

Convegno: *Le emissioni dalla combustione della legna in piccoli impianti domestici e la qualità dell'aria*, 23 maggio 2011, Regione Lombardia



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
DIPARTIMENTO DI CHIMICA INORGANICA,
METALORGANICA E ANALITICA

Metodologie per l'individuazione dei traccianti della legna nel particolato atmosferico

P. Fermo
(paola.fermo@unimi.it)

Combustione delle biomasse come sorgente di particolato fine :
impatto su qualità dell'aria, salute e cambiamenti climatici

A livello europeo il PM da wood burning rappresenta il 20-30% del PM2.5

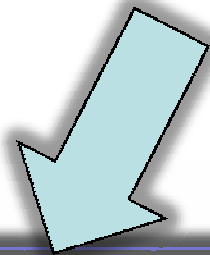
Inverno: combustione della legna negli impianti di riscaldamento

Estate: combustione di sterpaglie

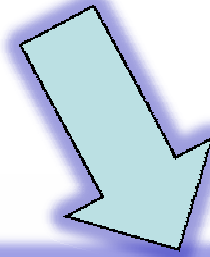
Ad oggi un metodo standardizzato per valutare il contributo della combustione della legna al PM non esiste



1. Macro-tracer method



Misura di levoglucosano



Misura del radiocarbonio

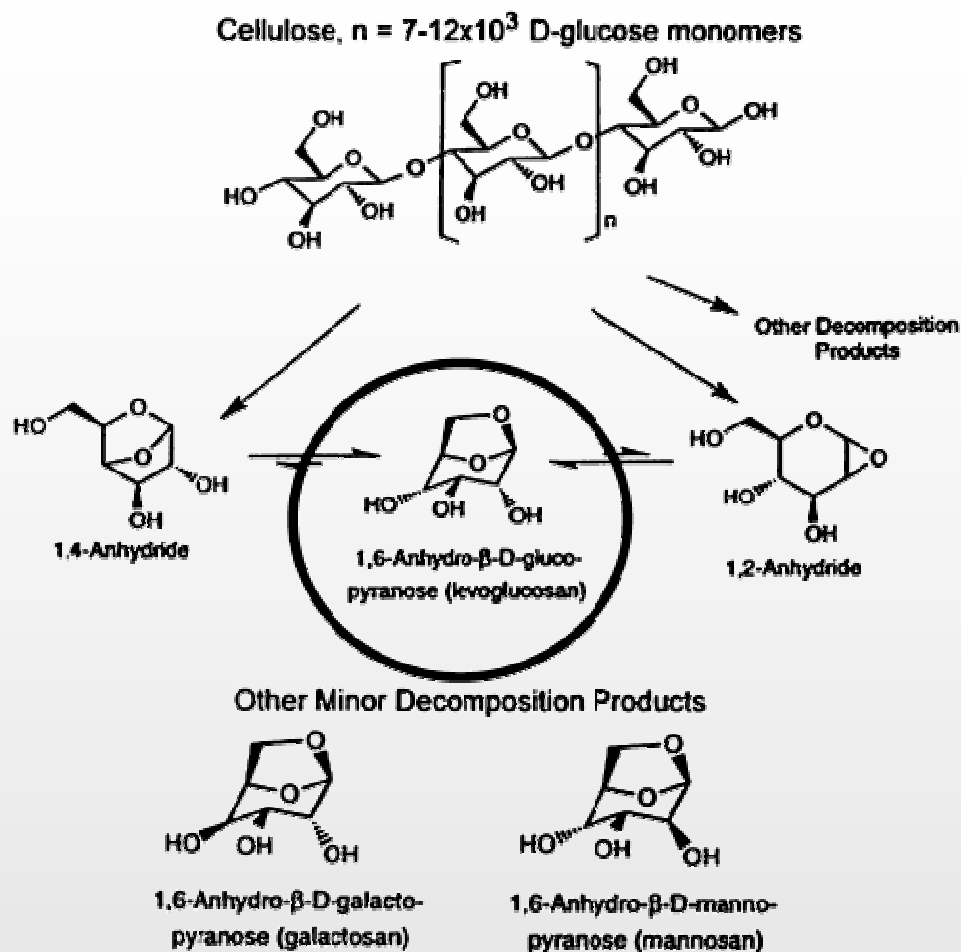
2. Modelli recettore (Factor Analysis e Chemical Mass Balance)



1. Macro-tracer method (attraverso la quantificazione del levoglucosano)

➤ Un tracciante per la combustione di biomassa

Levoglucosano: marker per la quantificazione della sorgente *bb*



marker biogenico univoco per la combustione della biomassa, ed in particolare della legna, in quanto:

è emesso esclusivamente durante i processi di pirolisi della cellulosa a $T > 300^\circ \text{C}$;

è rilevato in alte concentrazioni nel particolato fine che proviene dalla combustione di materiali organici come vegetazione e legna;

è stabile in atmosfera.

