

Analisi di Carbonio Organico ed Elementare: il punto di partenza

La Direttiva 2008/50/CE e il suo recepimento italiano (DLgs 155/2010) hanno introdotto la misura di Carbonio Organico ed Elementare (OC-EC) sui filtri di PM_{2.5} campionati in siti rurali, con lo scopo di raccogliere informazioni sufficienti a caratterizzarne i livelli di fondo.

Contestualmente, poiché uno degli obiettivi generali di Regione Lombardia è quello di ottenere informazioni e conoscenze sulla qualità dell'aria ambiente come base per individuare le misure più idonee ed efficaci da adottare per contrastare l'inquinamento, i suoi effetti nocivi sulla salute umana e sull'ambiente e per monitorare le tendenze a lungo termine ed ampia scala spaziale, nonché miglioramenti dovuti alle misure adottate, per ottemperare al meglio alla Direttiva è stato predisposto il Progetto Supersiti. All'interno di questo progetto sono state individuate "Stazioni Speciali", ovvero stazioni candidate per soddisfare specifiche esigenze normative; "Supersiti", ovvero stazioni in cui si attivano con elevata frequenza misure di parametri di qualità dell'aria, oltre a quelli previsti per legge, rilevanti ai fini del raggiungimento degli obiettivi specifici; "Stazioni di approfondimento", ovvero stazioni ove effettuare per campagne specifiche intensive seppur di breve durata a supporto delle informazioni raccolte con maggior continuità negli altri siti.

Per i motivi sopra esposti, ARPA Lombardia ha acquisito la strumentazione idonea per poter effettuare gli opportuni approfondimenti di competenza.

In questo documento viene discussa l'analisi preliminare effettuata per la scelta del protocollo analitico da adottare per l'effettuazione delle analisi di OC-EC.

La determinazione dell'OC-EC depositato su filtro di aria ambiente è regolamentata dalla norma tecnica CEN/TR 16243:2011: Guide for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters.

Come riportato CEN/TR 16264:2011, OC ed EC hanno, al momento, solo una definizione operativa, ovvero: si definisce OC la frazione di carbonio totale non-inorganico che è volatilizzato o pirolizzato in uno specifico protocollo; si definisce EC la frazione di carbonio non-inorganico nel campione di PM, caratterizzata dalla sua non volatilità in accordo ad uno specifico protocollo termo-ottico ed evolve dal campione solo per ossidazione.

Per la determinazione della componente carboniosa del particolato depositato su filtro, ARPA Lombardia si è dotata di strumentazione, pienamente ai requisiti CEN/TR 16243:2011, che si basa su metodo termo-ottico, ovvero TOT/TOR Thermal-Optical Transmittance/Reflectance: la frazione carboniosa del PM viene volatilizzata, ossidata e poi quantificata sulla base del segnale di CO₂ prodotto nel processo analitico.

A causa delle alte temperature previste nei protocolli analitici, i filtri da utilizzarsi per questo tipo di analisi devono essere in fibra di quarzo. Poiché nel tempo che intercorre dalla produzione dei filtri al loro uso la fibra di quarzo può adsorbire CO₂ o composti organici dall'atmosfera, con conseguenti artefatti analitici, è necessario che i filtri siano opportunamente trattati prima di essere sottoposti a campionamento. Il

trattamento consiste in un passaggio in muffola a 600°C per circa due ore. Dopo questo trattamento i filtri possono essere pesati e utilizzati in campo.

Per quantificare il contenuto di OC ed EC su filtro viene utilizzato il principio di desorbimento ed ossidazione a temperature ben definite. Il segnale di trasmittanza e/o riflettanza viene utilizzato per correggere quello che viene chiamato "effetto *charring*" ovvero la produzione di carbonio pirolitico durante le prime rampe di temperatura che va a sommarsi all'EC originale nel campione.

