Giornata di studio sulla CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO E DELLE SORGENTI

PRIME MISURE DI **LEVOGLUCOSANO** IN ARPA FVG

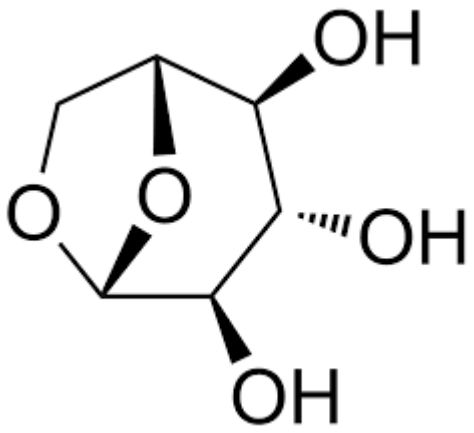
Andrea Mistaro
ARPA FVG
SOC Laboratorio
SOS Laboratorio Acque Marino-Costiere e Qualità dell'Aria (TRIESTE)

Arianna Tolloi
ARPA FVG
SOC Stato dell'Ambiente
SOS Qualità dell'Aria
PALMANOVA

Raffaele Cirillo
ARPA FVG
SOC Laboratorio
SOS Laboratorio Alimenti
(PORDENONE)

INDICE

- **GENERALITÀ SUL LEVOGLUCOSANO**
- **CASO DI STUDIO**
- **METODO ANALITICO**
- **RISULTATI E DISCUSSIONE**
- **CONCLUSIONE**

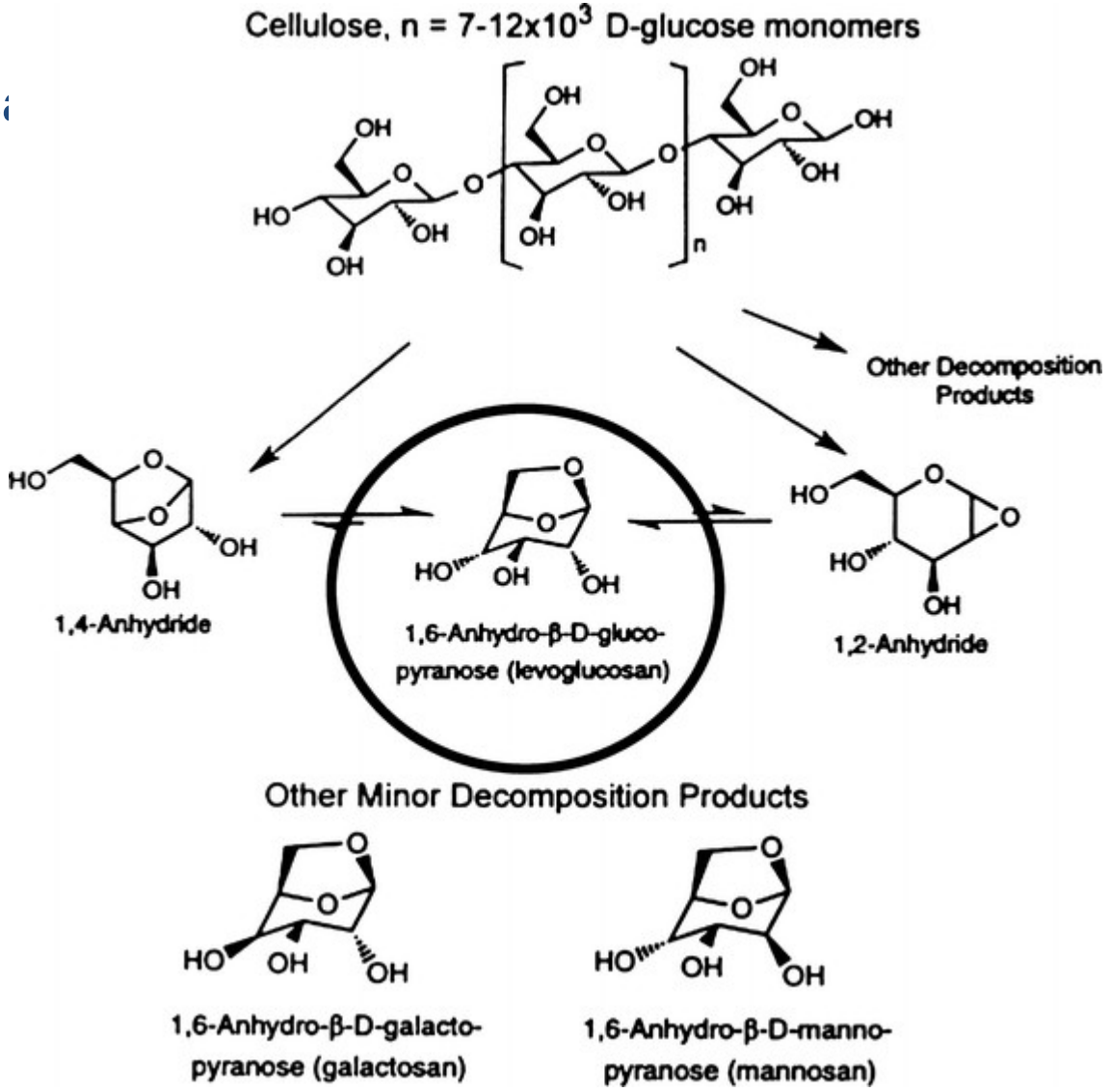


GENERALITÀ SUL LEVOGLUCOSANO

Generalità sul levoglucosa

Cos'è?

- È un anidrozucchero che deriva dalla pirolisi della cellulosa
- È un tracciante specifico della combustione di biomasse (*biomass burning*, b.b.)



Generalità sul levoglucosano (2)

Dove si trova?

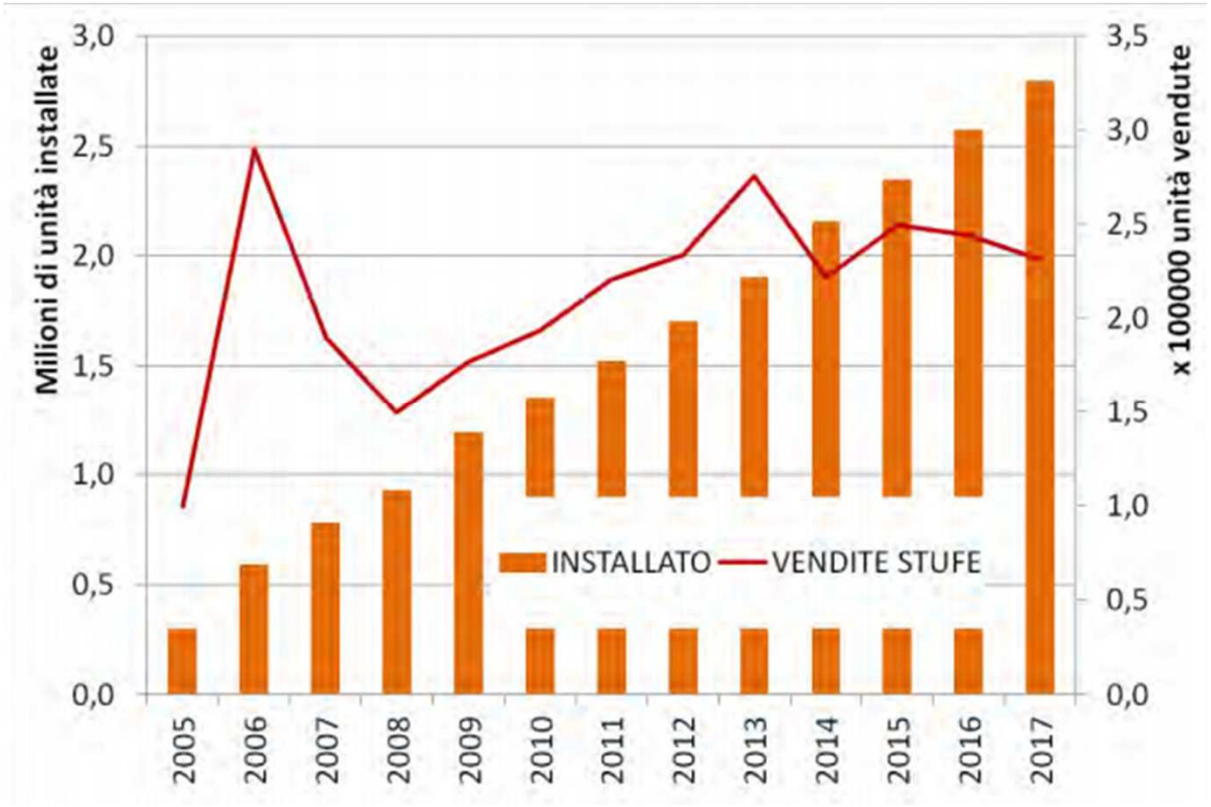
- È un costituente della frazione carboniosa del **particolato atmosferico**
- **Ampio *range* di concentrazioni** atmosferiche (da qualche ng/m^3 a diverse centinaia di ng/m^3)
- Può costituire anche **più dell'1% del peso** delle polveri

(Tolloi, 2015)

Generalità sul levoglucosano (3)

Quando si trova?