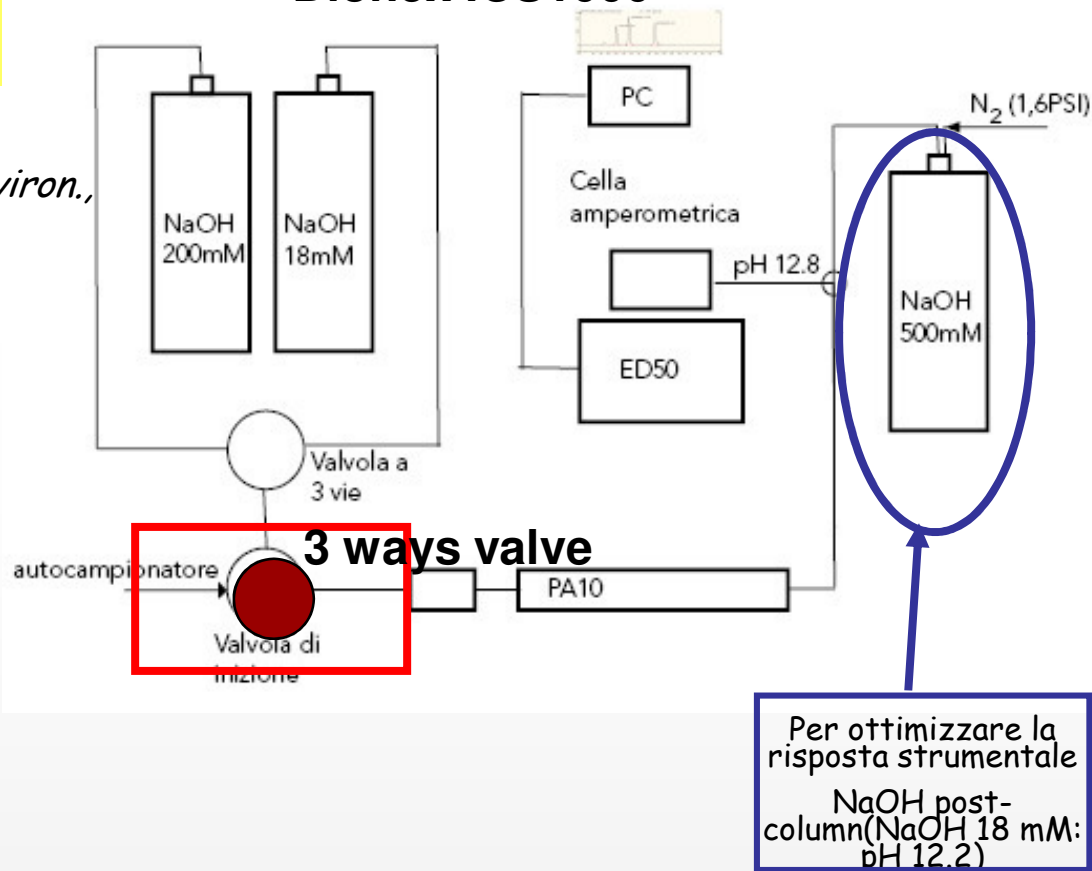
HPAEC-PAD

✓ Metodica molto recente
Engling G., et al. (2006). Atmos. Environ., 40, 5299-5311

✓ *Vantaggio: la preparazione del campione è minima*

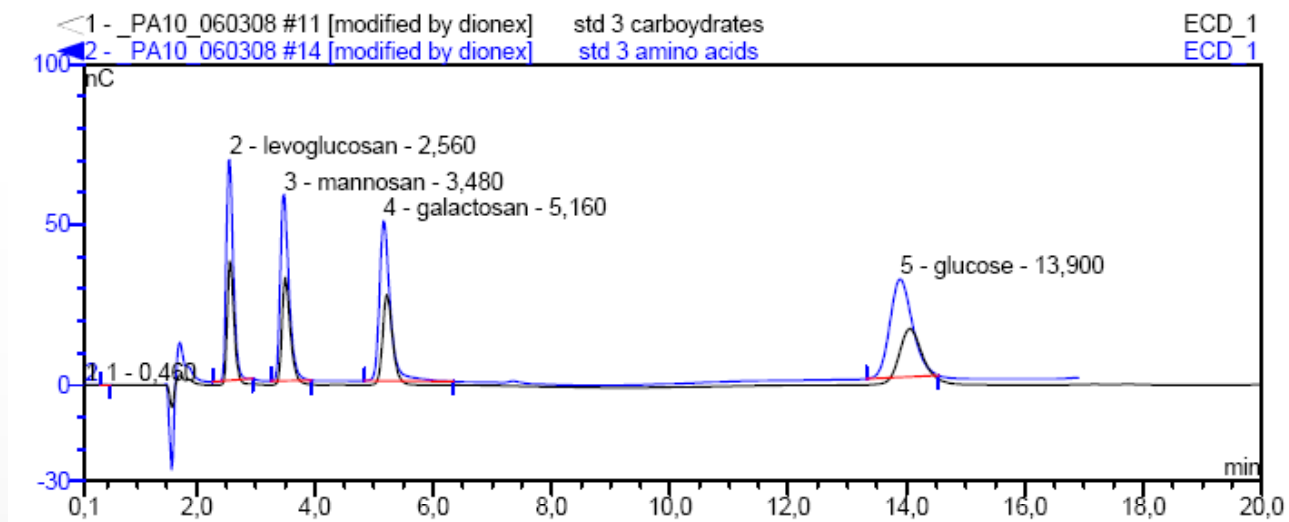
✓ *Estrazione acquosa dei filtri; separazione su colonna a scambio anionico senza bisogno di derivatizzazione*

Dionex ICS1000



➤ **set-up utilizzato presso i nostri laboratori**

separazione isocratica :
30 min NaOH 18mM analisi
15 min NaOH 200mM rigenerazione
15' NaOH 18mM equilibrio



	Levoglucosan	Mannosan	Galactosan
LOD ($\mu\text{g/mL}$)	0.002	0.001	0.001
LOD ($\mu\text{g/m}^3$) ^a	0.004	0.003	0.003
LOD ($\mu\text{g/m}^3$) ^b	0.002	0.001	0.001

^a air flow = 1 m³/h

^b air flow = 2.3 m³/h

GC-MS

Protocollo ampiamente sviluppato in letteratura

Pashynska V. et al. (2002) J. Mass. Spectrom; 37: 1249

Extraction

1

3 times (each time for 30 min) with 20 mL of dichloromethane/ methanol 80:20 v/v under ultrasonic agitation (an area of 1.5 cm² sample filter analyzed)

Reduction of the extract

2

The combined extracts are dried under nitrogen and than dissolved in 200 µL of dichloromethane/ methanol (50:50 v/v)

Derivatization

3

Part of this solution is dried and transferred to a vial where 40 µL of a mixture containing MSTFA, Py +1% TMCS are added; the reaction is carried out at 70°C for 1h.

An internal standard was used for recovery calculation (methyl-D-xylanopyranoside)

Derivatizzazione: step critico!!!



❖ Analisi GC-MS: quale tipo di legno??

