



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Scuola di Scienze Matematiche,
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica
Curriculum Tecnologie Chimiche

Determinazione del carbonio elementare
e organico in campioni di aerosol
atmosferico con metodo di analisi termo-
ottica

Determination of elementary and organic
carbon with thermo-optical method in
atmospheric aerosol samples

Relatore
Dott.ssa Rita Traversi

Correlatore
Dott.ssa Silvia Becagli

Candidato
Nertila Merdanaj

Anno Accademico 2013/2014

INDICE

1- Introduzione	p. 3
Aerosol nell'Artico	p. 5
2- Sito e metodologie di campionamento	p. 8
3- Metodologia analitica: Analizzatore termo-ottico	p. 13
4- Risultati e discussione	
4.1- Profili temporali	p. 19
4.2- Relazione con PM10 e acidi organici	p. 30
5- Conclusioni	p. 34
6- Riferimenti bibliografici	p. 36

1- INTRODUZIONE

L'aerosol viene definito come una sospensione di particelle liquide o solide in un gas, con diametro che rientra nell'intervallo di 10^{-9} - 10^{-4} m.

Per la sua elevata superficie specifica e per l'interazione con la radiazione solare, l'aerosol atmosferico è implicato in molti processi che riguardano la reattività chimica dell'atmosfera, la biosfera, il clima e la salute umana. Le particelle di aerosol disperdono e assorbono la radiazione solare terrestre, sono coinvolte nella formazione delle nuvole e delle precipitazioni, influenzando il ciclo idrologico. Inoltre, svolgono un ruolo importante nella riproduzione di organismi biologici e possono causare o aumentare malattie respiratorie, cardiovascolari, infezioni e allergie.

Per quanto riguarda l'interazione aerosol-clima, la composizione chimica delle particelle è importante perché determina le proprietà ottiche dell'aerosol, ovvero la capacità di riflettere, assorbire e trasmettere la radiazione solare incidente (IPCC; 2013). Finché le particelle di aerosol rimangono sospese in atmosfera, esse possono esercitare un forcing radiativo diretto che può essere sia positivo che negativo: ovvero l'aerosol ha la capacità di assorbire direttamente la radiazione solare incidente (producendo un riscaldamento dell'aria e della superficie terrestre sottostante), ma allo stesso tempo può anche dar luogo a fenomeni di scattering (producendo un raffreddamento dell'atmosfera e della superficie sottostante).

Complessivamente il rapporto tra le specie chimiche assorbenti e quelle diffusive, come anche la dimensione delle particelle, la loro abbondanza, le caratteristiche della superficie sottostante e le condizioni meteorologiche, determinano l'entità del forcing diretto indotto dall'aerosol (Charlson et al., 1992). Il particolato atmosferico esercita inoltre anche un'azione indiretta sul clima: le particelle di aerosol agiscono infatti da nuclei di condensazione per le goccioline d'acqua che formeranno le nubi e determina pertanto l'albedo, la tipologia, il tempo di residenza delle nubi e le precipitazioni.

Una volta che le particelle di aerosol si sono depositate sulla superficie terrestre, esse possono comportarsi come fonte di nutrienti per la terra o per l'oceano e dunque avere un forte impatto sui cicli biogeochimici naturali (Mahowald et al., 2011). Nel caso in cui le particelle si depositino sulla neve o sul ghiaccio, possono diminuire l'albedo di queste superfici provocando il riscaldamento e un aumento della fusione del ghiaccio (Tunved et al., 2013).

I parametri che determinano gli effetti dell'aerosol atmosferico sull'ambiente e sulla salute sono la concentrazione, le dimensioni, la struttura, e la composizione chimica delle

particelle di aerosol. Questi parametri, tuttavia, sono spazialmente e temporalmente altamente variabili e dipendono sia dalla sorgente dell'aerosol che dai processi di trasformazione che avvengono in atmosfera.

Le particelle di aerosol atmosferico provengono da una grande varietà di fonti naturali ed antropiche. Le particelle primarie sono direttamente emesse come liquidi o solidi da fonti come ad esempio la combustione di biomasse, la combustione incompleta di combustibili fossili, eruzioni vulcaniche, sospensioni portate dal vento o legate al traffico, polveri minerali, sale marino, e materiali biologici (frammenti di piante, microrganismi, pollini, ecc). Le particelle secondarie, invece, sono formate da precursori gassosi che mediante reazioni di ossidazione in atmosfera e successiva conversione gas-particella danno luogo alla formazione di nuove particelle.

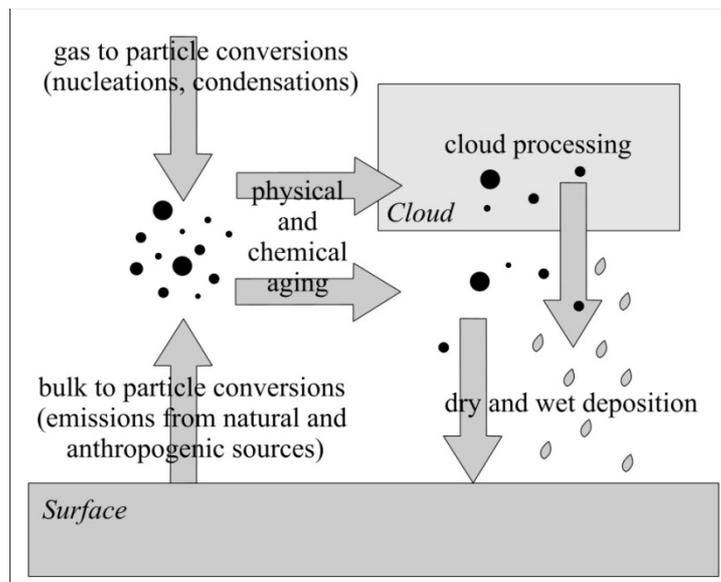


Figura 1.1 Ciclo atmosferico dell'aerosol.

Aerosol nell'Artico

In passato si riteneva che l'Artico fosse un ambiente incontaminato. Tuttavia, già nel 1870, Nordenskiöld (1883) trovò in Artide sostanze inquinanti trasportate da latitudini più basse (e.g. Stohl et al, 2006; Hirdman et al., 2009).

Numerosi studi hanno dimostrato che lo studio dell'aerosol artico è importante per comprendere i processi della chimica atmosferica e per conoscere l'entità e la direzione dei cambiamenti climatici futuri (Tunved et al., 2013). Inoltre le regioni polari sono le più sensibili ai cambiamenti climatici per la contemporanea presenza di calotta glaciale, ghiaccio marino e superficie oceanica. Uno dei cambiamenti climatici più evidenti è la riduzione dell'estensione del ghiaccio marino. Utilizzando i dati satellitari (dal 1978) è stato osservato che copertura del ghiaccio marino perenne è in diminuzione con un tasso di decrescita di circa 8.9% per decennio e la sua tendenza è in rapida crescita (Comiso, 2002).

L'ambiente artico ha una sua caratteristica unica: un fenomeno stagionale chiamato "Arctic Haze" (Barrie, 1986; Quinn et al., 2007) che consiste in una nebbia marrone persistente nei cieli artici, localizzato principalmente nei 5 km più bassi dell'atmosfera, con un picco nei 2 km inferiori. Questi strati di inquinamento sono disomogenei: verticalmente possono essere spessi da decine di metri fino a 1 km e spazialmente possono estendersi da 20 km a 200 km.

L'Arctic Haze è dovuto principalmente alla presenza in inverno di un'area di alta pressione centrata sulla Siberia altamente persistente in tutto l'inverno e primavera che determina il movimento delle masse d'aria dall'Eurasia verso le aree polari. In figura 1.2 sono riportate le aree di bassa e alta pressione in inverno e in estate in figura 1.3 i movimenti delle masse d'aria (indicati dalle frecce). Le aree sorgenti di inquinanti che raggiungono l'artico sono quindi localizzate in Eurasia piuttosto che in Nord America.

Inoltre il basso tasso di precipitazioni atmosferiche che caratterizza il clima artico (figura 1.3), causano tempi di residenza del particolato atmosferico molto più lunghi in inverno (3-7 settimane) che in estate (3-7 giorni) (Gong and Barrie, 2005).

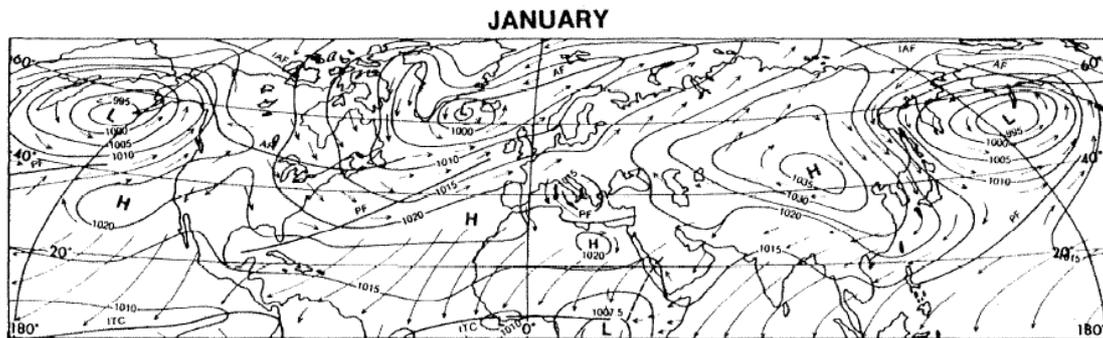


Figura 1.2. Valori medi di pressione al suolo, venti e zone di convergenza calcolati per il mese di gennaio nell'emisfero nord (Barrie, 1986).

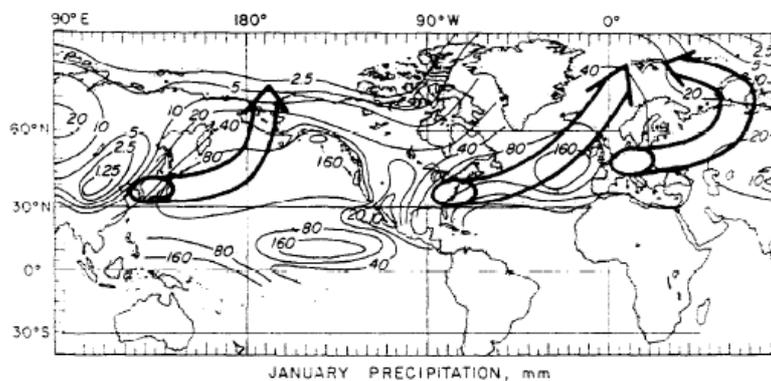


Figura 1.3. Distribuzione spaziale delle precipitazioni in gennaio (mm di pioggia). Le frecce indicano le principali vie di trasporto delle massa d'aria verso le regioni artiche.

L'Arctic Haze è costituito da una miscela complessa di particelle microscopiche ed inquinanti acidificanti, provenienti da aree meridionali industrializzati. È composto principalmente da solfato (90%), ma contiene anche materiale particolato organico (POM), ammonio, nitrati, polveri minerali e black carbon, che rende la foschia rossastra. Nell'aerosol relativo all'Arctic Haze possiamo trovare anche metalli pesanti, i cui rapporti di concentrazione o di composizione isotopica possono aiutare nell'identificazione di particolari aree sorgente industriali o crostali.

L'interazione dell'Arctic Haze con la radiazione elettromagnetica è complessa; infatti esso è costituito da particelle fanno parte principalmente del modo di accumulo, con un diametro medio delle particelle di $0.2 \mu\text{m}$ (Shaw, 1984), questo range dimensionale delle particelle è efficace per lo scattering della radiazione solare nella regione del visibile. D'altra

parte, la presenza di black carbon nell'Arctic Haze fa sì che la radiazione solare venga assorbita da tali particelle producendo un riscaldamento dell'atmosfera in cui è contenuto. Questo assorbimento può avere importanti ripercussioni da un punto di vista climatico anche quando tali particelle di BC finiscono su neve e ghiaccio dell'Artico facilitandone il scioglimento.

La maggior parte degli inquinanti intrappolati nella foschia non hanno origine nell'Artico, ma sono trasportati dalle zone industrializzate delle medie latitudini dell'Europa, Nord America e Asia. Altre specie sono indicative delle sorgenti continentali, come Mg^{2+} , Ca^{2+} per le polveri e K^+ per la combustione delle biomasse dalla Russia e Asia, dove gli incendi che si verificano dopo lo scioglimento della neve primaverile possono anche raddoppiare la concentrazione del black carbon nelle aree polari (Warneke, 2010).

