

Rapporti tecnici INGV

**Determinazione in continuo di CO₂, CH₄
e H₂Ov in ambiente atmosferico
attraverso tecnica ad assorbimento laser
(UGGA)**

310



Direttore Responsabile

Stefano Gresta

Editorial Board

Luigi Cucci - Editor in Chief (INGV - RM1)

Andrea Tertulliani (INGV - RM1)

Nicola Pagliuca (INGV - RM1)

Umberto Sciacca (INGV - RM2)

Alessandro Settimi (INGV - RM2)

Aldo Winkler (INGV - RM2)

Salvatore Stramondo (INGV - CNT)

Milena Moretti (INGV - CNT)

Gaetano Zonno (INGV - MI)

Viviana Castelli (INGV - BO)

Antonio Guarnieri (INGV - BO)

Mario Castellano (INGV - NA)

Mauro Di Vito (INGV - NA)

Raffaele Azzaro (INGV - CT)

Rosa Anna Corsaro (INGV - CT)

Mario Mattia (INGV - CT)

Marcello Liotta (INGV - PA)

Segreteria di Redazione

Francesca Di Stefano - Referente

Rossella Celi

Tel. +39 06 51860068

redazionecen@ingv.it

in collaborazione con:

Barbara Angioni (INGV - RM1)

Rapporti tecnici INGV

DETERMINAZIONE IN CONTINUO DI CO₂, CH₄ E H₂O V IN AMBIENTE ATMOSFERICO ATTRAVERSO TECNICA AD ASSORBIMENTO LASER (UGGA)

Lorenza Li Vigni¹, Ygor Oliveri², Giorgio Capasso², Fausto Grassa², Marco Liuzzo²

¹UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO (Dipartimento di Scienze Geologiche)

²INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Palermo)

310

Indice

| | |
|---|----|
| Introduzione..... | 7 |
| 1. Descrizione del lavoro..... | 8 |
| 2. Principio di funzionamento..... | 8 |
| 3. Descrizione dello strumento..... | 8 |
| 4. Costruzione dei grafici tridimensionali..... | 11 |
| 5. Risultati e Discussione..... | 11 |
| 5.1 Test di laboratorio..... | 11 |
| 5.2 Analisi dati in area urbana..... | 13 |
| 5.2.1 Analisi dati percorso C1..... | 13 |
| 5.2.2 Analisi dati percorso C2..... | 14 |
| 5.2.3 Analisi dati in campagna..... | 15 |
| 6. Conclusioni..... | 18 |
| Bibliografia..... | 18 |

Introduzione

Molti dei composti chimici presenti nell'atmosfera terrestre prendono il nome di "gas serra". Queste specie gassose consentono alla radiazione solare di entrare liberamente nell'atmosfera e di trattenere parte della radiazione solare riflessa dalla superficie terrestre come energia termica. Nel corso del tempo si instaura un complesso equilibrio termico tra la quantità di energia inviata dal sole e quella irradiata dalla superficie. L'alterazione di questo equilibrio, con l'aumento di uno o più gas serra in atmosfera, porta a degli squilibri termici e un conseguente innalzamento delle temperature. Questo fenomeno è definito come "effetto serra". I principali gas serra in natura che prendono parte a questo fenomeno sono: vapor d'acqua (H_2O_v), anidride carbonica (CO_2), metano (CH_4), e ossido nitroso (N_2O).

Il vapore acqueo è il più potente gas serra ed è responsabile per circa due terzi dell'effetto serra naturale. Il secondo gas serra più importante è l'anidride carbonica. Il suo contributo è responsabile per il 5 - 20% dell'effetto serra naturale ed è la causa principale dell'effetto serra accelerato essendo il più emesso attraverso attività umane, difatti la sua concentrazione in atmosfera è aumentata del 142% dal livello pre-industriale al 2013 [WMO Greenhouse Gas Bulletin, n° 10: 06 November 2014].

Il terzo gas serra più importante è il metano. Anche se possiede un tempo di residenza in atmosfera breve e una concentrazione atmosferica bassa, è una molecola estremamente efficiente nell'assorbire il calore ed è responsabile per circa 8% dell'effetto serra, con picchi del 20% [G. Etiope et. al., 2008]. La concentrazione di metano in atmosfera è aumentata di 772ppb (parti per miliardo) dal periodo pre-industriale fino al 2013 [WMO Greenhouse Gas Bulletin, n° 10: 06 November 2014]. L'ossido nitroso ha una concentrazione atmosferica molto limitata ma un'efficienza nel trattenere il calore molto elevata, circa 300 volte quella dell'anidride carbonica.

Come abbiamo accennato, i gas serra possono essere di origine sia naturale che antropica. Elevate quantità di vapor d'acqua e anidride carbonica vengono rilasciate ogni anno in atmosfera dai sistemi vulcanici attivi, non solo durante i periodi eruttivi ma anche nei periodi di quiescenza. Emissioni naturali di metano in atmosfera sono legati al degassamento di vulcani di fango, largamente diffusi sull'intero pianeta.

Recentemente l'organizzazione mondiale *Intergovernmental Panel on Climate Change* delle Nazioni Unite ha pubblicato una relazione internazionale (ICCP 2013) in cui, attraverso informazioni tecnico-scientifiche e socioeconomiche, ha valutato come il rischio del cambiamento climatico sia legato all'emissione di gas serra (principalmente CO_2 , H_2O_v e CH_4), stimando che la temperatura media globale del suolo è aumentata di $0,6 \pm 0,2K$ dalla fine del 19° secolo. L'IPCC rivela che: "c'è una nuova e più forte evidenza che gran parte del riscaldamento e dell'emissione di questi gas negli ultimi 50 anni siano attribuibili alle attività antropiche più che alle attività naturali" [Crosson, 2008].

Essendo l'effetto serra diventato un problema globale per la salute del pianeta è di fondamentale importanza disporre di strumentazioni analitiche per il monitoraggio di queste specie chimiche in atmosfera.

