


SOCIETÀ ITALIANA
DI AEROSOL
IAS
ITALIAN AEROSOL
SOCIETY

ARPA
umbria
agenzia regionale per la protezione ambientale




QUINTO CONVEGNO NAZIONALE
SUL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Perugia 16/18 maggio 2012



Marker molecolari e stima delle sorgenti di PM_{2.5} in 3 siti del nord Italia mediante modello recettore CMB



2012

M.G. Perrone, B. Larsen, L. Ferrero, G. Sangiorgi, G. De Gennaro, R. Udisti, R. Zangrando, A. Gambaro, E. Bolzacchini

Dipartimento di Scienze dell' Ambiente e del Territorio, Università di Milano-Bicocca

AREA DI STUDIO

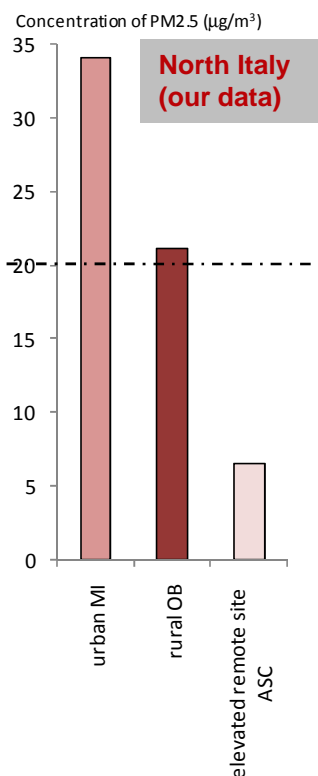
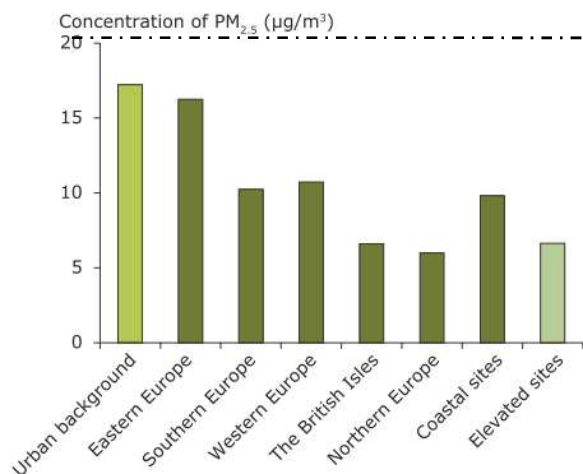
Nord Italia

- Sito urbano: **Milano - MI**
- Sito rurale: **Oasi Le Bine - OB**
- Sito remoto: **Alpe S. Colombano - ASC**



PM2.5, anno 2008

Europe

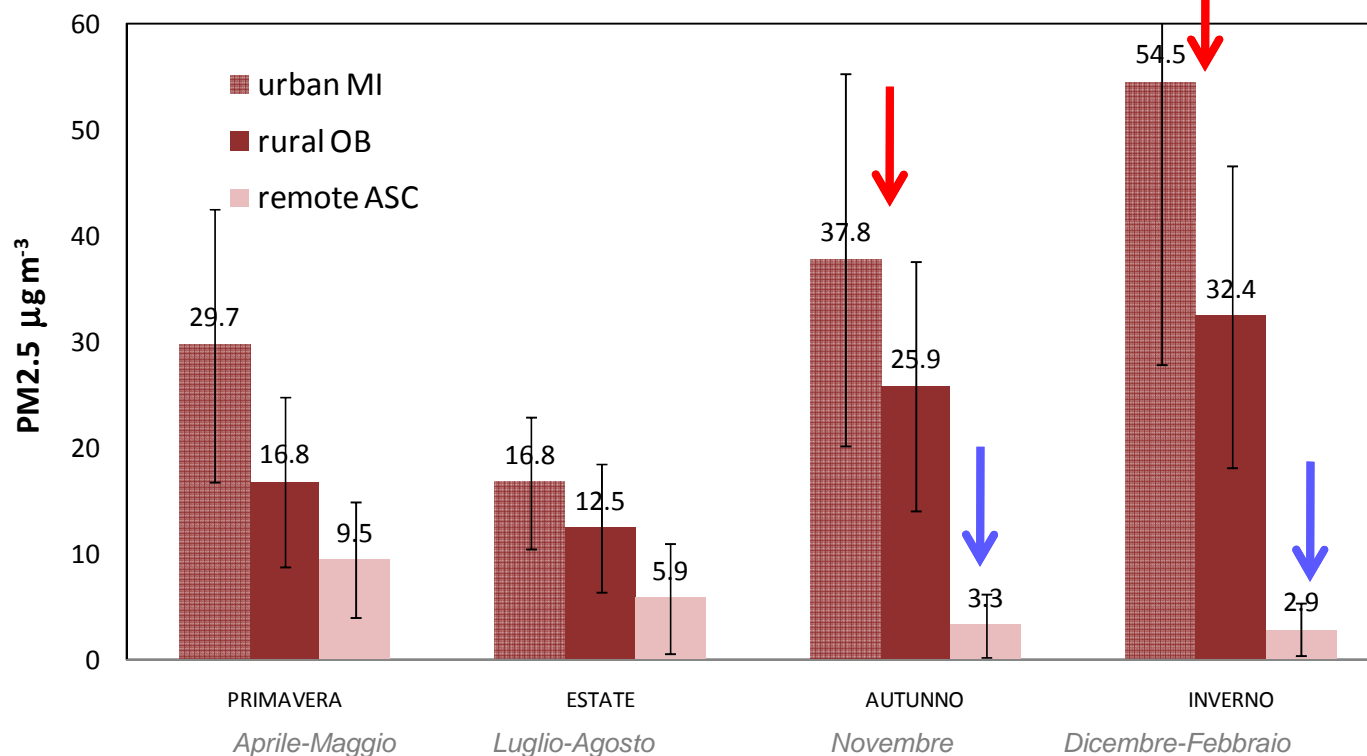
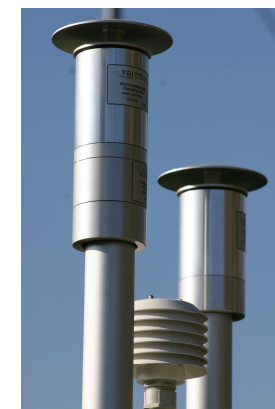