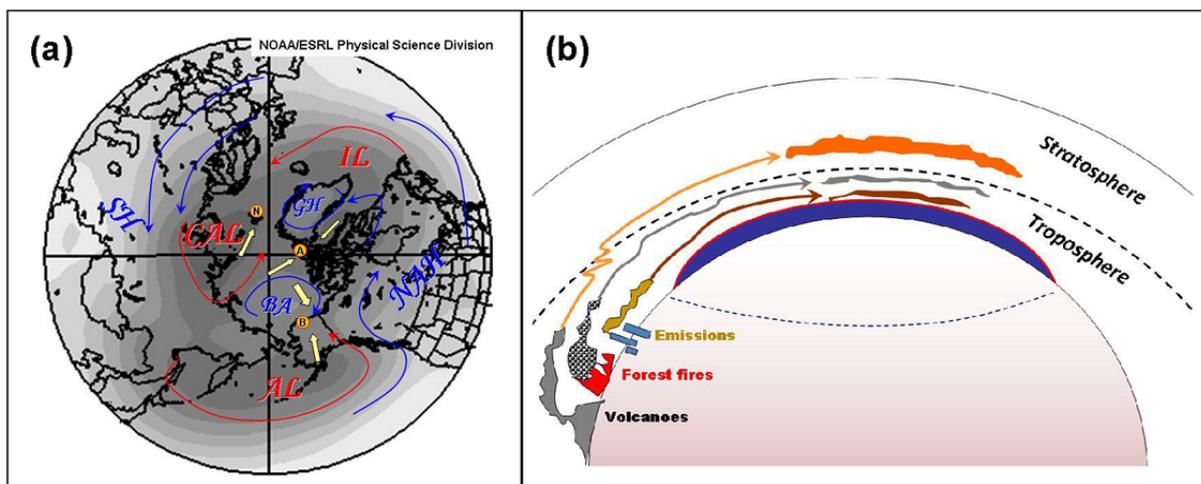


Figura 1.4 (a) illustra come l'aerosol viene trasportato dalle latitudini più basse verso l'Artico durante i mesi invernali/primaverili.

Figura 1.4 (b) è uno schema che illustra la stratificazione dell'aerosol nell'Artico in funzione di dove e come vengono rilasciati in atmosfera.

2 - SITO E METODOLOGIE DI CAMPIONAMENTO

L'Artico è la regione polare che si trova nell'estremo nord del globo terrestre, dove otto nazioni (Svezia, Finlandia, Norvegia, Danimarca – Groenlandia –, Russia, USA – Alaska –, Canada, Islanda) si affacciano sul Mar Glaciale Artico. La necessità di studiare i cambiamenti climatici nell'ambiente artico ha portato alla nascita di Ny-Ålesund (78°56' N, 11° 56' E), un piccolo villaggio situato nell'isola di Spitsbergen che fa parte dell'arcipelago Svalbard, Regno di Norvegia (figura 2.1).

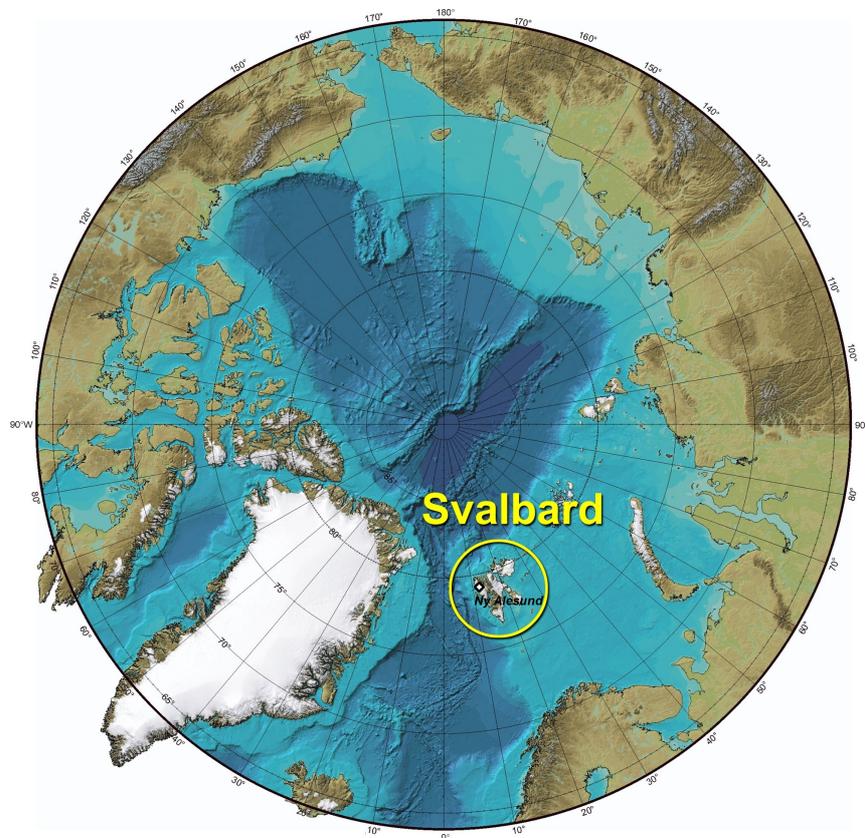


Figura 2.1. Mappa della regione artica con il sito di campionamento.

La cittadina fu fondata nel 1916 come città mineraria di carbone. È stata il punto di partenza per il volo di Roald Amundsen verso il Polo Nord nel 1926. L'attività mineraria è stata interrotta dopo un disastro nel 1962; qualche anno dopo è stata aperta la prima base di ricerca dal Norwegian Polar Institute. Attualmente ci sono dieci paesi che hanno le loro basi di ricerca e l'area è anche sede di un osservatorio scientifico di estrema importanza per

geologi e meteorologi, infatti sulla collina dietro il centro abitato 474 m s.l.m. vi è la stazione Zeppelin attiva dal 1989 per gli studi sui gas serra, gli aerosol e il clima. Il villaggio è abitato permanentemente da circa trenta persone, soprattutto ricercatori e tecnici, ma la popolazione aumenta in estate fino ad arrivare a più di un centinaio di persone. Il clima nel fiordo che bagna Ny-Ålesund è mite, infatti le temperature invernali arrivano in media a -14°C e in estate a 5°C ; il fiordo si disgela velocemente verso metà-fine maggio per via della Corrente norvegese (deviazione della Corrente del Golfo), che mitiga il clima nella costa Ovest delle Svalbard.

Il giorno polare illumina per 4 mesi il villaggio. Il sole sorge il 15 aprile e non tramonta più fino al 27 agosto. Il sole di mezzanotte può essere visibile l'ultima volta il 28 agosto. Le notti polari cominciano il 24 ottobre e il sole non compare più fino al 18 febbraio. L'Italia è legata a Ny-Ålesund dalla prima spedizione di Amundsen sul dirigibile Norge, comandato da Umberto Nobile, il quale ritorna al Polo Nord due anni dopo, in una spedizione scientifica con il dirigibile italiano chiamato Dirigibile Italia, tragicamente conclusa sulla via di ritorno con l'incidente del dirigibile sul ghiaccio a causa di una violenta tempesta. Per ricordare Nobile e i suoi intenti scientifici, la base italiana artica è stata chiamata Dirigibile Italia. Essa è gestita dal Consiglio Nazionale delle Ricerche Italiano (CNR), che gestisce anche due importanti strutture: l'Amundsen-Nobile Climate Change Tower (CCT), per studi fisico-chimiche della bassa troposfera e il laboratorio di Gruvebadet, dove si studia il particolato atmosferico.

Gruvebadet è un vecchio edificio, a circa 1 km di distanza dal villaggio, usato originariamente come bagno e spogliatoio dai minatori fino a che le miniere furono aperte (letteralmente: Gruve = miniera, badet = bagno). Oggi è stato convertito in un laboratorio, utilizzato da ricercatori italiani, dove sono operativi numerosi strumenti per il campionamento di aerosol e misure dirette delle proprietà fisiche fin dalla primavera del 2010. La posizione dell'edificio, a sud del paese, perpendicolare alla direzione dei venti dominanti (est-ovest) permette di campionare aerosol di background, non influenzato dalle emissioni antropiche dell'abitato di Ny-Ålesund (specialmente dalla centrale a carbone).



Figura 2.2. Foto di Ny-Ålesund, Gruvebadet e Zeppelin.

I campioni esaminati in questa tesi sono stati raccolti da due degli strumenti installati nel laboratorio Gruvebadet:

- Tecora Skypost – campionamento a risoluzione giornaliera di PM10 su filtro di teflon per la determinazione del carico e del contenuto ionico.
- Tecora ECHO PM – campionamento con risoluzione di 4 gg con testa PM10 su filtro di quarzo per la determinazione delle frazioni di carbonio elementare e organico (EC e OC).

Ogni dispositivo di campionamento, tramite una pompa, aspira l'aria ad un flusso costante di 2.3 m³/h. L'aria passa attraverso la testa di prelievo PM10, posta sul tetto dell'edificio e protetta da una scatola di legno da pioggia, neve e animali. La testa di campionamento è responsabile del cut-off dimensionale (PM10) dell'aerosol raccolto.

Entrambe le serie di dati ricavate da questi strumenti di campionamento, riportate in questo lavoro, sono state raccolte durante le campagne da Marzo a Settembre per un periodo di 4 anni che va dal 2010 al 2013.

La selezione dimensionale delle particelle avviene secondo il principio dell'impatto inerziale. Accelerate attraverso un ugello, le particelle collidono sul piatto di impatto se la loro quantità di moto è maggiore rispetto ad un dato valore, che dipende dalle caratteristiche strutturali dell'impattore. Al contrario, se hanno una quantità di moto inferiore, riescono a seguire il flusso dell'aria, superare il piano d'impatto e successivamente saranno raccolte su un filtro. Un flusso costante permette di mantenere costante il valore di cut-off, che significa l'efficienza del 50% per uno specifico diametro aerodinamico equivalente (d.a.e.).

Il particolato che supera la testa di campionamento viene quindi raccolto su un filtro, il materiale e la struttura del filtro devono essere compatibili con le metodiche analitiche che si intendono impiegare per l'analisi del particolato campionato.

Per l'analisi di ioni è stato utilizzato il filtro di Teflon a fibra intrecciata (figura 2.3) che presenta valori di bianco trascurabili rispetto al contenuto nel campione.

Per l'analisi della frazione carboniosa sono stati utilizzati filtri di quarzo a fibra intrecciata (figura 2.3). Tali filtri sono stati scelti perché resistenti alle elevate temperature (fino a 1000°C) previste dall'analisi e facilmente purificabile prima del campionamento. La purificazione del filtro prima del campionamento viene fatta per riscaldamento in muffola a 450°C per 24 ore in modo da rimuovere le impurezze dovute a materiale organico eventualmente presenti nel filtro.

Entrambi i filtri hanno un diametro di 47 mm, con porosità nominale di 2,0 micron ed una efficienza di cattura del 99,6% per un diametro aerodinamico equivalente ≥ 0.3 micron.

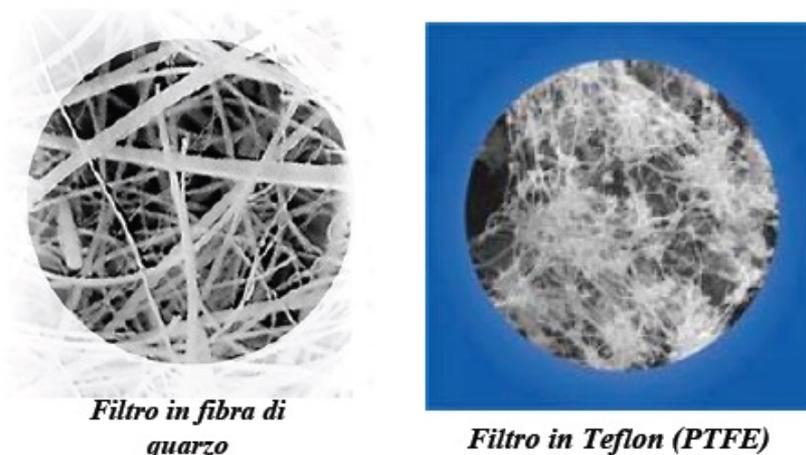


Figura 2.3. Struttura dei filtri in quarzo e Teflon (PTFE)

Il numero ed il periodo di campionamento per le quattro campagne per il PM10 giornaliero sono illustrati in tabella 2.1. Su questi campioni sono stati determinati il peso del PM10 e la composizione ionica, sono stati ottenuti nell'ambito di un'altra Tesi di Laurea Magistrale (Giardi, 2014) e saranno utilizzati per calcolare il contributo del particolato carbonioso al carico totale del PM10 e per comprendere meglio le sorgenti del particolato carbonioso in Artide.

