

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

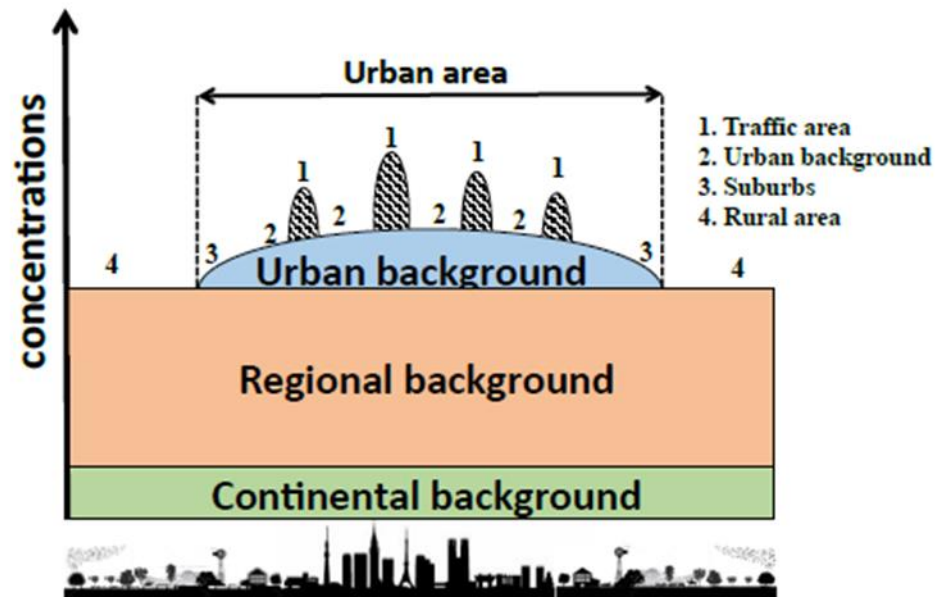


Figure 23. The concept of regional background, urban increment and local traffic increment (adapted from Lenschow et al., 2001).

Collocazione dei siti di campionamento in Provincia di Trieste:



Sito di campionamento rurale



Sito di campionamento urbano

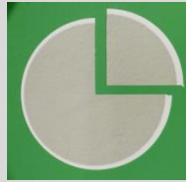


Campionamenti e analisi effettuati:

Campionamento di:

- Particolato atmosferico (**PM₁₀**) 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 speciative:

- Quantificazione PM₁₀ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
- Analisi macrocostituenti (ioni inorganici, carbonio organico, carbonio elementare) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
- Analisi microcostituenti (IPA, n-alcani, levoglucosano) [ng/m^3]

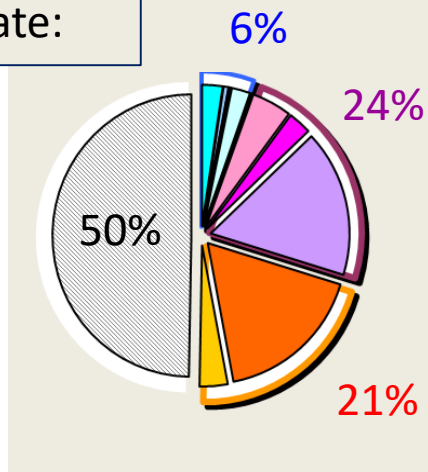
- Quantificazione di benzene, toluene, etilbenzene e xileni [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
- Quantificazione di alcuni VOC biogenici (BVOC) es. isoprene, α -pinene e limonene [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

Risultati ottenuti

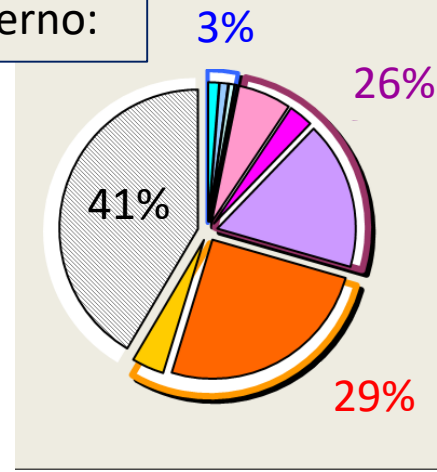
Macrocostituenti del PM₁₀:

Ioni inorganici idrosolubili carbonio organico ed elementare:

BGG estate:



BGG inverno:



Primari

- Na+
- K+
- Mg²⁺
- Ca²⁺
- Cl⁻

Secondari

- NH₄⁺
- NO₃⁻
- SO₄⁼

C tot.