- Nel periodo invernale (a meno di incendi estivi) a causa dell'utilizzo della legna da ardere (o pellet) per il riscaldamento domestico.



Generalità sul levoglucosano (4)

LGC = *marker* specifico *b.b.* [non tossico]

↓

Può essere correlato ad **inquinanti atmosferici normati** (PM_{10}, benzene, BaP, …)

NO	SI
Gli inquinanti provengono da altre fonti	Gli inquinanti provengono dalla sua stessa fonte
↓	↓
LGC non dà info utili	LGC dà info su origine inquinanti

↓

LGC = valido strumento per la gestione della Qualità dell'Aria

CASO DI STUDIO

- Sito di campionamento
- Periodo di campionamento
- Modalità di campionamento
- Analiti indagati

Caso di studio (1)

- **Sito di campionamento:** Porcia (PN)
- **Periodo di campionamento:**
  - 25/01/2017→03/02/2017 (10 campioni invernali)
  - 5/06/2017→14/06/2017 (10 campioni estivi)
- **Metodo di campionamento:** campionamento con auto-campionatore a basso volume (FAI SWAM 5a) per 24 ore (≈54 m^3) su filtri in fibra di vetro (Whatman)

Caso di studio (2)

Parametri analizzati:

- **Levoglucosano ed altri zuccheri ed anidrozuccheri** (CI/amperometria – lab. PN)
- **Anioni/cationi** (CI/conduttimetria – lab. UD)
- **PM_{10}**
- **IPA***
- **Benzene***
- **Dati meteo**

*(dati della stazione di Pordenone)

METODO ANALITICO

- Procedura estrattiva
- Procedura analitica
- Prestazioni del metodo

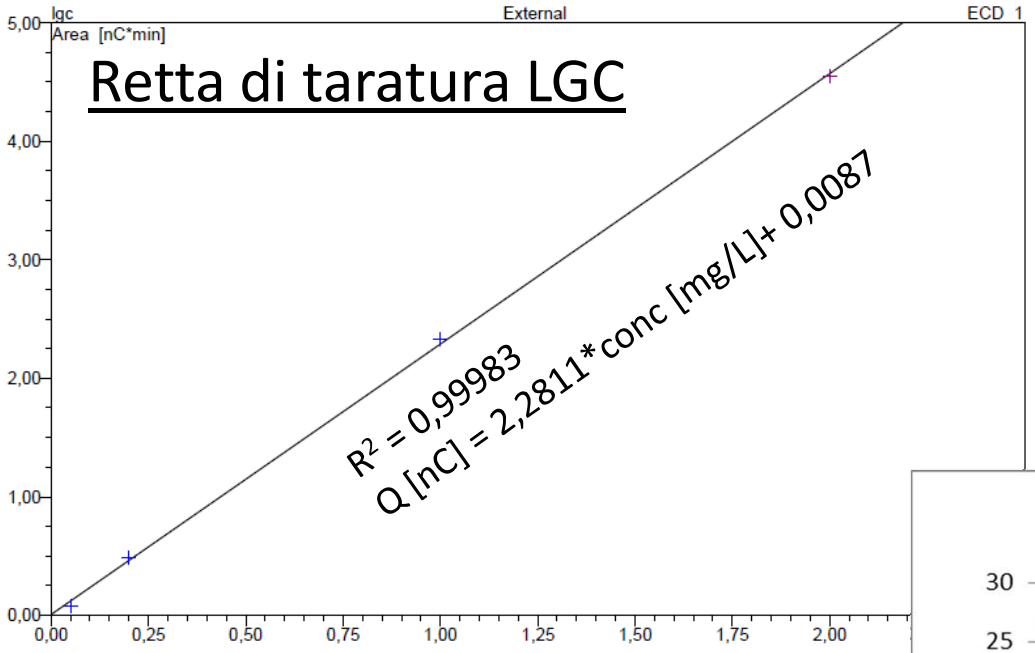
Metodo analitico (1)

DETERMINAZIONE DEL LEVOGLUCOSANO ED ALTRI ZUCCHERI ED ANIDROZUCCHERI

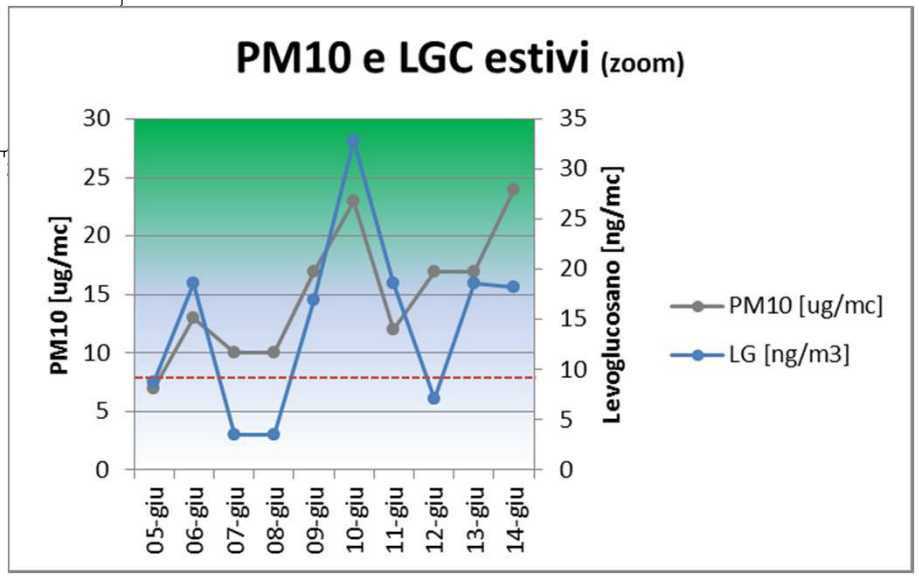
- Cromatografo ionico (Dionex)
- Eluente: NaOH 40 mM
- Flusso: 1 mL/min
- Loop: 25 µL
- Precolonna: Metrosep $CO_3^=$ Trap 1 - 100/4.0 (Metrohm)
- Colonna: Metrosep Carb 2 - 150/4.0 (Metrohm)
- Detector: ED50 (Dionex) - cella amperometrica a strato sottile in corrente pulsata

- Metodo IC-PAD:
  - Estrazione con 10 mL di acqua MilliQ (sonicazione per 15 min)
  - Filtrazione con filtri micropori da 0.45 µm
  - Analisi IC-PAD