Tabella 2.1. Campionamenti PM10 giornaliero.

Anno	Inizio campionamento	Fine campionamento	Campioni
2010	15 Marzo	23 Settembre	166
2011	29 Marzo	6 Settembre	146
2012	23 Marzo	6 Settembre	163
2013	31 Marzo	14 Settembre	165

In tabella 2.2. sono riportati i campionamenti effettuati su filtro di quarzo con risoluzione 4 giorni per la determinazione di EC e OC.

Tabella 2.2. Campionamenti PM10 su filtro di quarzo per la determinazione di EC e OC.

Anno	Inizio campionamento	Fine campionamento	Campioni
2010	12 Marzo	12 Settembre	67
2011	29 Marzo	6 Settembre	35
2012	23 Marzo	4 Settembre	42
2013	31 Marzo	10 Settembre	41

3 – METODOLOGIA ANALITICA: ANALIZZATORE TERMO-OTTICO

In questa tesi saranno presentati i valori di carbonio elementare ed organico ricavate tramite misurazioni eseguite con il metodo termo-ottico. La determinazione delle frazioni carboniose con questo tipo di strumento viene effettuata mediante protocolli di analisi standardizzati, che consistono in processi di combustione del campione secondo rampe di temperatura prestabilite.

L'analisi termo-ottica del contenuto di OC e EC è stata eseguita presso i laboratori dell'INFN – Dip. Fisica, Università di Firenze, tramite l'analizzatore Sunset della Sunset Laboratory Inc., impiegando il protocollo NIOSH. Nella figura 3.1 possiamo vedere l'analizzatore Sunset.

Dal filtro si taglia un “punch” di 1.5 cm² utilizzando un'apposita fustellatrice. Il punch è posto su una navetta di quarzo che si inserisce perfettamente in un apposito alloggiamento all'interno del forno di combustione dello strumento.

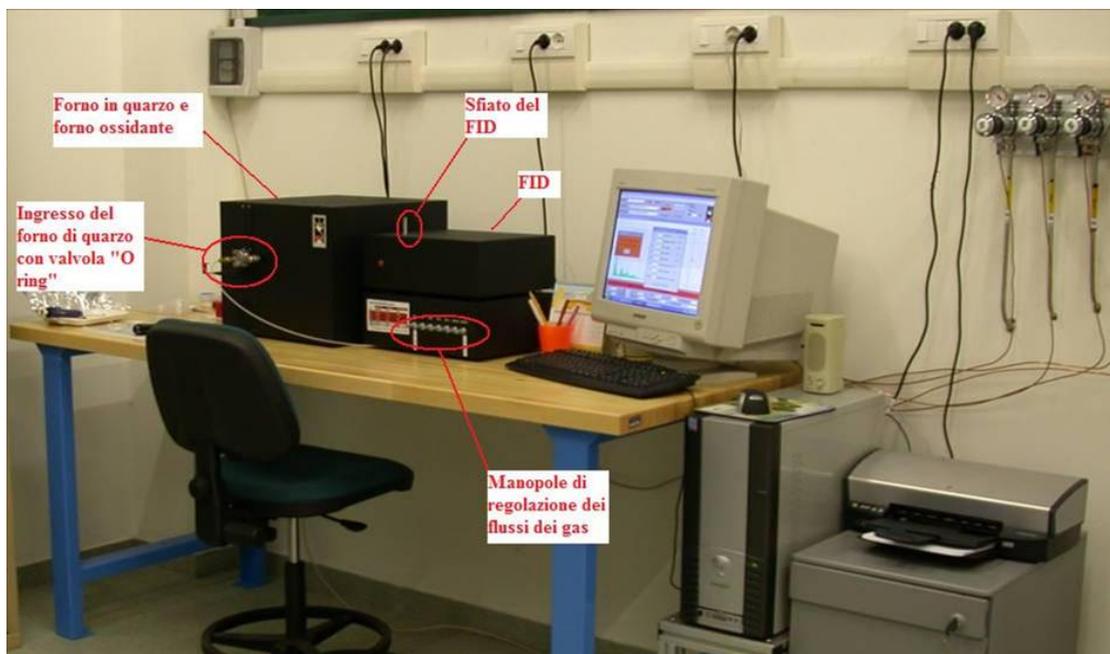


Figura 3.1. Analizzatore termo-ottico Sunset

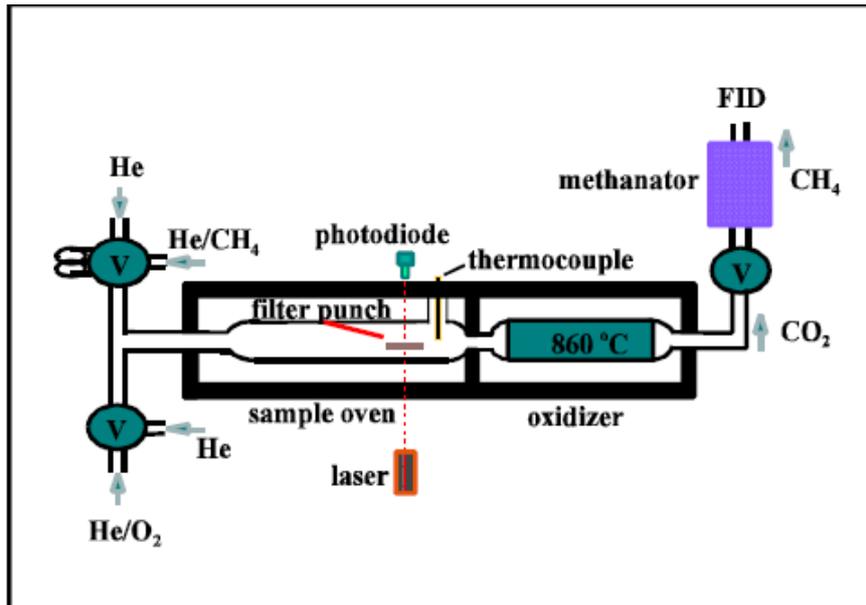


Figura 3.2. Rappresentazione schematica dell'analizzatore termo-ottico Sunset

La temperatura del forno è stata incrementata secondo la rampa a step prevista dalla metodologia standardizzata (protocollo NIOSH) in atmosfera di elio.

Il protocollo EPA-NIOSH (STN) è stato applicato a campioni raccolti in ambienti all'interno del progetto *USA-EPA's Speciation Trends Network*. Di tutti i possibili protocolli, questo è uno di quelli che offre la più grande selettività e flessibilità. La prima fase in atmosfera di elio (atmosfera inerte) prevede il raggiungimento di temperature di 870°C. Nella seconda fase, in atmosfera ossidante, la temperatura del forno è abbassata fino a 600°C, per poi risalire seguendo una rampa fino a 940°C circa.

Seguendo questo schema di rampa di temperature, durante la prima fase di riscaldamento, dal punch vengono volatilizzati i composti organici del carbonio e, se presenti, i carbonati. In questa fase, a causa delle elevate temperature raggiunte (870°C), parte dei composti del carbonio subiscono pirolisi, con conseguente formazione di carbonio elementare, che si deposita sul filtro provocandone un ulteriore annerimento. In seguito a questo processo, parte del carbonio organico viene trasformato e rivelato come carbonio elementare; è quindi necessaria una correzione, che viene effettuata tramite la misura delle variazioni di trasmittanza del filtro esposto ad un raggio di luce laser.

I composti del carbonio volatilizzati durante questa prima fase sono cataliticamente ossidati a CO₂ in un forno contenente biossido di manganese (MnO₂), come catalizzatore di

ossidazione. Successivamente, la CO_2 così formata è ridotta a CH_4 in un metanizzatore in cui viene introdotto idrogeno in presenza di un catalizzatore a base di nichel. Il CH_4 prodotto viene, infine, determinato attraverso un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID – Flame Ionization Detector).

Dopo la prima fase, il forno in cui è contenuto il campione è raffreddato a 600°C e al gas di trasporto (He) viene aggiunto ossigeno, costituendo così una miscela ossidante. Dopo l'iniezione di ossigeno, la temperatura del forno viene progressivamente innalzata fino a circa 940°C . In questa fase, il carbonio elementare presente inizialmente sul filtro e quello prodotto per pirolisi dei composti organici vengono ossidati a CO_2 , poi trasformati in CH_4 e infine quantificati tramite il FID.

Il segnale raccolto dal FID in funzione del tempo, interpretato rispetto alle variazioni di trasmittanza del raggio laser, permette la determinazione del carbonio totale (TC) e delle sue frazioni elementare (EC) e organica (OC).

Al termine di ogni ciclo di misura, uno standard gassoso (miscela di elio e metano al 5%) è iniettato in un circuito di volume fissato. I valori delle concentrazioni assolute di carbonio presente nel campione sono ottenuti normalizzandoli a quelli noti dello standard gassoso; in questo modo si tiene conto delle piccole variazioni di prestazioni dello strumento e il metodo acquista migliore stabilità e ripetibilità.

Il vantaggio principale che si ha nell'utilizzare il metodo termo-ottico è la possibilità di ottenere una stima più accurata del carbonio elementare. Infatti l'EC, oltre a quello già presente nel campione, può essere generato dalla pirolisi del carbonio organico durante l'iniziale rampa di temperatura. A seconda delle componenti organiche presenti sul filtro, tale trasformazione può iniziare anche a temperature relativamente basse come 300°C . Senza opportune correzioni, il processo di pirolisi comporterebbe una sottostima del carbonio organico e una sovrastima del carbonio elementare originale. Dal momento che, normalmente, le quantità di OC presenti nel particolato campionato sono notevolmente maggiori di quelle di EC, l'errore influisce in modo più rilevante su quest'ultima componente. La peculiarità del metodo termo-ottico sta nel fatto che l'errore introdotto dalla pirolisi viene corretto sfruttando l'elevata assorbanza della luce del carbonio elementare. Per fare ciò è incorporato nell'analizzatore un laser a luce rossa He-Ne focalizzato attraverso la camera del campione, in modo che, quando il punch è inserito all'interno dello strumento, il raggio laser passi attraverso il filtro. Il sistema registra la trasmittanza iniziale del fascio laser e la controlla in modo continuo durante la rampa di temperatura. La pirolisi del carbonio organico durante la prima fase del processo provoca una diminuzione della trasmittanza del laser. Il punto in

corrispondenza del quale la trasmittanza ritorna uguale al suo valore iniziale, in seguito all'ossidazione del carbonio generato piroliticamente, è definito *split-point* (letteralmente “punto di separazione”) fra carbonio organico e carbonio elementare. Lo *split-point* cade tipicamente nella seconda rampa di temperature: ciò significa che tutto il carbonio elementare che si è formato prima di questo momento ha origine dalla combustione pirolitica del carbonio organico. Questa quantità di carbonio viene, dunque, sottratta dal carbonio elementare misurato durante la fase di ossidazione ed è assegnata al carbonio organico.

Nell'analisi termo-ottica, un'accurata separazione tra la componente carboniosa organica e la componente elementare si basa principalmente su una delle due assunzioni:

- il carbonio pirolizzato (PC), che si forma durante la prima fase di riscaldamento in atmosfera di elio, ha lo stesso coefficiente di assorbimento di EC atmosferico (cioè già presente in partenza sul filtro). Se è così, il carbonio desorbito dopo lo *split-point* è equivalente alla massa del nativo EC;
- il carbonio pirolizzato (PC) evolve prima del carbonio elementare durante tutta l'analisi. In questo modo, la massa carboniosa dopo lo *split-point* rappresenta solo il vero carbonio elementare nel particolato atmosferico.

