

L'AEROSOL
CARBONIOSO
IN AMBIENTI INDOOR
E
OUTDOOR

Stato dell'arte
e metodologie analitiche



WEBINAR PM_TEN



18 Settembre 2024



11:00 – 12:00



L'evento verrà registrato

Slide e registrazione potranno essere richieste al termine dell'evento



Paolo Brotto
"ding Member and CEO/CT"

Paolo Brotto

- Introduzione e descrizione generale della tematica e del contesto



Lorenzo Caponi
Lab Manager

Lorenzo Caponi

- Nomenclatura e definizioni. Il ruolo primario di BC/EC
- Considerazioni sul Campionamento
- Metodi analitici per la determinazione dell'Aerosol Carbonioso



Silvia Giulia Danelli
"ss Development M"

Silvia Danelli

- Cenni alla normativa vigente

Introduzione e
descrizione
generale della
tematica e del
contesto

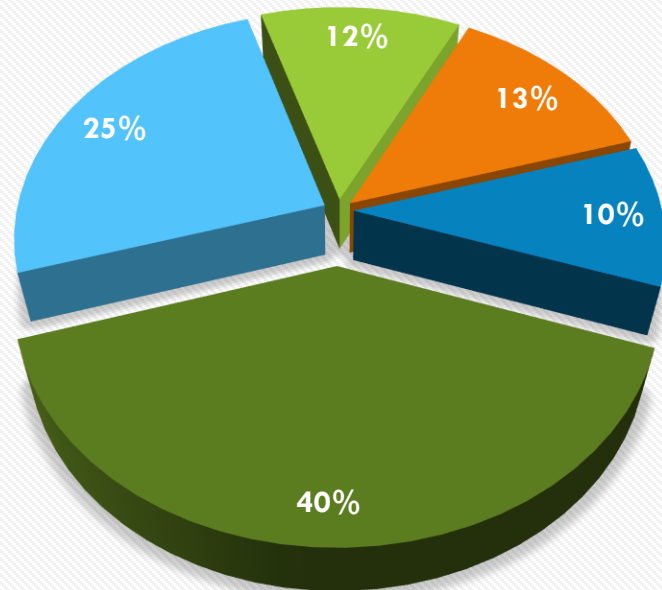


Paolo Brotto
Founding Member and CEO/CTO

Paolo Brotto

LA COMPONENTE CARBONIOSA DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

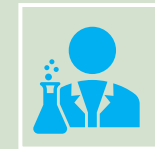
Esempio di composizione tipica di PM in area urbana



■ SO42- ■ NO3- ■ NH4+ ■ Others ■ Carbonaceous Aerosol



Con Aerosol Carbonioso (CA) si intende un'importante frazione del particolato atmosferico (tra il 20% e il 50% della massa totale di aerosol) il cui termine comprende vari soggetti (Putaud et al., 2010).



Gli aerosol carboniosi hanno un effetto significativo, sebbene non completamente compreso, sul clima e sulla salute umana.



La composizione di questi aerosol contribuisce alla "impronta" distintiva di diverse "sorgenti" di particolato atmosferico.

AEROSOL CARBONIOSO: PERCHÉ LO SI STUDIA?

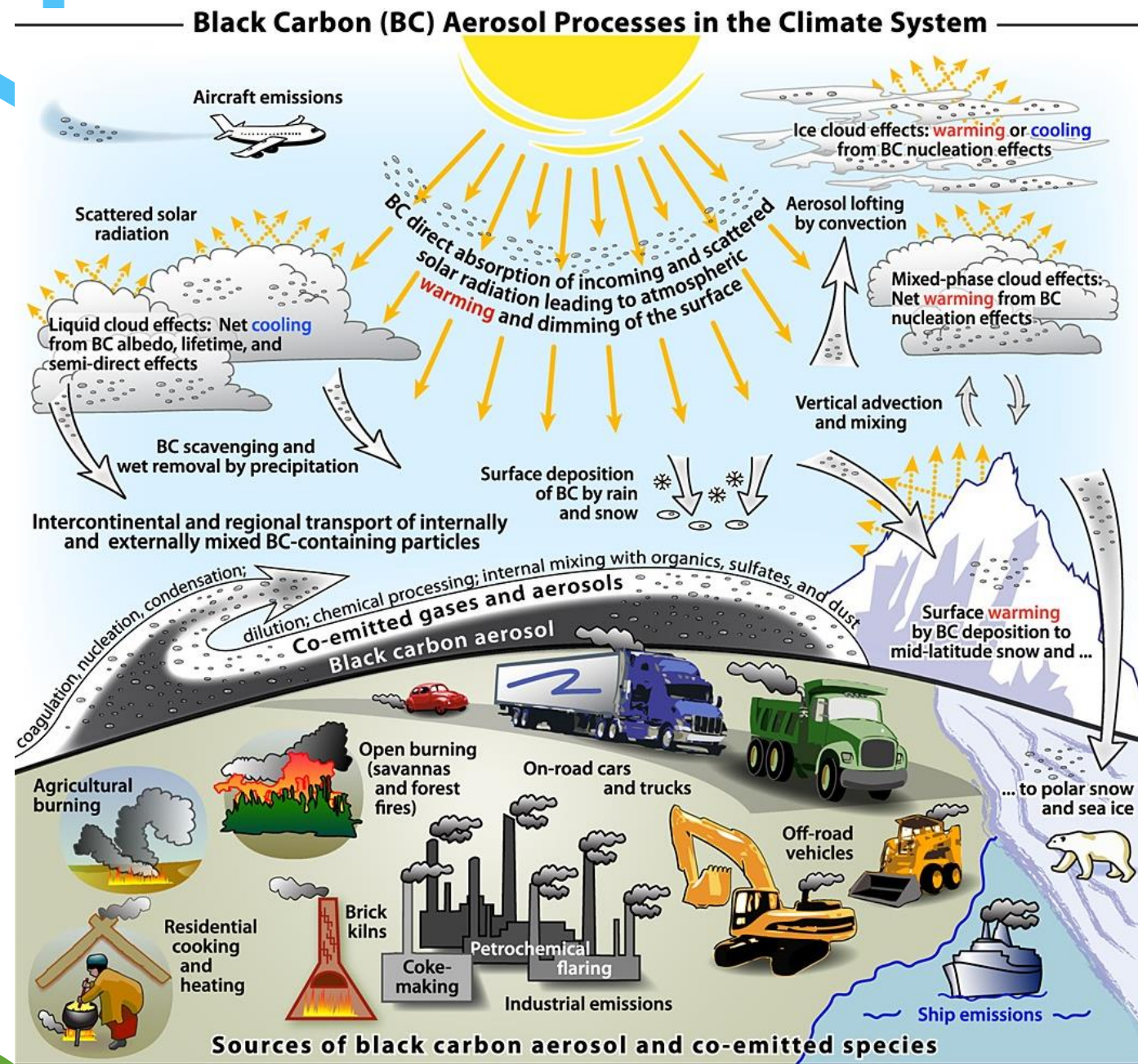
I composti carboniosi hanno un impatto significativo sia sul clima sia sulla salute umana:

EFFETTI CLIMATICI

- Effetti diretti (assorbimento e scattering di radiazione elettromagnetica)
- Effetti indiretti (formazione nuvole e ghiacci)

EFFETTI SULLA SALUTE UMANA

- Nel 2021 l'OMS indica il Black Carbon e/o l'Elemental Carbon come inquinanti di cui sono noti i rischi per la salute dell'uomo e ne suggerisce il monitoraggio



AEROSOL CARBONIOSO: PRINCIPALI SORGENTI ANTROPICHE

% SUL TOTALE:



Nomenclatura e
definizioni. Il ruolo
primario di BC/EC

Considerazioni sul
Campionamento

Metodi analitici per la
determinazione del CA



Lorenzo Caponi
Lab Manager

Lorenzo Caponi

AEROSOL CARBONIOSO: DEFINIZIONI

- Il termine **Aerosol Carbonioso** comprende **vari soggetti**, tra i quali si sottolinea per importanza una frazione organica (Organic Carbon, OC) e una frazione refrattaria che assorbe la luce, denominata **Elemental Carbon (EC)**, se quantificato con metodi termo-ottici o **Black Carbon (BC)**, se quantificato con metodi ottici.
- È importante sottolineare che **non esiste una linea di demarcazione netta** nel passaggio da una struttura all'altra quanto più una variazione continua delle diverse proprietà.

