

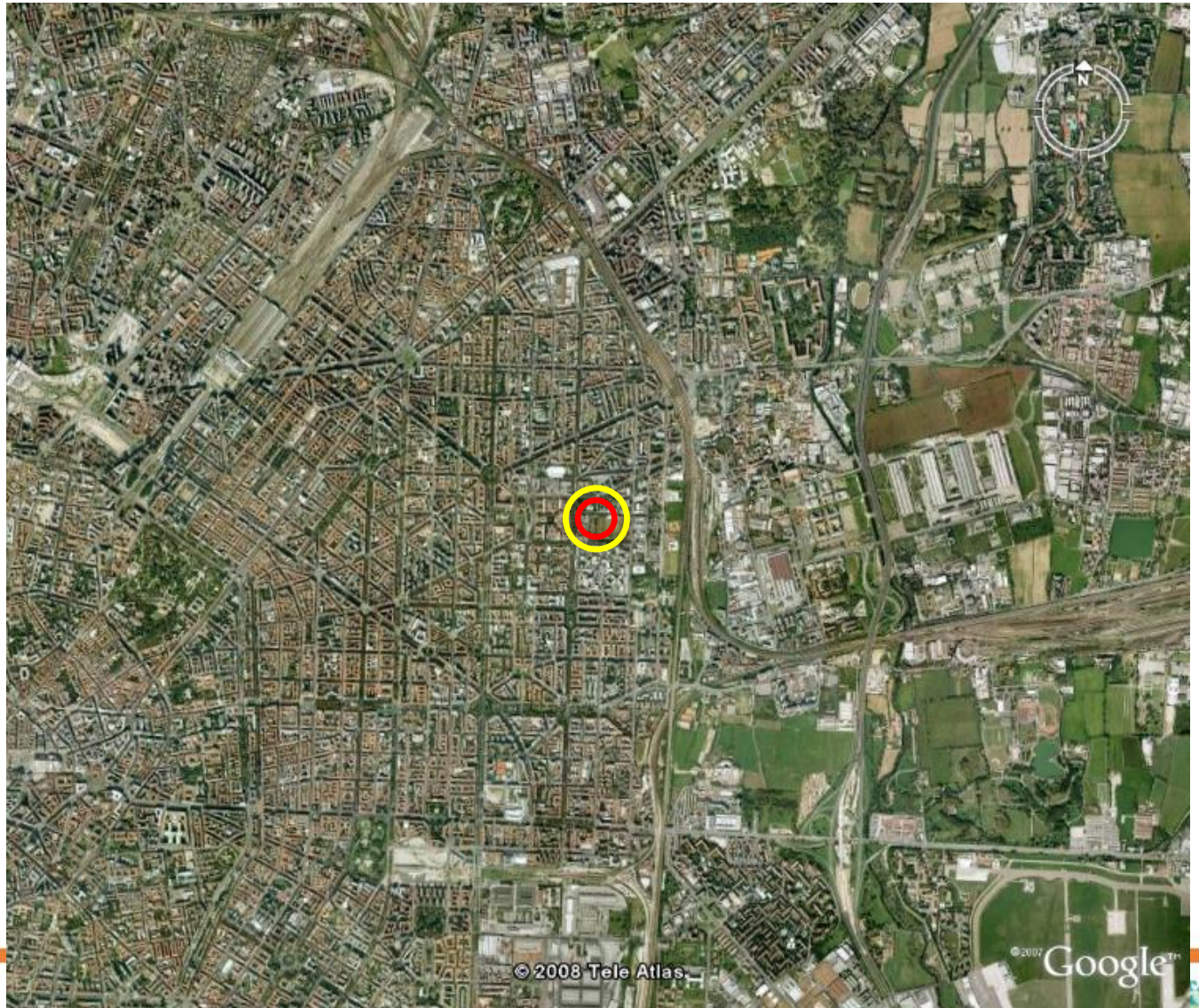
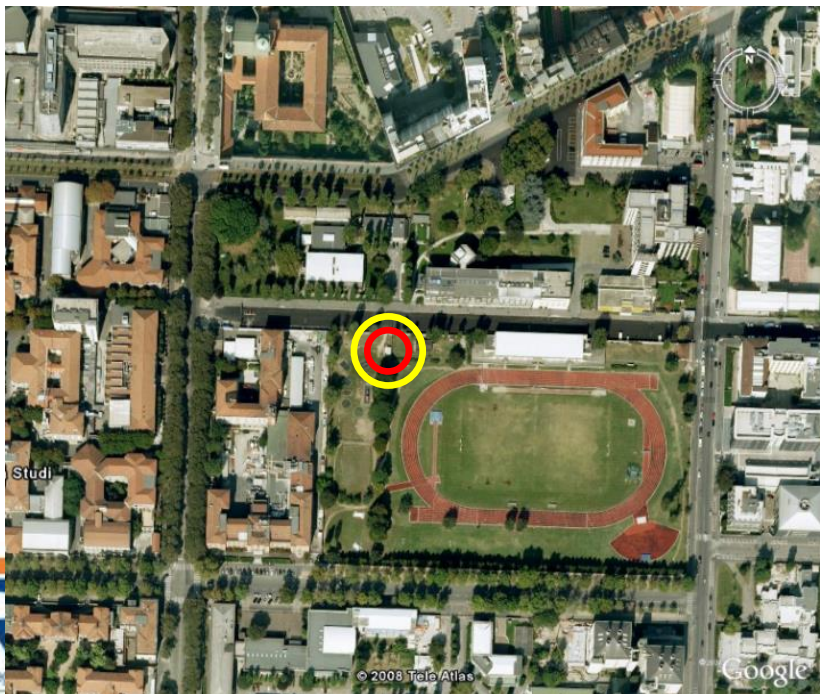
# Un anno di monitoraggio giornaliero di PM1 a Milano: il contributo delle sorgenti di combustione di biomassa alle concentrazioni in atmosfera

C. Colombi, U. Dal Santo, V. Gianelle, A. Candelieri, P. Fermo, A. Piazzalunga



PM2014 – SESTO CONVEGNO SUL PARTICOLATO ATMOSFERICO  
Genova, 20-23 Maggio 2014

# Il Supersito di MI-Pascal



PM2014, Genova, 20-23 Maggio 2014

# Il Supersito di MI-Pascal

Vengono misurati da anni, con strumentazione automatica, diversi inquinanti tra cui:

- SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>,
- PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub> (beta-analyzers),
- distribuzione dimensionale con OPC (Grimm EDM 180, 31 classi dimensionali da 0.25 µm),
- Black Carbon (MAAP)

Sono inoltre quotidianamente monitorati, con strumentazione gravimetrica (utile anche ai fini del QA/QC):

- PM<sub>10</sub>
  - PM<sub>2.5</sub>
  - PM<sub>1</sub>
- } PTFE e Quarzo

Sui filtri campionati di tutte le frazioni del PM, vengono quotidianamente rilevati:

- ❖ composizione elementale (XRF, elementi con Z>11),
- ❖ anioni e cationi (IC),
- ❖ IPA (benzo(a)pirene, benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, indeno(1,2,3-cd)pirene e dibenzo(a,h)antracene; GC-MS),
- ❖ componente carboniosa OC-EC-BC (TOT/R),
- ❖ Levoglucosano (IC)
- ❖ Periodicamente si effettuano monitoraggi volti alla determinazione dei COV e del naftalene.

# Dataset PM1

| PM1          | 2013           |                |        |        |        |        |        |           |         |                |          | 2014    |          |
|--------------|----------------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|---------|----------------|----------|---------|----------|
|              | Febbraio       | Marzo          | Aprile | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settembre | Ottobre | Novembre       | Dicembre | Gennaio | Febbraio |
| Elementi*    | ARPA lombardia |                |        |        |        |        |        |           |         |                |          |         |          |
| Anioni       |                | UniMI          |        |        |        |        |        | UniMI     |         | ARPA Lombardia |          |         |          |
| Cationi      |                | UniMI          |        |        |        |        |        | UniMI     |         | ARPA Lombardia |          |         |          |
| Levogluosano |                | UniMI          |        |        |        |        |        | UniMI     |         | ARPA Lombardia |          |         |          |
| OC-EC        |                | ARPA Lombardia |        |        |        |        |        |           |         |                |          |         |          |

\* = campionatore non sequenziale perciò 1 giorno ogni 2

Bianco = qui non disponibile, ancora in analisi

Circa 4% della concentrazione totale di PM1, sommati come ossidi:  $< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$

# Dataset PM

Bianco = qui non disponibile, ancora in analisi

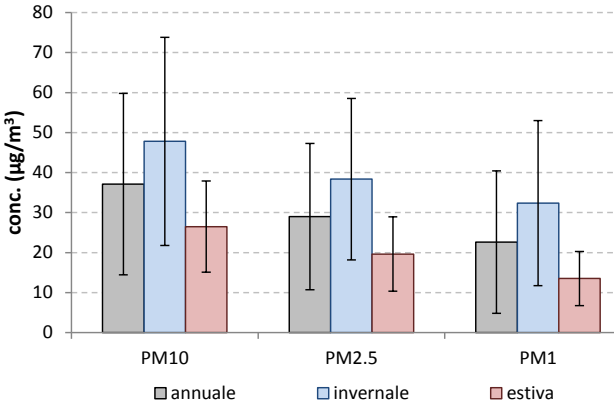
| PM1          | 2013           |                |        |        |        |        |        |           |         |          |                |         | 2014     |  |
|--------------|----------------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|---------|----------|----------------|---------|----------|--|
|              | Febbraio       | Marzo          | Aprile | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto | Settembre | Ottobre | Novembre | Dicembre       | Gennaio | Febbraio |  |
| Elementi*    | ARPA lombardia |                |        |        |        |        |        |           |         |          |                |         |          |  |
| Anioni       |                | UniMI          |        |        |        |        |        | UniMI     |         |          | ARPA Lombardia |         |          |  |
| Cationi      |                | UniMI          |        |        |        |        |        | UniMI     |         |          | ARPA Lombardia |         |          |  |
| Levogluosano |                | UniMI          |        |        |        |        |        | UniMI     |         |          | ARPA Lombardia |         |          |  |
| OC-EC        |                | ARPA Lombardia |        |        |        |        |        |           |         |          |                |         |          |  |

| PM2.5        | 2013           |       |                |        |        |        |                |           |                |          |          |         | 2014     |  |
|--------------|----------------|-------|----------------|--------|--------|--------|----------------|-----------|----------------|----------|----------|---------|----------|--|
|              | Febbraio       | Marzo | Aprile         | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto         | Settembre | Ottobre        | Novembre | Dicembre | Gennaio | Febbraio |  |
| Elementi*    |                |       |                |        |        |        | ARPA Lombardia |           |                |          |          |         |          |  |
| Anioni       | UniMI + UniFI  |       | ARPA Lombardia |        |        |        |                |           | ARPA Lombardia |          |          |         |          |  |
| Cationi      | UniMI + UniFI  |       | ARPA Lombardia |        |        |        |                |           | ARPA Lombardia |          |          |         |          |  |
| Levogluosano | ARPA Lombardia |       |                |        |        |        | ARPA Lombardia |           |                |          |          |         |          |  |
| OC-EC        | ARPA Lombardia |       |                |        |        |        |                |           |                |          |          |         |          |  |

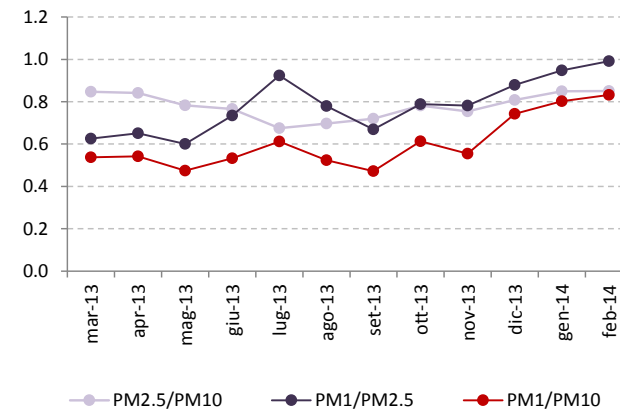
| PM10         | 2013           |       |        |        |        |        |                |           |         |          |          |         | 2014     |  |
|--------------|----------------|-------|--------|--------|--------|--------|----------------|-----------|---------|----------|----------|---------|----------|--|
|              | Febbraio       | Marzo | Aprile | Maggio | Giugno | Luglio | Agosto         | Settembre | Ottobre | Novembre | Dicembre | Gennaio | Febbraio |  |
| Elementi     | ARPA Lombardia |       |        |        |        |        |                |           |         |          |          |         |          |  |
| Anioni       | UniMI          |       |        |        |        |        | ARPA Lombardia |           |         |          |          |         |          |  |
| Cationi      | UniMI          |       |        |        |        |        | ARPA Lombardia |           |         |          |          |         |          |  |
| Levogluosano | UniMI*         |       |        |        |        |        | ARPA Lombardia |           |         |          |          |         |          |  |
| OC-EC        | ARPA Lombardia |       |        |        |        |        |                |           |         |          |          |         |          |  |

