

# Caratterizzazione delle sorgenti di IPA nell'aerosol della Lombardia mediante una procedura di trattamento dei segnali GC/MS

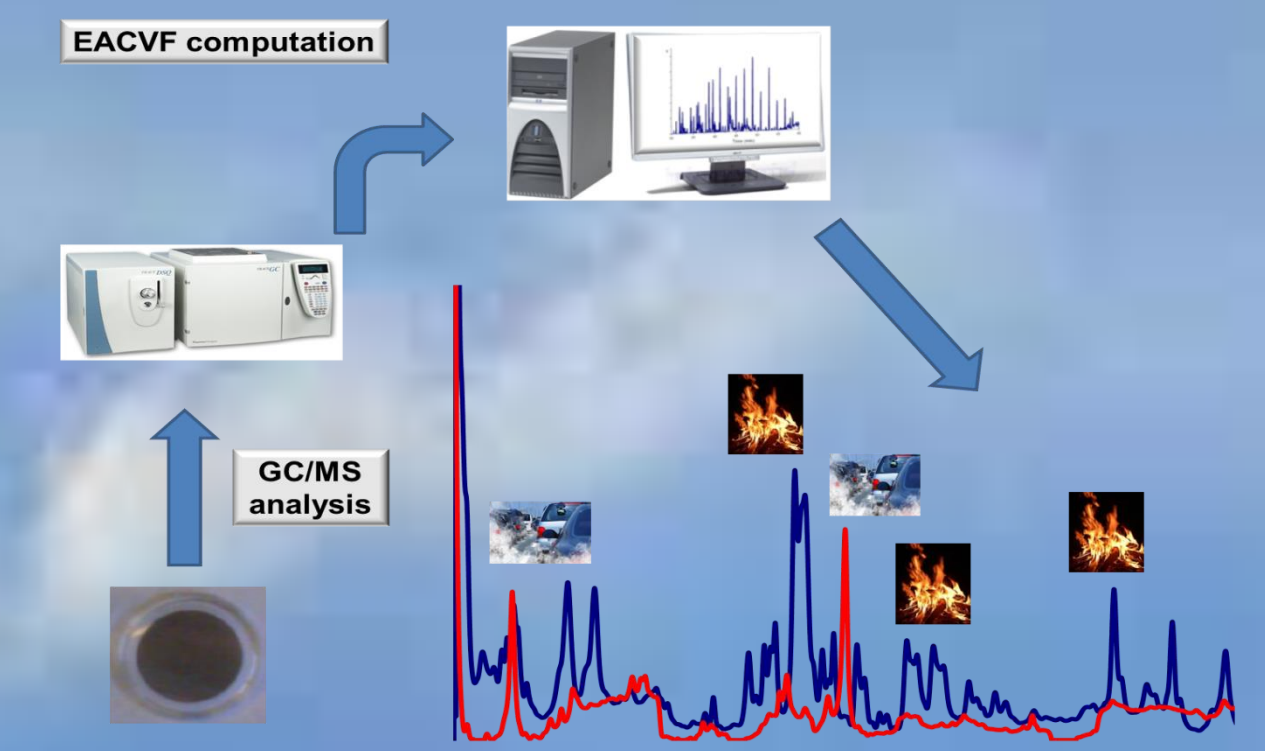


M.C. Pietrogrande<sup>1</sup>, M.G. Perrone<sup>2</sup>, G. Sangiorgi<sup>2</sup>, L. Ferrero<sup>2</sup>, E. Bolzacchini<sup>2</sup>