	Thermochemical Classification	Molecular Structures	Optical Classification	
↑ Chem. Refractiveness	Elemental Carbon (EC)	<i>Graphene Layers (graphitic or turbostratic)</i>	Black Carbon (BC)	↑ Optical Absorption
	Refractory Organic Carbon	<i>Polycyclic Aromatics, Humic-Like Substances, Biopolymers, etc.</i>	Colored Organic Carbon	
	(Nonrefractory) Organic Carbon (OC)	<i>Low-Molecular-Mass Hydrocarbons and Derivatives</i>	(Colorless) Organic Carbon (OC)	



Total Carbon (TC)



Organic Carbon (OC)



Pyrolytic Carbon (PyrC)



Elemental Carbon (EC)



Black Carbon (BC)



Brown Carbon (BrC)

- **TOTAL CARBON (TC)**

Massa totale di carbonio in un campione di aerosol.

Tipicamente misurata mediante evoluzione termica o analisi termo-ottica.

- **ORGANIC CARBON (OC)**

Frazione di TC contenuta nelle molecole organiche.

Numerosi artefatti ed errori sistematici nelle metodologie sperimentali per determinare la concentrazione di OC.

- **PYROLYTIC CARBON (PyrC)**

Prodotti di pirolisi che si formano durante l'evoluzione termica dei campioni di PM in atmosfera inerte quando le componenti organiche più rifrangenti si dissociano e possono formare residui inorganici, mescolandosi con l'EC.

- **ELEMENTAL CARBON (EC)**

“Sostanza contenente solo Carbonio, non legato ad altri elementi, ma che può essere presente in uno o più di molteplici forme allotropiche” (*Schwartz and Lewis 2012*).

Frazione di TC che non volatilizza a basse T (sotto a ~ 550 °C), avente forte correlazione con l'assorbimento di luce.



Total Carbon (TC)



Organic Carbon (OC)



Pyrolytic Carbon (PyrC)



Elemental Carbon (EC)



Black Carbon (BC)



Brown Carbon (BrC)

- **BLACK CARBON (BC)**

Frazione di CA che mostra un elevato assorbimento in un ampio spettro di lunghezze d'onda del visibile e dell'infrarosso.

Con BC si indica il risultato della determinazione del contenuto di Carbonio tramite misure ottiche (attenuazione, assorbimento, ...).

- **BROWN CARBON (BrC)**

Frazione di CA generalmente associata alla combustione di biomassa, dall'aspetto brunastro o giallastro.

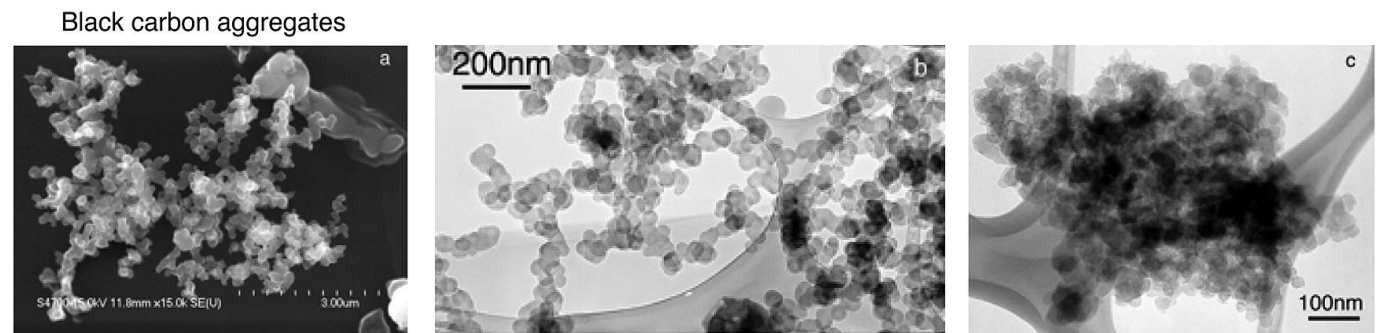
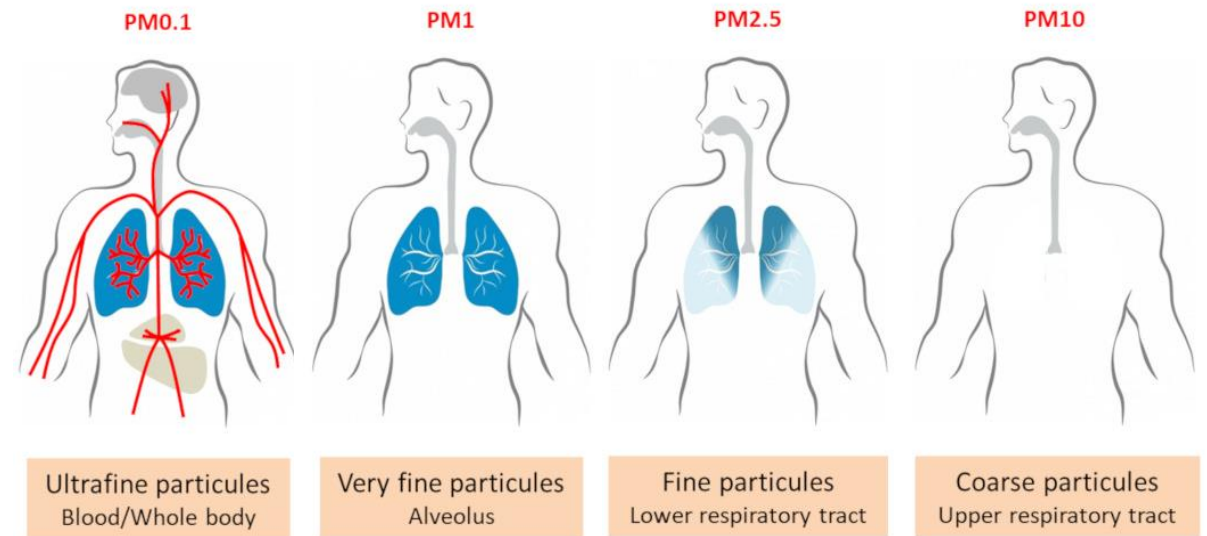
Corrisponde a una classe di composti carboniosi organici che presentano proprietà di assorbimento ottiche rilevanti soprattutto a corte lunghezze d'onda.

Le definizioni adottate fanno riferimento a specifiche proprietà dei composti carboniosi oppure ad una classificazione operativa, correlata al metodo di misura utilizzato. Esistono infatti altre definizioni operative (e.g. Equivalent Black carbon, eBC; Refractory black Carbon, rBC) qui non trattate per motivi di tempo.