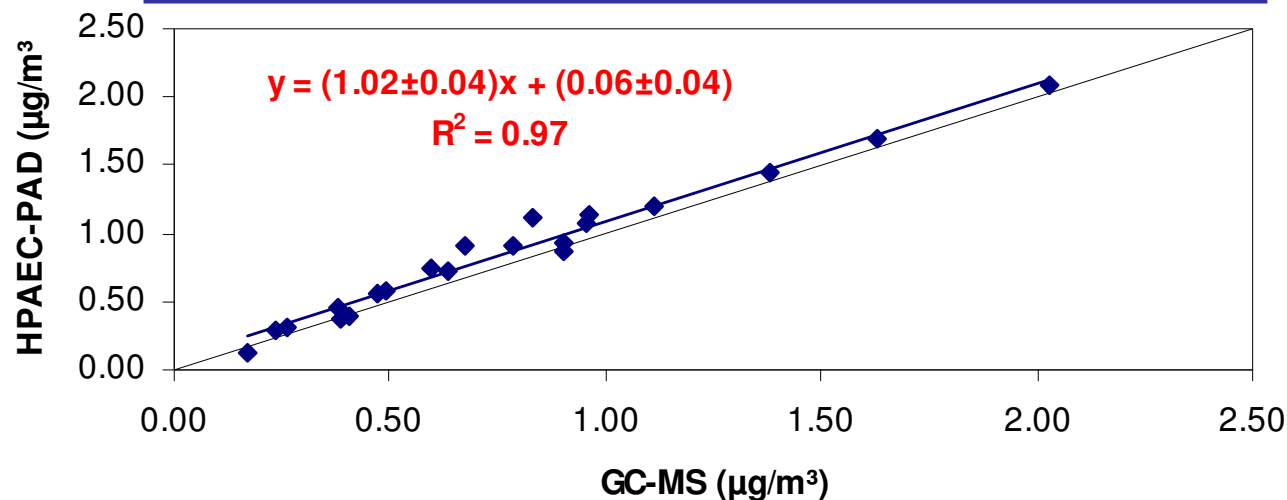
compound	hardwoods					softwoods		notes
	Yellow Poplar	White Ash	Sweet-gum	Mockernut	Hickory	Loblolly Pine	Slash Pine	
Resin Acids								
deisopropyldehydroabiatic acid	-	-	-	-	-	0.302	0.105	<i>b,d</i>
16,17-bisnordehydroabiatic acid	-	-	-	-	-	0.067	0.051	<i>b,d</i>
16-nordehydroabiatic acid	-	-	-	-	-	0.103	0.057	<i>b,d</i>
secodehydroabiatic acids	-	-	-	-	-	0.519	0.150	<i>b,d</i>
pimaric acid	-	-	-	-	-	2.520	1.365	<i>a,d</i>
sandaracopimaric acid	-	-	-	-	-	0.464	0.526	<i>b,d</i>
dehydroabiatic acid	+	+	+	+	+	12.329	6.617	<i>a,d</i>
8,15-pimaradien-18-oic acid	-	-	-	-	-	0.141	0.581	<i>b,d</i>
isopimaric acid	-	-	-	-	-	0.621	5.818	<i>a,d</i>
levopimaric acid	-	-	-	-	-	0.682	0.083	<i>b,d</i>
abiatic acid	-	-	-	-	-	29.129	2.643	<i>a,d</i>

Marker tipici di alcuni tipi di piante

Phytosteroids				
stigmasterol	1.525	0.687	-	0.569
β -sitosterol	2.153	4.256	1.339	3.806
stigmast-4-en-3-one (sitostenone)	0.162	0.090	0.021	0.508
stigmasta-3,5-dien-7-one	0.338	0.191	0.128	0.486
stigmasta-4,6-dien-3-one	0.182	-	-	0.240
stigmastan-3-ol	0.132	0.170	0.172	0.176
stigmastan-3-one	0.086	-	0.026	0.168



GC-MS / HPAEC-PAD



Recovery* %

HPAEC/PAD
98.7% \pm 70% (n=6)

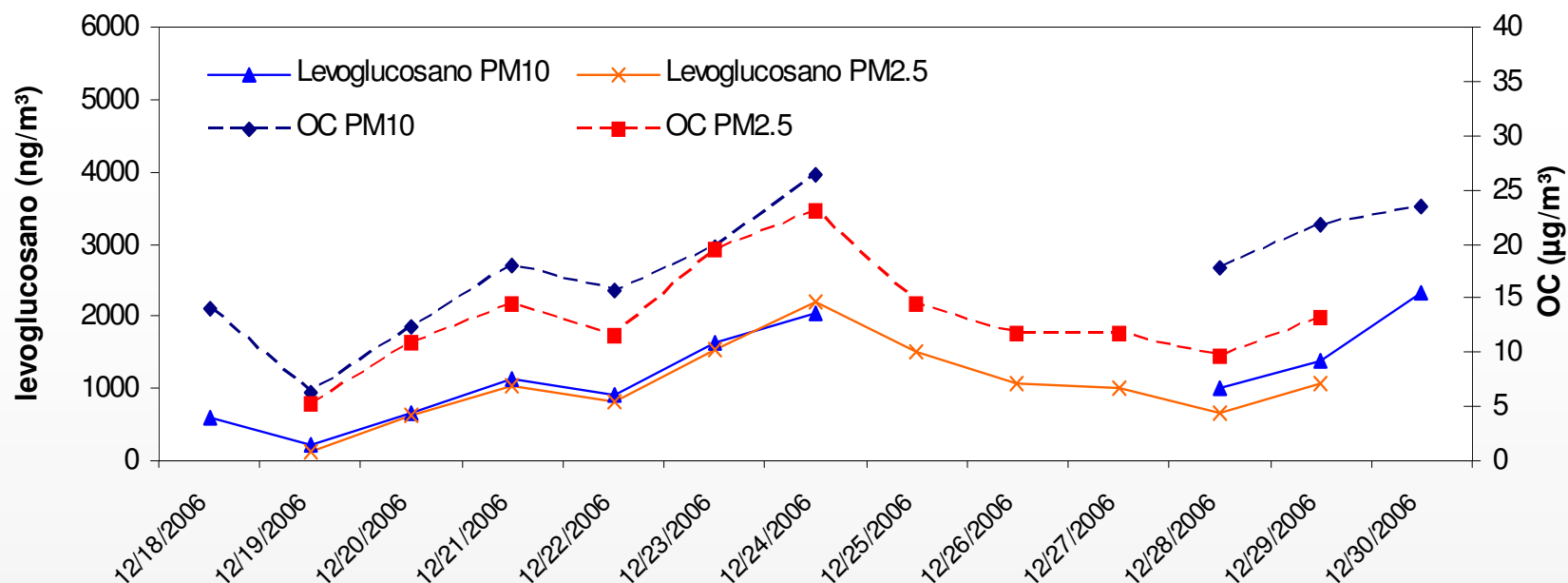
GC/MS
101.7% \pm 5.1% (n=6)

* Calculated on extraction experiments spiking a levoglucosan solution of known concentration on the filter submitted to the same procedure followed for the samples

Riproducibilità: inferiore al 5%



Levoglucosano PM10 - PM2.5



Il levoglucosano è contenuto nella frazione fine del particolato

$$\left(\frac{PM_{2.5}}{PM_{10}} \right)_{\text{levoglucosano}} = 0.85 \pm 0.16$$

$$\left(\frac{PM_{2.5}}{PM_{10}} \right)_{OC} = 0.78 \pm 0.15$$

Levoglucosano e componenti carboniose variano molto a seconda:

- del tipo di legno



- della **tipologia dell'impianto**
(caminetto aperto,
chiuso, stufa tradizionale, ecc.)