# Dataset PM: concentrazioni

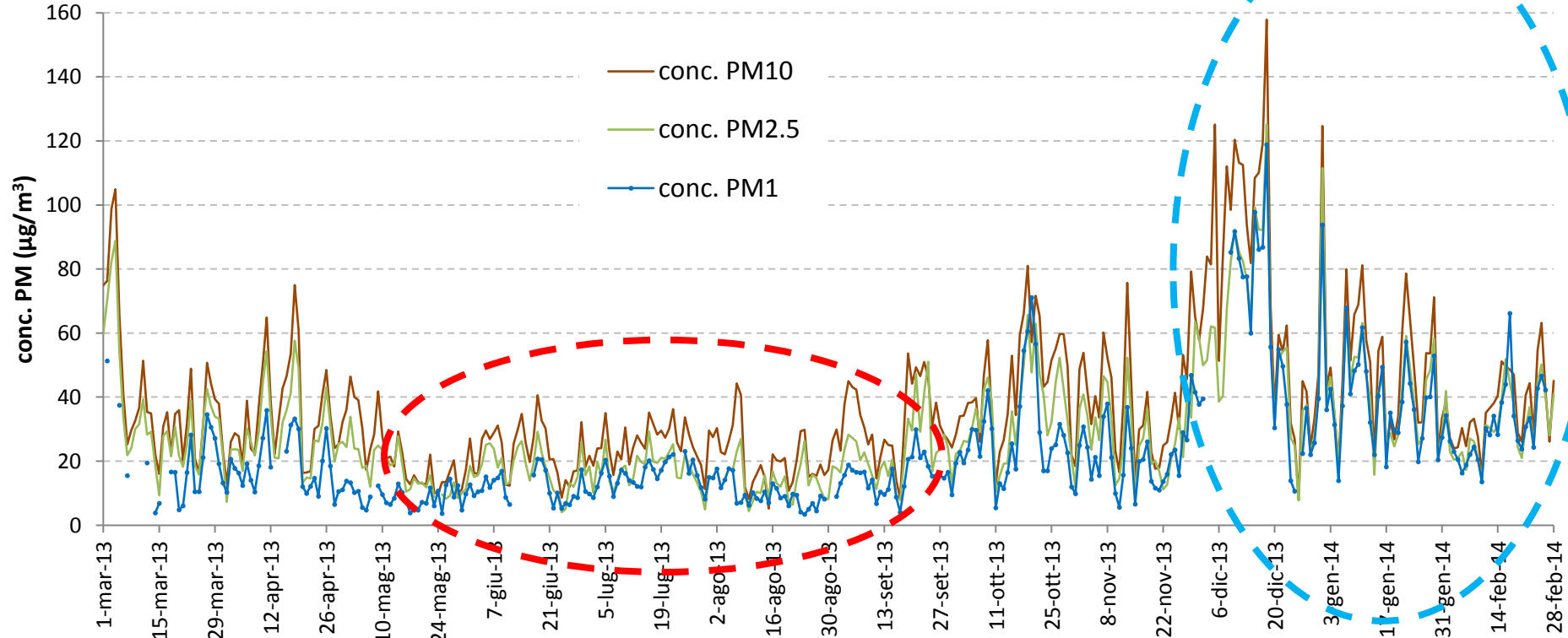
Concentrazioni PM: medie annuali e stagionali



Medie mensili: Rapporti frazioni



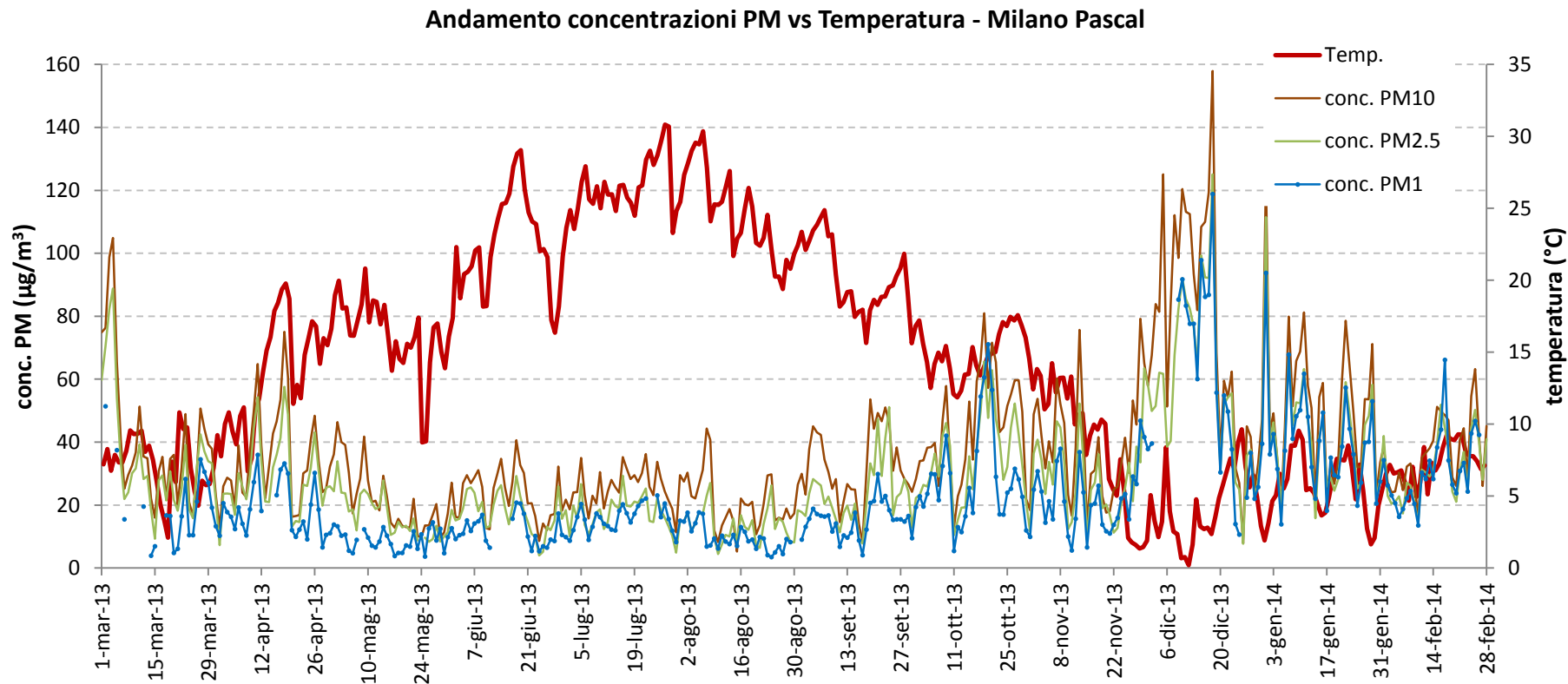
Andamento concentrazioni PM - Milano Pascal



Periodi estivi: aumenta la coarse

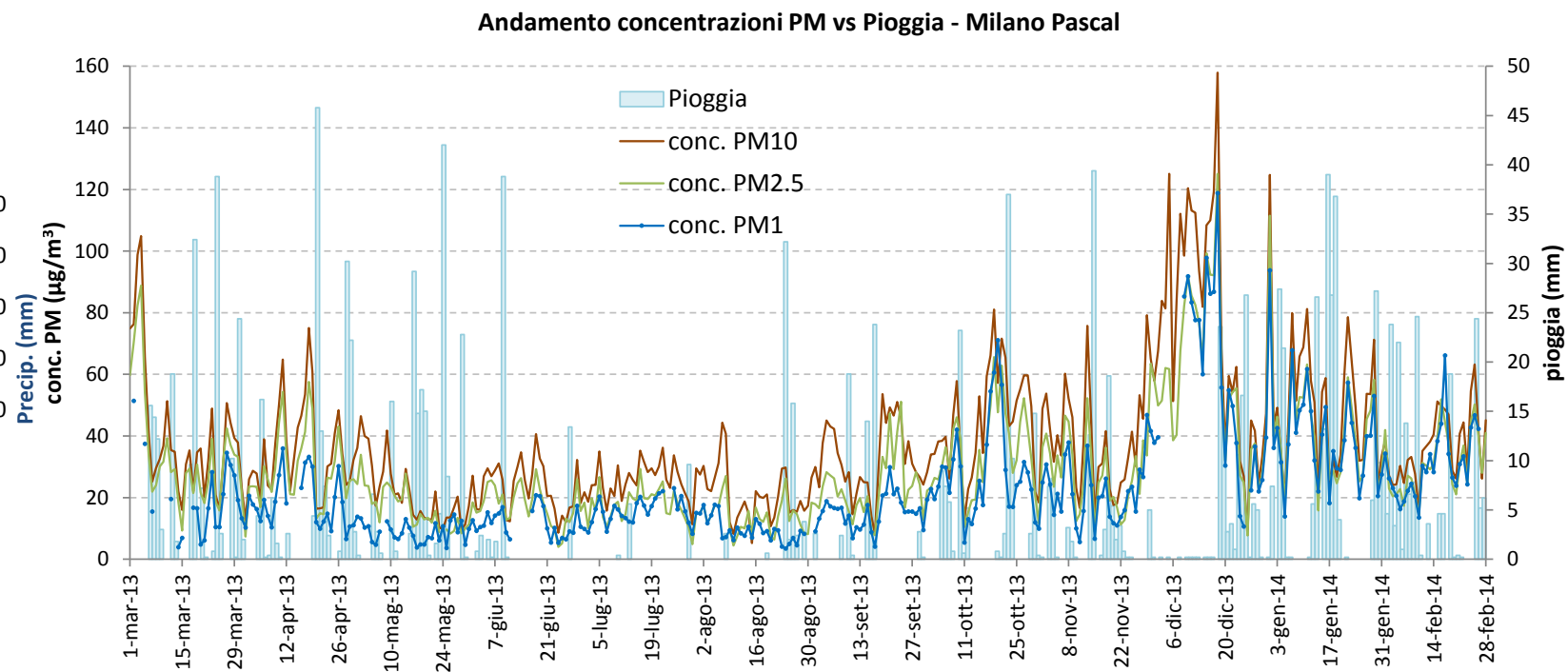
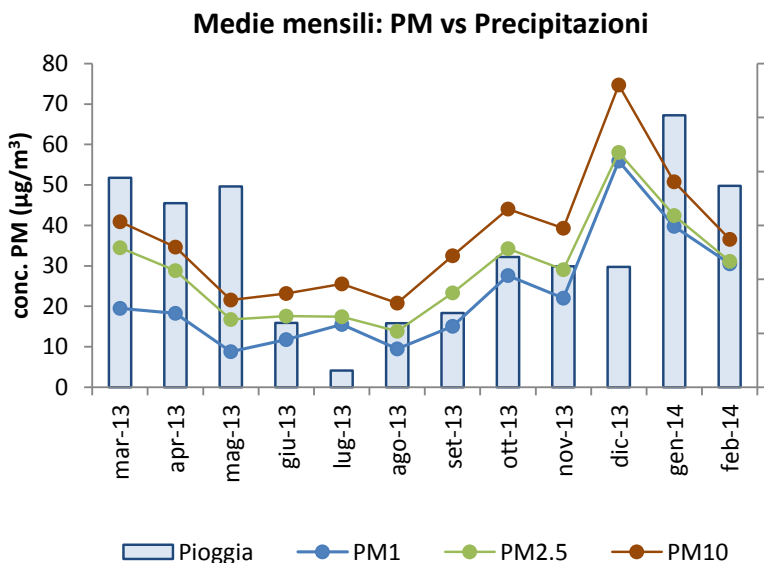
Periodi freddi: aumenta il fine

# Confronto con la meteo



Buona «anticorrelazione» con la temperatura

# Confronto con la meteo



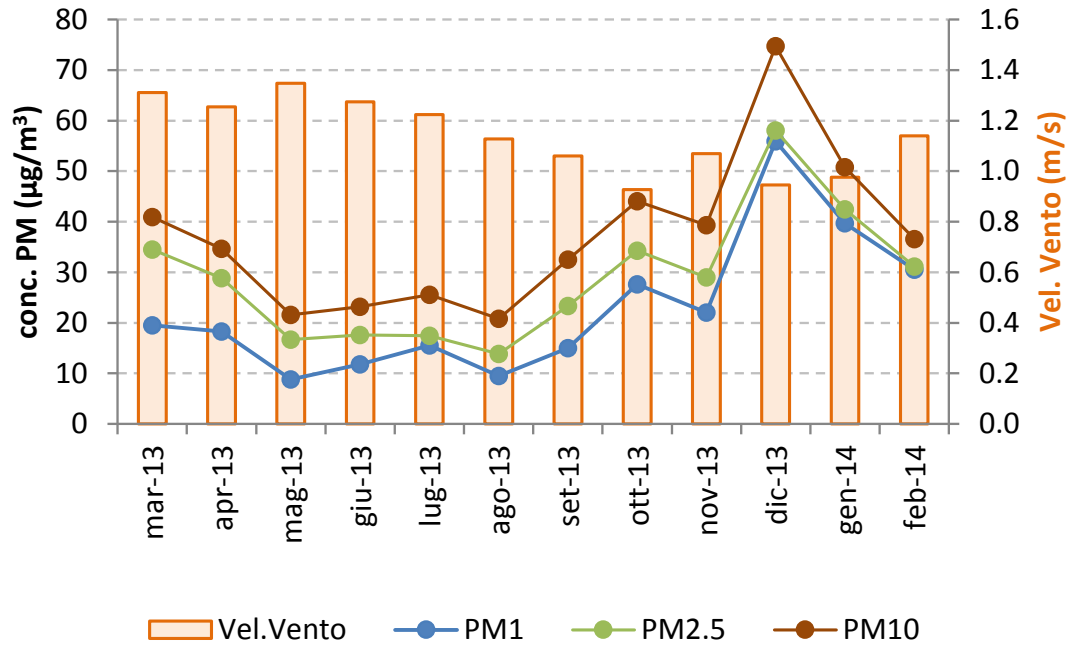
Cumulata annua: 1537,6 mm

Concentrazioni massime a marzo 2013 (194  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e gennaio 2014 (292  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