Nel corso degli anni si sono utilizzate diverse tecniche analitiche per lo studio di questi gas in atmosfera al fine di capirne l'evoluzione. La tecnica più consolidata utilizzata per le misurazioni di specie gassose in atmosfera per oltre un decennio è stata la spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva (NDIRS). Nonostante la tecnica NDIRS abbia una buona precisione di misurazione per la maggior parte dei gas serra, questa tecnica risulta essere molto macchinosa e complessa in quanto necessita di frequenti azzeramenti e calibrazioni allungando notevolmente i tempi di analisi. Ultimamente in commercio sono stati introdotti dei nuovi strumenti molto più sensibili e precisi dei classici NDIRS. Questi strumenti, assimilabili ai vecchi spettrofotometri a doppio raggio, utilizzano una particolare cavità ottica Cavity Ringdown Spectroscopy (CRDS) che oltre ad offrire una maggiore sensibilità analitica, per un ampio numero di specie gassose, riducono i tempi analitici e non richiedono particolari operazioni di calibrazione. Alcuni di questi strumenti hanno come caratteristica principale, oltre la determinazione e quantificazione della specie gassosa, anche la determinazione della composizione isotopica, come ad esempio il Thermo Fischer Delta Ray per analisi del $\delta^{13}C$ dell'anidride carbonica e il Picarro CRDS per l'analisi del $\delta^{13}C$ del metano. Negli ultimi tempi questi strumenti al laser hanno esteso il loro campo di applicazione, difatti in aggiunta agli studi sulla qualità dell'aria, vengono anche impiegati per il monitoraggio di gas naturali, rilevamento di perdite nei giacimenti di carbone e studi sui flussi di gas dal suolo [Carapezza et. al., 2003].

In questo lavoro sono state testate le potenzialità in laboratorio ed in campagna del nuovo analizzatore Ultra-Portable Greenhouse Gas Analyzer (UGGA) prodotto da Los Gatos Research (LGR).

Lo strumento è basato sull'implementazione della tecnica CRDS denominata "Off-Axis ICOS" che permette di determinare simultaneamente ed in continuo le concentrazioni di CO_2 , $H_2O(v)$ e CH_4 in atmosfera all'interno di intervalli di concentrazioni dell'ordine dei ppm.

Il lavoro ha avuto l'obiettivo di studiare gli errori e i tempi analitici per la determinazione delle concentrazioni di CO₂, H₂O e CH₄ in atmosfera. Lo strumento è stato da prima testato in laboratorio e poi in campagna. Le analisi in laboratorio sono state svolte presso i laboratori analitici dell'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia di Palermo. Le prospezioni sono state eseguite lungo percorsi urbani e periferici di Palermo e lungo la faglia della Pernicana, nella zona etnea, a cui sono state associate tramite un GPS (Global Position System) informazioni sulle coordinate geografiche.

1. Descrizione del lavoro

Al fine di verificare la qualità analitica dello spettrofotometro UGGA, in diverse condizioni ambientali, quest'ultimo è stato testato in laboratorio con delle miscele a concentrazione nota di CO₂ e CH₄ (1) e successivamente in continuo, in atmosfera, su percorsi urbani presso la città di Palermo (2) e nell'area vulcanica etnea (3):

- 1 Test di laboratorio: collaudo strumentazione e verifica degli errori strumentali durante le acquisizioni utilizzando miscele gassose sintetiche a concentrazione nota.
- 2 Test in città: acquisizioni dati lungo percorsi cittadini, al fine di ottenere delle prospezioni di CO₂, CH₄ e vapor d'acqua in aree urbane.
- 3 Test in campagna: acquisizione dati in aree vulcaniche con lo scopo di verificare possibili errori di misura al variare dell'altitudine ed individuare potenziali aree di degassamento vulcanico in prossimità di strutture tettoniche rilevanti.

Per ogni percorso in città e in campagna, simultaneamente alle misure effettuate con lo spettrofotometro UGGA, è stato utilizzato un sistema di posizionamento GPS. L'utilizzo del GPS in sincrono con le misure strumentali ha permesso, attraverso un ampio lavoro di elaborazione digitale per mezzo di software appropriati, la creazione di layer tridimensionali, caricabili in mappe virtuali, ottenendo una visualizzazione completa del dato acquisito al fine di poter dare un'interpretazione più chiara dei valori all'interno del contesto ambientale.

2. Principio di funzionamento

Lo strumento utilizza la tecnica spettroscopia brevettata dalla Los Gatos Research, denominata "Off-Axis ICOS" (Integrated Cavity Output Spectroscopy) basata sull'assorbimento di fotoni all'interno di una cavità ottica ad alta sensibilità che offre prestazioni, qualità ed affidabilità superiori rispetto alla Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS). La tecnica Off-Axis ICOS basata sulla legge di Beer-Lambert, consente di determinare con precisione la concentrazione dei gas nell'ordine dei ppm, misurando direttamente l'assorbimento delle singole specie gassose ad una specifica lunghezza d'onda. Al centro della tecnica Off-Axis ICOS vi è l'utilizzo di una cavità di tipo Fabry-Perot molto robusta ed affidabile formata da specchi altamente riflettenti che consentono un cammino ottico di diverse migliaia di metri in pochi centimetri permettendo la riduzione delle specie interferenti e la determinazione delle specie gassose [Parameswaran et al., 2008].

3. Descrizione dello strumento

L'UGGA è un spettrofotometro ad assorbimento laser, Figura.1. Esso è in grado di misurare con elevata sensibilità le concentrazioni di CO₂, H₂O_(v), CH₄ e di CO_{2 dry} e CH_{4 dry} (senza la componente del vapor d'acqua) in un intervallo operativo mostrato nella Tabella 1.



Figura 1. Foto dell'UGGA.

| | Gamma operativa | Precisione (1σ @5 sec) |
|-----------------------|--|-------------------------------|
| CH₄ | 0-1000 ppm | 2-0.6 ppb |
| CO₂ | 0 - 20 % | 300-100 ppb |
| H₂O | 0-70000 ppm (0 - 100% di umidità relativa) | 200-60 ppm |

Tabella 1. Range di misura e precisione dell'UGGA.

L'UGGA si presenta come uno strumento robusto e trasportabile (il peso è di circa 15 kg escluse le batterie), non risente di vibrazioni e può essere alimentato con corrente a 230V AC o 24V DC. Il PC interno dello spettrofotometro registra le singole acquisizioni che vengono trasferite su un altro dispositivo mediante memoria rimovibile. Per facilitare il trasporto e per una maggiore sicurezza, lo strumento non possiede un display ma è dotato di un router al quale è possibile collegarsi da un pc, un tablet oppure uno smartphone per poter gestire le acquisizioni e i settaggi. La gestione dello strumento viene effettuata attraverso il software gratuito VNCviewer (Windows, Mac OSx, Linux, Android).

