

# Misure di particolato atmosferico

Benassi Federica - Ventrucci Chiara

22 Novembre 2021

L'obiettivo dell'esperienza è analizzare il particolato presente in un ambiente interno, in particolare il laboratorio, al variare delle condizioni: finestre chiuse, finestre aperte, presenza di incenso e polvere. Per ciascuna condizione, sono state ricavate le curve di distribuzione dimensionale in numero, superficie e volume e i momenti associati fino al terzo ordine e calcolate le concentrazioni in massa  $PM_1$ ,  $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$ .

## 1 Introduzione

L'analisi del particolato atmosferico è effettuata a partire dai dati acquisiti da un contatore ottico di particelle (OPC). Le particelle sono suddivise in intervalli in funzione del loro diametro e a ognuno di questi è associato un diametro caratteristico  $D$  attraverso la relazione

$$D = LB \left[ \frac{1}{4} \left( 1 + \left( \frac{UB}{LB} \right)^2 \right) \left( 1 + \frac{UB}{LB} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

dove  $UB$  e  $LB$  rappresentano, rispettivamente, il limite superiore e inferiore dell'intervalle. In funzione di questa variabile è possibile costruire la distribuzione in numero  $n_N(D)$  delle particelle e ricavare, poi, la distribuzione in massa  $n_M(D)$ , assumendo, per semplicità, che tutte le particelle abbiano forma sferica e che la densità in ambiente urbano sia pari a  $1.65 \text{ g/cm}^3$ . Da qui è possibile calcolare la concentrazione in massa per un valore di soglia  $D^*$  ( $PM_{D^*}$ ), espressa in  $\mu\text{g m}^{-3}$ , conteggiando tutte le particelle con diametro inferiore alla soglia. Da  $n_N(D)$  si possono ottenere anche le distribuzioni in superficie  $n_S(D)$  e volume  $n_V(D)$ , utili per individuare i diversi modi presenti, attraverso

$$n_S(D) = \pi D^2 n_N(D) \quad n_V(D) = \frac{\pi}{6} D^3 n_N(D) \quad (2)$$

Informazioni sulle dimensioni caratteristiche del particolato possono essere ottenute, invece, a partire dai valori dei momenti fino al terzo ordine. Dato che l'analisi è basata su canali discreti, si utilizza la relazione

$$M_k = \sum_i D_i^k n_i(D) \quad (3)$$

dove  $k$  indica l'ordine del momento. Indicando il numero medio di particelle per unità di volume con  $M_0$ , possono essere ottenuti diametro, superficie e volume medio di singola particella, secondo le seguenti relazioni:

$$\bar{D} = \frac{M_1}{M_0}; \quad (4)$$

$$\bar{A} = \pi \frac{M_2}{M_0}; \quad (5)$$

$$\bar{V} = \frac{\pi M_3}{6 M_0}. \quad (6)$$

## 2 Apparato sperimentale

I dati sono stati acquisiti utilizzando il contatore ottico di particelle Plantower PMS 5003 inserito all'interno di uno Smart Citizen Kit. Il sensore acquisisce dati con una frequenza di 0.017 Hz, all'incirca un dato al minuto, suddividendo i conteggi in 6 canali in base al diametro ( $0.30\text{-}0.50 \mu\text{m}$ ,  $0.50\text{-}1 \mu\text{m}$ ,  $1\text{-}2.5 \mu\text{m}$ ,  $2.5\text{-}5 \mu\text{m}$ ,  $5\text{-}10 \mu\text{m}$ ). È in grado, inoltre, di valutare direttamente le concentrazioni in massa  $PM_1$ ,  $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$ . Contemporaneamente è stato utilizzato anche un OPC GRIMM 1.108, con 15 canali, con una frequenza di campionamento di un dato al minuto. In questo caso, i conteggi possono essere distribuiti per canale nei seguenti intervalli di diametro:  $0.30\text{-}0.40 \mu\text{m}$ ,  $0.40\text{-}0.50 \mu\text{m}$ ,  $0.50\text{-}0.65 \mu\text{m}$ ,  $0.65\text{-}0.80 \mu\text{m}$ ,  $0.80\text{-}1 \mu\text{m}$ ,  $1\text{-}1.6 \mu\text{m}$ ,  $1.6\text{-}2 \mu\text{m}$ ,  $2\text{-}3 \mu\text{m}$ ,  $3\text{-}4 \mu\text{m}$ ,  $4\text{-}5 \mu\text{m}$ ,  $5\text{-}7.5 \mu\text{m}$ ,  $7.5\text{-}10 \mu\text{m}$ ,  $10\text{-}15 \mu\text{m}$ ,  $15\text{-}20 \mu\text{m}$ ,  $> 20 \mu\text{m}$ .

