



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

## DIPARTIMENTO DI FISICA

### Le particelle ultrafini e il PM1 a Milano: distribuzione dimensionale, composizione e sorgenti

V. Bernardoni<sup>1</sup>, A. Bigi<sup>2</sup>, M. Elser<sup>1,\*</sup>, P. Fermo<sup>3</sup>, G. Ghermandi<sup>2</sup>, R. Gonzalez Turrion<sup>3</sup>, A. Piazzalunga<sup>3,4</sup>, G. Valli<sup>1,5</sup>, R. Vecchi<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Milano

<sup>2</sup>Dipartimento di Ingegneria, Università di Modena e Reggio Emilia

<sup>3</sup>Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano

<sup>4</sup>Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio, Università degli Studi di Milano-Bicocca

<sup>5</sup>Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, sezione di Milano

\*ora presso Paul Scherrer Institute, Villigen (Svizzera)

# La campagna di misura

**DOVE:** sito di background urbano a Milano-Città Studi, c/o campus universitario sul tetto del Dip. di Fisica a circa 10 metri dal suolo.

**QUANDO:** inverno 2012 (dal 9 Gennaio al 18 Marzo, stop nel periodo 6-14 Feb. )

## COSA:

- **PM1:** 120 campioni giorno/notte da 9h (07-16; 19-04) in parallelo su filtri in fibra di quarzo e in Teflon
- **Distribuzioni dimensionali in massa e composizione** da 40nm a 8.5  $\mu\text{m}$  con *impattori multistadio SDI-Dekati* con supporti in policarbonato e in quarzo in parallelo
- **Distribuzioni dimensionali in numero** da 8 a 700 nm con *Differential Mobility Particle Sizer* e nel range 0.25-32  $\mu\text{m}$  con *Optical Particle Counter* (in continuo)
- **Equivalent BC** con *Multi Angle Absorption Photometer* e testa PM1 (in continuo)
- **$^{222}\text{Rn}$**  con risoluzione oraria per valutazione stabilità atmosferica e mixing layer height
- **Parametri Meteorologici** (T, P, RH, WS, WD, GLOB\_RADSOL, PREC)
- **Inquinanti gassosi** c/o stazione ARPA-Milano Pascal



# Caratterizzazione fisico-chimica

## PM1

Concentrazione in massa: gravimetria

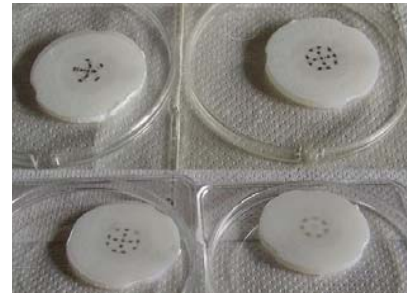
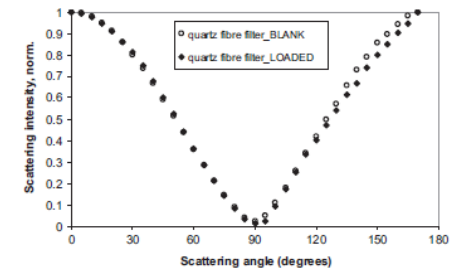
Composizione chimica: elementi (ED-XRF, *Marcazzan et al. 1998*),  
anioni/cationi (IC, *Piazzalunga et al. 2013*), EC/OC/TC (TOT con protocollo  
Niosh-like, *Piazzalunga et al. 2011*), WSOC (TOC), WINSOC (OC-WSOC),  
levoglucosano, mannosano, galactosano (HPAEC-PAD, *Piazzalunga et al., 2010*)

Caratterizzazione ottica: coefficiente di assorbimento @ 635 nm  
& 405 nm (PP\_UniMI, *Vecchi et al., 2014*)

Impattore multistadio (SDI, Dekati)

Concentrazione in massa: gravimetria

Composizione chimica: elementi (ED-XRF, *Bernardoni et al., 2011*), anioni/cationi (IC), EC/OC/TC  
(TOT con protocollo Niosh-like), levoglucosano (HPAEC-PAD)



