

Linea 3.9: Bilancio dei flussi di microinquinanti organici ed inorganici all'interfaccia atmosfera-acqua della laguna di Venezia

W.P. 3 : Caratterizzazione chimico-fisica dell'aerosol

Prof. Franco Prodi – Direttore ISAC

Dott. F. Belosi

Dott.ssa S. Ferrari

Dott.ssa P. Masia

Ing. G. Santachiara

Dott.ssa L. Di Matteo

Sig. M. Tercon

Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima (ISAC-CNR, BO)



Seconda riunione annuale, Linea 3.9, Palazzo Franchetti, Venezia, 26-28 Aprile 2006



Materiali e metodi

- Due campagne sperimentali svolte: luglio 2004 e marzo 2005;
- Analisi frazione PM1 solubile in acqua (Cromatografia ionica);
- Analisi elementale dell'aerosol (SEM, PIXE);
- Distribuzione dimensionale aerosol (Light Scattering);
- Profilo verticale aerosol (Lidar);



Frazione solubile PM1

Filtro	Inizio campionamento	Fine campionamento	Volume (m ³)
1	23/02/05 ore 13	24/02/05 ore 13	16
2	24/02/05 ore 19	25/02/05 ore 15	13
3	01/03/05 ore 18.30	02/03/05 ore 16	13
4	02/03/05 ore 18	03/03/05 ore 6	8
5	08/03/05 ore 15	09/03/05 ore 13	15
6	09/03/05 ore 13.15	10/03/05 ore 13.15	16



Frazione solubile PM1

- Filtri in teflon e nylon;
- Gas-cromatografo (Dionex DX 120) in collaborazione con il prof. R. Udisti (Univ. Firenze);
- Specie ioniche analizzate:

Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_2^- ,
 NO_3^- , SO_4^{2-}

Risultati Frazione solubile PM1

	Filtro 1	Filtro 2	Filtro 3	Filtro 4	Filtro 5	Filtro 6
	Conc. $\mu\text{g}/\text{m}^3$					
Na^+	0.11	0.20	0.07	0.18	0.07	0.09
NH_4^+	3.56	3.02	1.98	3.35	3.07	2.65
K^+	0.36	0.47	0.34	0.38	0.32	0.32
Mg^{2+}	0.02	0.12	0.02	0.07	0.01	0.01
Ca^{2+}	0.07	0.09	0.06	0.24	0.04	0.05
Cl^-	0.39	0.38	0.29	0.62	0.21	0.43
NO_2^-	ND	0.03	ND	ND	ND	ND
NO_3^-	12.29	9.37	4.99	7.87	10.03	9.45
SO_4^{2-}	4.33	3.02	2.12	4.65	2.96	2.57

Risultati Frazione solubile PM1

	Filtro 1	Filtro 2	Filtro 3	Filtro 4	Filtro 5	Filtro 6
Cl ⁻ /Na ⁺	3.5	1.9	4.5	3.5	3.0	4.9
SO ₄ ²⁻ /Na ⁺	40.1	15.2	32.1	25.8	42.2	29.2
K ⁺ /Na ⁺	3.3	2.4	5.1	2.1	4.5	3.6

Sea Water

Cl⁻/Na⁺: 1.8

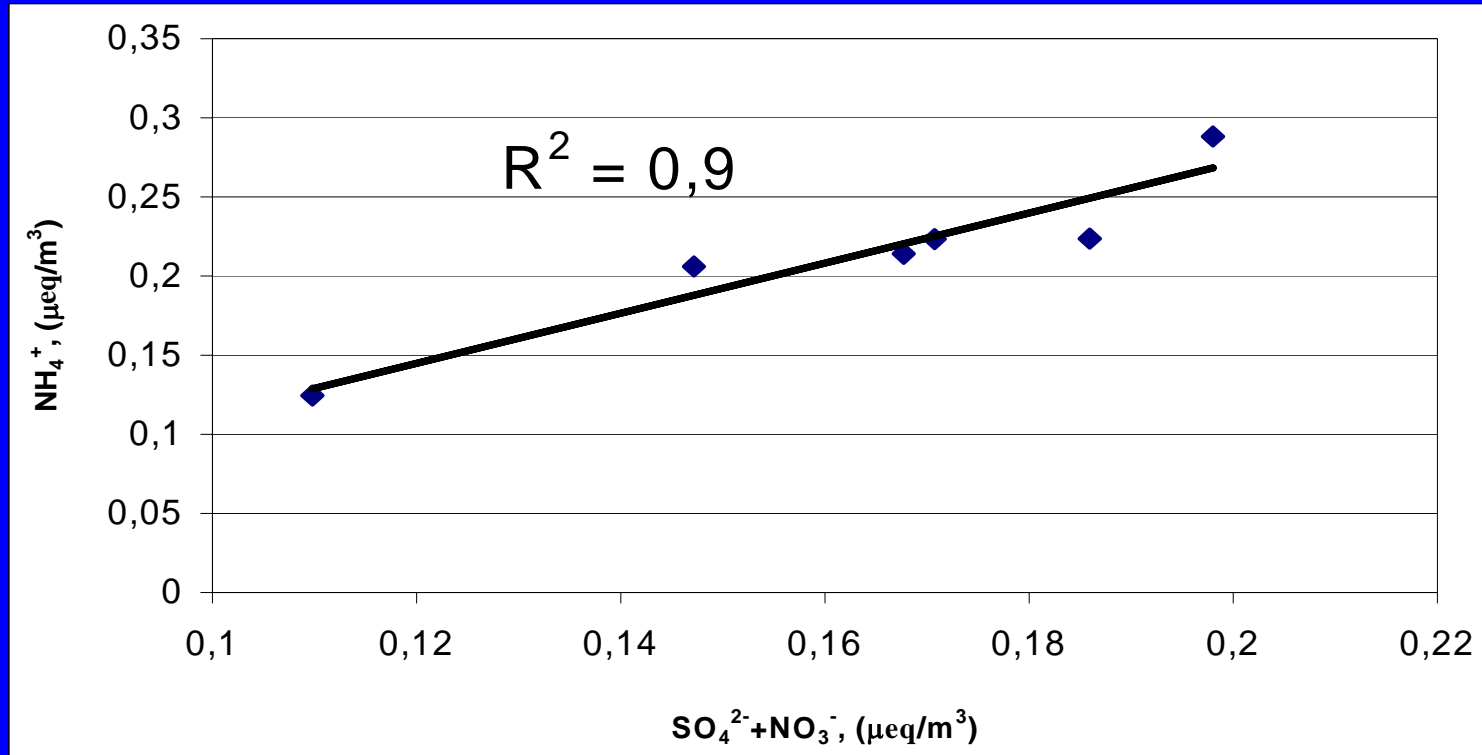
SO₄²⁻/Na⁺: 0.25

K⁺/Na⁺: 0.036

Conclusioni

- I rapporti Cl^-/Na^+ sono maggiori del rapporto nell'acqua di mare (1.8 in peso). Pertanto deve essere presente una sorgente non marina di cloro, collegata con attività antropiche.
- I rapporti $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ sono molto maggiori del rapporto nell'acqua di mare (0.25). Nell'area in esame i nss- SO_4^{2-} derivano principalmente da processi di ossidazione omogenea od eterogenea di SO_2 presente nelle emissioni industriali.
- I rapporti K^+/Na^+ sono maggiori del rapporto dell'acqua di mare (0.036). Origine antropica del K.
- I valori misurati di NO_3^- (nel range 5-12 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) sono maggiori di quelli riportati per aree urbane costiere e la concentrazione dei nitrati è maggiore di quella dei solfati (range 1.7 - 3.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Conclusioni



Elevata correlazione fra NH_4^+ e $(\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-)$. Si deduce quindi che nella frazione PM1 vi è una prevalenza di nitrato e solfato di ammonio