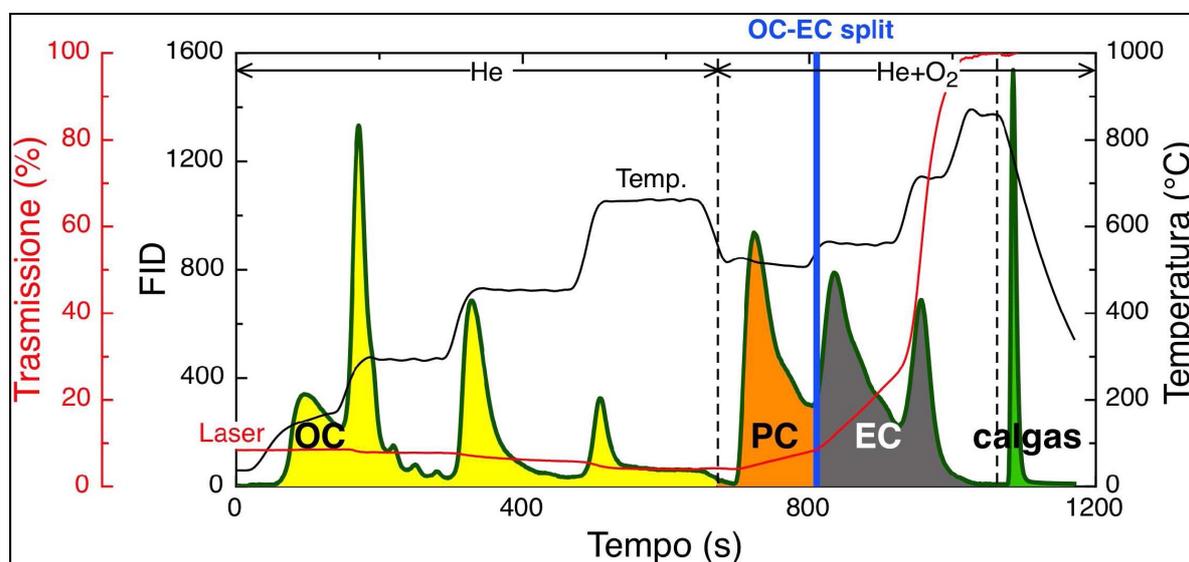


Figura 3.3. Esempio di termogramma. Sono visualizzate le due rampe di temperatura corrispondenti alle fasi He-He/O₂, la curva di trasmissione laser con lo *split-point* e i picchi relativi alle varie frazioni carboniose.

Il contenuto di carbonio espresso in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ è ottenuto moltiplicando il valore di carbonio ottenuto dallo strumento ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) per l'area totale della superficie del filtro su cui viene raccolto il particolato atmosferico (pari a circa 11.9 cm^2), e dividendo per il volume di aria campionata.

La calibrazione interna dello strumento è data dal picco del gas di calibrazione CH_4 (calgas) alla fine di ogni singola misura.

Il calcolo del detection limit del metodo di analisi termo-ottica Sunset per la determinazione di EC e OC su campioni reali risulta complesso a causa della necessità di effettuare diverse analisi sullo stesso filtro (per eliminare il grado di libertà della variabilità intra-filtro). Tale operazione è raramente possibile per la piccola superficie a disposizione e la generale necessità di svolgere diverse analisi (es. componente ionica, metalli, elementi, componenti organici) sullo stesso supporto di campionamento che limita la superficie di filtro a disposizione per lo svolgimento di prove di riproducibilità.

In letteratura infatti (Sandrini et al., 2014; Piazzalunga et al., 2012; Giannoni et al., 2012) è sempre riportato il detection limit basato sulle specifiche tecniche della strumentazione di analisi. Tale limite di rilevabilità, sia per EC che OC, risulta di $0.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Inoltre, in base a studi di interconfronto tra laboratori (Schmid et al., 2001), per campioni con concentrazioni di OC nell'intervallo $5 - 400 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ e di EC nell'intervallo $1 - 15 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, l'accuratezza nella determinazione di EC ed OC è del $4 - 6\%$.

Tale detection limit non risulta ragionevole per le misure effettuate in questo lavoro di tesi poiché in molti casi si sono misurate affidabilmente concentrazioni nettamente inferiori.

Pertanto, non avendo altri riferimenti da letteratura e non avendo la disponibilità di una superficie sufficiente per ripetere le analisi di EC e OC sullo stesso filtro, è stato scelto di prendere come riferimento prove di omogeneità effettuate su coppie di filtri (4 punch per ogni filtro) campionati in parallelo provenienti dalla stazione di monitoraggio di Via Bassi – Firenze, classificata come una stazione urbana-fondo (Giannoni, 2012).

Tali prove hanno mostrato che l'omogeneità dei filtri è migliore dell'incertezza analitica associata alla misura, stimata del 5% in media per concentrazioni di OC ed EC in un determinato intervallo (vedi sopra).

Poiché le analisi svolte in questa Tesi su campioni di aerosol artico hanno fornito valori di EC nettamente inferiori rispetto al sito utilizzato per i test di omogeneità, è stato scelto di applicare una deviazione standard del 10% (il doppio di quella ottenuta per concentrazioni di 50 volte superiori alla media dei valori qui ottenuti) alla media ottenuta dalle misure svolte.

Il valore di concentrazione di EC per il quale è stato calcolato il detection limit è di 1.0 ng/m³; quindi, assumendo il detection limit come equivalente a 3 volte la deviazione standard qui “stimata”, in modo conservativo, si ottiene un valore di 0.3 ng/m³.

Per la stima del detection limit di OC, è stato scelto applicare una deviazione standard del 5% (vista la comparabilità dei livelli misurati con quelli dei test di omogeneità effettuati in Giannoni, 2012) alla concentrazione media di OC, equivalente a 300 ng/m³. Pertanto il detection limit per OC risulta di 45 ng/m³.

4 - RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1. Profili temporali

La frazione carboniosa è una componente importante del particolato atmosferico fine che, sulla base di campagne annuali svolte in diversi siti europei, appare rappresentare un contributo compreso tra il 20 e 45% al peso del PM_{2.5} e un contributo leggermente inferiore al peso del PM₁₀ (20 – 35%) (Putaud et al., 2010; Yttri et al., 2007).

La frazione carboniosa dell'aerosol è composta da Carbonio Organico (OC) e da una componente termo-refrattaria Carbonio Elementare (EC), che è in parte responsabile dell'assorbimento della radiazione, a cui ci si riferisce generalmente come “soot” (nerofumo) (Baumgardner et al., 2012; Bond and Bergstrom, 2006) o Black Carbon (BC).

In realtà, BC e EC non corrispondono esattamente e sono operativamente definite in modo diverso:

- BC è la frazione dell'aerosol carbonioso in grado di assorbire la radiazione luminosa, si determina tramite misure di assorbimento della radiazione ed è misurato con nefelometri;
- EC è invece il carbonio elementare contenuto nel campione è determinato con il metodo termo-ottico (vedi sezione 3).

EC è generalmente di colore nero ed è quindi assimilabile al BC, ma i due parametri sono ottenuti da misure di diverse proprietà fisiche.

In siti antropizzati il nerofumo è generalmente prodotto dalla combustione incompleta del materiale organico derivato da traffico veicolare, riscaldamento residenziale, attività industriali e di produzione di energia da combustione di oli pesanti, carbone o biocombustibili.

Nell'atmosfera il nerofumo è sempre associato ad altre sostanze provenienti da processi di combustione, tra cui OC. La somma di OC ed EC è detta TC (Total carbon).

Il nerofumo ha un'origine primaria, mentre OC può essere sia emesso direttamente (aerosol primario) che prodotto in atmosfera (aerosol secondario) attraverso la condensazione in fase aerosol di composti a bassa tensione di vapore emessi come inquinanti primari o a loro volta prodotti in atmosfera (Gentner et al., 2012). Conseguentemente, il rapporto EC/OC è estremamente variabile, su scala spaziale e temporale (stagionalità), essendo influenzato da

differenti fonti emissive primarie, differenti velocità di deposizione per EC e OC, ripartizione di fase e formazione e reattività dell'aerosol secondario organico (SOA).

La presenza nell'atmosfera di EC e OC è estremamente rilevante sia da un punto di vista climatico (in aree remote come quelle polari investigate in questo lavoro di Tesi) che della salute umana (in aree a diverso grado di antropizzazione) e spiega il crescente interesse verso lo studio e il monitoraggio delle frazioni carboniose e delle specie chimiche che vi appartengono (nel caso di OC) sia in siti remoti che urbanizzati (Bond et al., 2013).

Sebbene EC rappresenti generalmente una piccola frazione del particolato atmosferico in termini di peso dell'aerosol fine, esso rappresenta il più efficace “assorbitore” della radiazione visibile, rappresentando quindi uno dei driver del riscaldamento globale, mentre OC può contribuire al riscaldamento o allo scattering di radiazione in funzione della sua composizione chimica e del suo mescolamento con particelle di nerofumo (Bond and Bergstrom, 2006).

Numerosi studi riportano i dati di OC e EC in siti a diverso grado di antropizzazione (e.g. Sandrini et al., 2014), ma i risultati presentati in questa Tesi rappresentano il primo set di dati ottenuti da misure dirette di EC e OC con analizzatore termo-ottico su campioni di particolato atmosferico raccolti nell'Artide Europea.

Per quanto riguarda i dati di EC, non sono attualmente riportati in letteratura dati provenienti da misure termo-ottiche dirette sull'aerosol campionati in regioni Artiche. Esistono tuttavia dati comparabili con le concentrazioni di EC, ottenuti dalla determinazione del cosiddetto “Black Carbon” (BC).

La misura della concentrazione di BC in ambiente polare, nonostante rappresenti una piccolissima percentuale del peso del particolato atmosferico, fornisce rilevanti informazioni climatiche vista la capacità di assorbimento della radiazione solare da parte del particolato atmosferico “nero” (nerofumo) o “scuro” (“brown Carbon”) sia in atmosfera (Jacobson, 2001, Koch et al., 2007; Quinn et al., 2008), che dopo la deposizione nevosa (Warren and Wiscombe, 1985; Flanner et al., 2007; McConnell et al., 2007; Quinn et al., 2008) e quindi la potenzialità di intervenire sull'albedo.

Nonostante il differente significato fisico delle due misure effettuate (EC e BC), la componente principale di entrambe è legata al carbonio elementare; pertanto un confronto dei dati qui ottenuti con i valori attualmente disponibili di BC nel sito di campionamento e in altri siti Artici appare comunque ragionevole.

Per quanto concerne i valori di OC, nonostante i numerosi studi svolti sulla composizione chimica dell'aerosol Artico da decenni, non esistono ad oggi dati di OC

nell'aerosol atmosferico Artico, se non provenienti da dall'Alaska Settentrionale (Trapper Creek, Malm et al., 2004; Barrow, Quinn et al., 2000, Shaw et al., 2010) o da campagne oceanografiche nel Nord-Atlantico (ICEALOT, Frossard et al., 2011; ASCOS, Chang et al., 2011) e da campagne con campionamenti da aereo sull'Artico Nord-Americano (ARCTAS, Jacob et al., 2010).

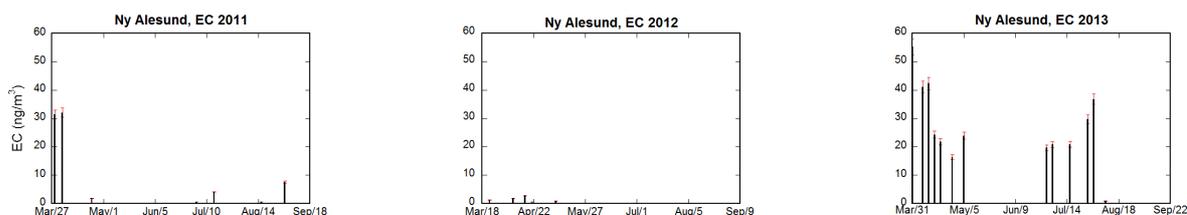


Figura 4.1. Profili temporali della concentrazione di EC (ng/m^3) in 3 delle quattro campagne di campionamento svolte (2010-2013).

Tabella 4.1. Valori statistici di base per EC nei 3 anni di campionamento

EC (ng/m^3)	2011	2012	2013
Valore minimo	d.l.	d.l.	d.l.
Valore massimo	32.0	2.8	55.2
Valore Medio	2.1	0.2	8.6
Mediana	31.8	d.l.	d.l.
Deviaz. Standard	7.1	0.6	14.9

Nella figura 4.1 sono riportati i valori di EC in 3 delle campagne di misura. I dati relativi al 2010 non sono stati riportati in quanto risultano anomalmente superiori rispetto alle altre campagne e sono probabilmente influenzati da contaminazione o da errore analitico.

Nei profili temporali dal 2011 al 2013 si osserva che solo una percentuale bassa di determinazioni risulta superiore al limite di rivelabilità (0.3 ng/m^3) e che i valori più elevati sono relativi ai mesi di Marzo – Aprile (fino a $30\text{-}35 \text{ ng/m}^3$) e a fine estate, mentre in piena estate i valori risultano spesso al di sotto del detection limit.

