# Fisica Applicata all'ambiente

## Inquinamento atmosferico

http://www.ge.infn.it/~prati

# Riferimenti Bibliografici

John H. Seinfeld and Spyros N. Pandis, Atmospheric chemistry and physics: from aor pollution to climate change

(Biblioteca di Fisica)

John H. Seinfeld, Atmospheric chemistry and physics of air pollution

(Biblioteca di Fisica)

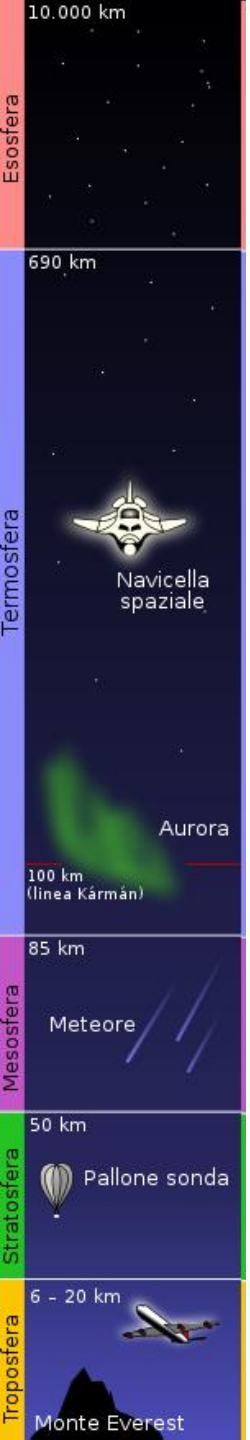
Hanwant B. Singh, Composition, Chemistry, and climate of the Atmosphere

(Biblioteca di Fisica)

EU Directive 2008/50/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe

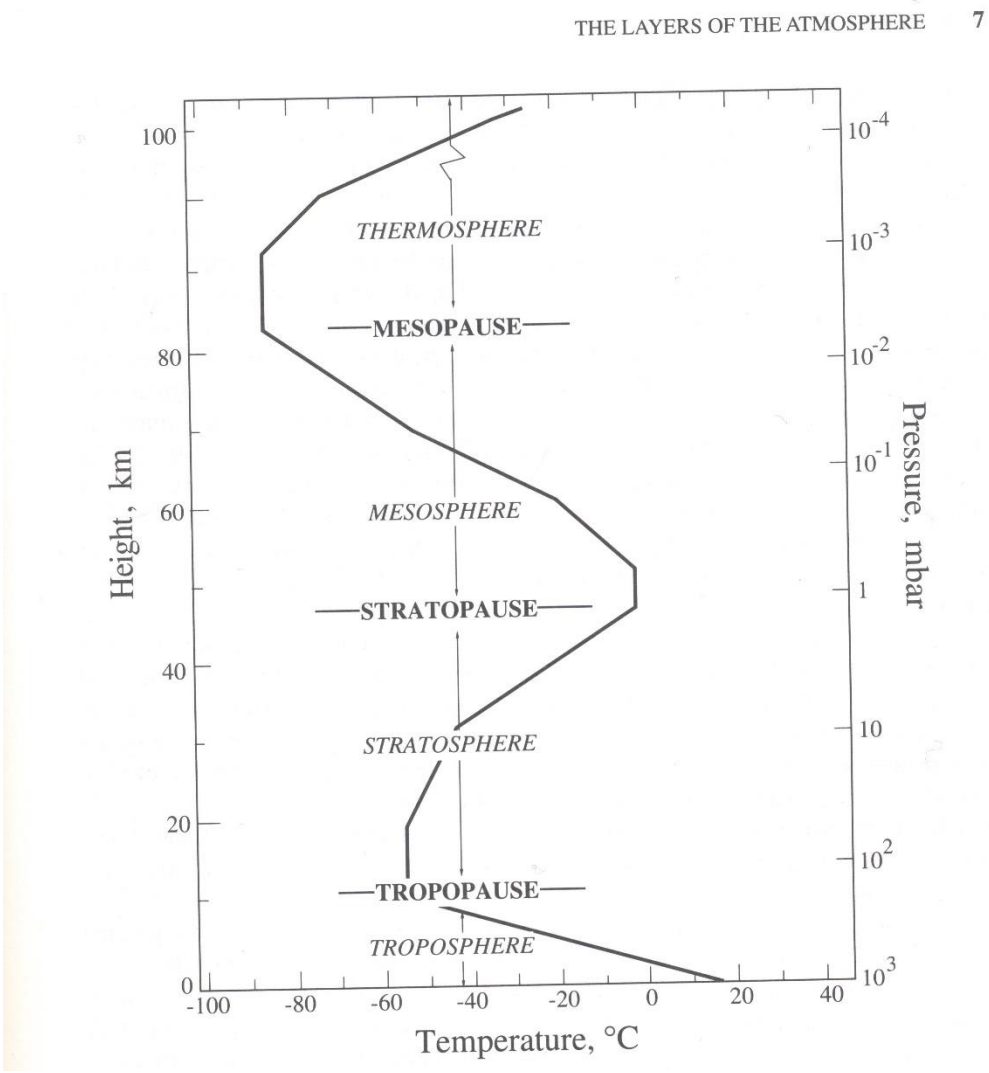
D. L.vo 155/2010, Supplemento ordinario G.U., n. 216 del 15/9/10 serie generale

# L'atmosfera terrestre



*Voi siete qui…*

# Andamento della temperatura vs. altitudine



# Composizione dell'atmosfera

**TABLE 1.1. Atmospheric Gases**

| Gas | Average Concentration ppm | Approximate Residence Time[b] | Cycle | Status |
|---|---|---|---|---|
| Ar | 9340 | — | No cycle | Accumulation during earth's history |
| Ne | 18 | — | | |
| Kr | 1.1 | — | | |
| Xe | 0.09 | — | | |
| $N_2$ | 780,840 | $10^6$ yr | Biological and microbiological | ? |
| $O_2$ | 209,460 | 10 yr | | |
| $CH_4$ | 1.65 | 7 yr | Biogenic and chemical | Quasi-steady state or equilibrium ($H_2O$, $CO_2$?) |
| $CO_2$ | 332 | 15 yr | Anthropogenic and biogenic | |
| CO | 0.05–0.2[a] | 65 days | Anthropogenic and chemical | |
| $H_2$ | 0.58 | 10 yr | Biogenic and chemical | |
| $N_2O$ | 0.33 | 10 yr | Biogenic and chemical | |
| $SO_2$ | $10^{-5}$–$10^{-4}$ | 40 days | Anthropogenic and chemical | |
| $NH_3$ | $10^{-4}$–$10^{-3}$ | 20 days | Biogenic, chemical, rainout | |
| $NO + NO_2$ | $10^{-6}$–$10^{-2}$ | 1 day | Anthropogenic, chemical, lightning | |
| $O_3$ | $10^{-2}$–$10^{-1}$ | ? | Chemical | |
| $HNO_3$ | $10^{-5}$–$10^{-3}$ | 1 day | Chemical, rainout | |
| $H_2O$ | Variable | 10 days | Physico-chemical | |
| He | 5.2 | 10 yr | | |

[a] Species with a range of concentrations indicated are those classed as air pollutants.
[b] Subsequently we will discuss how atmospheric residence times are determined.

L'atmosfera è una miscela di gas: ($N_2$: 78.08%, $O_2$: 20.95%, Ar: 0.934%, $CO_2$: 0.033%,... ).

La sua composizione, grazie al ciclo dell'ossigeno è rimasta sostanzialmente costante fino all'inizio dell'era industriale.

# Il ciclo dell'ossigeno e la formazione dell'$O_3$

L'Ossigeno viene continuamente "consumato" nei processi di combustione (tra cui la respirazione):

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

Ma il processo della fotosintesi clorofilliana e la dissociazione del vapor d'acqua da parte dei raggi ultravioletti, lo libera nuovamente in atmosfera:

$$6CO_2 + 6H_2O + 686 \text{ Kilocalorie/mole (fornite dalla luce solare)} \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O$$

$$2H_2O + \gamma_{uv} \rightarrow O_2 + 2H_2$$

L'immissione massiccia di $CO_2$ in atmosfera (e processi quali la deforestazione) stanno però modificando il rapporto "naturale" tra $CO_2$ e $O_2$ in atmosfera. E' un fenomeno recente (150-200 anni) e dagli esiti non completamente compresi.

Ad altezze > 30 km la reazione di dissociazione del vapor d'acqua è competitiva con la:

$$O_2 + \gamma_{uv} \rightarrow O + O \quad \text{seguita da} \quad O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

L'$O_3$ viene invece distrutto scendendo a quota inferiori dalla:

$$O_3 + \gamma'_{uv} \rightarrow O_2 + O$$

# La distruzione chimica dell'$O_3$

La cinetica della reazione di distruzione è più lenta di quella di formazione e viene ipotizzata l'azione di altre reazioni catalizzata da composti naturali (HO, $HO_2$, NO, $NO_2$, Cl, ClO) ma anche di inquinanti quali i composti di C, Cl, F (CFC) e C, Cl, $CH_4$ (CFM), secondo il ciclo catalitico:

$$O_3 + X \rightarrow XO + O_2 \quad \Rightarrow \quad O + XO \rightarrow X + O_2 \quad \Rightarrow \quad O_3 + O \rightarrow O_2 + O_2$$

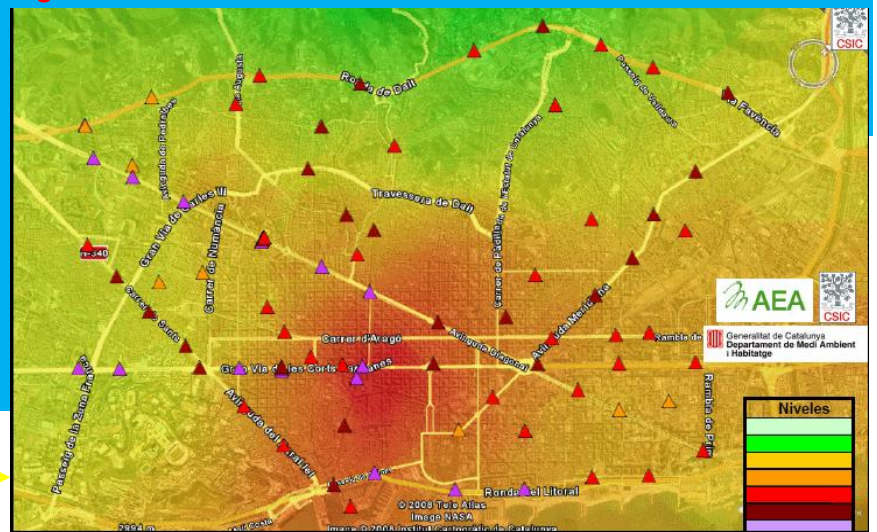
In troposfera invece, l'$O_3$ viene formato attraverso un meccanismo fotochimico:

$$NO_2 + \gamma\ (\lambda < 400\ nm) \rightarrow NO + O$$

$$M + O \rightarrow O_3 + M$$

La principale sorgente di $NO_2$ nelle aree urbane è il traffico veicolare:

Le concentrazioni massime di $O_3$ in troposfera si registrano nei periodi estivi e nelle aree urbane (specie nei parchi pubblici …)




Dr. X. Querol, CSIC, Barcellona

# Il Buco dell'Ozono

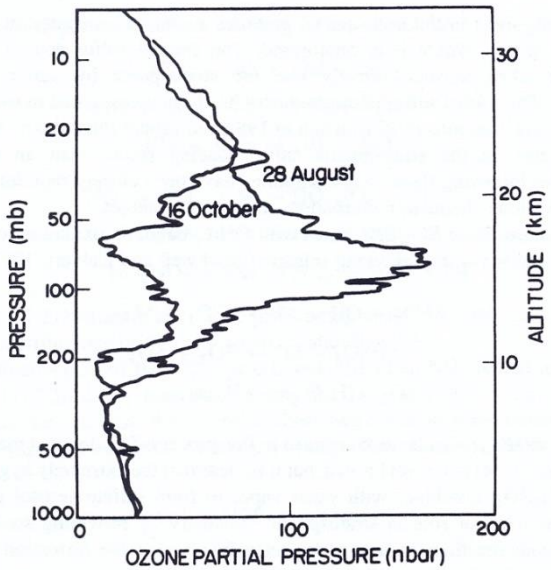



**FIGURE 11.2.** Ozone profiles measured in 1987 over McMurdo Station, Antarctica (From Hofmann et al., 1987.)

Il buco dell'Ozono Antartico fu osservato per la prima volta nel 1985 anche se qualche dato che indicava una diminuzione della concentrazione di $O_3$ stratosferico era disponibile già in precedenza. La variazione era da ~ 300 - 350 DU (Dobson Units) misurata negli anni 70 a circa 200 DU ed era concentrata tra 10 e 20 km di quota.

DU = spessore dello strato che si avrebbe se tutto l'$O_3$ presente nella colonna d'aria fosse portato a T e P normali.

Lo spessore dello strato di $O_3$ aumenta sopra i poli e ha un massimo primaverile nell'emisfero nord ed uno estivo nell'emisfero sud.

La diminuzione della concentrazione di $O_3$ è comunque osservabile anche ad altre latitudini →

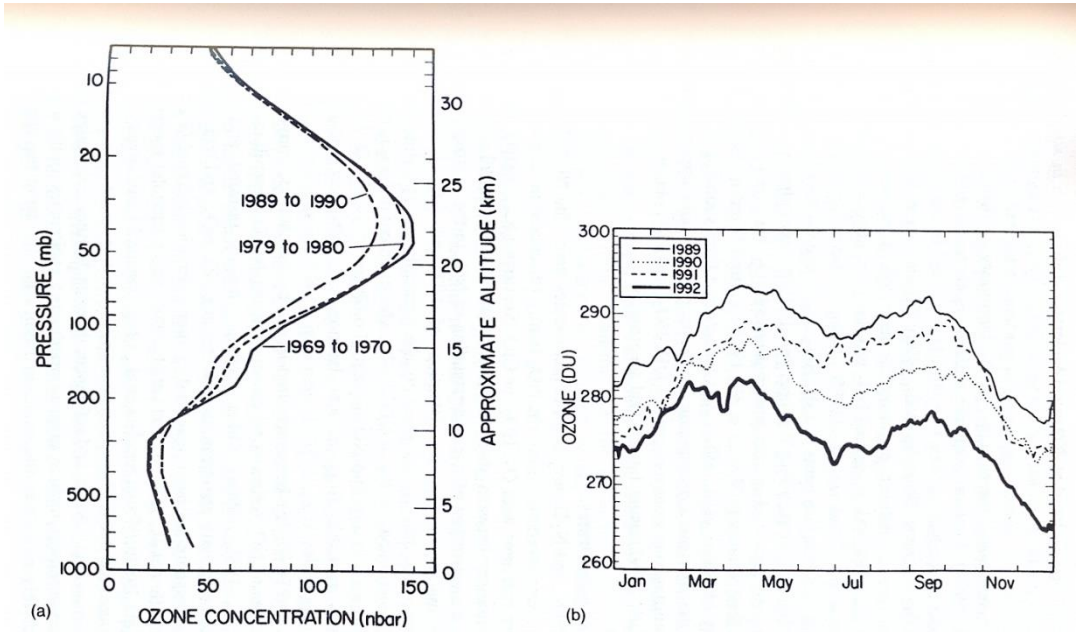



**FIGURE 11.8.** (a) Average ozone concentration versus altitude measured over Payerne, Switzerland for three 2 year periods, 1969–1970, 1979–1980, and 1989–1990. Periods were chosen to be approximately during solar maximum and 2 years were used to remove most of any quasi-biennial oscillation effect. (From Stolarski et al., 1992.) (b) Daily global ozone amount (area-weighted 65° S to 65° N) from NOAA-11 SBUV/2. The 1992 data are represented by the thick solid line. The 1991 data are represented by the dotted line. The 1990 data are represented by the

# Origine del Buco dell'Ozono

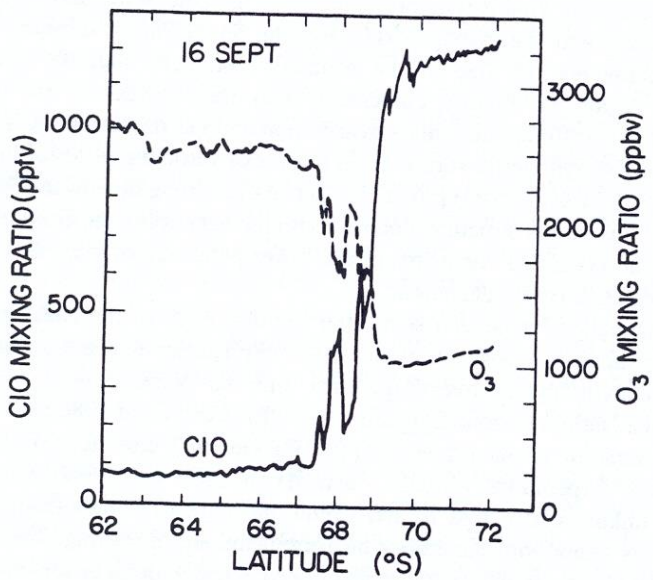
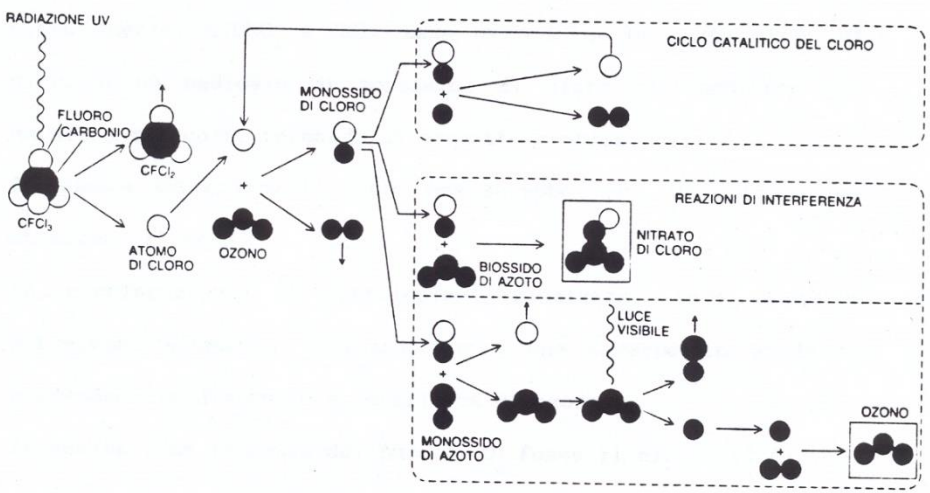



**FIGURE 11.9.** September 16, 1987 measurements of chlorine monoxide and ozone carried out during the Airborne Antarctic Ozone Experiment. (From Anderson et al., 1989.)




Una possibile spiegazione dell'origine del buco dell'ozono è stata da subito individuata nella concentrazione di CFC in atmosfera (teoria chimica) anche se sono state proposte, e poi abbandonate, spiegazioni basate sulla periodicità della attività solare.

Il Cl può alterare profondamente il ciclo di produzione/distruzione dell'$O_3$ e un solo atomo di Cl può distruggere fino a $10^6$ molecole di $O_3$ prima di venire rimosso dall'atmosfera.

Fortunatamente ci sono processi competitivi quali la sequenza:

$$ClO + NO \rightarrow Cl + NO_2$$

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3$$

nonché reazioni che tendono a neutralizzare il CL creando "serbatoi" di $ClONO_2$ . In effetti, nelle nubi stratosferiche polari i composti dell'azoto condensano e congelano (T < 80 Celsius).

# $CO_2$ e $CH_4$ in atmosfera



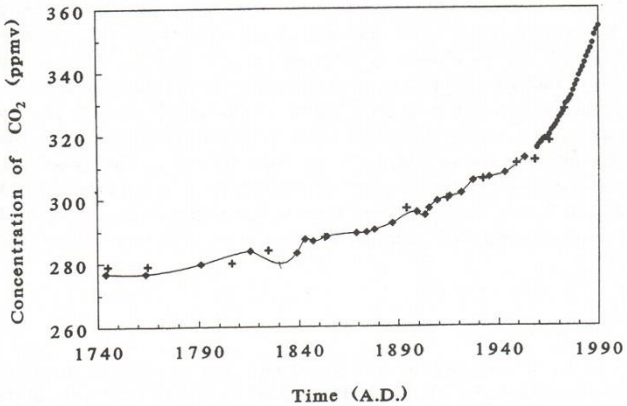



**FIGURE 3.3.** Concentration of $CO_2$ over the last 250 years: ×, Neftel et al. (1985); ◆, Fredli et al. (1986); ●, current. (Data from Friedli et al., 1986.)

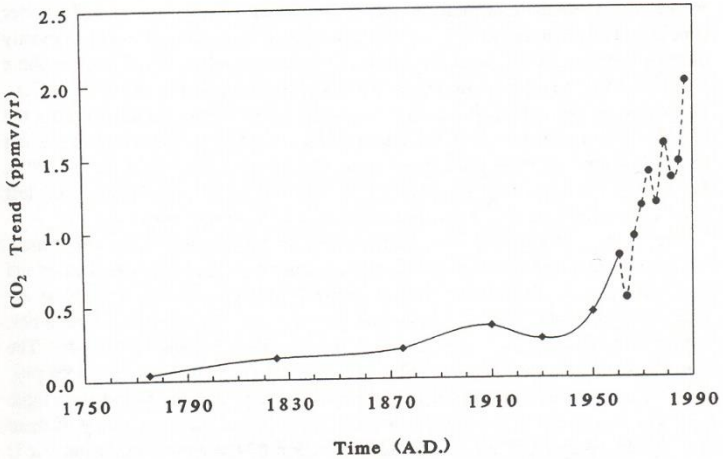



**FIGURE 3.4.** Trends of $CO_2$ during the last two centuries (using the data shown in Figure 3.3). The trends were calculated, using linear regression, over 50-year (non-overlapping) periods between 1750 and 1900, over 10 year periods between 1900 and 1960, and over 3 year periods between 1959 and 1988. The calculated trends are placed at the middle of the span of the data in each calculation. These time scales are determined by the amounts of data available.

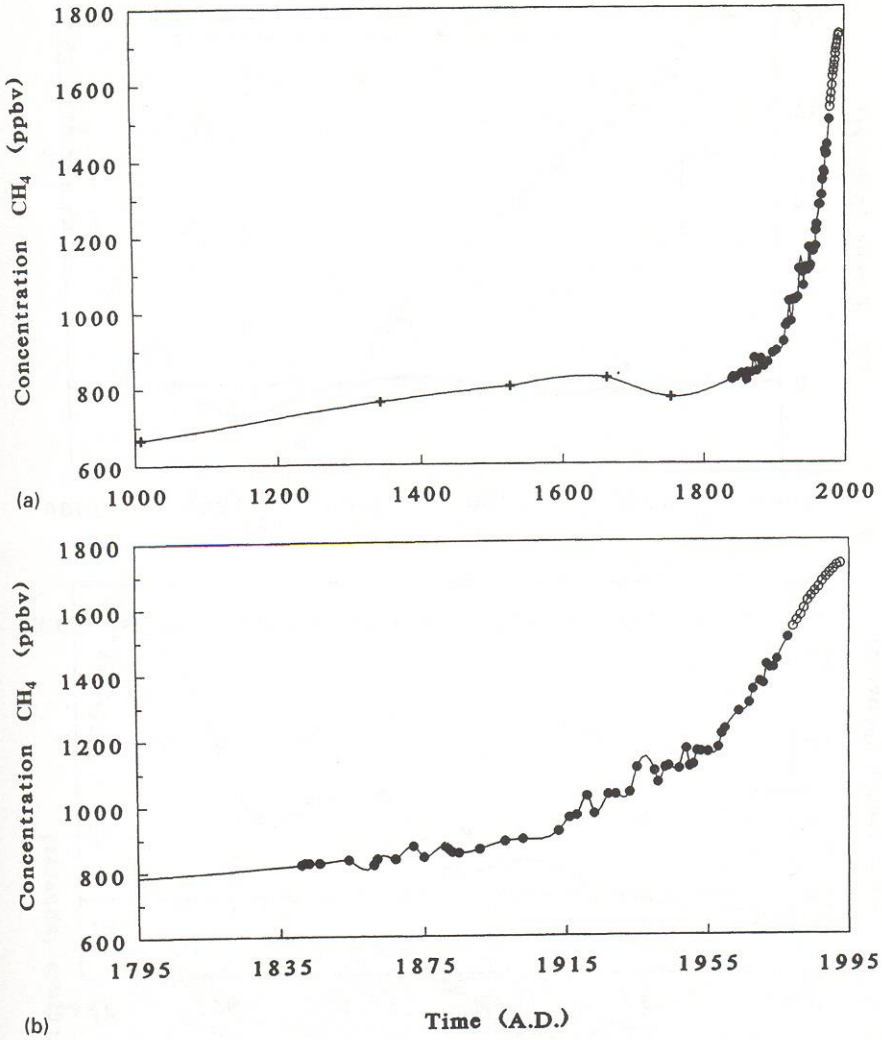
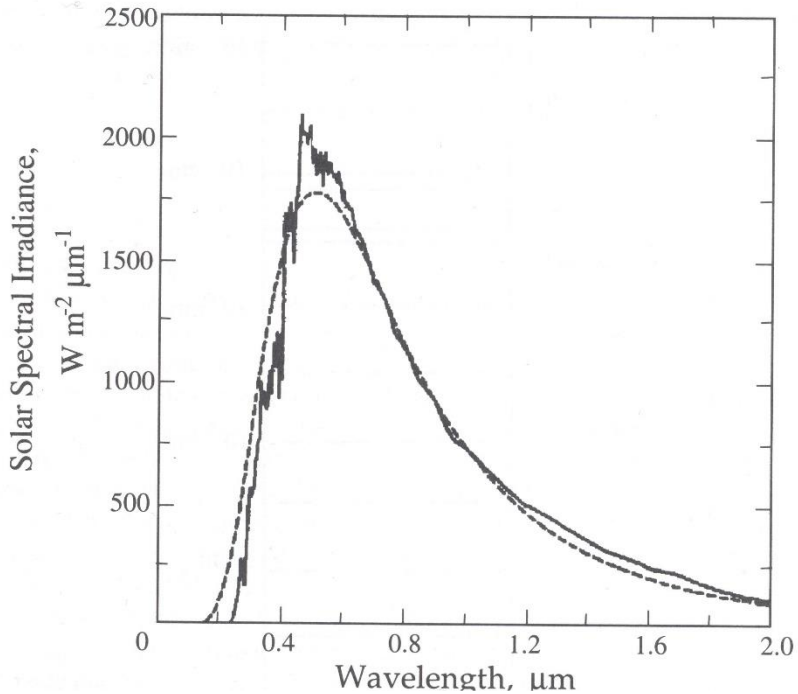


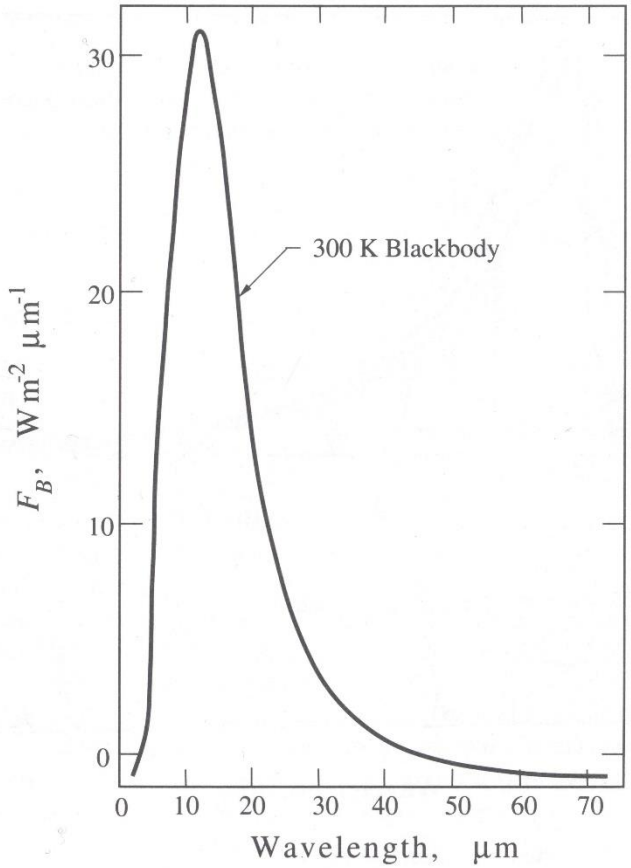

**FIGURE 3.5.** Concentrations of methane (a) over the last 1000 years and (b) over the last 200 years. Data of Ethridge et al. (1992) (●) and Rasmussen and Khalil (1984) (+) are from ice core samples. Data of Khalil and Rasmussen (○) are global averages from weekly flask samples collected at various latitudes.