# Concentrazione e distribuzione dimensionale in massa

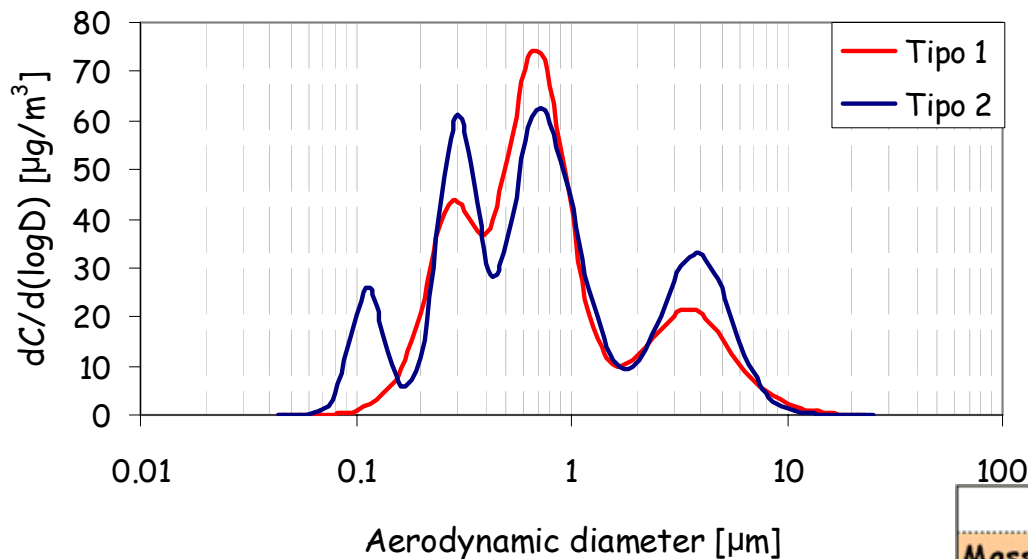
Mediana <PM1>= **36.4**  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

10° - 90° percentile: **16.1 ÷ 71.2**  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Daytime: **34.5**  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Nighttime: **36.6**  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Distribuzioni dimensionali medie della massa



	GMAD [ $\mu\text{m}$ ]	standard dev. [ $\mu\text{m}$ ]	RMC [%]
Mass_Type 1	<b>0.28</b>	0.01	<b>25%</b>
Mass_Type 1	<b>0.72</b>	0.06	<b>45%</b>
Mass_Type 1	<b>4.05</b>	0.99	<b>22%</b>
Mass_Type 2	<b>0.11</b>	0.01	<b>8%</b>
Mass_Type 2	<b>0.29</b>	0.02	<b>27%</b>
Mass_Type 2	<b>0.71</b>	0.07	<b>61%</b>
Mass_Type 2	<b>3.70</b>	1.00	<b>29%</b>



# Concentrazione e distribuzione dimensionale in numero

AVERAGE particle number concentration (#/cm <sup>3</sup> )						
year	TP d<1000 nm	UFP d<100 nm	SMP 100-1000 nm	UFP/TP	SMP/TP	Ref
<b>2012</b>	4.8E+03	2.8E+03	2.0E+03	58%	42%	<i>this work*</i>
min-max	0.2-20E+03	0.1-16E+03	0.06-7.4E+03			<i>this work*</i>
<b>2004</b>	2.5E+04	2.0E+04	5.5E+03	78%	22%	<i>Lonati et al., 2011</i>
min-max	1.1-4.3E+04	0.8-3.4E+04	2.5-11.6E+03			<i>Lonati et al., 2011</i>

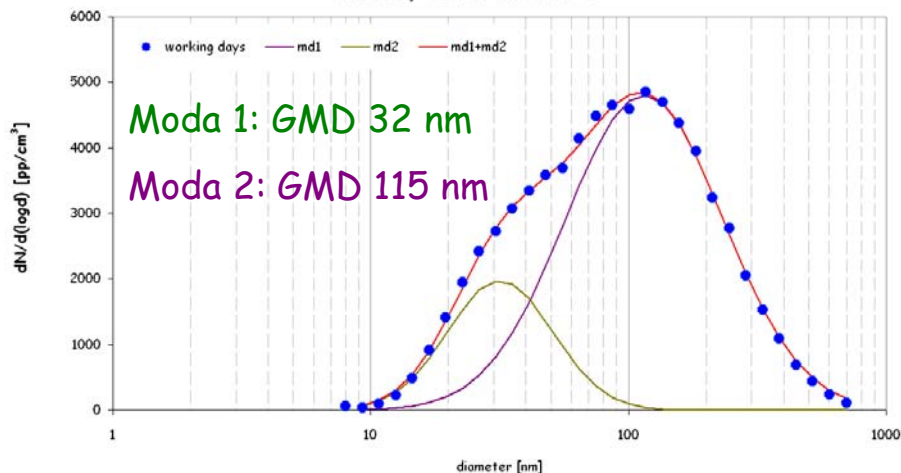
\* background urban station at 10 m agl

TP=total particles UFP=ultra fine particles SMP=sub-micron sized particles

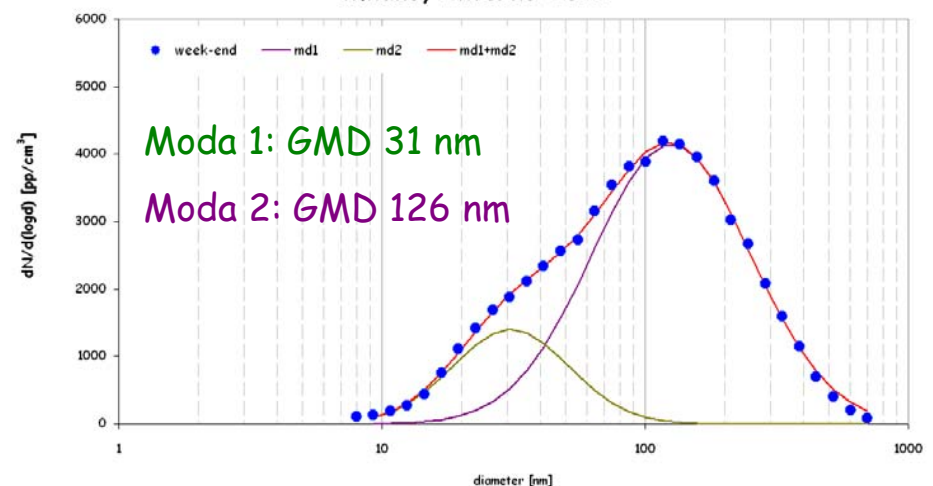
-> riduzione UFP probabilmente dovuta all'introduzione di ULS-fuels (50ppm->10ppm, dal 2009)