- le **condizioni** (velocità di
combustione, contenuto di
umidità, diluizione)

È fondamentale stimare correttamente i fattori di emissione da utilizzare per una dato territorio

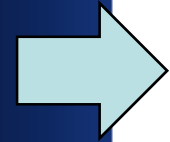
$$PM : Levo_{PM} = PM_{WB} : Levo_{wb}$$

È necessario partire dalla stima dei fattori di emissione disponibili per i differenti tipi di legno utilizzati:

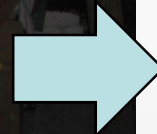
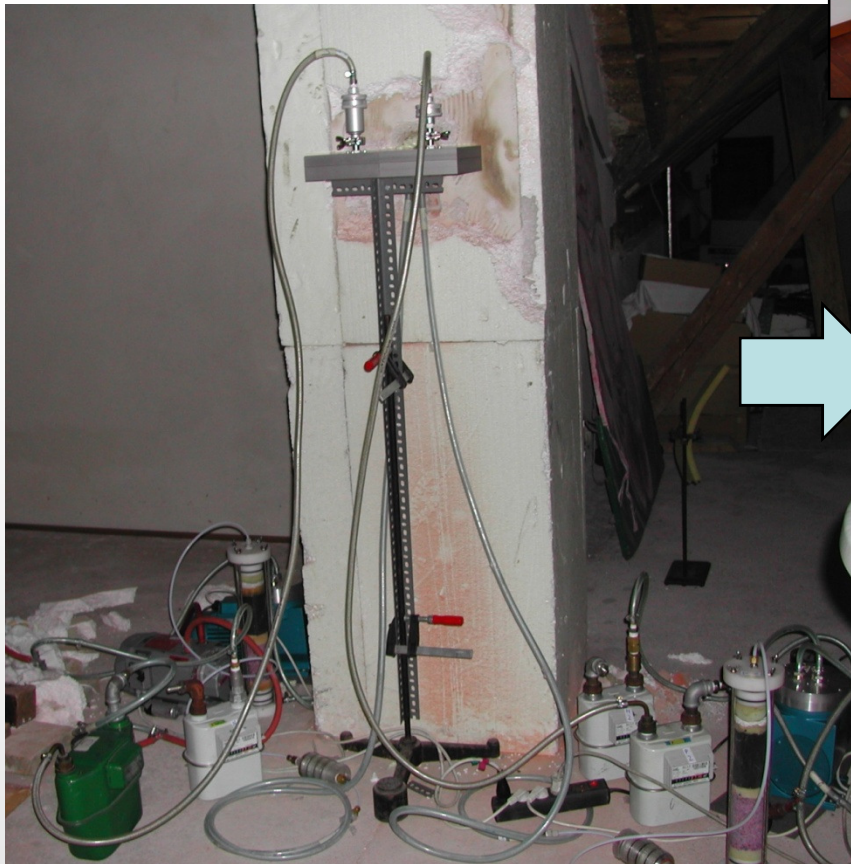
$$PM_{wb} = \frac{levo}{(levo) / PM_{le}}$$

$$Q_{wb} = \frac{levo}{(levo) / Q_{le}}$$

$$E_{wb} = \frac{Q_{wb}}{(Q_{wb}) / E_{le}}$$



La stima dei fattori di emissione **può essere effettuata sperimentalmente** utilizzando le tipologie di legno e gli impianti di combustioni utilizzati sul territorio



È possibile ricorrere **alle denunce di taglio** e individuati i tipi di legna utilizzare i fattori di emissione **disponibili in letteratura per quei tipi di legno**

In Lombardia solo per 1/3 delle specie denunciate sono disponibili i fattori di emissione in letteratura

Si è deciso di utilizzare questi fattori poiché non variano molto dai valori riportati in letteratura

		Levo/PM ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	Levo-C/OC ($\mu\text{g}/\text{mg}$)	Levo/Manno (w/w)	OC/EC (w/w)
only species from the Lombardy survey	<i>nr. data</i>	9	9	9	9
	<i>average</i>	103	78	9.2	10.0
	<i>min</i>	30	23	3.6	0.6
	<i>max</i>	224	147	20	34
	<i>median</i>	107	63	5.8	3.3
	<i>25° percentile</i>	41	44	3.9	2.6
	<i>75° percentile</i>	133	89	7.9	10.0
all data from the literature	<i>nr. data</i>	62	74	68	62
	<i>average</i>	113	100	13.7	14.0
	<i>min</i>	8.0	4.4	2.4	0.6
	<i>max</i>	318	299	84	69
	<i>median</i>	108	88	6.6	5.5
	<i>25° percentile</i>	61	43	4.5	2.6
	<i>75° percentile</i>	142	113	20	21

