

REAL TIME MEASUREMENTS USING AEROSOL SURFACE INSTRUMENTS AND COMPARISON WITH HIGH TIME-RESOLVED AEROSOL CHEMICAL COMPOSITION MEASUREMENTS AT A SUBURBAN SITE IN BOLOGNA DURING WINTER AND SUMMER PERIODS

M. BERICO, E. PETRALIA, A. MALAGUTI, TERESA M.G. LA TORRETTA, C. TELLOLI, M. STRACQUADANIO

ENEA – Unità Tecnica Modelli, Metodi e tecnologie per le Valutazioni Ambientali
Laboratorio Qualità dell'Aria
Centro Ricerche "E. Clementel", Bologna



AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE TECNOLOGIE,
L'ENERGIA E LO SVILUPPO ECONOMICO SOSTENIBILE

REAL TIME MEASUREMENTS USING AEROSOL SURFACE INSTRUMENTS AND COMPARISON WITH HIGH TIME-RESOLVED AEROSOL CHEMICAL COMPOSITION MEASUREMENTS AT A SUBURBAN SITE IN BOLOGNA DURING WINTER AND SUMMER PERIODS

M. BERICO, E. PETRALIA, A. MALAGUTI, TERESA M.G. LA TORRETTA, C. TELLOLI, M. STRACQUADANIO

ENEA – Unità Tecnica Modelli, Metodi e tecnologie per le Valutazioni Ambientali
Laboratorio Qualità dell'Aria
Centro Ricerche "E. Clementel", Bologna

I Rapporti tecnici sono scaricabili in formato pdf dal sito web ENEA alla pagina
<http://www.enea.it/it/produzione-scientifica/rapporti-tecnici>

I contenuti tecnico-scientifici dei rapporti tecnici dell'ENEA rispecchiano l'opinione degli autori e non necessariamente quella dell'Agenzia.

The technical and scientific contents of these reports express the opinion of the authors but not necessarily the opinion of ENEA.

REAL TIME MEASUREMENTS USING AEROSOL SURFACE INSTRUMENTS AND COMPARISON WITH HIGH TIME-RESOLVED AEROSOL CHEMICAL COMPOSITION MEASUREMENTS AT A SUBURBAN SITE IN BOLOGNA DURING WINTER AND SUMMER PERIODS

M. BERICO, E. PETRALIA, A. MALAGUTI, TERESA M.G. LA TORRETTA, C. TELLOLI, M. STRACQUADANIO

Abstract

Under the contract for collaboration research between ENEA and the company SARAS RESEARCH AND TECHNOLOGY (SARTEC) were conducted at the experimental station of the ENEA Bologna Research Centre, two different measurements campaigns respectively in winter period (from January to March 2014) and in summer period (May-June 2014), in order to verify the degree of complementarity and integration between different monitors with high time resolution.

It was so performed the comparison between instruments for measuring chemical-physical properties of the PM₁ in real time (2-5 min.) (EcoChem Photoelectric Aerosol Sensor PAS 2000 for the measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), EcoChem Diffusion Charger DC 2000 CE, for the measurement of the surface area of particles (PSA), optical particle counter OPC mod. 107 Grimm, for measuring the number of particles in 32 size classes > 250 nm, water-based condensation particle counter WCPC TSI mod. 3785, for measurement of the PM > 5 nm number concentration) and instruments for chemical measurements of PM₁ with high temporal resolution (0.5-2 h) (Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) Aerodyne, for measurement of the non-refractory carbonaceous organic fraction and secondary inorganic ions and Sunset Model-4 Semi-Continuous OCEC Field Analyzer, for measuring the concentration of elemental and organic carbon).

This document presents the results of the instruments comparison in relation to the two measurement campaigns, accompanied by some preliminary conclusions.

Keywords: *real-time monitors, polycyclic aromatic hydrocarbons, particles surface area, organic carbon, elemental carbon*

Sommario

Nell'ambito del contratto di ricerca in collaborazione tra ENEA e la società SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE (SARTEC) sono state condotte, presso la stazione sperimentale del Centro Ricerche ENEA di Bologna, due diverse campagne di misura rispettivamente in periodo invernale (Gennaio-Marzo 2014) e in periodo estivo (Maggio-Giugno 2014), al fine di verificare il grado di complementarietà e integrazione tra differenti monitor ad elevata risoluzione temporale.

Due monitor per misure chimico-fisiche del PM₁ in tempo reale (EcoChem Photoelectric Aerosol Sensor PAS 2000, per la misura degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA); EcoChem Diffusion Charger DC 2000 CE, per la misura dell'area superficiale delle particelle (SAP)) sono stati utilizzati parallelamente a due monitor per la misura della concentrazione in numero del particolato atmosferico (un contatore ottico di particelle OPC mod. 107 Grimm, per la misura del numero di particelle in 32 classi dimensionali > 250 nm e un contatore di nuclei di condensazione di vapore acqueo WCPC TSI mod. 3785, per la misura della concentrazione in numero del PM > 5 nm) e a due strumenti per misure chimiche del PM₁ ad alta risoluzione temporale (0.5-2 h) (Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) Aerodyne, per la misura della frazione carboniosa organica non refrattaria e degli ioni inorganici secondari e un analizzatore Sunset Model-4 Semi-Continuous OCEC Field Analyzer, per la misura della concentrazione del carbonio organico ed elementare).

Sono qui presentati i dati ottenuti nel corso delle due campagne di misura e le conclusioni preliminari che da questi si possono trarre.

Parole chiave: real-time monitors, idrocarburi policiclici aromatici, area superficiale particelle, carbonio organico, carbonio elementare

Indice

1	Introduzione	7
2	Materiali e metodi	7
	2.1 Sito di misura	7
	2.2 Strumenti e misure	8
3	Campagne di misura	9
	3.1 Campagna invernale	9
	3.2 Campagna estiva	10
4	Risultati	11
	4.1 Campagna invernale	11
	4.2 Campagna estiva	18
5	Conclusioni	23
	Ringraziamenti	24
	Bibliografia	24

1 Introduzione

Negli ultimi anni sono state sviluppate nuove tecnologie che hanno portato alla realizzazione di nuovi strumenti per la caratterizzazione chimica del particolato atmosferico fine con un'alta risoluzione temporale (<1h). La possibilità di avere dati a elevata risoluzione temporale e in tempo reale permette di associare le variazioni di concentrazione e composizione chimica dell'aerosol con le ore del giorno, le condizioni atmosferiche, le caratteristiche topografiche dei luoghi (Witting et al., 2004). In aggiunta, tecniche di analisi statistica multivariata (es. Analisi Fattoriale), utilizzando dati sperimentali ad alta risoluzione, possono fornire informazioni sul contributo delle potenziali sorgenti emmissive in uno specifico sito recettore, anche senza la conoscenza dei profili emissivi di riferimento delle sorgenti (Wexler et al., 2008; Park et al., 2013). L'insieme delle informazioni è fondamentale per meglio individuare ed implementare le azioni finalizzate alla riduzione dell'inquinamento. Infine tali metodologie sono di particolare importanza negli studi epidemiologici per valutare il livello di esposizione della popolazione (Morishita et al., 2011). Nell'ambito delle attività del Laboratorio LECOP (www.lecop.enea.it) della Piattaforma Energia e Ambiente della Rete Alta Tecnologia della regione Emilia-Romagna, è stato stipulato un contratto di ricerca in collaborazione tra ENEA e la società SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE (SARTEC). Il contratto era finalizzato alla verifica e al confronto tra strumentazione per misure on-line per la caratterizzazione chimica a elevata risoluzione temporale di aerosol atmosferico (PM).

Nell'ambito di tale contratto la SARTEC ha fornito strumentazione che è stata utilizzata in campagne sperimentali ad hoc, presso la stazione di misura di PM del Centro ENEA di Bologna.

2 Materiali e metodi

2.1 Sito di misura

Le campagne sono state condotte nella stazione di misura per il PM (Figura 1) del Centro ENEA di Bologna, posta all'interno del cortile della sede ENEA in Via Martiri di Monte Sole 4 (44.525175 N - 11.344806 E).

La stazione di misura può essere classificata, sulla base del D.Lgs 155/2010, come sito di campionamento suburbano e stazione per la misura di traffico.



Figura 1. Stazione di misura

2.2 Strumenti e misure

La SARTEC ha fornito, per la sperimentazione, due strumenti per la misura del PM:

- EcoChem Photoelectric Aerosol Sensor PAS 2000 (2 lpm), monitor per la misura ogni 5 minuti, attraverso fotoionizzazione UV, degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) totali presenti sullo strato superficiale del particolato carbonioso con diametro compreso tra 0.01 e 1 μm ; (Marr et al., 2004; Jung et al., 2005; Polidori et al., 2008; Pachon et al., 2014).
- EcoChem Diffusion Charger DC 2000 CE (1.5 lpm), monitor per la misura ogni 2 minuti, attraverso caricamento diffusivo unipolare, della superficie del PM da pochi nm a oltre 10 μm (SAP); (Marr et al., 2004; Ku et al., 2012).

