

Misure di Black Carbon e stima della sua componente organica in Val d'Agri

Mariarosaria Calvello



REGIONE BASILICATA



Osservatorio Ambientale
"Val d'Agri"

Studio sistematico delle proprietà ottiche di particelle carboniose in Basilicata

Obiettivi del progetto

- Studio dell'aerosol carbonioso aerodisperso emesso nei processi di combustione derivanti dalle attività del Centro Olio in Val d'Agri
- Confronto ed integrazione con i dati sulle emissioni di composti organici (metanici e non metanici) provenienti dalle reti di monitoraggio presenti nell'area della Val d'Agri e ottenuti con differenti tecniche di misura
- Verifica della correlazione tra le proprietà ottiche e fisiche dell'aerosol carbonioso al suolo e delle emissioni in atmosfera che miri a potenziare le capacità di indagine e quindi di intervento nella gestione della qualità dell'aria

Particelle carboniose I

L'aerosol carbonioso è una frazione del particolato atmosferico ($PM_{2.5}$) emesso in qualsiasi processo di combustione

Definizione operativa a partire dalle proprietà ottiche: **Black Carbon (BC)**

Principali sorgenti di **BC**:

Antropiche:

- emissioni da traffico
- combustione di biomasse
- combustione di combustibile fossile
- riscaldamento domestico
- processi industriali



Naturali:

- Incendi boschivi



In alcuni processi di combustione viene emesso anche **Organic Carbon (OC)** ovvero la frazione organica della componente carboniosa dell'aerosol comprendente diversi composti organici tra cui gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

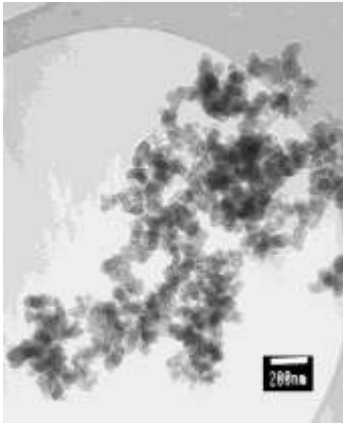
MISURE DI BC E STIMA DELLA SUA COMPONENTE ORGANICA IN VAL D'AGRI

Mariarosaria Calvello

04 luglio 2013

Particelle carboniose II

BC e **OC** possibili indicatori di aerosol di origine antropica associati anche alle emissioni derivanti dai processi di pretrattamento del petrolio



Salute: effetti sia sull'apparato respiratorio che su quello cardiovascolare (OMS, 2012)



Clima: **BC** contribuisce al riscaldamento globale ma tempo di residenza in atmosfera << di quello dei gas serra



Effetti delle politiche di mitigazione più immediati



Black Carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM₁₀ and PM_{2.5}
N. Janssen et al., *Environ. Health Perspec.*, 2011

MISURE DI BC E STIMA DELLA SUA COMPONENTE ORGANICA IN VAL D'AGRI

Mariarosaria Calvello

04 luglio 2013

Misure di BC e stima di OC tramite etalometro

Etalometro Magee Scientific AE31 a 7 lunghezze d'onda ($\lambda = 370, 470, 520, 590, 660, 880, 950 \text{ nm}$)



L'etalometro misura l'attenuazione ottica causata dalle particelle sul filtro e quindi il coefficiente di assorbimento spettrale $\sigma_{ab}(\lambda)$ dell'aerosol carbonioso e, da esso, la concentrazione di BC alle 7 lunghezze d'onda

Alcuni composti organici assorbono fortemente nell'UV (370 - 470 nm)



La **differenza** tra la stima di **BC a 370 nm** e quella di **BC a 880 nm** (λ convenzionale per concentrazione BC) è usata per rivelare qualitativamente la presenza di composti organici attraverso la quantità **UVPM** (UV-absorbing Particulate Matter)

MISURE DI BC E STIMA DELLA SUA COMPONENTE ORGANICA IN VAL D'AGRI

Mariarosaria Calvello

04 luglio 2013

Proprietà ottiche delle particelle carboniose

Il coefficiente di assorbimento spettrale dell'aerosol carbonioso può essere parametrizzato secondo la formula di Angström:

$$\sigma_{ab}(\lambda) = \beta(\lambda / \lambda_0)^{-\alpha}$$

Con α e β : parametri di Angström

α è **molto importante** perché permette di discriminare tra le diverse componenti dell'aerosol carbonioso:

$\alpha \leq 1$ nel caso di solo BC (prevalenza di emissioni da traffico veicolare)

