Marker organici polari nell'aerosol atmosferico della Pianura Padana: acidi organici nelle stagioni fredde

M. C. Pietrogrande, M. Visentin, D. Bacco, S. Ferrari[a], V. Poluzzi[a]

Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, Università di Ferrara

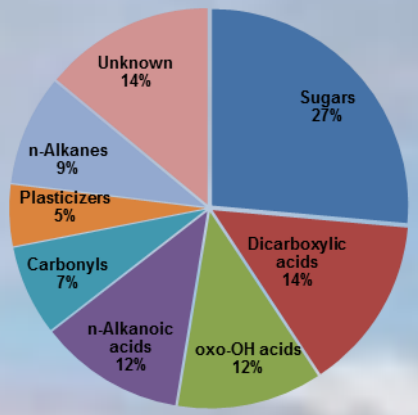
[a]ARPA - Emilia-Romagna, Bologna

Composti organici polari nel PM

Constituenti ubiquitari del PM che rappresentano una frazione molto variabile (10–70%) dei composti organici nell'atmosfera.

- Importanti ***marker chimici*** sulle sorgenti ed i processi nell'atmosfera:
  - emessi direttamente da diverse sorgenti,
  - prodotti da reazioni di fotossidazione di precursori organici.

- Possibile effetto su ***propriertà fisiche e chimiche*** dell'aerosol:
  - modificano le proprietà igroscopiche delle particelle atmosferiche,
  - aumentano l'assorbimento della radiazione solare dell'atmosfera.

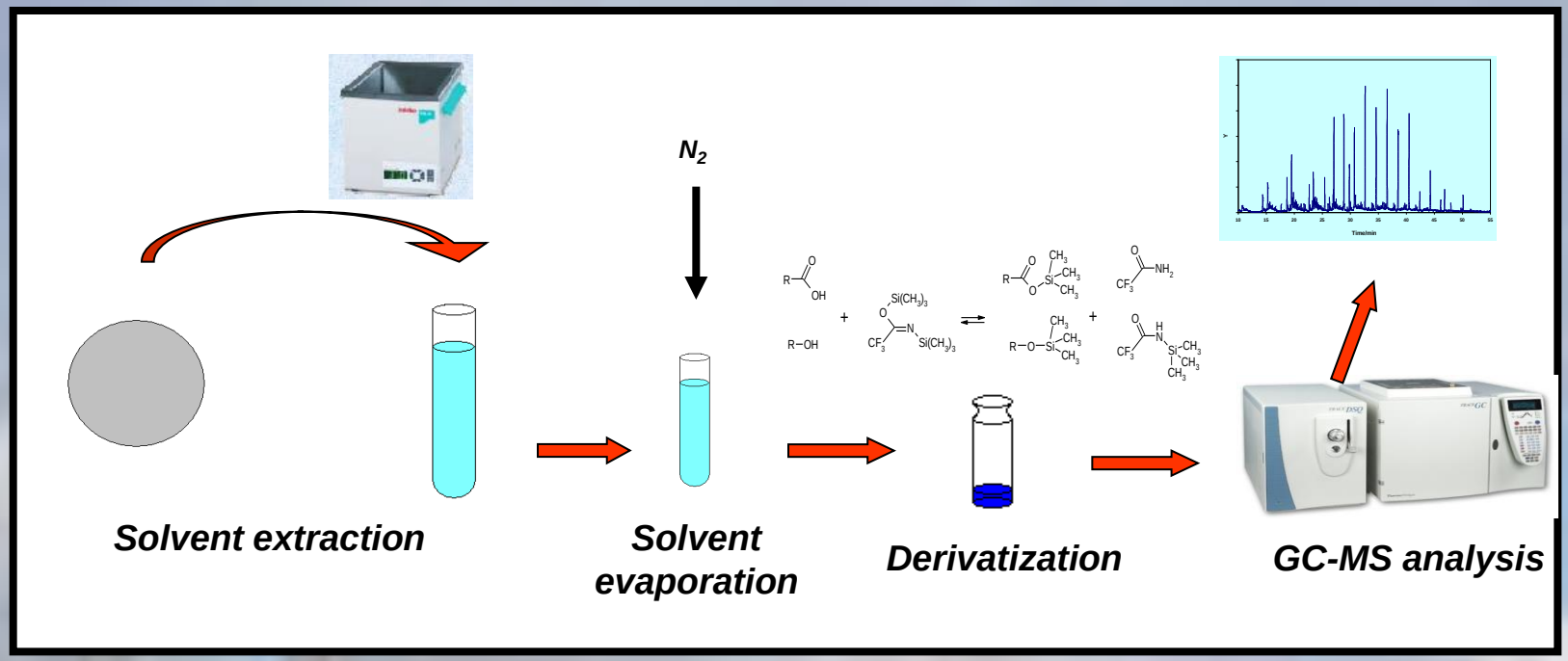


C.A. Alves, Environ Monit Assess (2010) 168:321–337.

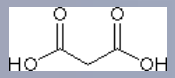
48 marker analizzati

- 18 **acidi dicarbossilici**
- 17 zuccheri
- 13 metossifenoli

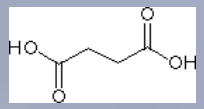
bassi limiti di rivelazione : 0.2 - 2.1 ngm^{-3}
ottimi **recuperi**: 79 -103 %
buona **riproducibilità**: RSD%≤11 %)



Acidi dicarbossilici quantificati

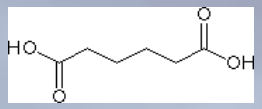


Malonic acid (C3)



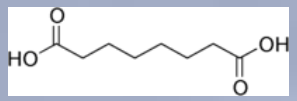
Succinic acid (C4)

Glutaric acid (C5)



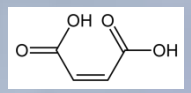
Adipic acid (C6)

Pimelic acid (C7)

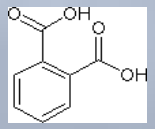


Suberic acid (C8)

Azelaic acid (C9)



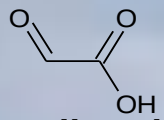
Maleic acid



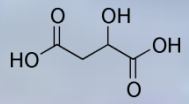
Phtalic acid

Oxo/idrossi acidi

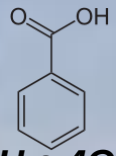
Prodotti intermedi della fotossidazione di idrocarburi



