

Corso di Ecologia Urbana

Particolato atmosferico

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

Riferimenti Bibliografici

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)

Sven A. E. Johansson and John L. Campbell, PIXE: a novel technique for elemental analysis
(Biblioteca di Fisica)

Woldseth R.: All you ever wanted to know about X-ray Energy Spectrometry, Kevex Corp., 1973.
(FISA)

DM 60/02 - G.U. Serie generale n. 87 del 13/4/2002

Sito del FISA <http://www.ge.infn.it/iba/index.html>

L'atmosfera terrestre



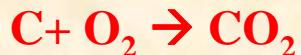
L'atmosfera è una miscela di gas:

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

L’Ossigeno viene continuamente “consumato” nei processi di combustione (tra cui la respirazione):



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



L’immissione massiccia di CO₂ in atmosfera (e processi quali la deforestazione) stanno però modificando il rapporto “naturale” tra CO₂ e O₂ in atmosfera. E’ un fenomeno recente (150-200 anni) e dagli esiti non completamente compresi

CO_2 e CH_4 in atmosfera

Chapter 3: The Changing Composition of the Earth's Atmosphere 61

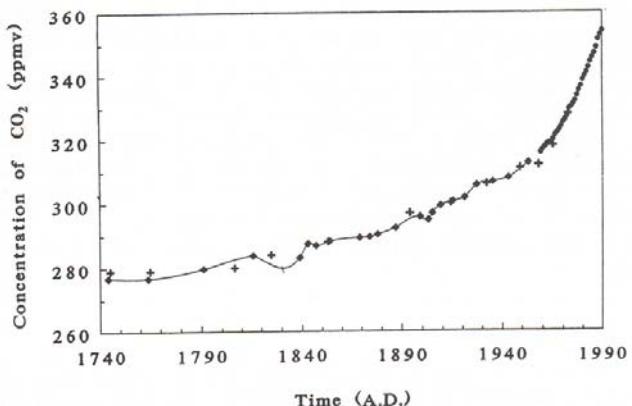


FIGURE 3.3. Concentration of CO_2 over the last 250 years: \times , Neftel et al. (1985); \blacklozenge , Friedli et al. (1986); \bullet , current. (Data from Friedli et al., 1986.)

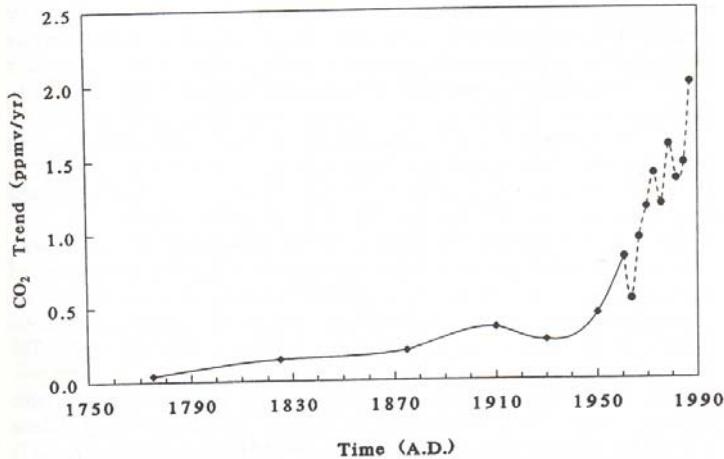


FIGURE 3.4. Trends of CO_2 during the last two centuries (using the data shown in Figure 3.3). The trends were calculated, using linear regression, over 50-year (non-overlapping) periods between 1750 and 1900, over 10 year periods between 1900 and 1960, and over 3 year periods between 1959 and 1988. 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.

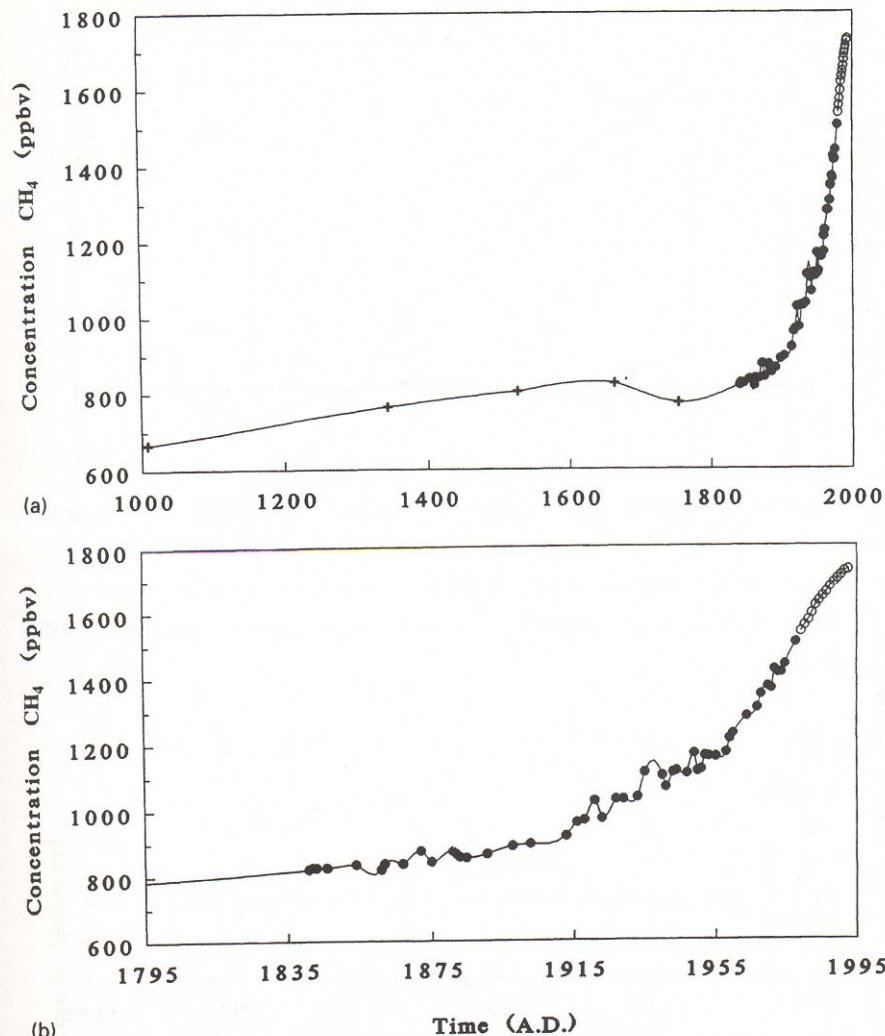
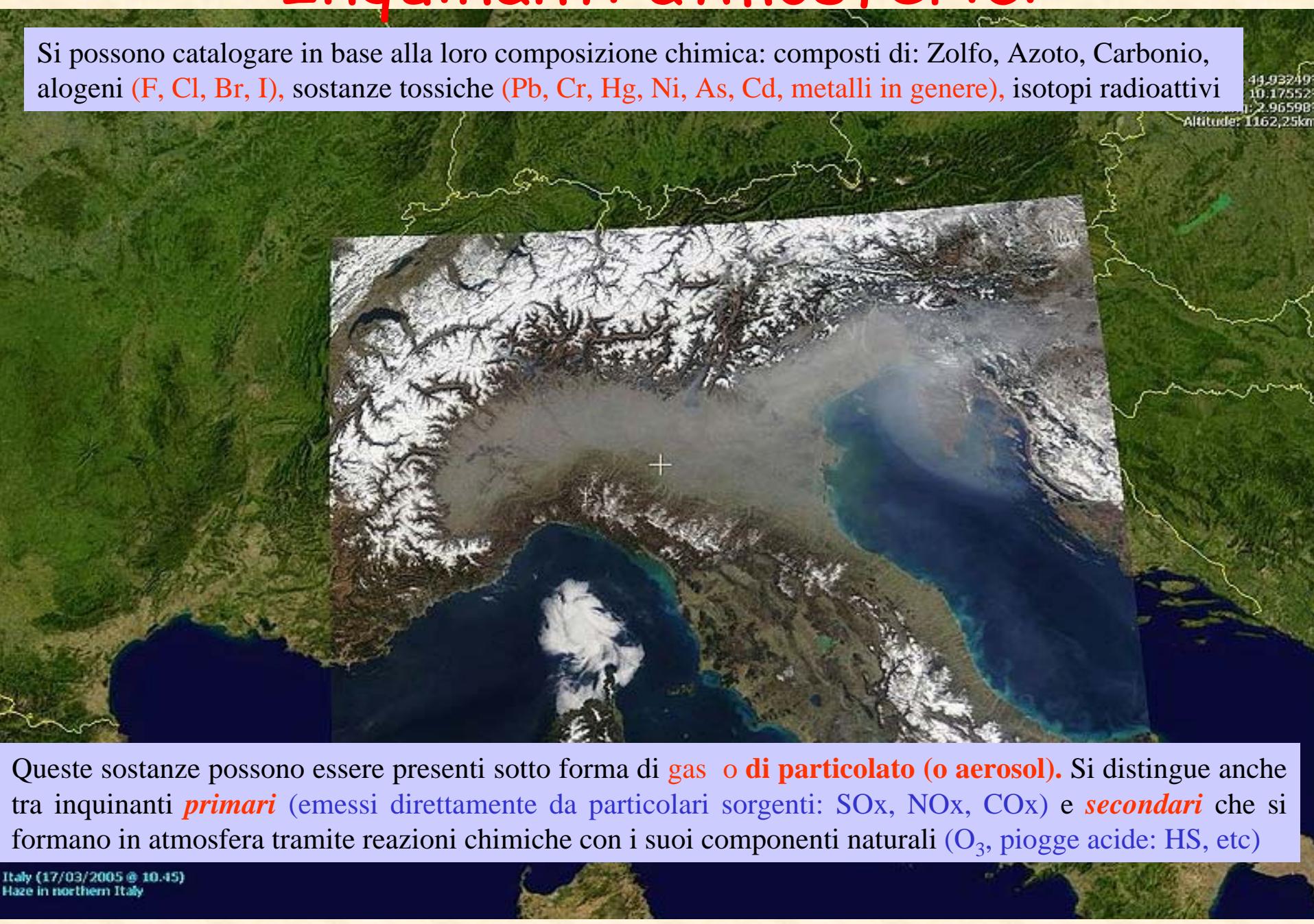


FIGURE 3.5. Concentrations of methane (a) over the last 1000 years and (b) over the last 200 years. Data of Etheridge et al. (1992) (\bullet) and Rasmussen and Khalil (1984) (+) are from ice core samples. Data of Khalil and Rasmussen (\circ) are global averages from weekly flask samples collected at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

Inquinanti atmosferici

Si possono catalogare in base alla loro composizione chimica: composti di: Zolfo, Azoto, Carbonio, alogenzi (**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 (O₃, piogge acide: HS, etc)

Effetti degli inquinanti gassosi

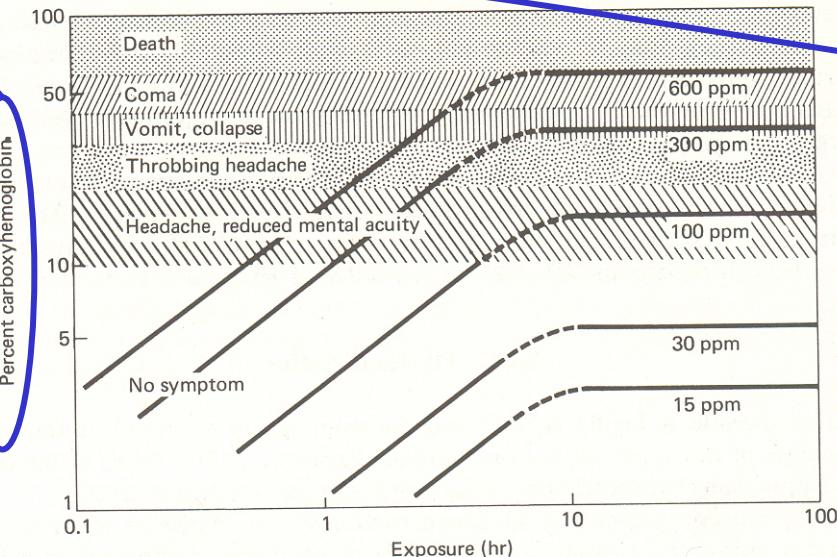


Figure 2.1. Effects of exposure to CO on man.

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

Si forma nel sangue per interazione tra CO ed emoglobina

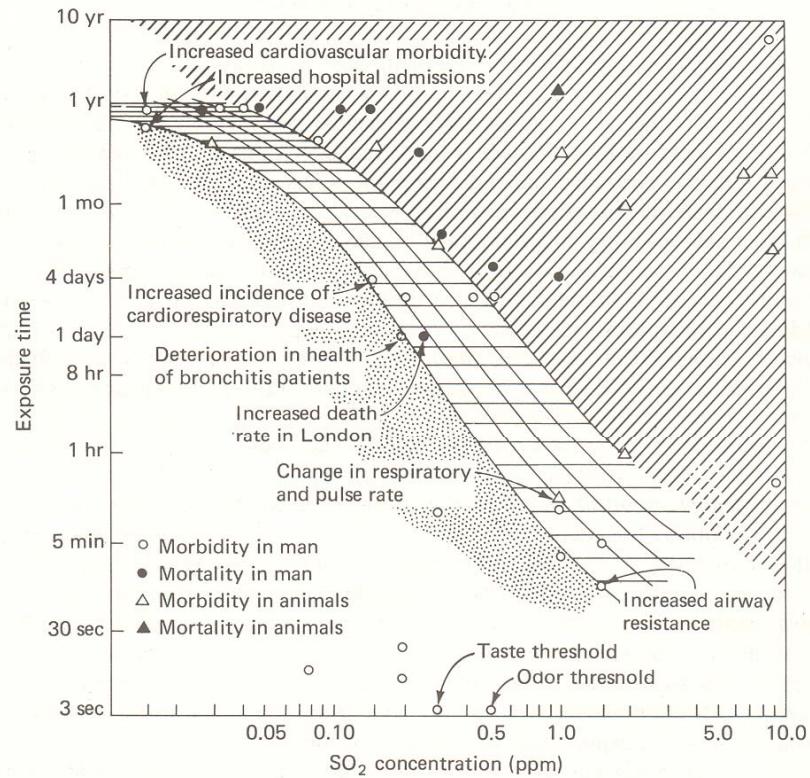


Figure 2.2. Health effects due to various exposures to SO₂. Shaded area represents the range of exposures where excess deaths have been reported. Speckled area represents the range of exposures where health effects are suspected (Williamson, 1973).

Effetti degli inquinanti 2

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

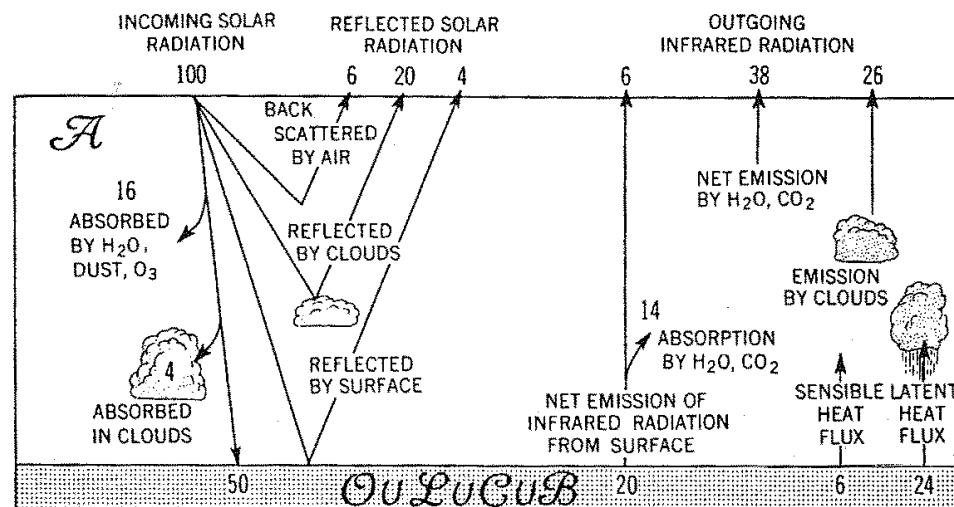
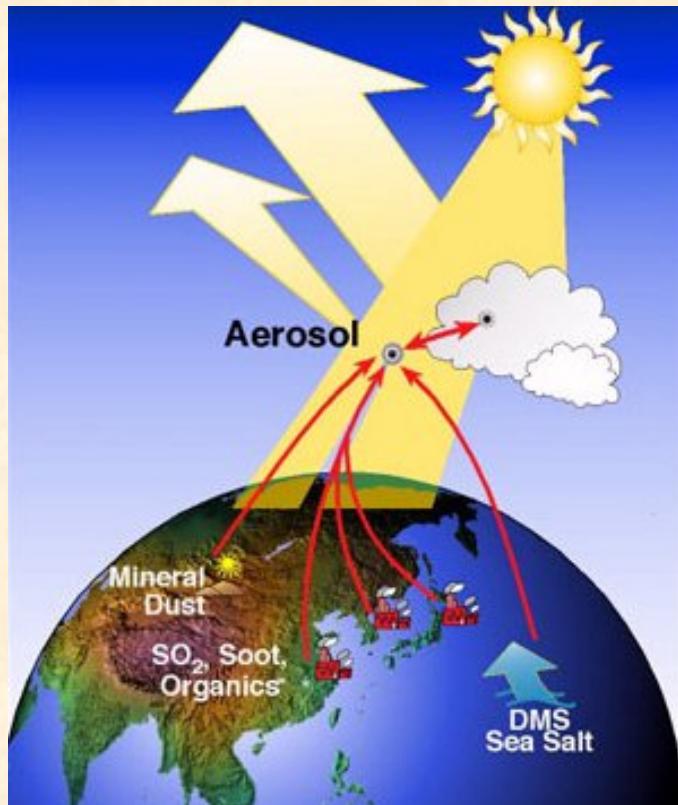


Fig. 1. Schematic diagram of the global radiation budget in the climatic system. A value of 100 units is assigned to the incoming flux of solar energy. \mathcal{A} denotes the atmosphere while $OuLuCuB$ refers to the union of the oceans, land, cryosphere and biosphere [1].

Il 30% della radiazione solare viene riflessa da suolo ed atmosfera, il 70% assorbita: la CO₂ in atmosfera assorbe parte della radiazione infrarossa emessa dalla crosta terrestre “intrappolandola” (Effetto serra). Si stima oggi un effetto nell’ordine di 1.5 W/m²

Il ruolo degli aerosoli atmosferici nel Global Change



**Climate Change 2001: The Scientific Basis
WGI contribution to IPCC Third Assessment Report**

The cover of the report features a blue background with a photograph of clouds and land. The title 'Climate Change 2001' and subtitle 'The Scientific Basis' are at the top. Below that is 'Summary for Policymakers (SPM)' and 'Technical Summary of the Working Group I Report'. Logos for the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) and the World Meteorological Organization (WMO) are at the bottom.