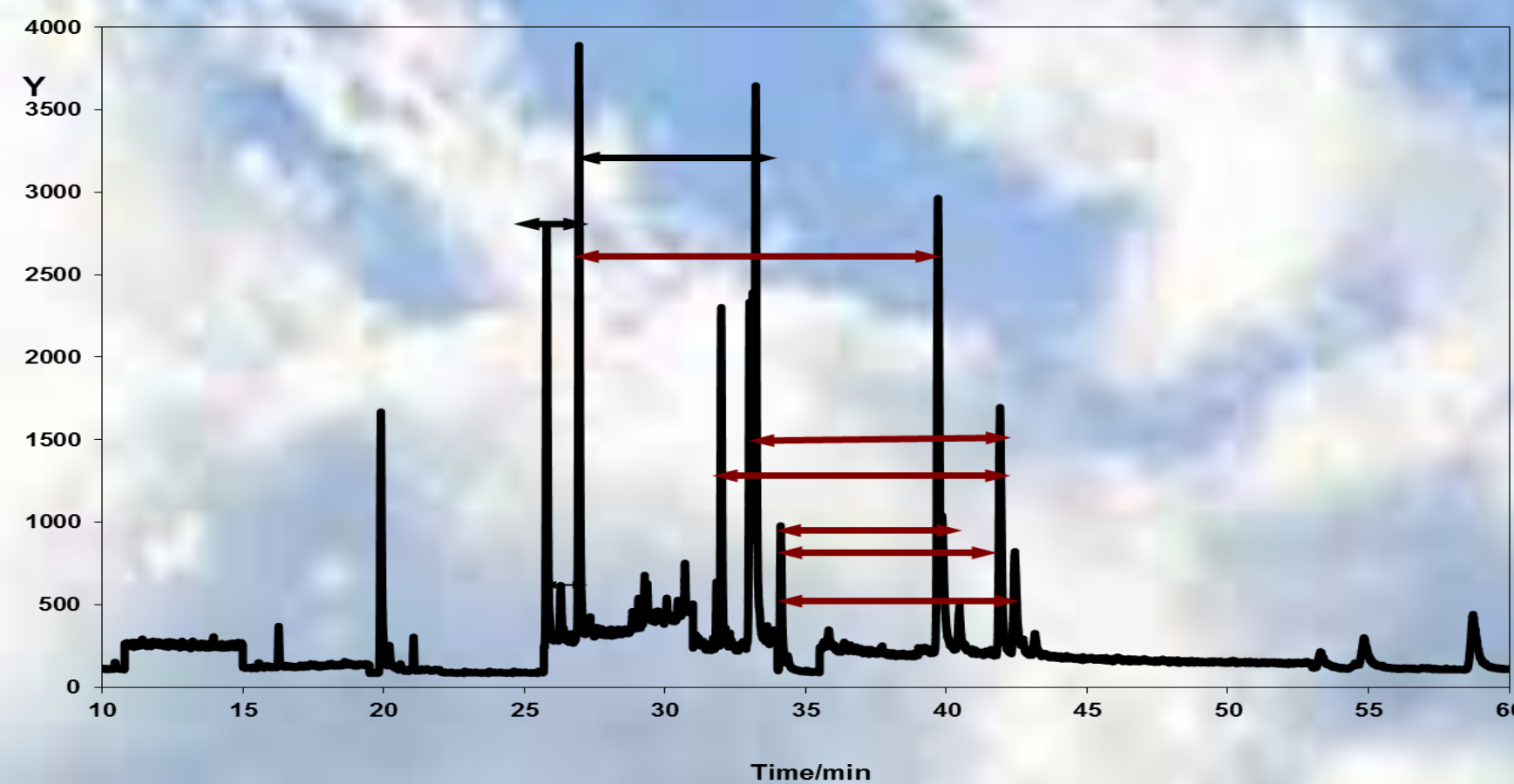
<sup>1</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, Università of Ferrara, Ferrara

Email: [mpc@unife.it](mailto:mpc@unife.it)

<sup>2</sup>Dipartimento di Scienze della Terra ed Ambientali, Università di Milano-Bicocca, Milano



La Gas Cromatografia accoppiata alla Spettrometria di Massa (GC/MS) è la tecnica più adatta per l'analisi degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nell'aerosol atmosferico. Data la complessità del segnale GC/MS **metodi matematico-statistici di elaborazione del segnale** sono fondamentali per estrarre informazioni utili in modo semplice e veloce adatto per studiare un gran numero di campioni<sup>1,2</sup>.