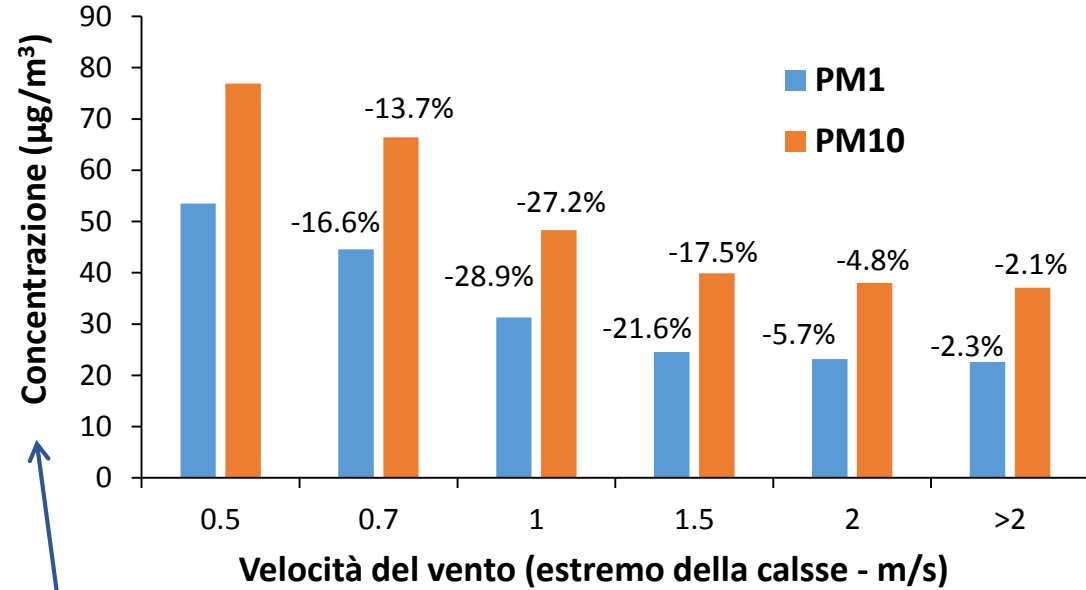


# Confronto con la meteo

## Medie mensili: PM vs Velocità del vento



## PM1, PM10 e velocità del vento



Riduzioni % rispetto alla classe precedente

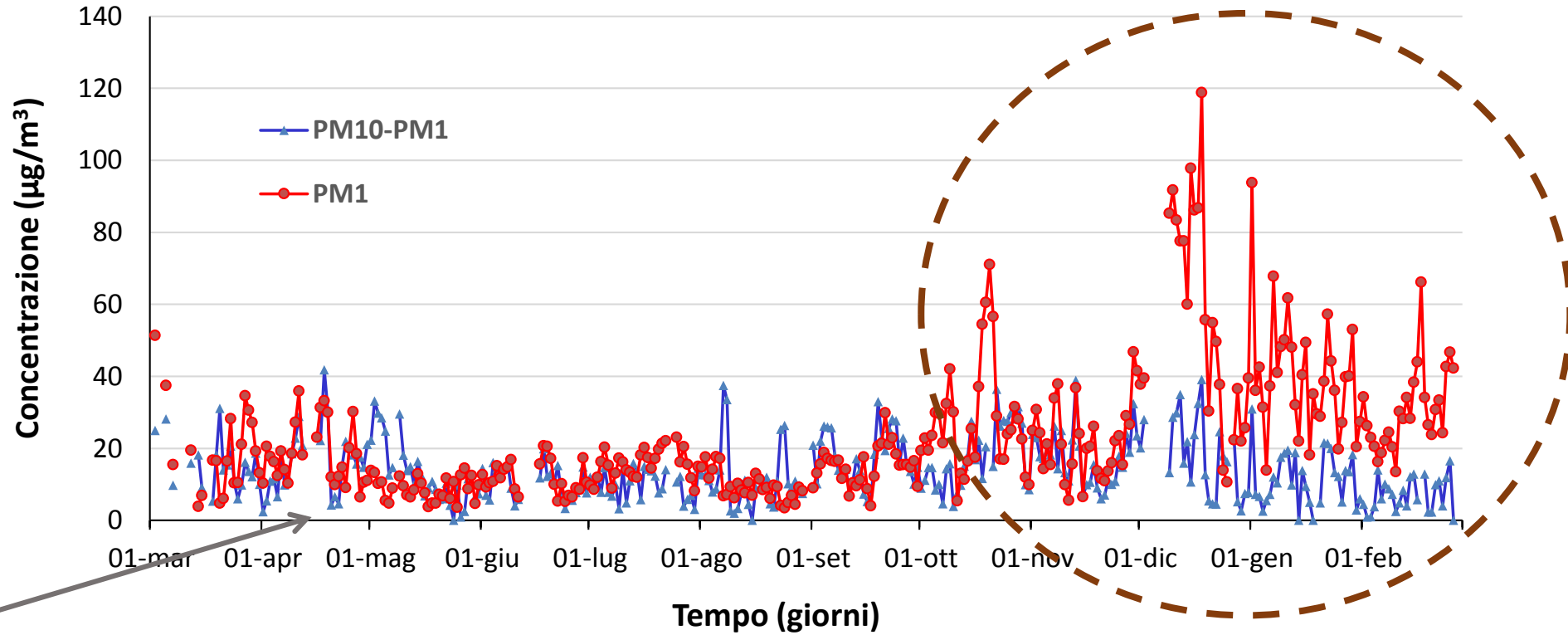
Concentrazioni medie per classi di vento

# PM1 vs PM10

## PM1 e PM10-PM1

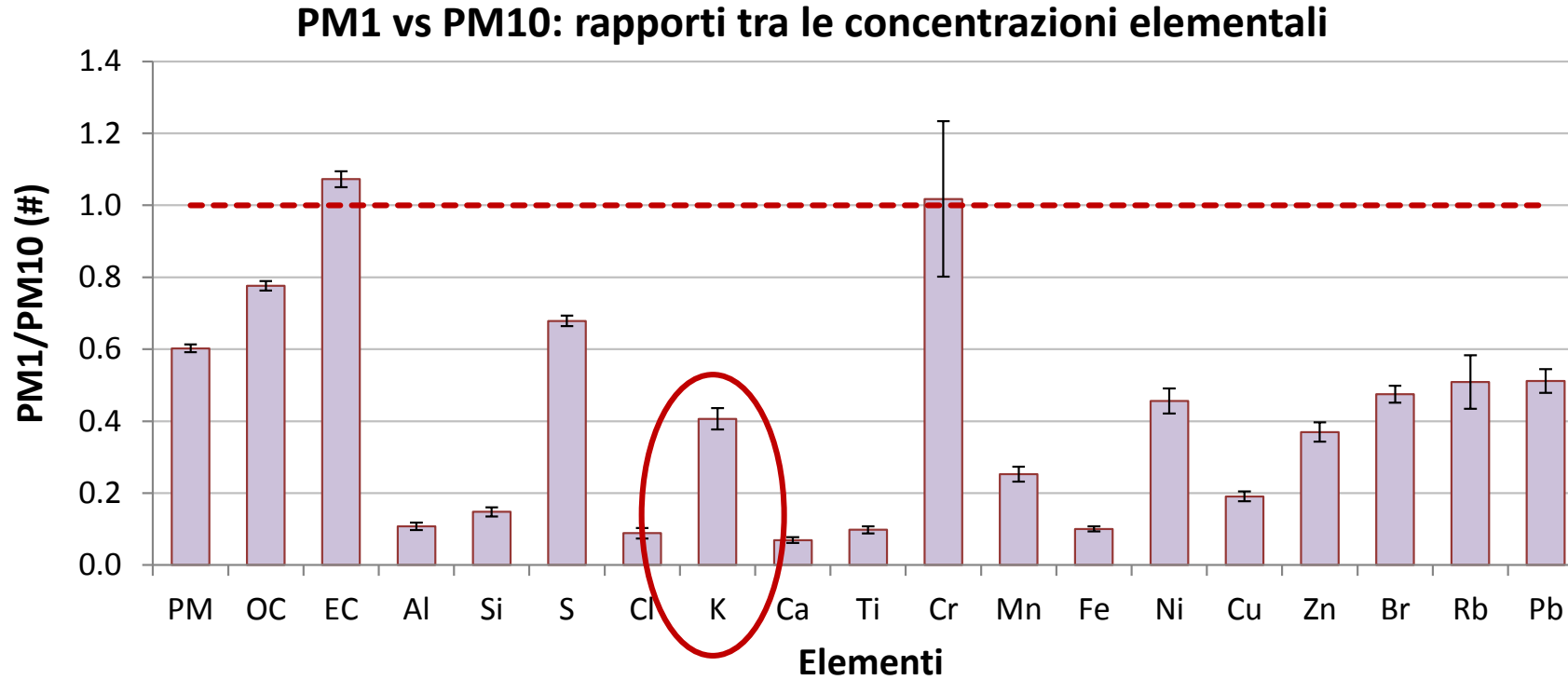
Andamento delle concentrazioni medie giornaliere

Sorgenti da combustione



Coarse e fine confrontabili

# PM1 vs PM10



**Non cala come gli altri**

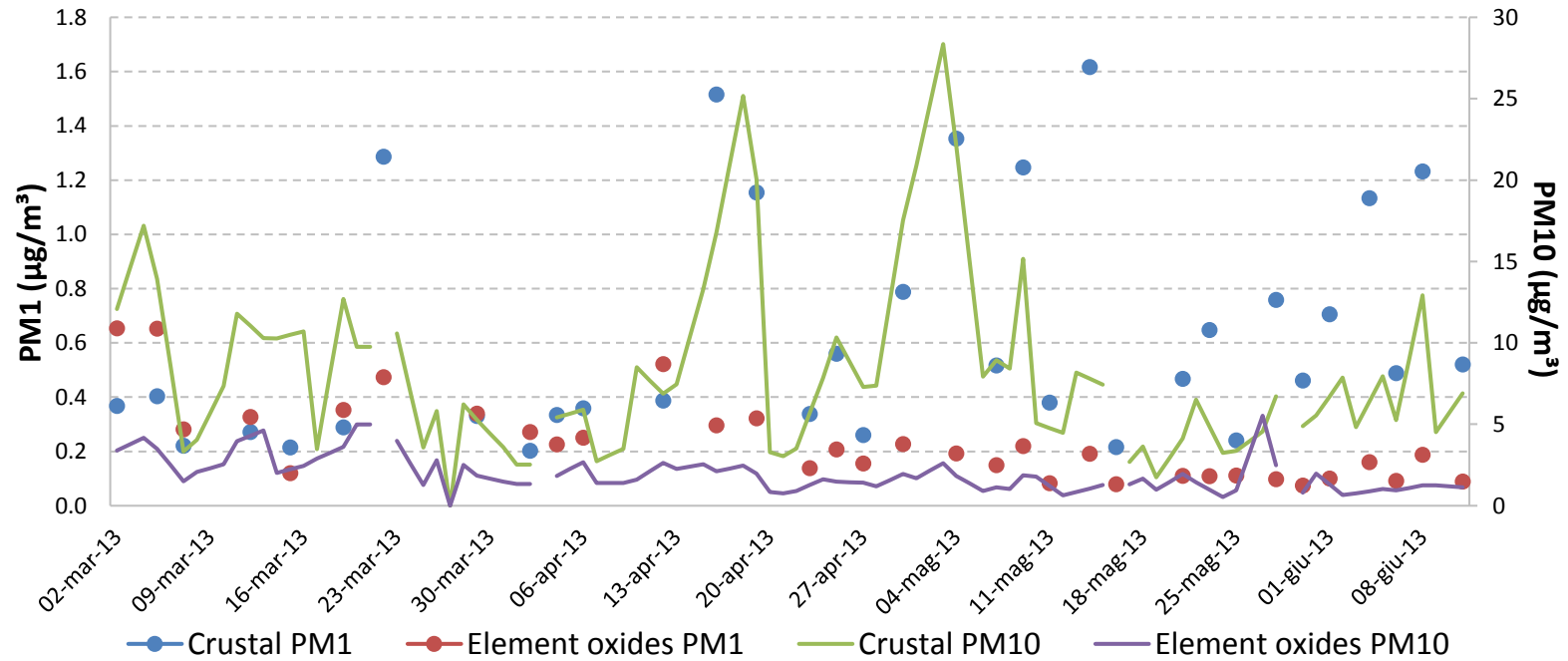


**Non solo da risospensione**

**Analogamente per gli altri elementi pesanti**

# PM1 vs PM10

## Contributo degli ossidi

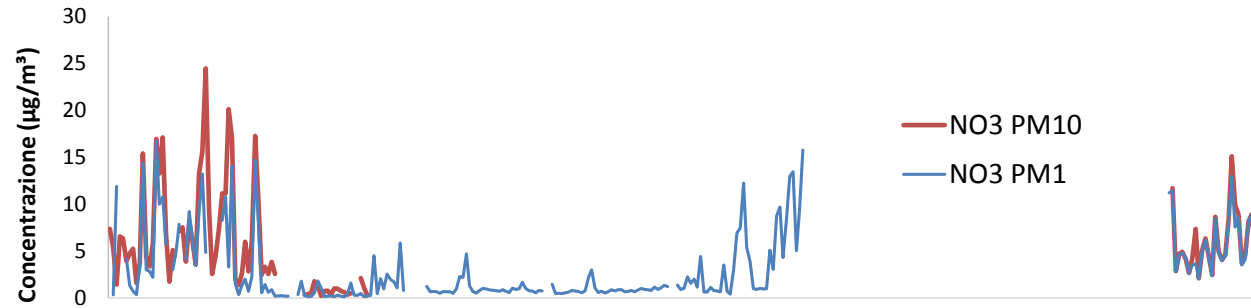


|   | PM1   | PM10  |
|---|-------|-------|
| Ossidi crostale ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )          | 0.625 | 9.028 |
| Ossidi restanti elementi ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) | 0.231 | 1.691 |