AEROSOL CARBONIOSO: CONSIDERAZIONI SUL CAMPIONAMENTO

DIMENSIONI:

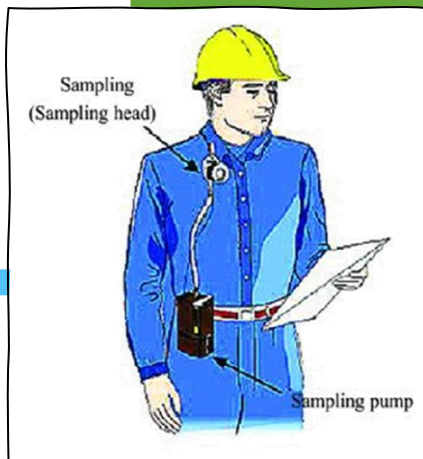
Le particelle provenienti da fonti di combustione sono generalmente inferiori a $1 \mu\text{m}$ (diametro).



LUOGHI DI LAVORO

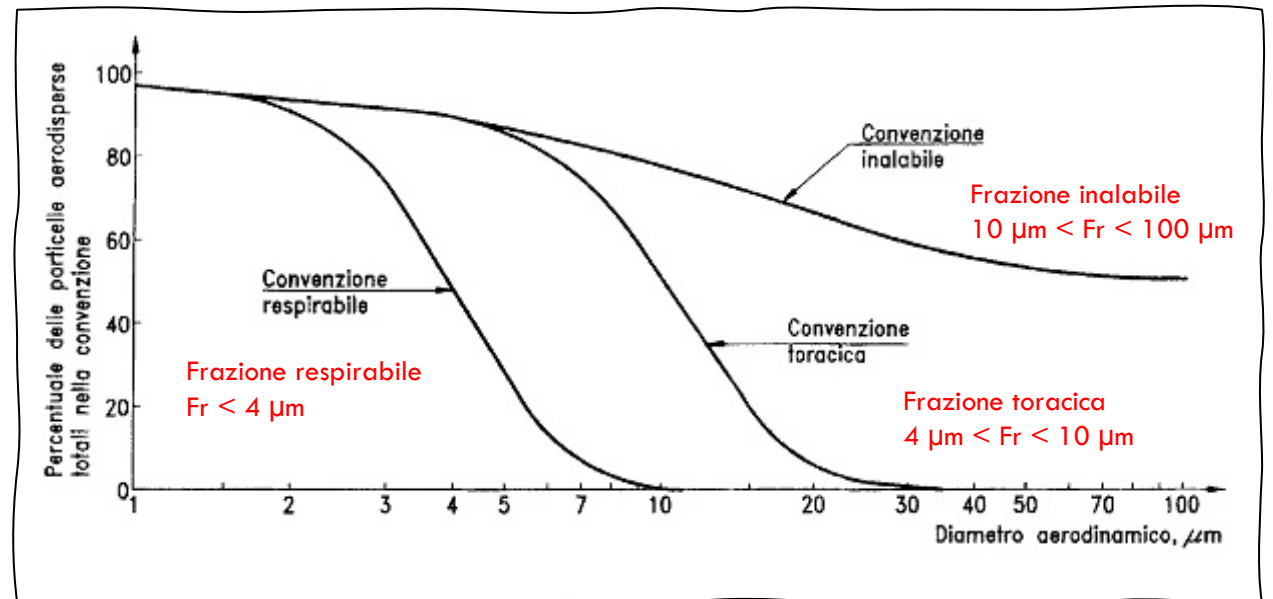
STRUMENTAZIONE

- **Campionatori Personali**
 - Polveri totali
 - Preselettore inalabili
 - Preselettore respirabili
 - Preselettore PM_{10} e $PM_{2.5}$



In mancanza di indicazione precisa, si consiglia:

- Se sono presenti alti livelli di altre polveri, dovrebbe essere utilizzato un classificatore di dimensioni (ad esempio, impattore e/o ciclone) per evitare il sovraccarico del filtro.



ARIA AMBIENTE

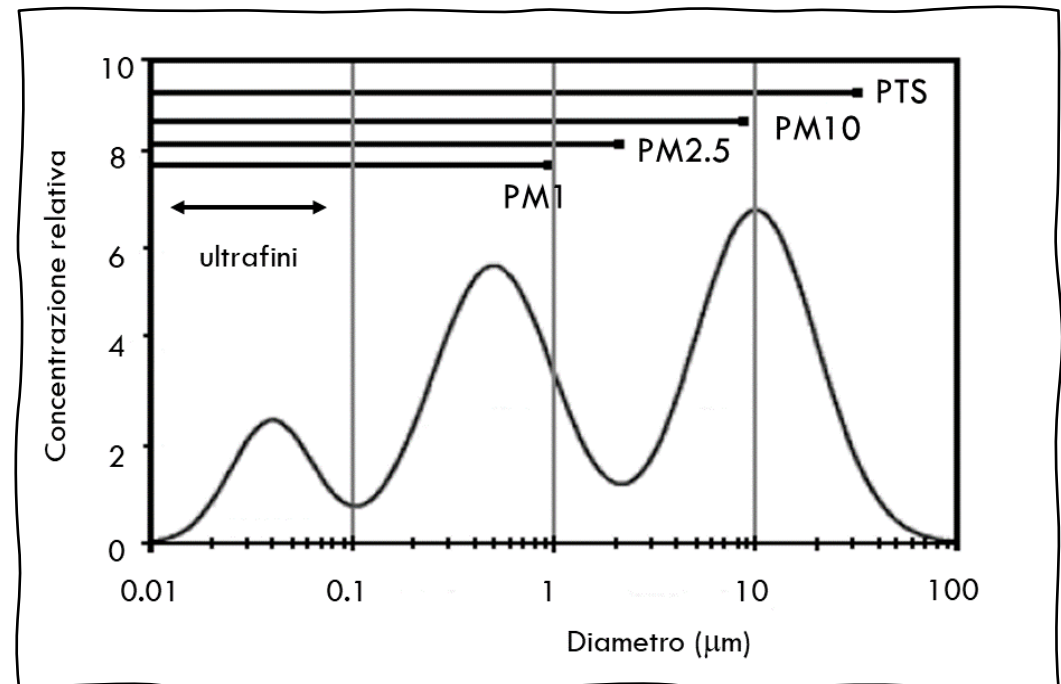
STRUMENTAZIONE

- Campionatori con ugelli specifici che operano ad un flusso nominale di campionamento pari a $2.3 \text{ m}^3/\text{h}$ per un periodo nominale di 24h.



Il metodo di campionamento e di misurazione delle concentrazioni di massa totale del particolato atmosferico ai fini della speciazione chimica del PM_{10} e del $\text{PM}_{2.5}$ è descritto nella norma **UNI EN 12341:2023**.

- VEDI TERZA PARTE: «Cenni alla normativa vigente»



AEROSOL CARBONIOSO: METODI ANALITICI

Il set di metodologie per quantificare la concentrazione di determinate specie carboniose nell'aerosol atmosferico è estremamente ampio.

La grande varietà di composti, effetti, impatti e infine discipline scientifiche legate al CA corrisponde a una **vasta gamma di tecniche e metodi** finora sviluppati.