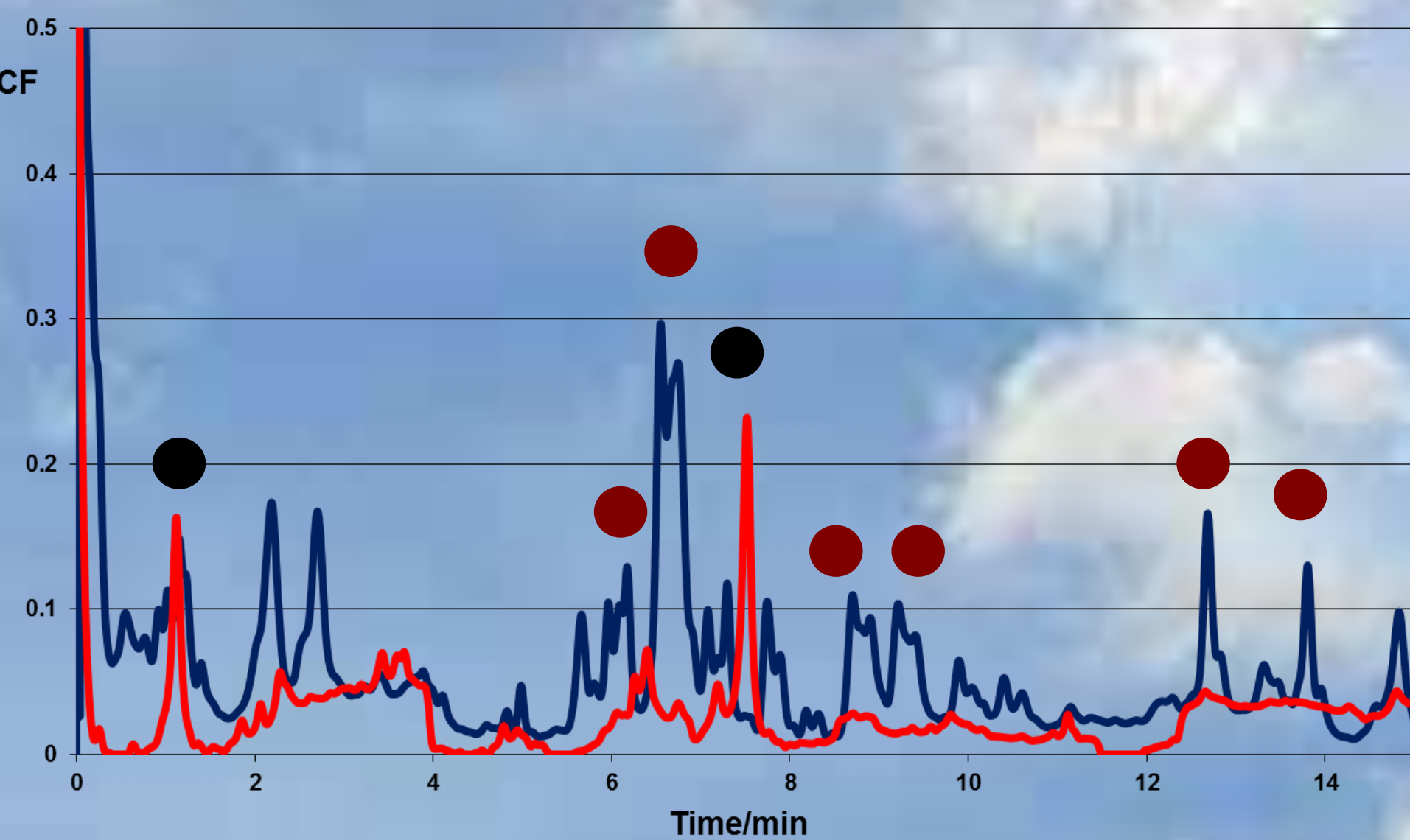


IPA	T <sub>R</sub>
fluorantene	FLNT 25.8
pirene	PYR 26.9
benzo[a]antracene	BaA 33.0
crisene	CHR 33.2
benzo[b]fluorantene+	
benzo[j]fluorantene	BbF+BjF 39.7
benzo[k]fluorantene	BkF 39.9
benzo[e]pirene	BeP 41.9
benzo[a]pirene	BaP 42.4