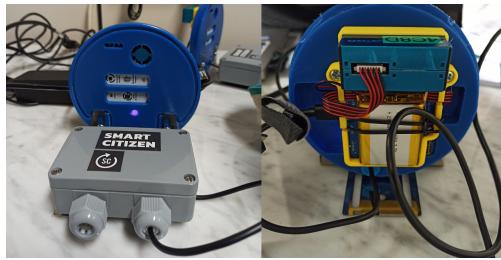


Figura 1: Smart Citizen Kit

Ogni condizione atmosferica è stata misurata per circa 30 minuti. Il periodo 1 individua le condizioni di background, a finestre chiuse, il periodo 2 i flussi a finestre aperte, mentre nel periodo 3 è stato acceso un incenso. Negli ultimi 5 minuti del terzo periodo sono stati sbattuti anche alcuni panni pieni di polvere.

## 3 Analisi dati

In Fig.2 sono riportate le serie temporali del valore delle concentrazioni in massa, sia calcolate a partire dai conteggi sia misurate direttamente dallo strumento interno allo Smart Citizen Kit. Si può osservare che il cambiamento delle condizioni ambientali ha un effetto sull'intero spettro di particelle, specialmente nell'ultimo periodo di acquisizione. Per i primi due periodi (finestre chiuse e poi aperte) non si osservano variazioni importanti di  $PM$ . I due spettri mostrano alcune differenze, specialmente in ampiezza: in particolare, i valori calcolati tendono ad essere sempre inferiori rispetto a quelli misurati, con un errore medio pari a  $14 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ . Fanno eccezione alcuni picchi nella curva di  $PM_{10}$ , in particolare, uno molto marcato è stato registrato nel terzo periodo.

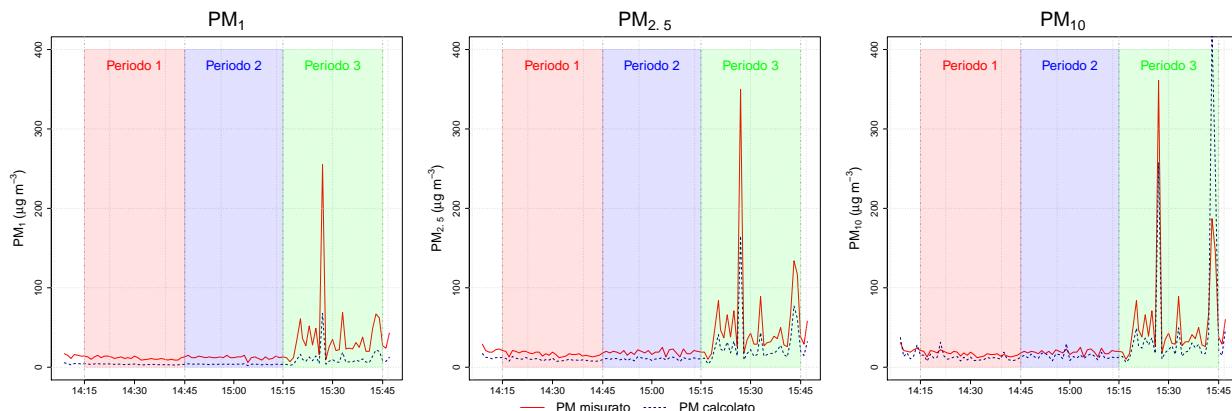


Figura 2: Serie temporale delle tre concentrazioni in massa. In rosso sono riportati i valori misurati direttamente dallo Smart Citizen Kit, in blu tratteggiato i valori calcolati a partire dai conteggi in ciascun canale.

È stata poi valutata la correlazione tra valori misurati e calcolati, per ciascuna concentrazione in massa. Negli scatterplot in Fig.3 sono riportate anche la retta di regressione lineare e il coefficiente di correlazione di Pearson. I dati risultano ben correlati per particelle più piccole (diametro inferiore a 1 e 2.5  $\mu\text{m}$ ), mentre le differenze diventano più evidenti per  $PM_{10}$ , in cui il valore del coefficiente di correlazione lineare scende significativamente. Si può osservare, tuttavia, che sia per  $PM_1$  sia per  $PM_{2.5}$  la pendenza è molto minore di 1: questo indica che in media i valori calcolati sono, sistematicamente, il 27% e 48% dei valori misurati direttamente dallo strumento. Gli andamenti di  $PM_1$  e  $PM_{2.5}$  misurato e calcolato sono quindi in accordo tra loro, nonostante una significativa differenza in ampiezza, come si può anche osservare direttamente dalle serie temporali in Fig.2.