	urban	rural	elevated remote
	Milan	Oasi Le Bine	Alpe San Colombano
site	MI	OB	ASC
year	2008	2008	2007-2008
n° samples	332	241	272
mean	34.1	21.2	6.6
SD	1.5	0.9	0.3
5th percentile	9.5	6.2	0.9
25th percentile	16.5	12.1	2.8
50th percentile	28.1	19.9	6.2
75th percentile	44.9	27.0	8.5

CAMPAGNE DI MISURA

Campionamento PM2.5 (PM10, PM1)

Periodo: 3 anni (2006-2009)



CARATTERIZZAZIONE CHIMICA PM_{2.5}

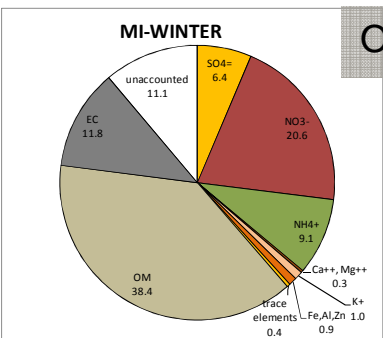
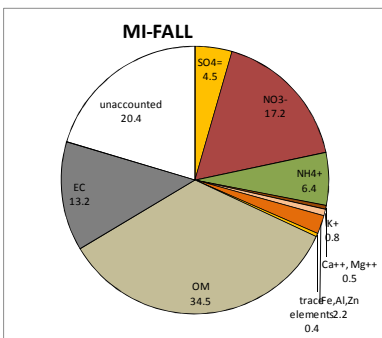
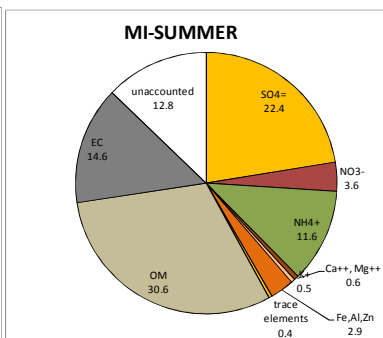
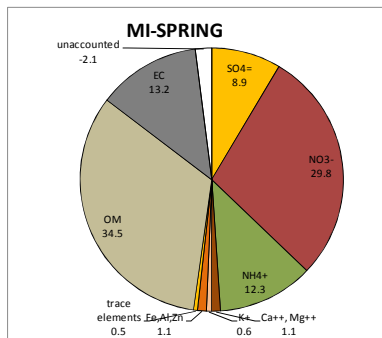
- ioni inorganici (IC)
- OE/EC (TOT)
- elementi (ICP-ottico)

composti organici:

- levoglucosano (HPLC-MS)
- idrocarburi policiclici aromatici IPA (GC-MS)
- alcani lineari C₂₀-C₃₂ (GC-MS)
- acidi mono e dicarbossilici C₂-C₅ (IC)

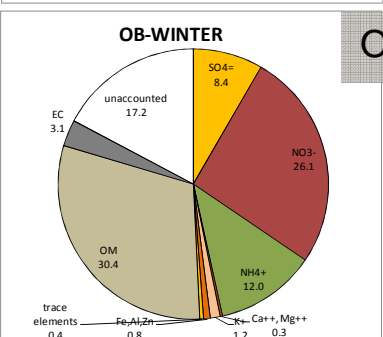
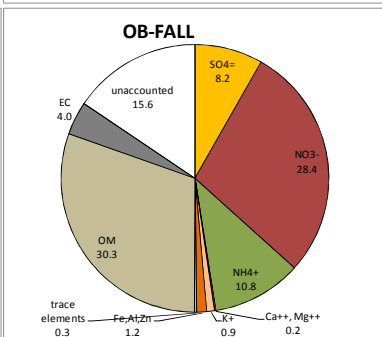
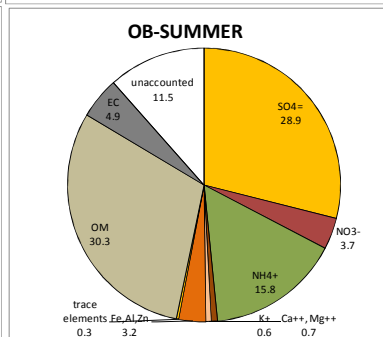
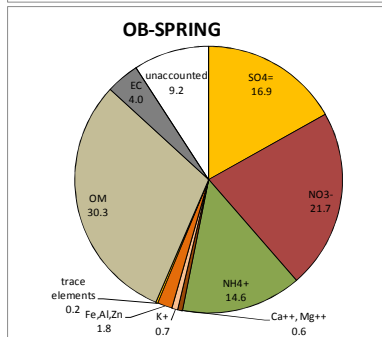
COMPOSIZIONE CHIMICA STAGIONALE PM_{2.5}