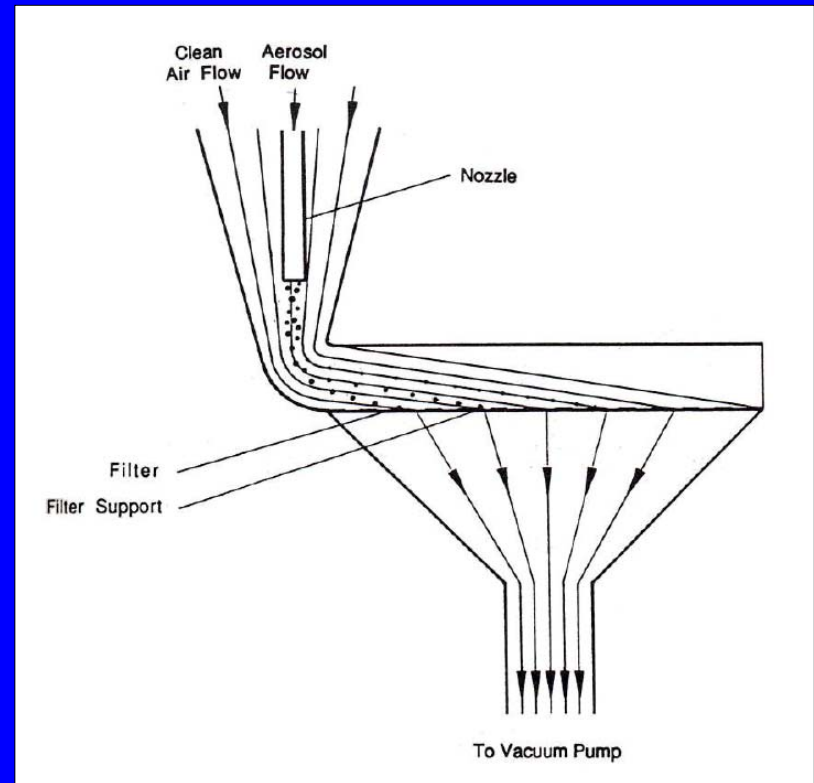
Analisi elementale aerosol



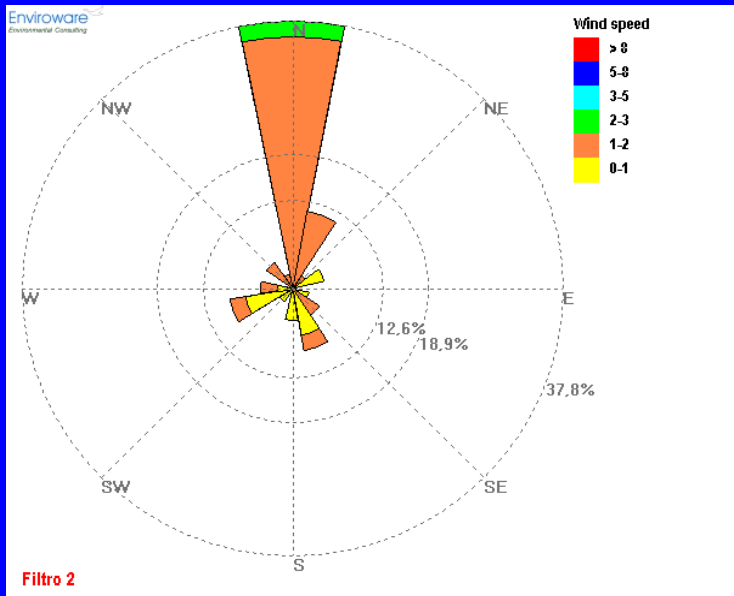
- Periodo: dal 17/02/05 al 10/03/05
- Numero campioni: 7
- Volume campionato: 0.5 m³
- Durata prelievo: 24 h
- Filtri policarbonato (Nuclepore)

Analisi elementale aerosol

- Microscopia elettronica SEM-EDX (Univ. Bologna);
- PIXE - Particle Induced X-ray Emission – Prof. F. Luccarelli (Univ. Firenze).



Analisi qualitativa SEM

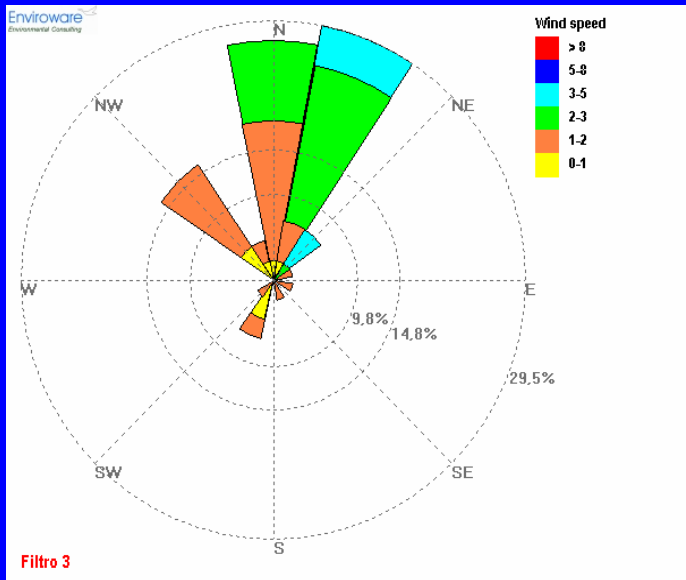


Filtro 2:

17/02-18/02

	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Tl	Pb
5.2 μm - 6.6 μm	33	33	33	100		22	33	11	55	11	
3.2 μm - 1.5 μm	14		14	14	7	21			7		14
1 μm - 1.5 μm	20		20	20		30					

Analisi qualitativa SEM



Filtro 4:
01/03-02/03

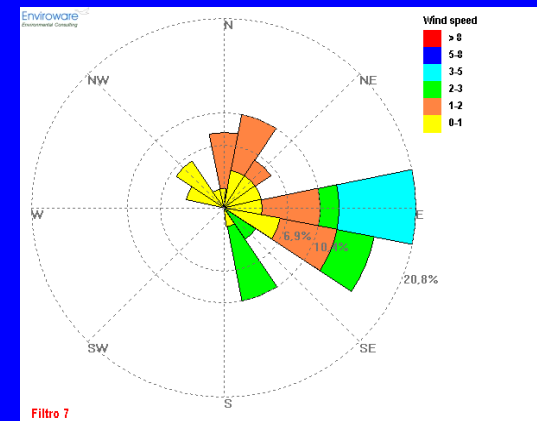
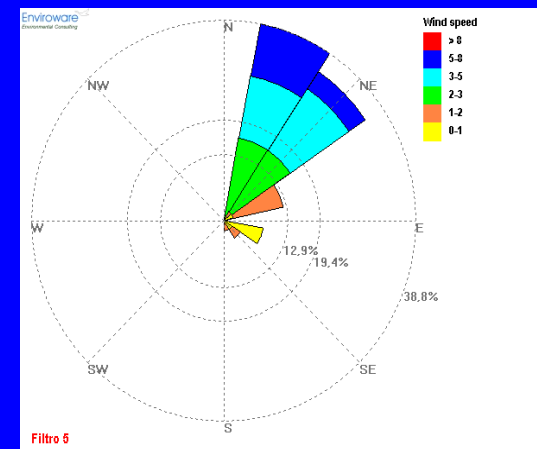
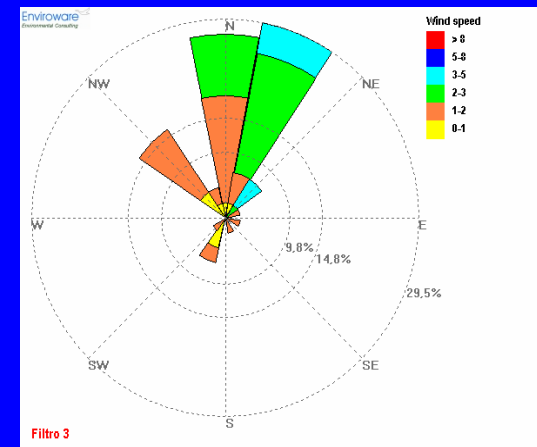
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Fe	Zn
5.2 μm -6.6 μm	20	40		10	20	20		100			40
3.2 μm -1.5 μm	10	30	30	50				50	10	10	
1 μm -1.5 μm	20		20	10		10	10	10			