PRESTAZIONI METODO



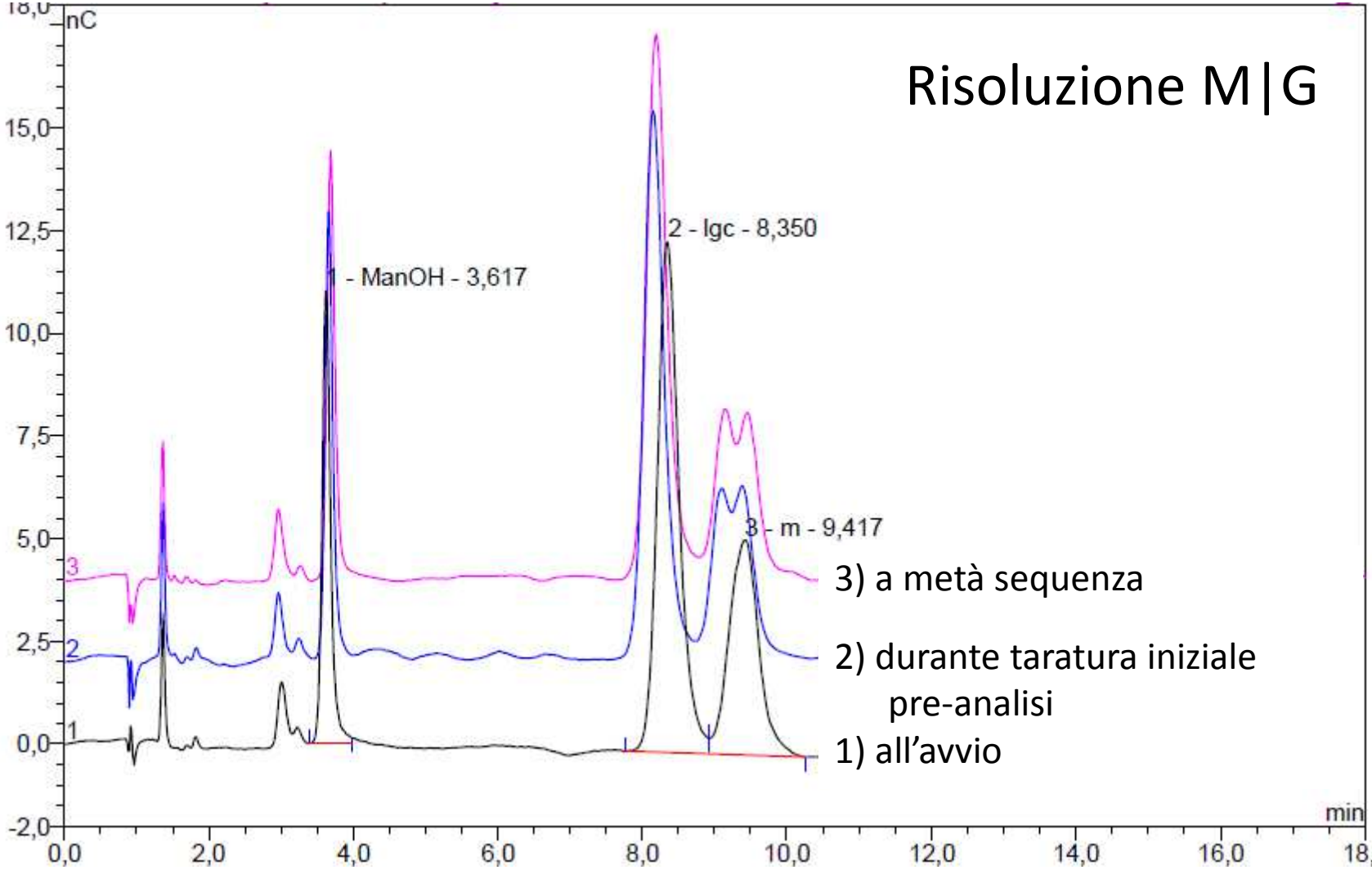
Recupero: 95%



LOQ (attuale…) =

- 0,05 mg/L
- 9 ng/mc

PRESTAZIONI METODO



Risoluzione M|G

3) a metà sequenza

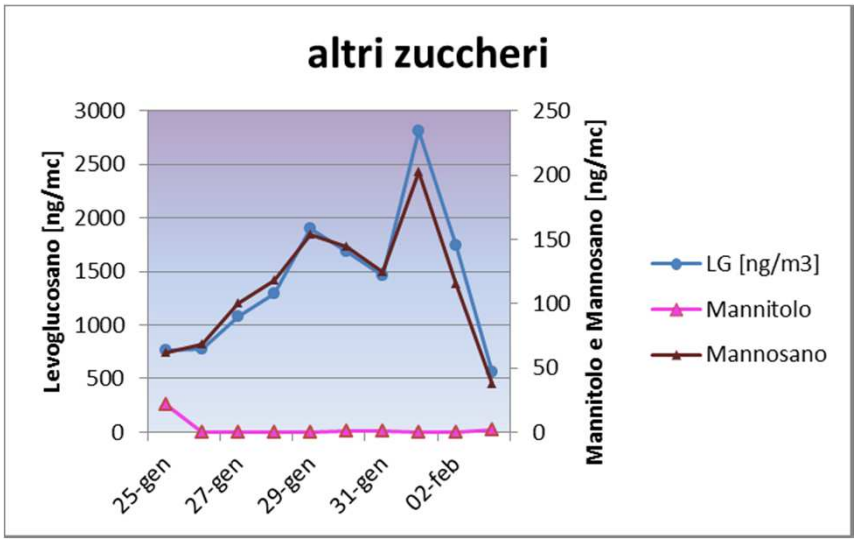
2) durante taratura iniziale pre-analisi

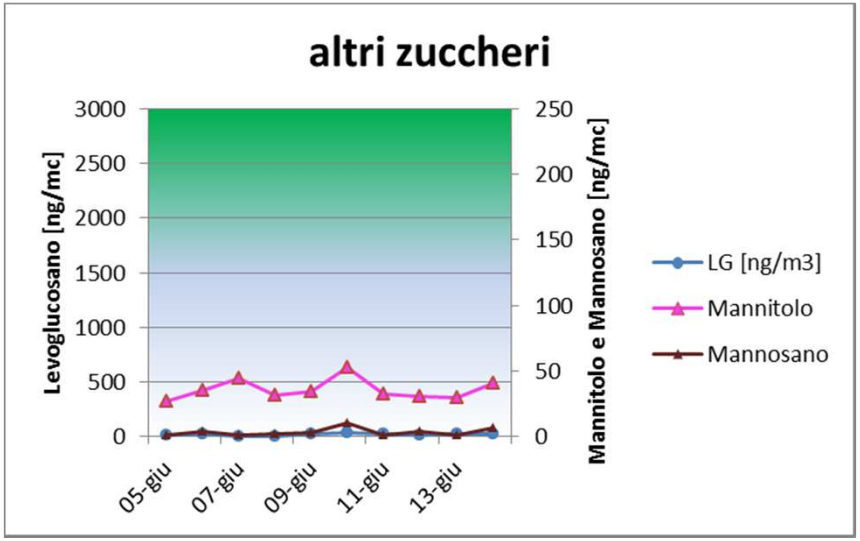
1) all'avvio

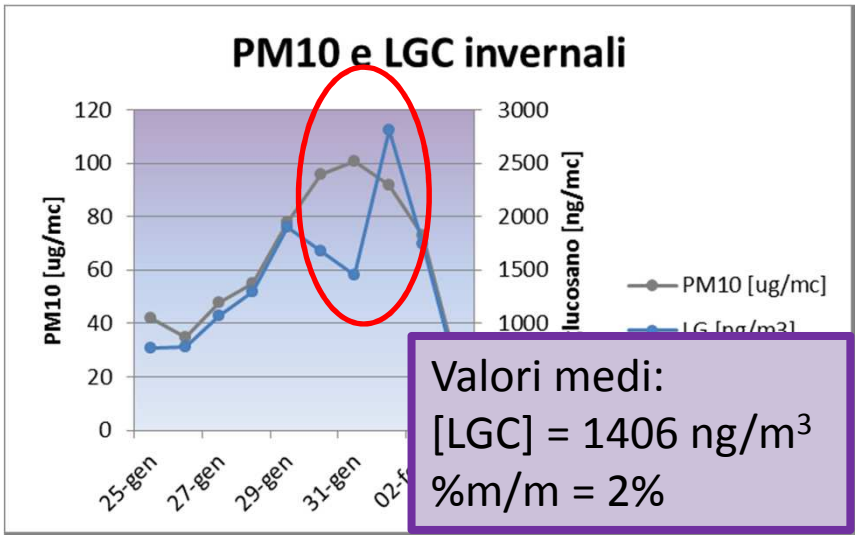
RISULTATI E DISCUSSIONE

- Con cosa correla il LGC?
  - Altri zuccheri
  - IPA
  - Componente ionica
  - PM10…
- PCA dati e tentativo di assegnazione fonti prevalenti