Summary for Policymakers (SPM)
Drafted by a team of 59
Approved 'sentence by sentence'
by WGI plenary (99 Governments and 45 scientists)

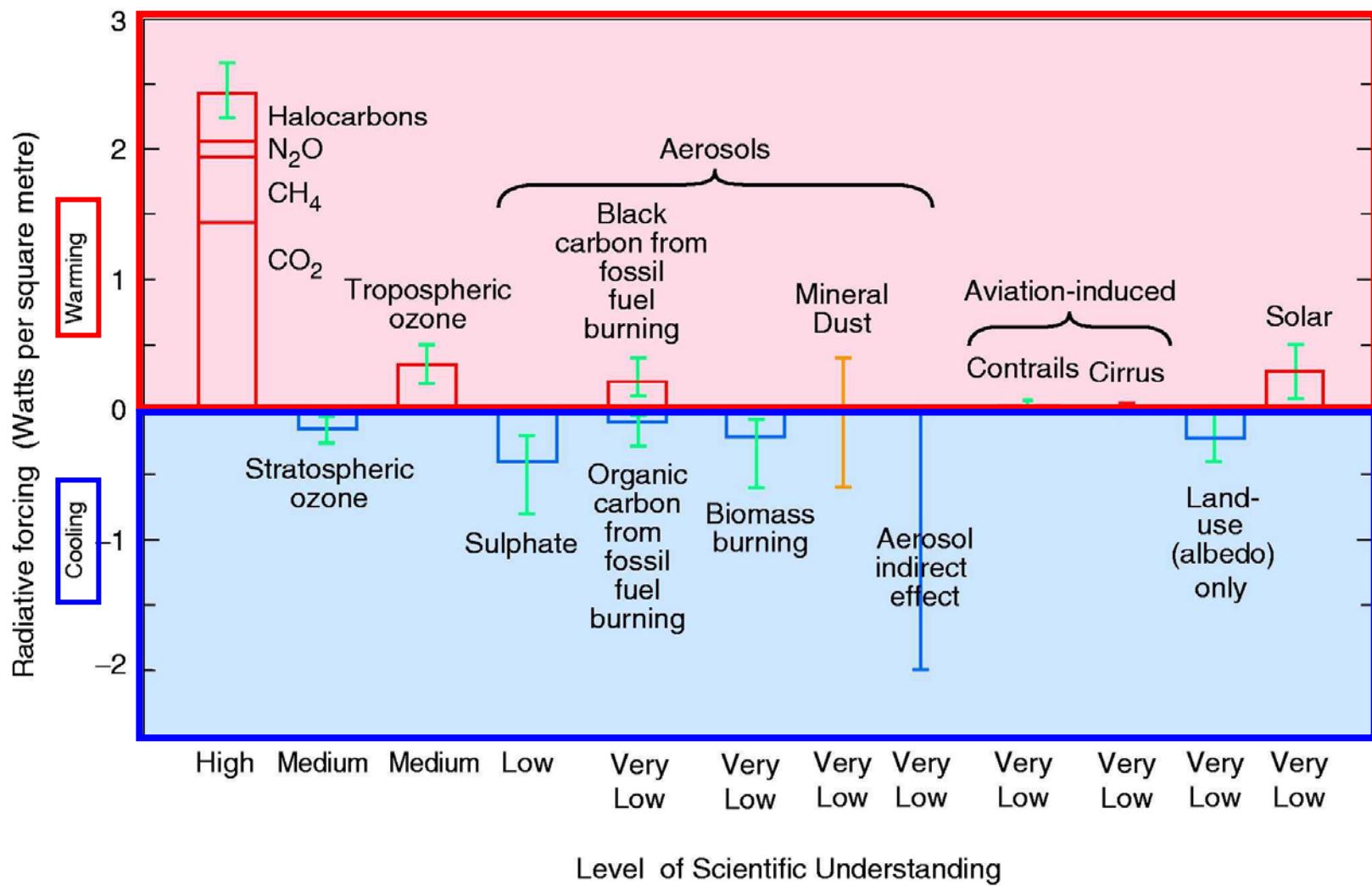
The cover of the report features a blue background with a photograph of clouds and land. The title 'CLIMATE CHANGE 2001' and subtitle 'The Scientific Basis' are at the top. Below that is 'Contribution of Working Group I to the Second Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change'. Logos for the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) and the World Meteorological Organization (WMO) are at the bottom.

14 chapters
881 pages
120 Lead Authors
515 Contributing Authors
4621 References quoted

The Met Office logo, featuring a stylized green wave pattern next to the word 'Met Office'.

IPCC: Intergovernmental Panel for Climate Change

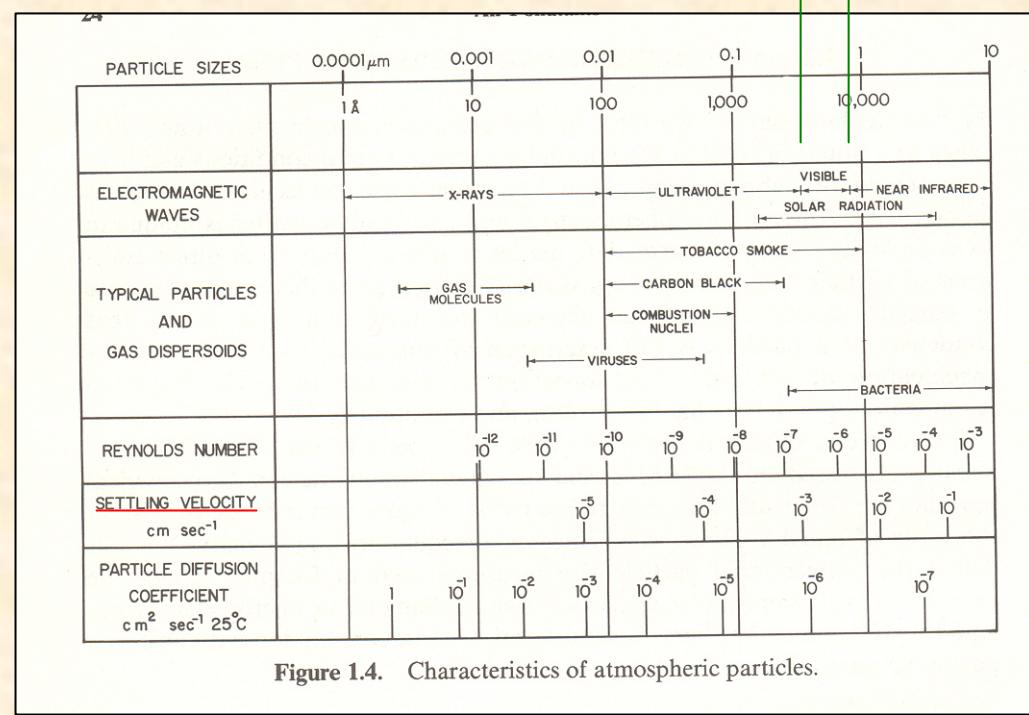
The global mean radiative forcing of the climate system for the year 2000, relative to 1750



Il particolato atmosferico

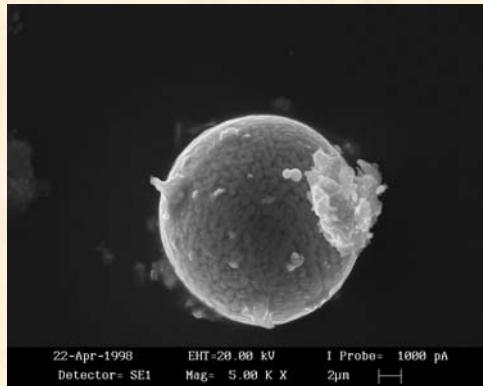
$390 < \lambda < 780 \text{ nm}$

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

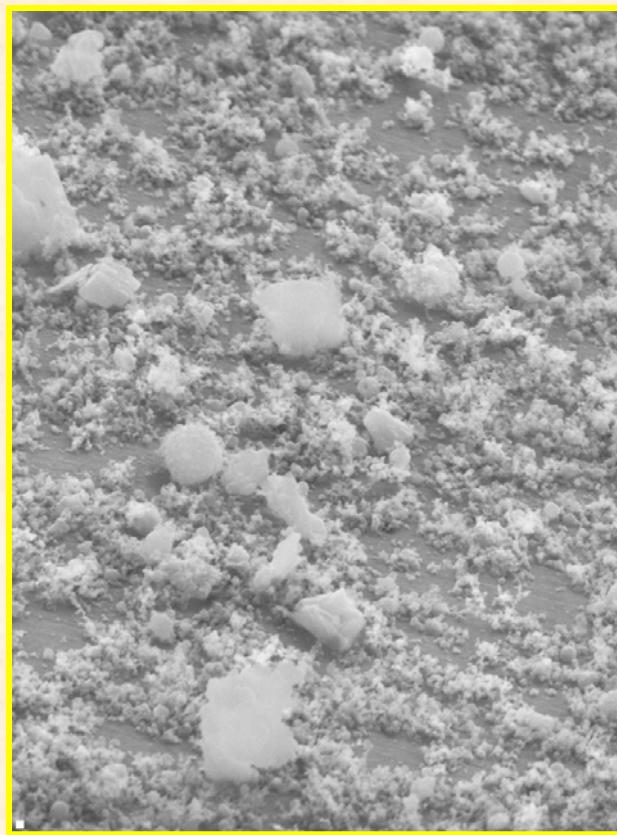
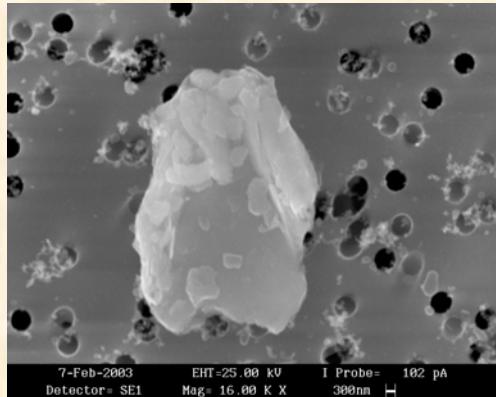
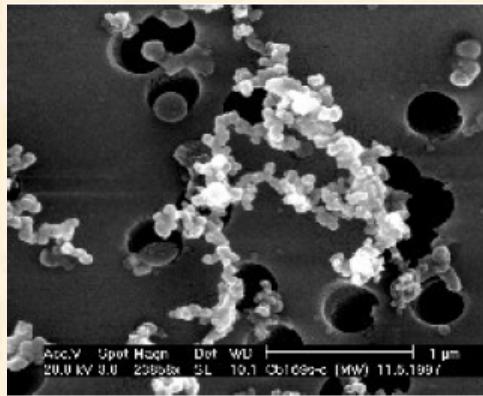
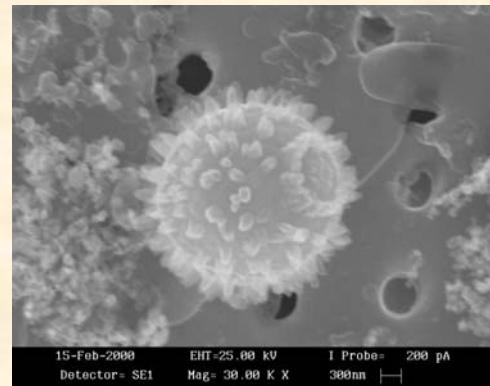


Viene prodotto ed immesso in atmosfera da alcune particolari "sorgenti" ma si forma anche per fenomeni di condensazione di gas. È una quantità molto più complessa di un gas e per essere caratterizzata deve essere descritta in termini di concentrazione, composizione chimica, granulometria, fase (solida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

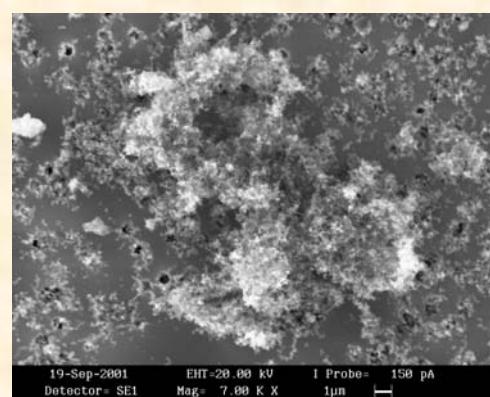
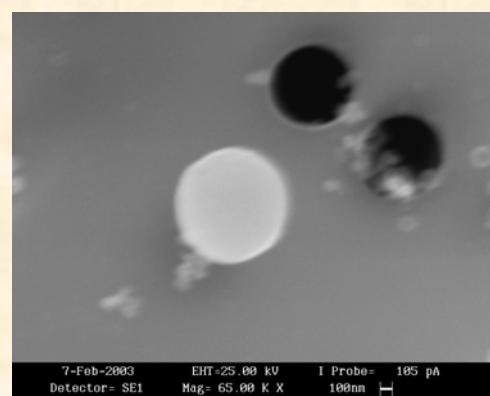
Il particolato (o aerosol) atmosferico



Agglomerati di molecole, solidi o liquidi, dispersi in atmosfera con dimensione tra pochi nanometri
(1 nm= 1 miliardesimo di metro)
fino a qualche decina di micron
(1 μm = 1 millonesimo di metro)



particelle atmosferiche
raccolte su filtro



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. $D_p > 1.0 \mu\text{m}$
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. $D_p < 1 \mu\text{m}$
Hazes	An aerosol that impedes vision and may consist of a combination of water droplets, pollutants, and dust. $D_p < 1 \mu\text{m}$
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. $D_p > 1 \mu\text{m}$
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 ($> 0.001 \mu\text{m}$). 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. $D_p \geq 0.01 \mu\text{m}$
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: evitare i termini giornalistici quali “polveri fini” e soprattutto “polveri sottili”

Formazione e distribuzione del PM

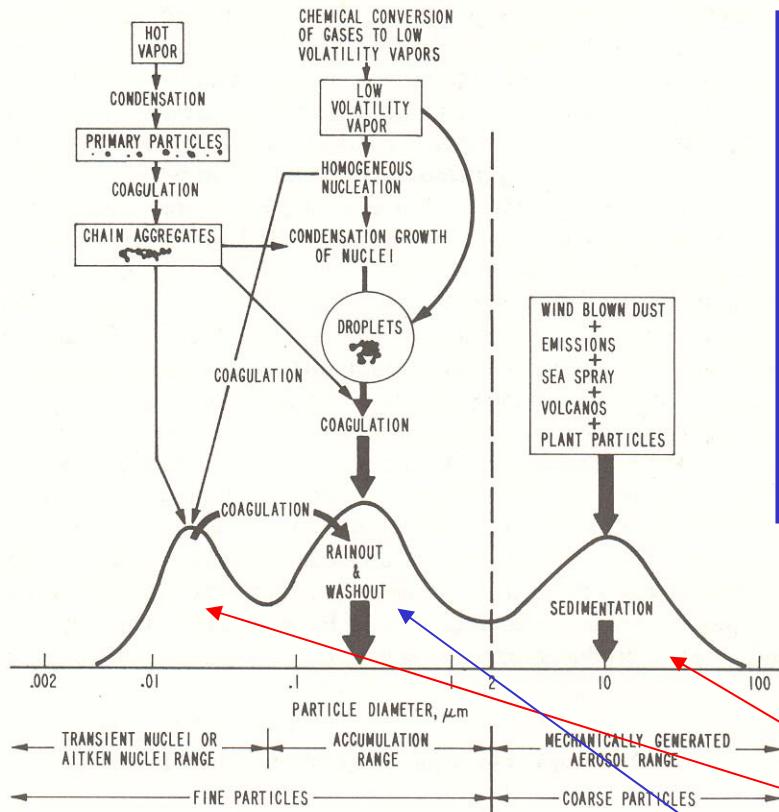


Figure 1.5. Idealized schematic of the distribution of particle surface area of an atmospheric aerosol (Whitby and Cantrell, 1976). The principal modes, sources, and particle formation and removal mechanisms are indicated.

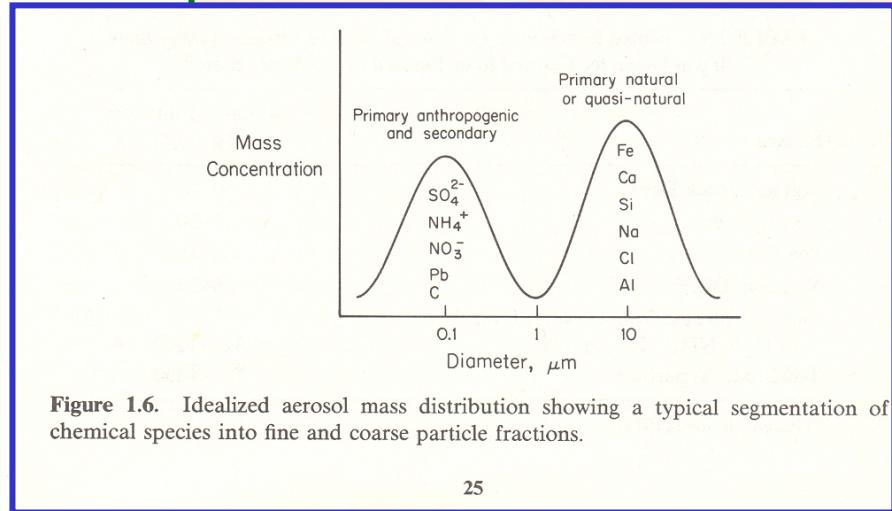


Figure 1.6. Idealized aerosol mass distribution showing a typical segmentation of chemical species into fine and coarse particle fractions.

25

Tempo di permanenza
in atmosfera:

Minuti – ore
giorni

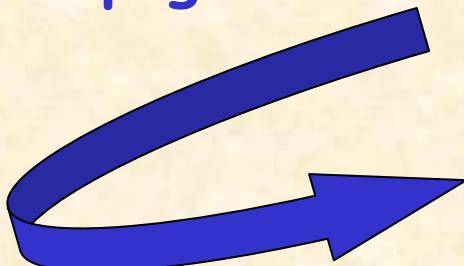
Sorgenti di PM

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).