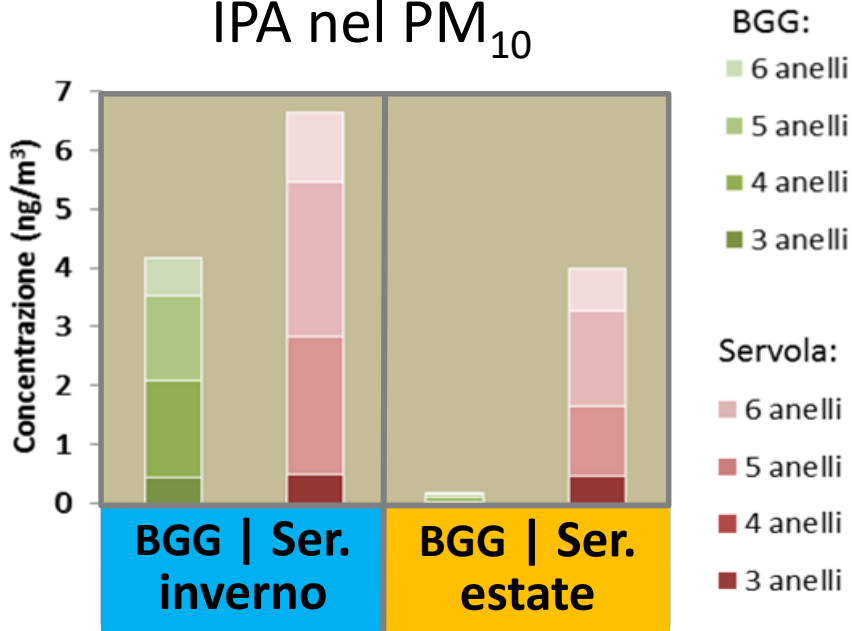
- OC
- EC

■ n.d.

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

Collaborazione con il Dr. Piazzalunga, già Milano Bicocca

IPA nel PM₁₀



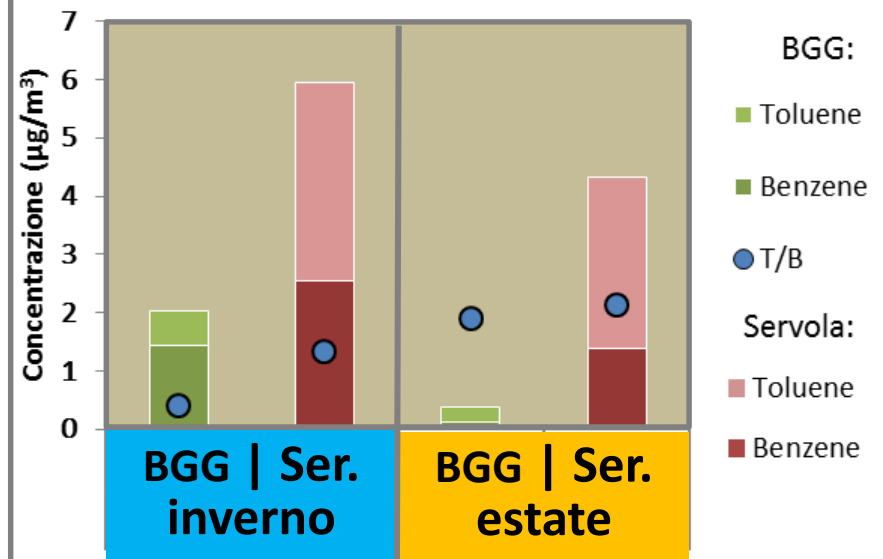
Biomass burning

Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

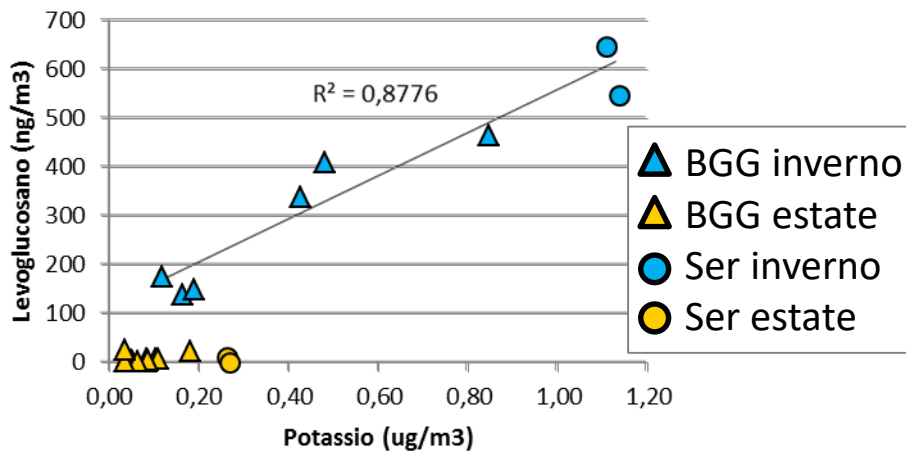
↓
processi di combustione

T/B ≈ 3 → traffico veicolare

Benzene e Toluene (VOC)