# PM1 vs PM10: componente ionica

## Nitrati

$0.863 \pm 1.028$

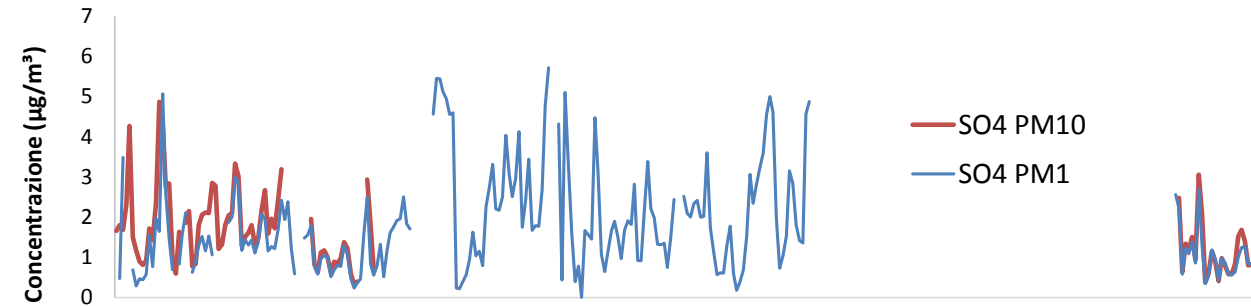


Inverno  
( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

6.2 vs 8.7

## Solfati

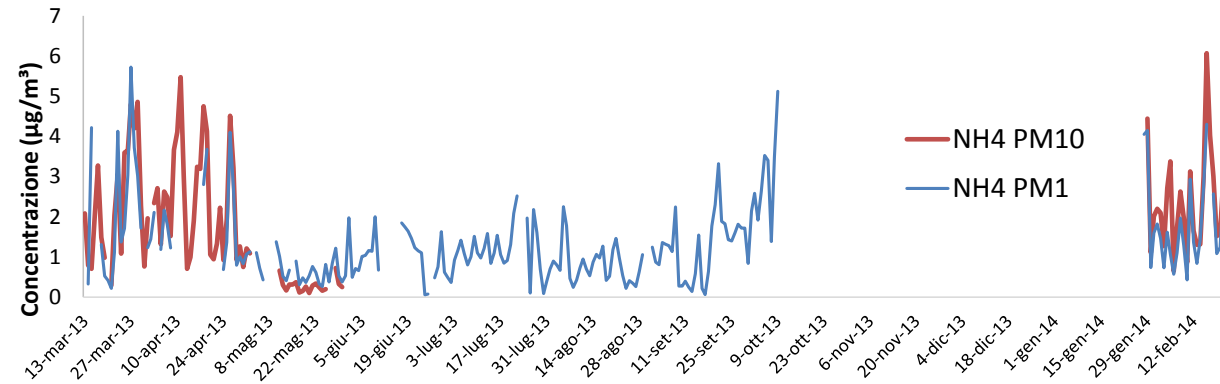
$0.833 \pm 0.234$



1.2 vs 1.7

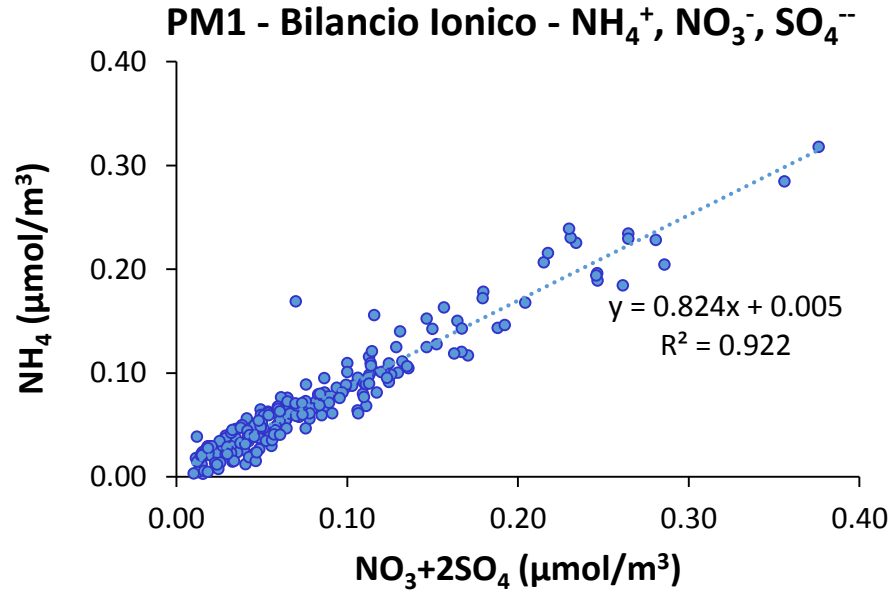
## Ammonio

$0.889 \pm 0.706$

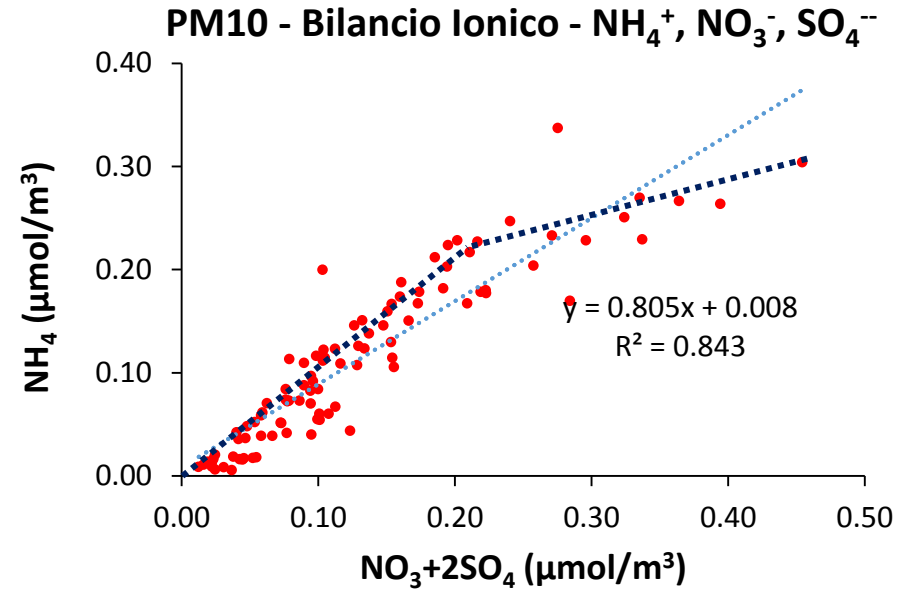


2.0 vs 2.9

# PM1 vs PM10: componente ionica



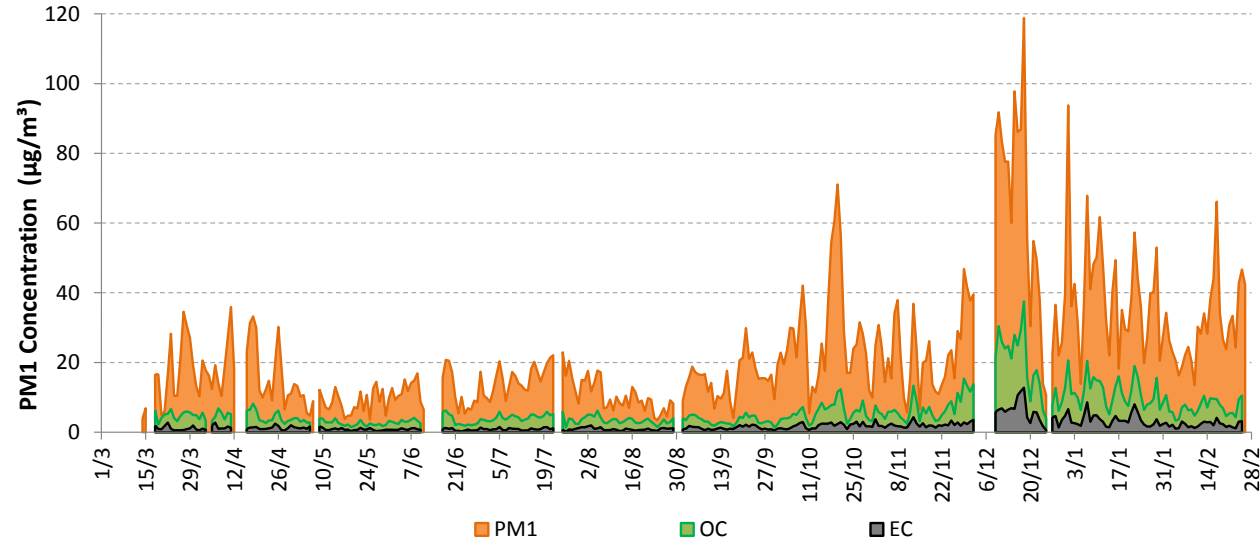
Particolato tendenzialmente acido



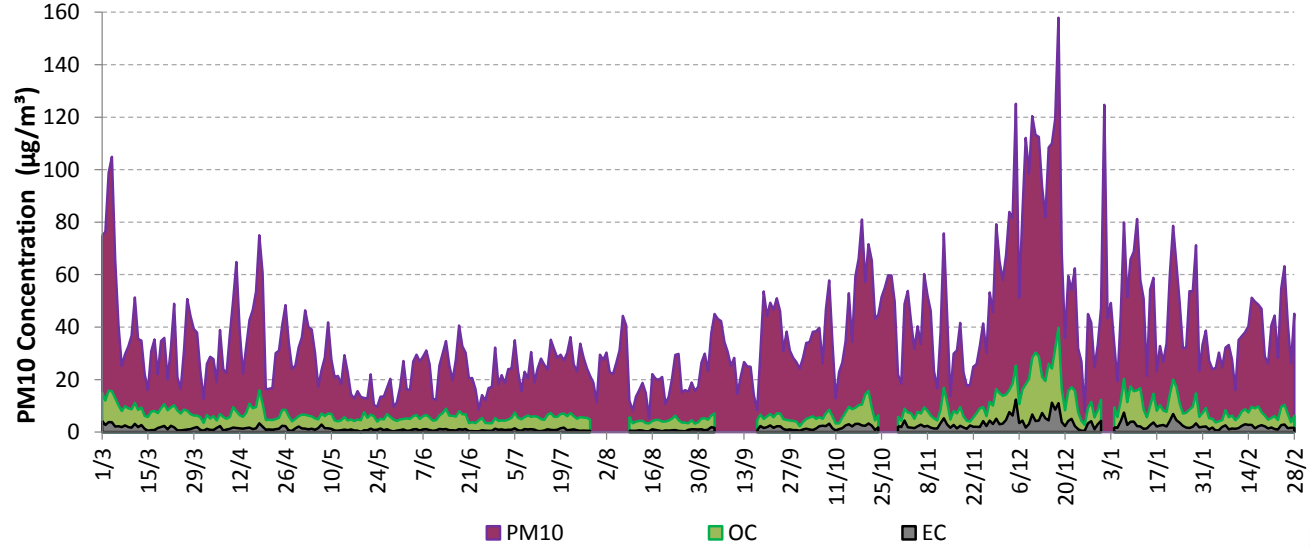
Sembra più neutro e tende ad essere acido ad elevate concentrazioni di ioni

# PM1 vs PM10

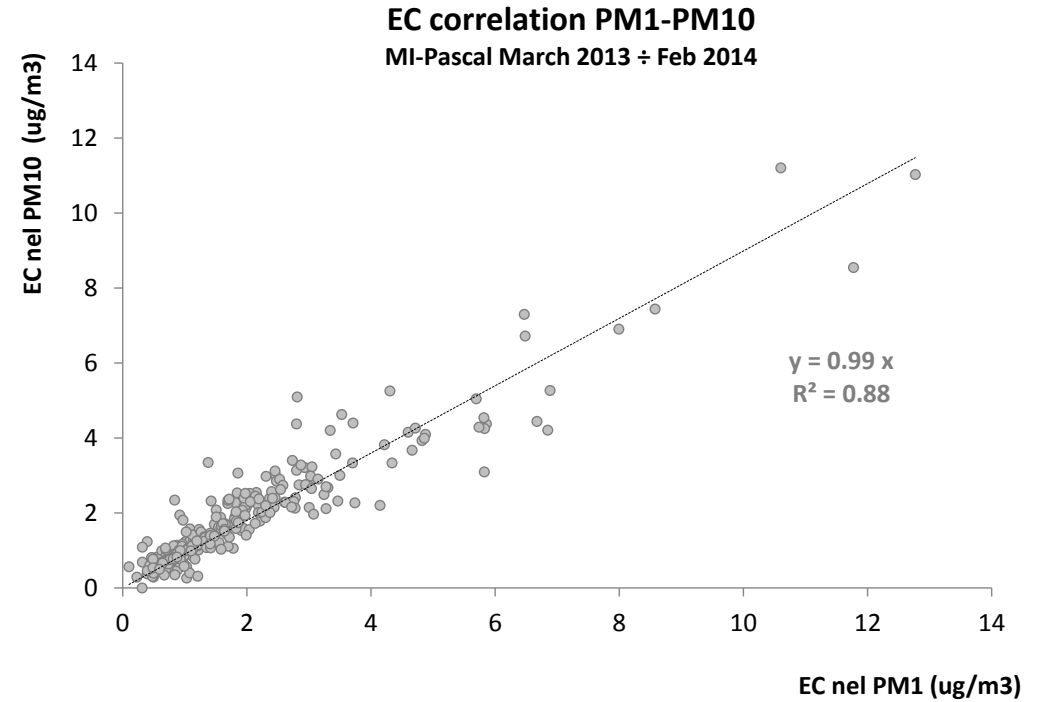
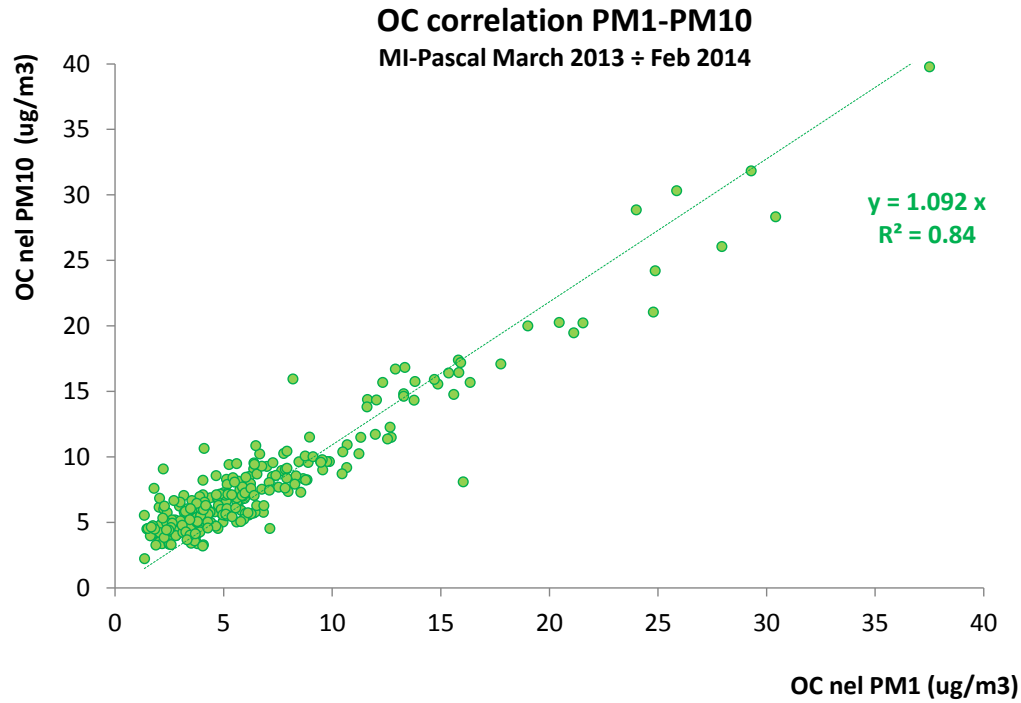
PM1, OC<sub>tr</sub>, and EC<sub>tr</sub> daily concentration  
MI-Pascal - Mar 2013 ÷ Feb 2014



PM10, OC<sub>tr</sub>, and EC<sub>tr</sub> daily concentration  
MI-Pascal - Mar 2013 ÷ Feb 2014