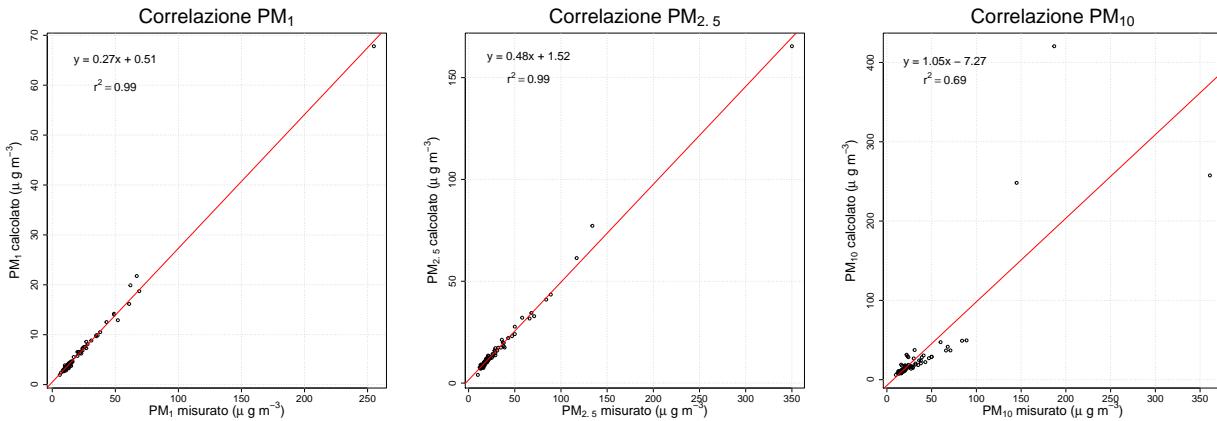


Figura 3: Scatterplot e analisi di correlazione lineare tra  $PM$  calcolato a partire dai conteggi e misurato dallo strumento Smart Citizen Kit

In Fig.4 è riportata un'analisi più approfondita delle differenze tra calcolo e misura del  $PM_{10}$ , escludendo i picchi estremi visibili in Fig.2. Le fluttuazioni sono sia positive sia negative per basse concentrazioni, mentre si osserva una relazione lineare per concentrazioni maggiori. Le differenze negative si concentrano, in particolare, nel periodo 1 e 2: nonostante, infatti, la concentrazione si sia mantenuta abbastanza costante, sono visibili alcuni picchi soltanto per il  $PM$  calcolato a partire dai conteggi. Questo potrebbe essere dovuto a un accumulo improvviso nel minuto considerato di particelle, conteggiate in ciascun canale, ma non considerate dall'algoritmo interno allo strumento per un'asincronia nell'acquisizione del valore. Si può supporre, quindi, un miglior funzionamento dell'algoritmo dello strumento per il calcolo del  $PM$  per diametri piccoli, dato che si può facilmente applicare una correzione lineare, e per condizioni abbastanza stazionarie.

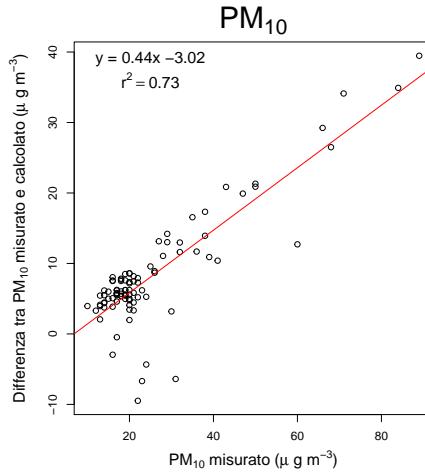


Figura 4: Differenza tra  $PM_{10}$  misurato e calcolato da Smart Citizen Kit in funzione del  $PM_{10}$  misurato

Sono stati determinati i valori di diametro caratteristico  $D$  da associare a ciascun canale, attraverso la relazione (1); i risultati sono riportati in Tab.1. È stato associato un errore pari alla semidisersione tra i limiti dell'intervallo. Si può osservare che questi errori sono piuttosto grandi, dal 15 al 45%, dato che sono presenti soltanto sei canali per l'intero spettro analizzato.

