine site near a system of 4 valleys: the main is the unusual orientered east-west valley called Valtellina.

The sampling site is located on the north, north-east side of S. Colombano mountain (3022 m a.s.l.) 1050 m above Bormio town. It's location make it a rural background site in the way proposed by Larseen et al. 1999.

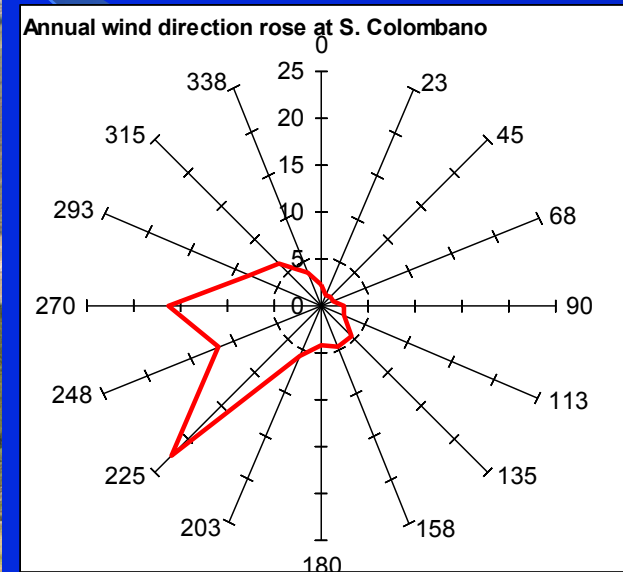


# S. Colombano 2280 m. a.s.l.



10 years of meteorological characterization of S. Colombano:

- Wind direction
- Wind speed
- Precipitation



Continuous monitoring sampling:  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  since 01/04/04

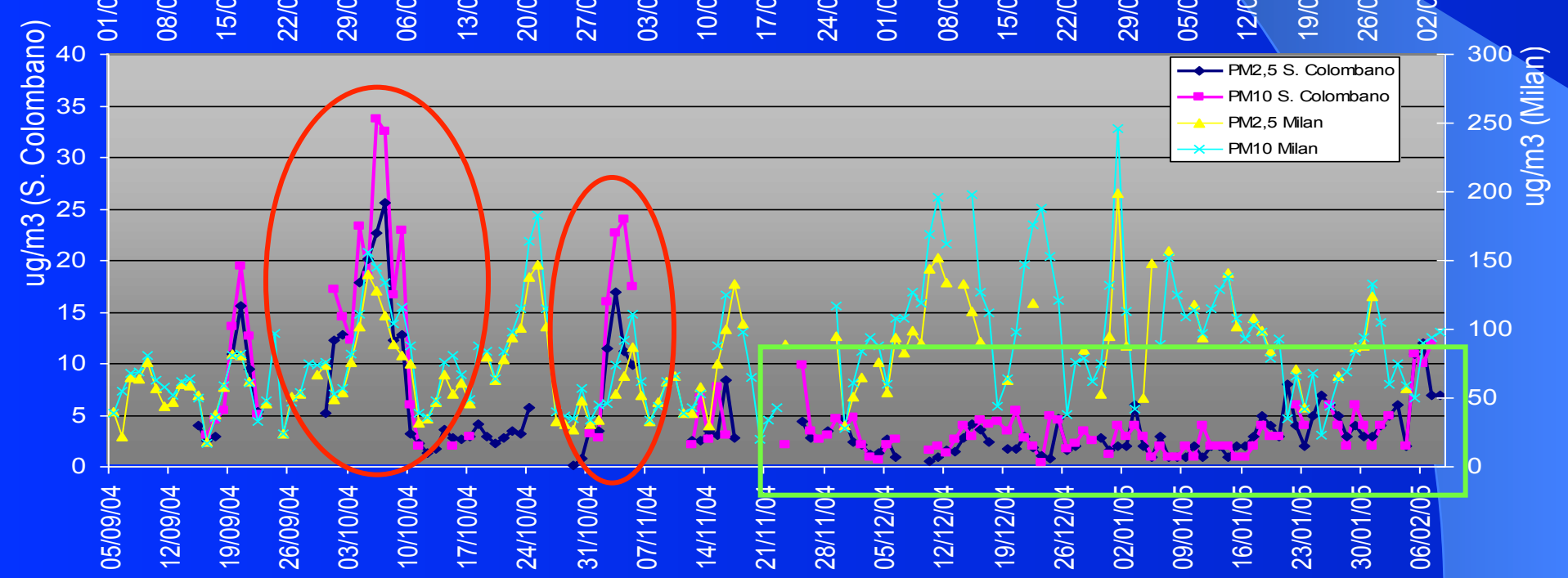
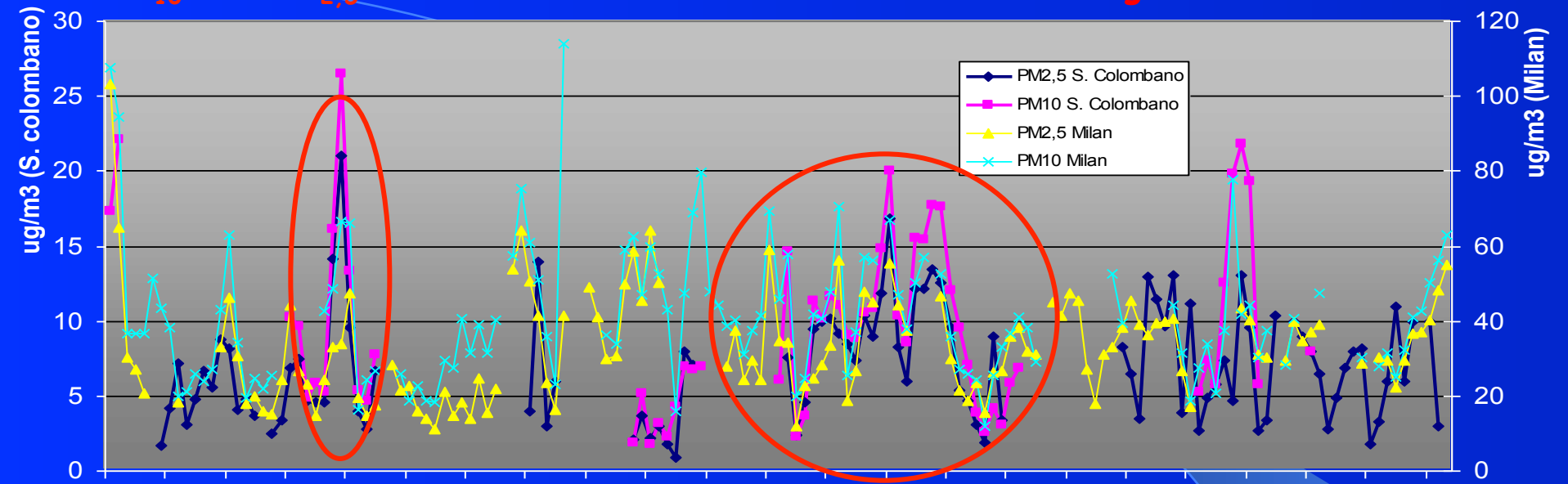
Low Volume Gravimetric Sampler: 38,33 l/min (European Sampling Head; Borosilicate and teflon filters ( $\varnothing$  47 mm).

Aimed Campaigns:

High Volume Sampler (PTS+gas): to study Gas-Particle partitioning of PAHs.