Lo studio dei profili di concentrazione di sorgenti di emissione ha individuato marker specifici: **FLNT, PYR and CHR** per emissioni da **traffico veicolare**, IPA pirogenici, quali **CHR, BaP, BeP, BbF e BkF**, per emissioni da **combustione domestica**.

$$EACVF(\Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N-k} (Y_j - \hat{Y})(Y_{j+k} - \hat{Y})$$

Sul cromatogramma acquisito in forma digitalizzata si calcola la Funzione **Sperimentale di Autocovarianza (EACVF)**: essa mostra le correlazioni più intense tra i segnali GC/MS più abbondanti o più ripetuti a determinati valori di interdistanze tra i picchi,  $\Delta t_R$ . Il plot di EACF (funzione di **autocorrelazione** ottenuta dalla normalizzazione di EACVF) appare come un'impronta digitale semplificata del cromatogramma originario in cui è semplice individuare la presenza e l'abbondanza di alcuni IPA.



Plot EACF di campioni PM raccolti nel sito rurale OB in **inverno (linea blu)** ed in **estate (linea rossa)**.

Dal confronto con cromatogrammi GC/MS di miscele standard di IPA è possibile identificare **interdistanze caratteristiche** di IPA specifici:

picchi a  $\Delta t=1.1$  e  $7.4$  min

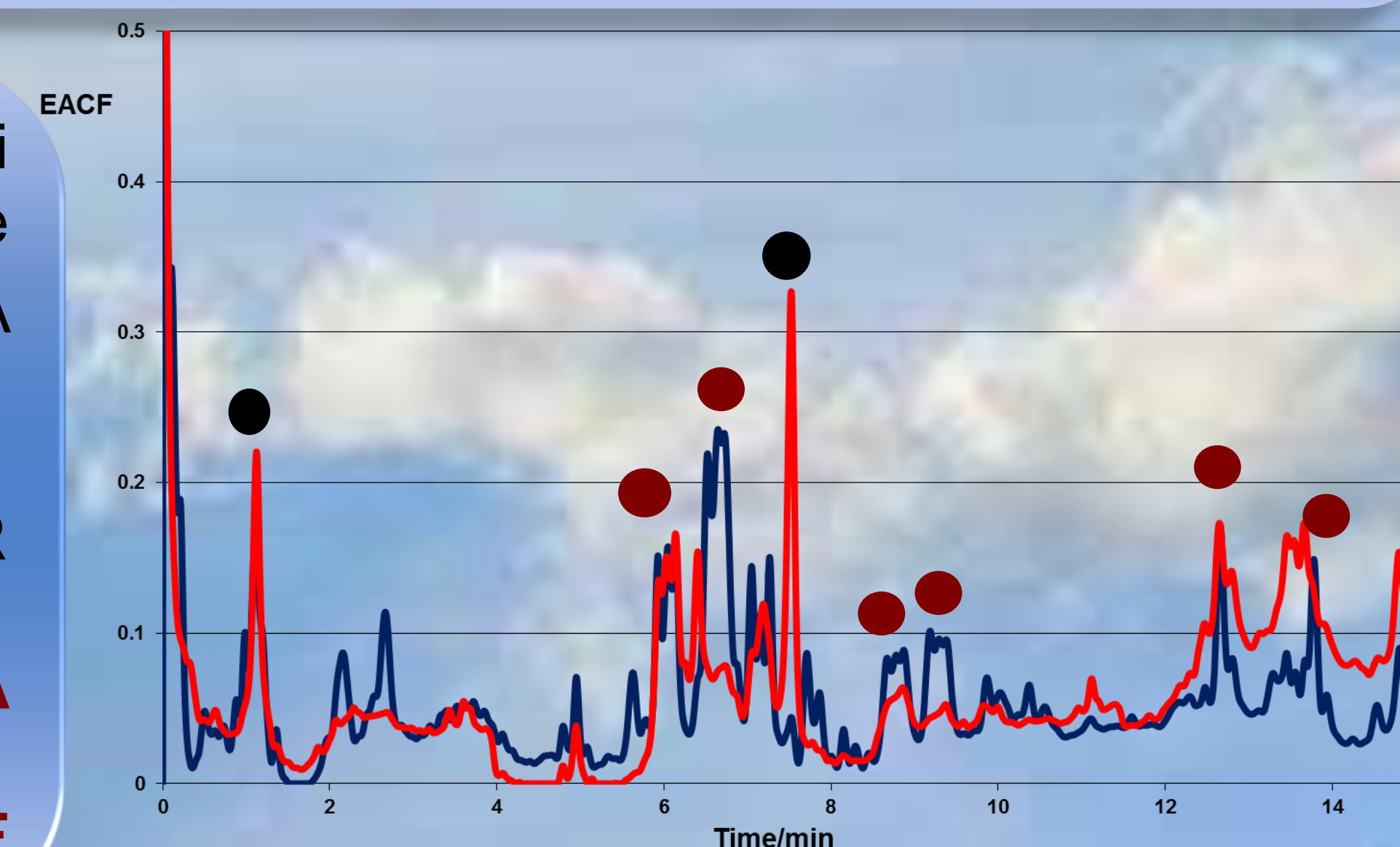
**FLNT, PYR, CHR**

picchi a  $\Delta t=6$  and  $13.4$  min

**CHR and BaA**

picchi a  $\Delta t=6.5, 8.5, 9.2$  e  $12.5$  min

**CHR, BaP, BeP, BbF+BjF e BkF**



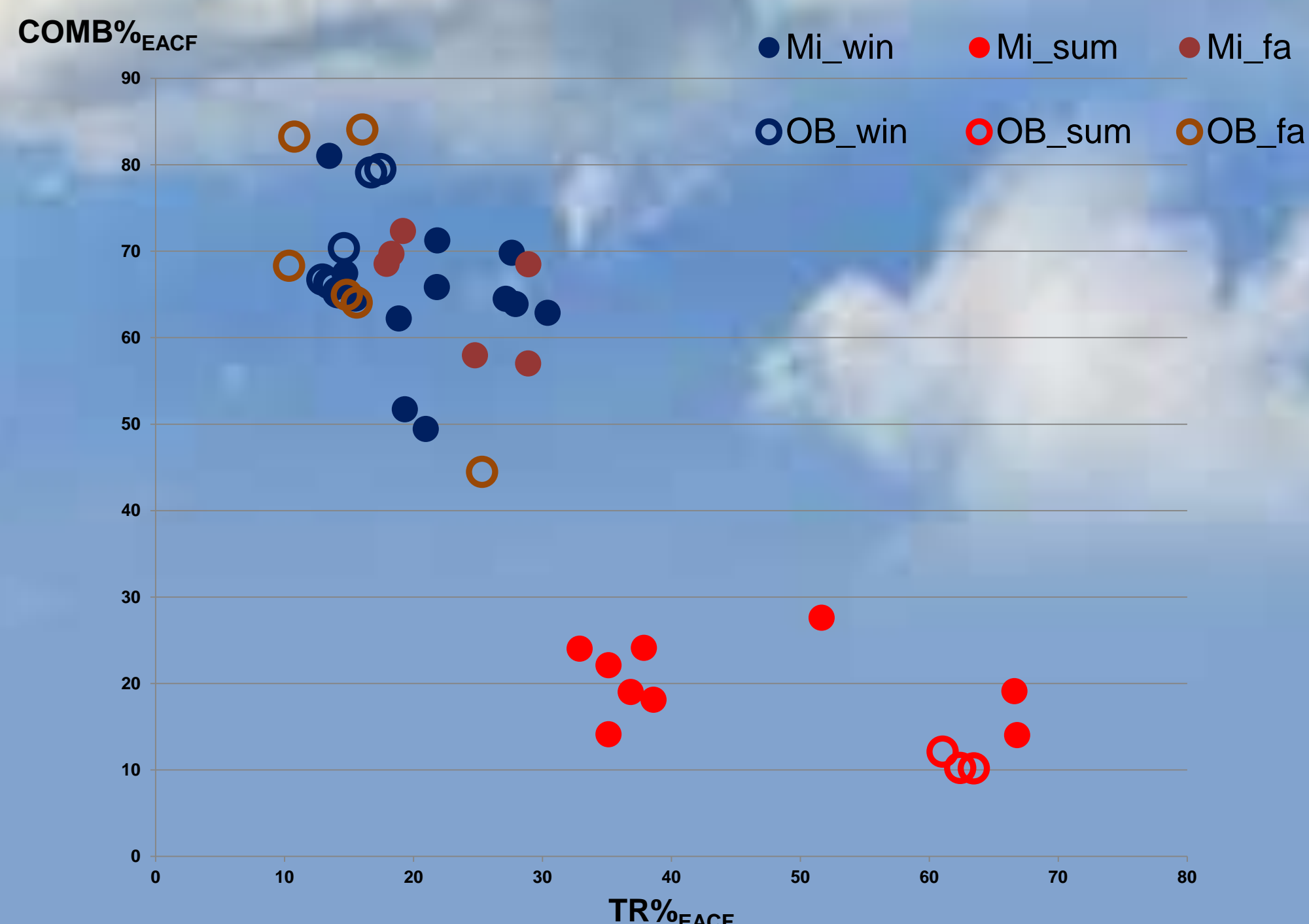
Plot EACF di campioni PM raccolti nel sito urbano MI in **inverno (linea blu)** ed in **estate (linea rossa)**.

Dall'area dei picchi di EACF (componente deterministica  $A_D$ ) si può risalire **all'abbondanza relativa** dei corrispondenti IPA nella miscela, da cui si può calcolare direttamente dal plot EACF il contributo della componente traffico, **TR%**, e quello della combustione, **COMB%**.

$$EACF(\Delta t) \approx \frac{A_D^2 m_{tot}}{m_D A_T^2} \approx \frac{A_D}{A_T}$$

$$TR\% \approx \frac{EACF(1.1) + EACF(7.4)}{\sum EACF(\Delta t_{IPA})}$$

$$COMB\% \approx \frac{EACF(6) + EACF(6.5) + EACF(8.5) + EACF(9.2) + EACF(12.5) + EACF(13.4)}{\sum EACF(\Delta t_{IPA})}$$



L'accuratezza della procedura è stata verificata confrontando i risultati ottenuti con il metodo tradizionale di trattamento dei cromatogrammi e con dati di letteratura.

Il metodo è stato applicato con successo a 42 campioni di aerosol raccolti in diverse stagioni (estate, autunno ed inverno) a Milano ed in un sito rurale, Oasi Le Bine.

Direttamente dal grafico EACF sono stati determinati i contributi relativi delle 2 sorgenti principali di emissione di IPA, traffico veicolare, **TR%**, e combustione domestica, **COMB%**; La classificazione principale dei campioni si basa sulla stagionalità e non sul luogo.

- In autunno ed inverno si ha il maggior contributo della combustione (valori medi COMB% 66% e 67%, rispettivamente).

- In estate la concentrazione degli IPA è dominata dal contributo della sorgente traffico; TR%  $\approx 45\%$ ).

<sup>1</sup> M.C. Pietrogrande, M. Mercuriali, M.G. Perrone, L. Ferrero, G. Sangiorgi, E. Bolzacchini, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4232–4240.

<sup>2</sup> M.C. Pietrogrande, M.G. Perrone, G. Sangiorgi, L. Ferrero, E. Bolzacchini, *Talanta* 120 (2014) 283–288