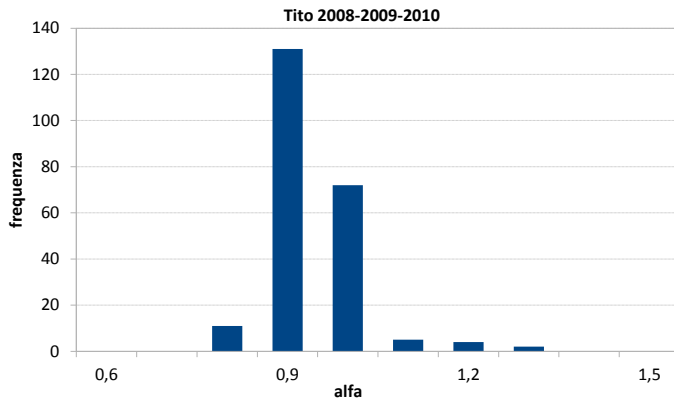
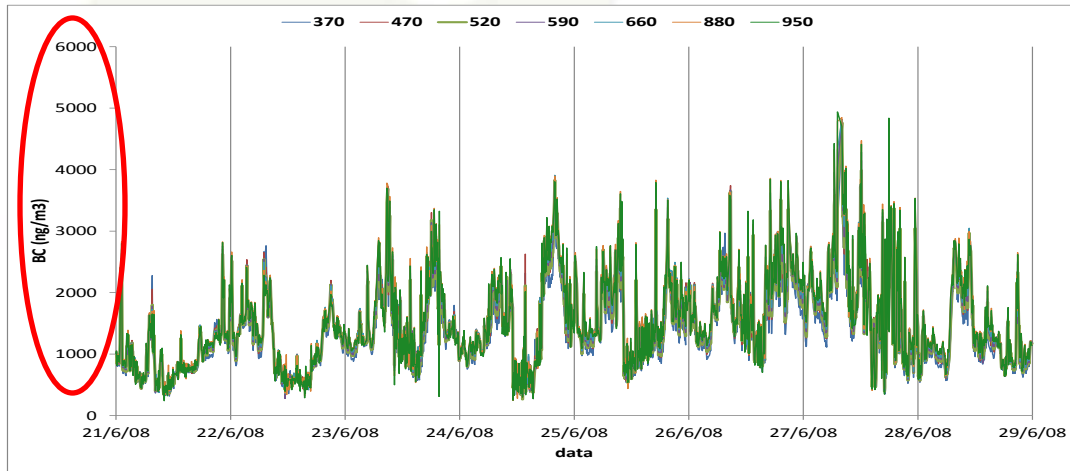
$\alpha > 1$ nel caso di presenza di OC (forte dipendenza spettrale del coefficiente di assorbimento)

β è coefficiente di torbidità di Ångström, parametro strettamente correlato al contenuto di particelle in aria

BC in sito di traffico I

IMAA-CNR (40.35° N, 15.41° E, 750 m a.s.l)

Andamento settimanale Giugno 2008



Valori di α mediati
su un'ora



Valore di $\langle \alpha \rangle \pm \text{err}_\alpha = 0.9 \pm 0.1$ tipico
di aerosol antropici (traffico, masse d'aria
continentali)

Piccola zona industriale
all'interno di un' ampia
zona rurale



Mappa di google

MISURE DI BC E STIMA DELLA SUA COMPONENTE ORGANICA IN VAL D'AGRI

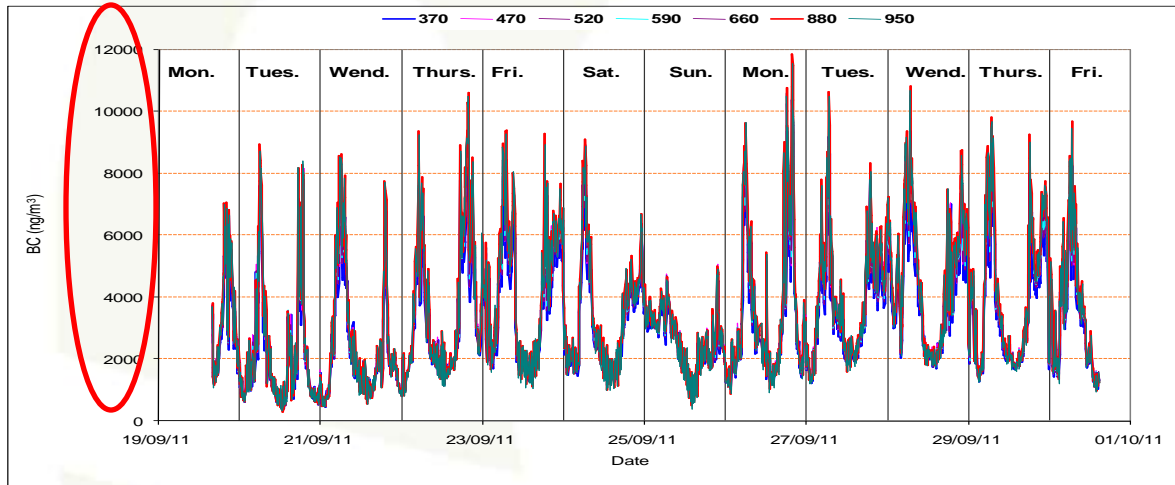
Mariarosaria Calvello

04 luglio 2013

BC in sito di traffico II

Piacenza, LEAP (45.03° N, 9.41° E, 67 m a.s.)
Laboratorio Energia e Ambiente Piacenza