Questo andamento è congruente con misure di BC effettuate a Ny-Ålesund con metodi ottici e calibrate con un metodo termico per la determinazione di EC. Infatti, Heintzenberg

and Leck (1994) riportano valori estivi (medie mensili) inferiori di circa 9 volte ai valori invernali (per il periodo 1990 -1992), misurati alla stazione Zeppelin (474 m s.l.m. e a circa 2 km di distanza da Ny-Ålesund). Alla stazione Zeppelin i valori estivi misurati sono di 11 ng/m³, quindi superiori ai valori di EC misurati in questa Tesi. Tuttavia, se si prendono come termine i valori di BC a più alta risoluzione temporale (es. 12 ore) ottenuti alla stazione Zeppelin, si osservano anche valori prossimi al detection limit, che nella media mensile non compaiono (Eleftheriadis et al., 2009).

Inoltre, prendendo in considerazione le misure degli stessi autori effettuate nel sito di Gruvabadet (lo stesso qui esaminato) dal 1979 al 1990, i valori qui ottenuti sono di circa 5 ng/m³ (Heintzenberg and Leck, 1994), più vicini a quelli presentati in questa Tesi.

La differenza osservata tra i due siti può essere spiegata dalla differente altitudine e, in particolare, dalla posizione della stazione Zeppelin, al di sopra dello strato di mescolamento atmosferico, che la rende più rappresentativa della circolazione nella libera troposfera che della composizione chimica dello strato di rimescolamento atmosferico.

I valori più elevati delle concentrazioni di EC nei mesi Marzo-Aprile corrispondono al periodo del trasporto degli inquinanti a lungo raggio che determinano l'Arctic Haze; infatti l'EC misurato nelle regioni artiche è un marker tipico di questo fenomeno di circolazione atmosferica, responsabile del trasporto dalle aree continentali antropizzate.

L'analisi delle retrotraiettorie delle masse d'aria (figura 4.2 - dati non pubblicati) mostra che nei mesi di Marzo e Aprile, quando si osservano i valori più elevati di EC, le masse d'aria provengono principalmente dalle aree continentali industrializzate del nord della Russia e dal nord Europa. Tali aree possono essere considerate le aree sorgenti di EC e di altri inquinanti trasportati nelle regioni artiche.

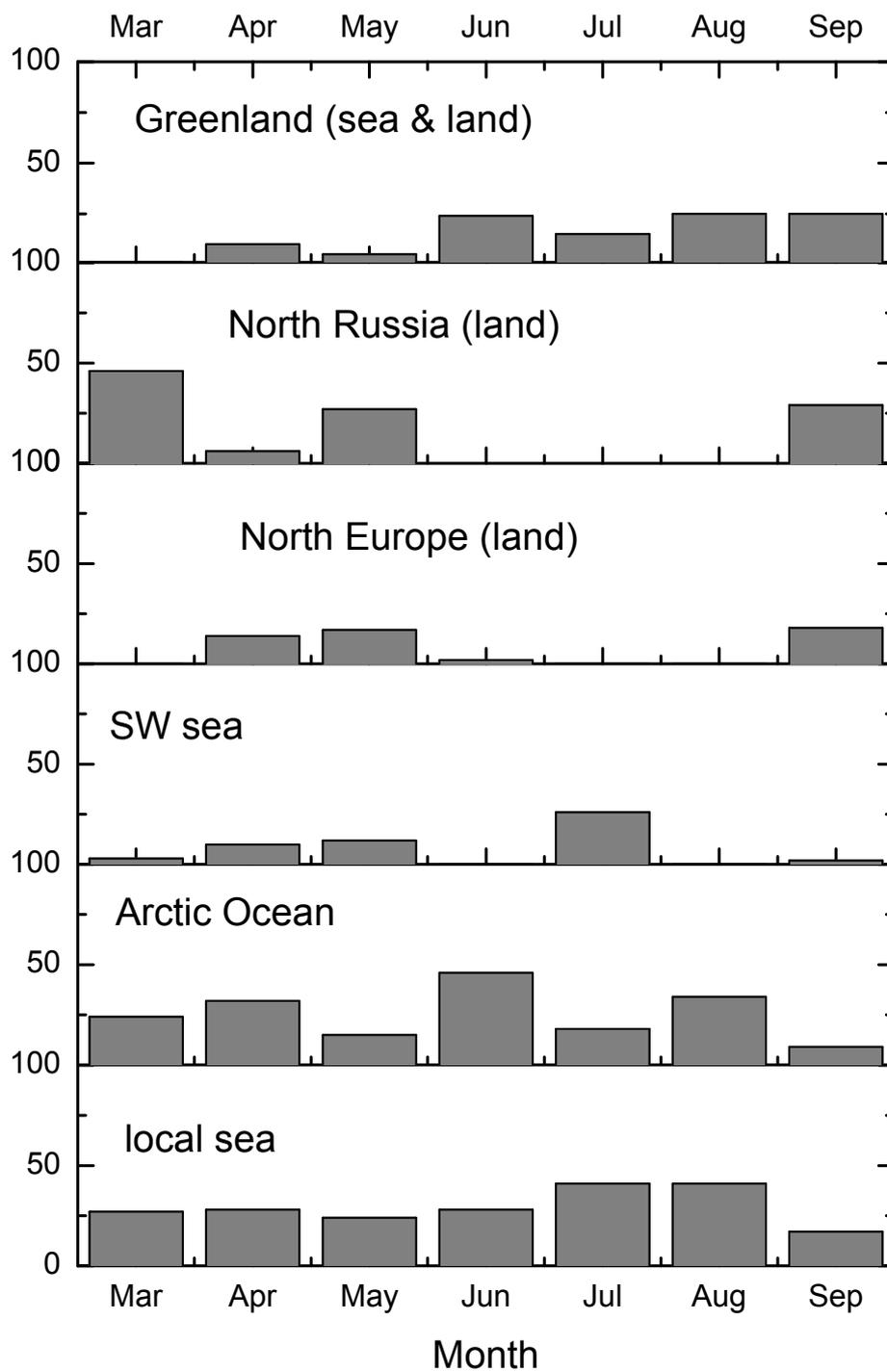


Figura 4.2. Percentuale media mensile della provenienza delle masse d'aria che raggiungono Ny-Ålesund (dati non pubblicati).

Per quanto riguarda il carbonio organico, in figura 4.3 sono riportati i profili temporali delle concentrazioni di OC misurate nel PM10 a Ny-Ålesund.

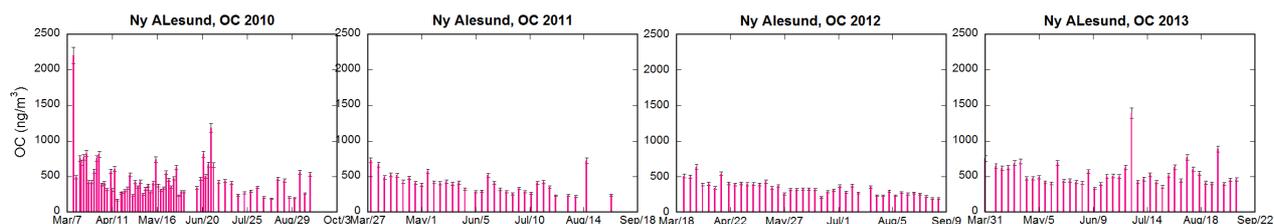


Figura 4.3. Profili temporali della concentrazione di OC (ng/m^3) nelle quattro campagne di campionamento svolte (2010-2013) riportati sulla stessa scala di concentrazione per consentire un confronto diretto tra le diverse annualità.

Tabella 4.2 Valori statistici di base per OC nei 4 anni di campionamento

OC (ng/m^3)	2010	2011	2012	2013
Valore minimo	171	d.l.	191	333
Valore massimo	2205	729	638	1392
Valore Medio	471	393	337	544
Mediana	412	410	323	492
Deviaz. Standard	291	149	97.0	185

I livelli di concentrazione di OC nel PM10 a Gruvebadet, risultano perfettamente comparabili in tutte e quattro le campagne, sia per quanto riguarda i valori di fondo (mediane comprese tra 323 e 492 ng/m^3) che i valori medi (compresi tra 337 e 544 ng/m^3).

A differenza dell'EC, in tutte le campagne, la maggior parte dei valori di OC è nettamente al di sopra del detection limit operativo (0.3 ng/m^3).

Sebbene i valori di OC siano più elevati in primavera rispetto al periodo successivo, il profilo temporale di OC non mostra una netta diminuzione dei valori di concentrazione fra la primavera e l'estate, ma un trend di diminuzione generale e costante dall'inizio della primavera fino alla fine dell'estate, compresa tra il 30 e il 50% dei valori iniziali.

Una caratteristica peculiare del 2010 è la registrazione di un picco ad elevata concentrazione (2205 ng/m^3), il più alto osservato nelle campagne di campionamento, dovuto probabilmente ad un importante ed intenso evento di trasporto dalle aree antropizzate continentali.

Come anticipato poco sopra, per le concentrazioni di OC non è possibile un confronto con siti artici nella stessa regione del sito di campionamento e occorre considerare i valori ottenuti nell'Artico Atlantico, che tuttavia presenta pattern di circolazione atmosferica e sorgenti dominanti diverse rispetto all'Artico Europeo. Nonostante ciò, si osservano livelli di concentrazione comparabile con quelli misurati a Trapper Creek (Alaska) dove si raggiungono valori di circa 800 ng/m^3 nel mese di Aprile probabilmente relativi a incendi di biomassa avvenuti in Russia (Warneke et al., 2009, 2010) e nel mese di Agosto, a causa di incendi nel territorio nord-americano (Malm et al., 2004). Durante il resto del periodo primaverile-estivo, si osservano valori intorno ai $500\text{-}600 \text{ ng/m}^3$, perfettamente comparabili con i livelli di concentrazione qui presentati.

Sulla base di questi risultati, una sorgente antropica per l'OC nelle regioni artiche può essere attiva, anche se l'importanza di una sorgente naturale che potrebbe spiegare i valori piuttosto elevati di OC in estate non deve essere trascurata. Allo scopo di verificare il contributo delle due sorgenti di OC (antropica e naturale) nelle diverse stagioni l'andamento temporale di OC è stato confrontato con i profili di alcuni marker caratteristici delle due sorgenti: non sea-salt solfati (nssSO_4^{2-}) per la sorgente antropica trasportata a lunga distanza, acido metansolfonico (MSA) per la sorgente naturale dall'attività biogenica marina e alcuni acidi carbossilici a basso peso molecolare che costituiscono una frazione dell'OC.

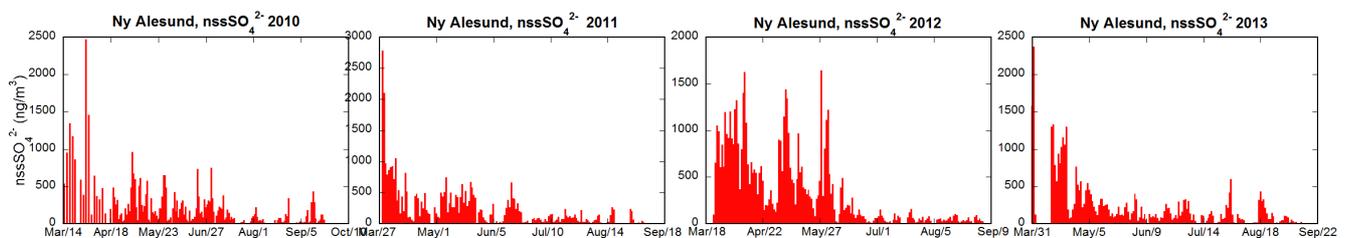


Figura 4.4. Profili temporali della concentrazione dei nssSO_4^{2-} (ng/m^3) nelle quattro campagne di campionamento svolte (2010-2013) riportati sulla stessa scala di concentrazione per consentire un confronto diretto tra le diverse annualità.