La procedura di analisi prevede che sia selezionato un frammento di area ben definita (punch da 1.5 cm²) dal filtro campionato; il punch viene posto su un supporto che viene inserito nel forno dello strumento. In questa prima fase (Fase 1) il riscaldamento avviene in atmosfera inerte di elio, e la temperatura aumenta fino al primo massimo (tipicamente da 550°C a 900°C, in base al protocollo applicato), causando la volatilizzazione dell'OC ma anche la formazione del cosiddetto carbonio pirolitico (PC). Nella seconda fase (Fase 2) all'atmosfera di elio viene aggiunto ossigeno; la temperatura viene abbassata a 500-600°C per poi essere ulteriormente aumentata in un secondo ciclo di riscaldamento che raggiunge 800-900°C. Nella Fase 2 l'EC originale ed il PC vengono ossidati formando CO₂. Tutti i gas che evolvono dal punch durante le due fasi vengono portati in un forno di biossido di manganese dove i vapori organici sono ossidati in CO₂. La CO₂ può essere rilevata direttamente da un detector oppure miscelata con idrogeno e condotta in atmosfera di elio attraverso un catalizzatore in nickel scaldato che riduce la CO₂ in metano. Il metano viene quindi misurato usando un FID.

La funzione della trasmittanza e/o riflettanza di un fascio di luce laser che investe il punch durante l'analisi è quella di correggere la produzione di PC dall'OC che può essere prodotto durante la Fase 1; se non se ne tiene conto, infatti si sottostima la concentrazione di OC e si sovrastima quella di EC. La correzione viene essere effettuata tramite il controllo continuo del segnale di riflettanza e/o trasmittanza del fascio laser: quando avviene la produzione di PC (effetto *charring* nella Fase 1), le particelle di PC assorbono la luce diminuendo quindi il segnale di trasmittanza e/o riflettanza originale. Nella Fase 2 dell'analisi via via che l'EC viene ossidato a CO₂ il segnale ottico aumenta fino a tornare valore iniziale (split point). A questo punto si assume che sia stato ossidata una quantità di EC equivalente al PC prodotto nella Fase 1 e da qui in poi tutto il carbonio che evolve è considerato EC originale. Poiché il particolato può penetrare nel filtro anche durante l'analisi, lo split point determinato in trasmittanza può essere diverso da quello in riflettanza e di conseguenza i valori di concentrazione dell'OC e dell'EC possono risultare diversi si utilizza per la correzione dell'effetto *charring* il segnale di trasmittanza o quello di riflettanza. L'effetto *charring* invece non incide sulla determinazione del carbonio totale (TC) poiché quest'ultimo è proporzionale dalla quantità di CO₂ prodotta in totale e quindi è indipendente dall'andamento dei segnali ottici.

Attualmente la CEN/TR 16243:2011 indica quattro protocolli che fissano i parametri operativi (tempi di esposizione e temperature) con cui effettuare tali analisi (Tabella 1) senza esprimere alcuna priorità tra essi.

Step	NIOSH-Like		NIOSH-5040		IMPROVE		EUSAAR2	
	T (°C)	t (s)	T (°C)	t (s)	T (°C)	t (s)	T (°C)	t (s)
He1	310	60-80	250	60	120	150-580	200	120
He2	475	60	500	60	250	150-580	300	150
He3	615	60	650	60	450	150-580	450	180
He4	870	90	850	90	550	150-580	650	180
He	No heating		50				No heating	
He/O ₂ 1	550	45-60	650	30	550	150-580	500	120
He/O ₂ 2	625-650	45-60	750	30	700	150-580	550	120
He/O ₂ 3	700	45-60	850	30	800	150-580	700	70
He/O ₂ 4	770-775	45-60	940	120			850	80
He/O ₂ 5	870-890	110-165						

Tabella 1 – Protocolli previsti nella norma CEN/TR 16243:2011 (E).