Andamento settimanale Settembre 2011



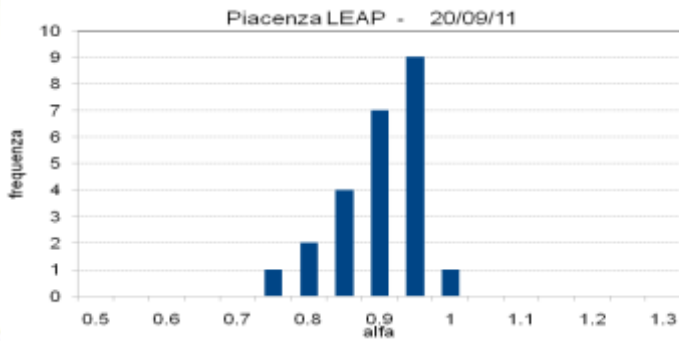
Progetto UPUPA
(Ultrafine Particles in
Urban Piacenza area)

Sito di traffico urbano

Gli andamenti delle
concentrazioni per le 7
lunghezze d'onda risultano
sovrapposti



Valore di α **0.9 ± 0.1** tipico di
aerosol antropici
(traffico, masse d'aria continentali)



MISURE DI BC E STIMA DELLA SUA COMPONENTE ORGANICA IN VAL D'AGRI

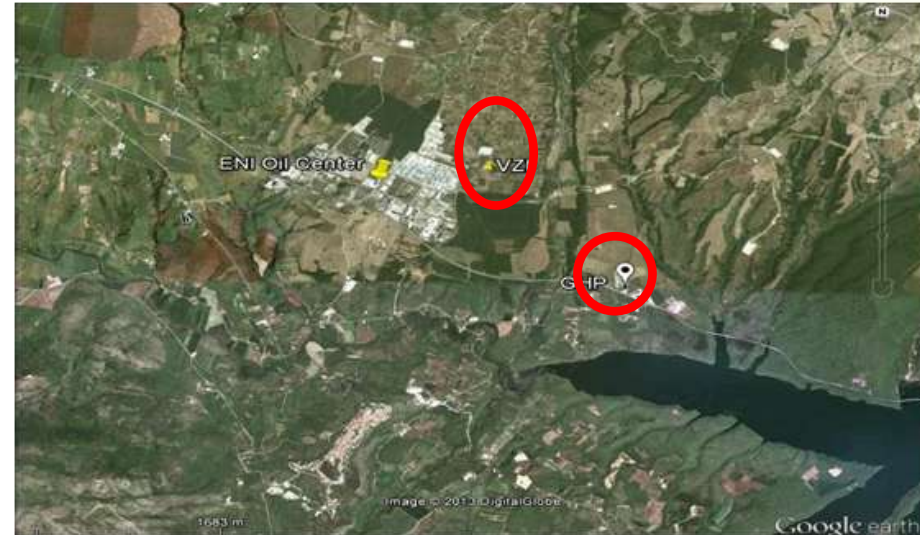
Mariarosaria Calvello

04 luglio 2013

Misure di BC e OC in Val d'Agri

Centro olio ENI Viggiano (40.33° N, 15.92° E, 582 m a.s.l)

Centro olio (COVA) dove si effettuano operazioni di pretrattamento del greggio: uno dei più grandi (180.000 m²) impianti di pretrattamento di idrocarburi localizzato in un'area antropizzata e a vocazione agricola



Mappa di google con indicati i punti di misura entrambi sottovento rispetto al COVA:

- 1) gennaio-maggio 2011 **Hotel Park Grumentum**
- 2) giugno 2011-oggi centralina **Viggiano Zona Industriale**