# Radiazione solare e terrestre

memo: Legge di Stefan-Boltzmann: $W_{irr} = \varepsilon \sigma A T^4$

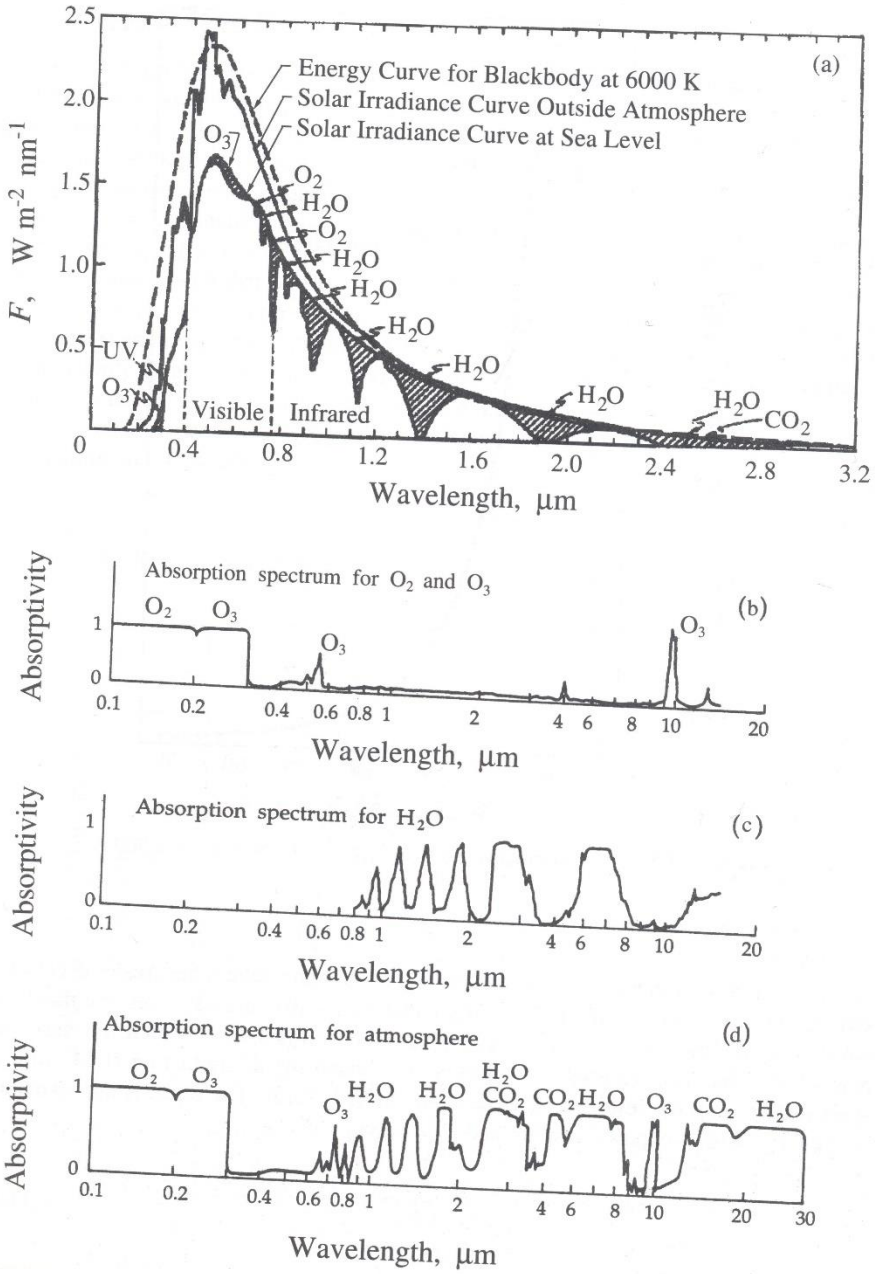



Spettro della radiazione <u>solare</u> alla parte superiore dell'atmosfera e spettro di corpo nero a T = 5777 K




Spettro di corpo nero a T = 300 K, circa quella della superficie <u>terrestre</u>

# Assorbimento della radiazione solare in atmosfera




Circa il 40% dell'energia del Sole è concentrata tra 400 e 700 nm e tra 300 e 800 nm l'atmosfera è praticamente trasparente

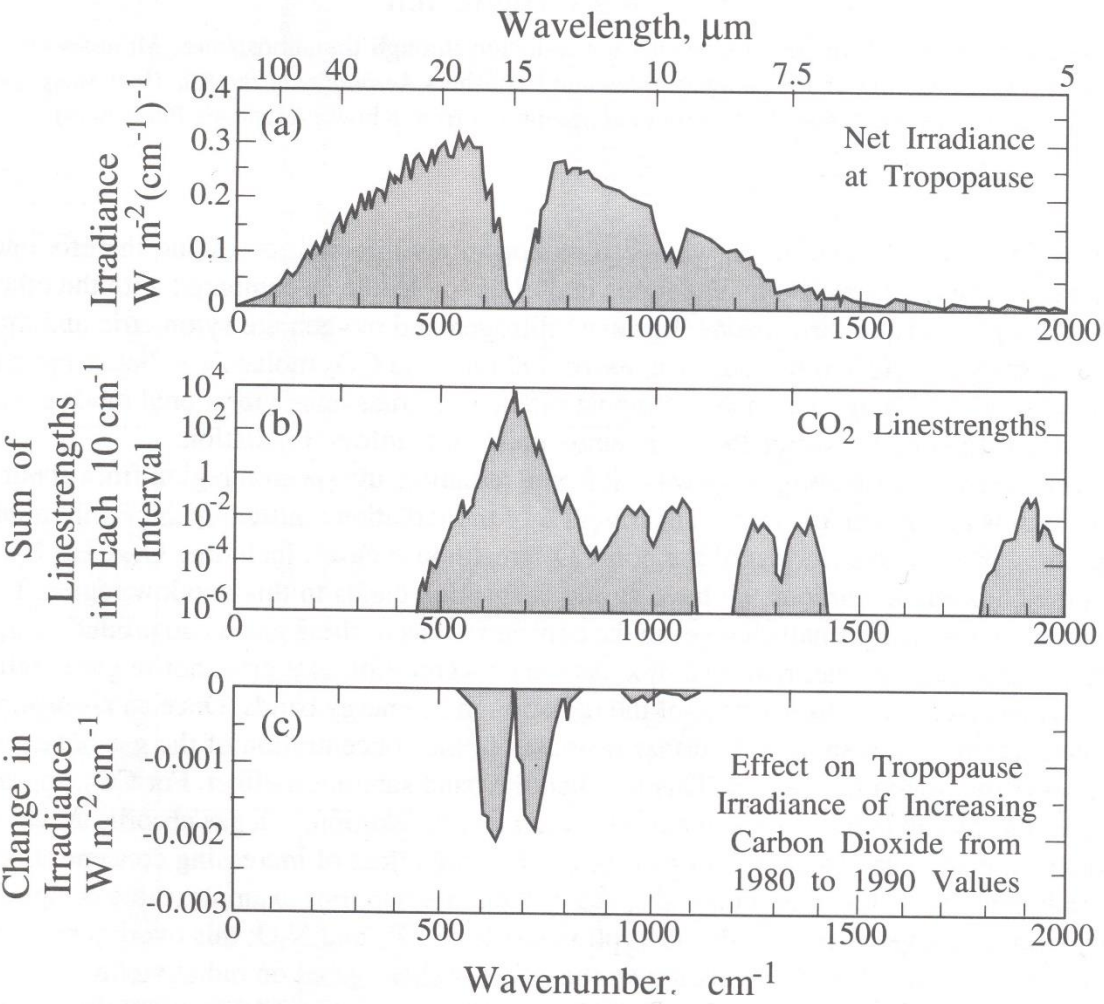
# Attenuazione radiazione solare, altitudine e componenti dell'atmosfera



**TABLE 1.2 Attenuation of Solar Radiation by the Atmosphere as a Function of Altitude**

| Wavelength Regions | | | | | | | | | Altitude |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.12 to 0.20 $\mu$m | 0.20 to 0.29 $\mu$m | 0.29 to 0.32 $\mu$m | 0.32 to 0.35 $\mu$m | 0.35 to 0.55 $\mu$m | 0.55 to 0.9 $\mu$m | 0.9 to 2.5 $\mu$m | 2.5 to 7 $\mu$m | 7 to 20 $\mu$m | |
| $O_2$ Absorbs almost completely | | Solar irradiation intensity approximates extra-atmospheric; attenuation by scattering increases markedly toward shorter wavelengths. | | | | | | | Above 60 km |
| | 0.20 to 0.21 $\mu$m absorption by $O_2$; absorption by $O_3$ appreciable | $O_3$ absorption not important | | | | | Energy small | Energy very small | 60 km to 33 km |
| | No radiation penetrates below about 11 km | $O_3$ absorption attenuates more than loss by scattering | $O_3$ absorption significantly attenuates radiation | Irradiation diminished mostly by scattering by permanent gases in atmosphere | $H_2O$ responsible for major absorption; $CO_2$ absorbs slightly at 2 $\mu$m; water vapor (or ice crystals) is found up to about 20 km | | | Strong $O_3$ absorption at 9.6 $\mu$m; strong $CO_2$ absorption at 12–17 $\mu$m | 33 km to 11 km |
| | | | Highly variable aerosol responsible for attenuation in regions 0.32 to 0.7 $\mu$m | | Energy transmitted with small loss down to 2 km | Energy penetrates to sea level only through "windows" at approximately 1.2, 1.6 and 2.2 $\mu$m | No significant penetration below 2 km except in "windows" at approximately 3.8 and 4.9 $\mu$m | Energy transmitted with moderate loss; many absorption bands due to atmospheric gases | 11 km to 2 km |
| | | Appreciable penetration through "clear" atmosphere to sea level: About 7% / About 30% | Penetration through "clear" atmosphere to sea level about 40% | Dust scattering and absorption | | | | | 2 km to sea level |

# Attenuazione della radiazione terrestre




Circa l'80% della radiazione IR emessa dal pianeta tra 7 e 13 µm, sfugge nello spazio ma molti gas serra ($O_2$, $CH_4$, $N_2O$, CFC) assorbono fortemente in questo intervallo.

La CO2, in alcune parti dello spettro è già in concentrazione tale da produrre la saturazione dell'assorbimento e quindi la relazione tra aumento della concentrazione ed attenuazione della radiazione non è lineare. Si stima che il raddoppio degli attuali valori di CO2 corrisponda ad un aumento del 10% - 20% dell'effetto serra.

# Effetti degli inquinanti sul clima

*T.A. Cahill / Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 109 / 110 (1996) 402–406*

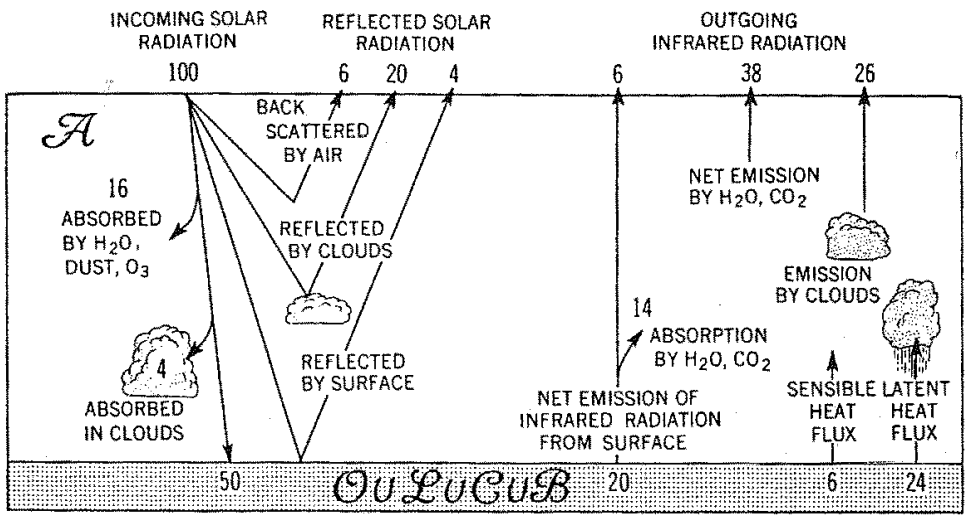



Fig. 1. Schematic diagram of the global radiation budget in the climatic system. A value of 100 units is assigned to the incoming flux of solar energy. $\mathscr{A}$ denotes the atmosphere while $\mathscr{OuLuCuB}$ refers to the union of the oceans, land, cryosphere and biosphere [1].

Il 30% della radiazione solare viene riflessa da suolo ed atmosfera, il 70% assorbita: la $CO_2$ in atmosfera assorbe parte della radiazione infrarossa emessa dalla crosta terrestre "intrappolandola" (Effetto serra).

# L'effetto Serra -1

Alla distanza dal Sole pari a quella media dell'orbita terrestre (i.e 1 «solar unit», il flusso di energia integrato su tutte le lunghezze d'onda è pari 1370 W $m^{-2}$ (attraverso una superficie perpendicolare al flusso di radiazione.

Tale grandezza viene chiamata costante solare, $S_0$ e risulta, nelle ultime decadi, costante nel tempo entro lo 0.1%.

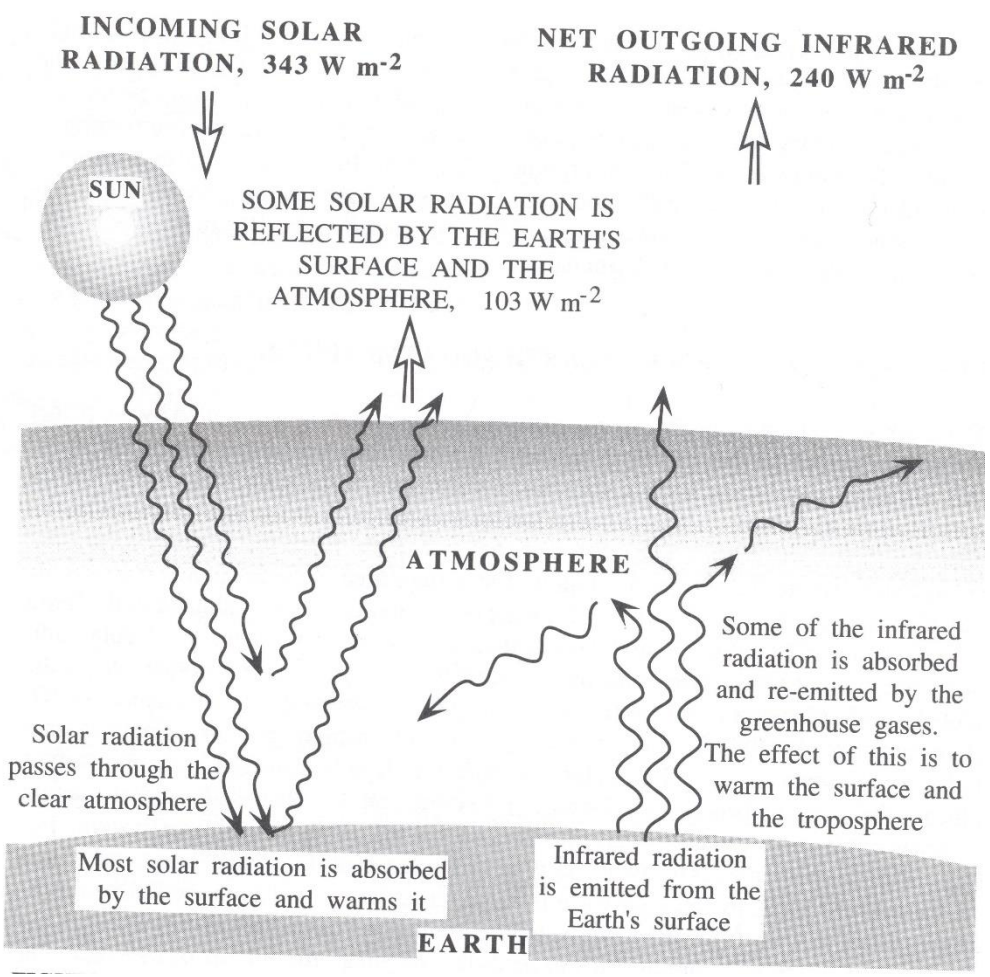
La sezione del pianeta è $\pi R^2$ e l'energia viene distribuita sulla superficie terrestre $= 4\pi R^2$. Quindi per unità di superficie la potenza incidente è :

$$W_{us} = S_0 (\pi R^2 / 4 \pi R^{2)} = S_0/4 = 343 \text{ W m}^{-2}$$

L'albedo planetario, Rp, è la frazione di $W_{us}$ che viene riflessa dalla superficie e risulta essere Rp ~ 0.3 e quindi:

$$W_{abs} = (1 - R_p) W_{us} = 240 \text{ W m}^{-2}$$

# L'effetto Serra -2



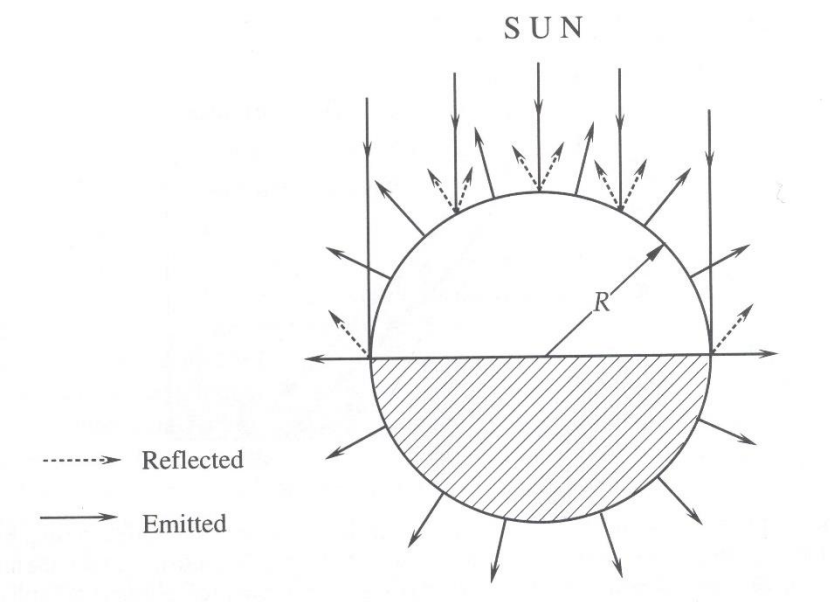

La superficie del pianeta emette circa 390 W $m^{-2}$, quantità maggiore di quanto emesso dalla superficie dell'atmosfera <u>in condizioni di equilibrio</u> (i.e 240 W $m^{-2}$): la differenza è la quota assorbita dai costituenti dell'atmosfera (nuvole, vapor d'acqua e gas serra) che si trovano ad una temperatura più bassa di quella della crosta.

# L'effetto Serra -3

La temperatura di equilibrio del pianeta si può calcolare semplicemente imponendo che $W_{abs} = W_{irr}$ ovvero che:

$$S_0/4\,(1 - R_p) = \sigma T^4 \rightarrow Te = [S_0\,(1 - R_p)\,/4\sigma]^{1/4} \sim 255\ K$$

Con cielo completamente terso si stima che $R_p \approx 0.15 \rightarrow T_e \sim 268\ K$




L'eq del bilancio termico prevede $\Delta T_e = 0.5\ K$ per $\Delta S_0 = 10\ Wm^{-2}$ o $\Delta R = 0.005$ (attorno a 0.3)

# L'effetto Serra -4

In condizioni di equilibrio quindi: $W_{net} = W_{abs} - W_{irr} = 0$. Un qualunque fenomeno che perturba l'equilibrio provoca un:

$\Delta W_{net} = \Delta W_{abs} - \Delta W_{irr}$ → $\Delta T_e = \lambda_0 \Delta W_{net}$

Non considerando effetti di feedback si calcola banalmente che:

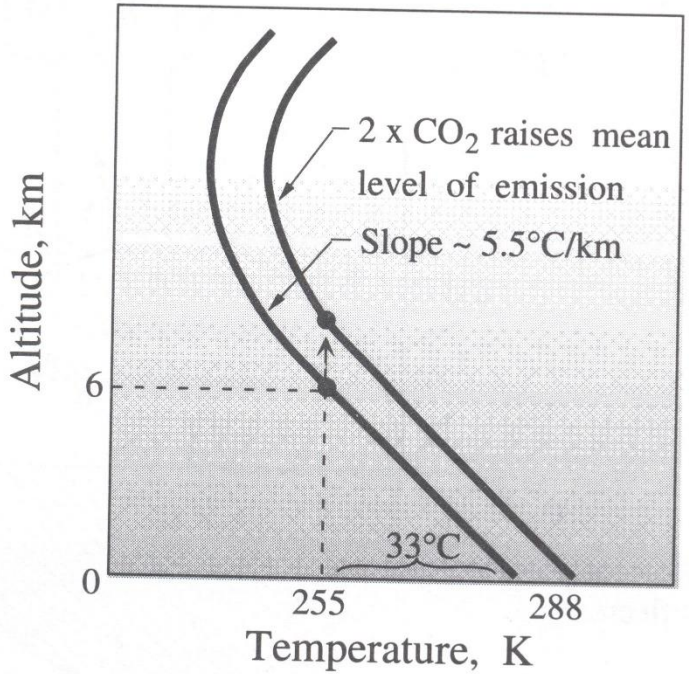
$\lambda_0 = (dW_{irr}/dT)^{-1} = 1/4\sigma T^3 = T_e/4W_{irr}$ ⟷ climate sensitivity factor

Con $\lambda_0 \approx 0.3$ K $(W\ m^{-2})^{-1}$

In realtà una variazione dall'equilibrio comporta dei feedback: e.g. se la temperatura di equilibrio aumenta cresce la frazione di vapor acqueo in atmosfera e quindi la capacità della stessa di assorbire nell'IR con conseguente ulteriore aumento di T.

# L'effetto Serra -4

Il sistema terra + atmosfera emette circa 240 $Wm^{-2}$ corrispondenti come si è visto a Te = ~ 255 K. La superficie del pianeta però emette circa 390 $Wm^{-2}$ che corrisponde ad un corpo nero a T = 288 K. La differenza di $\Delta T$ = 33 K costituisce *l'effetto serra, fenomeno del tutto naturale tuttavia una variazione della concentrazione di $CO_2$ e altri GHGs porta ad un eccesso di riscaldamento del pianeta*




Da un altro punto di vista un aumento di GHGs comporta un innalzamento dell'altitudine in atmosfera in qui si raggiunge Te = 255 K ($\Delta h \approx 200$ m per raddoppio $CO_2$ da valori pre-industriali) e il pianeta si riscalda.