Di seguito vengono descritte le varie opzioni di visualizzazione.

La visualizzazione delle misure può essere effettuata nelle modalità:

- *Numeric display*: consiste nella visualizzazione numerica dei valori delle specie misurate (Fig. 2a)

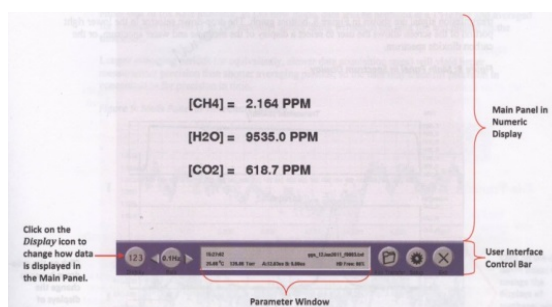


Figura 2. Numeric display.

- *Timechart display*: mostra in real-time le misure di due delle specie in grafici concentrazione in funzione del tempo (Fig. 2b). In questi grafici oltre le misure puntuali è mostrata anche la media mobile a 10 punti.

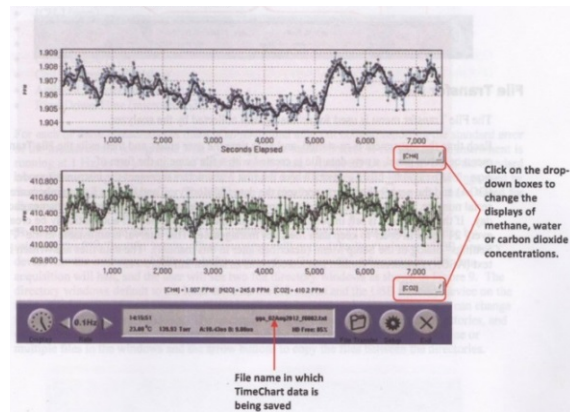


Figura 2b. Timechart display.

Durante l’acquisizione la schermata “*Spectrum display*” mostra il voltaggio del fotodetector (Fig. 2c) e l’assorbimento ottico delle varie specie (Fig. 2d).

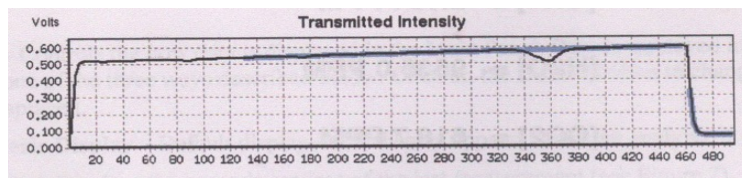


Figura 2c. Spectrum display del voltaggio del fotodetector.

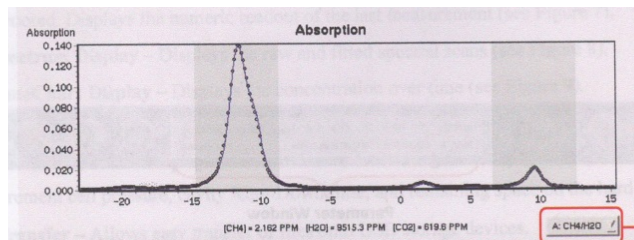


Figura 2d. Spectrum display dell’assorbimento ottico delle varie specie.

Inoltre è possibile cambiare la frequenza di acquisizione delle misure in un intervallo che va da 0.01 Hz a 1 Hz (1s-100s). Durante le acquisizioni, una finestra (*parameter window*) mostra la data, ora, nome del file corrente, temperatura e pressione di cella (Fig. 2e).

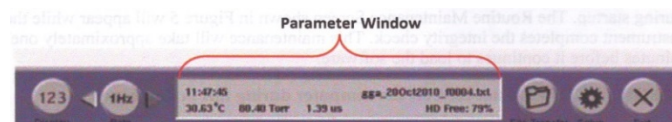


Figura 2e. Parameter window.

Dalla funzione *file transfer* (simbolo della cartella) è possibile accedere alla memoria interna dello strumento e trasferire i file d’interesse dallo strumento ad una pen-drive. Dalla funzione *setup* è possibile accedere alle opzioni di settaggio dello strumento.

4. Costruzione dei grafici tridimensionali

Al fine di costruire dei grafici tridimensionali durante i test in città e in campagna, lo spettrofotometro UGGA è stato sincronizzato con un GPS GARMIN GPSMAP64S, in modo da poter attribuire a ciascuna misura di concentrazione di CH_4 , CO_2 e $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ l'esatta collocazione spaziale. La sincronizzazione delle misure di concentrazione con il sistema di posizionamento GPS permette la creazione di un unico file (per esempio in formato .txt) contenente le coordinate e le concentrazioni di gas (CO_2 , H_2O e CH_4). Successivamente utilizzando il *software* gratuito GE Graph, a partire dai *file* in formato .txt, sono stati ottenuti file con estensione “.kml” che possono essere facilmente visualizzati attraverso Google Earth.

Visto il numero elevato di acquisizioni, in fase di sviluppo dei grafici per non creare confusione, sono stati selezionati i dati più significativi, al fine di avere un quadro più chiaro e completo del nostro sistema, vedi Figura 3.

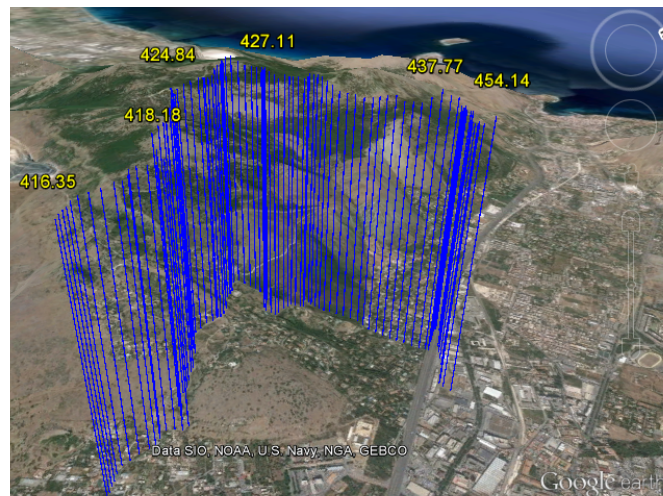


Figura 3. Grafico tridimensionale delle misure di CO_2 (valori in giallo espressi in ppm) in relazione alla localizzazione.

