

L'AEROSOL ORGANICO FINE NELL'AREA URBANA DI BOLOGNA

NELL'AMBITO DEL PROGETTO SUPERSITO SONO STATE EFFETTUATE MISURE SUL PARTICOLATO MAGGIORMENTE DETTAGLIATE RISPETTO A QUELLE DI ROUTINE, PER COMPLETARE L'INFORMAZIONE SULLA COMPOSIZIONE CHIMICA DELL'AEROSOL ATMOSFERICO. I PRIMI RISULTATI DELLE CAMPAGNE INTENSIVE.

Il materiale particellare sospeso in atmosfera riduce la visibilità, ha effetti sulla salute umana, produce danni a materiali e vegetazione e ha effetti sul clima sia per interazione diretta con la radiazione atmosferica, sia attraverso la modificazione delle proprietà microfisiche delle nubi. Mentre la composizione e le proprietà dell'aerosol inorganico sono relativamente ben conosciute, la frazione organica è composta da centinaia di specie, molte delle quali non identificate. L'aerosol organico ha infatti molteplici fonti, sia antropiche che biogeniche, le quali possono emettere sostanze già in fase solida, ma anche in fase gas. La semi-volatilità di molti di questi composti organici precursori in fase gas li rende infine disponibili al trasporto in atmosfera e alla successiva loro trasformazione in fase aerosol mediante meccanismi chimici, alcuni dei quali ancora sconosciuti.

L'obiettivo della linea progettuale 3 del progetto Supersito è quindi effettuare misure di specie chimiche su PM_x (50 nm < x < 10 μm) maggiormente dettagliate rispetto alle misure di routine, con una alta risoluzione temporale, in diverse condizioni meteorologiche dell'anno, al fine di completare l'informazione sulla composizione chimica dell'aerosol atmosferico, soprattutto organico, sia primario che secondario. Il programma di misure intensive della durata di tre anni si conclude nella tarda primavera del 2014 e si focalizza su 3 aree di indagine: un sito di fondo urbano nella area bolognese, un sito di fondo rurale (stazione meteorologica di San Pietro Capofiume) e un sito di fondo remoto (base meteorologica dell'aeronautica militare di monte Cimone). Il confronto fra il sito urbano e quello rurale permetteranno di discriminare le dinamiche di evoluzione della composizione del particolato legate all'area urbana da quelle associate a un trasporto a più larga scala, mentre le indagini al monte Cimone consentiranno

di valutare la composizione del PM in relazione alle dinamiche dello strato limite planetario e al trasporto delle masse d'aria a mesoscala. Le misure intensive si concentrano prevalentemente sullo studio della composizione organica del PM, in particolare vengono analizzati i composti organici polari, apolari, composti ionici nel PM_{2.5} e ioni, carbonio totale e organico solubile nelle frazioni dimensionali 0.05, 0.14, 0.42, 1.2, 3.5 e 10 μm per mezzo di impattori inerziali. Il progetto si avvale inoltre di strumentazione on-line (*High Resolution - Time of Flight - Aerosol Mass Spectrometer*, HR-ToF-AMS) che fornisce in tempo reale la concentrazione e la distribuzione dimensionale dei maggiori costituenti chimici del PM₁ non refrattario con risoluzione temporale di qualche minuto. L'integrazione dei dati derivanti dalle tecniche di spettrometria magnetica nucleare (NMR) e spettrometria di massa sul PM₁, sottoposte ad analisi multivariata, come la *Positive Matrix Factorization* (PMF), consente di effettuare quello che viene definito "source apportionment", ossia la valutazione del contributo delle principali fonti di emissione e delle reazioni che avvengono in atmosfera alla massa del particolato. Alcune elaborazioni eseguite nel sito di fondo urbano hanno portato a una prima stima del contributo delle emissioni da combustione del legno e più

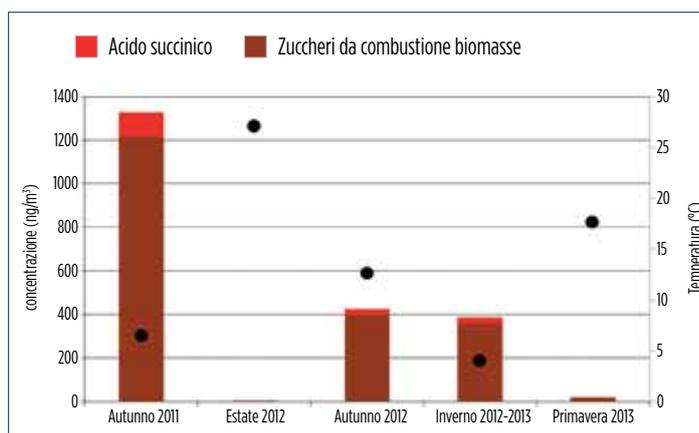
in generale delle biomasse, al PM₁. Dai dati - ancora non definitivi - derivanti da 5 campagne di misura della durata ognuna di 20 giorni, si è valutato che i maggiori costituenti del PM₁ sono i nitrati e la frazione organica che, rispetto al totale della massa di PM₁, varia da circa 30% (autunno 2012) a circa 60% (estate 2012).

I primi risultati, che andranno convalidati integrando altre informazioni, permettono inoltre l'identificazione di alcune fonti di emissioni della frazione organica del PM₁:

- una frazione derivante dalla combustione delle biomasse vede un contributo notevole soprattutto nelle stagioni fredde (35-45%), confermando come tale sistema di riscaldamento sia un'importante fonte di aerosol. L'andamento giornaliero della concentrazione attribuita a tale fonte presenta valori più alti nelle ore serali, periodo in cui si può supporre essere maggiormente utilizzata la legna come fonte di riscaldamento. Una seconda frazione di aerosol organico del PM₁ sembra attribuibile a una origine primaria con un apporto di circa 10-20%. L'andamento della concentrazione che presenta valori massimi nelle ore di massimo traffico diurno e serale sembra confermare l'ipotesi antropica
- una frazione significativa della massa di aerosol organico è attribuibile all'aerosol

FIG. 1
MARKER DI
COMBUSTIONE E
FOTOSSIDAZIONE

Andamento stagionale delle concentrazioni di anidrozuccheri come marker di combustione di biomasse e di acido succinico come marker di processi di fotossidazione nell'atmosfera. I punti indicano i valori medi stagionali delle temperature (asse di destra).



organico maggiormente ossigenato, presumibilmente di origine secondaria o processato in atmosfera. Il suo contributo può raggiungere valori anche superiori al 50%, soprattutto nelle stagioni più calde in cui i processi fotochimici sono particolarmente intensi.

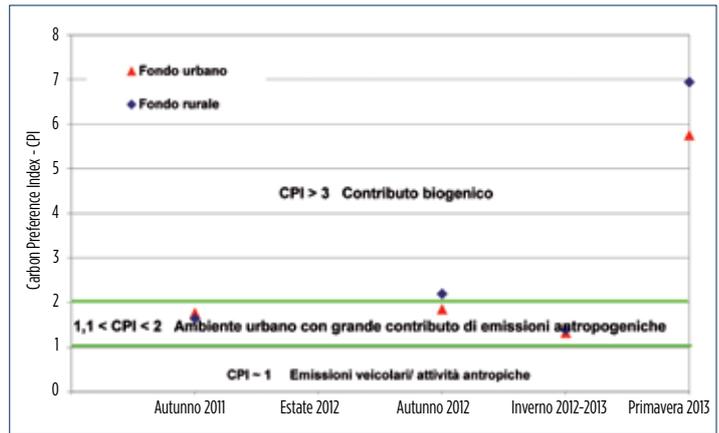
Risultati molto simili sono stati ottenuti anche dalla caratterizzazione chimica dei composti organici polari presenti nel PM_{2.5}, in particolare zuccheri e acidi carbossilici, in quanto importanti traccianti molecolari che forniscono interessanti informazioni sull'origine e sul destino del PM.

Alcuni anidrozuccheri, levoglucosano (L), mannosano (M) e galattosano (G) sono riconosciuti come *marker* specifici di combustione delle biomasse, poiché prodotti da alterazione termica della cellulosa. I dati preliminari mostrano che la combustione di legna contribuisce in modo significativo alla composizione del PM nelle stagioni fredde (*figura 1*). Tale valutazione è supportata dalle elevate concentrazioni di anidrozuccheri misurate in autunno/inverno (PM primario) e anche da elevate concentrazioni di acidi carbossilici che possono essere prodotti direttamente dalla combustione o ottenuti dalla successiva fotossidazione nell'atmosfera di questi precursori (PM secondario, per esempio acido succinico). Infatti le concentrazioni di questi composti risultano fortemente correlate tra loro ($R^2 > 0.99$).

Sono stati anche studiati composti quali i metossofenoli, in quanto prodotti di degradazione termica della lignina presenti nel PM a livello di tracce, composti siringici (S) e vanillici (V). Specifici rapporti diagnostici tra le concentrazioni di questi traccianti molecolari, L/M, L/M+G e S/V, che

FIG. 2
INDICE CPI

Andamento dell'indice CPI (Carbon Preference Index) nel PM_{2.5} per le prime 5 campagne di misura intensive del progetto Supersito. La maggior parte dei dati nell'estate 2012 è sotto il limite di rivelabilità, ciò non ha permesso il calcolo del Cpi.



permettono di individuare il tipo di biomassa sottoposta a combustione, per esempio legni duri (angiosperme quali quercia, noce, faggio) o teneri (conifere) o erba e/o sterpaglie, sono stati indagati. I dati preliminari indicano il contributo prevalente di combustione di legna nel periodo invernale, anche se non è possibile distinguere in modo univoco tra legni teneri e duri, e di erba e sterpaglie nei periodi primavera/estate. Lo studio dettagliato della distribuzione degli acidi carbossilici nel PM mostra che nelle stagioni più calde, caratterizzate da un maggior irraggiamento solare, è maggiore la frazione di composti di origine secondaria prodotti dall'ossidazione di precursori antropogenici e biogenici. Infine l'analisi della distribuzione degli zuccheri nel PM mostra la prevalenza di zuccheri primari (biozuccheri) prodotti dall'attività di microrganismi, piante e animali nelle stagioni con temperature estive/primaverili, caratterizzate da un'intensa attività biogenica. Parallelamente, la composizione degli alcani lineari mostra la distribuzione tipica del particolato di

origine biogenica, cioè un valore elevato di *Carbon Preference Index* (CPI), indicatore di attività primaria biogenica o antropogenica. Nelle stagioni più fredde, invece, i valori del CPI scendono a valori compresi fra 1 e 2, assegnando il contributo degli alcani ad attività miste antropiche e biogeniche (*figura 2*).

Tali valutazioni sembrano convergere sia per il sito rurale che per quello di area urbana, indicando come questi processi sia primari che secondari presentino un impatto uniformemente distribuito nella regione considerata.

Silvia Ferrari¹, Maria Chiara Pietrogrande², Stefania Gilardoni³, Claudio Maccone¹, Giulia Bertacci⁴

1. Arpa Emilia-Romagna
2. Università di Ferrara
3. Isac-Cnr
4. Università di Bologna

Hanno collaborato: P. Casali, V. Poluzzi, I. Ricciardelli, F. Scotto, A. Trentini, P. Ugolini (Arpa Emilia-Romagna), D. Bacco, M. Visentin (Università di Ferrara), M.C. Facchini, M.Rinaldi (Isac-Cnr).