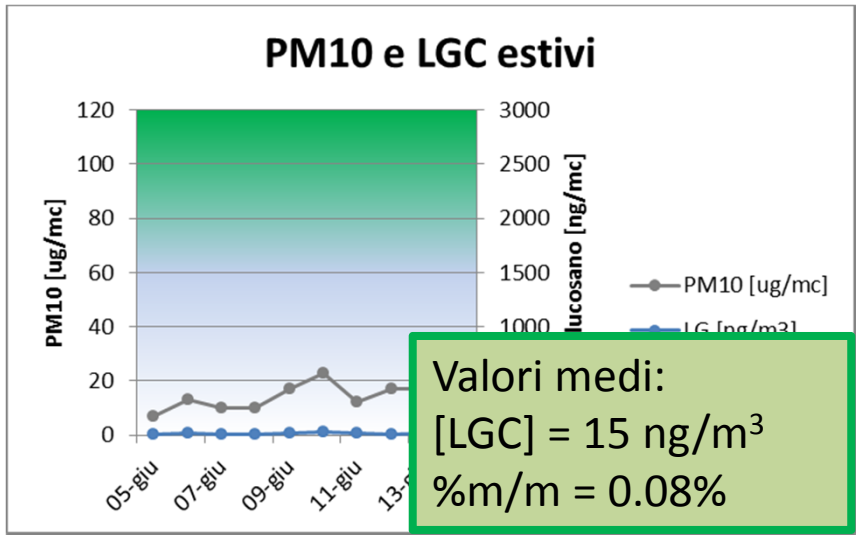
ANALISI DEI DATI: LGC e altri zuccheri





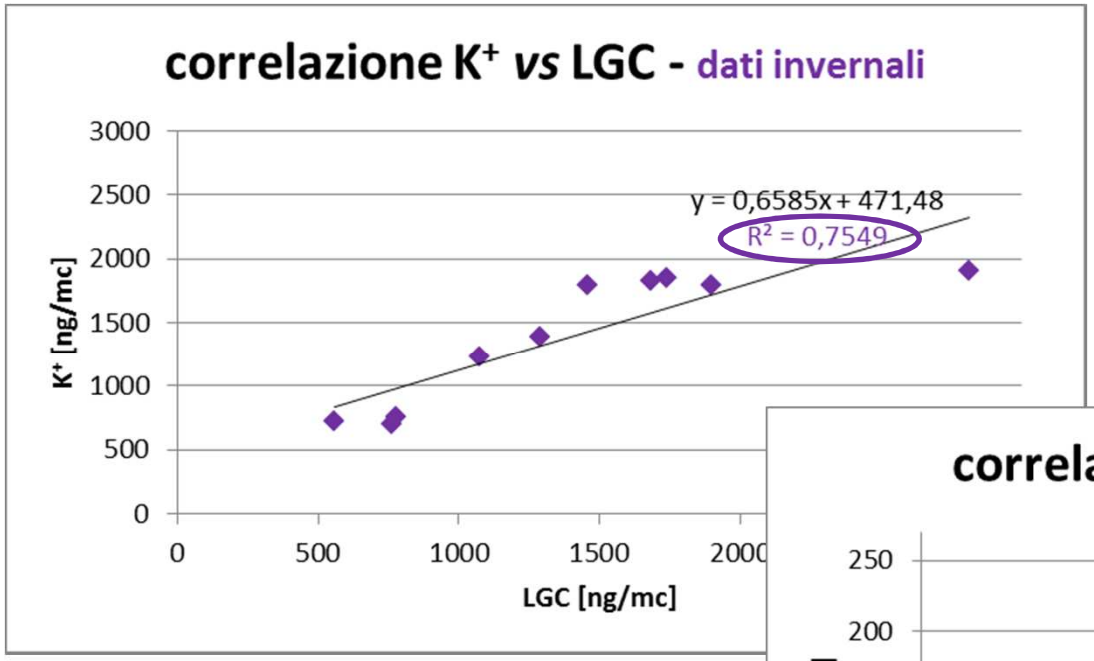


Valori medi:
[LGC] = 1406 ng/m^3
%m/m = 2%



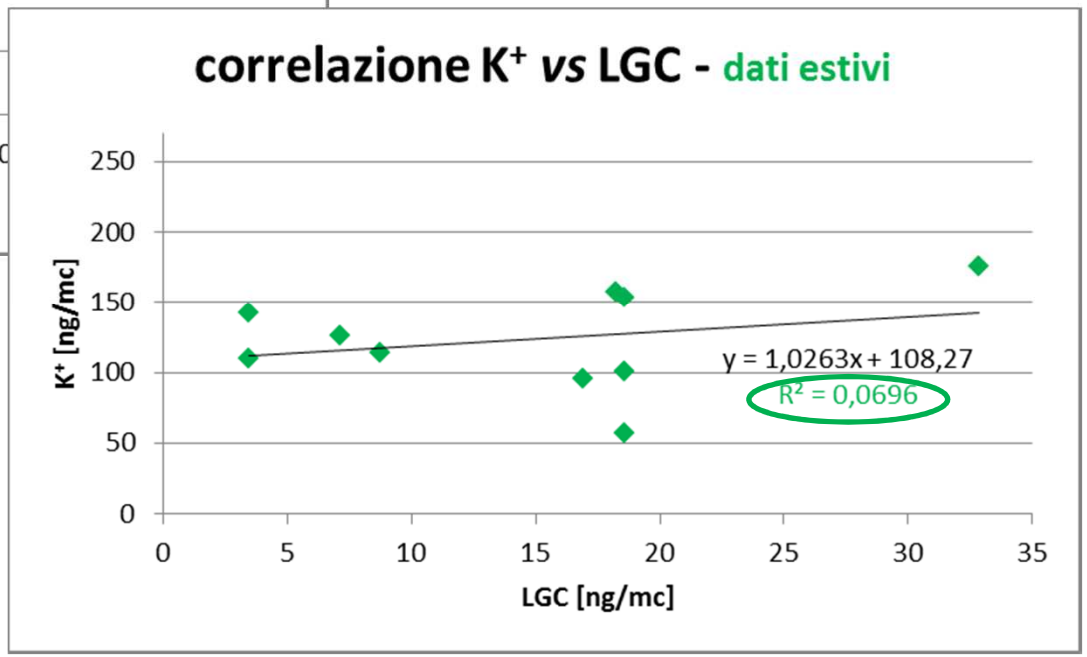
Valori medi:
[LGC] = 15 ng/m^3
%m/m = 0.08%

Correlazione Potassio - LGC



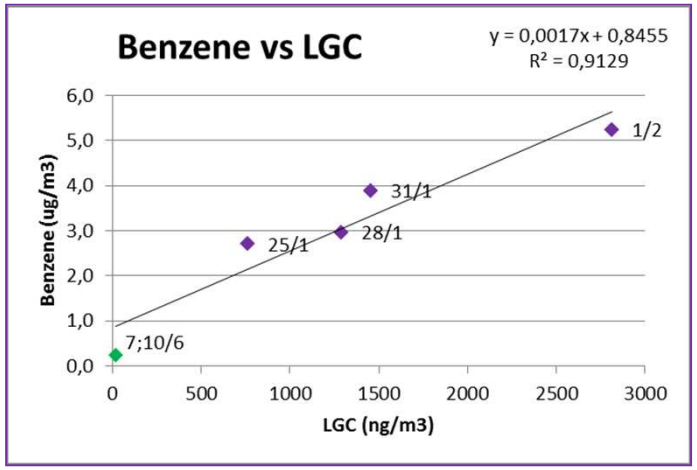
K^+: osmoregolatore delle cellule vegetali