Bisogna però tenere a mente che non esiste un confine netto, ma piuttosto una diminuzione continua della refrattarietà termo-chimica e dell'assorbimento ottico specifico nel passare da strutture simili alla grafite a composti organici non refrattari e incolori:

	Thermochemical Classification	Molecular Structures	Optical Classification	
↑ Chem. Refractiveness	Elemental Carbon (EC)	<i>Graphene Layers (graphitic or turbostratic)</i>	Black Carbon (BC)	↑ Optical Absorption
	Refractory Organic Carbon	<i>Polycyclic Aromatics, Humic-Like Substances, Biopolymers, etc.</i>	Colored Organic Carbon	
	(Nonrefractory) Organic Carbon (OC)	<i>Low-Molecular-Mass Hydrocarbons and Derivatives</i>	(Colorless) Organic Carbon (OC)	

I METODI ANALITICI PIÙ COMUNI

- La caratterizzazione ottica del CA è probabilmente l'approccio più utilizzato. Si basa sull'elevata sezione di assorbimento mostrata da BC, e parzialmente BrC, in un'ampia gamma di lunghezze d'onda dall'IR all'UV.
- I metodi basati sul riscaldamento sono attualmente l'approccio più diffuso per quantificare il carbonio totale (TC) e le sue principali frazioni, OC ed EC.

Technique	Common Name	Common Instruments
Optical absorption with in situ detection	BC	Photoacoustic
Optical absorption by collection on filters	BC	Aethalometer; Particle Soot Absorption Photometer (PSAP); Multi-angle Absorption Photometer (MAAP)
Optical absorption with heated inlet	BC	Continuous Soot Monitoring System (COSMOS)
Thermal heating and optical absorption	Elemental carbon (EC)	Thermal Optical Reflectance (TOR); Thermal Optical Transmittance (TOT)
Laser-induced incandescence	BC or Refractory BC (rBC)	Single Particle Soot Photometer (SP2)

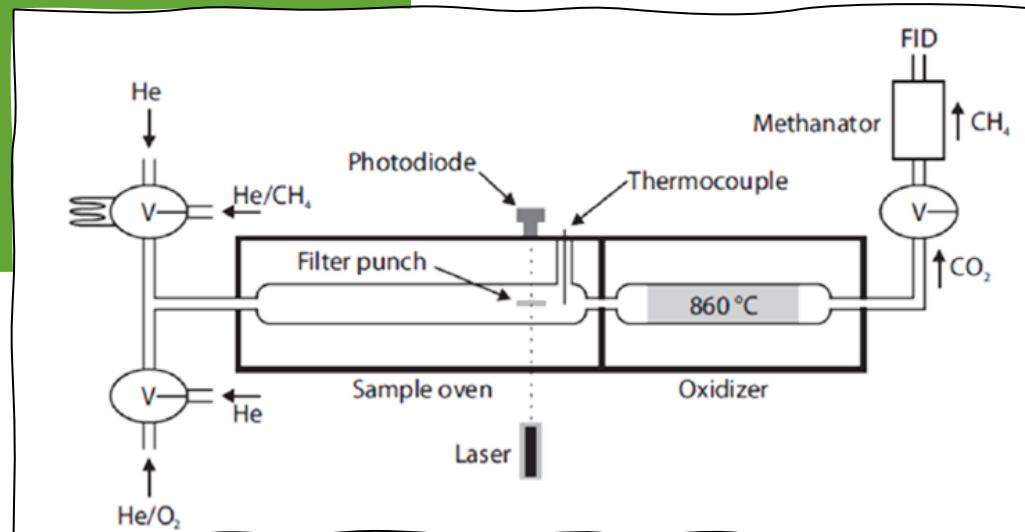
METODO TERMO-OTTICO

Uno dei metodi più diffusi è la tecnica **termo-ottica**, sia in trasmittanza (TOT) sia in riflettanza (TOR).

PRINCIPIO DEL METODO:

Per la determinazione di EC ed OC le membrane vengono sottoposte, tal quali, a un trattamento termico prima in atmosfera inerte e successivamente in atmosfera ossidante. I composti carboniosi così volatilizzati e ossidati vengono quindi quantificati con sistema FID/FT-IR.

La separazione della componente organica (OC) dalla componente elementare (EC) avviene mediante misurazione ottica che corregge l'annerimento dovuto alla pirolisi dell'OC che si verifica durante il processo.

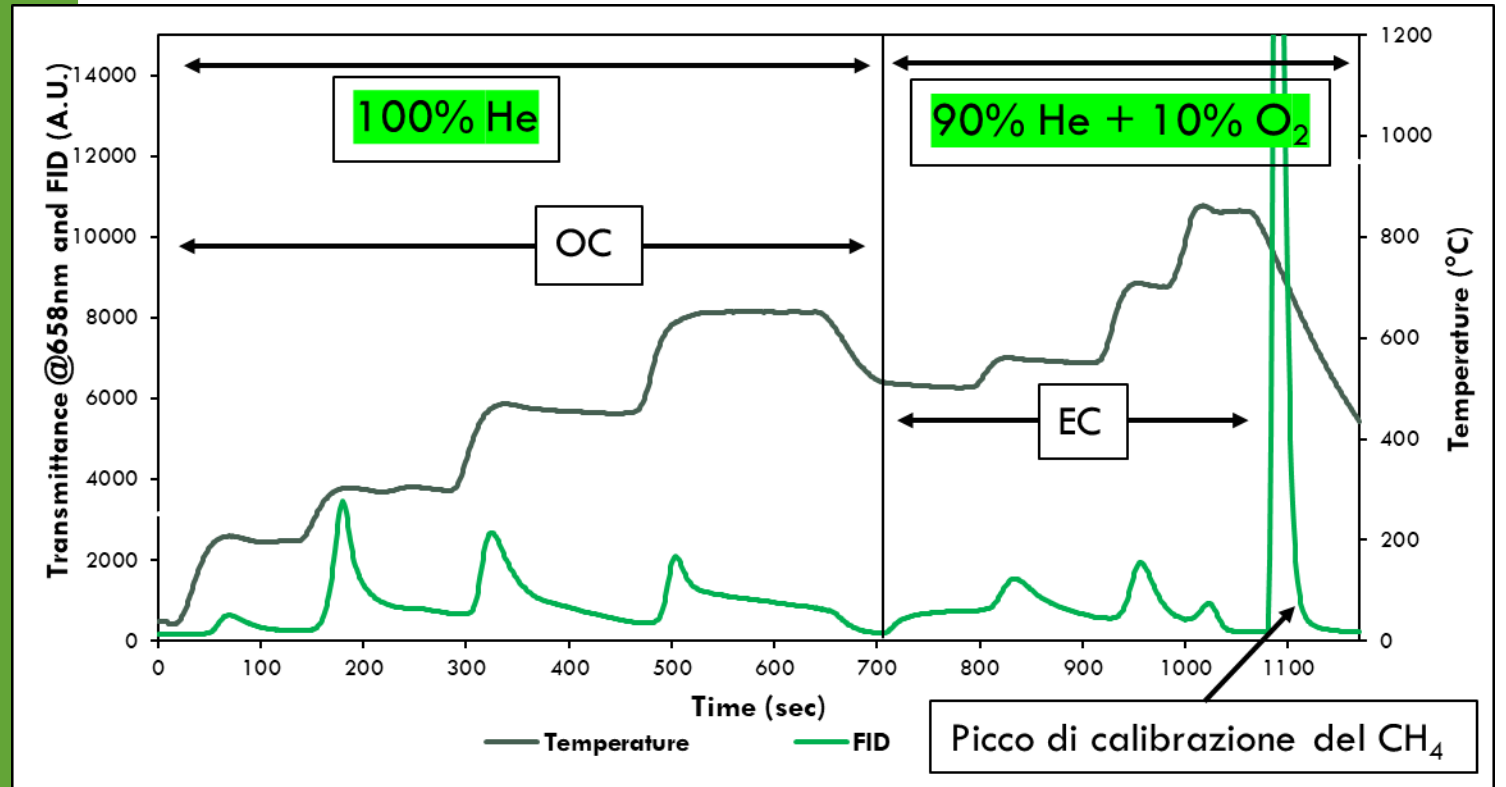


EC/OC analyser



PROCEDIMENTO ANALISI TOT:

- **1° step:** atmosfera inerte (He) evolve OC
- **2° step:** atmosfera ossidante (He/O₂) evolve EC
- Quantificazione mediante FID della CO₂ prodotta in funzione del tempo e convertita a CH₄ da un metanatore.