Al fine di ottenere parametri confrontabili con i dati di IPA e di SAP, l'ENEA ha affiancato agli strumenti SARTEC i monitor di seguito elencati:

- analizzatore di carbonio organico (OC) e carbonio elementare (EC) Sunset Laboratory Model-4 Semi-Continuous OCEC Field Analyzer (9 lpm), per la misura bioraria, con metodo termo-ottico a trasmittanza EUSAAR 2 (Cavalli et al., 2010), delle concentrazioni nel PM con diametro inferiore a 1 μm (PM_{10}) di OC e di EC. Nell'evoluzione termica di OC si possono identificare 5 componenti termiche (OC1, OC2, OC3, OC4, OP) che rappresentano i picchi che si ottengono in corrispondenza dei 4 step termici (rispettivamente 200, 300, 450 e 650 $^{\circ}\text{C}$ per OC1, OC2, OC3 e OC4) in atmosfera inerte (Elio puro 99.999%) mentre OP rappresenta la parte di OC pirolizzata durante la rampa termica in atmosfera inerte e calcolata successivamente mediante correzione ottica (Zhu et al., 2010; Lim et al., 2012). L'analizzatore OCEC fornisce anche misure ottiche di EC o black carbon (BC) ogni minuto, ottenute nella fase di campionamento attraverso la misura della trasmittanza del campione a 660 nm; (Malaguti et al., 2013). Le misure di OC, EC e BC sono espresse in concentrazione di carbonio su unità di volume ($\mu\text{gC}/\text{m}^3$).
- spettrometro di massa 200 amu Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) Aerodyne (3 lpm) per la misura, ogni 30 minuti, della frazione carboniosa organica non refrattaria o organic matter (OM) e degli ioni ammonio (NH_4^+), solfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) e cloro (Cl) nel PM con diametro inferiore a 1 μm (PM_{10}); (Ng et al., 2011). La risoluzione temporale dei dati è pari a 30 minuti. Lo strumento,

vaporizzando le particelle a 600 °C, misura la concentrazione in massa della componente non refrattaria del PM₁ (EC e metalli non vengono misurati), analizzando il rapporto tra massa e carica (m/z) di circa 100 macromolecole. Le concentrazioni di OM e degli ioni sono date in microgrammi su unità di volume ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). OM e OC rappresentano la frazione organica del particolato ma mentre OM è la frazione organica espressa come peso molecolare, OC è la frazione organica espressa come peso del solo carbonio in essa contenuto.

- contatore ottico di particelle OPC, mod. 107 Grimm (1.2 lpm), per la misura, ogni 5 minuti, della concentrazione in numero per 31 frazioni dimensionali del PM con diametro compreso tra 0.25 e 30 μm ; (Grimm, 2002; Grimm and Eatough, 2009; Malaguti et al., 2013).
- contatore di nuclei di condensazione di vapore acqueo, WCPC TSI mod. 3785 (1 lpm), per la misura, ogni 5 minuti, della concentrazione totale in numero del PM con diametro maggiore di 0.005 μm ; (Lee et al., 2013).

La concentrazione in numero ottenuta con il WCPC e l'OPC, nei diversi intervalli granulometrici, è stata trasformata in misura di superficie considerando tutte le particelle, di ogni frazione granulometrica, con il diametro uguale alla media geometrica degli estremi dell'intervallo. Per il WCPC è stato considerato l'intervallo da 0.005 a 0.25 μm . Il dato espresso in $\mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ è equivalente al dato espresso in mm^2/m^3 .

Tranne che per i dati dell'analizzatore Sunset Model-4, di cui sono riportati direttamente i valori delle misure biorarie, per tutti gli altri parametri sono riportate le medie orarie dei dati misurati.

3 Campagne di misura

Le campagne di misura sono state condotte in periodo invernale ed in periodo estivo per confrontare le misure strumentali in condizioni meteo-climatiche diverse.

3.1 Campagna Invernale

La campagna invernale è stata condotta dal 31 gennaio al 17 marzo 2014. I monitor utilizzati nella stazione di misura erano: DC 2000 CE, PAS 2000, OCEC Field Analyzer, WPCP e OPC (Figura 2 a-c)

I monitor DC 2000 CE (dati dal 27 febbraio) e PAS 2000 (dati dal 31 gennaio) erano collegati ad una unica linea di campionamento per PM₁; anche l'analizzatore OCEC campionava PM₁ ma era dotato di linea di campionamento dedicata ed equipaggiata con denuder (carbon parallel plate diffusion denuder); il WPCP era collegato ad una linea di campionamento per PM₁₀ e infine l'OPC con proprio cabinet era installato esternamente, sopra il tetto della stazione di misura. Lo spettrometro ACSM non è stato utilizzato in questa campagna perché già impegnato in altra campagna di misura fuori sede.



Figura 2. Strumenti utilizzati nella campagna invernale: (a) WPCPC, DC 2000 CE, PAS 2000; (b) OCEC Field Analyzer; (c) OPC Grimm.

3.2 Campagna Estiva

La campagna estiva è stata condotta dall'8 maggio al 26 giugno 2014.

In questa campagna è stato utilizzato lo spettrometro ACSM in aggiunta a tutti i monitor utilizzati nella precedente campagna invernale (Figura 3 a-c). DC 2000 CE, PAS 2000, ACSM e OPC sono stati collegati ad una unica linea di campionamento PM_{10} ; come nella campagna precedente, una seconda linea PM_{10} equipaggiata con denuder era dedicata all'analizzatore OCEC; infine il monitor WPCPC utilizzava una linea di campionamento $PM_{2.5}$.

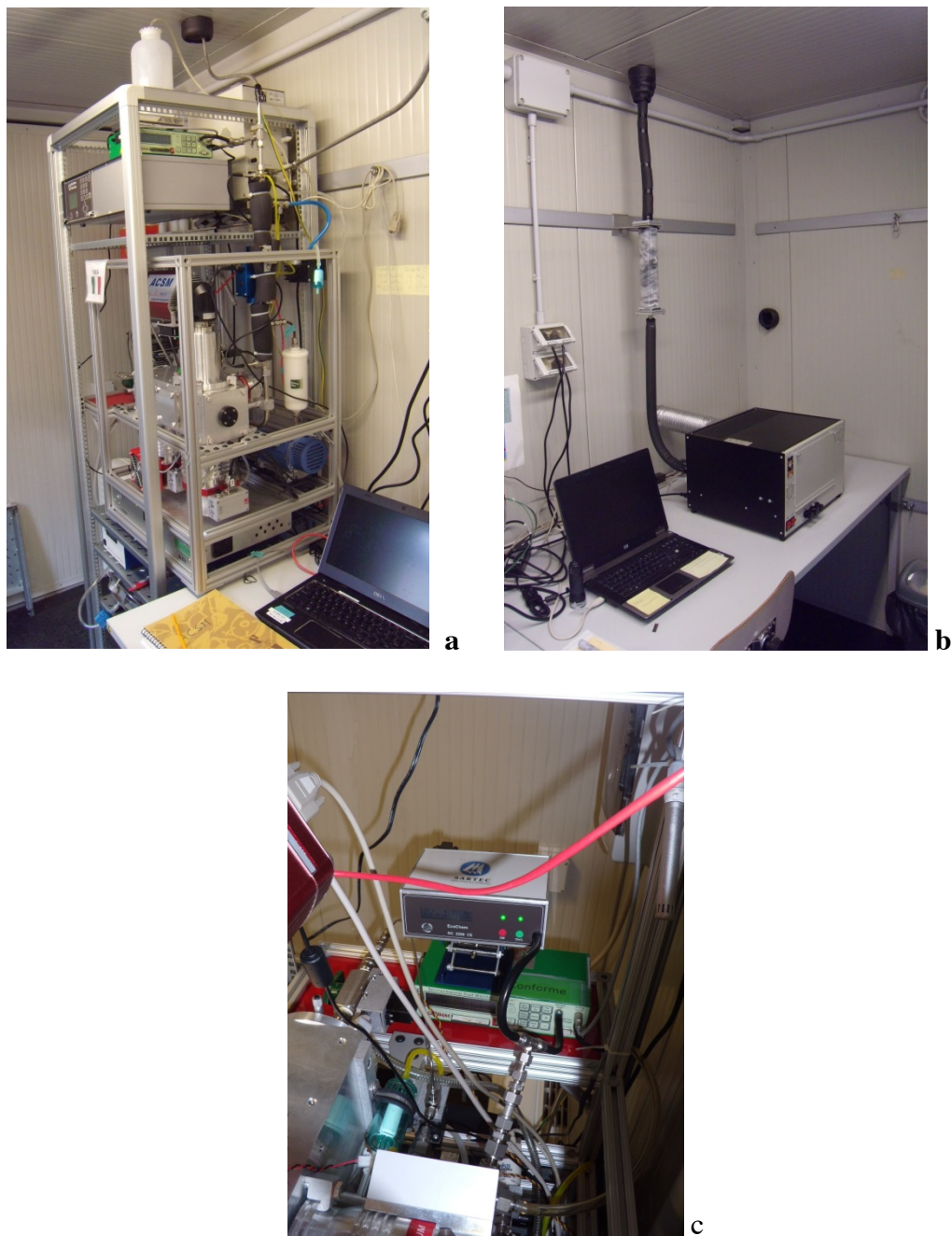


Figura 3. Strumenti utilizzati nella campagna estiva: (a) ACSM, OPC, WCPC, DC 2000 CE, PAS 2000; (b) OCEC Field Analyzer; (c) punto di campionamento ACSM, OPC e DC 2000 CE.

4 Risultati

4.1 Campagna invernale

La possibilità di utilizzare lo strumento DC2000 CE soltanto dal 27 febbraio ha determinato una minore quantità di dati rispetto allo strumento PAS 2000.

In Tabella 1 vengono riportati i valori minimi, massimi, medi e la deviazione standard di tutti i parametri misurati nel corso della campagna invernale.