# I cambiamenti climatici globali

Il *global climate change* è indotto da qualunque *forzante* che perturba l'equilibrio è provoca un flusso di energia non nullo alla superficie superiore dell'atmosfera (TOA):

$$- \quad W_{net} = \Delta W_{abs} - \Delta W_{irr} = S_0/4\,(1 - R_p) - \Delta W_{irr}$$

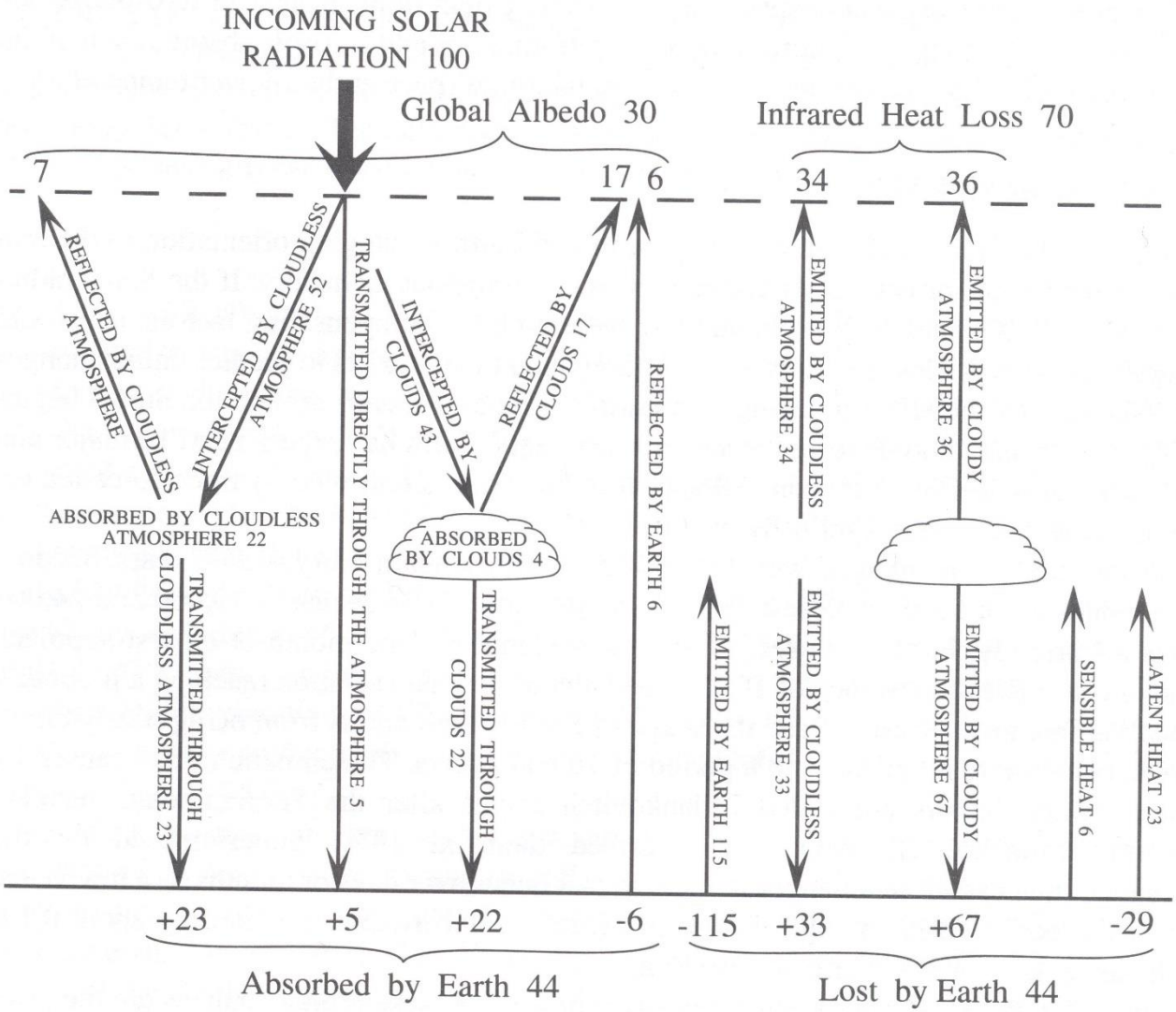
Il forcing primario può essere causato da variazioni di:

$S_0$ ⟷ variazioni dell'orbita o della energia emessa dal sole

$R_p$ ⟷ variazione albedo (deforestazione, agricoltura, urbanizzazione, aerosol e in misura minore gas quali O3 che assorbono la radiazione solare incidente)

$W_{irr}$ ⟷ variazione concentrazione GHGs e in misura minore di aerosol

# Bilancio energetico del pianeta



# Inquinanti atmosferici

Si possono catalogare in base alla loro composizione chimica:

composti dello Zolfo (S)

composti dell'Azoto (N)

composti del Carbone (C)

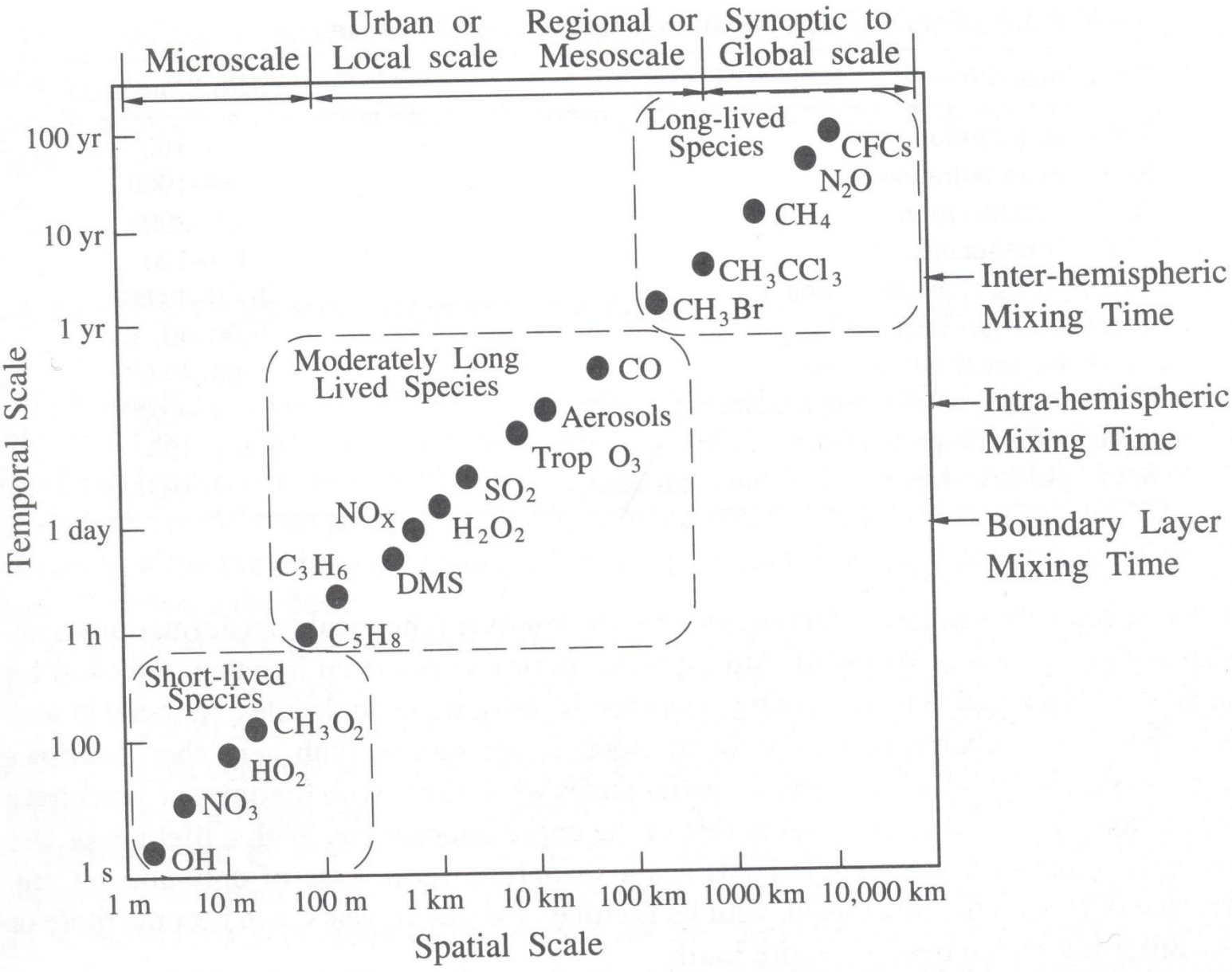
composti degli alogeni (F, Cl, Br, I)

sostanze tossiche (Pb, Cr, Hg, Ni, As, Cd, metalli in genere)

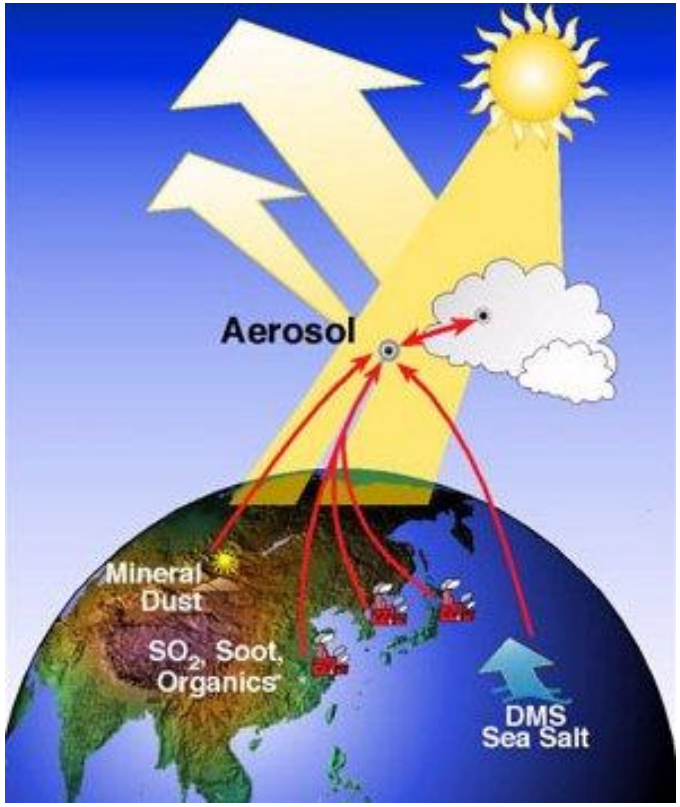
isotopi radioattivi

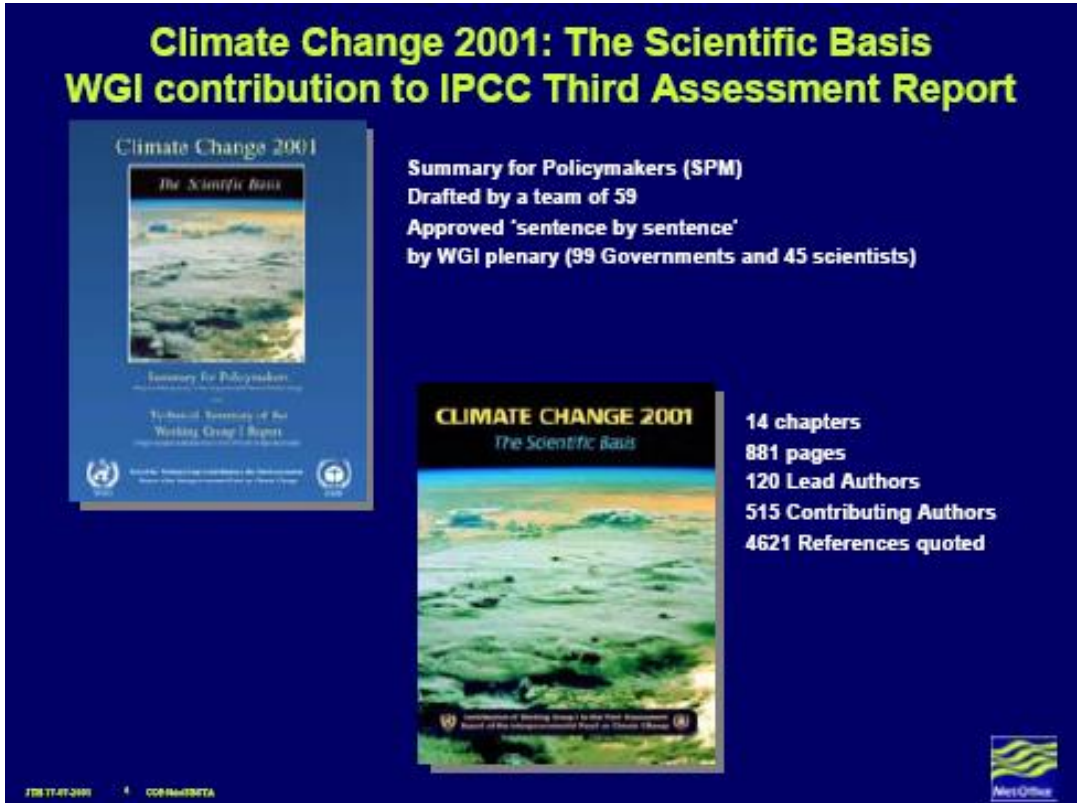
Queste sostanze possono essere presenti sotto forma di gas o di particolato (o aerosol). Si distingue anche tra inquinanti ***primari*** (emessi direttamente da particolari sorgenti: $SO_x$, $NO_x$, $CO_x$) e ***secondari*** che si formano in atmosfera tramite reazioni chimiche con i suoi componenti naturali ($O_3$, piogge acide: HS, etc)

# Tempo di residenza componenti dell'atmosfera



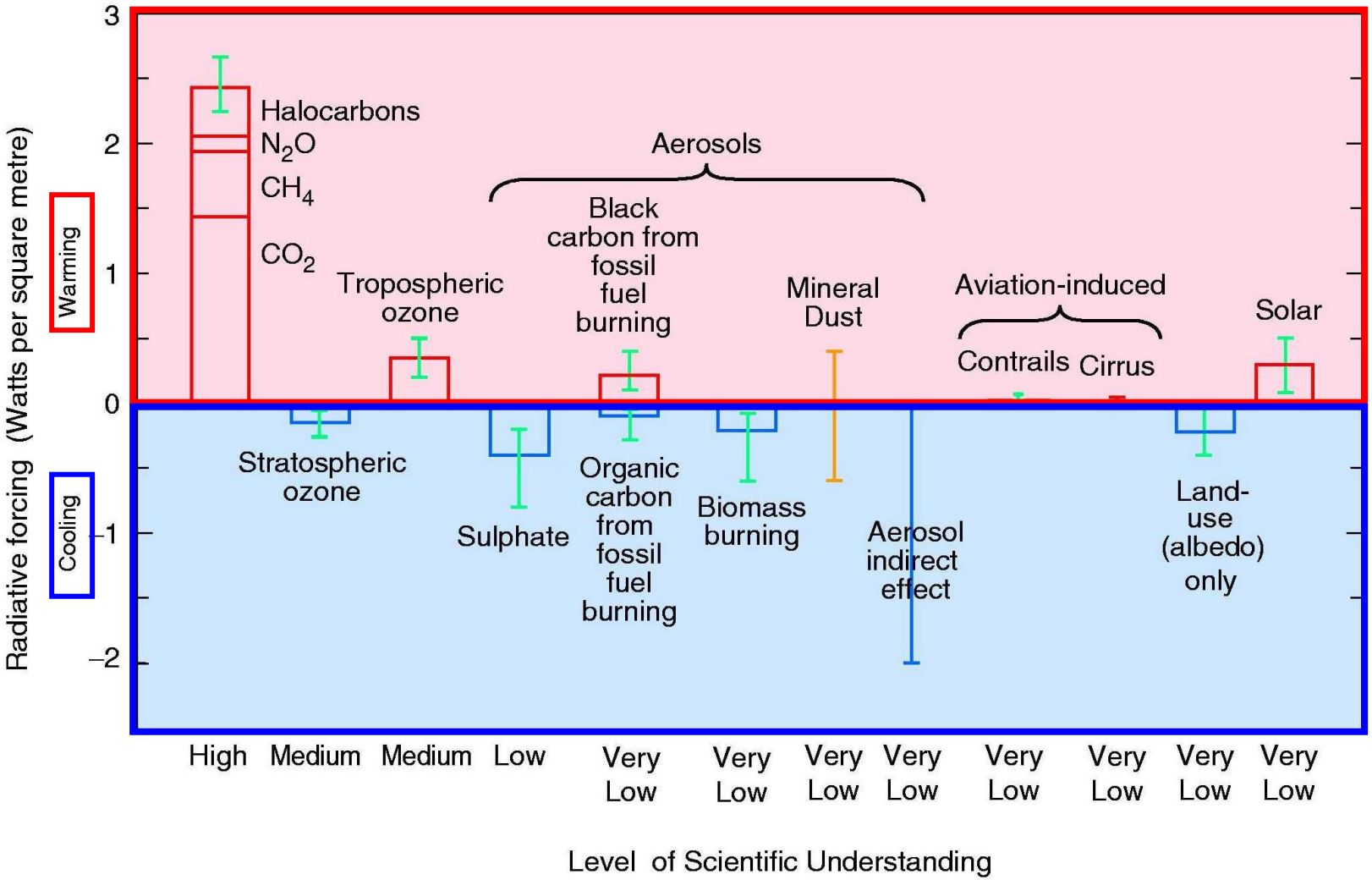
# Il ruolo degli aerosol atmosferici nel Global Change



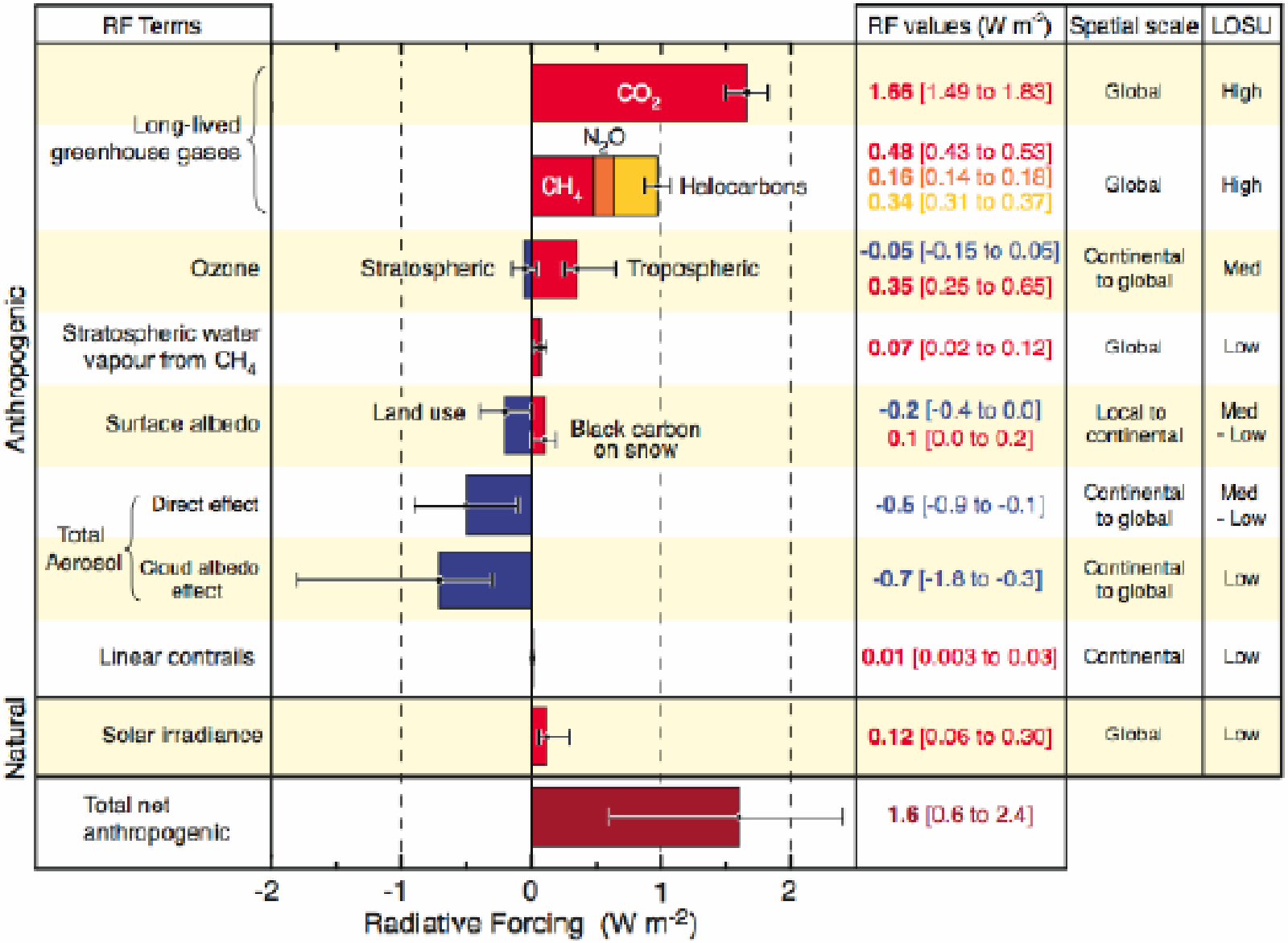

IPCC:Intergovernmental Panel for Climate Change

# The global mean radiative forcing of the climate system for the year 2000, relative to 1750



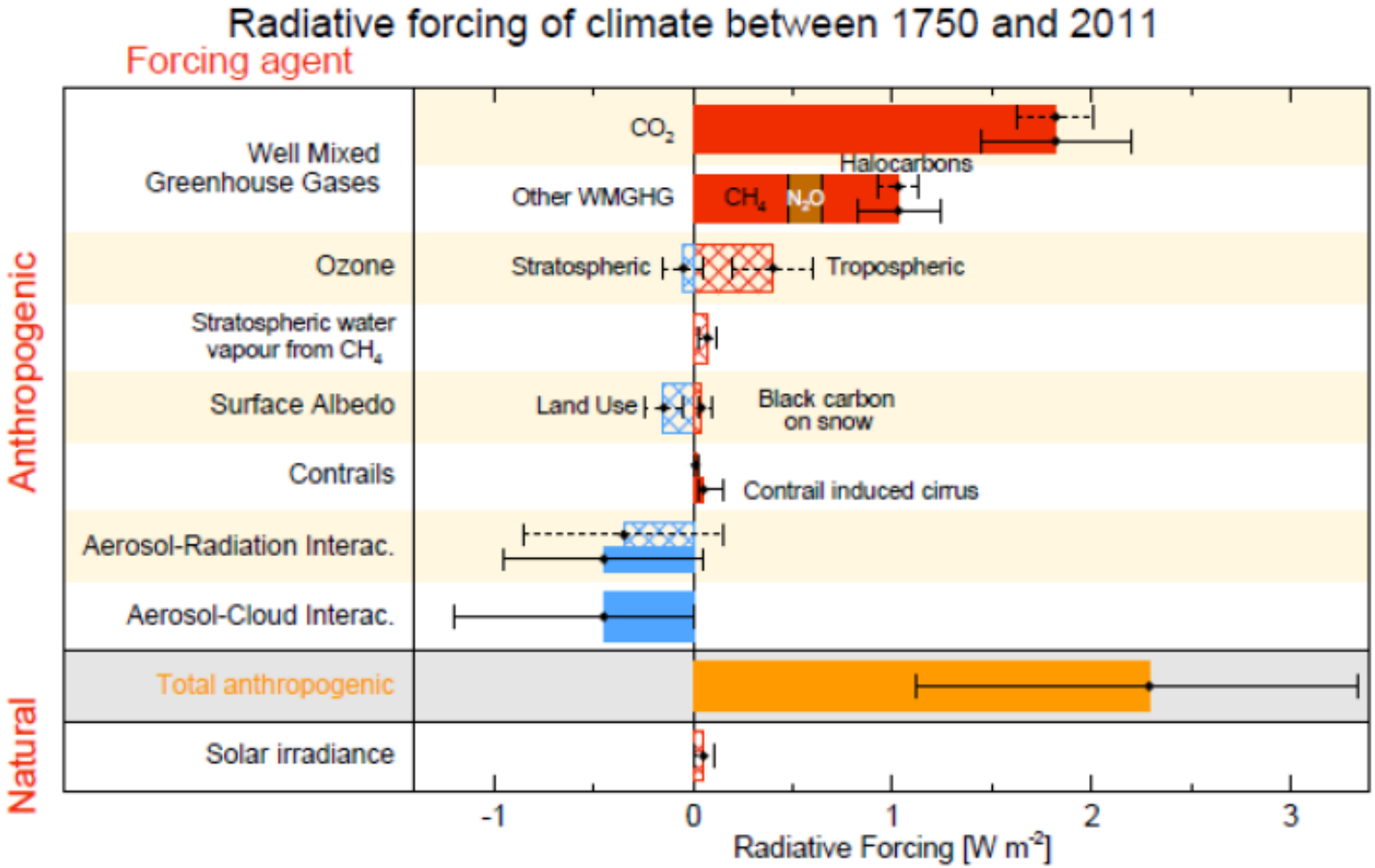

IPCC Report, 2001

# Radiative Forcing Components




©IPCC 2007: WG1-AR4

# L'ultimo rapporto dell'IPCC (anno 2013)



# Il particolato atmosferico

390 < λ < 780 nm

Il particolato atmosferico (particulate matter) è qualunque sostanza (con l'ecccezione dell'$H_2O$) liquida o solida che si trovi in atmosfera con dimensioni microscopiche ma maggiori di quella di una molecola (2 Å).

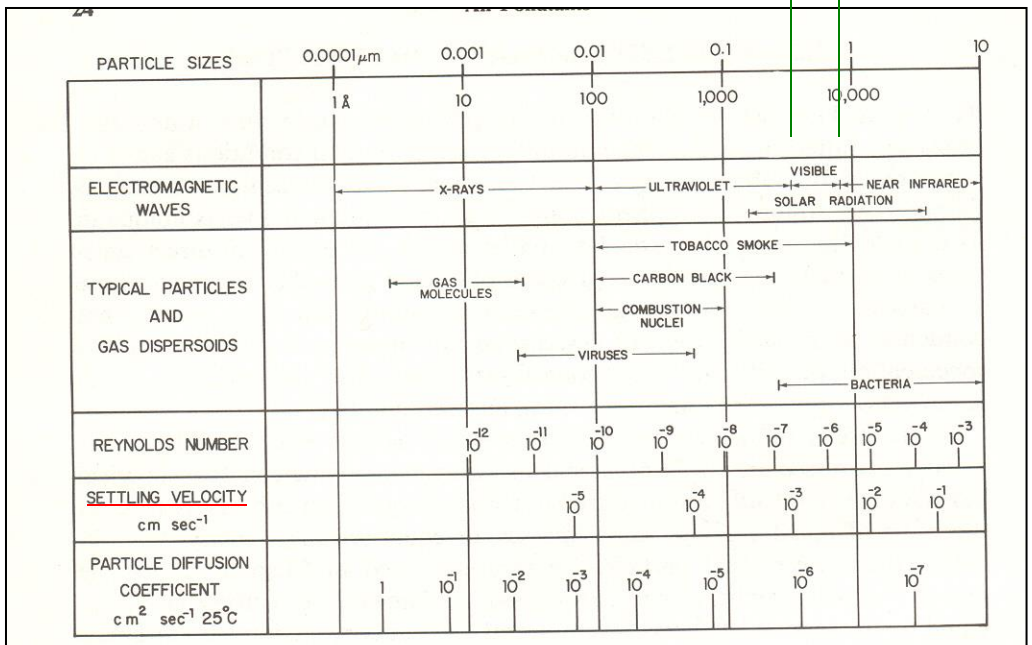
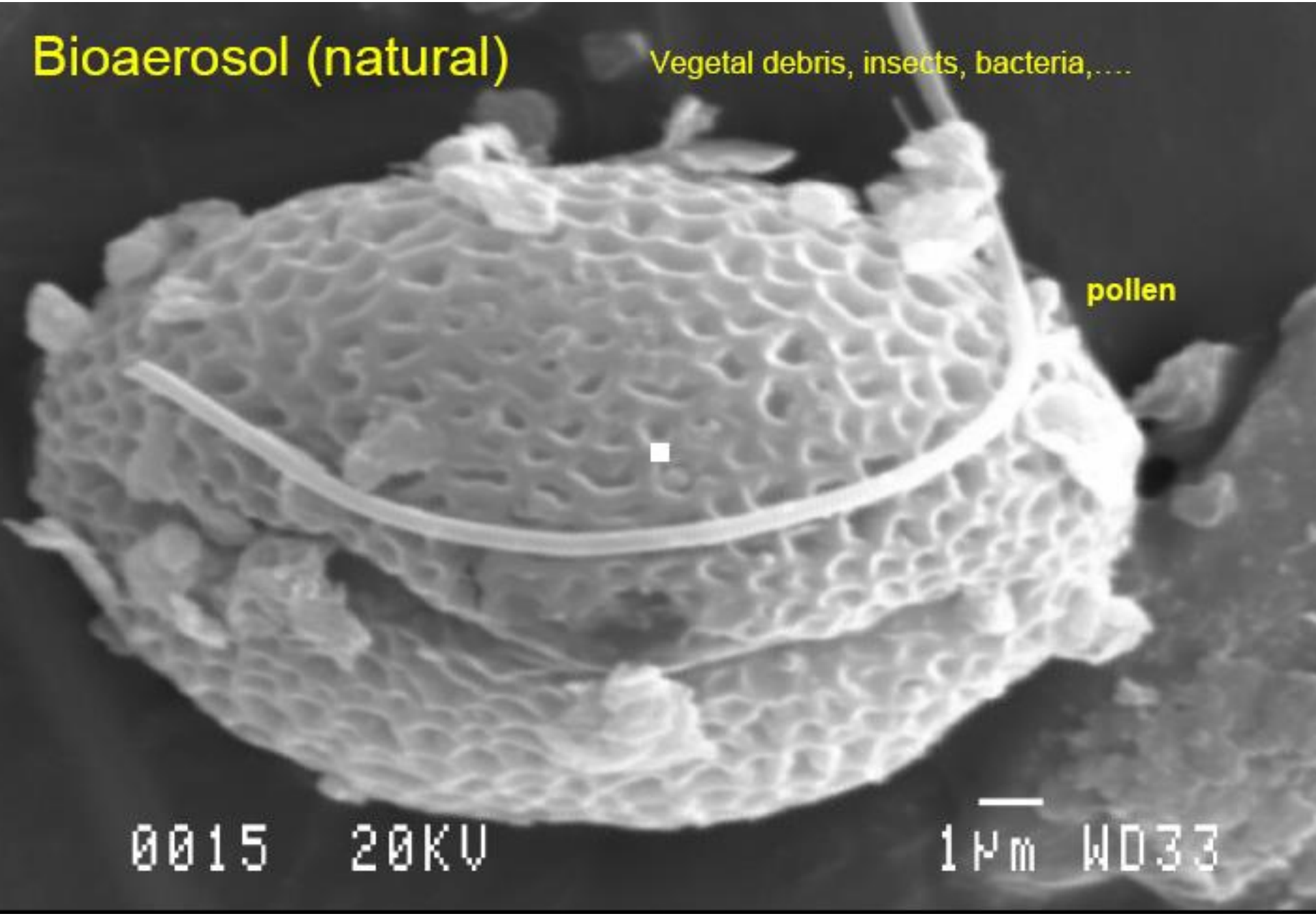
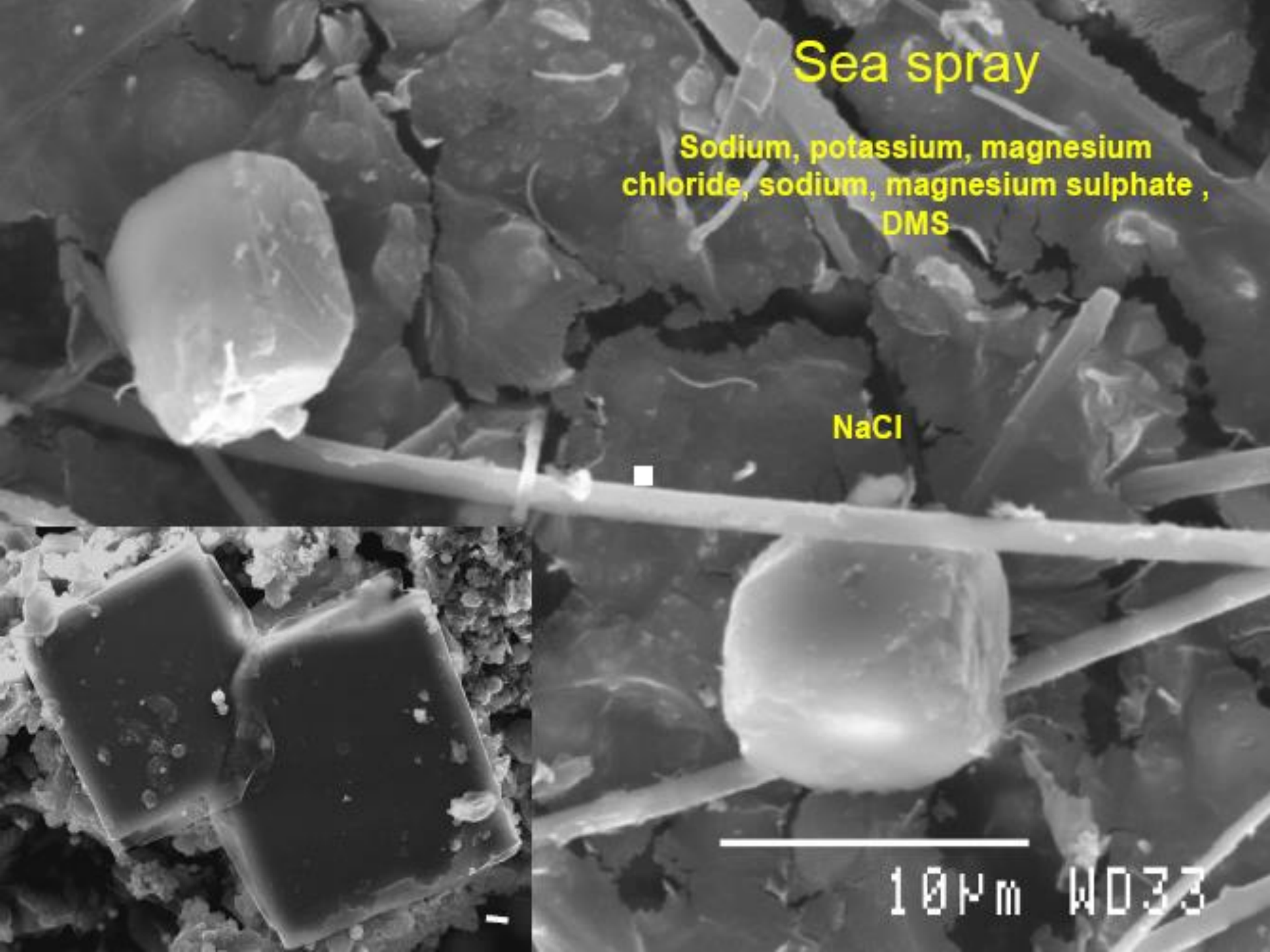
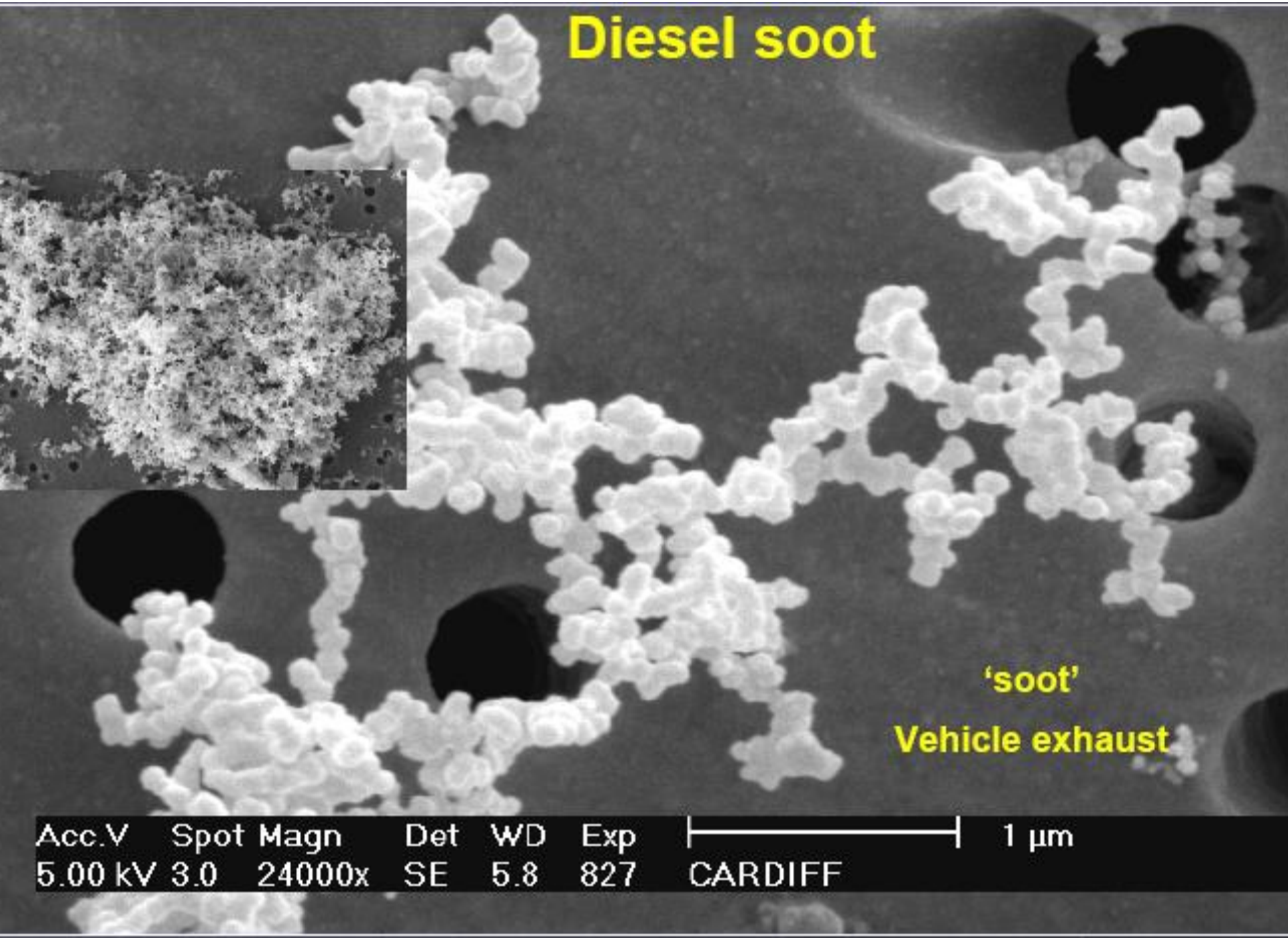



**Figure 1.4.** Characteristics of atmospheric particles.

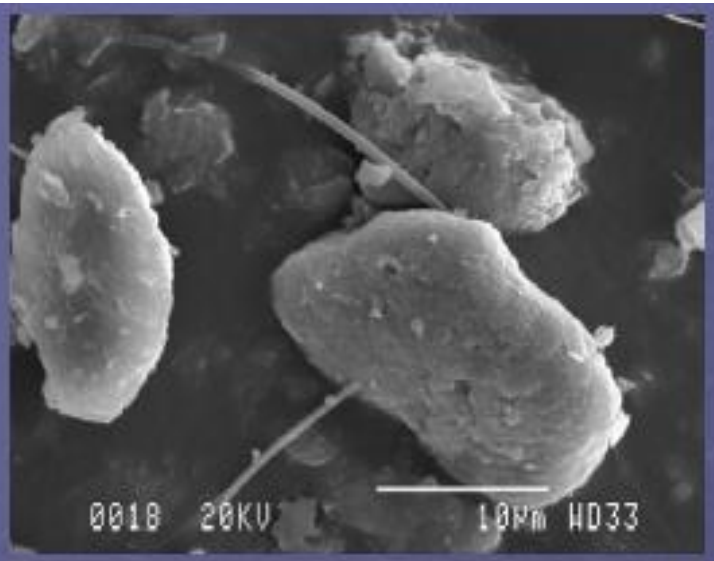
Viene prodotto ed immesso in atmosfera da alcune particolari "sorgenti" ma si forma anche per fenomeni di condensazione di gas. E' una quantità molto più complessa di un gas e per essere caratterizzata deve essere descritta in termini di <u>concentrazione, composizione chimica, granulometria, fase (solida o liquida) e morfologia</u>.


Bioaerosol (natural)
Vegetal debris, insects, bacteria,….
pollen
0015 20KV
1µm WD33

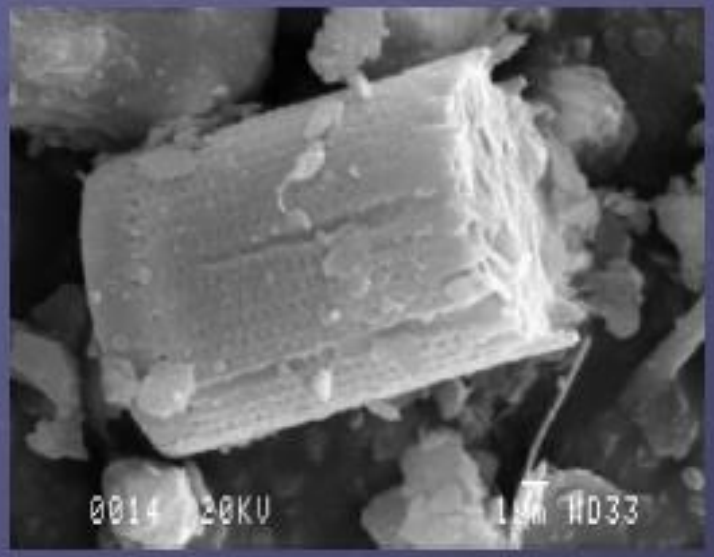

Sea spray
Sodium, potassium, magnesium chloride, sodium, magnesium sulphate , DMS
NaCl
10µm WD33

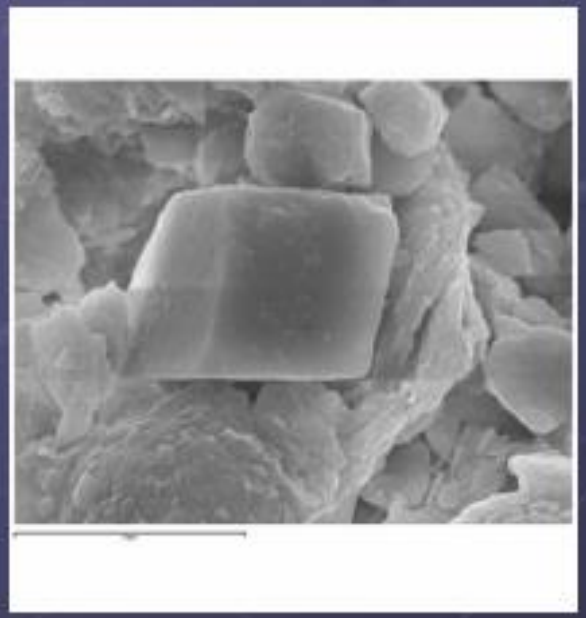

Diesel soot
'soot'
Vehicle exhaust
Acc.V Spot Magn Det WD Exp
5.00 kV 3.0 24000x SE 5.8 827
1 µm
CARDIFF

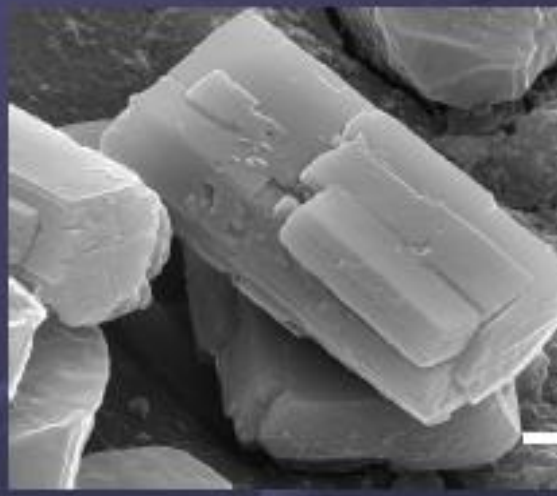
# Fossil fuel combustion



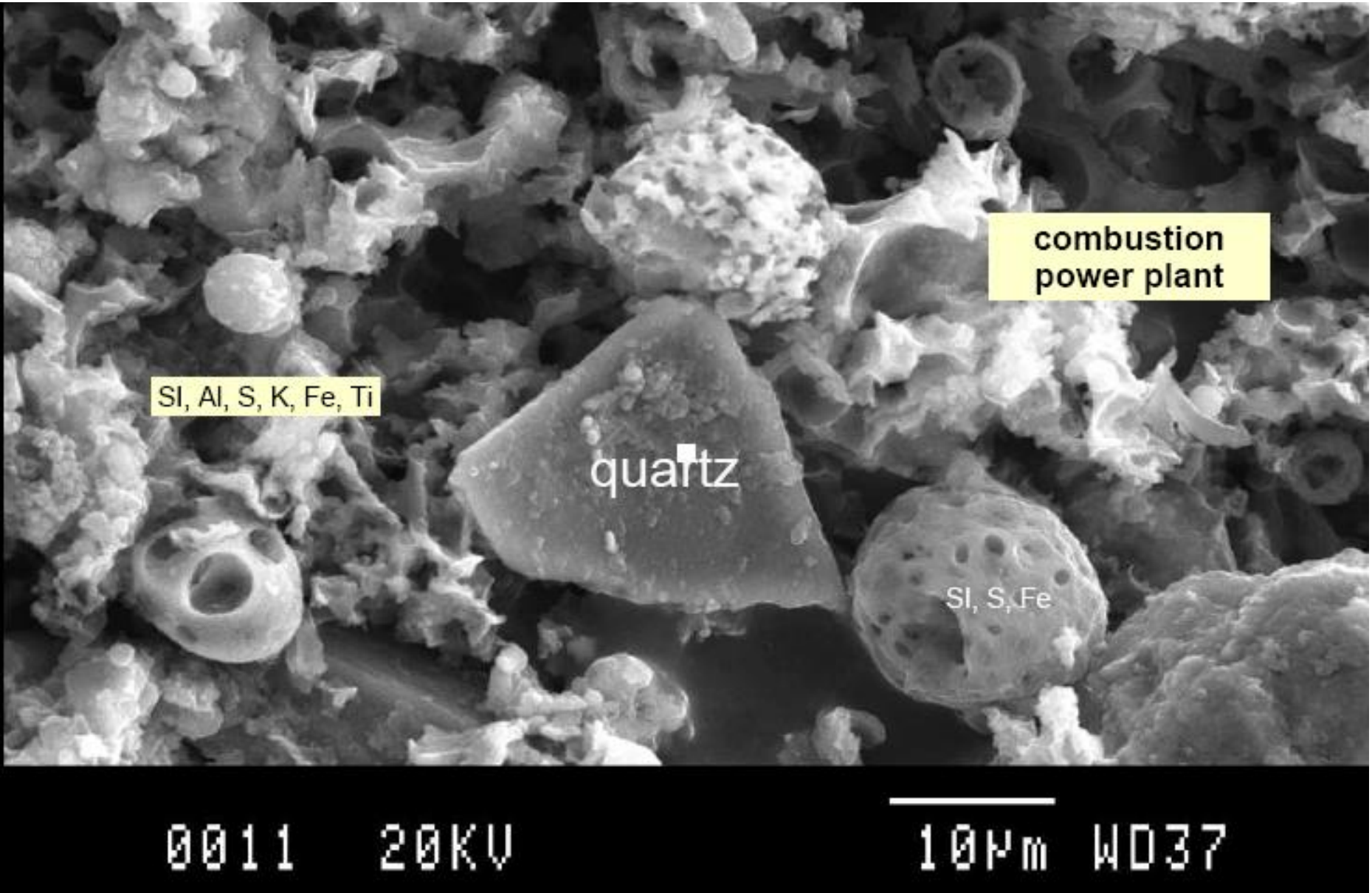

Quart
Clay minerals (kaolinite, Illite, Chlorite, ((Paligorskite, Smectite))
Feldespars
Other silicate minerals (talc, pirophillite,….)
Carbonate minerals (calciea, dolomite)
Phosphates, oxides, gypsum,….





# Nella realtà le cose sono più complicate....



# Terminologia sul particolato

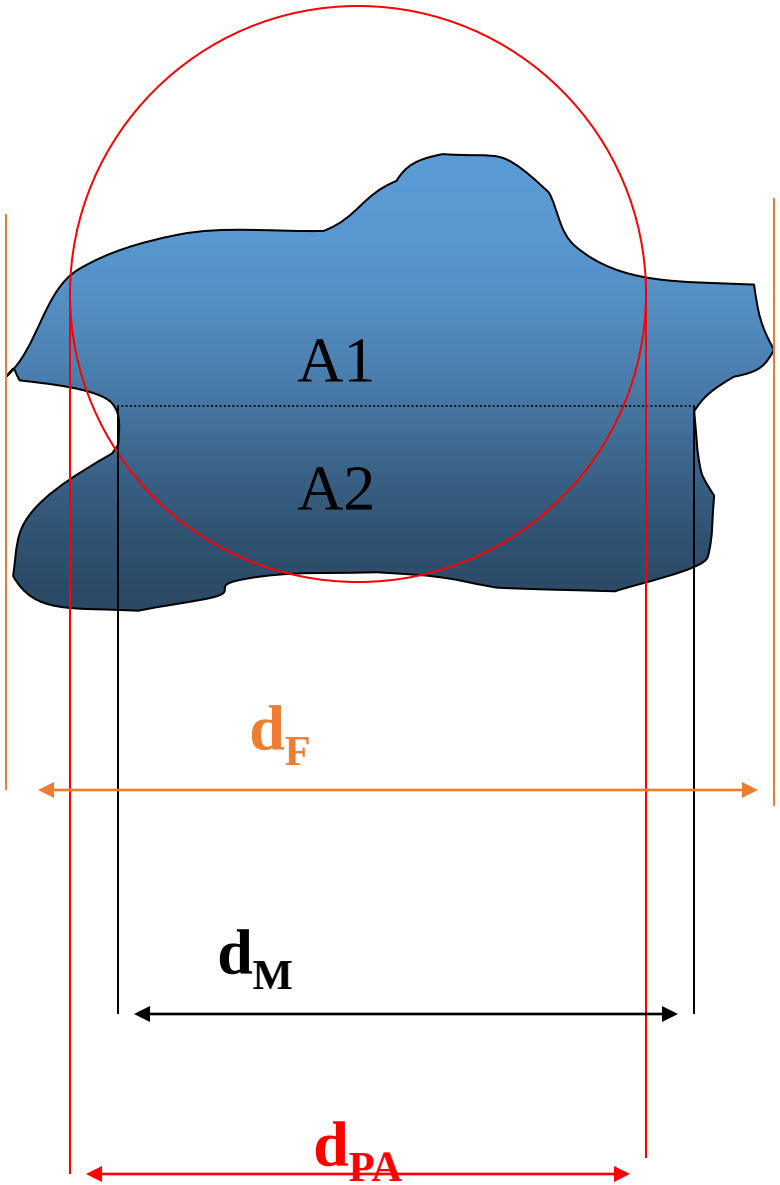
**TABLE 1.8. Terminology Relating to Atmospheric Particles**

| | |
|---|---|
| Aerosols, aerocolloids, aerodisperse systems | Tiny particles dispersed in gases. |
| Dusts | Suspensions of solid particles produced by mechanical disintegration of material such as crushing, grinding, and blasting. $D_p > 1.0\ \mu m$ |
| Fog | A loose term applied to visible aerosols in which the dispersed phase is liquid. Usually, a dispersion of water or ice. |
| Fume | The solid particles generated by condensation from the vapor state, generally after volatilization from melted substances, and often accompanied by a chemical reaction such as oxidation. Often the material involved is noxious. $D_p < 1\ \mu m$ |
| Hazes | An aerosol that impedes vision and may consist of a combination of water droplets, pollutants, and dust. $D_p < 1\ \mu m$ |
| Mists | Liquid, usually water in the form of particles suspended in the atmosphere at or near the surface of the earth; small water droplets floating or falling, approaching the form of rain, and sometimes distinguished from fog as being more transparent or as having particles perceptibly moving downward. $D_p > 1\ \mu m$ |
| Particle | An aerosol particle may consist of a single continuous unit of solid or liquid containing many molecules held together by intermolecular forces and primarily larger than molecular dimensions ($>0.001\ \mu m$). A particle may also be considered to consist of two or more such unit structures held together by interparticle adhesive forces such that it behaves as a single unit in suspension or upon deposit. |
| Smog | A term derived from smoke and fog, applied to extensive contamination by aerosols. Now sometimes used loosely for any contamination of the air. |
| Smoke | Small gas-borne particles resulting from incomplete combustion, consisting predominantly of carbon and other combustible material, and present in sufficient quantity to be observable independently of the presence of other solids. $D_p \geq 0.01\ \mu m$ |
| Soot | Agglomerations of particles of carbon impregnated with "tar," formed in the incomplete combustion of carbonaceous material. |

Riflette la complessità e la variabilità del particolato

Nota: nei media si parla frequentemente di "polveri sottili"

# Il Diametro Aerodinamico, $D_{ae}$




Le particelle del PM possono avere forme assolutamente irregolari e devono essere definiti criteri per individuare parametri (possibilmente uno solo) che ne individuino la dimensione. Ci sono diverse possibilità….

Diametro di Feret (F: estensione max.), di Martin (M: A1=A2) e del cerchio equivalente (PA)

# Il Diametro Aerodinamico, $D_{ae}$

Molti degli effetti del PM sono però legati alle sue proprietà aerodinamiche, cioè al suo comportamento in un fluido (l'aria).

Il diametro aerodinamico ($D_p$) di una particella di forma irregolare e densità $\rho_p$ è definito essere uguale a quello ($D_0$) di una particella sferica e di densità unitaria ($\rho_0$) che si depositi su un supporto con la stessa velocità:

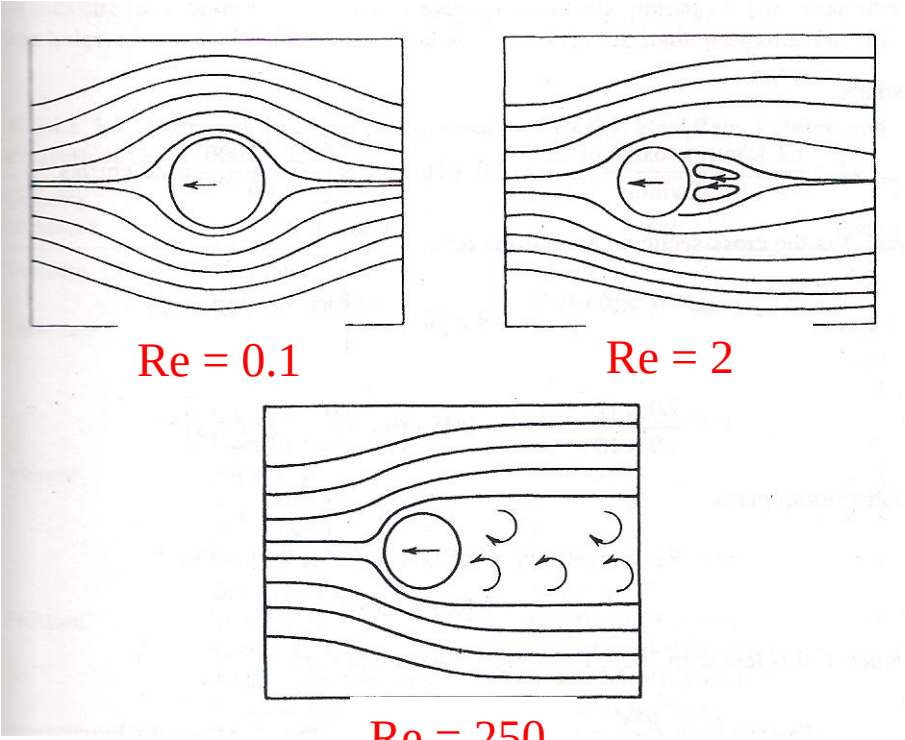
$$D_0\sqrt{C_0\rho_0} = D_p\sqrt{C_p\rho_p} \xrightarrow{D_p>1\mu} D_{ae} = D_p\sqrt{\rho_p}$$

C = fattore di "slip correction", corregge per gli effetti di frenamento dell'aria sulla particella in movimento. A 20 ºC e 1 atm $C_0$ = 1.16 per $D_0$ = 1 μm. Se D > 2 μm la correzione è trascurabile.