Attraverso l'acquisizione dei dati spaziali è stato anche possibile costruire dei grafici raffiguranti i profili altimetrici dei percorsi effettuati.

5. Risultati e Discussione

5.1 Test di laboratorio

Per valutare le potenzialità dello strumento sono state preparate quattro miscele sintetiche con diversi rapporti di concentrazione tra CO_2 e CH_4 , in matrice di azoto ed aria sintetica, che ricadono all'interno dell'intervallo di misura strumentale. Le miscele sono state preparate in sacche di plastica a tenuta di gas del volume di 2 litri @STP. Una volta preparate le miscele sintetiche e determinate le concentrazioni di anidride carbonica e metano attraverso lo spettrofotometro UGGA, le stesse miscele sono state analizzate con un gascromatografo Perkin Elmer Clarus 500, in dotazione ai laboratori dell'Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia di Palermo, con un errore analitico del 5%. I valori ottenuti dal gascromatografo sono stati confrontati con la media dei dati acquisiti con lo spettrofotometro UGGA, con frequenza di acquisizione pari ad 1 Hz (Tab. 2).

| | | Media | Dev. St. | RSD | GC | Diff % |
|------------------|-----------------|---------|----------|------|---------|--------|
| Miscela 1 | CO ₂ | 29761.1 | 345.9 | 1.2 | 31900.0 | -7.2 |
| | CH ₄ | 6.36 | 0.05 | 0.78 | 5.70 | 10.37 |
| Miscela 2 | CO ₂ | 368.6 | 12.8 | 3.5 | 361.0 | 2.1 |
| | CH ₄ | 15.05 | 0.41 | 2.75 | 13.00 | 13.62 |
| Miscela 3 | CO ₂ | 746.6 | 1.4 | 0.2 | 740.0 | 0.9 |
| | CH ₄ | 33.27 | 0.18 | 0.54 | 33.00 | 0.82 |
| Miscela 4 | CO ₂ | 467 | 0.3 | 0.1 | 416 | 10.9 |
| | CH ₄ | 31.68 | 0.02 | 0.06 | 32 | -1.01 |

Tabella 2. Confronto delle concentrazioni di CO₂ e CH₄ delle quattro miscele misurate con l'UGGA e con il gas-cromatografo. Le concentrazioni sono espresse in ppm. La Diff % è la differenza percentuale tra le concentrazioni ottenute tramite UGGA e quelle ottenute tramite GC. RDS è la deviazione standard relativa (in %).

Dalle deviazioni standard relative percentuali, riportate in Tabella 2, si può notare come la precisione analitica per tutte e quattro le miscele, sia per il metano che per l'anidride carbonica, sono al disotto del 5%.

Mentre dalle differenze percentuali si notano degli errori di misura tra l'UGGA e il GC inferiori all'11% per la anidride carbonica e al 14% per il metano. Riportando in un grafico a dispersione XY le analisi delle miscele al GC e all'UGGA, otteniamo per l'anidride carbonica quanto riportato nei grafici in Figura 4a e 4b.

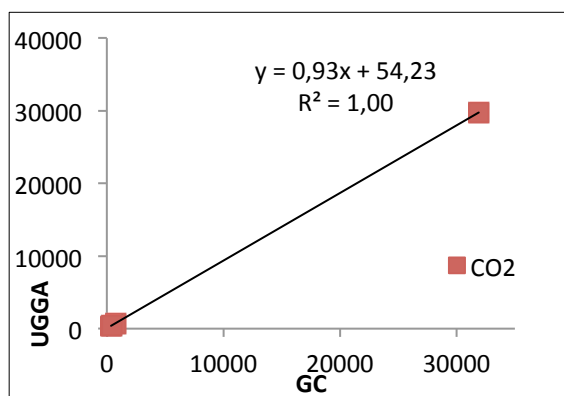


Figura 4a. Relazione grafica tra le misure di CO₂ all'UGGA contro le misure al GC, espressi in ppm per tutte le miscele.

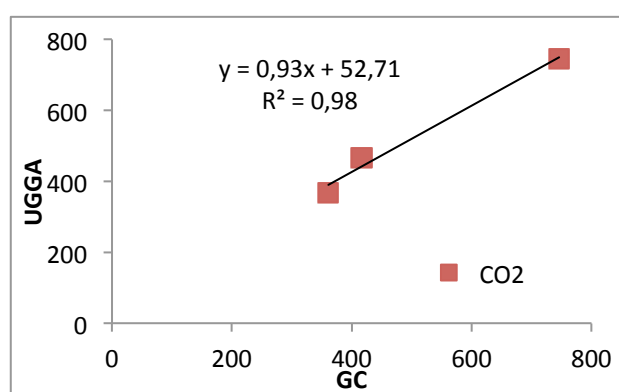


Figura 4b. Relazione grafica tra le misure di CO₂ all'UGGA contro le misure al GC, espressi in ppm per le miscele 2, 3 e 4.

L'equazione della retta riportata nel grafico in Figura 4a mostra un coefficiente angolare di 0.93 e un valore di intercetta uguale a 54.23 indicando una leggera disomogeneità tra i risultati ottenuti all'UGGA e al gas-cromatografo. Dal coefficiente di Pearson (R^2), riportato in Figura 4b in cui è stata omessa la miscela a concentrazione più elevata per ottenere una correlazione più rappresentativa, si nota una evidente linearità dei punti. Lo stesso tipo di grafico proposto per l'anidride carbonica è stato proposto per il metano, vedi Figura 5.