Range ( $\mu\text{m}$ )	$D$ ( $\mu\text{m}$ )
0.3 - 0.5	$0.41 \pm 0.10$
0.5 - 1.0	$0.8 \pm 0.2$
1.0 - 2.5	$1.8 \pm 0.8$
2.5 - 5.0	$3.9 \pm 1.2$
5.0 - 10.0	$8 \pm 2$
10.0 - 15.0	$13 \pm 2$

Tabella 1: Diametro caratteristico per ciascun canale dello Smart Citizen Kit

Si è poi proceduto con lo studio delle distribuzioni in numero, superficie e densità calcolate in funzione del diametro caratteristico tramite l'equazione (2), per ogni periodo di studio considerato. Il risultato è riportato in Fig.5, in scala logaritmica. È presente anche una quarta curva, rappresentante le particelle presenti nel laboratorio durante gli ultimi 5 minuti di presa dati, in cui sono stati anche scossi dei panni impolverati.

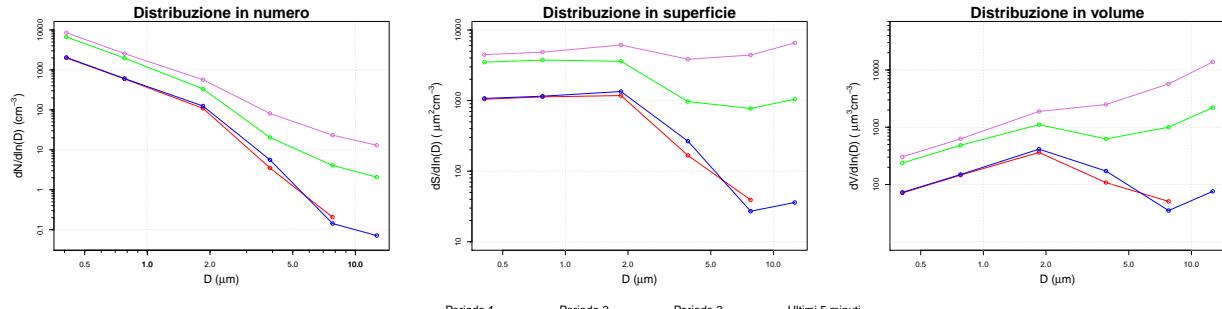


Figura 5: Distribuzioni in numero, superficie e volume per ogni periodo di misurazione, calcolate a partire dai dati di Smart Citizen Kit

Si può osservare che le distribuzioni relative al periodo 1 non registrano valori per particelle con dimensione nel range 10-15  $\mu\text{m}$ . Gli andamenti delle distribuzioni dei periodi 1 e 2 sono molto simili tra di loro, tranne che per piccole differenze per diametri intorno ai 3  $\mu\text{m}$ . La distribuzione in numero è monotona decrescente all'aumentare del diametro, mentre superficie e volume presentano dei picchi in corrispondenza dell'intervallo di 1-2.5  $\mu\text{m}$ . Il periodo 3, corrispondente all'accensione dell'incenso, presenta alcune differenze rispetto ai due range temporali precedenti: la distribuzione in numero segue approssimativamente lo stesso andamento degli altri due periodi, ma la curva è visibilmente traslata verso l'alto, indice di un aumento di particelle. È presente uno shift anche nelle distribuzioni in superficie e volume, con una crescita significativa della densità in corrispondenza dei diametri caratteristici più alti; quella relativa al volume, in particolare, mostra il suo valore massimo per le particelle con dimensione maggiore. L'analisi degli ultimi 5 minuti di presa dati mostra differenze importanti rispetto all'intero periodo di campionamento: oltre a un aumento significativo del numero di particelle, è molto evidente la presenza di particolato più grande.

In Fig.6 sono rappresentati i valori medi per unità di volume di numero di particelle, diametro, superficie e volume del particolato atmosferico, ottenuti a partire dai momenti calcolati con la relazione (3) dall'ordine 0 fino al 3.

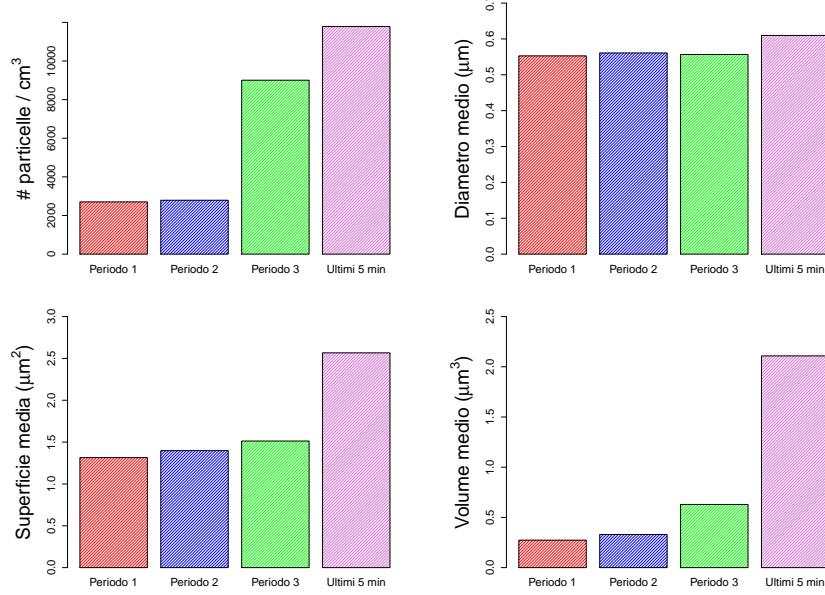


Figura 6: Valori caratteristici del particolato calcolati per ogni periodo di misura, per lo Smart Citizen Kit

Analogamente alle distribuzioni, anche i momenti dei primi due periodi mostrano valori molto simili, in particolare i momenti misurati nel periodo con le finestre aperte sono leggermente maggiori di quello a finestre chiuse. Si osserva un significativo aumento del numero medio e del volume medio delle particelle nel periodo 3, che, rispettivamente, quadruplicano e raddoppiano rispetto ai due intervalli temporali precedenti. Diametro e superficie, invece, mantengono valori piuttosto simili. Anche in questo caso, l'analisi separata degli ultimi 5 minuti mostra significative variazioni, con un aumento sostanziale di tutti i valori considerati (specialmente superficie e volume). L'incenso, infatti, libera molto particolato ma fine, mentre i granelli di polvere hanno mediamente dimensioni maggiori. Propagando gli errori a partire dalle incertezze sul diametro indicate nella Tab.1, e associando ai conteggi un errore  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ , sono stati calcolati anche gli errori sui momenti. Le grandi incertezze sui diametri caratteristici portano a errori sui valori medi anche superiori al 100%, pertanto non sono stati riportati.

Un primo confronto qualitativo con i dati acquisiti dall'OPC GRIMM è stato effettuato con le serie temporali di  $PM$  calcolate a partire dai conteggi dei due strumenti, riportate in Fig.7.