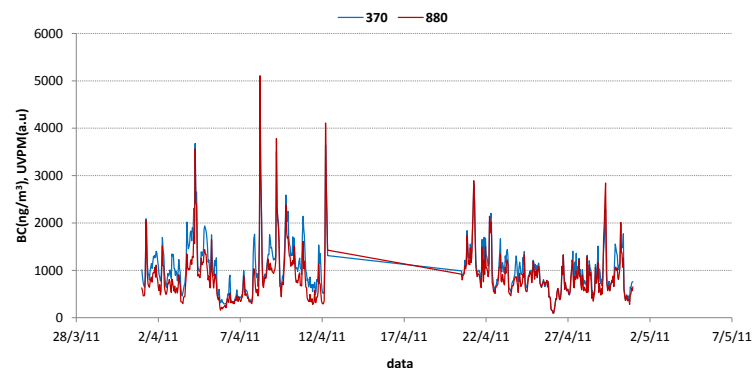
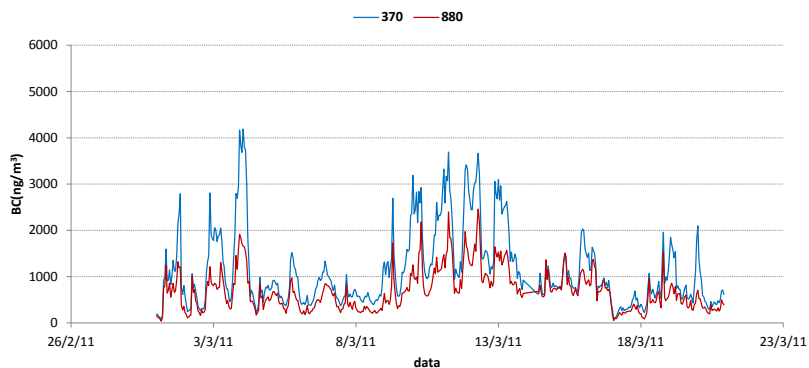
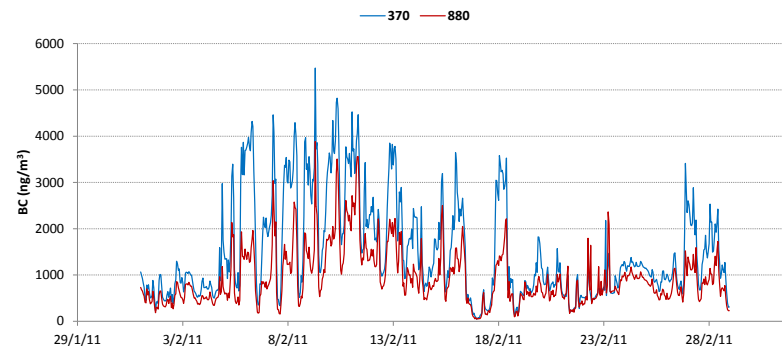
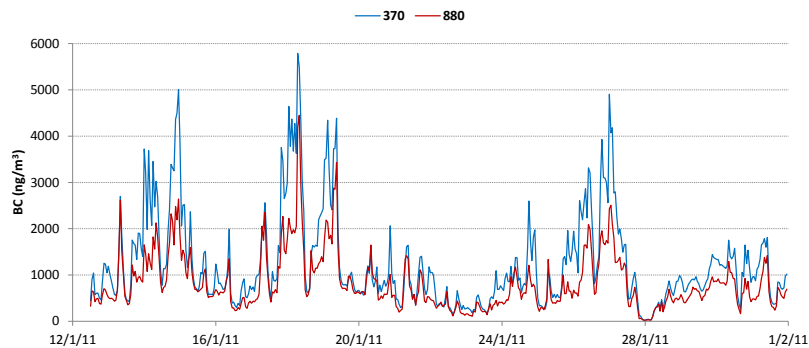
MISURE DI BC E STIMA DELLA SUA COMPONENTE ORGANICA IN VAL D'AGRI

Mariarosaria Calvello

04 luglio 2013

BC e OC in Val d'Agri: analisi dati

Valori medi orari



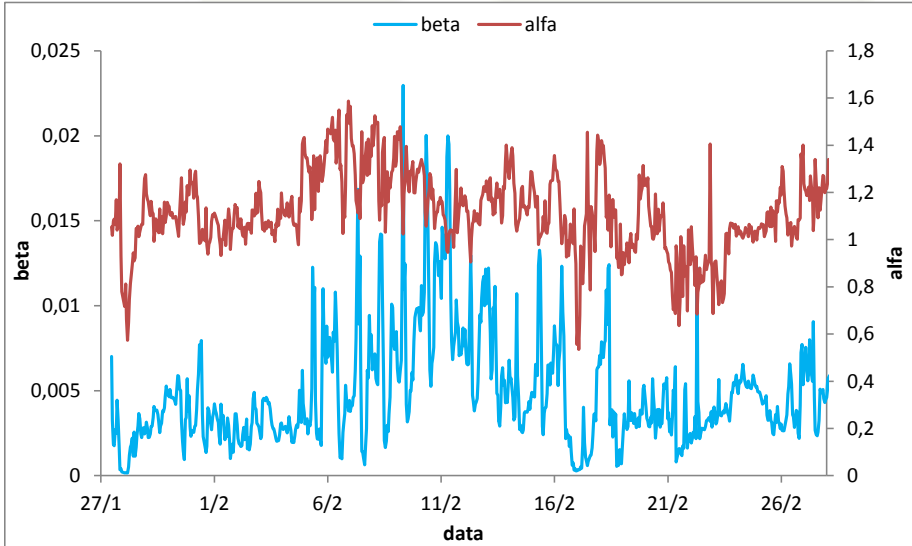
- Stima del contenuto di BC a 370 nm > stima del contenuto di BC a 880 nm: contributo extra all'assorbimento dovuto alla componente organica
- si perde andamento regolare attribuibile a traffico