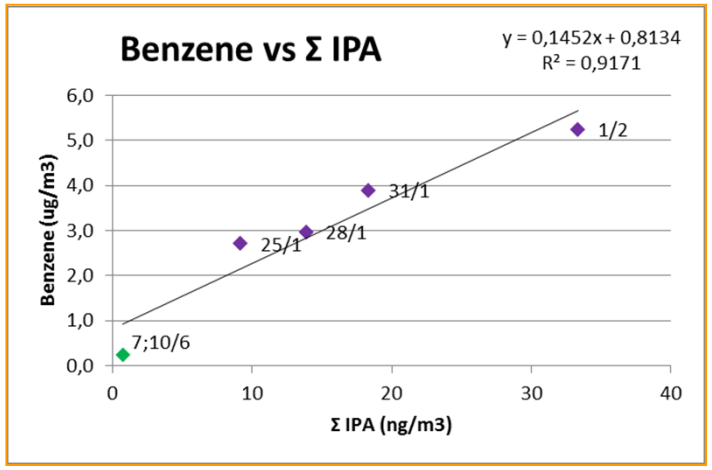
(Rascio, 2012)

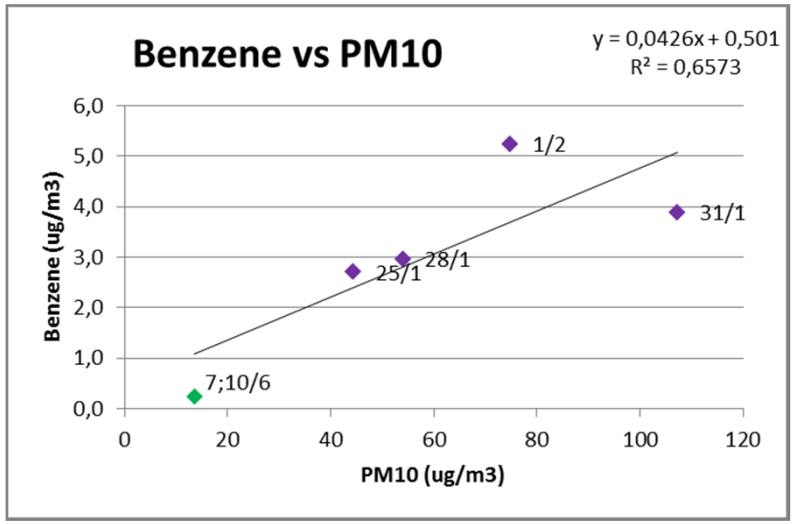


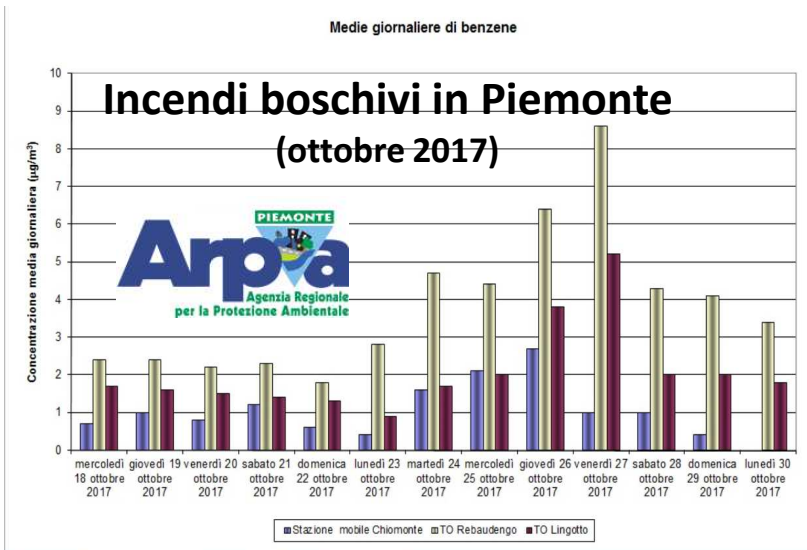
Analisi cationi e anioni svolte dal dott. I. Martinuzzi c/o ARPA FVG - SOS Laboratorio analisi ambientali e matrici sanitarie (Udine)

Correlazione con il benzene

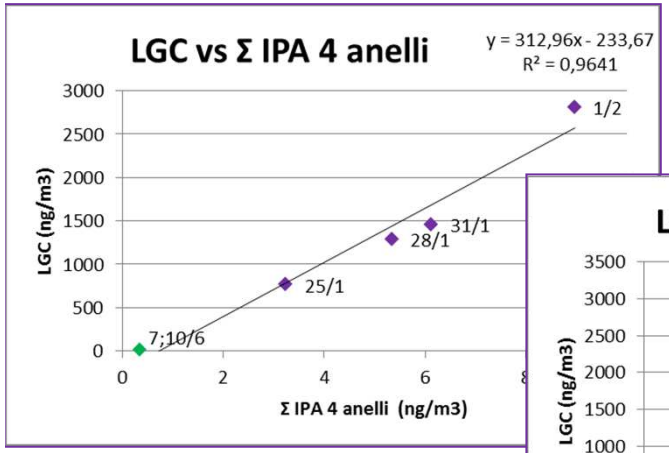


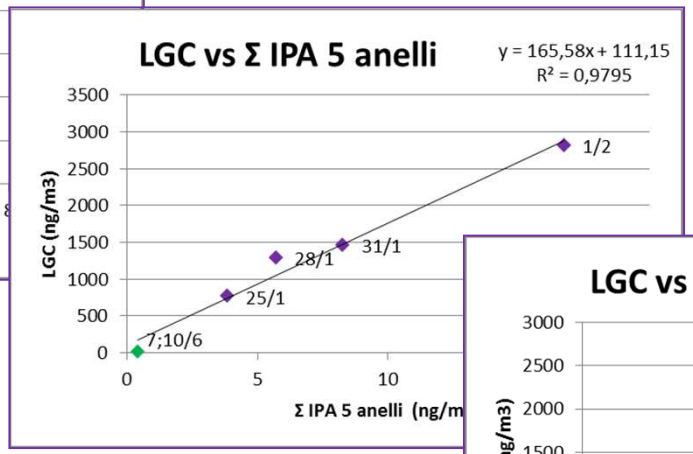


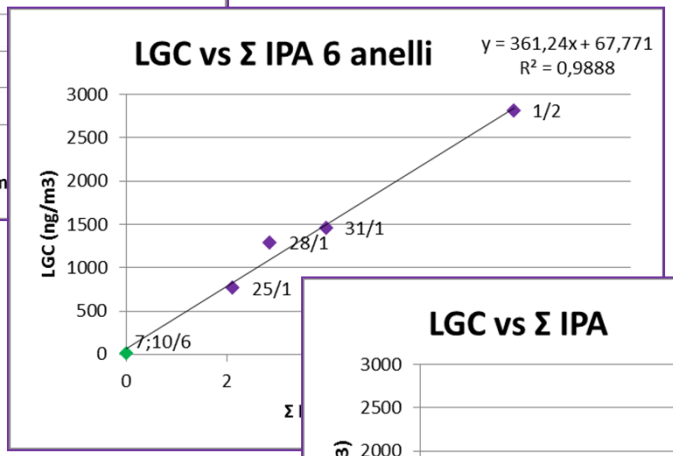


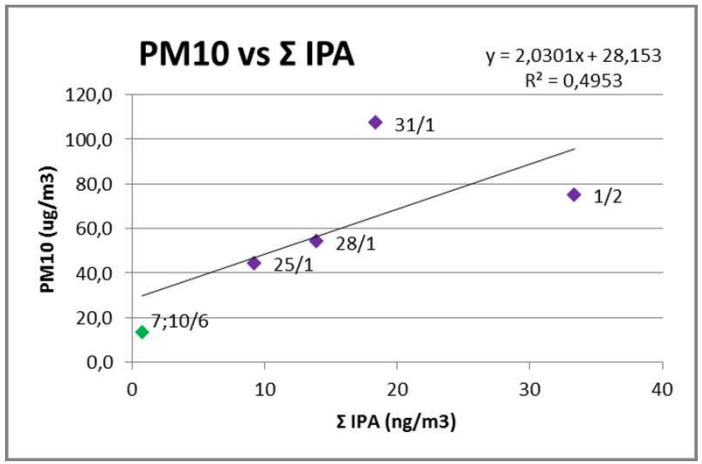


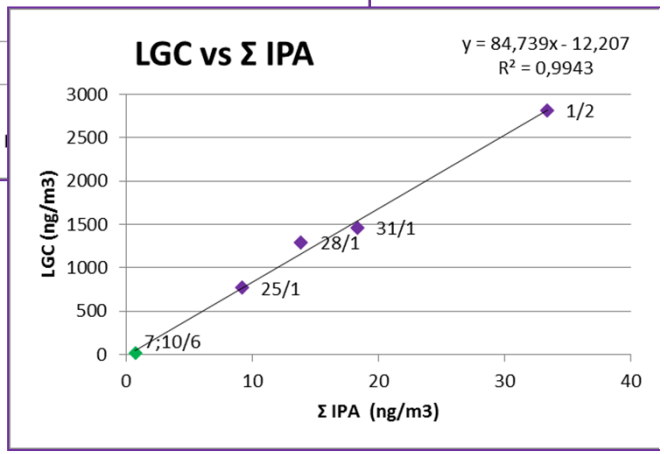
Correlazioni con gli IPA





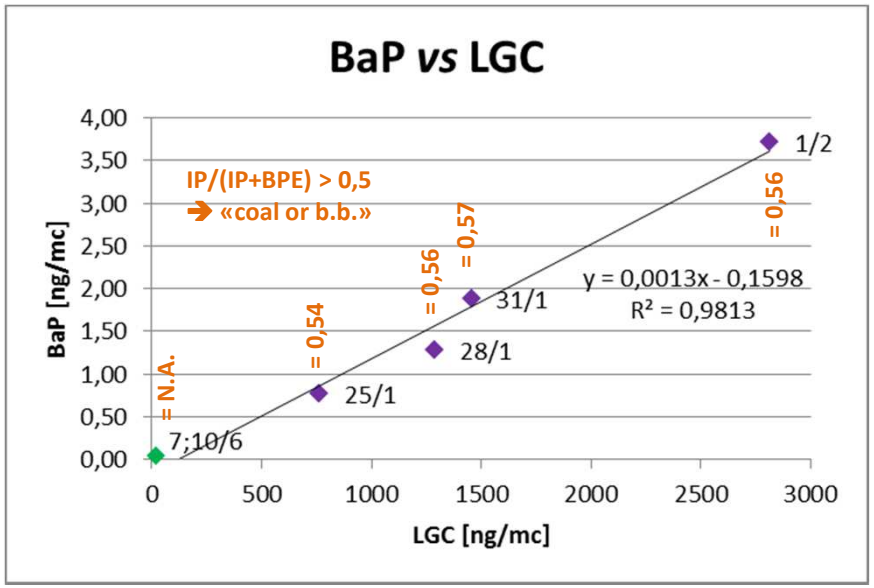


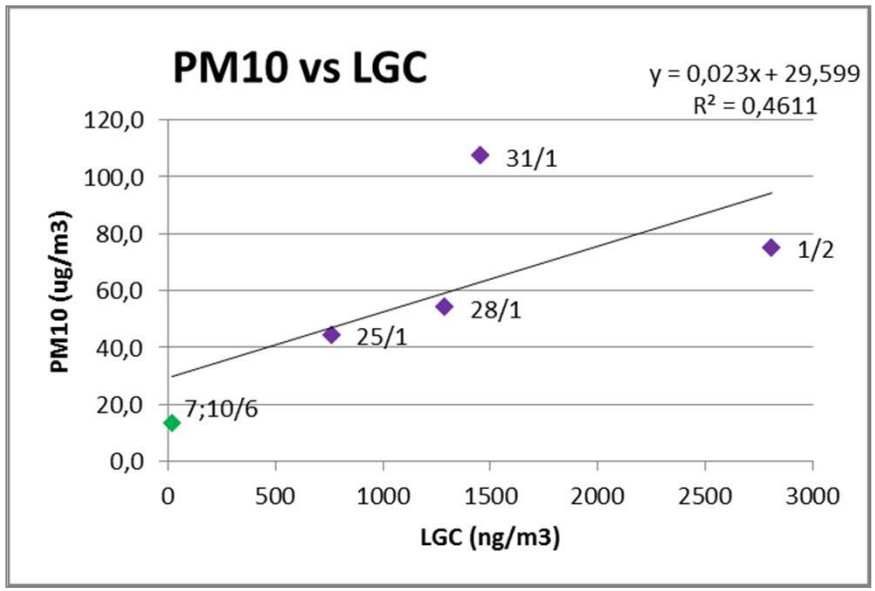




Fonte BaP = solo b.b.?

Fonte PM10 = varie?





BaP proviene (quasi) interamente da b.b. (altri contributi trascurabili).

- R^2 = 0,98
- **quota ≈ 0 ng/mc** (➔ = BaP «di fondo» quando LGC=0, ovvero in assenza di b.b.
- diagnostic ratios = b.b.

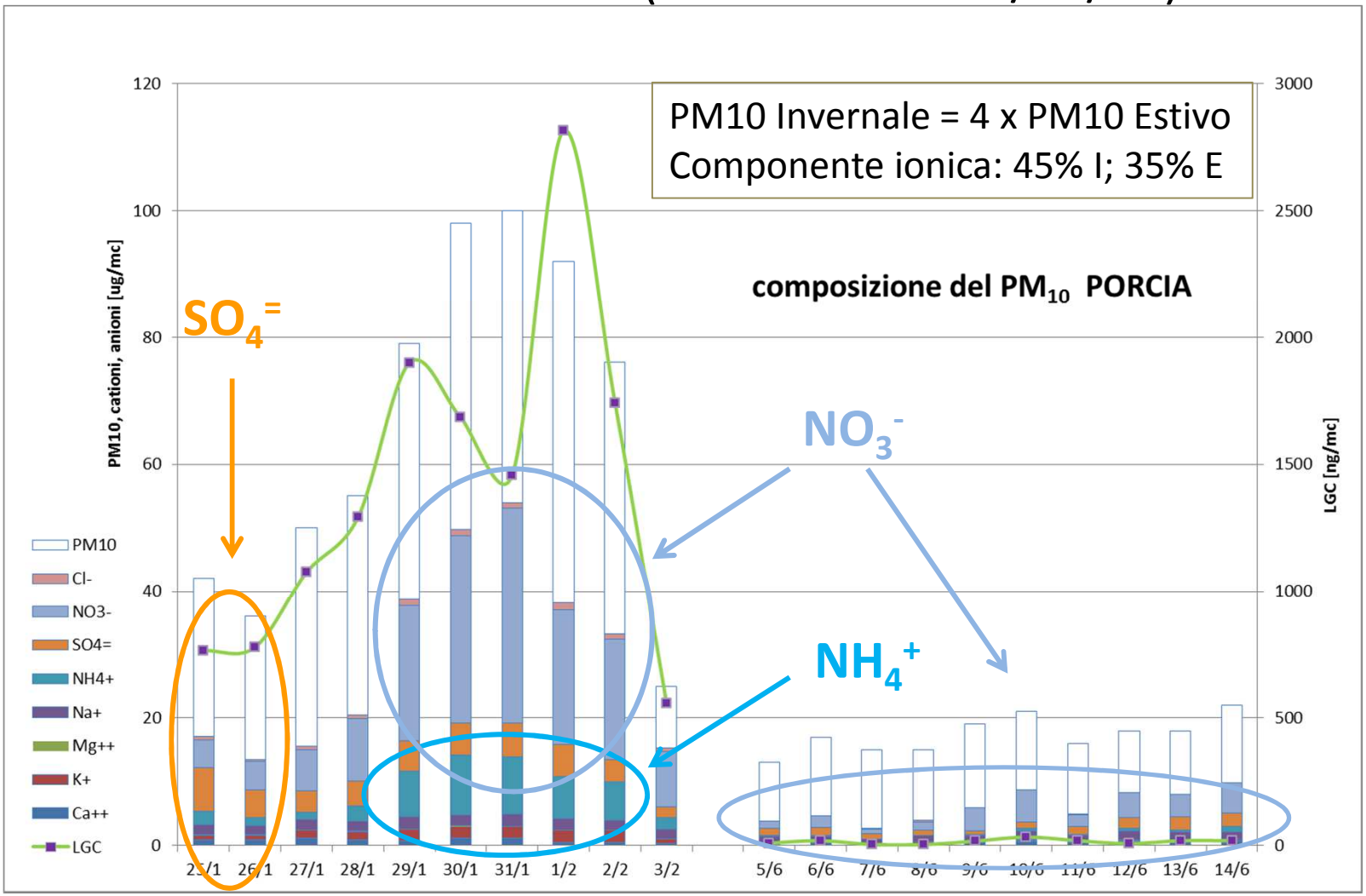
PM10 *non* proviene solamente da b.b.