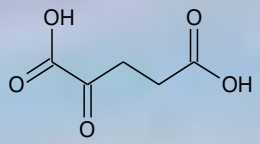
Glyoxylic acid



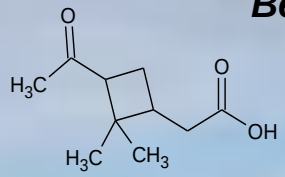
Malic acid



3OH e 4OH Benzoic acids



2-Ketoglutaric acid



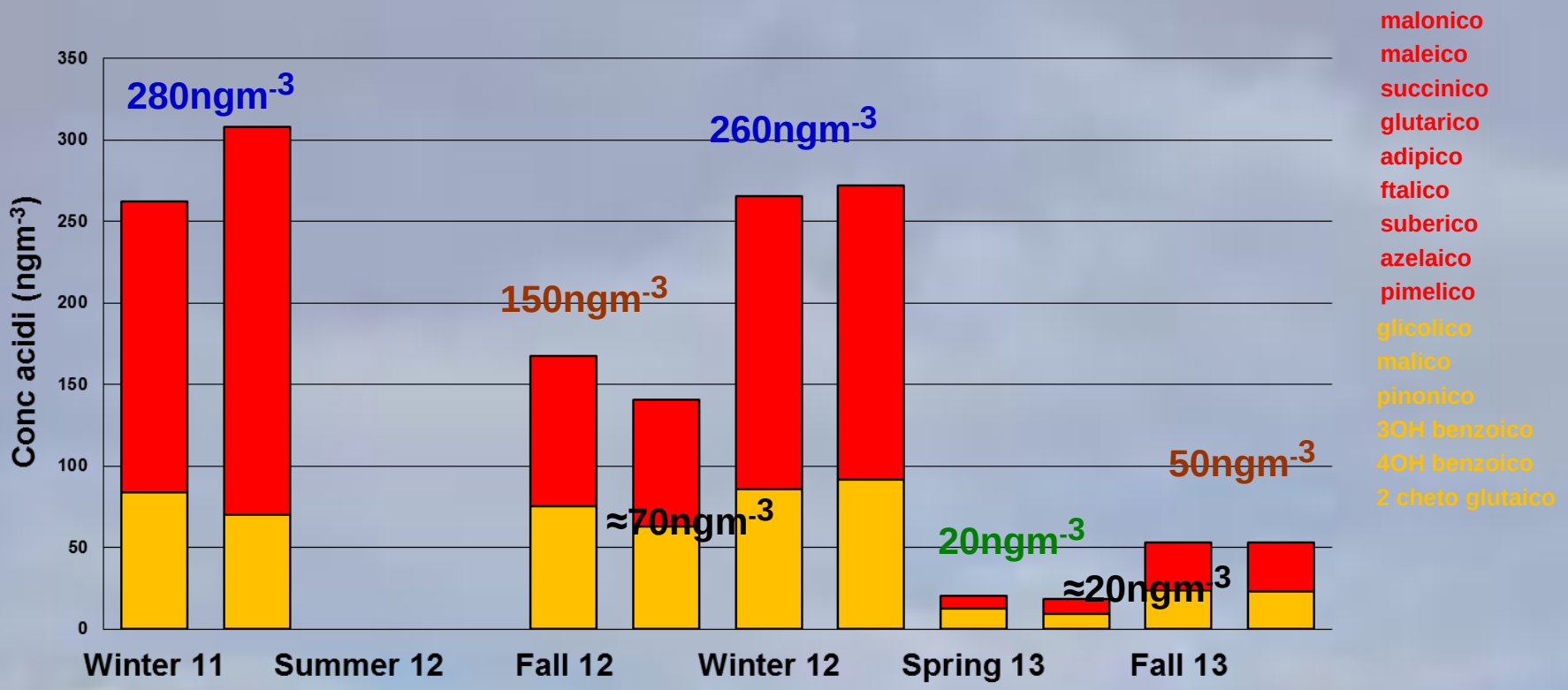
Cis-Pinonic acid

Campagne intensive di monitoraggio

- *MS: Main Site – sito fondo urbano*
- *SP: San Pietro Capofiume– sito fondo rurale*

- **Winter 2011**: 14/11-6/12 **2011**
- **Summer 2012**: 13/6-10/7 **2012**
- **Fall 2012**: 23/10-11/11 **2012**
- **Winter 2012**: 30/1-19/2 **2013**
- **Spring 2013**: 7/5-27/5 **2013**
- **Fall 2013**: 27/9-25/10 **2013**

Concentrazioni totali degli acidi dicarbossilici

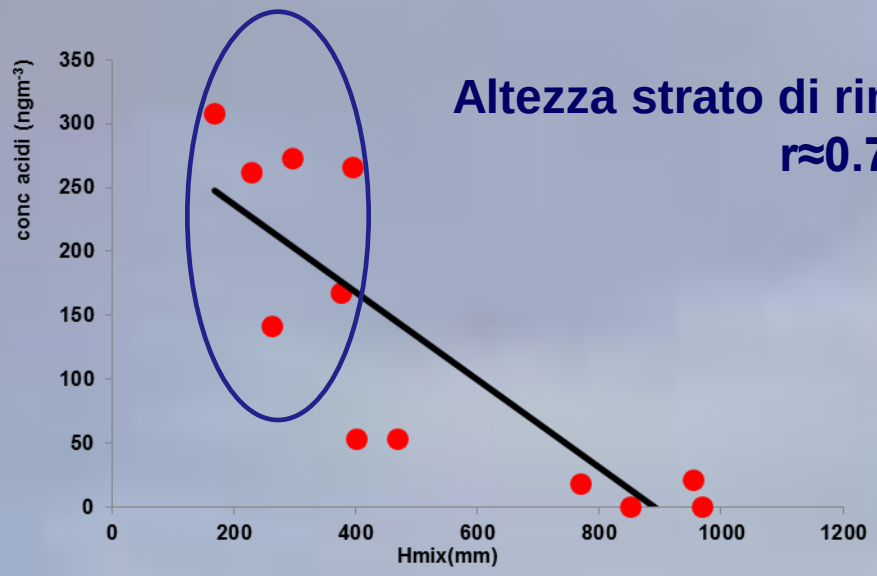


- Netto andamento stagionale: concentrazioni in **inverno >>** concentrazioni in **primavera**-**estate**
- Similitudine tra sito urbano e rurale: **carattere regionale** di sorgenti di emissione e processi atmosferici.