Parametri	UM	MIN	MAX	AVG	ST.DEV
SAP	(mm ² /m ³)	4.767	91.133	28.326	15.962
IPA	(ng/m ³)	1.022	141.793	15.989	17.750
PM _{0.25}	(mm ² /m ³)	8.669	155.791	20.607	11.788
PM _(0.25÷0.28)	(mm ² /m ³)	0.704	64.859	20.607	11.788
PM _(0.28÷0.3)	(mm ² /m ³)	0.441	70.597	18.311	12.399
PM _(0.3÷0.35)	(mm ² /m ³)	0.426	82.194	18.482	13.910
PM _(0.35÷0.4)	(mm ² /m ³)	0.390	88.430	16.799	14.684
PM _(0.4÷0.45)	(mm ² /m ³)	0.252	72.223	12.148	12.179
PM _(0.45÷0.5)	(mm ² /m ³)	0.106	36.716	5.856	6.419
PM _(0.5÷0.58)	(mm ² /m ³)	0.109	44.362	6.381	8.030
PM _(0.58÷0.65)	(mm ² /m ³)	0.076	30.828	3.920	4.997
PM _(0.65÷0.7)	(mm ² /m ³)	0.030	15.288	1.502	2.033
PM _(0.7÷0.8)	(mm ² /m ³)	0.029	16.154	1.393	1.855
PM _(0.8÷1)	(mm ² /m ³)	0.027	8.672	0.841	0.963
OC1 (200C)	(µgC/m ³)	0.000	1.631	0.314	0.170
OC2 (300C)	(µgC/m ³)	0.000	1.025	0.104	0.083
OC3 (450C)	(µgC/m ³)	0.013	4.071	0.513	0.360
OC4 (650C)	(µgC/m ³)	0.002	7.312	1.864	1.113
OP (550C+Ox)	(µgC/m ³)	0.000	2.049	0.335	0.317
OC _{tot}	(µgC/m ³)	0.087	12.116	3.130	1.188
EC	(µgC/m ³)	0.002	8.201	1.726	1.175
BC	(µgC/m ³)	0.151	5.554	1.057	0.804

Tabella 1. Valori minimi (MIN), massimi (MAX), medi (AVG) e deviazione standard (ST.DEV) delle misure effettuate con i monitor DC 2000 CE, PAS 2000, WCPC, OPC Grimm e OCEC Field Analyzer.

In Tabella 2 vengono riportati i valori dei coefficienti di correlazione (R) e di determinazione (R²) ottenuti tra la serie temporale di misure di SAP, dello strumento DC 2000 CE, e le serie temporali dei parametri misurati con gli altri monitor.

L'analisi dei coefficienti di Tabella 2 evidenzia che esiste una buona corrispondenza dei dati di SAP con la misura di superficie ottenuta dalla frazione granulometrica delle particelle compresa tra 0.25 e 0.3 µm (variabilità spiegata dal modello lineare 61-65%). Buona correlazione si osserva anche tra SAP e la concentrazione della componente carboniosa del PM, in particolare con BC (73%) e con OC totale (62%). Nel caso di OC, la variabilità della SAP è maggiormente correlata alla componente organica che volatilizza a 450 °C (OC3).

Nel periodo invernale il traffico veicolare e la combustione di biomassa legata al riscaldamento domestico sono le principali sorgenti di particolato carbonioso (Matta et al., 2003; Tositti et al., 2014) di cui BC rappresenta l'emissione primaria e OC sia l'emissione primaria sia il prodotto secondario. L'elevata correlazione (R² = 0.78) tra BC e OC indica che questi due parametri derivano da sorgenti comuni.

DC 2000 CE
(SAP mm²/m³)
vs

strumento	parametro	unità misura	R	R ²
WCPC	PM _{0.25}	(mm ² /m ³)	0.66	0.43
OPC	PM _(0.25÷0.28)	(mm ² /m ³)	0.80	0.65
	PM _(0.28÷0.3)	(mm ² /m ³)	0.78	0.61
	PM _(0.3÷0.35)	(mm ² /m ³)	0.75	0.56
	PM _(0.35÷0.4)	(mm ² /m ³)	0.69	0.47
	PM _(0.4÷0.45)	(mm ² /m ³)	0.62	0.39
	PM _(0.45÷0.5)	(mm ² /m ³)	0.57	0.32
	PM _(0.5÷0.58)	(mm ² /m ³)	0.49	0.24
	PM _(0.58÷0.65)	(mm ² /m ³)	0.48	0.23
	PM _(0.65÷0.7)	(mm ² /m ³)	0.43	0.18
	PM _(0.7÷0.8)	(mm ² /m ³)	0.39	0.16
	PM _(0.8÷1)	(mm ² /m ³)	0.40	0.16
OCEC Analyzer	OC1 (200C)	(µgC/m ³)	0.72	0.52
	OC2 (300C)	(µgC/m ³)	0.74	0.54
	OC3 (450C)	(µgC/m ³)	0.83	0.69
	OC4 (650C)	(µgC/m ³)	0.74	0.55
	OP (550C+Ox)	(µgC/m ³)	0.50	0.25
	OC _{tot}	(µgC/m ³)	0.79	0.62
	BC	(µgC/m ³)	0.86	0.73
PAS2000	IPA	(ng/m ³)	0.72	0.52

Tabella 2. Coefficienti di correlazione R e determinazione R² tra i dati di SAP e i dati ottenuti con WCPC, OPC Grimm, OCEC Field Analyzer e PAS 2000.

Nelle Figure 4, 5 e 6 sono riportati le serie temporali della SAP e dei parametri ad essa maggiormente correlati. Per ogni parametro sono inoltre riportati gli andamenti del giorno tipo, rappresentato dalle medie delle concentrazioni per ciascuna ora del giorno, nell'intero periodo di misura.

L'andamento giornaliero della SAP è bimodale con un primo picco compreso tra le 06 e le 11 del mattino (massimo di concentrazione alle 08) e un secondo picco tra le 18 e le 01 (massimo di concentrazione tra le 19 e le 20), entrambi i picchi coincidono con gli orari di maggiore traffico veicolare. Andamenti giornalieri simili si osservano anche per OC totale (Fig. 5 b), OC3 (Fig. 5 d), PM_(0.25÷0.3) (Fig. 4 c) e BC (Fig. 6 b). L'aumento delle concentrazioni nelle ore notturne è verosimilmente un effetto dovuto all'abbassamento dello strato limite di rimescolamento.