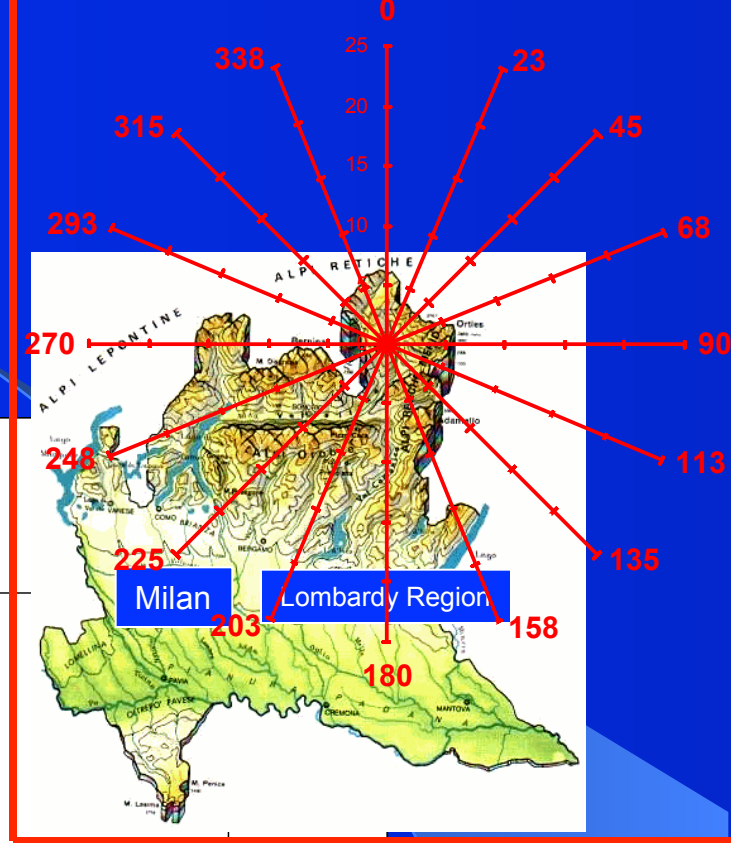
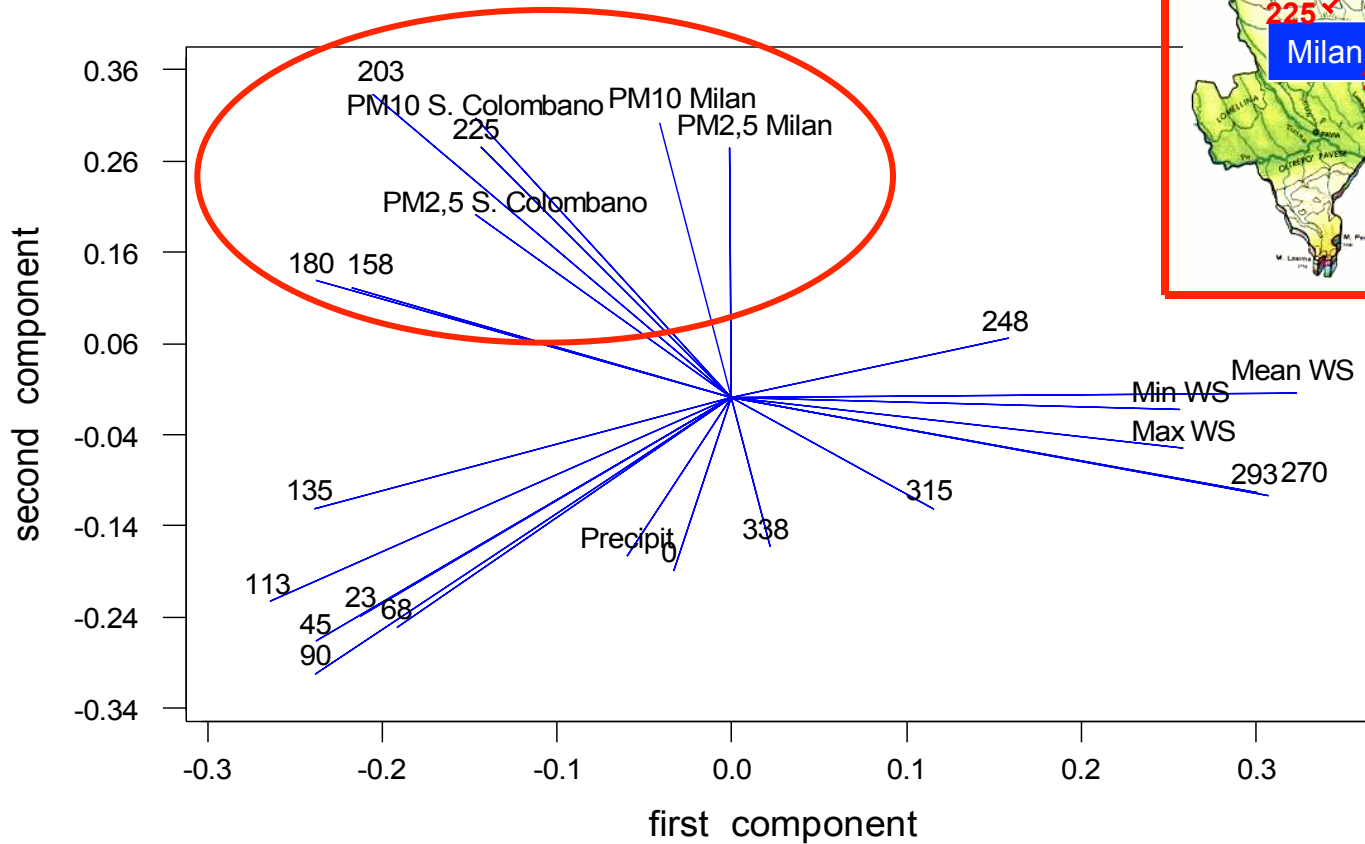


# PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at S. Colombano site and at the urban background site of Milan



Principal Component analysis of PM concentration at S. Colombano site with meteorological parameters and PM concentration at Milan urban background sites

Principal Components Loading Plot



Number (i.e. 180) Centroid of each sector of wind direction (width of each sector = 22,5°)

# Atmospheric Particulate Matter in Lombardy Region

- (1) S. Colombano: 2280 m. a.s.l. → **Remote Alpine site**
- (2) Bormio: 1225 m. a.s.l.
- (2) Tirano: 441 m. a.s.l.
- (3) Sondrio: 298 m. a.s.l.
- (2) Morbegno: 262 m. a.s.l.
- (3) Milano: 120 m. a.s.l.
- (3) Lodi: 87 m. a.s.l.
- (3) Cremona: 50 m. a.s.l.
- (3) Mantova: 19 m. a.s.l.