Tabella 4.3. Valori statistici di base per i nssSO_4^{2-} nei 4 anni di campionamento.

nssSO_4^{2-} (ng/m^3)	2010	2011	2012	2013
Valore minimo	d.l.	d.l.	d.l.	d.l.
Valore massimo	2467	2783	1645	2370
Valore Medio	223	257	332	226
Mediana	123	144	145	119
Deviaz. Standard	309	351	397	331

I nssSO_4^{2-} (non sea-salt solfati) sono definiti come solfati non di origine marine e sono stati calcolati sottraendo dalla concentrazione totale dei solfati i solfati di origine marina primaria (sea-salt solfati). Questi ultimi sono ottenuti moltiplicando la concentrazione del sodio (il marker univoco dello spray marino) per il rapporto $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ medio dell'acqua di mare $(\text{SO}_4/\text{Na})_{\text{sw}}$.

$$\text{nssSO}_4^{2-} = \text{tot SO}_4^{2-} - (\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+)_{\text{sw}} * \text{Na}^+$$

Osservando i grafici in figura 4.4 possiamo dire che i nssSO_4^{2-} hanno una concentrazione più alta in primavera a causa dei processi di trasporto delle medie latitudini che in questo periodo dell'anno sono particolarmente frequenti. Come è possibile osservare, nel 2012 sono state misurate concentrazioni molto più elevate rispetto agli altri tre anni (valore medio $332 \text{ ng}/\text{m}^3$) con alti livelli di concentrazione fino alla fine di maggio. Nel passaggio dalla primavera all'estate, i valori dei nssSO_4^{2-} diminuiscono bruscamente, assestandosi su valori estivi di circa due ordini di grandezza inferiori rispetto ai valori di marzo-aprile.

Questo andamento stagionale dei nssSO_4^{2-} non è visibile nel profilo di OC. In particolare, nel 2012, i valori di OC non sono più alti che negli altri anni, e non esiste una correlazione lineare significativa fra i dati di OC e nssSO_4^{2-} . Tale risultato suggerisce che la sorgente antropica di OC, visibile solo per i più elevati valori di concentrazione di marzo-aprile, sia sovrapposta al background dovuto alla sorgente naturale.

Una sorgente naturale di OC può essere dovuta all'attività biogenica marina; recentemente è stato evidenziato un contributo importante della sorgente di aerosol marino organico primario (primary organic aerosol, POA) durante il periodo di elevata attività

biogenica marina in un sito nel Nord Atlantico (O'Dowd et al., 2004). Durante il bloom fitoplanctonico, la rottura delle bolle d'aria formatesi sulla superficie oceanica per l'azione del vento produce particelle di aerosol micrometrico e sub-micrometrico arricchite in componenti inorganici (sale marino) e molecole organiche ad alto peso molecolare. Queste molecole sono costituite da essudati biologici del fitoplancton, che consistono in proteine e loro prodotti di degradazione, lipidi, glicopeptidi, complessi lipidi-oligosaccaridi e pigmenti (Vojvodic and Cosovic, 1996).

In letteratura non ci sono dati quantitativi sul contributo di questi composti all'aerosol e le conoscenze sul loro ruolo come "siti attivi" di condensazione per l'aerosol secondario organico sono scarse, ma si pensa che il particolato organico fine offra superficie e massa per la condensazione dei precursori gassosi dell'aerosol organico secondario (secondary organic aerosol, SOA).

In figura 4.5 è riportato l'andamento temporale dell'MSA per tutti i quattro anni. E' noto che l'unica fonte dell'MSA è l'ossidazione del dimetilsolfuro (DMS) prodotto dal fitoplancton (Saltzman, 1995). Come si può osservare dalla figura 4.5, i valori più alti sono misurati in estate quando è massima l'attività fitoplanctonica marina. In particolare, negli anni 2010 e 2013 i valori sono superiori ai valori degli altri due anni. Come si può vedere dalla tabella 4.4, il picco più alto è nel 2010, con un valore massimo di 192 ng/m³; anche nel 2013 si misurano concentrazioni molto elevate con il picco più alto di 153 ng/m³. Nel 2013 i valori medi di MSA sono più alti rispetto agli anni precedenti e i valori più bassi sono nel 2012 (tabella 4.4).

Questo andamento generale dei valori medi di MSA in estate corrisponde con quello dei valori medi di OC dimostrando che la sorgente biogenica di OC sembra essere dominante almeno in estate.

Infatti, misure di isotopi stabili del carbonio totale (TC) in campioni di aerosol prelevati nell'Alto Artico (Alert, Canada), mostrano variazioni significative del d¹³C in primavera, quando i valori di tale rapporto isotopico mostrano correlazioni elevate ed altamente significative ($r^2 = 0.92$, $p < 0.001$) con Na⁺ misurato negli stessi campioni di aerosol (Narukawa et al., 2008). Tale risultato indica una più elevata emissione di materiale organico di origine marina dall'Oceano Artico e dalle aree marine circostanti in primavera con un contributo stimato del 45% da parte del materiale organico "marino" al TC, in tarda primavera.

L'aumento di intensità di questa sorgente è concomitante al minore input antropogenico dalle medie latitudini: il trasporto meridionale di inquinanti organici verso i siti Artici diminuisce in intensità dopo il “polar sunrise”.

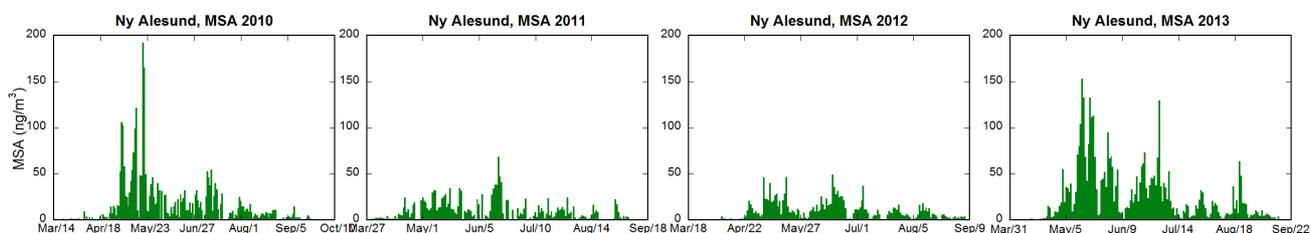


Figura 4.5. Profili temporali della concentrazione di MSA (ng/m^3) nelle quattro campagne di campionamento svolte (2010-2013) riportati sulla stessa scala di concentrazione per consentire un confronto diretto tra le diverse annualità.

Tabella 4.4. Valori statistici di base per i MSA nei 4 anni di campionamento.

MSA (ng/m^3)	2010	2011	2012	2013
Valore minimo	d.l	0.5	0.3	0.6
Valore massimo	192	68.2	49.1	153
Valore Medio	18.1	11.8	9.5	26.0
Mediana	9.2	8.5	6.4	15.2
Deviaz. Standard	27.3	11.2	10.0	30.2

Nelle figure 4.6 e 4.7 sono riportati gli andamenti temporali di ossalati e formiati. Entrambi sono classificati come composti organici di origine secondaria; infatti si formano in atmosfera per ossidazione di composti organici. I precursori primari possono avere sia origine naturale (da emissione biogenica marina o da composti terpenici emessi da alberi o arbusti) che antropica (da processi di combustione di biomassa o incendi boschivi).

I due acidi organici mostrano un andamento stagionale diverso, gli ossalati più simile ai NO_3^- con massimi in primavera e valori generalmente più alti nel 2012 e i formiati più

simili all'MSA con massimi in estate e valori medi più bassi nella campagna 2012 (tabelle 4.5 e 4.6).

L'andamento stagionale degli ossalati comune ai nssSO₄²⁻ è spiegabile da comuni processi di trasporto dalle aree continentali, inoltre è stato trovato che gli ossalati presentano un modo di distribuzione dimensionale analogo a quello dei solfati con un modo nell'intervallo dimensionale del modo di accumulo (circa 200 nm), suggerendo la possibilità di una miscelazione interna di queste specie nelle stesse particelle (Jaffrezo et al., 1998).

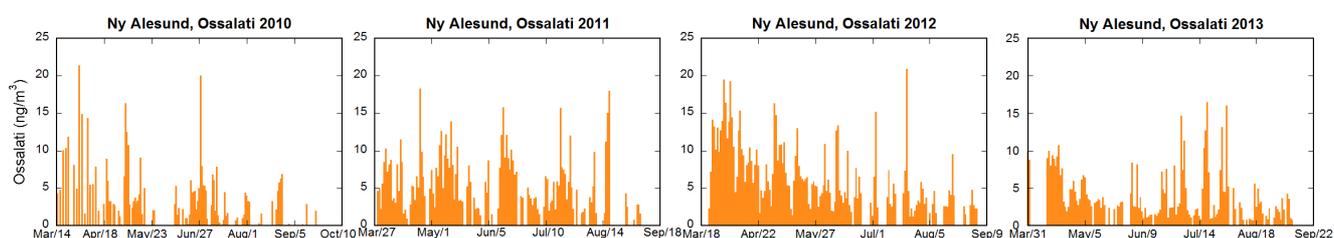


Figura 4.6. Profili temporali della concentrazione degli ossalati (ng/m³) nelle quattro campagne di campionamento svolte (2010-2013) riportati sulla stessa scala di concentrazione per consentire un confronto diretto tra le diverse annualità.

Tabella 4.5. Valori statistici di base per gli ossalati nei 4 anni di campionamento

Ossalati (ng/m ³)	2010	2011	2012	2013
Valore minimo	0.1	0.8	1.2	0.7
Valore massimo	21.4	18.3	20.9	16.4
Valore Medio	2.7	5.9	6.5	4.1
Mediana	1.1	5.1	5.3	2.9
Deviaz. Standard	3.9	3.8	4.4	3.4

I formiati sembrerebbero invece più legati alle sorgenti naturali anche se un andamento stagionale univoco non è osservabile nei tre anni.

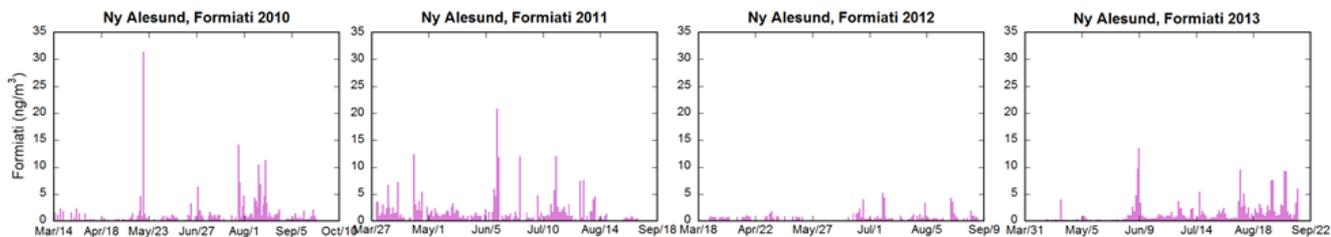


Figura 4.7. Profili temporali della concentrazione dei formiati (ng/m^3) nelle quattro campagne di campionamento svolte (2010-2013) riportati sulla stessa scala di concentrazione per consentire un confronto diretto tra le diverse annualità.

Tabella 4.6. Valori statistici di base per i formiati nei 4 anni di campionamento

Formiati (ng/m^3)	2010	2011	2012	2013
Valore minimo	d.l.	0.1	0.2	0.1
Valore massimo	31.4	20.9	5.2	13.5
Valore Medio	1.4	2,19	1.0	1.5
Mediana	0.6	1.2	0.7	0.7
Deviaz. Standard	3.1	2.9	0.1	2.1

Dai dati qui presentati e dal confronto degli andamenti stagionali dei principali marker analizzati si intravede la complessità dell'interpretazione dei dati di OC che presentano molteplici sorgenti, naturali e antropiche, primarie e secondarie. Le sorgenti di OC naturali da emissioni biogeniche appaiono essere dominanti, soprattutto in estate; al contrario le sorgenti antropiche trasportate da lunga distanza sembrano portare un contributo in primavera. Ulteriori studi sono comunque necessari per quantificare l'impatto delle due sorgenti al budget totale di OC, d'altra parte questi sono i primi dati di OC in ambiente artico.

4.2. Relazione con PM10 e acidi organici

Al fine di confrontare i valori del PM10 e degli anioni organici misurati con il particolato organico determinato tramite OC, occorre considerare che il POM (Particulate Organic Matter) è costituito da composti carboniosi contenenti eteroatomi (H, O, N, P, alogeni). Per tale motivo, il dato di OC deve essere moltiplicato per un opportuno coefficiente che tenga conto della presenza di questi

eteroatomi. Tali coefficienti sono riportati in letteratura in funzione del tipo di sito di campionamento e del grado di ossidazione (e quindi principalmente, del contenuto di ossigeno) dei composti organici.

Per il sito di Ny-Ålesund è stato utilizzato un coefficiente di 2.1, caratteristico di siti remoti (Turpin e Lim, 2001).

La distribuzione delle concentrazioni di PM10, POM e degli anioni organici determinati (acidi carbossilici a corta catena e MSA) e i loro rapporti relativi sono discussi sulla base dei diagrammi dei percentili dei tre parametri considerati (figura 4.8), per ognuna delle campagne di campionamento e dei diagrammi a torta con i contributi percentuali delle varie componenti (figura 4.9).