Levoglucoosano vs potassio



Marker combustione biomasse:

LG → pirolisi cellulosa

K⁺ → osmoregolatore
cellule vegetali

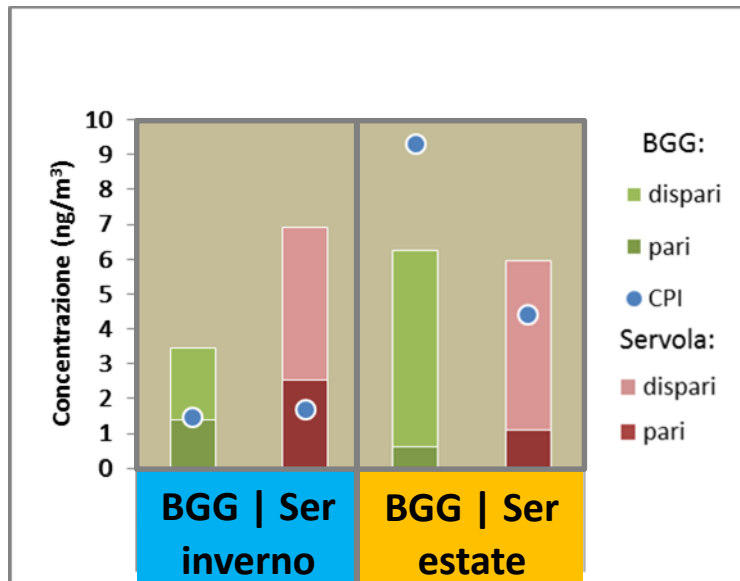


Peculiarità del sito rurale:

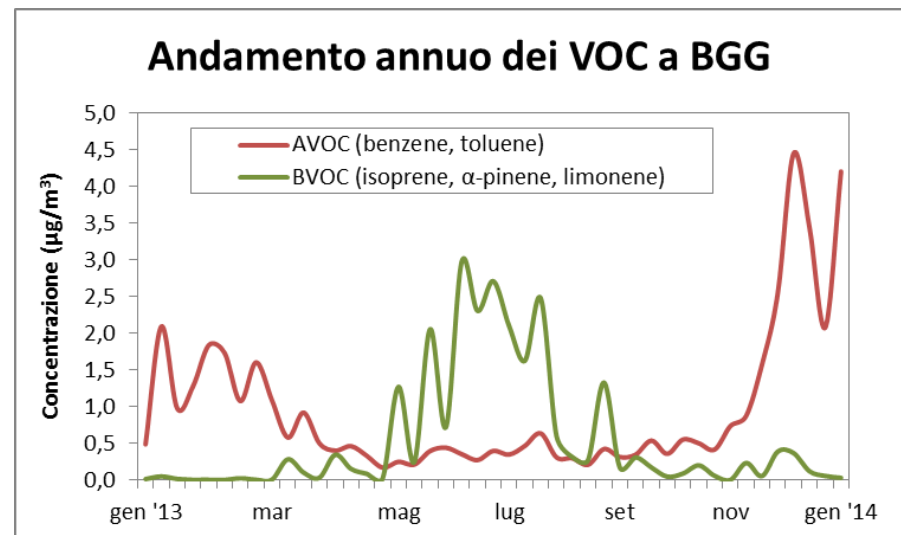
RILEVANTE impatto **biogenico** nel periodo estivo:

[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)