Analisi qualitativa SEM

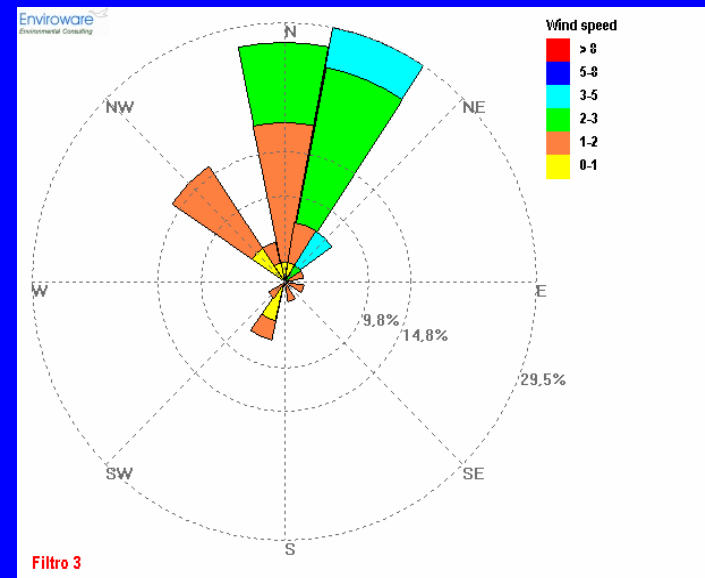
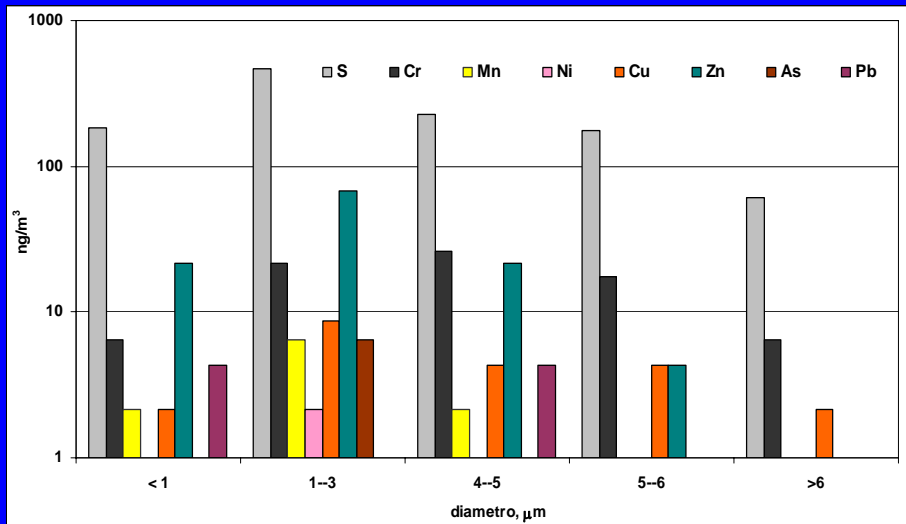
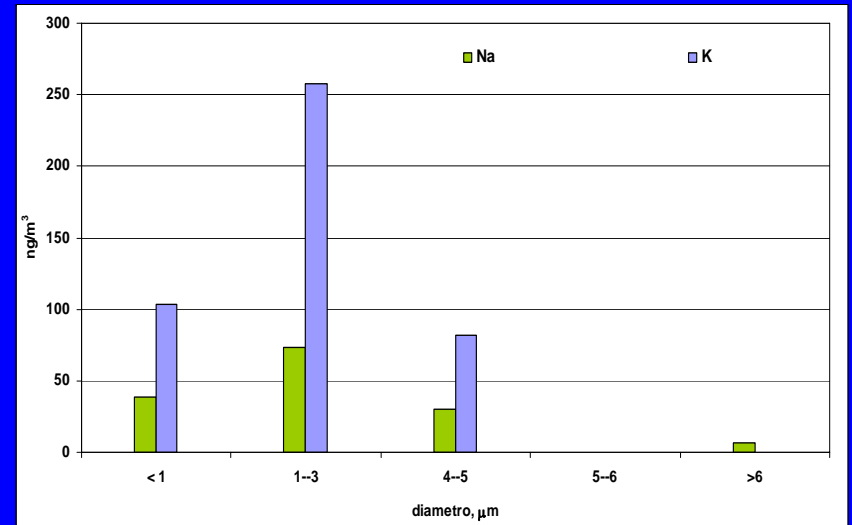
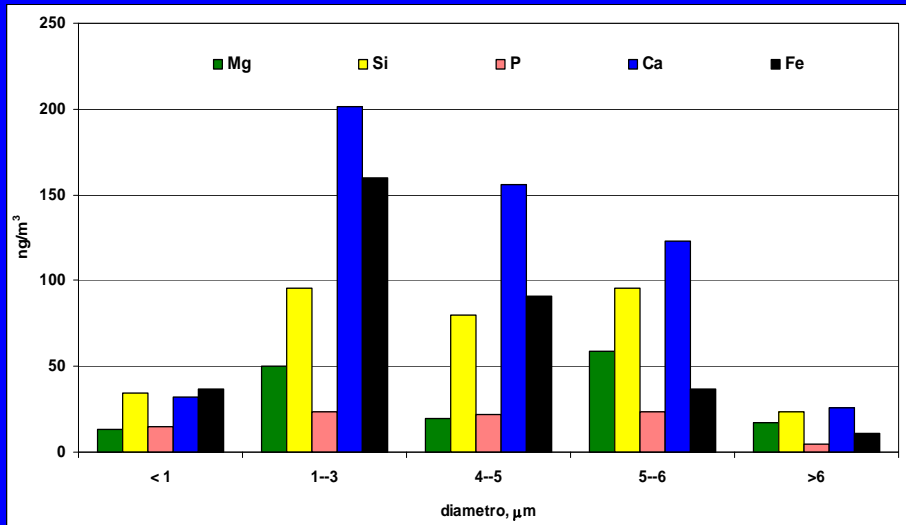
- Al SEM si osserva che il sodio è presente prevalentemente in particelle contenenti elementi cristallini o antropici (Si, K, Fe e Al) e quindi si dovrebbe trattare di aerosol misto;
- Filtro 4 presenza di Zn, Ca;
- Filtro 2 presenza di K

Elemento	Filtro 4 < 3.5 µm	Filtro 5 < 3.5 µm	Filtro 7 < 3.5 µm
Na	110	82	154
Mg	69	44	46
Si	131	144	177
P	41	ND	ND
S	673	1328	1630
Cl	13	20	86
K	356	295	564
Ca	242	169	200
Ti	2	2	ND
Cr	27	ND	3
Mn	10	7	4
Fe	200	76	112
Ni	3	1	3
Cu	11	ND	4
Zn	84	28	45
As	3	ND	ND
Pb	5	7	20