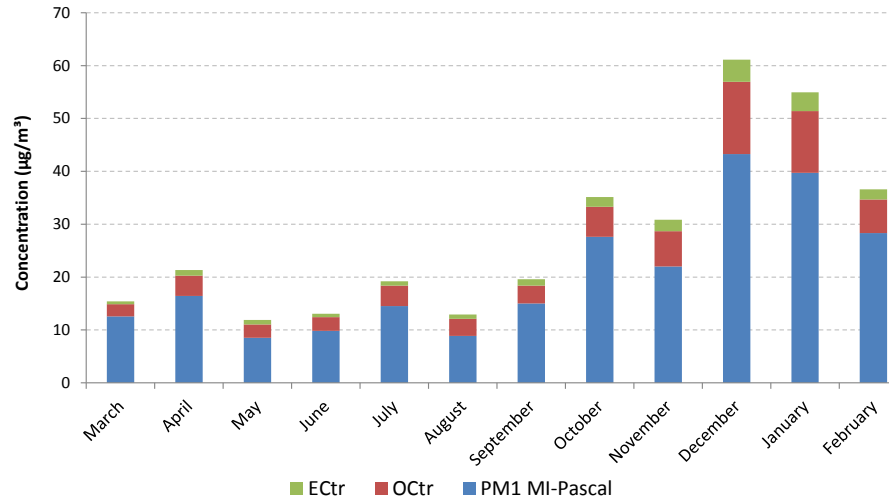
# PM1 vs PM10



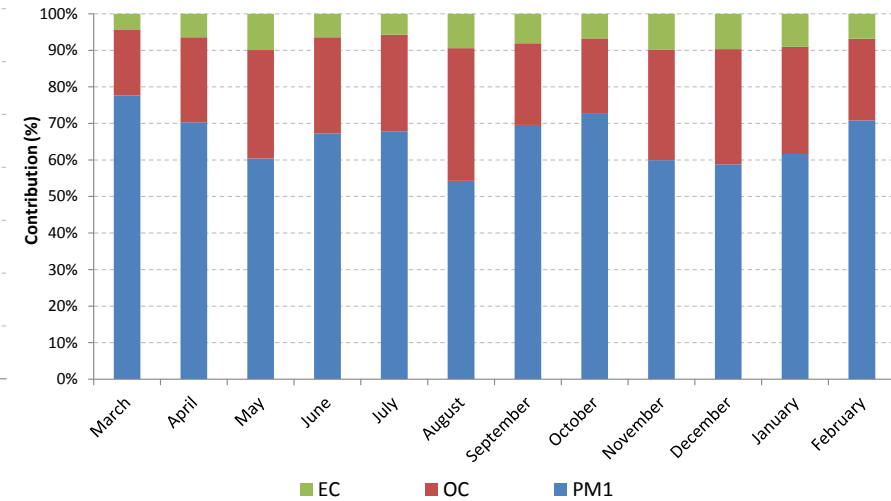


# PM1 vs PM10

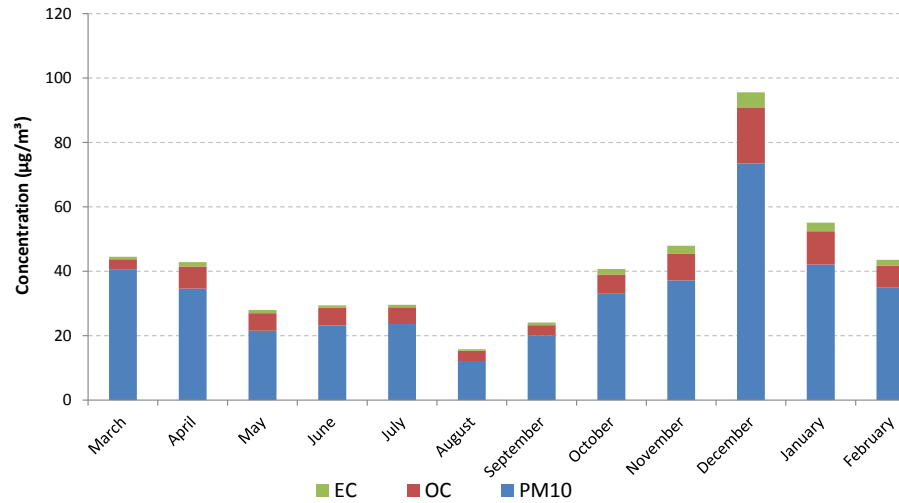
Carbonaceous PM1 composition: monthly concentration



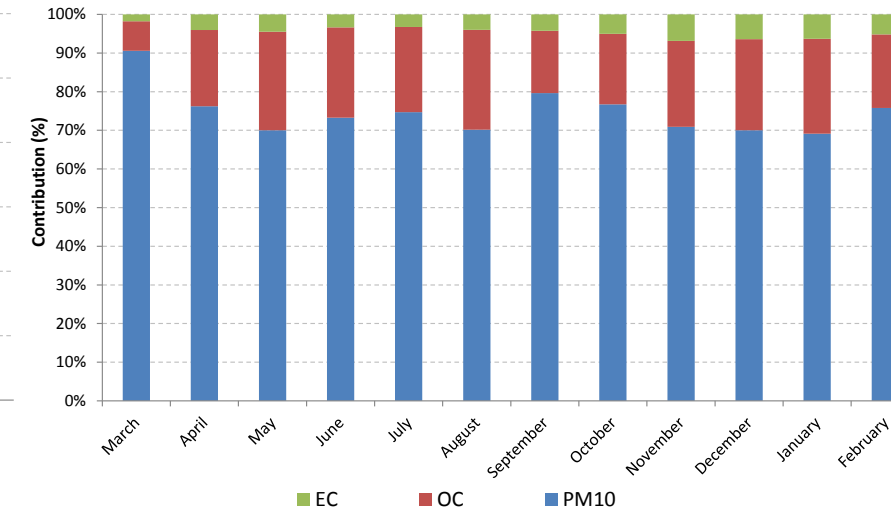
Carbonaceous PM1 composition: monthly amount



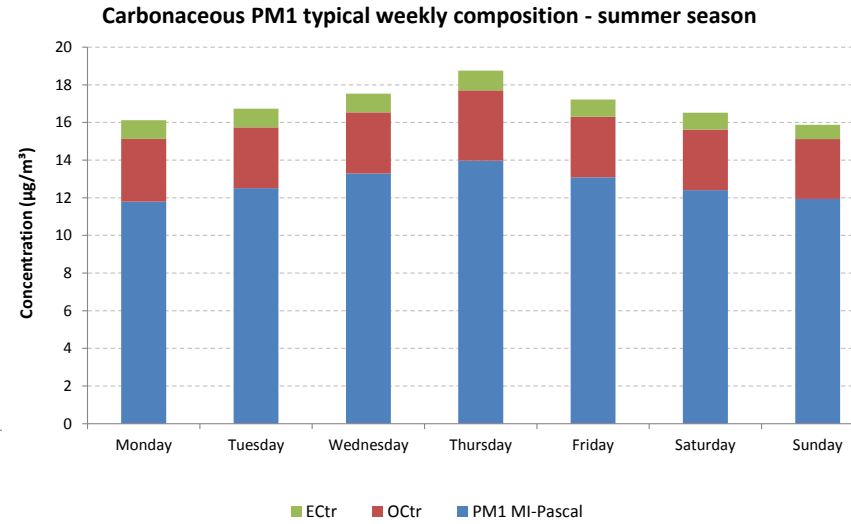
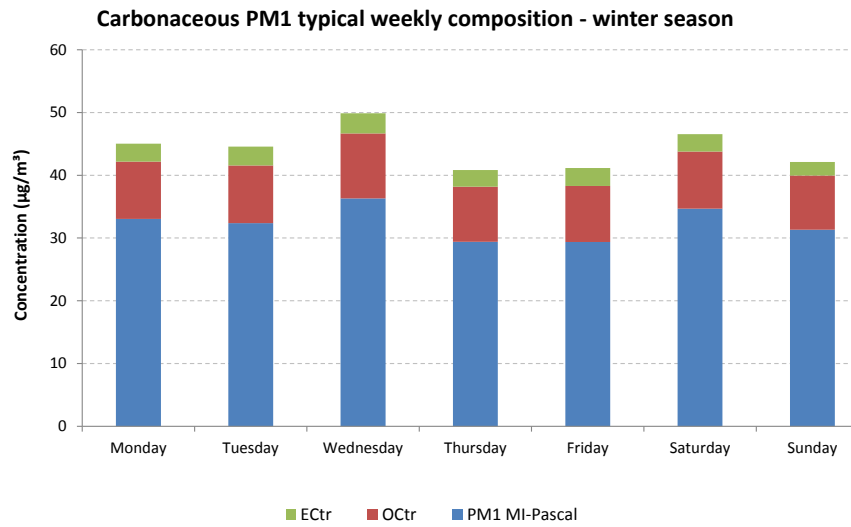
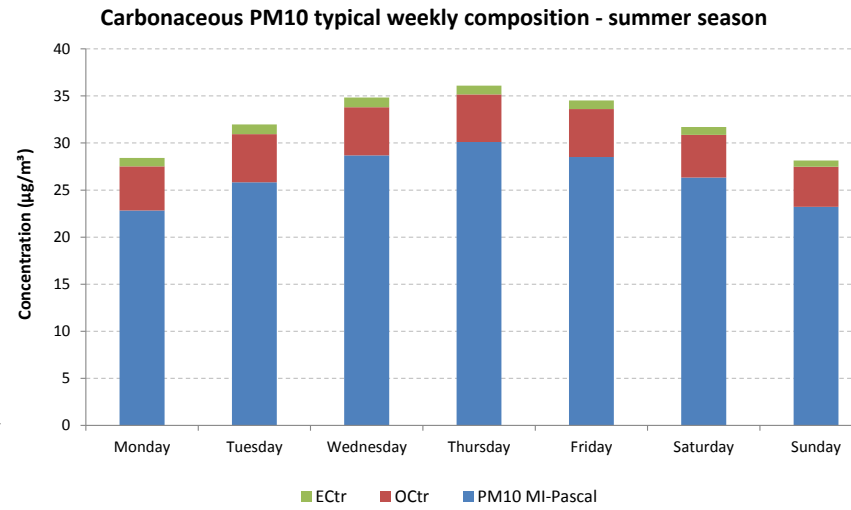
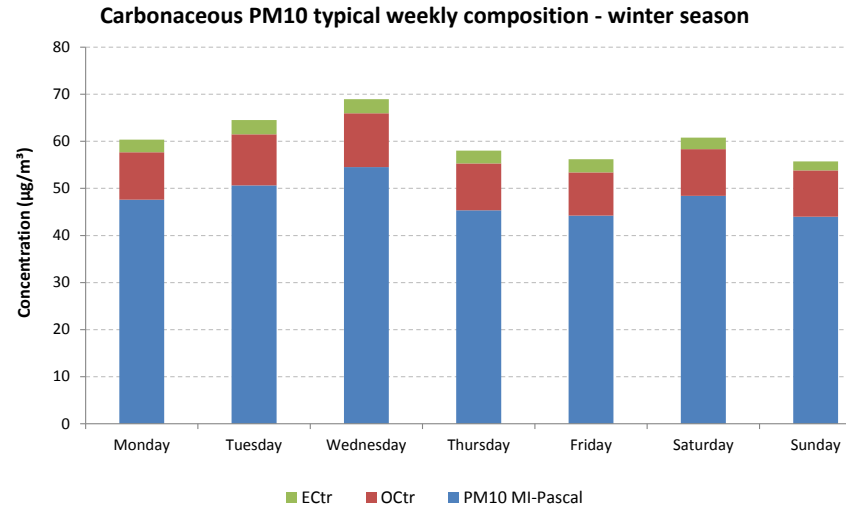
Carbonaceous PM10 composition: monthly concentration



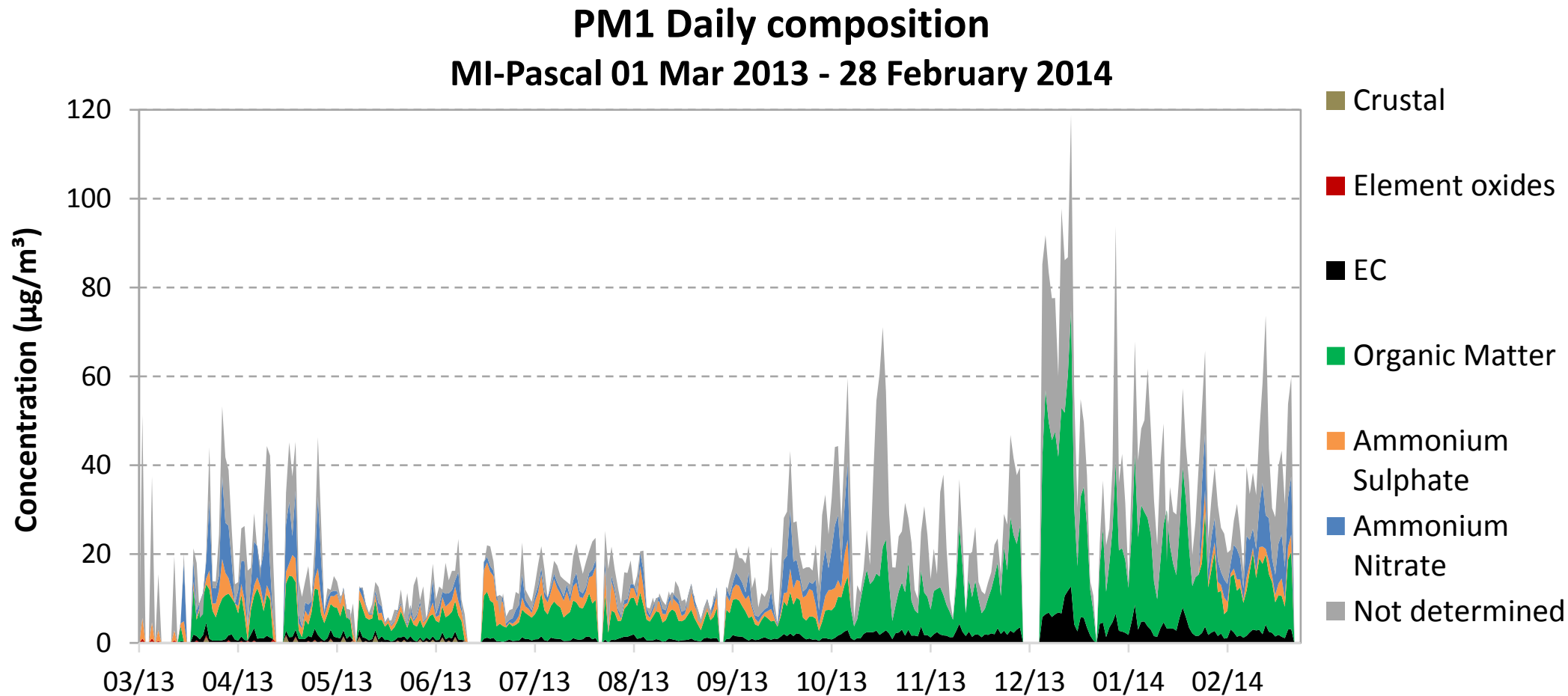
Carbonaceous PM10 composition: monthly amount



# PM1 vs PM10

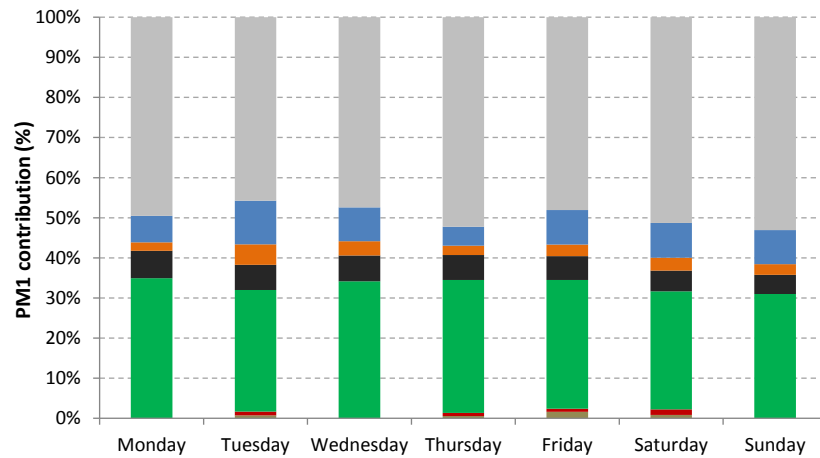


# PM1: chiusura di massa giornaliera

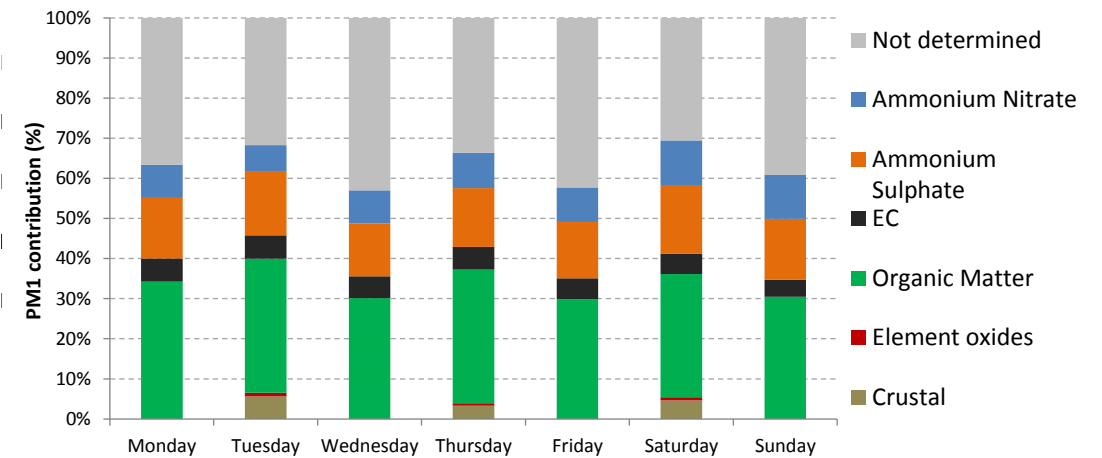


# PM1 vs PM10: chiusura di massa stagionale

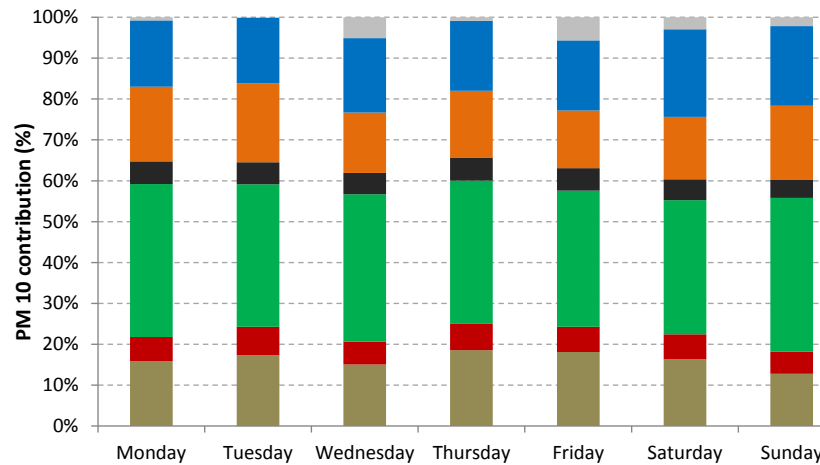
MI-Pascal PM1 typical week composition - Winter



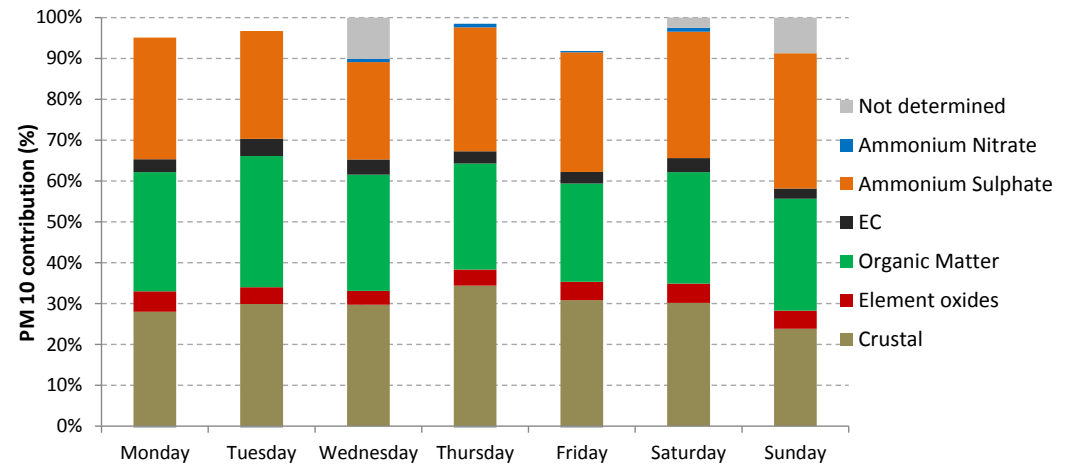
MI-Pascal PM1 typical week composition - Summer



MI-Pascal PM10 composition - Winter

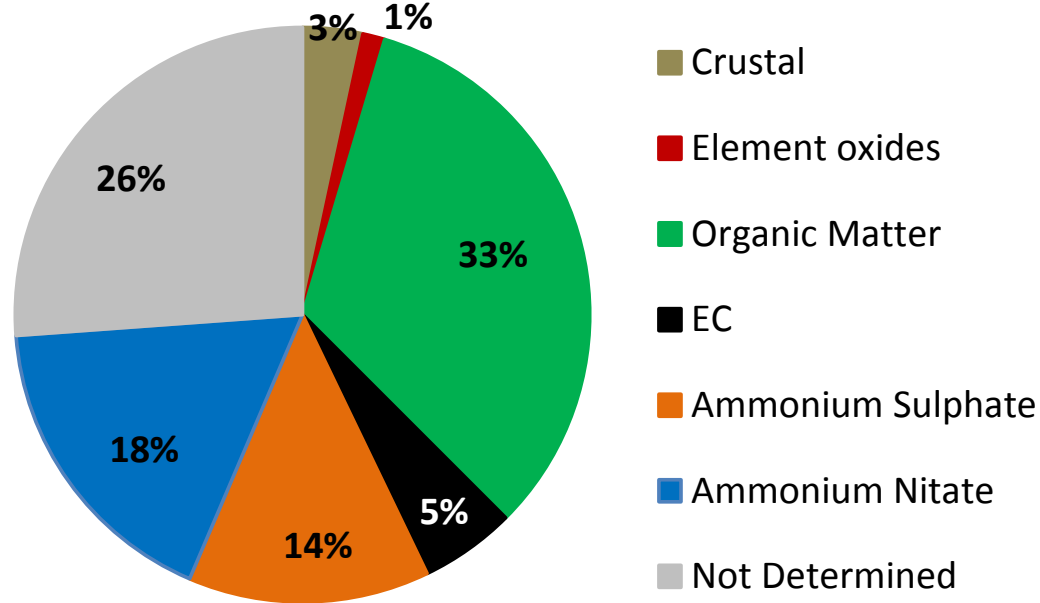


MI-Pascal PM10 composition - Summer

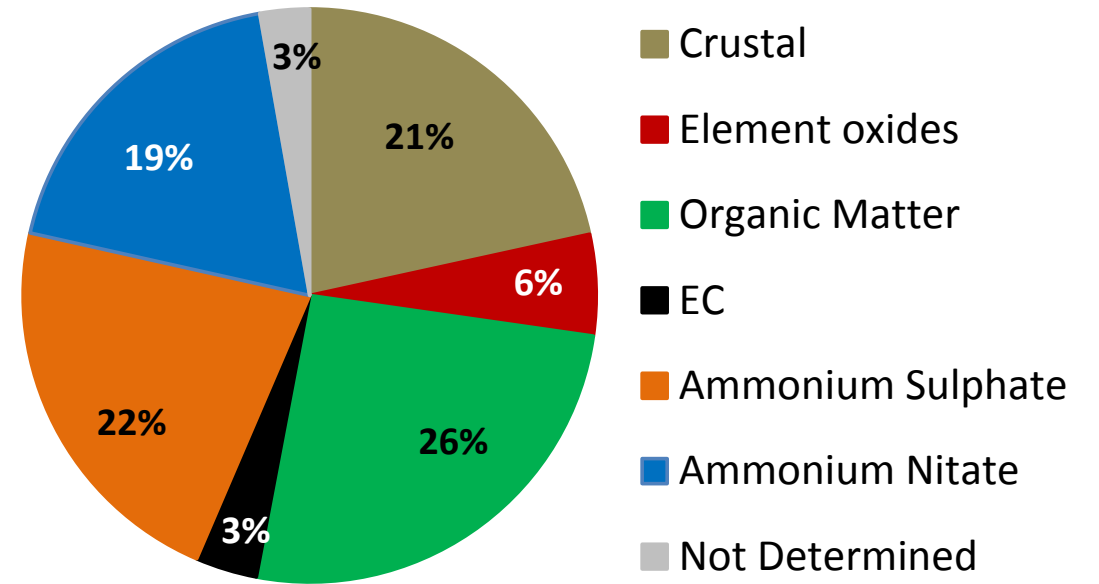


# PM1 vs PM10

**PM1 Mass closure**  
MI-Pascal March 2013 - Feb 2014

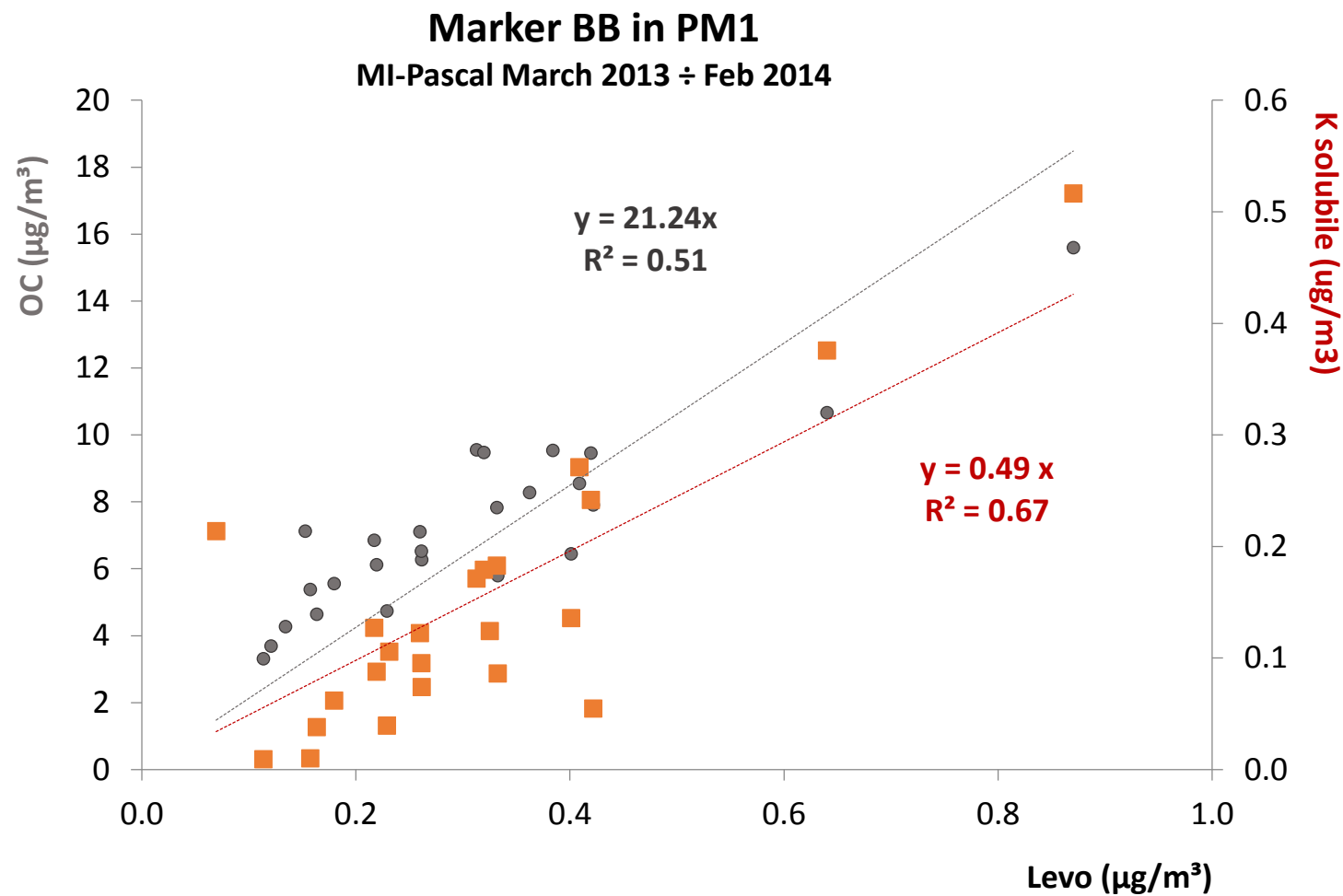


**PM10 Mass closure MI-Pascal 2013**



OM/OC = 1.66 come media pesata delle misure con AMS

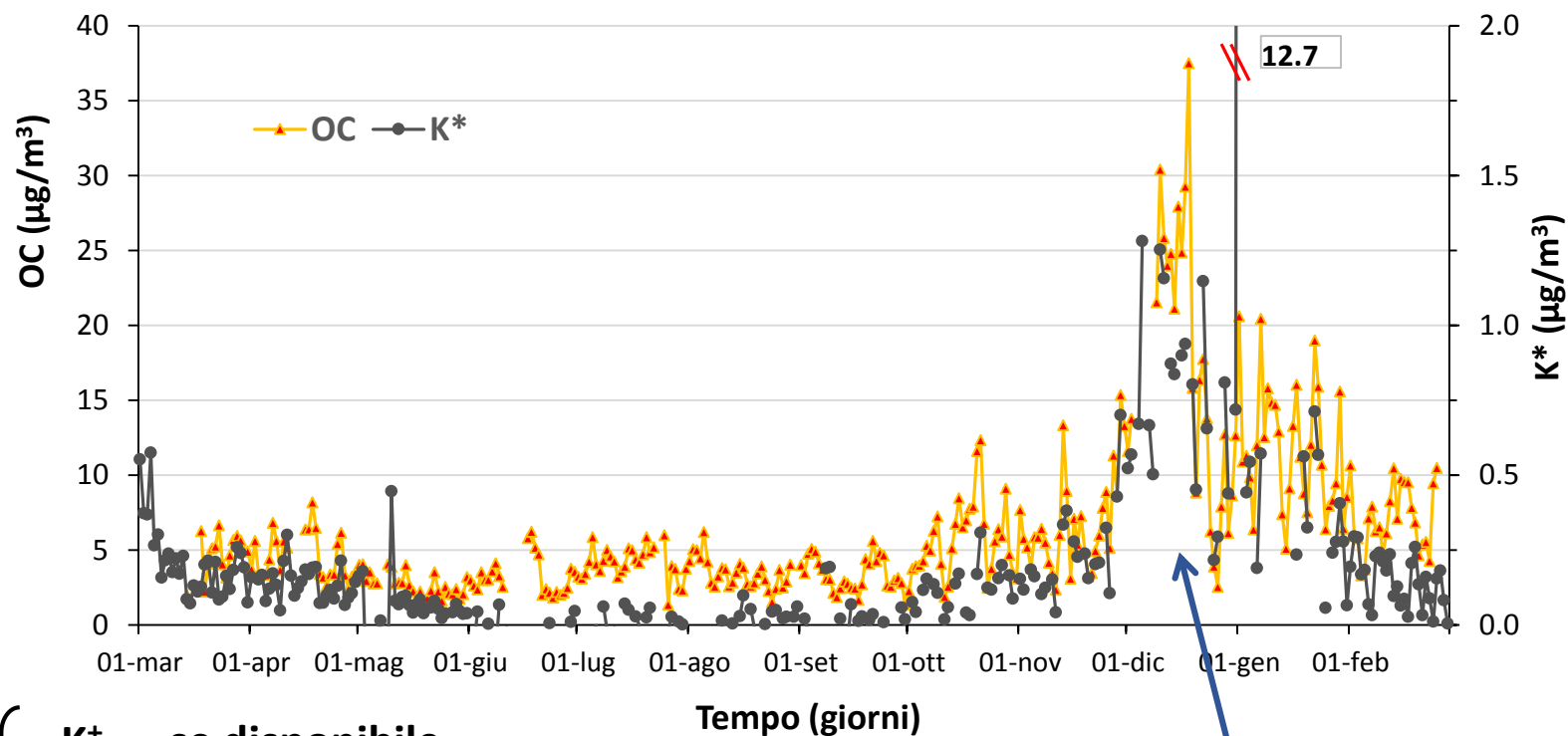
# PM1: marker da Biomass Burning



# PM1: marker da Biomass Burning

## Carbonio Organico e K\*

### Andamento delle concentrazioni medie giornaliere



$$K^* = \begin{cases} K^+ & \text{se disponibile} \\ K_{PM10} - \alpha Si_{PM10} \end{cases}$$

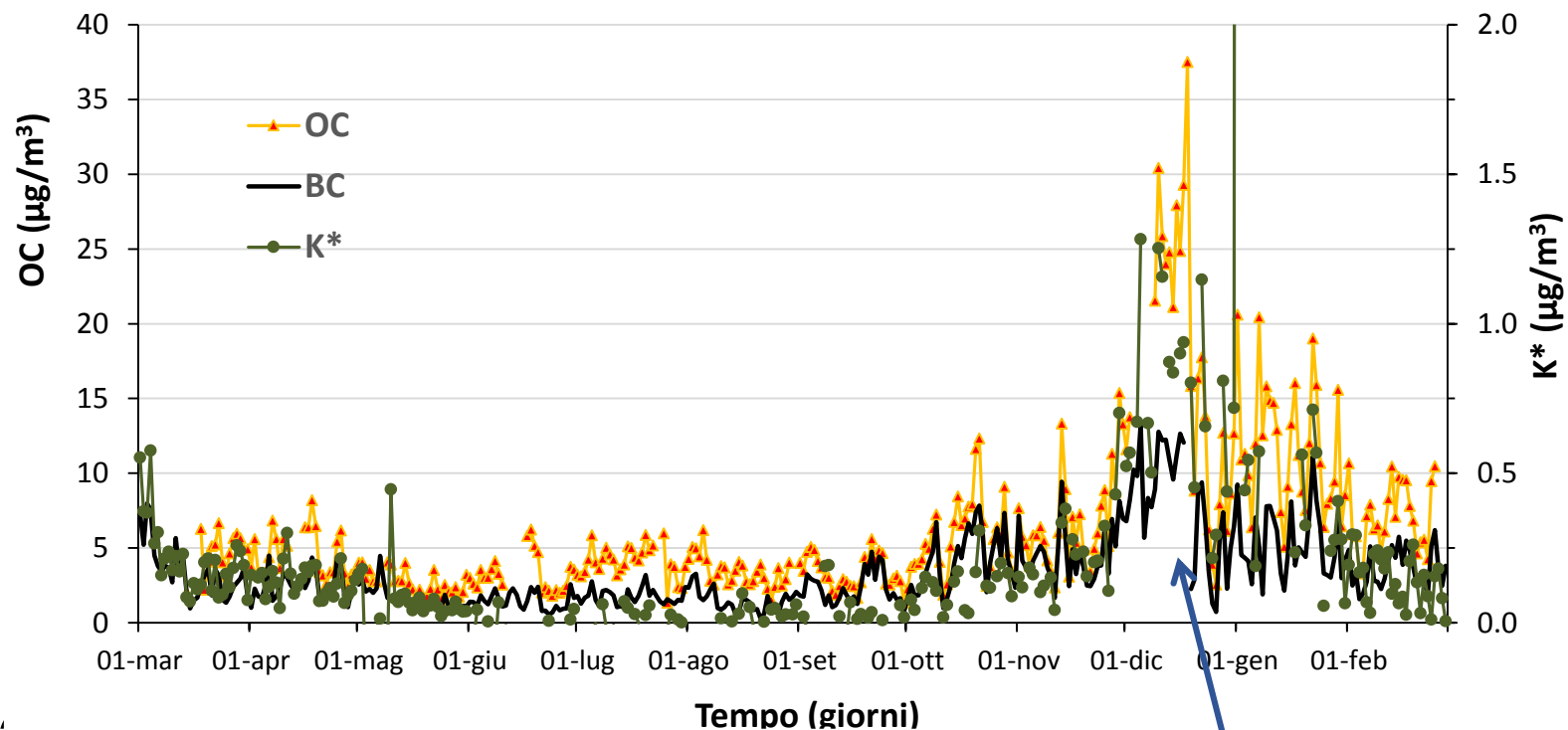
$$\alpha = (\langle K_{PM10} \rangle - \langle K^+ \rangle) / \langle Si_{PM10} \rangle$$

K\* diventa rilevante in coincidenza dell'aumento dell'OC

# PM1: marker da Biomass Burning

## Carbonio Organico e K\*

### Andamento delle concentrazioni medie giornaliere



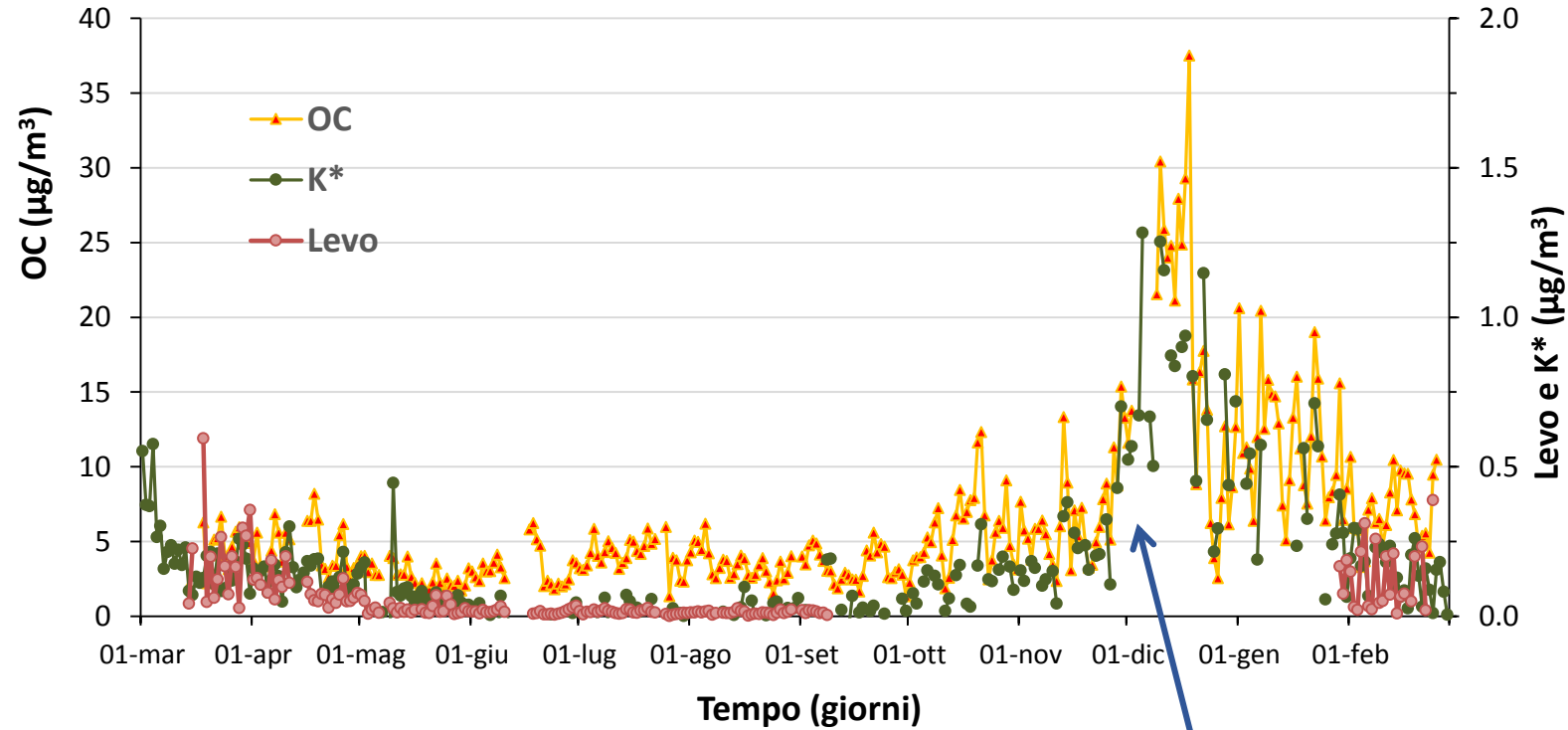
K\* diventa rilevante in coincidenza dell'aumento dell'OC