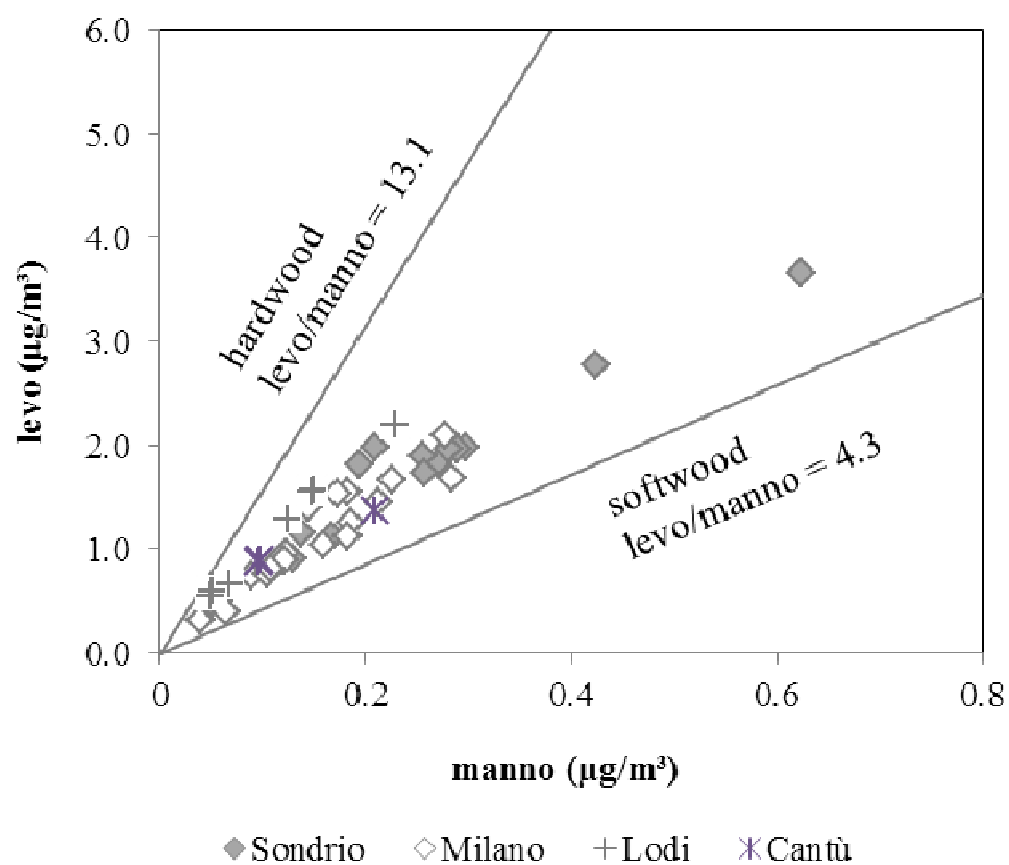


Site	Season Year	Size fraction	Methodology	PM _{WB} (%)	OC _{WB} (%)	EC _{WB} (%)	Ref.
Italy	Winter 2005	PM10	macro-tracer	5.4-14.9	20.4-37.7	9.3-16.7	this work
	Winter 2006	PM10	macro-tracer	14.5-21.5	34.4-45.7	12.4- 22.3	this work
	Winter 2007	PM10	macro-tracer	7.5-22.0	23.4-48.0	9.5-23.0	this work
Switzerland	Winter 2003	PM 10	¹⁴ C, macro- tracer		41±7	25±3	Szidat et al., (2006)
Austria	Winter 2004	PM 10	Macro-tracer	5.1 - 13	18.0 – 37.7		Caseiro et al., (2009)
France	Winter 2004	PM 2.5	Aethalometer		46 (*)		Favez et al., (2009)
			CMB		68 (**)		
	Winter 2008	PM 2.5	Aethalometer AMS-PMF		61 (**) 37 (**)	20 20	Favez et., (2010)
Germany	Winter 2005	PM 10	Macro-tracer	59±41			Bari et al., (2010)
Belgium	Winter 1998	PM 1	Macro-tracer		35		Zdràhal et al., (2002)
Norway	Winter 2002	PM 10	Macro-tracer	17.5 - 28			Yttri et al., (2005)
	Winter 2006	PM 1	PMF		41±15		Saarikosky et al., (2008)
Sweden	Winter 2004	PM 10	¹⁴ C, macro- tracer		10	29	Szidat et al., (2009)

Stima hardwood /softwood:

Hard wood (es. faggio; angiosperme) : Levo/Manno= 14-15

Soft wood (es. abete): Levo/Manno= 3.6-3.9



Sondrio: 7

Mantova: 13.6

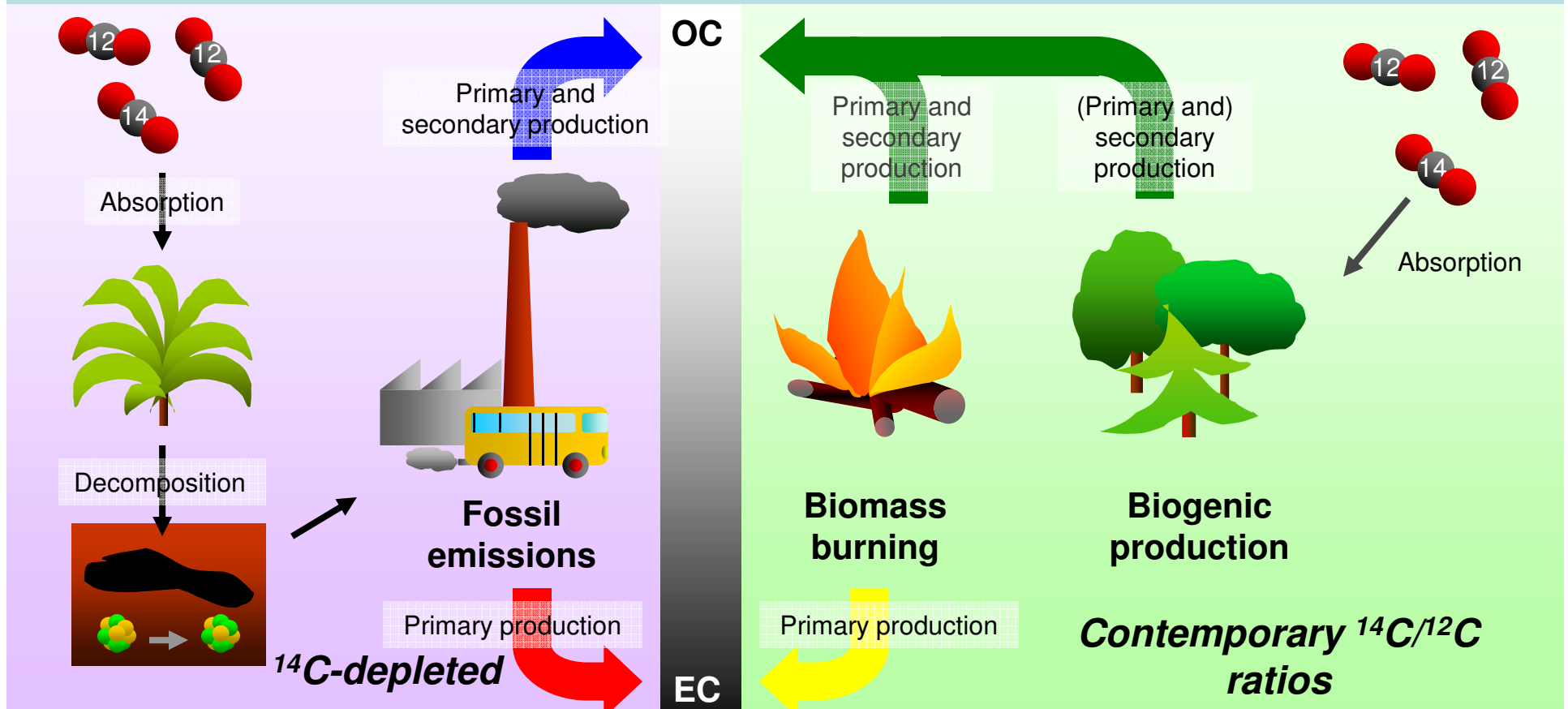
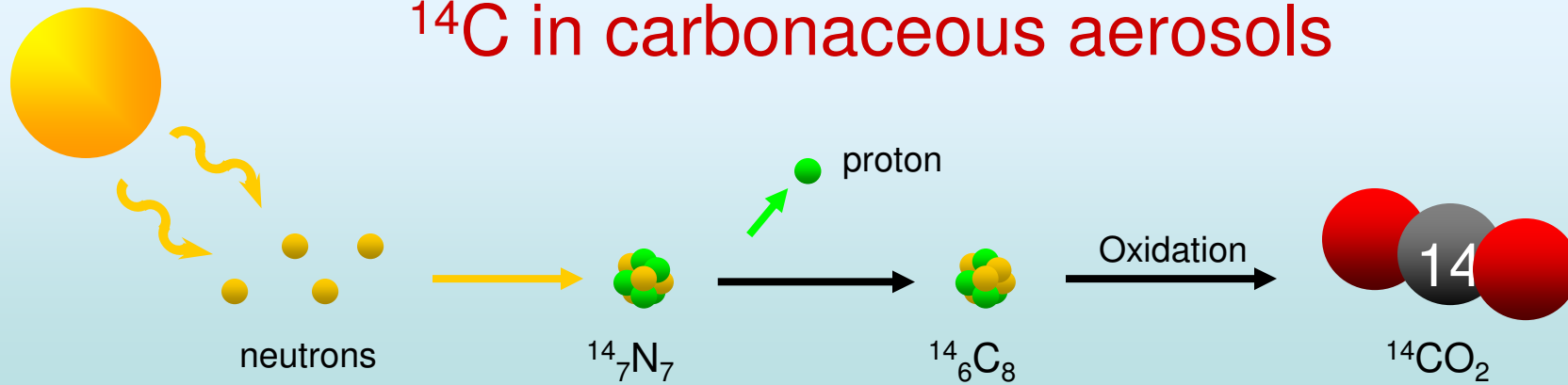
Lodi: 10

Il tipo di legna bruciata in ciascun sito è lo stesso (buona correlazione tra i dati); varia però da sito a sito



1. Macro-tracer method (attraverso la quantificazione del radiocarbonio)

^{14}C in carbonaceous aerosols



OC and EC separation for ^{14}C analyses N. Perron, S. Szidat et al., Laboratory of Atmospheric Chemistry, Paul Scherrer Institute, Villigen, Switzerland,

Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ^{14}C

Sönke Szidat,¹ Theo M. Jenk,^{1,2} Hans-Arno Synal,³ Markus Kalberer,⁴ Lukas Wacker,⁵
Irka Hajdas,⁵ Anne Kasper-Giebl,⁶ and Urs Baltensperger²

$$f_m = \frac{[^{14}\text{C}/^{12}\text{C}]_{\text{sample}}}{[^{14}\text{C}/^{12}\text{C}]_{\text{before 1950}}}$$