**Alpine sites  
(Valtellina Valley)**

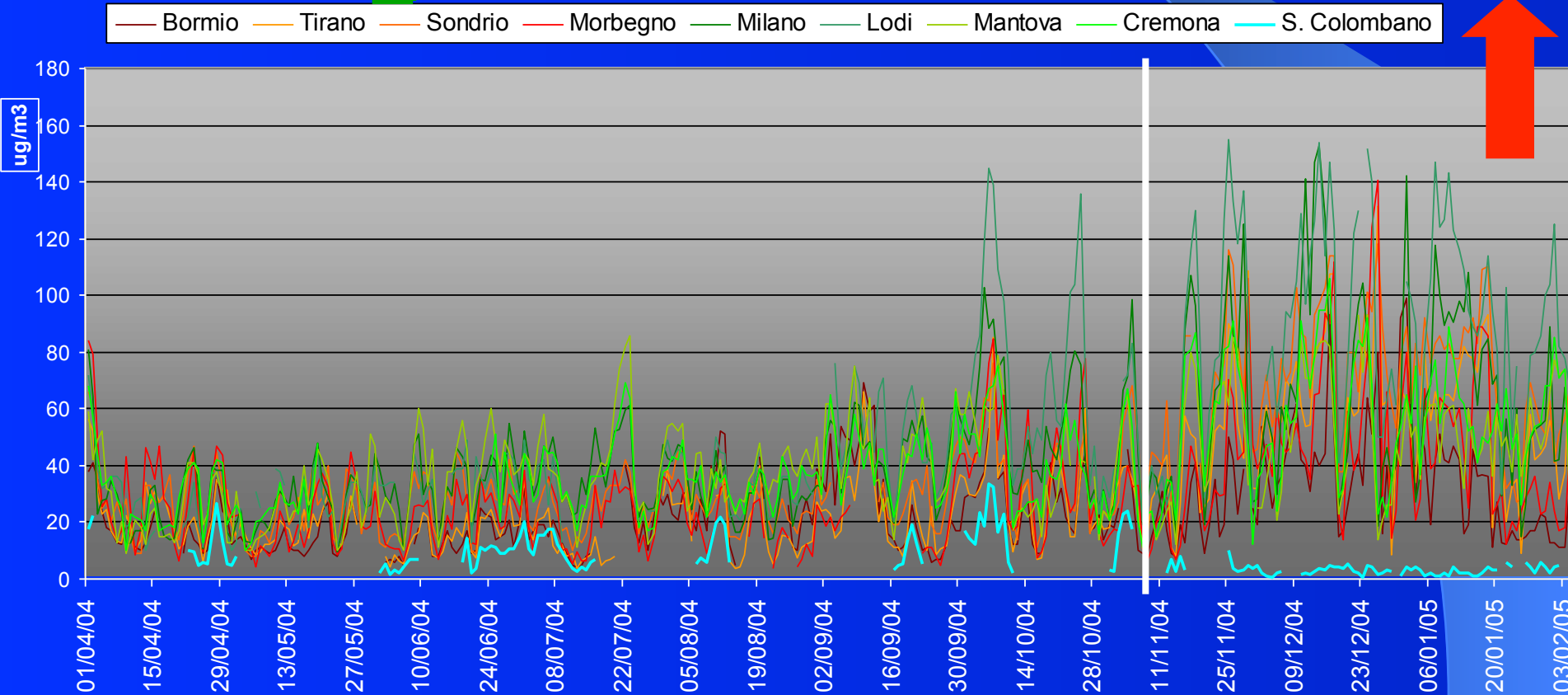
**Cities of Po Valley**

PM<sub>10</sub> data from ARPA Network

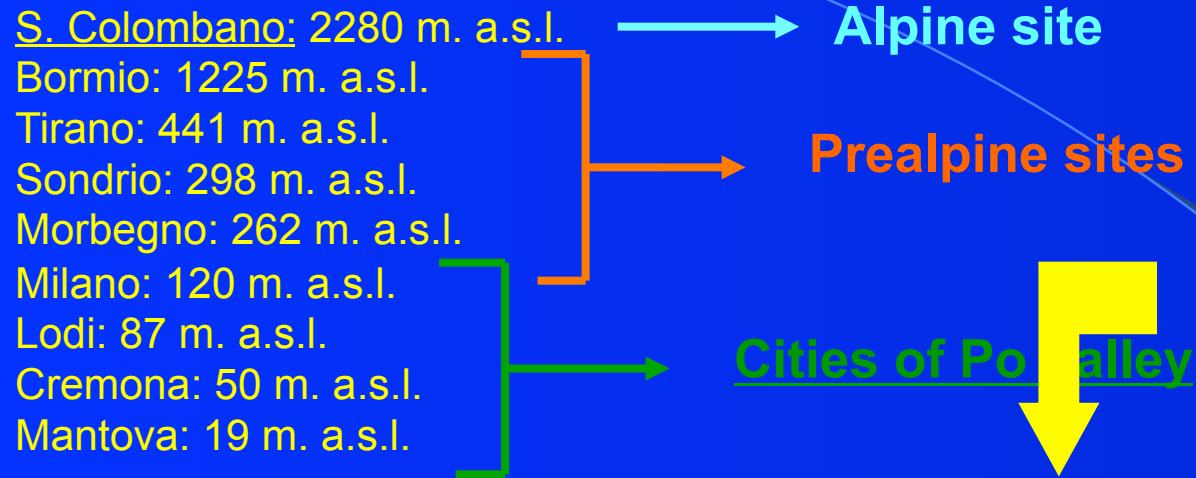
- (1) Gravimetric sampler
- (2) Beta sampler
- (3) TEOM sampler

Quite similar concentration of PM<sub>10</sub> in all Lombardy Region

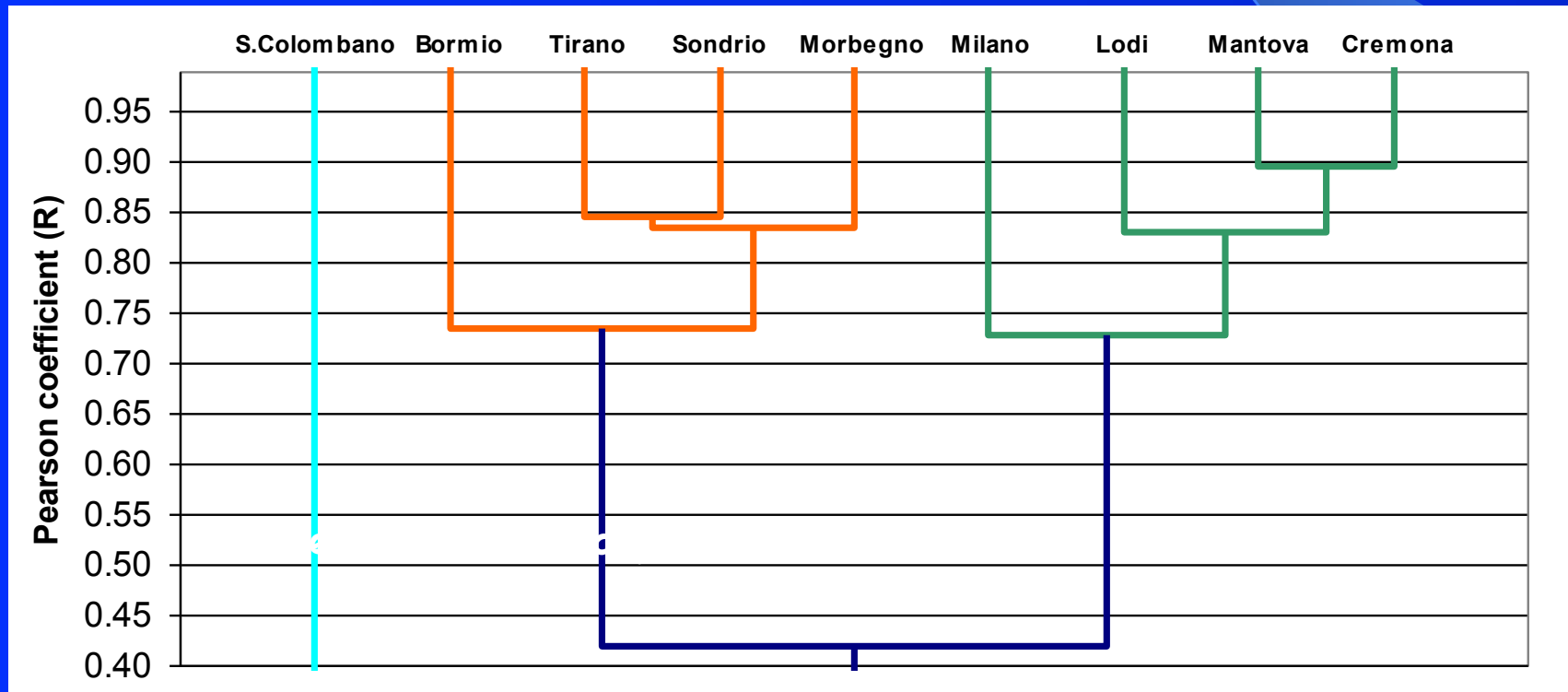
PM<sub>10</sub> concentration in Lombardy Region



# Cluster Analysis of PM<sub>10</sub> concentration in Lombardy Region



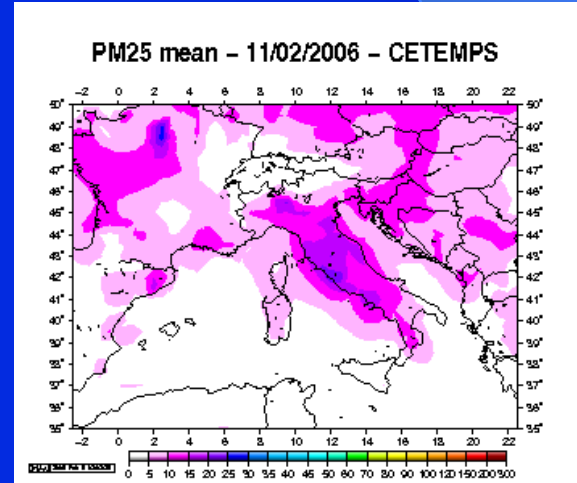
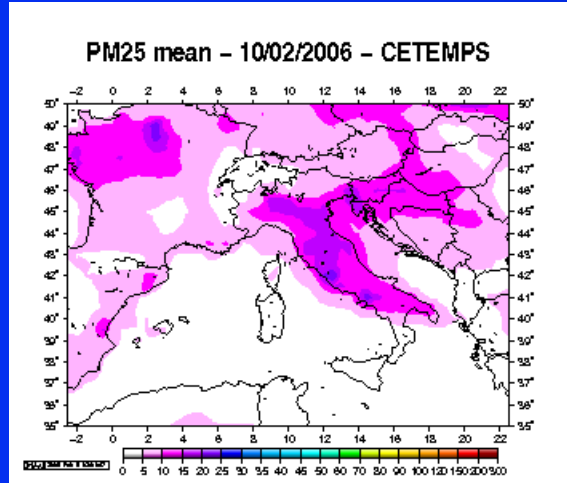
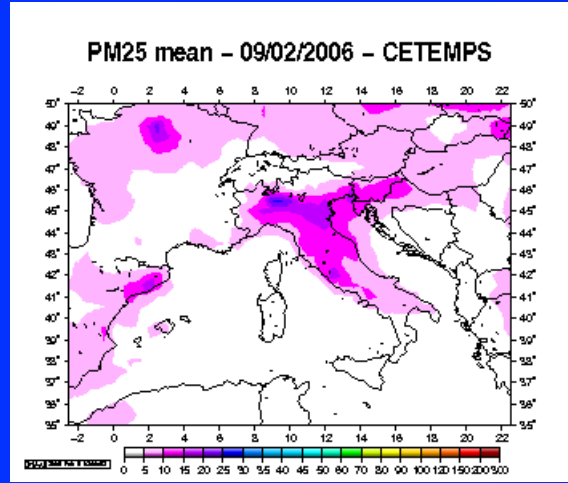
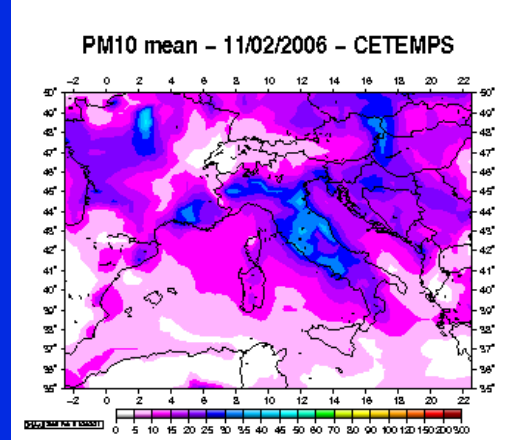
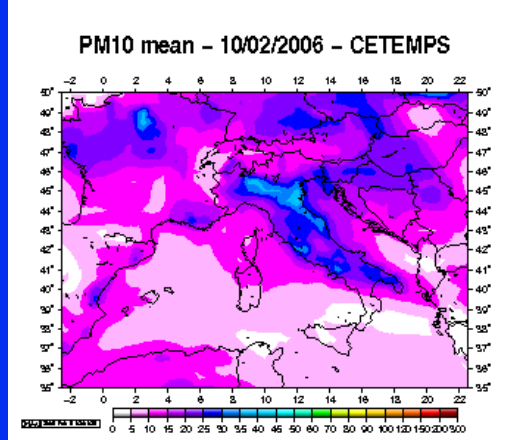
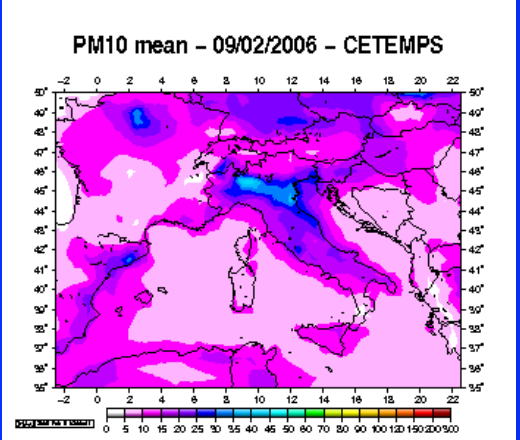
**Mixing Layer Effect during cold season**