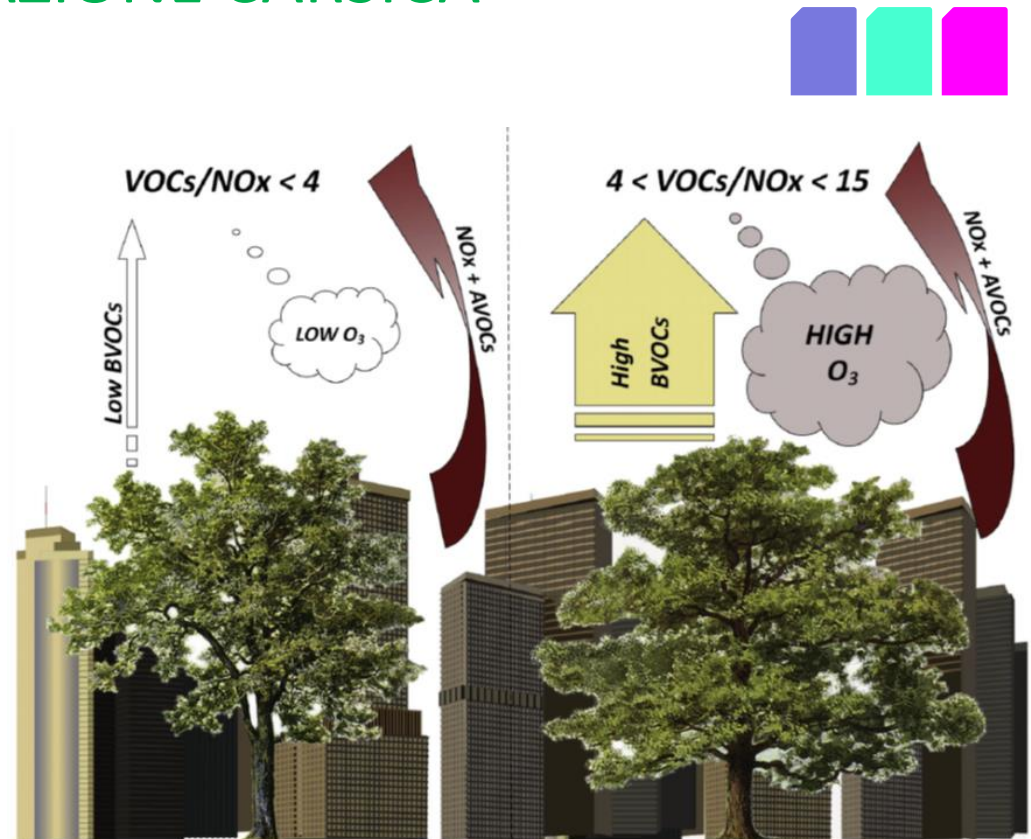
Parte Seconda:

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 O₃ è VOC-limitata (NO_x > AVOC), l'utilizzo di piante a verde pubblico debolmente emettitrici può contribuire a mantenere bassa la concentrazione di O₃. (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 Altobelli
- DSV)

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

Scelta delle specie vegetali da analizzare in base a:

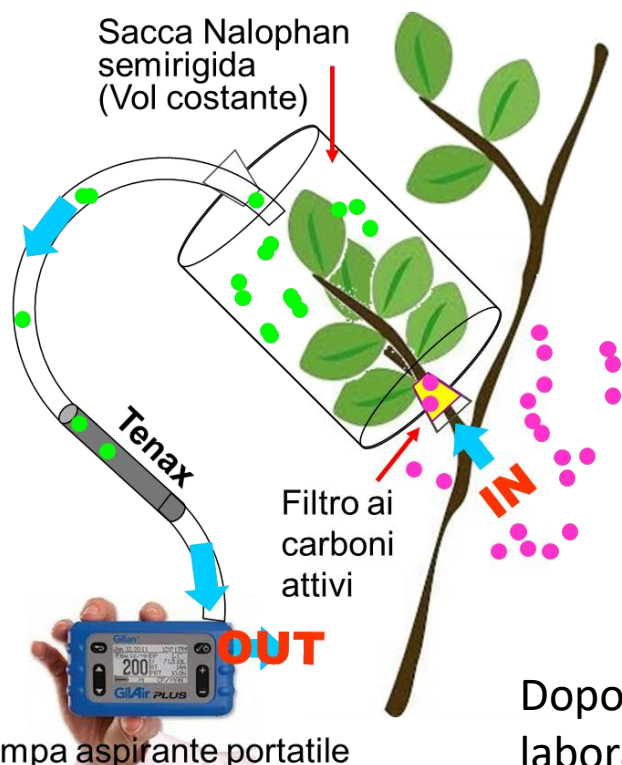
- copertura del suolo specie-specifica (scala Braun-Blanquet)
- capacità emissive specie-specifiche (banca dati – Dr. Loreto, CNR)



- *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* [$\text{ng}/(\text{m}^2_{\text{foglia}} \text{s})$]

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^2]

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 *flyschoides*)

Risultati ottenuti

Premesso che:

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



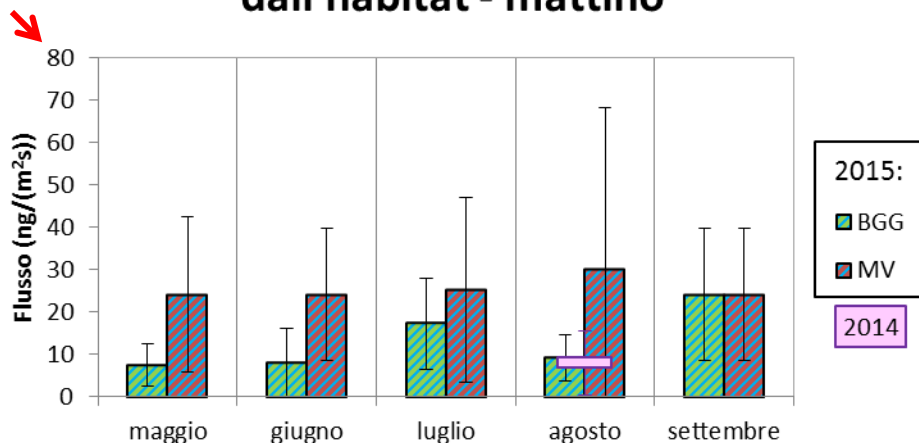
Sono stati calcolati i flussi emissivi di isoprene dall'habitat (data la copertura di *Quercus pubescens*) in base all'equazione:

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

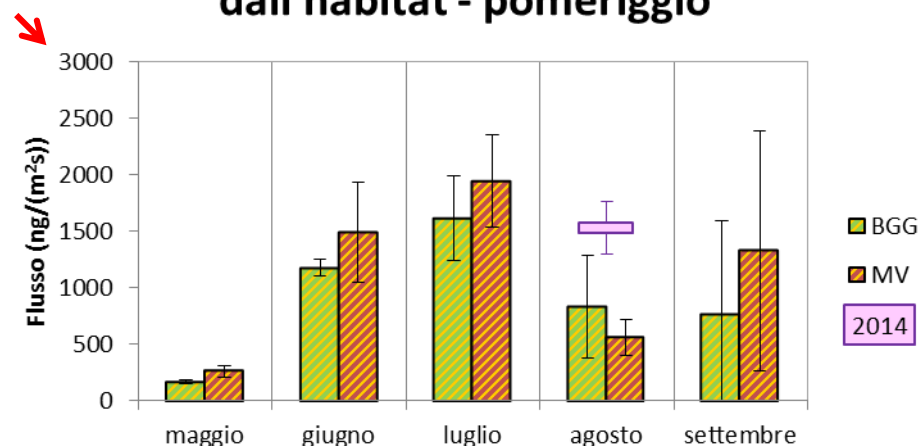
Con (nel presente caso):

- F_s = flusso del *branch* di QP (ng/m²s)
- LAI_s = *leaf area index* QP (4,5 m²/m²; 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