Antropogeniche



Naturali

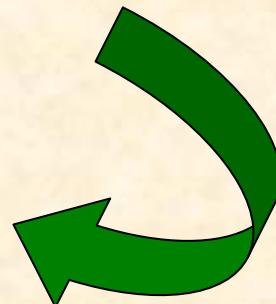
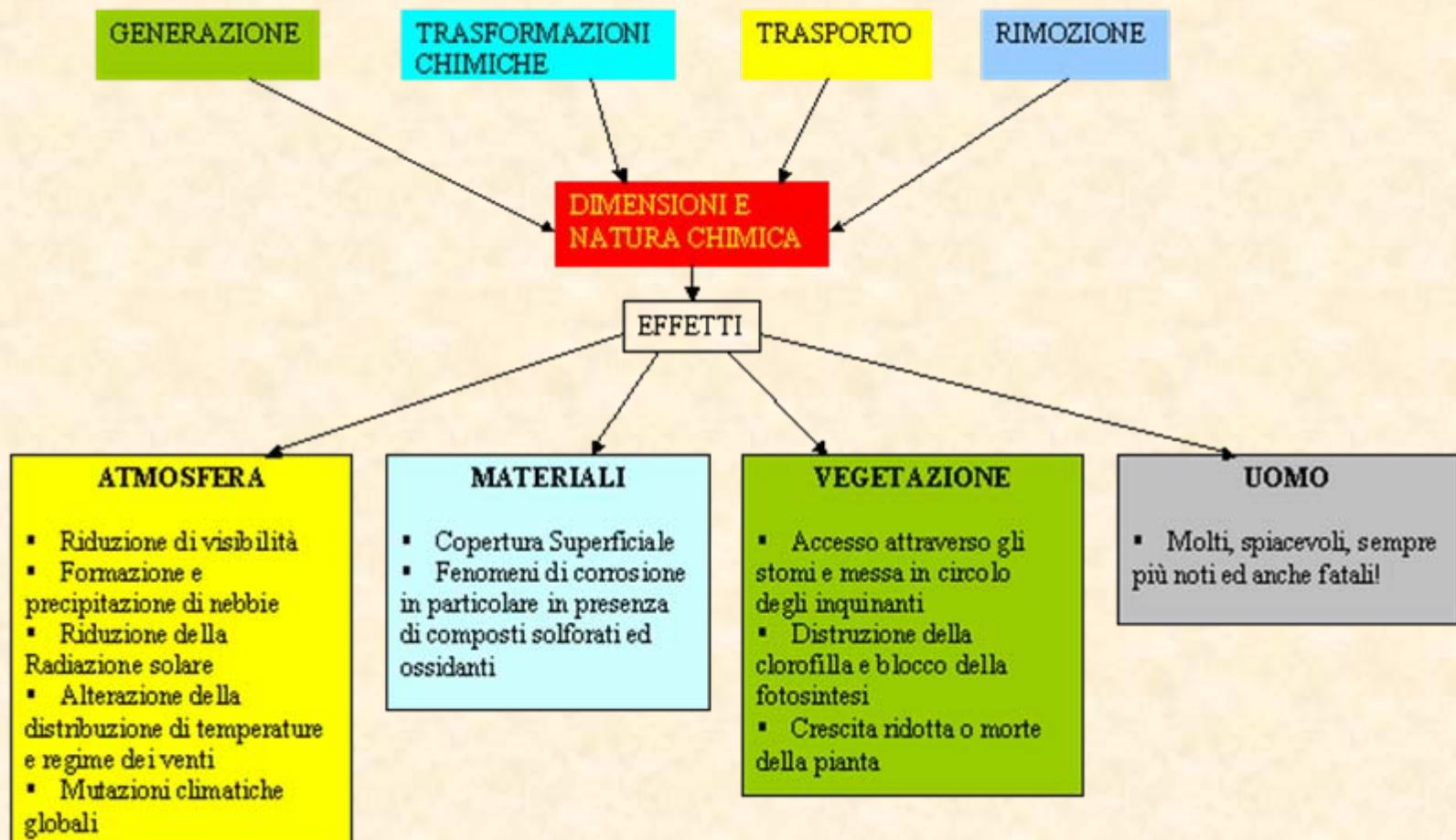


TABLE 1.10. Estimated Annual Anthropogenic Particulate Matter Emissions in the United States^a

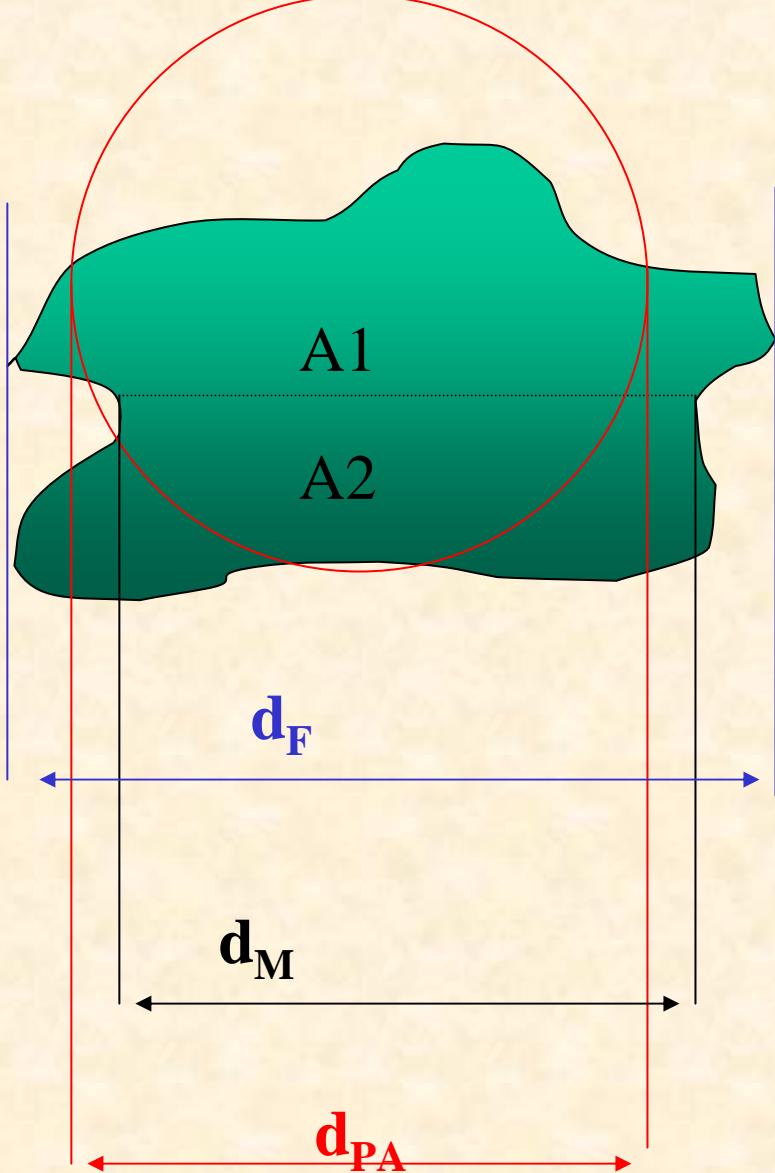
Source Category	Emissions (Tg yr ⁻¹)
Fuel combustion and industrial processes	10
Industrial process fugitive emissions	3.3
Nonindustrial fugitive emissions	110–370
Transportation	1.3
TOTAL	125–385

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

Processi legati al PM



Il Diametro Aerodinamico 1



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: $A_1 = A_2$) e del cerchio equivalente (PA)

Il Diametro Aerodinamico 2

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 ρ_p è definito essere uguale a quello (D_0) di una particella sferica e di densità unitaria (ρ_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 °C e 1 atm $C_0 = 1.16$ per $D_0 = 1 \mu\text{m}$. Se $D > 2 \mu\text{m}$ la correzione è trascurabile.

Effetti del particolato atmosferico

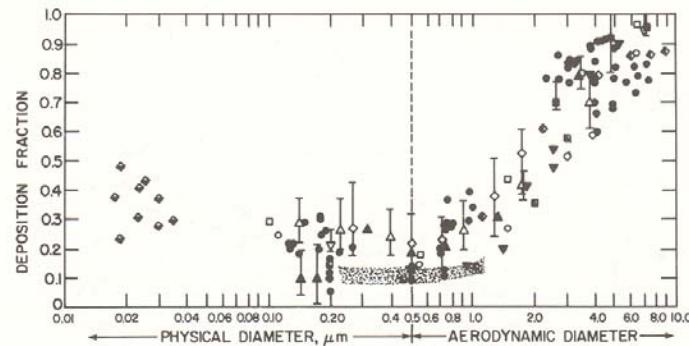


Figure 2.3. Deposition of monodisperse aerosols in the total respiratory tract for mouth breathing as a function of particle diameter. Above $0.5 \mu\text{m}$, the diameter refers to aerodynamic diameter (see Chapter 7) and below $0.5 \mu\text{m}$ to actual physical diameter. The data are individual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

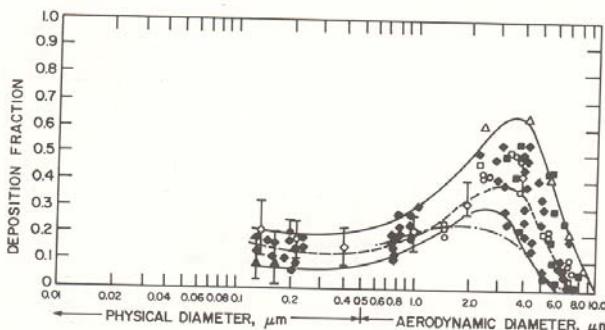
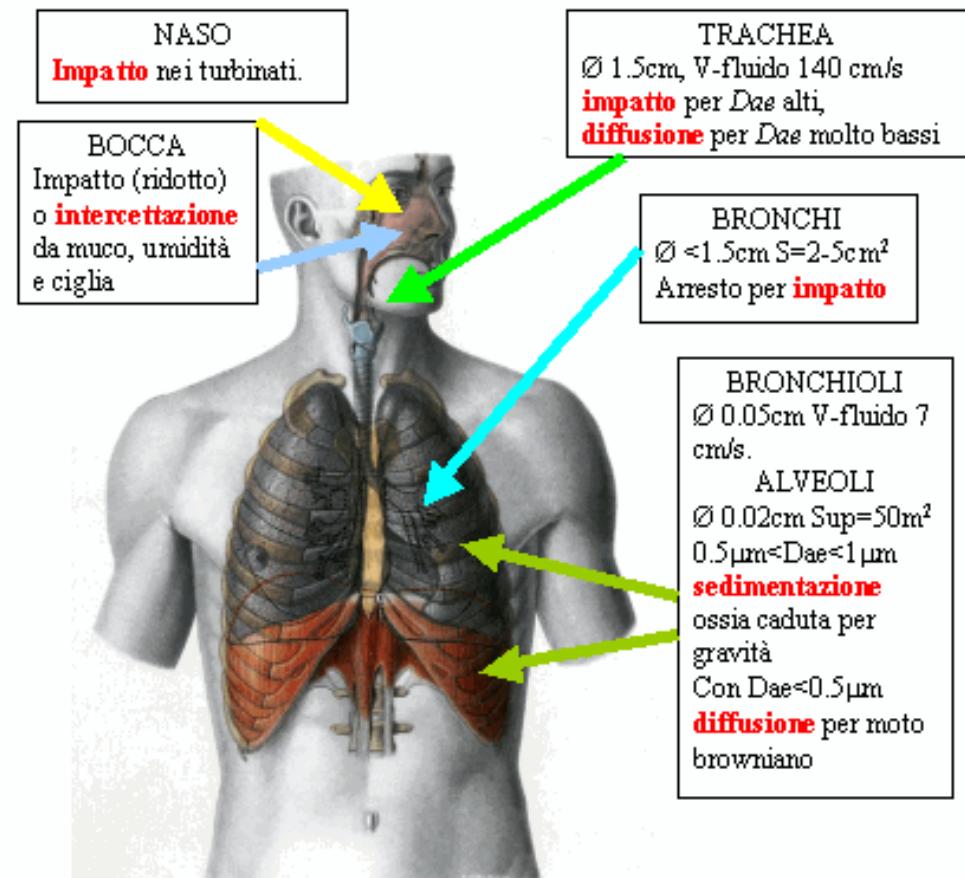
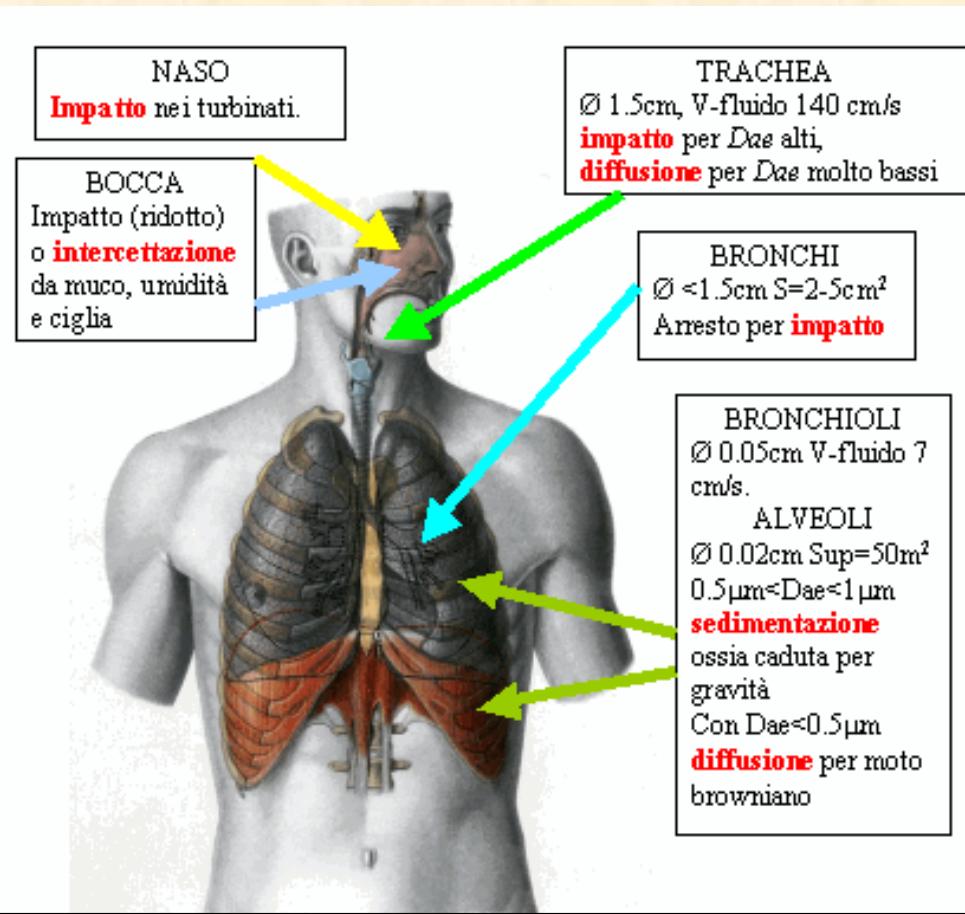


Figure 2.4. Deposition of monodisperse aerosols in the pulmonary region for mouth breathing as a function of particle diameter. Above $0.5 \mu\text{m}$, the diameter refers to aerodynamic diameter (see Chapter 7) and below $0.5 \mu\text{m}$ to the actual physical diameter. The two solid lines represent 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

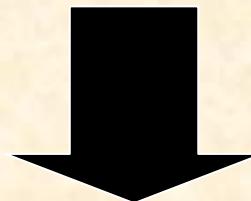
Effetti sanitari del particolato atmosferico



Riduzione della capacità polmonare
Trasporto di sostanze tossiche nel sangue

Aumento mortalità fino a 1% ogni $10 \mu\text{g/m}^3$
di PM10

La penetrazione delle polveri nell'apparato respiratorio aumenta al diminuire delle dimensioni



Le leggi italiane (ed europee) regolamentano il **PM10** e il **PM2.5**

Media annuale PM10 $< 40 \mu\text{g/m}^3$

Media giornaliera PM10 $> 50 \mu\text{g/m}^3$ per non più di 35 gg/anno

Media annuale PM2.5 $< 20 \mu\text{g/m}^3$

Effetti sull'ambiente

Il particolato ha diversi effetti che vanno dalla scala locale a quella planetaria. In climi umidi il particolato atmosferico svolge il ruolo di nucleo di condensazione per la formazione della nebbia. Su scala planetaria il PM contribuisce al bilancio termico del pianeta: a seconda della sua composizione chimica e della sua dimensione può avere un effetto serra oppure può riflettere all'indietro la componente uv della radiazione solare, con un effetto refrigerante. *Queste problematiche sono oggetto di intensi studi ed i dati disponibili sono relativamente pochi e scarsamente sistematici.* Un altro effetto, su media scala, del PM, sempre legato alle sue proprietà ottiche è la riduzione della visibilità:

Riduzione della visibilità 1

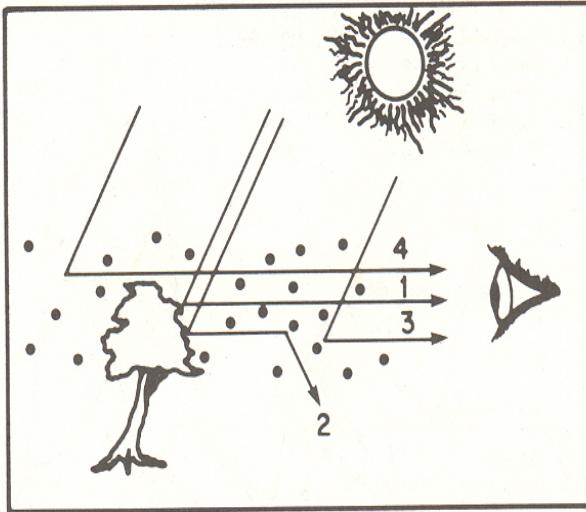


Figure 7.5. Contributions to atmospheric visibility: (1) Residual light from the target reaching the observer. (2) Light from the target scattered out of the observer's line of sight. (3) Airlight from intervening atmosphere scattered into the observer's line of sight. (4) Airlight constituting the horizon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

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

Coeff. di
ESTINZIONE

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

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

$$dC(x) = -b_{ext} C(x) dx \Rightarrow C(x) = e^{-b_{ext} x}$$

$b_{ext} = \sigma_a + \sigma_s$

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

Riduzione della visibilità 2

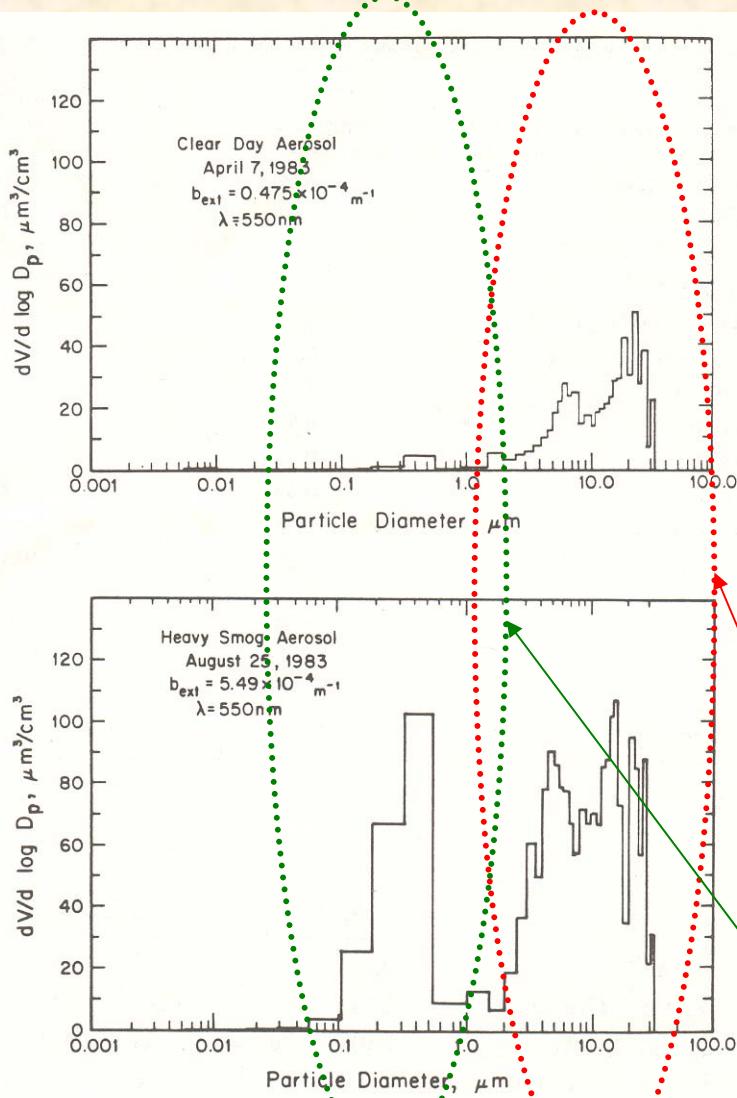
Per un oggetto nero su sfondo bianco usualmente si considera che il contrasto minimo risolvibile dall'occhio umano sia $C = 0.02$ da cui:

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

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

Un esempio



Los Angeles

7/4/83

25/8/83

σ_{sg}	.111 10^{-4}	.107 10^{-4}
$\sigma_{ag}(\text{NO}_2)$.012 10^{-4}	.030 10^{-4}
σ_{sp}	.259 10^{-4}	4.08 10^{-4}
$\sigma_{ap} (\text{C})$.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