come osservato anche in altri Paesi europei

Distribuzione in numero working days  
Milano, Inverno 2012



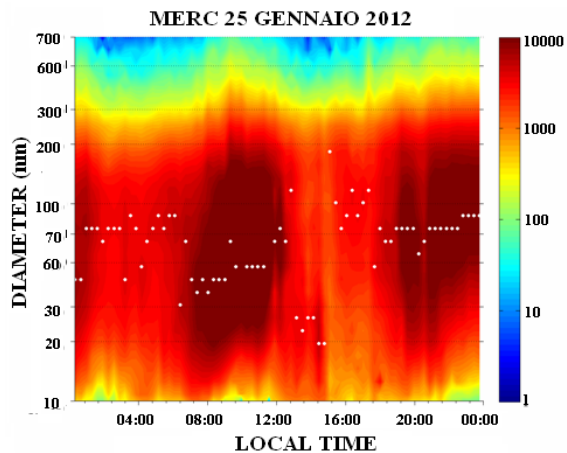
Distribuzione in numero week-end  
Milano, Inverno 2012



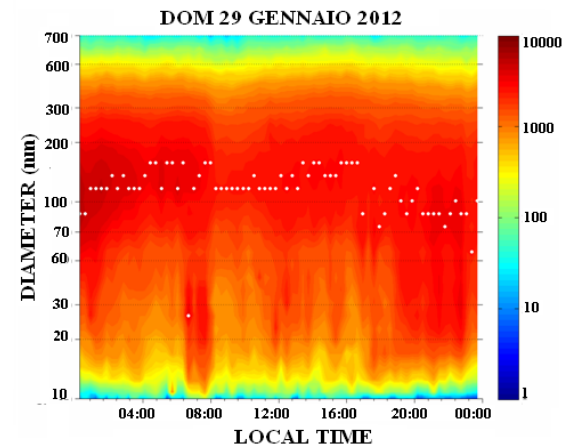


# Distribuzioni "tipo" in numero - dati DMPS

Working day

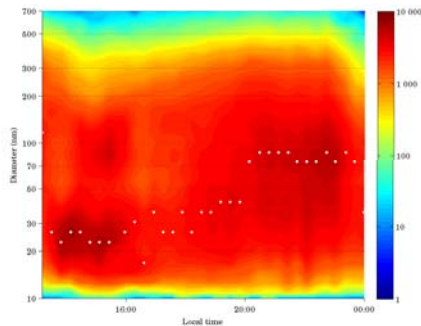


Week end

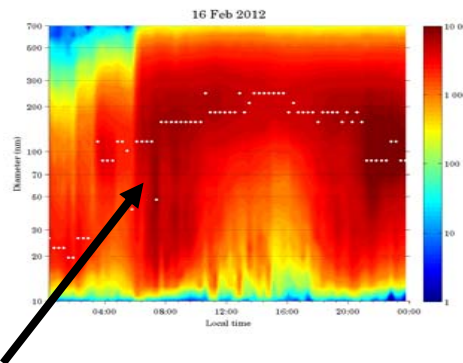


## Evento di Föhn: 15-16 Feb. 2012

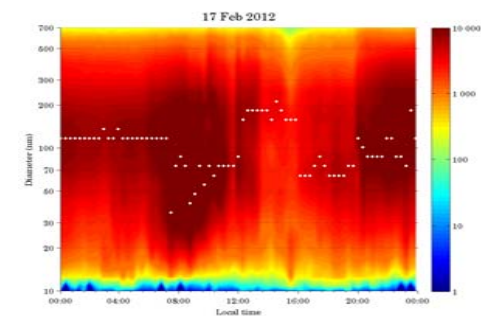
15 Feb. 2012



16 Feb. 2012



17 Feb. 2012



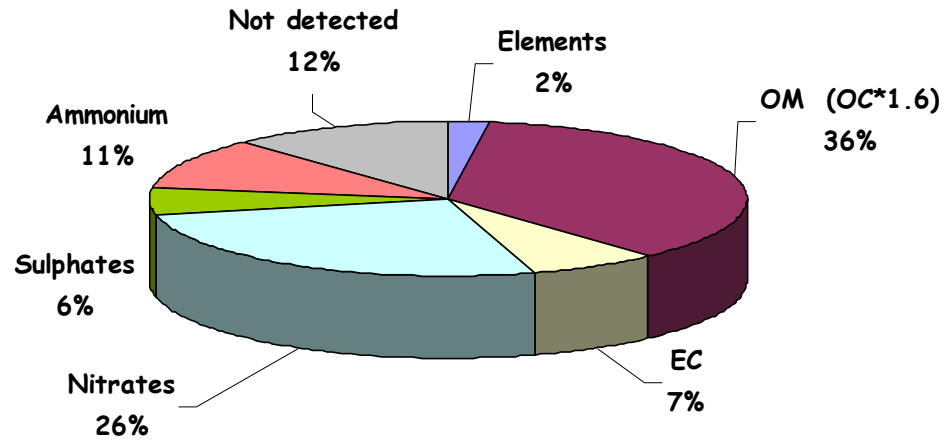
Fine dell'evento di Föhn

*Vecchi et al., articolo in preparazione*

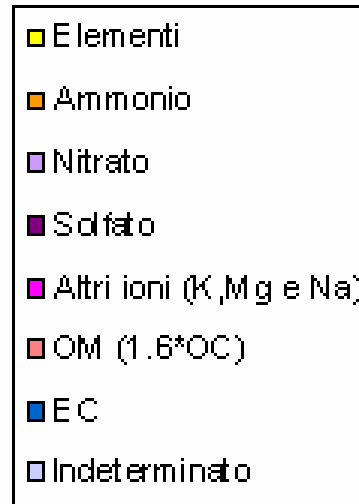
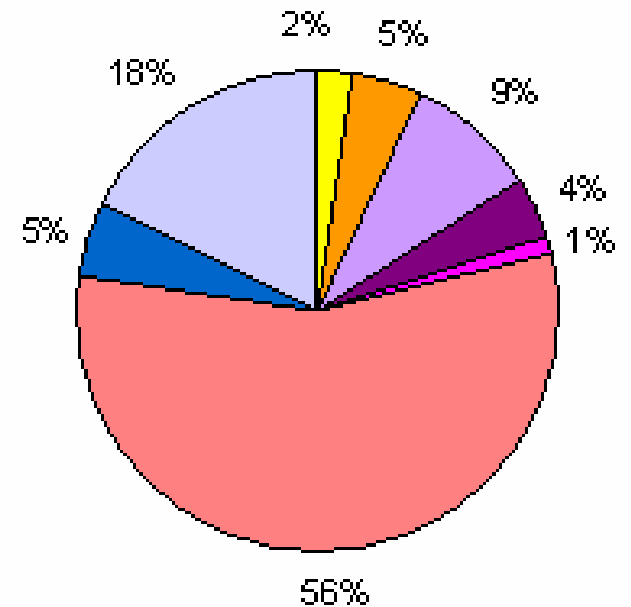


# PM1 e UFP: chiusura di massa

PM1 mass closure - Milan, winter 2012



UFP mass closure



# Distribuzione dimensionale: composizione chimica

	Accumulation 1 mode			Accumulation 2 mode			Coarse mode			Very large particles		
	GMAD	RMC	n. cases	GMAD	RMC	n. cases	GMAD	RMC	n. cases	GMAD	RMC	n. cases