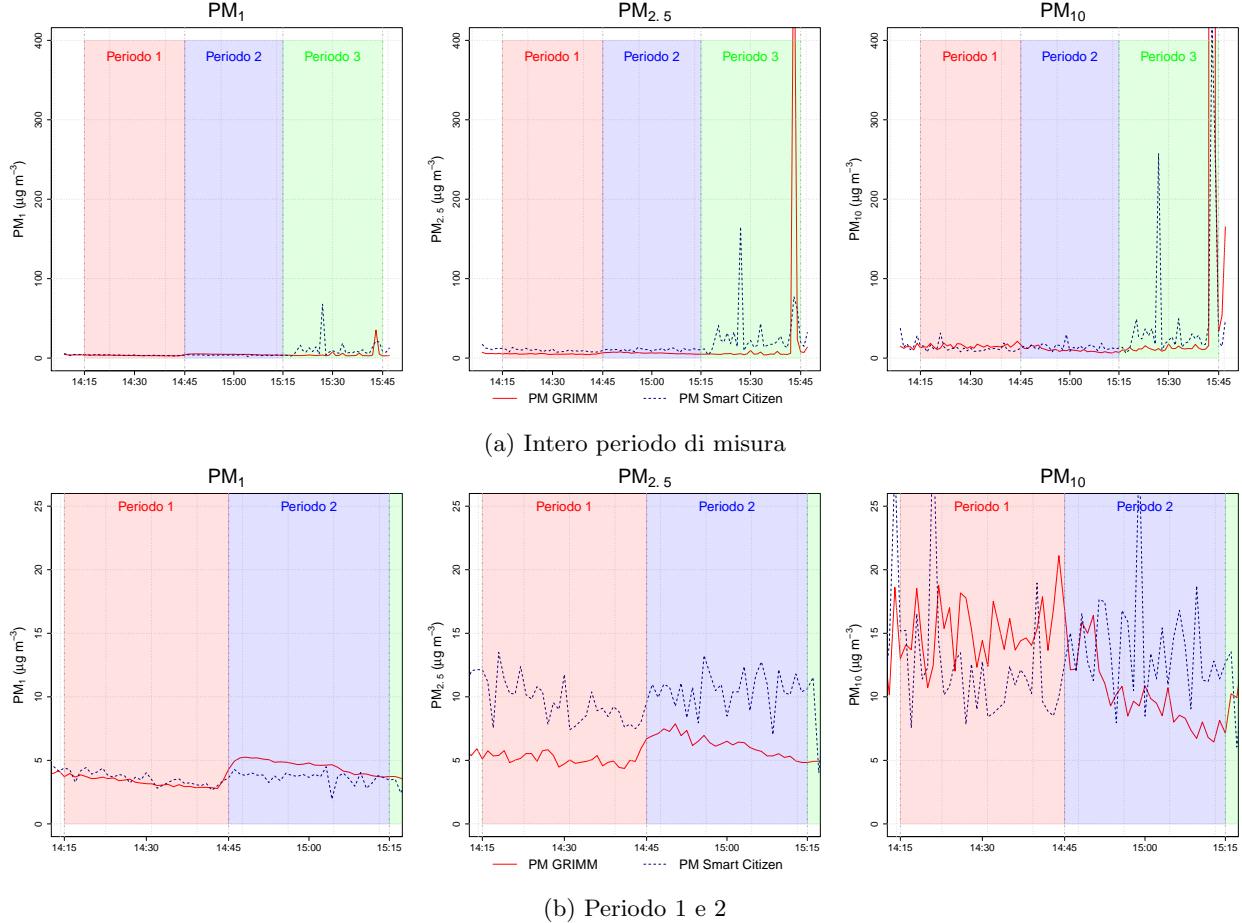


Figura 7: Serie temporale dei  $PM$  calcolati a partire dai conteggi di GRIMM e Smart Citizen Kit

La serie temporale completa rappresentata in Fig.7a mostra le maggiori differenze nel periodo 3: a differenza dei  $PM$  registrati dallo Smart Citizen Kit, per l'OPC GRIMM è presente soltanto un picco molto marcato, con un valore molto maggiore rispetto agli altri. GRIMM, inoltre, presenta fluttuazioni inferiori rispetto allo Smart Citizen Kit. In Fig.7b è invece riportato uno zoom sulla serie di  $PM$  nei primi due periodi: si può osservare che i due sensori sono in buon accordo per quanto riguarda la misura del  $PM_1$ , mentre è presente un offset nella curva di  $PM_{2.5}$ : questa discrepanza deriva dal fatto che i canali dei due sensori sono definiti in modi diversi e quindi anche il calcolo di  $PM_{2.5}$  include intervalli differenti. In particolare, per GRIMM si considera solo il particolato fino a  $2 \mu\text{m}$  di diametro, mentre per lo Smart Citizen Kit si arriva effettivamente alla soglia di  $2.5 \mu\text{m}$ . Per i valori di  $PM_{10}$ , invece, c'è maggiore discrepanza tra i dati registrati dai sensori.

Dalle misure effettuate da GRIMM si può osservare un'effettiva variazione dei livelli di  $PM$  all'apertura delle finestre nel periodo 2: la concentrazione delle particelle più fini aumenta leggermente, mentre il  $PM_{10}$  diminuisce. Questo effetto non è osservabile dai dati acquisiti dallo Smart Citizen Kit, probabilmente per una differenza di posizionamento dei due strumenti: GRIMM era posizionato al centro della stanza, mentre lo Smart Citizen Kit sotto alla finestra del laboratorio, meno esposto alle correnti esterne.

Anche in questo caso si è proceduto a valutare la correlazione dei dati registrati dai due strumenti. I coefficienti di correlazione lineare calcolati sono, tuttavia, rispettivamente, 0,56, 0,06 e 0,19 per  $PM_1$ ,  $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$ , troppo bassi per stabilire una relazione lineare. Anche l'ipotesi di relazione monotona tra le misure,

valutabile tramite i coefficienti di correlazione di Spearman, non è accettabile: si ottengono valori di 0.08, 0.18 e 0.05, di nuovo troppo piccoli.

La Fig.8 rappresenta le distribuzioni in numero, superficie e volume ricavate a partire dai dati acquisiti da GRIMM. Dopo una prima analisi, si è deciso di rigettare il dato relativo al picco delle 15:43, poiché comprometteva la valutazione delle distribuzioni e dei valori medi, essendo molto maggiore di tutti gli altri dati a disposizione.