urban



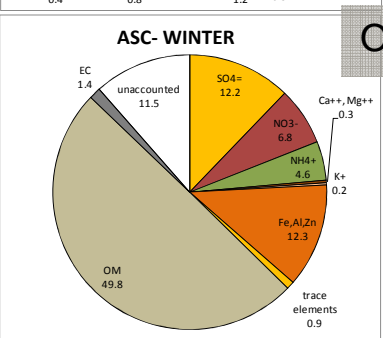
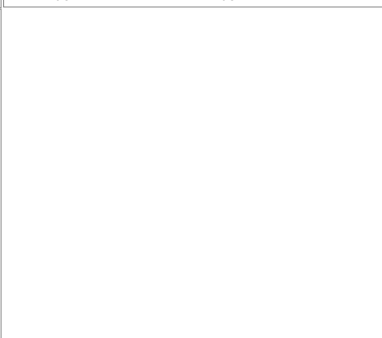
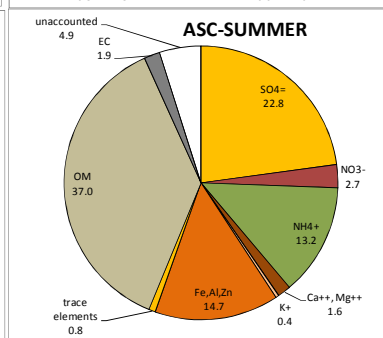
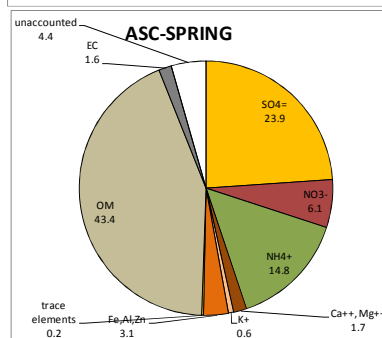
OM (OC × 1.6)

rural



OM (OC × 1.8)

remote



OM (OC × 2.1)