Per quanto riguarda i diagrammi a percentile, data la notevole discrepanza tra valori assoluti di concentrazione del PM10 e degli anioni organici, in particolare, è stato scelto di plottare i dati su una scala logaritmica, in modo da poter visualizzare le distribuzioni di tutte e tre le grandezze considerate.

Nel box racchiuso tra le due linee tratteggiate (25° e 75° percentile) è contenuto il 50% dei valori, con il valore mediano indicato dalla linea continua all'interno del box. I limiti inferiore e superiore del box rappresentano rispettivamente il quinto e 95° percentile.

Nella figura 4.9 sono mostrati contributi relativi di ioni inorganici, anioni organici, POM, EC al peso del PM10 nei quattro anni analizzati. L'area azzurra rappresenta la massa di particolato non spiegata dal contenuto ionico e dal POM ed è legata sia a componenti non determinati in questi campioni (o non riportati in questa Tesi) come la componente crostale (non calcolata in questo lavoro), il contributo dell'acqua di cristallizzazione (Tsyro, 2005) e il contenuto in metalli pesanti, che all'incertezza associata al coefficiente usato per il calcolo del POM.

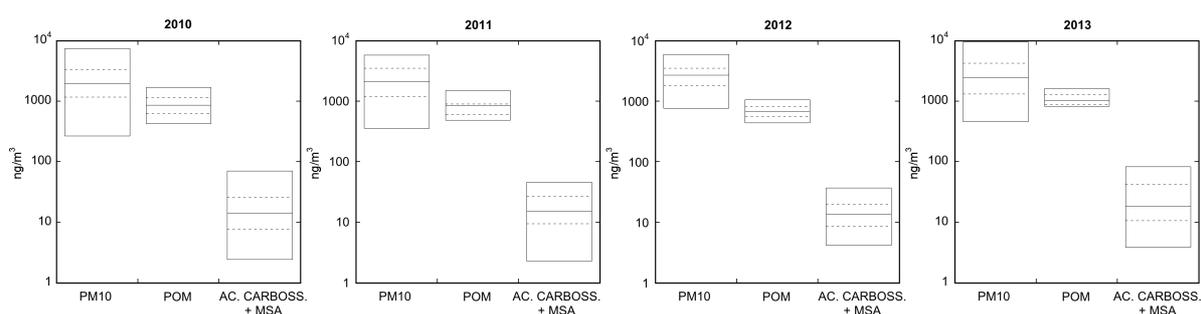


Figura 4.8. Diagrammi a percentile delle concentrazioni di PM10, POM e anioni organici nelle quattro campagne di campionamento.

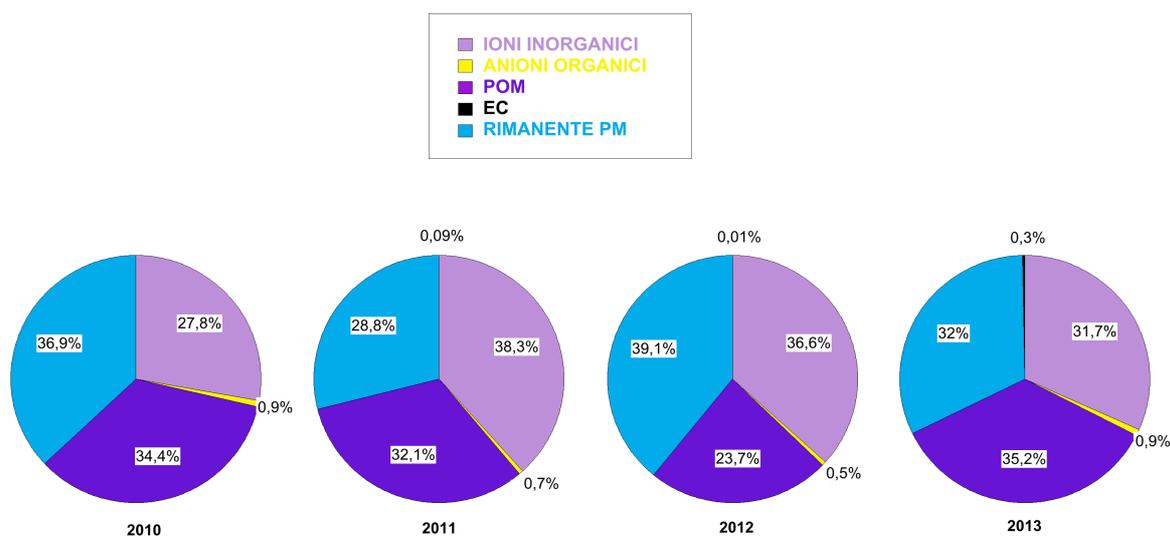


Figura 4.9. Diagrammi a torta dei contributi percentuali di EC, POM, anioni organici e ioni inorganici al PM10.

Dal confronto delle diverse annualità, si osserva una sostanziale stabilità dei valori di fondo di concentrazione del PM10 (mediane comprese tra 1955 e 2720 ng/m³) con simili distribuzioni, come confermato anche dalla comparabilità dei valori medi (compresi tra 2578 ng/m³ nel 2011 e 3249 ng/m³ nel 2013). La distribuzione dei valori appare leggermente più omogenea nel 2012, rispetto agli altri anni, con valori relativamente più elevati del quinto percentile (775 ng/m³) rispetto alle altre annualità (compresi tra 270 ng/m³ del 2010 e 460 ng/m³ del 2013).

Anche la distribuzione dei valori di POM segue lo stesso andamento, con valori mediani compresi tra 681 ng/m³ nel 2012 e 1034 ng/m³ nel 2013, anno in cui si osservano valori lievemente più elevati sia per il carico di particolato PM10 che per le concentrazioni di marker chimici (es. OC, MSA). Anche i valori medi riflettono la presenza sia di valori di fondo più elevati che di un maggior numero di picchi di concentrazione nel 2013. Infatti, la media della concentrazione di POM in quest'anno è di 1142 ng/m³, mentre i valori medi sono compresi tra 707 e 932 ng/m³ nelle altre annualità.

Per quanto riguarda il contributo del POM al PM10, come si può osservare dalle figure 4.8 e 4.9, si hanno valori più bassi nel 2012, con una media di contributo relativo del 23.7% al peso totale del particolato raccolto mentre si hanno valori intorno al 32-35% negli altri anni. Questi dati rappresentano le prime valutazioni del contributo dell'aerosol organico al carico totale del PM in Artico.

La distribuzione dei valori di POM all'interno della campagna di campionamento è piuttosto variegata nelle diverse annualità; infatti, se prendiamo come riferimento il 50% dei

valori contenuti nel box, questi presentano con una distribuzione simmetrica rispetto ai valori mediani nel 2010, mentre risultano spostati verso valori più bassi della mediana nell'anno successivo.

Anche per quanto riguarda la somma degli anioni organici (incluso MSA), si osserva una generale stabilità di valori tra le differenti annualità, come mostrato dai valori mediani, tutti compresi nel range 13.7 – 18.5 ng/m³ con valori leggermente più elevati nel 2013. Tale peculiarità, già osservata precedentemente per il POM, è più evidente se consideriamo i valori medi della somma degli anioni organici, molto vicini tra loro nel 2011 e 2012 (16.1 e 18.7 ng/m³, rispettivamente), leggermente superiori nel 2010 (23.0 ng/m³) e nettamente più alti (30.4 ng/m³) nel 2013.

Come già osservato per il POM, anche per la somma degli anioni organici, il 50% dei valori risulta racchiuso in un intervallo di concentrazioni molto più ristretto nel 2012, rispetto agli altri anni, indicando una maggiore omogeneità dei livelli di concentrazione.

Andando ad esaminare il contributo relativo degli anioni organici al PM10 e al POM si osserva che

Gli anioni organici rappresentano una percentuale sempre inferiore all'1% del PM10 totale e percentuali comunque basse e vicine tra loro (comprese tra 2.3% del 2011 al 2.7% del 2013) al POM. Tale risultato indica che gran parte del materiale organico presente nel PM10 a Ny-Ålesund non è rappresentato da componenti ionici organici a basso peso molecolare ma probabilmente da molecole più complesse come acidi umici e fulvici, peptidi, glico-peptidi, lipidi, oligo-saccaridi.

5. CONCLUSIONI

La troposfera artica è un reattore chimico naturale con caratteristiche uniche, in particolare in primavera. In questo periodo, infatti, sono più probabili i processi di trasporto di emissioni prevalentemente antropiche dalle aree a medie/alte latitudini e da quelle di origine naturale dall'Oceano Artico; inoltre, reazioni chimiche foto-indotte possono incidere sulla composizione chimica atmosferica (e.g. Barrie, 1986).

In questo lavoro di Tesi sono presentati alcuni dati e risultati preliminari relativi alla concentrazione della componente carboniosa del particolato atmosferico fine (PM10) campionato in Artide.

Il campionamento di PM10 è stato effettuato nella stazione di Gruvebadet (Ny-Ålesund, 78.9°N, 11.9°E), durante il periodo primavera-estate (Marzo-Settembre) per quattro anni consecutivi (2010-2013). Sui campioni sono state misurate le frazioni di Carbonio Elementare (EC) e Carbonio Organico (OC) con metodo termo-ottico Sunset presso la sezione INFN di Firenze (gruppo di ricerca Prof. Lucarelli). I dati sono stati confrontati con il data set delle concentrazioni della componente ionica determinata su filtri raccolti in parallelo nell'ambito di altre Tesi di laurea (Giardi, 2014).

La valutazione delle concentrazioni atmosferiche di EC e OC in aree polari è estremamente rilevante da un punto di vista climatico e spiega il crescente interesse verso lo studio e il monitoraggio delle frazioni carboniose e delle specie chimiche che vi appartengono.

Infatti, sebbene EC rappresenti una piccola frazione del particolato atmosferico in termini di peso, esso rappresenta il più efficace "assorbitore" della radiazione visibile sia in atmosfera che dopo la deposizione sul manto nevoso, rappresentando quindi uno dei driver del riscaldamento globale, mentre OC può contribuire al riscaldamento o allo scattering di radiazione in funzione della sua composizione chimica e del suo mescolamento con particelle di nerofumo.

Numerosi studi riportano i dati di OC e EC in siti a diverso grado di antropizzazione ma i risultati presentati in questa Tesi rappresentano il primo set di dati ottenuti da misure dirette di EC e OC con analizzatore termo-ottico su campioni di particolato atmosferico raccolti nell'Artide Europea.

Per quanto riguarda i valori di EC, si osserva che solo una percentuale bassa di determinazioni risulta superiore al limite di rivelabilità e che i valori più elevati sono relativi

ai mesi di Marzo – Aprile (fino a 30-35 ng/m³). Questo risultato indica il contributo dominante del fenomeno dell'Arctic Haze all'apporto di carbonio elementare in Artide.

A differenza dell'EC, in tutte le campagne, la maggior parte dei valori di OC è nettamente al di sopra del detection limit mostrando valori medi compresi tra 337 e 544 ng/m³.

Il profilo temporale di OC mostra un trend di diminuzione generale e costante dall'inizio della primavera (dominata dall'Arctic Haze) fino alla fine dell'estate (in cui le sorgenti naturali assumono un ruolo più importante). Questo risultato, comparato con gli andamenti stagionali dei principali marker analizzati, indica che le sorgenti di OC naturali da emissioni biogeniche appaiono essere dominanti, soprattutto in estate; al contrario le sorgenti antropiche trasportate da lunga distanza sembrano portare un contributo significativo in primavera.

Dalle misure di OC è stato possibile calcolare il contenuto di particolato organico (POM) e il suo contributo al PM10, che mostra valori compresi tra il 23.7% e il 35% del peso del particolato raccolto. Questi dati rappresentano le prime valutazioni del contributo dell'aerosol organico al carico totale del PM in Artico.

Esaminando il contributo relativo degli anioni organici al POM, si osserva che essi rappresentano una percentuale in peso compresa tra il 2.3% e il 2.7% indicando che gran parte del materiale organico presente nel PM10 a Ny-Ålesund non è costituito da componenti ionici organici a basso peso molecolare, ma probabilmente da molecole più complesse di origine naturale come acidi umici e fulvici, peptidi, glico-peptidi, lipidi, oligo-saccaridi.