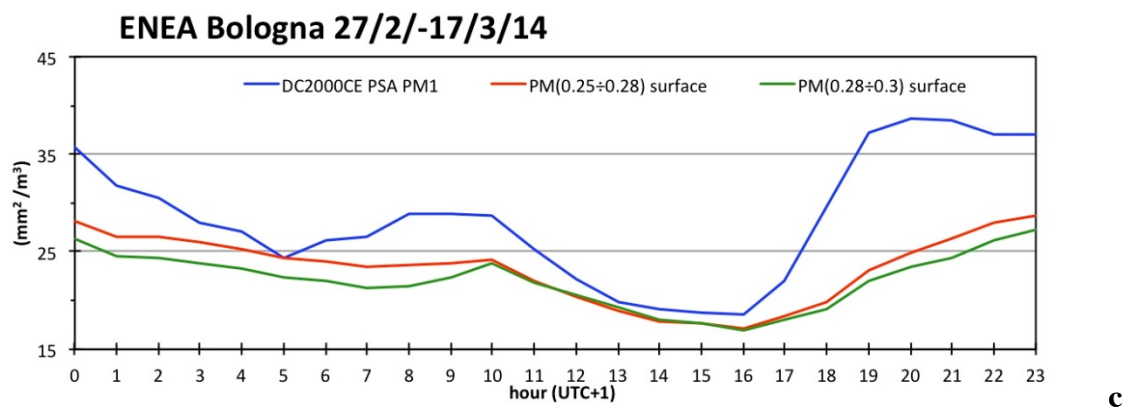
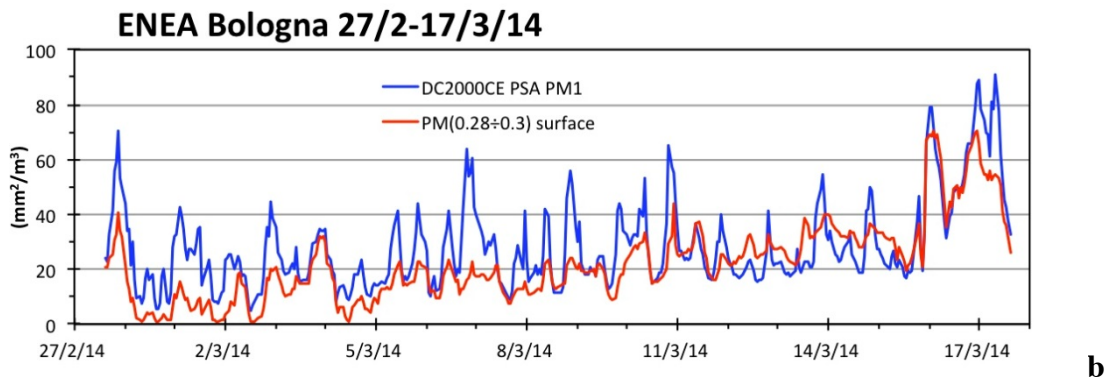
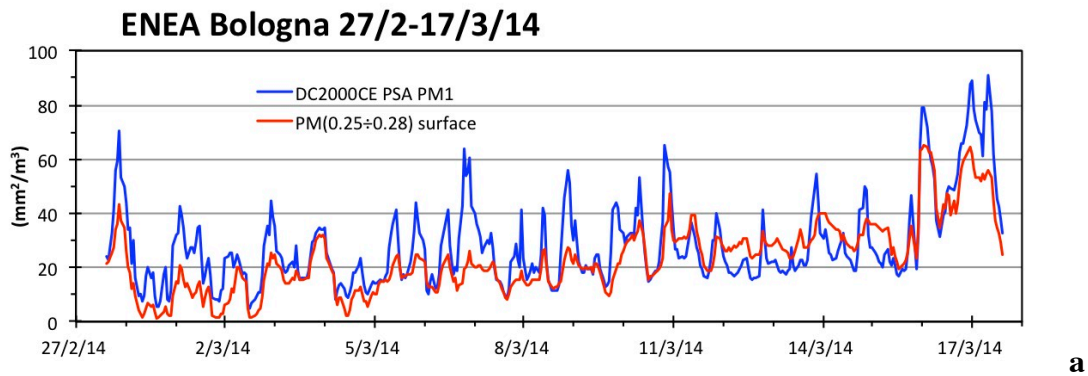
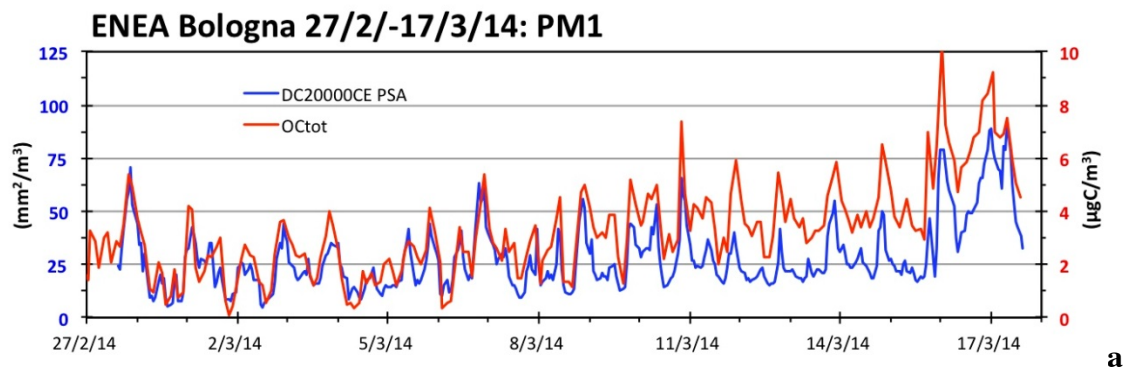
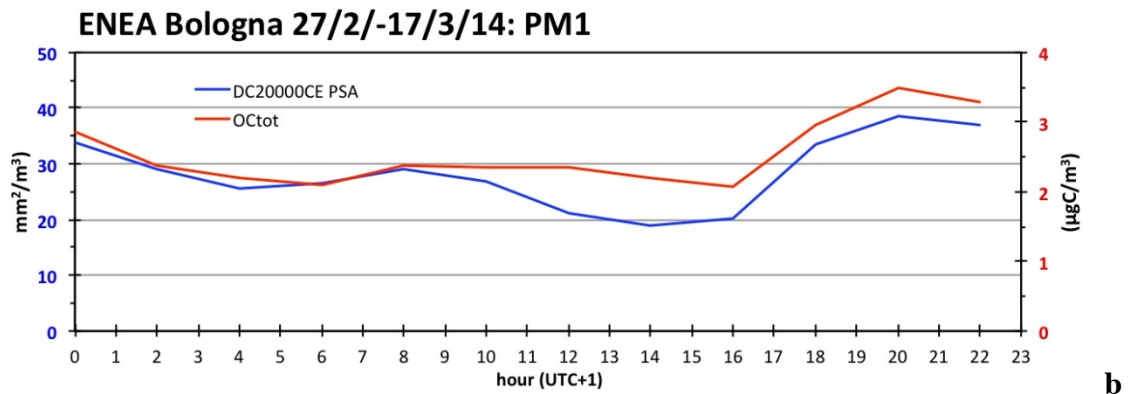
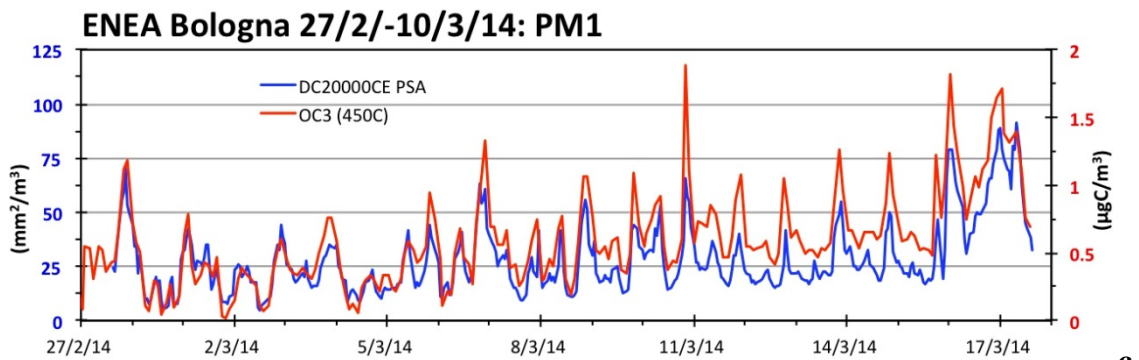


Figura 4. Confronto tra misure della SAP PM1 e le misure di superficie delle particelle del PM_(0.25±0.28) (a) e del PM_(0.28±0.3) (b) e confronto dei corrispondenti andamenti del giorno tipo (c).

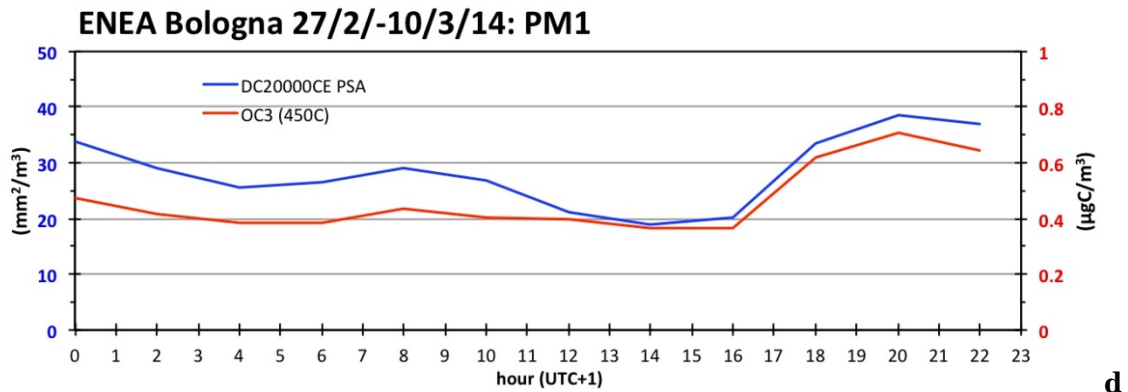




b

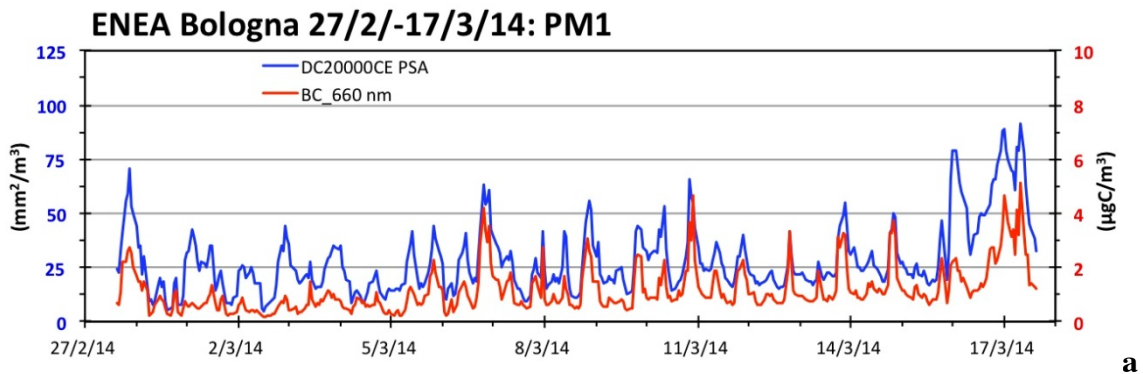


c



d

Figura 5. Confronto tra misure della SAP e le concentrazioni di OCTot (a), di OC3 (c) e corrispondenti andamenti del giorno tipo (b, d).



a

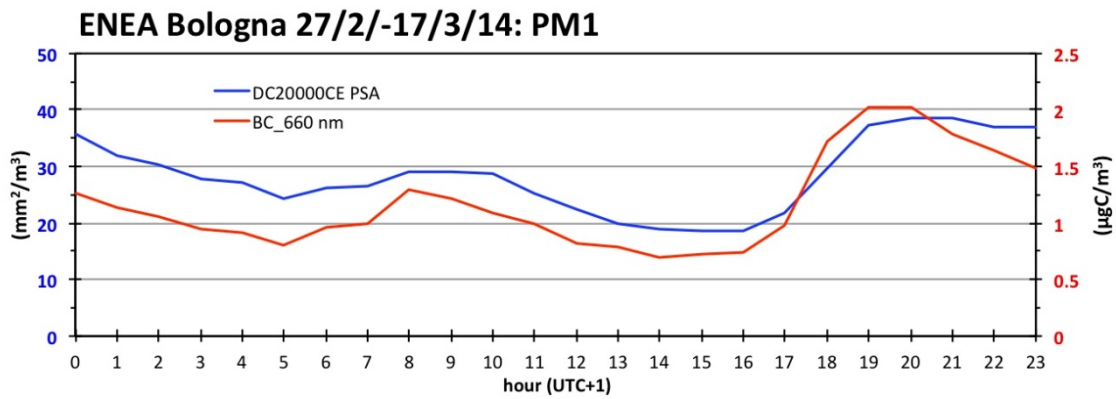


Figura 6. Confronto tra misure della SAP e le misure di BC (a) e corrispondente confronto del loro andamento del giorno tipo (b).

In Tabella 3 sono riportati i valori dei coefficienti di correlazione R e di determinazione R^2 ottenuti tra la serie temporale di misure di IPA, dello strumento PAS 2000, e le serie temporali dei parametri misurati con gli altri strumenti.

La misura effettuata dallo strumento PAS 2000 è una misura degli IPA presenti sulla superficie delle particelle carboniose, per questo, come per lo strumento DC 2000 CE, i confronti con gli strumenti ottici WCPC e OPC, sono stati condotti trasformando i dati espressi in numero in valori di superficie.

strumento	parametro	unità misura	R	R^2
WCPC	$PM_{0.25}$	(mm^2/m^3)	0.76	0.58
PAS 2000 (IPA ng/m^3) vs OPC	$PM_{(0.25\pm 0.28)}$	(mm^2/m^3)	0.32	0.10
	$PM_{(0.28\pm 0.3)}$	(mm^2/m^3)	0.28	0.08
	$PM_{(0.3\pm 0.35)}$	(mm^2/m^3)	0.22	0.05
	$PM_{(0.35\pm 0.4)}$	(mm^2/m^3)	0.16	0.03
	$PM_{(0.4\pm 0.45)}$	(mm^2/m^3)	0.13	0.02
	$PM_{(0.45\pm 0.5)}$	(mm^2/m^3)	0.12	0.01
	$PM_{(0.5\pm 0.58)}$	(mm^2/m^3)	0.10	0.01
	$PM_{(0.58\pm 0.65)}$	(mm^2/m^3)	0.09	0.01
	$PM_{(0.65\pm 0.7)}$	(mm^2/m^3)	0.10	0.01
	$PM_{(0.7\pm 0.8)}$	(mm^2/m^3)	0.11	0.01
	$PM_{(0.8\pm 1)}$	(mm^2/m^3)	0.15	0.02
OCEC Analyzer	OC1 (200C)	$(\mu gC/m^3)$	0.48	0.23
	OC2 (300C)	$(\mu gC/m^3)$	0.54	0.29
	OC3 (450C)	$(\mu gC/m^3)$	0.59	0.35
	OC4 (650C)	$(\mu gC/m^3)$	0.35	0.12
	OP (550C+Ox)	$(\mu gC/m^3)$	0.06	0.00
	OC _{tot}	$(\mu gC/m^3)$	0.45	0.20
	BC	$(\mu gC/m^3)$	0.93	0.86

Tabella 3. Coefficienti di correlazione R e determinazione R^2 tra i dati di IPA e i dati ottenuti con WCPC, OPC Grimm e OCEC Field Analyzer.

L'analisi dei coefficienti di Tabella 3 evidenzia che le misure degli IPA dello strumento PAS 2000 sono correlate con la misura di superficie corrispondente al particolato ultrafine $PM_{0.25}$ (variabilità spiegata dal modello lineare 58%) e con BC.

Nelle figure 7 e 8 sono riportate le serie temporali (7a e 8a) e gli andamenti del giorno tipo (7b e 8b) degli IPA e dei parametri ad essi maggiormente correlati. Come per il SAP anche l'andamento giornaliero degli IPA é bimodale, con picchi compresi tra le 06 e le 10 (massimo di concentrazione alle 08) e tra le 18 e le 20 (massimo di concentrazione alle 19). La buona correlazione tra la misura fotoelettrica superficiale degli IPA e le concentrazioni di BC ma non di OC e l'andamento giornaliero con picchi ben definiti e coincidenti con le ore di maggior traffico veicolare indicano una stretta corrispondenza tra i dati di IPA e la componente primaria delle emissioni veicolari. La decrescita di IPA che si osserva nelle ore notturne potrebbe essere associata alla diminuzione del volume di traffico.

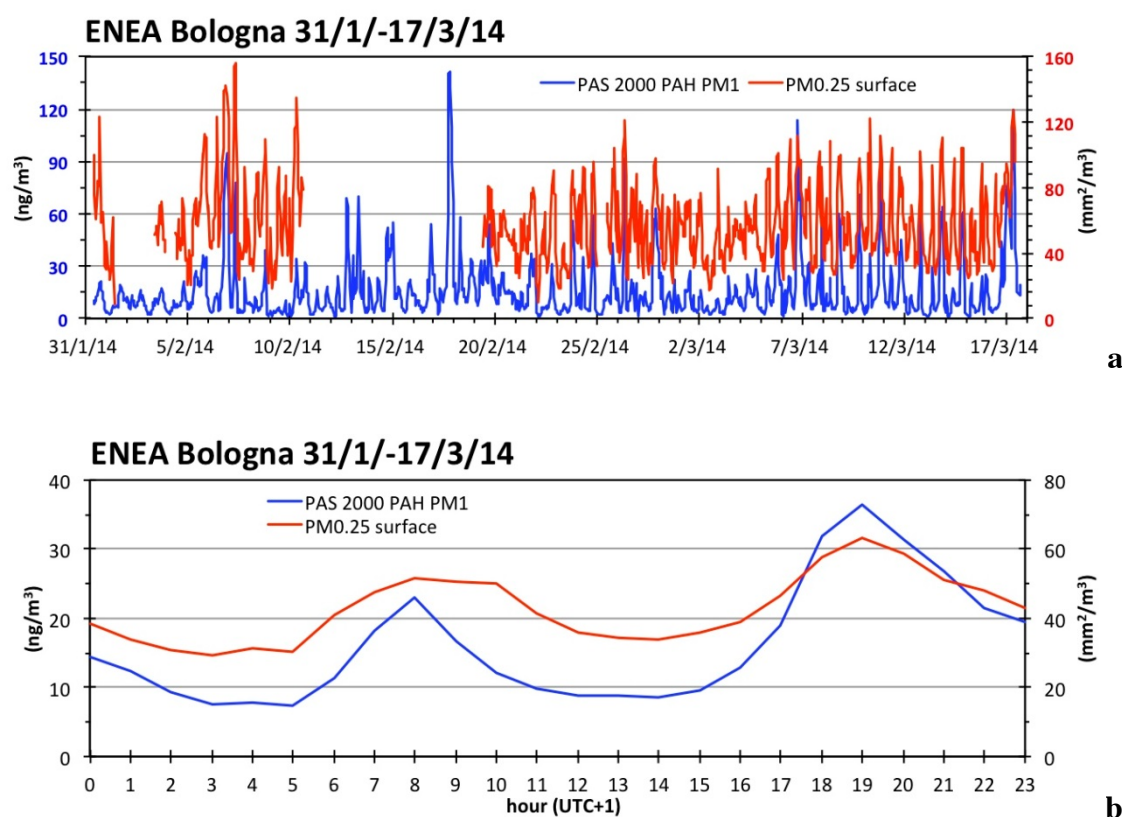


Figura 7. Confronto tra misure degli IPA e le misure di superficie delle particelle $PM_{0.25}$ (a) e il corrispondente confronto del loro andamento del giorno tipo (b).

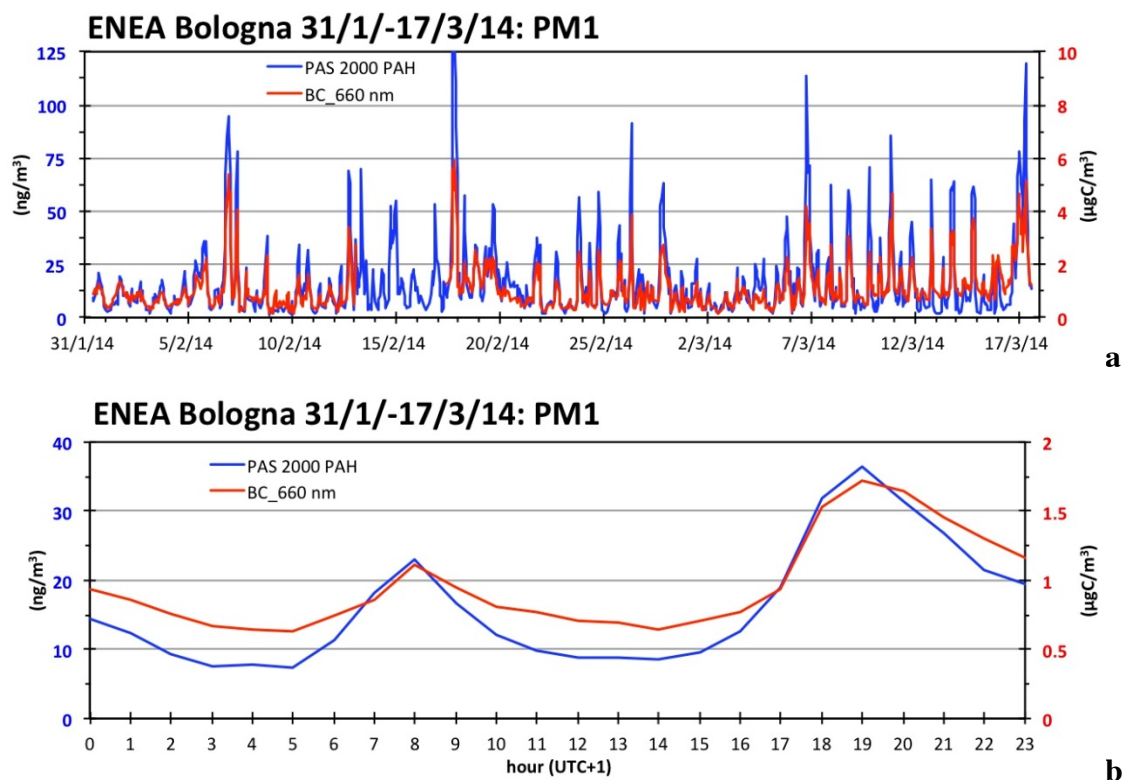


Figura 8. Confronto tra misure degli IPA e le misure di BC (a) e il corrispondente confronto del loro andamento del giorno tipo (b).

4.2 Campagna estiva

In Tabella 4 vengono riportati i valori minimi, massimi, medi e la deviazione standard dei tutti i parametri misurati nel corso della campagna estiva.

Parametri	UM	MIN	MAX	AVG	ST.DEV
SAP	(mm ² /m ³)	2.567	40.700	8.698	3.556
IPA	(ng/m ³)	0.926	90.942	7.010	7.452
PM _{0.25}	(mm ² /m ³)	11.916	137.498	46.931	22.576
PM _(0.25÷0.28)	(mm ² /m ³)	0.603	23.033	7.560	4.447
PM _(0.28÷0.3)	(mm ² /m ³)	0.377	19.486	5.620	3.788
PM _(0.3÷0.35)	(mm ² /m ³)	0.303	15.597	4.386	3.131
PM _(0.35÷0.4)	(mm ² /m ³)	0.196	12.373	2.806	2.174
PM _(0.4÷0.45)	(mm ² /m ³)	0.111	7.249	1.452	1.185
PM _(0.45÷0.5)	(mm ² /m ³)	0.038	2.397	0.464	0.376
PM _(0.5÷0.58)	(mm ² /m ³)	0.060	2.660	0.506	0.377
PM _(0.58÷0.65)	(mm ² /m ³)	0.031	1.187	0.216	0.145
PM _(0.65÷0.7)	(mm ² /m ³)	0.010	0.375	0.075	0.047
PM _(0.7÷0.8)	(mm ² /m ³)	0.011	0.528	0.076	0.049
PM _(0.8÷1)	(mm ² /m ³)	0.006	0.441	0.047	0.034
OC1 (200C)	(µgC/m ³)	0.143	0.961	0.387	0.129
OC2 (300C)	(µgC/m ³)	0.00	0.461	0.149	0.073

OC3 (450C)	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.028	1.632	0.479	0.232
OC4 (650C)	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.00	4.064	1.448	0.700
OP (550C+Ox)	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.000	1.402	0.150	0.227
OC _{tot}	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.454	8.519	2.614	1.190
EC	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.048	4.541	1.090	0.497
BC	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.140	2.835	0.625	0.332
OM	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.164	13.438	3.576	1.721
NH4	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.001	8.325	1.005	0.737
SO4	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.096	4.723	1.524	0.797
NO3	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.045	22.508	0.993	1.687
Cl	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.000	0.419	0.026	0.030

Tabella 4. Valori minimi (MIN), massimi (MAX), medi (AVG) e deviazione standard (ST.DEV) delle misure effettuate con i monitor DC 2000 CE, PAS 2000, WCPC, OPC Grimm, OCEC Field Analyzer e ACSM.

Da sottolineare che i valori medi di SAP e IPA osservati nella campagna estiva corrispondono rispettivamente a un terzo e a un mezzo dei corrispondenti valori invernali. Il marcato andamento stagionale delle concentrazioni degli IPA in atmosfera è influenzato dalle sorgenti di emissione, dai parametri meteorologici, dai processi di degradazione, cui queste molecole sono soggette attraverso reazioni di ossidazione e reazioni fotolitiche e dalla ripartizione gas-particella a sua volta influenzata, oltre che dalle condizioni atmosferiche, anche dai valori di pressione di vapore delle singole molecole (Schauer et al., 2003; Mastral et al., 2003).

Anche per i restanti parametri si osservano concentrazioni inferiori in varia misura rispetto ai corrispondenti valori invernali (Tabella 1).

In Tabella 5 vengono riportati i valori dei coefficienti di correlazione R e di determinazione R² ottenuti tra la serie temporale di misure di SAP, dello strumento DC 2000 CE, e le serie temporali dei parametri misurati con gli altri monitor utilizzati.

strumento	parametro	unità misura	R	R ²
WCPC	PM _{0.25}	(mm^2/m^3)	0.15	0.02
OPC	PM _(0.25÷0.28)	(mm^2/m^3)	0.73	0.54
	PM _(0.28÷0.3)	(mm^2/m^3)	0.72	0.51
	PM _(0.3÷0.35)	(mm^2/m^3)	0.70	0.49
	PM _(0.35÷0.4)	(mm^2/m^3)	0.68	0.47
	PM _(0.4÷0.45)	(mm^2/m^3)	0.67	0.45
	PM _(0.45÷0.5)	(mm^2/m^3)	0.65	0.43
	PM _(0.5÷0.58)	(mm^2/m^3)	0.62	0.38
	PM _(0.58÷0.65)	(mm^2/m^3)	0.56	0.31
	PM _(0.65÷0.7)	(mm^2/m^3)	0.46	0.21
	PM _(0.7÷0.8)	(mm^2/m^3)	0.35	0.12
	PM _(0.8÷1)	(mm^2/m^3)	0.21	0.05
OCEC Analyzer	OC1 (200C)	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.45	0.20
	OC2 (300C)	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.52	0.27
	OC3 (450C)	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.58	0.33
	OC4 (650C)	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.45	0.21
	OP (550C+Ox)	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.11	0.01

DC 2000 CE
(SAP mm^2/m^3)
vs

	OC _{tot}	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.48	0.23
	BC	($\mu\text{gC}/\text{m}^3$)	0.46	0.21
PAS2000	IPA	(ng/m^3)	0.33	0.11
ACSM	OM	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.73	0.53
	NH ₄	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.53	0.29
	SO ₄	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.56	0.31
	NO ₃	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.46	0.22
	Cl	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.22	0.05

Tabella 5. Coefficienti di correlazione R e determinazione R² tra i dati di SAP e i dati ottenuti con WCPC, OPC Grimm, OCEC Field Analyzer, PAS 2000 e ACSM..

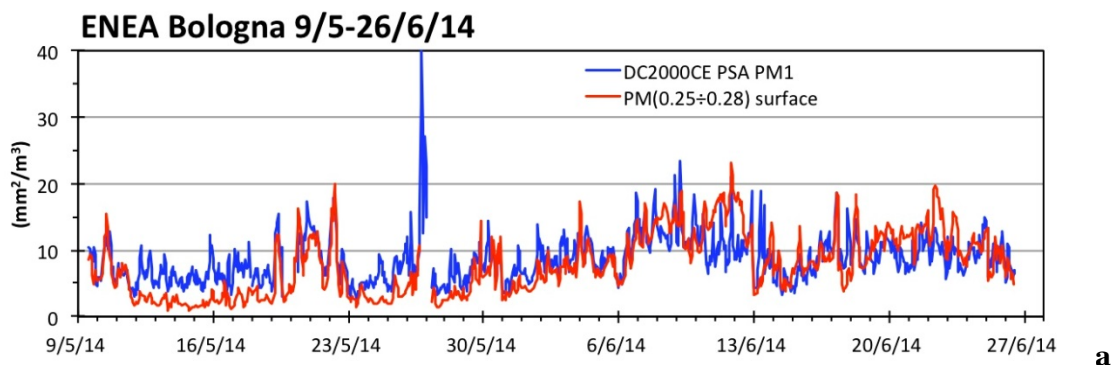
Le misure di SAP risultano maggiormente correlate con la misura di superficie corrispondente alle particelle con diametro inferiore a $0.3 \mu\text{m}$ e in particolare a quelle comprese tra 0.25 e $0.28 \mu\text{m}$ (variabilità spiegata dal modello lineare 54%) analogamente a quanto osservato nella stagione invernale.

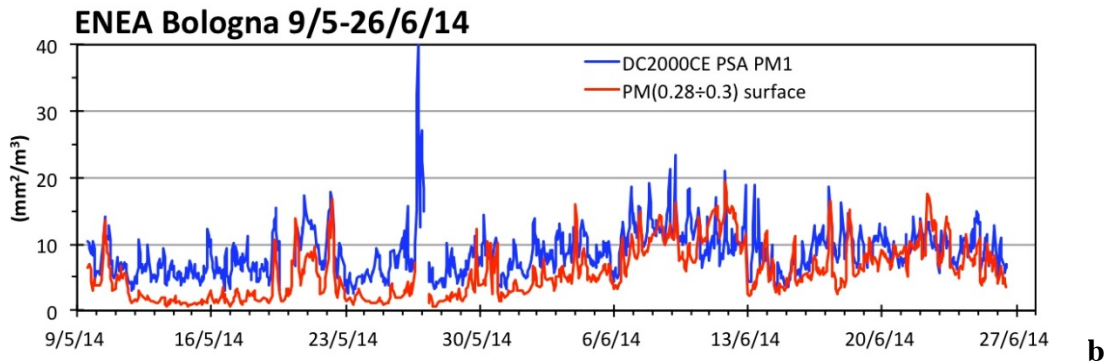
Per quanto riguarda OC e BC la correlazione è molto minore rispetto a quanto osservato nel periodo invernale. Da osservare le minori concentrazioni di BC e OC nel periodo estivo, dovute oltre che ad una maggiore dispersione degli inquinanti anche a un minore contributo da parte del traffico e della combustione della biomassa, quest'ultima più legata in questo periodo ad attività agricole (Tositti et al., 2014). La mancanza di correlazione ($R^2 = 0.23$) tra i dati estivi di BC e OC suggerisce sorgenti diverse per questi due parametri.

In questa campagna sono disponibili anche le misure della concentrazione di OM, fornite dal monitor ACSM, con cui le misure di SAP mostrano una buona correlazione. La maggiore risoluzione temporale dei dati di OM (30 min.) rispetto a quelli di OC (190 min.) potrebbe essere il motivo per cui la variabilità della SAP è spiegata meglio dai dati di OM (53%) rispetto alla variabilità spiegata dai dati di OC (23%).

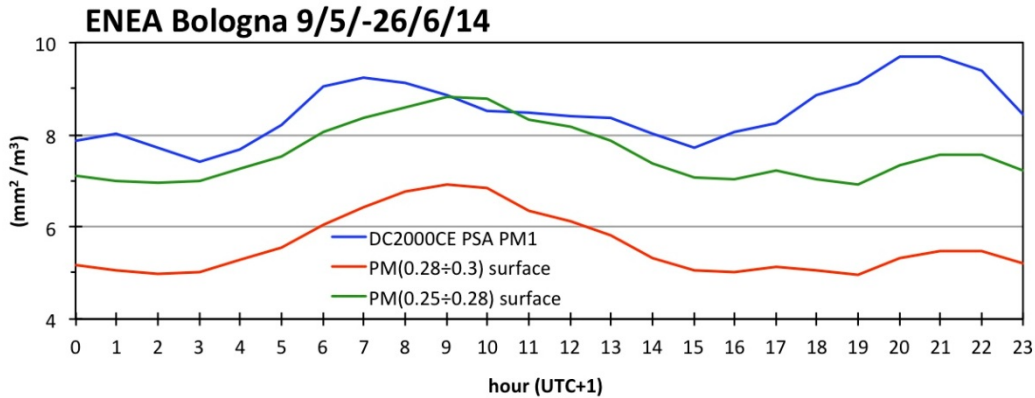
Scarsa correlazione si osserva tra le misure di SAP e gli ioni inorganici.

Nelle Figure 9 e 10 sono riportate le serie temporali e gli andamenti del giorno tipo dei parametri maggiormente correlati. Gli andamenti del giorno tipo (Figure 9c e 10b) mostrano un andamento bimodale con i massimi non sempre in fase e di differente gradiente (le ore sono espresse come UTC+1).



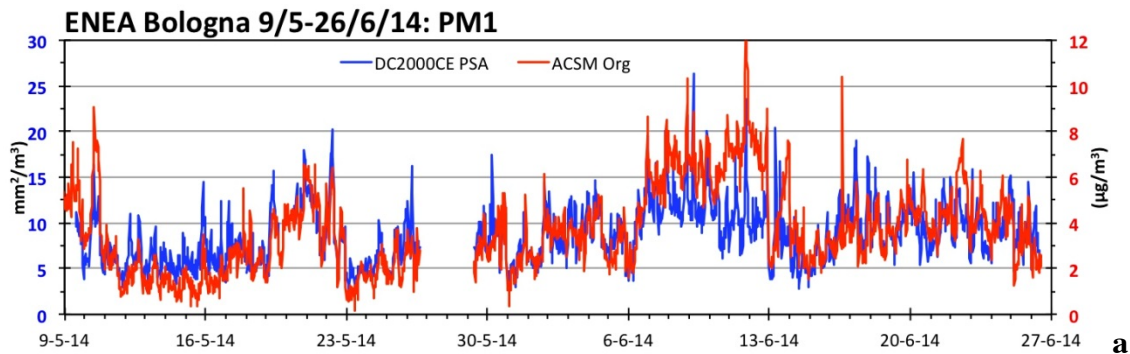


b

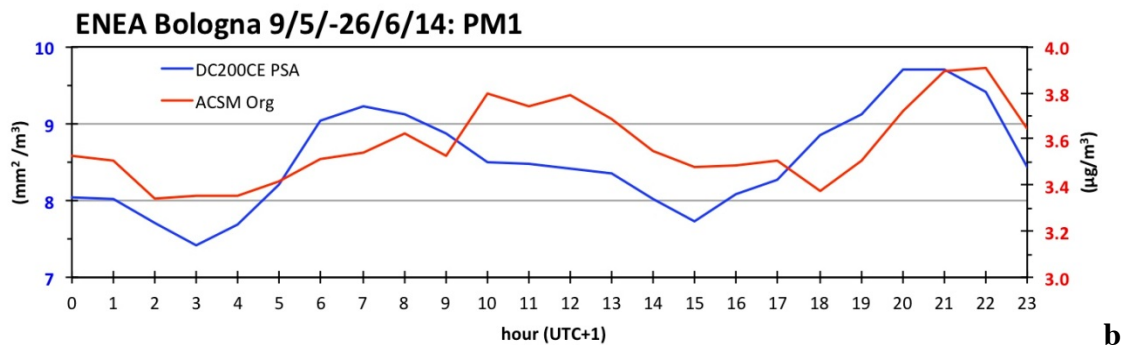


c

Figura 9. Confronto tra misure della SAP PM_1 e le misure di superficie delle particelle del $PM_{(0.25\pm 0.28)}$ (a) e del $PM_{(0.28\pm 0.3)}$ (b) e il confronto del loro andamento del giorno tipo (c).



a



b

Figura 10. Confronto tra misure della SAP e le misure di OM (ACSM_Org) (a) e il corrispondente confronto del loro andamento del giorno tipo (b).

In Tabella 6 vengono riportati i valori dei coefficienti di correlazione R e di determinazione R² ottenuti tra la serie temporale di misure di IPA, dello strumento PAS 2000, e le serie temporali dei parametri misurati con gli altri strumenti.

strumento	parametro	unità misura	R	R ²
WCPC	PM _{0.25}	(mm ² /m ³)	0.24	0.06
OPC	PM _(0.25÷0.28)	(mm ² /m ³)	0.20	0.04
	PM _(0.28÷0.3)	(mm ² /m ³)	0.19	0.03
	PM _(0.3÷0.35)	(mm ² /m ³)	0.18	0.03
	PM _(0.35÷0.4)	(mm ² /m ³)	0.18	0.03
	PM _(0.4÷0.45)	(mm ² /m ³)	0.17	0.03
	PM _(0.45÷0.5)	(mm ² /m ³)	0.18	0.03
	PM _(0.5÷0.58)	(mm ² /m ³)	0.18	0.03
	PM _(0.58÷0.65)	(mm ² /m ³)	0.19	0.04
	PM _(0.65÷0.7)	(mm ² /m ³)	0.17	0.03
	PM _(0.7÷0.8)	(mm ² /m ³)	0.14	0.02
OCEC Analyzer	PM _(0.8÷1)	(mm ² /m ³)	0.09	0.01
	OC1 (200C)	(µgC/m ³)	0.05	0.002
	OC2 (300C)	(µgC/m ³)	0.06	0.003
	OC3 (450C)	(µgC/m ³)	0.13	0.02
	OC4 (650C)	(µgC/m ³)	0.12	0.02
	OP (550C+Ox)	(µgC/m ³)	-0.02	0.0004
	OC _{tot}	(µgC/m ³)	0.09	0.01
ACSM	BC	(µgC/m ³)	0.48	0.23
	OM	(µg/m ³)	0.20	0.04
	NH ₄	(µg/m ³)	0.12	0.01
	SO ₄	(µg/m ³)	0.01	0.0001
	NO ₃	(µg/m ³)	0.16	0.03
	Cl	(µg/m ³)	0.17	0.03

PAS 2000
(IPA µg/m³)
vs

Tabella 6. Coefficienti di correlazione R e determinazione R² tra i dati di IPA e i dati ottenuti con WCPC, OPC Grimm, OCEC Field Analyzer e ACSM.

La variabilità degli IPA superficiali misurata non viene spiegata linearmente con nessuno dei parametri misurati (solo qualche percento). Si nota solo una scarsa dipendenza (23%) con BC. Nella Figura 11 viene riportato il confronto tra le serie temporali (a) e gli andamenti del giorno tipo (b) delle misure degli IPA superficiali e di BC. Questi ultimi mostrano un andamento bimodale con i massimi coincidenti con le ore di picco di traffico veicolare (le ore sono espresse come (UTC+1). Questo conferma che l'origine degli IPA rilevati dallo strumento è di natura primaria.

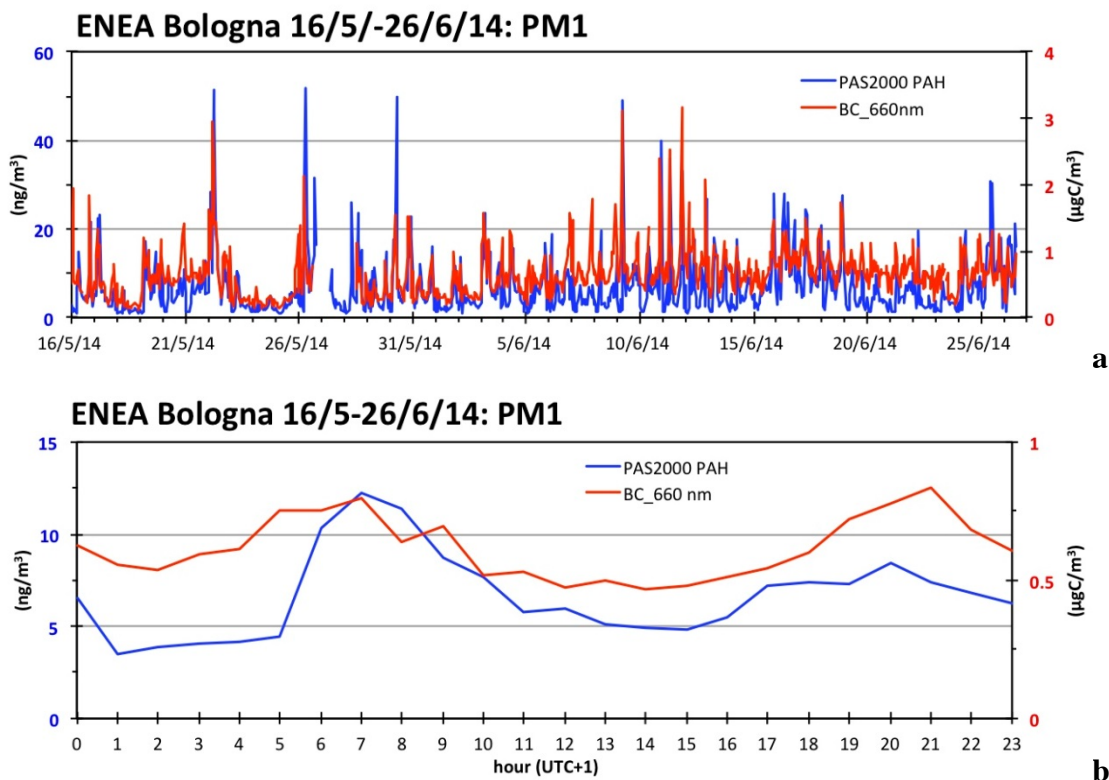


Figura 11. Confronto tra misure degli IPA e le misure di BC (a) e il corrispondente confronto del loro andamento del giorno tipo (b).

5 Conclusioni

I valori di SAP e IPA osservati nella campagna invernale sono maggiori rispetto a quelli osservati nella campagna estiva.

I dati di SAP, nel periodo invernale, sono correlati con la misura di superficie delle particelle di dimensione compresa tra 0.25 e $0.3 \mu\text{m}$ e con le misure di concentrazione di BC e OC inoltre, gli andamenti giornalieri di questi parametri sono caratterizzati da due picchi di concentrazione che coincidono con le ore di maggiore traffico veicolare.

In periodo estivo si osserva ancora la correlazione tra SAP e misure di superficie delle particelle con diametro inferiore a $0.3 \mu\text{m}$. La correlazione con la frazione carboniosa viene confermata ma rispetto ai dati di OM, misurati solo nella campagna estiva. La maggiore risoluzione temporale dei dati di OM (30 min.) rispetto a quelli di OC (190 min.) potrebbe essere il motivo per cui la variabilità della SAP è spiegata meglio dai dati di OM che non dai dati di OC.

Gli andamenti del giorno tipo di SAP, superficie delle particelle e OM sono bimodali ma con i massimi non sempre in fase.

I dati invernali di IPA sono strettamente correlati con le misure di superficie del particolato ultrafine ($\text{PM}_{0.25}$) e con BC. L'andamento giornaliero di questi parametri é bimodale, con picchi di concentrazione che corrispondono alle ore di maggiore traffico veicolare.

Nel periodo estivo la variabilità di IPA superficiali non viene spiegata linearmente con nessuno dei parametri misurati. La scarsa correlazione delle misure di IPA con gli altri parametri rispetto al periodo invernale può essere spiegata sia dai più bassi valori di

concentrazione rilevati nel periodo estivo (maggiore diffusione per l'aumento dell'altezza dello strato limite) sia da una diversa ripartizione gas-particella e dai processi di degradazione fotochimica delle singole molecole, con conseguente perdita degli IPA in superficie per evaporazione e/o copertura da parte di aerosol secondario (Thornhill et al., 2008). Gli andamenti giornalieri di IPA superficiali e di BC mostrano comunque un andamento bimodale con i massimi coincidenti con le ore di picco di traffico veicolare, come osservato anche nel periodo invernale. In base ai risultati ottenuti, entrambi i monitor (EcoChem Photoelectric Aerosol Sensor PAS 2000 e EcoChem Diffusion Charger DC 2000 CE) possono fornire dati in tempo reale e a basso costo particolarmente utili per studi di esposizione della popolazione ai picchi di concentrazione degli inquinanti legati alle emissioni della combustione veicolare, con specifico riferimento agli IPA e alla Superficie Attiva del particolato (Levy et al., 2002; Marr et al., 2004; Sabin et al., 2005; Chen and Liao, 2006; Thornhill et al., 2008; Jung et al., 2011).

Ringraziamenti

Si ringraziano Massimo Abis e Marco Castellani della SARAS RICERCHE E TECNOLOGIE (SARTEC) per la collaborazione ed il supporto tecnico.

Bibliografia

Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K.E., Genberg, J., Putaud, J.P. (2010). Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon, the EUSAAR protocol. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3, 79-89.

Chen, S.-C., Liao C.-M., 2006. Health risk assessment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources. *Science of the Total Environment*, 366, 112–123.

Grimm, H.-J. (2002). Field experience of Portable Aerosol Spectrometer For Simultaneous Monitoring of PM10, PM2.5 and PM1. *AAAR Conference, Atlanta, USA*.

Grimm, H., and Eatough, D.J. (2009). Aerosol Measurements: The use of optical light scattering for the determination of particulate size distribution, and particulate mass, including the semi-volatile fraction. *Journal of Air and Waste Management Association*, 59, 101-107.

Jung, H., Kittelson, D.B., (2005). Characterization of Aerosol Surface Instruments in Transition Regime. *Aerosol Science and Technology*, 39:902–911.

Jung, K.H., Artigas, F., and Shin, J.Y., 2011. Seasonal Gradient Patterns of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Particulate Matter Concentrations near a Highway. *Atmosphere*, 2, 533-552.

Ku, B.K., Kulkarni, P., (2012). Comparison of diffusion charging and mobility-based methods for measurements of aerosol agglomerate surface area. *Journal of Aerosol Science*, 47, 100–110.

- Lee, E.S., Polidori, A., Koch, M., Fine, P.M., Mehadi, A., Hammond, D., Wright, J.N., Miguel, A.H., Ayala, A., Zhu, Y., (2013). Water-based condensation particle counter comparison near a major freeway with significant heavy-duty diesel traffic. *Atmospheric Environment*, 68, 151-161.
- Levy, J.I., Dumyahn, T., Spengler, J.D., 2002. Particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in indoor and outdoor microenvironments in Boston, Massachusetts. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 12, 104 – 114.
- Lim, S., Lee, M., Lee, G., Kim, S., Yoon, S., Kang, K., (2012). Ionic and carbonaceous composition of PM₁₀, PM_{2.5} and PM_{1.0} at Gosan ABC Superstation and their ratios as source signature. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 2007-2024.
- Malaguti, A., Mircea, M., La Torretta, T.M.G., Piersanti, A., Salvi, S., Zanini, G., Telloli, C., Salfi, F., Berico, M. (2013). Fine carbonaceous aerosol characteristics at a coastal rural site in the Central Mediterranean as given by OCEC online measurements. *Journal of Aerosol Science* 56: 78-87.
- Marr, L.C., Grogan, L.A., Wohrnschimmel, H., Molina, L., Molina, M.J., Smith, T.J., Garshick, E., (2004). Vehicle Traffic as a Source of Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Exposure in the Mexico City Metropolitan Area. *Environmental Science & Technology*, 38(9), 2584-2592.
- Mastral, A.M., Lòpez, J. M., Callén , M.S., Garcia, T., Murillo, R, Navarro,M., (2003). Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza, Spain. *The Science of the Total Environment*, 307, 111–124.
- Matta, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., Putaud, J.-P., Dell'Acqua, A., (2003). Mass closure on the chemical species in size-segregated atmospheric aerosol collected in an urban area of the Po valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 3, 623-637.
- Morishita, M., Keeler, G.J., Kamal, A.S, Wagner, J.G, Harkema, J.R., Rohr, A.C., (2011). Identification of ambient PM_{2.5} sources and analysis pollution episodes in Detroit, Michigan using highly time-resolved measurements. *Atmospheric Environment*, 45, 1627-1637.
- Ng, N.L., Herndon, S. C., Trimborn, A., Canagaratna, M.R., Croteau, P.L., Onasch, T. B., Sueper, D., Worsnop, D.R., Zhang, Q., Sun, Y. L., Jayne, J. T., (2011). An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 45:780–794.
- Pachon, J.E., Sarmiento, H., Hoshiko, T., (2014). Temporal and spatial variability of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Bogota. Colombia. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 7 (4), 567-576.

Park, S.S., Jung, S.A., Gong, B.J., Cho, S.Y., Lee, S.J., (2013). Characteristics of PM_{2.5} haze episodes revealed by highly time-resolved measurements at an Air Pollution Monitoring Supersite in Korea. *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 957-976.

Polidori, A., Hu, S., Biswas, S., Delfino, R.J., Sioutas, C., (2008). Real-time characterization of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient aerosols from motor-vehicle exhaust. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 1277-1291.

Schauer, C., Niessner, R., Pöschl, U., (2003). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in urban air particulate matter: decadal and seasonal trends, Chemical degradation, and sampling artifacts. *Environmental Science and Technologies*, 37, 2861-2868.

Sabin, L.D., Behrentz, E., Winer, A.M., Jeong, S., Fitz, D.R., Pankratz, D.V., Colome, S.D., Fruin, S.A., 2005. Characterizing the range of children's air pollutant exposure during school bus commutes. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 15, 377-387.

Thornhill, D.A., de Foy, B., Herndon, S.C., Onasch, T.B., Wood, E.C., Zavala, M., Molina L.T., Gaffney, J.S., Marley, N.A., Marr, L.C., 2008. Spatial and temporal variability of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 3093-3105.

Tositti, L., Brattich, E., Masiol, M., Baldacci, D., Ceccato, D., Parmeggiani, S., Stracquadanio, M., Zappoli, S., (2014). Source apportionment of particulate matter in a large city of southeastern Po Valley (Bologna, Italy). *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 872-890.

Wexler, A.S., Johnston, M.V., (2008). What have we learned from highly time-resolved measurements during EPA's Supersite Program and related studies? *Journal of the Air & Waste Management Association*, 58:2, 303-319.

Witting, A.E., Takahama, S., Khlystov, A.Y., Pandis, S.N., Hering, S., Kirby, B., Davidson, C., (2004). Semi-continuous PM_{2.5} inorganic composition measurements during the Pittsburgh Air Quality Study. *Atmospheric Environment*, 38, 3201-3213.

Zhu, C.S., Chen, C.C., Cao, J.J., Tsai, C.J., Chou, C.C-K., Liu, S.C., Roam, G-D., (2010). Characterization of carbon fractions for atmospheric fine particles and nanoparticles in a highway tunnel. *Atmospheric Environment*, 44, 2668-2673.

Edito dall' **ENEA**
Servizio Comunicazione

Lungotevere Thaon di Revel, 76 - 00196 Roma

www.enea.it

Stampa: Tecnografico ENEA - CR Frascati
Pervenuto il 21.4.2015

Finito di stampare nel mese di aprile 2015