# Forza di trascinamento e legge di Stokes

Numero di Reynolds → $Re = \rho V d/\eta$ legato al regime dinamico di un fluido attorno ad un ostacolo ed è dato dal rapporto tra la forza di inerzia e quella di attrito sull'ostacolo. Se il fluido è l'aria STP allora Re = 66000Vd (S.I.)

Con Re «piccolo» il flusso tende ad essere laminare




*Per gli aerosol atmosferici dimensioni e velocità determinano quasi sempre condizioni di flusso laminare*

# Forza di trascinamento e legge di Stokes

La Legge di Stokes fornisce un'espressione per la forza d trascinamento (drag force) esercitata da un fluido in movimento attorno ad un oggetto (sferico) in condizioni di Re <1.

L'espressione è ottenuta risolvendo le equazioni di Navier-Stokes ed è:

$$F_D = 3\pi\eta V d$$

Dalla legge di Stokes si rivaca la velocità di deposizione (settling velocity) di una particella immersa in un fluido statico e sotto l'azione della gravità:

$$F_D = F_G \rightarrow 3\pi\eta V d = (\rho_p - \rho_g)\, \pi d^3 g/6$$

$$V_S = \rho_p d^2 g/18\eta \qquad \text{in aria}$$

# Verso $D_{ae}$ : slip factor e fattore di forma

If the particle is not spherical it is possible to use a correction factor $\chi$ (called **dynamic shape factor**) in the Stokes law.

$$F_D = \frac{3\pi\eta_{air} V \chi d_{ev}}{C_c}$$

**$d_{ev}$ is the equivalent volume diameter.** It is the diameter of a sphere having the same volume of the irregular particle. It can be thought as the diameter of the sphere that would result if the irregular particle melted to form a droplet.

C = fattore di Cunningham o «slip factor»

$C \approx 1 + 2.52\lambda/d$

E diventa importante quando $D < 1\mu m$

**TABLE 4–3. Dynamic Shape Factors for Various Types of Compact Particles (No Internal Voids)**

| Shape | Dynamic Shape Factor ($\chi$) |
|---|---|
| Sphere | 1.00 |
| Cluster of spheres | |
| 2 sphere chain | 1.12 |
| 3 sphere chain | 1.27 |
| 4 sphere chain | 1.32 |
| Prolate spheroid (L/D = 5)[a] | |
| Axis horizontal | 1.05 |
| Axis vertical | 1.39 |
| Glass Fiber(L/D = 5) | 1.71 |
| Dusts | |
| Bituminous coal | 1.05–1.11 |
| High-ash soft coal | 1.95 |
| Quartz | 1.36–1.82 |
| Sand | 1.57 |
| Talc | 2.04 |
| $UO_2$ | 1.28 |
| $ThO_2$ | 0.99 |

[a] Calculated values; all others are experimental.

# Densità, dimensione e forma determinano $D_{ae}$

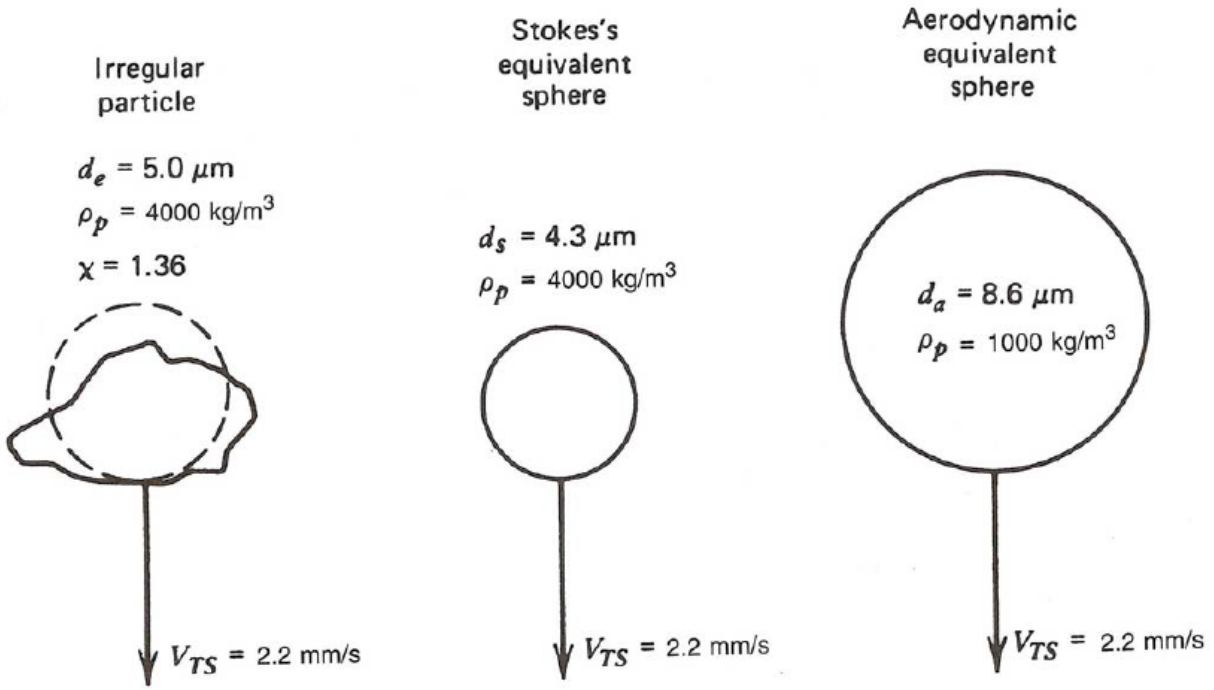
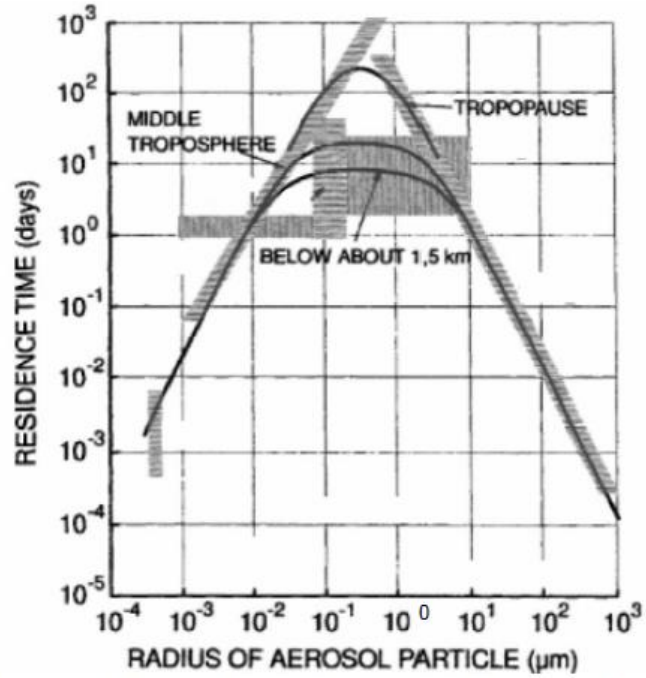


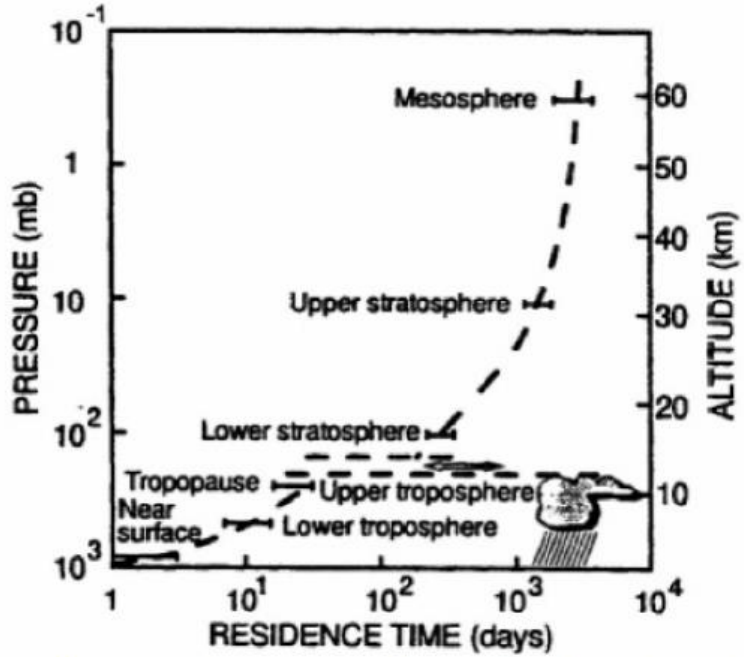

**FIGURE 3.3** An irregular particle and its equivalent spheres.

Considering the dynamical properties of particles it is possible to associate a diameter (in this case the aerodynamic diameter) to particles having variable density and shapes.

Il diametro aerodinamico ($D_p$) di una particella di forma irregolare e densità $\rho_p$ è definito essere uguale a quello ($D_0$) di una particella sferica e di densità unitaria ($\rho_0$) che si depositi su un supporto con la stessa velocità.

# $D_{ae}$ vs. residence time




**Particles > 20 μm have low residence times (hours) because of gravitational settlings.**

**Particles with 1 μm < dp < 20 μm have residence time variable between several hours to a few days.**

**Particles with 0.1 μm < dp < 1 μm have residence time between days and weeks and could be transported for thousands of kilometers.**

**Particles with dp<0.1 μm have residence time from hours to days.**

# Il Diametro Aerodinamico 2

Aerodynamic (equivalent) diameter (equivalent is sometimes left out or implied) is the diameter of a standard-density $\rho_0$ =1000 kg/m$^3$ sphere having the same gravitational settling velocity as the particle being measured.

$$d_a = d_p \left( \frac{C_{c,d_p}}{C_{c,d_a}} \right)^{1/2} \left( \frac{\rho_p}{\rho_0} \right)^{1/2}$$

For many application

$$d_a = d_p \left( \frac{\rho_p}{\rho_0} \right)^{1/2}$$

When the particle density is close to standard density, $C_{c,dp}$ differs little from $C_{c,da}$, and the ratio of the two slip correction factors can be approximated by one. For particles above about 1 μm, the slip correction factor is close to unity, so this ratio can be approximated by one even for particle densities very different from unity.

For non-spherical particles it is necessary to use the equivalent diameter and the dynamic shape factor so that the aerodynamic diameter is:

$$d_a = d_{ev} \left( \frac{C_{c,dev}}{C_{c,da}} \right)^{1/2} \left( \frac{\rho_p}{\chi \rho_o} \right)^{1/2}$$

For particles outside the Stokes region the aerodynamic diameter should be evaluated iteratively using the general equation of the drag coefficient to evaluate the settling velocity.

# Very basics: size distribution

Generally particles of different sizes are mixed in a typical atmospheric sample. This situation is described using the size distribution of the specific sample.

The number size distribution is evaluated calculating the **frequency $f(d_{pi})$** associated to a specific size interval i with **diameters between $d_{pi}$ and $d_{pi} + \Delta_i$**.

$$f(d_{pi}) = \frac{1}{N}\frac{n_i(d_{pi})}{\Delta_i}$$

$n_i(d_{pi})$ is the concentration of particles (particles/cm$^3$) in the specific size interval i.

$$\sum_i f(d_{pi})\Delta_i = 1 = \int_0^\infty f(d_p)d(d_p)$$

Normalised to one

$$F(a) = \int_0^a f(d_p)d(d_p)$$

Represents the fraction of particles having diameter $\leq a$

# Different representations

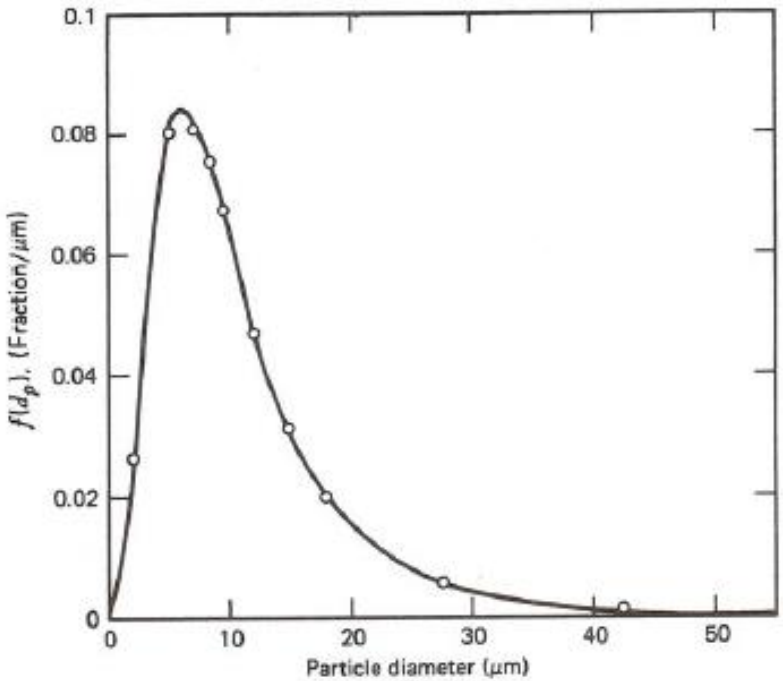



FIGURE 4.4 Frequency distribution curve.

Differential

Cumulative

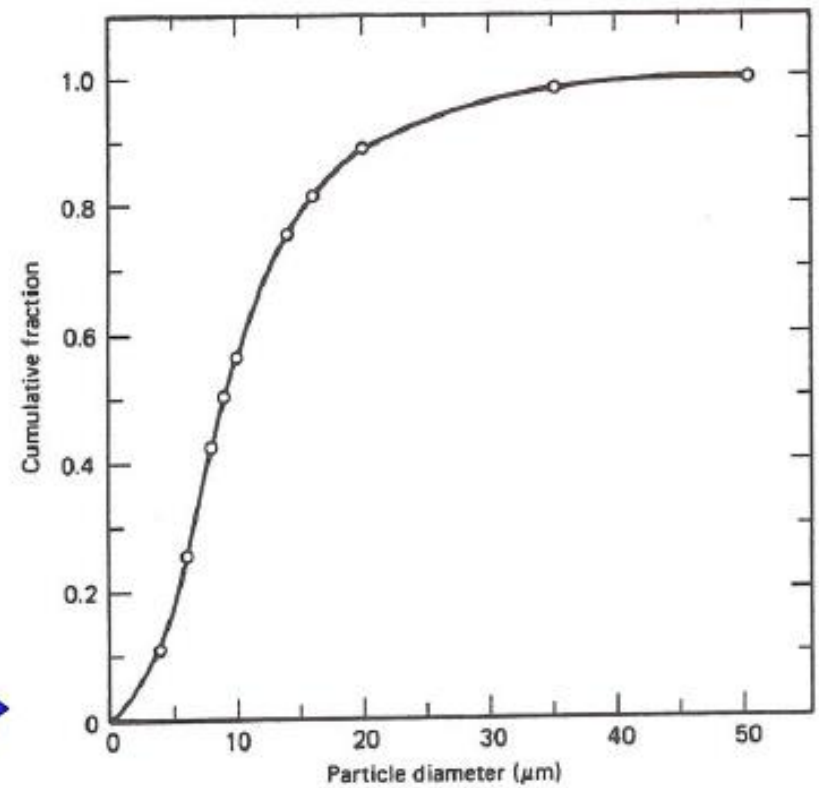


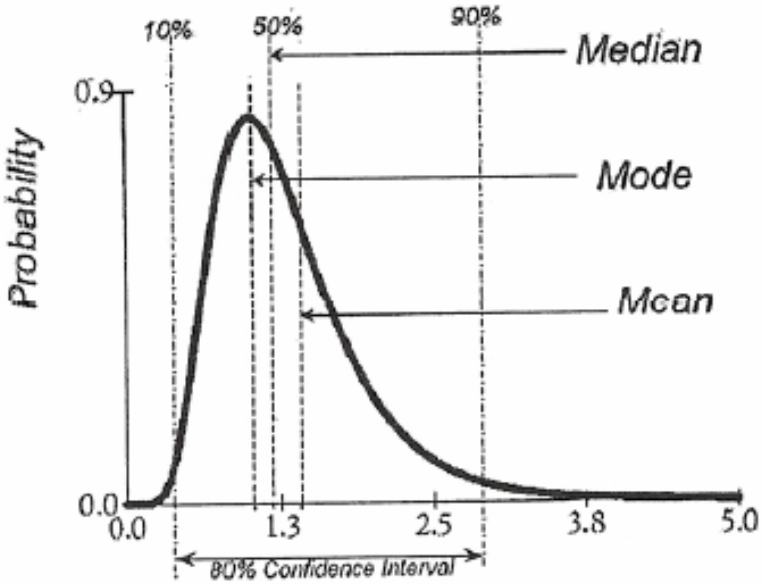

FIGURE 4.5 Cumulative distribution curve.

# Characteristic features

Given a specific size distribution is it possible to define and evaluate the following diameters:

Mean (average) diameter.

Mode. Is the most frequent size.




Median diameter. Defined as the diameter for which 50% of the particles are smaller and 50% of the particles are larger. This is the diameter that divides the distribution curve into two equal areas and correspond to a cumulative fraction of 50%.

For skewed distributions with a tail at large size mode < median < mean

# Number, surface, volume, mass

It is possible to define four different size distribution for a specific aerosol sample:

$$n_N^o(\log d_p)d(\log d_p)$$

Fraction of particles per $cm^3$ of air having diameters whose logarithms are between $\log d_p$ -- $\log d_p + d(\log d_p)$

$$n_S^o(\log D_p) = \pi D_p^2 n_N^o(\log D_p)$$

Surface size distribution

$$n_V^o(\log D_p) = \frac{\pi}{6} D_p^3 n_N^o(\log D_p)$$

Volume size distribution

$$n_M^o(\log D_p) = \rho_p(d_p)\frac{\pi}{6} D_p^3 n_N^o(\log D_p) = \rho_p(d_p) n_V^o(\log d_p)$$

Mass size distribution

# Formazione e distribuzione del PM
## (distribuzione di massa)

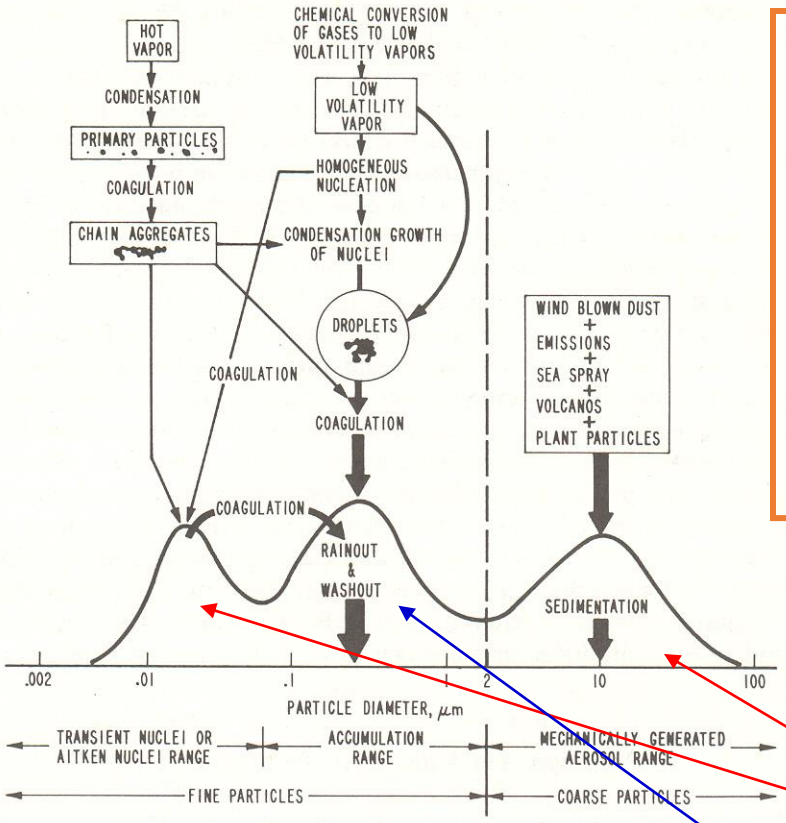



**Figure 1.5.** Idealized schematic of the distribution of particle surface area of an atmospheric aerosol (Whitby and Cantrell, 1976). The principal modes, sources, and particle formation and removal mechanisms are indicated.

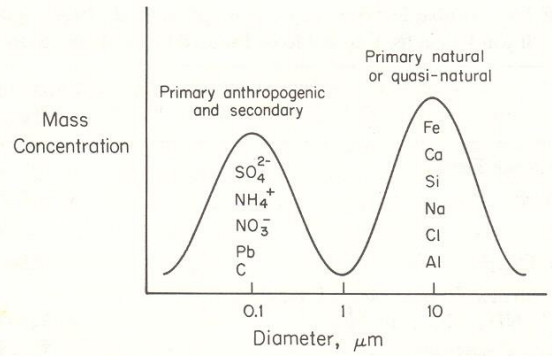



**Figure 1.6.** Idealized aerosol mass distribution showing a typical segmentation of chemical species into fine and coarse particle fractions.



Tempo di permanenza in atmosfera:

Minuti – ore

giorni

# Mode della size distribution del PM

**NUCLEATION MODE:** includes particles up to 0.02 μm generated from gas-to-particle conversion processes. This depends from the concentrations of precursor gases (like ammonium, SOx, NOx) and environmental conditions (temperature, solar radiation and relative humidity). New particles live for a few hours because they tend to form larger particles for coagulation and condensation (also of other gases present). Growth rate up to a few nm/h were observed (Kulmala et al, 2001, Tellus 53B, pp. 479-490).

**AITKEN MODE:** includes particles with diameter in the interval between 0.02 μm and 0.1 μm. They originates from primary sources (natural and anthropic) but also as growth of particles from the nucleation mode.

**ACCUMULATION MODE:** it includes particles with diameters between 0.1 μm and 1 μm. They originate as primary emissions from different sources as well as for growth of particles from the Aitken mode.

**COARSE MODE:** it includes particles larger than 1 μm generally formed in mechanical processes (erosion, break wear and so on).

PMx = concentrazione di PM con $D_{ae} < x$ μm

# La distribuzione log-normale 1

Data una distribuzione di PM questa ha usualmente una forma log-normale cioè la distribuzione dei ln dei diametri è una gaussiana (*si dimostra che questo comportamento è caratteristico delle situazioni in cui il valore di una variabile dipende da quelli precedenti ed influenza i successivi*), cioè:

$$n(\ln D) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}\ln\sigma_g} e^{-\frac{(\ln D - \ln Dg)^2}{2\ln^2\sigma_g}}$$

$$ma \text{ vogliamo che } n(D)dD = n(\ln D)d(\ln D)$$

$$\Rightarrow n\ln(D) = Dn(D)$$

$$quindi \quad n(D) = \frac{N}{\sqrt{2\pi}D\ln\sigma_g} e^{-\frac{(\ln D - \ln Dg)^2}{2\ln^2\sigma_g}}$$

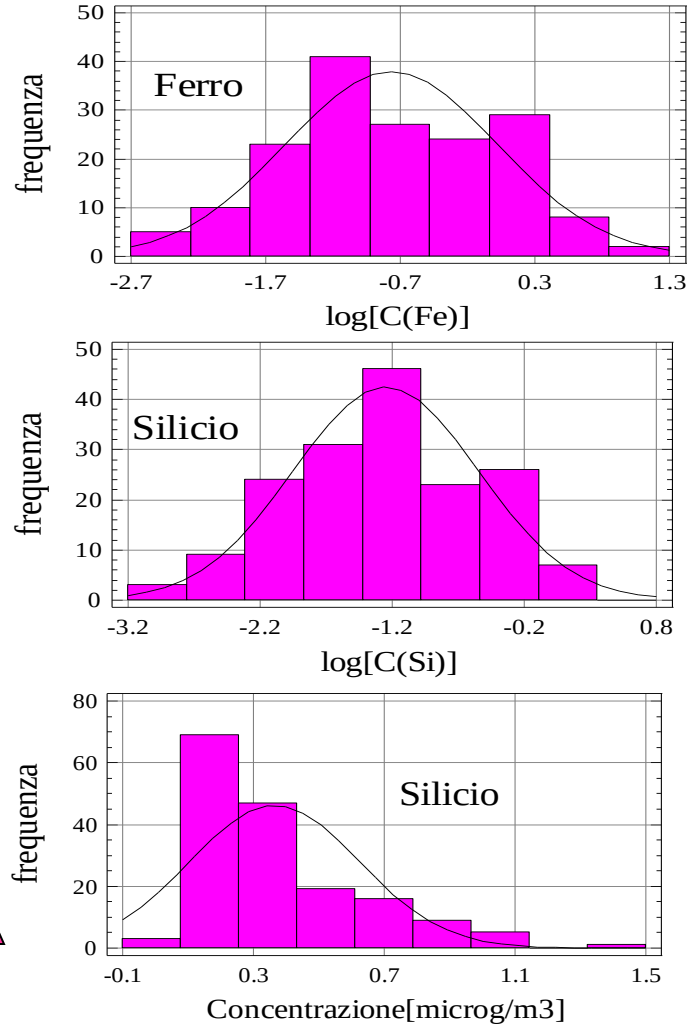
$D_g$ = diametro medio di massa (MMAD) = 50% percentile