$$f_{\text{M,fossil}} = 0.$$

$$f_{\text{M,biogenic}} = 1.072 \pm 0.015.$$

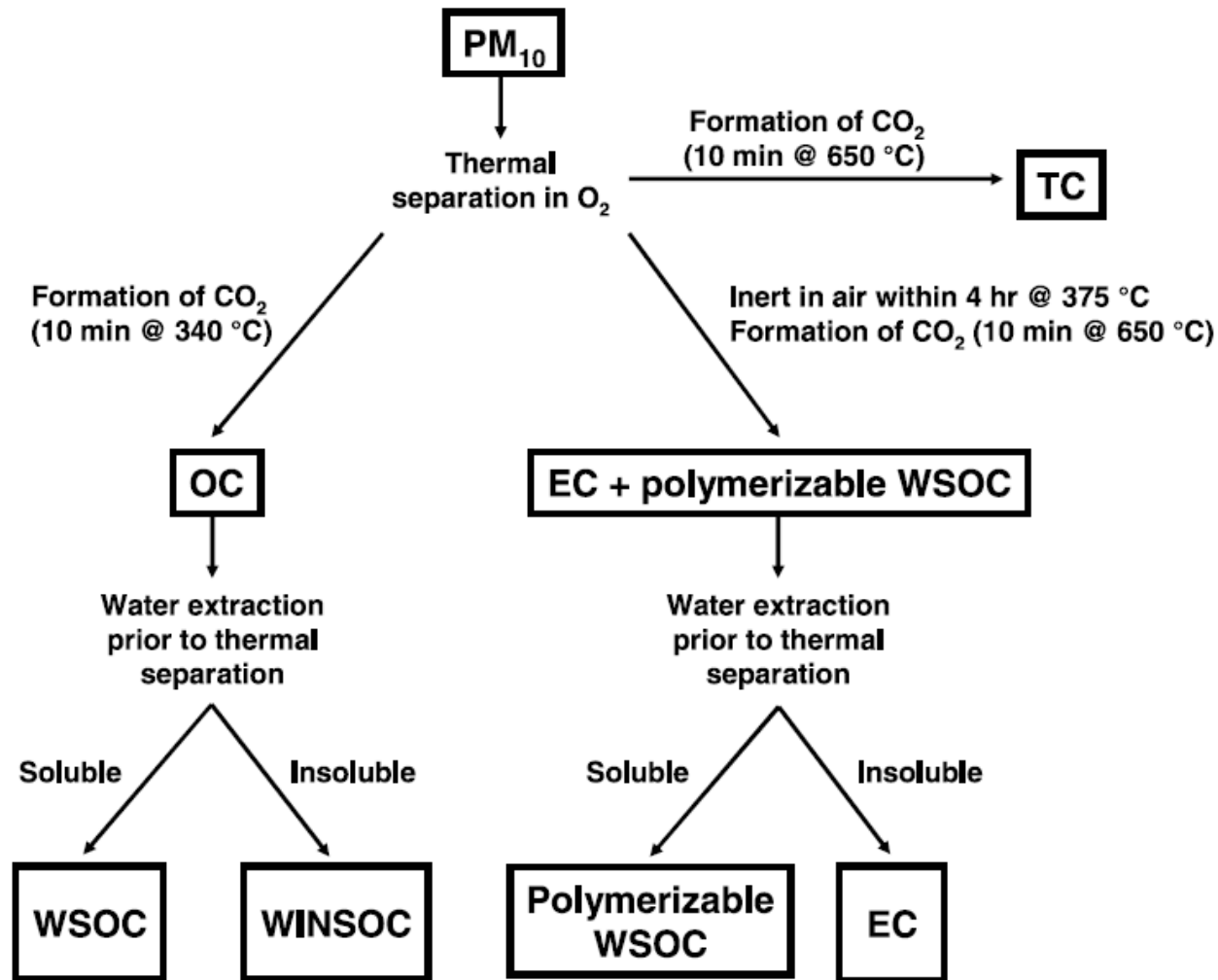
$$f_{\text{M,bb}} = 1.24 \pm 0.05$$

$$\text{EC}_{\text{bb}} = \text{EC}_{\text{tot}} \cdot \frac{f_{\text{M}}(\text{EC})}{f_{\text{M,bb}}}$$

$$\text{EC}_{\text{fossil}} = \text{EC}_{\text{tot}} - \text{EC}_{\text{bb}}$$

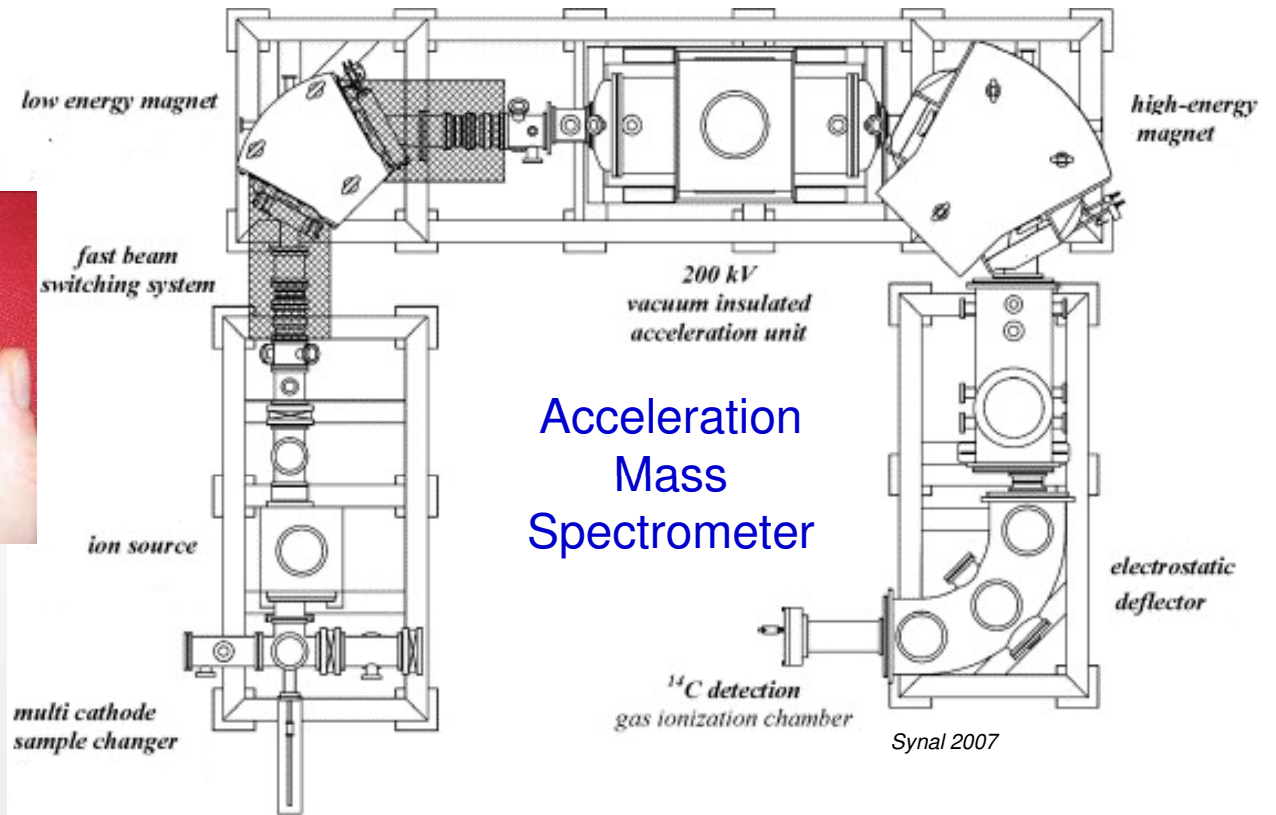
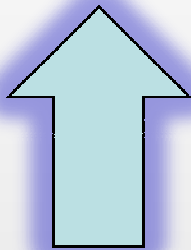
$$\text{OC}_{\text{bb}} = \frac{\text{EC}_{\text{bb}}}{\left(\text{EC}/\text{OC}\right)_{\text{ER,bb}}} = \frac{\text{EC}_{\text{tot}}}{\left(\text{EC}/\text{OC}\right)_{\text{ER,bb}}} \cdot \frac{f_{\text{M}}(\text{EC})}{f_{\text{M,bb}}}$$

Metodo di preparazione del campione:



analisi di ^{14}C attraverso la tecnica AMS

CO_2 sample



OC ed EC vengono separati termicamente, la CO_2 liquefatta e in seguito grafitizzata

