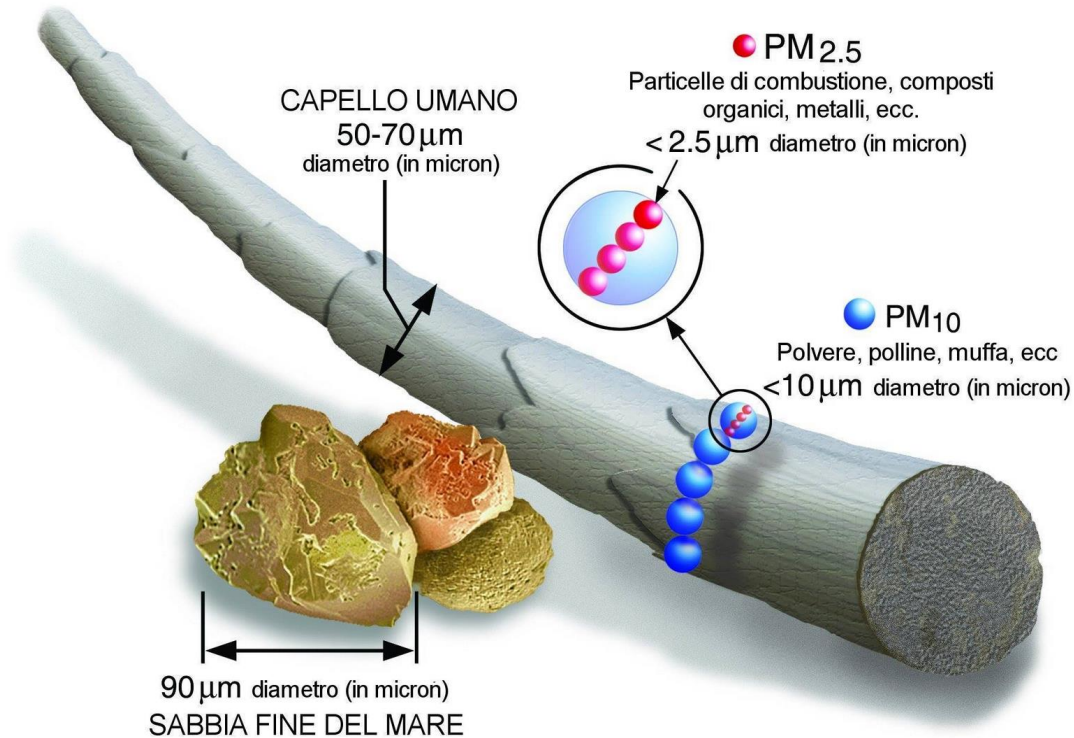


Fisica dell'atmosfera e dispersione degli inquinanti



Caratterizzazione degli aerosol atmosferici e del particolato

aerodisperso

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

MEMO DEFINIZIONI

AEROSOL: una sospensione di «particelle» solide o liquide in un gas

DROPLETS: particelle liquide all'interno dell'aerosol

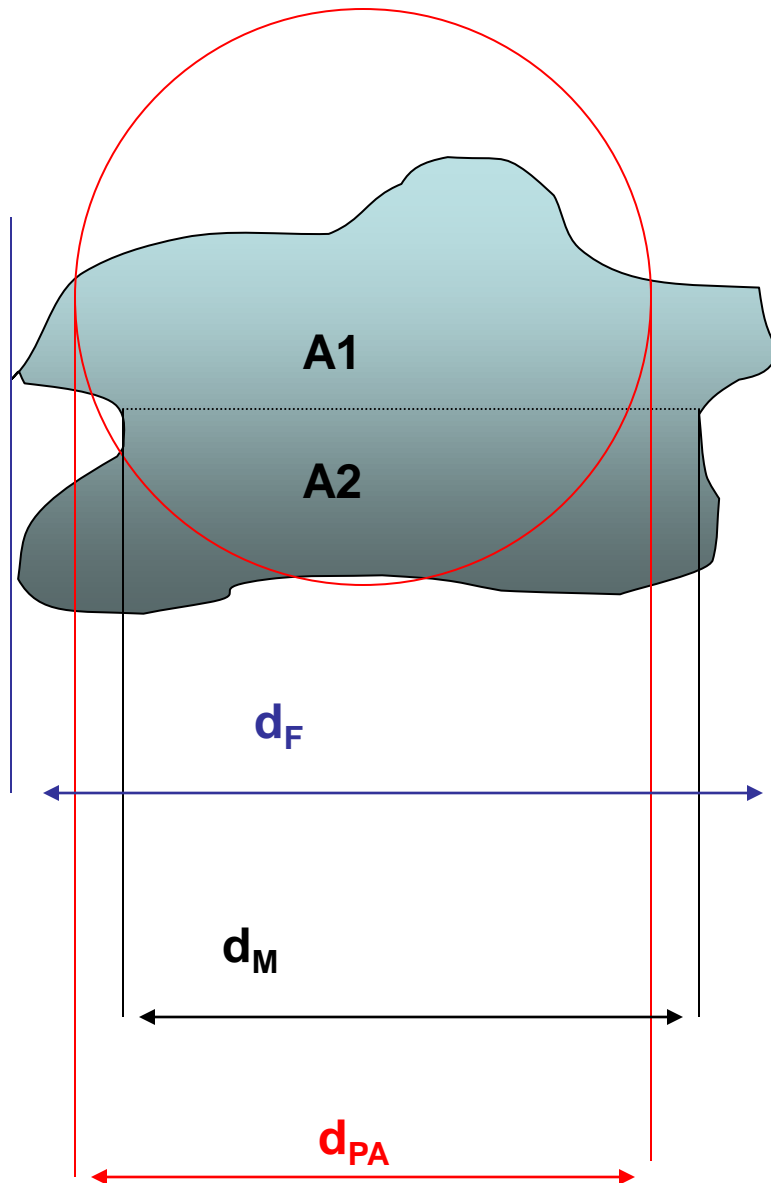
PARTICOLATO ATMOSFERICO: particelle solide o liquide nell'aerosol

AEROSOL PRIMARIO: le particelle solide o liquide che sono introdotte in atmosfera

AEROSOL SECONDARIO: le particelle solide o liquide che si formano in atmosfera per processi chimico-fisici

DIMENSIONI DEL PM: tra pochi nm e 100 μm ...*ma come si definisce?*

DIAMETRI EQUIVALENTI DI UNA PARTICELLA DI PM



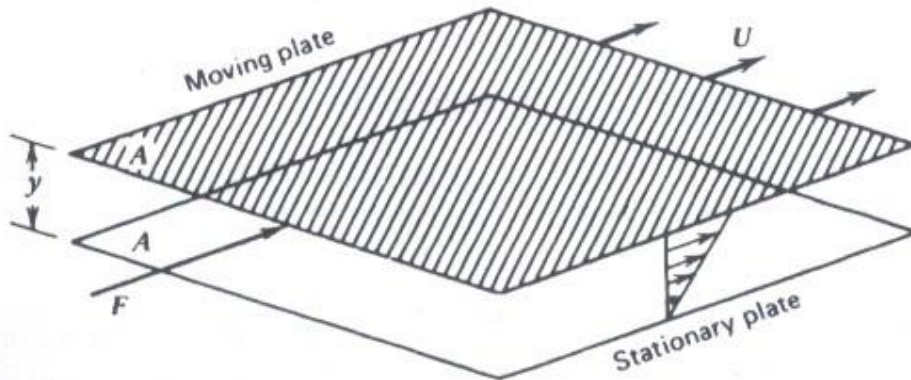
Le particelle del PM possono avere forme assolutamente irregolari e devono essere definiti criteri per individuare parametri (possibilmente uno solo) che ne individuino la dimensione. Ci sono diverse possibilità....

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

FLUIDODINAMICA: ATTRITO VISCOSO

Qualche numero sulle molecole di «aria» a $T = 20^\circ\text{C}$ e $P = 1 \text{ atm}$

| Grandezza | Lunghezza (μm) | Ratio con diametro molecolare |
|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Diametro molecola | $3.7 \cdot 10^{-4}$ | 1 |
| Distanza media molecole | $3.4 \cdot 10^{-3}$ | 9 |
| Cammino libero medio | $6.6 \cdot 10^{-2}$ | 180 |
| Particella con $d = 0.1 \mu\text{m}$ | $1.0 \cdot 10^{-1}$ | 260 |



Legge di Newton sulla viscosità:

$$F = \frac{\eta AU}{y}$$

Forza per mantenere tra due strati di fluido una velocità relativa, U , costante

η = coeff. di viscosità dinamica; $[\eta] = \text{N s m}^{-2}$ nel SI

FLUIDODINAMICA: IL NUMERO DI REYNOLDS

Numero di Reynolds, R_e : adimensionale, indice legato al moto di un fluido in un condotto o attorno ad un ostacolo (e.g.: una particella di PM) o viceversa \rightarrow legato al rapporto tra forze di attrito ed inerziali.

$$F_a = \eta A \frac{dU}{dy} \propto \eta L^2 \frac{dU}{dL} \qquad F_i = ma = m \frac{d'U}{dt} \qquad \frac{d'U}{dt} = \frac{dU}{dt} + U \frac{dU}{dx}$$

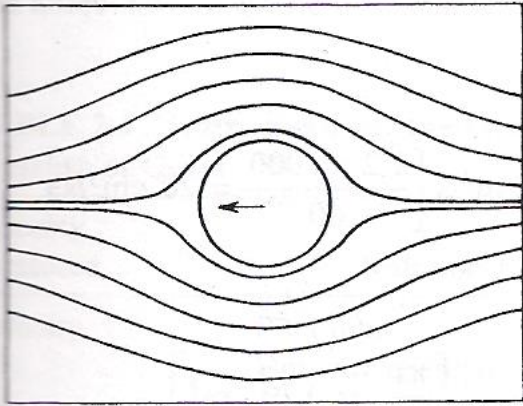
In condizioni stazionarie $\frac{dU}{dt} = 0 \rightarrow F_i = m \frac{d'U}{dt} = \rho L^3 U \frac{dU}{dL}$

$$R_e = \frac{F_i}{F_a} = \frac{\rho UL}{\eta} \qquad \longrightarrow \qquad R_e = \frac{\rho v d}{\eta}$$

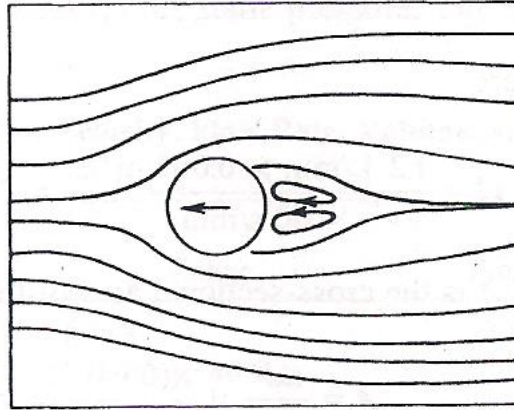
Se il fluido è l'aria STP ($T=20^\circ\text{C}$) allora $Re = 66000 Vd \text{ (S.I.)} = 6.6 Vd \text{ (c.g.s.)}$

AEROSOL E NUMERO DI REYNOLDS

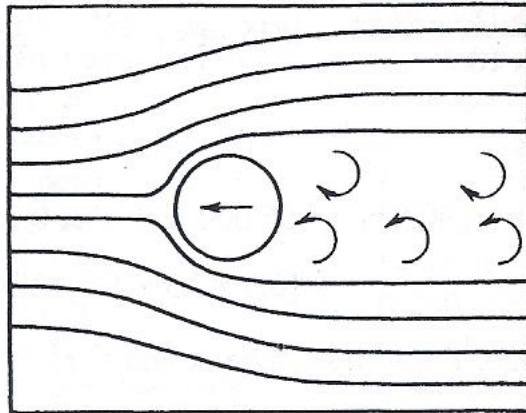
Con R_e «piccolo» il flusso tende ad essere laminare



$Re = 0.1$



$Re = 2$



$Re = 250$

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

$$\rho = 1.20 \text{ kg m}^{-3}; \eta = 1.81 \cdot 10^{-5} \text{ Pa s (n s m}^{-2}\text{)}$$

$$R_e = 6.6 \cdot 10^4 v d = 6.6 \cdot 10^{-2} v$$

(per particelle con $d = 1 \mu\text{m}$)

$$\text{e.g.: con } v = 100 \text{ km h}^{-1} \rightarrow R_e = 1.85$$

LA LEGGE DI NEWTON

Newton si è occupato del «moto di un proiettile», sferico, includendo i fenomeni di attrito, il suo risultato è utile specie per arrivare al moto a velocità costante di una particella di aerosol in atmosfera. La legge di Newton si applica in particolare quando $R_e > 1000$.

La resistenza offerta dal fluido al passaggio di un proiettile sferico è pari al momento trasferito alle molecole di aria:

$$m = \rho_a \frac{\pi}{4} d^2 v \quad \frac{dp}{dt} \propto mv = \rho_a \frac{\pi}{4} d^2 v^2$$

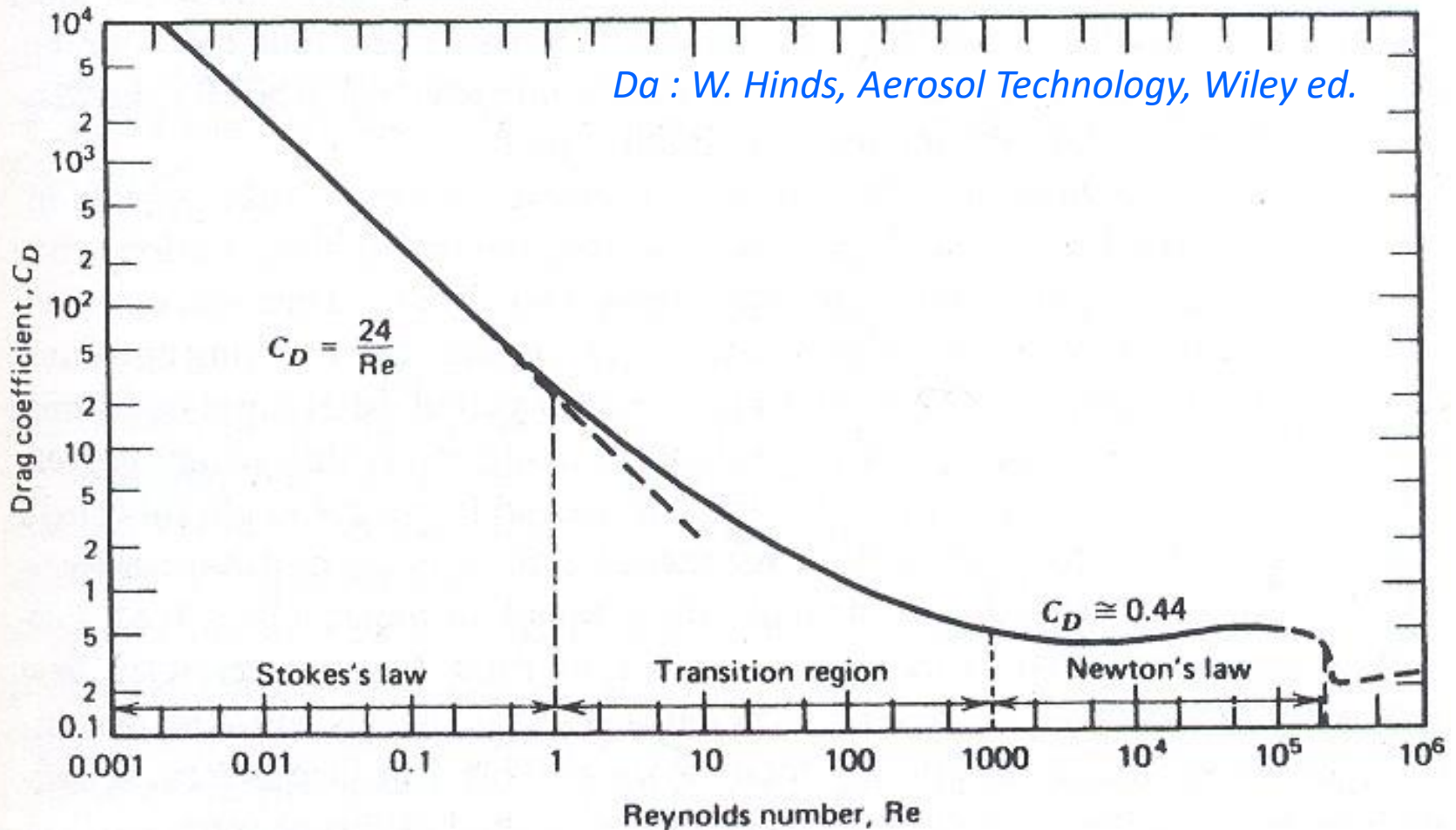
La variazione del momento è necessariamente uguale alla forza per mantenere costante la velocità del proiettile → Forza di trascinamento (*drag force*), F_D :

$$F_D = \frac{dp}{dt} \propto mv = K \rho_a \frac{\pi}{4} d^2 v^2 \rightarrow C_D \frac{\pi}{8} \rho_a d^2 v^2$$

Espressa generalmente in termini di un «coefficiente di trascinamento», C_D , adimensionale e dipendente da forma del proiettile e da R_e

COEFFICIENTE DI DRAG vs Re (per particelle sferiche)

Da : W. Hinds, *Aerosol Technology*, Wiley ed.



La legge di Newton considera solo gli effetti inerziali tralasciando quelli di attrito viscoso e quindi risulta valida solo ad alti valori di Re

FORZA DI TRASCINAMENTO E LEGGE DI STOKES

La Legge di Stokes fornisce un'espressione per la forza di 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 con F_i trascurabili ed è:

$$F_D = 3\pi\eta vd$$

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

$$F_D = F_G \rightarrow 3\pi\eta vd = (\rho_p - \rho_g) \pi d^3 g / 6 \rightarrow v_s = \frac{\rho_p d^2 g}{18\eta} \pi \text{ in aria (con } d > 1 \text{ e } Re < 1)$$

$$\text{Mobilità (in regime Stokes), } B = \frac{v_s}{F_D} = \frac{1}{3\pi\eta d}$$

Es: particella sferica di Fe_2O_3 , $d = 2.5 \mu m \rightarrow v_s = 0.098 \text{ cm s}^{-1}$

VERSO D_{ae} : SLIP FACTOR E FATTORE DI FORMA

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

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

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_c = fattore di Cunningham o «slip factor»

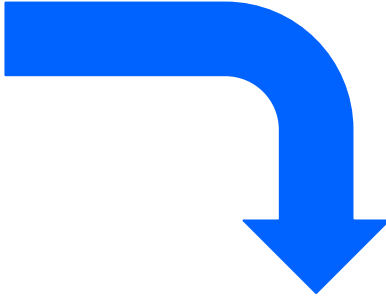
$$C_c \approx 1 + 2.52\lambda/d$$

e diventa importante quando $d < 1\mu\text{m}$

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

| Shape | Dynamic Shape Factor (χ) |
|---|---------------------------------|
| 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 |

^aCalculated values; all others are experimental.



$$v_s = \frac{\rho_p d_{\text{ev}}^2 g C_c}{18\eta_a \chi}$$

IL DIAMETRO AERODINAMICO (IN REGIME DI STOKES)

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

$$d_a = d_p \left(\frac{C_{c,dp}}{C_{c,da}} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_p}{\rho_0} \right)^{1/2} \quad \text{For many application} \quad \longrightarrow \quad d_a = d_p \left(\frac{\rho_p}{\rho_0} \right)^{1/2}$$

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 $1 \mu\text{m}$, 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:

$$d_a = d_{ev} \left(\frac{C_{c,dev}}{C_{c,da}} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_p}{\chi \rho_0} \right)^{1/2}$$

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.

DENSITÀ, DIMENSIONE E FORMA DETERMINANO D_{ae}

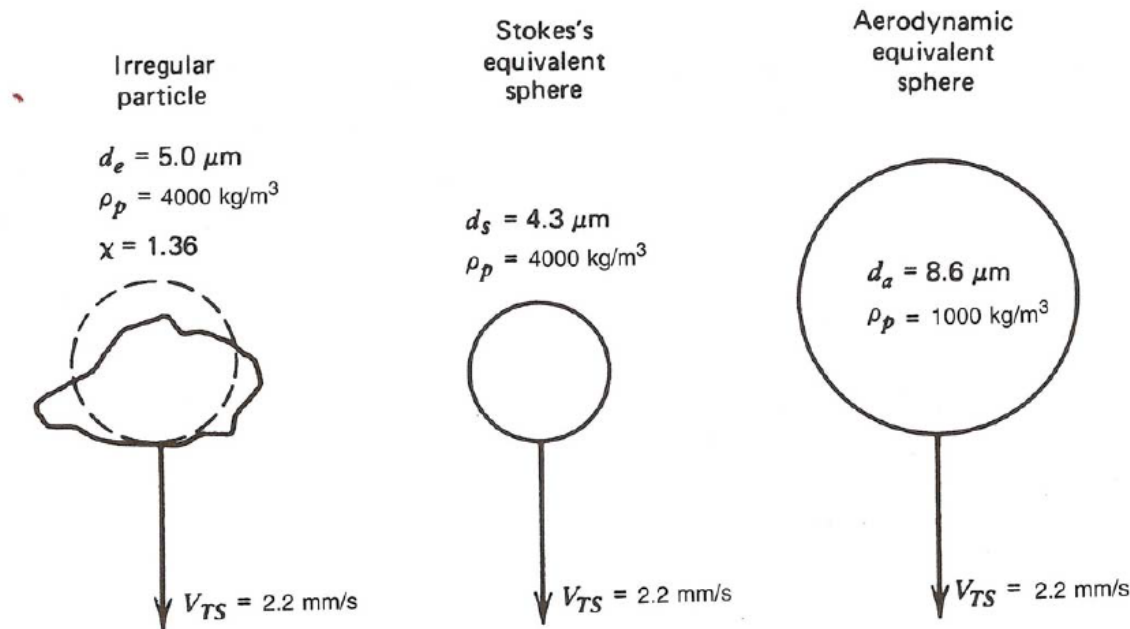
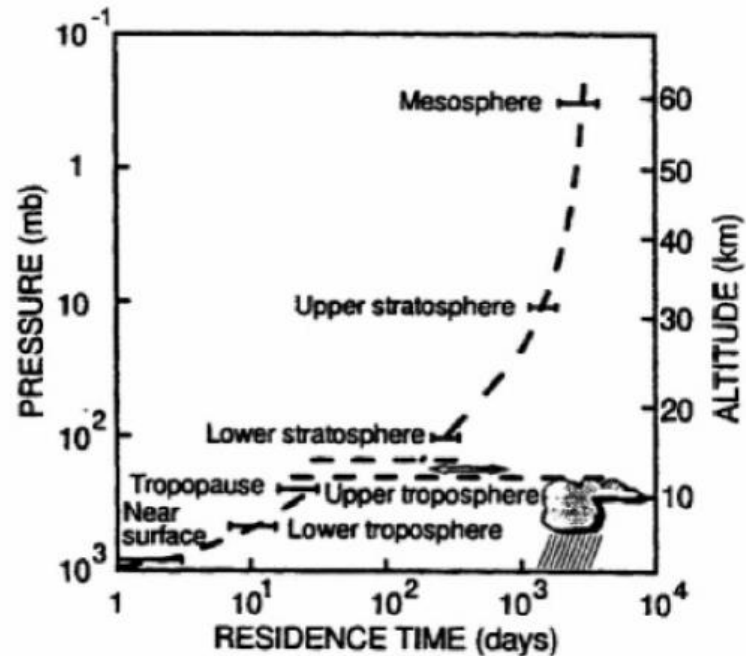
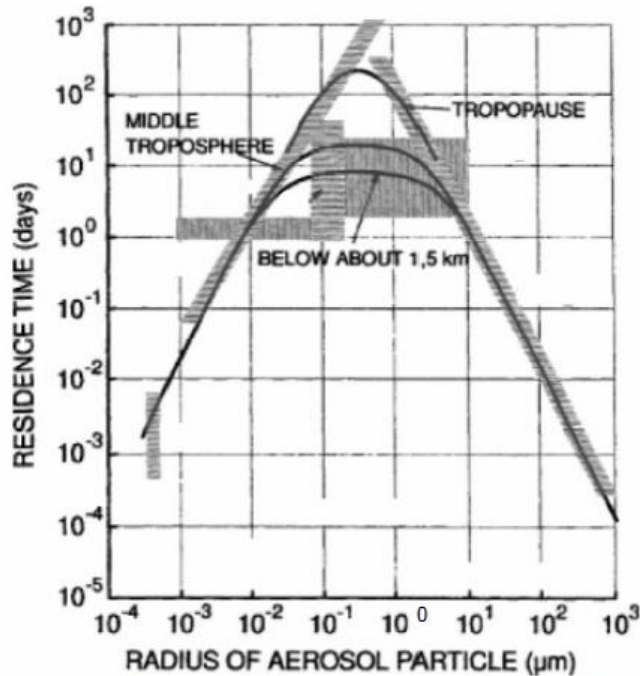


FIGURE 3.3 An irregular particle and its equivalent spheres.

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_{ae}) di una particella di forma irregolare e densità ρ_p è definito essere uguale a quello (d_a) di una particella sferica e di densità unitaria (ρ_0) che si deposita su un supporto con la stessa velocità.

D_{ae} vs RESIDENCE TIME



Particles $> 20 \mu\text{m}$ have low residence times (hours) because of gravitational settlings.

Particles with $1 \mu\text{m} < dp < 20 \mu\text{m}$ have residence time variable between several hours to a few days.

Particles with $0.1 \mu\text{m} < dp < 1 \mu\text{m}$ have residence time between days and weeks and could be transported for thousands of kilometers.

Particles with $dp < 0.1 \mu\text{m}$ have residence time from hours to days.

DEFINIZIONI PER DISTRIBUZIONI DIMENSIONALI

(vedi approfondimenti estratti da: *Atmospheric chemistry and Physics of air pollution, J. Seinfeld*)

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/cm³) 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 $\leq a$

RAPPRESENTAZIONE DIFFERENZIALE E CUMULATIVA

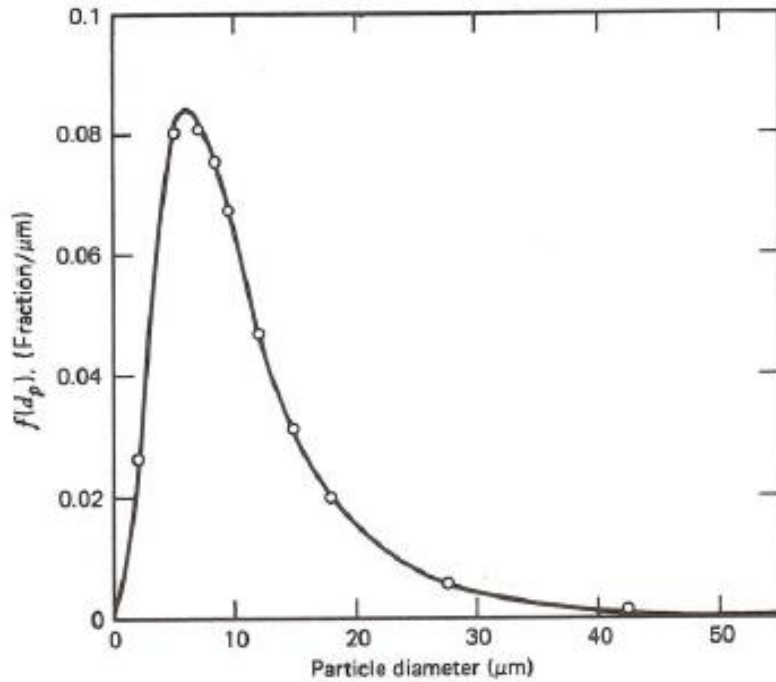


FIGURE 4.4 Frequency distribution curve.



Differential

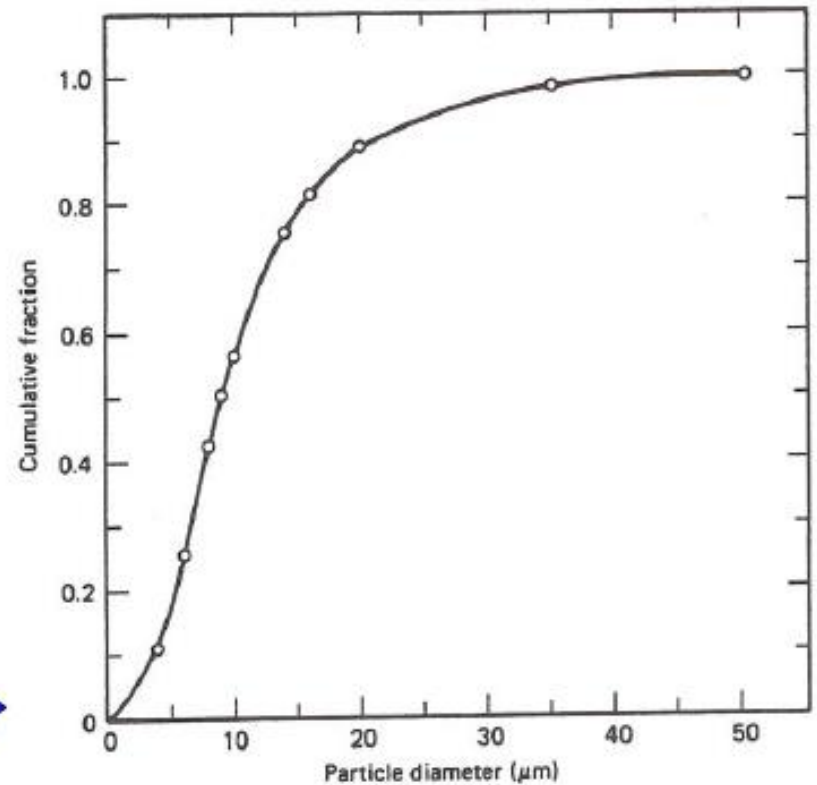


FIGURE 4.5 Cumulative distribution curve.