$\sigma_g$= dev. Standard geometrica →

$N(D_{\sigma g})/N = 0.841$

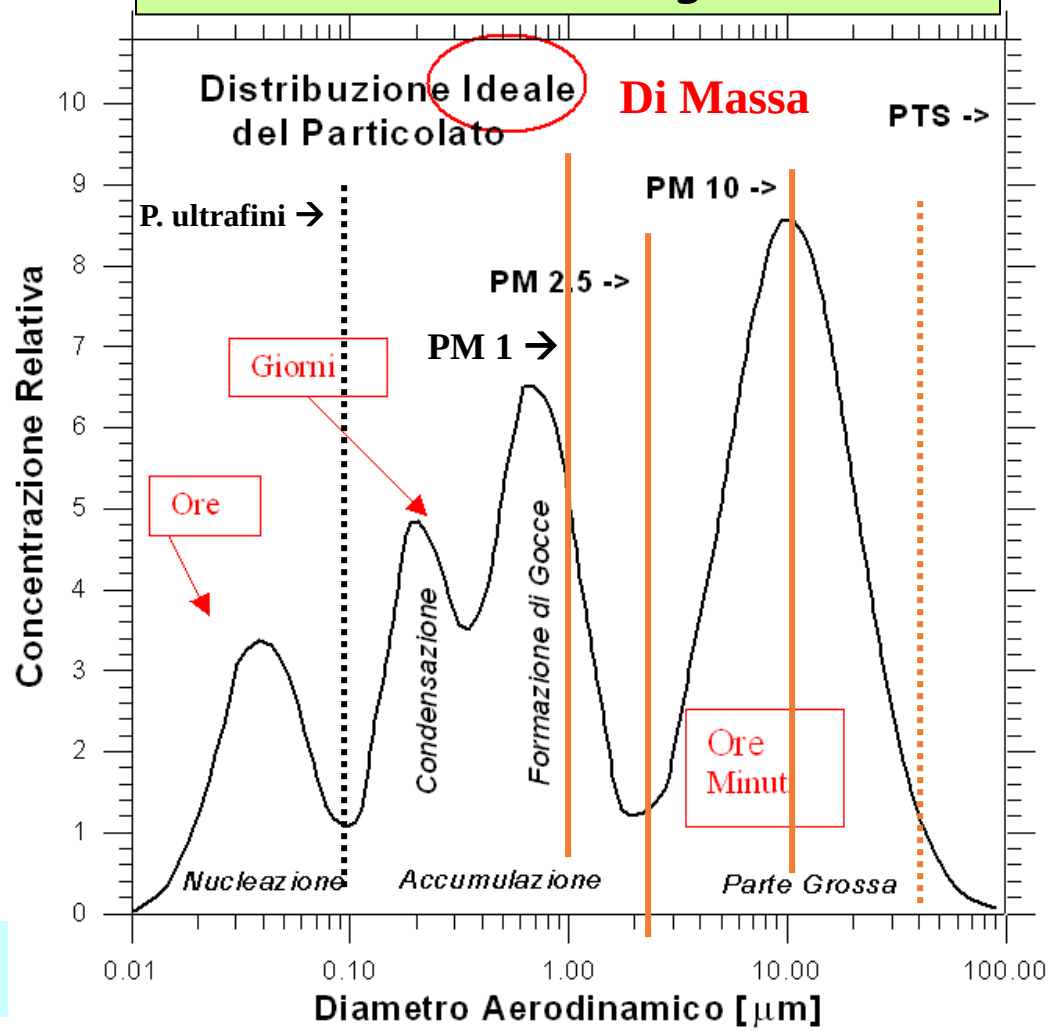
68% delle particelle sono comprese tra $D_g/\sigma_g$ e $D_g * \sigma_g$

# La distribuzione log-normale 2



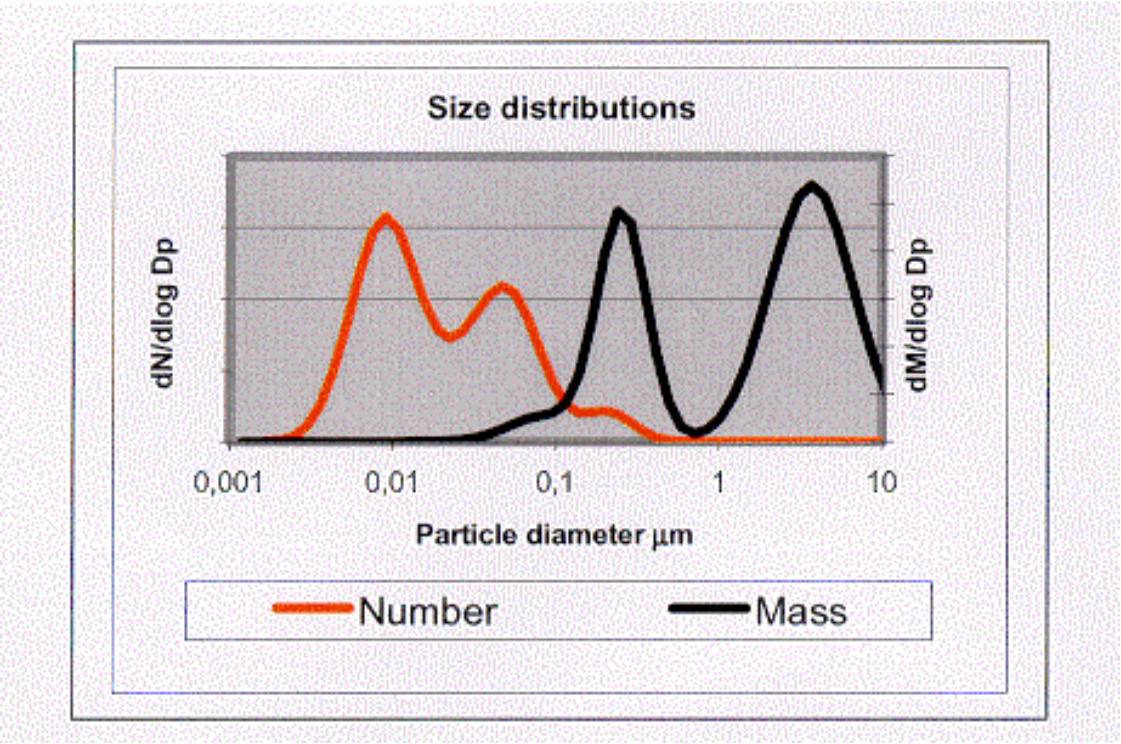

Valori sperimentali - Genova

Le distribuzioni reali sono somme di diverse sorgenti



# Distribuzioni in numero, volume e massa

| Diametro | # Particelle | Superficie | Volume/massa |
|---|---|---|---|
| 10 μm | 1 | 1 | 1 |
| 1 μm | $10^3$ | $10^2$ | 1 |
| 0.1 μm | $10^6$ | $10^4$ | 1 |
| 0.01 μm | $10^9$ | $10^6$ | 1 |



# Sorgenti naturali del PM quali ad esempio:

…ed altre ancora…

# Sorgenti antropogeniche del PM quali ad esempio:

- Traffico
- Attività Industriali
- Riscaldamento domestico
- Centrali termoelettriche
- Inceneritori
- ……

…ed altre ancora…

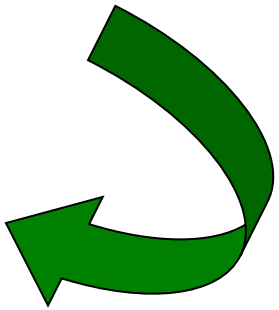
# Sorgenti di PM

**TABLE 1.9. Global Estimate of Particles of Natural Origin Smaller than 20 μm Diameter Emitted to or Formed in the Atmosphere[a]**

| Source | Estimated Emissions ($Tg\ yr^{-1}$) |
|---|---|
| Soil and Rock Debris | 50–250 |
| Forest Fires | 1–50 |
| Sea Salt | 300 |
| Volcanic Debris | 25–150 |
| Particles formed from Gaseous Emissions of $H_2S$, $NH_3$, $NO_x$, and HC | 345–1100 |
| Total natural particles | 721–1850 |

[a] United Nations (1979).

## Naturali



## Antropogeniche

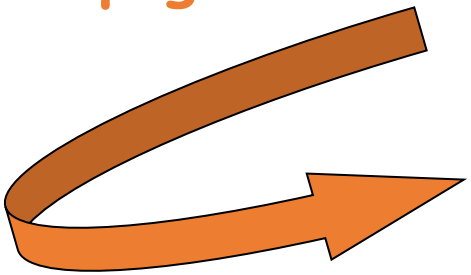
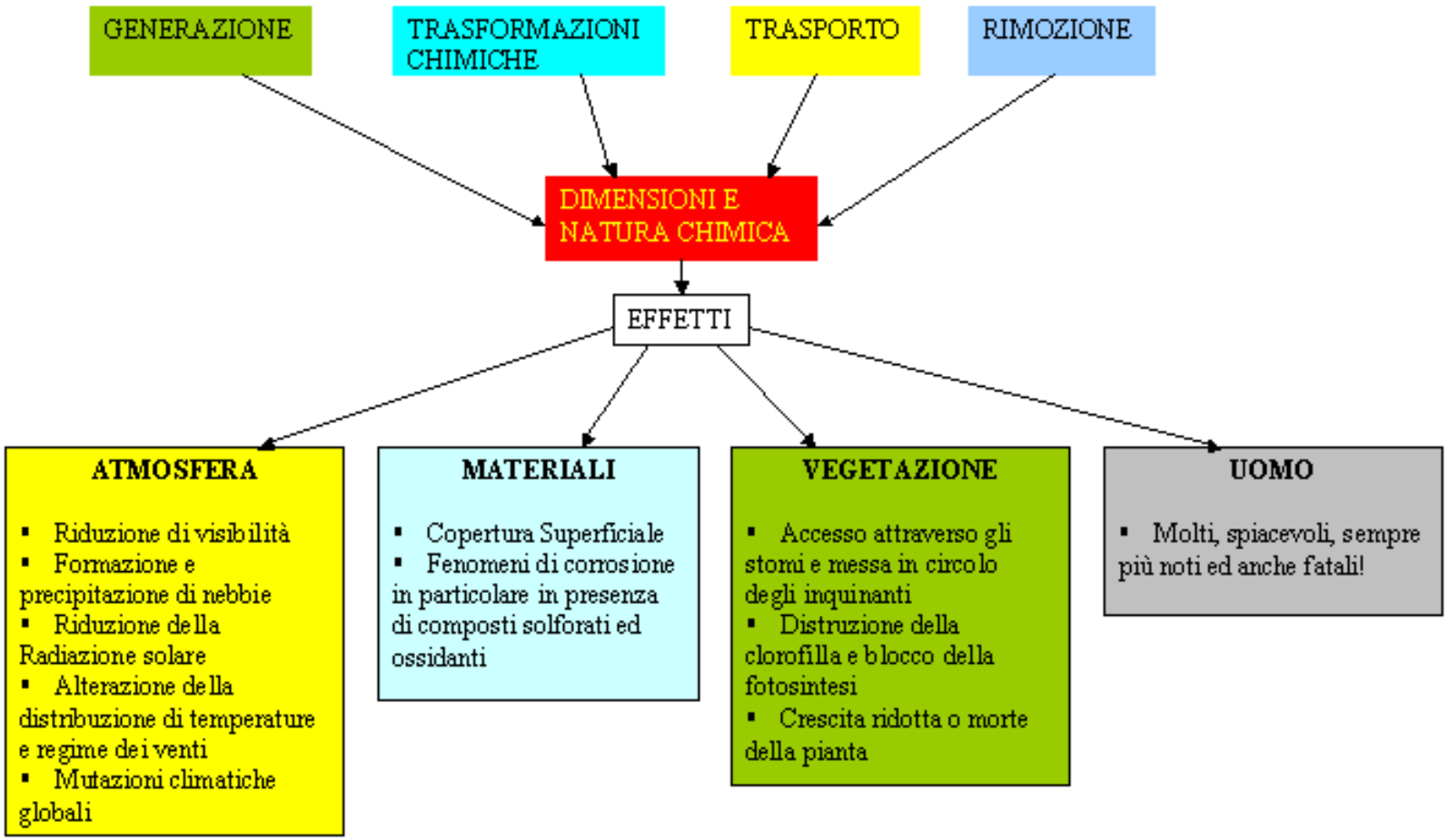


**TABLE 1.10. Estimated Annual Anthropogenic Particulate Matter Emissions in the United States[a]**

| Source Category | Emissions ($Tg\ yr^{-1}$) |
|---|---|
| Fuel combustion and industrial processes | 10 |
| Industrial process fugitive emissions | 3.3 |
| Nonindustrial fugitive emissions | 110–370 |
| Transportation | 1.3 |
| TOTAL | 125–385 |

[a] U.S. Environmental Protection Agency (1982).

# Processi legati al PM



# Effetti degli inquinanti gassosi sulla salute

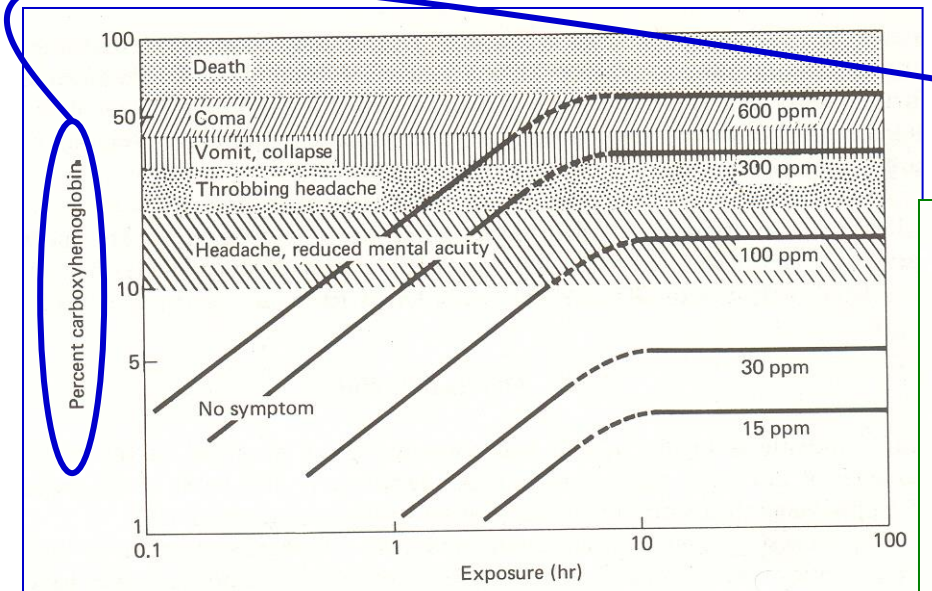



**Figure 2.1.** Effects of exposure to CO on man.

Si forma nel sangue per interazione tra CO ed emoglobina

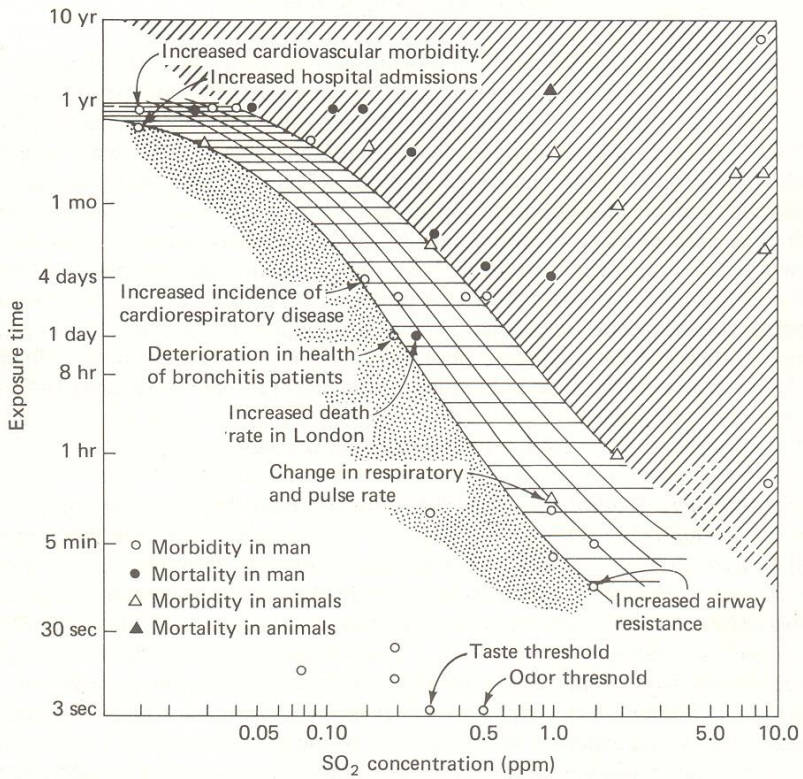
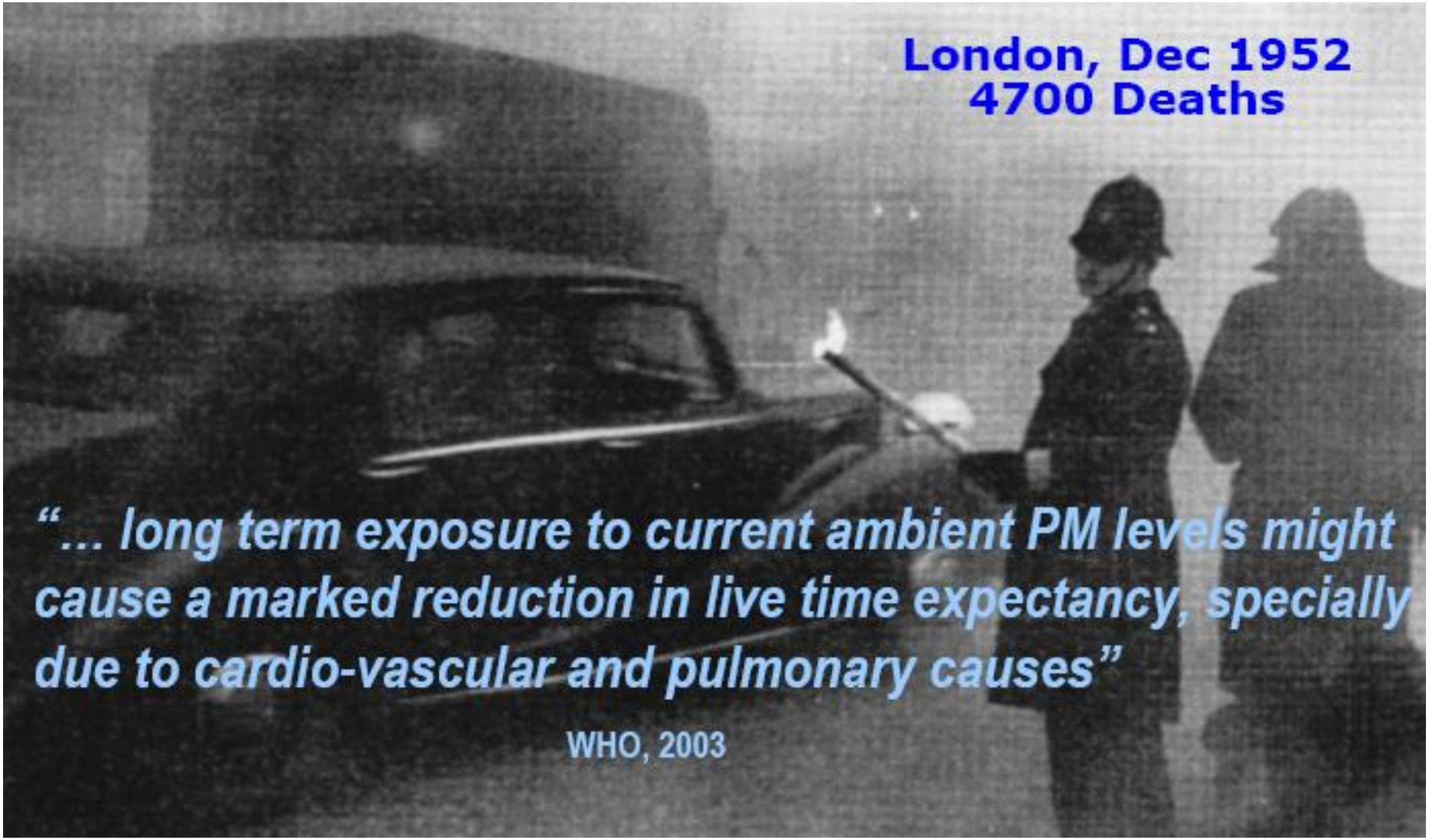



**Figure 2.2.** Health effects due to various exposures to $SO_2$. Shaded area represents the range of exposures where excess deaths have been reported. Speckled area represents the range of exposures where health effects are suspected (Williamson, 1973).

C'è innanzitutto un problema sanitario legato alle sostanze nocive all'uomo e agli animali. In diversi casi è nota la relazione tra esposizione ed effetto

# PM e salute


London, Dec 1952
4700 Deaths
"… long term exposure to current ambient PM levels might cause a marked reduction in live time expectancy, specially due to cardio-vascular and pulmonary causes"
WHO, 2003

# Effetti del particolato atmosferico

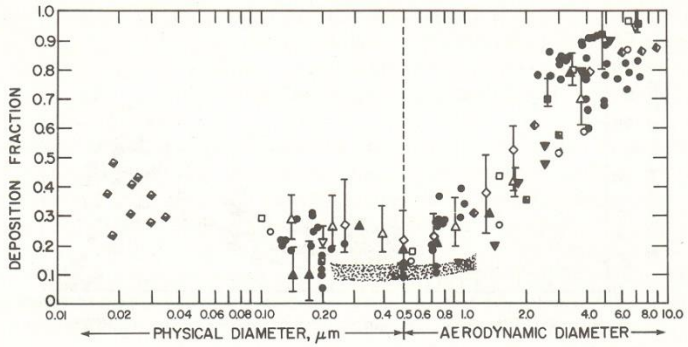



**Figure 2.3.** Deposition of monodisperse aerosols in the total respiratory tract for mouth breathing as a function of particle diameter. Above 0.5 μm, the diameter refers to aerodynamic diameter (see Chapter 7) and below 0.5 μm to actual physical diameter. The data are individual observations, averages, and ranges as cited by various investigators. (U.S. Environmental Protection Agency, 1982b)

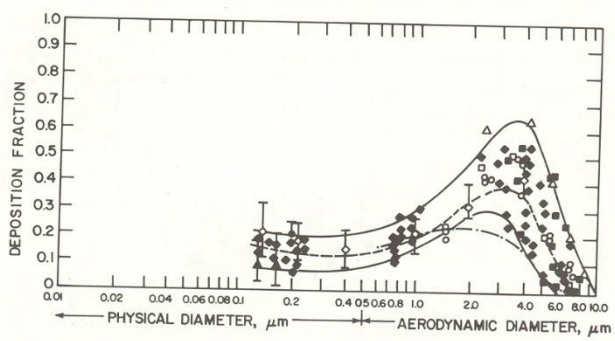
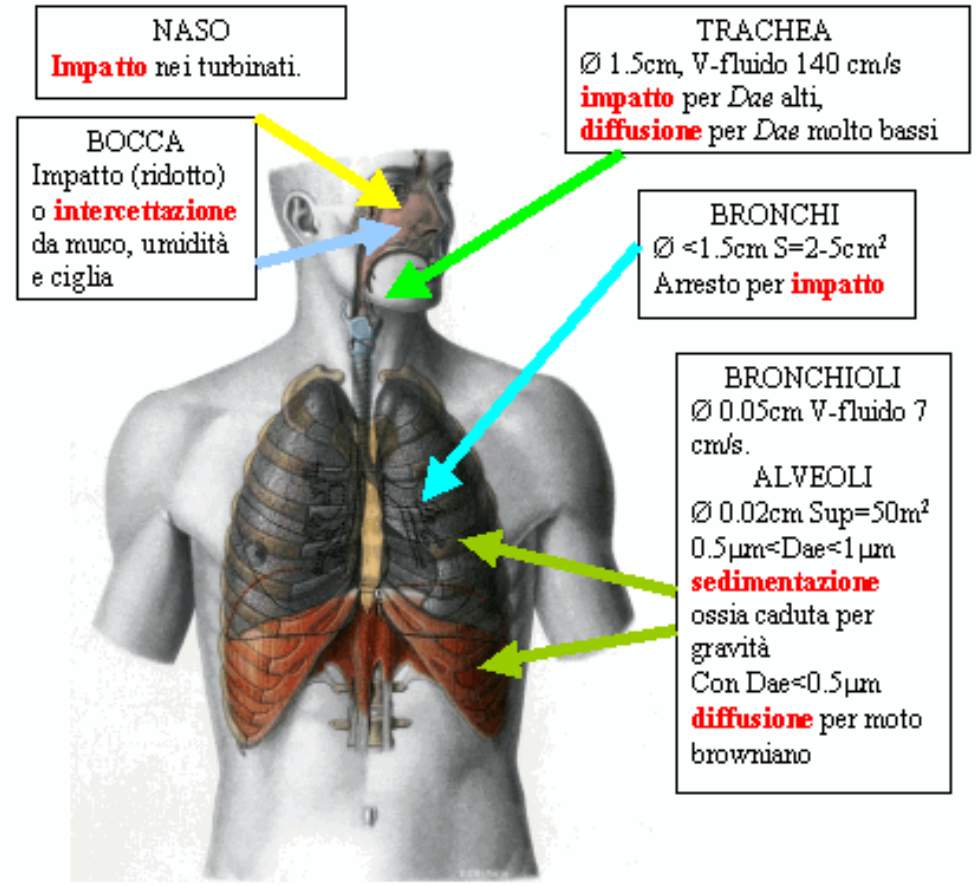



**Figure 2.4.** Deposition of monodisperse aerosols in the pulmonary region for mouth breathing as a function of particle diameter. Above 0.5 μm, the diameter refers to aerodynamic diameter (see Chapter 7) and below 0.5 μm to the actual physical diameter. The two solid lines represent the approximate ranges of the experimental deposition data. The dashed line is the theoretical deposition model of Yu (1978), and the broken line is an estimate of pulmonary deposition for nose breathing derived by Lippmann (1977). (U.S. Environmental Protection Agency, 1982b)




**Riduzione della capacità polmonare**

**Trasporto di sostanze tossiche nel sangue**

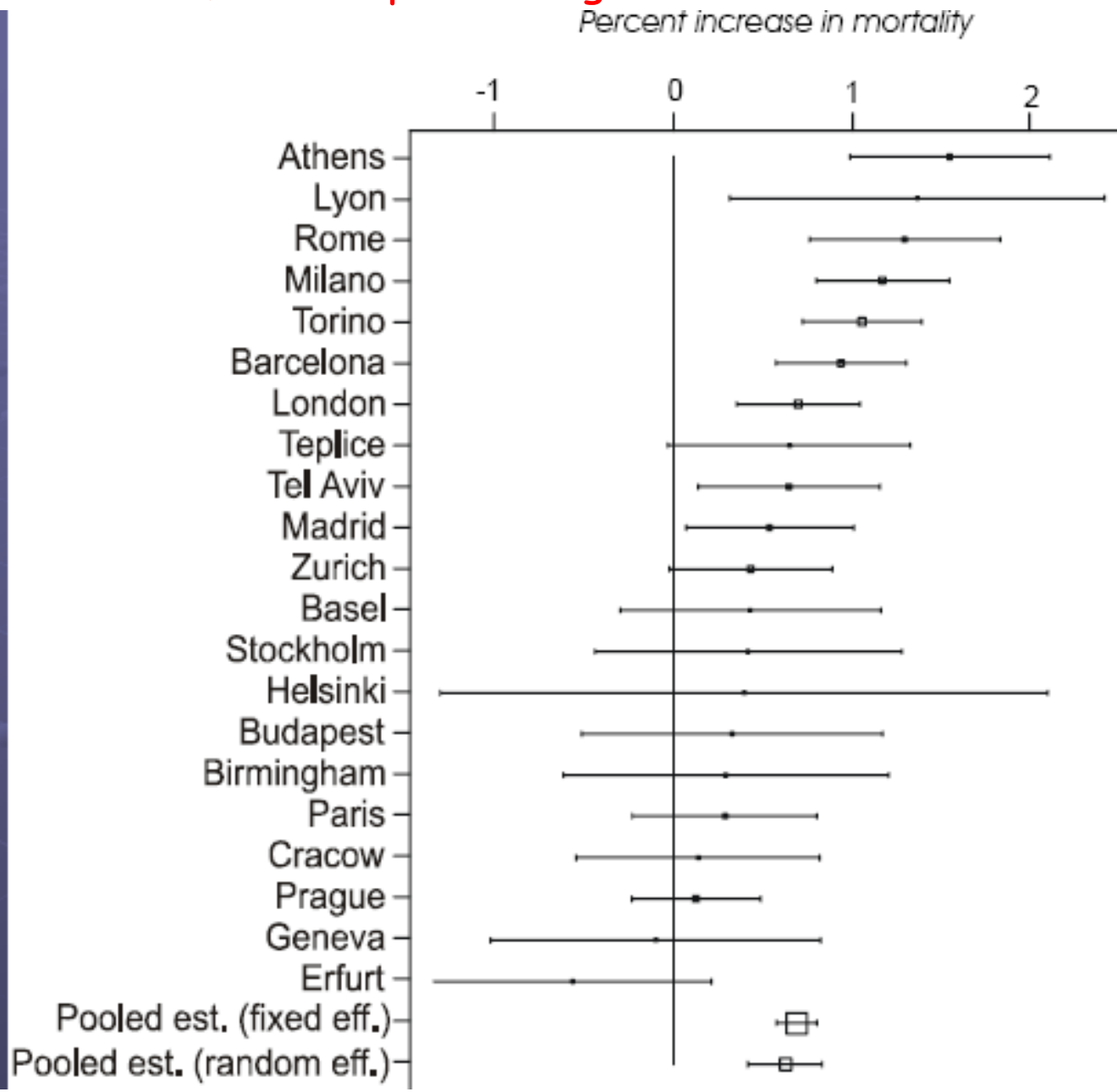
# Gli effetti sulla salute del PM sono provati da numerosi, se pur non conclusivi, studi epidemiologici

Cortesía F. Ballester

## APHEA2 results

Percent increase in the total daily number of deaths (95% C I) associated with an increase of 10µg/m3 in the levels of PM10 in each city.