	( $\mu\text{m}$ )	(%)	(%)	( $\mu\text{m}$ )	(%)	(%)	( $\mu\text{m}$ )	(%)	(%)	( $\mu\text{m}$ )	(%)	(%)
S	0.28	30%	86%	0.66	59%	100%	3.4	17%	71%			
Cl	0.36	18%	86%	0.72	29%	71%	4.4	61%	100%	16.1	10%	36%
K	0.26	31%	86%	0.58	46%	100%	3.7	25%	100%	15.7	9%	29%
Ca							3.9	79%	100%	15.7	11%	86%
Ti	0.22	5%	36%				3.5	71%	100%	15.1	13%	64%
Cr	0.31	17%	36%	0.67	38%	57%	2.9	64%	100%	4.7	29%	29%
Mn	0.30	13%	43%	0.72	42%	100%	3.2	50%	100%	15.7	10%	21%
Fe	0.42	6%	21%				3.2	74%	100%	16.6	7%	43%
Ni	0.28	21%	43%	0.48	45%	86%	3.0	50%	93%			
Cu	0.27	6%	71%				3.0	72%	100%	16.3	7%	21%
Zn	0.27	14%	79%	0.77	49%	93%	2.7	43%	100%	14.5	9%	14%
Levoglucosan	0.32	56%	100%	0.63	43%	78%	1.6	5%	78%	5.2	3%	78%
K <sup>+</sup>	0.29	49%	89%	0.62	37%	89%	1.9	4%	22%	4.1	12%	89%
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.31	28%	100%	0.71	61%	100%	2.4	6%	67%	4.0	10%	56%
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.29	31%	100%	0.67	52%	100%	1.7	8%	56%	4.5	10%	100%
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.31	35%	100%	0.70	62%	100%	3.5	2%	44%	8.2	1%	67%