estate: 20-25% SO₄⁼

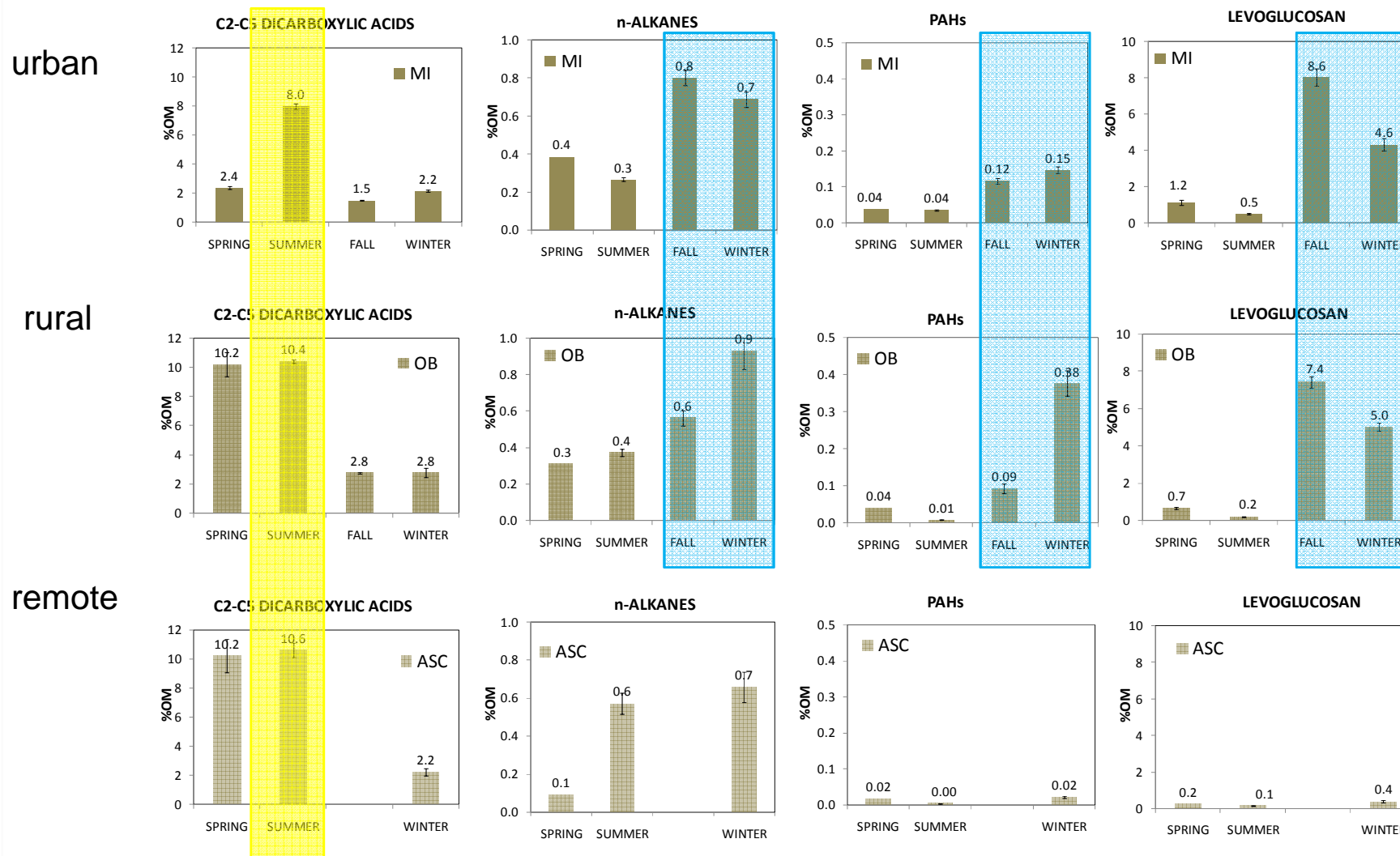
inverno: MI e OB: 20% NO₃⁻

OM = 20-30% MI e OB; ~ 50% ASC inverno

SPECIAZIONE CHIMICA STAGIONALE OM(PM_{2.5})

Alte
concentrazioni
estive

Alte
concentrazioni
invernali



STUDIO DELLE SORGENTI CON MODELLO RECETTORE

- Stima del **contributo stagionale delle sorgenti alle concentrazioni di OC e PM2.5** ($\mu\text{g m}^{-3}$ e %)
- Modello recettore **Chemical Mass Balance CMB**

Equazione generale

$$C_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} s_j$$

Concentrazione atmosferica composto-tracer i

Abbondanza relativa del composto-tracer nel profilo di sorgente (es. tracer/OC o tracer/PM2.5)

Contributo della sorgente alla concentrazione totale di OC o PM2.5

Modello recettore Chemical Mass Balance CMB (EPA CMB8.2)

Effective variance least squares EVLS solution:

$$\min(Q^2) = \min\left(\frac{R^2}{U^2}\right) = \min \sum_i \left[\frac{\left(C_i - \sum_{j=1}^m a_{ij} s_j \right)^2}{\sigma_{C_i}^2 + \sum_{j=1}^m \sigma_{a_{ij}}^2 s_j^2} \right]$$

Residui R^2
Incertezze U^2
Incertezza associata alla concentrazione del composto i
Incertezza nel profilo di sorgente

misurati C_i
calcolati $\sum_{j=1}^m a_{ij} s_j$

Dati di input :

C_i concentrazione composti-tracers + σ_{C_i} incertezza associata $\Rightarrow C_i$ media stagionale $\pm U(95)$

a_{ij} profili di sorgente + $\sigma_{a_{ij}}$ incertezza associata \Rightarrow

sperimentali, da letteratura:
 $\mu\text{g tracer } i / \mu\text{g OC}$

* profili di sorgente rappresentativi delle condizioni locali del Nord Italia *Larsen BR, 2008. 5th Progress Report Collaborative Research Project for Air Pollution Reduction in Lombardia 2006-2010*

- traffico TR*
- combustione biomassa BB*
- combustione gas naturale NGC
- risospensione ROAD DUST*
- vegetazione PLANT DEBRIS

Dati di output :

S_i contributo della sorgente + σ_{S_i} incertezza stimata

Test di sensitività:

TR (2 profili) e BB (3 profili)

S_i best solution \pm SD 6 CMB solutions

TRACERS

- Composti **markers di sorgente**
- Conservazione di massa sorgente-sito recettore:
composti non reattivi, non volatili

Fitting species (tot=13):

- EC (**traffic TR**)
- Elementi: Si, Al, (**road dust RD**), Pb (**TR**), Fe (**RD e TR**)

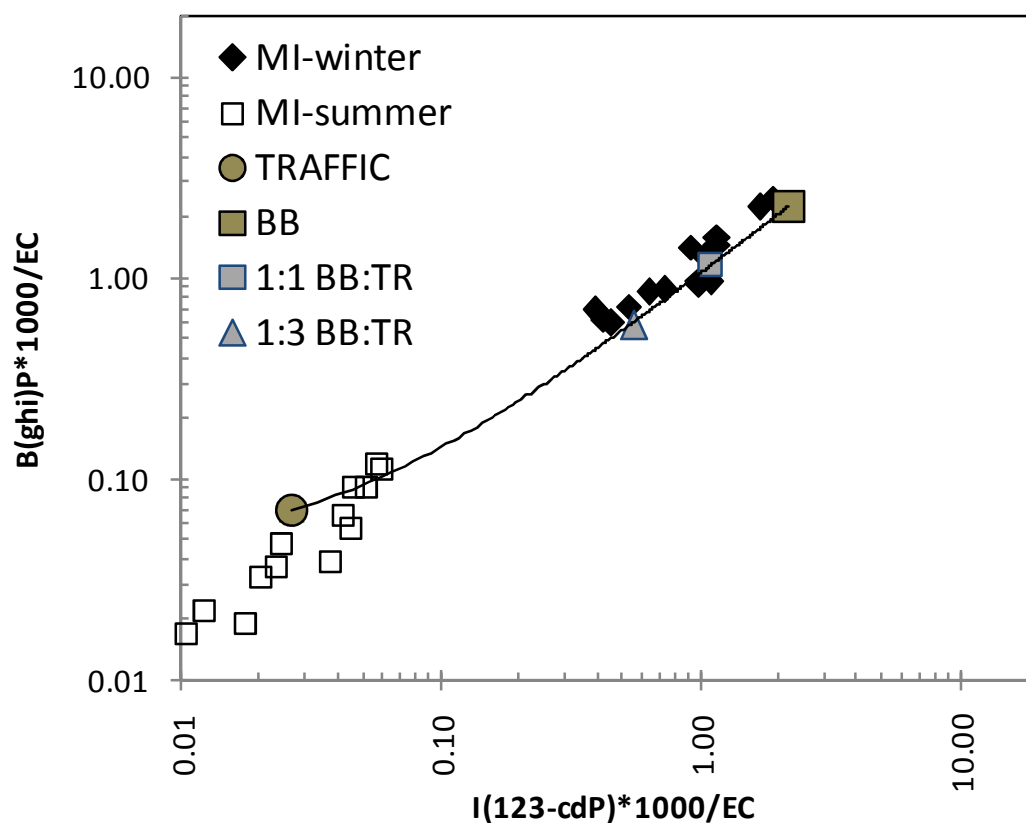
8 marker molecolari organici:

- levoglucosano (**biomass burning BB**)
- IPA (BbF, BkF, BeP, IcdP, BghiP) (**TR, BB, natural gas combustion NGC..**)
- alcani (C29,C31) (**plant debris PD**)

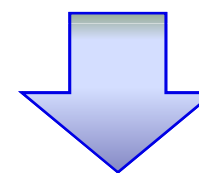
IPA

- Emessi da diverse sorgenti-processi di combustione:
es. traffico, combustione biomassa...

Ratio-ratio plot



Contributo relativo delle
due sorgenti TR e BB



**Concentrazioni IPA
invernali a Milano:
>30% da BB**

ALCANI

- Emessi da diverse sorgenti
- Profilo relativo della serie omologa C20-C32:
es. C27, C29, C31 e contributo da plant debris (PD)

Rapporti diagnostici e indici:

- CPI= carbon preference index

$$CPI = 0.5 * [(\sum_{2n+1} C_n / \sum_{2n} C_n) + (\sum_{2n+1} C_n / \sum_{2n+2} C_n)]$$

CPI=1 combustibili fossili

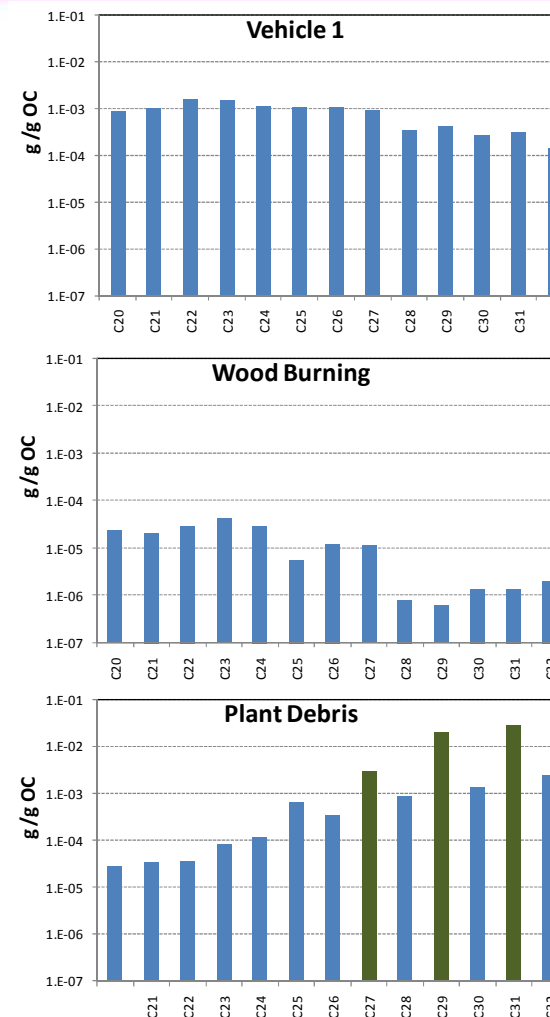
CPI>1 contributo da PD

- Wax C_n%= % n-alkanes of epicuticular waxes origin (PD)