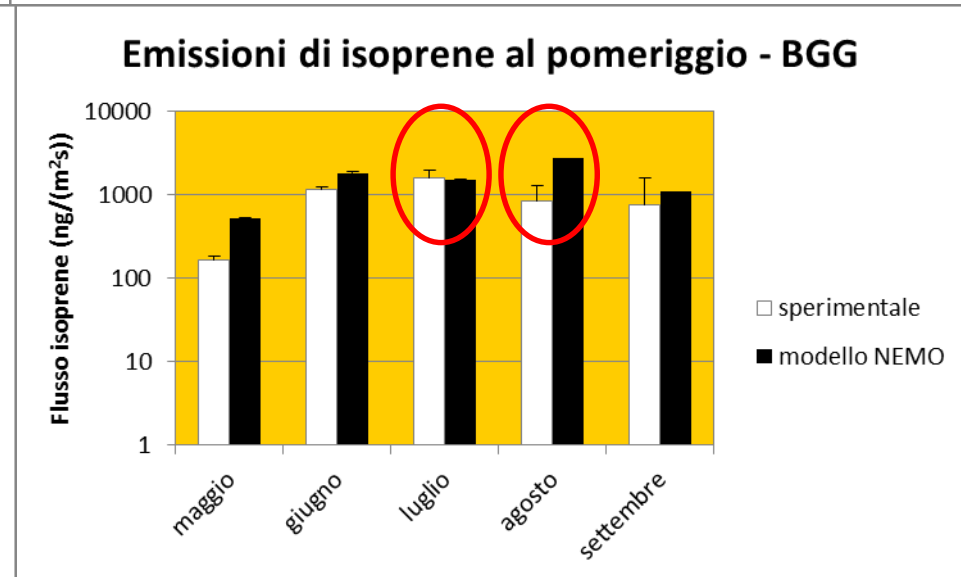
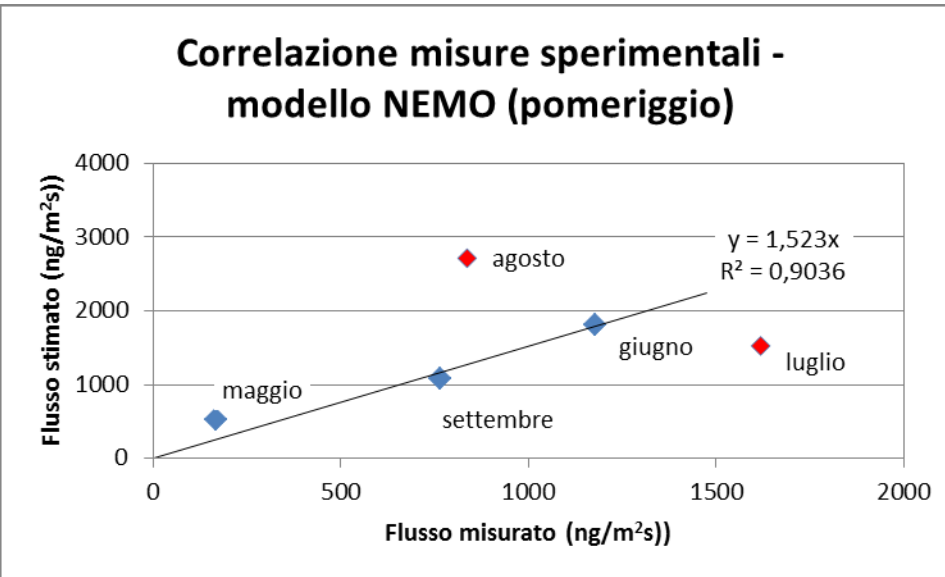
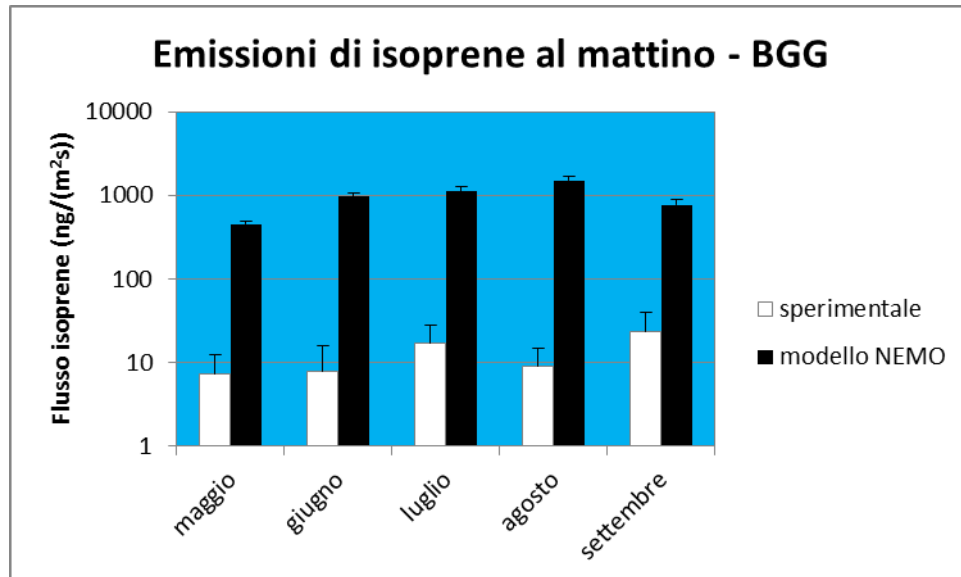


Primi risultati modellistici (NEMO)

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



- Risoluzione spaziale della griglia finale: 1,21 Km²
- 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



Parte Terza: DAI BVOC AI BSOA

BVOC (e AVOC) in atmosfera possono reagire con diverse specie ossidanti aerodisperse (es. $\text{OH}\cdot$, NO_x , $\text{NO}_3\cdot$, H_2SO_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]



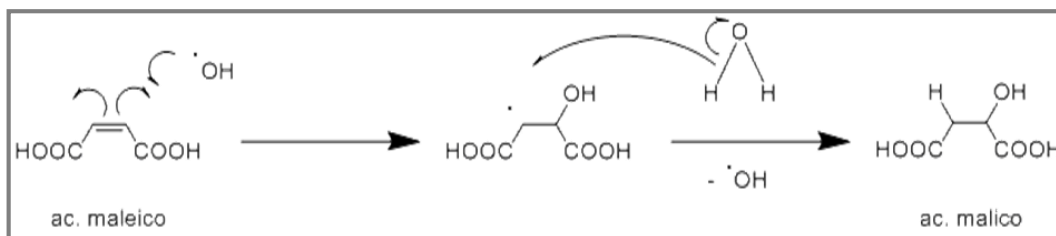
Per la loro polarità i SOA fungono da *cloud condensation nuclei* (CCN) (Xue *et al.*, 2009a, 2009b) QUINDI:

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

Analisi dei DCA nel PM₁₀ di BGG e Servola mediante derivatizzazione degli estratti ed analisi GC-MS

Conc. (ng/m ³)	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»