Cumulative

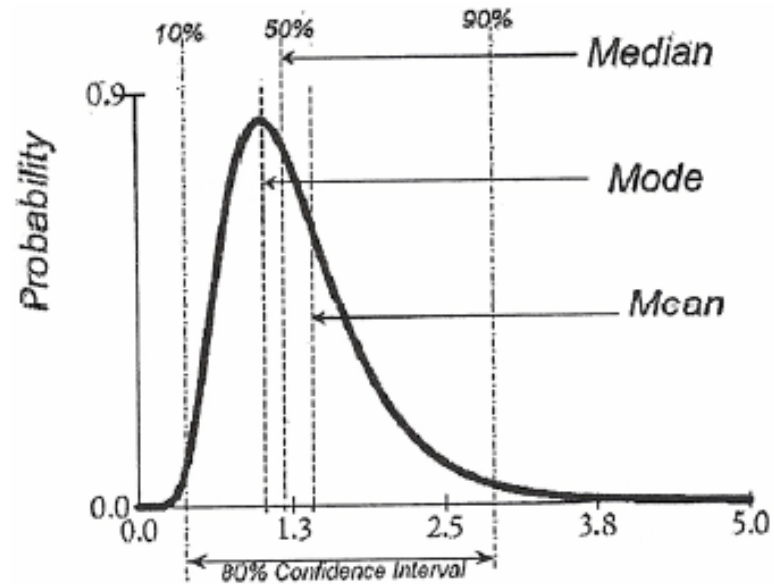


MEMO: DEFINIZIONI ESSENZIALI

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 $\text{mode} < \text{median} < \text{mean}$

LA DISTRIBUZIONE LOG-NORMALE

La distribuzione dimensionale del PM evidentemente non può essere descritta con una gaussiana (coda asimmetrica, valori >0) che risulterebbe comunque poco pratica per gestire una variabilità di 5 OdG. Questi elementi suggeriscono di esprimere la distribuzione dimensionale sulla base del log (o ln) del diametro (equiv.) delle particelle, d_p . Questo passaggio risulta particolarmente utile perché le distribuzioni dei valori di $\log(d_p)$ *risultano quasi sempre seguire la distribuzione normale* ovvero la **distribuzione dimensionale delle particelle negli aerosol atmosferici tende ad essere LOG-NORMALE** (in alcuni lavori si dimostra che questo comportamento è caratteristico delle situazioni in cui il valore di una variabile dipende da quelli precedenti ed influenza i successivi).

Memo: forma della distribuzione normale

$$df = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(d_p-d_a)^2}{2\sigma^2}} dd_p \quad \sigma = \sqrt{\left(\frac{\sum n_i (d_i - d_a)^2}{N - 1}\right)}$$

Con d_a = media aritmetica della variabile (diametro)

LA DISTRIBUZIONE LOG-NORMALE

Nella distribuzione log-normale quindi $\log(d_p)$ è distribuito normalmente; la forma della log-normale è identica a quella della gaussiana con le seguenti sostituzioni:

$$d_a \rightarrow \langle \ln(d_p) \rangle = \frac{\sum n_i \ln(d_i)}{N} \quad \text{media geometrica di } d_p, \text{ (meglio } \frac{d_p}{d_0}, \text{ con } d_0 = 1\mu\text{m)}$$

$$\sigma \rightarrow \ln(\sigma_g) = \sqrt{\left(\frac{\sum n_i (\ln(d_i) - \ln(d_g))^2}{N-1} \right)} \quad \text{SD geometrica o GSD}$$

La distribuzione log-normale dei diametri delle particelle negli aerosol si scrive quindi:

$$df = \frac{1}{\ln(\sigma_g)\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln(d_p) - \ln(CMD))^2}{2(\ln(\sigma_g))^2}} d\ln(d_p)$$

ovvero

$$df = \frac{1}{\ln(\sigma_g)d_p\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln(d_p) - \ln(CMD))^2}{2(\ln(\sigma_g))^2}} dd_p$$

**CMD = count
median diameter**

QUALCHE PRECISAZIONE...

Per definizione, la media geometrica di d_p , indicata con d_g , è data da:

$$d_g = \sqrt[N]{d_1 d_2 \dots d_N} = \sqrt[N]{\prod n_i d_i} \rightarrow \ln(d_g) = \frac{\sum n_i \ln(d_i)}{N}$$

La distribuzione di $\ln(d_p)$ è simmetrica (normale) e quindi media=mediana.

La mediana della distribuzione di $\ln(d_p)$ = mediana di d_p , perché il passaggio ai logaritmi non altera la divisione in due parti uguali della distribuzione
quindi d_g =CMD

Inoltre, per la log-normale, il 68% delle particelle ha un diametro compreso nell'intervallo:

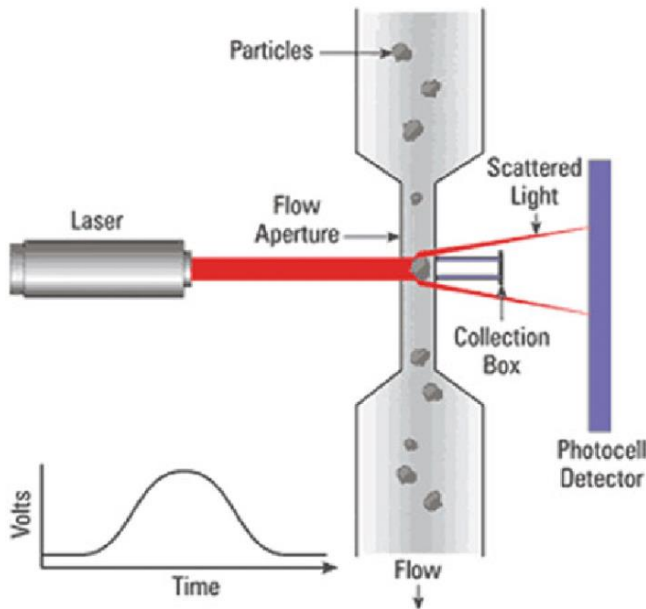
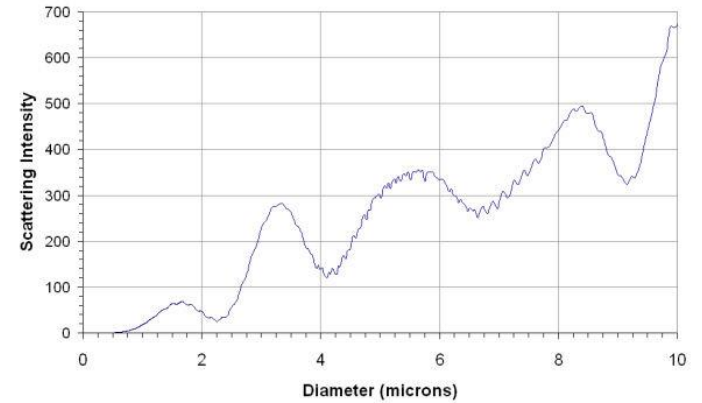
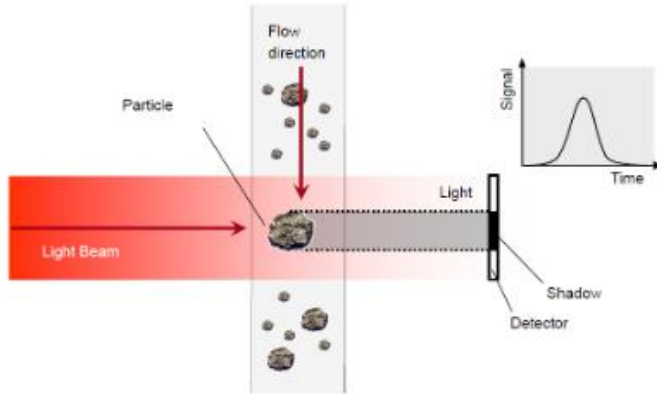
$$\ln(CMD) - \ln(\sigma_g) < \ln(d_p) < \ln(CMD) + \ln(\sigma_g)$$

$$\ln\left(\frac{CMD}{\sigma_g}\right) < \ln(d_p) < \ln(CMD \sigma_g)$$

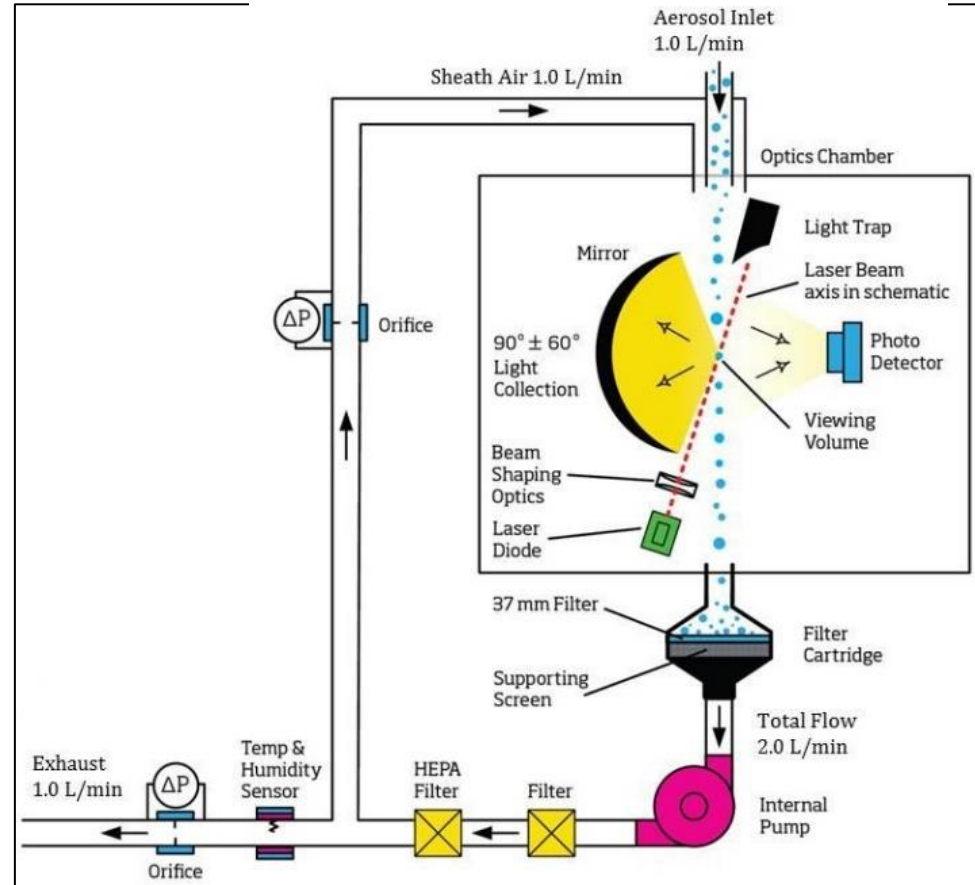
$$\frac{CMD}{\sigma_g} < d_p < CMD \sigma_g$$

MISURA DEL DIAMETRO DELLE PARTICELLE ($d > 300 \text{ nm}$)

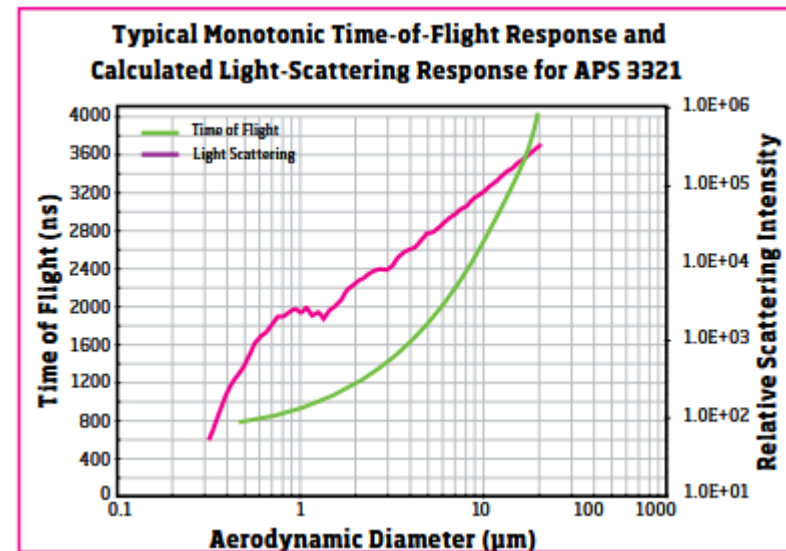
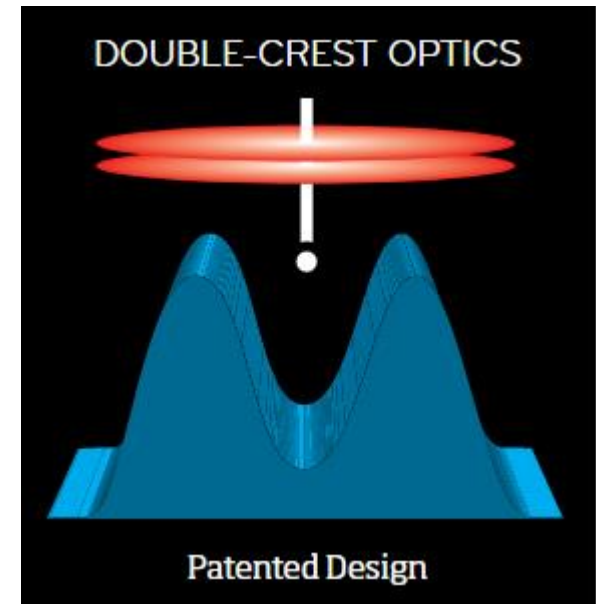
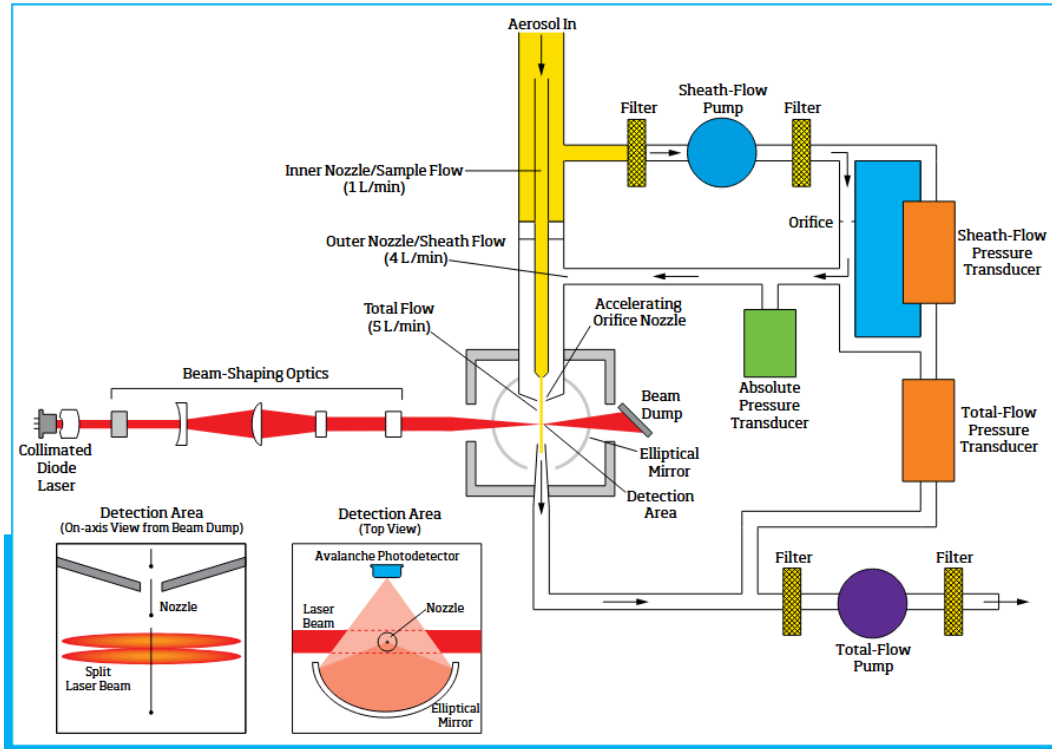
Sensor Operating Principle



4 Optical Particle Counter (OPC) scheme

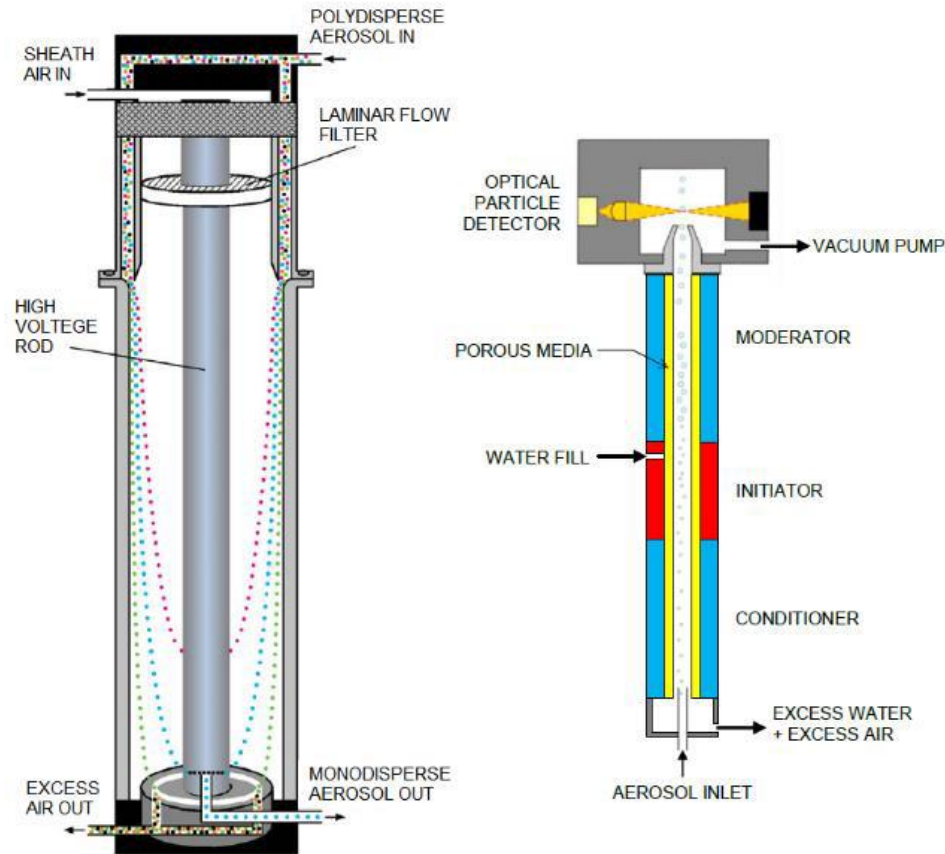


MISURA DIRETTA DEL D_{ae} ($d > 500$ nm)



MISURA DELLE PICCOLE PARTICELLE ($d < 300 \text{ nm}$)

SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer



DMA = Differential
Mobility Analyzer

+

CPC = Condensation
Particle Counter

DISTRIBUZIONE IN NUMERO, VOLUME E MASSA

A partire dalla distribuzione del numero di particelle vs. $\ln(d_p)$, o anche vs. d_p , si ottengono altre distribuzioni (I e II momento...)

$$n_N(\ln(d_p))d\ln(d_p) \rightarrow \text{n. di part./m}^3 \text{ con } \ln(d_p) < \ln(d) < \ln(d_p) + d\ln(d_p)$$

$$n_S(\ln(d_p))d\ln(d_p) = \pi d_p^2 n_N(\ln(d_p)) \rightarrow \text{sup. part./m}^3 \text{ con } \ln(d_p) < \ln(d) < \ln(d_p) + d\ln(d_p)$$

$$n_V(\ln(d_p))d\ln(d_p) = \frac{\pi}{6} d_p^3 n_N(\ln(d_p)) \rightarrow \text{vol. part./m}^3 \text{ con } \ln(d_p) < \ln(d) < \ln(d_p) + d\ln(d_p)$$

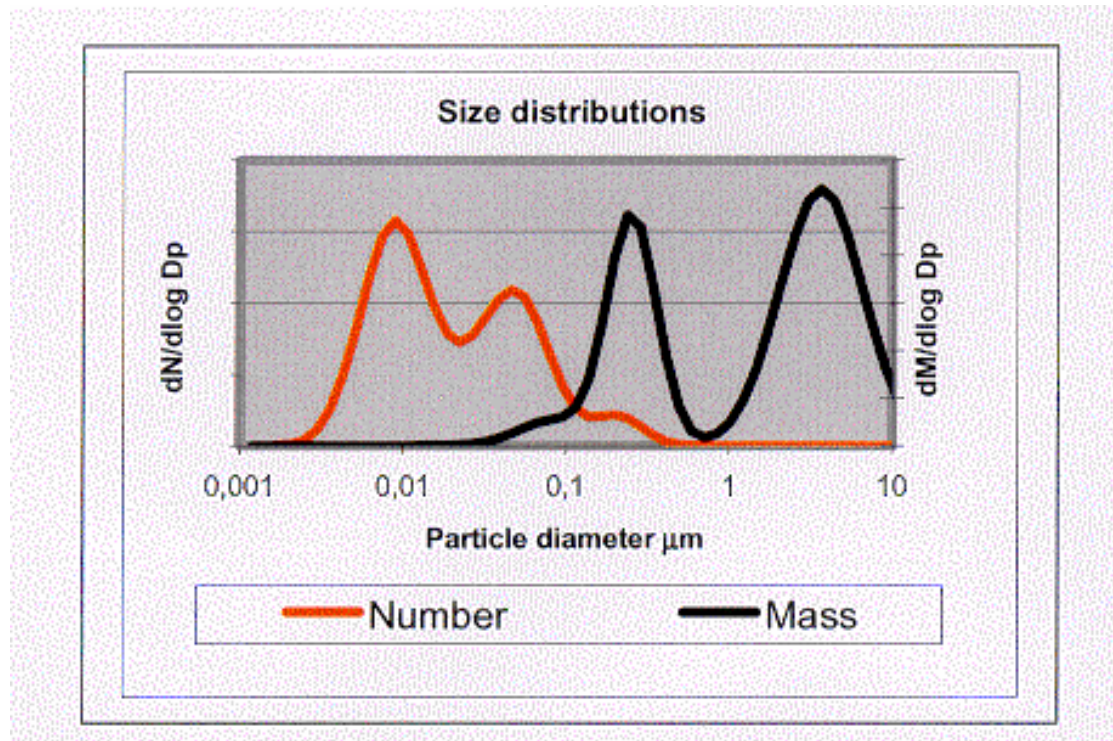
$$n_M(\ln(d_p))d\ln(d_p) = \rho_p \frac{\pi}{6} d_p^3 n_N(\ln(d_p)) \rightarrow \text{mas. part./m}^3 \text{ con } \ln(d_p) < \ln(d) < \ln(d_p) + d\ln(d_p)$$

Memo: d_p è adimensionale ovvero $d_p = d_p / 1 \mu\text{m}$

| Componenti aerosol atm. | Diametro (μm) | Mass (ng) | concentrazione ($\#/\text{cm}^3$) |
|------------------------------------|----------------------------|----------------------|-------------------------------------|
| Molecole aria (e.g. N_2) | $3.8 \cdot 10^{-4}$ | $4.6 \cdot 10^{-14}$ | $\approx 10^{19}$ |
| PM | $10^{-2} - 10^1$ | $10^{-9} - 10^0$ | $< 10^8$ |

DISTRIBUZIONE 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 |



FORMAZIONE E DISTRIBUZIONE DEL PM: DISTRIBUZIONE «IDEALE»

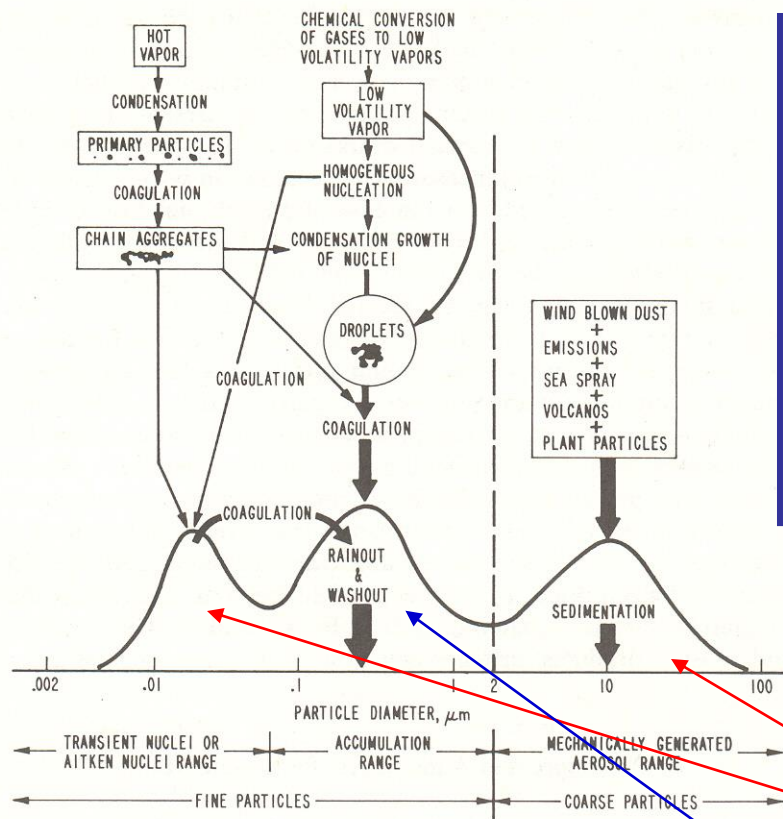


Figure 1.5. Idealized schematic of the distribution of particle surface area of an atmospheric aerosol (Whitby and Cantrell, 1976). The principal modes, sources, and particle formation and removal mechanisms are indicated.

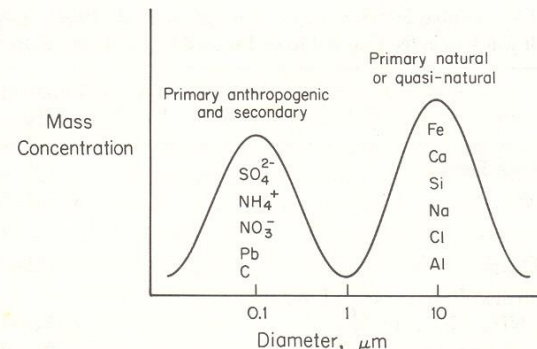


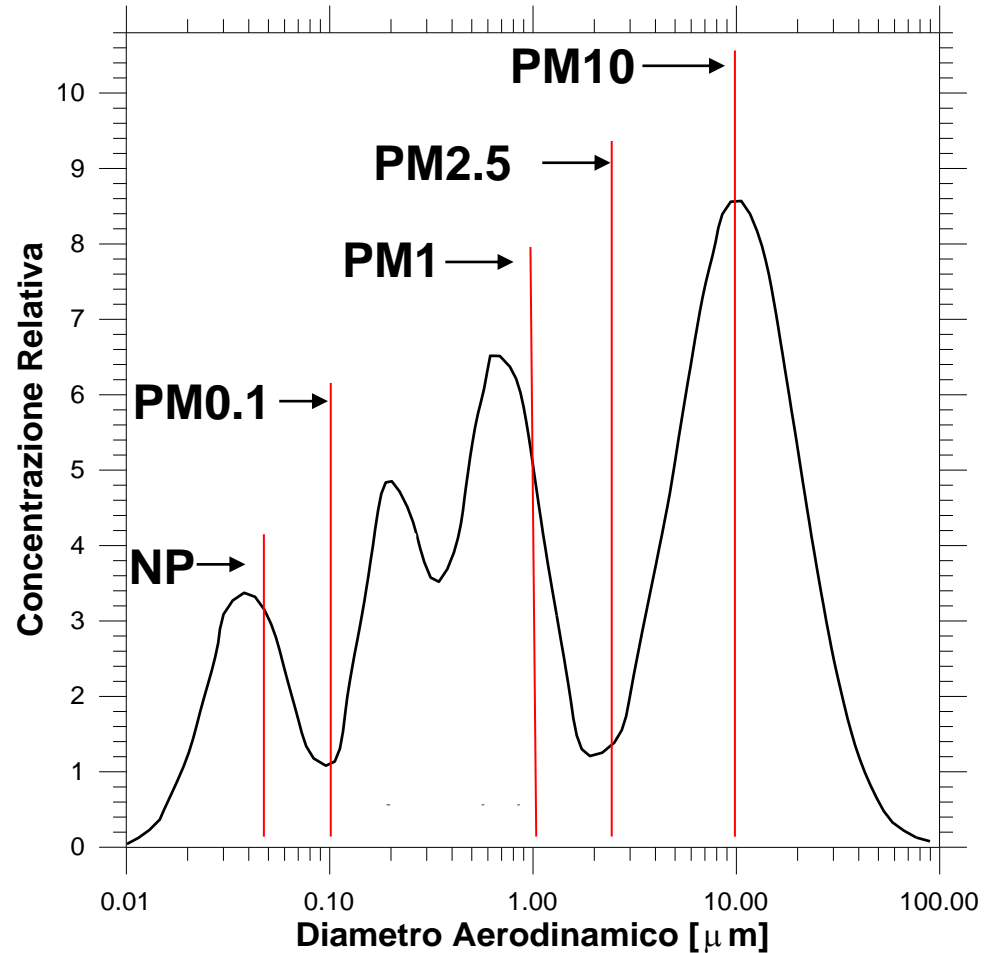
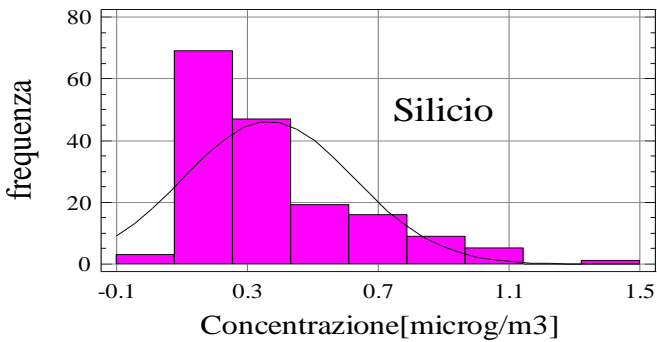
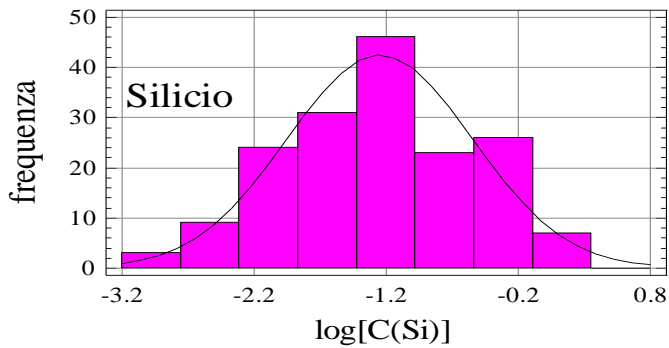
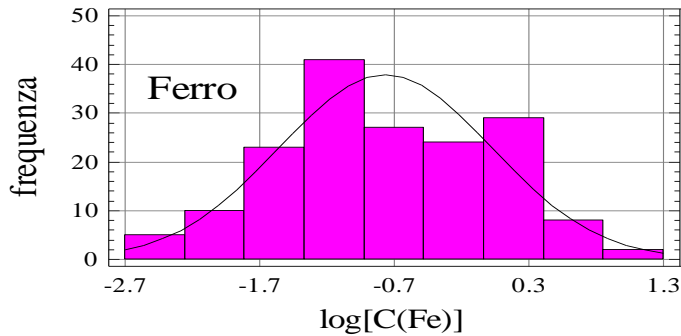
Figure 1.6. Idealized aerosol mass distribution showing a typical segmentation of chemical species into fine and coarse particle fractions.