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

Assorbimento della luce

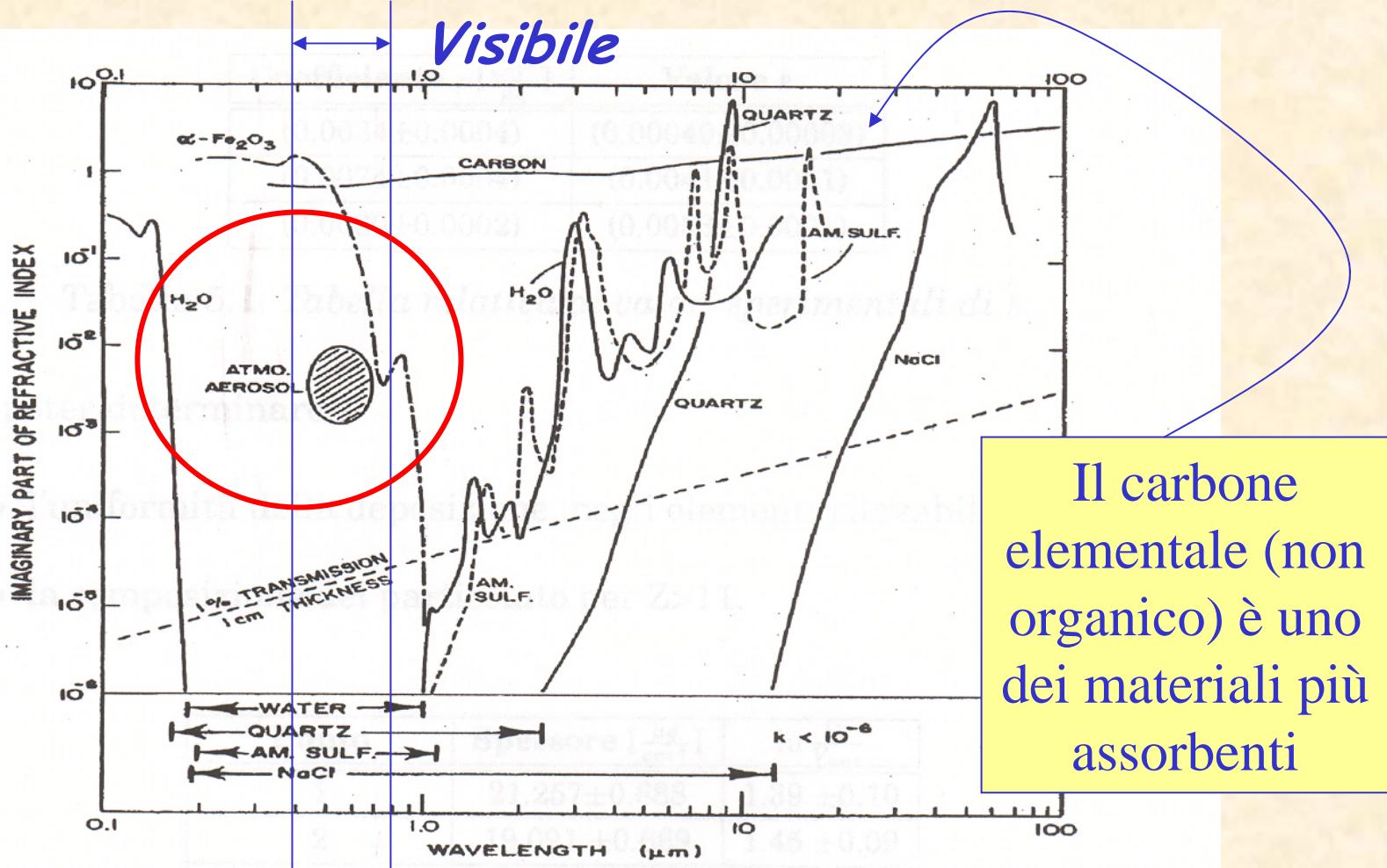
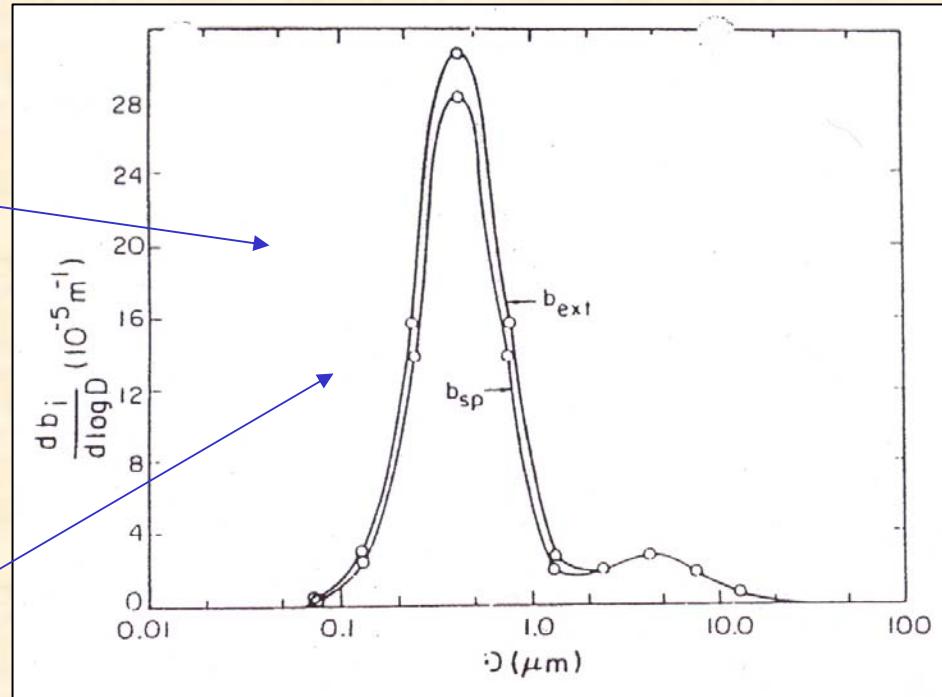
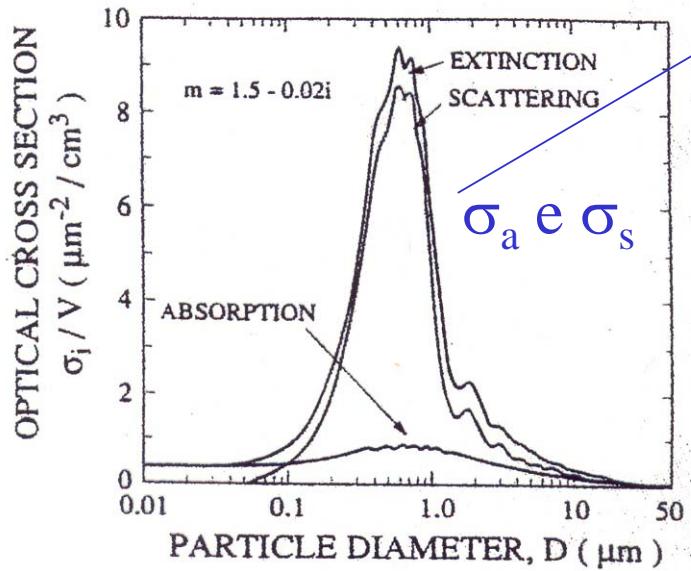
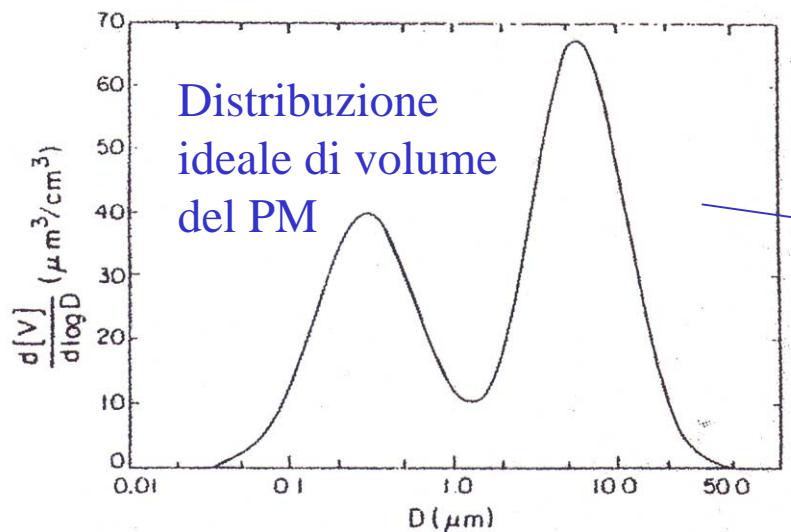


Figura 5.5: Parte immaginaria dell'indice di rifrazione (relativa all'assorbimento) in funzione della lunghezza d'onda.

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

Distribuzioni di PM

Si possono definire distribuzioni del particolato atmosferico in termini del numero di particelle, della loro superficie, del loro volume o della loro massa in funzione del diametro. I numeri cambiano parecchio...

Diametro	n. 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

La distribuzione di superficie è più utile se si studiano le reazioni chimiche, quella di massa se si è interessati alla concentrazione, etc

Legislazione italiana 1

In Italia la normativa in materia è stata recentemente aggiornata con il DM 60/2002 che fissa limiti ed obiettivi per diversi inquinanti:

PM10 – fase 1 (ENTRO 1 gennaio 2005)

Conc. Max giornaliera : 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superarsi più di 35 giorni/anno

Conc. Max annuale: 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

PM10 – fase 2 (ENTRO 1 gennaio 2010)

Conc. Max giornaliera : 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superarsi più di 7 giorni/anno

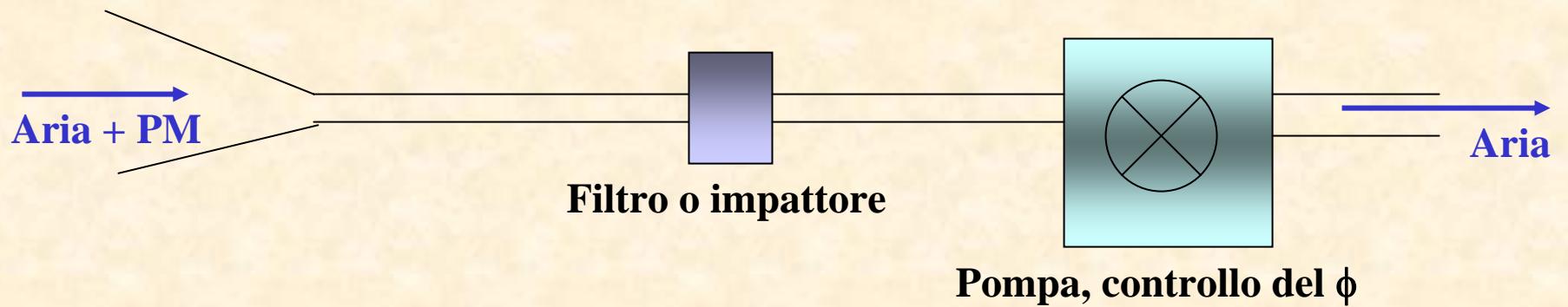
Conc. Max annuale: 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (*nota in UK cons. 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ il livello di fondo*)

Piombo: conc. max annuale: 500 ng/m^3 (entro 1 gennaio 2005)

Raccolta del PM

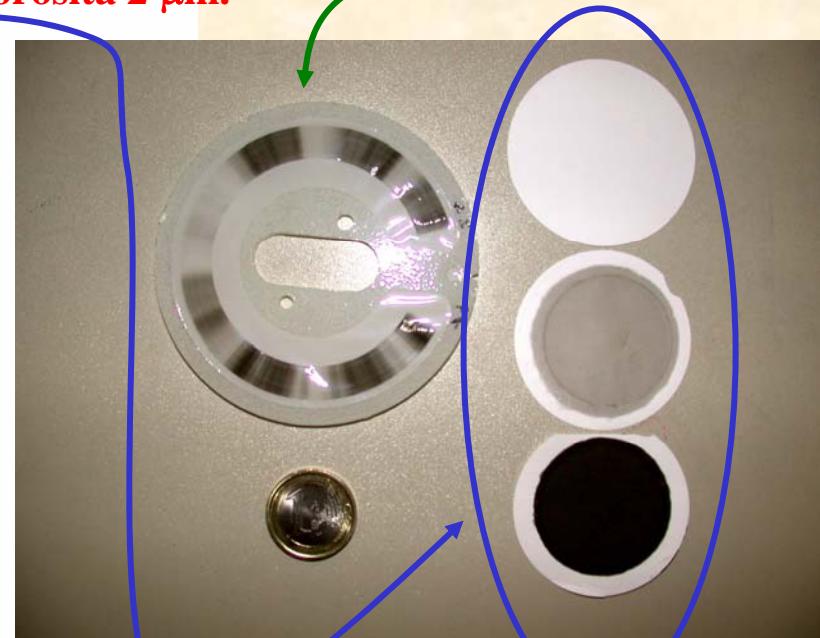
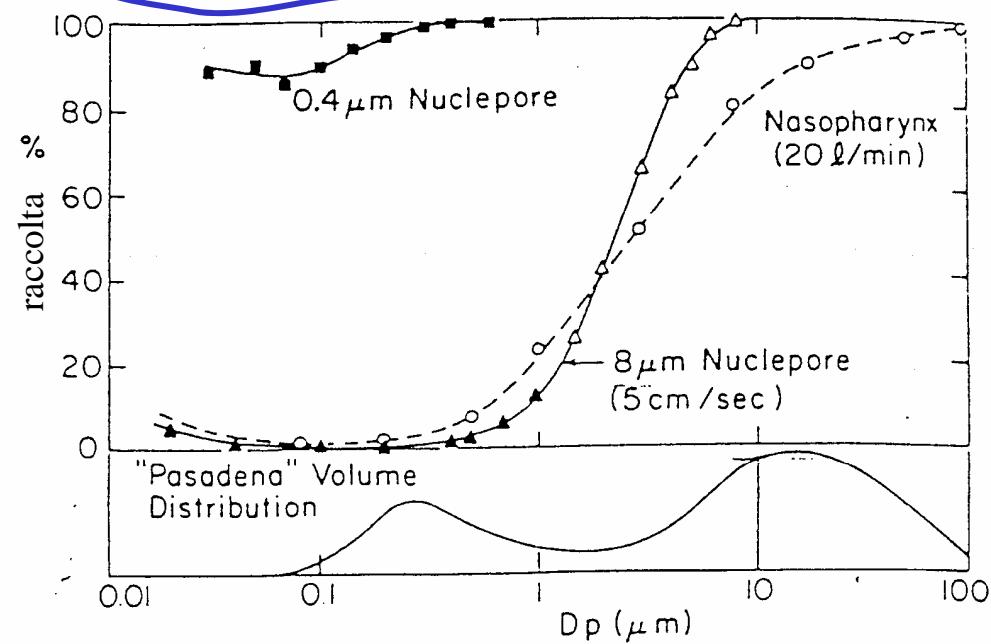
Per controllare i limiti di legge e comunque per studiare il PM si devono raccogliere dei campioni, in pratica si flussa una quantità nota di aria attraverso una membrana filtrante su cui il PM si deposita, esistono però diverse tecniche che consentono di misurare caratteristiche diverse del PM (granulometria,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

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



Filtri 1

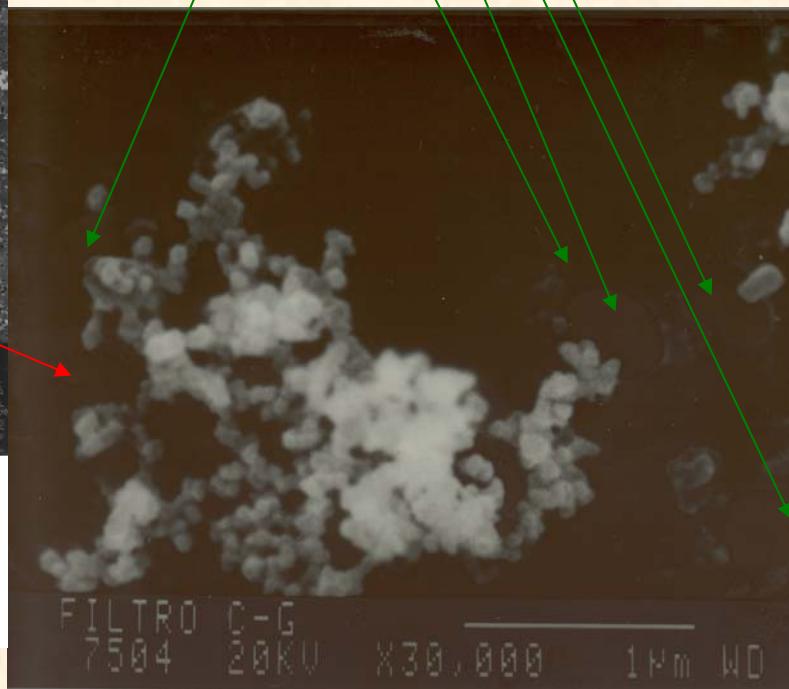
Sono supporti porosi, cioè membrane in policarbonato (**NUCLEPORE**) o acetato di cellulosa (**MILLIPORE**), o **Teflon** (CF_2)_n o **fibra di vetro o quarzo**. La porosità è ~ 5-10% dell'area totale del filtro per il Nuclepore ($s: 10 \mu\text{m}$), ~ 80% per il Millipore ($s = 150 \mu\text{m}$). Membrane Nuclepore (fori da $0.4 \mu\text{m}$) hanno efficienza di raccolta ~ 1 a tutti i D_p . Le membrane con pori da $8 \mu\text{m}$ 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 $1 \mu\text{m}$. **Il DM 60/02 prevede, per la determinazione del PM10 l'utilizzo di fibre di vetro o quarzo o teflon con porosità 2 μm .**