GMAD=Geometric Mean Aerodynamic Diameter

RMC=Relative Mass Concentration

In generale:

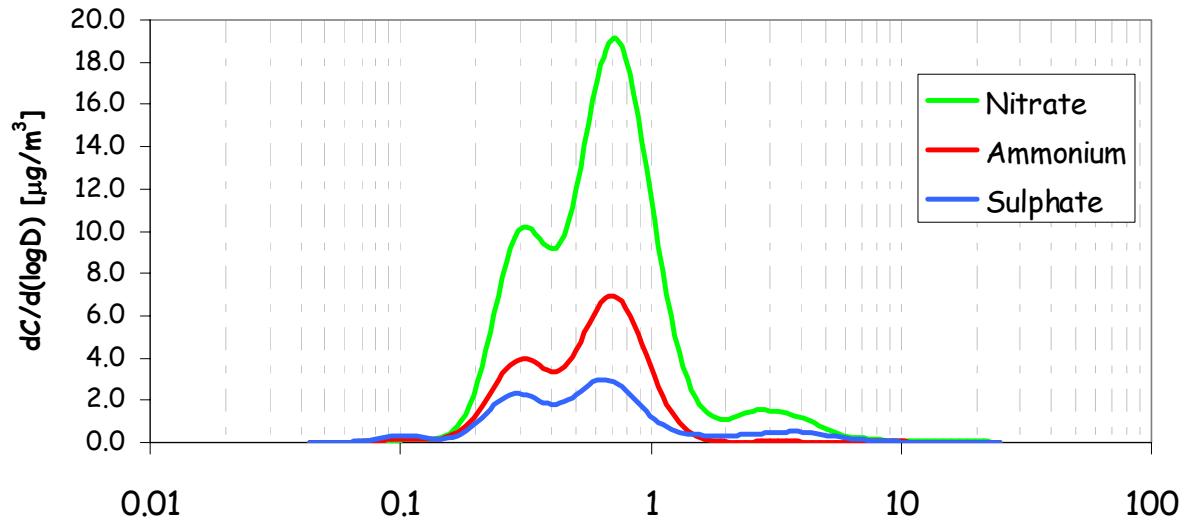
- distribuzioni con 3 o 4 mode per quasi tutte le componenti misurate
- Spesso trovate la condensation e la droplet mode (GMAD $\approx$ 0.3  $\mu\text{m}$  and 0.6  $\mu\text{m}$ )
- Ca, Ti, Fe, Ni, Cu mostrano talora una moda ulteriore intorno a  $\mu\text{m}$  (non in tabella)
- Levoglucosano, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in alcuni casi mostrano anche moda a  $\sim$  100 nm con RMC<4% (non in tabella)





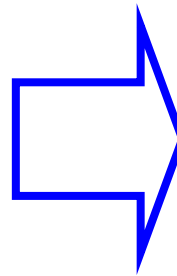
# Impattore multistadio: componenti inorganiche secondarie

Secondary inorganic ions: average size distribution



	GMAD [ $\mu\text{m}$ ]	standard dev. [ $\mu\text{m}$ ]	RMC [%]
Sulphate	0.10	0.01	4%
Sulphate	0.29	0.01	31%
Sulphate	0.67	0.03	52%
Sulphate	4.51	1.23	10%
Nitrate	0.11	0.02	1%
Nitrate	0.31	0.02	28%
Nitrate	0.71	0.07	61%
Nitrate	3.96	0.77	10%
Ammonium	0.10	0.02	2%
Ammonium	0.31	0.01	35%
Ammonium	0.70	0.06	62%
Ammonium	3.50	0.39	2%

GMAD [ $\mu\text{m}$ ]

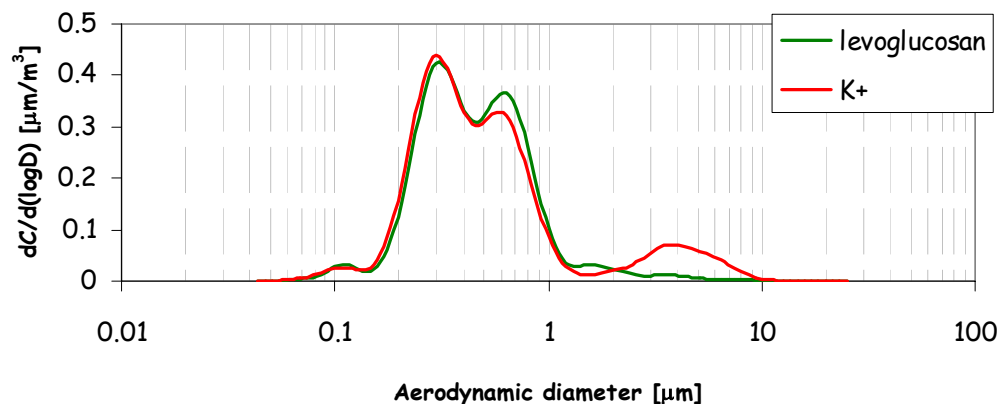


la corrispondenza fra le mode suggerisce che si tratti di "internally mixed aerosol"