25

Tempo di permanenza in
atmosfera:

Minuti – ore
giorni

LA DISTRIBUZIONE LOG-NORMALE: REALTA' E DEFINIZIONI



Note:

TSP = total suspended particles
PM0.1 = ultra-fine particles

Valori sperimentali - Genova

MODE DELLA DISTRIBUZIONE IN MASSA 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, SO_x, NO_x) 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).

PM_x = concentrazione di PM con $D_{ae} \leq x \mu\text{m}$

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...

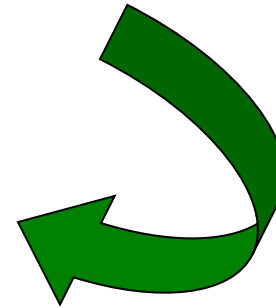
SORGENTI DI PM

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 ₂ S, NH ₃ , NO _x , and HC | 345–1100 |
| Total natural particles | 721–1850 |

^aUnited Nations (1979).

Naturali



Antropogeniche

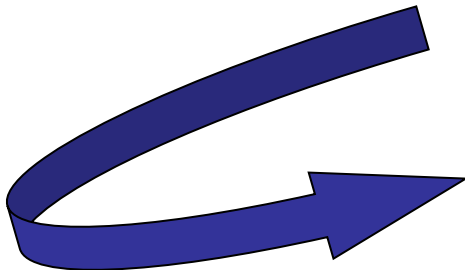
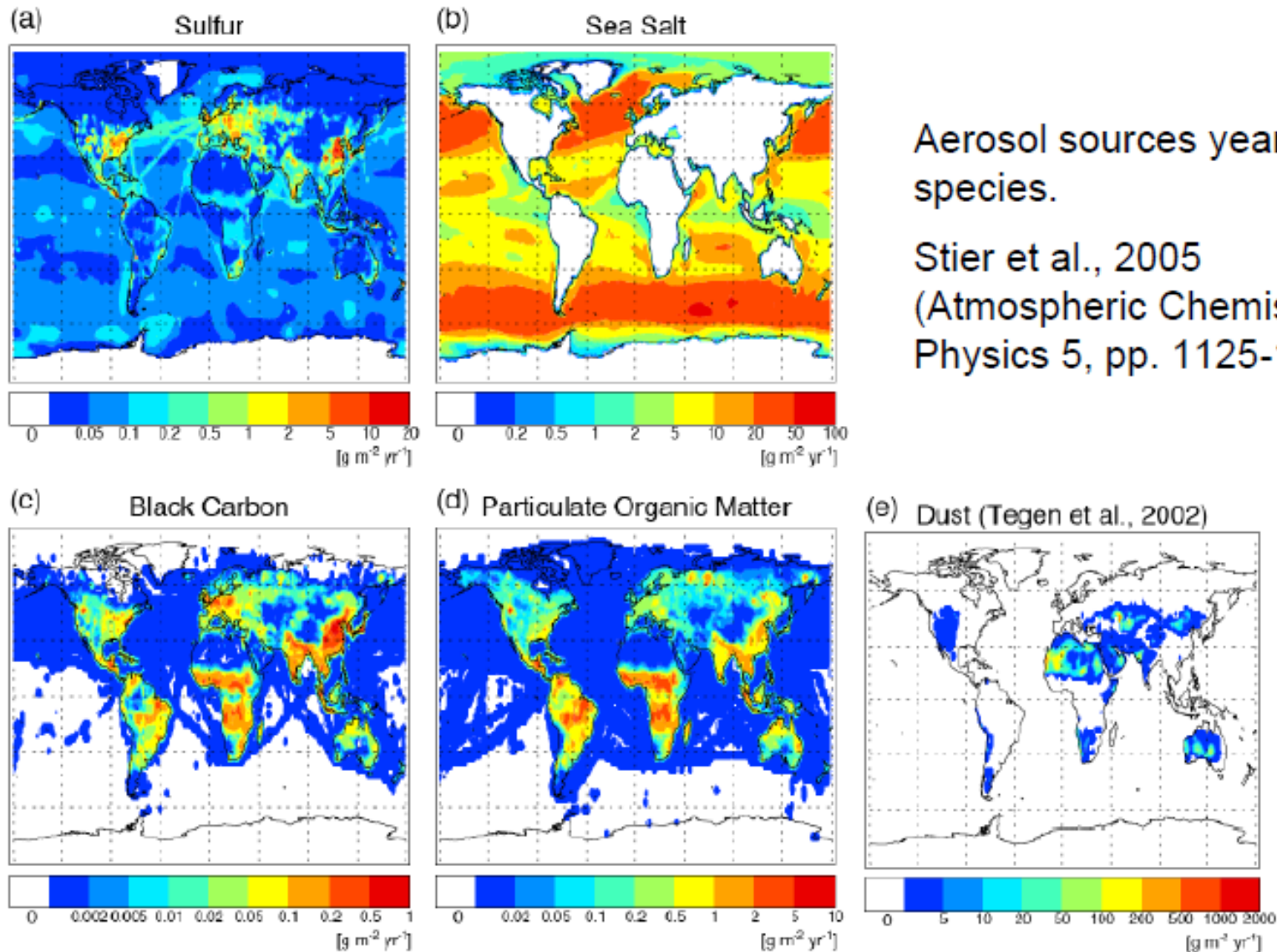


TABLE 1.10. Estimated Annual Anthropogenic Particulate Matter Emissions in the United States^a

| 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 |

^aU.S. Environmental Protection Agency (1982).

MAJOR PM COMPONENTS AROUND THE WORLD



Aerosol sources year 2000 by species.

Stier et al., 2005
(Atmospheric Chemistry and Physics 5, pp. 1125-1156)

OLTRE ALLA CARATTERIZZAZIONE DIMENSIONALE...COSA SERVE ?

Health issues:

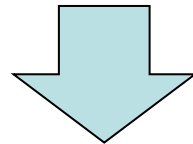
PM **concentration** and **composition**, **size distribution**, time evolution (e.g: acute episodes)

Environmental /climatological issues:

PM concentration and composition, size and height distribution, long-range transport, **optical properties**, etc.

ANY Air quality /Climatological policy must rely on a robust:

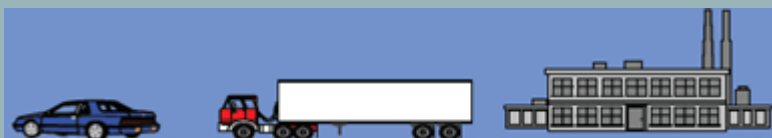
SOURCES APPORTIONMENT



Huge amounts of composite, good quality data, **sophisticated math. tools!**

IL PROBLEMA DEL «SOURCE APPORTIONMENT» DUE APPROCCI COMPLEMENTARI

Modelli a RECETTORE

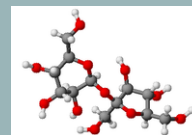
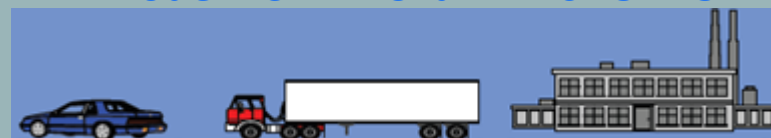


Analisi matematica per individuare le «sorgenti» degli inquinanti

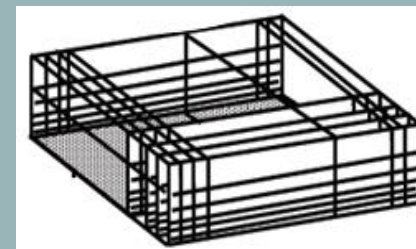


Misura della concentrazione di inquinanti in una zona (il «recettore»)

Modelli CHIMICI di TRASPORTO



Calcolo delle trasformazioni chimiche e del trasporto in atmosfera



Calcolo di mappe di concentrazione degli inquinanti in una rappresentazione schematica del territorio

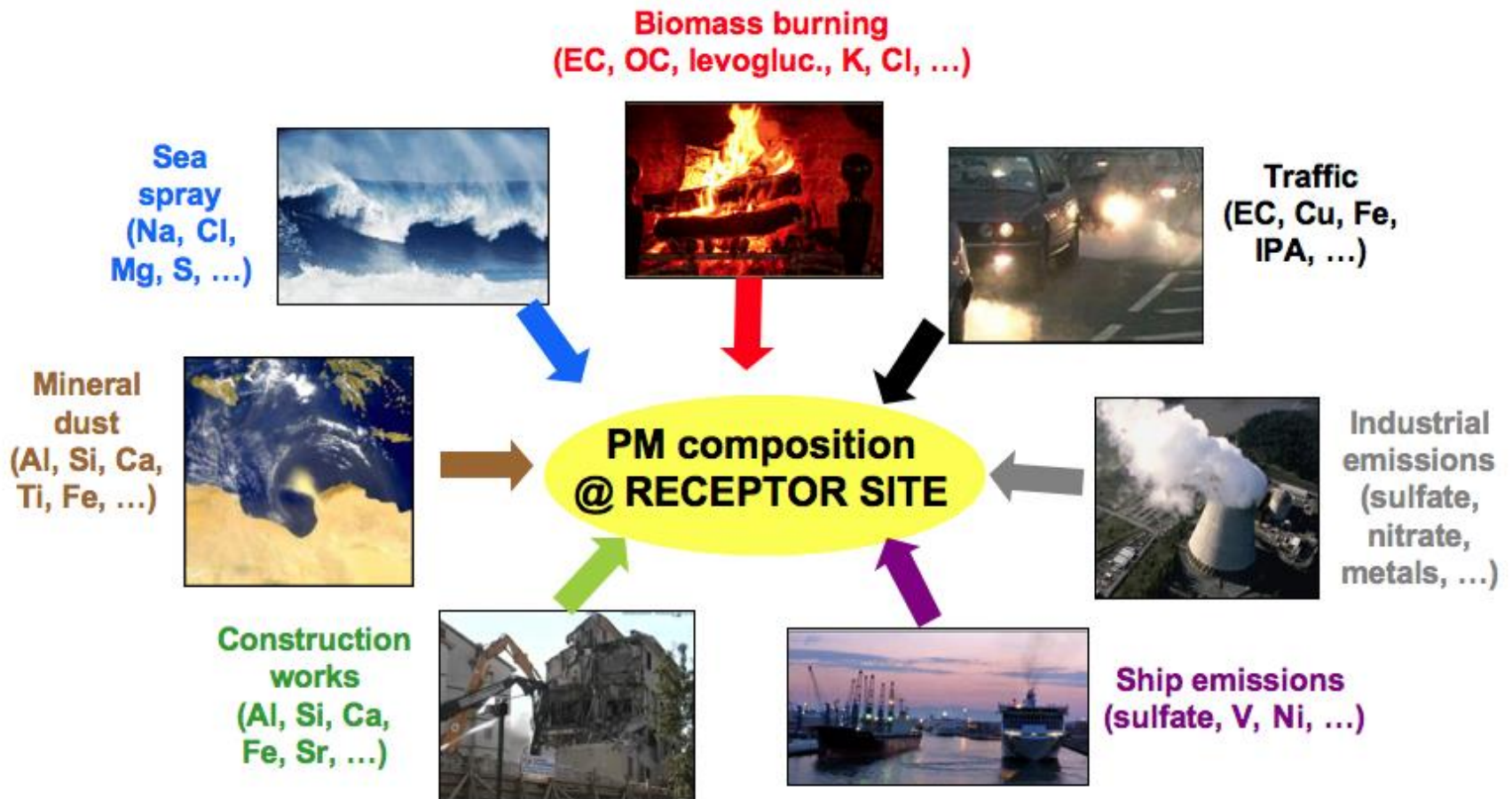


Impatto sulla qualità dell'aria di ciascuna «sorgente»



IDEA ALLA BASE DEI MODELLI A RECETTORE

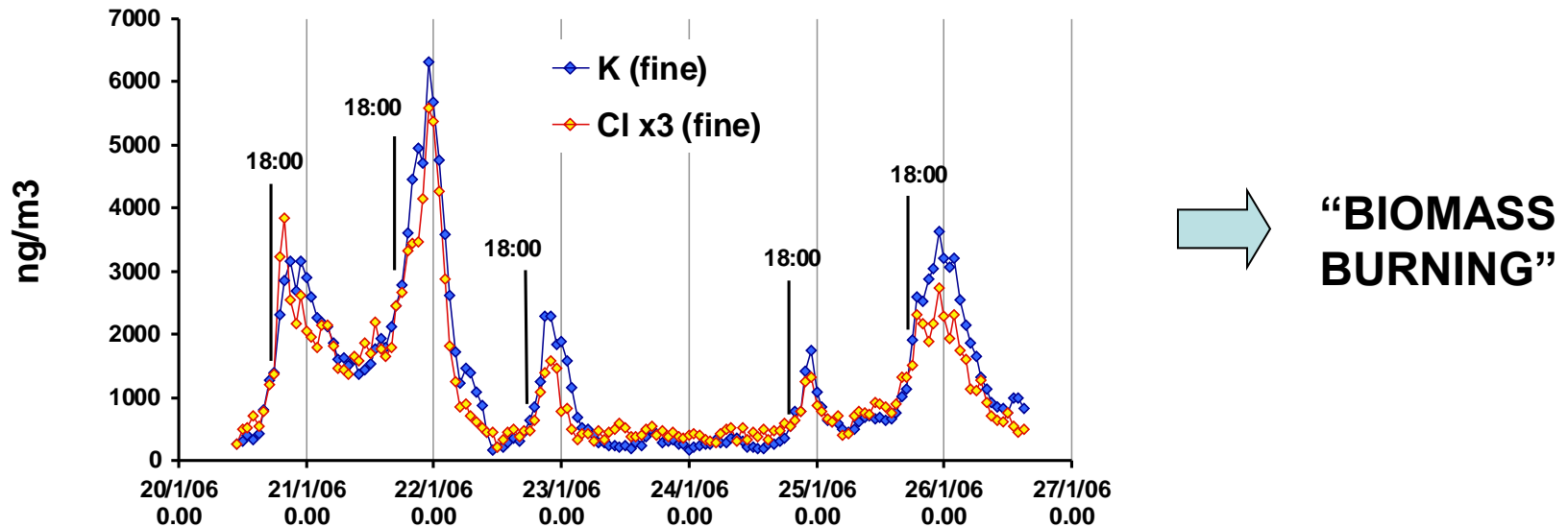
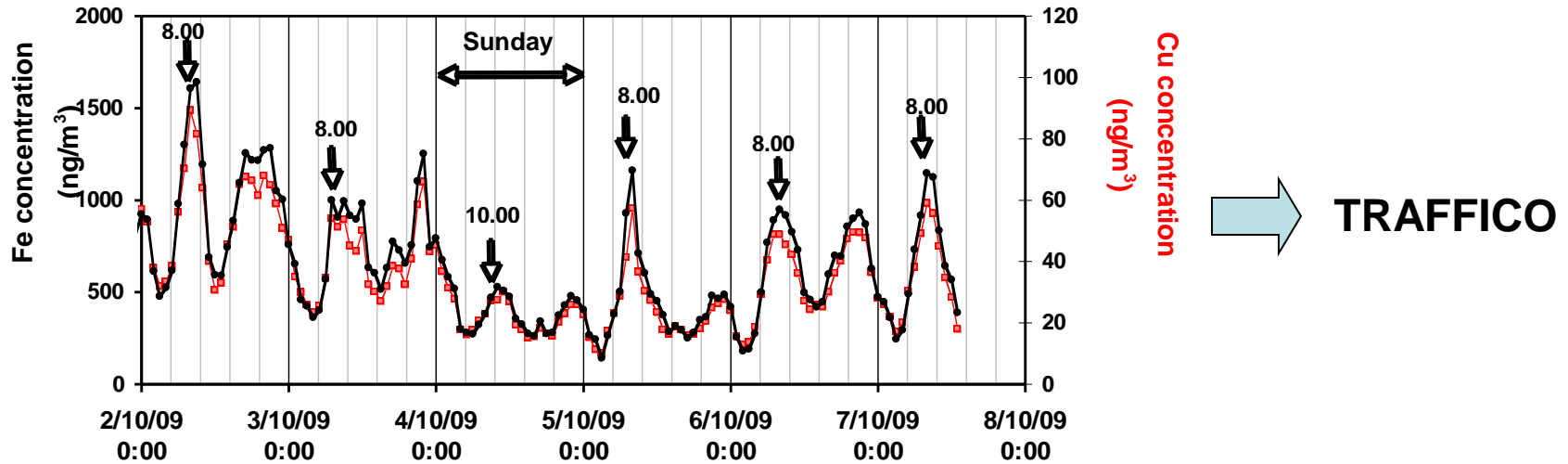
Il PM conserva (tutta o in parte) la composizione chimica caratteristica (eventualmente) della sua origine che può essere “riconosciuta” al recettore e distinta da quella di altre “sorgenti”.



Quindi per i soli gas non può funzionare !

Non basta solo la chimica, serve almeno anche l'andamento temporale

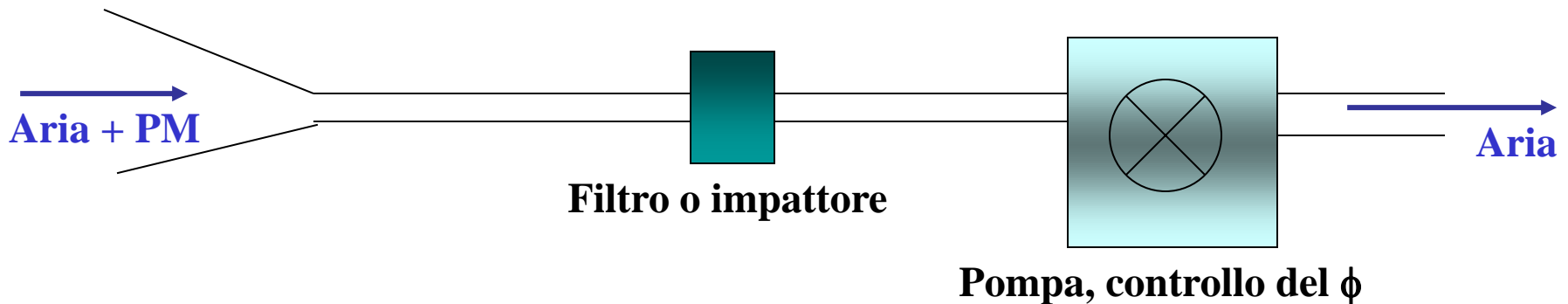
Se la concentrazione di due o più componenti del PM mostrano lo stesso andamento temporale, questi hanno, probabilmente, la stessa sorgente



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



PM: MOTI ACCELERATI IN UN GAS

Sono importanti sia quelli rettilinei che quelli curvilinei, sotto l'azione di forze costanti o variabili, per comprendere i metodi di raccolta/selezione del PM.

Tempo di rilassamento, τ : in regime Stokes, la velocità finale (e.g. v_s) sotto l'azione di forza esterna costante (che la forza di attrito viscoso/trascinamento controbilancia) dipende dalla mobilità della particella: $v_{TF} = BF$, se $F = Fg \rightarrow v_{TF} = v_{TS} = Bmg$. Il prodotto $\tau = mB$ viene detto *tempo di rilassamento*.

$$\tau = mB = \rho_p \frac{\pi}{6} d^3 \left(\frac{C_c}{3\pi\eta d} \right) = \frac{\rho_p d^2 C_c}{18\eta}$$

che non dipende dall'intensità della forza esterna.

Può essere visto come il tempo tipico impiegato da una particella per adattarsi all'azione di nuove forze esterne ($\rightarrow v_{TF} = \tau \frac{F}{m} = \tau a$).

Valori tipici: $d=0.01 \mu m \rightarrow \tau \approx 10^{-8} s$; $d = 10 \mu m \rightarrow \tau \approx 10^{-4} s$

PM: MOTI ACCELERATI IN UN GAS

Nel ricavare la *settling velocity* non si è considerato il transitorio necessario per raggiungere questa condizione di equilibrio, se la particella parte da ferma, si dimostra facilmente che:

$$v(t) = v_s \left(1 - e^{-t/\tau}\right)$$

Se $t = 3\tau \rightarrow v(t) \approx 95\% v_s$. Se invece $v(0) \neq 0$:

$$v(t) = v_f - (v_f - v_0)e^{-t/\tau}$$

Esprimendo $v(t)$ come dx/dt ed integrando l'eq. rispetto a t si ottiene:

$$x(t) = v_f t - (v_f - v_0)\tau \left(1 - e^{-t/\tau}\right)$$

Un caso particolare importante è dato da $v_0 \neq 0$ in aria ferma e $\mathbf{F}_{\text{ext}} = 0$. Ne segue che $v_f = 0$ e per $t \gg \tau \rightarrow x(t) = S = v_0\tau$, *Stopping distance o range inerziale*.

Per una particella che si muove in un flusso di aria che cambia improvvisamente direzione, S rappresenta la distanza in cui la particella continua a muoversi lungo la direzione originale.

PM: MOTI CURVILINEI IN UN GAS

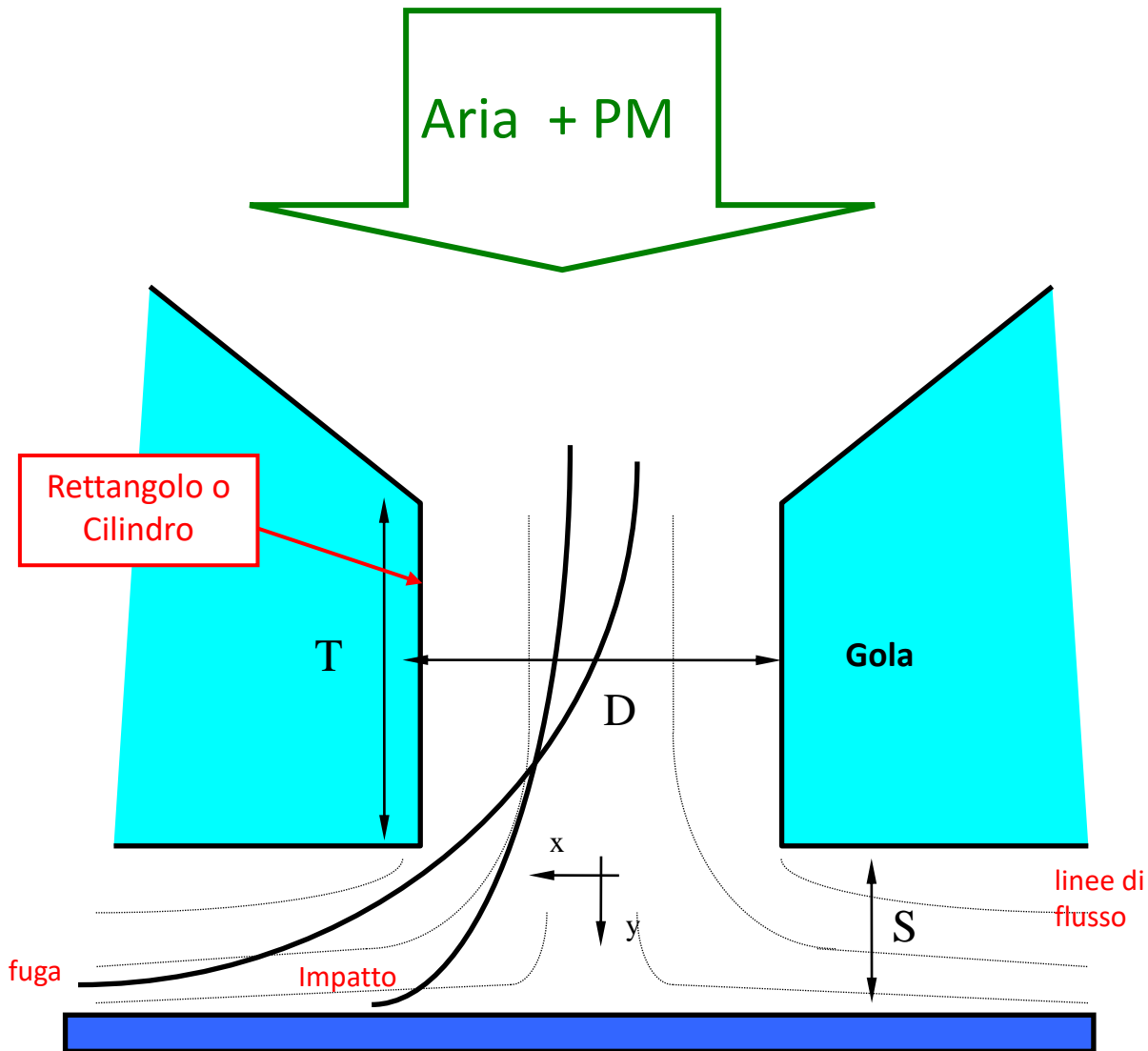
Si verificano quando una particella immersa in un flusso che si muove a velocità costante è sottoposta a forze in altre direzioni o variabili oppure quando l'aria cambia direzione (ad esempio in prossimità di un ostacolo). Nel primo caso la situazione si affronta scomponendo il moto lungo gli assi. Ad esempio: v_0 lungo x in aria ferma:

$$x(t) = v_0 \tau \left(1 - e^{-t/\tau} \right)$$
$$y(t) = v_s t - v_s \tau \left(1 - e^{-t/\tau} \right)$$

E' più complicato descrivere cosa succede quando il flusso d'aria incontra un ostacolo e la soluzione esatta è possibile solo tramite la soluzione, eventualmente numerica, delle equazioni di Navier-Stokes (vedi approfondimento sul sito. In generale i moti curvilinei sono legati al valore del numero di Stokes (Stk) dato dal rapporto tra la *stopping distance/range inerziale* e la *dimensione dell'ostacolo* oppure quello *tra tempo di rilassamento e tempo necessario per superare l'ostacolo*.

In genere se $Stk \gg 1$ le particelle continuano a muoversi nella stessa direzione mentre con $Stk \ll 1$ si adattano alle linee di flusso.

IMPATTORI INERZIALI E NUMERO DI STOKES



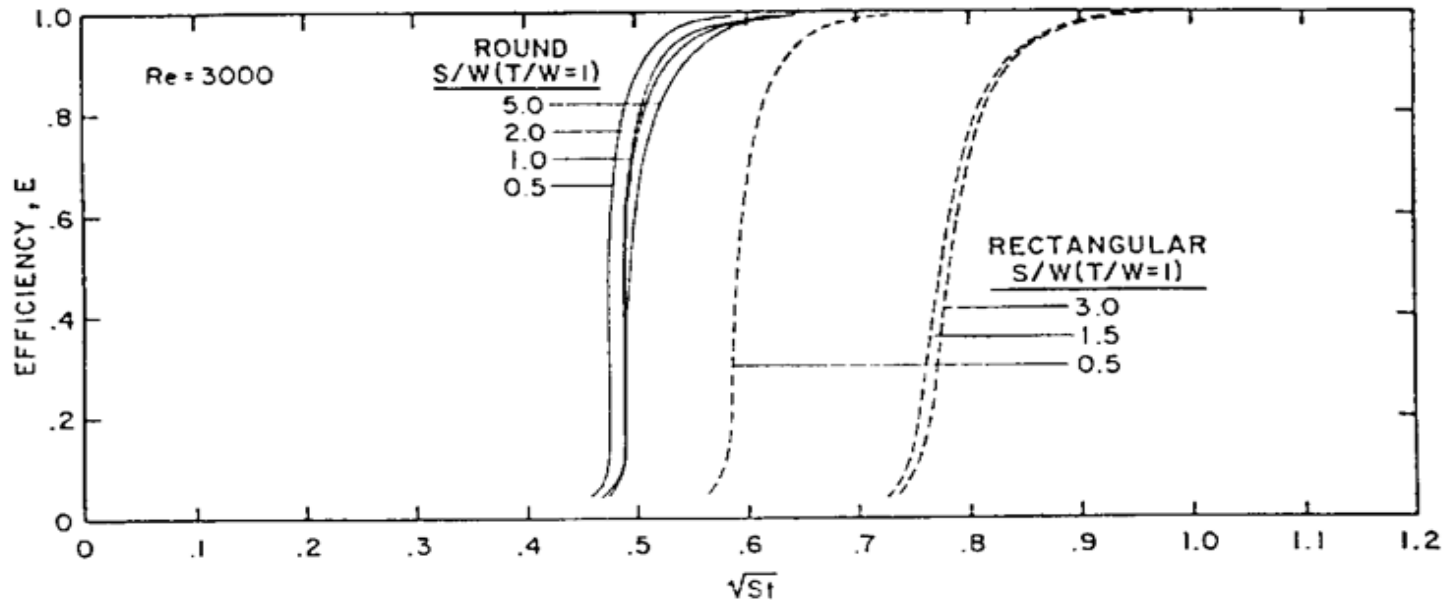
Quando le linee di flusso di un fluido, **tenuto in regime laminare**, in uscita da una **fenditura sottile** si curvano per superare un **ostacolo piano** posto perpendicolarmente alla direzione del moto, le particelle di massa elevata in esso sospese non riescono a seguire il cambiamento di direzione 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. **Tutto dipende dal valore di Stk.**

IMPATTORI INERZIALI E NUMERO DI STOKES

Il valore di StK in questo caso si esprime come ($U =$ velocità del flusso d'aria all'interno dell'ugello/condotto):

$$StK = \frac{\tau U}{D/2} = \frac{\rho_p d_p^2 U C_c}{9\eta D}$$

Per condotti circolari, con sezione rettangolare \rightarrow semi lunghezza al posto di $D/2$.
Con opportuni calcoli/simulazioni si può ottenere, per uno specifico dispositivo, la relazione tra efficienza di impatto/raccolta e il valore di \sqrt{StK} (e quindi di d_p)



IMPATTO E NUMERO DI STOKES: ANALISI SEMPLIFICATA

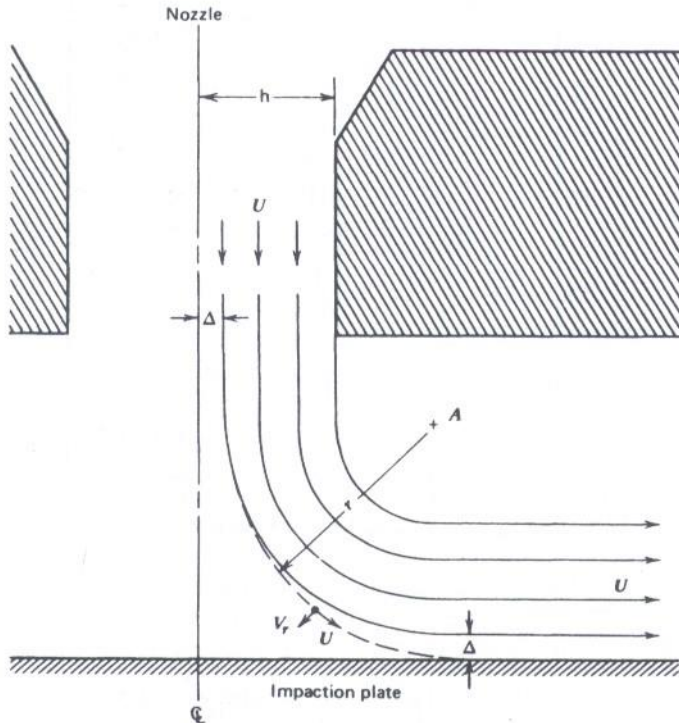
Hp: condotto rettangolare, flusso uniforme, traiettoria curvilinea circolare, U costante.