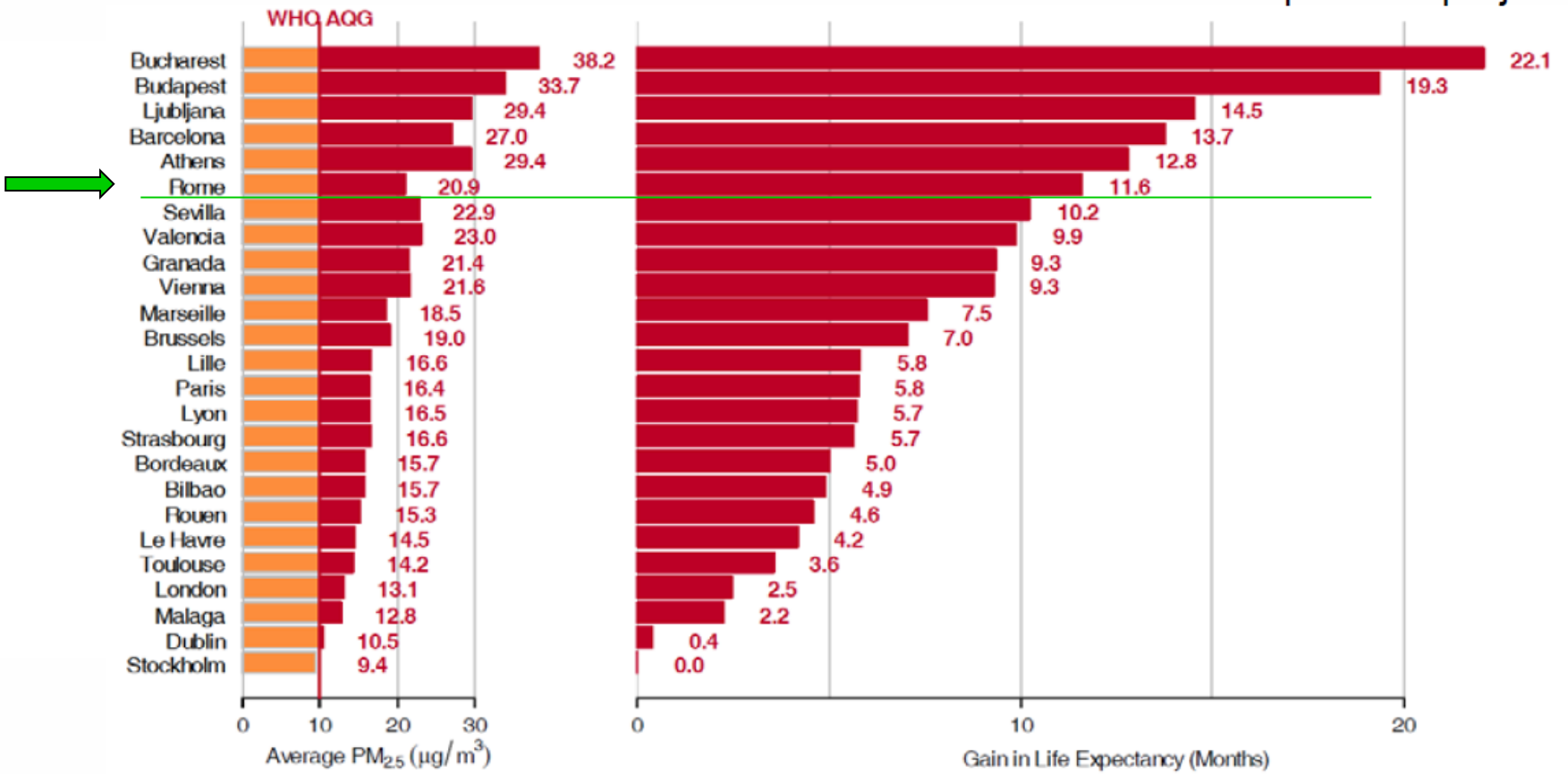
*Katsouyanni et al Epidemiology 2001;12:521-531*



# Perché c'è un limite di legge ?

- Health effects

Source : Aphekom project



# ENVIRONMENTAL STRANDARDS FOR AIR QUALITY: EC

| Directive 2008/50/CE | | 293 °K , 101,3 kPa<br>except PM and metals, Evriron. Cond. |
|---|---|---|
| Hourly | 350 µg/m³ $SO_2$ | 24 times per year |
| Daily | 125 µg/m³ $SO_2$ | 3 times per year |
| Annual prot. ecos. | 20 µg/m³ $SO_2$ | not exceeding annual and mean 1 Oct-31 Mar |
| Hourly | 200 µg/m³ $NO_2$ | 18 times per year |
| Annual | 40 µg/m³ $NO_2$ | not exceeding |
| Annual prot. vegetation | 30 µg/m³ $NO_x$ | (reported as $NO_2$) not exceeding |
| Annual | 30 (5) µg/m³ Benzene | not exceeding |
| Mean 8-h max. in a day | 10 mg/m³ CO | not exceeding |
| Annual | 500 ng/m³ Pb | not exceeding |
| Annual | 40 µg/m³ $PM_{10}$ | not exceeding |
| Daily | 50 µg/m³ $PM_{10}$ | n<35 per year |
| Anual | (25 y 20 (18) µg/m³ $PM_{2.5}$) | not exceeding |
| 2010-2020 | (reducing 20% $PM_{2.5}$ triennial for mean of urban background) | |
| **2004/107/CE** | | |
| Annual | 6 ng/m³ As | not exceeding |
| Annual | 20 ng/m³ Ni | not exceeding |
| Annual | 5 ng/m³ Cd | not exceeding |
| Annual | 1 ng/m³ Benzo[α]pirene | not exceeding |

**Critical parameters (exceedances)**

Dr. X. Querol, CSIC, Barcellona

# P9_TA(2024)0319

La qualità dell'aria ambiente e un'aria più pulita in Europa
Risoluzione legislativa del Parlamento europeo del **24 aprile 2024** sulla proposta di direttiva del Parlamento europeo e del Consiglio relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa (rifusione) (COM(2022)0542 – C9-0364/2022 – 2022/0347(COD))

Tabella 1 – Valori limite per la protezione della salute umana da raggiungere entro il 1° gennaio 2030

| **Periodo di mediazione** | **Valore limite** | |
|---|---|---|
| **$PM_{2,5}$** | | |
| 1 giorno | 25 µg/m³ | da non superare più di 18 volte per anno civile |
| Anno civile | 10 µg/m³ | |
| **$PM_{10}$** | | |
| 1 giorno | 45 µg/m³ | da non superare più di 18 volte per anno civile |
| Anno civile | 20 µg/m³ | |

# Riduzione della visibilità 1

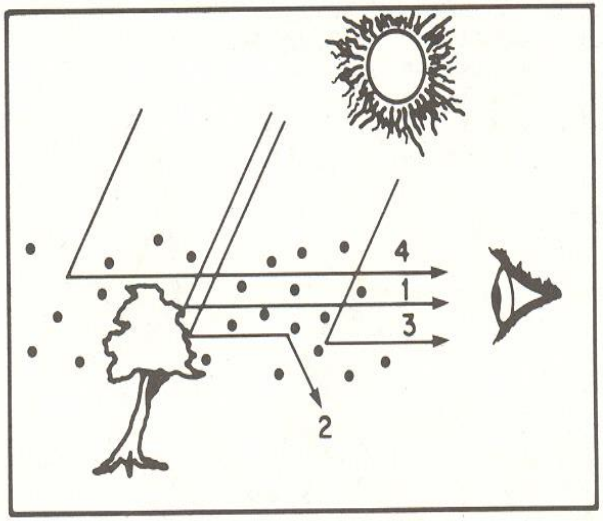



Figure 7.5. Contributions to atmospheric visibility: (1) Residual light from the target reaching the observer. (2) Light from the target scattered out of the observer's line of sight. (3) Airlight from intervening atmosphere scattered into the observer's line of sight. (4) Airlight constituting the horizon sky.

La possibilità di distinguere un oggetto posto ad una distanza x da un osservatore è legato al contrasto cioè al rapporto tra l'intensità luminosa emessa dall'oggetto e quella di fondo

$$C(x) = \frac{I_0(x) - I_b(x)}{I_b(x)}$$

Coeff. di ESTINZIONE

Se la composizione dell'aria è costante lungo x allora:

$$dC(x) = -b_{ext} C(x) dx \Rightarrow C(x) = C(0) e^{-b_{ext} x} \quad b_{ext} = \sigma_a + \sigma_s$$

$$\sigma_a = \sigma_{ag} + \sigma_{ap} \qquad \sigma_s = \sigma_{sg} + \sigma_{sp}$$

# Riduzione della visibilità 2

Per un oggetto nero su sfondo bianco usualmente si considera che il contrasto minimo risolvibile dall'occhio umano sia C = 0.02 da cui:

$$x = \frac{3.912}{b_{ext}}$$

E' un caso teorico, il contrasto dipende molto dal colore (dell'oggetto e dello sfondo) e dall'angolo di illuminazione

Per l'aria pura a livello del mare si ha: $b_{ext} = 1.32\ 10^{-6}\ m^{-1}$ (calcolato per $\langle\lambda\rangle = 520$ nm) e quindi x = 296 km (si trascura la curvatura terrestre). In condizioni più realistiche il termine più importante è solitamente $\sigma_{sp}$ che dipende molto dalle dimensioni del particolato: (D > 1 μm: diffusione in avanti, 0.4 < D < 0.7 μm: diffusione tra 1° e 45°, D < 0.1 μm: diffusione isotropa)

# Un esempio

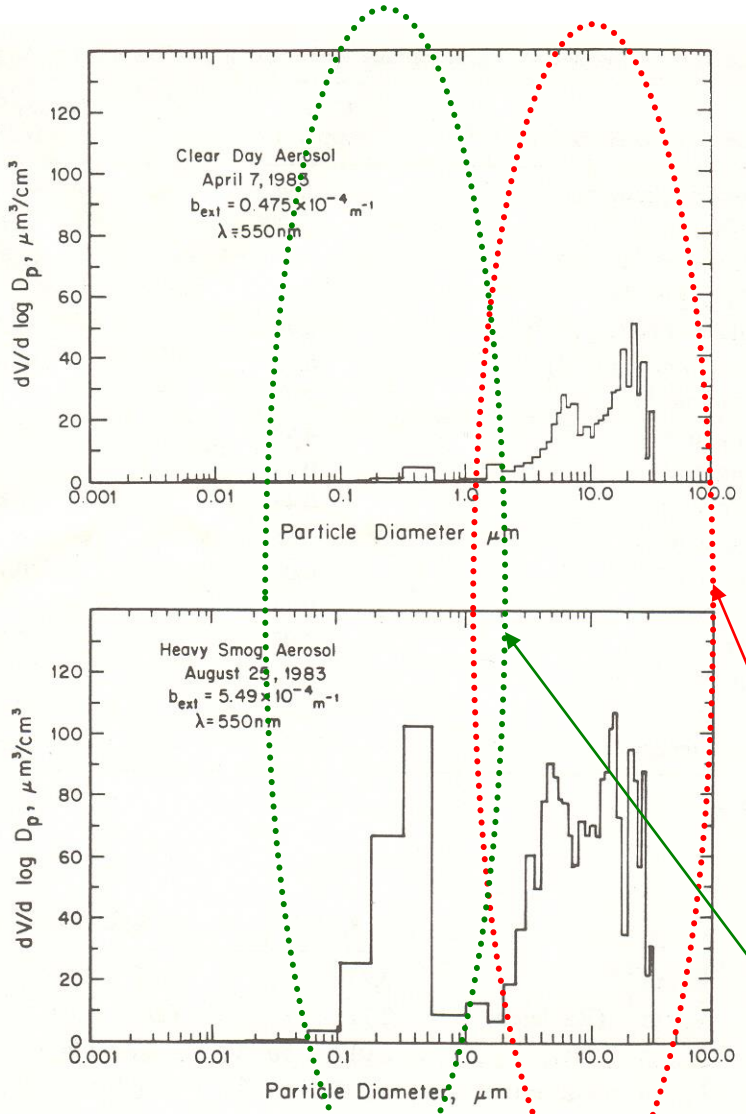



**Figure 7.6.** Aerosol volume distributions measured on two days in Los Angeles (Larson et al., 1984).

## Los Angeles

| | 7/4/83 | 25/8/83 |
|---|---|---|
| $\sigma_{sg}$ | .111 $10^{-4}$ | .107 $10^{-4}$ |
| $\sigma_{ag}(NO_2)$ | .012 $10^{-4}$ | .030 $10^{-4}$ |
| $\sigma_{sp}$ | .259 $10^{-4}$ | 4.08 $10^{-4}$ |
| $\sigma_{ap}$ ( C ) | .093 $10^{-4}$ | .787 $10^{-4}$ |
| $b_{ext}$ | **.475 $10^{-4}$** | **5.00 $10^{-4}$** |

Aumenta di un fattore ≈ 2

Aumenta di un fattore ≈ 10

# Assorbimento della luce

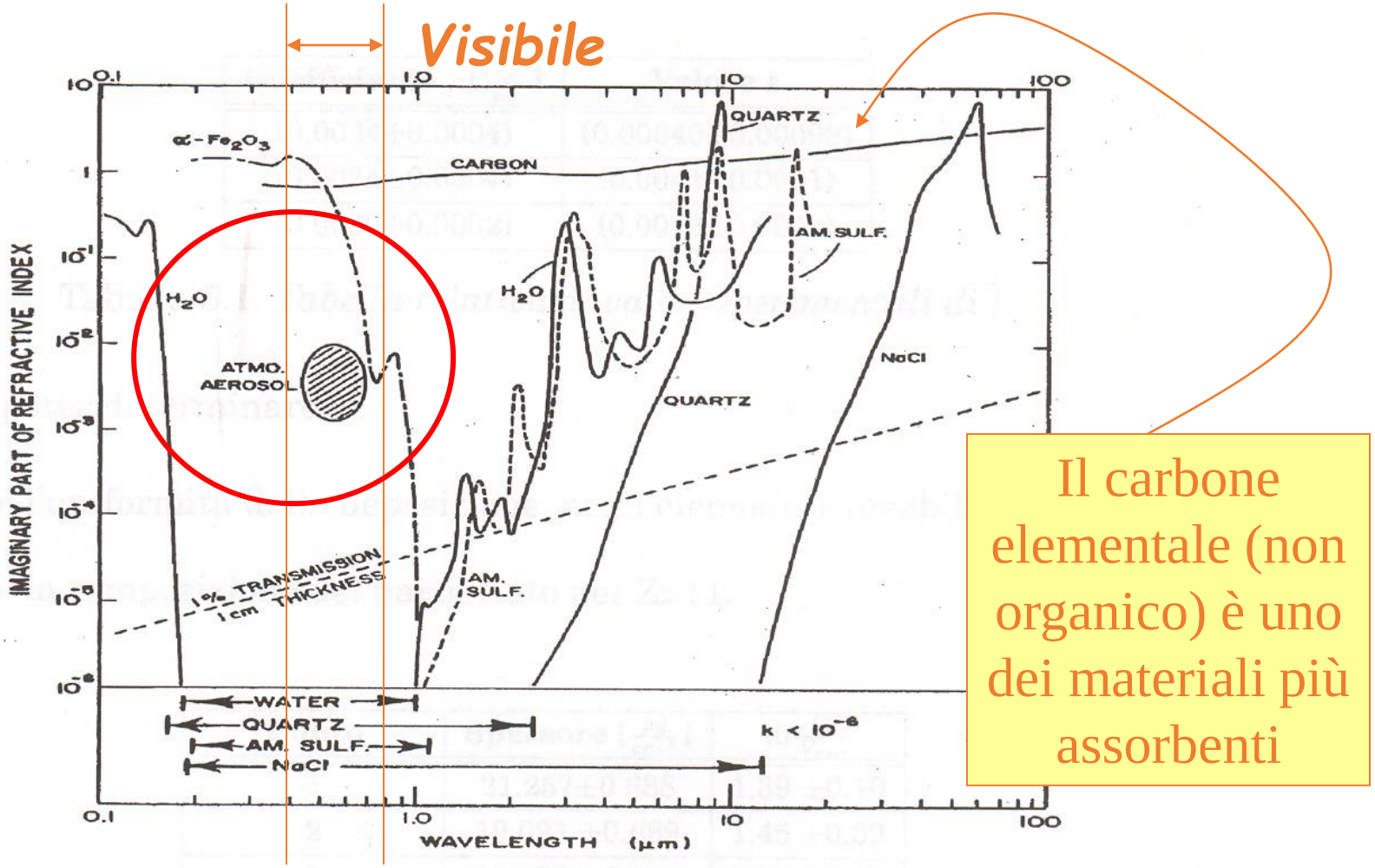
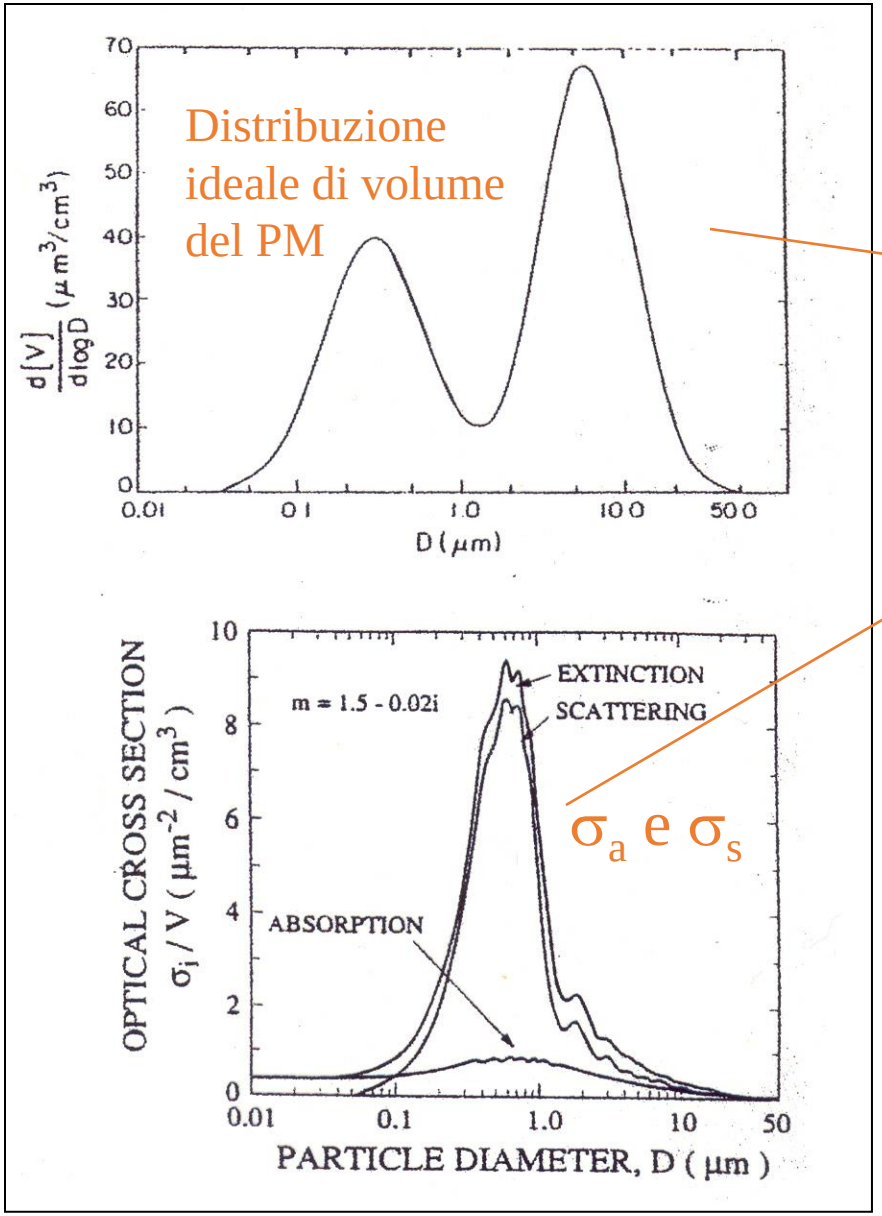
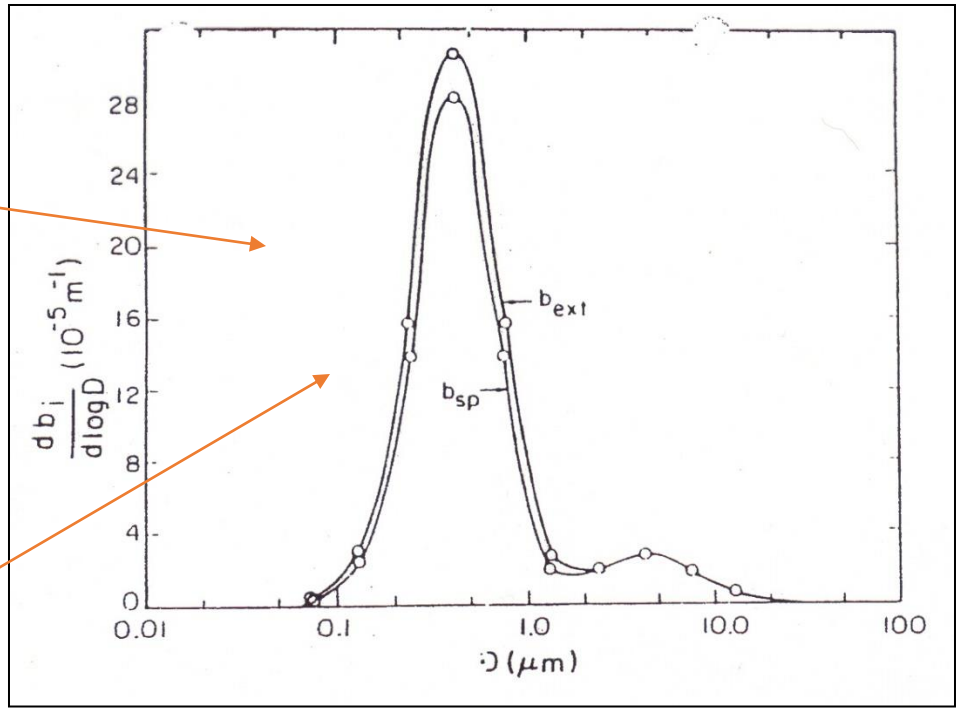



Figura 5.5: *Parte immaginaria dell'indice di rifrazione (relativa all'assorbimento) in funzione della lunghezza d'onda.*

# Attenuazione della luce



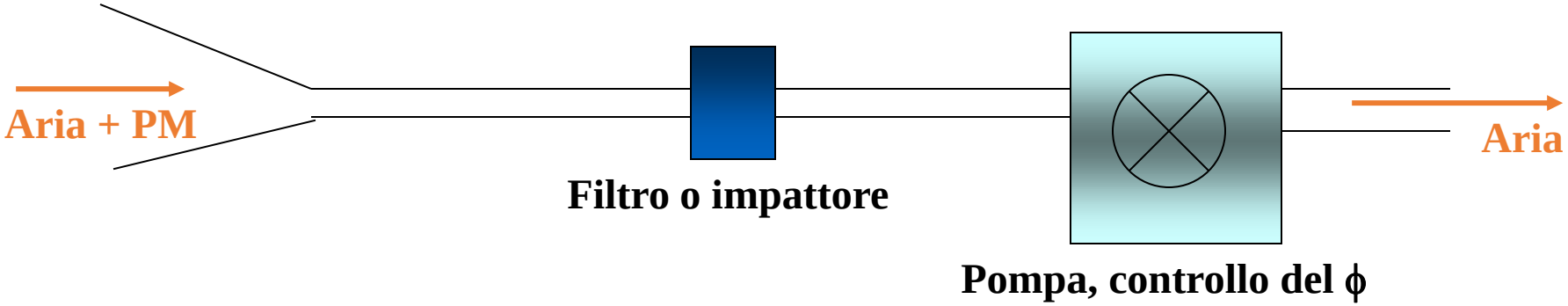




La frazione granulometrica del PM più importante per gli effetti ottici (visibilità, climate forcing) è quella tra 0.1 e 1-3 μm

# Raccolta del PM

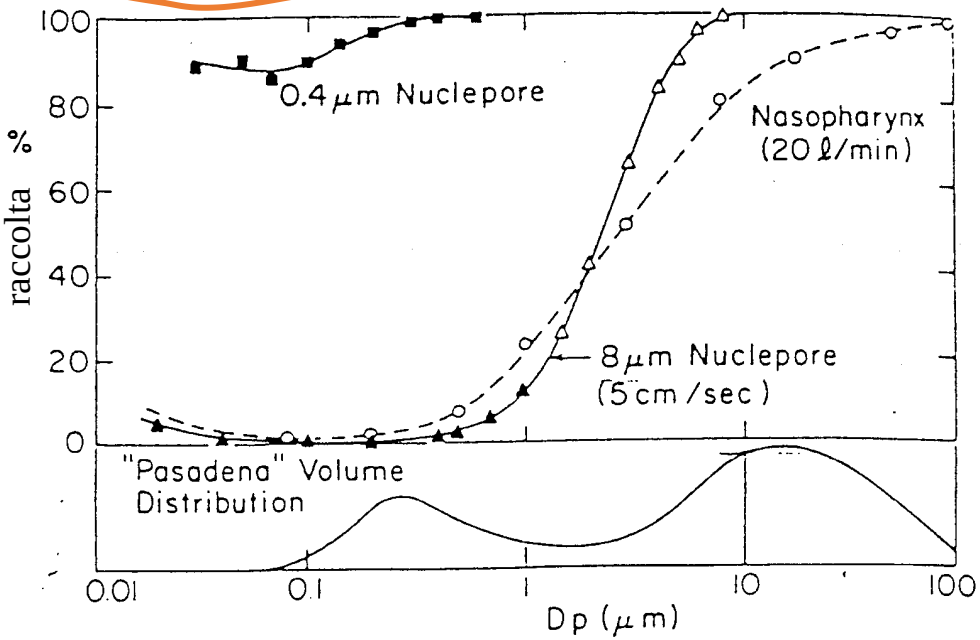
Per controllare i limiti di legge e comunque per studiare il PM si devono raccogliere dei campioni, in pratica si flussa una quantità nota di aria attraverso una membrana filtrante su cui il PM si deposita, esistono però diverse tecniche che consentono di misurare caratteristiche diverse del PM (granulometria, andamento temporale, etc.).