L'analisi della letteratura scientifica più recente sulla determinazione analitica dell'OC e dell'EC indica che la comunità scientifica si sta orientando nella scelta tra due protocolli fra i quattro in tabella, ovvero il NIOSH-Like e l'EUSAAR2.

Come ARPA Lombardia, prima di effettuare una propria scelta operativa, su una serie di filtri di PM10 campionati a Milano-Pascal (dal 26 novembre 2012 al 10 gennaio 2013, per un totale di 46 filtri) sono stati applicati entrambi i protocolli precedenti, ovvero NIOSH-Like ed EUSAAR2 e sono stati elaborati i risultati. In Figura 1 si riportano a sinistra le concentrazioni giornaliere di Carbonio Totale (TC=OC+EC) determinato con entrambi i protocolli, confrontate con la media giornaliera di PM10 e a destra la correlazione sul TC tra i due protocolli applicati.

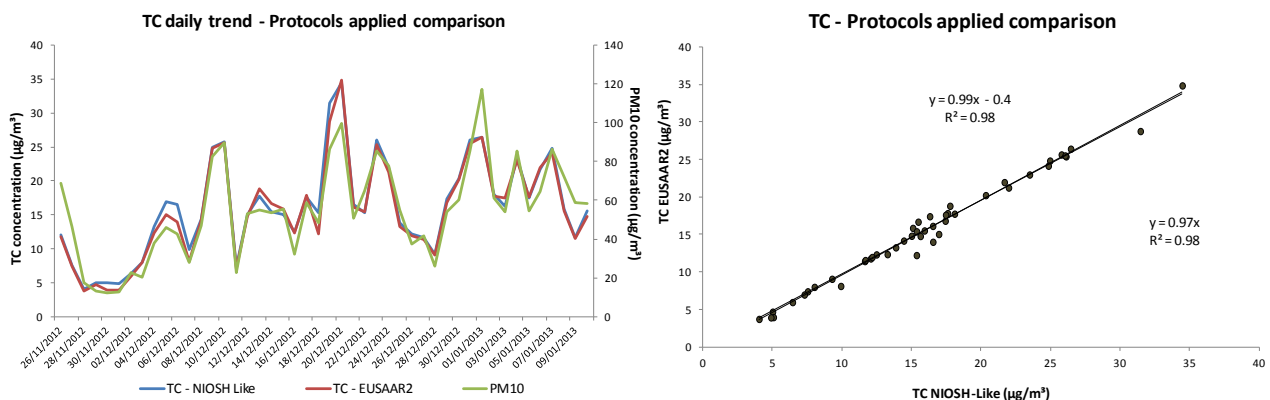


Figura 1 - Andamento giornaliero del TC e del PM10 (a sinistra) e correlazione tra i due protocolli applicati sul TC (a destra).

Se ci si sofferma alla determinazione del carbonio totale, i due protocolli appaiono del tutto confrontabili, mostrando un'ottima correlazione ($m=1$, $R^2=0.98$) coerentemente con quanto discusso in precedenza.

Poiché la normativa richiede la determinazione dell'OC e dell'EC e non del solo TC, nei grafici di Figura 2 si riportano le correlazioni effettuate sulle determinazioni di OC ed EC applicando i due protocolli NIOH-Like ed EUSAAR2 e considerando sia il segnale di trasmittanza che di riflettanza.

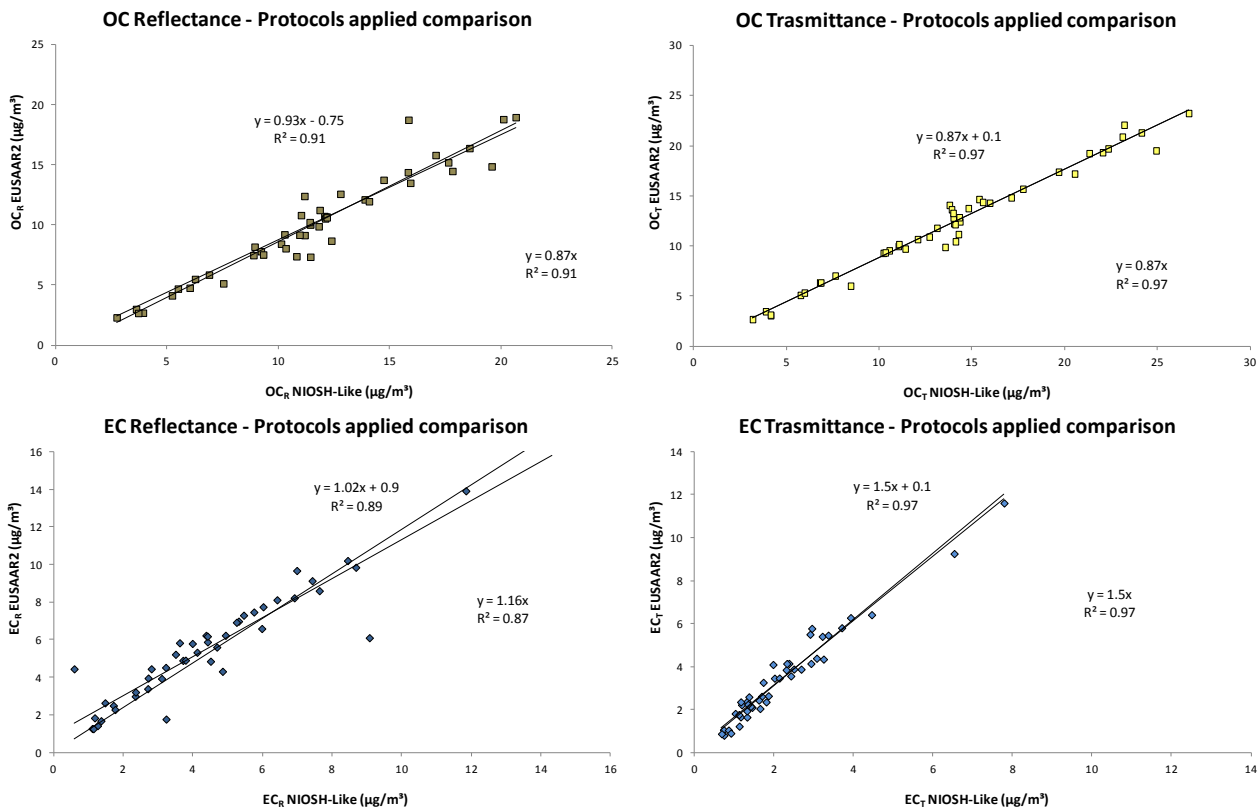


Figura 2 – Correlazione sull'OC (in alto) e sull'EC (in basso) dopo l'applicazione dei due protocolli e considerando sia il segnale di Riflettanza (a sinistra) che di Trasmittanza (a destra).

L'analisi dei risultati delle correlazioni mostra innanzitutto una minore dispersione dei dati considerando il segnale di Trasmittanza rispetto alla Riflettanza; in aggiunta, poiché il segnale di Riflettanza è utilizzato solo dall'ultima versione disponibile di questa tipologia di strumenti, per poter avere a disposizione sempre dati confrontabili con la letteratura, la prima scelta è quella di utilizzare le concentrazioni rilevate dal segnale in Trasmittanza.

A parità di segnale (Trasmittanza) l'applicazione dei due protocolli mostra una differenza di circa il 13% sulla determinazione dell'OC e, invece, del 34% sulla determinazione dell'EC.

Per effettuare una scelta oggettiva sul protocollo da applicare sui filtri di ARPA Lombardia, ai fini di una confrontabilità sulle misure nei diversi siti, è stata effettuata un'analisi dei termogrammi. In Figura 3 si

riportano a titolo di esempio i termogrammi relativi all'applicazione dei due protocolli, su un campione di Milano-Pascal, PQ271 relativo al 22 dicembre 2012.