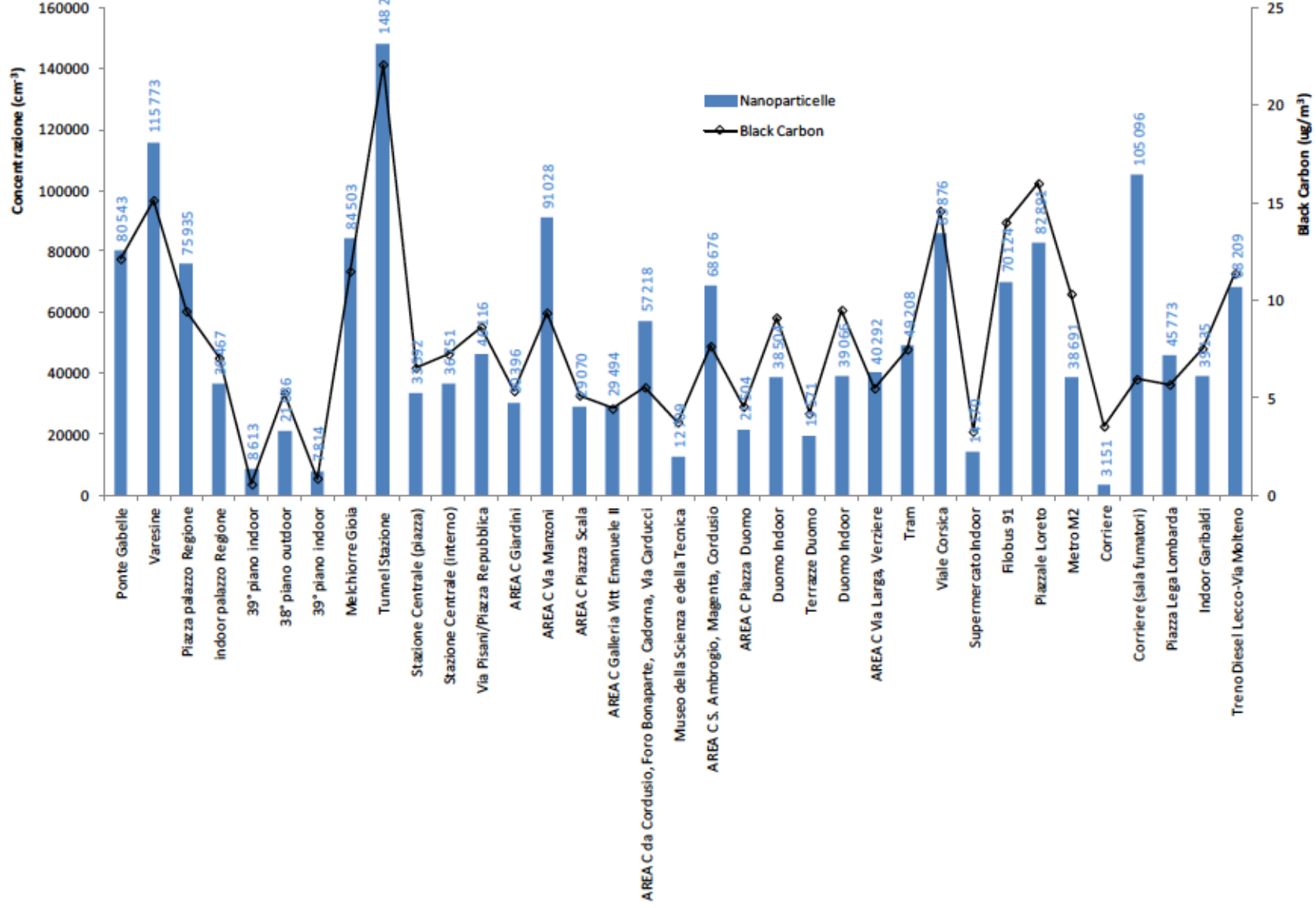
# Experimental Chemical Weather Forecast over Italy

University of L'Aquila - **CETEMPS**

[http://pumpkin.aquila.infn.it/forechem/index\\_mean.html](http://pumpkin.aquila.infn.it/forechem/index_mean.html)



## Nanoparticelle e Black Carbon



LA mia aria

<http://www.lamiaaria.it>

→ **Carichi colonnari elevati di particelle di aerosol** possono causare variazioni marcate sul bilancio di radiazione del sistema superficie-atmosfera in vaste aree del pianeta, determinando molto spesso un **aumento della frazione di radiazione solare riflessa verso lo spazio** che si traduce in effetti di **raffreddamento** (Charlson et al., Science, 1992).

→ Quando sono presenti **sopra regioni continentali** le **particelle di aerosol, meglio la frazione carboniosa, (Black carbon)** provocano conseguenti **effetti di riscaldamento** (Hänel et al., J. Aerosol Sci., 1999).



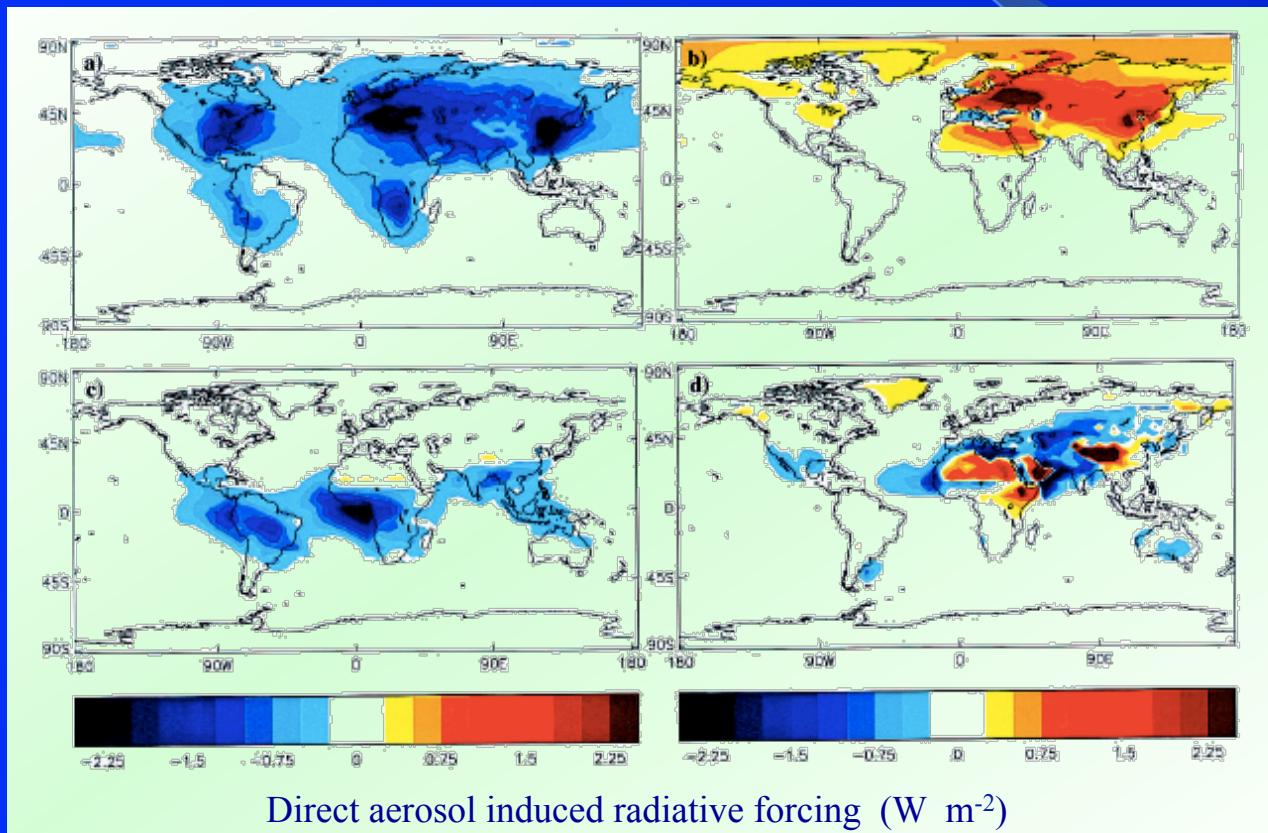
Grandi incertezze esistono ancora sulle proprietà radiative degli aerosol: esse impediscono di valutare con precisione il **forcing radiativo diretto** prodotto dagli aerosol troposferici sulla scala globale, a causa anche della grande variabilità della concentrazione e composizione degli aerosol su scala spaziale e temporale.