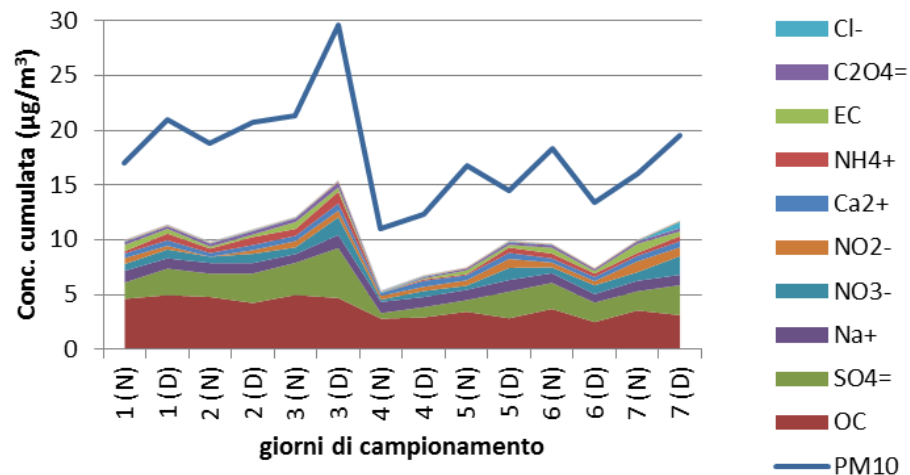
Determinazione della concentrazione dei macrocostituenti del PM_{10} (ioni, OC/EC) [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

risultati

Correlazione fra NO_3^- e NH_4^+ e Ca^{2+} (controioni) Statisticamente > giorno

osservazioni

Variatione temporale degli analiti



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

risultati

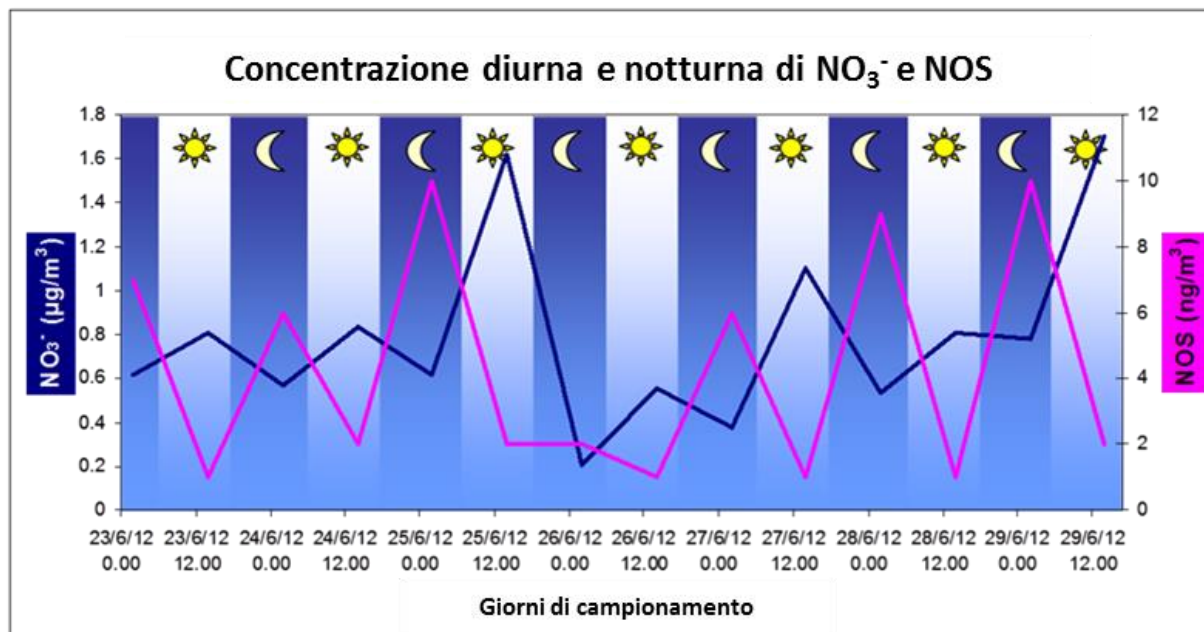
NOS statisticamente > notte

osservazioni

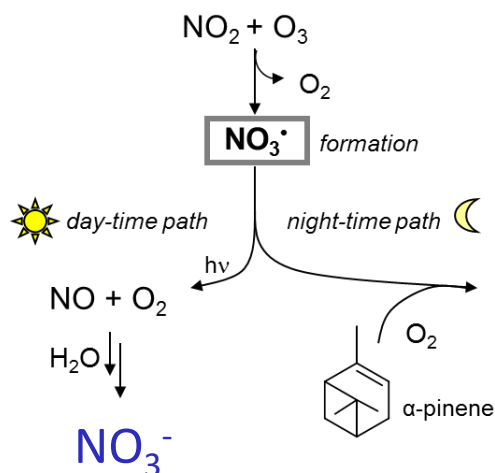
Specie individuate:

SOA	Antropo- genici	Biogenici		n.d.
		Iso.	α/β -p.	
Acidi	4	-	5	-
OS	-	6	5	3
NOS	-	-	1	-

Variabilità circadiana di NO_3^- e NOS: chimica atmosferica del radicale nitrato

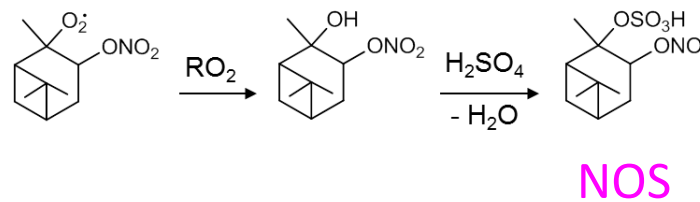


Di giorno



Reattività proposta:

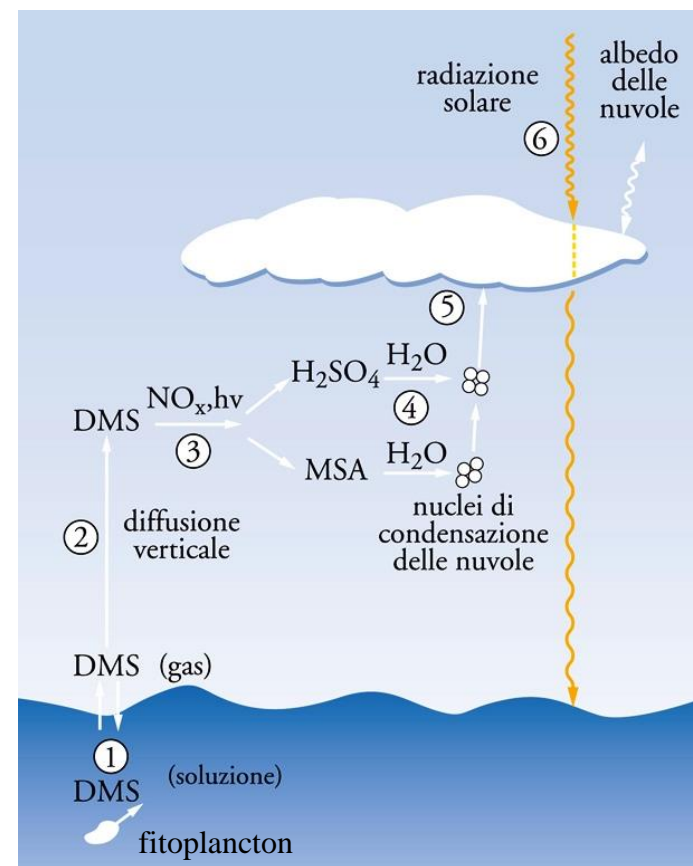
Di notte



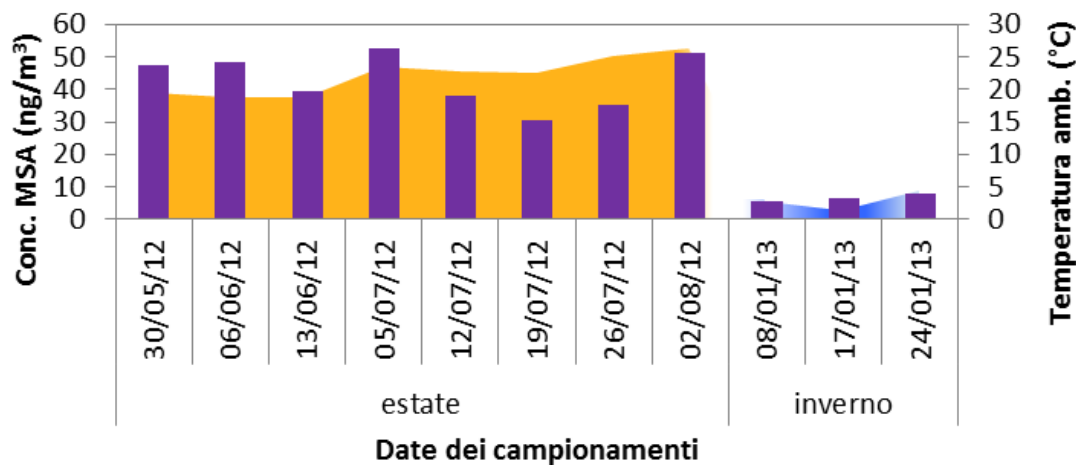
Acido metansolfonico (MSA): l'influenza marina

(Kawamura *et al.*, 2016)

- 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



Variazione stagionale delle concentrazioni di MSA



Risultati confrontabili con quelli ottenuti da Wolf *et al.* (2015): **50 ng/m³** ($\pm 10\%$) 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!