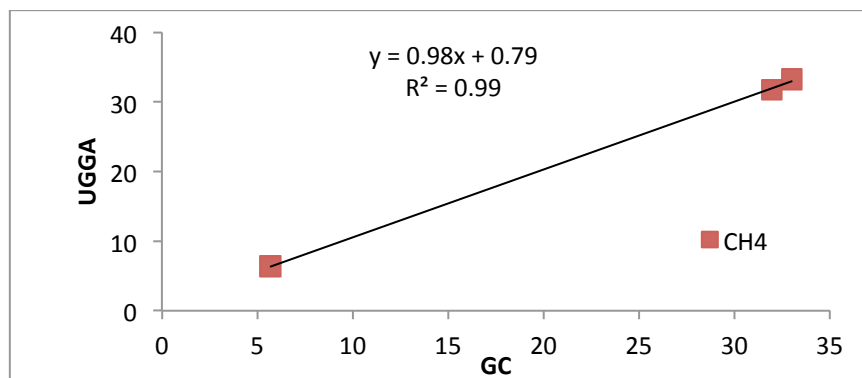


Figura 5. Relazione grafica tra le misure di CH₄ all'UGGA contro le misure al GC, espressi in ppm.

Nel grafico di Figura 5 è stata esclusa la miscela 2. Questa miscela presenta una differenza percentuale tra le due concentrazioni troppo elevata, al disopra del 10 %. Questo errore così alto è probabilmente dovuto ad un errore casuale.

Come per l'anidride carbonica anche per il metano è evidente una buona relazione di linearità dei punti, mentre l'intercetta vicino ad uno (0.98) e il coefficiente angolare di 0.79, dimostrano un'ottima correlazione tra le misure effettuate con i due strumenti.

5.2 Analisi dati in area urbana

Le aree di analisi in città sono state eseguite lungo circuiti urbani ed extraurbani nella città di Palermo e sono divisi in due differenti percorsi continui:

- il primo percorso (C1), con lunghezza di circa 4.5 km, ha inizio dalla sede INGV di Palermo in Via Ugo la Malfa, un'area mediamente urbanizzata e procede verso la contrada Inserra, un'area pedemontana ricca in vegetazione seguendo strade secondarie ed alcune trazzere.
- il secondo percorso (C2), con lunghezza di circa 24 km, inizia dalle aree nevralgiche della città con alto grado di urbanizzazione (Viale Regione Siciliana Nord Ovest, Via Lanza di Scalea, Via Regina Margherita di Savoia, Via dell'olimpio, Piazza Vittorio Veneto, Viale Michelangelo) si dirige verso la zona residenziale di Mondello, passando dal Parco della Favorita, all'interno della riserva naturale orientata di "Monte Pellegrino".

Tutte le tratte sono state percorse durante ore diurne. Lo strumento è stato trasportato in macchina ed alimentato con batterie da 24 V DC. In alternativa all'uscita 12 V DC del veicolo è stato collegato un inverter per convertire la corrente in uscita in 230 V AC. Per limitare eventuali interferenze provenienti dai gas di scarico della vettura, l'ingresso del sistema di misura dello strumento è stato posizionato all'estremità superiore dello sportello. Per ogni percorso è stato costruito il relativo grafico tridimensionale.

5.2.1 Analisi dati percorso C1

In Figura 6a e 6b vengono riportati i grafici tridimensionali contenente le coordinate spaziali e le relative concentrazioni di anidride carbonica e metano espresse in ppm.

Come è possibile vedere dalla Figura 6a, nel percorso C1 le concentrazioni di CO₂, tendono a diminuire passando da 454 ppm a 416 ppm, mentre le concentrazioni di metano (Fig. 6b) restano costanti per tutto il percorso (2.02 ppm ± 0.02). Le concentrazioni medie di anidride carbonica (418.07 ppm ± 2.08) sono al di sopra dei valori di background atmosferico (circa 390 ppm) ed indicano la presenza di emissioni di anidride carbonica di origine antropica. Infatti si nota come i valori di anidride carbonica tendono a diminuire allontanandosi dall'area urbana e dirigendosi verso una zona periferica con un minore tasso d'inquinamento.

Non sono state riscontrate emissioni di metano in quanto le concentrazioni medie (2.02 ppm ± 0.02) si attestano vicino ai valori background in atmosfera (circa 1.96 ppm).

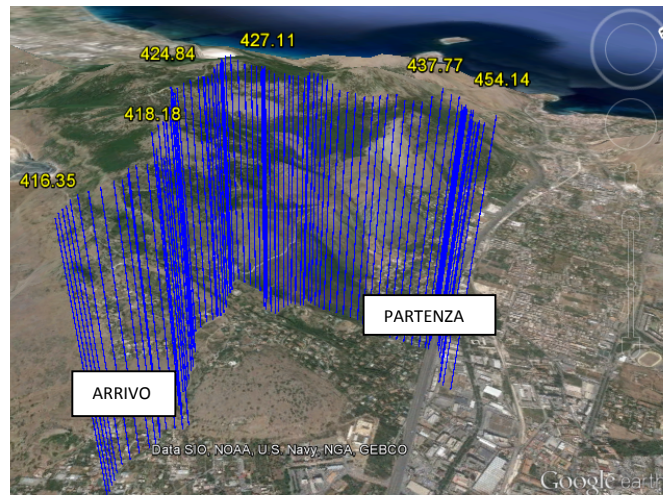


Figura 6a. Andamento della CO₂ lungo il percorso C1. In giallo è riportato il valore di concentrazione di CO₂ espresso in ppm.

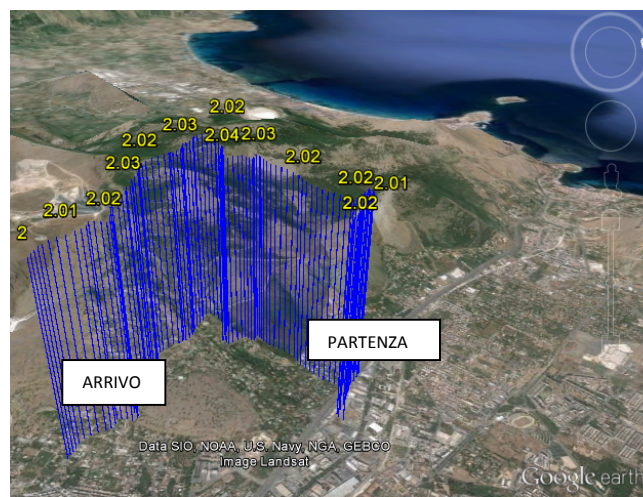


Figura 6b. Andamento del CH₄ lungo il percorso C1. In giallo è riportato il valore di concentrazione del metano espresso in ppm.