MISURE DI BC E STIMA DELLA SUA COMPONENTE ORGANICA IN VAL D'AGRI

Mariarosaria Calvello

04 luglio 2013

BC e OC in Val d'Agri: evento



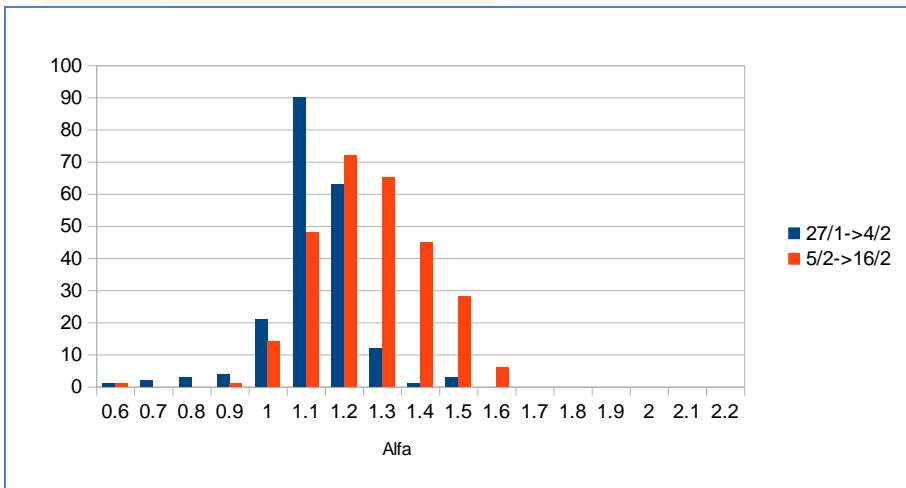
Periodo di intensa emissione

Andamenti temporali (27gen- 28 feb 2011) per i parametri α e β

Si riescono a seguire in tempo reale cambiamenti nella quantità (variazione di β) e nella tipologia di particelle carboniose (variazione di α)

Istogrammi per il parametro α :

- **In blu** per il periodo 27 gennaio- 4 febbraio
- **In rosso** per il periodo 5-16 febbraio (intensa emissione)

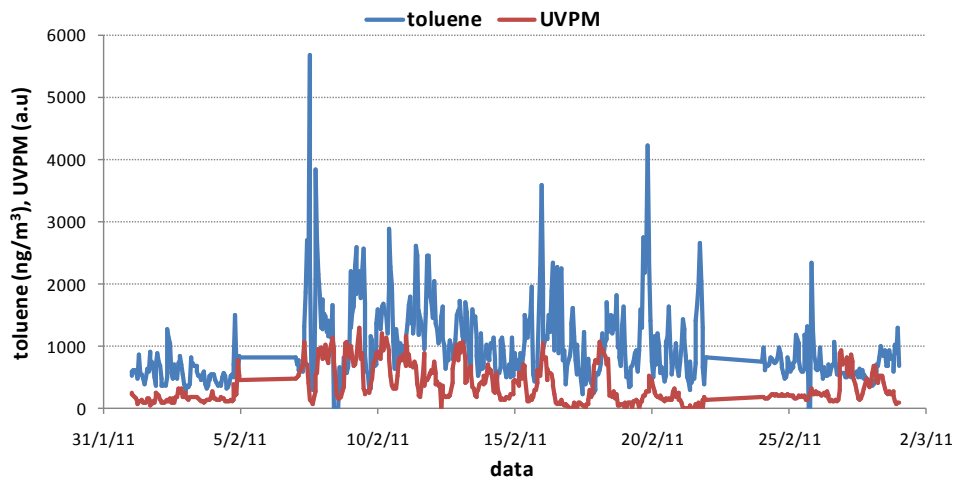


MISURE DI BC E STIMA DELLA SUA COMPONENTE ORGANICA IN VAL D'AGRI

Mariarosaria Calvello

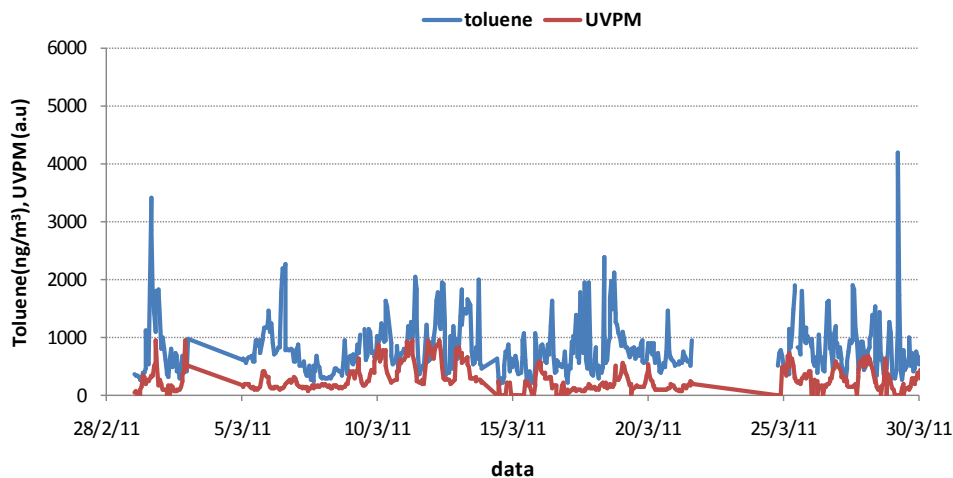
04 luglio 2013

BC e OC in Val d'Agri: esempio di confronto



Valori medi orari

Confronto tra andamento UVPM da etalometro e misure ARPAB di concentrazione di toluene ottenute presso la centralina di **Viggiano Zona Industriale**



