

Caratterizzazione della componente carboniosa del particolato aerodisperso in un sito di fondo urbano torinese

Milena Sacco¹, Francesco Pitasi¹, Manuela Piyadigamage², Enrico Prenesti², Carlo Bussi¹, Marco Fontana¹

¹ Arpa Piemonte, Via Pio VII 9, 10135, Torino

² Università degli Studi di Torino, Dipartimento di Chimica, Via Pietro Giuria 5, 10125, Torino

m.sacco@arpa.piemonte.it

INTRODUZIONE

La misura della componente carboniosa sulla massa del particolato atmosferico sta diventando sempre più diffusa, poiché le componenti carboniose hanno effetti sia sulla salute umana sia sull'ambiente, in particolare sul clima e sulla qualità dell'aria.

In questo lavoro sono state confrontate le misure di black carbon ottenute tramite metodo ottico utilizzando un analizzatore in continuo (Aethalometer Model AE33, poi citato come etalometro), misurate in una stazione di monitoraggio di fondo urbano a Torino, facente parte della rete di rilevamento della qualità dell'aria di ARPA Piemonte, e le analisi di carbonio organico (OC) ed elementare (EC) determinate sul PM10 con analizzatore termo-ottico (TOT/TOR, Thermal-Optical Transmittance/Reflectance della Sunset Laboratory Inc). Le misure di carbonio con analisi termo-ottica sono state eseguite impiegando due metodi che si differenziano per il protocollo termico applicato: NIOSH-like (Quartz) e EUSAAR_2. Come ulteriore approfondimento si è confrontato il valore di black carbon attribuibile alla combustione di biomassa, calcolata dall'etalometro, con le analisi di Levoglucosano sul PM10. Questo è un composto organico con struttura ad anello, formata dalla pirolisi di carboidrati come amido e cellulosa, che viene spesso utilizzato come tracciante chimico per la combustione di biomassa negli studi sul particolato.

Sono stati fatti inoltre approfondimenti sugli idrocarburi policiclici aromatici rilevabili nel particolato PM10.

MATERIALI E METODI

Gli strumenti per il campionamento del particolato atmosferico sono ubicati nella stazione di monitoraggio della qualità dell'aria di Torino-Lingotto, che si trova in via A. Monti 21 a Torino. La stazione è classificata di fondo urbano in quanto stazione ubicata in area residenziale, in posizione tale che il livello di inquinamento non sia influenzato prevalentemente da emissioni da specifiche fonti (industrie, traffico, riscaldamento residenziale, ecc.) ma dal contributo integrato di tutte le fonti poste sopravento alla stazione rispetto alle direzioni predominanti dei venti nel sito. Nello stesso sito è ubicato l'analizzatore di black carbon Aethalometer Model AE33, il quale oltre a fornire le misure di BC, stima anche la percentuale di BC attribuibile alla combustione della biomassa. Lo strumento determina il BC attraverso la misura della trasmittanza differenziale del fascio di luce incidente sul campione. Questa analisi viene eseguita con sette lunghezze d'onda ottiche, comprese tra vicino infrarosso e vicino ultravioletto (370-950 nm).

Il prelievo giornaliero del PM10 per le analisi di TC, OC ed EC, con il sopracitato Sunset, è stato condotto dal 22/10/2018 al 31/01/2019, impiegando filtri in fibra di quarzo del diametro di 47 mm, pretrattati in muffola a 800°C per tre ore. Per il campionamento si è fatto riferimento alla norma UNI EN 12341:2014 utilizzando però una testa di prelievo US EPA PM10, dimensionata per operare ad un flusso di 1 m³/h anziché al flusso previsto dal metodo di 2.3 m³/h; tale modifica si è resa necessaria per ridurre il carico di PM10 depositato su filtro, significativamente alto nel periodo invernale, che potrebbe portare ad errore nella misura di OC/EC. Dal 1/11/2018 al 31/12/2018 per ogni giorno sono stati analizzati gli zuccheri (galattosano, mannosano e levoglucosano) su filtri in quarzo di diametro 150 mm, campionati con lo strumento DIGITEL High Volume Aerosol Sampler ad alto volume (30 m³/h). La procedura analitica si basa sull'estrazione ultrasonica con acetone nitrile di un'aliquota del filtro contenente il particolato, seguita da trimetilsililazione e analisi GC-MS dei trimetilsililderivati.