6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Barrie L.A.; (1986). “Arctic air pollution: an overview of current knowledge”. *Atmos. Environ.* 20, 643-663. 2005 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- Baumgardner, D., Popovicheva, O., Allan, J., Bernardoni, V., Cao, J., Cavalli, F., Cozic, J., Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Genberg, P.J., Gonzalez, C., Gysel, M., John, A., Kirchstetter, T.W., Kuhlbusch, T.A.J., Laborde, M., Lack, D., Mueller, T., Niessner, R., Petzold, A., Piazzalunga, A., Putaud, J.P., Schwarz, J., Sheridan, P., Subramanian, R., Swietlicki, E., Valli, G., Vecchi, R., Viana, M.; (2012). “Soot reference materials for instrument calibration and intercomparisons: a workshop summary with recommendations.” *Atmos. Meas. Tech.* 5, 1869-1887.
- Bond, T.C., Bergstrom, R.W.; (2006). “Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review.” *Aerosol Sci. Technol.* 40, 27-67.
- Bond, T.C., Doherty, S.J., Fahey, D.W., Forster, P.M., Berntsen, T., DeAngelo, B.J., Flanner, M.G., Ghan, S., Kaercher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P.K., Sarofim, M.C., Schultz, M.G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S.K., Hopke, P.K., Jacobson, M.Z., Kaiser, J.W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J.P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S.G., Zender, C.S.; (2013). “Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment.” *J. Geophys. Res.-Atmos.* 118, 5380-5552.
- Chang, R. Y.-W., et al.; (2011). “Aerosol composition and sources in the central Arctic Ocean during ASCOS, Atmos.” *Chem. Phys.*, 11(20).
- Comiso, J. C.; (2002). “A rapidly declining perennial sea ice cover in the Arctic.” *Geophys. Res. Lett.*, 29(20), 1956, doi:10.1029/2002GL015650.
- Eleftheriadis, K., Vratolis, S., and Nyeki, S.; (2009). “Aerosol black carbon in the European Arctic: Measurements at Zeppelin station, Ny-Ålesund, Svalbard from 1998–2007.” *Geophys. Res. Lett.*, 36, L02809, doi:10.1029/2008GL035741.

- Flanner, M. G., Zender, C. S., Randerson, J. T., and Rasch, P. J.; (2007). "Present-day climate forcing and response from black carbon in snow, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 112, D11202, doi:10.1029/2006JD008003
- Frossard, A. A., Shaw, P. M., Russell, L. M, Kroll, J.H., Canagaratna, M.R., Worsnop, D.R., Quinn, P.K. and Bates T.S.; (2011). "Springtime Arctic haze contributions of submicron organic particles from European and Asian combustion sources" *J. Geophys. Res.*, 116, D05205, doi:10.1029/ 2010JD015178
- Gentner, D.R., Isaacman, G., Worton, D.R., Chan, A.W.H., Dallmann, T.R., Davis, L., Liu, S., Day, D.A., Russell, L.M., Wilson, K.R., Weber, R., Guha, A., Harley, R.A., Goldstein, A.H.; (2012). "Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions." *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109, 18318-18323.
- Giannoni, M.; (2012). "Caratterizzazione chimica del particolato atmosferico in zone a diverso grado di antropizzazione" Tesi di dottorato
- Giardi, F.; (2013). "Ion components as markers of aerosol sources and transport processes in the high Arctic (Ny-Ålesund, Svalbard islands)" Tesi di laurea magistrale
- Gong, S.L. and Barrie L.A.; (2005). "Trends of heavy metal components in the Arctic aerosols and their relationship to the emissions in the Northern Hemisphere." *Science of the Total Environment* 342, 175– 183.
- Heintzenberg, J., and C. Leck,; (1994), "Seasonal variation of the atmospheric aerosol near the top of the marine boundary layer over Spitsbergen related to the Arctic sulfur cycle." *Tellus, Ser. B*, 46, 52-67.
- Hirdman D, Sodemann H, Eckhardt S, Burkhardt JF, Jefferson A.; (2010). "Source identification of short-lived air pollutants in the Arctic using Statistical analysis of measurement data and particle dispersion model output-" *Atmos. Chem. Phys* 10: 669-663-

- IPCC, 2013. Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley, P.M. (eds.); (2013): "Climate Change", The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
- Jacob, D.J., Crawford, J.H., Maring, H., Clarke, A.D., Dibb, J. E., Emmons, L.K., Ferrare, R.A., Hostetler, C.A., Russell, P. B., and Singh, H.B.; (2010). "The Arctic research of the composition of the troposphere from aircraft and satellites (ARCTAS) mission: Design, execution, and first results." *Atmos. Chem. Phys.*, 10(11), 5191-5212
- Jacobson, M.Z.; (2011). "Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols." *Nature*, 409, 695-697.
- Jaffrezo, J.-L., Davidson, C.I., Kuhns, H.D., Bergin, M.H., Hillamo, R., Maenhaut, W., Kahl, J.W and Harris, J.M.; (1998). "Biomass burning signatures in the atmosphere of central Greenland". *Journal of Geophys. Res.* 103.D23, 31067–31078.
- Koch, D., Bond, T. C., Streets, D., Unger, N., and van der Werf, G. R.; (2007). "Global impacts of aerosols from particular source regions and sectors." *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 112, D02205.
- Kosaka, Y., and Xie, S.-P.; (2013). "Recent global warming hiatus tied to equatorial Pacific surface cooling." *Nature*, 501, 403-407
- Mahowald, N., Albani, S., Engelstaedter, S., Winckler, G., and Goman, M.; (2011). "Model insight into glacial-interglacial paleodust records." *Quaternary Science Reviews*, 30(7–8), 832–854.
- Malm, W.C., Schichtel, B.A., Pitchford, M.L., Ashbaugh, L.L., Eldred, and R. A.; (2004). "Spatial and monthly trends in speciated fine particle concentration in the United States." *J. Geophys. Res.*, 109, D03306.
- McConnell, J. R., Edwards, R., Kok, G. L., Flanner, M. G., Zender, C. S., Saltzman, E. S., Banta, J.R., Pasteris, D.R., Carter, M. M., and Kahl, J. D.-W.; (2007). "20th-century

- industrial black carbon emission saltered arctic climate forcing” *Science*, 317, 1381-1384,doi:10.1126/science.1144856.
- Narukawa, M., Kawamura, K., Li, S.-M., and Bottenheim, J.W.; (2008). “Stable carbon isotopic ratios and ionic composition of the high-Arctic aerosols”. An increase $\delta^{13}\text{C}$ values from winter to spring. *J. Geophys. Res.*
- Nordenskiöld, A.E.; (1883). “Nordenskiöld on the inland ice of Greenland”. *Science* 2 (44): 732-738
- O’Dowd C.D., Facchini, M.C., Cavalli, F., Ceburnis, D., Mircea, M., Decesari, S., Fuzzi, S., Yoon, Y.J., Putaud, J.-P., (2004). “Biogenically driven organic contribution to marine aerosol.” *Nature* 431, 676-680.
- Piazzalunga, A., Bernardoni, V., Fermo, P., Vecchi, R.; (2012). “Optimisation of analytical procedures for the quantification of ionic and carbonaceous fractions in the atmospheric aerosol and applications to ambient samples” *Analytical Bioanalytical Chemistry*, DOI 10.1007/s00216-012-6433-5.
- Putaud, J.P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrus, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hueglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Loeschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F.:(2010). “A European aerosol phenomenology-3: physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe”. *Atmos. Environ.* 44,1308-1320.
- Quinn, P. K., et al. (2000). “Surface submicron aerosol chemical composition: What fraction is not sulfate.” *J. Geophys. Res.*, 105(D5), 6785–6805,doi:10.1029/1999JD901034.
- Quinn P. K., Shaw, G., Andrews, E., Dutton, E. G., Ruoho-Airola, T. and Gong, S.L.; (2007). “Arctic haze: current trends and knowledge gaps.” *Tellus*, 59B, 99–114.

- Quinn, P. K., Bates, T. S., Baum, E., Doubleday, N., Fiore, A. M., Flanner, M., Fridlind, A., Garrett, T. J., Koch, D., Menon, S., Shindell, D., Stohl, A., and Warren, S. G.; (2008). “Short-lived pollutants in the Arctic: their climate impact and possible mitigation strategies” *Atmos. Chem. Phys.*, 8,
- R,S. Stones, Sharma, A., Eleftheriadis, H., Nelson, D.W.; (2014). “A characterization of Arctic aerosol optical depth and black carbon measurements”
- Saltzman, E.S., Delmas, R.J.; (1995). “Ocean/atmosphere cycling of dimethylsulfide, in: Ice core studies of global biogeochemical cycles”, NATO ASI Series I.
- Sandrini S., Fuzzi S., Piazzalunga A., Pratti P., Bonasoni P., Cavalli F., Bove M. Ch., Calvello MR., Capelletti D., Colombli C., Contini D., de Dennaro Gl., Di Gilio A., Fermo P., Ferrero L., Gianelle V., Giugliano M., Ielpo P., Lonati G., Marinoni A., Massabo D., Molteni U., Moroni B., Pavese G., Perrino C., Perrone M.G., Perrone M.R., Putaud J.Ph. Sargolini T., Vecchi R. Gilardoni S.; (2014). ” Spatial and seasonal variability of carbonaceous aerosol across Italy” *Atmospheric environment* 99
- Schmid, H., Laskus, L., Jürgen Abraham, H., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., tenBrink, H.M., Giesen, K.-P., Hitzenberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Saunty, D., Puxbaum, H.; (2001). “Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I” – *Atmos. Environ.* 2001; 35(12), 2111-2121.
- Shaw, G.E.; (1984). “Microparticle size spectrum of Arctic haze”. In: *Geophysical Research Letters* 11.5, pp. 409–412.
- Shaw, P. M., Russell, L. M., Jefferson, A., and Quinn, P.K.; (2010), Arctic organic aerosol measurements show particles from mixed combustion in spring haze and from frost flowers in winter, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L10803,.

- Stohl, A.; (2006) "Characteristics of atmospheric transport into the Arctic troposphere." *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 111, D11306, doi:10.1029/2005JD006888.
- Turpin, B. J. and Lim, H.-J. (2001) "Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass." *Aerosol Sci. Technol.* 35, 602,610
- Tunved, P., Ström, J., and Krejci, R.; (2013). "Arctic aerosol life cycle: linking aerosol size distributions observed between 2000 and 2010 with air mass transport and precipitation at Zeppelin station, Ny-Ålesund, Svalbard." *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 3643–3660.
- Tsyro, S.G.; (2005). "To what extent can aerosol water explain the discrepancy between model calculated and gravimetric PM₁₀ and PM_{2.5}." *Atmos. Chem. Phys.*, 5,515-532,doi; 10.5194/acp-5-515-2005
- Vojvodic, V., Cosovic, B.; (1996). "Fractionation of surface active substances on the XAD-8 resin: Adriatic Sea samples and phytoplankton culture media." *Mar. Chem.* 54, 119-133.
- Warneke C., Froyd, K.D., Brioude, J., Bahreini, R., Brock, C.A., Cozic, J., de Gouw, J.A., Fahey, D.W., Ferrare, R., Holloway, J.S., Middlebrook, A.M., Miller, L., Montzka, S., Schwarz, J.P., Sodemann, H., Spackman, J.R., Stohl, A.; (2010). "An important contribution to springtime Arctic aerosol from biomass burning in Russia." *Geophys. Res. Lett.*, 37, L01801, doi:10.1029/2009GL041816.
- Warneke, C., et al. (2009), Biomass burning in Siberia and Kazakhstan as an important source for haze over the Alaskan Arctic in April 2008, *Geophys. Res. Lett.*, 36, L02813, doi:10.1029/2008GL036194.
- Warneke, C., Froyd, K. D., Brioude, J., Bahreini, R., Brock, C.A., Cozic, J., de Gouw, J.A., Fahey, D.W., Ferrare, R., Holloway, J.S, Middlebrook, A.M., Miller, L., Montzka, S., Schwarz, J.P., Sodemann, H., Spackman, J.R., and Stohl, A.; (2010). "An

important contribution to springtime Arctic aerosol from biomass burning in Russia”.
In: Geophysical Research Letters 37.

Warren, S. G. and Wiscombe, W. J.; (1985). “Dirty snow after nuclear-war.” *Nature*, 313, 467-470.

Yttri, K.E., Aas, W., Bjerke, A., Cape, J.N., Cavalli, F., Ceburnis, D., Dye, C., Emblico, L., Facchini, M.C., Forster, C., Hanssen, J.E., Hansson, H.C., Jennings, S.G., Maenhaut, W., Putaud, J.P., Torseth, K.; (2007). “Elemental and organic carbon in PM10: a one year measurement campaign within the European Monitoring and Evaluation Programme EMEP.” *Atmos. Chem. Phys.* 7, 5711-5725