- R^2 = 0,46
- **quota ≈ 30 ng/mc** (➔ = PM10 «di fondo» quando LGC=0, ovvero in assenza di b.b.

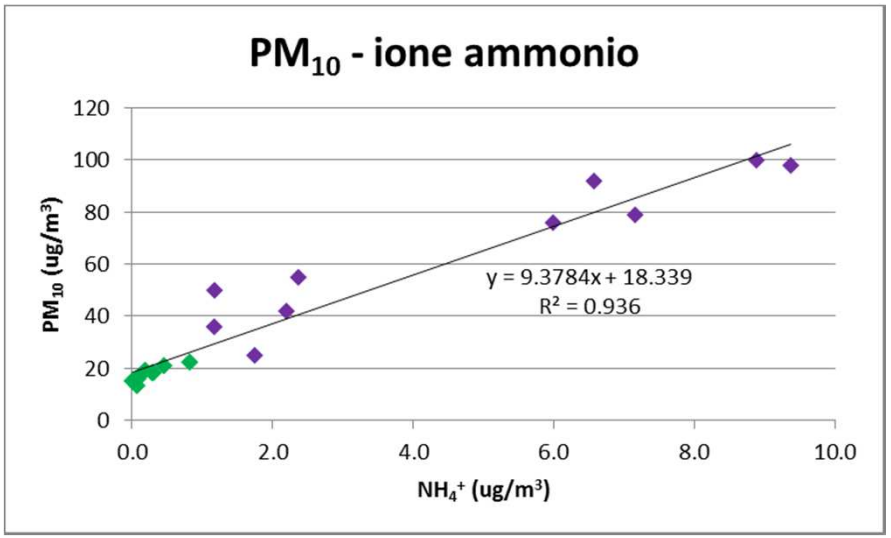
ma allora…

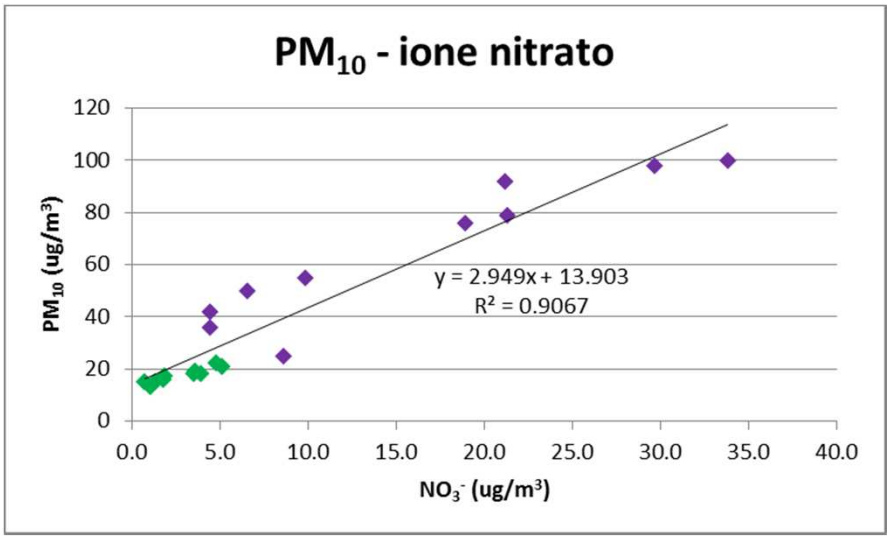
Da quali altri fattori è determinata la concentrazione del PM_{10}???

Analisi ionica (DIRETTIVA 2008/50/CE)