Nello stesso periodo, un giorno su due, sono stati anche analizzati gli idrocarburi policiclici aromatici, secondo il metodo UNI EN 15549:2008 (benzo(a)antracene, chrysene, benzo(b+k+j)fluorantene, benzo(e)pirene, benzo(a)pirene, indeno(1,2,3-c,d)pirene, benzo(g,h,i)perylene).

Il periodo è stato caratterizzato meteorologicamente da 28 giorni di pioggia (204,8 mm totali), tre giorni di neve (10 cm), umidità e temperatura dell'aria media rispettivamente del 75% e del 6,9°C.

LA DETERMINAZIONE DI EC ED OC CON METODO TERMO-OTTICO

In ambito nazionale, il metodo di riferimento per la determinazione di EC/OC nel PM10 è riportato nel Decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare 26 gennaio 2017, dove si indica l'applicazione della norma UNI EN 16909:2017.

Quest'ultima, però, è il riferimento per le analisi sul PM2.5, pertanto il gestore della rete dovrebbe verificare se è compatibile con il PM10. In assenza di tali determinazioni, il metodo da applicare è quello riportato nell'allegato I del decreto del Ministro dell'ambiente 5 maggio 2015, che prevede il protocollo NIOSH-like (QUARTZ).

La norma UNI EN 16909:2017, rappresenta invece il riferimento ufficiale per la determinazione di EC/OC in ambito europeo, ma limitatamente al particolato atmosferico PM2.5. Questa norma individua il metodo EUSAAR_2, quale protocollo termico da utilizzare per la speciazione del carbonio.

Per quanto sopra esposto, in questa lavoro si è deciso di eseguire le determinazioni di EC-OC utilizzando entrambi i protocolli NIOSH-like (QUARTZ) ed EUSAAR_2 per poterne confrontare i risultati.

L'analisi viene eseguita sul particolato raccolto su membrana in fibra di quarzo con diametro di 47 mm. Tramite un punzone in acciaio viene prelevata una porzione della membrana pari a 1 cm² (punch) che, posta su una navetta di quarzo, viene inserita all'interno del forno di combustione dello strumento. Il campione viene quindi sottoposto a due successive fasi di analisi.

Nel protocollo NIOSH-like, la prima fase in atmosfera di elio (atmosfera inerte) prevede il raggiungimento di temperature di 870°C. Nella seconda fase, in atmosfera ossidante (He/O₂), la temperatura del forno è abbassata fino a 550°C, per poi risalire seguendo una rampa fino a circa 900°C. Seguendo questo schema di rampa di temperature, durante la prima fase di riscaldamento, dal punch vengono volatilizzati i composti organici del carbonio e, se presenti, i carbonati. In questa fase, a causa delle elevate temperature raggiunte (870°C), parte dei composti del carbonio subiscono pirolisi, con conseguente formazione di carbonio elementare (*effetto charring*), che depositandosi sul filtro andrà a sommarsi all'EC originale nel campione.

Nella seconda fase, in atmosfera ossidante, viene rilasciato dalla membrana l'EC presente nel particolato ed il carbonio pirolitico (PyC) prodotto nella fase precedente.

Le specie volatilizzate in entrambe le fasi sono ossidate a CO₂ mediante passaggio su un apposito catalizzatore (MnO₂) per essere successivamente convertite quantitativamente in CH₄ grazie ad un metanizzatore al Nichel, che ha il compito di accelerare la reazione.