Filtr 2



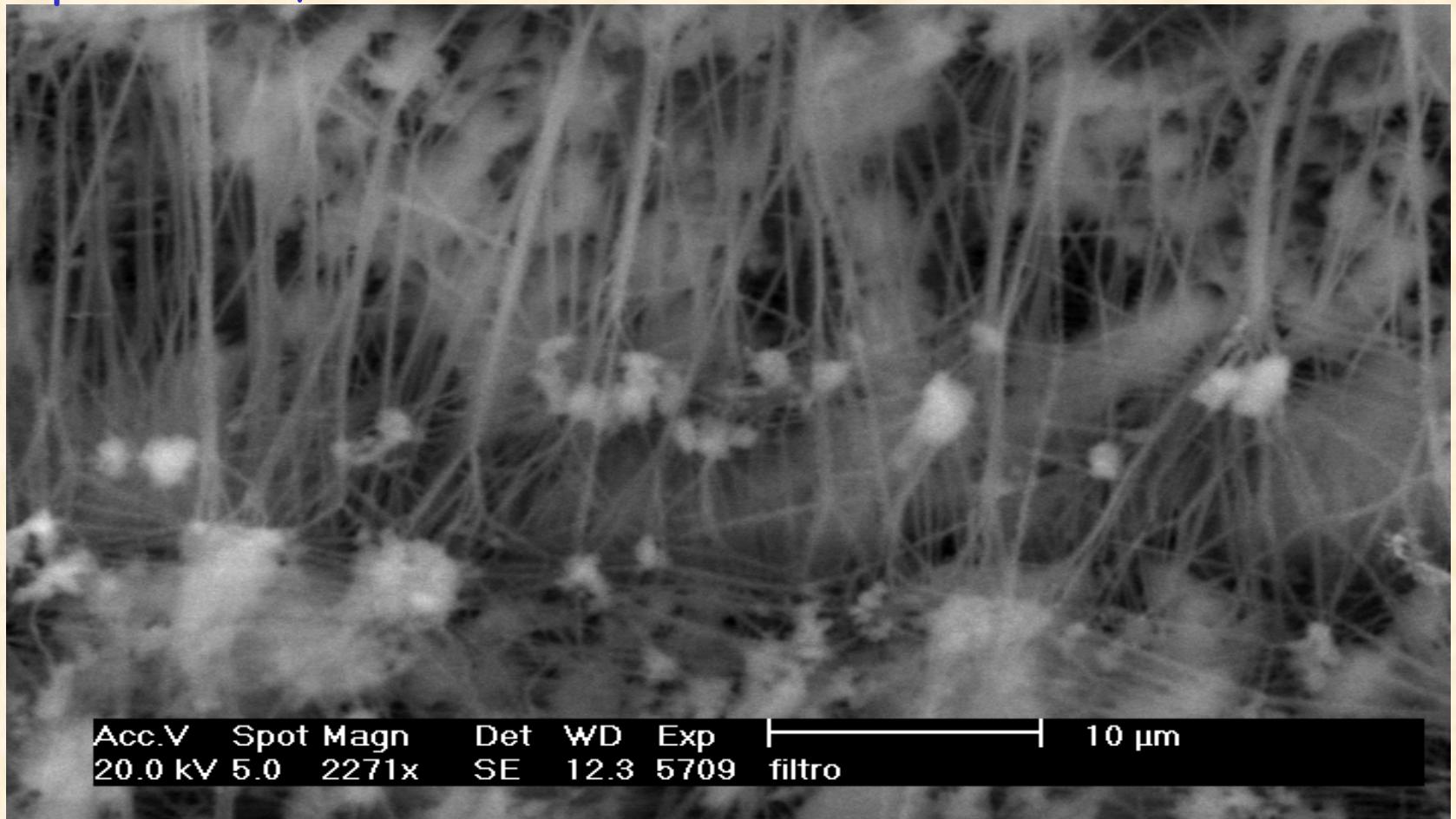
Pori: 0.4 μm



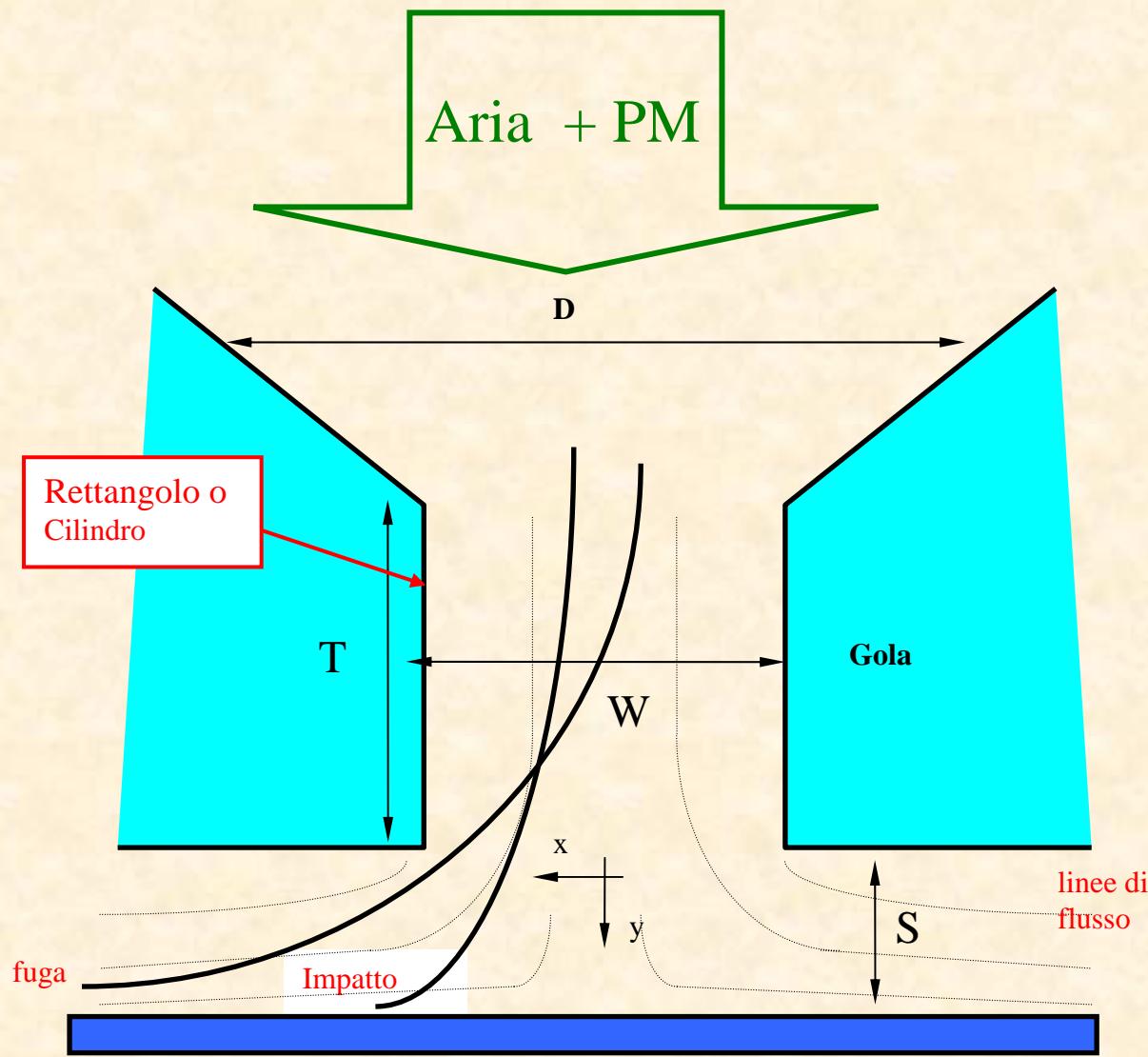
NUCLEPORE - Immagine SEM

Filtr 3

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



Impattatori 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.

Impattatori inerziali 2

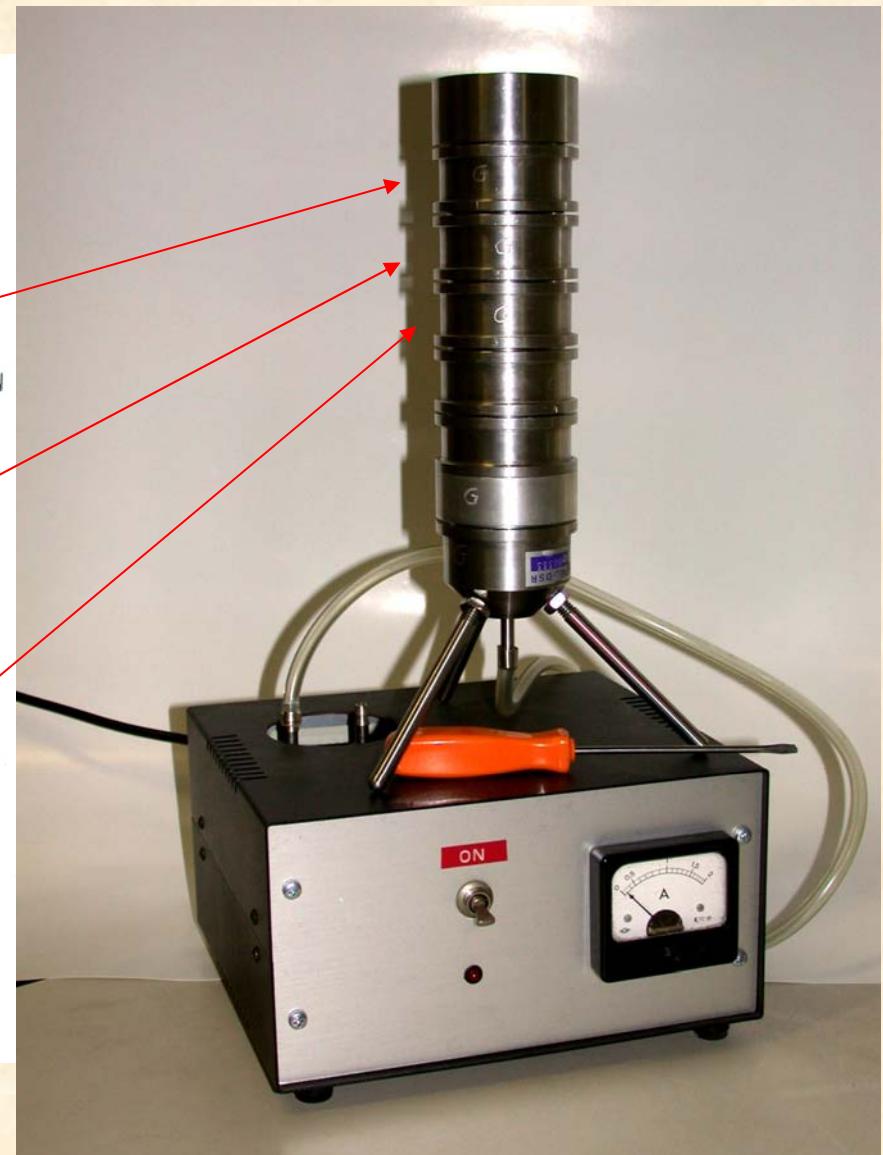
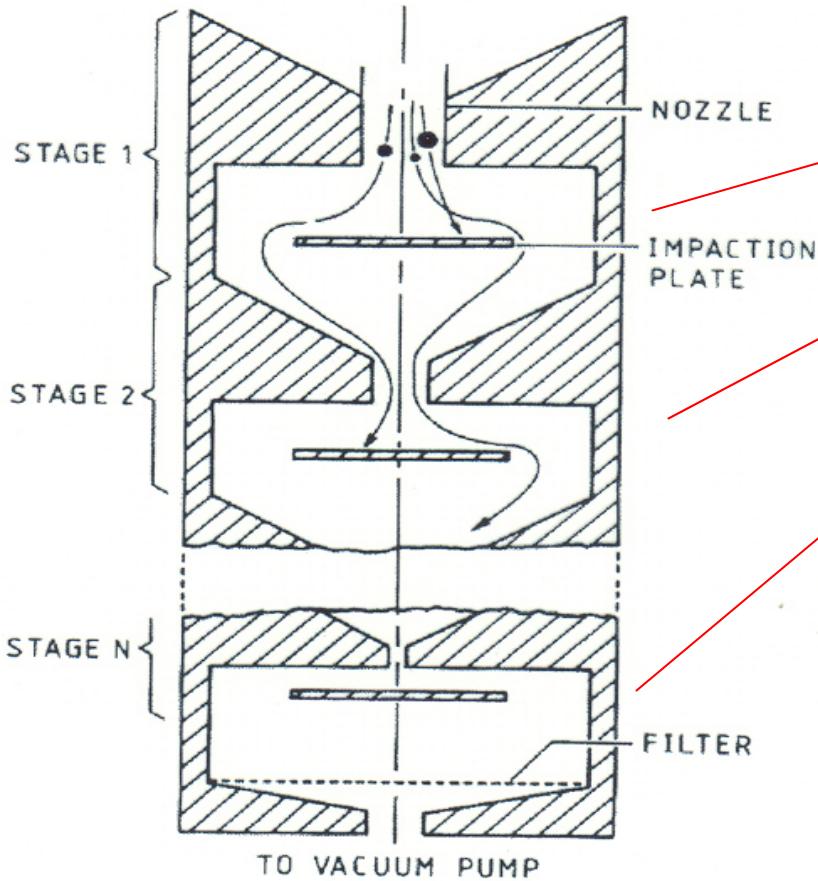
Sono versatili, poiché è possibile variarne alcune caratteristiche (dimensioni e tipo degli ugelli, valore del flusso) per selezionare frazioni di diametro differenti

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 passare indenne.

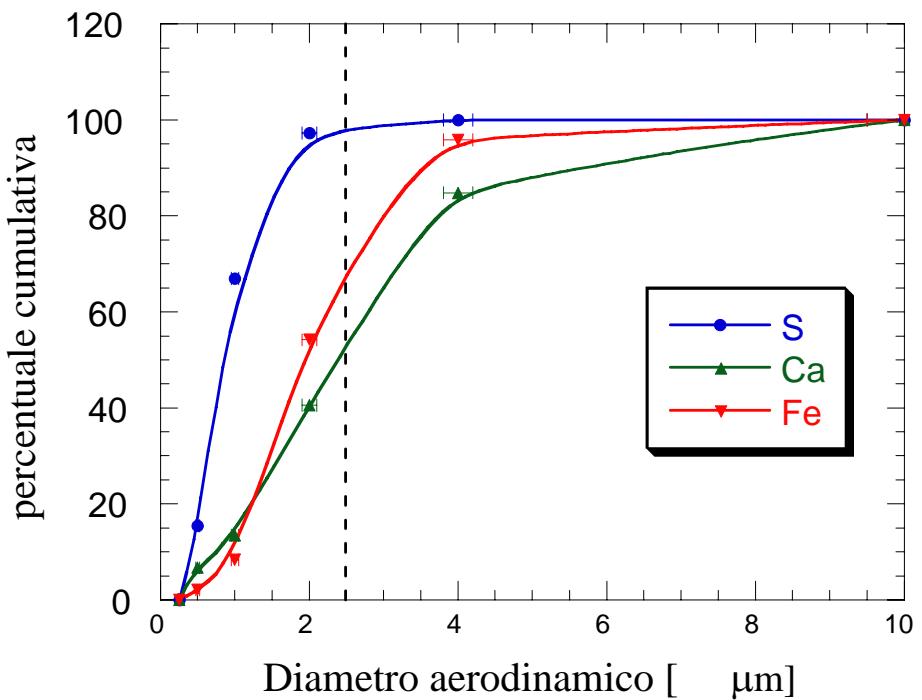
Supporti non porosi sottili (8 μm) di Mylar [$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$] o Kapton [$\text{C}_{22}\text{N}_2\text{O}_5\text{H}_{10}$] lubrificati con paraffina o simili (APIEZON, vaselina) per evitare rimbalzi.

Possono venire utilizzati a più stadi di raccolta componendo sezioni d'impatto nelle quali aumenti 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 1



Impattori multistadi 2



DIFI, 1998

Impattore
a 7 stadi

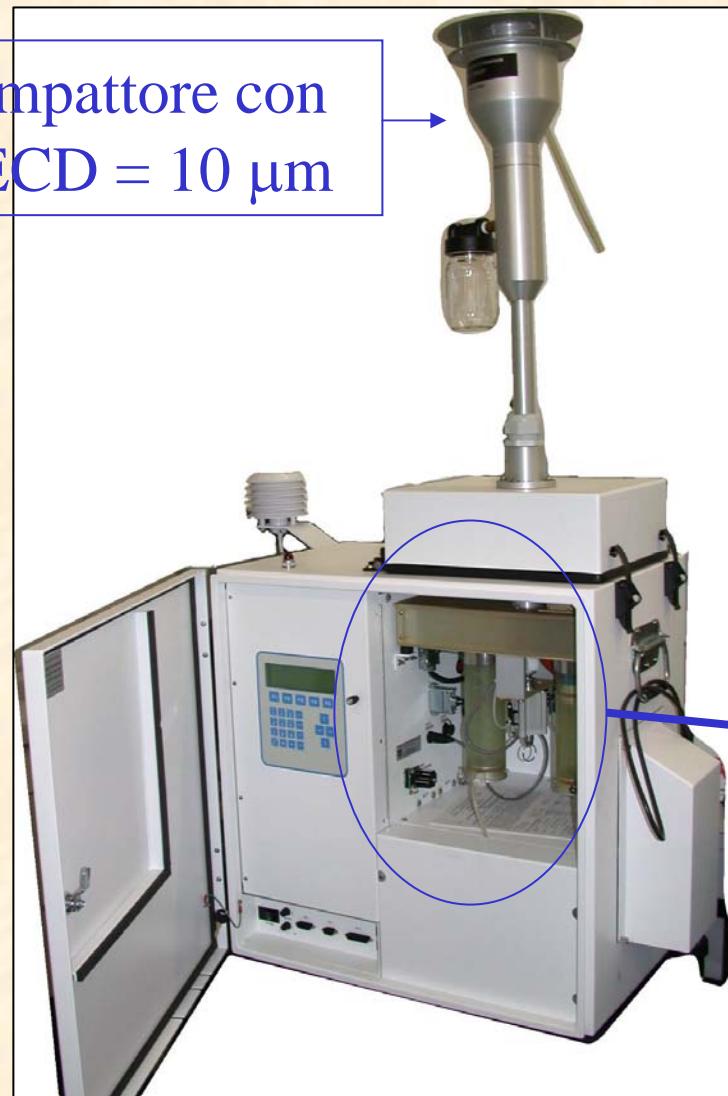
il primo blocca
le polveri con
 $D_{ae} > 10 \mu\text{m}$

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 $2 \mu\text{m}$), previa selezione del PM con $D_{ae} > 10 \mu\text{m}$, con uno stadio di impatto progettato per un flusso di $2.3 \text{ m}^3/\text{h}$. 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 $1 \text{ m}^3/\text{h}$.