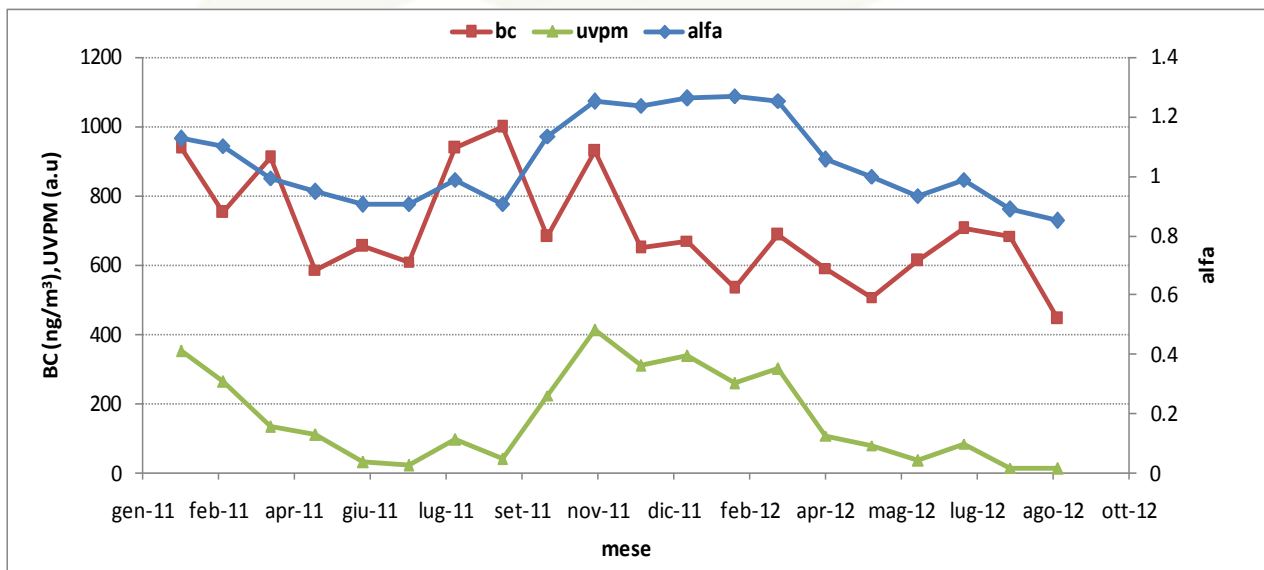
accordo verificato anche per altri COV: efficacia delle misure da etalometro nella stima della componente organica dell'aerosol carbonioso

MISURE DI BC E STIMA DELLA SUA COMPONENTE ORGANICA IN VAL D'AGRI

Mariarosaria Calvello

04 luglio 2013

BC e OC in Val d'Agri: database biennale I



BC ± err =
(780 ± 370) ng/m³
 Per il set di dati
 biennale 11-12

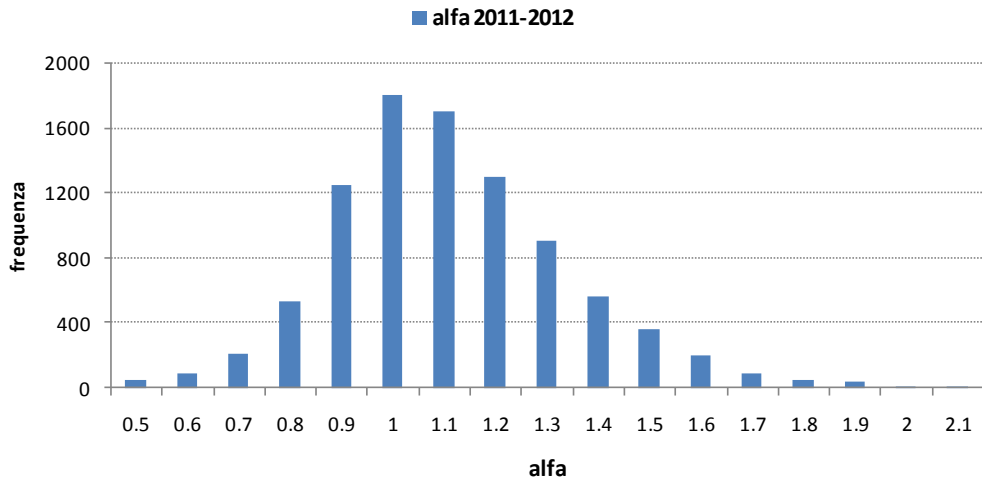
UVPM ± err =
(160 ± 130) a.u.
 Per il set di dati
 biennale 11-12