# PM1: marker da Biomass Burning

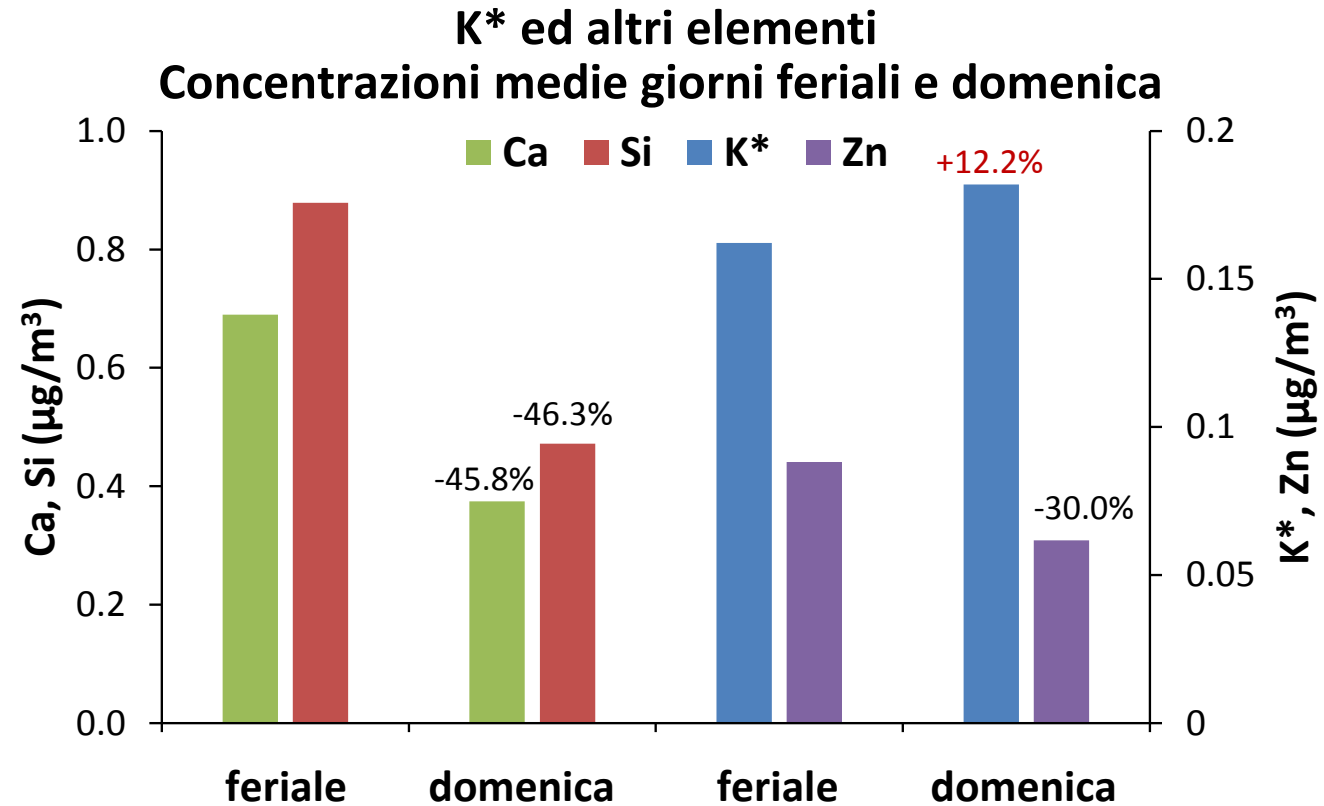
## Carbonio Organico e K\*

### Andamento delle concentrazioni medie giornaliere

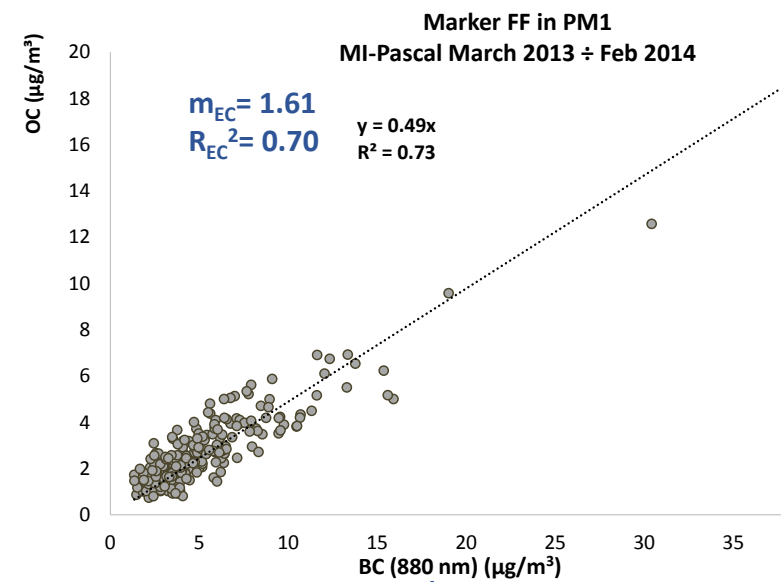


K\* diventa rilevante in coincidenza dell'aumento dell'OC

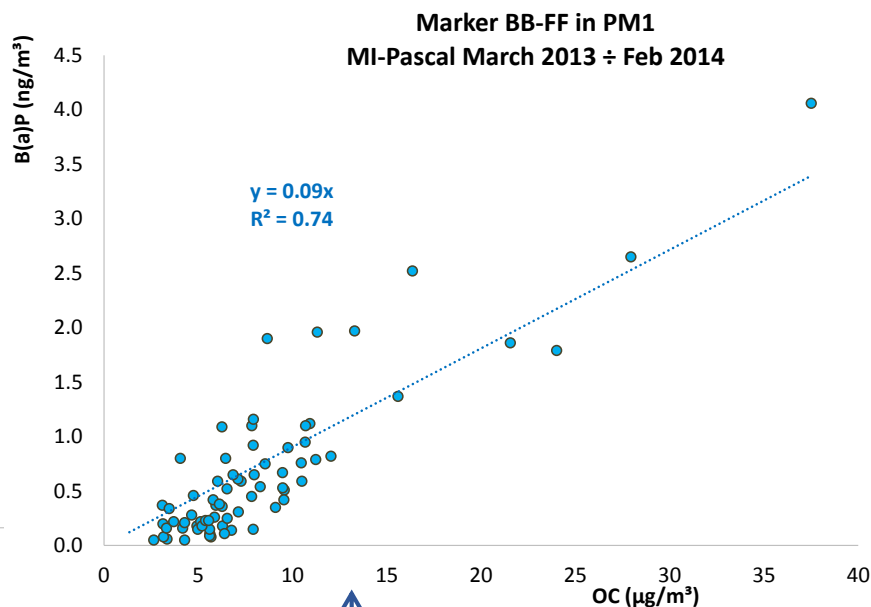
# PM1: marker da Biomass Burning



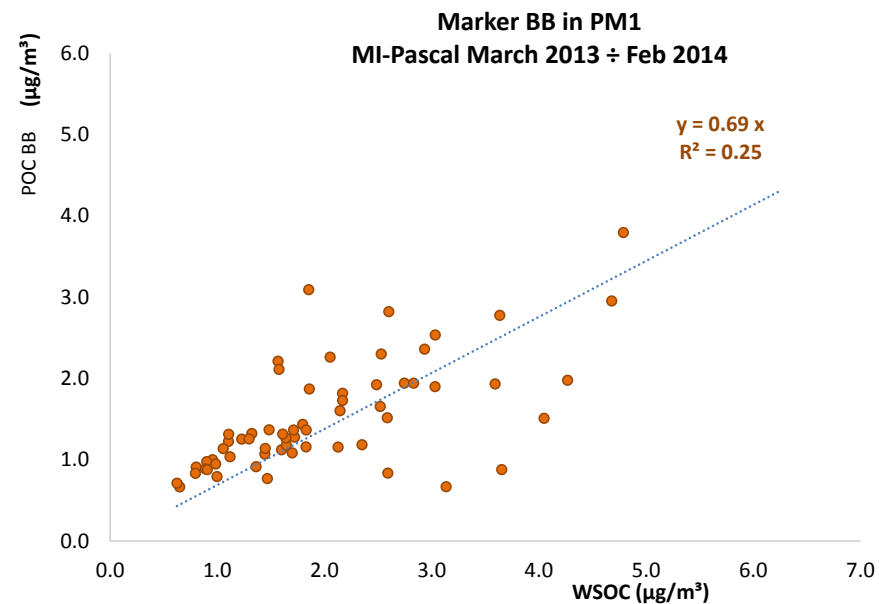
# PM1: marker da Biomass Burning / apportionment dell'OC



Lunghezza d'onda specificatamente legata al traffico



Generale correlazione con le sorgenti da combustione



Carbonio solubile: correlato essenzialmente con la BB d'inverno e il biogenico

# PM1: marker da Biomass Burning / apportionment dell'OC

$$POC_{BB} = k_1 [Levo]$$

$$POC_{BB} = k_2 OC$$

Fonte: Gilardoni et al., 2011

$$k_2 = 0.25$$

$$k_1 = [6.68 \div 4.73]$$

$$k_1 = 5.7$$

*AMS*

Campagna invernale  
( $POC_{BB} \approx 25\%$  e  $SOC_{BB} \approx 24\%$ )

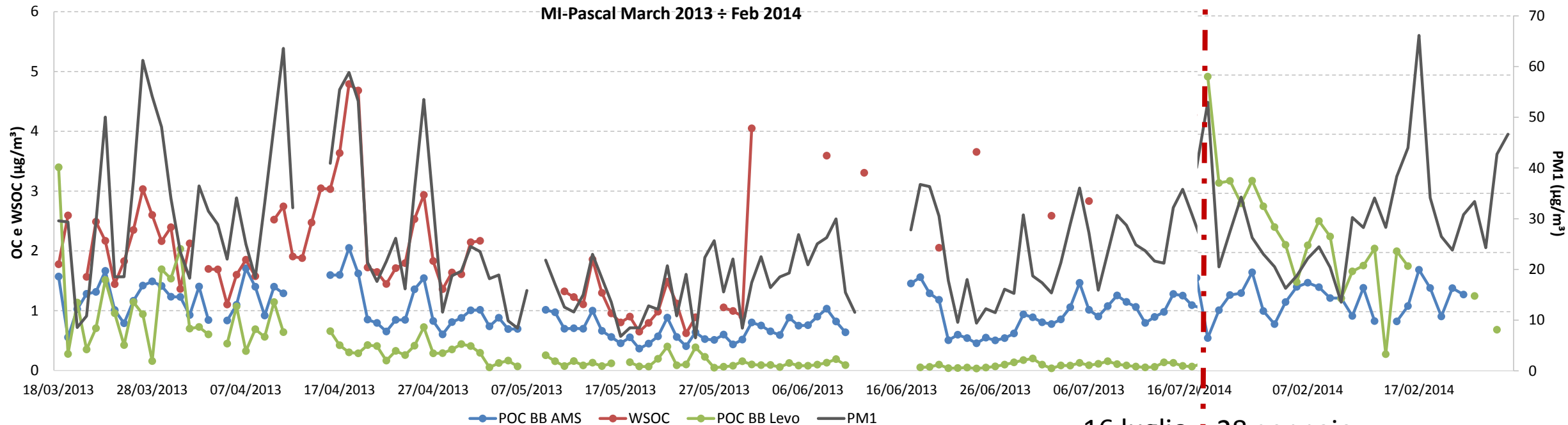


Derivati con metodi differenti

# PM1: marker da Biomass Burning / apportionment dell'OC

## Componenti organiche nel PM1

MI-Pascal March 2013 ÷ Feb 2014



16 luglio ← 28 gennaio →

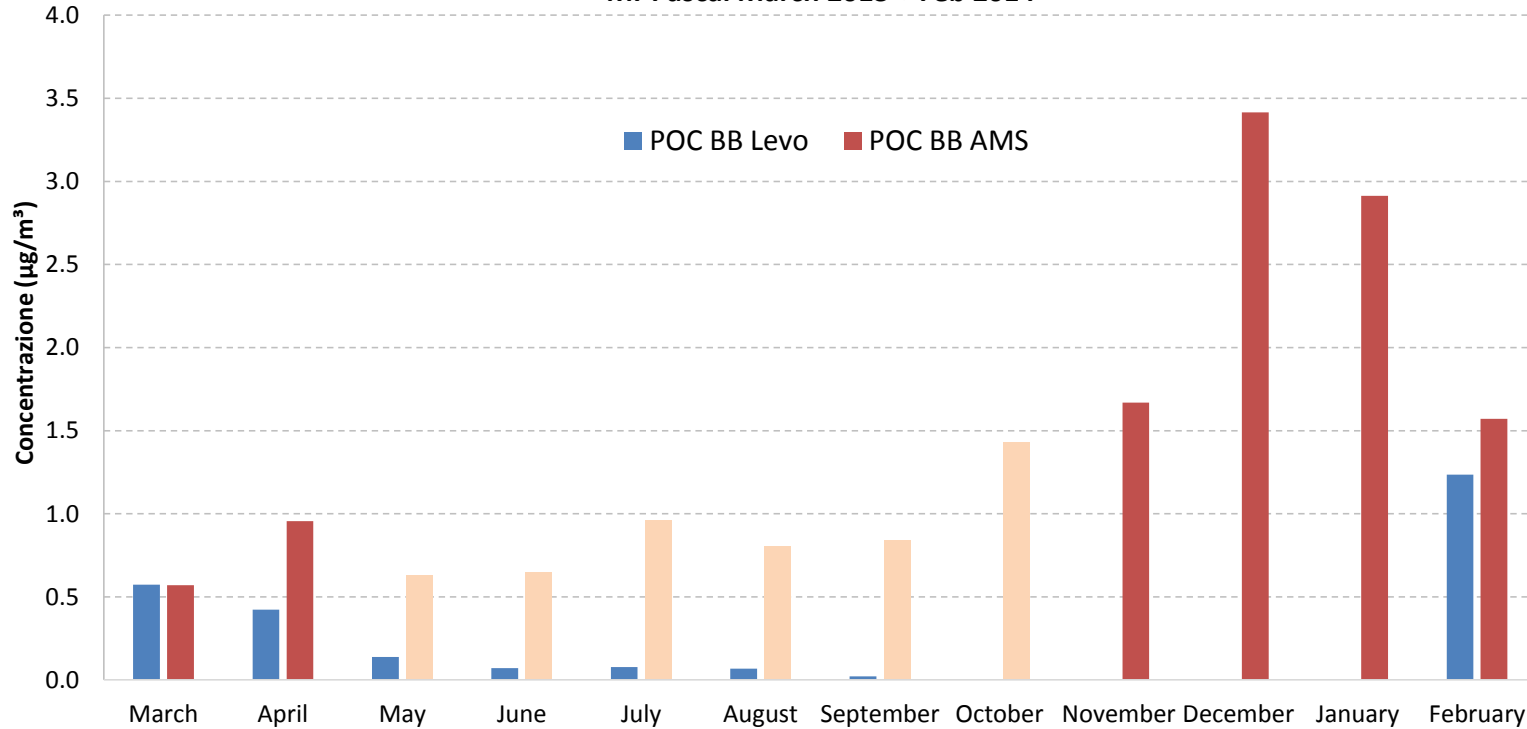
Preponderanza del BB

Correlazione con la componente biogenica

SOC BB : quanto è davvero secondario e quanto è invecchiato?

# PM1: marker da Biomass Burning / apportionment dell'OC

**POC BB a confronto nel PM1**  
MI-Pascal March 2013 ÷ Feb 2014



| WSOC/POC <sub>BB</sub> |       |
|------------------------|-------|
| Marzo                  | 4.581 |
| Aprile                 | 2.181 |
| Maggio                 | 1.394 |
| Giugno                 | 0.650 |
| Luglio                 | 0.431 |

# Conclusioni

- Quando le concentrazioni di PM10 aumentano ciò è determinato essenzialmente da un aumento della frazione legata alla combustione ( $PM1/PM10 \approx 80\%$ , punte di  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )
- Rilevante la combustione di biomassa (e del traffico) nel contributo alla frazione organica
- Il vento influisce sulla qualità del particolato; sulla massa ha comportamento analogo tra PM10 e PM1
- Gli elementi rappresentano circa solo il 4% della concentrazione totale di PM1, sommati come ossidi:  $< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  della massa totale; maggiore differenza sui cristalli
- Nonostante le basse concentrazioni, le riduzioni maggiori week-day/week-end si osservano sui cristalli (risollevamento!); viceversa il  $K_{\text{sol}}$  aumenta (combustione BB)
- Solfato e nitrato d'ammonio differiscono di circa il 15% tra PM1 e PM10; PM1 più «acido» del PM10
- La componente carboniosa è essenzialmente tutta nel PM1
- Il trend settimanale della componente organica del PM1 è simile al PM10; in estate ha un andamento a campana (giovedì), in inverno i massimi di accumulo sono il mercoledì e il sabato
- Tentativo di apporzionamento dell'OC tra le sue sorgenti prevalenti (BB, FF, Bio):  $POC_{\text{BB}}$  ricavato in un caso attraverso il levoglucosano e l'OC e in un caso attraverso il confronto con misure online invernali con AMS; le ricostruzioni nel periodo invernale appaiono confrontabili.
  
- Copertura del database molto importante per il PM1: fondamentale nella ricostruzione della torta di composizione