Le particelle trascinate dal flusso d'aria subiscono, nel tratto curvilineo, una forza centrifuga e si ha una velocità radiale:

$$v_r = \tau a_r = \frac{\tau U^2}{r}$$

Lo spostamento radiale, Δ , che ne consegue è dato da:

$$\Delta = v_r t = \frac{\tau U^2}{r} \left(\frac{2\pi r}{4U} \right) = \frac{\pi}{2} \tau U$$



La frazione di particelle nel flusso che impattano sulla superficie/ostacolo (efficienza di impatto) può essere stimata come:

$$\epsilon \approx \frac{\Delta}{h} = \frac{\pi \tau U}{2rh} = \frac{\pi}{2} StK$$

La distanza tra l'uscita dal condotto/ugello e il piano di impatto è poco rilevante

MECCANISMO D'IMPATTO

Fissata la geometria della fenditura si può quindi calcolare il flusso d'aria cui corrisponde la situazione ideale in cui tutte le particelle con $d_{ae} < d_{th}$ impattano mentre tutte le altre seguono le linee di flusso del fluido (aria). Più realisticamente si definisce, DIAMETRO DI TAGLIO (ECD), il valore di D_{ae} sopra il quale il 50% delle particelle impattano. Se l'impattore è ben progettato comunque lo scostamento dal caso ideale non è molto marcato (vedi dipendenza da StK. E' più comodo esprimere il valore di StK in funzione del flusso, direttamente controllabile, piuttosto che della velocità U dell'aria:

$$StK = \frac{\tau U}{D/2} = \frac{\rho_p (ECD^2) U C_c}{9\eta D} \rightarrow ECD \sqrt{C_c} = \sqrt{\frac{9\eta D (StK)_{50}}{\rho_p U}}$$

$$ECD \sqrt{C_c} = \sqrt{\frac{9\eta \pi D^3 (StK)_{50}}{4\rho_p \phi}}$$

Condotti/ugelli circolari

$$ECD \sqrt{C_c} = \sqrt{\frac{9\eta L W^2 (StK)_{50}}{\rho_p \phi}}$$

Condotti/ugelli rettangolari

IMPATTORI INERZIALI

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

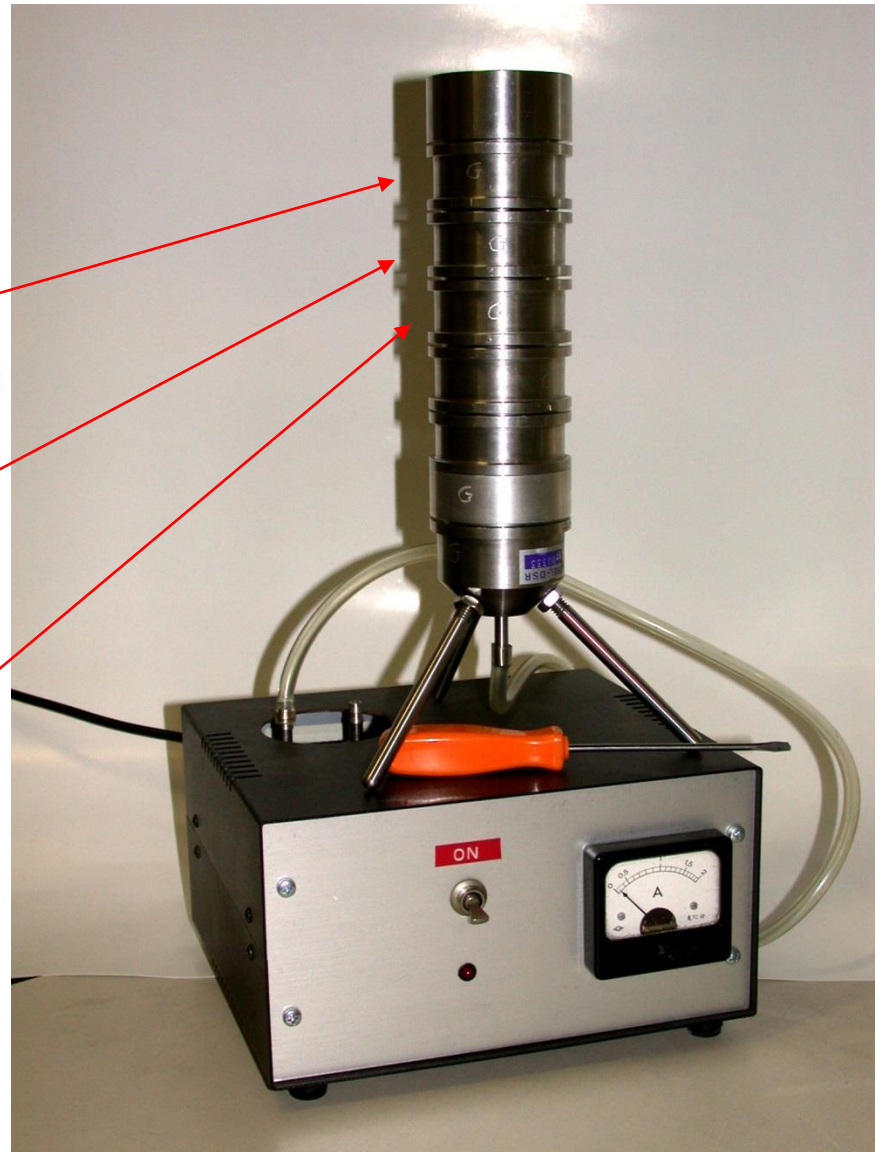
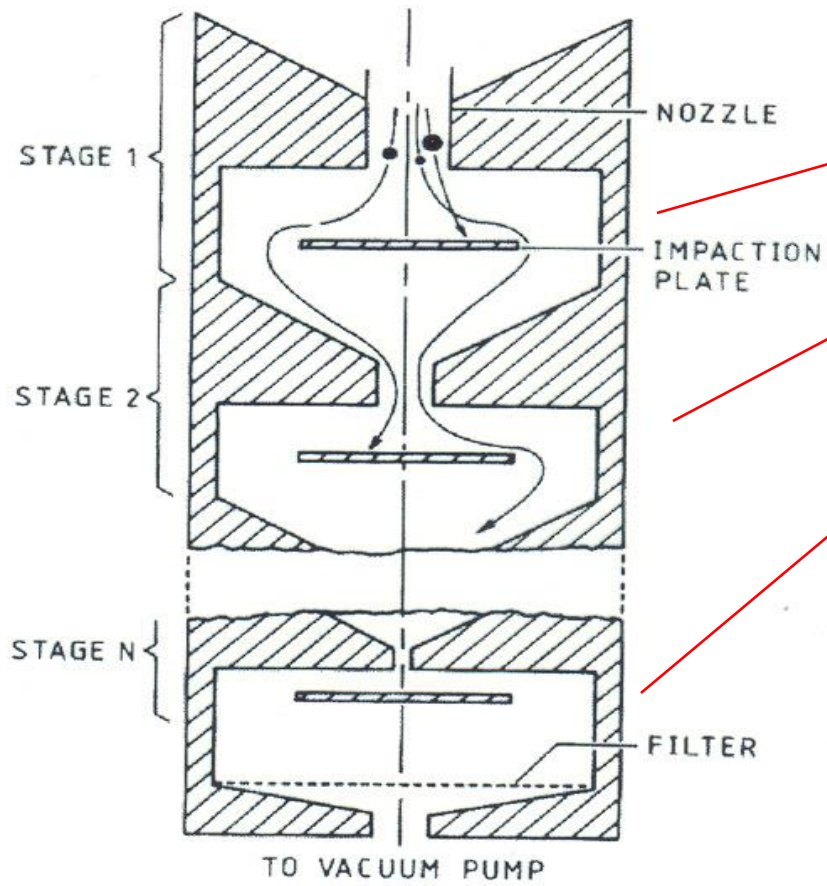
Si definisce **diametro di taglio efficace (ECD)**, il valore di D_{ae} per cui il 50% delle particelle impatta, mentre il restante 50% riesce a superare l'ostacolo. Ci si riferisce di norma ai seguenti valori:

| Tipo di impattore | Stk_{50} | $\sqrt{Stk_{50}}$ |
|-------------------|------------|-------------------|
| Jet circolare | 0.24 | 0.49 |
| Jet rettangolare | 0.59 | 0.77 |

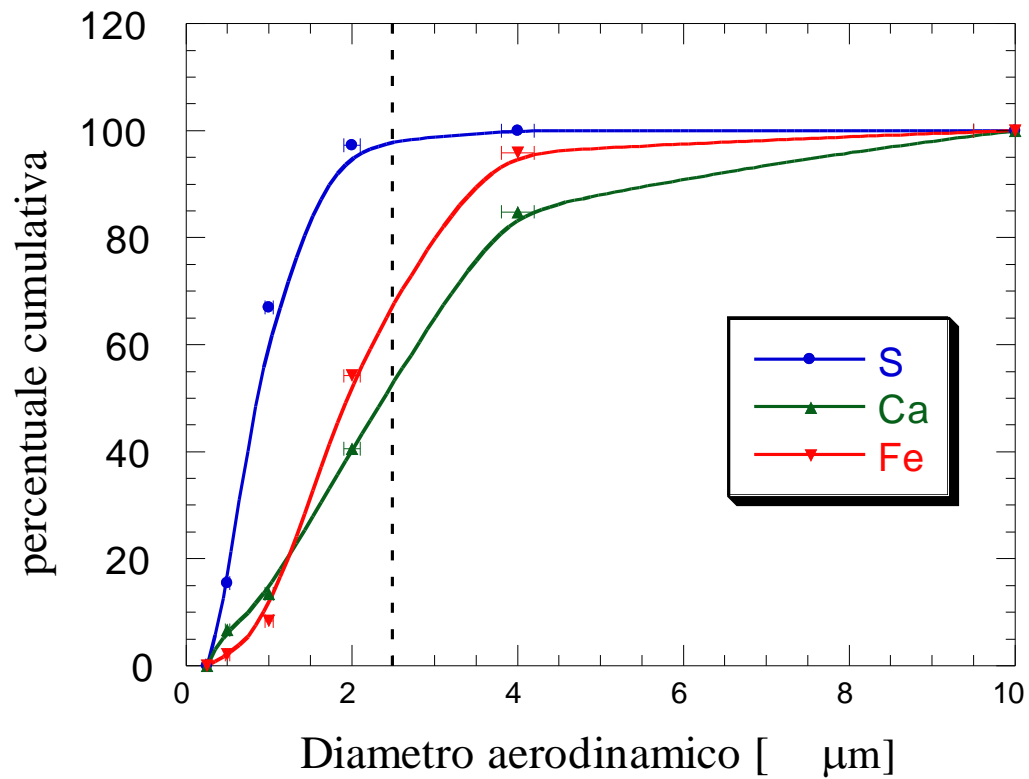
Supporti non porosi sottili (8 μm) di Mylar [$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$] o Kapton [$\text{C}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{H}_{10}$] lubrificati con paraffina o simili (APIEZON, vaselina) per evitare rimbalzi.

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

IMPATTORI MULTISTADI



IMPATTORI MULTISTADI



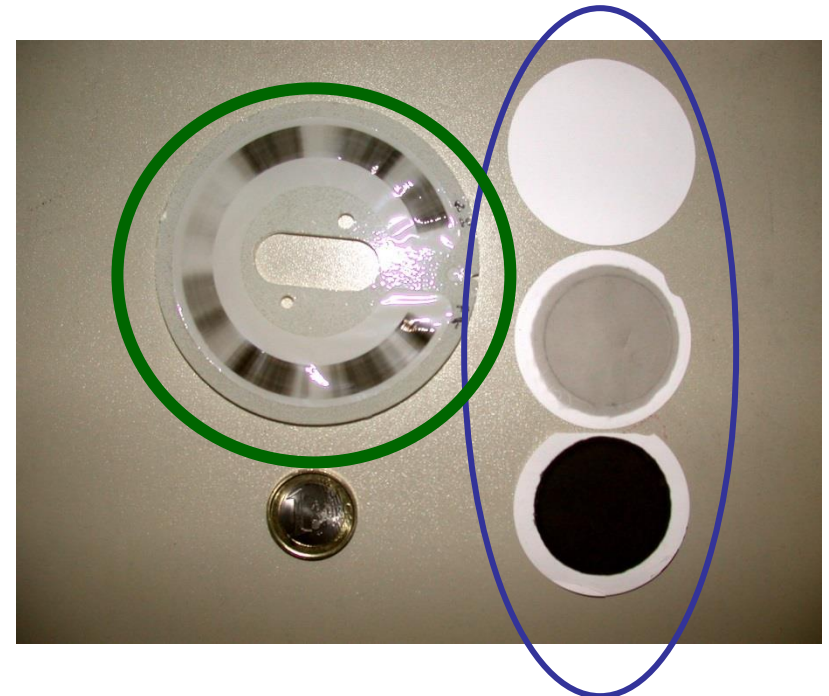
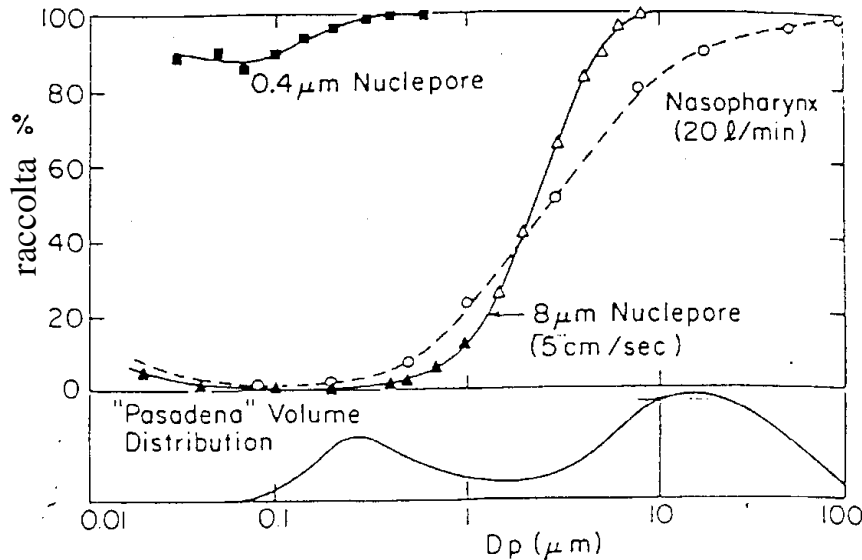
DIFI

Impattore a 7 stadi

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

FILTRI

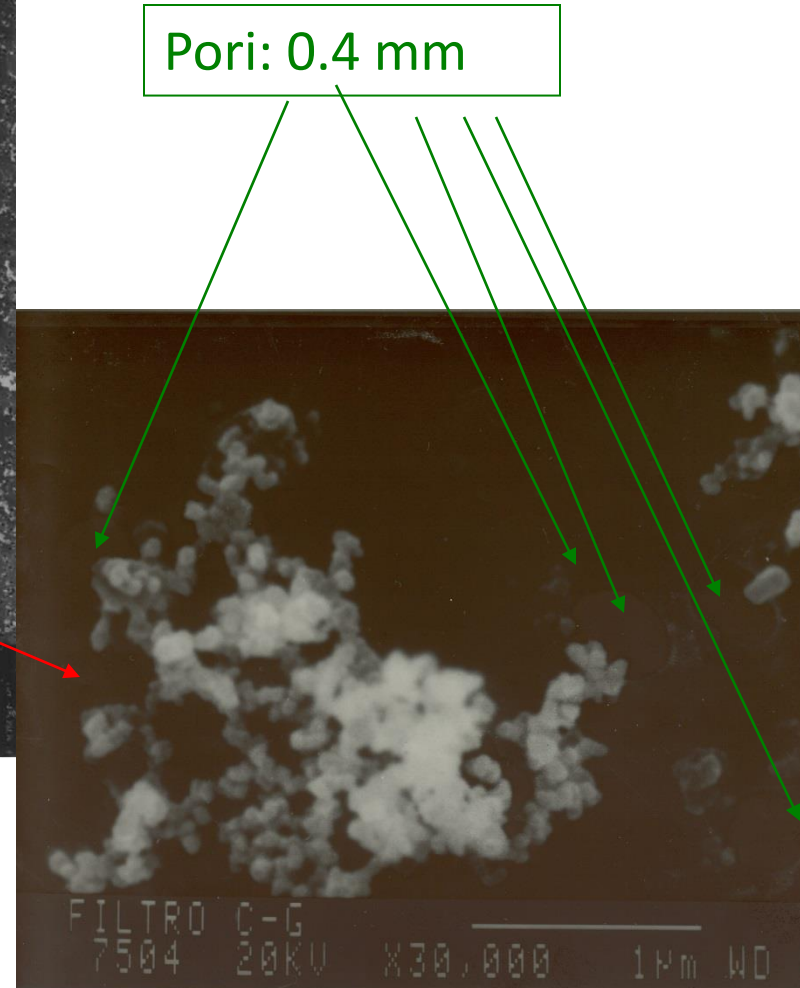
Sono **supporti porosi**, cioè membrane in policarbonato (**NUCLEPORE**) o acetato di cellulosa (**MILLIPORE**), o **Teflon** (CF_2)_n o **fibra di vetro o quarzo**. La porosità é ~ 5-10% dell'area totale del filtro per il Nuclepore (s: 10 μm), ~ 80% per il Millipore (s = 150 μm). Membrane Nuclepore (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 . **La norma prevede, per la determinazione del PM10/PM2.5, l'utilizzo di fibre di vetro o quarzo con porosità 2 μm .**



FILTRI

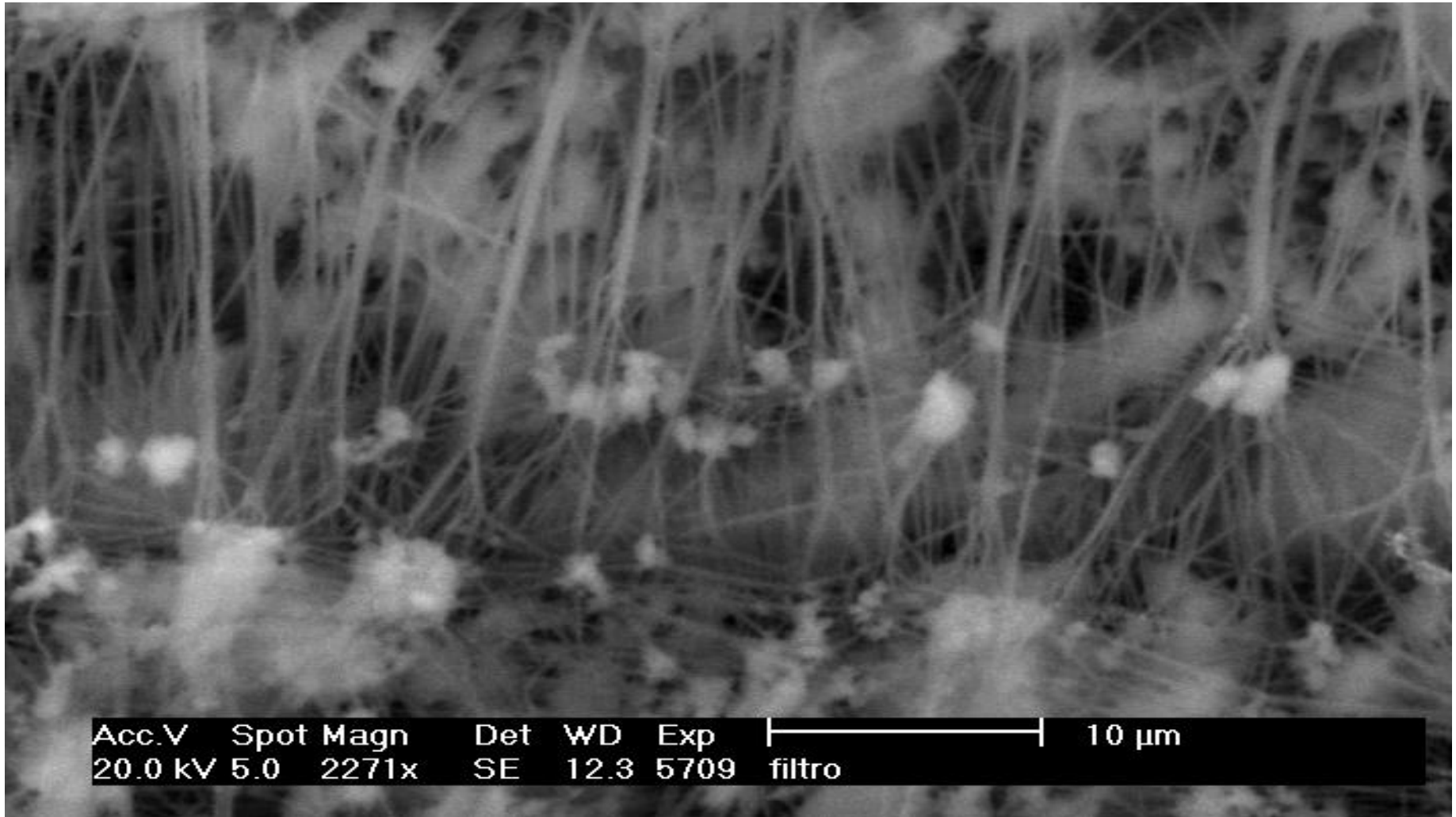


NUCLEPORE – Immagine SEM

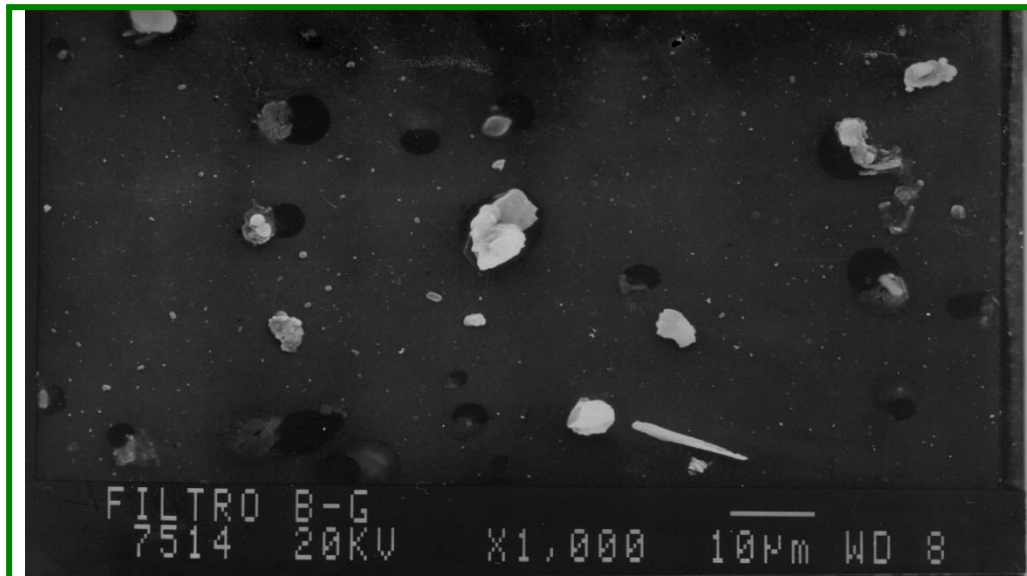


FILTRI

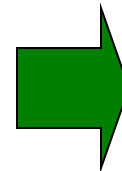
I filtri di Teflon hanno una struttura fibrosa , i pori coprono in media il 70% della superficie. Il filtro è spesso 46 μm .



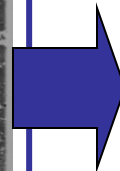
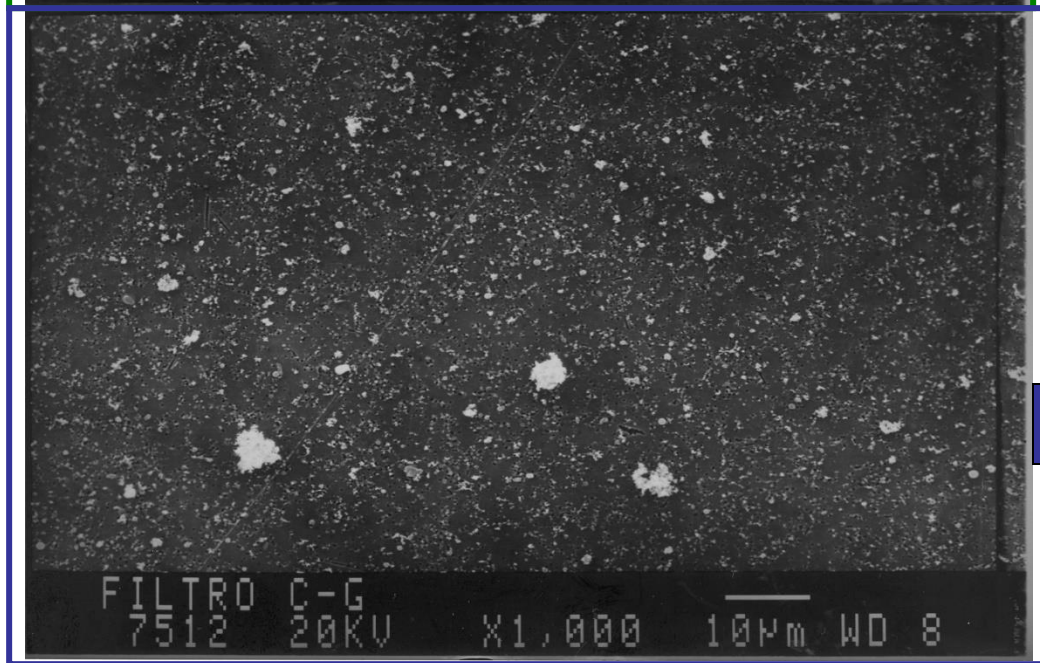
MECCANISMO D'IMPATTO



Sistema a due stadi:



**1 - impattore in Kapton
con ECD = 2.5 μm**



**2 - filtro Nuclepore con
porosità 0.4 μm**

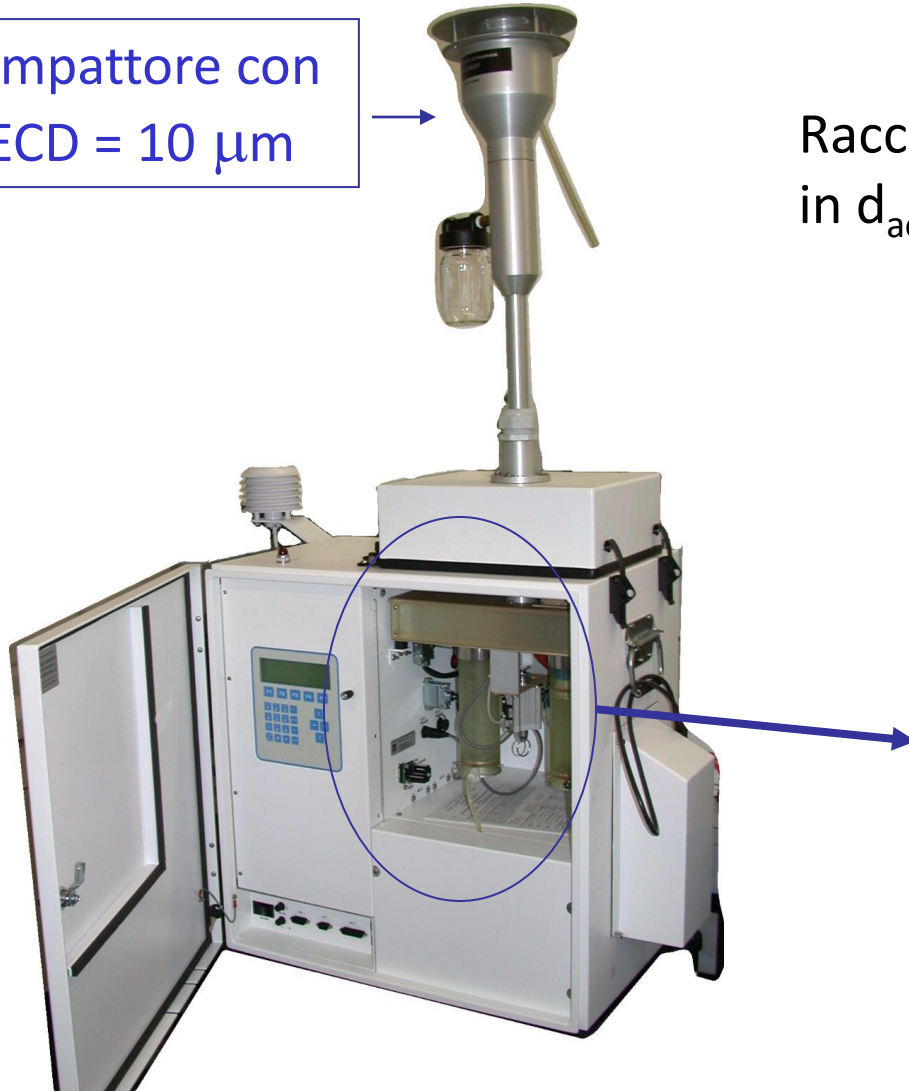
LEGISLAZIONE EUROPEA/ITALIANA

La legge italiana recepisce normative europee che prevedono che campioni di PM10 siano raccolti sui filtri circolari (diametro = 47 mm, fibra di quarzo/vetro – teflon con «pori» da 2 μm), previa selezione del PM con $d_{ae} > 10 \mu\text{m}$, con uno stadio di impatto progettato per un flusso di $2.3 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. 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 tutto uguale ma la norma prevede flussi di $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

CAMPIONATORI SEQUENZIALI

Impattore con
ECD = 10 μm



Raccolgono il PM, dopo una selezione
in d_{ae} , su filtri (di norma 15 da 47 mm)



ANALISI GRAVIMETRICA DEL PM

Una volta raccolto il PM possono essere eseguiti diversi tipi di analisi.

Per la determinazione del PM₁₀/PM_{2.5} la legge fissa le condizioni:

- *Pesare i filtri prima e dopo l'esposizione con bilancia con sensibilità 1 µg.*
- *Conservare bilancia e filtri (per almeno 48 h prima della pesata) in un locale con $T = (20 \pm 1)^\circ$ e U.R. = $(50 \pm 5)\%$*
- *Neutralizzare le cariche elettrostatiche sui filtri*
- *Effettuare almeno 2 pesate per ogni filtro e verificare che la SD delle pesate sia $< 20 \mu\text{g}$*
- *Esprimere la concentrazione in $\mu\text{g Nm}^{-3}$ ($T = 0^\circ\text{C}$, $P = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$)*

U.R. E NORMAL-M³

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

*Il corretto funzionamento (ECD) degli impattori impone di mantenere una certa velocità e quindi flusso di aria (m³ h⁻¹), a prescindere delle condizioni atmosferiche (P e T) **attuali**.*

$C_{PM} = \frac{M}{V} \rightarrow$ in condizioni **normali** la stessa massa d'aria campionata occuperebbe un volume diverso:

$$\frac{V_1 P_1}{T_1} = \frac{V_2 P_2}{T_2} \text{ se } n = \text{costante}$$

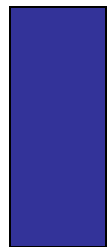
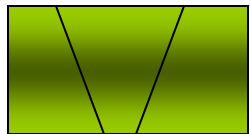
$$C_{PM}^N = C_{PM} \frac{T}{T_{Norm}} \frac{P_{Norm}}{P} \mu\text{g Nm}^{-3}$$

CAMPIONATORI (SEMI-)CONTINUI - β COUNTER

Ci sono poi strumenti in grado di raccogliere il PM su un supporto e di misurarne contemporaneamente la concentrazione.

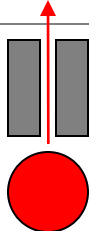
Uno dei metodi utilizza una sorgente radioattiva β^-

Impattore – selezione del d_{ae}



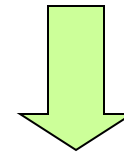
rivelatore

Filtro/nastro in movimento continuo



Sorgente β

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_c \propto \frac{e^4 NZ}{m_e v^2} \propto \frac{N_0 \rho Z}{A} \approx \frac{N_0 \rho}{2} \Rightarrow \Delta E \propto \rho \Delta x$$

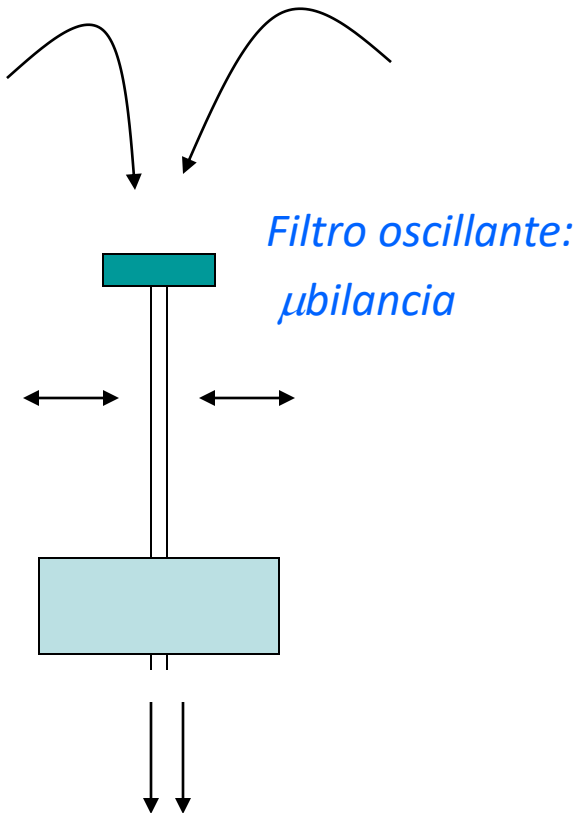


Col filtro “bianco” avrò un rate R_0 di conteggi sul rivelatore che diminuiscono a R con filtro «sporco»: $(R_0 - R) \propto \rho \Delta x$ $\mu\text{g cm}^{-2}$ di PM sul filtro.
Noto il Φ , si ricava quindi la concentrazione.

CAMPIONATORI CONTINUI - TEOM

C'è un secondo tipo di strumento che ottiene lo stesso risultato con metodi gravimetrici, il **TEOM** (Tapered Element Oscillating Microbalance):

Ingresso aria , impattore



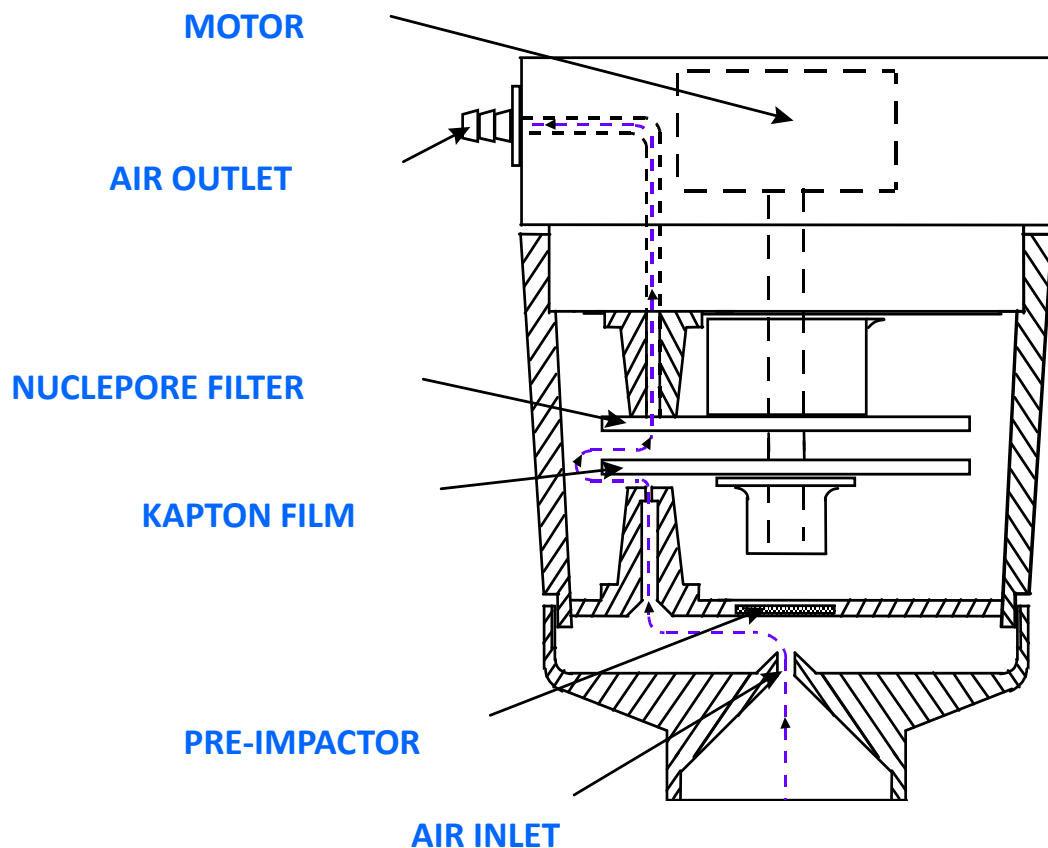
La ν di oscillazione viene mantenuta costante (~ 250 Hz) da un circuito di feedback al variare della massa accumulata sul filtro:

Sensibilità: 10 ng e $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per un tempo di analisi di 5 min.

L'aria viene pre-riscaldata a 50° per eliminare l'umidità: questo comporta una perdita degli elementi volatili ($\sim 5\% - 20\%$ del PM)

CAMPIONATORI CONTINUI - STREAKER

Sono campionatori non a norma di legge ma che consentono di raccogliere il PM conservando la struttura temporale delle sue variazioni in concentrazione, come lo *streaker* a 2 stadi:



Separazione frazione fine

$(d_{ae} < 2.5 \mu\text{m})$

e grossa

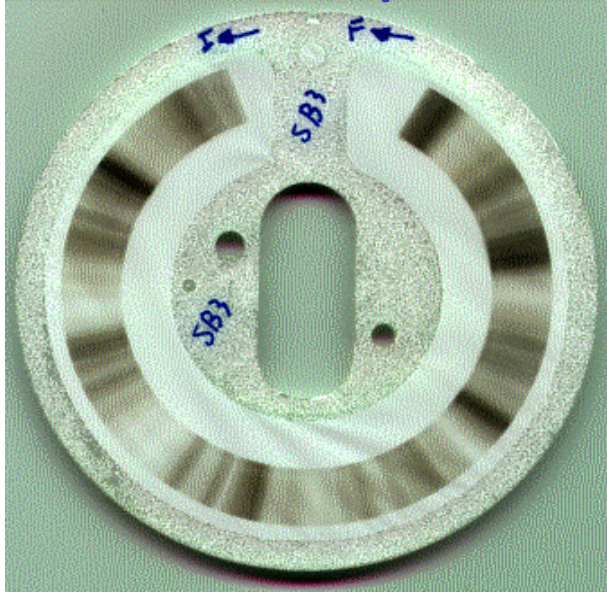
$(2.5 < d_{ae} < 10 \mu\text{m})$

del PM10.

$\Phi = 1 \text{ L min}^{-1}$

CAMPIONATORI CONTINUI - STREAKER

Filtro Nuclepore



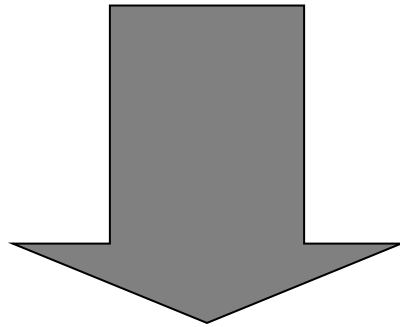
Impattore Kapton



Ogni porzione azimutale di 1.25 mm
corrisponde ad un'ora di campionamento

ANALISI DELLA COMPOSIZIONE DEL PM

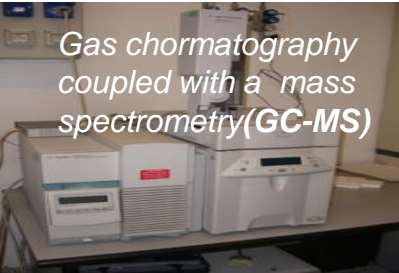
- Per controllare particolari inquinanti tossici
- Per individuare le sorgenti dell'inquinamento (*che hanno spesso una "impronta digitale" nella composizione del PM*)
- Per misurarne il contributo al totale



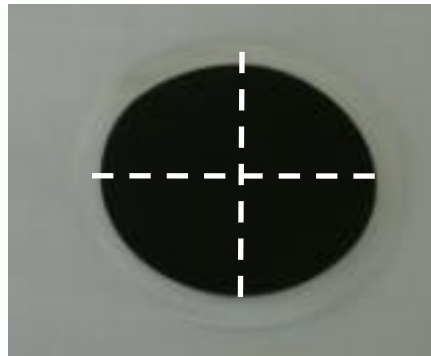
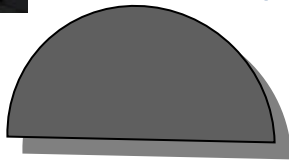
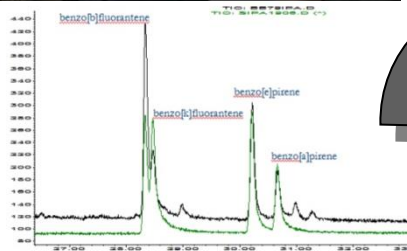
Servono tecniche per misurare la concentrazione nel PM di tutti gli elementi chimici in modo veloce

TECNICHE DI ANALISI COMPOSIZIONALE DEL PM

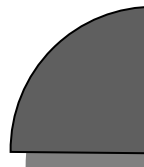
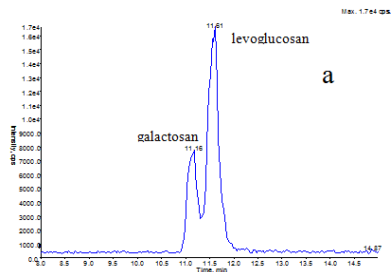
Gas chromatography coupled with a mass spectrometry (GC-MS)



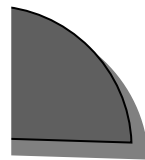
Trace organics:
PAHs, *n*-alkanes
hopanes



Trace organics:
levoglucosan



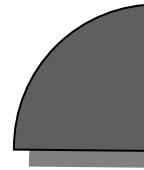
Elements:
e.g. Al, As, Ba, Cd,
Cr, Cu, Fe, Mn,
Mo, Ni, Pb, V, Zn



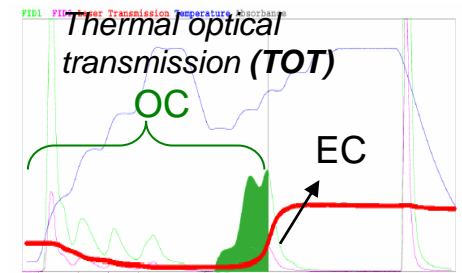
Liquid chromatography coupled with mass spectrometry (HPLC-MS)



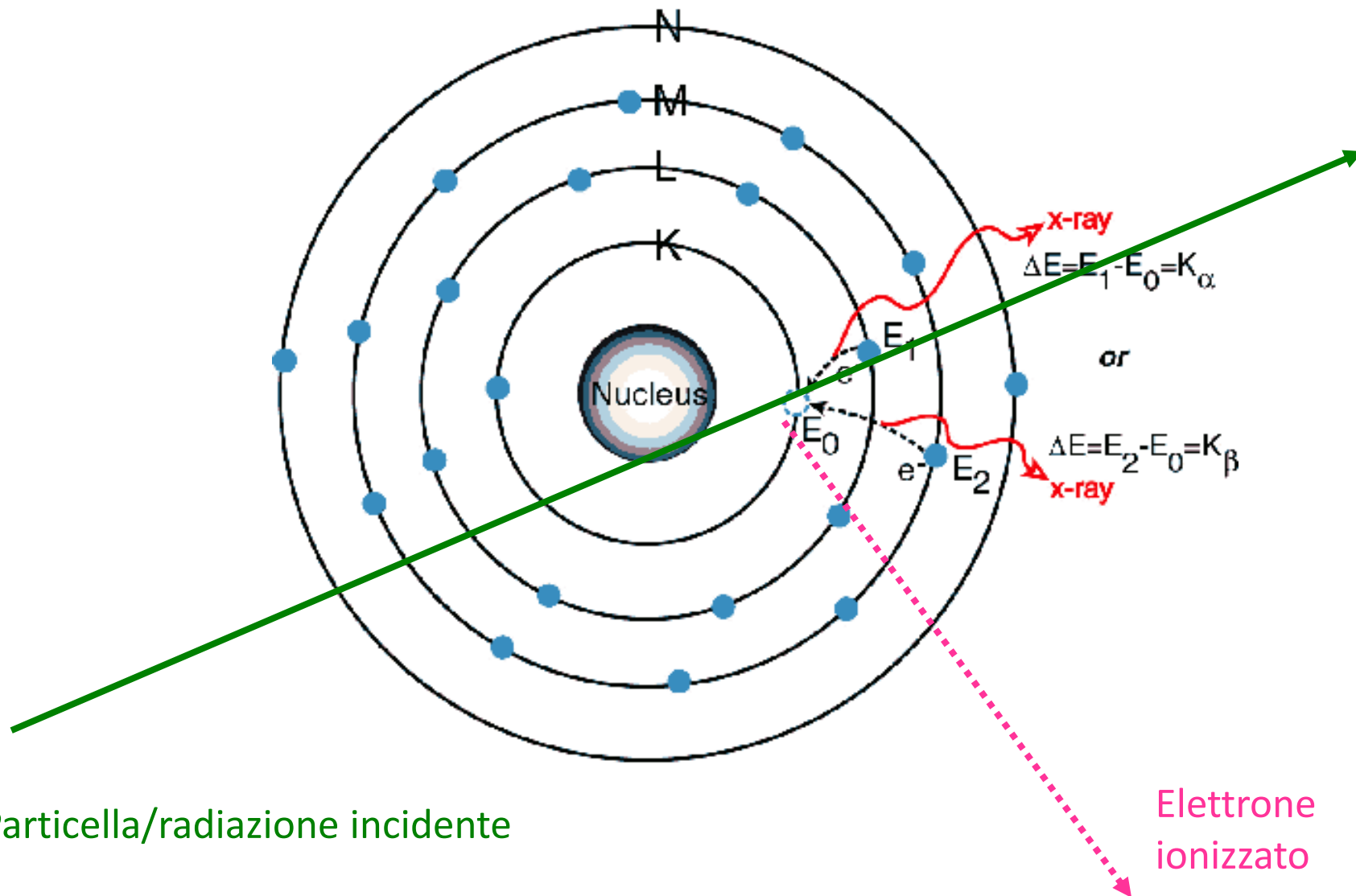
Ions: e.g. Na⁺,
K⁺, NH₄⁺, Ca⁺⁺,
Mg⁺⁺, Cl⁻, NO₃⁻,
SO₄⁼



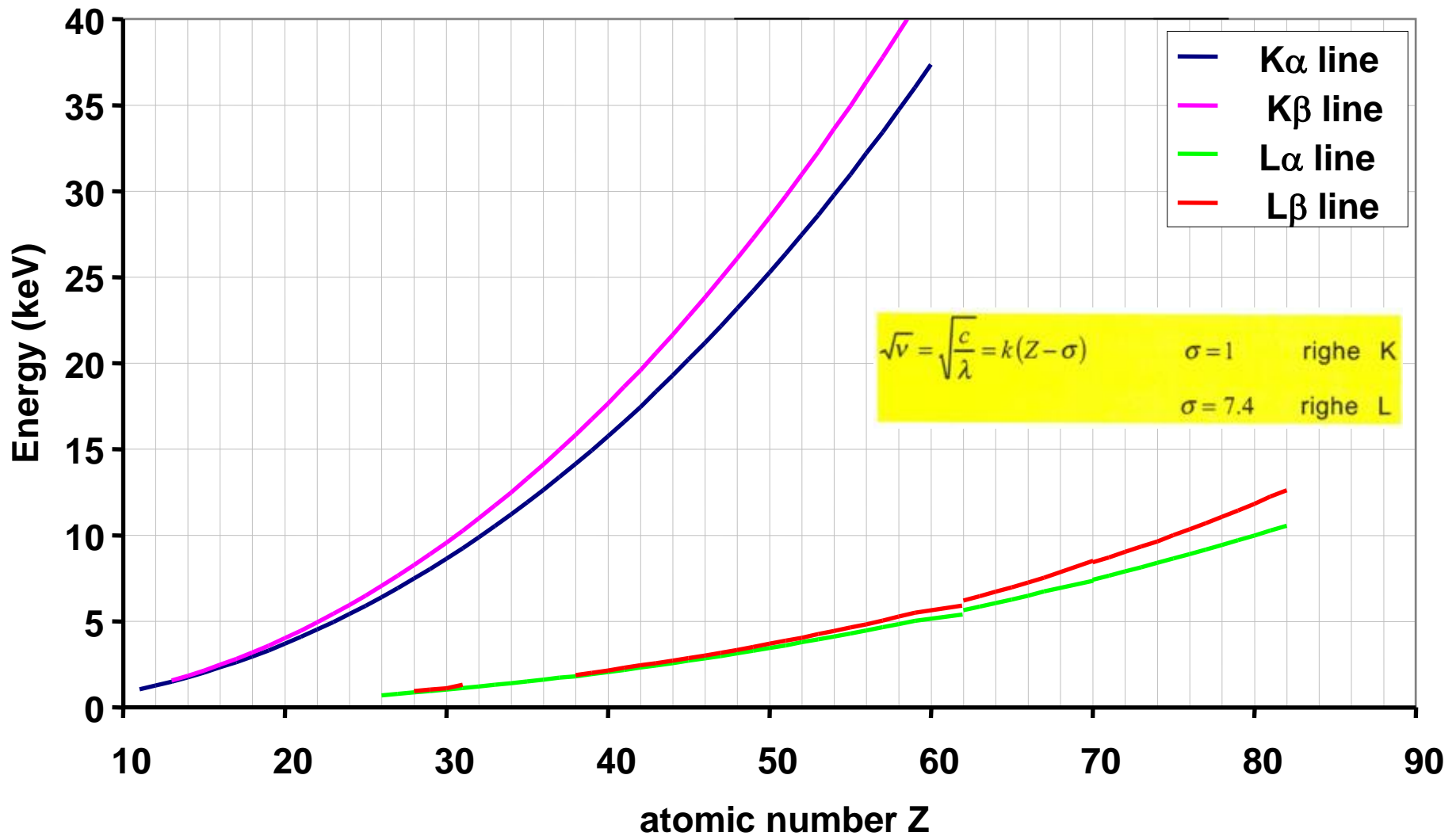
Carbonic fraction:
OC/EC



ANALISI IN FLUORESCENZA X



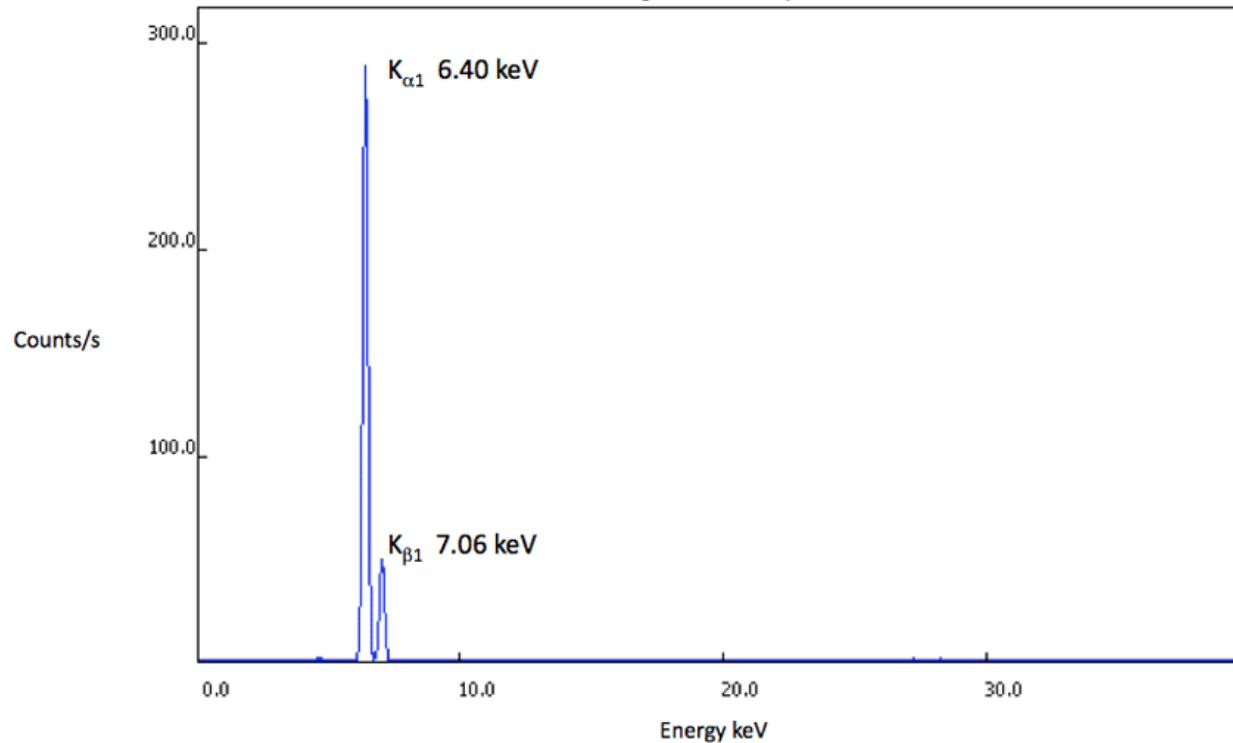
ENERGIA CARATTERISTICA DEI RAGGI X DI DISECCITAZIONE ATOMICA



SPETTRI X DI DISECCITAZIONE ATOMICA

XRF Spectrum Iron

XRF Spectrum for Pure (99.9+%) Iron



| Relative X-ray intensities | |
|----------------------------|-------|
| K_{α} | = 100 |
| K_{β} | = 20 |
| L_{α} | = 100 |
| L_{β} | = 70 |
| L_{γ} | = 10 |

XRF Spectrum of Pure Iron, taken with an Innov-X a-2000 X-Ray Fluorescence spectrometer with a Si-PiN detector (Hardware settings: Source: Ta; Voltage: 40 kV; Current: 24 μ A; Filter: 250 μ M Cu, Analytical Mode-FP algorithm, acquisition time 34s).

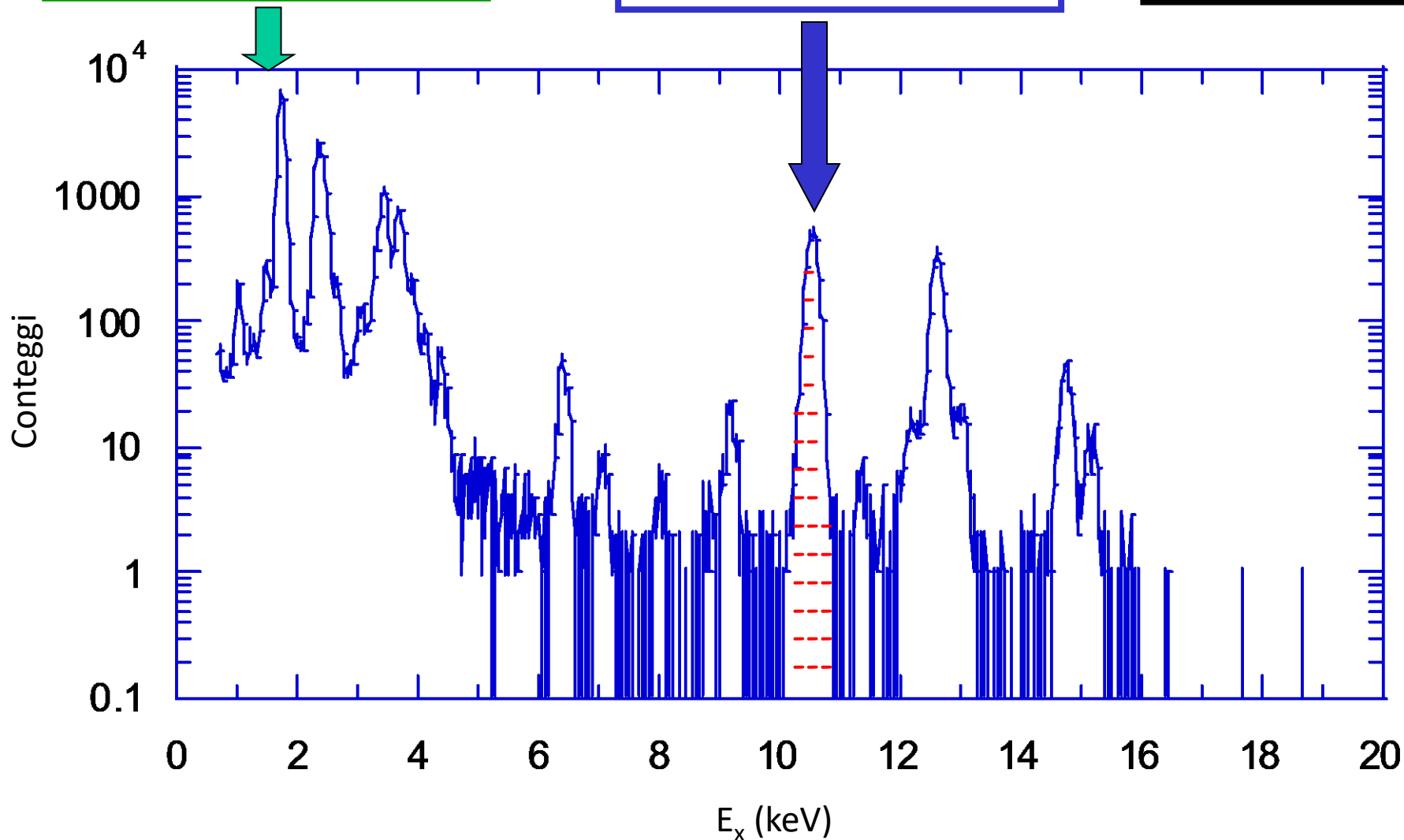
Raccolta completa di spettri tipici su: <https://www.xrfresearch.com/xrf-spectra/>

DECONVOLUZIONE DEGLI SPETTRI X

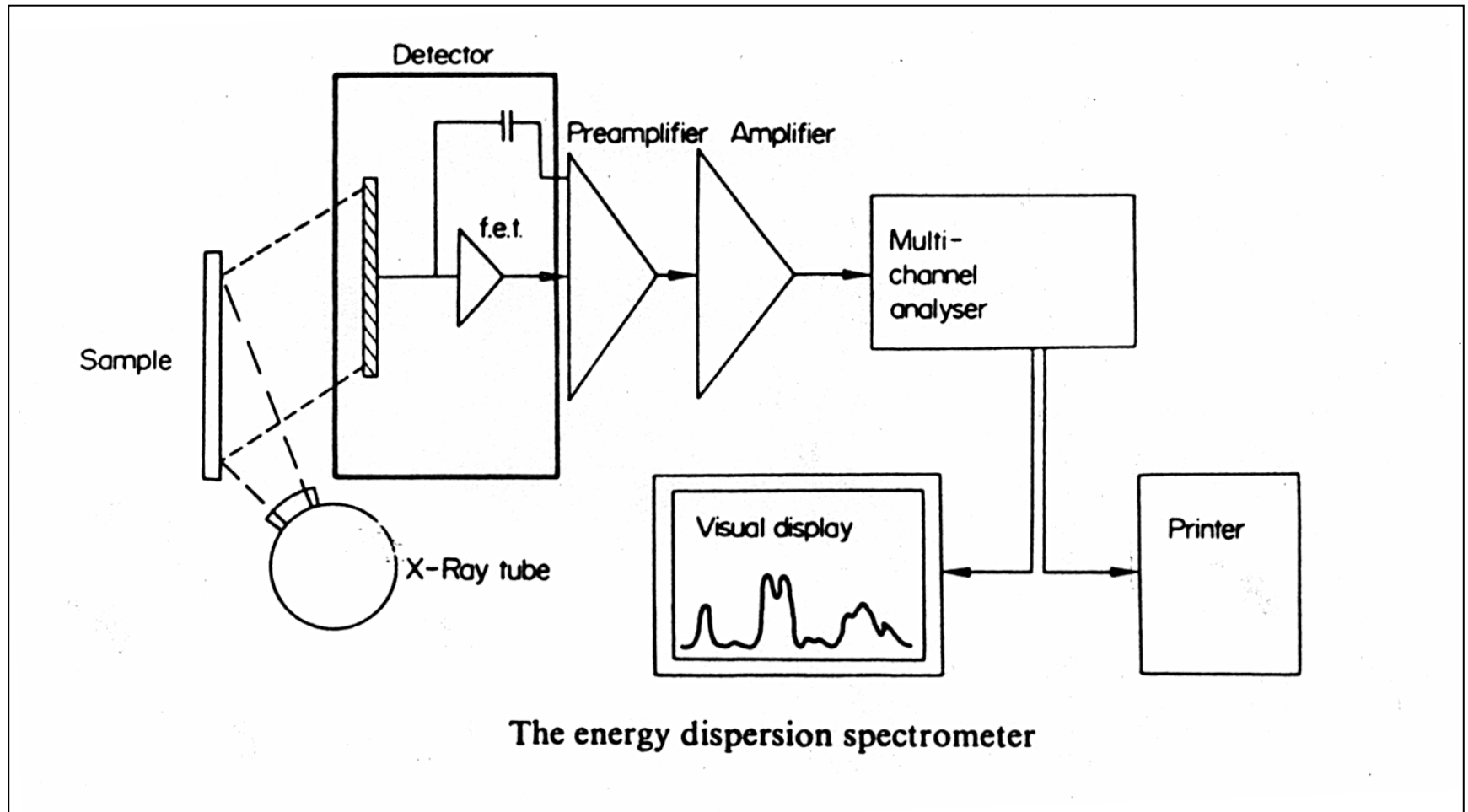
La posizione del picco
identifica l'elemento

L'area del picco dà
la concentrazione

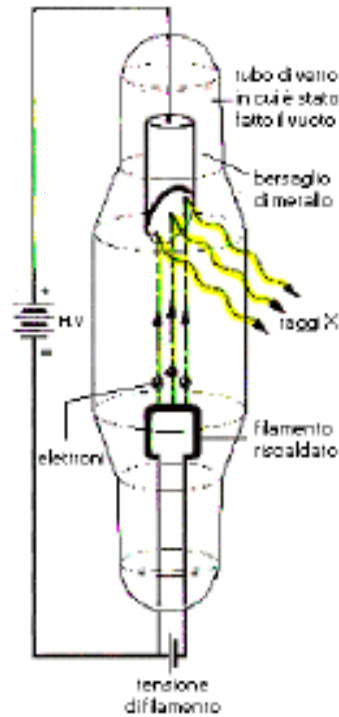
Data-base di σ
 dE/dx , μ , \det , ...



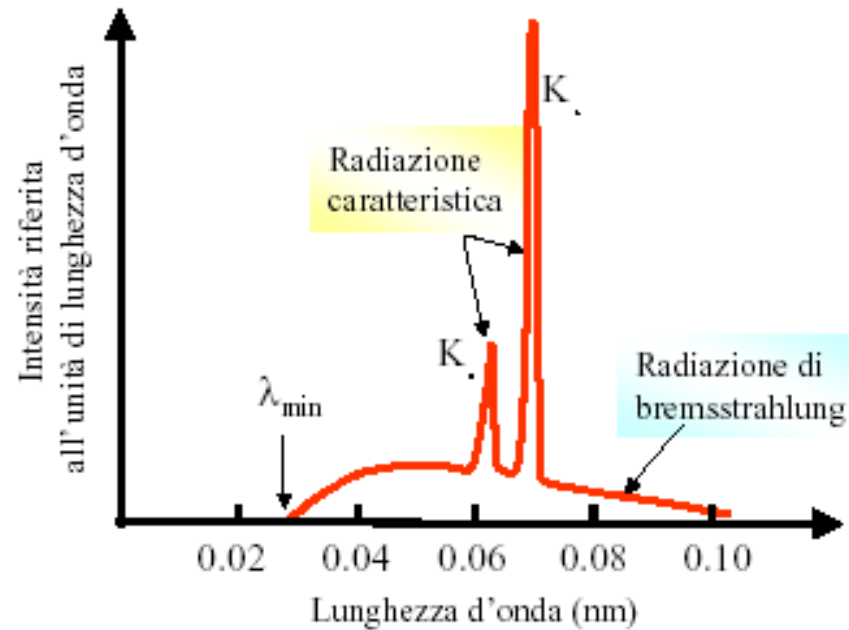
SCHEMA DI UN SISTEMA ED-XRF



PRODUZIONE DI RAGGI X – TUBO DI COOLIDGE



Tubo di raggi X



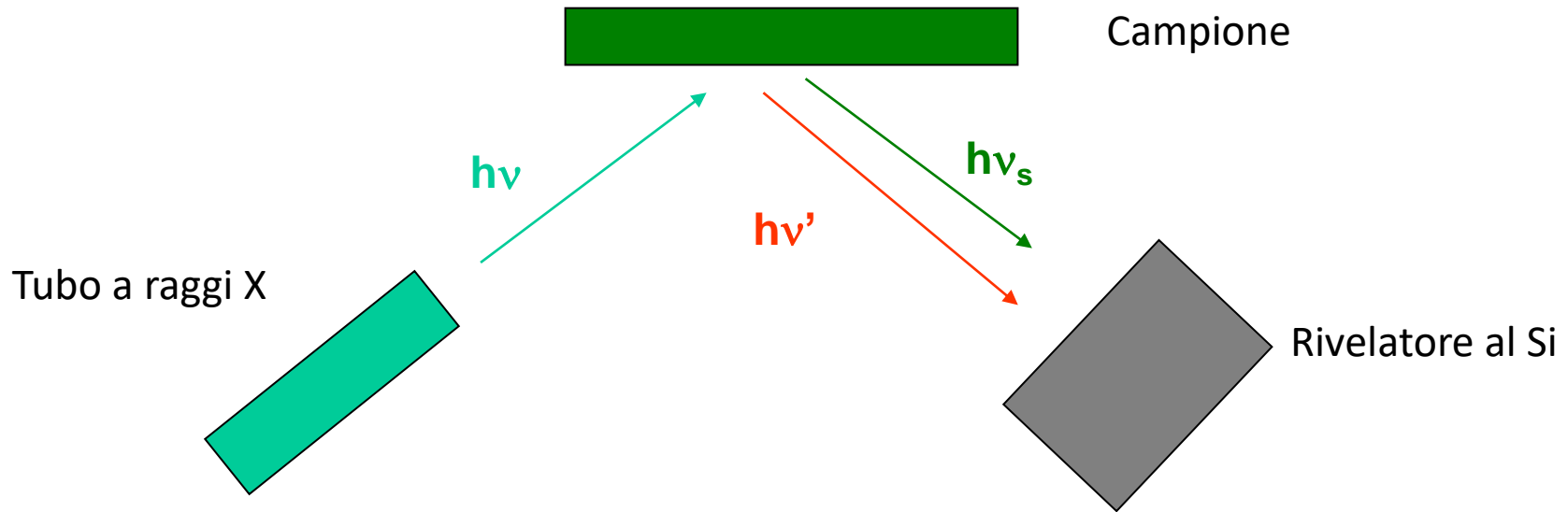
$$E_e = eV$$

$$E_e = \frac{hc}{\lambda_0}$$



$$\lambda_0 = \frac{hc}{eV} = \frac{12.39}{V}$$

SEGNALE E FONDO



Sia $h\nu'$ che $h\nu_s$ possono essere completamente assorbiti dal rivelatore o subire una diffusione Rayleigh o Compton producendo un segnale a spettro continuo → il contributo di $h\nu'$ forma il fondo che si sovrappone al segnale.

ANALISI ED-XRF QUANTITATIVA

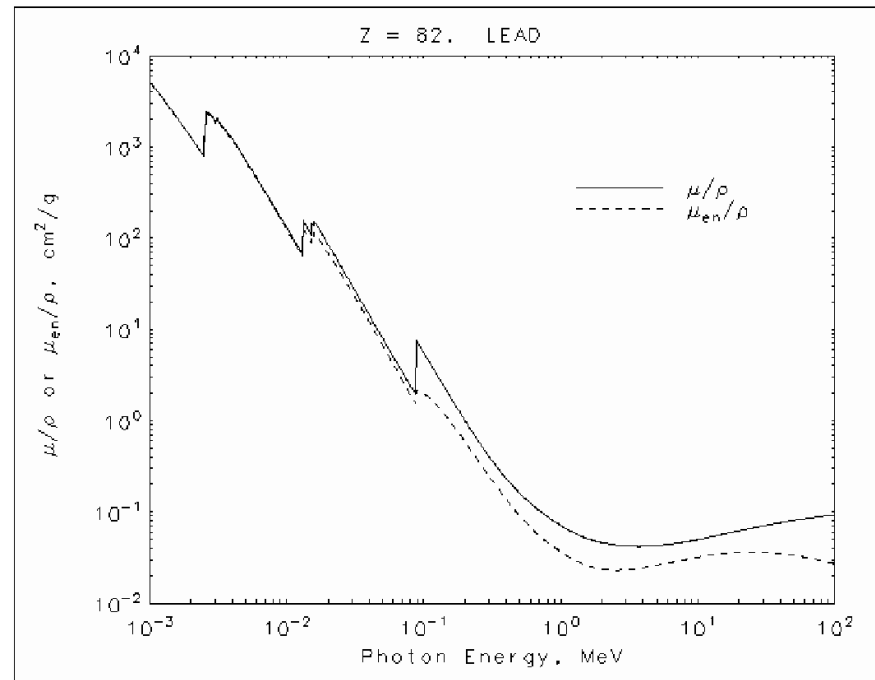
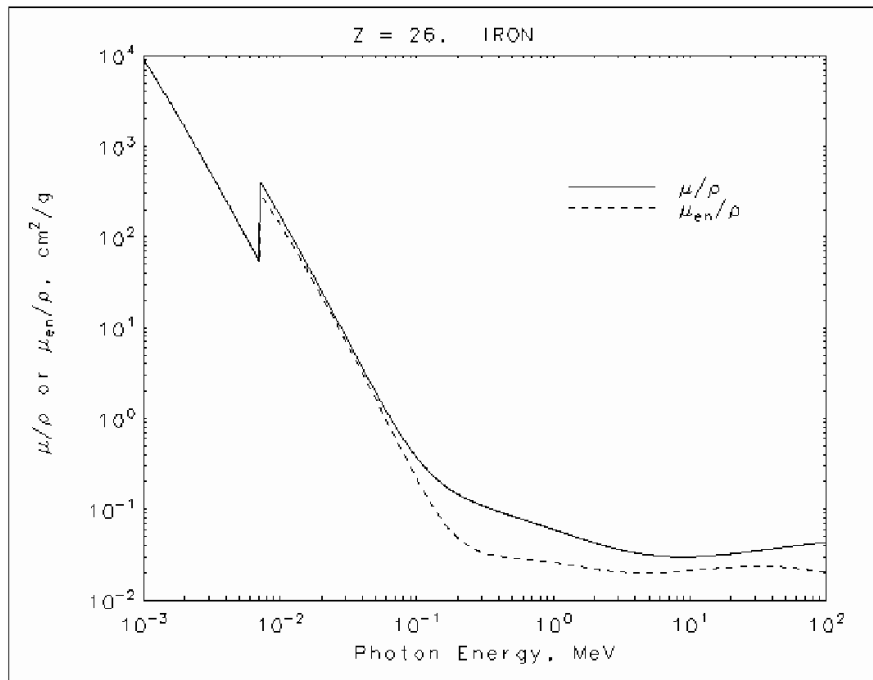
Quando un fascio di particelle/fotoni incide su un campione, che possiamo immaginare «sottile», il n. di X prodotto dagli atomi con numero atomico = Z (*Yield*), Y_Z , è dato da:

$$Y_Z = I_0 \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon(E_Z) \frac{N_0 \rho}{A} w_Z \frac{dx}{\cos \theta} \sigma_F(E_Z, E_0)$$

The diagram shows the equation $Y_Z = I_0 \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon(E_Z) \frac{N_0 \rho}{A} w_Z \frac{dx}{\cos \theta} \sigma_F(E_Z, E_0)$ enclosed in a light green rectangular box. Each term in the equation is circled in a different color, and arrows point from these circles to descriptive text below the equation:

- I_0 (red circle) points to "# X incidenti (hv)" (red text).
- $\frac{\Omega}{4\pi}$ (blue circle) points to "Fraz. angolo solido" (blue text).
- $\varepsilon(E_Z)$ (black circle) points to "Eff. rivelatore" (black text).
- $\frac{N_0 \rho}{A}$ (green circle) points to "# atomi cm⁻³ elemento Z" (green text).
- w_Z (black circle) points to "# atomi cm⁻³ elemento Z" (green text).
- $\frac{dx}{\cos \theta}$ (pink circle) points to "Spessore del campione" (pink text).
- $\sigma_F(E_Z, E_0)$ (brown circle) points to "Sez. d'urto di produzione di X con E_z (hv_s)" (brown text).

SEZIONE D'URTO PER ASSORBIMENTO FOTOELETTRICO



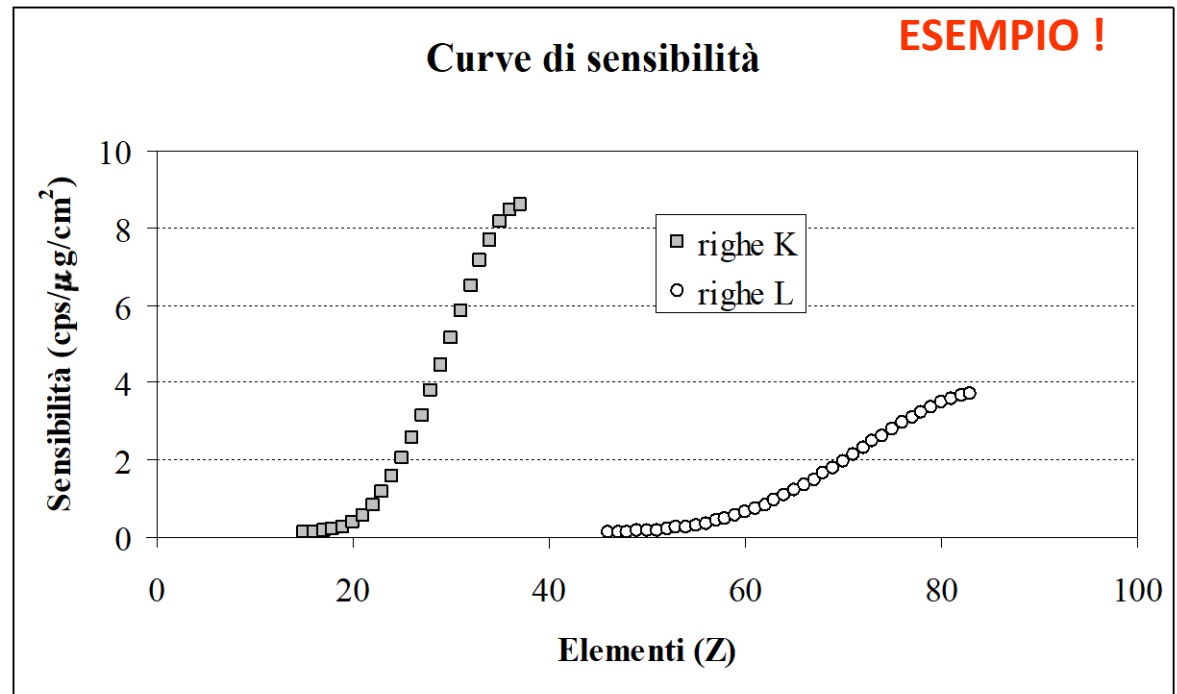
$$\mu = \Sigma = N(\sigma_{ph} + \sigma_c + \sigma_{pp}) = N_0 \rho / A (\sigma_{ph} + \sigma_c + \sigma_{pp})$$

(vedi database completo su pagina del corso FRI, idem per lista righe X)

ESECUZIONE DELLA MISURA

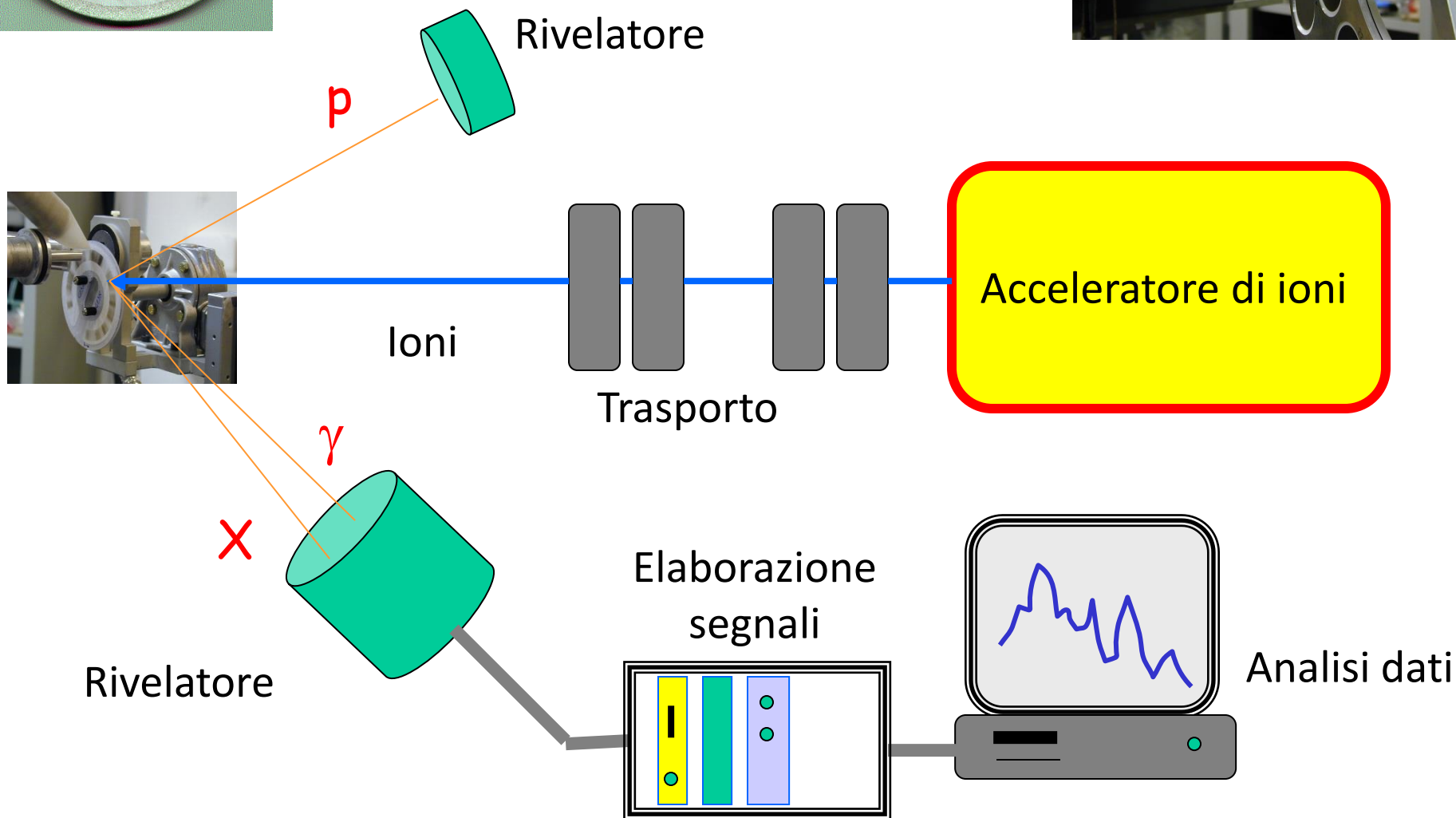
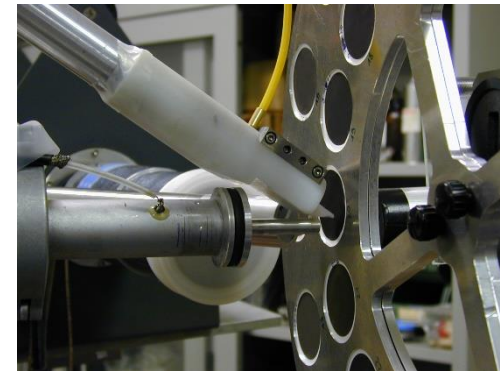
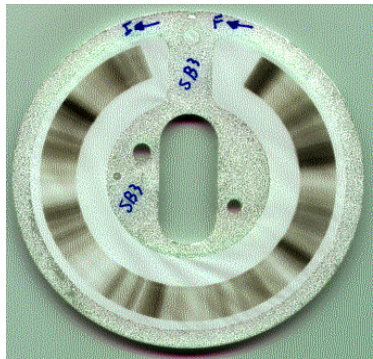
Per ogni tipo di campione occorre individuare le condizioni (HV del tubo X) che producono il miglior rapporto S/B. Nei sistemi ED-XRF normalmente il rivelatore è unico e se si vuole misurare nel modo più completo possibile la composizione di un campione la misura viene ripetuta in diverse condizioni per ottimizzare la risposta per gruppi di elementi (leggeri, medie pesanti).

Se il campione può essere considerato sottile l'analisi quantitativa si esegue ottenendo curve di sensibilità per ciascun elemento con campioni di composizione nota (standard) irraggiati nelle stesse condizioni.



$$S_i \left(\frac{\text{conteggi}}{\text{tempo} \cdot \frac{\mu\text{g}}{\text{cm}^2}} \right) = \frac{\text{Area picco elemento "i"}}{\text{tempo} \cdot \text{concentrazione elemento "i" nello standard}}$$

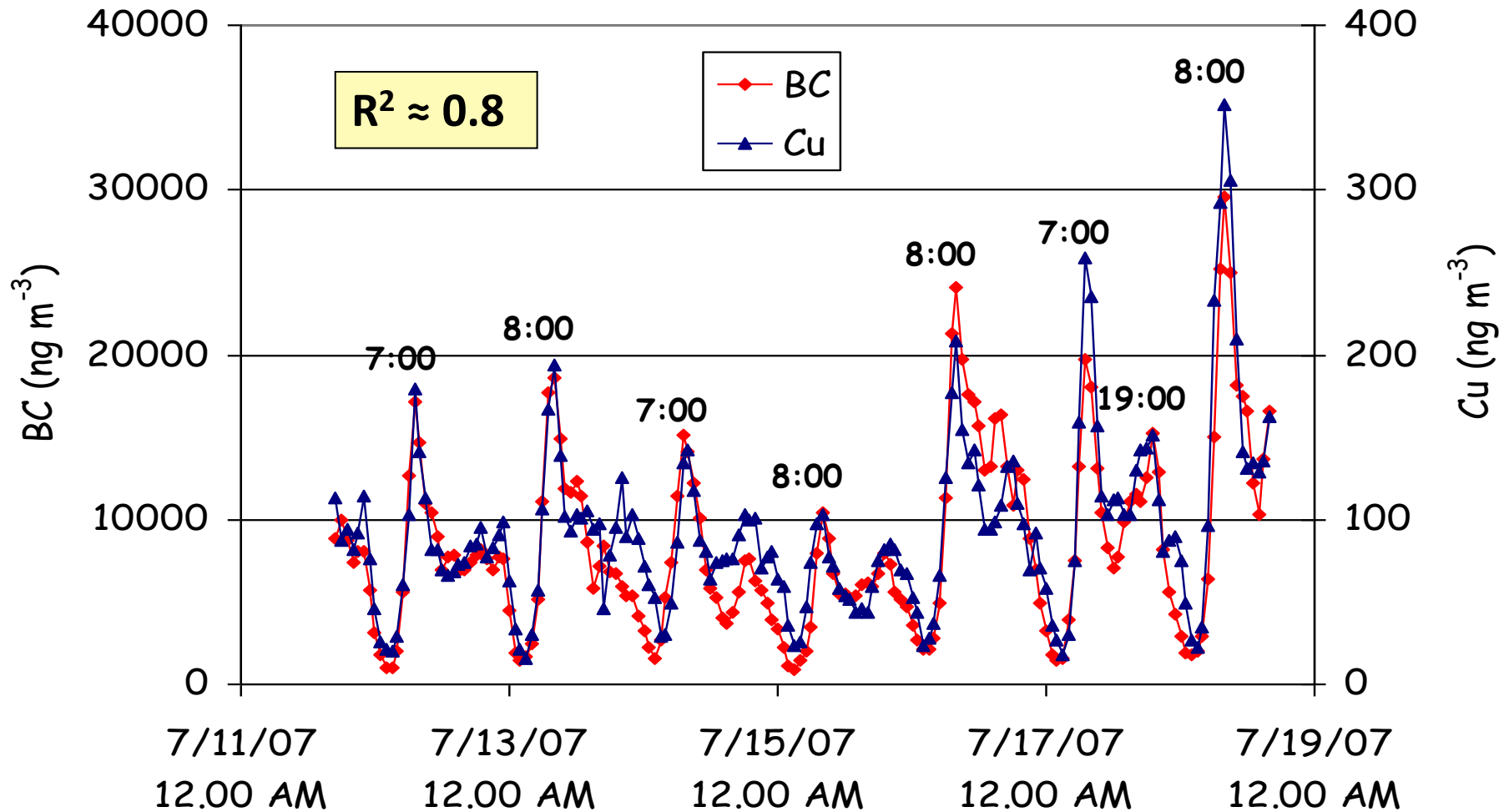
SET-UP PER ANALISI IBA

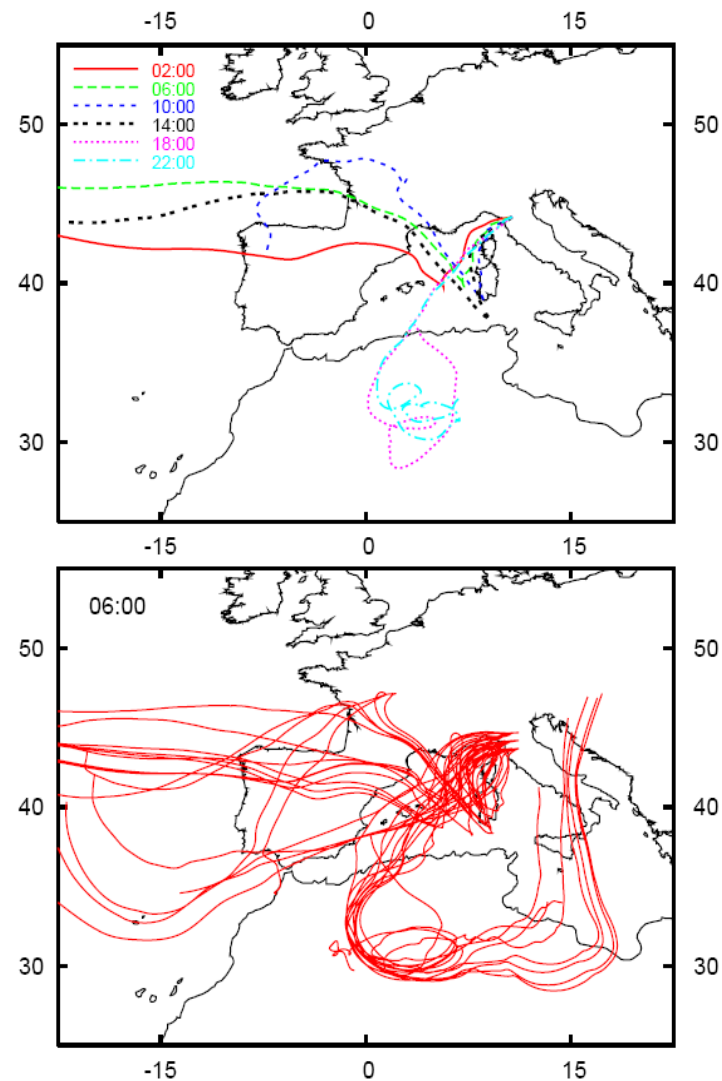
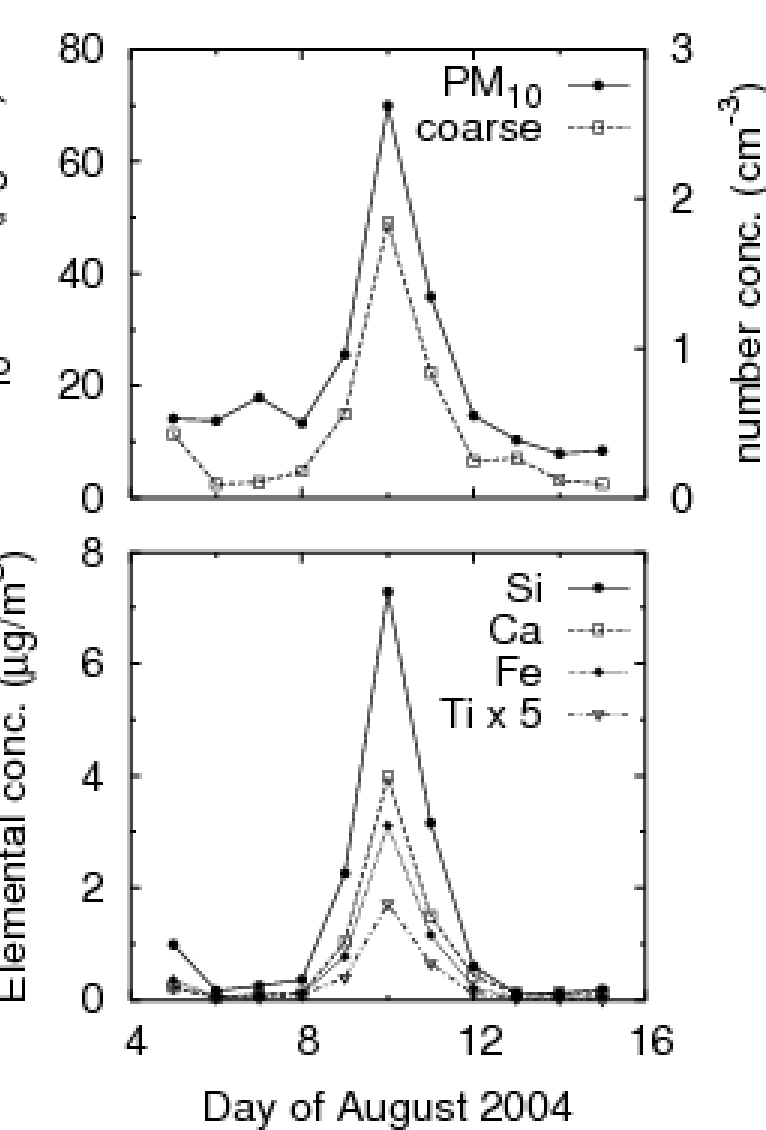


TRACCIANTI DEL TRAFFICO VEICOLARE: BC E Cu

$$\frac{[BC]}{[Cu]} \approx 100$$

Genova, via Buozzi Luglio 2007





Monte Cimone

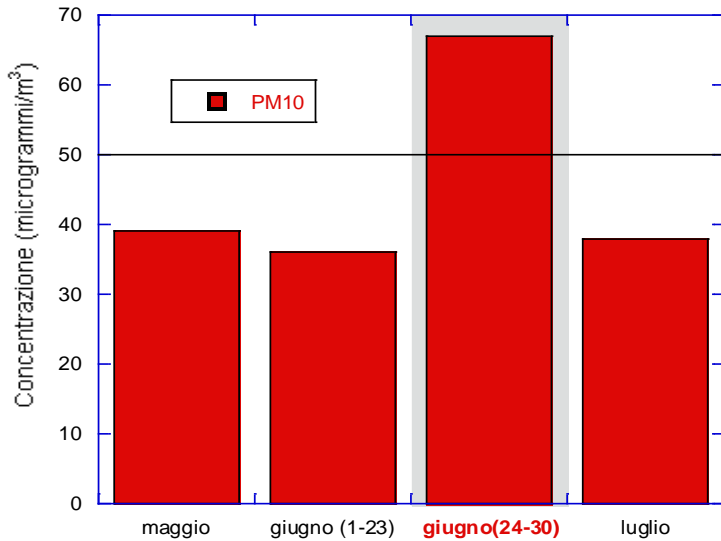
2165 m a.s.l.

HYSPLIT back trajectories

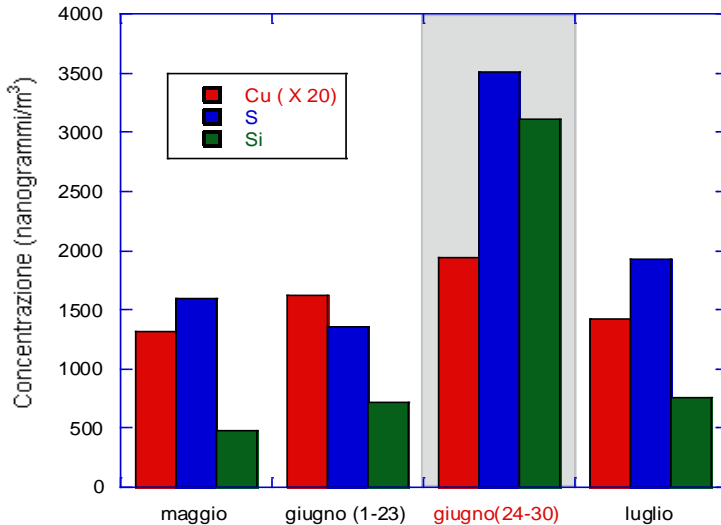


GENOVA: GIUGNO 2006

Corso Gastaldi 2006



Corso Gastaldi 2006

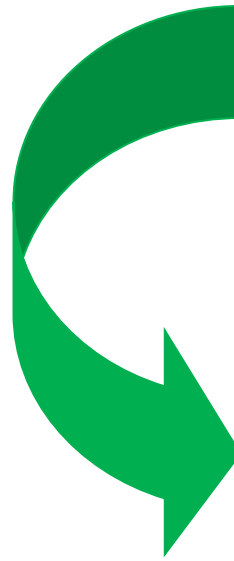


data

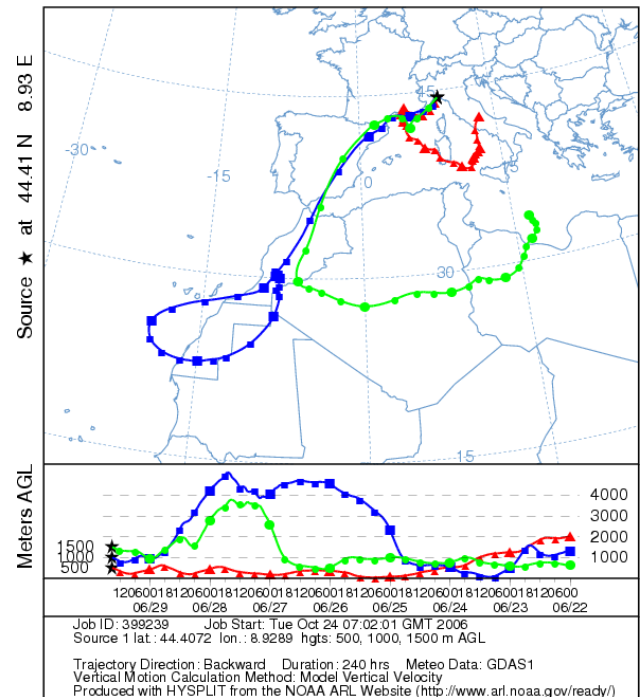
Una settimana particolare....

Alta T e P → formazione e ristagno
particolato secondario (S)

Trasporto di sabbia dal Sahara (~ 15 $\mu\text{g m}^{-3}$ a
fine giugno contro una media di ~ 3 $\mu\text{g m}^{-3}$
subito prima e dopo)



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 15 UTC 29 Jun 05
GDAS Meteorological Data



PM CARBONIOSO

Le analisi in fluorescenza X non riescono a rilevare gli elementi con $Z < 11$ (essenzialmente per bassissima efficienza dei rivelatori). Si perde quindi l'informazione sulla concentrazione di elementi estremamente importanti tra cui N e, soprattutto, C.

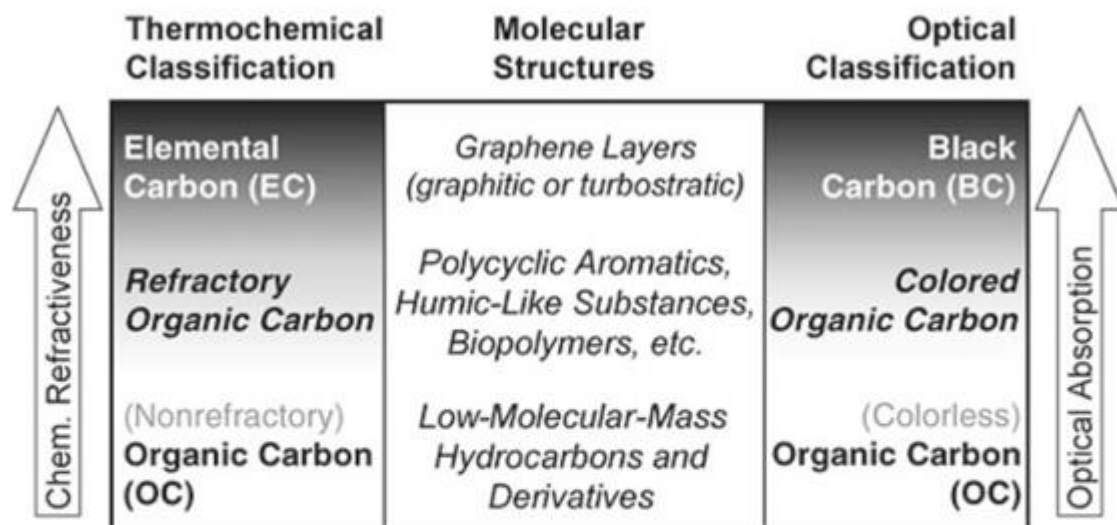
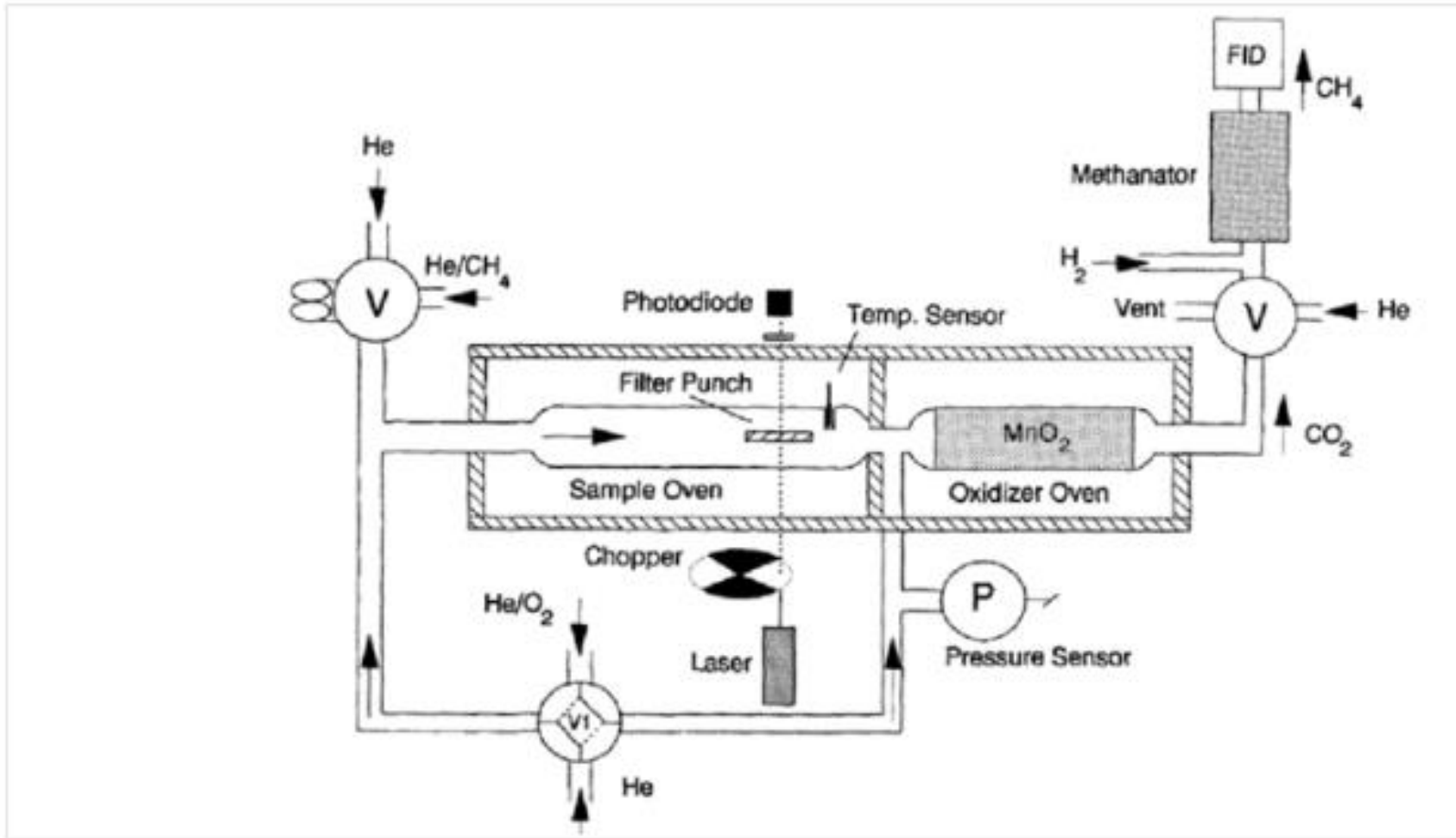


Fig. 13 Optical and thermo-chemical classification and molecular structures of black carbon (BC), elemental carbon (EC), and organic carbon (OC = TC - BC or TC - EC). Depending on the method of analysis, different amounts of carbon from refractory and colored organic compounds are included in OC and BC or EC. Extracted from [133]

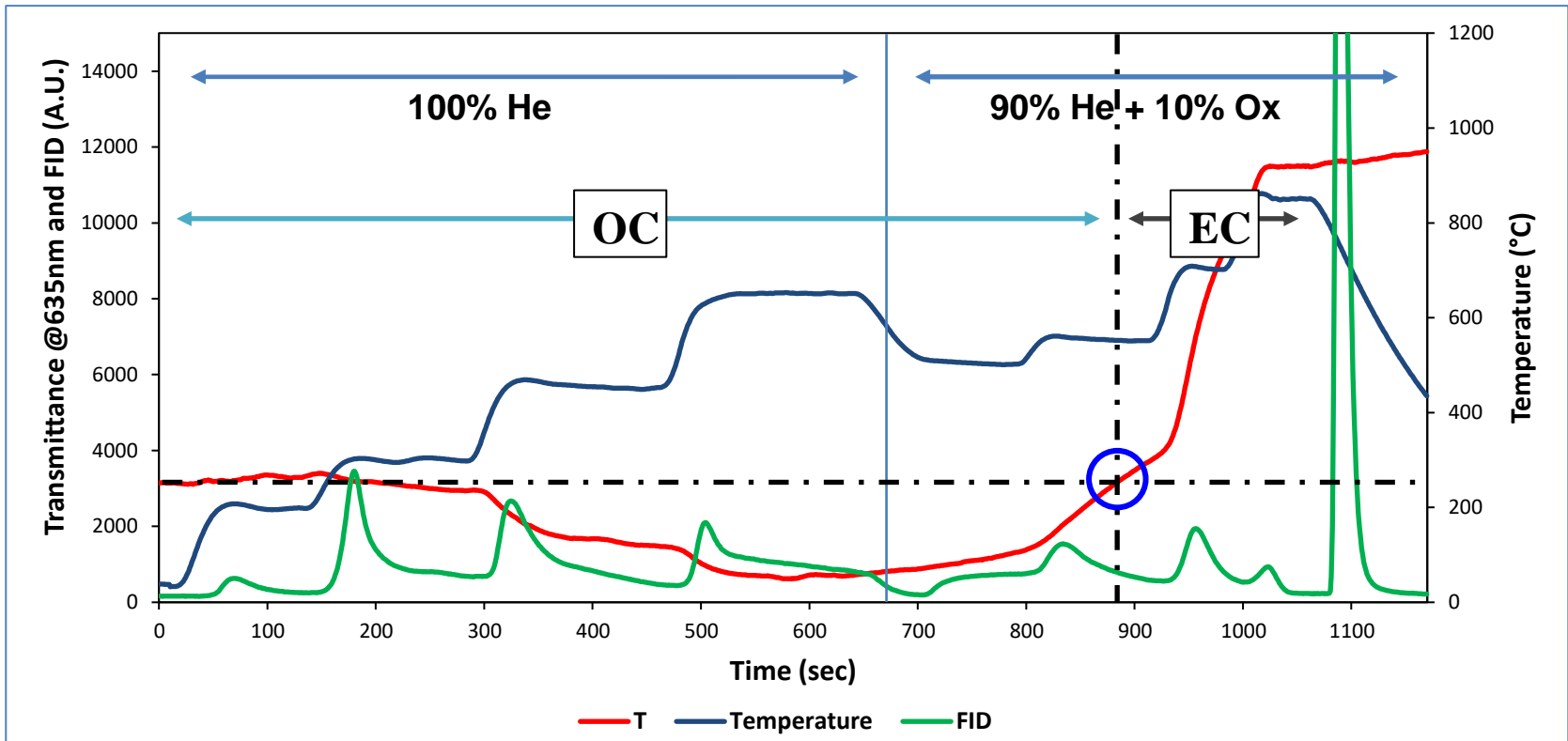
OC/EC: STRUMENTAZIONE PER ANALISI TERMO-OTTICA



Schematic of thermal-optical instrumentation (Birch & Cary, 1996).

OC/EC THERMO-OPTICAL (@ 635 NM) ANALYSIS

Protocol: EUSAAR2

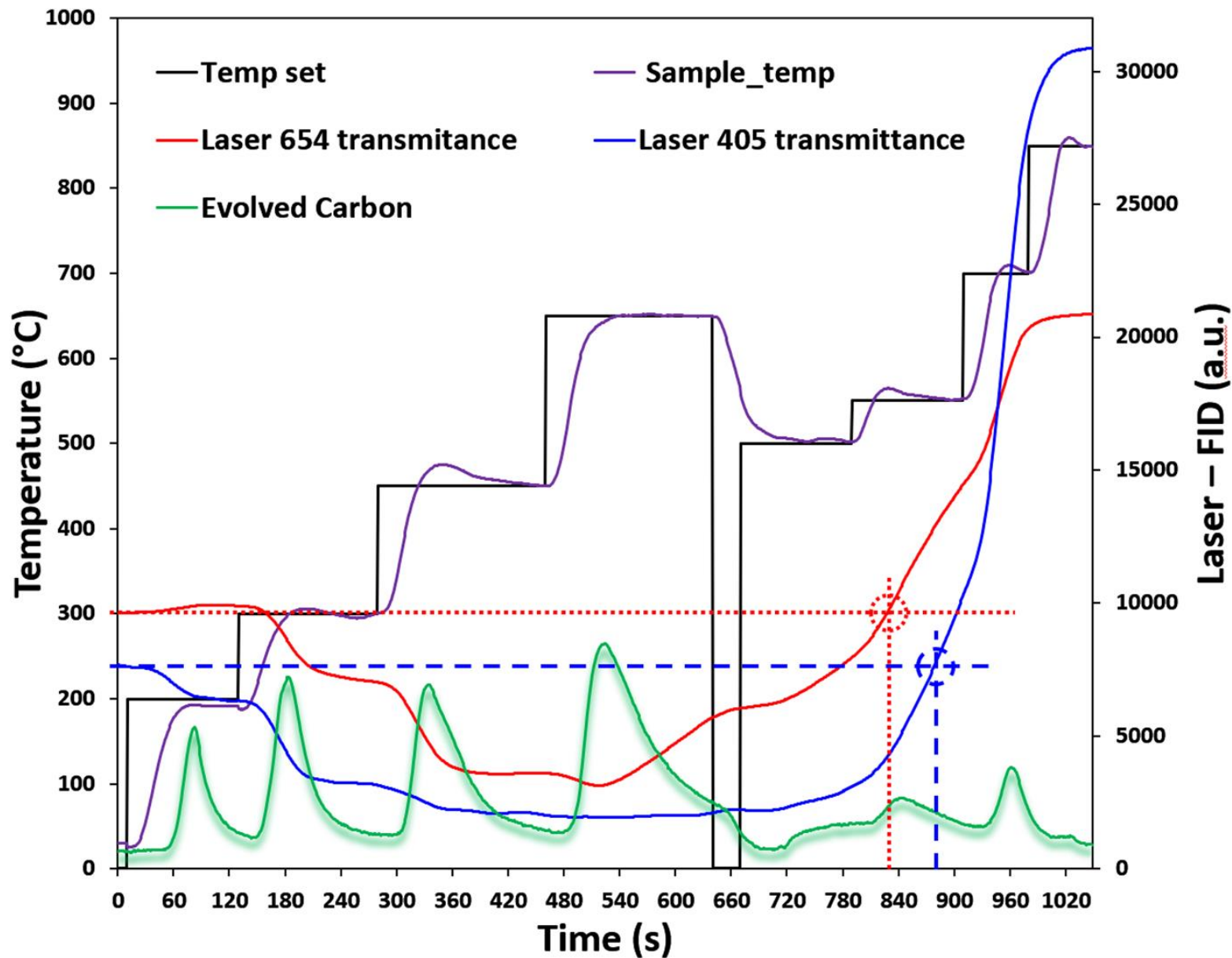


Main issues: during the first part of the analysis part of the OC transforms in EC (pyrolysis, often driven by oxidation grade and/or catalysts)

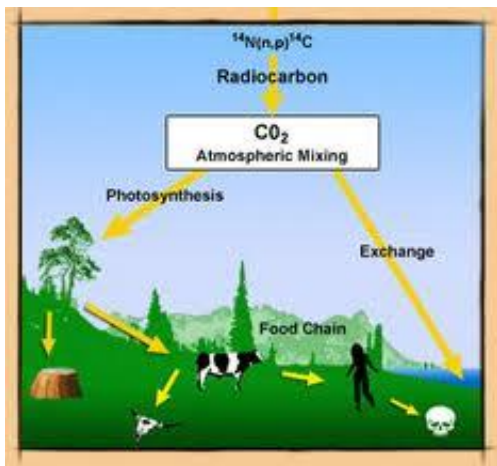
The **split point** is operationally set at the instant in which the transmittance is back to its starting value

Protocol Dependent: differences in quantification of EC up to a factor 2.

OC/EC: DIPENDENZA DELL'ANALISI TERMO-OTTICA DA λ



¹⁴C AS A TOOL FOR FOSSIL AND NON FOSSIL SOURCE SEPARATION



$$\tau_{1/2}({}^{14}\text{C}) = 5730 \pm 40 \text{ y}$$

Fossil fuel: ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C} \sim 0$



¹⁴C analysis on TC

Modern material:
 ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C} \sim 1.2 \cdot 10^{-12}$

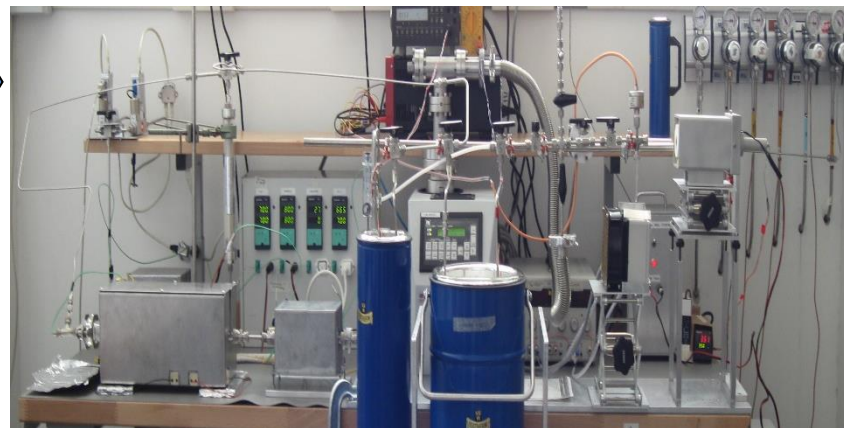
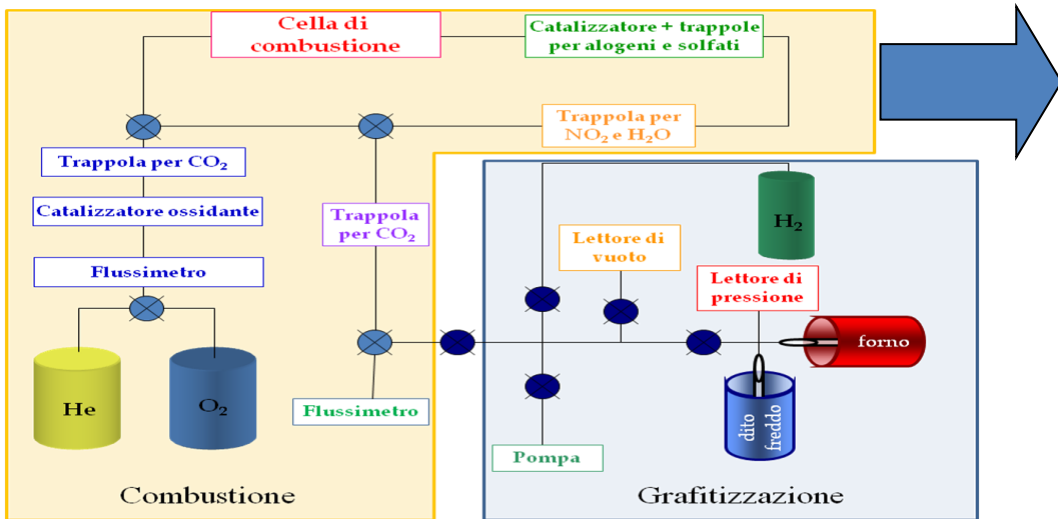


Anthropogenic



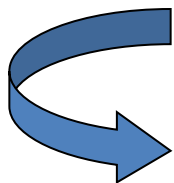
Natural

LA MISURA DEL ^{14}C NEI CAMPIONI DI AEROSOL ATMOSFERICO



Linea preparazione campioni → per AMS servono pasticche di grafite ottenute da CO_2 evoluta termicamente da campioni di particolato raccolto su filtro

*Spettrometria di massa con acceleratore
(AMS)*



$$f_m = \frac{{}^{14}\text{C} / {}^{12}\text{C}_{\text{camp}}}{{}^{14}\text{C} / {}^{12}\text{C}_{\text{rif}}}$$

*L'analisi può essere eseguita separatamente per
OC ed EC separati tramite analisi termo-ottica
(Szidat et al., JGR, D07206, 2006)*



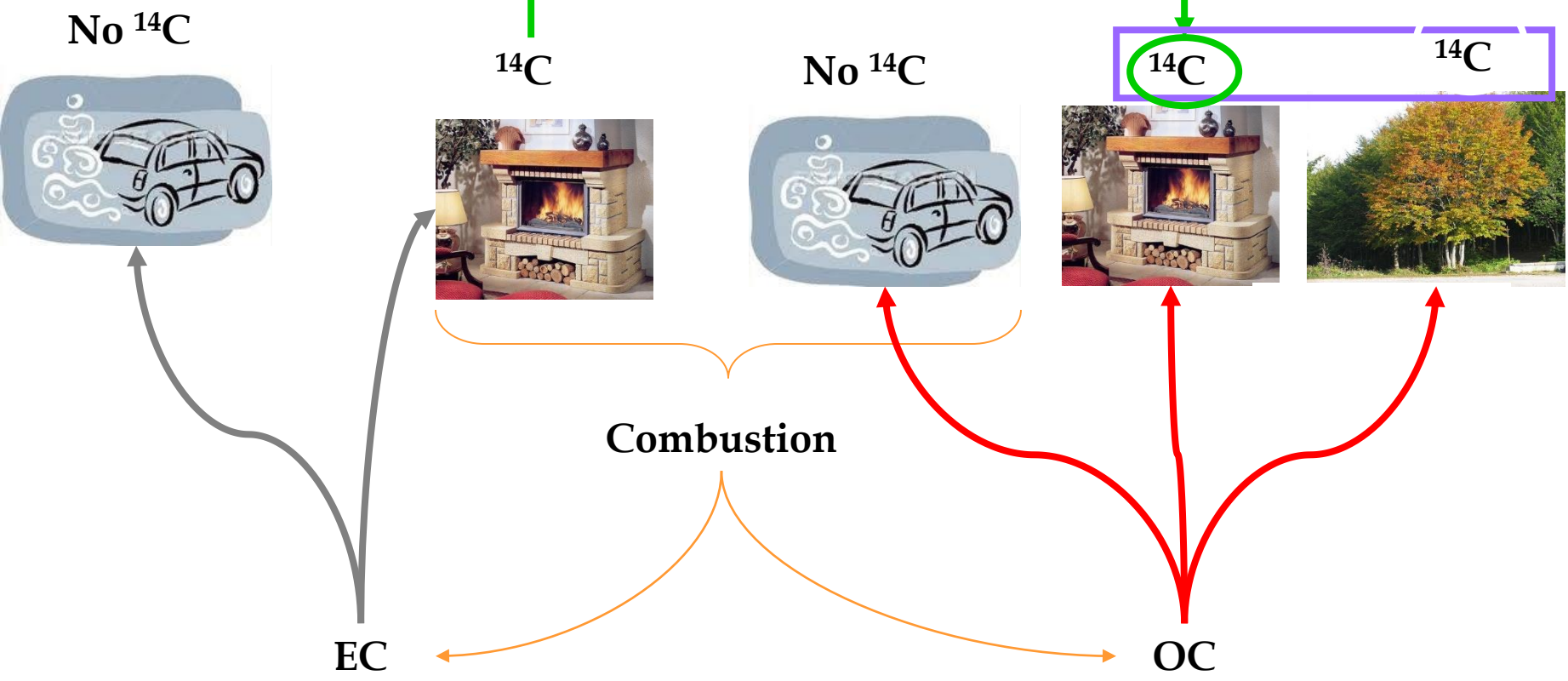
Sensibilità AMS migliore di $1/10^{15}$

EC AND OC FRACTIONS TO DISTINGUISH ANTHRO VS NATURAL SOURCES

ANTHROPOGENIC

NATURAL

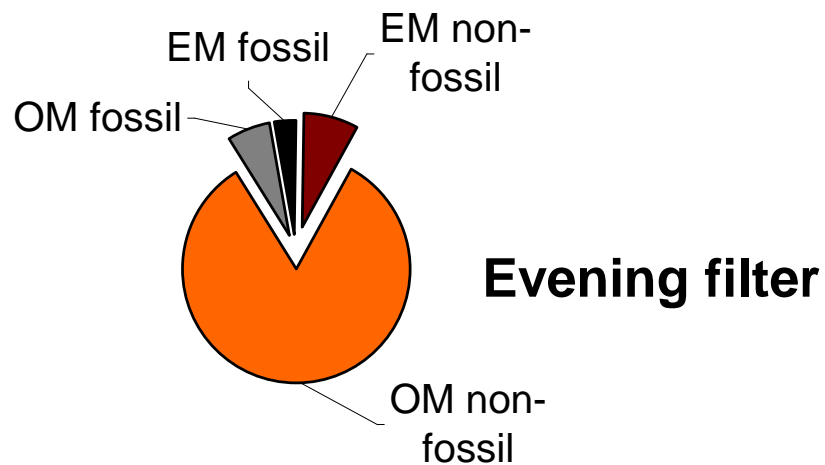
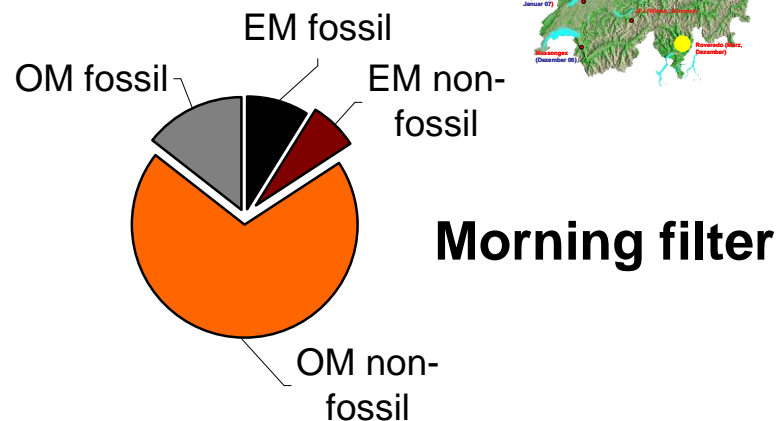
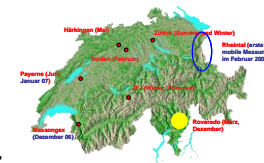
$$(EC/OC)_{ER, bb}$$



Szidat et al., 2004

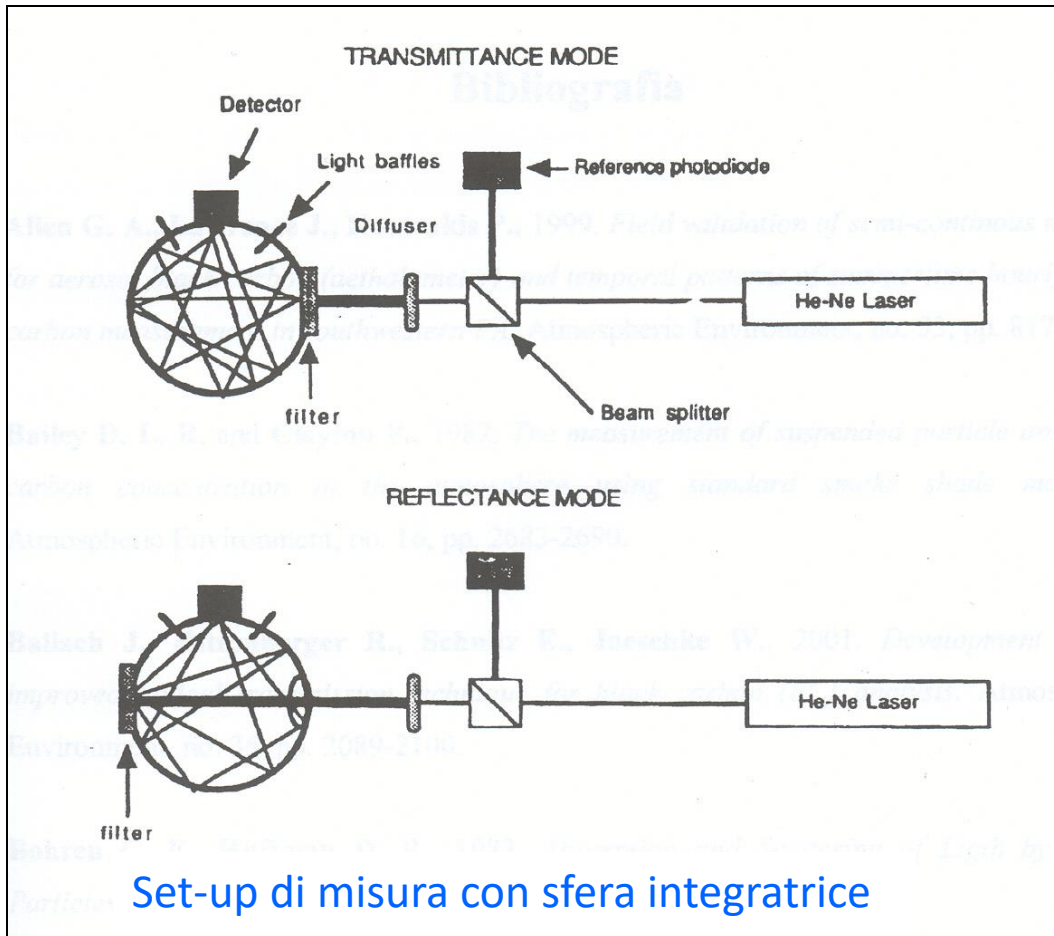
FOSSIL AND NON-FOSSIL CARBON IN THE PARTICULATE MATTER IN ROVEREDO WINTER

PSI - Zurigo

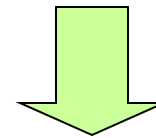


ANALISI OTTICHE

L'assorbimento della luce da parte del PM è dovuto quasi esclusivamente al carbonio elementale (BC o EC), quindi si possono costruire strumenti che misurano la concentrazione di BC:



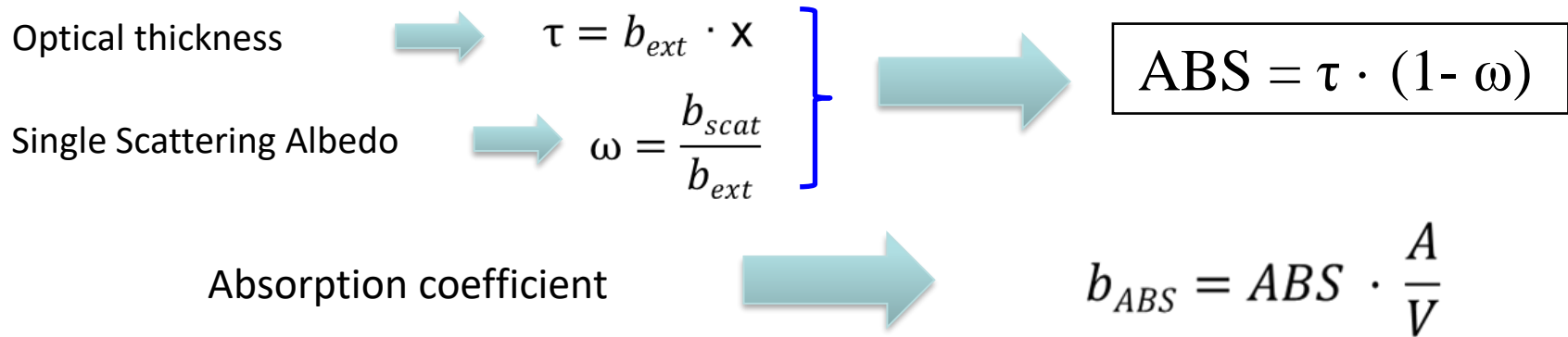
$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma_a N x} \Rightarrow \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = k M_{BC}$$



Combinando misure in trasmissione e riflessione (o col campione al centro della sfera) si isola il contributo dell'assorbimento: $I_a = I_0 - I_{sf} - I_{sb}$

MEASUREMENT OF BC CONCENTRATION ON FILTERS

The PM absorption coefficient is obtained by the radiative transfer model developed by Hänel (1987) in which are considered the effects of multiple scattering. The solution of the model provides the two parameters needed to calculate the absorbance ABS:



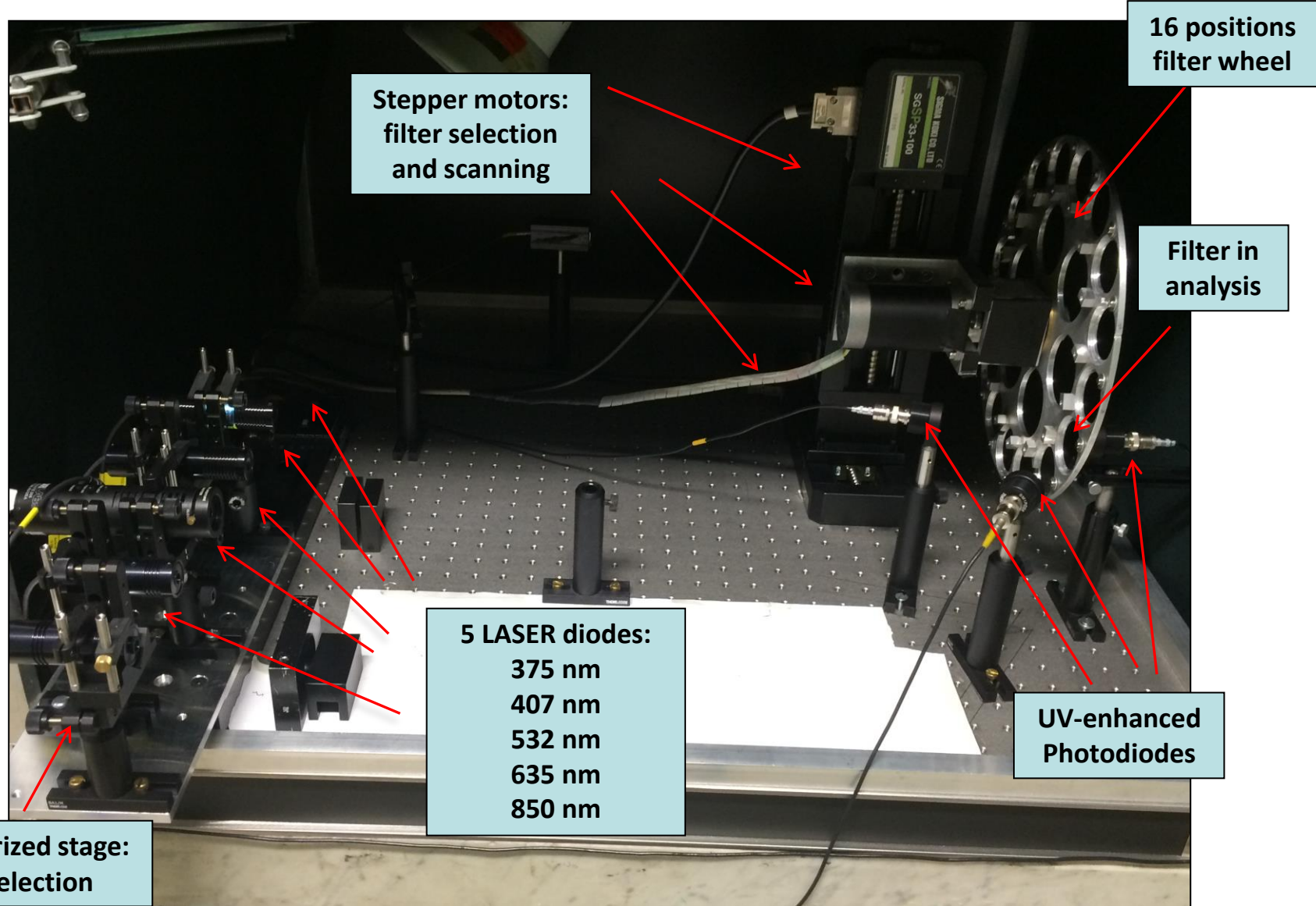
The conversion of light absorption to BC requires the knowledge of the absorption cross section: for ambient aerosol the literature reports σ_{ABS} values in the range 2 - 25 m²g⁻¹ (Bond and Bergstrom, 2006).

$$C_{BC} \left(\frac{\mu g}{m^3} \right) = \frac{b_{abs} (Mm^{-1})}{\sigma_{abs} (m^2 g^{-1})}$$

σ_{ABS} is often determined experimentally in situ as it depends on the type of aerosol, the ageing, and the size of BC particles.

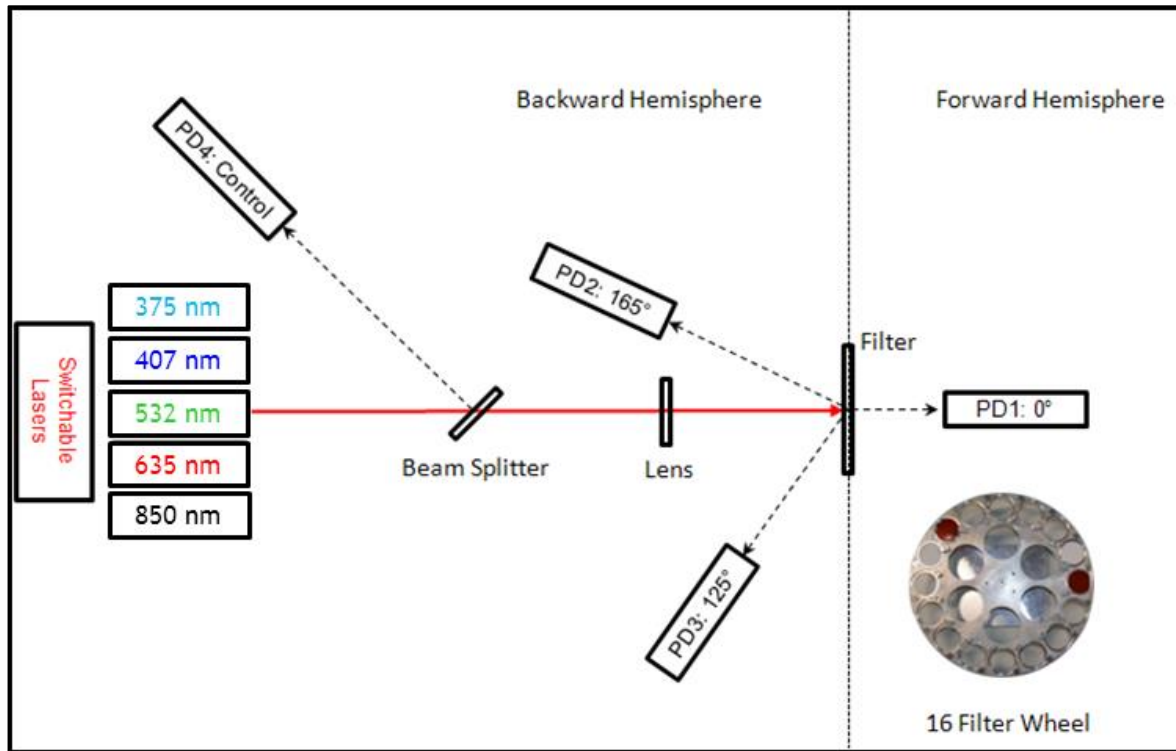
MWAA: MULTI WAVELENGTH ABSORBANCE ANALYZER

(D. Massabò et al., JAS:60:34-46, 2013 & Atmos Env. 108, 1-12, 2015)



MWAA LAYOUT

MWAA is based on the idea by *Petzold & Schölinner, 2004* (i.e. the Multi Angle Absorption Photometer - MAAP)



Particles collected on a filter are irradiated by a laser light. The light transmitted and scattered in the forward and backward hemispheres (up to 170°) is measured by three diode detectors placed at fixed angles.

By measuring the transmitted light at 3 angles (one in transmission and two in reflection) and using analytical functions to fit the data, it is possible to reconstruct the angular distribution of light diffused in the two hemispheres hence the total scattered light.

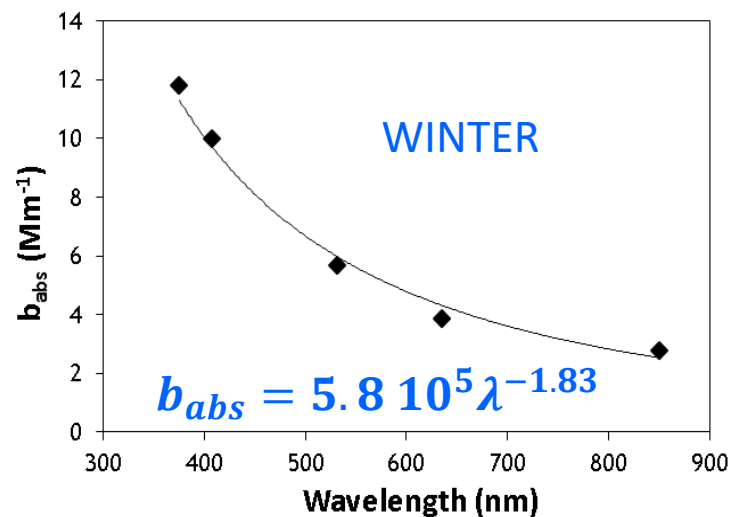
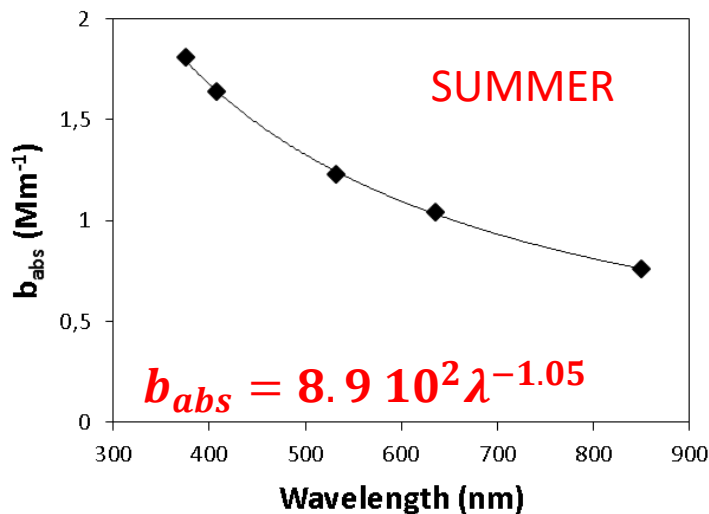
SPECTRAL DEPENDENCE OF THE ABSORPTION COEFFICIENT

The spectral dependence of the aerosol absorption coefficient (b_{abs}) is generally described by the power-law relationship:

$$b_{abs} \propto \lambda^{-AAE}$$

Where AAE is the Angstrom Absorption exponent

Rural site at 1000 m a.s.l.



The AAE value depends on PM chemical composition and particle size and morphology

AAE can be exploited as a parameter to identify the aerosol origin.

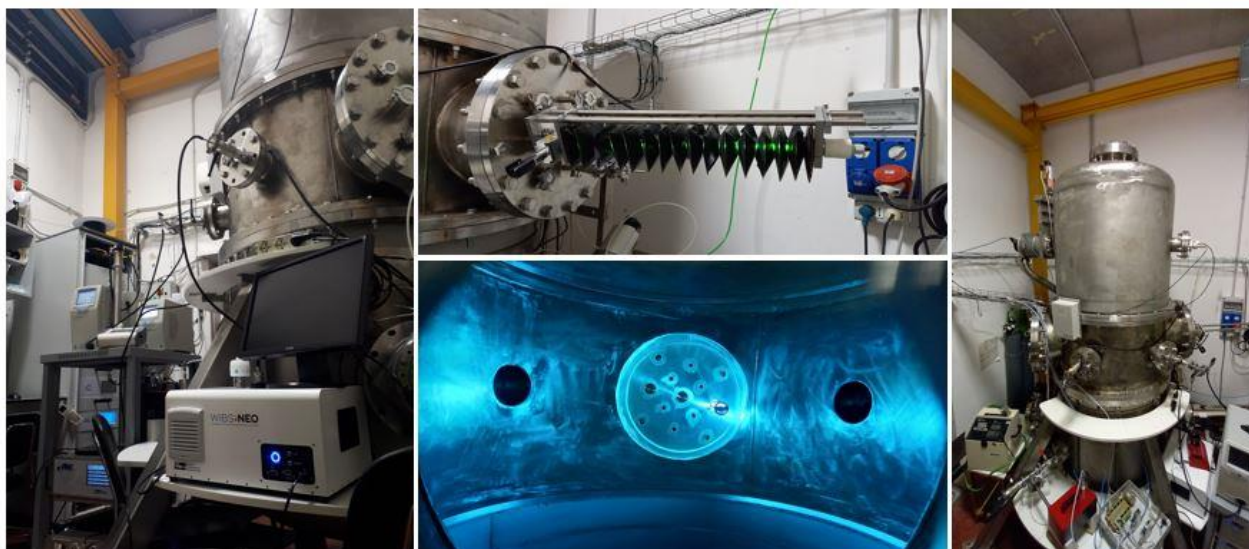


Carbonaceous aerosol sources apportionment

CAMERA DI SIMULAZIONE ATMOSFERICA

Le camere di simulazione atmosferica sono strutture in cui condizioni atmosferiche realistiche possono essere prodotte e controllate per studiare processi di varia natura (e.g. **Interazione batteri – inquinanti**, **Proprietà ottiche degli aerosol**)

ChAMBRé (Chamber for Aerosol Modeling and Bio-aerosol Research) ha volume circa 2.2 m^3 ed è un nodo della rete europea ACTRIS (<https://www.actris.eu/>); nel mondo la più grande infrastruttura di ricerca distribuita dedicata allo studio dei fenomeni atmosferici.



PM LIFE-TIME NELLA CAMERA DI SIMULAZIONE ATMOSFERICA

D. Massabò et al.: A new simulation chamber for bio-aerosol research

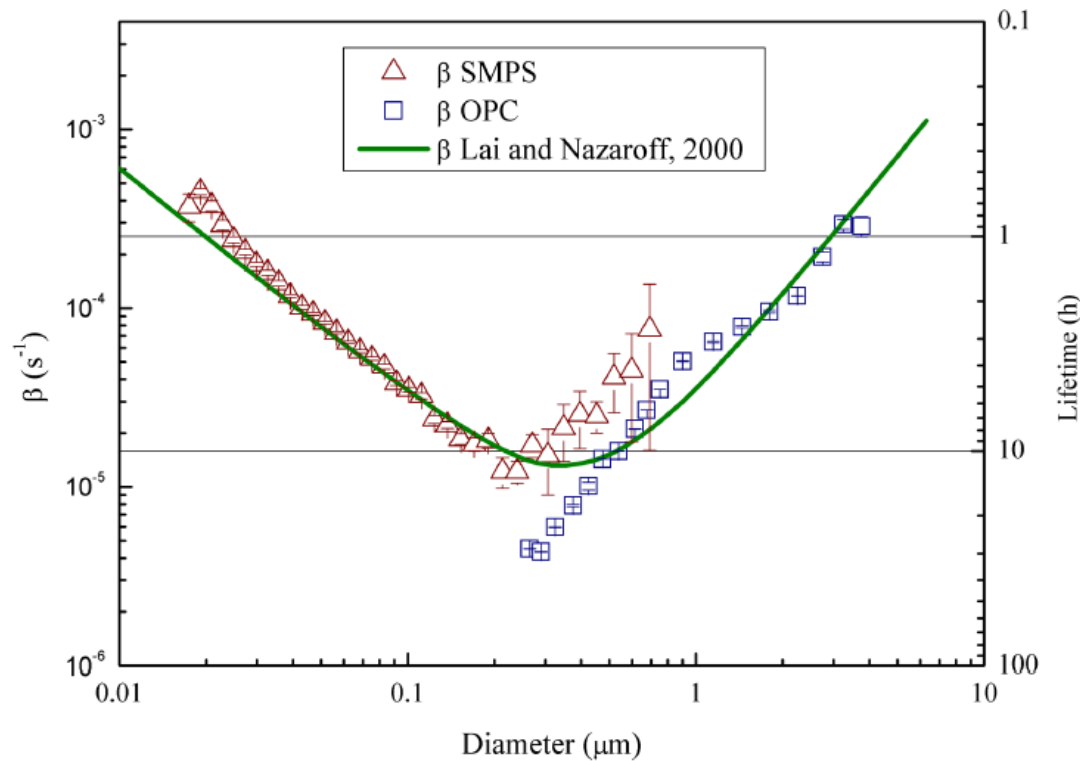
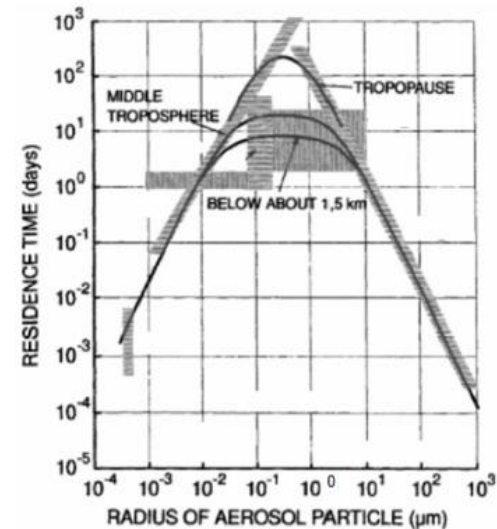


Figure 3. Particle loss coefficient (β) and lifetime (secondary vertical axis), vs. aerosol size measured in ChAMBRé by NaCl salt injection (21 °C, 47 % RH). The curve resulting from the Lai and Nazaroff (2000) model is also shown for reference (see text). Error bars include statistical uncertainties only.



INTERAZIONE DEL BIOAEROSOL CON LA QUALITÀ DELL'ARIA

Vernocchi et al., Atmos. Meas. Tech., 16, 5479–5493, 2023

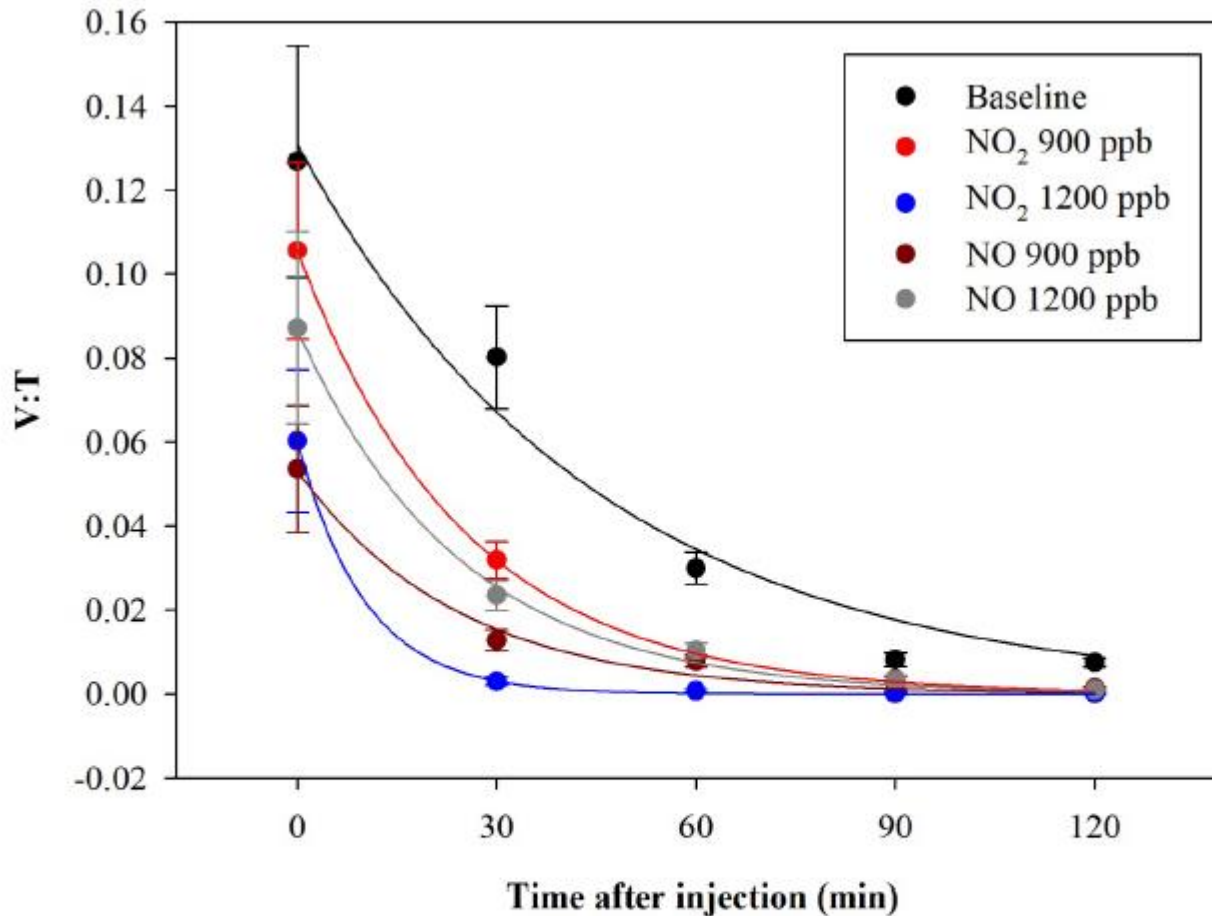


Figure 7. Time trend of the V : T ratio for *E. coli* in the baseline (black) and in the experiments with ChAMBRé maintained at a constant concentration of NO₂ (900 ppb red and 1200 ppb blue) and NO (900 ppb in dark red and 1200 ppb in grey).