- Concentrazioni di BC maggiori in inverno
- Variazioni stagionali più evidenti per l'UVPM e per il parametro α con valori più alti in inverno

BC ± err = (1300 ± 770) ng/m³
 Tito Scalo set di dati 2008-2010

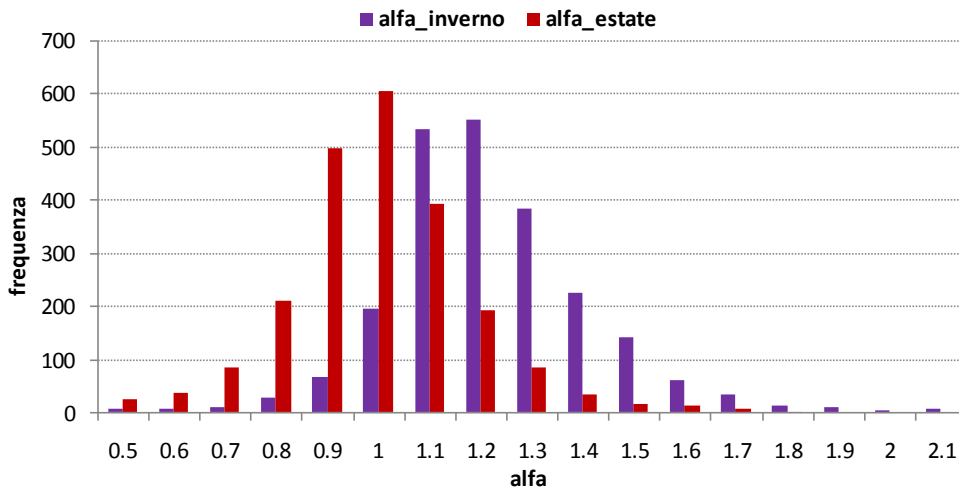
| Val d' Agri | BC (ng/m ³) ± Dev.st | UVPM (a.u.) ± Dev.st |
|-------------------|----------------------------------|----------------------|
| Inverno (dic-mar) | 930 ± 600 | 280 ± 72 |
| Estate (giu-set) | 710 ± 180 | 41 ± 32 |

BC e OC in Val d'Agri: database biennale II



$\langle \alpha \rangle \pm \text{err}_\alpha = 1.0 \pm 0.1$
Per il set di dati biennale 2011-2012

$\langle \alpha \rangle \pm \text{err}_\alpha = 1.19 \pm 0.08$
Per il set di dati invernale 2011-2012



$\langle \alpha \rangle \pm \text{err}_\alpha = 0.92 \pm 0.05$
Per il set di dati estivo 2011-2012



Componente organica ha un peso maggiore in inverno

MISURE DI BC E STIMA DELLA SUA COMPONENTE ORGANICA IN VAL D'AGRI

Mariarosaria Calvello

04 luglio 2013

Conclusioni

- Si sono effettuate e sono tutt'ora in corso misure sistematiche di concentrazioni di BC nell'intorno del COVA e si è ottenuta una stima della componente organica OC dell'aerosol carbonioso
- Dall'analisi dei dati si sono ottenuti i seguenti risultati:
 - la stima del contenuto di BC a 370 nm risulta sempre maggiore di quella a 880 nm sebbene ciò sia più evidente nei mesi invernali
 - Si perde l'andamento tipico del traffico con due picchi nel corso della giornata e una diminuzione della concentrazione in corrispondenza del fine settimana
 - Negli andamenti dei valori orari di concentrazione a 370 nm e 880 nm si evidenziano dei periodi di durata differente, caratterizzati da un aumento delle concentrazioni
 - Da un confronto con i dati ARPAB di concentrazioni di COV(metanici e non metanici) provenienti dalle reti di monitoraggio presenti nell'area emerge un accordo per gli andamenti nel tempo delle concentrazioni in coincidenza di eventi di intensa emissione: ciò evidenzia l'efficacia delle misure da etalometro nell'identificare almeno qualitativamente la componente organica dell'aerosol carbonioso

Risultati scientifici prodotti dall'attività di ricerca

G. Pavese, M. Calvello, F. Esposito, "Black carbon and Organic components in the atmosphere of Southern Italy: comparing emissions from different sources and production processes of carbonaceous particles", *Aerosol and air quality research*, 12, 1146-1156, 2012

M. Calvello, F. Esposito, G. Pavese, M. Lovallo and L. Mangiamiele, "Organic carbon detection in crude-oil plant emissions in South Italy", *Abstracts of EAC (European Aerosol Conference), Granada, 2-7 September 2012*

Aerosol and Air Quality Research, 12: 1146–1156, 2012
Copyright © Taiwan Association for Aerosol Research
ISSN: 1540-3534 print / 2071-1409 online
doi: 10.4209/aaqr.2011.12.0236



Black Carbon and Organic Components in the Atmosphere of Southern Italy: Comparing Emissions from Different Sources and Production Processes of Carbonaceous Particles