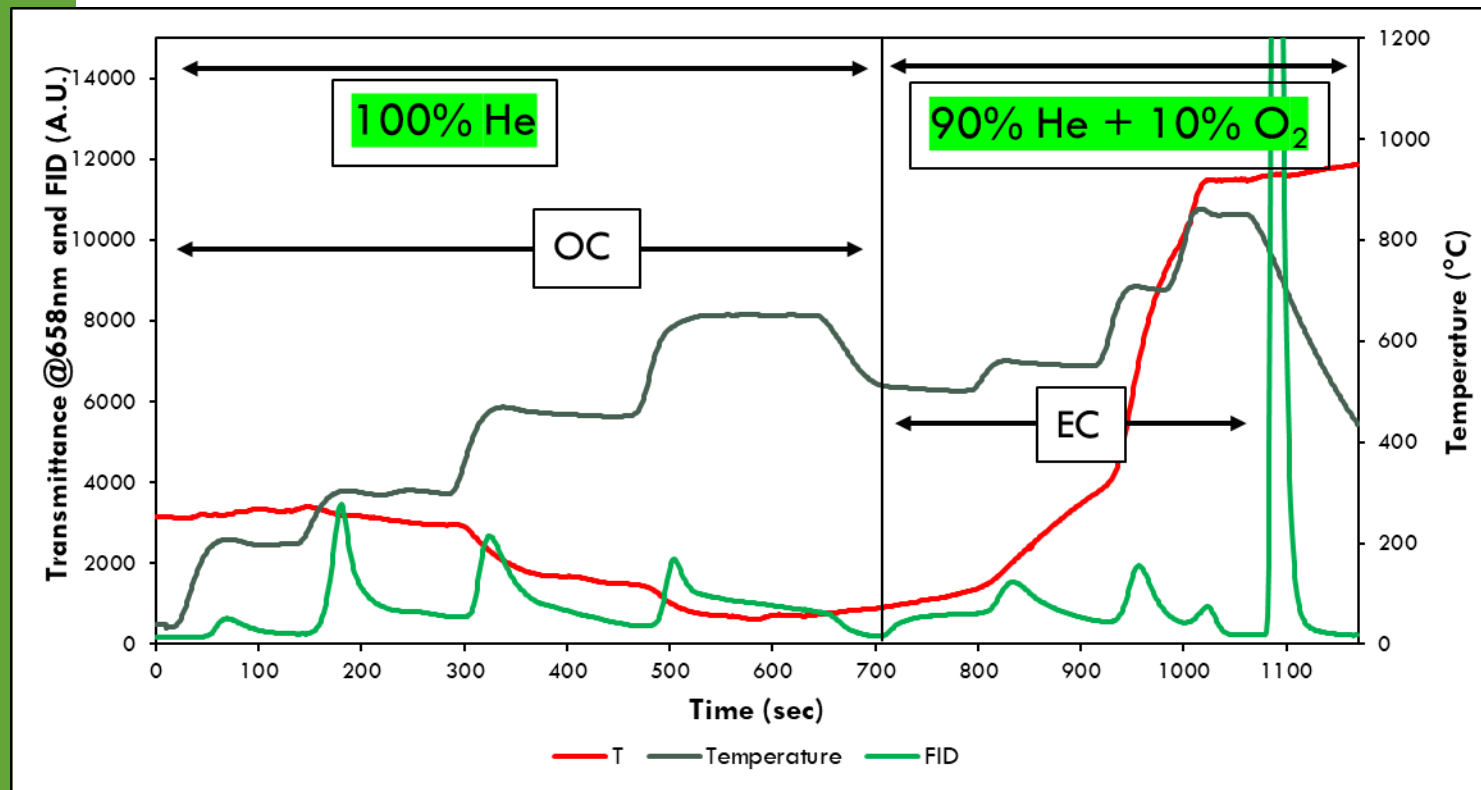


Se ci limitassimo a questa semplice suddivisione, sbaglieremmo di un fattore consistente (anche > 3)...perché?

Perché durante il 1° step parte dell'OC si trasforma in **carbonio pirolitico** (PyrC), a causa di un fenomeno di trasformazione chimica chiamato *charring*.

- **PyrC che ha proprietà ottiche simili all'EC**

Soluzione: si aggiunge un laser col quale si monitora la trasmittanza (TOT) del campione