Campionatori sequenziali

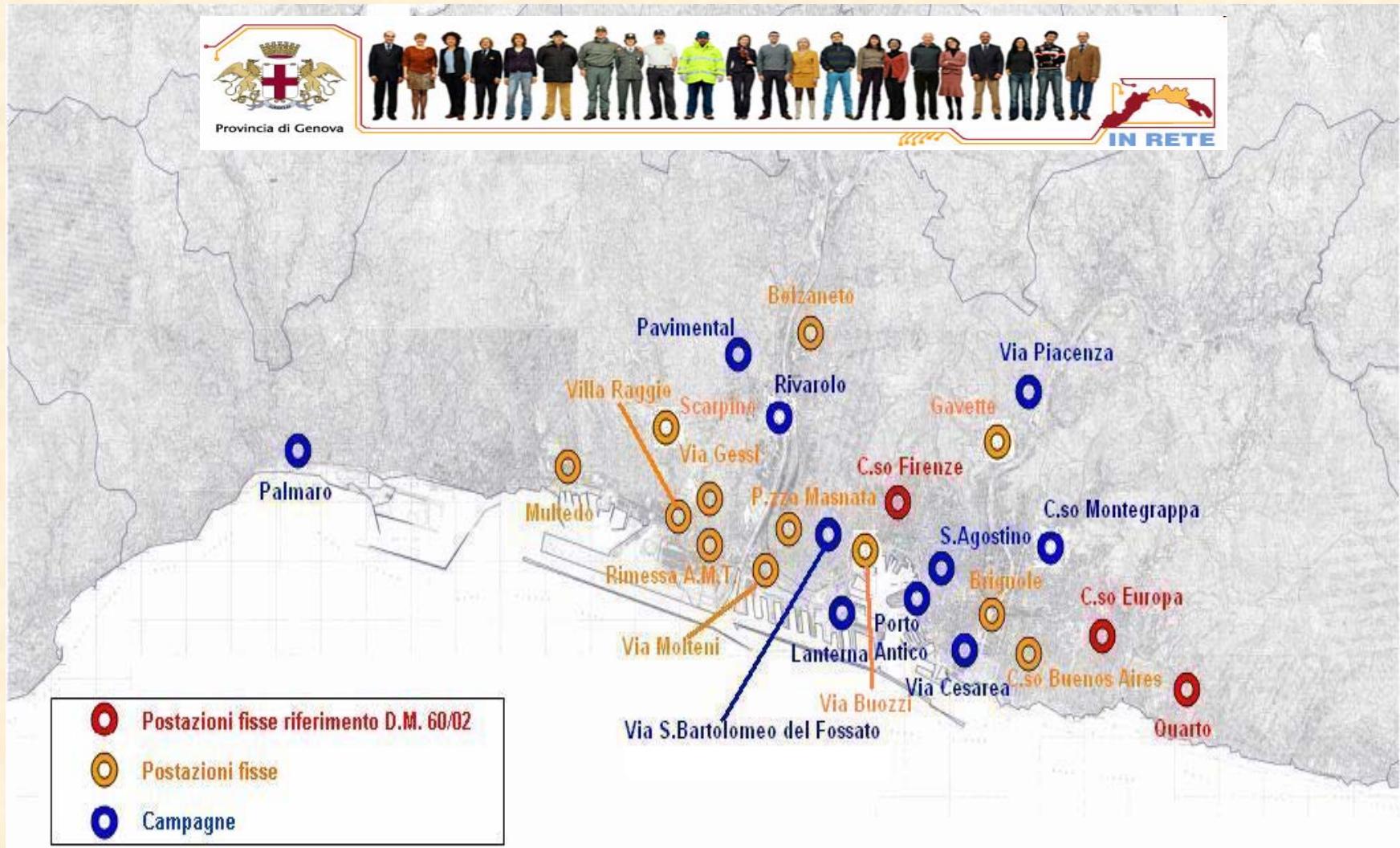


Raccolgono il PM, dopo una selezione in D_{ae} , su filtri (di norma 15 da 47 mm)

PARTISOL



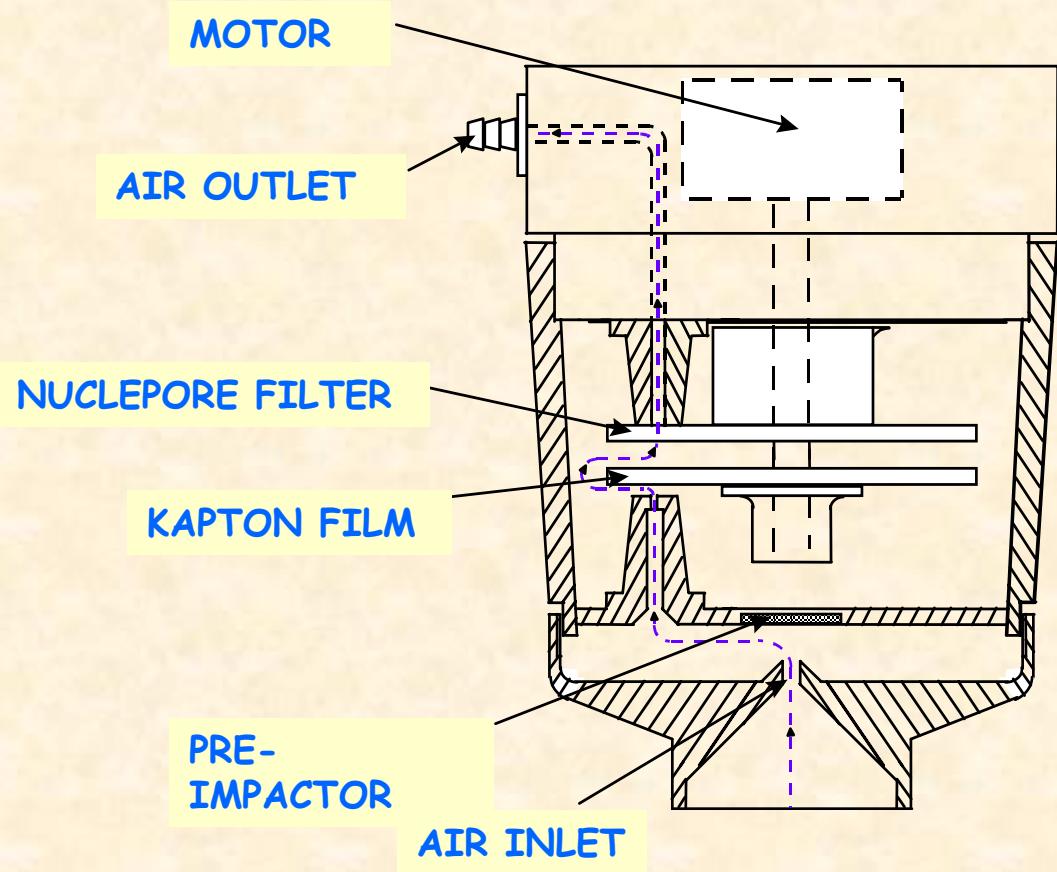
Per gentile concessione del Responsabile del Centro Operativo Provinciale della Provincia di Genova, Dott. E. Daminelli



Postazioni di misura nell'area urbana di Genova (25)

Campionatori continui 1

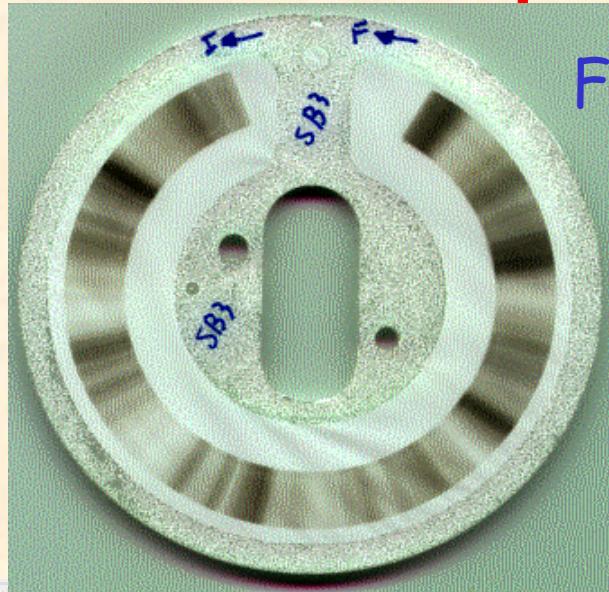
Sono campionatori non a norma di legge ma che consentono di raccogliere il PM conservando la struttura temporale delle sue variazioni in concentrazione. Esempio, lo streaker a 2 stadi:



Separazione frazione fine ($D_{ae} < 2.5 \mu\text{m}$) e grossa ($2.5 < D_{ae} < 10 \mu\text{m}$) del PM10.

$$\Phi = 1 \text{ l/min}$$

Campionatori continui 2



Filtro Nuclepore



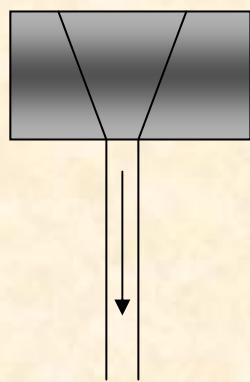
Impattore Kapton



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

Campionatori continui 3

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 β^- :



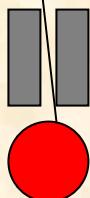
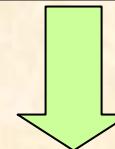
Impattore – selezione del diametro



rivelatore

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

Filtro in movimento continuo

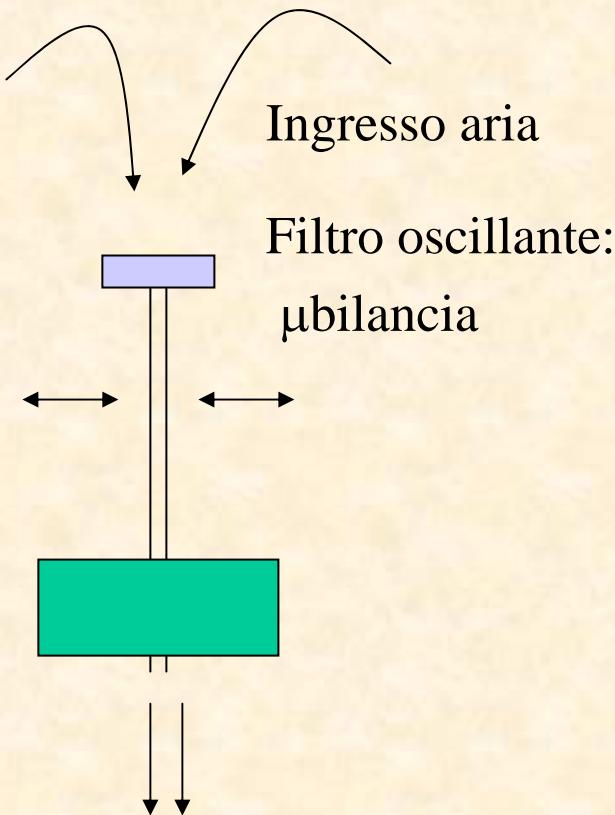


Sorg. β^-

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

Campionatori continui 4

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



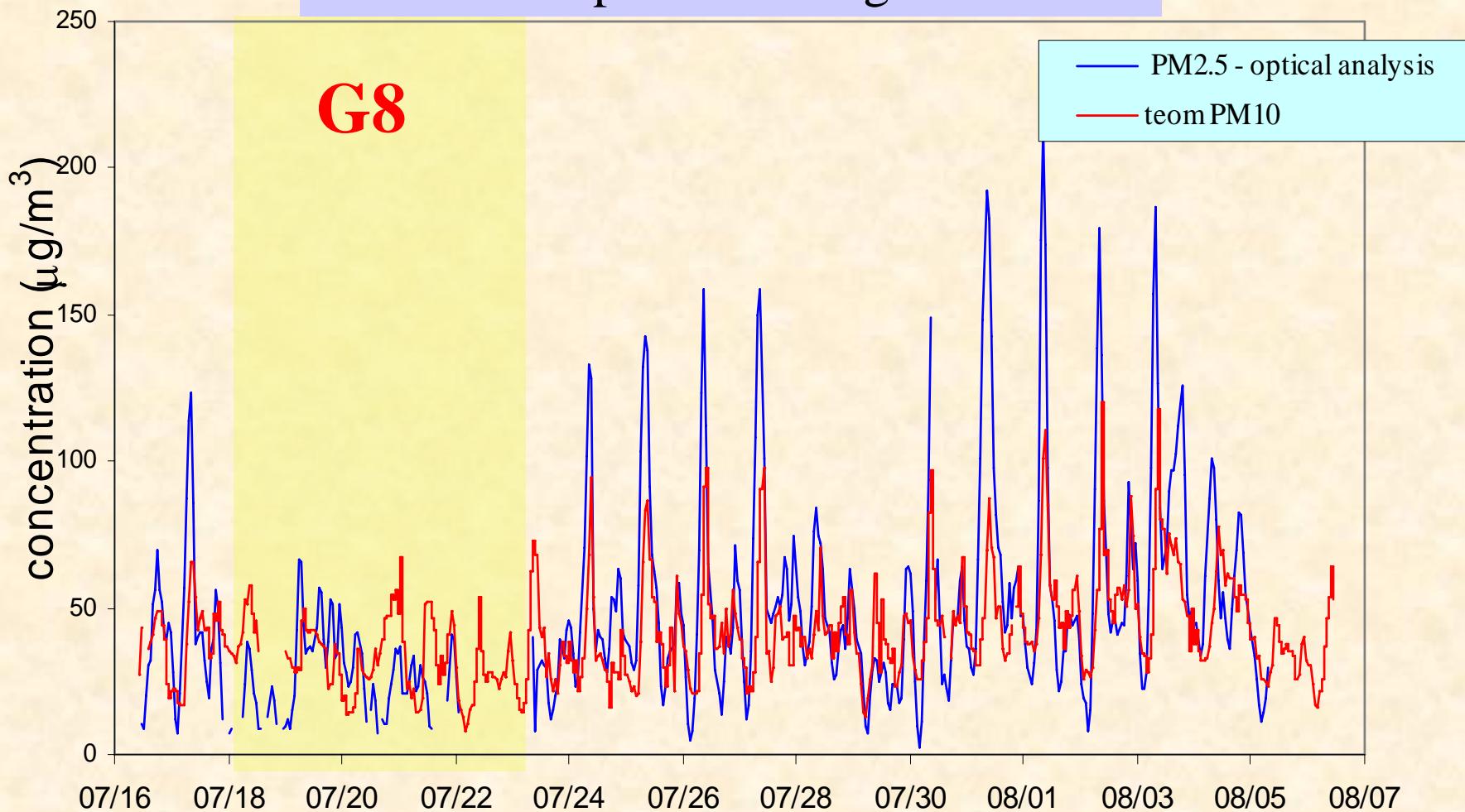
La ν di oscillazione viene mantenuta costante (~ 250 Hz) da un circuito di feedback al variare della massa accumulata sul filtro:

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 eleiminarne l'umidità: questo comporta una perdita degli elementi volatili ($\sim 5\% - 20\%$ del PM)

Il PM10 nel luglio 2001 a Genova

Sito: piazza di Brignole



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 $T = (20 \pm 1)^\circ$ 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 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ($T=0^\circ$, $P=101.3 \text{ kPa}$)

U.R. e normal-m³

Umidità specifica = vapor acqueo/aria totale

Umidità relativa = umidità specifica/(umidità specifica)max

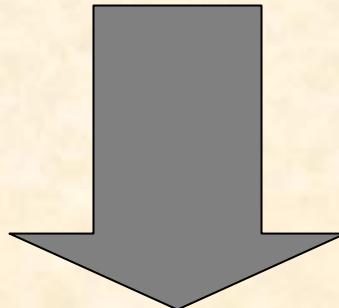
calcolata alla pressione di vapor saturo (liquido e vapore all'equilibrio) alla temperatura T

$C_{PM} = M/V \rightarrow$ in condizioni normali ho che la stessa massa d'aria occupa un volume diverso $\rightarrow V_1 P_1 / T_1 = V_2 P_2 / T_2$ se n = cost.

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

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

Sorgenti naturali



...ed altre ancora...

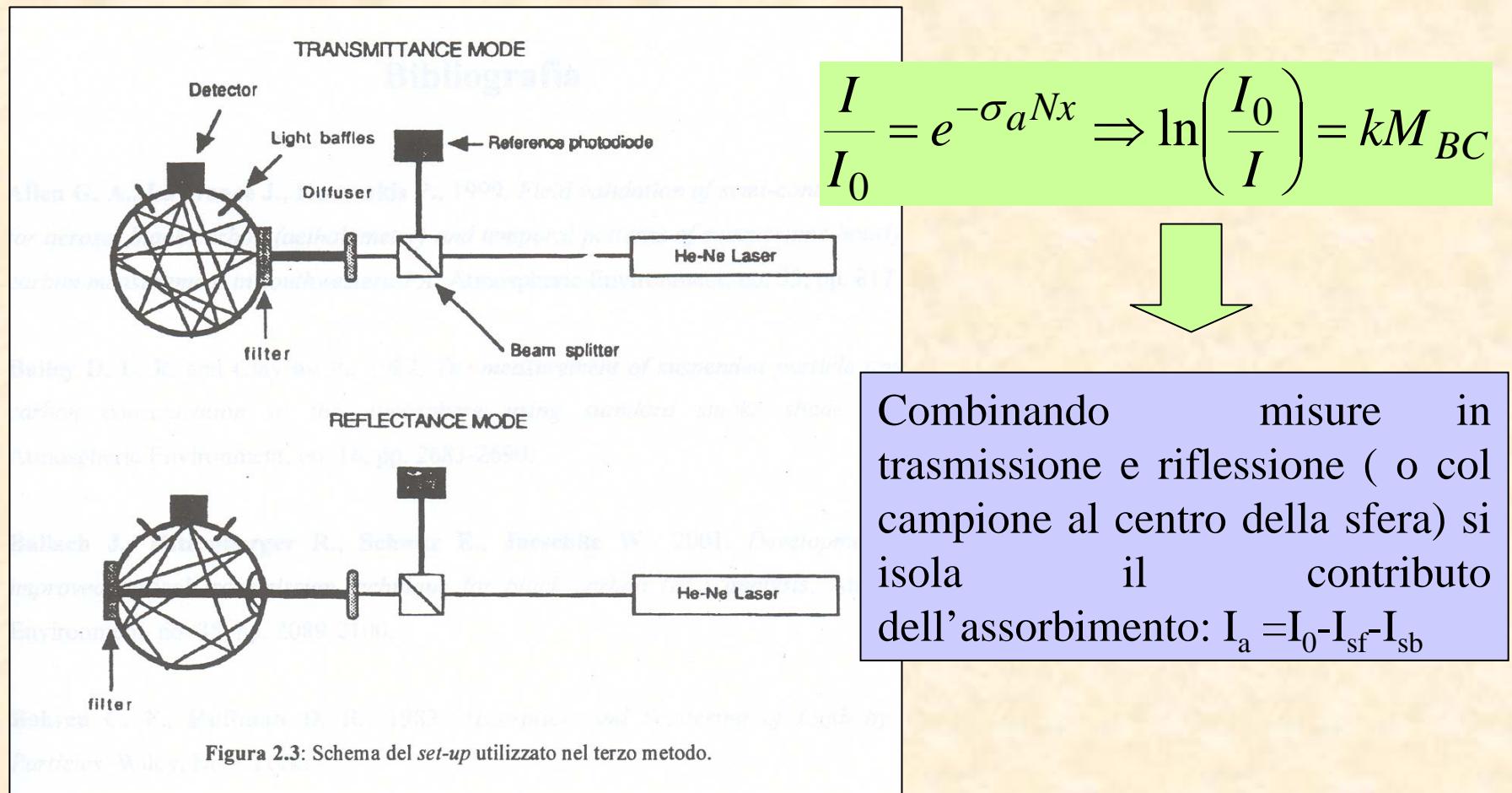
Sorgenti antropogeniche

Traffico
Attività Industriali
Riscaldamento domestico
Centrali termoelettriche
Inceneritori
Etc, etc



Analisi ottiche 1

L'assorbimento della luce da parte del PM è dovuto quasi esclusivamente all'Elemento di Carbonio (BC o EC), quindi si possono costruire strumenti che misurano la conc. di BC:



Analisi ottiche 2

Con lo stesso principio si costruiscono strumenti più semplici:

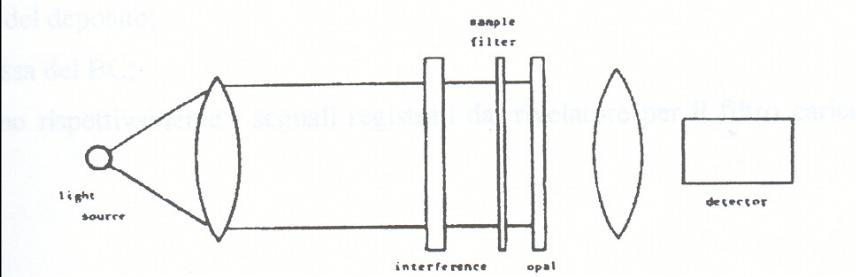
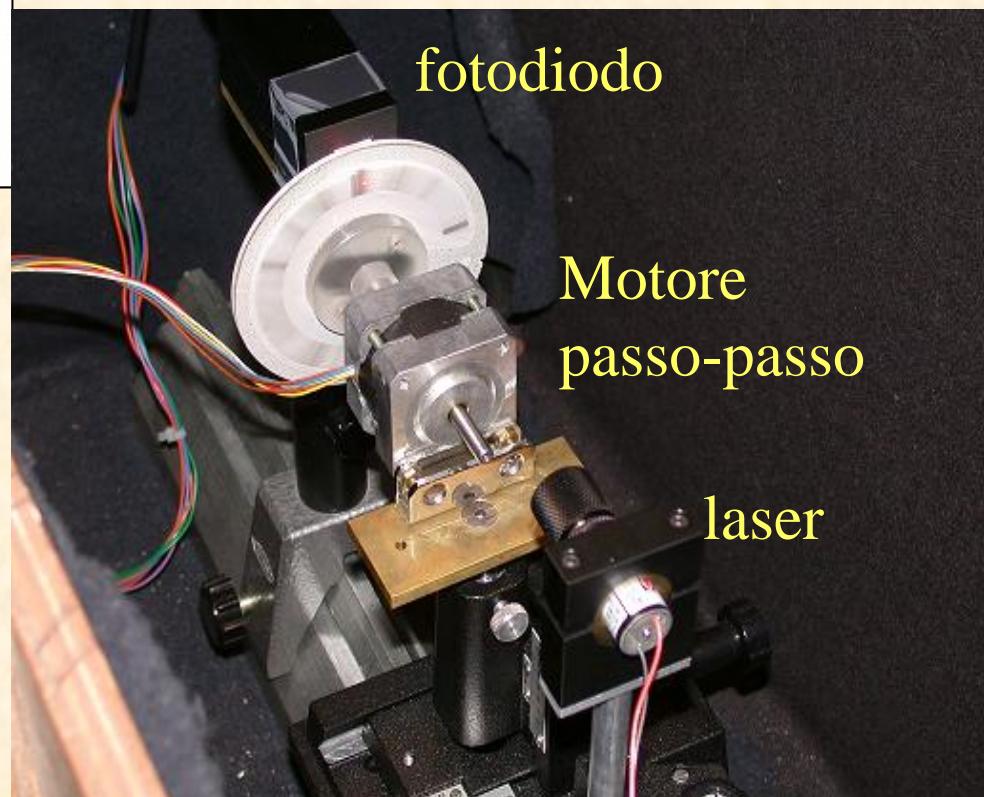


