

Carbonio organico e carbonio elementare nelle particelle atmosferiche

Luca LEPORE (a), Domenico BROCCO (b) e Pasquale AVINO (a)

(a) Dipartimento Inseguimenti Produttivi ed Interazione con l'Ambiente,
Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza del Lavoro, Roma

(b) Istituto sull'Inquinamento Atmosferico, Consiglio Nazionale delle Ricerche,
Monterotondo Scalo, Roma

Riassunto. - Il materiale carbonioso, presente soprattutto nel particolato atmosferico respirabile, viene emesso direttamente da processi di combustione ed è costituito da una frazione organica, carbonio organico (CO), e da una frazione resistente all'ossidazione ad una temperatura al di sotto di 400 °C, carbonio elementare (CE). In questa relazione vengono riportati i valori di concentrazione di CO e di CE misurati nel centro della città di Roma ed in una zona protetta, Villa Ada, con un analizzatore che sfrutta per la misura le proprietà termiche delle particelle. Gli andamenti temporali di CE ed CO a Roma sono risultati in buon accordo per tutto il periodo esaminato (coefficiente di correlazione compreso tra 0,86 e 0,90) mentre il confronto con Villa Ada mostra, nelle condizioni di reattività atmosferica, un contributo diverso da parte degli inquinanti di origine organica. La frazione carboniosa rispetto al contenuto totale di particolato misurato in continuo mediante un analizzatore TEOM, è stata calcolata essere compresa tra il 30-40% nel centro della città e del 20-25% nel parco.

Parole chiave: aerosol, area urbana, inquinamento fotochimico, area protetta.

Summary (*Organic elemental carbon in the atmospheric particles*). - The carbonaceous material, present especially in the respirable atmospheric particulate, is emitted directly from the combustion processes and it is composed of an organic fraction, organic carbon (OC) and of a fraction which is resistant to oxidation at temperatures below ~ 400 °C, elemental carbon (EC). In this paper OC and EC concentrations are reported measured in downtown Rome and in a park, Villa Ada, by means of an analyzer which utilizes the thermal properties of the particles. The temporal trends of EC and OC in Rome are in good agreement during the entire period investigated (correlation coefficient between 0.86-0.90). On the other hand the comparison with Villa Ada shows a different contribution from secondary origin pollutants. The carbonaceous fraction in the total particulate mass, measured by means of a TEOM analyzer, varies between 30-40% in downtown and 20-25% in the park, respectively.

Key words: aerosol, urban area, photochemical pollution, restricted area.

Introduzione

Il particolato carbonioso presente nell'atmosfera è costituito da una frazione organica, nota come carbonio organico (CO), e da una frazione resistente all'ossidazione ad una temperatura al di sotto dei 400 °C. Se le due frazioni vengono distinte secondo le proprietà termiche questa seconda frazione è chiamata carbonio elementare (CE), mentre se vengono prese in considerazione le loro proprietà ottiche la seconda frazione con forte potere assorbente della luce è chiamata carbon nero (*carbon black*, CB). CE e CB in realtà definiscono la stessa frazione di materiale carbonioso ed in genere sono compatibili, ma in alcuni casi possono presentare differenze di comportamento

termico, ottico e chimico dipendenti dalla natura delle sorgenti e dalla vetustà del particolato.

Il carbonio elementare ha una struttura grafitica ed è nero. Il carbonio organico particolato è una miscela di idrocarburi e di composti ossigenati. Il CE è essenzialmente un inquinante primario, emesso direttamente durante l'incompleta combustione di fossili e carburanti; CO ha sia un'origine primaria sia secondaria. Il particolato organico primario è formato durante la combustione ed emesso principalmente come particelle submicroniche. Il particolato organico di origine secondaria può aver origine dalla conversione gas-particella di composti organici volatili nell'atmosfera, sia come risultato della condensazione di composti volatili a bassa tensione di

vapore sia dall'adsorbimento fisico o chimico di specie gassose sulla superficie di particelle.