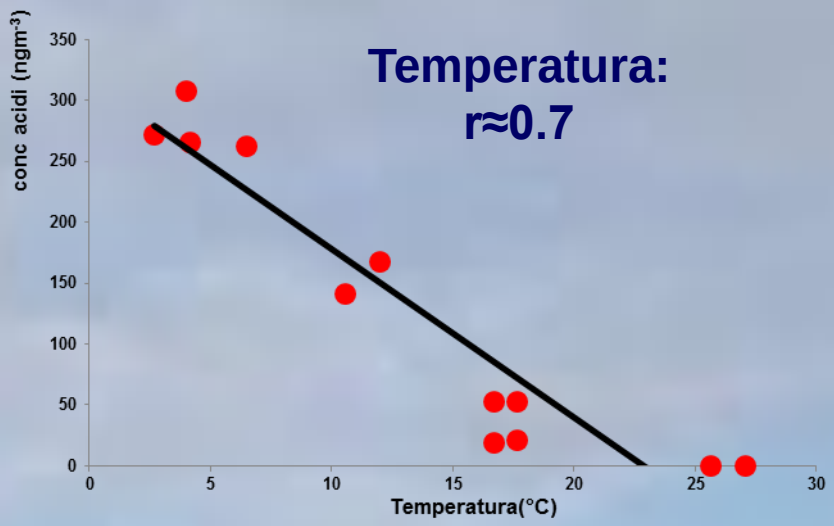
Confronto con i dati di letteratura

Site	Total acids (ng m^{-3})	Season	References
Bologna (Italy), urban	167 266	Autumn Winter	This work
San Pietro Capofiume (Italy), rural	115 278	Autumn Winter	
Montelibretti (Italy), semi-rural	111	Winter	Balducci et al.(2010)
Roma (Italy), urban	115	Winter	
Alpe san Colombano (Italy), remote	16	Winter	Perrone et al.(2012)
Oasi Bine (Italy), rural	152	Winter	
Milan (Italy), urban	240	Winter	
Melpitz (Germany), rural	34	Summer/Autumn	Van Pinxteren et al. (2007)
Philadephia (USA), urban	14 22	Winter Autumn	Li et al. (2006)
Beijing (China), urban	42 16	Autumn Winter	Huang et al. (2006)
Algiers (Algeria), urban	118 193	Autumn Winter	Ladji et al. (2009)
Algiers (Algeria), suburban	63 93	Autumn	
Tokio (Japan), urban	438	Winter	Kawamura et al. (2005)
Beijing (China), urban	269 231	Autumn Winter	Huang et al. (2005)
Hong Kong, urban	858	Winter	Ho et al. (2006)
Nanjing (China), urban	506	Autumn	Wang et al. (2011)
Shenzhen (China), urban	35 31	Autumn Winter	Huang et al. (2012)
Vavihill (Sweden), background	33	One year	Hyder et al. (2012)
Hong Kong, urban	644	Winter	Ho et al. (2011)
Hong Kong, rural	656	Winter	
Guangzhou (China), urban	384	Winter	
Zhaoqing (China), semirural	490	Winter	

Effetto delle condizioni metereologiche



Altezza strato di rimescolamento: r≈0.7

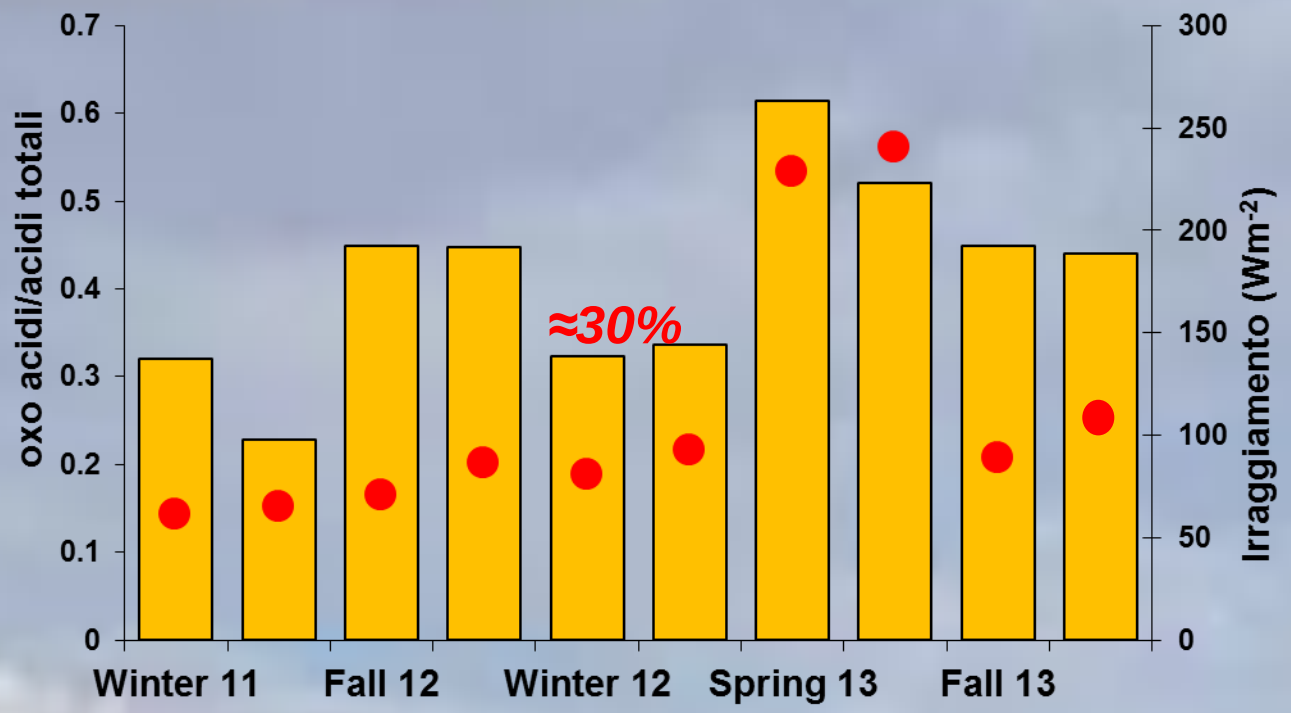


Temperatura: r≈0.7

La stagnazione atmosferica in **inverno** accumula i precursori e promuove SOA.

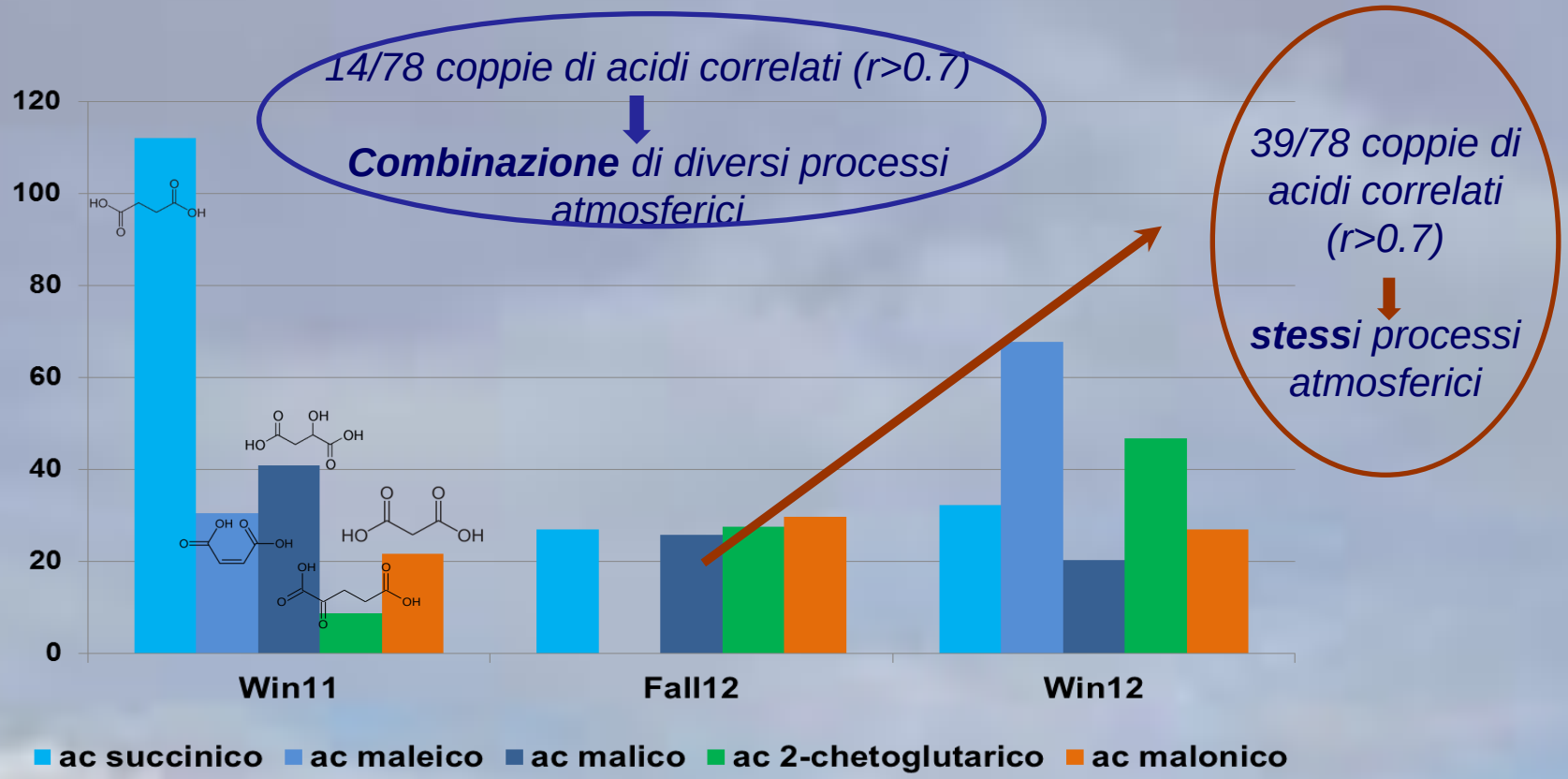
Maggiori emissioni in **inverno** dovute al riscaldamento domestico.

Contributo dei processi di fotossidazione



Il contributo dei processi di **fotossidazione** può essere stimato dalla frazione di poli/idrossi acidi: è correlabile con l'intensità dell'**irragiamento** solare.

Acidi dicarbossilici più abbondanti



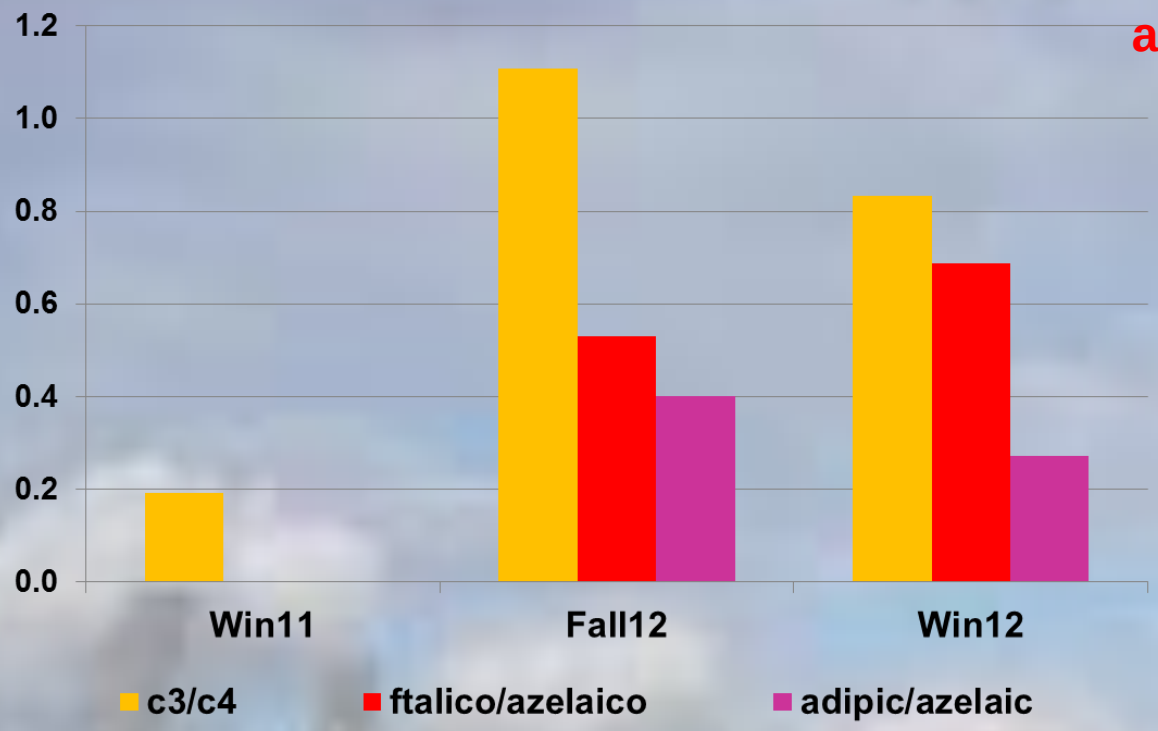
Emissioni dirette da sorgenti di combustione idrocarburi: veicoli, produzione di energia, riscaldamento;

Fotoossidazione atmosferica di precursori **antropogenici** (idrocarburi, PAHs) e **biogenici** (cere).