5.2.2 Analisi dati percorso C2

Così come per il percorso C1, anche per il percorso C2 sono stati creati i grafici tridimensionali coordinate spaziali vs concentrazioni riportati in Figura 7a e 7b rispettivamente per la CO₂ e il CH₄.

Dai grafici tridimensionali del percorso C2 si nota come le concentrazioni dell'anidride carbonica e del metano si attestano vicino ad un valore medio rispettivamente di 424.09 ± 6.36 e 2.04 ± 0.15 ppm. Da questi due valori si riscontra come il valore medio di anidride carbonica è al di sopra di quello riscontrato in atmosfera 390 ppm, mentre la concentrazione di metano rimane costante per quasi tutta la tratta vicino al valore atmosferico di 1.96 ppm. Si osserva anche che le concentrazioni più basse di anidride carbonica, figura 7a, sono state misurate nella zona del Parco della Favorita con valori intorno ai 419 ppm, dove il volume di traffico è minore ed è presente maggiore vegetazione. Mentre i picchi di concentrazione si riscontrano in corrispondenza di zone semaforiche ad alto tasso di traffico, con valori intorno ai 600 ppm.

Per quanto riguarda le concentrazioni di metano (Fig. 7b), è stato rilevato un solo picco con concentrazione massima di 4.87 ppm, legato alla presenza in quella zona di un distributore di metano per autotrazione. Il rilascio di metano in atmosfera potrebbe essere dovuto a possibili perdite dei serbatoi dell'impianto o alle emissioni durante le normali operazioni di riempimento dei serbatoi dei veicoli.

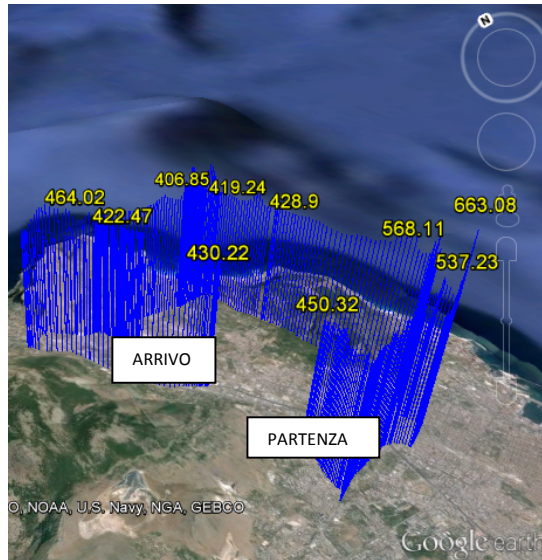


Figura 7a. Andamento della CO₂ lungo il percorso C2. In giallo è riportato il valore di concentrazione espresso in ppm.



Figura 7b. Andamento del CH₄ lungo il percorso C2. In giallo è riportato il valore di concentrazione espresso in ppm.

In conclusione, sia per il percorso C1 che per il percorso C2, tutte le variazioni di anidride carbonica e metano riscontrate sono in perfetta sintonia con le variazioni ambientali (aumento di concentrazione delle specie nelle zone urbane e vicino ai distributori) confermando la correttezza dei risultati analitici ottenuti tramite spettrofotometro UGGA.

5.2.3 Analisi dati in campagna

In campagna, lo strumento è stato utilizzato per effettuare una prospezione dei gas atmosferici lungo il versante orientale del Monte Etna. In particolare è stato investigato il settore sud orientale e quello nord-orientale del vulcano, con lo scopo di individuare la presenza di eventuali anomalie nelle concentrazioni di CO₂ e CH₄, dovute al rilascio di gas vulcanici dal suolo.

Sono stati eseguiti due percorsi (Fig. 8):

- T1: da Milo fino alla colata del 1923;
- T3: dal rifugio Brunek fino a Fondachello seguendo la faglia della *Pernicana*.

La faglia della *Pernicana* è un'importante struttura tettonica trascorrente sinistra attiva che caratterizza il versante nord-orientale del vulcano Etna, responsabile di gran parte della sismicità di quest'area, [Di Giulio et al., 2009]. Dal punto di vista geodinamico l'intera struttura separa il settore meridionale (dove si è evoluto il sistema distensivo etneo) e il settore settentrionale (dove non sono segnalate strutture tettoniche o processi magmatici di particolare rilevanza) [Torrìsi et al., 2004].

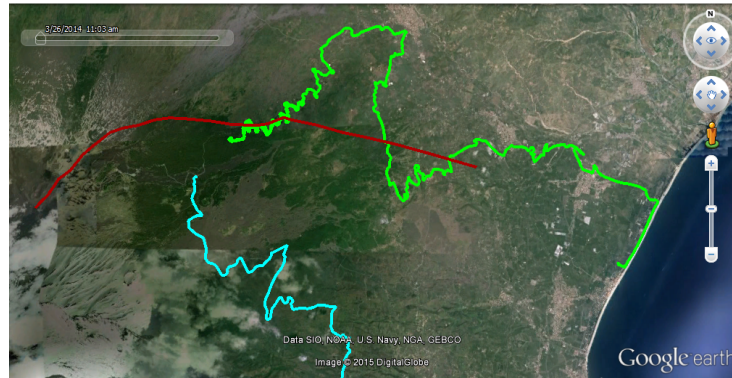


Figura 8. Andamento della faglia della Pernicana (in rosso) e dei percorsi eseguiti (T1 in celeste e T3 in verde).

I grafici bidimensionali di Figura 9a e 9b, relativi al percorso T1, mostrano l'andamento della concentrazione di anidride carbonica e metano nel tempo. In questi grafici è stato inserito anche il profilo altimetrico del percorso. Nonostante la variazione di quota sia rilevante, ($\Delta h = 800$ m circa), le concentrazioni delle due specie gassose tendono a rimanere costanti e prossime ai valori di background atmosferico. Infatti, lo strumento è dotato di un sistema di compensazione che consente di misurare il gas nella cella limitando i possibili effetti indotti da rilevanti variazioni di pressione atmosferica.

Gli unici picchi di concentrazione di CO_2 osservati sono dovuti ai gas di scarico delle auto incrociate durante il percorso. Solo in brevi tratti, i valori delle concentrazioni di anidride carbonica sono leggermente più alti del valore di fondo indicando la presenza di possibili anomalie che andranno successivamente investigate in dettaglio.