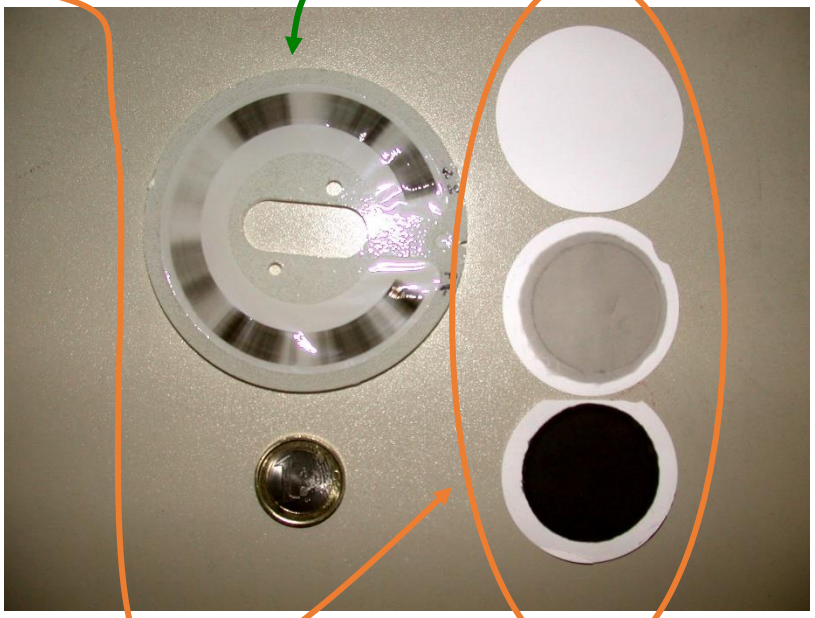
Si possono isolare due famiglie di tecniche (e quindi di strumenti): raccolta per filtrazione o impatto



# Filtri 1

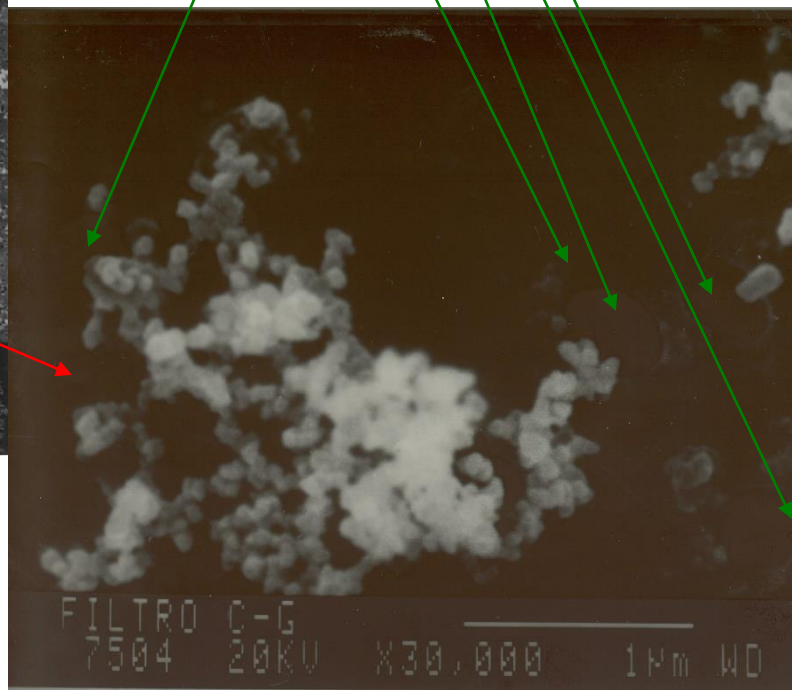
Sono supporti porosi, cioè membrane in policarbonato (**NUCLEPORE**) o acetato di cellulosa (**MILLIPORE**), o **Teflon** $(CF_2)_n$ o **fibra di vetro o quarzo**. La porosità é ~ 5-10% dell'area totale del filtro per il Nuclepore (s: 10 μm), ~ 80% per il Millipore (s = 150 μm). Membrane Nuclepore (fori da 0.4 μm) hanno efficienza di raccolta ~ 1 a tutti i $D_p$. Le membrane con pori da 8 μm hanno valori di efficienza assai vicini a quelli di deposizione nell'area laringo-faringea. Possono essere, quindi, vantaggiosamente utilizzate per determinare le proprietà e gli effetti, in questo tratto delle vie respiratorie, del particolato di diametro maggiore di 1 μm. **Il DM 60/02 prevede, per la determinazione del PM10 l'utilizzo di fibre di vetro o quarzo o teflon con porosità 2 μm.**



# Filtri 2

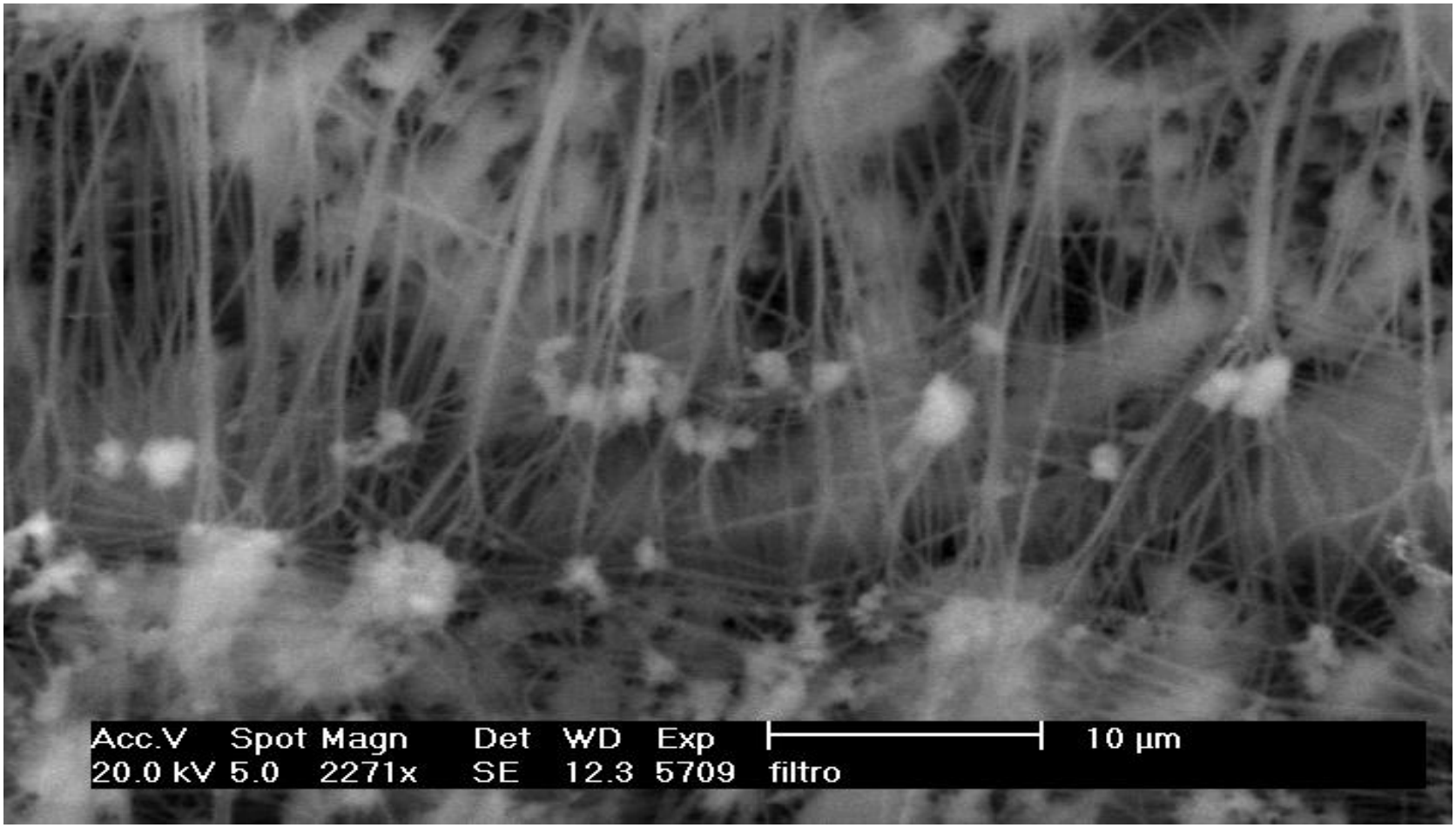
Pori: 0.4 µm



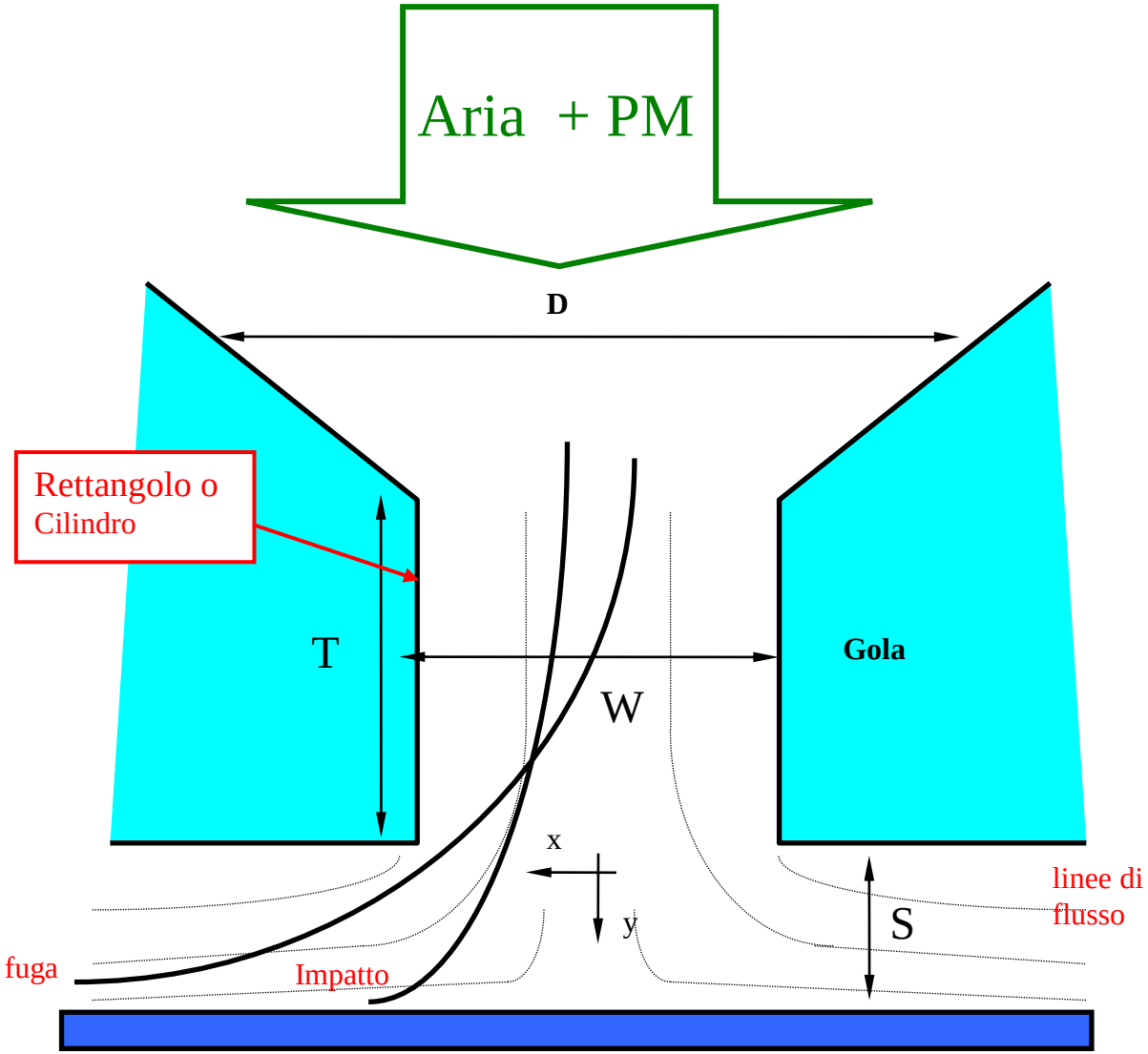

NUCLEPORE - Immagine SEM

# Filtri 3

I filtri di Teflon hanno una struttura fibrosa , i pori coprono in media il 70% della superficie. Il filtro è spesso 46 μm.



# Impattori inerziali 1




Quando le linee di flusso di un fluido, tenuto in regime laminare, in uscita da una fenditura sottile si curvano per superare un ostacolo piano posto perpendicolarmente alla direzione del moto, le particelle di massa elevata in esso sospese non riescono a seguire il cambiamento di direzione e impattano sulla superficie. Se si assume che, dopo l'impatto, rimangano aderenti alla superficie, allora avranno una distribuzione di diametri caratterizzata da un limite inferiore ben definito.

# Impattori inerziali 2

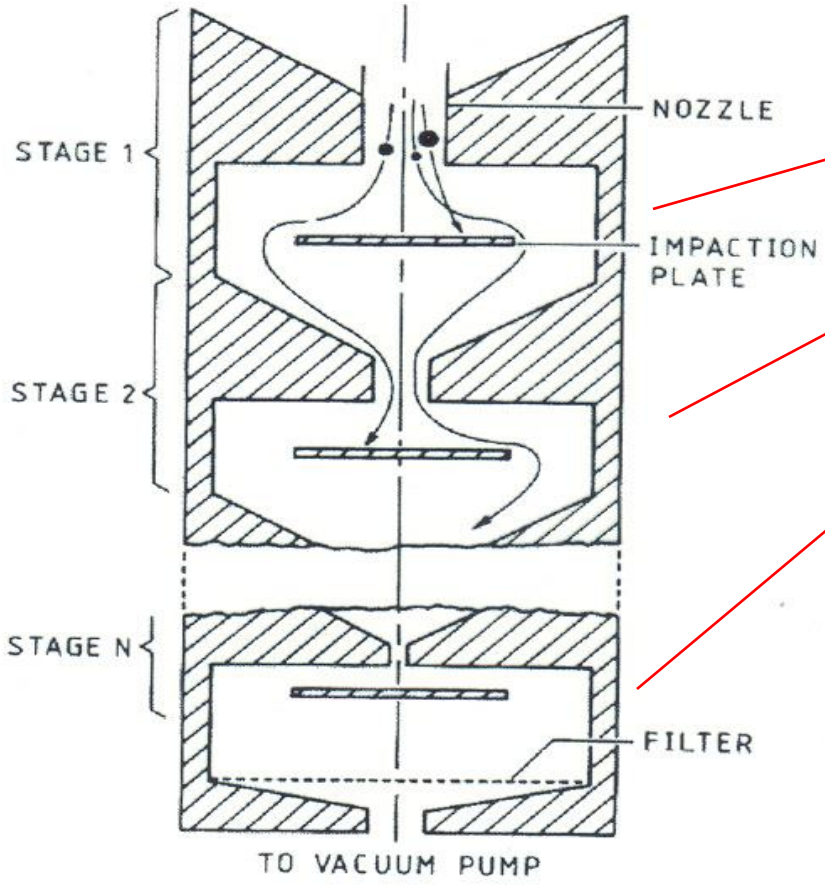
Sono versatili, poiché é possibile variarne alcune caratteristiche (dimensioni e tipo degli ugelli, valore del flusso) per selezionare frazioni di diametro differenti

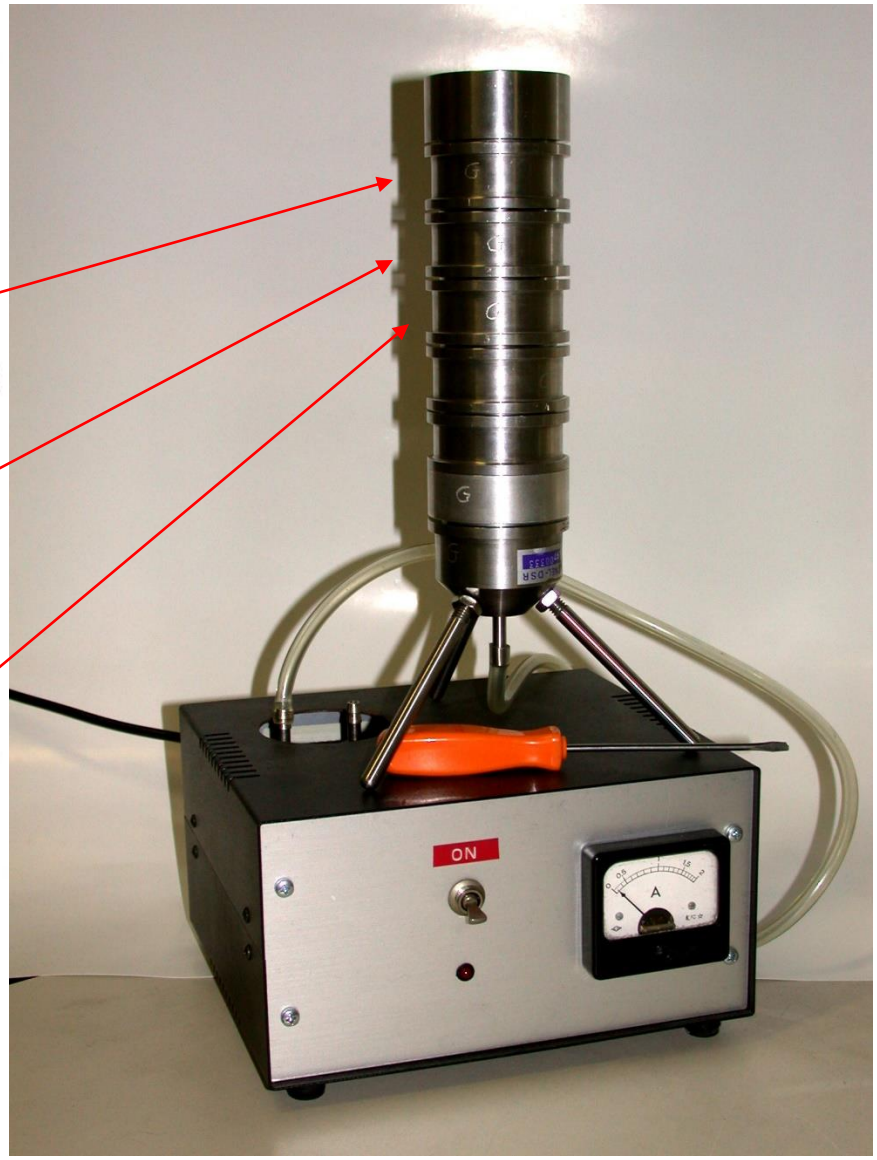
Si definisce ***diametro di taglio efficace*** (ECD), il valore di $D_{ae}$ per cui il 50% delle particelle impatta, mentre il restante 50% riesce a passare indenne.

Supporti non porosi sottili (8 μm) di Mylar [$C_{10}H_8O_4$] o Kapton [$C_{22}N_2O_5H_{10}$] lubrificati con paraffina o simili (APIEZON, vaselina) per evitare rimbalzi.

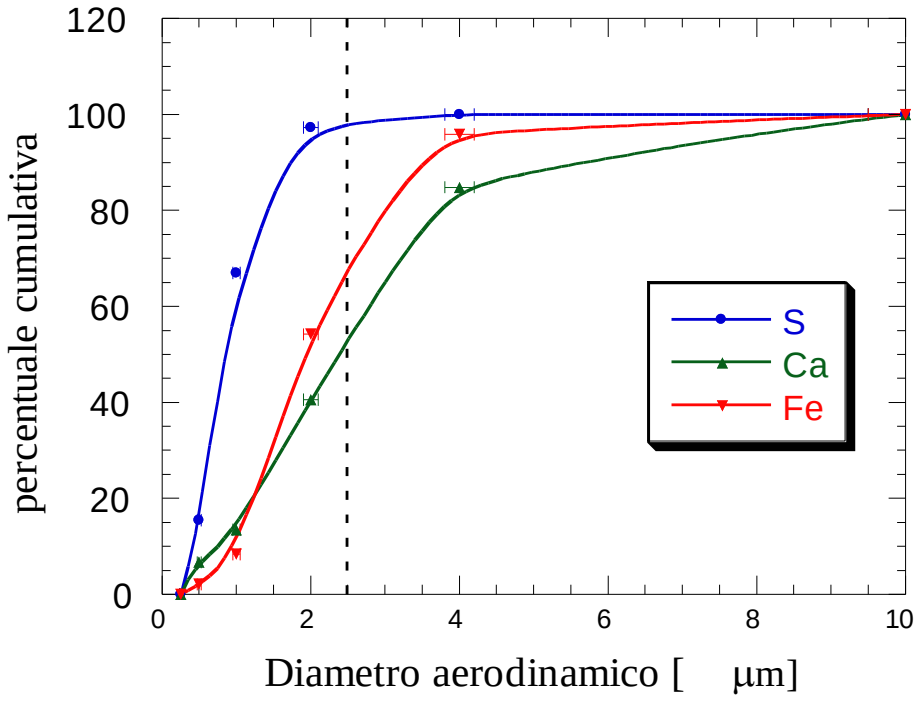
Possono venire utilizzati a più stadi di raccolta componendo sezioni d'impatto nelle quali aumenti progressivamente la velocità del fluido: lo stadio finale é solitamente un filtro con pori di diametro 0.4 μm per il particolato ultrafine.

# Impattori multistadi 1



# Impattori multistadi 2




DIFI

Impattore a 7 stadi

il primo blocca le polveri con $D_{ae} > 10\ \mu m$

# Legislazione italiana 2

La legge italiana recepisce normative europee che prevedono che campioni di PM10 siano raccolti sul filtri circolari (diametro = 47 mm, fibra di quarzo/vetro – teflon con pori da 2 μm), previa selezione del PM con $D_{ae}$>10 μm, con uno stadio di impatto progettato per un flusso di 2.3 $m^3$/h. Ogni filtro deve essere utilizzato per 24 ore. La dev. stand. del flusso diviso per la sua media non deve superare il 2% nelle 24 ore. Se il flusso scarta per più del 10% per un periodo superiore a 10 minuti, il campionamento si deve interrompere.

**Negli USA è praticamente tutto uguale ma lo standard prevede flussi di 1 $m^3$/h.**

# Analisi del PM

Una volta raccolto il PM possono essere eseguiti diversi tipi di analisi. Per la determinazione del PM10 il DM 60/02 fissa le condizioni:

- Pesare i filtri prima e dopo l'esposizione con una bilancia con sensibilità 1 μg.
- Conservare bilancia e filtri (per almeno 48 h prima della pesata) in un locale con T = (20±1)° e U.R = (50±5)%
- Neutralizzare le cariche elettrostatiche sui filtri
- Effettuare almeno 2 pesate per ogni filtro e verificare che la SD delle pesate sia < 20 μg
- Esprimere la concentrazione in $\mu g/Nm^3$ (T=0°, P=101.3 kPa)

# U.R. e normal-$m^3$

Umidità specifica = vapor acqueo/aria totale

**Umidità relativa = umidità specifica/(umidità specifica)max**

calcolata alla pressione di vapor saturo (liquido e vapore all'equilibrio) alla temperatura T

$C_{PM}$= M/V→ in condizioni normali ho che la stessa massa d'aria occupa un volume diverso→ $V_1P_1/T_1 = V_2P_2/T_2$ se n = cost.

$C_{PM_norm} = (M/V)(T/T_{norm})(P_{norm}/P)$ $\mu g/Nm^3$

# Esercizi

Un campionatore di particolato atmosferico, con una testa di ingresso per il PM10, flussa 1 $m^3 h^{-1}$ di aria su un filtro di superficie 15 $cm^2$ per 48 ore. Il filtro viene analizzato con una tecnica la cui sensibilità è 15 ng $cm^{-2}$. Qual è la minima concentrazione giornaliera di PM10 misurabile?

Un campionatore di particolato atmosferico, con una testa di ingresso per il PM2.5, flussa 2.3 $m^3 h^{-1}$ di aria su un filtro di superficie 12 $cm^2$ per 24 ore. Il campionatore viene collocato in prossimità di un'acciaieria per controllare le emissioni di particolato ferroso: dopo il campionamento il filtro viene analizzato in fluorescenza X, tecnica che consente di misurare quantità minime di ferro su filtro pari a 10 ng $cm^{-2}$. Qual è la minima concentrazione media giornaliera di Fe nel PM2.5 che si potrà rilevare?

Un turista in crociera nel mediterraneo osserva il panorama dal ponte della nave. Traguardando l'orizzonte a malapena distingue il profilo di un'isola che, secondo le mappe, dista 30 km dalla posizione della nave. Calcolare il coefficiente di estinzione dell'atmosfera in quel tratto di mare.

Un astronomo scopre nei pressi della stella Sirio un pianeta con una atmosfera di composizione simile a quella terrestre. Se la "Sirio unit" è di 1900 W $m^{-2}$ e se l'albedo planetario è R = 0.37, quale sarà la temperatura di equilibrio del pianeta?

Si campiona il PM10 ai bordi di una strada in una zona continentale: durante il giorno si rileva una media di 48 mg $m^{-3}$ che nelle ore notturne, con traffico praticamente assente, scende a 37 mg m-3. Si osserva anche che la pressione atmosferica è costante a 1 atm mentre la temperatura media si assesta sui 25 °C e 8 °C, rispettivamente durante il giorno e la notte. Calcolare la concentrazione di PM10 che può essere attribuita al traffico veicolare.