Figura 2.1: Disegno schematizzato dell'*integrating plate method*

Metodo ottico per la stima del deposito di massa su filtri di campionatore streaker: il PD raccoglie la maggior parte della luce diffusa

IPM: una lente fa riconvergere la luce diffusa sul fotodiodo



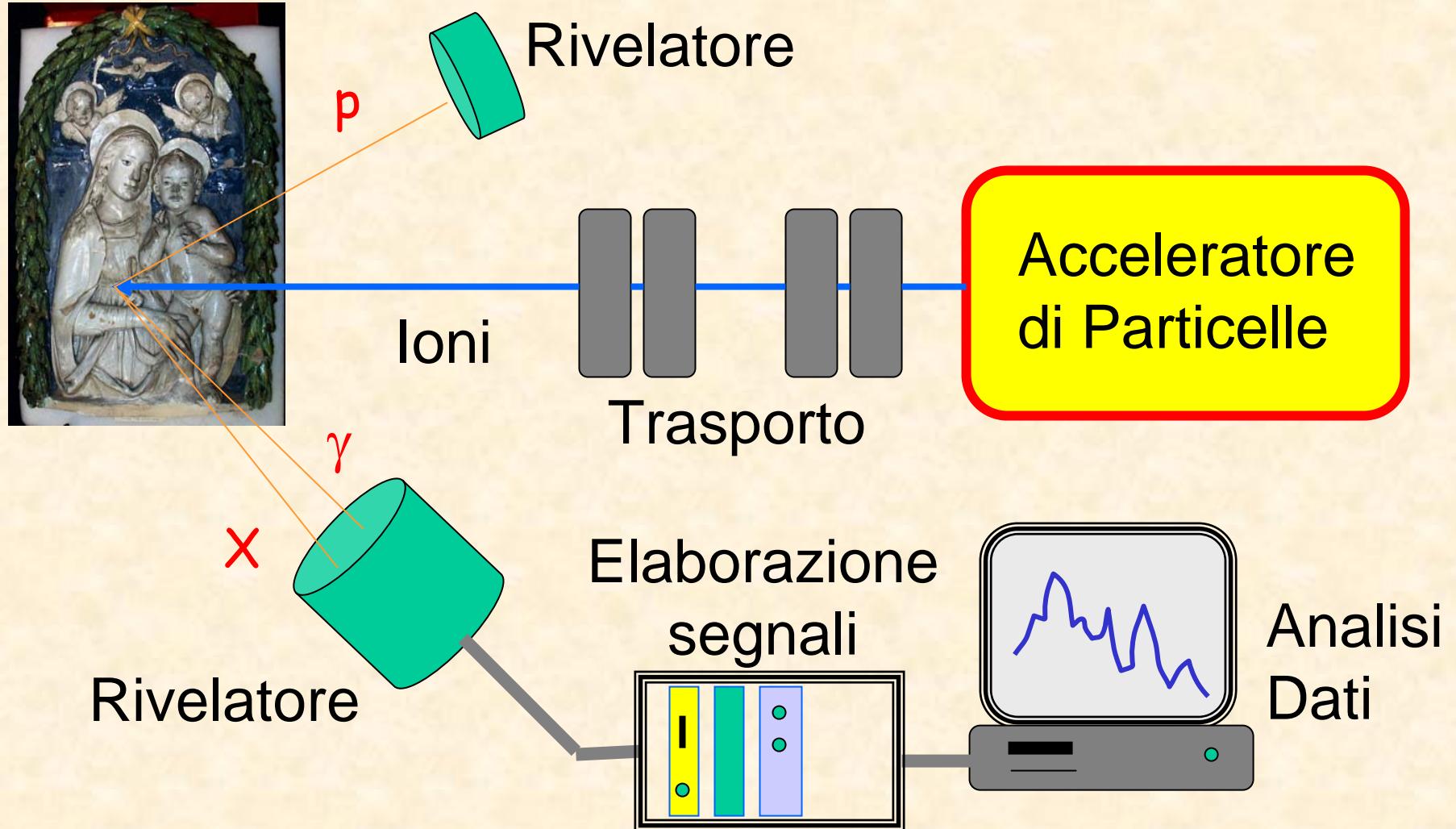
Le tecniche IBA 1

Sono tecniche analitiche che utilizzano come sonda **particelle cariche** per analizzare la **composizione** di un campione attraverso **reazioni nucleari** oppure **reazioni atomiche**.

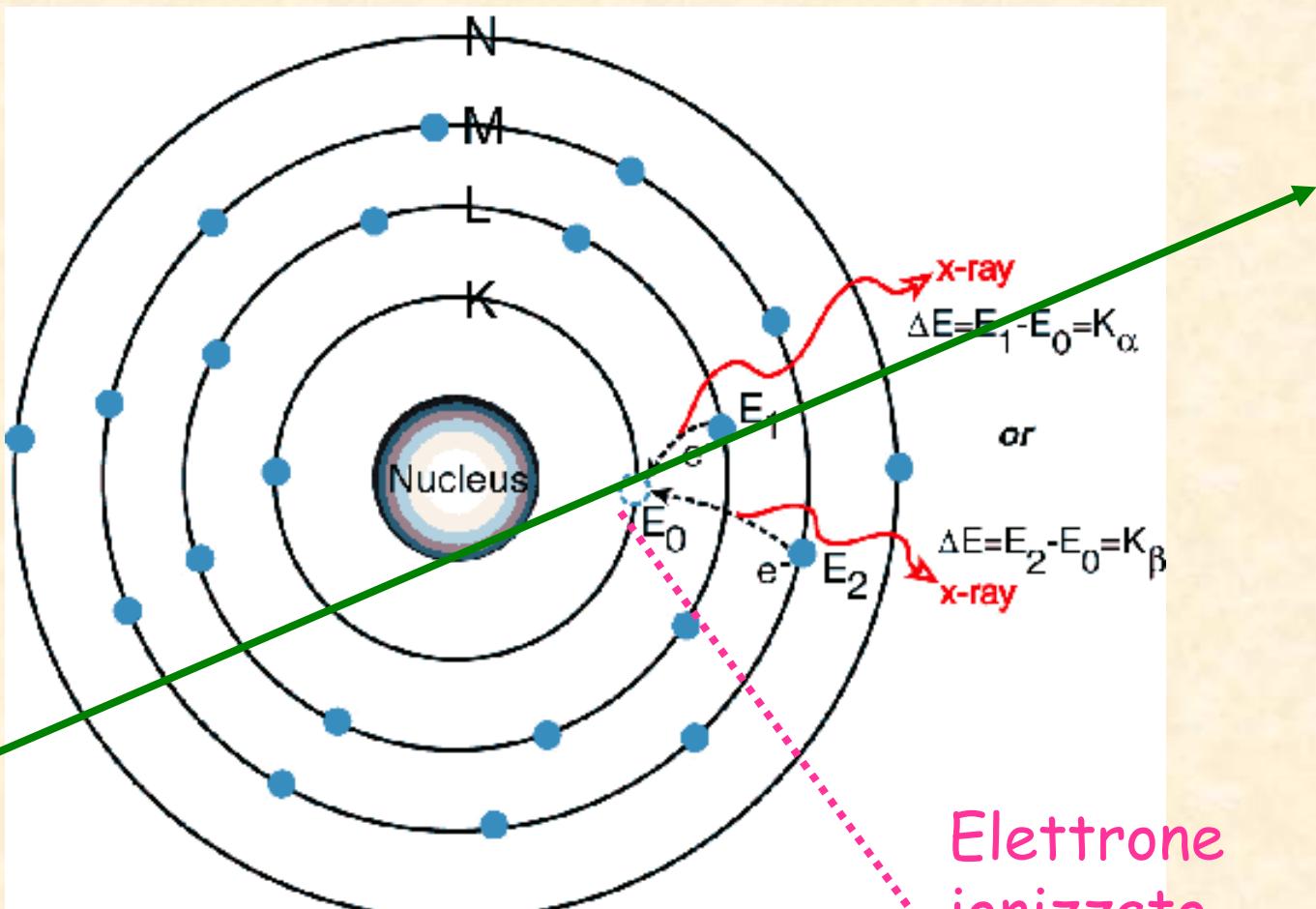
Si fa principalmente uso di protoni ed α , che sono normalmente prodotte da **acceleratori elettrostatici** (Van der Graaf, Tandem) con tensione al terminale fra i 2 ed i 6 MeV.

La possibilità offerta dagli acceleratori di **definire con precisione e di variare in modo controllato** alcuni parametri essenziali alle tecniche IBA quali l'energia (al per mille), l'intensità (al per cento) e le dimensioni del fascio (dal millimetro a qualche micron) ha fatto espandere enormemente queste tecniche in molti campi applicativi: **semiconduttori, beni artistici, applicazioni ambientali con prevalenze di studi sul particolato atmosferico, applicazioni biomediche.**

Set-up per analisi IBA



Particle Induced X-ray Emission (PIXE)



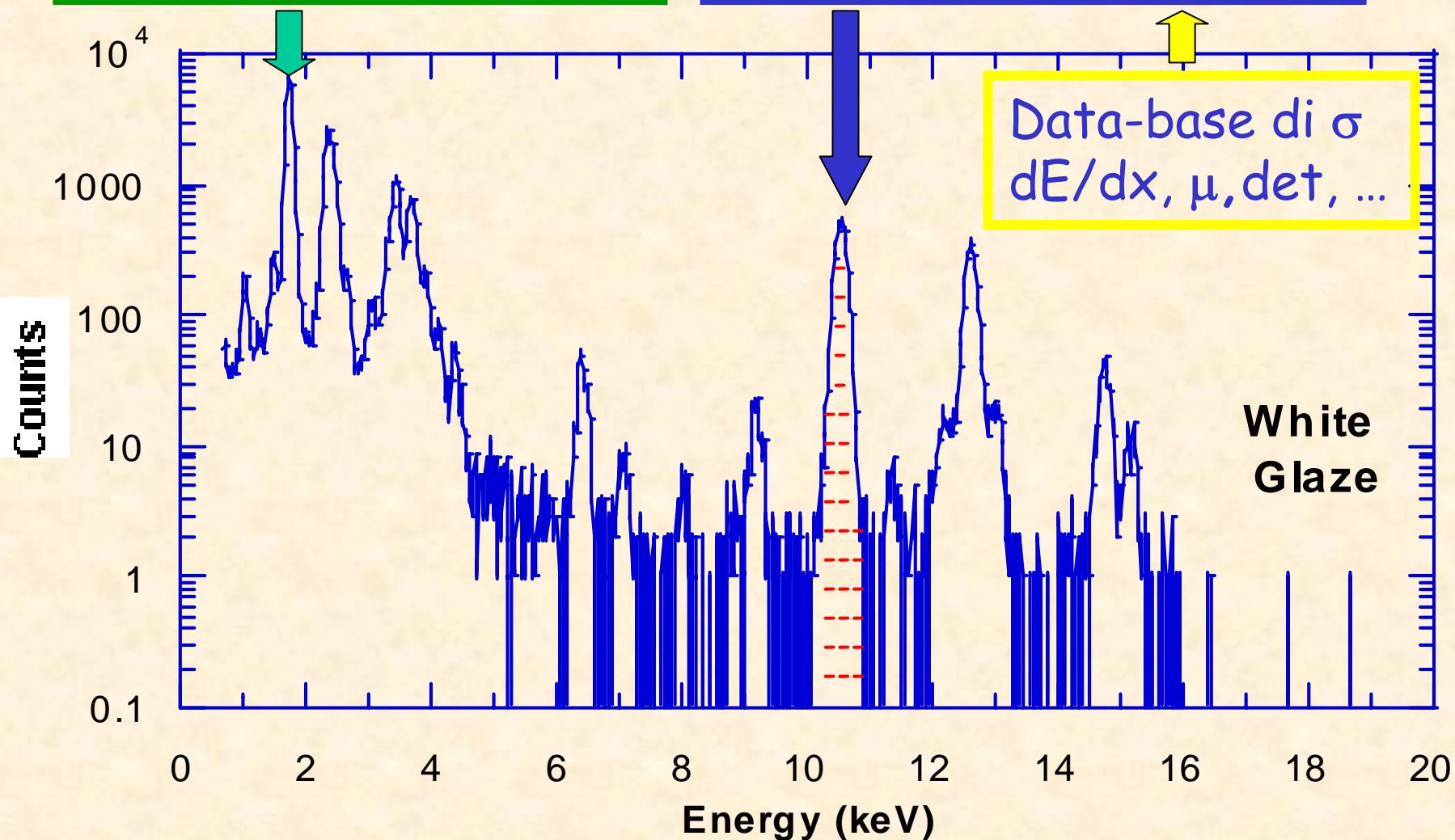
Particella
incidente

Elettrone
ionizzato

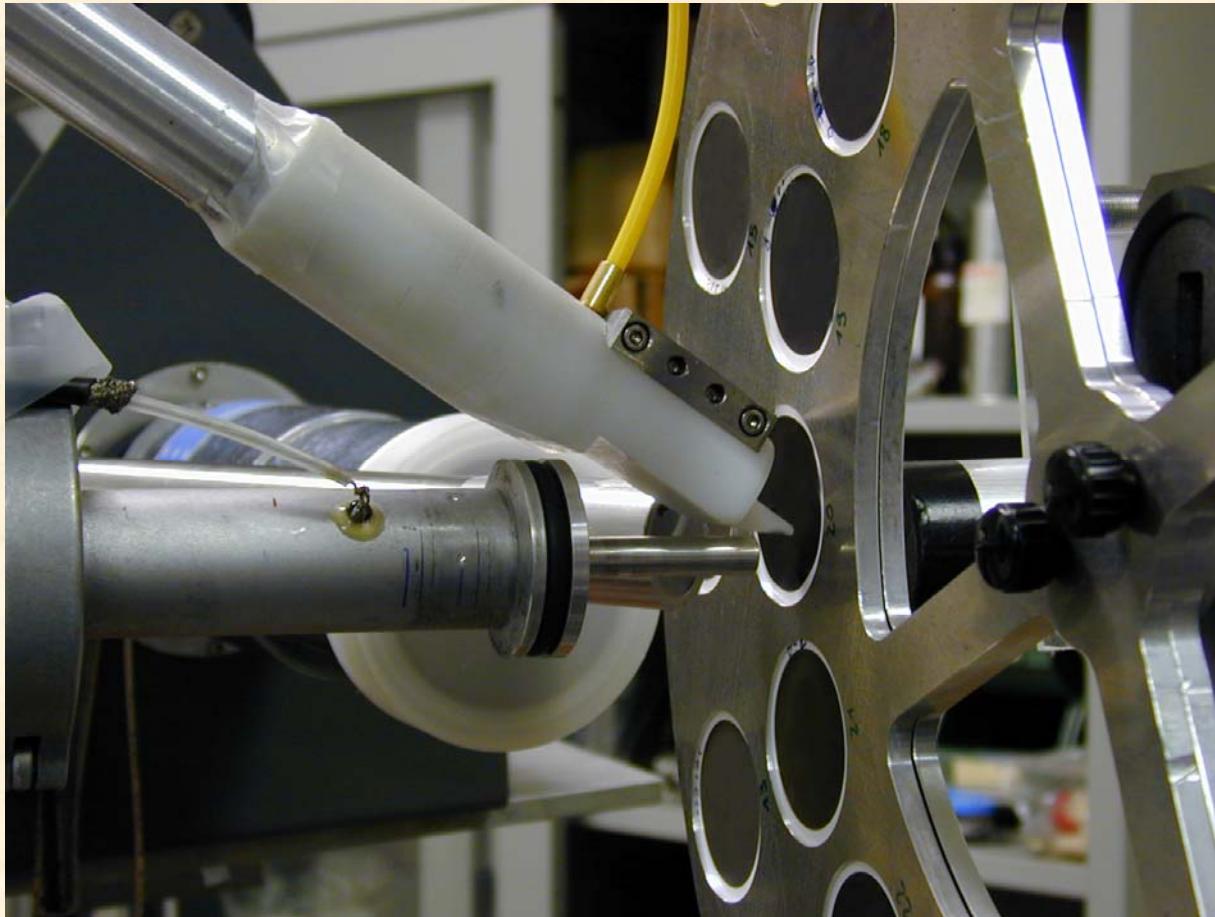
Deconvoluzione degli spettri X

La posizione del picco identifica l'elemento

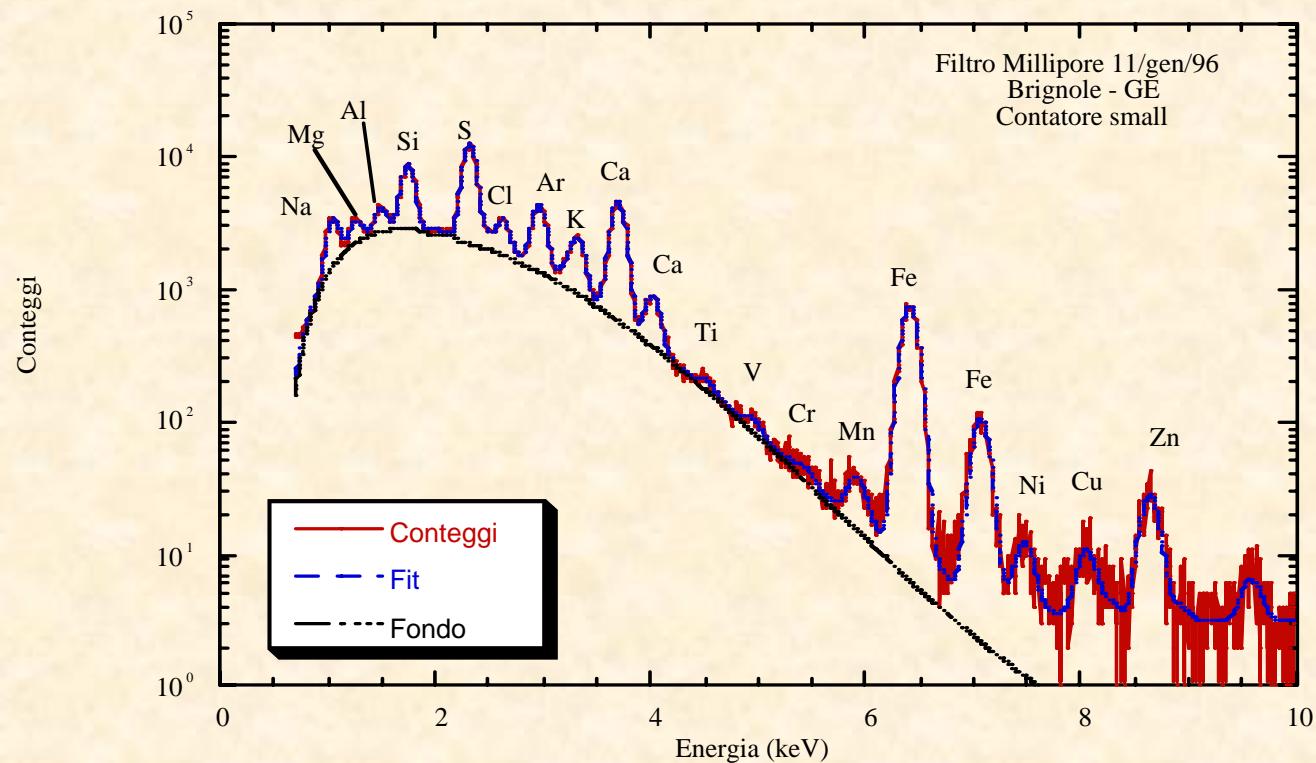
L'area del picco ci dà la concentrazione