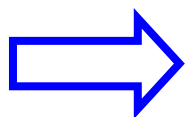
# Impattore multistadio: traccianti di biomass burning

Biomass burning markers: average size distribution



	GMAD [ $\mu\text{m}$ ]	standard dev. [ $\mu\text{m}$ ]	RMC [%]	% occurrence
Levoglucosan	0.10	0.01	4%	100%
Levoglucosan	0.32	0.04	56%	100%
Levoglucosan	0.63	0.04	43%	78%
$\text{K}^+$	0.10	0.01	4%	44%
$\text{K}^+$	0.29	0.01	49%	89%
$\text{K}^+$	0.62	0.04	37%	89%
$\text{K}^+$	4.12	1.11	12%	89%

- Condensation mode ( $\sim 300$  nm)  $\rightarrow$  freshly emitted biomass burning particles
- Droplet mode ( $\sim 600$  nm)  $\rightarrow$  aged biomass burning particles
- Coarse mode  $\text{K}^+$  ( $\sim 4$   $\mu\text{m}$ )  $\rightarrow$  soil-derived particles



la corrispondenza fra le mode suggerisce che si tratti di "internally mixed aerosol"

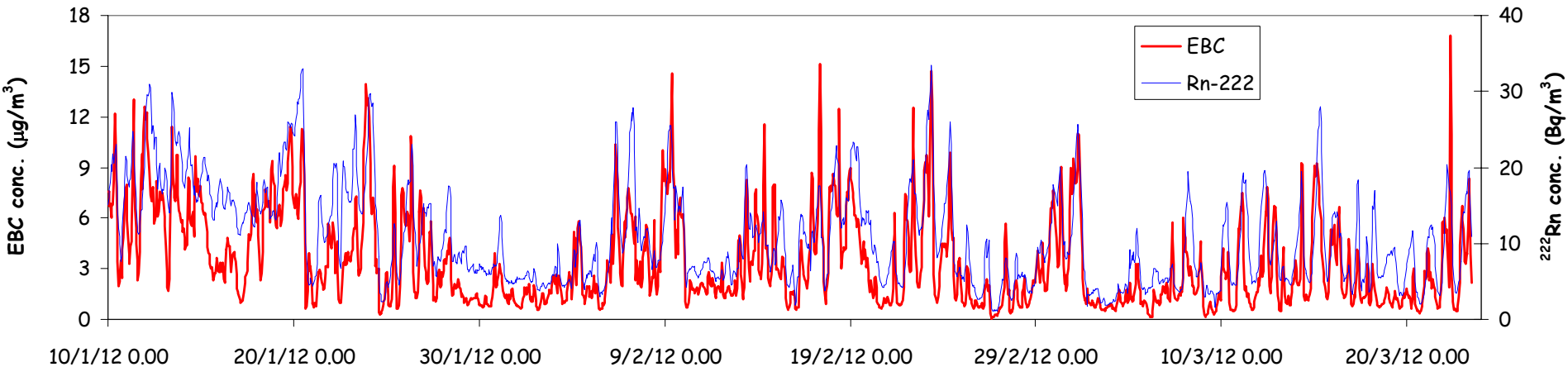
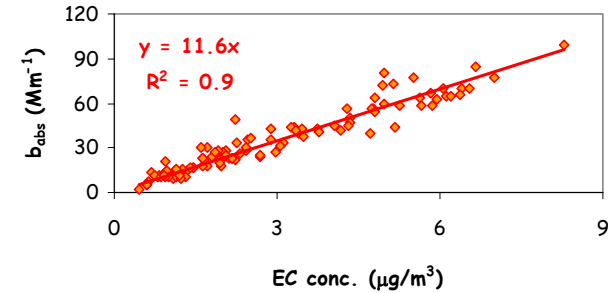
NB: Studi recenti (Lai et al. 2014) mostrano che la degradazione del levoglucosano è significativamente ridotta quando questo è "internally mixed" con  $\text{NH}_4\text{SO}_4$



# EBC in PM1

Dati MAAP corretti usando: 1) valore di MAC campagna-specifico opportunamente misurato; 2) applicando algoritmo per effetto di saturazione a valori alti (Hyvärinen et al. 2013)

$b_{\text{abs}}$  on quartz-fibre filters vs. EC



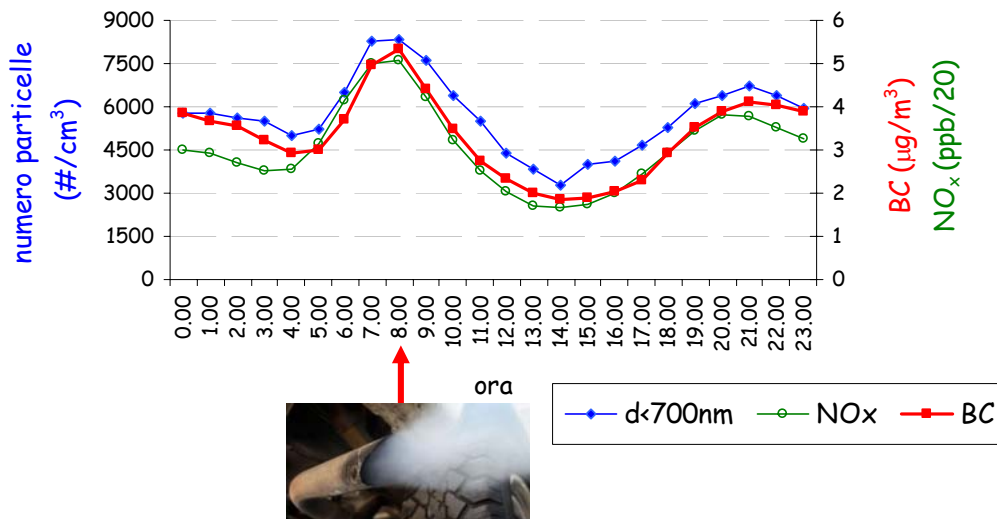
$\langle \text{EBC} \rangle = 3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$

- Daytime:  $3.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Nighttime:  $3.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$

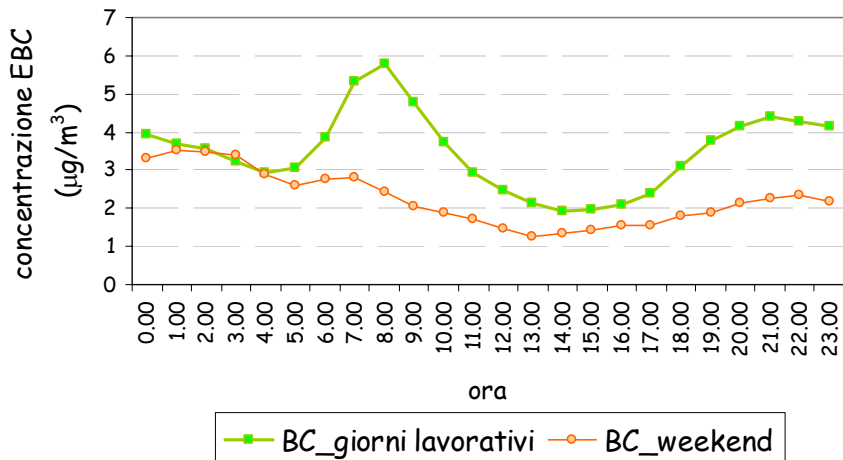
Range (min-max)  
 $0.1 \div 16.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$



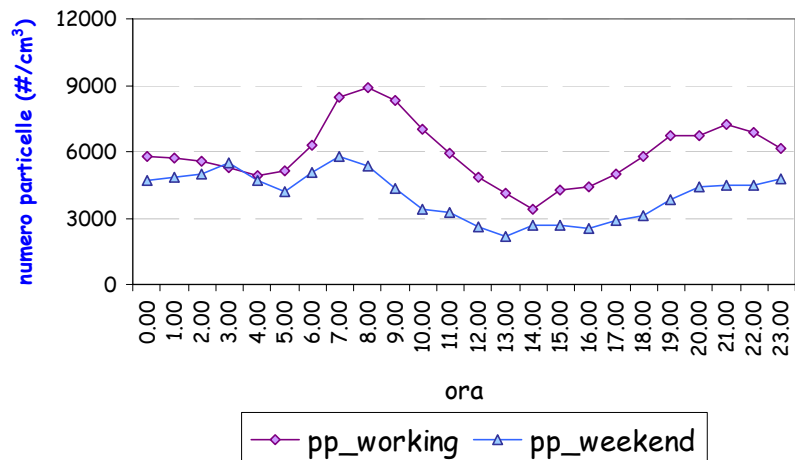
## Andamento tipico giornaliero Città Studi, Milano, inverno 2012



## Andamento tipico EBC giorni feriali/festivi Città Studi, Milano, inverno 2012



## Andamento tipico NUMERO particelle feriali/festivi Città Studi, Milano, inverno 2012



# PM1 - source apportionment

17 variabili (elementi,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , levoglucosano, EC, OC), 110 campioni. Check preliminari sul dataset secondo la "European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Modelling" (Belis et al., 2014).

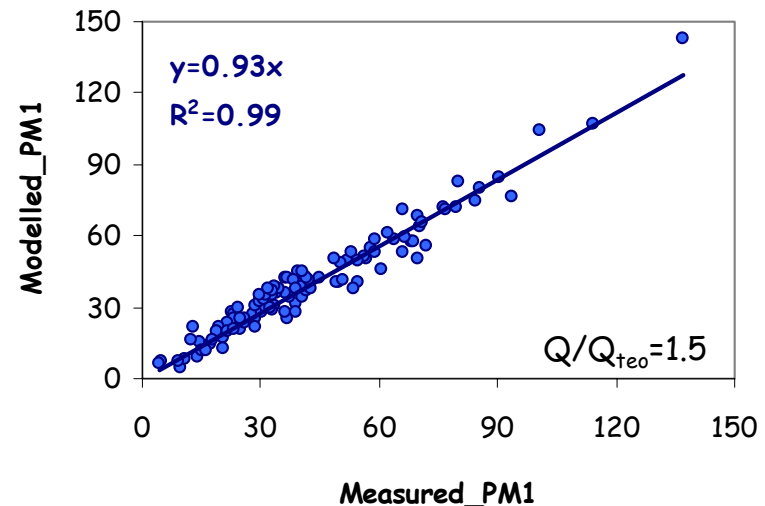
Missing data, BDLs e incertezze trattate secondo Polissar et al. (1998).