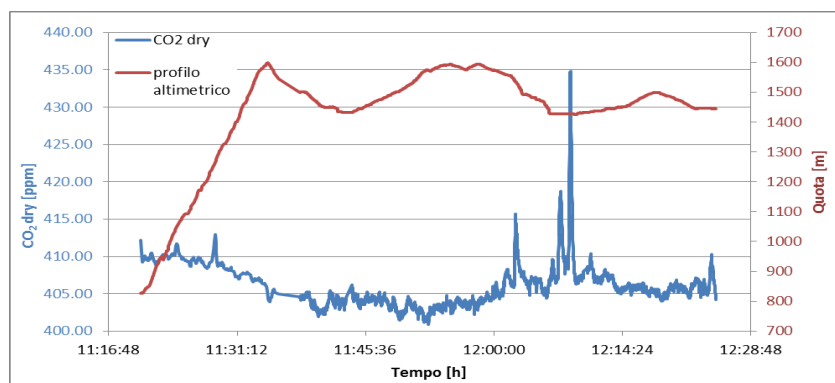


Figura 9a. Grafico concentrazione contro tempo riferito alle concentrazioni di CO_{2dry} acquisite lungo il percorso T1.

Per quanto riguarda le concentrazioni di metano sono state rilevate due anomalie:

- un picco negativo, con concentrazioni di poco inferiori al background;
- un picco positivo, con valori fino a 2.01 ppm.

Poiché durante il tragitto non sono state individuate evidenti emissioni di metano, le aree anomale saranno successivamente verificate ed investigate in dettaglio per individuare le possibili cause.

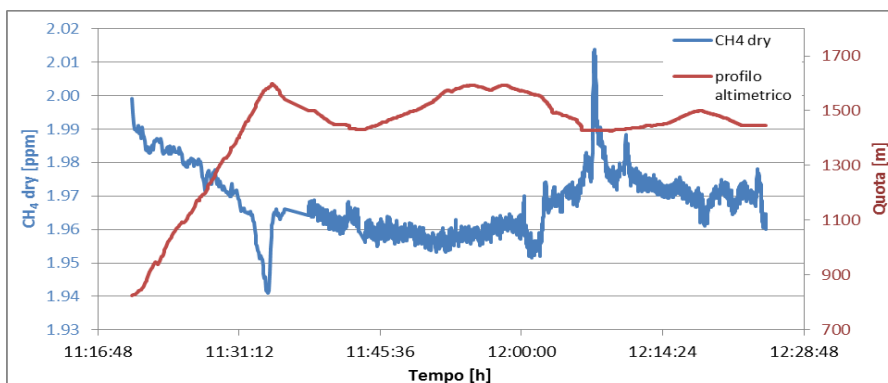


Figura 9b. Grafico concentrazione contro tempo riferito alle concentrazioni di CH_{4dry} acquisite lungo il percorso T1.

Il grafico di Figura 10 è relativo alle concentrazioni di anidride carbonica secca del percorso T3. Si è scelto di rappresentare il percorso T3 attraverso un grafico di tipo statistico (*normal probability plot*) in quanto il percorso interseca in diversi punti la faglia della Pernicana permettendo la distinzione di diverse soglie di concentrazione che indicano diverse sorgenti di emissione dell'anidride carbonica. Da questo è stato possibile distinguere quattro diverse popolazioni:

- background (da 407 a 418 ppm);
- due anomalie (da 420 a 440 ppm e da 480 a 505 ppm);
- zona urbanizzata (oltre 550 ppm).

Mentre i valori elevati si riferiscono a tratti urbani e quindi sono da mettere in relazione all'inquinamento antropico, le due anomalie sono state registrate in luoghi lontani dai centri urbani e potrebbero essere dovute ad emissioni naturali.

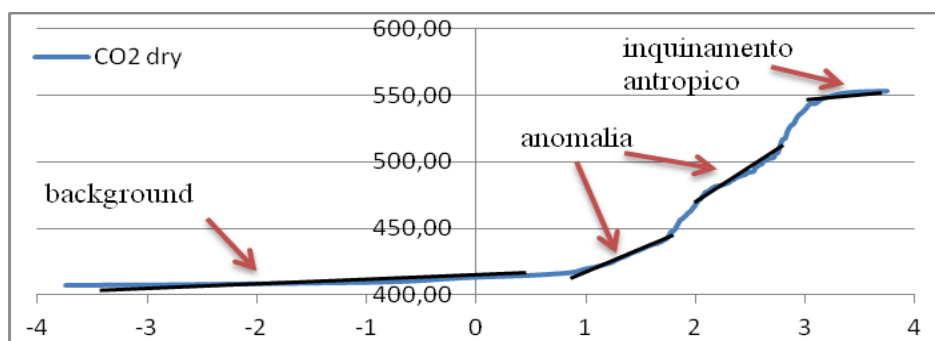


Figura 10. *Normal probability plot* delle concentrazioni di CO₂ dry misurate lungo il percorso T3.

Un'analisi di dettaglio ha evidenziato che i picchi di anidride carbonica delle due anomalie si trovano in corrispondenza dell'intersezione tra la strada percorsa e la faglia Pernicana (Fig. 11). Sembrerebbe quindi che lungo la faglia in questione ci siano delle emissioni di anidride carbonica dai suoli che provocano anomalie nella concentrazione di anidride carbonica in atmosfera. A breve saranno programmate alcune campagne di misura finalizzate ad una migliore individuazione e definizione di tali zone di degassamento.