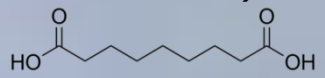
Studio dei rapporti diagnostici tra acidi carbossilici

Rapporto diagnostico **C3/C4**≈ 0.2-1

Maggior contributo di emissioni **primarie** vs. SOA



Fotoossidazione di **precursori biogenici** (ac azelaico) o **antropogenici**

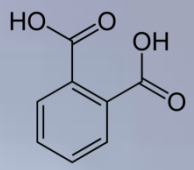


ftalico/C9
≈ 0.6-1.6

adipico/C9
≈ 0.3-0.6

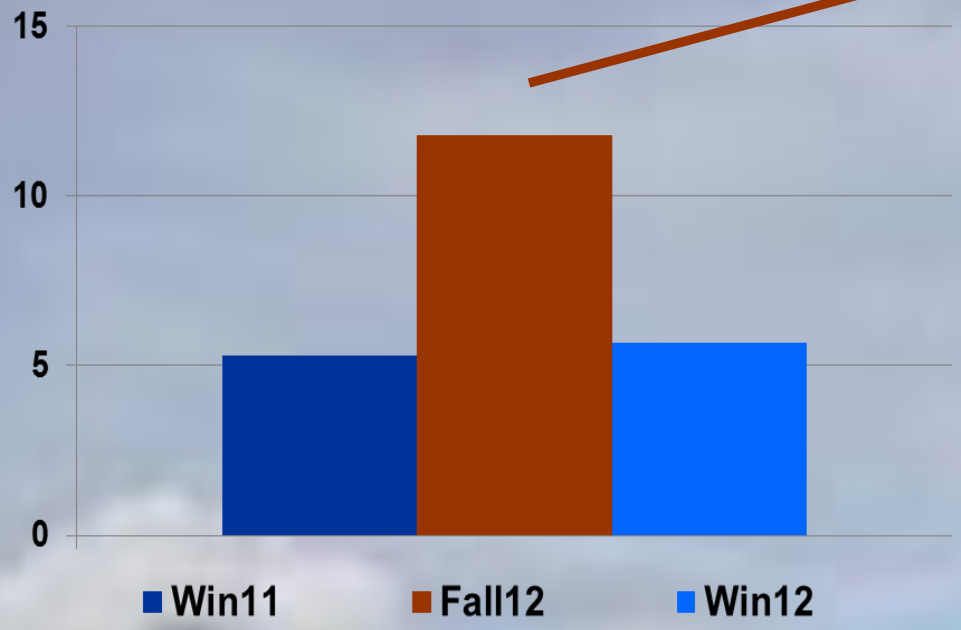
maggior contributo
di precursori **antropogenici**

Acido Ftalico:



Emissioni dirette: combustione di biomasse e traffico

Fotossidazione atmosferica di precursori antropogenici (naftalene, IPA, ftalati)



Correlato con C4-C9 (r>0.7)

Fotossidazione

Correlato con C4 (r≈0.8), poco con C6-C9 (r<0,6)

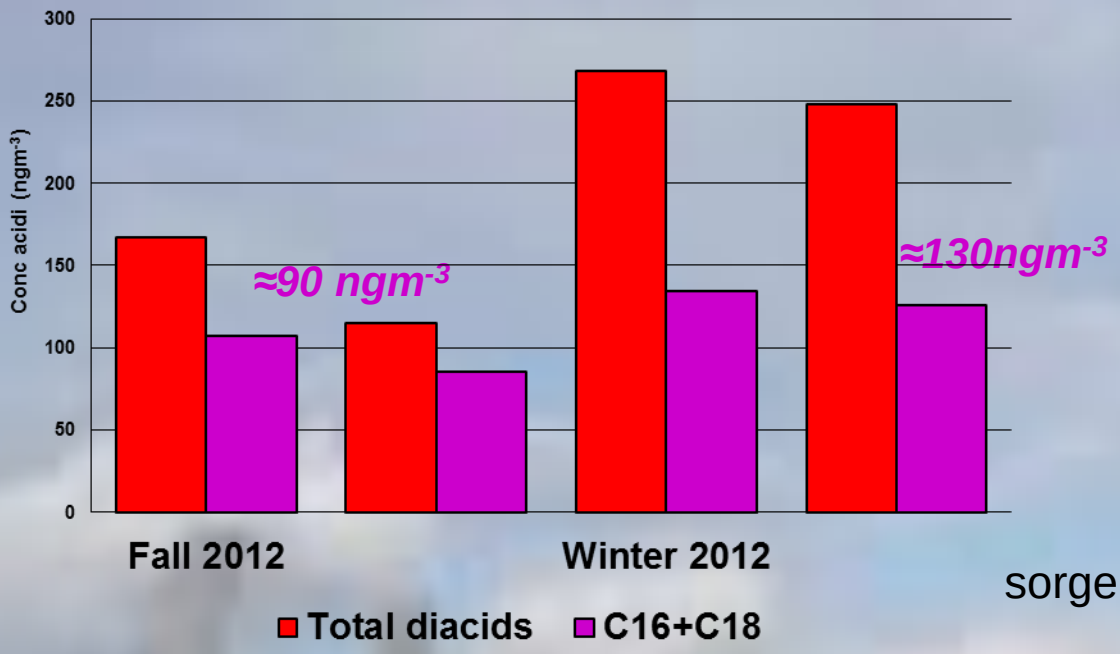
***Combinazione** di diversi processi atmosferici*

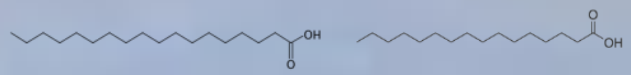
Acidi grassi: palmitico e stearico

Gli acidi grassi vengono immessi nell'atmosfera da sorgenti:
biogeniche: cere delle piante (C>n-C22), microrganismi, funghi e batteri;
antropogeniche (C>n-C22): raffinazione del petrolio, combustione nei motori diesel e benzina, combustione del carbone e della legna.

Ottima **correlazione** (r≈0.93) con acidi totali

Contributo significativo di **sorgenti primarie**





il rapporto **C18/C16 diagnostico** dell'origine biogenica o antropogenica del particolato

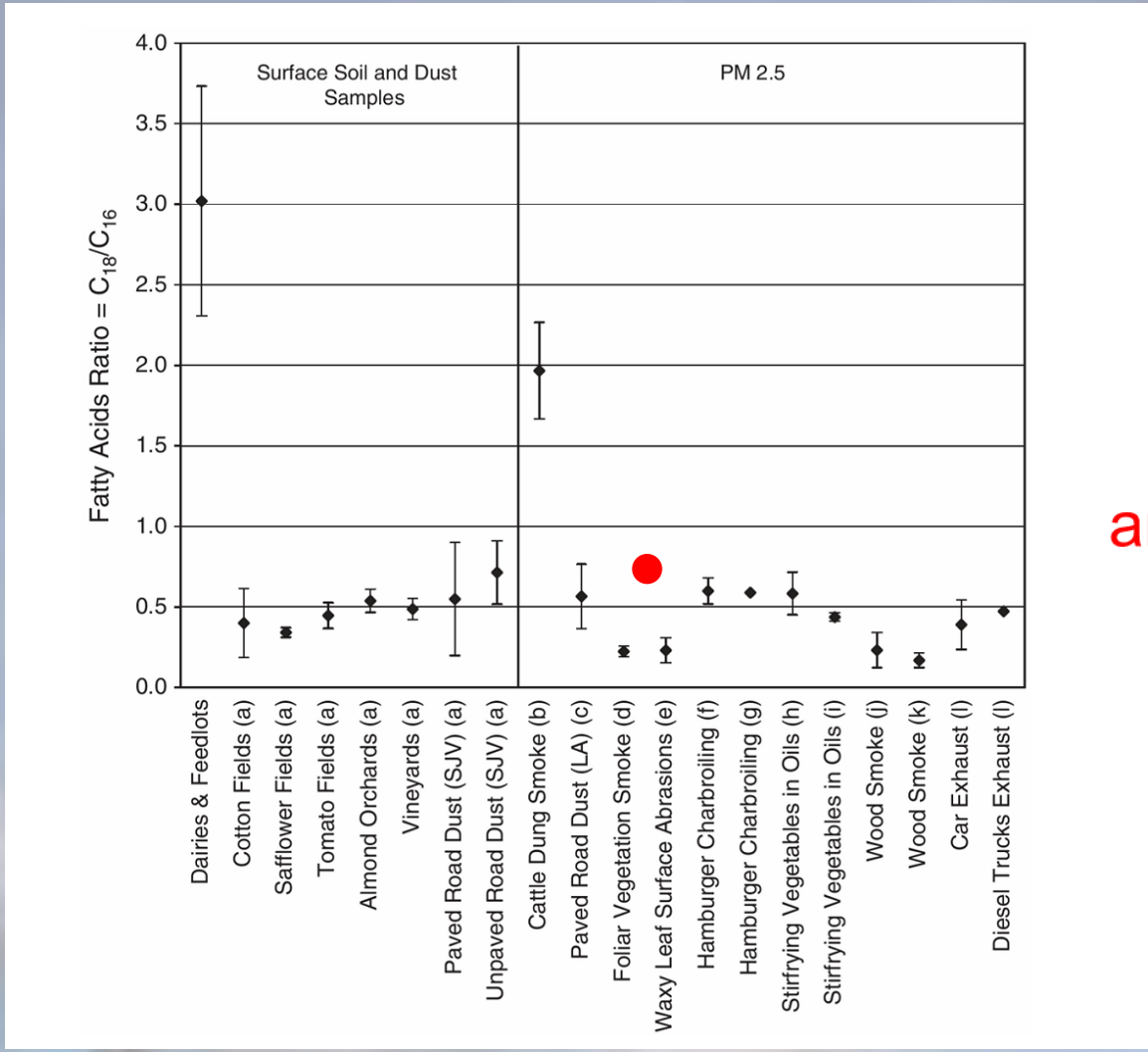
C18/C16=0.6

sorgenti **antropiche**

Rogge W. F., Medeiros P. M., Simoneit B. R. T., 2006, Atmospheric Environment, vol. 40, n.1 , 27-49

Marker primari: acidi grassi

il rapporto C18/C16 (acido stearico su acido palmitico), è diagnostico dell'origine biogenica o antropogenica del particolato

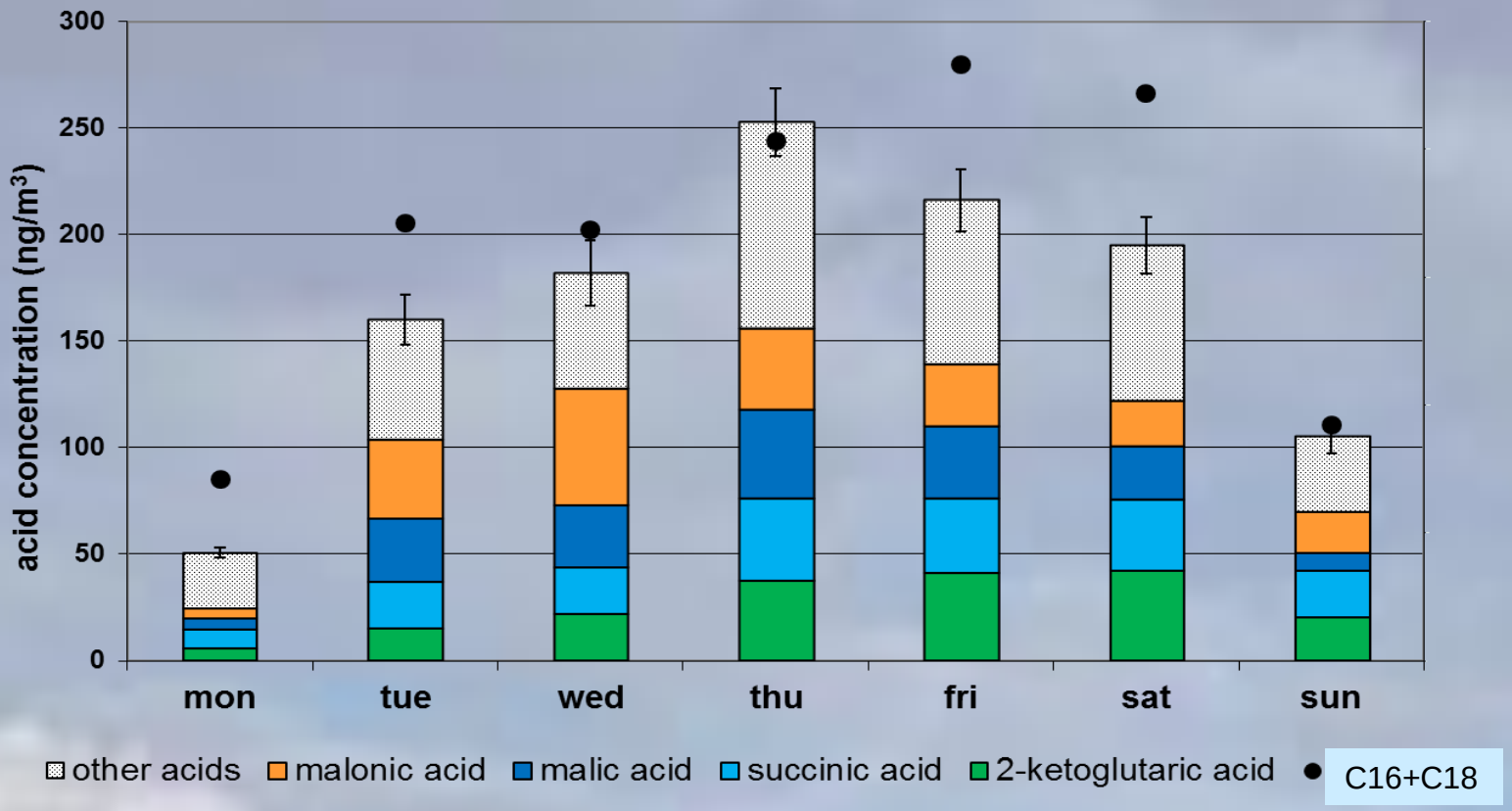


C18/C16≈ 0.65

Sorgenti antropogeniche

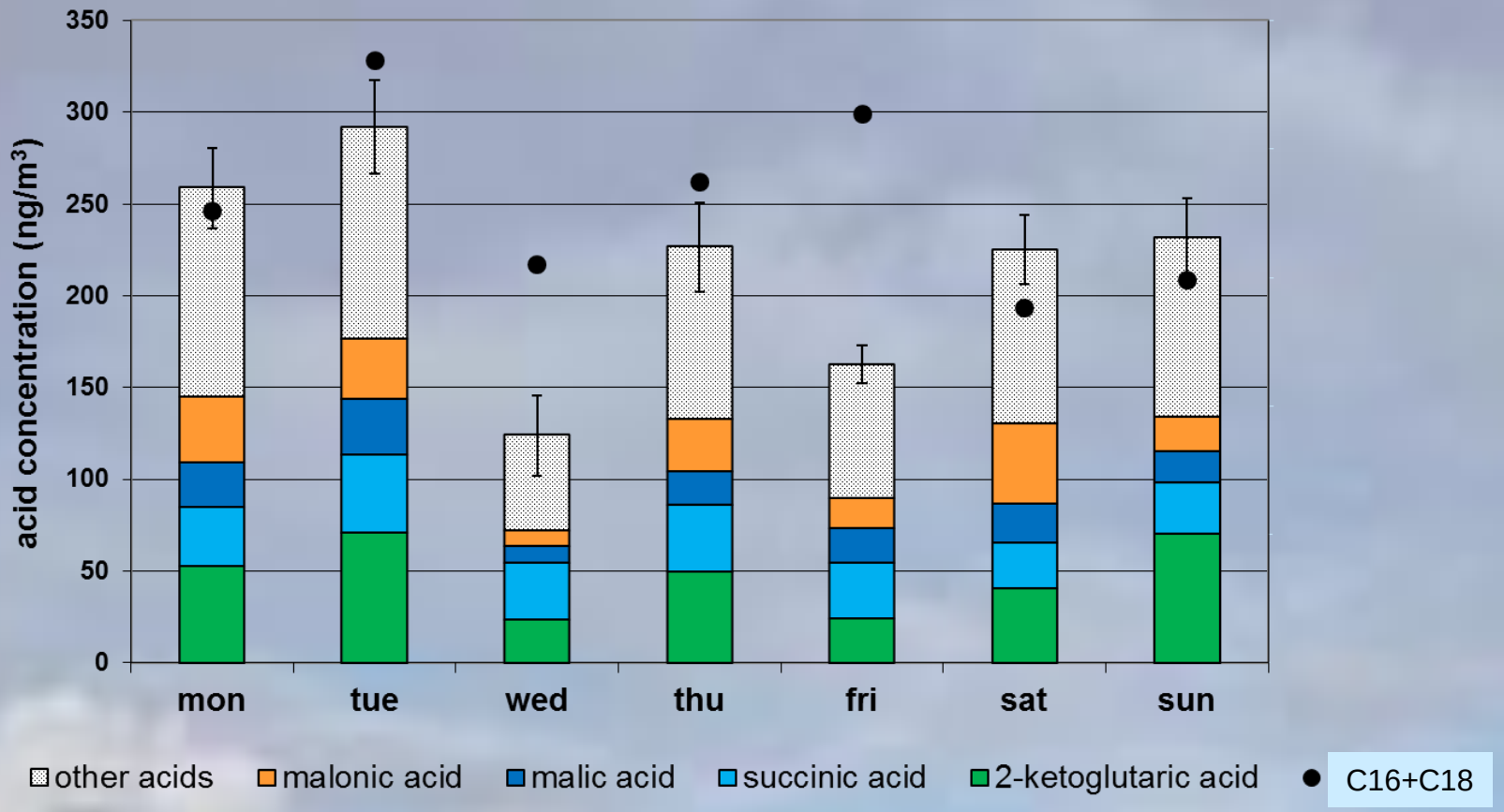
Rogge W. F., Medeiros P. M., Simoneit B. R. T., 2006, Atmospheric Environment, vol. 40, n.1 , 27-49

Andamento settimanale in autunno



E' evidente **trend settimanale** con massimo il venerdì: è prevalente il contributo del **traffico**

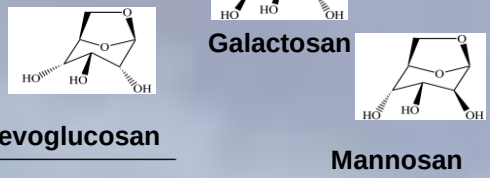
Andamento settimanale in inverno

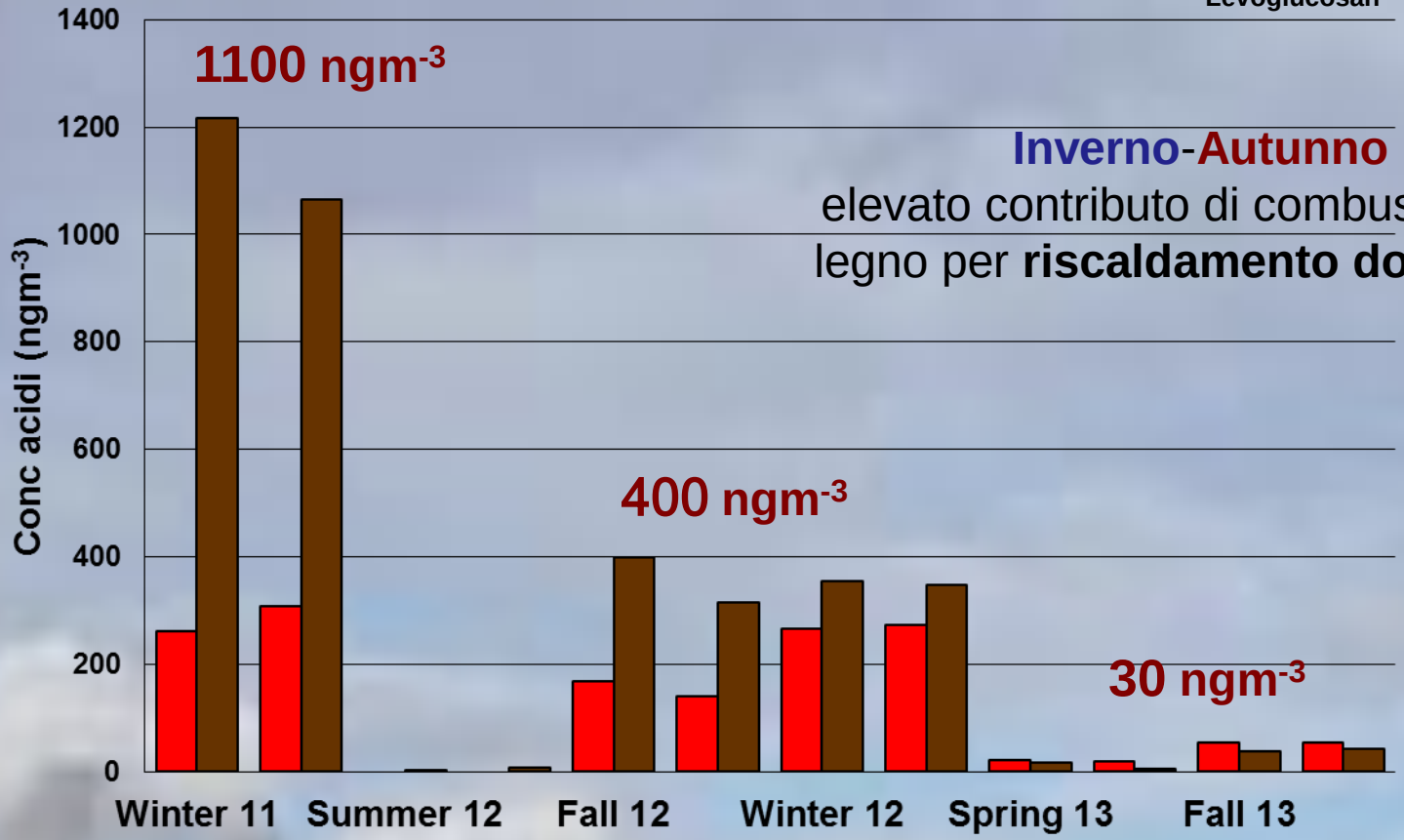


E' presente un andamento **casuale** durante la settimana: è prevalente il contributo del **riscaldamento domestico**

Anidrozuccheri: combustione di biomasse

Marker specifi di emissioni prodotti dalla pirolisi della cellulosa

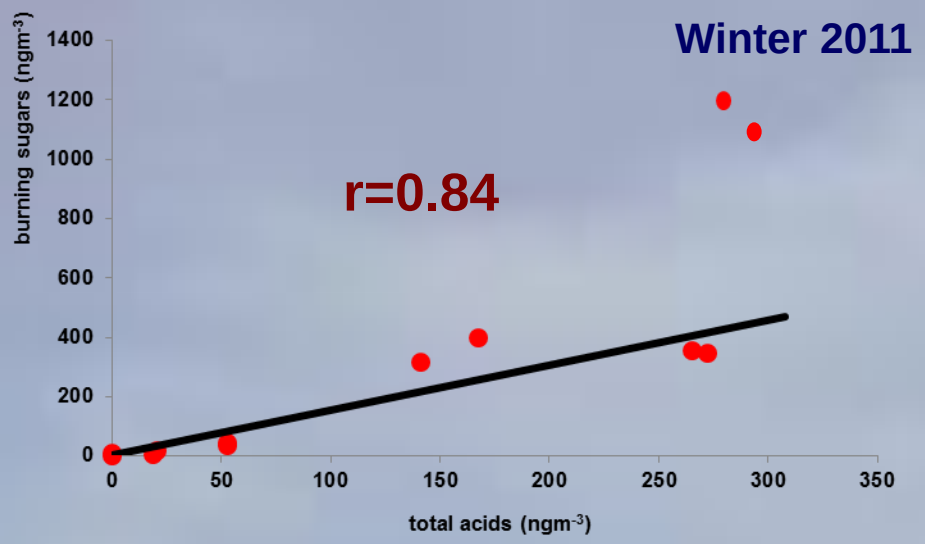




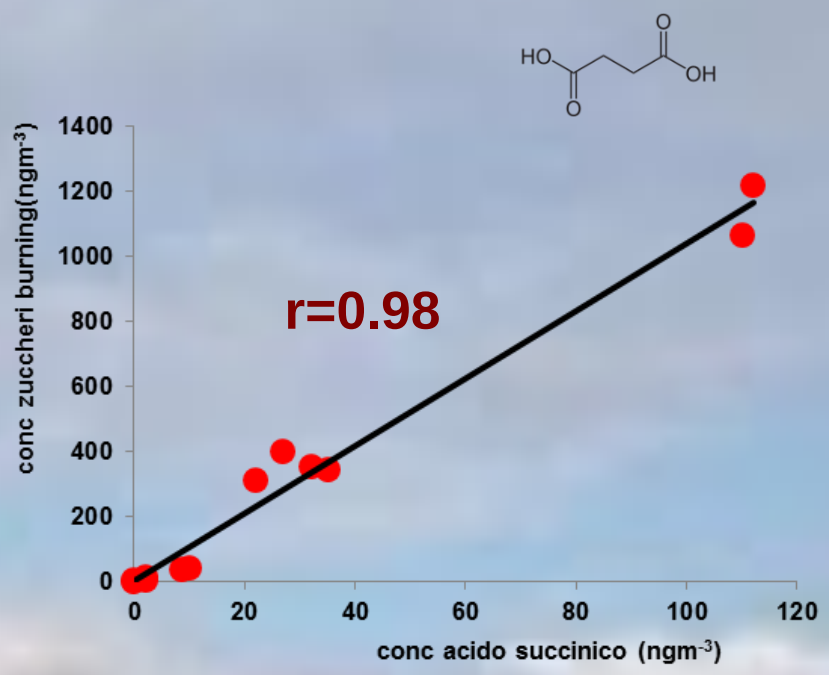
Inverno-Autunno
elevato contributo di combustione del legno per **riscaldamento domestico**

M.G. Perrone, Science of the Total Environment 414 (2012) 343–355.

Buona correlazione tra acidi dicarbossilici e zuccheri: alti livelli di acidi carbossilici sono emessi dalla **combustione del legno**



Acido succinico generato da combustione del legno



L. Yang, Atmospheric Environment 78 (2013) 211-218; A.I. Alvo, Atmospheric Research 120–121 (2013) 1–28.

Conclusioni

La caratterizzazione degli acidi carbossilici fornisce importanti informazioni sull'origine ed i processi della componente organica del PM.

Campagne intensive di monitoraggio in Emilia Romagna

- Netto **andamento stagionale** con concentrazioni più elevate (≈ 6 volte) in inverno:
  - condizioni atmosferiche,
  - maggiori emissioni nelle stagioni fredde, in particolare da combustione di legna.
- **Processi di fotossidazione** contribuiscono ≈30% anche nelle stagioni fredde.
- **Caratteristiche omogenee** di sorgenti di emissione e processi atmosferici nella regione.

Acknowledgements

Laboratory of Analytical Chemistry
Department of Chemistry,
University of Ferrara

E. De Ponti, J. Kaipainen (Helsinki University) master students

The Emilia Romagna Regional Environmental Protection Agency (ARPAER, SUPERSITO project) for funding and providing the PM samples.