$$Wax C_n = [C_n - 0.5 * (C_{n+1} + C_{n-1})] / C_n \times 100$$

n-alkanes homologues serie
C20-C32 in PM2.5 samples

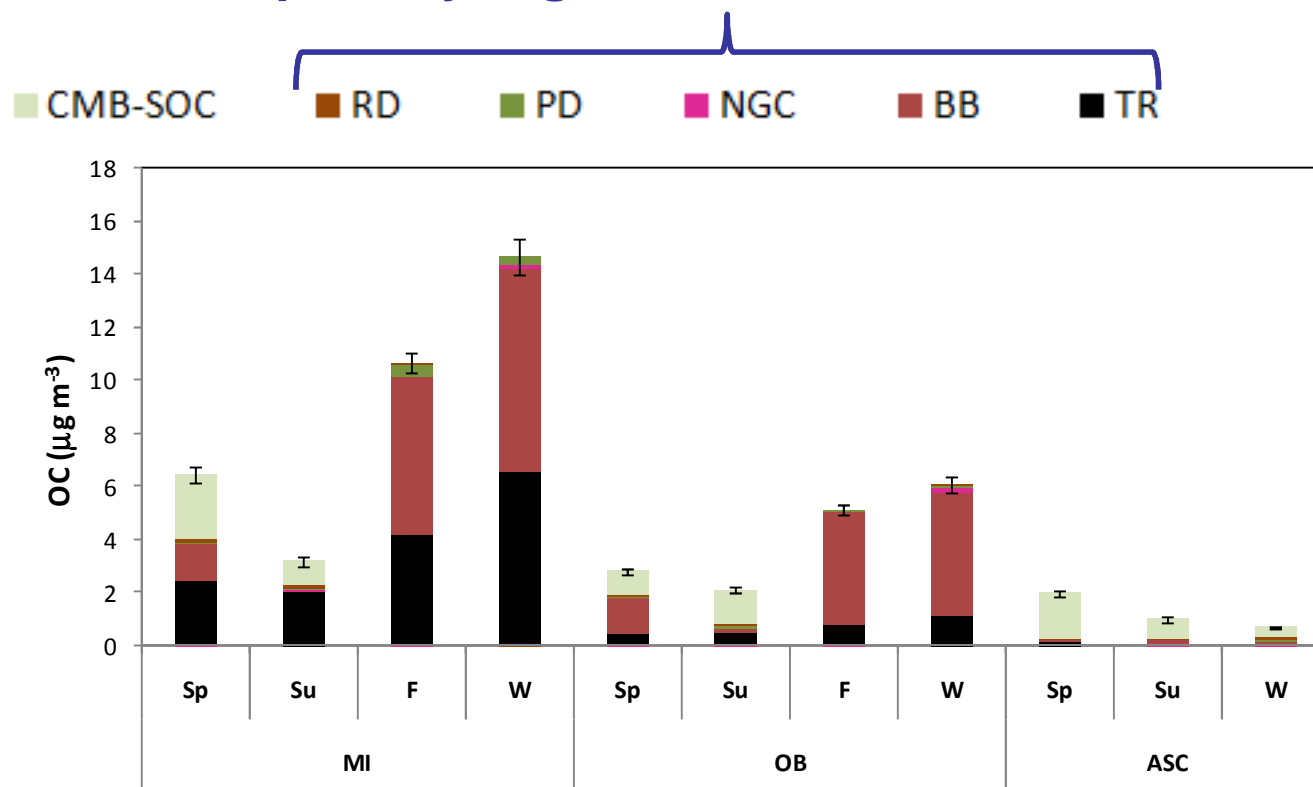
CPI	MI				OB				ASC		
	SP	SU	F	W	SP	SU	F	W	SP	SU	W
	1.4 (±0.2)	1.5 (±0.1)	1.2 (±0.1)	1.1 (±0.0)	1.4 (±0.2)	1.2 (±0.0)	1.4 (±0.1)	1.1 (±0.0)	1.2 (±0.1)	1.4 (±0.1)	0.8 (±0.0)
Wax	C21	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0
	C23	0	0	0	3	0	0	0	2	0	0
	C25	9	20	1	0	20	6	9	0	19	24
Cn%	C27	16	37	3	5	23	35	23	7	8	43
	C29	55	38	32	24	48	26	47	19	38	2
	C31	72	64	53	47	54	48	56	25	51	24



0-72% da PD

RISULTATI-CMB

- Stima del contributo delle sorgenti alle concentrazioni di OC
primary organic carbon POC : CMB-POC

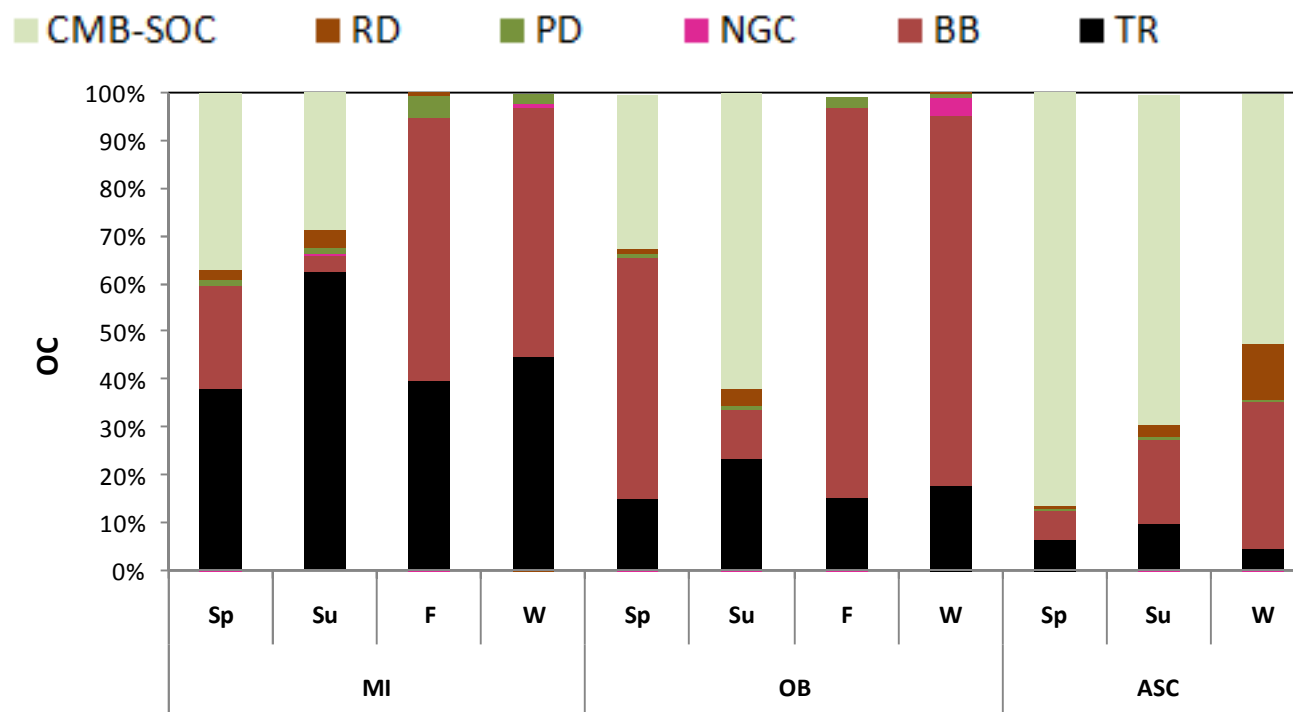


RISULTATI-CMB

- Stima del contributo delle sorgenti alle concentrazioni di OC

secondary organic carbon SOC:

$CMB-SOC = Total\ OC - CMB-POC$



MI: 40-60% [OC] da TR

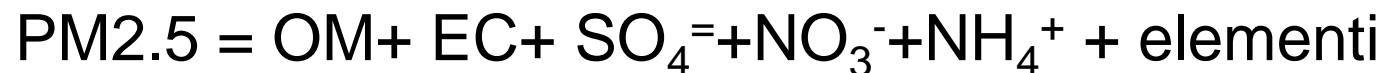
OB ~ 80% [OC] da BB in aut-inv

Il contributo delle sorgenti primarie alle [OC] è convertito in contributo alle [PM2.5]:

- Fattore di conversione OM-OC per ciascuna sorgente

OM/OC =	1.2 TR e NGC	(Aiken et al., 2008; Mohr et al., 2009)
	1.7 BB	(Puxbaum et al., 2007)
	2.0 PD	(Kunit et Puxbaum, 1996)
	1.4 RD	(Simon et al., 2011)

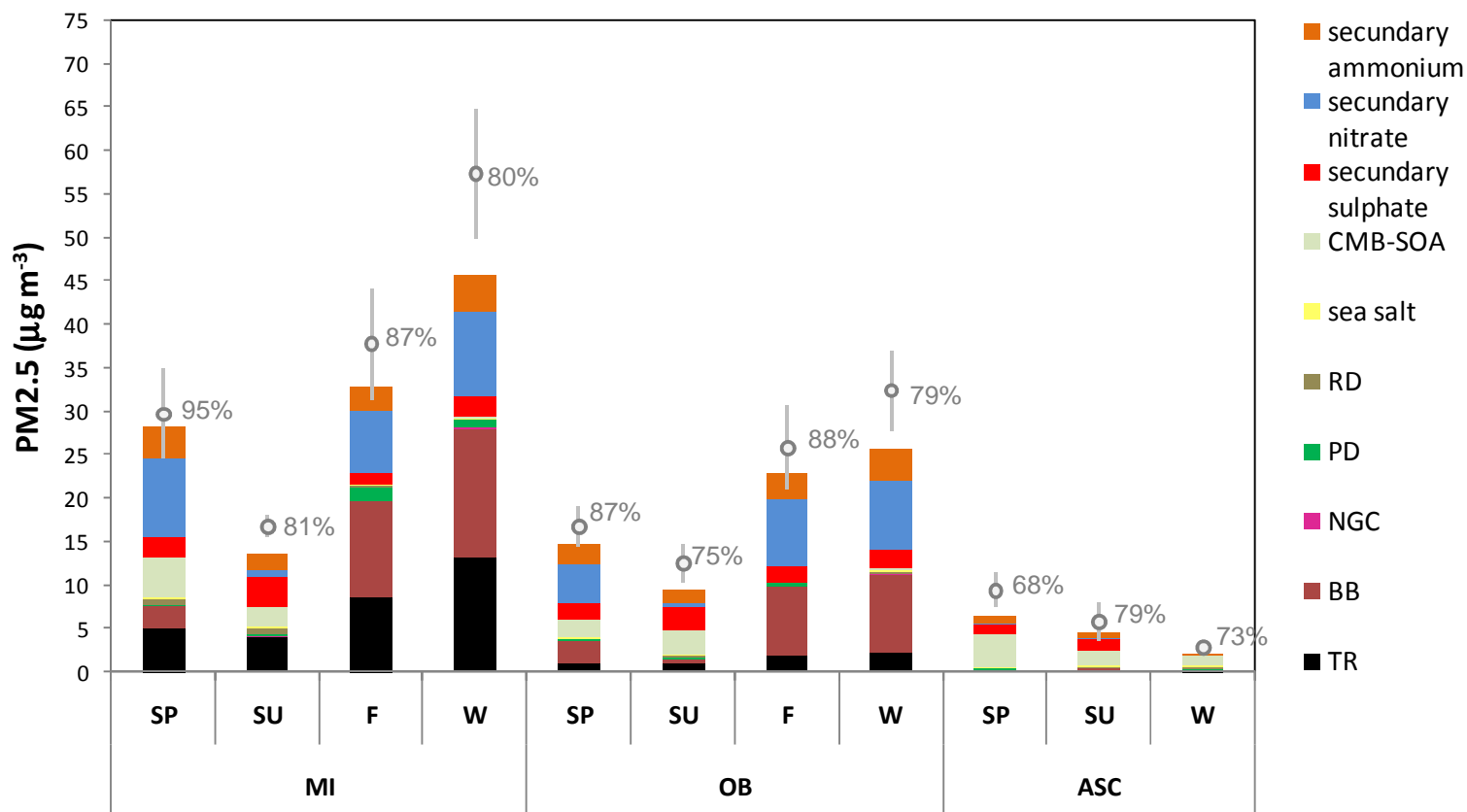
- Per ciascuna sorgente:



(Al, Fe, Si : convertiti in ossidi per la sorgente road dust)