Sulphate aerosols

Organic carbon and black carbon from biomass burning

Organic carbon and black carbon from fossil fuel burning

Mineral dust



Da Haywood & Boucher, Rev. Geophys. (2000).

# Effetti del BC

Il Black Carbon produce diverse conseguenze negative, sull'uomo e sull'ambiente.

In particolare il BC rappresenta un «forzante» radiativo che si ripercuote sul bilancio energetico terrestre.



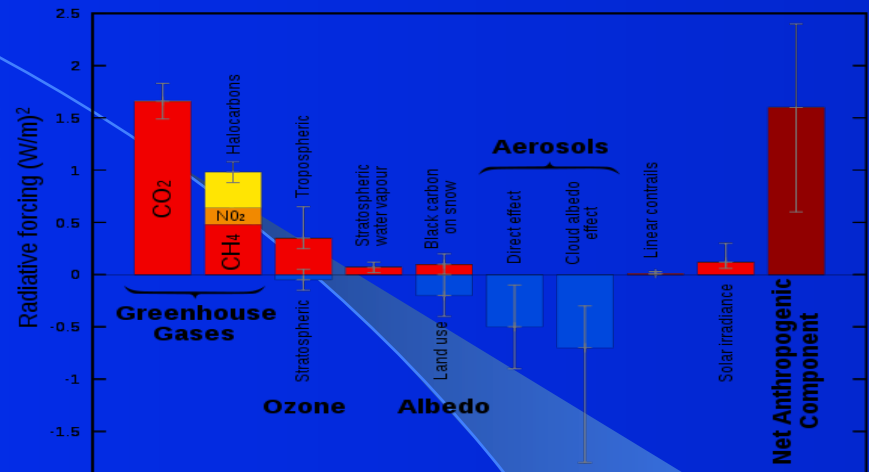
**Effetto diretto** : assorbimento radiazione solare

**Effetto indiretto**: CCN/IN e diminuzione albedo neve e ghiacci

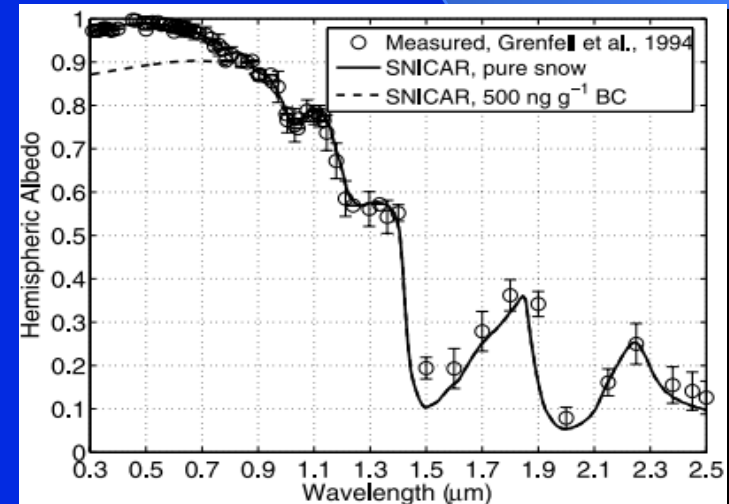


**BC RAPPRESENTA UN PROBLEMA SIA IN ATMOSFERA CHE UNA VOLTA DEPOSITATO!**

## Radiative Forcing Components

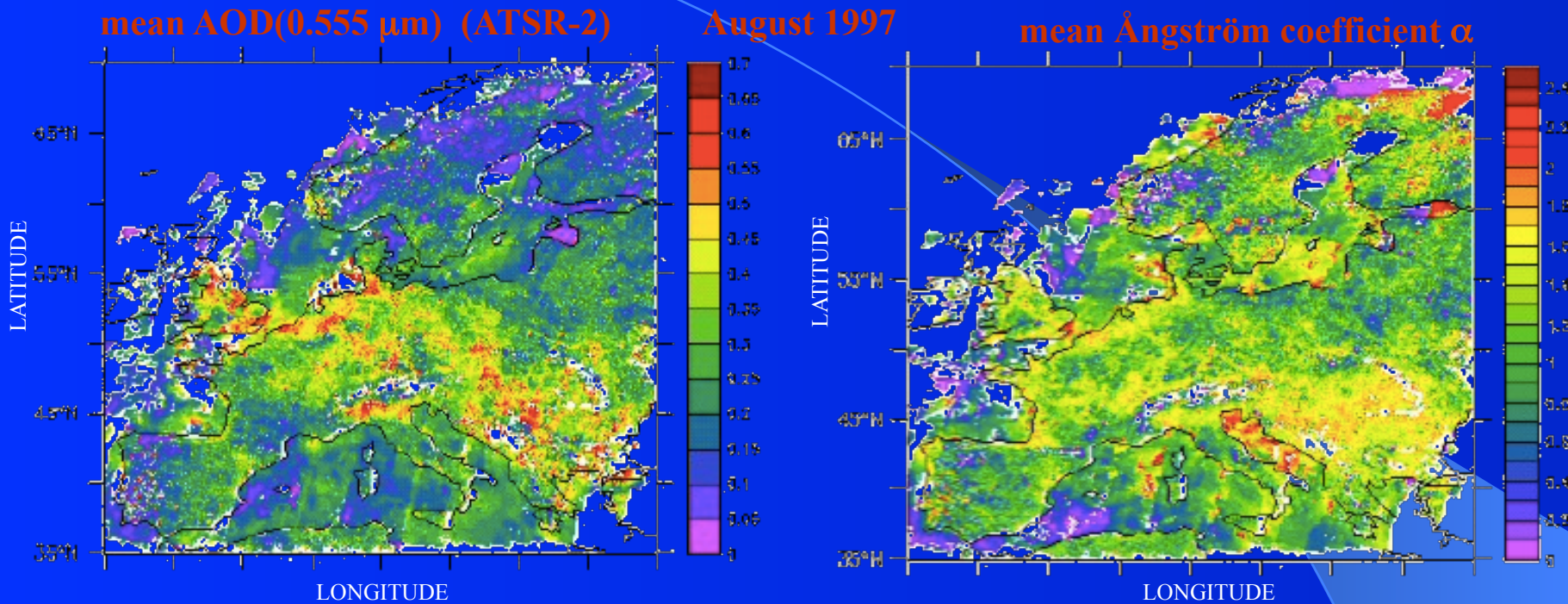


Forcing radiativo stimato da IPCC 2005



G. Flanner et Al. 2007 - Present-day climate forcing and response from black carbon in snow

# Osservazioni da satellite

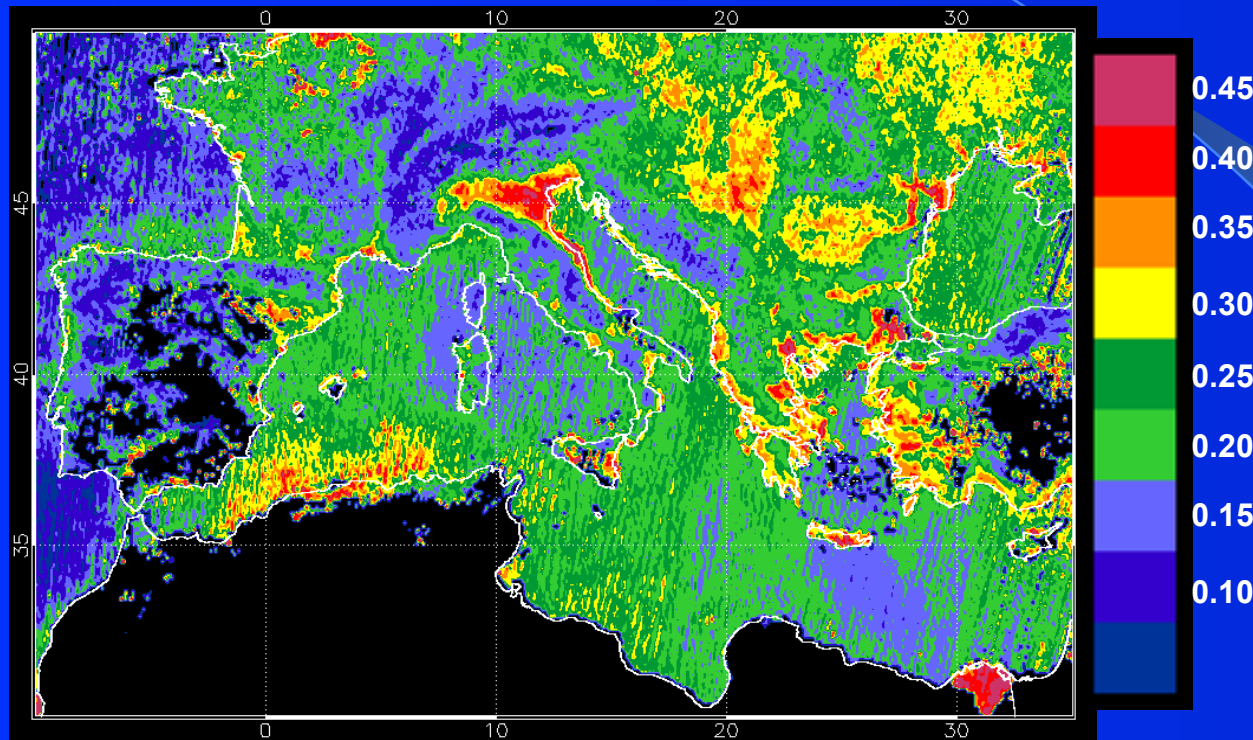


(Robles Gonzalez et al., Atmos.Chem.Phys.,2003)

Anche in Europa e nel Mediterraneo esiste una grande variabilità spaziale e temporale dei parametri radiativi degli aerosol, legati alle diverse origini:

(1) **aerosol desertico** per mobilizzazione nell'area del Sahara, (2) **aerosol antropico** dalle regioni altamente industrializzate dell'Europa, (3) **aerosol di combustione** dagli incendi dei boschi, (4) **polveri vulcaniche**, (5) **aerosol continentale**, (6) **aerosol rurale**, e (7) **aerosol marino**.

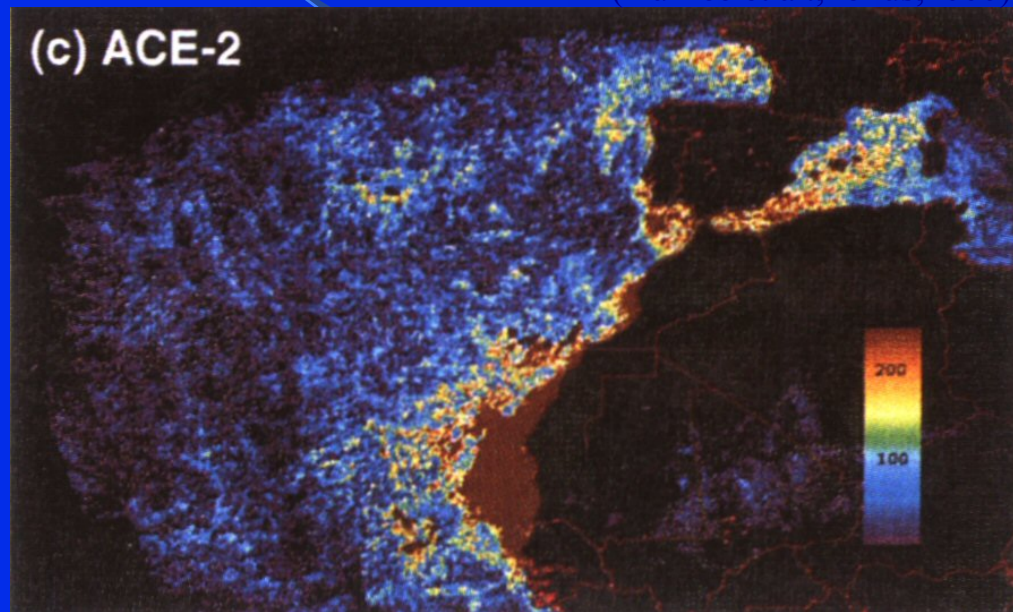
I dati MODIS/Terra e MODIS/Aqua si prestano molto bene a svolgere analisi esaurienti di AOD nell'area del Mediterraneo (30°N-50°N, 10°W-35° E).



La figura mostra un esempio di distribuzione del valore medio stagionale dello spessore ottico AOD(550 nm) nell'area del Mediterraneo, ricavato dai dati MODIS relativi al periodo giugno-luglio-agosto.

**Studi regionali** degli effetti radiativi diretti prodotti dalle particelle di aerosol di origine naturale e antropica sulla radiazione solare incidente sono stati condotti negli ultimi anni in diverse aree del pianeta per aerosol di differente origine.

(Durkee et al., Tellus, 2000)



**ASTEX/MAGE** → Eastern Atlantic Ocean (Huebert et al., J.G.R.,1996)

**ACE-1** → Southern Pacific Ocean (Bates et al., J.G.R.,1998)

**INDOEX** → Indo-Asian area (Jayaraman et al., J.G.R.,1998)

**TARFOX** → Eastern U.S. coastal region (Russell et al., J.G.R.,1999)

**ACE-2** → Northern Atlantic Ocean (Raes et al., Tellus, 2000)

# Siti Alpini d'alta quota

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

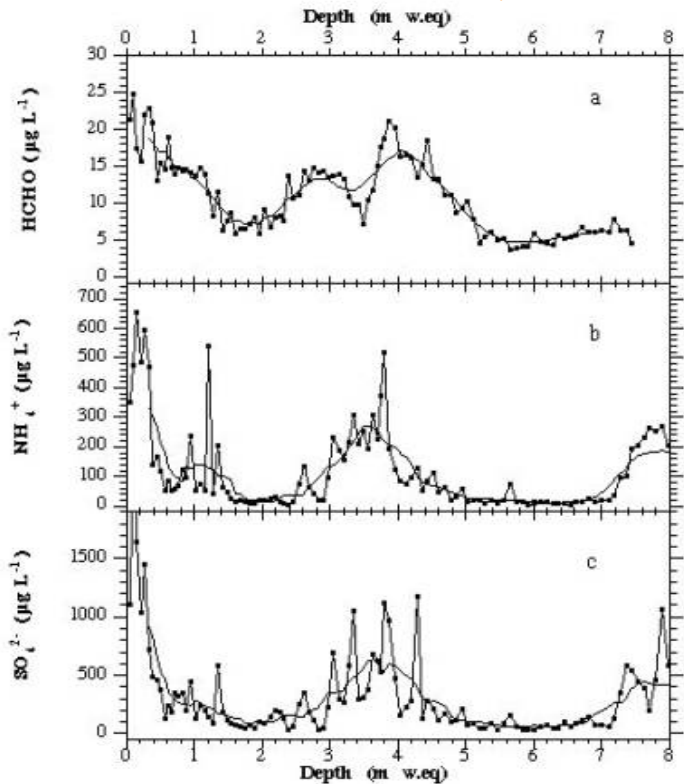
- **centralità** in un'area fortemente antropizzata (Europa centro-occidentale); soggetti all'impatto antropico delle aree limitrofe e non → importanza nello studio del trasporto atmosferico degli inquinanti a scala locale, regionale e globale

- 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  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  nel ghiaccio del Lys)

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

➔ 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**, **NH<sub>4</sub><sup>+</sup>** e **SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**