La separazione e la quantificazione del CO primario e secondario è molto complessa e non esiste una semplice tecnica analitica diretta utilizzabile. Finora sono state applicate metodologie indirette che includono la determinazione della composizione del carbonio isotopico ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$), l'utilizzo dei rapporti CE/CO nei campioni raccolti in condizioni di bassa reattività fotochimica e l'applicazione di modelli che descrivono l'emissione, la dispersione e la trasformazione chimica di carbonio organico gassoso e particolato [1-3].

Le informazioni quantitative concernenti la presenza di aerosol organico secondario sono scarse e si riferiscono principalmente a Los Angeles in USA [4, 5]. In Europa le informazioni sull'importanza del carbonio organico secondario sono ancora più scarse.

In questo lavoro vengono riportati i risultati di un monitoraggio di CE e CO effettuato nel centro della città di Roma e nel parco di Villa Ada. È stato utilizzato un analizzatore che per la separazione delle due frazioni di particolato carbonioso sfrutta la proprietà termica delle particelle. Viene analizzata la distribuzione del particolato carbonioso nel totale della massa particolata. Infine, l'evoluzione temporale delle diverse forme di carbone presente nell'atmosfera viene interpretata utilizzando gli andamenti della radioattività naturale che fornisce informazioni sulla diffusione verticale dei bassi strati dell'atmosfera [6].

Parte sperimentale

Le misure di CO ed CE sono state eseguite con un Ambient Carbon Particulate Monitor (Rupprecht & Patashnik Co Inc., NY), strumento che, mediante un rivelatore infrarosso non-dispersivo (NDIR), misura la quantità di CO_2 rilasciata dall'ossidazione a differenti temperature del materiale particolato adsorbito su un collettore. In dettaglio, il ciclo di misura consta di due fasi per una durata totale di 2 h: nella prima il materiale particolato è campionato su un collettore ad una temperatura di $50\text{ }^\circ\text{C}$ (durata 1 h), nella seconda il collettore stesso è riscaldato a due diverse temperature, $340\text{ }^\circ\text{C}$ e $750\text{ }^\circ\text{C}$ per provocare l'ossidazione e la relativa determinazione di CO e del carbonio totale (CT), rispettivamente. Dalla differenza tra CT e CO si risale alla quantità di CE.

La massa totale del particolato (MTP) è stata analizzata mediante l'analizzatore TEOM (R&P) mentre la radiazione β con un SM200 (Opsis, Svezia).

Le misure sono state effettuate presso la "Stazione Pilota" dell'ISPESL-CNR nel centro della città di Roma (Santa Maria Maggiore) ad un'altezza di circa 4 metri dal livello della strada nel periodo maggio-dicembre 1999 e presso la "Stazione Pilota" CNR-ISPESL di Villa Ada nel periodo giugno-agosto 2000, individuata nella città di Roma come una stazione di tipo A.

Tabella 1. - Concentrazioni medie mensili di PM, TC, CE e CO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) misurate nel centro di Roma

Anno 1999	MTP	CT	CT/MTP	CO	CE	CO/CE
Giugno		16,4		6,0	10,4	0,57
Luglio	53,9	18,0	0,33	7,6	10,4	0,73
Agosto	53,2	18,2	0,34	8,7	9,5	0,91
Settembre	51,2	20,1	0,39	9,8	10,3	0,95
Ottobre	57,9	22,4	0,38	10,6	11,8	0,89
Novembre	49,1	14,6	0,29	7,0	7,6	0,92
Dicembre	52,2	15,4	0,29	7,2	8,2	0,87

MTP: massa totale del particolato; CT: carbonio totale; CO: carbonio organico; CE: carbonio elementare.

Tabella 2. - Concentrazioni medie mensili di PM, TC, CE e CO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) misurate nel parco di Villa Ada, Roma

Anno 2000	MTP	CT	CT/MTP	CO	CE	CO/CE
Giugno	32,7	7,8	0,24	4,3	3,5	1,23
Luglio	38,0	10,1	0,26	5,9	4,2	1,40
Agosto	33,6	7,9	0,23	4,5	3,5	1,28

MTP: massa totale del particolato; CT: carbonio totale; CO: carbonio organico; CE: carbonio elementare.

Risultati e Discussione

Nelle Tab. 1 e 2 sono riportate le concentrazioni medie mensili di CT, CE, CO e del TPM relative al centro di Roma ed al parco di Villa Ada. I rapporti CT/MTP variano rispettivamente dal 30 al 40% per il centro ed intorno al 25% per il parco mentre i rapporti CO/CE assumono, nei mesi estivi, valori da 0,5 a 0,9 nel centro e maggiore di 1 nel parco.

Nella Fig. 1a sono mostrati gli andamenti giornalieri delle concentrazioni medie orarie di MTP e CT relativi al periodo 1-16/12/99. Gli andamenti temporali di due inquinanti sono molto simili, ma dal punto di vista quantitativo le concentrazioni di MTP sono ovviamente più elevate per la presenza nel particolato di numerose altre specie di composti quali i solfati, i nitrati, i metalli, ecc. Le variazioni giornaliere di MTP e CT sono legate ai flussi emissivi derivanti dal traffico autoveicolare, ma sono strettamente dipendenti dalla modulazione delle concentrazioni del Radon (Fig. 1b) scelto come tracciante per avere informazioni sulla diffusione verticale nei bassi strati dell'atmosfera.

Dal confronto delle due figure si può osservare che nei periodi di alta pressione (1-4, 8-10 e 12-14 dicembre) gli andamenti giornalieri di MTP e CT presentano valori di concentrazione molto elevati nelle prime ore del mattino e relativamente elevati nel tardo

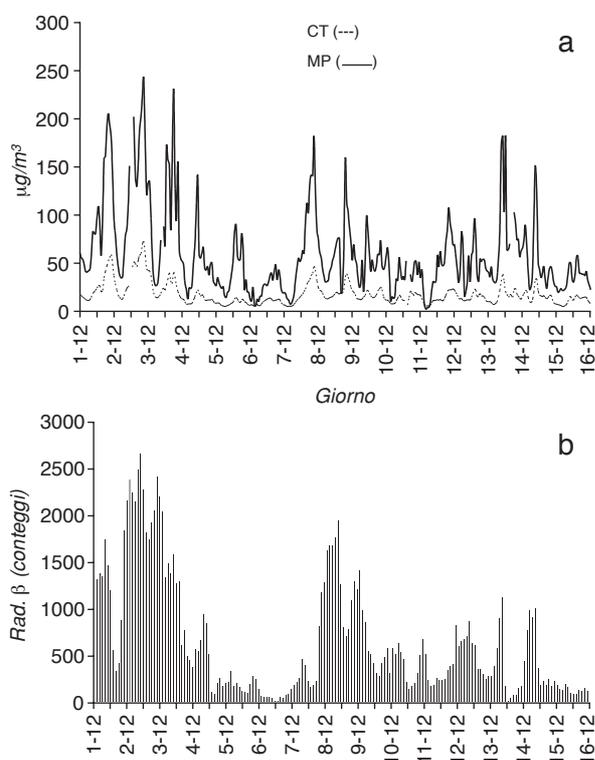


Fig. 1. - Andamenti giornalieri delle concentrazioni medie orarie di carbonio totale (CT) e massa totale del particolato (MTP) (a) e biorarie del Radon (b).

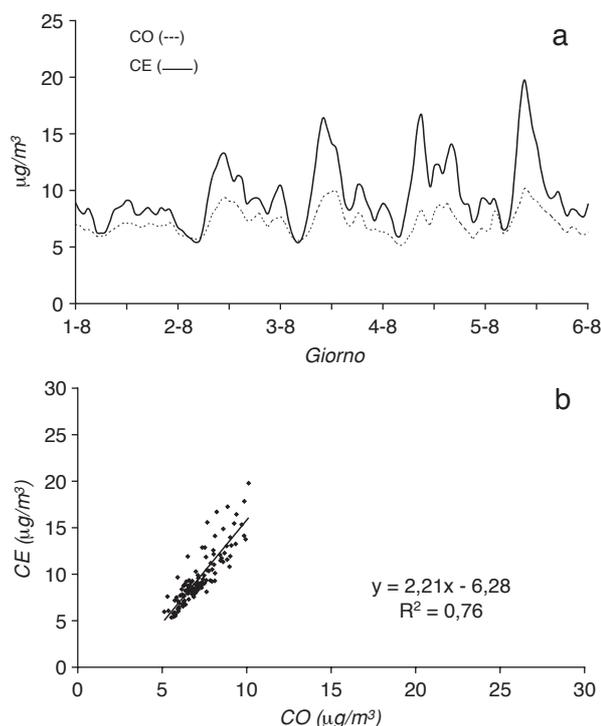


Fig. 2. - Andamenti giornalieri delle concentrazioni medie orarie di carbonio elementare (CE) e organico (CO) (a) e retta di correlazione (b) durante il periodo estivo.

pomeriggio. Durante la notte i valori di CT e MTP diminuiscono notevolmente per l'assenza di emissioni. Durante i periodi di condizioni di bassa pressione (5-7, 10-12 e 15-16 dicembre) le concentrazioni di TPM e CT sono notevolmente più basse e le strutture giorno-notte non presentano caratteristiche molto differenti. Gli andamenti delle concentrazioni di TPM e CT sono correlati agli andamenti della radiazione β confermando la loro origine primaria e la dipendenza univoca dalle condizioni meteorologiche. Valori di concentrazione più elevati si verificano in condizioni di scarso rimescolamento, viceversa valori di concentrazione notevolmente più bassi si riscontrano quando si è in presenza di condizioni di instabilità atmosferica che creano un rimescolamento dei bassi strati dell'atmosfera o fenomeni di trasporto orizzontale in presenza di vento.

Riprendendo in esame i rapporti CE/CO riportati nella Tab. 1 le differenze dei valori riscontrati tra i mesi estivi e gli altri mesi dell'anno possono essere spiegati dagli andamenti di CE e CO relativi ai due periodi riportati nelle Fig. 2 e 3.

Nella Fig. 2 sono riportati gli andamenti di CE e CO relativi al periodo 1-6/8/99 e la retta di correlazione dei valori di concentrazione dei due inquinanti con un valore di R^2 0,76.

Nella Fig. 3 sono riportati gli andamenti di CE e CO relativi al periodo 5-10/12/99 e la retta di correlazione dei valori di concentrazione dei due inquinanti con un

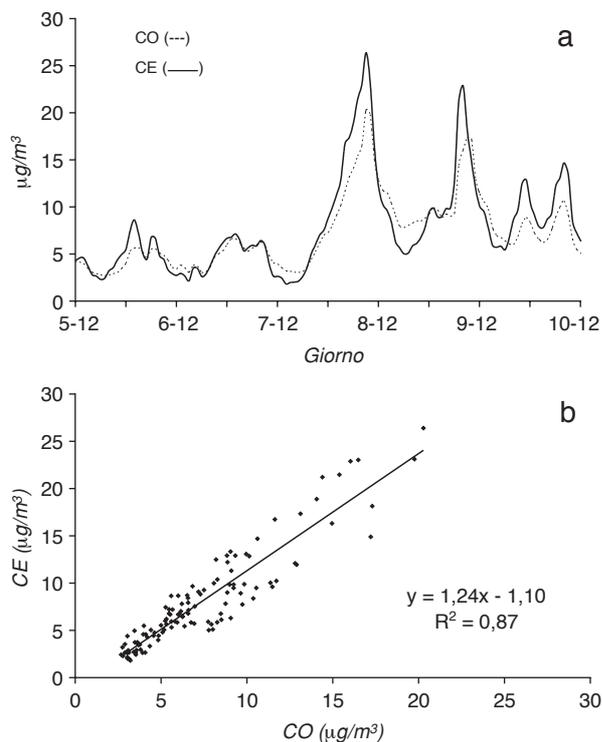


Fig. 3. - Andamenti giornalieri delle concentrazioni medie orarie di carbonio elementare (CE) e organico (CO) (a) e retta di correlazione (b) durante il periodo invernale.

valore di R^2 0,87. Nel periodo invernale la correlazione tra CE e CO è da considerare senz'altro migliore rispetto a quella del periodo estivo e ciò è da attribuirsi alla netta diminuzione delle concentrazioni di CO nelle ore più calde della giornata ed in particolar modo in presenza di stabilità atmosferica. Questa diminuzione della concentrazione di CO potrebbe essere attribuita alla frazione di CO di origine secondaria che prende parte al processo radicalico che inizia nell'atmosfera nelle prime ore del mattino.

Nella Fig. 4 sono infine riportati gli andamenti di CO e CE relativi al periodo 1-5/8/99, Stazione Pilota, e 1-5/8/00, Stazione di Villa Ada, messi a confronto con i rispettivi andamenti di O_x (O_3+NO_2). Gli andamenti di O_x , che sono indici significativi della reattività atmosferica in quanto individuano il comportamento dei due principali indici dell'inquinamento di origine secondario, sono tra loro simili e permettono per tale motivo di effettuare il confronto tra i due periodi esaminati.

Dagli andamenti di CO e CE relativi alle due stazioni si nota come CO rilevato nella stazione di Villa Ada sia maggiore di CE, denotando un contributo di sostanze organiche rilevante rispetto a quanto misurato nel centro urbano. Il valore di tale CO può essere attribuito sia ad un contributo di origine secondaria sia ad un contributo primario di origine biogenica dovuto alla densa vegetazione presente nel parco.

Tale valutazione viene confermata dai dati riportati nella Tab. 2 dove il rapporto CO/CE è sempre maggiore di 1.

Conclusioni

I risultati di questo studio evidenziano che il monitoraggio della frazione carboniosa presente nel materiale particellare in sospensione è molto importante per avere una conoscenza più approfondita della qualità dell'aria specialmente nelle aree urbane in cui la sorgente emissiva più importante è il traffico auto-veicolare.

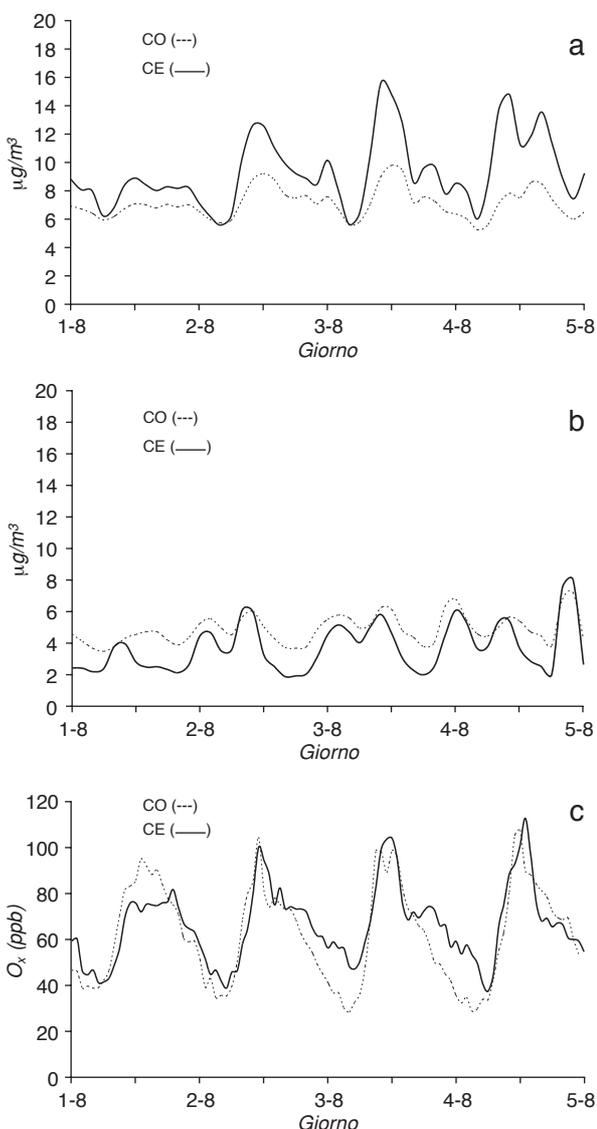


Fig. 4. - Andamento giornaliero delle concentrazioni medie biorarie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) di carbonio elementare (CE) e organico (CO) nel centro di Roma (a) e nel parco di Villa Ada (b) e delle relative variabili (ppb) O_x ($= O_3+NO_2$) nei due siti (O_x : agosto 1999, centro di Roma; O_x : agosto 2000, Villa Ada) (c).

Il metodo analitico adottato che sfrutta le proprietà termiche delle particelle consente una misura diretta del materiale carbonaceo e presenta un notevole vantaggio rispetto al metodo dei fumi neri previsto dalla normativa vigente che opera una misura indiretta del materiale carbonioso mediante assorbimento di luce.

In definitiva, l'utilizzo di tale metodologia di indagine porta a esprimere le seguenti valutazioni:

- essa è fondamentale per la valutazione dell'inquinamento atmosferico da processi di combustione;

- può essere usata come indice specifico dell'inquinamento da traffico autoveicolare;

- è molto significativa ai fini della tutela della salute dell'uomo per l'elevata permanenza delle particelle carboniose nell'atmosfera e per i numerosi processi di trasformazione chimico-fisici che esse possono subire nell'atmosfera;

- la buona correlazione tra i valori di CO e CE mette in evidenza che nell'area del centro storico di Roma la sorgente più importante della frazione carboniosa nel particolato è il traffico autoveicolare;

- la separazione tra CE, di origine primaria, e CO, di origine primaria e secondaria, è di fondamentale importanza per lo studio degli effetti pneumoconigeni e, più in generale, per gli effetti tossici e per lo studio dei meccanismi di formazione degli inquinanti fotochimici.

Lavoro presentato su invito.

Accettato il 13 maggio 2003.

BIBLIOGRAFIA

1. Tanner RJ, Miguel AH. Carbonaceous aerosol sources in Rio de Janeiro. *Aerosol Sci Technol* 1989;10:213.
2. Hildemann LH, Klinedinst DB, Klouda GA, Currie LA, Cass GR. Sources of urban contemporary carbon aerosol. *Environ Sci Technol* 1994;28:1565.
3. Hildemann LH, Cass GR, Mazurek MA, Simoneit BR. Mathematical modelling of urban organic aerosol: properties measured by high resolution gas chromatography. *Environ Sci Technol* 1993;27:2045-55.
4. Turpin BJ, Hunzicker JJ. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles Basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations. *Atmos Environ* 1991;25A:207-15.
5. Turpin BJ, Hunzicker JJ. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmos Environ* 1995;29A:3527-44.
6. Febo A, Perrino C, Giliberti C, Allegrini I. Use of proper variables to describe some aspects of urban pollution. In: Allegrini I, De Sanctis F (Ed.). *Urban air pollution*. Presented by NATO ASI Series. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag;1996. p. 295-315.