Accordo tra i due approcci basi sulla misurara del radiocarbonio o del levoglucosano:

Sample	OC _{bb} (From EC _{bb}), μg m ⁻³	OC _{bb,lev} (From Levoglucosan), μg m ⁻³
16–21 August 2002	0.5 ± 0.2	0.6 ± 0.3
21–26 August 2002	0.2 ± 0.1	0.3 ± 0.2
Summer average	0.3 ± 0.1 ^a	0.4 ± 0.2 ^a
19–21 February 2003	6.7 ± 3.0 ^b	3.3 ± 1.9 ^b
21–23 February 2003	7.1 ± 3.2 ^b	4.7 ± 2.8 ^b
Winter average	6.9 ± 3.1 ^a	3.7 ± 2.2 ^a
6–11 March 2003	0.9 ± 0.4	1.3 ± 0.7
21–26 March 2003	1.5 ± 0.6	1.6 ± 1.0
Springlike average	1.1 ± 0.5 ^a	1.4 ± 0.8 ^a

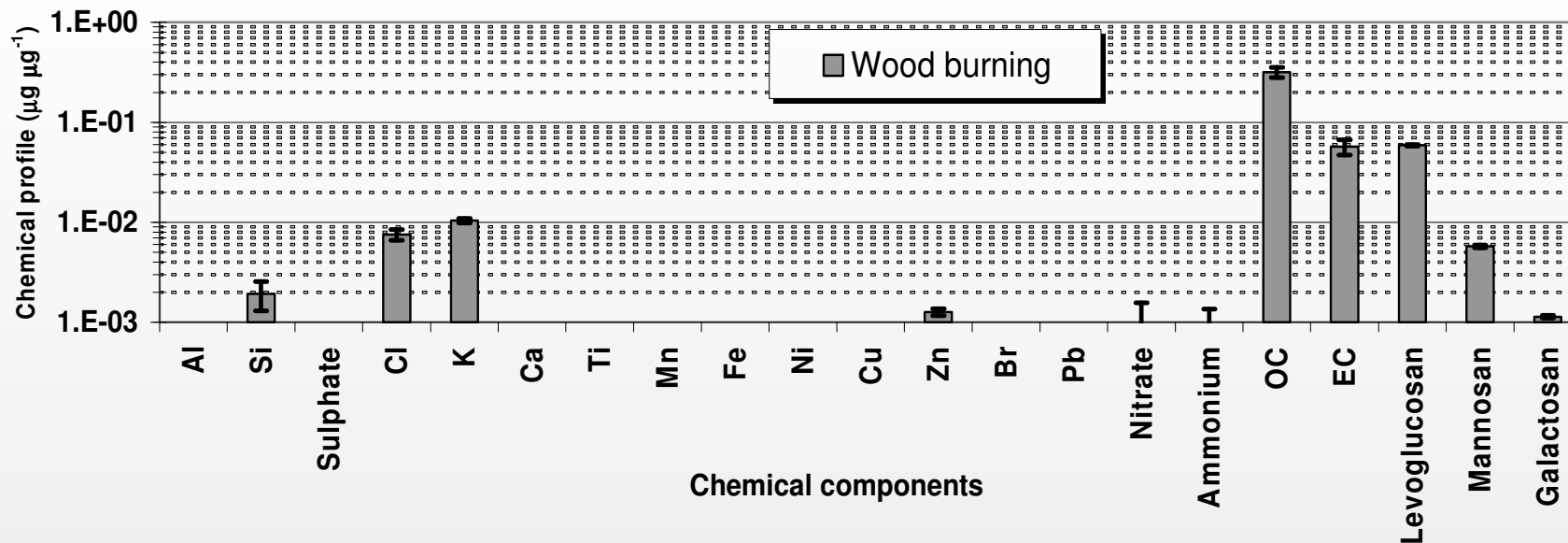
^aWeighted average.
^bWeighted mean of two measurements.



2. Modelli recettore (Factor Analysis e Chemical Mass Balance)

L'applicazione della Positive Matrix Factorization permette di individuare le sorgenti di PM ed il loro contributo

Dal profilo di emissione della sorgente legna si possono ricavare i rapporti di emissione (Levo/PM, Levo-C/OC, OC/EC)



Bernardoni, V., Fermo, P., Piazzalunga, A., Valli, G., Vecchi, R., 2011. PM10 source apportionment in Milan (Italy) using time- and size-resolved data. The Science of the Total Environment (under revision)

Milano:

PMF → Levo/PM = 59 microgrammi/m³

Dati relativi alle topologie di legno
presenti in Lombardia → Levo/PM = 103 microgrammi/m³

I rapporti derivati dalla PMF e stimati per ciascun sito possono rappresentare una valida alternativa all'approccio basato sulla stima dei fattori di emissione ricavati dalla letteratura.

Bibliografia

A. Piazzalunga, C. Belis, V. Bernardoni, O. Cazzuli, P. Fermo, G. Valli, R. Vecchi
Estimates of wood burning contribution to PM10 in Lombardy (Po Valley, Italy) using different approaches
Sottomesso per pubblicazione ad Atmos. Env.

Piazzalunga, A., Fermo, P., Bernardoni, V., Vecchi, R., Valli, G., De Gregorio, M. A., 2010a. A simplified method for levoglucosan quantification in wintertime atmospheric particulate matter by high performance anion-exchange chromatography coupled with pulsed amperometric detection. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 90, 934-947.

Fermo, P., Piazzalunga, A., Vecchi, R., Valli, G., Ceriani, M., 2006. A TGA/FT-IR study for measuring OC and EC in aerosol samples. Atmospheric Chemistry and Physics, 6, 255-266

Fine, P. M., Cass, G. R., Simoneit, B. R., 2001. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States. Environmental Science & Technology 35, 2665-2675.

Fine, P. M., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., 2002. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Fireplace Combustion of Woods Grown in the Southern United States. Environmental Science & Technology 36, 1442-1451.

Fine, P. M., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., 2004a. Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from the Wood Stove Combustion of Prevalent United States Tree Species. Environmental Engineering Science 21, 705-721.

Fine, P. M., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., 2004b. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of wood types grown in the Midwestern and Western United States. Environmental engineering science 21, 387-409.



grazie