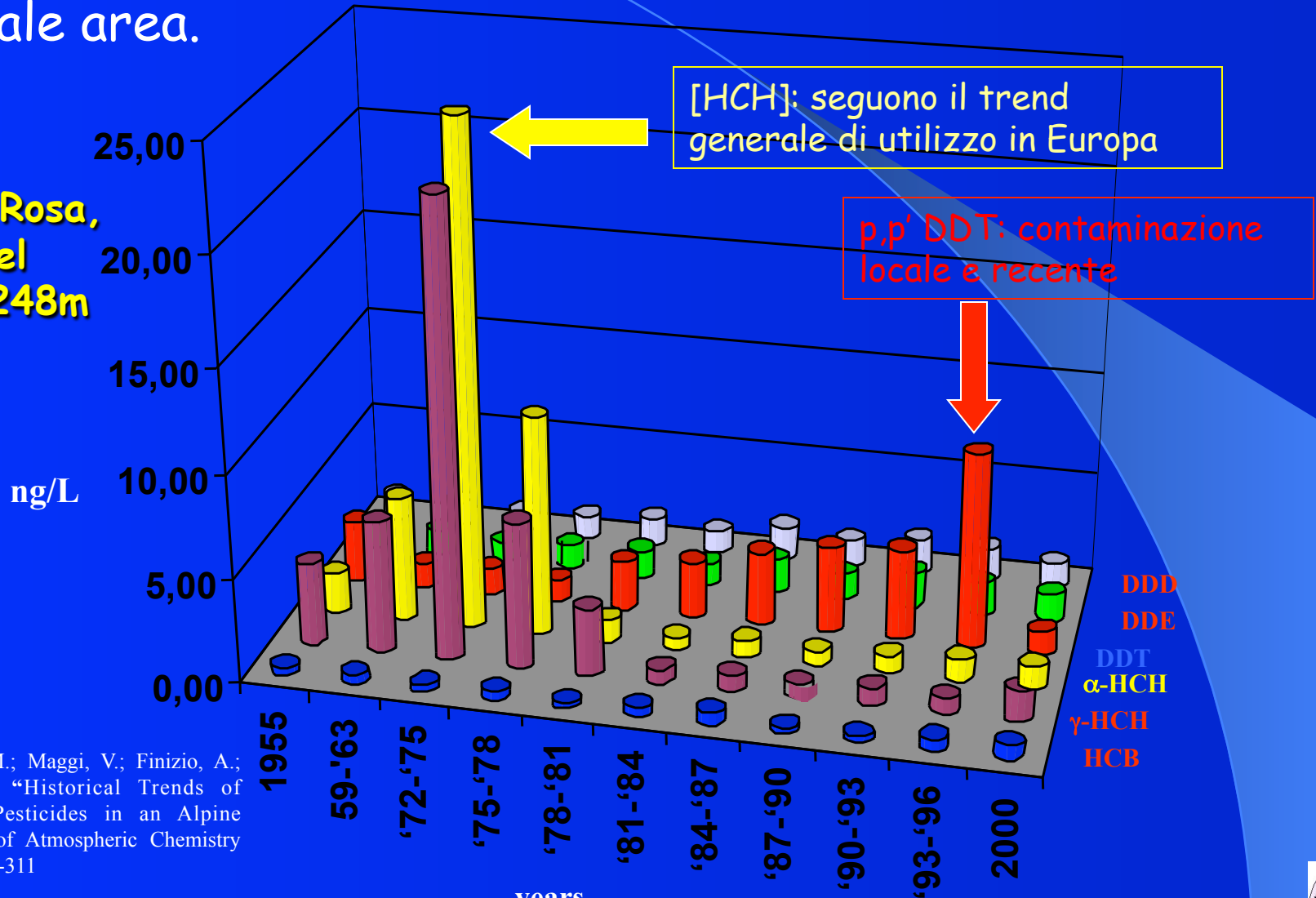
Massime [ ] durante i mesi estivi : in estate avvezione di masse d'aria del boundary layer dalle aree antropizzate nell'intorno delle Alpi.

Concentrazioni di HCHO, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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 firn 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



# Aree fredde e centralità del particolato atmosferico

Per i SVOC lo studio della fase particolata diviene fondamentale in aree fredde. L'abbassamento della tensione di vapore rafforza la ripartizione di queste sostanze sulla fase particolata rispetto a quella gassosa.

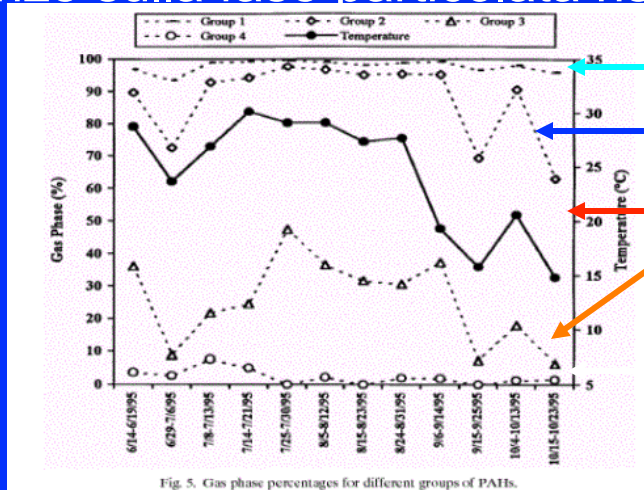


Fig. 5. Gas phase percentages for different groups of PAHs.

3 Anelli (es. acenaftilene)  
3-4 Anelli (es. Pirene)  
4-5 Anelli (Es. Crisene)  
5-6 Anelli (es. B[a]P)

IPA con più di quattro anelli maggiormente associati alla fase particolata a basse temperature\*

\*Odabasi M.; Vardar N.; "PAH in Chicago Air" The Sci. Of the total Env. 1999, 27, 57-67

La frazione submicronica è dominante a quote elevate:  
-origine antropica della maggior parte del particolato (moda di accumulazione con maggior capacità di persistenza in atmosfera).  
↓  
Presenza di Black Carbon che favorisce l'adsorbimento dei composti organici sul particolato.

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

# Reattività

Reattività atmosferica e ripartizione di fase di composti semivolatili

*predicted  $K_p$*

## GAS/PM MODEL

### OM ABSORPTION MODEL

$$(5) K_P(\text{pred}) = K_{OA} * f_{OM} * MW_{OCT} * \zeta_{OCT} / (\rho_{OCT} * MW_{OM} * \zeta_{OM} * 10^{12})$$

(Pankow J.F., 1994, Atmos. Environ. 28, 189-193)

$$(6) \log K_P(\text{pred}) = \log K_{OA} + \log f_{OM} - 11.91$$

### DUAL MODEL = OM ABSORPTION + SOOT ADSORPTION

$$(7) K_P(\text{pred}) = 10^{-12} \left[ \frac{K_{OA} * f_{OM} * MW_{OCT} * \zeta_{OCT}}{\rho_{OCT} * MW_{OM} * \zeta_{OM}} + \frac{K_{\text{soot-air}} * f_{EC} * a_{EC}}{\rho_{EC} * a_{\text{soot}}} \right]$$

(Lohmann R., Lammel G., 2004, Environ. Sci. Technol. 38, 3793-3803)

$$(8) K_P(\text{pred}) = 10^{-12} (f_{OM} * K_{OA} + f_{EC} * K_{\text{soot-air}})$$

$K_{OA}$ ,  $K_{\text{soot-air}}$  = octanol-air, soot-air partitioning coefficient.

$f_{OM}$ ,  $f_{EC}$  = OM, EC fraction in TSP

$MW_{OCT}$ ,  $MW_{OM}$  = octanol, OM molecular weight

$\zeta_{OCT}$ ,  $\zeta_{OM}$  = activity coefficient of absorbing compound in octanol, OM

$\rho_{OCT}$ ,  $\rho_{EC}$  = density of octanol, EC

$a_{EC}$ ,  $a_{\text{soot}}$  = specific area of elemental carbon, diesel soot

# Sito e Modalità di Campionamento

## Rifugio Gnifetti (3647 m)

High Volume Sampler

PM<sub>10</sub> (1,13 m<sup>3</sup>/min) FFV

CI PTS (0,6 m<sup>3</sup>/min) FFV e FA

Frazionamento (d<sub>ae</sub>):

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

1,4-0,73; <0,73µm



**Grande quantità di campione**

## Oga-Bormio (2280 m)

Low Volume Sampler

PM<sub>10</sub> (2,3 m<sup>3</sup>/h) Borosilicato, Teflon

PM<sub>2,5</sub> (2,3 m<sup>3</sup>/h)