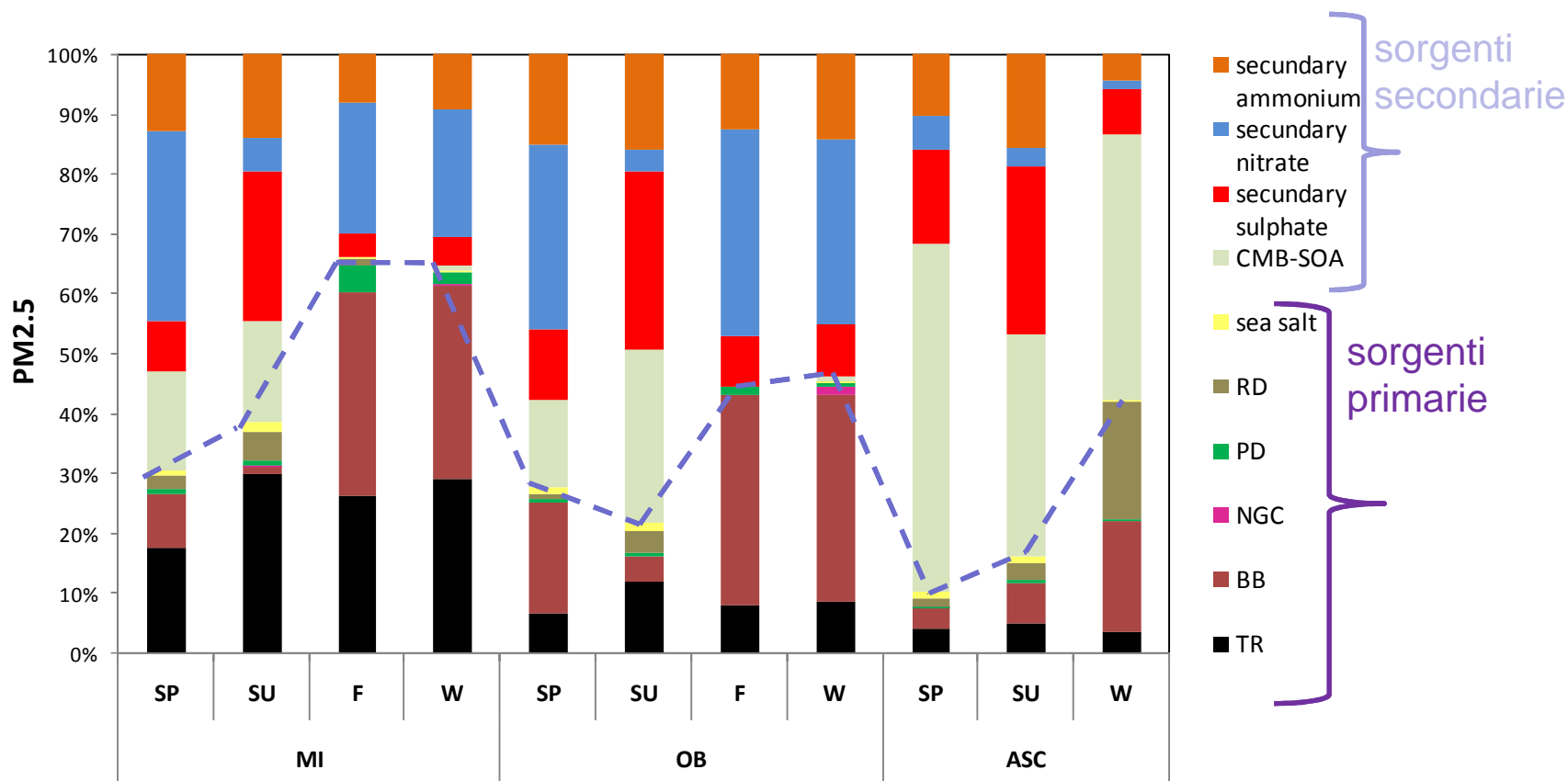
- Stima del contributo delle sorgenti alle concentrazioni stagionali di PM2.5

**Secondary organic aerosol SOA:
CMB-SOA = ambient OM – CMB-POM**



Attribuito 70% -95% della concentrazione totale di PM2.5

- Stima del contributo delle sorgenti alle concentrazioni stagionali di PM2.5



MI, OB: Aut-inv: 45-65% del PM2.5 da sorgenti primarie
Prim-est: 65-75% PM2.5 da sorgenti secondarie (15-20% SOA)

ASC 60-90% del PM2.5 da sorgenti secondarie (30-40% SOA)

CONCLUSIONI

- composti molecolari organici (LEVO, IPA e ALK) come markers di sorgente in modelli recettore
- stimato mediante modello CMB il contributo stagionale di sorgenti primarie e secondarie alle concentrazioni di OC (POC+SOC) e di PM_{2.5}
- sorgenti primarie: TR (sito urbano) e BB (stagione fredda). Contributo minoritario di NGC (1%), PD (0-4%) e RD (0-15%)

Grazie per l'attenzione!

Science of the Total Environment 414 (2012) 343–355



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Sources of high PM_{2.5} concentrations in Milan, Northern Italy: Molecular marker data and CMB modelling

M.G. Perrone ^{a,*}, B.R. Larsen ^b, L. Ferrero ^a, G. Sangiorgi ^a, G. De Gennaro ^c, R. Udisti ^d, R. Zangrando ^e,
A. Gambaro ^{e,f}, E. Bolzacchini ^a