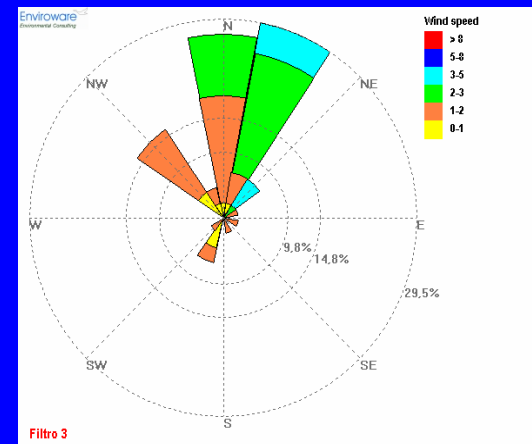
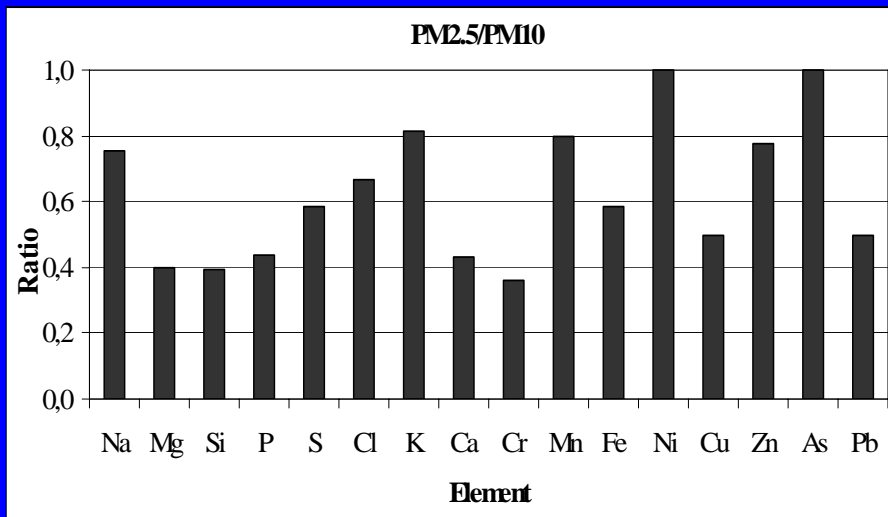
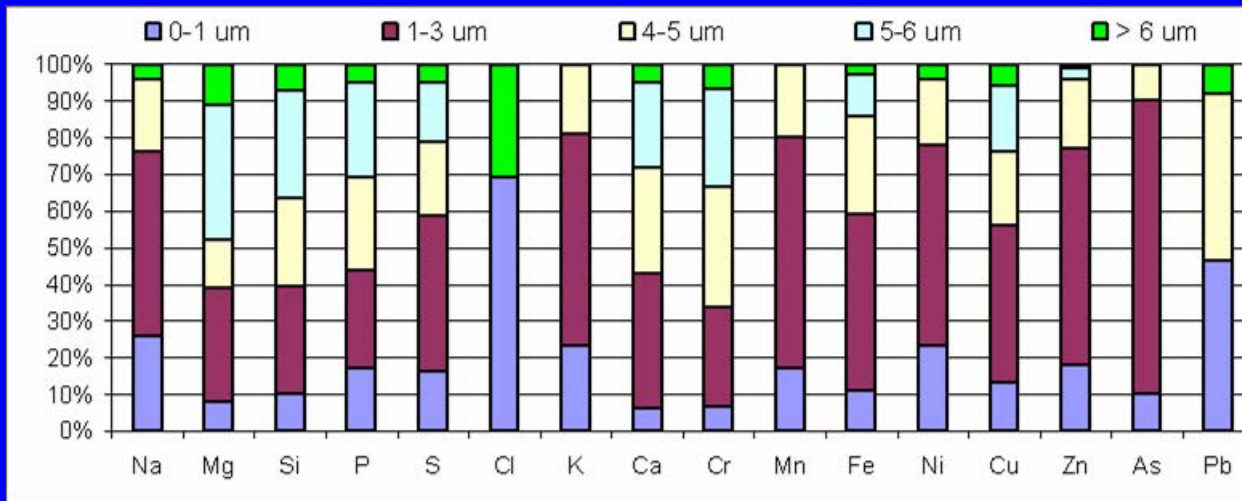
- P, Cr, Cu, Zn, As, Fe in concentrazioni maggiori nel filtro 4 (N-W);
- Cl in conc. maggiore nel filtro 7;



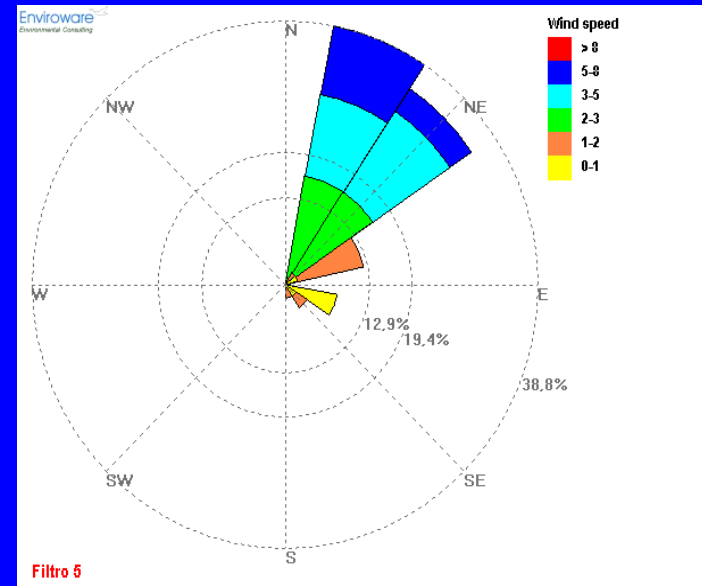
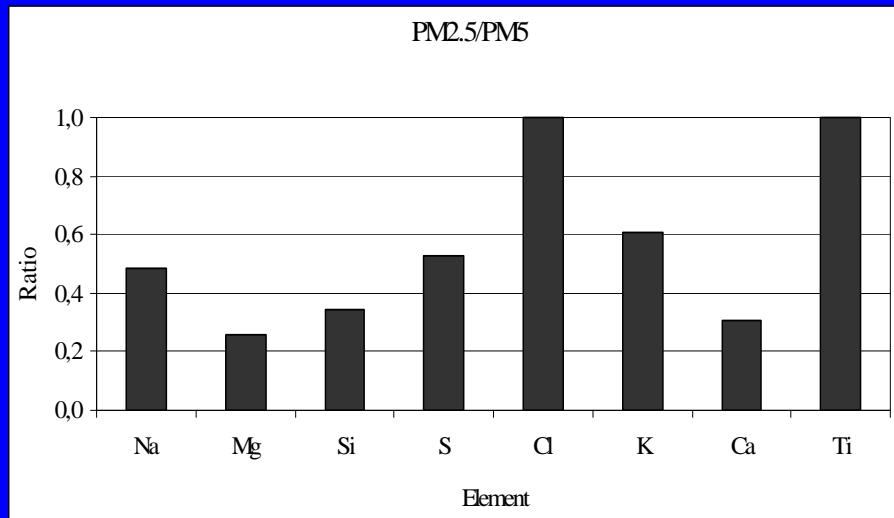
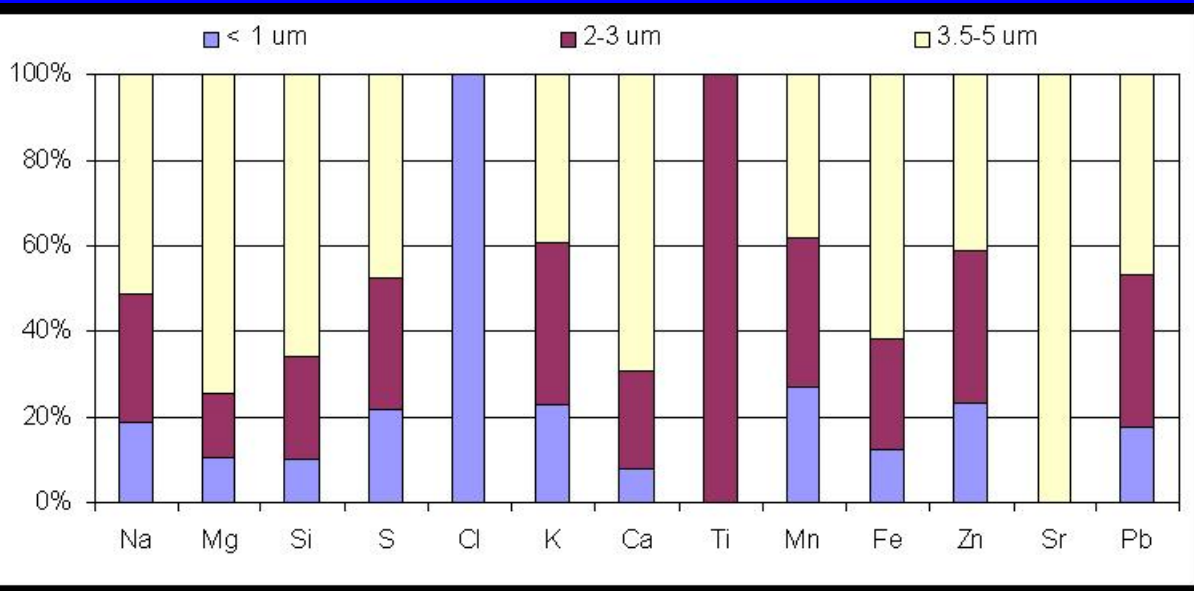
01/03-02/03 PIXE

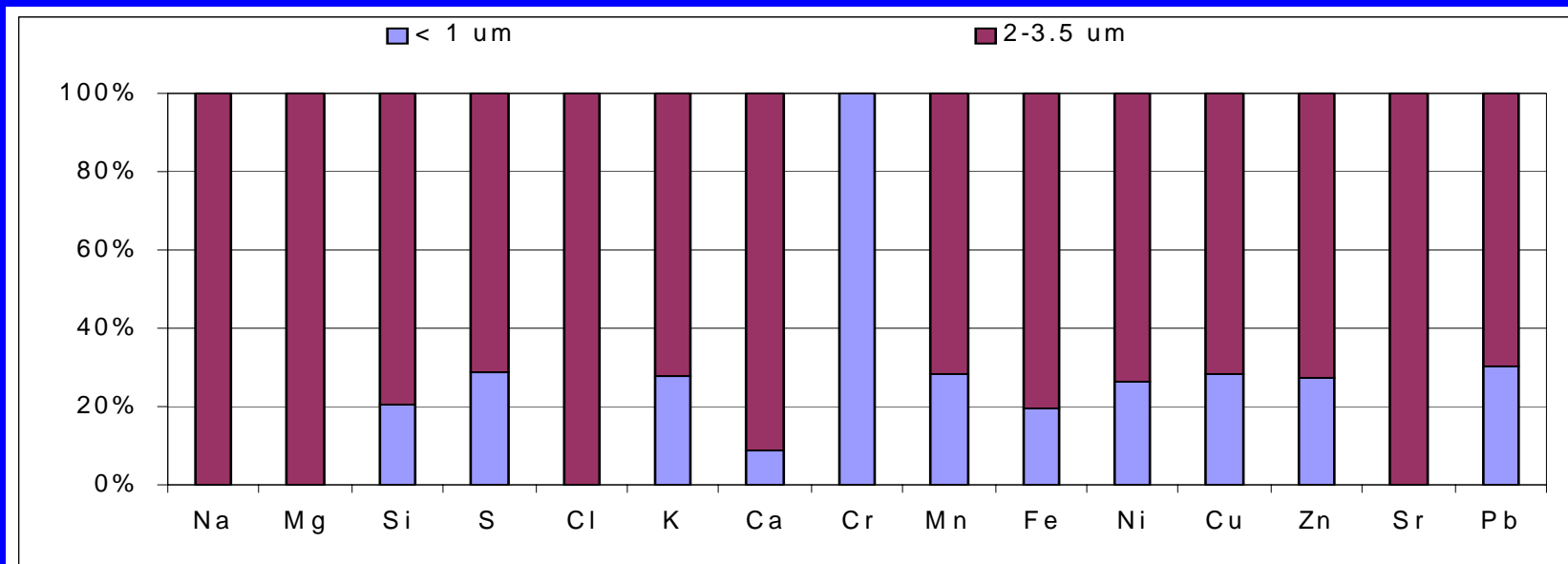


01/03-02/03

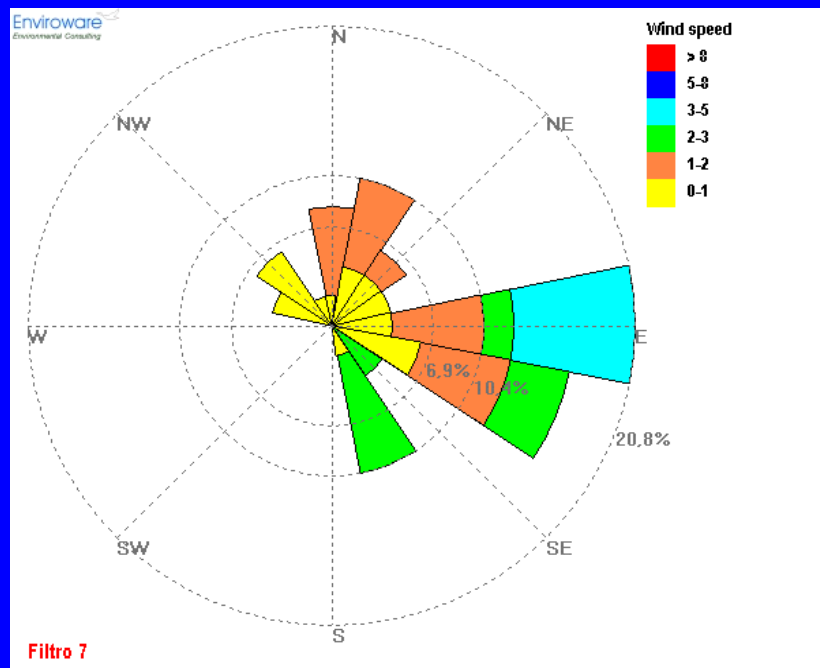


02/03-03/03






09/03-10/03




Conclusioni

- Elementi prevalentemente cristallini (Ca, Mg, Si) sono presenti in percentuale maggiore nella frazione “coarse” e quelli di origine antropica (Ni, As, Zn, Ti) oltre a K e Mn, sono prevalentemente nella frazione “fine”.
- Il Cl e il Ca si trovano sia nella frazione coarse che “fine”.

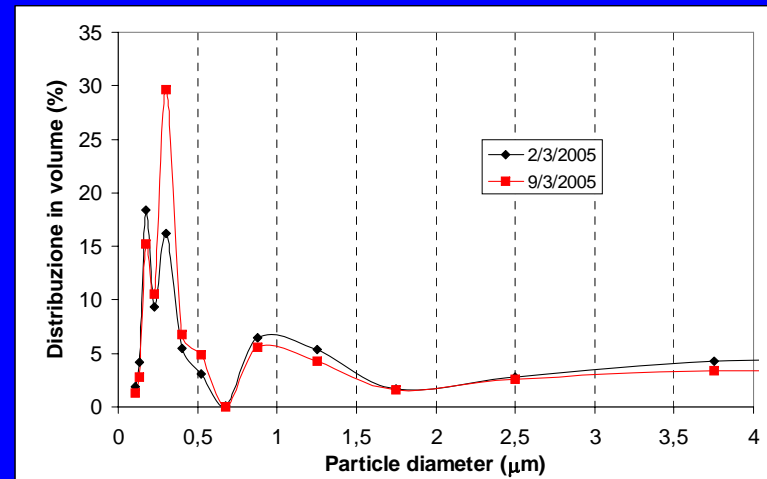
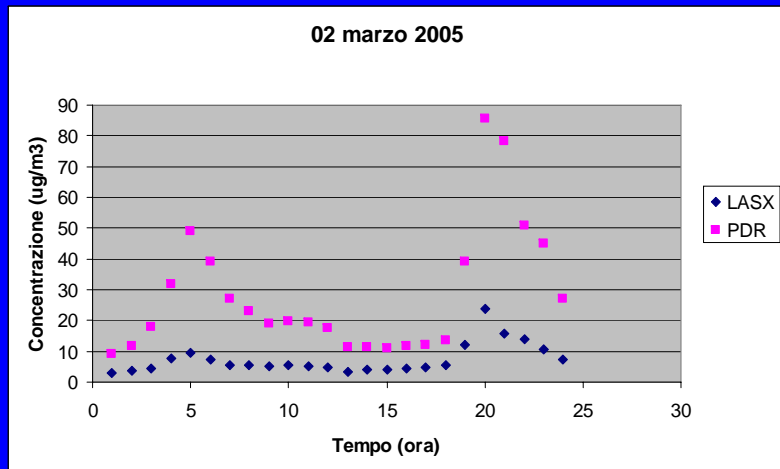
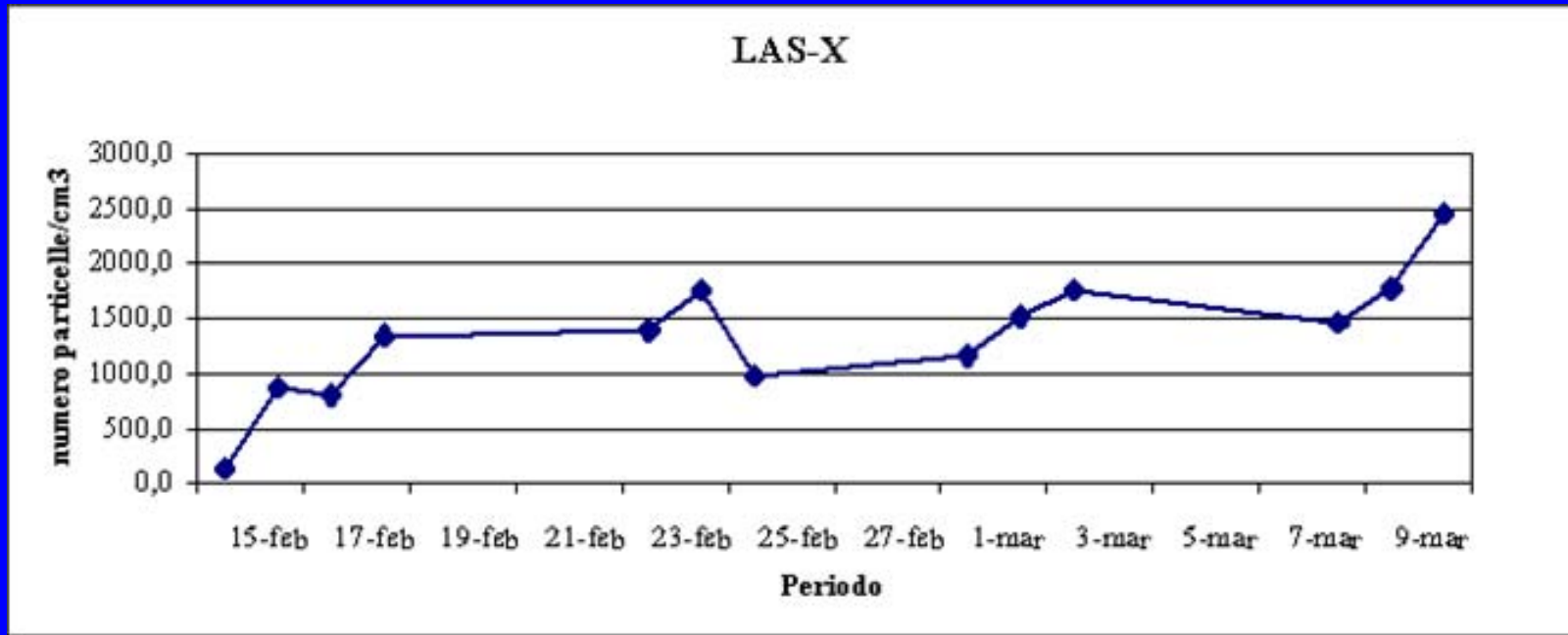
Conclusioni: Filtro 01/03-02/03

- SO_4^{2-} (PM1): $2.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- S (PIXE): $1.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (equivalente a $3.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di SO_4^{2-})  presente nella frazione fine;
- K prevalentemente frazione fine (processi di combustione);
- Ca sia nella frazione fine che in quella grossolana

Conclusioni: Filtro 01/03-02/03

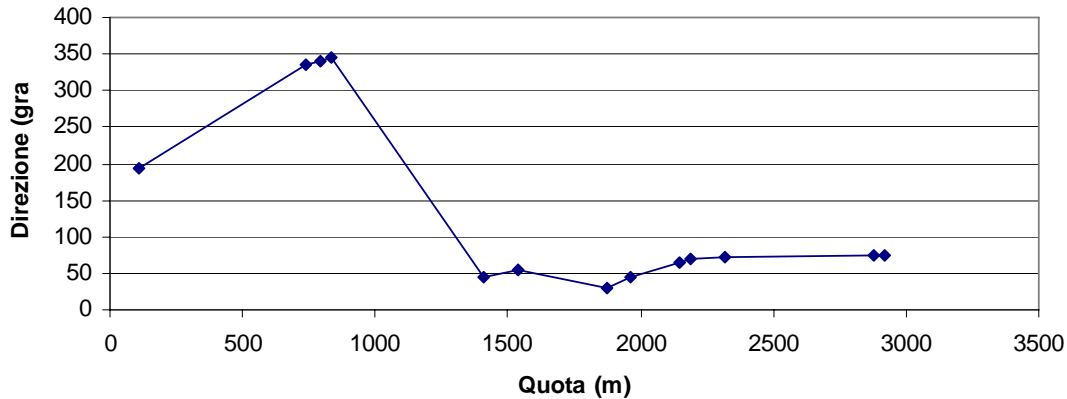
- Na totale (PIXE): 147 ng/m³;
- Na (solubile, frazione PM1): 66 ng/m³ ;
- Na presente nel 15% delle particelle considerate al SEM (diametro > 1.5 μm) in cristalli misti Si, Ca, S, P, K e Al  non direttamente emessi dalla superficie del mare.

Distribuzione dimensionale aerosol

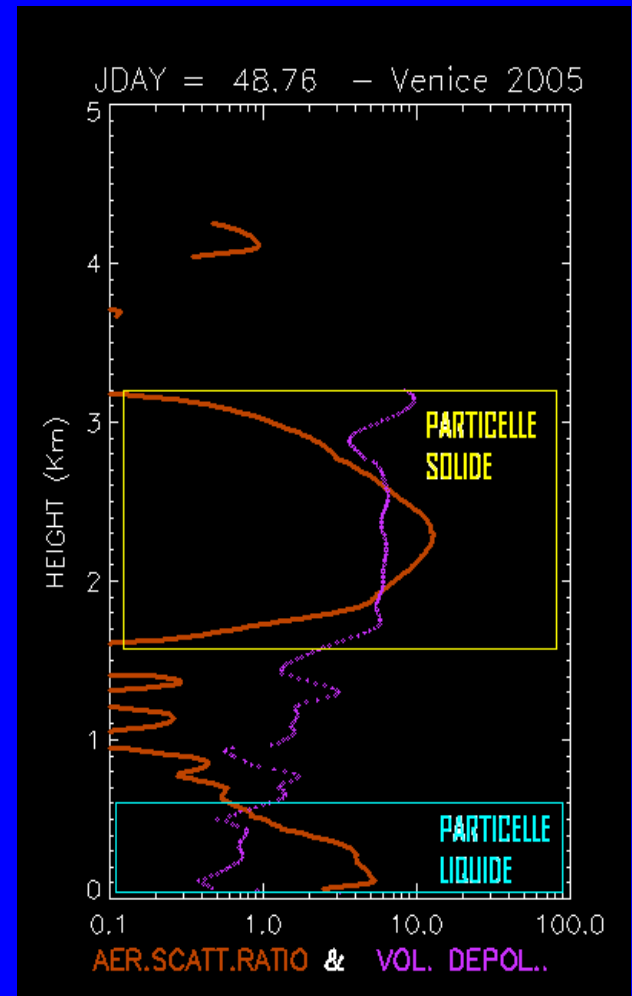
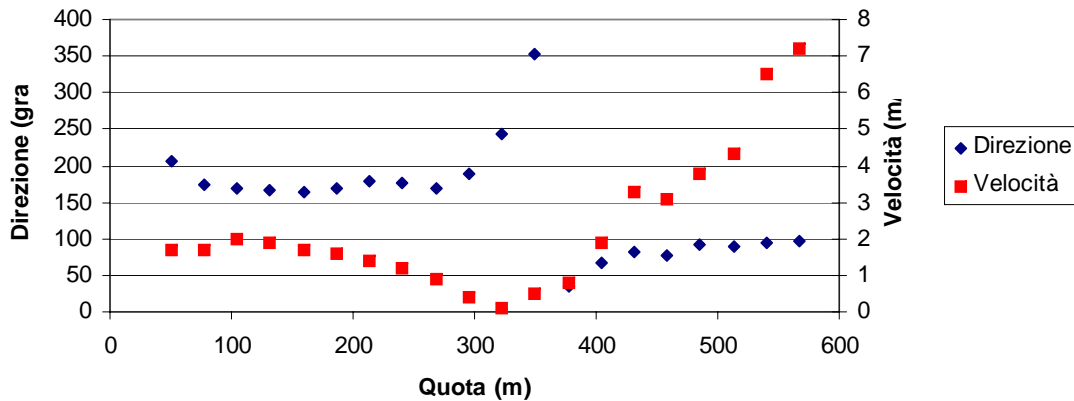


17/02/05

Radiosondaggio 17/02/05



17/02/05 ore 18:00



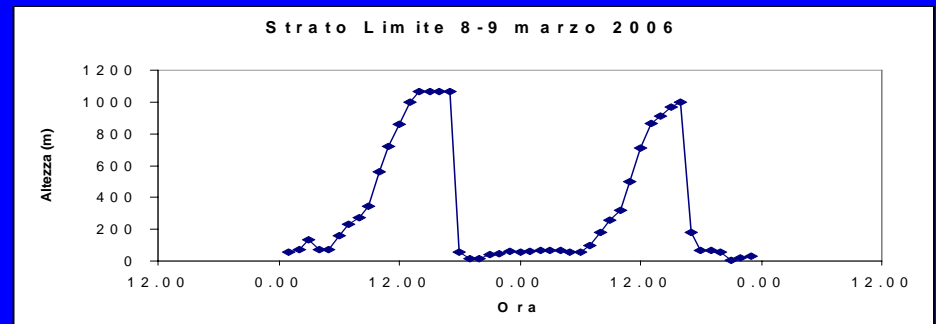
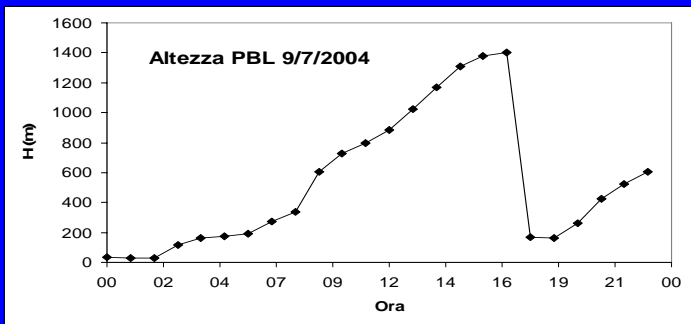
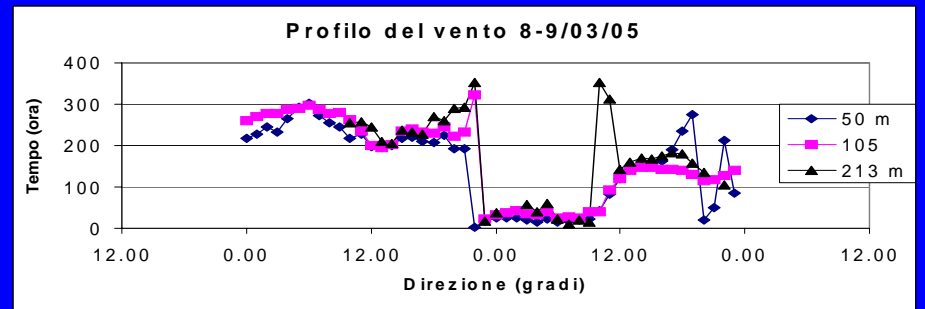
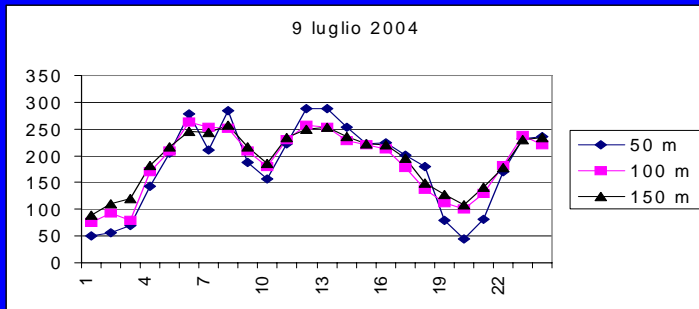
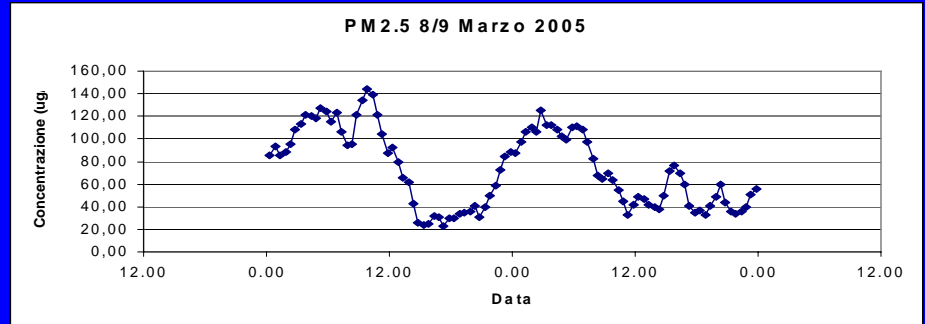
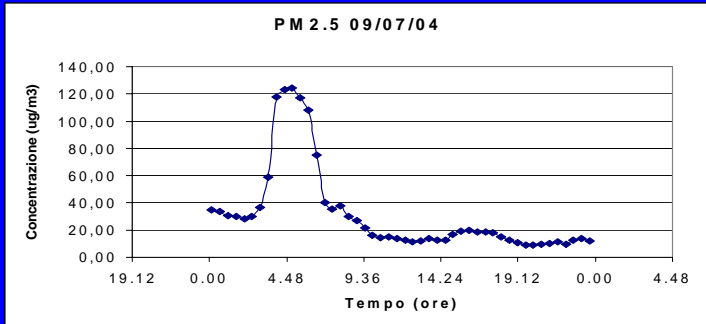
In collaborazione con Dr. Snels (ISAC-Roma)
E Dr. Di Donfrancesco (ENEA-Casaccia)



CORILA 26-28 Aprile 2006

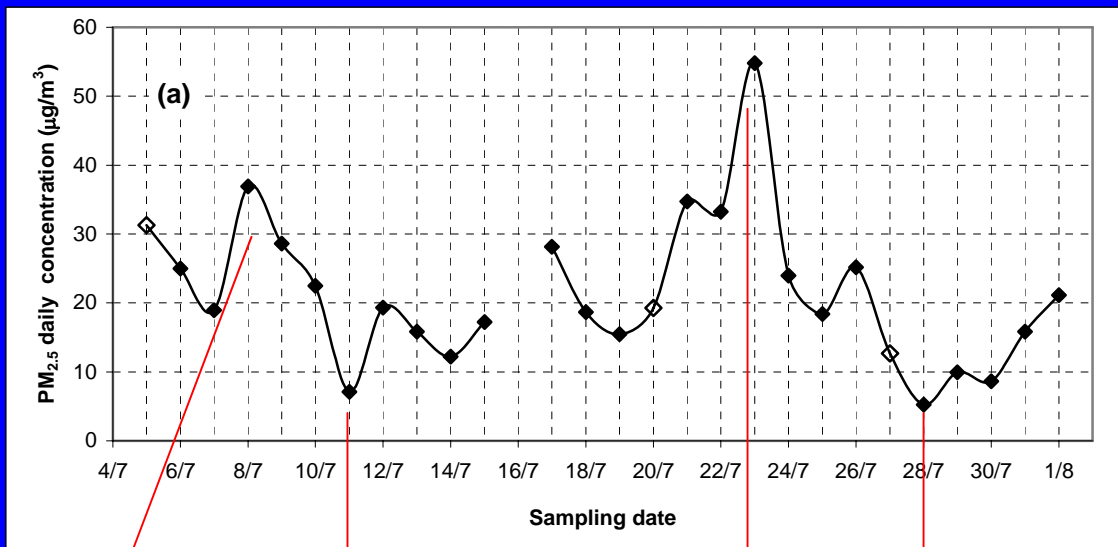


Sorgenti locali



CORILA 26-28 Aprile 2006





08/07/04:

PTS: 66 ug/m3

PM2.5: 37 ug/m3

AOT: 0,315

23/07/04:

PTS: 97 ug/m3

PM2.5: 55 ug/m3

AOT: 0,436

28/07/04:

PTS: 40 ug/m3

PM2.5: 5 ug/m3

11/07/04:

PTS: 41 ug/m3

PM2.5: 7 ug/m3

AOT: 0,208

AOT: 0,238

Dr. Zibordi (JRC), rete AERONET



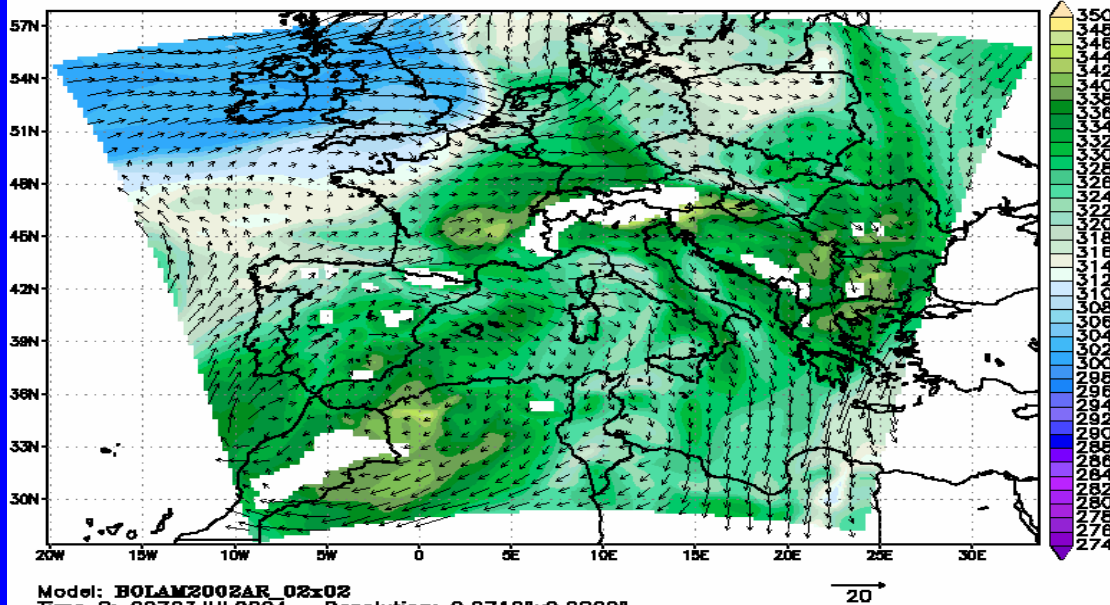
CORILA 26-28 Aprile 2006



ARPAL (Genoa - Italy) - DIFI (Genoa - Italy) - ISAC-CNR (Bologna - Italy)
Equivalent Potential Temperature [K] and wind vectors [m s^{-1}]

12Z Fri 23 JUL $\tau = 12\text{h}$ - level 850 hPa

1400-1500 m



Model: BOLAM2002AR_02x02
Time 0: 00Z23JUL2004 Resolution: 0.2719"x0.2000"

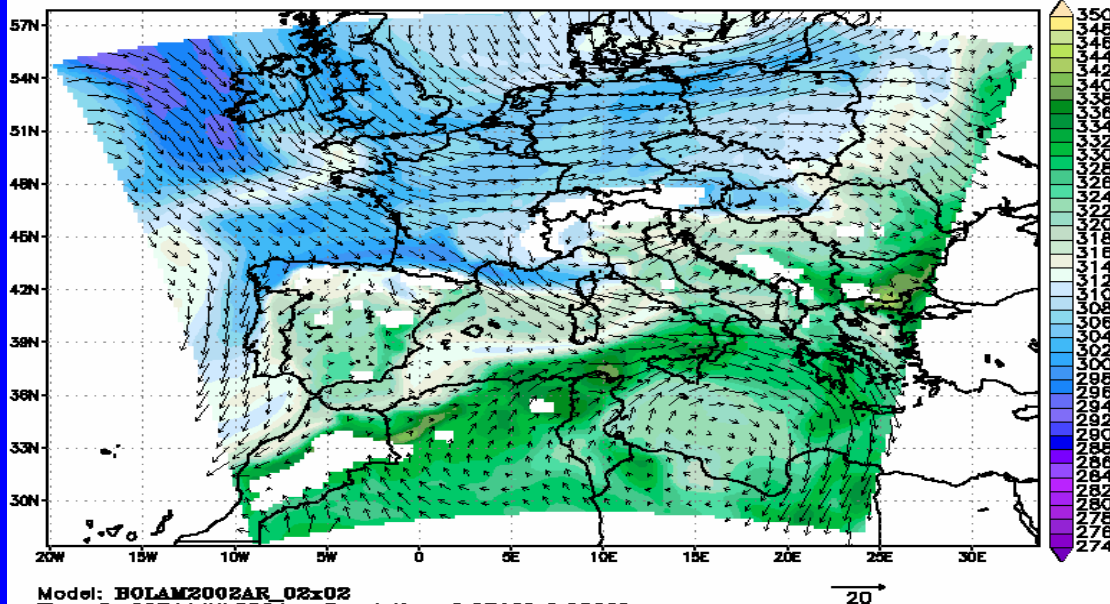
23/07/04:

PTS: 97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

PM2.5: 55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

ARPAL (Genoa - Italy) - DIFI (Genoa - Italy) - ISAC-CNR (Bologna - Italy)
Equivalent Potential Temperature [K] and wind vectors [m s^{-1}]

12Z Sun 11 JUL $\tau = 12\text{h}$ - level 850 hPa



Model: BOLAM2002AR_02x02
Time 0: 00Z11JUL2004 Resolution: 0.2719"x0.2000"

11/07/04:

PTS: 41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

PM2.5: 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Conclusioni

- Sorgenti: diversa scala spaziale con una forte correlazione alla meteorologia locale;
- Trasformazioni: correlazione del PM10 con l'umidità relativa, processi di ossidazione di SO₂ e NO_x con formazione di solfati e nitrati prevalentemente di ammonio (frazione PM1)
- Prossima campagna sperimentale: ciclo di misure ogni 12 ore



Metodologia di monitoraggio

- Indispensabile correlazione con i parametri meteorologici: altezza strato limite, profilo del vento fino a circa 200 m;
- Misura dell'aerosol ad elevata risoluzione temporale;
- Profilo verticale dell'aerosol e tecniche di remote sensing (lidar e satellite)



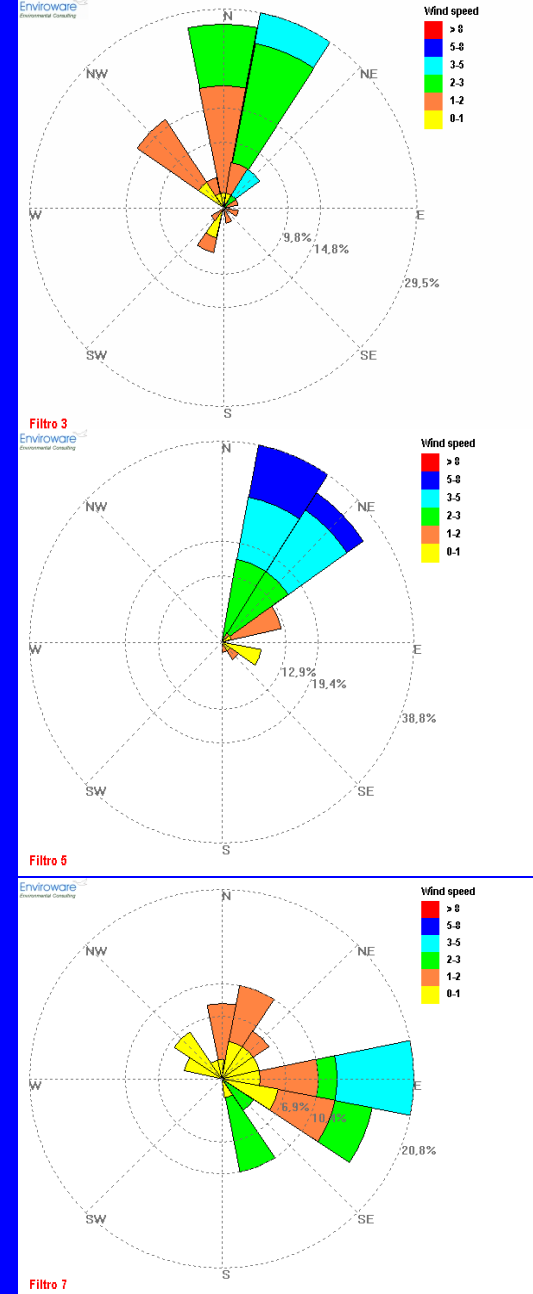
PIXE

Elemento	Filtro 4 < 6 μm	Filtro 5 < 5 μm	Filtro 7 < 3.5 μm
Na	147	164	154
Mg	157	147	46
Si	328	410	177
P	90	ND	ND
S	1121	2415	1630
Cl	18	20	86
K	445	492	564
Ca	537	563	200
Ti	2	2	ND
Cr	77	ND	3
Mn	12	11	4
Fe	334	190	112
Ni	4	1	3
Cu	19	ND	4
Zn	112	47	45
As	7	ND	ND
Pb	10	12	20
Sr	ND	3	ND

Filtro 4 (01/03-02/03)

Filtro 5 (02/03-03/03)

Filtro 7 (09/03-10/03)



PM10-Giorno Tipo