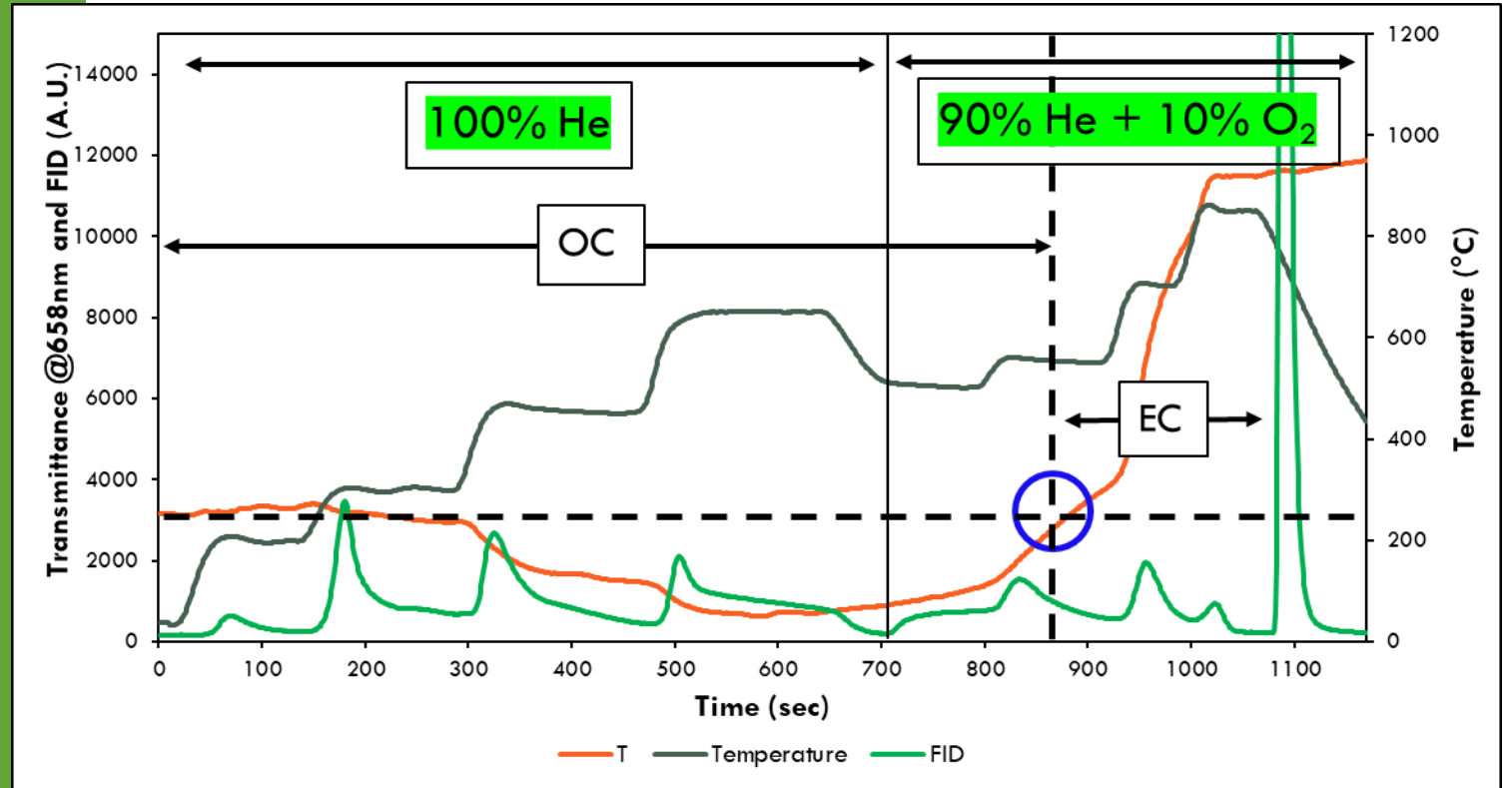


- Durante il 1° step si forma il PyrC: **il valore della trasmittanza scende.**
- Durante il 2° step l'atmosfera ossidante brucia il PyrC: **il valore della trasmittanza risale.**

DEFINIZIONI OPERATIVE:

- Si definisce **OC** tutto il carbonio evoluto prima del momento dell'analisi in cui il segnale della trasmittanza torna al valore iniziale
- Si definisce **EC** tutto il carbonio evolutosi successivamente

Questo punto dell'analisi viene comunemente chiamato «*split point*».

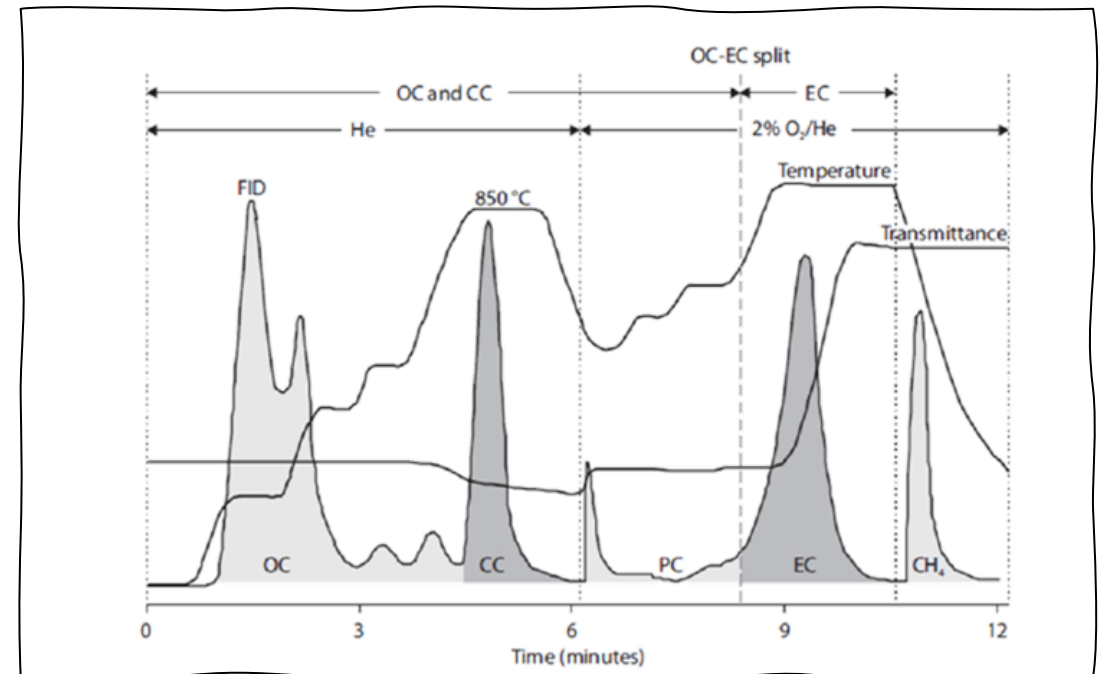


Alla base del metodo c'è questa assunzione:

- L'EC è l'unica specie del PM in grado di assorbire la luce del laser a quella lunghezza d'onda.

MA È VERO?

1. Presuppone che il PyrC formatosi nel il 1° step abbia esattamente la stessa capacità dell'EC di assorbire la luce
2. Alcuni composti possono **favorire il fenomeno del charring** (metalli alcalini, alcuni ossidi, la presenza di VOC), Wang et al., 2010.
3. Possono esserci **altre specie del PM otticamente attive**, come la *Dust* e il *Brown Carbon* (composti organici otticamente attivi)



INOLTRE:

Lo *split point* dipende fortemente dal protocollo impiegato, vale a dire temperatura e durata delle varie rampe termiche in entrambi gli step.

Di quanto possono variare i risultati in funzione del protocollo?

- invariante il TC
- poco nel caso dell'OC (di solito)
- molto nel caso dell'EC (anche di fattori >2 [*])

Fig. 1 Thermogram for urban aerosol sample, obtained with N2 program

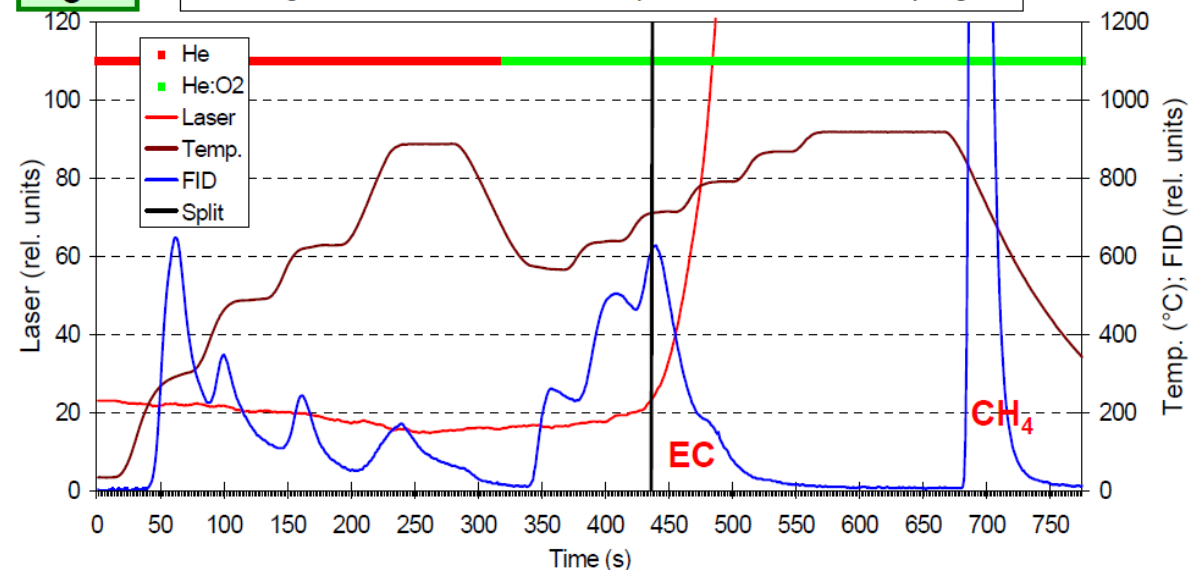
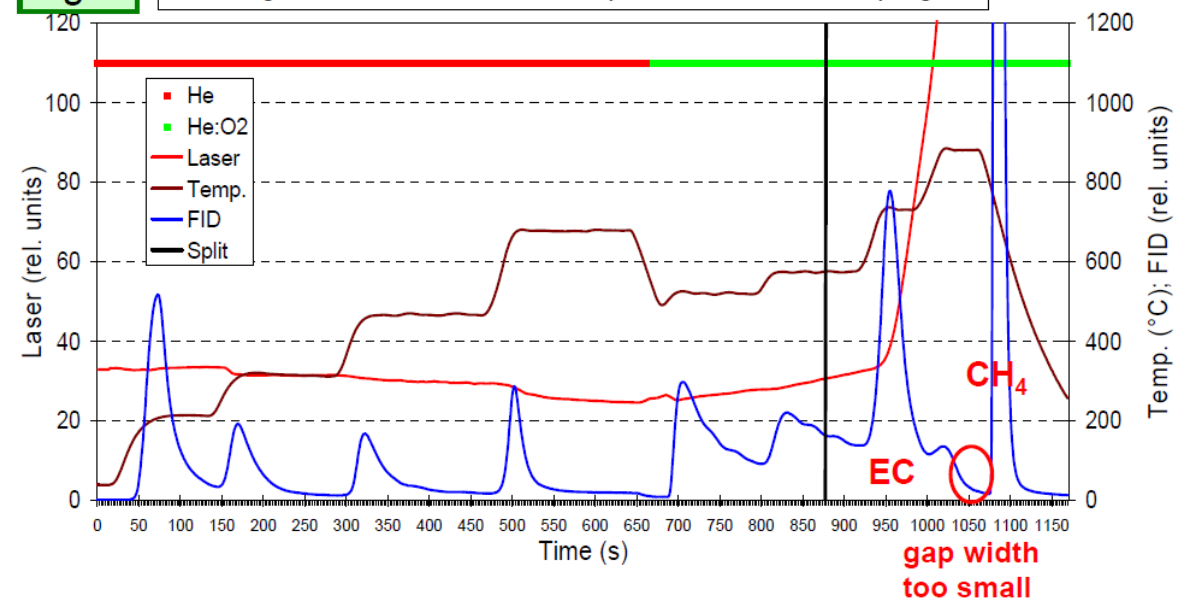