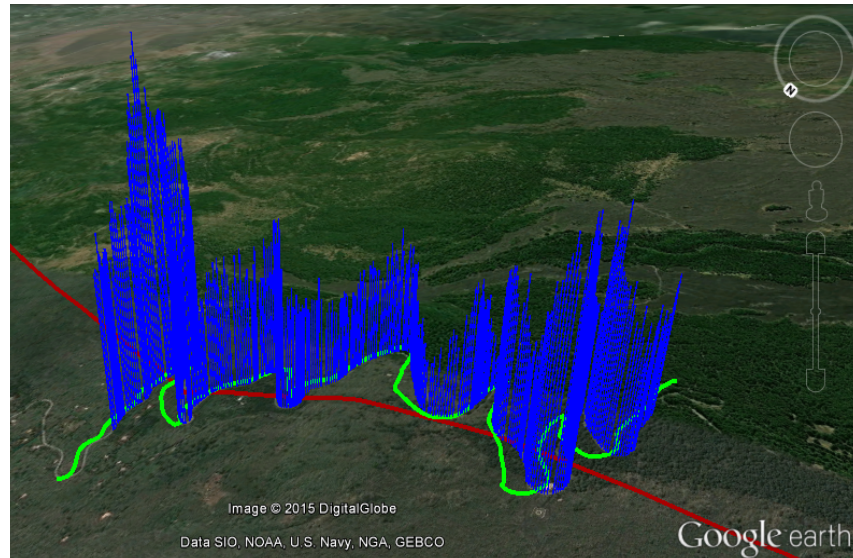


Figura 11. Visualizzazione in Google Earth della faglia della Pernicana (in rosso), parte del percorso T3 (in verde) e le concentrazioni di CO₂.

6. Conclusioni

Grazie alla sua sensibilità strumentale lo spettrofotometro UGGA ha consentito di determinare le variazioni atmosferiche di alcune specie gassose che in atmosfera hanno concentrazioni di alcuni ppm, come ad esempio il metano. Il sistema di compensazione all'interno dello strumento ha permesso la misura di CO₂ e CH₄ in zone dove le variazioni di quota e temperatura avrebbero potuto inficiare la misura.

Dopo una serie di test di laboratorio in cui lo strumento ha dato dei risultati analitici abbastanza accurati al limite di un errore strumentale.

L'analizzatore è stato testato all'esterno: in ambito urbano sono state evidenziate alcune componenti antropiche di inquinamento atmosferico; mentre, lungo il fianco orientale dell'Etna è stato possibile individuare alcune zone con concentrazione di CO₂ in atmosfera al di sopra dei valori di background, indicando la possibile presenza di aree di degassamento anomalo dai suoli indicativa di importanti discontinuità strutturali. L'UGGA essendo molto compatto e maneggevole è risultato molto pratico nelle operazioni di campagna, dimostrandosi uno strumento ideale per gli studi sul campo anche per utenti non esperti.

In conclusione possiamo affermare che l'UGGA risulta essere un buono strumento per determinazioni in continuo in sito, per misure simultanee di anidride carbonica, metano e vapore acqueo in atmosfera, di contro l'accuratezza del risultato analitico, con errori percentuali in alcuni casi del 10%, lo pongono ancora lontana rispetto ai classici strumenti da banco (come per esempio gas-cromatografi), utilizzati per lavori dove è richiesta una alta precisione analitica.

Bibliografia

- Etiopio G., Lassey R.K., Klusman W.R., and Boschi E., (2008). *Reappraisal of the fossil methane budget and related emission from geologic sources Received*. Geophysical Research Letters, Vol 35, no L09307, doi:10.1029/2008GL033623.
- Carapezza M.L., Badalamenti B., Cavarra L., and Scalzo A., (2003). *Gas hazard assessment in a densely inhabited area of Colli Albani Volcano (Cava dei Selci, Roma)*. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 123, 81-94.
- Crosson E.R., (2008). *A cavity ring-down analyzer for measuring atmospheric levels of methane, carbon oxide, and water vapor*. Applied Physics, Volume 92, Issue 3, pp 403-408.

- Di Giulio G., Cara F., Rovelli A., Lombardo G., Rigano R., (2009). *Evidences for strong directional resonances in intensely deformed zones of the Pernicana fault, Mount Etna, Italy*. Journal of Geophysical Research Volume 114, Issue B10 doi: 10.1029/2009JB006393.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, (2013). Cambridge University Press, <http://www.ipcc.ch>.
- Parameswaran K.R., Rosen D.J., Allen M.G., Gonz A.M., and Risby T.H., (2008). *Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy with a Mid-Infrared Interband Cascade Laser for Real-time Breath Ethane Measurements*. Optical Society of America.
- Torrisi S., Platania I.N., Occhipinti A. and Nicolosi G., (2004). *La faglia della Pernicana (versante NE del Vulcano Etna): esempio di un sito di interesse geologico*. Geologia dell'Ambiente, Anno XII-n°1.
- World Meteorological Organization, (2014). *The state of Greenhouse Gases in the Atmosphere based on Global Observations through 2013*. Greenhouse Gas Bulletin.

Quaderni di Geofisica

ISSN 1590-2595

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/quaderni-di-geofisica/>

I Quaderni di Geofisica coprono tutti i campi disciplinari sviluppati all'interno dell'INGV, dando particolare risalto alla pubblicazione di dati, misure, osservazioni e loro elaborazioni anche preliminari, che per tipologia e dettaglio necessitano di una rapida diffusione nella comunità scientifica nazionale ed internazionale. La pubblicazione on-line fornisce accesso immediato a tutti i possibili utenti. L'Editorial Board multidisciplinare garantisce i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi.

Rapporti tecnici INGV

ISSN 2039-7941

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/rapporti-tecnici-ingv/>

I Rapporti Tecnici INGV pubblicano contributi, sia in italiano che in inglese, di tipo tecnologico e di rilevante interesse tecnico-scientifico per gli ambiti disciplinari propri dell'INGV. La collana Rapporti Tecnici INGV pubblica esclusivamente on-line per garantire agli autori rapidità di diffusione e agli utenti accesso immediato ai dati pubblicati. L'Editorial Board multidisciplinare garantisce i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi.

Miscellanea INGV

ISSN 2039-6651

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/miscellanea-ingv/>

La collana Miscellanea INGV nasce con l'intento di favorire la pubblicazione di contributi scientifici riguardanti le attività svolte dall'INGV (sismologia, vulcanologia, geologia, geomagnetismo, geochimica, aeronomia e innovazione tecnologica). In particolare, la collana Miscellanea INGV raccoglie reports di progetti scientifici, proceedings di convegni, manuali, monografie di rilevante interesse, raccolte di articoli ecc..

Coordinamento editoriale e impaginazione

Centro Editoriale Nazionale | INGV

Progetto grafico e redazionale

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2015 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata, 605

00143 Roma

Tel. +39 06518601 Fax +39 065041181

<http://www.ingv.it>



Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia