

# BIOMASSE E PARTICOLATO, LO STUDIO DEL SUPERSITO

EVIDENZE SPERIMENTALI DI COMPOSTI ORGANICI NELL'AEROSOL ATMOSFERICO: ZUCCHERI, ACIDI CARBOSSILICI E IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI COME MARKER DELLA COMBUSTIONE DELLE BIOMASSE E DI ALTRE FONTI.

Che la Pianura padana sia una delle aree più preoccupanti d'Europa per via dell'alto inquinamento dell'aria e del suo potenziale impatto per la salute umana è da tempo ormai noto. Durante le stagioni più fredde inoltre, l'aumento delle emissioni antropiche dovute al riscaldamento domestico associato a frequenti circostanze di inversione termica che rendono le condizioni meteorologiche stagnanti, restituiscono una situazione ancor più complessa. Al fine di contribuire alla comprensione di tali fenomeni, la Regione Emilia-Romagna e Arpa stanno realizzando il progetto Supersito (Ricciardelli et al., 2013). Attraverso questo studio, da novembre 2011, si stanno effettuando misure approfondite di diverse specie organiche e inorganiche sull'aerosol atmosferico  $PM_{2.5}$  in diversi punti della regione: nelle aree urbane di Bologna, Parma e Rimini e nell'area rurale di San Pietro Capofiume. Oltre alle misure continue di specie chimiche quali ioni inorganici, carbonio organico ed elementare e metalli, nel corso del progetto si sono realizzate numerose campagne intensive di misura dove sono stati osservati composti organici sia di tipo apolare quali idrocarburi policiclici aromatici (Ipa) e alcani, sia di tipo polare quali acidi organici e zuccheri. Tali campagne intensive sono state condotte nelle diverse stagioni al fine di arrivare ad avere una panoramica su tutti i periodi climatici dell'anno e per testare le possibili ipotesi di provenienza degli inquinanti osservati dalle molteplici sorgenti di emissione e/o di trasformazione.

Diversi sono i riferimenti della letteratura scientifica internazionale su tali temi, in particolare verso la frazione organica del materiale particolato, la quale è certamente una porzione consistente di quest'ultimo. Alcuni studi (Ruiz-Jimenez et al., 2012; Gierlus et al., 2012) hanno messo in evidenza come i composti organici altamente solubili possono aumentare l'igroscopicità dell'aerosol e quindi influenzare gli

eventi di nucleazione delle nubi, le precipitazioni acide, le proprietà ottiche e contribuire al cambiamento climatico. Inoltre, l'aumento della polarità dei composti presenti nell'aerosol lo rende maggiormente disponibile nella assunzione a livello del sistema respiratorio.

Di seguito vengono discussi i primi risultati a oggi ottenuti relativamente ad alcuni dei composti analizzati, in particolare gli zuccheri, gli acidi carbossilici e gli Ipa, consapevoli che tali esiti potrebbero essere rivisti a conclusione dell'intero progetto Supersito, previsto per la fine del 2016.

Tali specie sono specifici traccianti molecolari che forniscono importanti informazioni sia su sorgenti di emissione, quali traffico veicolare, industrie, centrali elettriche, combustione delle biomasse e attività di cottura dei cibi, che su reazioni di fottossidazione nell'atmosfera.

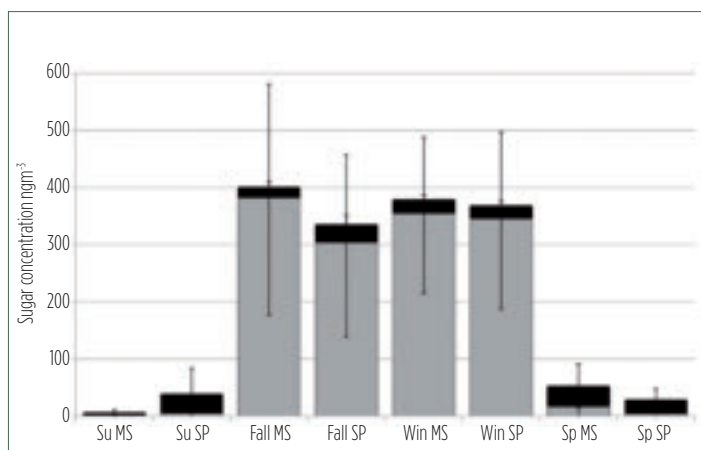
In particolare, gli zuccheri sono prodotti da 2 fonti principali: le attività biogeniche di piante e microrganismi e la combustione delle biomasse (erba, legna e loro derivati). In quest'ultimo caso, la decomposizione pirolitica della cellulosa e della emicellulosa produce principalmente il levoglucosano, mentre



FIG. 1  
CONCENTRAZIONE DI  
ZUCCHERI NELL'ARIA

Andamento stagionale delle concentrazioni degli zuccheri derivanti da combustione (barre grigie) e zuccheri biogenici (barre nere) nelle campagne intensive.

MS: Urban site  
SP: Rural site  
Su: estate 2012  
Fall: autunno 2012  
Win: inverno 2013  
Sp: primavera 2013.



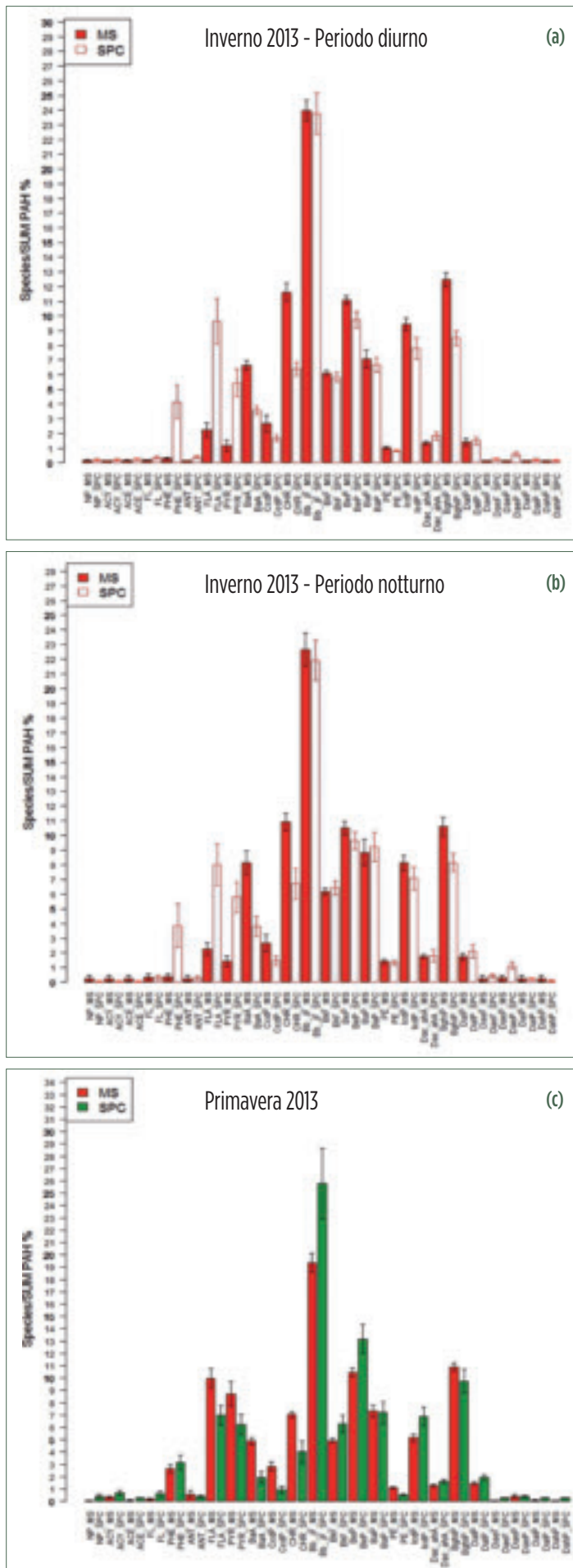


FIG. 2  
COMBUSTIONE  
A LEGNA, IPA

Concentrazione percentuale dei 24 Ipa rispetto alla loro somma nella campagna invernale 2013 nel periodo diurno (a), nel periodo notturno (b) e durante la campagna primaverile 2013 (c).

MS: sito urbano  
SPC: sito rurale

i suoi due isomeri – mannosano e galattosano – vengono prodotti in minor quantità (Simonet et al., 2004). I risultati ottenuti dall’analisi dei livelli e delle variazioni temporali degli zuccheri, relativi a quattro campagne intensive del progetto Supersito, eseguite nel periodo fra il 2012 e il 2014 in due siti di misura (sito urbano di Bologna e sito rurale di San Pietro Capofiume), vengono di seguito analizzati. Le concentrazioni totali degli zuccheri sono risultate di un ordine di grandezza più alte nei periodi invernali/autunnali rispetto ai periodi estivi/primaverili (figura 1), probabilmente a causa della sinergia tra gli aumenti delle concentrazioni antropiche da riscaldamento domestico da biomassa e le condizioni meteorologiche avverse alla diffusione (Pietrogrande et al., 2014). Tale ipotesi è supportata dall’alta percentuale degli anidrozuccheri (levoglucosano, mannosano e galattosano) rispetto agli zuccheri totali di indagine nel periodo invernale (circa il 94% in entrambi i siti di studio), valore in forte diminuzione nel periodo estivo (25% e 32% rispettivamente in estate e in primavera). Questi dati sono in linea con studi svolti nell’area lombarda, dove è stato dimostrato che la combustione della legna per riscaldamento domestico – fonte ampiamente diffusa nei periodi con basse temperature – incide per il 25-30% della massa del PM<sub>2,5</sub> (Perrone et al., 2012) e contribuisce per oltre il 75% del benzo(a)pirene – B(a)P – osservato su tale frazione dell’aerosol atmosferico (Belis et al., 2011).