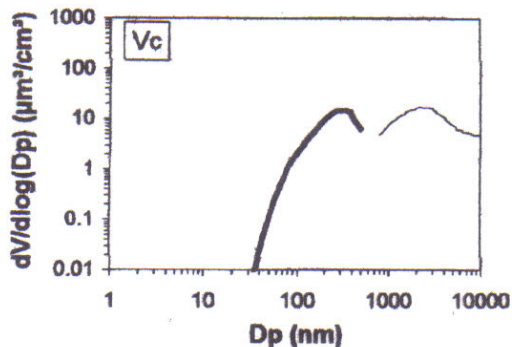
**Sequenziali**

**(monitoraggio continuo, campioni di 24 h)**

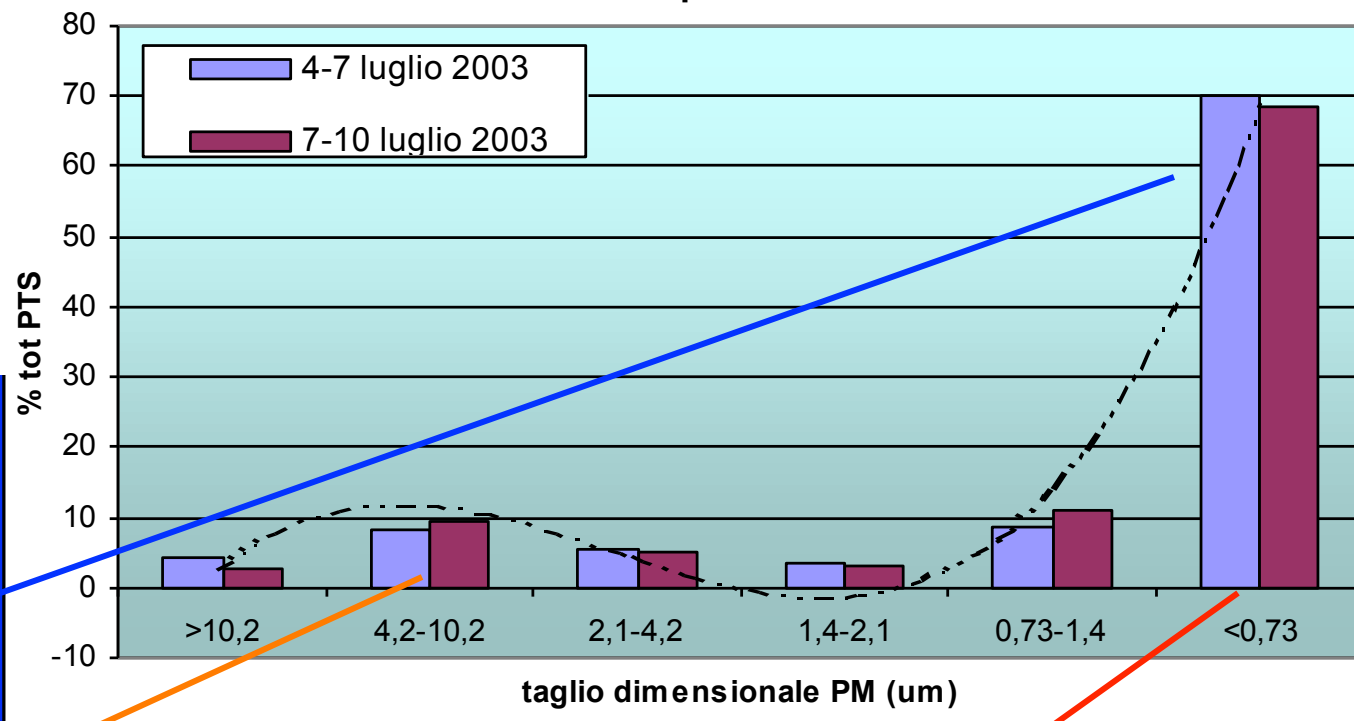


# Distribuzione Dimensionale del Particolato-Lys

N.-Atlantic MBL, polluted



HV Cascade Impactor: Rif.Gnifetti 2003



$[PM_{10}] = 6,0 \mu g/m^3$

F.Raes "Formation and cycling of aerosol in the global troposphere"; Atm. Env. 34 (2000) 4215-4240

$[PM_{0,73}]$  media Lys  
 $6,1 \pm 2,8 \mu g/m^3$   
 (punta di  $12,0 \mu g/m^3$ )

Frazione coarse ( $4,2 - 10,2 \mu m$ ) =  
**10%** del particolato totale sospeso  
 (TSP)

Frazione submicrometrica ( $PM_{0,73}$ )  
 = **70%** del particolato totale  
 sospeso (TSP)

## Distribuzione Bimodale

Fraz. Submicronica

Lys (luglio)

Combustioni antropiche

Milano

%  $PM_{2,1}$  sul  $PM_{10}$ :  $85,2 \pm 0,3\%$

$[PM_{2,1}]$  media:  $7,2 \pm 3,3 \mu g/m^3$

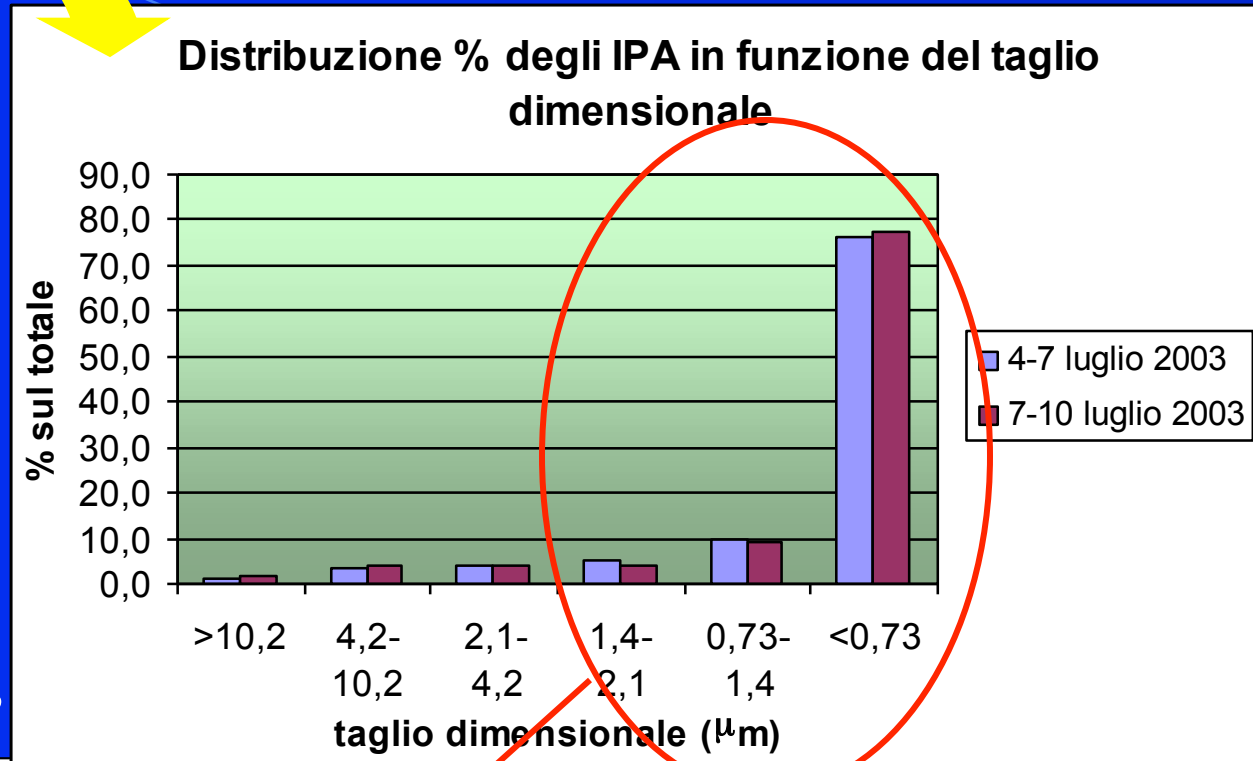
%  $PM_{2,5}$  sul  $PM_{10}$ :  $44,4 \pm 8,3\%$  (luglio),  $65,0 \pm 25,7\%$  (annuale)

$[PM_{2,5}]$  media:  $15,8 \pm 4,8 \mu g/m^3$  (luglio)

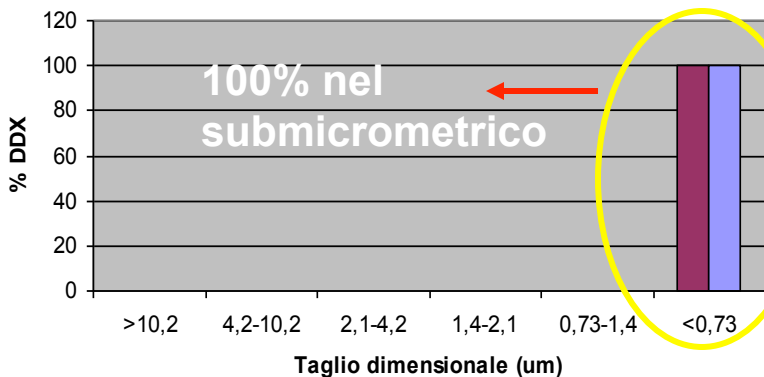
# Distribuzione Unimodale dei SVOC nel Particolato-Lys



Composti organici semivolatili quali idrocarburi policiclici aromatici sono principalmente trasportati verso siti remoti alpini nella frazione submicrometrica del particolato atmosferico:  $\Sigma PAHs \% (PM_{0,73}) = 76,8\%$



**Distribuzione % dei DDX nel PTS**



Lys  $\% \Sigma IPA (PM_{2,1})$  sul  $PM_{10}$ : **92%**

Milano  $\% \Sigma IPA (PM_{2,5})$  sul  $PM_{10}$ : **90%**



# CONCLUSIONE

- \* Il problema dell'inquinamento atmosferico da particolato **non è un problema "nuovo"**
- \* In relazione alla riduzione di inquinanti primari (es.  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_x$ ) per sviluppo tecnologico, **le concentrazioni di PTS e  $\text{PM}_{10}$  sono diminuite negli ultimi 25 anni a Milano**
- \* **Importanti però sono le caratteristiche chimiche e dimensionali del particolato atmosferico per valutazione effetti sulla salute umana: es.**
  - presenza di composti mutageni nel particolato atmosferico: es. emissione idrocarburi policiclici aromatici (BaP) in processi combustione veicolare
  - aumento % particelle fini: es.  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10} = 60\%$  (2000-2003),  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10} = 80\%$  (2004) (veicoli diesel?)