Fig. 2 Thermogram for urban aerosol sample, obtained with E2 program



[*]

G. Zhi, Y. Chen, G. Sheng, J. Fu, Environ. Monit. Assess. 154, 253 (2009)

Giannoni, G. Calzolari, M. Chiari, A. Cincinelli, F. Lucarelli, T. Martellini, S. Nava, Sci. Total Environ. 571, 195 (2016)

H. ten Brink, W. Maenhaut, R. Hitzenberger, T. Gnauk, G. Spindler, A. Even, X. Chi, H. Bauer, H. Puxbaum, J.-P. Putaud, J. Tursic, A. Berner, Atmos. Environ. 38, 6507 (2004)

Nella comunità scientifica vengono attualmente utilizzati 4 diversi protocolli termici per il riscaldamento del campione:

- NIOSH-like (QUARTZ)
- NIOSH 5040
- IMPROVE
- EUSAAR-2 (applicato nella UNI EN 16909 - VEDI TERZA PARTE: «Cenni alla normativa vigente»)

	EPA/NIOSH ^b	NIOSH 5040	IMPROVE ^c	EUSAAR_2
STEP	<i>T</i> , duration °C, s	<i>T</i> , duration °C, s	<i>T</i> , duration °C, s	<i>T</i> , duration °C, s
He1	310, 60	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	900, 90	850, 90	550, 150–580	650, 180
He/O ₂ 1 ^a	600, 45	650, 30	550, 150–580	500, 120
He/O ₂ 2	675, 45	750, 30	700, 150–580	550, 120
He/O ₂ 3	750, 45	850, 30	800, 150–580	700, 70
He/O ₂ 4	825, 45	940, 120		850, 80
He/O ₂ 5	920, 120			

LOQ

La tecnica analitica ha un valore di LOQ pari a **0.15 µg/cm²** sia per EC che per OC.

Per il carbonio organico, il limite di rivelabilità si riferisce a filtri pre-trattati termicamente per rimuovere le specie organiche adsorbite.

I filtri non trattati possono contenere quantità di OC pari a 2-5 µg/cm².

La norma UNI EN 689:2019 richiede la capacità di misurare esposizioni inferiori a 1/10 del valore limite.

Il D.lgs. Dell'11 febbraio 2021 pone VLEP limite 0.05 mg/m³ (ossia 50 µg/m³).

In funzione dell'area del filtro esposta a campionamento si ottengono generalmente i seguenti valori indicativi di LOQ (espresso come quantità assoluta di analita presente sul filtro):

- **filtri in quarzo da 25 mm:** **0.4 µg < LOQ < 0.6 µg**
- **filtri in quarzo da 37 mm:** **1.0 µg < LOQ < 1.4 µg**
- **filtri in quarzo da 47 mm:** **1.5 µg < LOQ < 2.0 µg**

UNA MISURA CON TANTE INSIDIE...

- Le maggiori incertezze sono legate alla **separazione fra OC ed EC**, in quanto la misura primaria eseguita è quella del Carbonio Totale (TC).
- **Alcune interferenze non possono essere escluse sulla base delle dimensioni** (es.: fumi di legno e sigarette). Se presenti nell'ambiente di campionamento, questi materiali possono influenzare positivamente i risultati del CARBONIO TOTALE (TC).
- Necessaria la raccolta su supporti adeguati, in grado di resistere alle alte temperature raggiunte durante l'analisi ($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$): tale vincolo **limita la scelta del substrato ai soli filtri in fibra di quarzo**.
- Si estrae una porzione del filtro ed è quindi necessario che il deposito di materiale sulla membrana sia omogeneo.

È NECESSARIO:

- Controllo del ciclo termico (**misura distruttiva a volte non ripetibile**)
- **Personale qualificato** con lunga esperienza di utilizzo

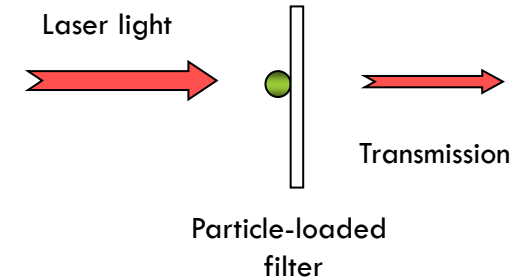
METODI OTTICI

La caratterizzazione ottica del CA si basa sull'elevato assorbimento mostrato da BC, e parzialmente BrC, in un'ampia gamma di lunghezze d'onda dall'IR all'UV.

Tale caratteristica può essere sfruttata sia per misurazioni in situ che per analisi online o offline del PM raccolto su filtri di campionamento.

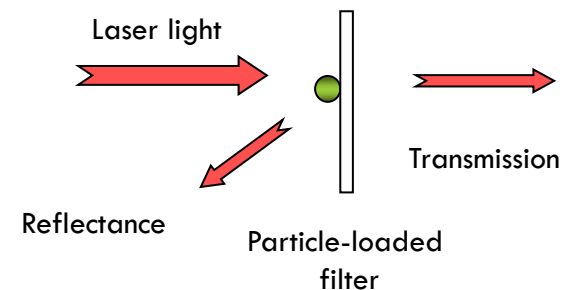
Aethalometer (Magee Scientifics):

- Misurazione del parametro di attenuazione
- Misurazione online su un nastro di fibra di vetro
- Possibili artefatti (carico del filtro, morfologia del particolato raccolto, scattering multiplo, ...)