Gli Ipa, composti ubiquitari derivanti dalla combustione incompleta o della pirolisi di combustibili contenente carbonio, non hanno messo in evidenza una netta prevalenza spaziale, a eccezione dell’inverno 2011 e autunno 2012 dove è possibile osservare valori superiori a favore del sito urbano. Inoltre, al fine di caratterizzare quali-quantitativamente le possibili fonti, sono stati analizzati i profili di distribuzione dei diversi Ipa, calcolati come percentuali di ogni specie molecolare sul totale degli Ipa nel periodo, che possono rappresentare un’impronta digitale” dei diversi tipi di sorgente. Nelle varie campagne realizzate si evidenziano principalmente differenze inter-sito (urbano e rurale); tali differenze sono probabilmente da ricercarsi nelle diverse emissioni prossime ai due siti di misura: prevalentemente miste, da traffico e da riscaldamento nel sito urbano, prevalentemente da riscaldamento nel sito rurale.

Vengono riportati, a titolo di esempio, i pattern osservati nelle campagne di gennaio-febbraio 2013 (figura 2a e 2b) e di maggio 2013 (figura 2c).

Nel periodo invernale 2013, caratterizzato da temperature relativamente miti e frequenti precipitazioni, i campionamenti sono stati eseguiti dalle 9 alle 18 (day) e dalle 18 alle 9 (night) del giorno successivo per indagare l'effetto della variazione dell'altezza dello strato rimescolato sulla composizione dell'aerosol, mentre i campionamenti nel periodo primaverile sono stati eseguiti dalle ore 9 alle ore 9 del giorno successivo, in quanto le concentrazioni di Ipa sono molto più basse delle corrispondenti del semestre freddo. In generale, in tutte le campagne intensive – come riportato nella letteratura – gli Ipa prevalenti sono a 4 e 5 anelli e le concentrazioni delle loro somme variano di uno o due ordini di grandezza fra inverno/autunno e primavera.

È stato studiato anche il rapporto tra levoglucosano e benzo(a)pirene nei due siti di Bologna e San Pietro Capofiume, i valori di r (coefficiente di correlazione) tra i due composti risultano compresi nel range 0.2-0.8 nei periodi freddi, a dimostrazione che anche il B(a)P – come riportato dalla letteratura – può derivare dalla combustione delle biomasse. Tuttavia, l'ampio range osservato – di cui non si evidenziano valori maggiori in un sito rispetto all'altro – mostra come il B(a)P, a differenza del levoglucosano, abbia un'origine mista.

L'evidenza delle emissioni della combustione delle biomasse è supportata anche dalla presenza di acidi carbossilici che possono essere prodotti direttamente da processi di combustione oppure da fotossidazione di precursori organici (Mazzoleni et al., 2011). Un trend analogo a quello riscontrato per gli zuccheri è evidenziato anche per alcuni acidi carbossilici, per cui nelle stagioni estive/primaverili le concentrazioni di questi ultimi risultano molto basse a causa prevalentemente di una loro minor emissione e, di conseguenza, della minor importanza dei processi di trasformazione. Coerentemente, nella stagione invernale/autunnale la maggior presenza di tali precursori antropogenici (con un ordine di grandezza maggiore) promuove la loro trasformazione. Sia la concentrazione totale degli acidi carbossilici che dei singoli acidi: glicolico, malonico, maleico, succinico – ritenuti i maggiori costituenti nel fumo delle biomasse – mostrano una ottima

correlazione (rispettivamente  $r \approx 0.92$  e  $r \geq 0.97$ ) con gli zuccheri provenienti dalla combustione di queste ultime (Pietrogrande et al., 2014).

È stata inoltre effettuata un'analisi delle componenti principali, allo scopo di individuare le prevalenti fonti di emissione responsabili della presenza in atmosfera di questi analiti nelle diverse stagionalità. Sono stati presi in considerazione le concentrazioni dei singoli zuccheri, le concentrazioni totali degli acidi carbossilici e degli alcani, i valori di CPI (indice che spiega l'origine antropogenica o biogenica degli alcani) e i parametri meteorologici, quali temperatura e radiazione solare. Sono state determinate tre fonti: una fonte molto esplicita che indica una sorgente di combustione da biomasse, in particolare sono ben correlati gli anidrozuccheri, gli acidi totali e gli alcani in qualità di marker organici dei processi di combustione. Una seconda fonte è associata alla presenza del mannosio che è presente esclusivamente in primavera e risulta verosimilmente di origine biogenica. Infine una terza fonte è

associata alla presenza di alcuni zuccheri primari biogenici, quali il ribitolo e mannitolo, più abbondanti nel periodo estivo e il micosio che è uno zucchero predominante in primavera. Da tale analisi è utile notare come nelle diverse stagioni i campioni di  $PM_{2.5}$  siano ben separati in termini di caratteristiche chimiche, mentre non si evince una sostanziale differenza fra i due siti di indagine, suggerendo un simile impatto sia nell'area urbana che rurale, dovuto alla natura regionale delle fonti di emissioni e dei processi di fotochimica.

**Silvia Ferrari<sup>1</sup>, Maria Chiara Pietrogrande<sup>2</sup>, Arianna Trentini<sup>1</sup>, Dimitri Bacco<sup>1</sup>, Claudio Maccone<sup>1</sup>, Isabella Ricciardelli<sup>1</sup>, Pamela Ugolini<sup>1</sup>, Fabiana Scotto<sup>1</sup>, Giulia Bertacci<sup>3</sup>, Vanes Poluzzi<sup>1</sup>**

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

## BIBLIOGRAFIA

- Belis C.A., Cancelinha J., Duane M., Forcina V., Pedroni V., Passarella R., Tanet G., Dous K., Piazzalunga A., Bolzacchini E., Sangiorgi G., Perrone M.G., Ferrero L., Fermo P., Larsen B.R., 2011, "Sources for PM air pollution the Po Plain, Italy: Critical comparison of methods for estimating biomass burning contributions to benzo(a)pyrene", *Atmospheric Environment*, 45, 7266 e 7275.
- Gierlus K.L., Laskina O., Abernathy T.L., Grassian V.H., 2012, "Laboratory study of the effect of oxalic acid on the cloud condensation nuclei activity of mineral dust aerosol", *Atmospheric Environment*, 46, 125-130.
- Mazzoleni L.R., Zielinska B., Moosmüller H., 2007, "Emissions of levoglucosan, methoxy phenols, and organic acids from prescribed burns, laboratory combustion of wildland fuels, and residential wood combustion", *Environ. Sci. Technol.*, 41, 2115 e 2122.
- Perrone M.G., Ferrero L., Larsen B.R., Sangiorgi G., De Gennaro G., Udisti G., Zangrando R., Gambaro A., Bolzacchini E., 2012, "Sources of high  $PM_{2.5}$  concentrations in Milan, Northern Italy: molecular marker data and CMB modeling", *Sci. Tot. Environ.*, 414, 343 e 355.
- Ricciardelli I., Bacco D., Ferrari S., Trentini A., Scotto F., Ugolini P., Maccone C., Poluzzi V., 2013, "Il progetto Supersito per conoscere meglio l'aria", *Ecoscienza*, 3/2013.
- Ruiz-Jimenez J., Parshintsev J., Laitinen T., Hartonen K., Petäjä T., Kulmala M., Riekkola M.L., 2012, "Influence of the sampling site, the season of the year, the particle size and the number of nucleation events on the chemical composition of atmospheric ultrafine and total suspended particles", *Atmospheric Environment*, 49, 60-68.
- Simoneit B.R.T., Elias V.O., Kobayashi M., Kawamura K., Rushdi A.I., Medeiros P.M., Rogge W.F., Didyk B.M., 2004, "Sugars dominant water-soluble organic compounds in soils and characterization as tracers in atmospheric particulate matter", *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5939 e 5949.
- Pietrogrande M. C., Bacco D., Visentin M., Ferrari S., Casali P., 2014, "Polar organic marker compounds in atmospheric aerosol in the Po Valley during the Supersito campaigns - Part 1: Low molecular weight carboxylic acids in cold seasons", *Atmospheric Environment*, 86, 164-175.
- Pietrogrande M.C., Bacco D., Visentin M., Ferrari S., V. Poluzzi, 2014, "Polar organic marker compounds in atmospheric aerosol in the Po Valley during the Supersito campaigns - Part 2: Seasonal variations of sugars", *Atmospheric Environment*, 97, 215- 225.