Giulia Pavese¹, Mariarosaria Calvello¹, Francesco Esposito^{2*}

¹IMAA-National Council of Research, Tito Scalo, PZ 85050, Italy
²DIFA-Università della Basilicata, Potenza, PZ 85100, Italy

ABSTRACT

Initial measurements of black carbon (BC) content at both 880 and 370 nm, obtained in two sites in southern Italy by an aethalometer, have been analyzed. The sites are located in the same region (Basilicata), but are affected by different emission sources. In one case the main source of BC is related to vehicular traffic from a nearby freeway. Data were collected, although not continuously, during 2008, 2009 and 2010. In the second case, a fresh crude-oil pre-treatment plant continuously burns petroleum-derived products, thus contributing to emissions of both carbonaceous matter and its organic component. The corresponding data-set was collected in the period January–April 2011. At the first site, two daily peaks were found for the BC content, typical of vehicles emissions, with maximum values ranging from 2000 ng/m³ to 4700 ng/m³ found during weekdays. This behavior disappears at the weekend or when polluted air-masses from south-east Europe are transported over the measurement site. At the second site, two daily peaks were never found, suggesting that crude oil chemical processes were the main source of the emissions. In this case, the maximum BC values ranged between 1000–3000 ng/m³, depending on the processes occurring at the fresh crude-oil pre-treatment plant. Moreover, the estimated level of BC at 370 nm was higher than that of BC at 880 nm in all months, except for April, indicating a clear organic component in atmospheric aerosols. Finally, based on a best-fit procedure applied to the seven wavelengths' absorption coefficients, aerosols with different spectroscopic properties have been detected at these two sites.

Keywords: Black carbon; Organic fraction; Aethalometer; Atmospheric aerosol.

Organic Carbon detection in crude-oil plant emissions in South Italy

M. Calvello¹, F. Esposito¹, G. Pavese¹, M. Lovallo¹, L. Mangiamiele¹

¹DIFA-Università della Basilicata, C. da Macchan Romana, 85100, Potenza, Italy

²CNR-IMAA, C. da S. Loja, 85050, Tito Scalo (PZ), Italy

³ARPAB, Via della Frisca C/D, 85100 Potenza, Italy

Keywords: Carbonaceous aerosol, Black carbon, organic carbon.

Presenting author email: calvello@imaa.cnr.it

The possibility to evaluate Organic Carbon (OC) presence in carbonaceous aerosol by a 7-wavelengths Aethalometer has been tested in a site with intensive extraction activities of crude oil in South Italy (Agri Valley, 40.31°N, 15.92°E, 562 m a.s.l.).

In the measurements site a crude oil pre-treatment plant is present and the area is characterized by continuous and controlled smokes emissions.

In-situ measurements of Black Carbon (BC) content have been continuously carried out by a Magee AE31 aethalometer (7 wavelengths from 370 to 950 nm) from January to April 2011. Usually, when dealing with aethalometer data, the difference between BC computed at 370 nm and BC computed at 880 nm is used to detect the presence of organic compounds (Hansen, 2005). For all data collected in Agri Valley a prevailing 370-UV component was found indicating the presence of organic compounds among carbonaceous absorbing particles. An example is shown in Figure 1.

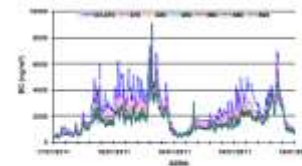


Figure 1. Temporal variation of BC content at Agri Valley near the oil plant as estimated at the 7 wavelengths for the period January 17th-19th 2011.

together with that of benzene concentration as measured by ARPAB (Basilicata region environmental protection agency).

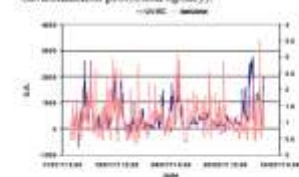


Figure 2. Time dependence of the difference between 370-UV component and 880-BC as estimated by Magee Aethalometer and of benzene concentration as measured by ARPAB.

As it is possible to see, a good agreement is found showing the goodness of Aethalometer data to qualitatively determine OC presence.

It must be pointed out, anyway, that the attenuation at 370 nm as measured by the Aethalometer cannot give a quantitative estimate of OC content. Moreover, if Brown Carbon (BrC) is one of the particulate component, the standard Magee algorithm, based on the hypothesis of a mass absorption coefficient inversely proportional to the wavelength, can give wrong information on OC detection. Thus a novel algorithm has been tested on Agri valley BC content data to improve the standard Magee algorithm. This new algorithm is able to verify the carbonaceous particles spectral absorption behavior thus distinguishing between BC and BrC and to better detect OC component (Esposito et al., 2012).

MISURE DI BC E STIMA DELLA SUA COMPONENTE ORGANICA IN VAL D'AGRI

Mariarosaria Calvello

04 luglio 2013

Grazie per la cortese attenzione

Mariarosaria Calvello



REGIONE BASILICATA



Osservatorio Ambientale
"Val d'Agri"