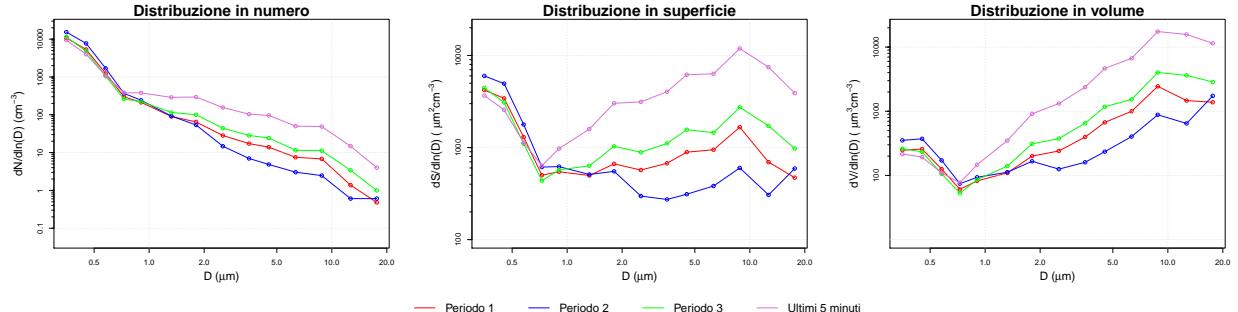


Figura 8: Distribuzioni in numero, superficie e volume per ogni periodo di misurazione, calcolati a partire dai dati di GRIMM

Le distribuzioni in numero sono in buon accordo con quelle ottenute precedentemente; c'è, invece, una grande differenza tra 0.5 e 1  $\mu\text{m}$  per le distribuzioni in superficie e volume, probabilmente dovuto alla suddivisione più fine dei canali del GRIMM in quell'intervallo, che permette una ricostruzione più accurata degli andamenti. In particolare, soprattutto nella curva rappresentante gli ultimi 5 minuti di acquisizione dati, può essere individuata la forma di un modo *coarse*, associato alla presenza di particolato di grande dimensione.

Come per lo Smart Citizen Kit, sono stati calcolati i valori caratteristici del particolato a partire dai dati dell'OPC GRIMM, riportati in Fig.9. Data la maggiore suddivisione in canali dell'intervallo di misura offerta dallo strumento, è stato possibile ridurre gli errori associati ai diametri caratteristici e quindi ai valori medi di interesse.

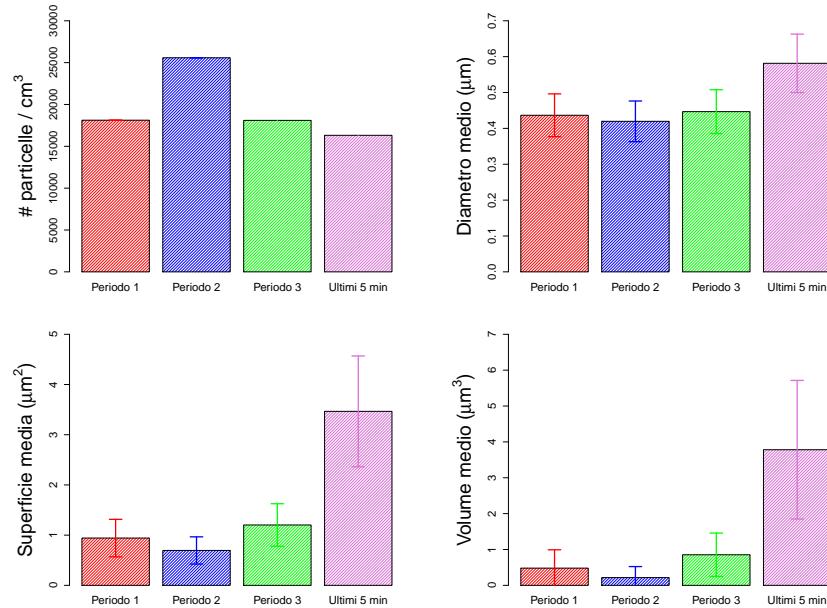


Figura 9: Valori caratteristici del particolato calcolati per ogni periodo di misurazione, per GRIMM

Come si può osservare, Smart Citizen Kit rivela soltanto il 10% delle particelle che sono invece rivelate da GRIMM, soprattutto nel periodo 2. I numeri più bassi nel periodo 3 e negli ultimi 5 minuti sono dovuti, invece, all'esclusione del dato delle 15:43. I dati relativi a diametro, superficie e volume medi sono, invece, in accordo con quelli calcolati precedentemente, come visibile in Fig.10.

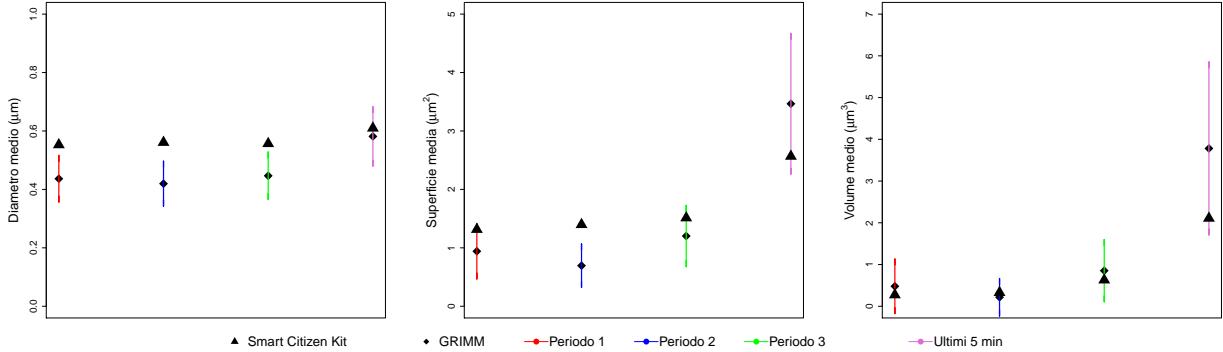


Figura 10: Confronto tra i valori medi calcolati a partire dai dati raccolti da Smart Citizen Kit e GRIMM

In quasi tutti i casi la differenza tra il valore stimato a partire da Smart Citizen Kit e GRIMM ricade, infatti, all'interno dell'errore di quest'ultimo. Considerando che l'errore associato, invece, alle misure di Smart Citizen Kit è molto grande, i valori possono essere considerati tutti compatibili tra loro.

## 4 Conclusioni

Nell'ambiente del laboratorio in condizioni stazionarie a finestre chiuse l'aerosol è composto prevalentemente da particelle con diametro intorno a  $0.5 \mu\text{m}$ . L'accensione di incenso, invece, provoca un aumento della concentrazione di particolato fine, che ha poco impatto sulla distribuzione di superficie e volume, date le ridotte dimensioni. Al contrario, la polvere è composta da particelle con diametri grandi, intorno a  $10 \mu\text{m}$ , e la sua presenza modifica notevolmente le distribuzioni. Per costruire la corretta distribuzione del particolato conviene utilizzare un OPC con una suddivisione in canali abbastanza fine, come nel caso del GRIMM, mentre per avere informazioni sui valori medi caratteristici è sufficiente anche uno strumento meno preciso, come quello interno allo Smart Citizen Kit. I valori di  $PM$  calcolati, invece, presentano notevoli differenze, maggiori all'aumentare della soglia considerata. Nel caso del  $PM_{2.5}$ , ad esempio, nonostante i conteggi di GRIMM siano maggiori, i  $PM$  risultano inferiori a quelli di Smart Citizen Kit, perché sono rivelate molte più particelle di piccole dimensioni e che, di conseguenza, danno poco contributo alla massa complessiva, ma la suddivisione in canali non permette di considerare effettivamente l'intervallo  $0-2.5 \mu\text{m}$ , ma soltanto fino a  $2 \mu\text{m}$ . Gli strumenti sono, inoltre, molto sensibili alla posizione in cui sono collocati: la variazione di concentrazione in massa al momento dell'apertura delle finestre è, infatti, visibile soltanto dall'analisi dei dati di GRIMM, maggiormente esposto alla corrente.

Sono presenti delle differenze anche tra le concentrazioni in massa misurate direttamente dallo strumento e calcolate a partire dai conteggi per Smart Citizen Kit. Soprattutto per particelle con diametri piccoli, l'effetto può essere corretto attraverso una relazione lineare, mentre per diametri maggiori le stime sono più scorrelate, in particolare la stima dello strumento è superiore al calcolo. Tra i fattori da considerare per spiegare queste differenze vanno incluse anche le approssimazioni adottate: densità costante, forma sferica, un singolo diametro per rappresentare un intervallo.