

# **CHIMICA AMBIENTALE**

CdL triennale in  
Scienze e Tecnologie per l'Ambiente e la Natura  
e  
Chimica

Docente  
Pierluigi Barbieri

**SSD Chimica dell'ambiente e dei beni culturali, CHIM/12**

Trieste, 22 marzo 2016

# **Emissioni e assorbimento di composti organici in matrici ambientali**

Borsa cofinanziata dalla Società Cementizillo S.p.A.

**Tesi di Dottorato in Biologia Ambientale**

CHIM/12 – Chimica dell'Ambiente e dei Beni Culturali

Dottoranda: Dott.ssa Arianna Tolloi

Tutor: Prof. Pierluigi Barbieri

Correlatore: Dr.ssa Sabina Licen

# Sommario

## Parte Prima:

CARATTERIZZAZIONE DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA DELL'ARIA AMBIENTE  
IN UN SITO RURALE IN AREA CARSICA

## Parte Seconda:

COMPOSTI ORGANICI VOLATILI EMESSI DALLA VEGETAZIONE CARSICA

## Parte Terza:

DAI BVOC (*Biogenic Volatile Organic Compounds*) AI BSOA (*Biogenic  
Secondary Organic Aerosol*)

# Parte Prima:

## CARATTERIZZAZIONE DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA DELL'ARIA AMBIENTE IN UN SITO RURALE IN AREA CARSICA

- Interesse nella valutazione della qualità dell'aria in siti non fortemente impattati dall'attività antropica  
MANCANZA DI DATI!!
- Interazione fra dinamiche “naturali” e “antropiche”
- Scelta di un sito rurale in area giuliana (Borgo Grotta Gigante (BGG) - TS)
- Confronto con un *hot spot* della città di Trieste (Servola)

S. Fuzzi et al.: Particulate matter, air quality and climate

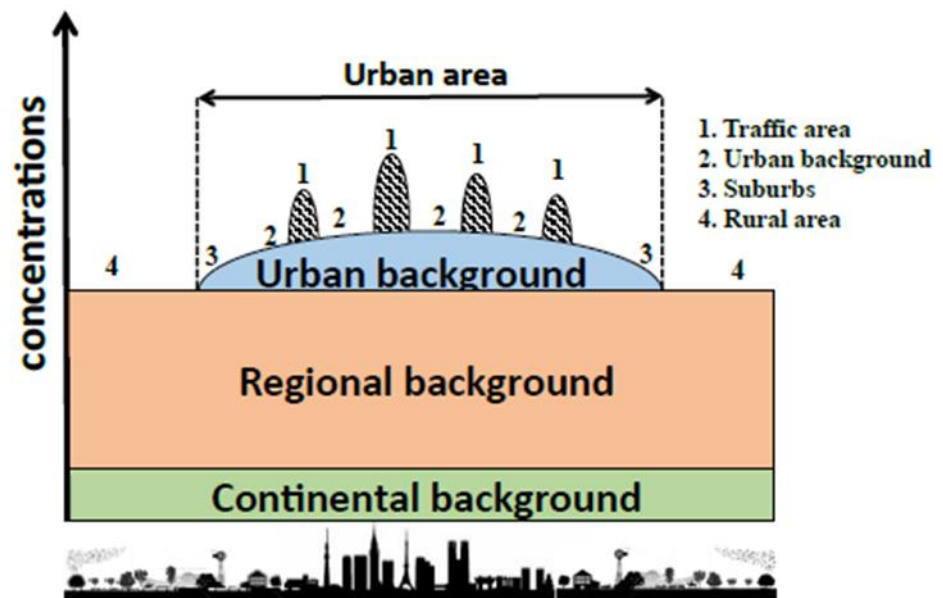


Figure 23. The concept of regional background, urban increment and local traffic increment (adapted from Lenschow et al., 2001).

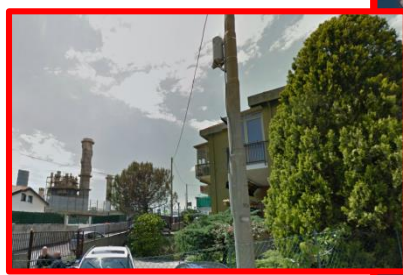
# Collocazione dei siti di campionamento in Provincia di Trieste:



Stazione meteo  
CNR  
Sito di campionamento  
**rurale**



Sito di campionamento  
**urbano**



# Campionamenti e analisi effettuati:

## Campionamento di:

- Particolato atmosferico (**PM<sub>10</sub>**) campionamento attivo ad alto volume [500 L/min, 96 ore]

Filtro fibra quarzo  
(Ø 150 mm)



- Composti organici volatili (**VOC**) campionamento passivo [settimanale] (Radiello®)



## Analisi spciative:

- Quantificazione PM<sub>10</sub> [µg/m<sup>3</sup>]
- Analisi macrocostituenti (ioni inorganici, carbonio organico, carbonio elementare) [µg/m<sup>3</sup>]
- Analisi microcostituenti (IPA, n-alcani, levoglucosano) [ng/m<sup>3</sup>]

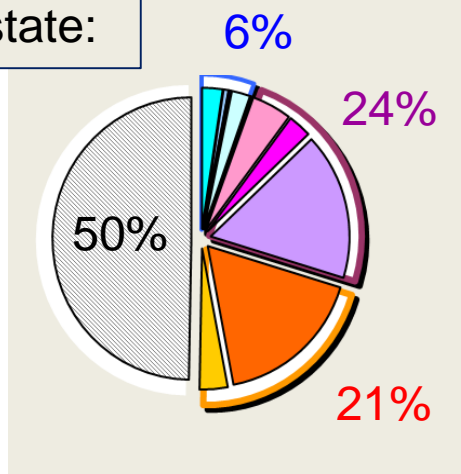
- Quantificazione di benzene, toluene, etilbenzene e xileni [µg/m<sup>3</sup>]
- Quantificazione di alcuni VOC biogenici (BVOC) es. isoprene, α-pinene e limonene [µg/m<sup>3</sup>]

# Risultati ottenuti

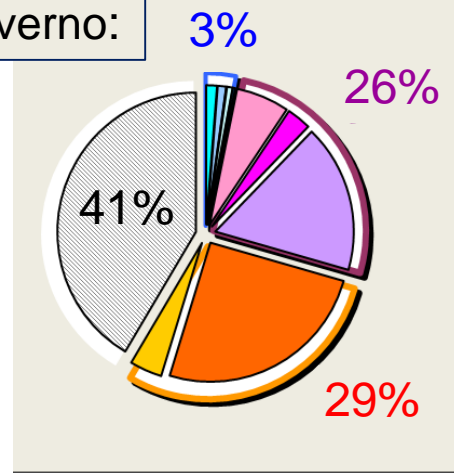
## Macrocostituenti del PM<sub>10</sub>:

Ioni inorganici idrosolubili carbonio organico ed elementare:

BGG estate:



BGG inverno:



### Primari

- Na+
- K+
- Mg<sup>2+</sup>
- Ca<sup>2+</sup>
- Cl-

### Secondari

- NH<sub>4</sub><sup>+</sup>
- NO<sub>3</sub><sup>-</sup>
- SO<sub>4</sub><sup>=</sup>

### C tot.

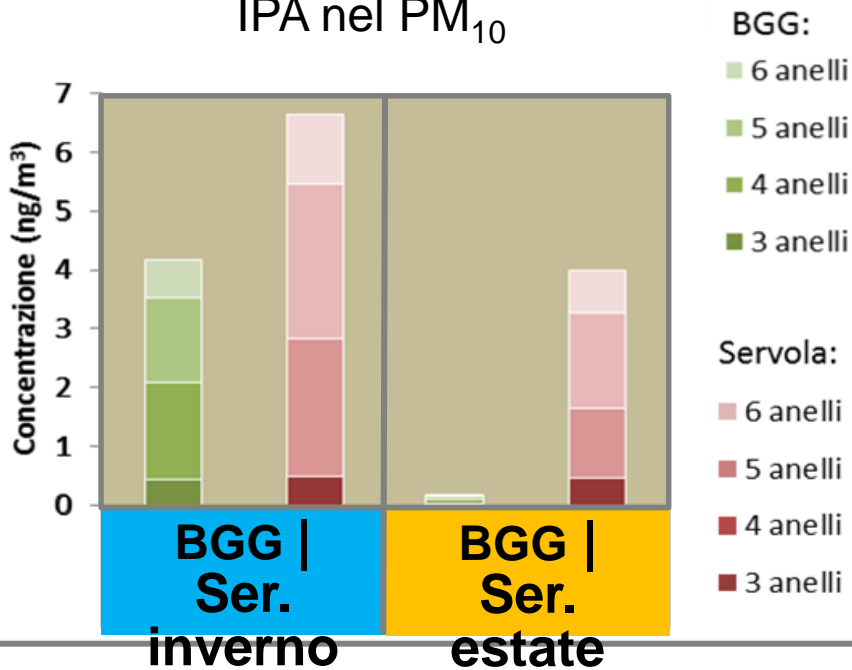
- OC
- EC

■ n.d.

PM <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	Inverno	Estate
BGG	19 (±8)	15 (±4)
Servola	30 (±20)	33 (±13)

Collaborazione con il Dr. Piazzalunga, già Milano Bicocca

## IPA nel PM<sub>10</sub>



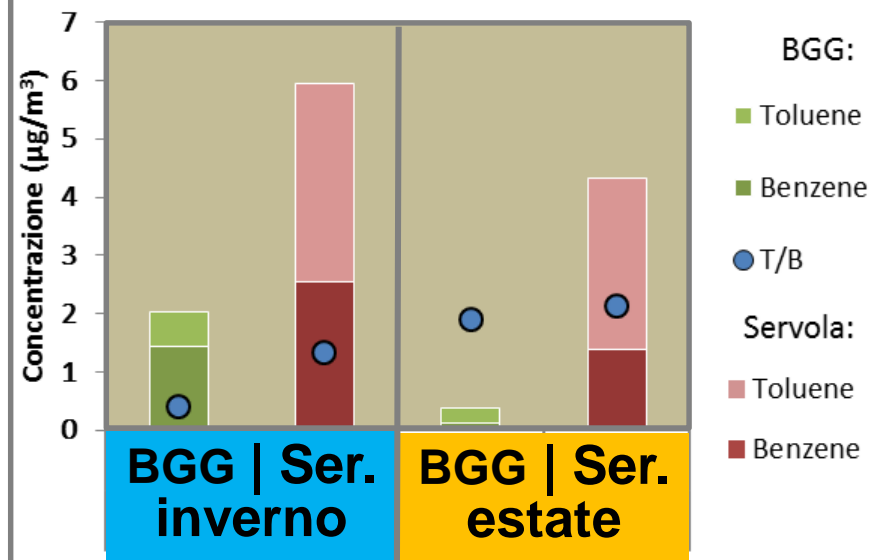
## Biomass burning

Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

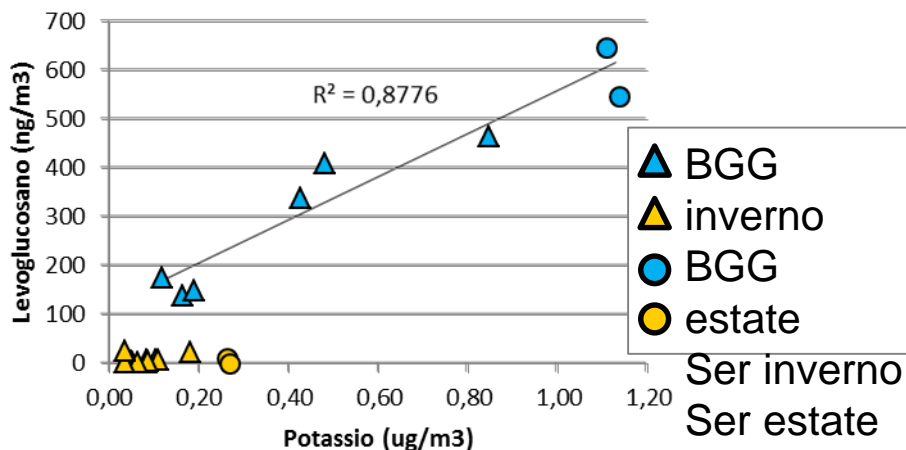
processi di combustione

T/B  $\approx$  3  $\rightarrow$  traffico veicolare

## Benzene e Toluene (VOC)



## Levoglucosano vs potassio



Marker combustione

biomasse:

LG  $\rightarrow$  pirolisi cellulosa

K<sup>+</sup>  $\rightarrow$  osmoregolatore

cellule vegetali



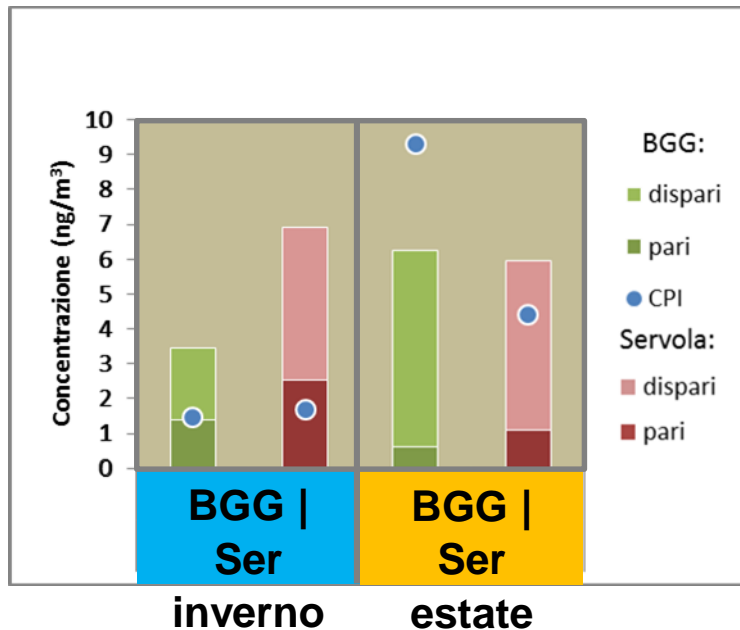


# Peculiarità del sito rurale:

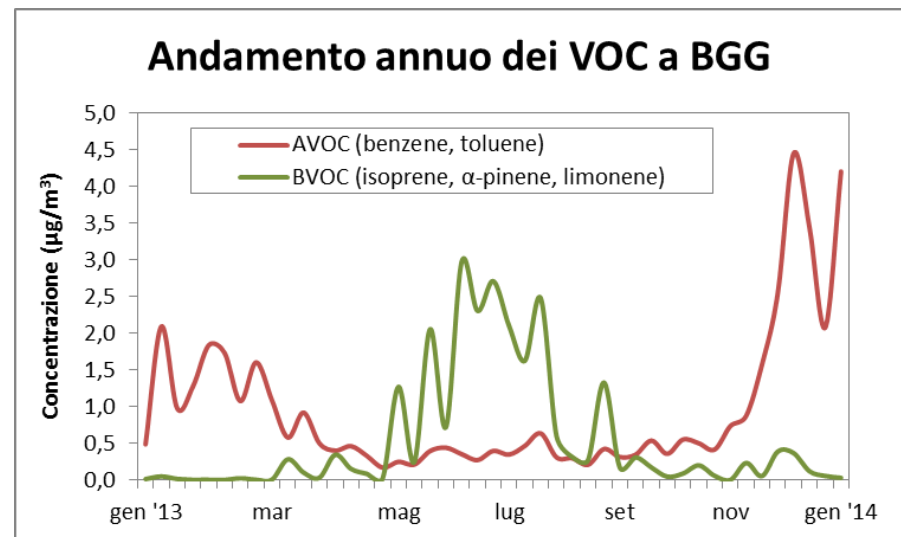
**RILEVANTE** impatto **biogenico** nel periodo estivo:

[n-alcani] e CPI:

$$CPI = \frac{n \cdot \text{alcani}_{dispari}}{n \cdot \text{alcani}_{pari}} \gg 1$$



Presenza di BVOC (es. isoprene):



Kotianovà *et al.*, 2008; Pietrogrande *et al.*, 2010; Guenther *et al.*, 1995)

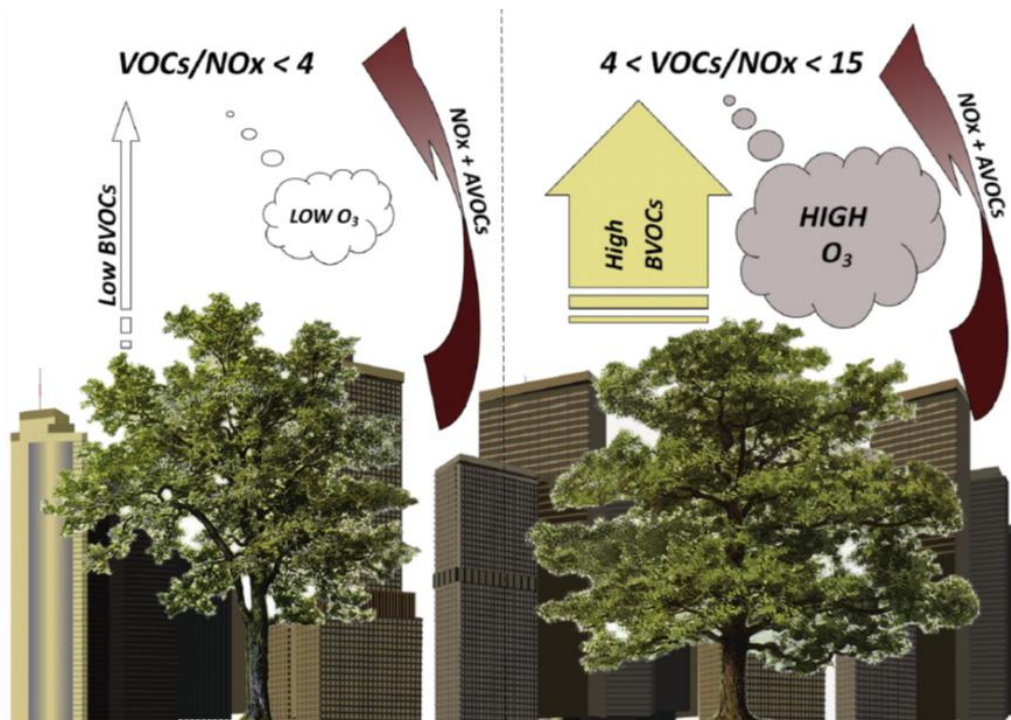
## Parte Seconda:

# COMPOSTI ORGANICI VOLATILI EMESSI DALLA VEGETAZIONE CARSICA

Le emissioni annue di BVOC su scala globale sono pari a 1150 TgC; 10 volte maggiori alle emissioni di AVOC! (Guenther, 1995).

I BVOC sono principalmente emessi dalle specie vegetali superiori con varie funzioni.

La presenza di tali specie chimiche in atmosfera può modificarne le caratteristiche chimico-fisiche...



Dato che nelle città la formazione di  $O_3$  è VOC-limitata ( $NO_x > AVOC$ ), l'utilizzo di piante a verde pubblico debolmente emettitrici può contribuire a mantenere bassa la concentrazione di  $O_3$ . (Calfapietra *et al.*, 2013).

# Riconoscimento fitosociologico presso BGG

(settembre 2013)

Dati stazionali:

45° 42' 35.10" N, 13° 45' 53.60" E

270m s.l.m. \ Inclinazione 0° \ rocciosità 50%

Rif. sintassonomico:

*Ostryo-Quercetum pubescentis* o

*Aristolochio luteae* - *Quercetum pubescentis*



Identificate 36 specie:

→ **9 arboree** (*Quercus pubescens*)

→ **11 arbustive** (*Cotinus coggygria*)

→ **16 erbacee** (*Sesleria autumnalis*)



(in collaborazione con  
la Dr.ssa Katia  
Zanatta già  
Gruppo  
DSV)

Valori di copertura attribuiti mediante la scala Braun Blanquet (modif. da Pignatti (1952))

# Scelta delle specie vegetali da analizzare in base a:

- copertura del suolo specie-specifica (scala Braun-Blanquet)
- capacità emissive specie-specifiche (banca dati – Dr. Loreto, CNR)



- *Quercus pubescens* (3) ( $L_{iso} S_{e-mt}$ )
- *Fraxinus ornus* (2) ( $S_{iso} S_{e-mt}$ )
- *Pinus nigra* (+) ( $I_{e-mt} I_{s-mt}$ )
- *Cotinus coggygria* (3) ( $I_{s-mt}$ )

$L$  = large,  $I$  = intermediate,  $S$  = small emitter.  $Iso$  = isoprene,  $e-mt$  = emitted monoterpene,  $s-mt$  = stored monoterpene

I flussi emissivi dipendono dalle variabili spazio-temporali!!! QUINDI:

Monitoraggio su campo mediante **branch enclosure** a spazio di testa dinamico:

$$F = (C_{out} - C_{in}) \cdot \frac{f}{A}$$

$F$  = flusso emissivo dal *branch*  
[ng/(m<sup>2</sup><sub>foglia</sub>s)]

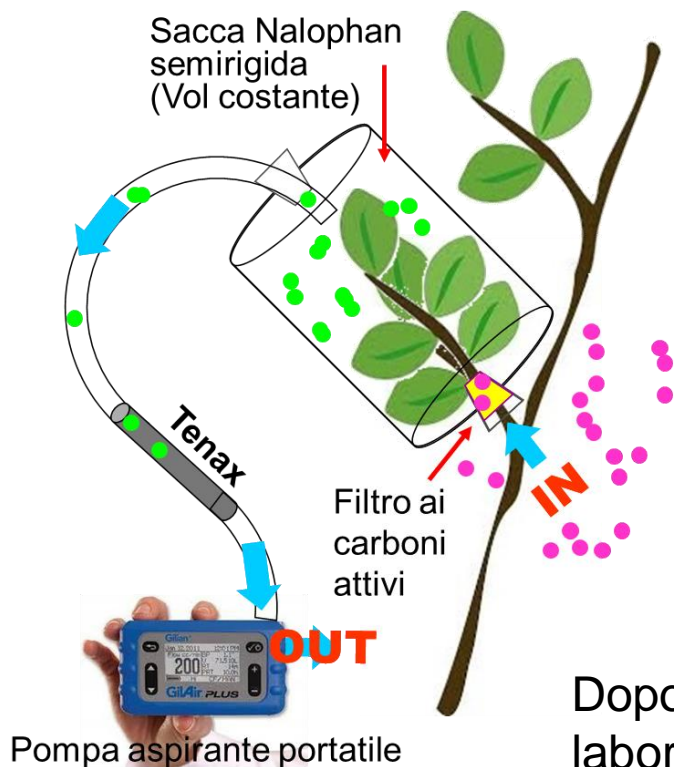
$C_{out}$  = concentrazione in uscita [ng/L]

$C_{in}$  = concentrazione in entrata (= 0)  
[ng/L]

$f$  = flusso di aspirazione [L/s]

$A$  = superficie fogliare [m<sup>2</sup>]

Dopo il campionamento il Tenax viene analizzato in laboratorio mediante TD-GC-MS



# Campagna di monitoraggio 2014:

(in collaborazione con la Dott.ssa Tadeja Savi, Gruppo Nardini - DSV)

- Campionamenti all'alba (6÷8) e nel primo pomeriggio (13÷15) nei giorni 7/8, 8/8, 11/8;
- Specie monitorate: *Cotinus coggygia* (CC), *Fraxinus ornus* (FO), *Pinus nigra* (PN) e *Quercus pubescens* (QP)
- Monitoraggio delle emissioni di BVOC (*branch enclosure*)
- Rilevamento **parametri ambientali** (T, RH%, PAR)
- Rilevamento **parametri fito-fisiologici** (conduttanza fogliare e potenziale dell'acqua)

## Prime evidenze sperimentali:

- QP → forte emettitore di **isoprene** nelle **ore centrali** della giornata
- PN e CC → abbondanza di **terpeni** indipendentemente dal momento della giornata (dalla resina) [specie prevalentemente **stoccanti**]
- CC, FO e QP → emissioni di **OVOC** (soprattutto 3-esen-1-olo e 3-esenilacetato emessi a seguito di danneggiamento fogliare)



**Miglioramento sistema di campionamento / monitoraggio di QP e CC**

Risultati ottenuti nelle 5 campagne di monitoraggio 2015 (maggio÷settembre) su due siti di campionamento (BGG e MV) all'alba e nel primo pomeriggio per *Quercus p.* e *Cotinus c.*:



BGG:  
*Aristolochio luteae* –  
*Quercetum pubescentis*  
 (associazione edafoxerica suolo calcareo)

MV:  
*Seslerio autumnalis* –  
*Quercetum pubescentis*  
 (associazione mesoxerica suolo *flyschoide*)

(Poldini, 1989; Poldini, Vidali, Zanatta, 2002)

# Risultati ottenuti

Premesso che:

- Le emissioni degli altri analiti sono risultate trascurabili
  - Le emissioni di CC sono risultate trascurabili



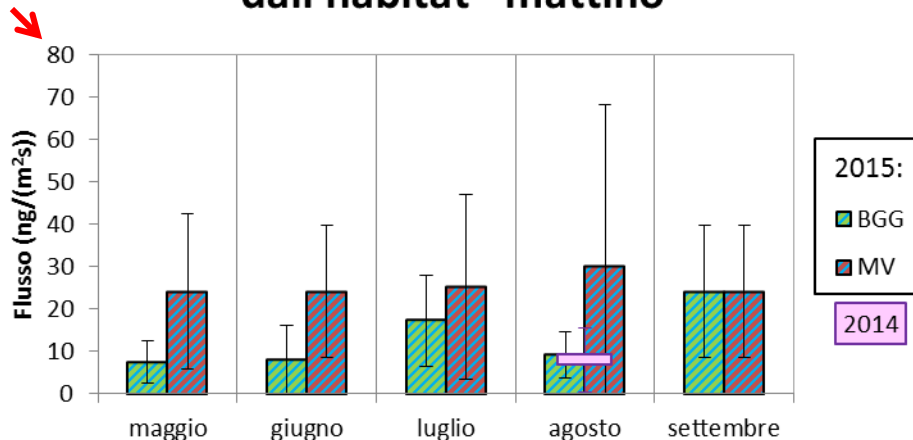
**Sono stati calcolati i flussi emissivi di isoprene dall'habitat (data la copertura di *Quercus pubescens*) in base all'equazione:**

$$F_H^i = \sum_{s=1}^n (F_s \cdot LAI_s \cdot C_s)$$

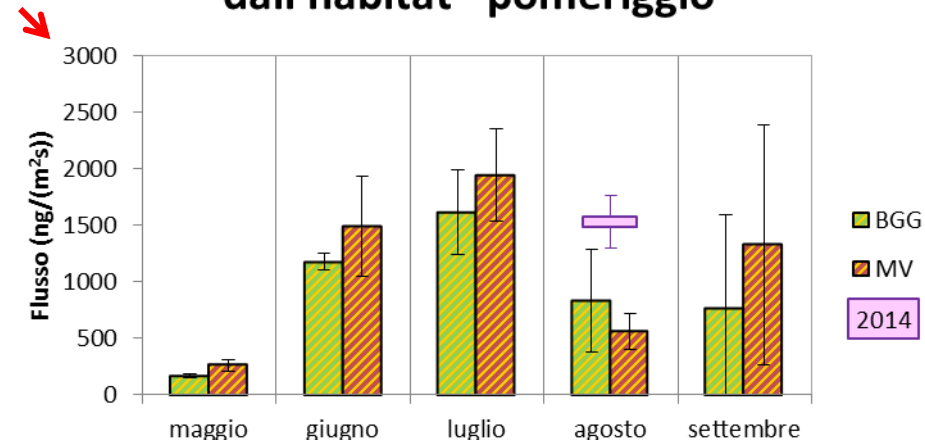
Con (nel presente caso):

- $F_s$  = flusso del *branch* di QP (ng/m<sup>2</sup>s)
- $LAI_s$  = *leaf area index* QP (4,5 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>; Bréda 2003)
- $C_s$  = copertura QP (40% a BGG e 50% a MV)

**Flusso emissivo di isoprene dall'habitat - mattino**



**Flusso emissivo di isoprene dall'habitat - pomeriggio**



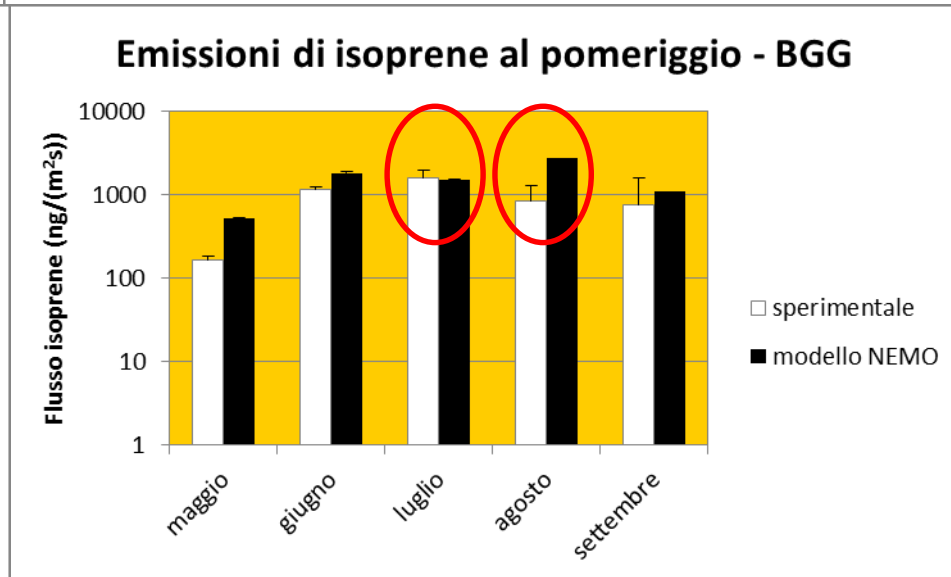
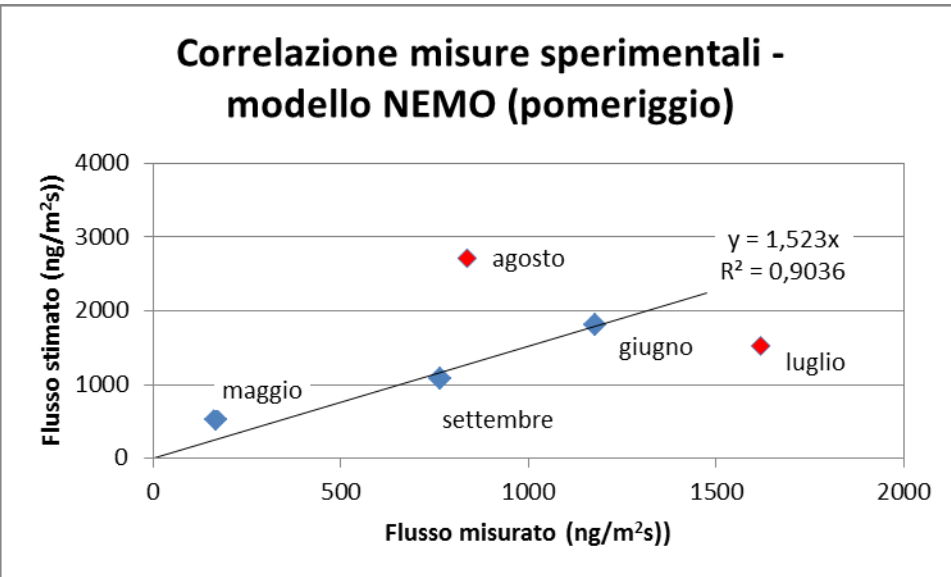
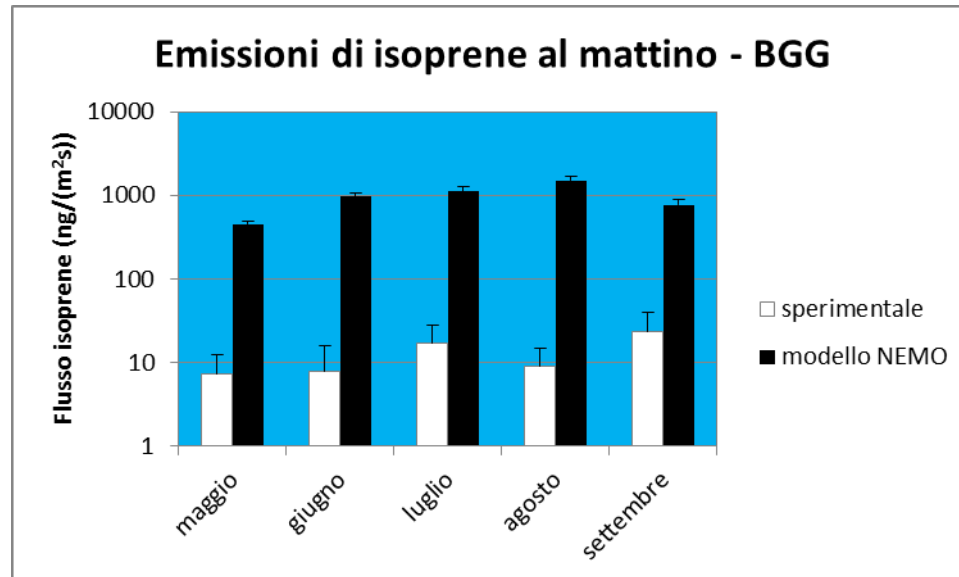


# Primi risultati modellistici (NEMO)

(dati pervenuti domenica 20/03/2016!!!) [PM-TEN spin-off UniGe]



- Risoluzione spaziale della griglia finale: 1,21 Km<sup>2</sup>
- Input:
  - meteo (12/5, 8/6, 14/7, 6/8, 3/9)
  - copertura suolo (querceto (cod.29), 40% presso il sito di BGG)
- Output:
  - Flussi emissivi orari di isoprene



(pomeriggio) ...



## Parte Terza: DAI BVOC AI BSOA

BVOC (e AVOC) in atmosfera possono reagire con diverse specie ossidanti aerodisperse (es.  $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e formare specie chimiche via via più polari che vanno a costituire l'aerosol (BSOA e ASOA)

BSOA > ASOA (dato che BVOC > AVOC) [88 TgC/anno vs 10 TgC/anno - Hallquist *et al.*, 2009]



Per la loro polarità i SOA fungono da *cloud condensation nuclei* (CCN) (Xue *et al.*, 2009a, 2009b) QUINDI:

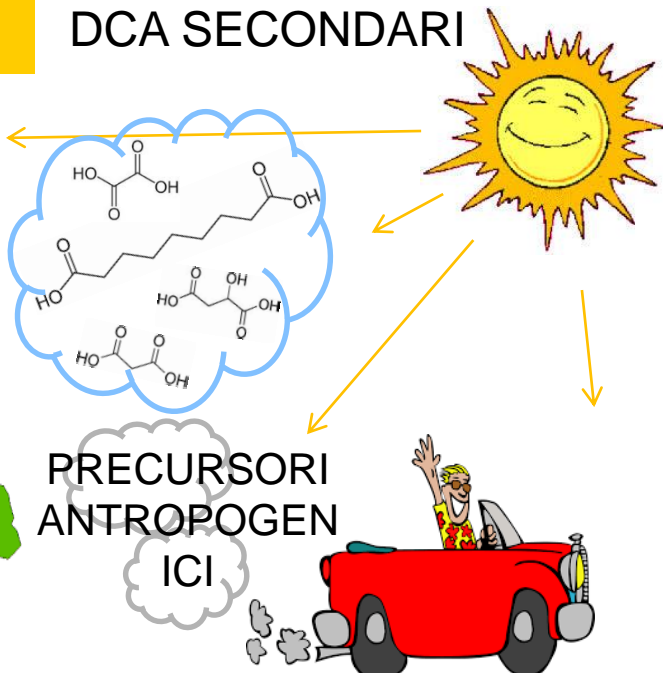
- Variazioni climatiche su scala globale (*low LOSU*)
- Variazioni condizioni ambientali su scala locale
- Effetti tossicologici secondari (tensioattivi)

# ACIDI DICARBOSSILICI - DCA

In estate:

DCA SECONDARI

PRECURSORI  
BIOGENICI



In inverno:

DCA PRIMARI  
ANTROPOGENICI



Scarichi automezzi:

Scarichi automezzi:  
ossidazione:

- |                               |   |                |
|-------------------------------|---|----------------|
| • Toluene (AVOC) (C6)         | → | <u>Foto-</u>   |
| • Acido maleico (enC4) (oIC4) | → | Acido adipico  |
| • Acido succinico (C4) (C3)   | → | Acido malico   |
| • ossalico (C2)               | → | Acido malonico |

- Acido maleico (enC4)
- Acido succinico (C4)

Combustione  
biomasse:

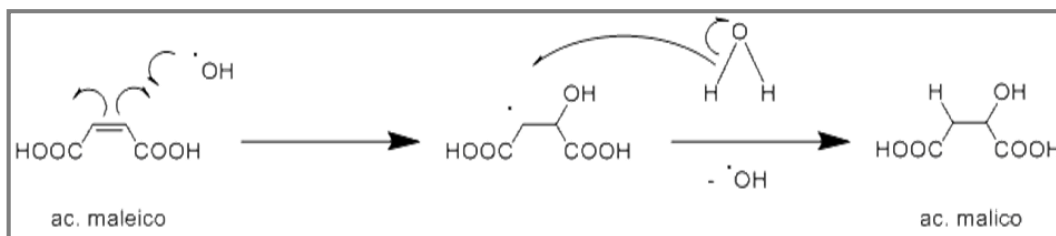
- Acido ossalico (C2)
- Acido succinico (C4)

(Kawamura et al., 2016)

# Analisi dei DCA nel PM<sub>10</sub> di BGG e Servola mediante derivatizzazione degli estratti ed analisi GC-MS

Conc. (ng/m <sup>3</sup> )	BGG		Servola	
	estate	inverno	estate	inverno
C2	13,8	42,9	11,3	65,2
C3	10,3	8,7	9,0	14,1
C4	5,7	17,5	9,9	26,5
Ac pinonico	7,3	-	4,8	-

Rapporti diagnostici	BGG		Servola	
	estate	inverno	estate	inverno
C2/C4	2,4	2,4	1,1	2,5
C3/C4	1,8	0,5	0,9	0,5
C6/C9	0,9	2,4	1,6	1,5
olC4/enC4	118	2,5	45	2,7



# Campagna di monitoraggio «giorno e notte»

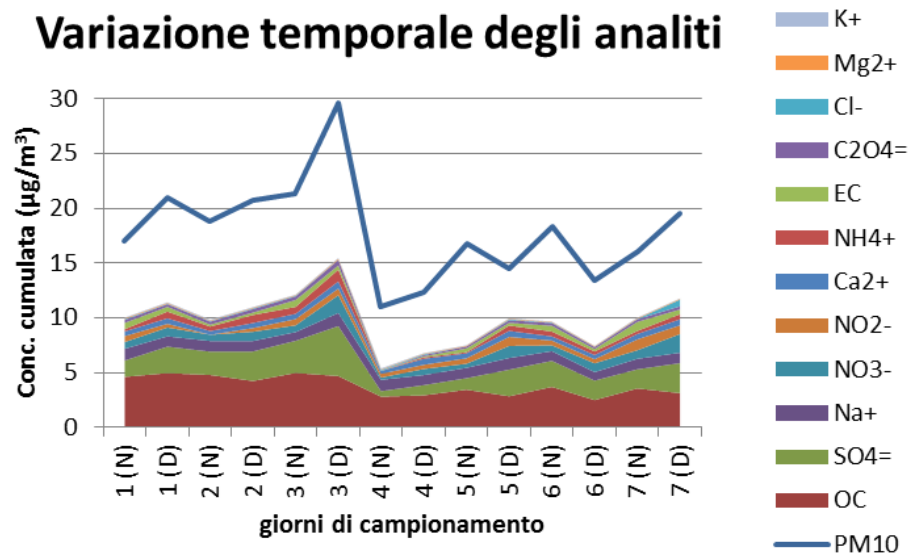
Determinazione della concentrazione dei macrocostituenti del  $PM_{10}$  (ioni, OC/EC) [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]

risultati

Correlazione fra  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  (controioni)  
Statisticamente >  
giorno

osservazioni

## Variatione temporale degli analiti



Determinazione della concentrazione dei SOA del  $PM_{10}$  (acidi, OS e NOS) [ $\text{ng}/\text{m}^3$ ]

risultati

NOS statisticamente >  
notte

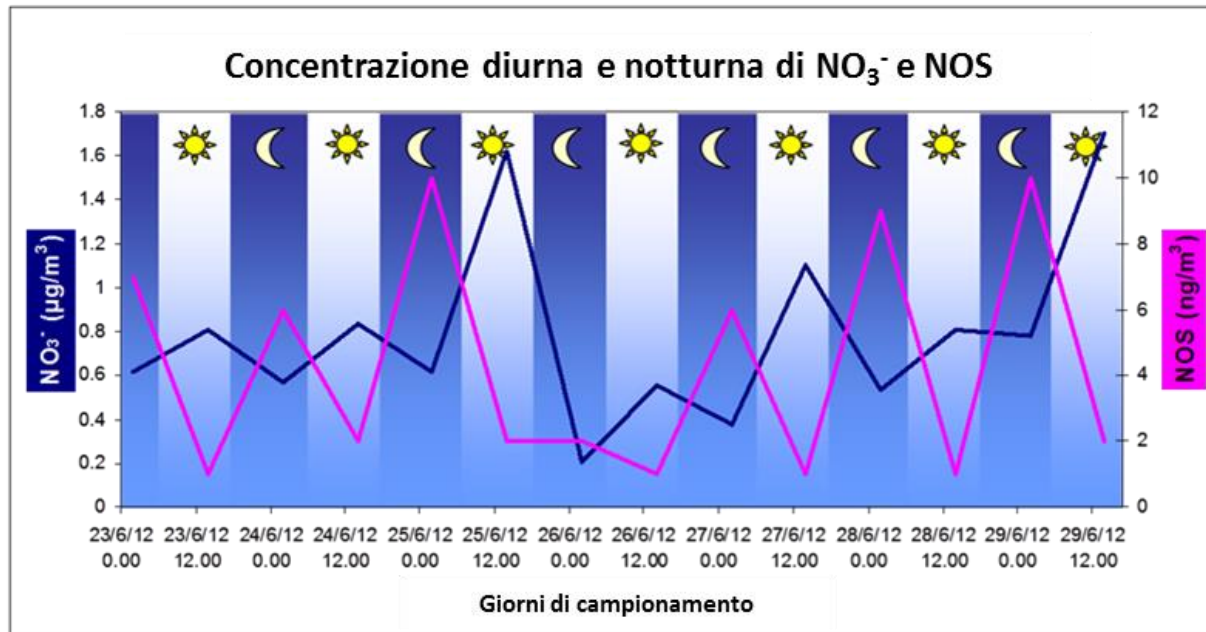
osservazioni

Specie individuate:

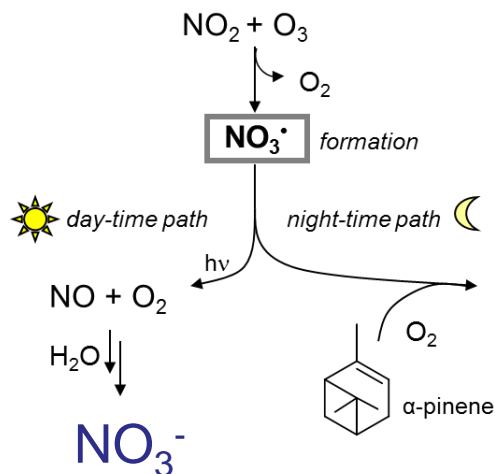
SOA	Antropo- genici	Biogenici		n.d.
		Iso.	$\alpha/\beta$ -p.	
Acidi	4	-	5	-
OS	-	6	5	3
NOS	-	-	1	-

Collaborazione con Prof.ssa Glasius (Università di Aarhus, DK)

# Variabilità circadiana di NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e NOS: chimica atmosferica del radicale nitrato

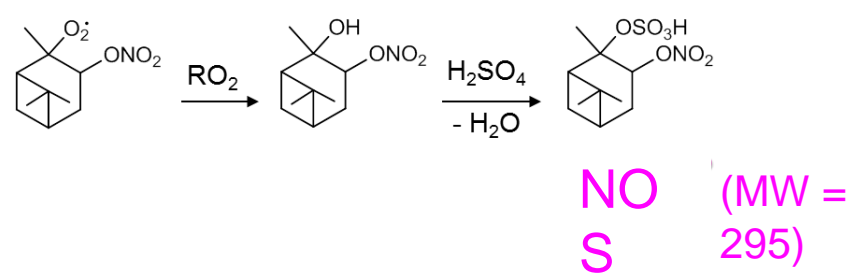


Di giorno



Reattività proposta:

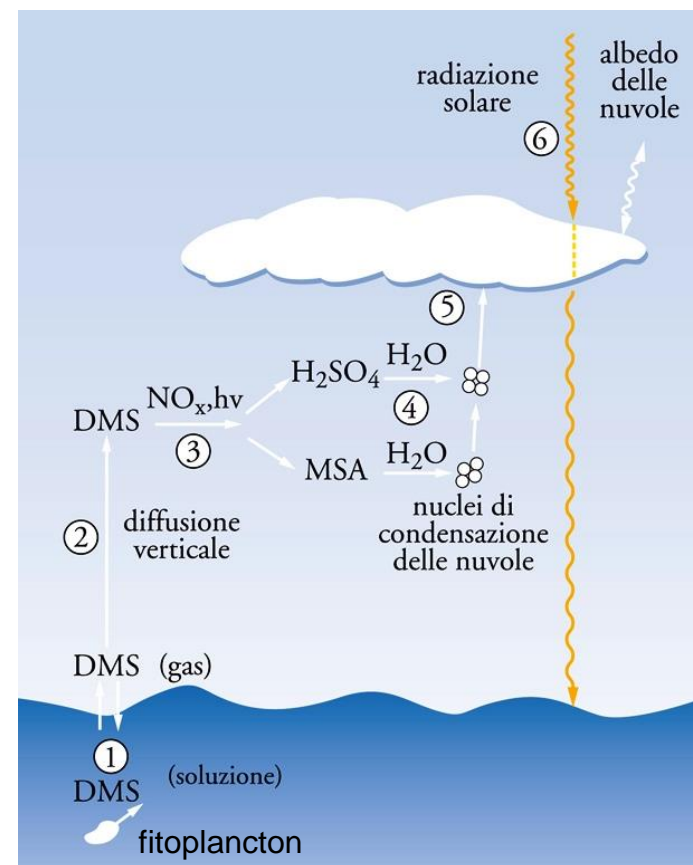
Di notte



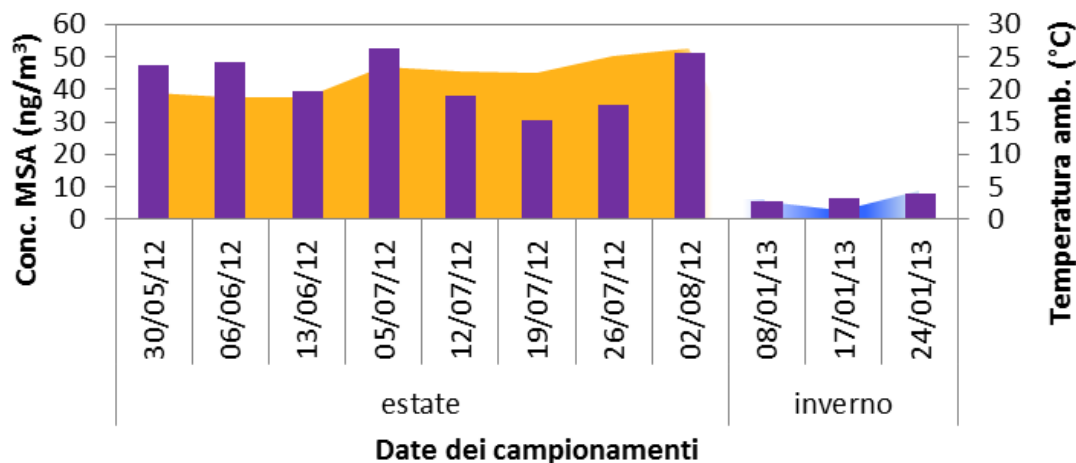
# Acido metansolfonico (MSA): l'influenza marina

- ① produzione di DMS e scambio atmosfera-mare
- ② diffusione verticale tra mare e terra
- ③ fotossidazione del DMS
- ④ nucleazione dei vapori di acido solforico e di acido metansolfonico
- ⑤ attivazione delle nuvole in goccioline
- ⑥ trasferimento radiativo

(Kawamura *et al.*, 2016)



## Variazione stagionale delle concentrazioni di MSA



Risultati confrontabili con quelli ottenuti da Wolf *et al.* (2015): **50 ng/m<sup>3</sup> ( $\pm 10\%$ )** nella valle del Po a 3 km dal mare Adriatico (campagna 2012).

# Conclusioni:

- Caratterizzazione del comparto atmosferico in un sito di *background* in area giuliana
- Messa a punto di vari metodi di campionamento e di analisi di *marker* di impatto antropico e biogenico
- Collaborazioni interdisciplinari (ecologia, botanica, fisiologia vegetale)
- Confronto fra dati sperimentali e computazionali per affinare la modellizzazione e avere informazioni su più larga scala
- Studi su deposizioni di inquinanti / bioaccumulo su licheni (Kodnik *et al.*, 2015) e barriere verdi (Fellet *et al.*, *submitted*)
- Importanza della scelta di specie vegetali utilizzabili come verde urbano (limitare la formazione dell'ozono troposferico)

# Publicazioni:

Seasonal variations of PAHs content and distribution patterns in a mixed land use area: A case study in NE Italy with the transplanted lichen *Pseudevernia furfuracea*; Danijela Kodnik, Fabio Candotto Carniel, Sabina Licen, Arianna Tolloi, Pierluigi Barbieri, Mauro Tretiach; 2015, *Atmospheric Environment* 113, 255–263.

Small scale spatial gradients of outdoor and indoor benzene in proximity of an integrated steel plant; Sabina Licen, Arianna Tolloi, Sara C. Briguglio, Andrea Piazzalunga, Gianpiero Adami, Pierluigi Barbieri; 2016, *Science of the Total Environment* 553C, 524-531.

PAHs accumulation on leaves of six evergreen urban shrubs: a field experiment; Guido Fellet, Filip Pošćić, Sabina Licen, Luca Marchiol, Rita Musetti, Arianna Tolloi, Pierluigi Barbieri, Giuseppe Zerbi; submitted to *Atmospheric Pollution Research*.

Aerosol studies in the Karst of Trieste – Italy (*Atmospheric Environment*, in preparation)



Grazie per  
l'attenzione!