Dalla quantità di metano prodotta misurata da un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID- Flame Ionization Detector) si risale alla massa di carbonio presente nel campione.

Senza opportune correzioni, il processo di pirolisi comporterebbe una sottostima del carbonio organico e una sovrastima del carbonio elementare originale. Dal momento che, normalmente, le quantità di OC presenti nel particolato campionato sono notevolmente maggiori di quelle di EC, l'errore influisce in modo più rilevante su quest'ultima componente.

La peculiarità del metodo termo-ottico sta nel fatto che l'errore introdotto dalla pirolisi viene corretto sfruttando l'elevata assorbanza della luce del carbonio elementare. Per fare ciò è incorporato nell'analizzatore un laser a luce rossa (678 nm) He-Ne focalizzato attraverso la camera del campione, in modo che, quando il punch è inserito all'interno dello strumento, il raggio laser passi attraverso il filtro.

Il sistema registra la trasmittanza o riflettanza iniziale del fascio laser e la controlla in modo continuo durante la rampa di temperatura.

La pirolisi del carbonio organico durante la prima fase del processo provoca una diminuzione della segnale del laser. Il punto in corrispondenza del quale la trasmittanza o riflettanza ritorna uguale al

suo valore iniziale, in seguito all'ossidazione del carbonio generato piroliticamente, è definito split-point (letteralmente "punto di separazione") fra carbonio organico e carbonio elementare.

Lo split-point cade tipicamente nella seconda rampa di temperatura: ciò significa che tutto il carbonio elementare che si è formato prima di questo momento ha origine dalla combustione pirolitica del carbonio organico.

Questa quantità di carbonio viene, dunque, sottratta dal carbonio elementare misurato durante la fase di ossidazione ed è assegnata al carbonio organico.

Il secondo protocollo termico utilizzato in questo lavoro è stato l'EUSAAR_2 che differisce da NIOSH-like soprattutto nel valore massimo della temperatura della prima fase. In particolare nell'EUSAAR2 (protocollo a temperatura medio-bassa) la prima fase termina a 650°C mentre nel protocollo NIOSH-like termina a 870 °C.

Tabella 1 – protocolli termici NIOSH-Like o Quarz e EUSAAR2

Step	NIOSH-Like		EUSAAR2	
	T (°C)	t (s)	T (°C)	t (s)
He1	310	60-80	200	120
He2	475	60	300	150
He3	615	60	450	180
He4	870	90	650	180
He	No heating	50	No heating	30
He/O ₂ 1	550	45-60	500	120
He/O ₂ 2	625-650	45-60	550	120
He/O ₂ 3	700	45-60	700	70
He/O ₂ 4	770-775	45-60	850	80
He/O ₂ 5	870-890	110-165		

I protocolli che operano a temperatura medio-bassa sono caratterizzati da concentrazioni di EC superiori rispetto quelli ad alta temperatura. Ciò può essere dovuto principalmente a due fattori:

- l'evoluzione non completa di OC nella prima fase dei protocolli a medio bassa temperatura (sottostima di OC, che porta ad una sovrastima di EC). In particolare, nella prima fase possono non evolvere completamente le specie organiche refrattarie prodotte, ad esempio, nelle reazioni di combustione e/o degradazione di biomassa.
- l'effetto di pre-combustione dell'EC nei protocolli ad alta temperatura (sottostima di EC e conseguente sovrastima di OC).

La pre-combustione dell'EC è favorita dalla presenza di ossidi metallici nel campione che, sottoposti ad alta temperatura, rilasciano ossigeno e anticipano l'ossidazione del carbonio elementare.

RISULTATI

In questo lavoro le misure di carbonio sul particolato atmosferico sono state eseguite con analizzatore termo-ottico mediante correzione ottica in trasmittanza.

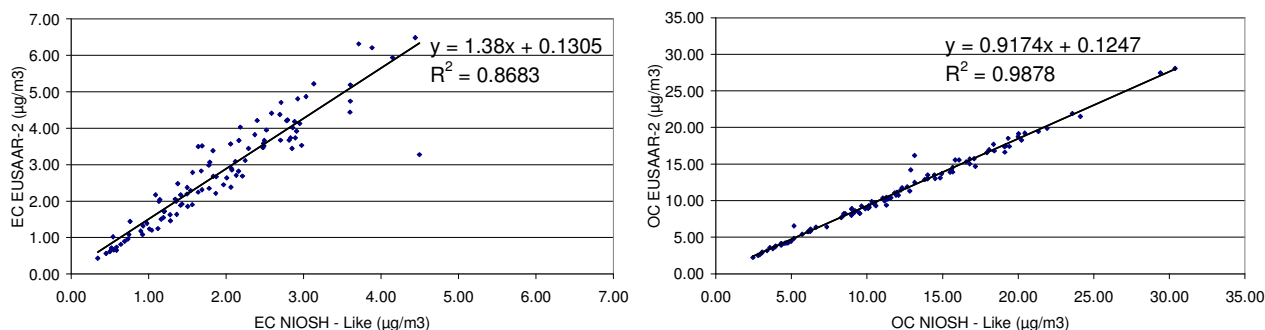
I dati di EC, OC e TC, rilevati, confrontati con la concentrazione in massa di PM10 sono riportati in tab.2. Complessivamente circa il 33% del PM10 misurato è costituito di carbonio.

Tabella 2 – Concentrazioni di PM10, EC, OC e TC (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	PM10 Beta	PM10 Basso Volume	BC	stima % biomassa	EC NIOSH	OC NIOSH	EC EUSAAR_2	OC EUSAAR_2	TC NIOSH	TC EUSAAR_2
Minima media giornaliera	4	5	0.46	4.20	0.34	2.46	0.43	2.23	2.91	2.80
Massima media giornaliera	96	96	7.48	43.30	4.50	30.38	6.48	28.07	34.09	34.38
Media delle medie giornaliere:	45	42	2.96	26.45	1.93	11.96	2.80	11.10	13.89	13.89
Giorni validi	92	96	96	96	101	101	101	101	101	101
Percentuale giorni validi	90%	94%	94%	94%	99%	99%	99%	99%	99%	99%

Per quanto riguarda la determinazione del carbonio totale ($\text{TC} = \text{EC} + \text{OC}$), i due protocolli risultano del tutto confrontabili; la correlazione ottenuta tra i due protocolli di misurazione è ottima ($R^2 = 0.99$), così come il confronto tra i valori assoluti misurati, in quanto, la determinazione del TC è proporzionale alla quantità totale di CO_2 prodotta e non dipende dall'andamento dei segnali ottici. La differenziazione tra i due metodi, invece è nella diversa quantificazione dell'EC e, di conseguenza, nell'OC. L'applicazione dei due protocolli mostra una differenza del 31% sulla determinazione dell'EC (fig.1 a sinistra) e, invece, di circa l'8% sulla determinazione dell'OC (fig.1 a destra). Come indicato nel DM 5.5.2015, ciò può essere dovuto ad una incompleta evoluzione di OC nella prima fase del protocollo EUSAAR_2 (sottostima di OC, che porta ad una sovrastima di EC), oppure ad un effetto di pre-combustione dell'EC nel protocollo NIOSH-like (sottostima di EC e conseguente sovrastima di OC).

Figura 1 - Correlazione sull'EC (a sinistra) e sull'OC (a destra) dopo l'applicazione dei due protocolli



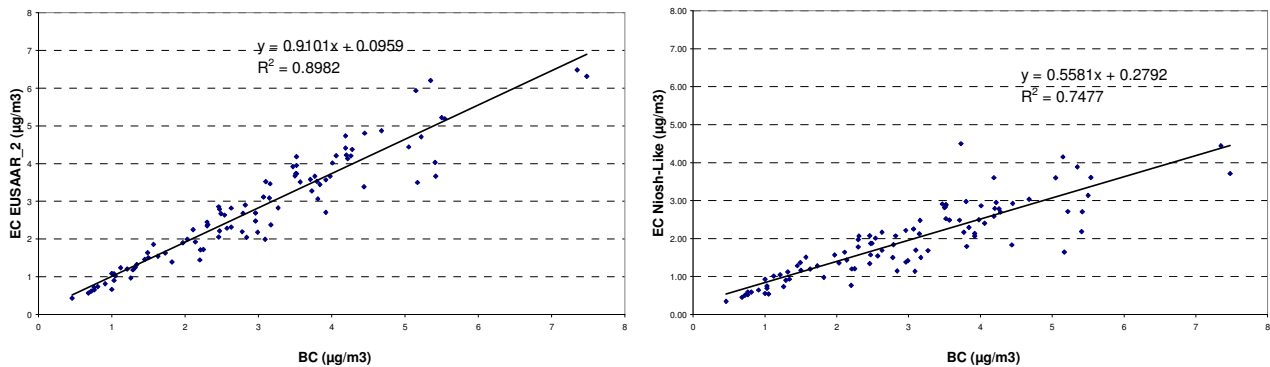
CONFRONTO DEI DATI DI CARBONIO ELEMENTARE (DA METODO TERMO-OTTICO) CON I DATI DI BLACK CARBON (DA METODO OTTICO)

Il black carbon misurato dall'etalometro è maggiormente correlato con i dati di EC ottenuti applicando il protocollo EUSAAR_2 rispetto a quelli ottenuti con il NIOSH-like (QUARTZ), come si può vedere nella fig. 2. L'EC con il NIOSH-like è notevolmente sottostimato rispetto al BC (fig.2 a destra). Tale sottostima può essere dovuta all'effetto charring, a causa del quale parte dell'OC pirolizza alle temperature elevate applicate con il protocollo NIOSH-like nella fase in atmosfera inerte. Il charring dipende da vari fattori, tra i quali la composizione del particolato atmosferico. I composti organici solubili in acqua sono responsabili per una grande frazione (13% - 66%) del charring nell'analisi termo-ottica (Yu et al., 2002). Piazzalunga et al. (2011) hanno dimostrato che la rimozione di questi composti dai campioni di particolato riducono le differenze osservate tra diversi protocolli termici e migliora leggermente la loro comparabilità. La presenza di queste specie organiche poco assorbenti della luce, che non riescono ad evolvere nella prima fase dell'analisi

applicando il protocollo EUSAAR_2, può portare ad una sovrastima della concentrazione di EC, rispetto all'applicazione del protocollo NIOSH-like. Le specie organiche refrattarie responsabili di questo effetto sono probabilmente di tipo organico (humic-like substances), macromolecole di origine biogenica oppure generate durante la combustione di biomasse. Con l'utilizzo del protocollo NIOSH-like queste specie incrementano la frazione di carbonio pirolitico, la cui attribuzione al carbonio organico diventa difficile, per la maggiore criticità nell'individuare il punto di split-point. Nel protocollo EUSAAR_2 il charring è ridotto, in quanto le temperature nella prima fase sono più basse e il tempo di permanenza a ciascun step di temperatura nell'atmosfera di He è sufficientemente lungo per consentire il massimo dell'evoluzione del carbonio ad ogni step (Cavalli et al., 2010).

Le componenti organiche costituiscono una parte rilevante del particolato atmosferico torinese, oltre il 40% (Progetto part'aera, 2015; Bruno et al., 2018), pertanto si ipotizza che la sottostima dell'EC con protocollo NIOSH-like possa essere attribuita anche alla loro presenza. In ogni caso la misura del BC con metodo ottico è molto più in accordo con i dati di EC determinati con il metodo EUSAAR_2.

Figura 2 - Correlazione dell'EC da protocollo EUSAAR_2 con BC (a sinistra) e EC da protocollo Niosh-Like con BC (a destra)

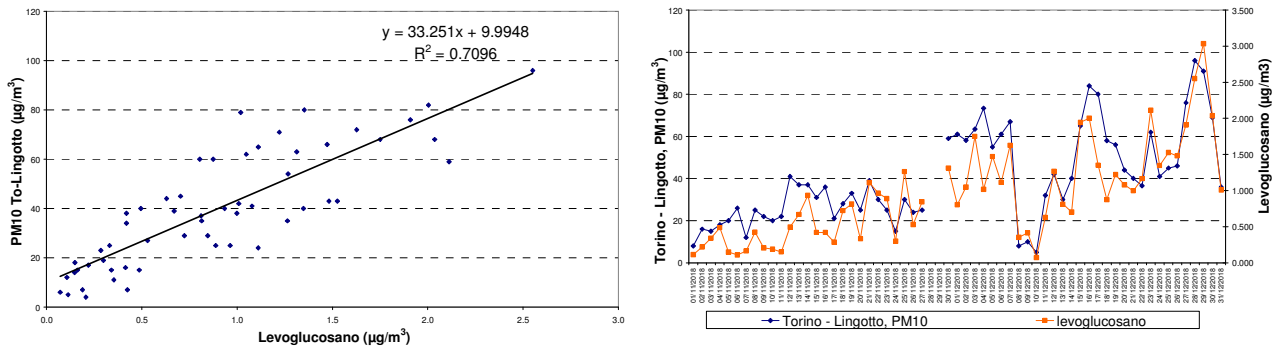


STIMA DELLA PERCENTUALE DI PM10 ATTRIBIBILE ALLA COMBUSTIONE DELLA BIOMASSA

L'importanza del contributo della combustione della biomassa nelle concentrazioni di PM10 misurate a Torino è stata evidenziata anche nel Piano Regionale per la Qualità dell'Aria piemontese approvato a marzo 2019 (DCR 25 Marzo 2019, n. 364 – 6854). Nel piano è indicato che il contributo delle emissioni del riscaldamento a biomassa a Torino è stimabile essere pari al 4% del particolato PM10 primario (stima mediante source apportionment modellistico), ma il contributo percentuale alle concentrazioni di PM10 è notevolmente superiore, pari al 42% mediando tutte le stazioni torinesi (nella stazione di Torino-Lingotto la percentuale è 44%). La differenza tra emissioni di Torino e concentrazioni in Torino è legata sia alla formazione di particolato secondario, sia al contributo esogeno delle fonti, vale a dire il trasporto da parte della circolazione atmosferica delle componenti primaria e secondaria del particolato PM10 dai comuni limitrofi alla città di Torino. La stima modellistica è confermata dal source apportionment analitico elaborato tramite il software EPA Positive Matrix Factorization, attraverso il quale a Torino-Lingotto sono state individuate 5 sorgenti reali o virtuali, tra le quali la combustione della biomassa ammonta al 35% nell'inverno 2016-2017, confermando sostanzialmente i risultati del source apportionment modellistico (per eventuali approfondimenti si rimanda ai paragrafi 4.2.2 e 5.8.1.4 del Piano Regionale).

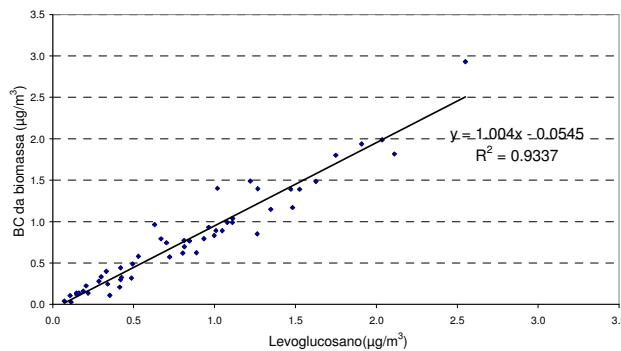
La rilevanza della fonte "combustione di biomassa" è testimoniata anche dalla buona correlazione ($R^2=0.71$) delle concentrazioni di levoglucosano con il PM10 in fig.3 (sinistra), a destra è possibile vedere l'andamento dei due parametri in scala relativa. La concentrazione media di levoglucosano nel periodo di monitoraggio è stata $0.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e mediamente il rapporto levoglucosano/TC è stato pari al 7%.

Figura 3 – Andamento e correlazione di PM10 e levoglucosano



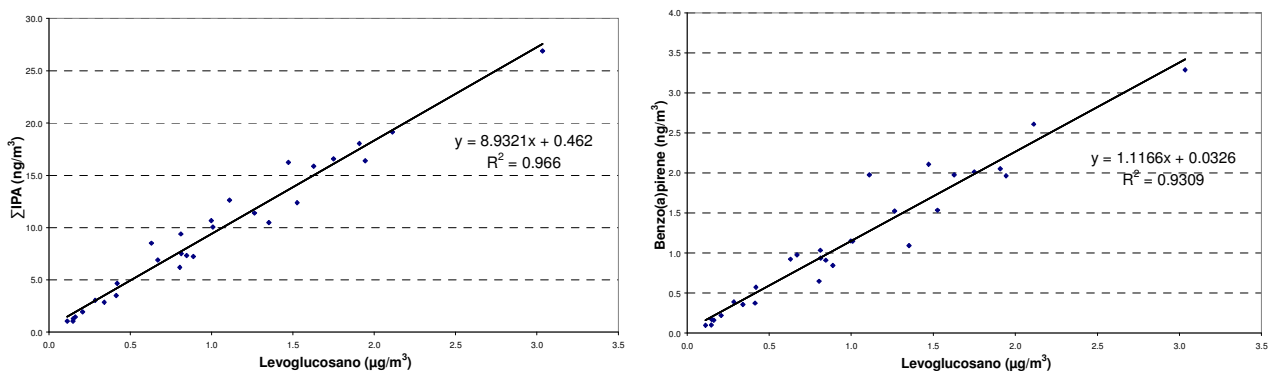
L'etalometro è in grado di fornire, oltre al black carbon, una stima della percentuale di BC attribuibile alla combustione di biomassa, calcolata applicando il metodo elaborato da Sandradewi, J. et al. (2008). Prendendo in considerazione il solo periodo in cui sono state fatte anche le analisi di levoglucosano (1 nov-31 dic 2018) il BC attribuibile alla combustione di biomassa è pari al 24.8%. Si è calcolato quindi per ogni giorno la frazione di BC da combustione di combustibili fossili e il BC da combustione di biomassa e quest'ultimo si è messo in correlazione con il levoglucosano misurato. Il risultato è riportato in fig. 4, la correlazione è ottima ($y = 1.004x - 0.0545$, $R^2 = 0.93$).

Figura 4 –Correlazione tra BC da combustione di biomassa e levoglucosano



L'importanza della combustione della biomassa è testimoniata anche dalla ottima correlazione dei dati di idrocarburi policiclici aromatici con il levoglucosano (fig.5, sinistra) ed in particolare del benzo(a)pirene (fig.5, destra). Si può quindi ipotizzare che gli IPA derivino principalmente dalla combustione di biomassa.

Figura 5 –Correlazione della somma degli IPA con il levoglucosano (sinistra) e del benzo(a)pirene con il levoglucosano (destra)



I dati di levoglucosano possono essere utili a determinare la concentrazione di PM10 che deriva dal contributo primario della combustione di biomassa attraverso i fattori di conversione levoglucosano-PM10 riportati in letteratura. In questo lavoro sono stati utilizzati un fattore medio basato su 62 lavori scientifici (8,85 $\mu\text{g PM10}/\mu\text{g levoglucosano}$, in Piazzalunga et al., 2011) e un fattore caratteristico delle regioni alpine (11,2 $\mu\text{g PM10}/\mu\text{g levoglucosano}$ in Schmidl, 2018), analogamente a quanto fatto in uno studio di Arpa Piemonte per stimare il contributo aggiuntivo degli incendi boschivi alle concentrazioni di particolato aerodisperso in Piemonte nell'ottobre 2017 (F.Lollobrigida et al., 2018). Applicando questi fattori risulta che la percentuale di PM10 primario attribuibile alla combustione della biomassa varia tra il 22 e il 28 %.