**Modello:** constrained ME-2, nel quale informazioni a priori, per es. equazioni di vincolo, possono essere incluse come termini ausiliari della funzione oggetto da minimizzare.

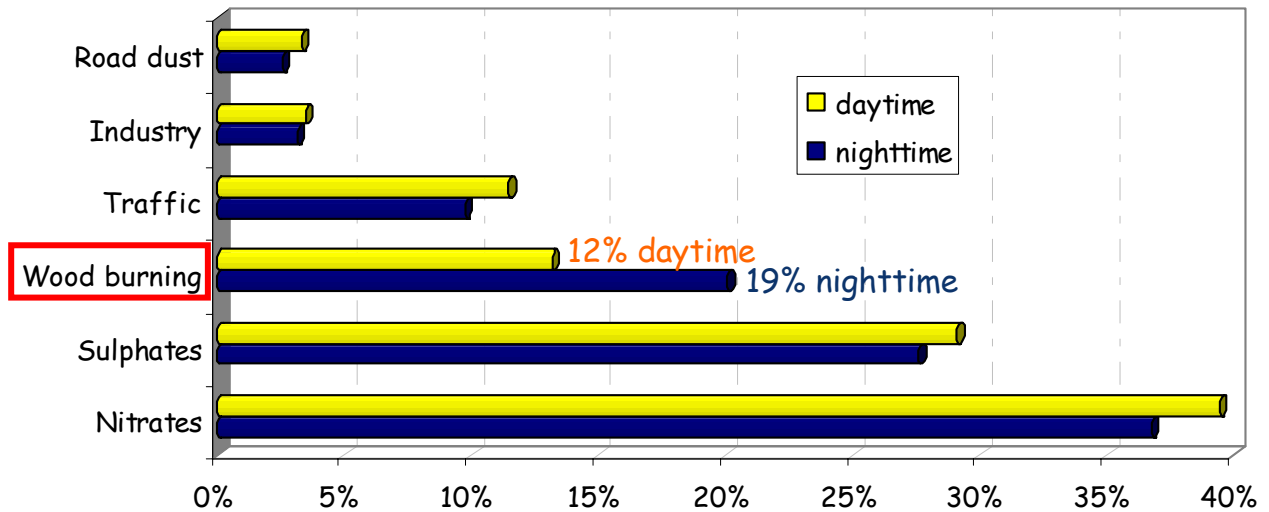
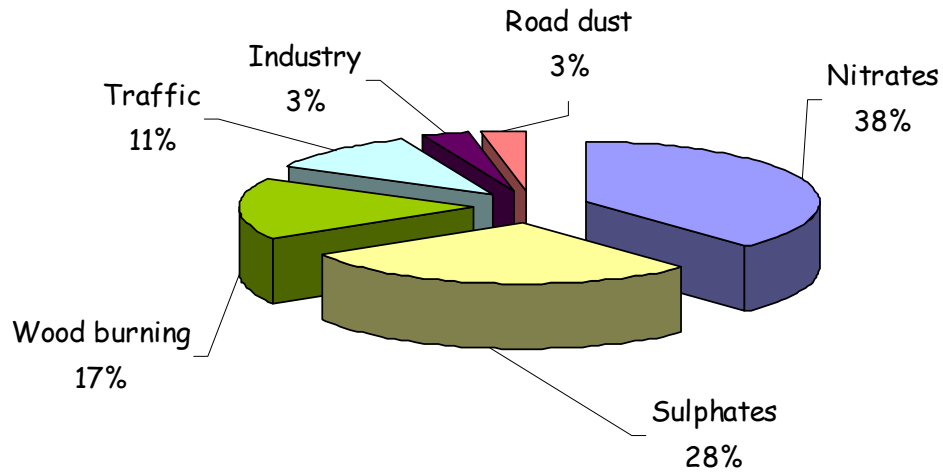
In questo lavoro sono stati introdotti 2 vincoli "fisici" derivanti dal principio di conservazione della massa (Amato & Hopke, 2012):

- 1) I contributi di ogni singolo fattore/sorgente in un dato giorno devono essere minori della concentrazione in massa di PM1 dello stesso giorno;
- 2) Per ogni sorgente la somma dei contributi nel profilo del singolo fattore/sorgente deve essere inferiore all'unità

Soluzione ottimale (6 fattori)



# PM1 source apportionment







[roberta.vecchi@unimi.it](mailto:roberta.vecchi@unimi.it)