Correlazioni ioni secondari

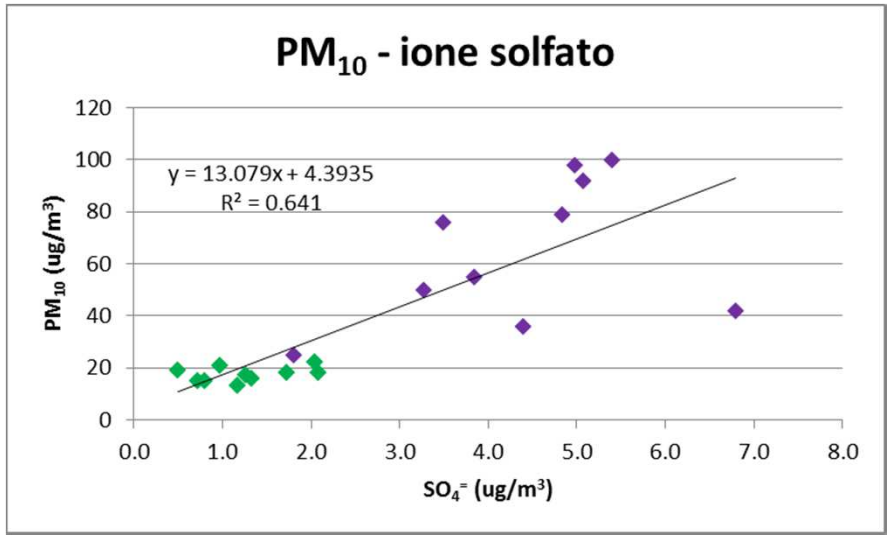




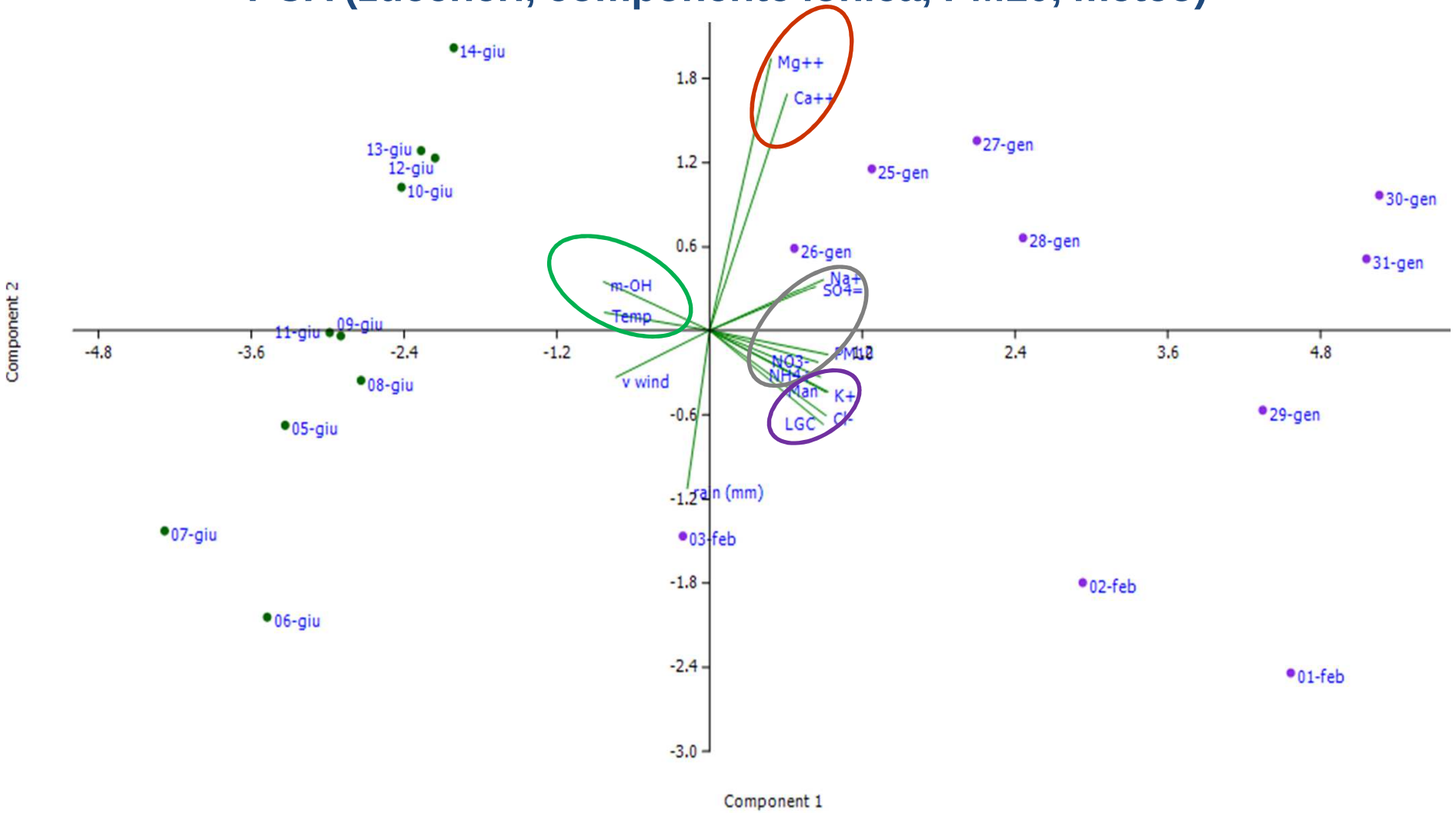
Ottima correlazione ioni **nitrato** (0.91) ed **ammonio** (0.94) → spiegano l'aumento del PM_{10} in alcuni giorni invernali

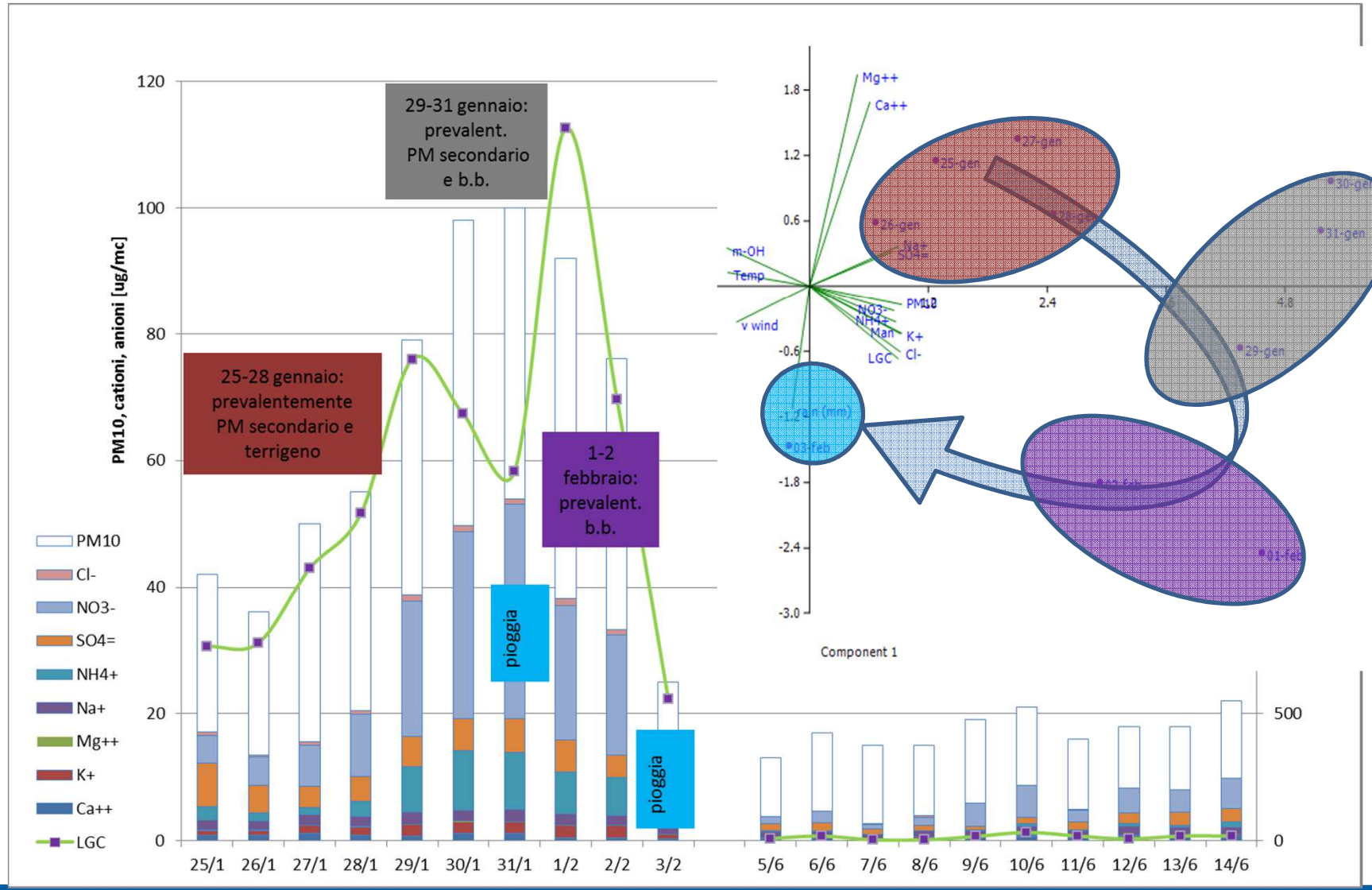
Minor correlazione con **ione solfato** (0.64)

Analisi cationi e anioni svolte dal dott. I. Martinuzzi c/o ARPA FVG - SOS Laboratorio analisi ambientali e matrici sanitarie (Udine)



PCA (zuccheri, componente ionica, PM10, meteo)




PM10, cationi, anioni [ug/mc]
120
100
80
60
40
20
0
29-31 gennaio: prevalent. PM secondario e b.b.
25-28 gennaio: prevalentemente PM secondario e terrigeno
1-2 febbraio: prevalent. b.b.
pioggia
pioggia
PM10
Cl-
NO3-
SO4=
NH4+
Na+
Mg++
K+
Ca++
LGC
25/1
26/1
27/1
28/1
29/1
30/1
31/1
1/2
2/2
3/2
Mg++
Ca++
m-OH
Temp
v wind
NO3-
NH4+
Man
K+
Cl-
LGC
PM10
Component 1
1.8
1.2
0.6
-0.6
-1.8
-2.4
-3.0
2.4
27-gen
25-gen
26-gen
30-gen
31-gen
29-gen
01-feb
5/6
6/6
7/6
8/6
9/6
10/6
11/6
12/6
13/6
14/6
500
0

SITUAZIONE ATTUALE E CONCLUSIONI

- **Metodo analitico implementato**
- prestazioni sufficienti ma migliorabili (sensibilità; risoluzione MAN/GAL)
- **Strumentazione trasferita al LAB AMCQA (Trieste)**
- **Risultati ambientali in linea con la letteratura e promettenti**

RINGRAZIAMENTI

- SOS QA ARPA FVG PN
- Laboratorio ARPA FVG PN
- Laboratorio ARPA FVG UD
  (I. Martinuzzi, A. Fumo, E. Gava)
- Paolo Lazzeri (APPA TN)

Grazie per l'attenzione!

Raffaele Cirillo
Andrea Mistaro
Arianna Tolloi