In Pianura Padana, però, il particolato atmosferico è costituito da una significativa componente secondaria, originata attraverso processi chimico-fisici che avvengono in atmosfera a partire da inquinanti primari. Alcuni studi evidenziano che il contributo al particolato secondario della combustione di biomassa, nei mesi invernali, è quantitativamente dello stesso ordine di grandezza di quello primario (Gilardoni et al, 2016). Sulla base di questo si può ipotizzare che la percentuale di PM10 totale (primario più secondario) attribuibile alla combustione della biomassa vari tra il 44 e il 56 %, valori in completo accordo con quanto stimato su base modellistica nel Piano regionale di qualità dell'aria piemontese.

CONCLUSIONI

Il black carbon misurato per via ottica ha una correlazione migliore con il carbonio elementare determinato applicando il metodo EUSAAR_2, rispetto al metodo NIOSH-like (QUARTZ). Le motivazioni del fenomeno sono da ricercarsi nella composizione del particolato, che dovrà essere approfondita soprattutto nell'analisi della componente organica. Il presente lavoro conferma la significatività della percentuale di PM10 proveniente da combustione di biomasse.

Bibliografia

- Bruno A., Bardi L., Clemente M., De Maria R., Pitasi F., Sacco M., *Source Apportionment analitico: Attività sperimentale in Arpa Piemonte*, Atti VIII Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico, Matera 23-25 maggio 2018
- Deliberazione del Consiglio regionale 25 Marzo 2019, n. 364 - 6854. Approvazione del Piano regionale di qualità dell'aria ai sensi della legge regionale 7 aprile 2000, n. 43 (Disposizioni per la tutela dell'ambiente in materia di inquinamento atmosferico. Prima attuazione del Piano regionale per il risanamento e la tutela della qualità dell'aria).
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud, J.-P.: *Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol*, Atmos. Meas. Tech., 3, 79–89, doi:10.5194/amt-3-79-2010, 2010
- Gilardoni et al, *Direct observation of aqueous secondary organic aerosol from biomass-burning emissions*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 36, 2016
- Lollobrigida F., Grosa M.M., Pannocchia A., Bussi C., Fontana M., Bruno A., Maringo M., Sacco M., Bertello C., *Contributo degli incendi boschivi alle concentrazioni di PM10 sul territorio della Città Metropolitana di Torino nel mese di ottobre 2017*, Atti VIII Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico, Matera 23-25 maggio 2018
- Piazzalunga A., Bernardoni V., Fermo P., Valli G., and Vecchi R., *Technical Note: On the effect of water-soluble compounds removal on EC quantification by TOT analysis in urban aerosol samples*, Atmos. Chem. Phys., 11, 10193–10203, 2011
- Piazzalunga, A., Belis, C., Bernardoni, V., Cazzuli, O., Fermo, P., Valli, G., and Vecchi, R.: *Estimates of wood burning contribution to PM by the macro-tracer method using tailored emission factors*, Atmos. Environ., 45, 6642–6649, 2011
- Progetto part'aera, *Rapporto di Sintesi*, www.partaera.eu/it/, 2015
- Sandradewi, J. et al., *Using Aerosol Light Absorption Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter*, Environ. Sci. Technol. 42, 3316–3323, 2008
- Schmidl, *Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions*, Atmospheric Environment 42, 2008
- Yu, Z. J., Xu, J. H., Yang, H.: *Charring characteristics of atmospheric organic particulate matter in thermal analysis*, Environ. Sci. Technol., 36, 754–761, 2002