MAAP (Multi Angle Absorption Photometer):

- Calcolo del parametro di assorbimento (ABS) dall'analisi della componente riflessa e trasmessa della radiazione incidente su un filtro. (Petzold et al., J. of Aerosol Sci., 35, 421-441, 2004)
- Fuori produzione



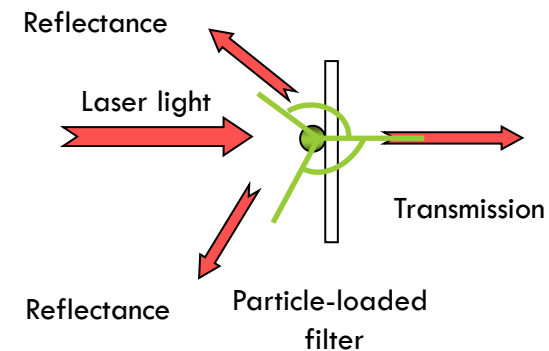
METODI OTTICI

La caratterizzazione ottica del CA si basa sull'elevato assorbimento mostrato da BC, e parzialmente BrC, in un'ampia gamma di lunghezze d'onda dall'IR all'UV.

Tale caratteristica può essere sfruttata sia per misurazioni in situ che per analisi online o offline del PM raccolto su filtri di campionamento.

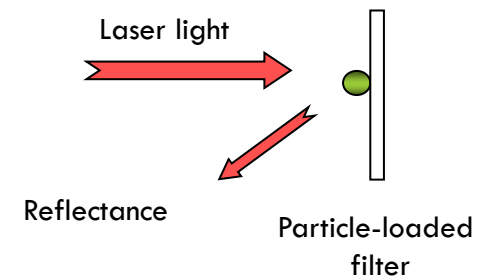
MWAA (Multi-Wavelength Absorbance Analyzer):

- Ricostruzione del profilo di retrodiffusione mediante misurazione multi-angolo. (Massabò et al., J. Aerosol Sci., 60, 34–46, 2013)
- Misurazione offline (prototipo di laboratorio UNIGE)



Modulo ottico integrato nel GIANO BC1 (PM_TEN Srl/Dadolab srl):

- Valutazione della concentrazione di BC dalla riflettanza delle particelle raccolte sul filtro. (Caponi et al., Atmosphere, vol 13 p 299-311, 2022)



ALCUNE CONSIDERAZIONI

Esiste una stretta correlazione tra BC ed EC, con una buona approssimazione lineare, MA con pendenza variabile in base alla specifica miscela di PM (**forte dipendenza dal sito in cui vengono misurati**).

ANALISI DELLE PROPRIETÀ OTTICHE

- Le proprietà ottiche dipendono da lunghezza d'onda e dalle caratteristiche delle particelle, che possono variare nel tempo e nello spazio.
- Impurità che risultano rilevanti laddove il materiale grafítico si mescola con altre sostanze con un notevole impatto sulle risultanti proprietà ottiche.
- In alcuni casi, l'esecuzione di **ulteriori analisi termo-ottiche consente di ottenere valori di BC** molto più rappresentativi del sito di campionamento.

Cenni alla normativa vigente



Silvia Giulia Danelli
Business Development Manager

Silvia Danelli

WHO GUIDELINES 2021

"1. Make systematic measurements of black carbon and/or elemental carbon."

*"... **Elemental carbon** is required to be measured by EU Directive 2008/50/EC, and the **European Committee for Standardization (CEN)** has developed a measurement method (CEN, 2017; Brown et al., 2017).*

*As yet, **no similar standard exists for black carbon** but descriptions of methods of reporting have been given in the EU-funded ACTRIS Infrastructure (ACTRIS, 2020 and described by the World Meteorological Organization (WMO), Petzold et al., 2013).*

*Although recommending a standard method for BC/EC monitoring is outside of the scope of WHO air quality guidelines, **defining a standard and easy-to-apply method by relevant organizations would facilitate the recommended monitoring...**"*

IN ITALIA - ARIA AMBIENTE

- **Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n. 155:** Attua la direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa:
 - CARBONIO ELEMENTARE PER SITI DI BACKGROUND RURALE

Il riferimento ufficiale per la determinazione di EC/OC in ambito europeo limitatamente al particolato atmosferico $PM_{2.5}$ è:

- **Norma UNI EN 16909:2017-** Aria Ambiente - Determinazione di carbonio elementare (EC) e di carbonio organico (OC) depositato su filtri. La norma prevede:
 - Campionamento su filtri in quarzo effettuato in conformità alla UNI EN 12341:2023 per il $PM_{2.5}$
 - Analisi tramite metodo termo-ottico in trasmittanza (TOT) – protocollo EUSAAR_2 (*maximum temperature of 650 °C in the He-mode*).
- + **Rapporto tecnico UNI CEN/TR 17554:2021** - Aria ambiente - Applicazione della EN 16909 per la determinazione di EC e di OC contenuto nel PM_{10} e PM Coarse ($PM_{10-2.5}$).

WORKING PROGRESS: NUOVA DIRETTIVA EUROPEA - Risoluzione legislativa del Parlamento europeo del 24 aprile 2024: Monitoraggio di particolato carbonioso(*) e carbonio elementare sia nei siti di fondo rurale sia nei siti di fondo urbano, al fine di favorire la comprensione scientifica dei loro effetti sulla salute umana e sull'ambiente, **come raccomandato dall'OMS.**

(*) definito come Black Carbon "BC": aerosol carboniosi misurati mediante assorbimento della luce

IN ITALIA - ESPOSIZIONE DEL LAVORATORE

- **Il D.lgs. Dell'11 febbraio 2021** recepisce la Direttiva Europea e modifica gli allegati XLII e XLIII D.lgs. 9 aprile 2008, n. 81.

ESPOSIZIONE A FUMI DI SCARICO
DA MOTORI DIESEL NELLA FORMA
DI EC: VLEP limite 0.05 mg/m^3

Ad oggi manca un chiaro riferimento normativo nazionale relativo al campionamento e l'analisi dell'EC nei luoghi di lavoro.

Attuale metodo di riferimento:

METODO NIOSH 5040 2016 – DIESEL PARTICULATE MATTER (as Elemental Carbon)

- Campionamento su filtri in quarzo tramite campionatori personali, può essere necessario l'utilizzo di un pre-selettore.
- Utilizza la medesima tecnica analitica riportata nella UNI EN 16909:2017 ma con un protocollo termico leggermente diverso (NIOSH-like), ritenuto più adatto per applicazioni in ambienti confinati/lavorativi.

N.B. Le concentrazioni di EC rilevate in aria-ambiente in contesti più o meno antropizzati variano su un intervallo più ampio e mostrano valori massimi che anche molto inferiori a quelli misurati nei luoghi di lavoro con mezzi diesel in funzione.

PER CONCLUDERE

- Nel contesto scientifico e normativo nazionale e internazionale la **componente carboniosa** dell'aerosol è chiaramente identificata come uno degli **elementi cui dedicare maggiore attenzione**, ma...
- ...siamo ancora **distanti da un quadro chiaro**: la nomenclatura è varia, talvolta ambigua e in parziale sovrapposizione, con definizioni tipicamente solo operative e la mancanza di chiari standard di riferimento.
- La direttiva per la valutazione dell'**esposizione del lavoratore** ci parla di **EC**: indicazione chiara per oggetto dell'indagine e metodo di analisi.
- Gli studi e i confronti eseguiti confermano che **diversi metodi analitici** producono **risultati (per definizione) distinti** ma **ben confrontabili in determinati contesti**.
- Ogni metodica ha «pregi e difetti» da considerare: la direzione di sviluppo più promettente sembra essere **l'integrazione di diverse metodologie**.



Q&A



**GRAZIE PER
L'ATTENZIONE**

INFO@PM10-AMBIENTE.IT