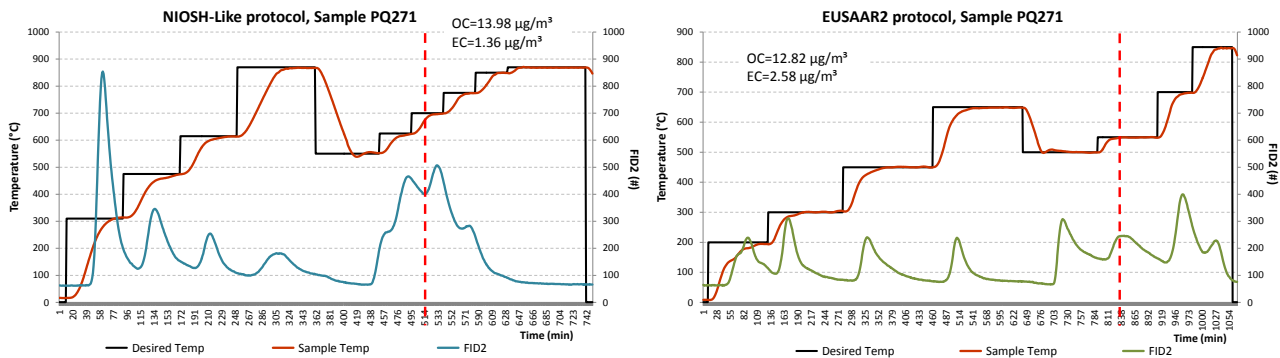


Figura 3 – Termogrammi relativi all'analisi del campione PQ271: a sinistra con protocollo NIOSH-Like e a destra EUSAAR2.

La lettura dei termogrammi mostra dapprima un miglior riconoscimento della fase di split-point del grafico di sinistra. Inoltre la maggiore temperatura impostata nel protocollo NIOSH-Like per raggiungimento della prima rampa favorisce l'emissione di un segnale più netto, relativo al primo picco di emissione di OC. Ciò non si vede nel termogramma relativo al protocollo EUSAAR2: nella fase relativa alla prima rampa, a causa della minore temperatura impostata (200°C rispetto a 310°C) si ha maggior produzione di PC. Questo si riflette nei risultati in concentrazione per questo campione (Tabella 2).

PQ271	NIOSH-Like	EUSAAR2
OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	13.98	12.82
EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1.36	2.58

Tabella 2 – Risultati relativi al campione PQ271 con i due protocolli applicati.

Come previsto e considerate le grandezze in gioco, la maggiore produzione di PC si manifesta in una sottostima del valore di OC di circa l'8%, compensato da una sovrastima del valore di EC di circa il 47%.

Da letteratura (Piazzalunga et al., 2011 e bibliografia ivi citata) è noto che la formazione di PC è favorita anche dalla presenza nel particolato di composti organici solubili; pertanto una migliore quantificazione dell'EC può essere effettuata rimuovendo tali composti, per esempio tramite lavaggio con acqua pura. Questa tecnica non può essere utilizzata per analisi quotidiane in quanto onerosa, tuttavia le prove sperimentali hanno mostrato che l'utilizzo di protocolli ad alta temperatura come il NIOSH-Like minimizza le differenze fra i risultati di campioni analizzati con e senza lavaggio, rispetto all'utilizzo di un protocollo che opera a temperature più basse come l'EUSAAR2.

Per tutte queste motivazioni si è deciso che, laddove non vi siano particolari e specifiche indicazioni, l'analisi della componente organica del particolato attraverso metodica termo-ottica in ARPA Lombardia sarà effettuata con i parametri operativi imposti dal protocollo NIOSH-Like.

Centro Regionale Monitoraggio della Qualità dell'Aria
Ufficio Progetti Speciali

Antonio Scuderi *Vincenzo Bionelli*