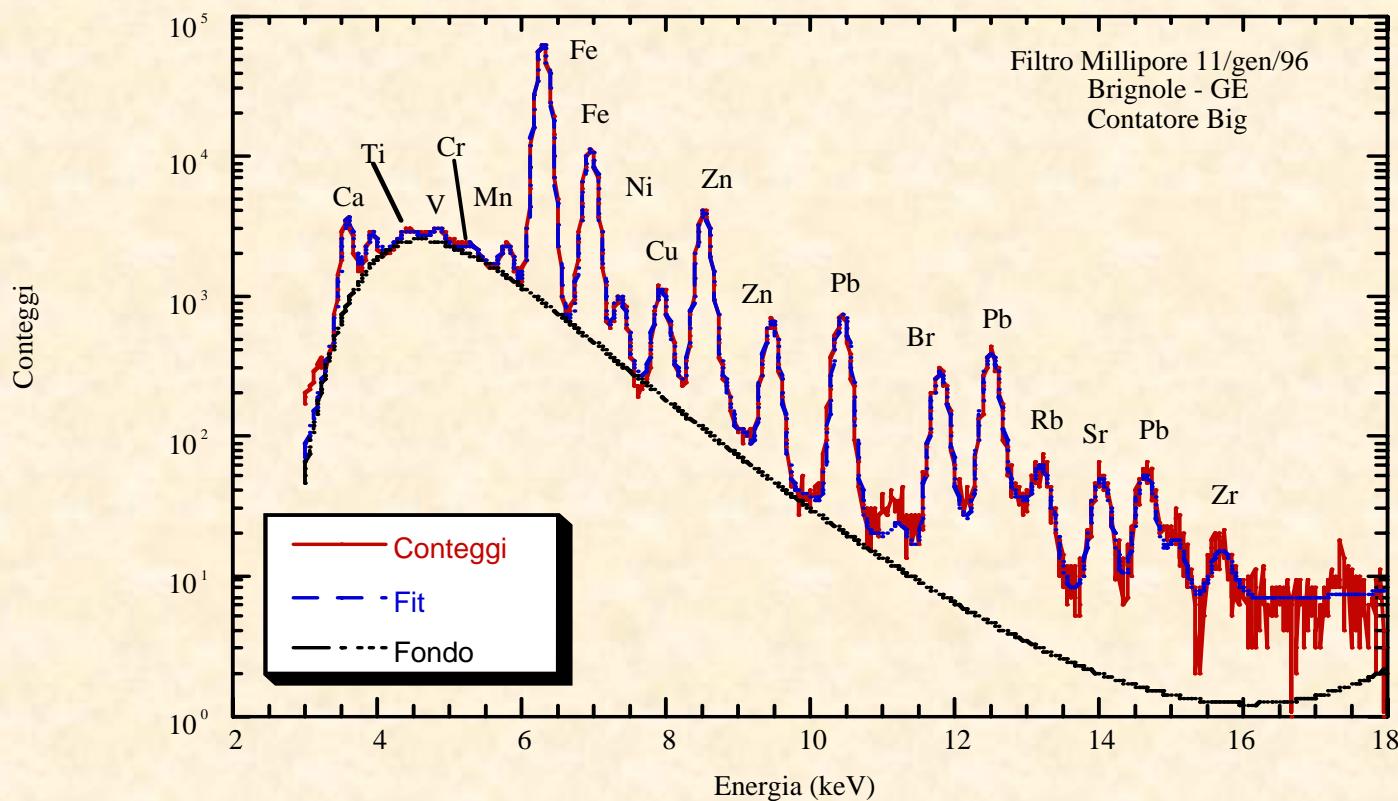
INFN (Firenze): Analisi della composizione del particolato atmosferico con tecniche nucleari



Spettri PIXE di campioni di PM elementi "leggieri"



Spettri PIXE di campioni di PM elementi "pesanti"

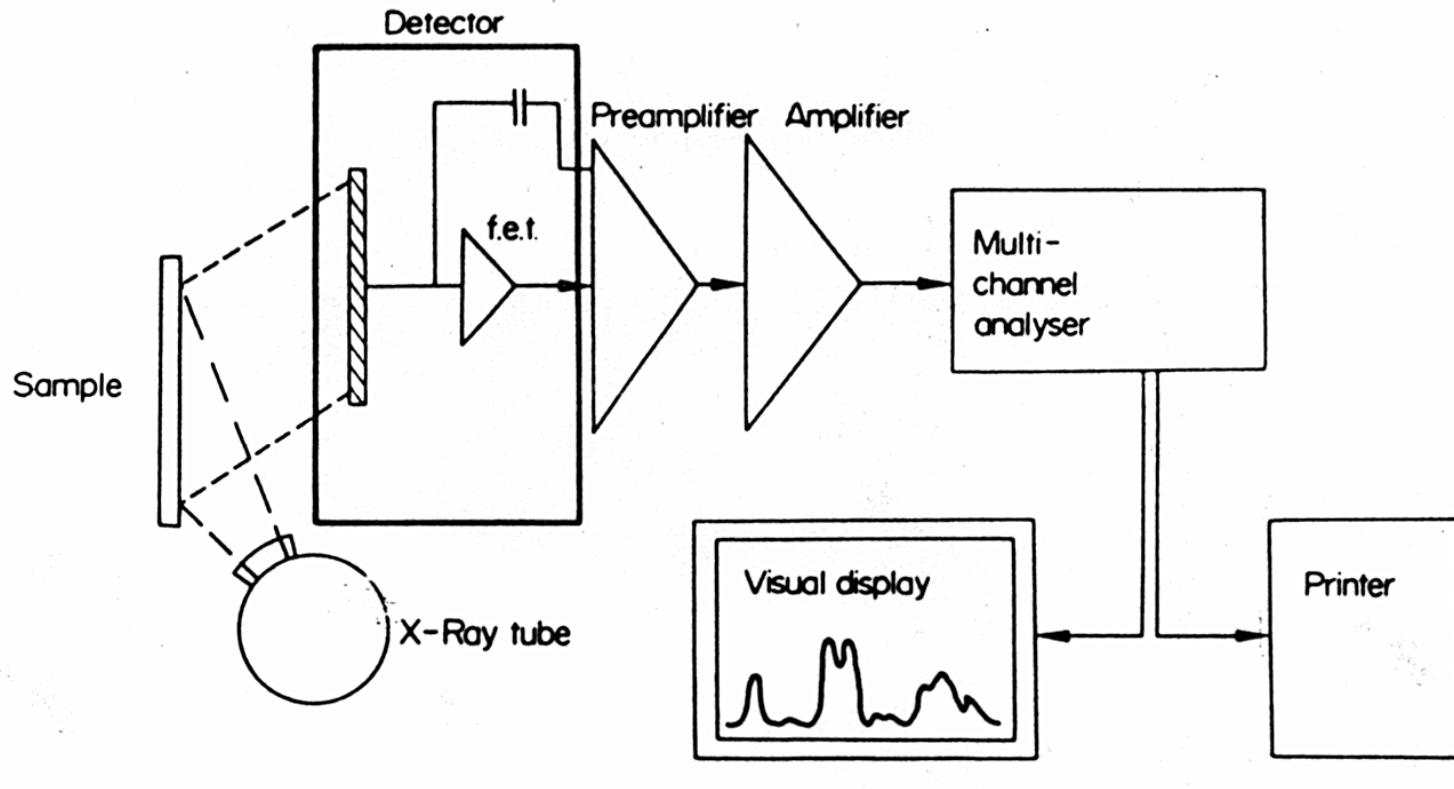


XRF a dispersione di energia

La produzione di raggi X di diseccitazione atomica si può ottenere anche ionizzando l'atomo per effetto fotoelettrico, cioè irraggiando un materiale con fotoni, in pratica con raggi X. Questa tecnica viene chiamata XRF = X Ray Fluorescence. Se si analizza (come visto per la PIXE) l'energia degli X di diseccitazione atomica si parla di XRF a "dispersione di energia"

La strumentazione necessaria per effettuare misure di spettrometria X a dispersione di energia è composta da tre "blocchi" principali: la sorgente di raggi X primaria per l'eccitazione, il rivelatore e l'elettronica di misura.

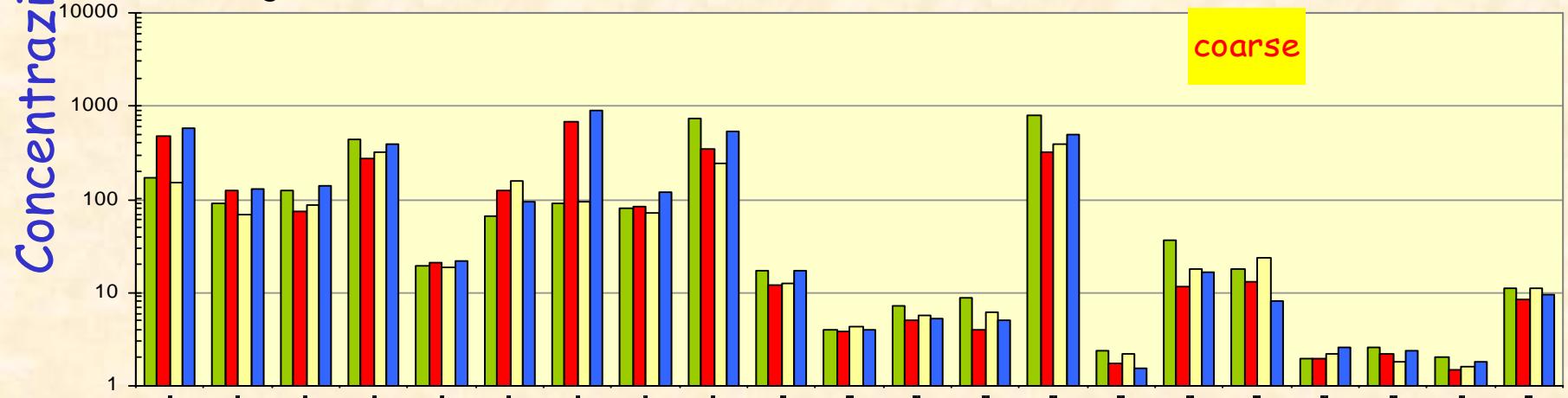
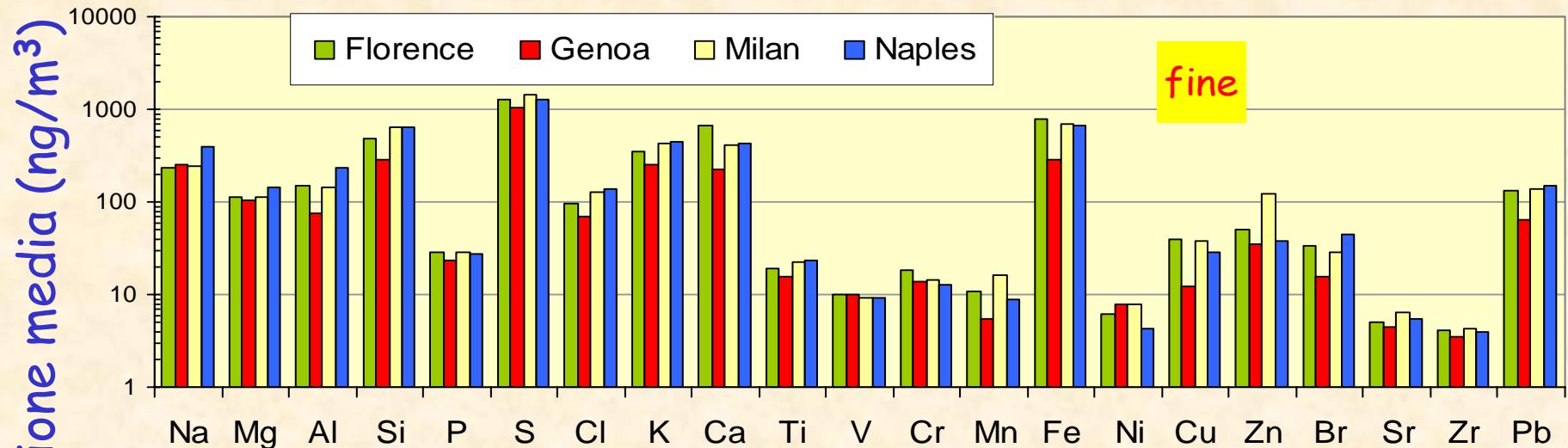
Schema di un sistema XRF



The energy dispersion spectrometer

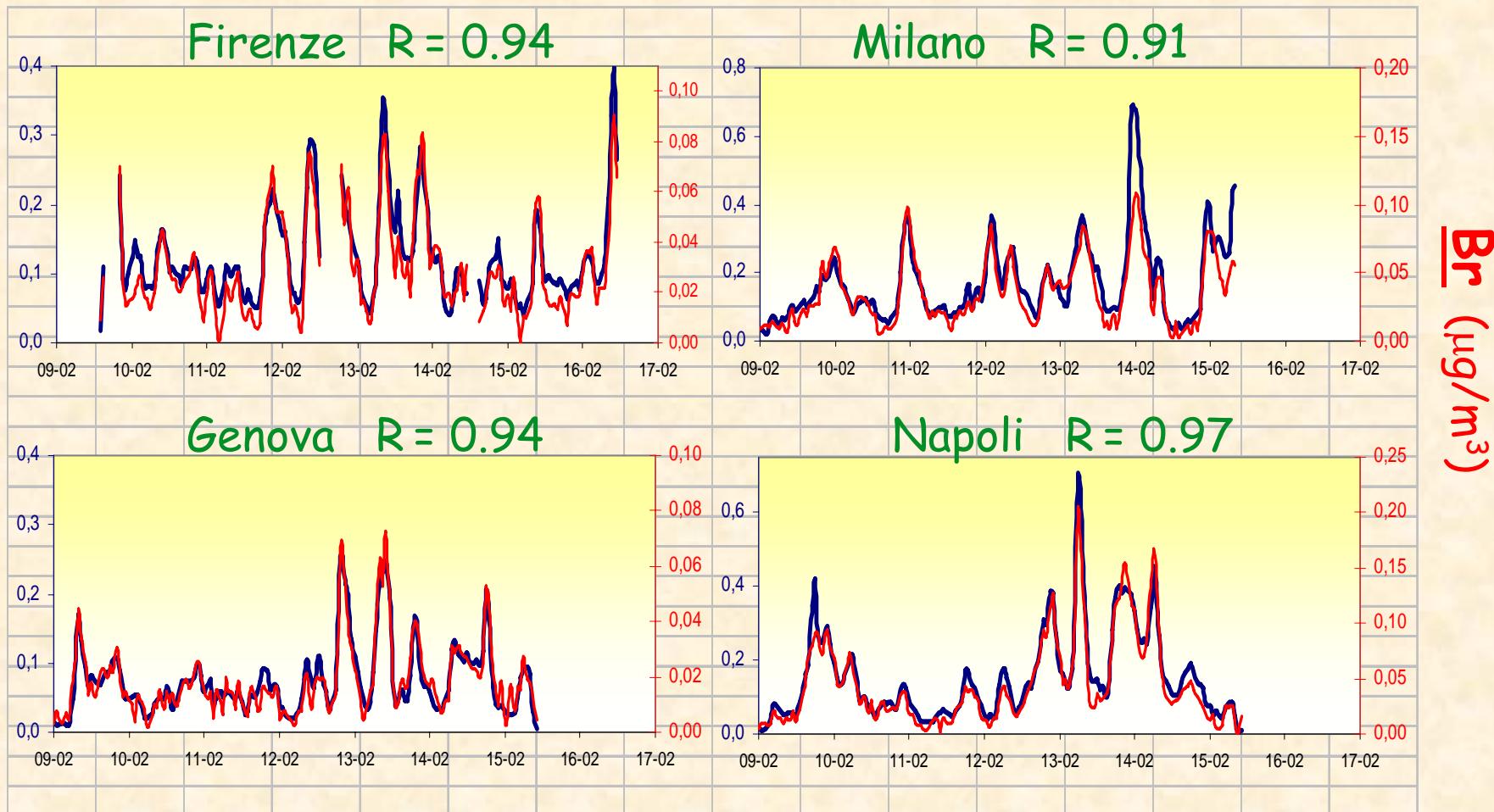
Esempi

Misura della composizione del PM in 4 città italiane (2001)



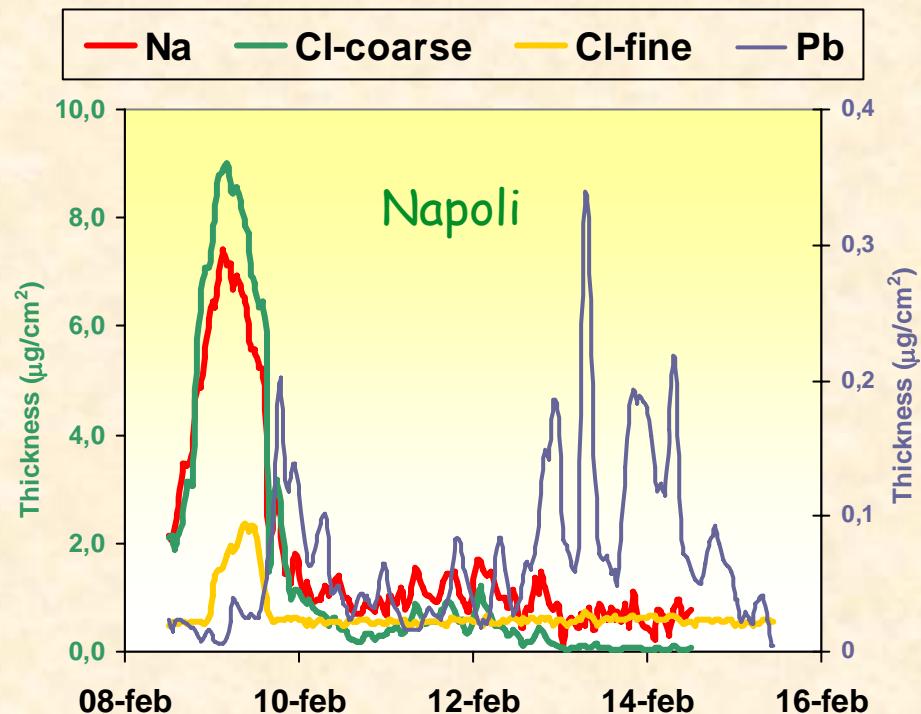
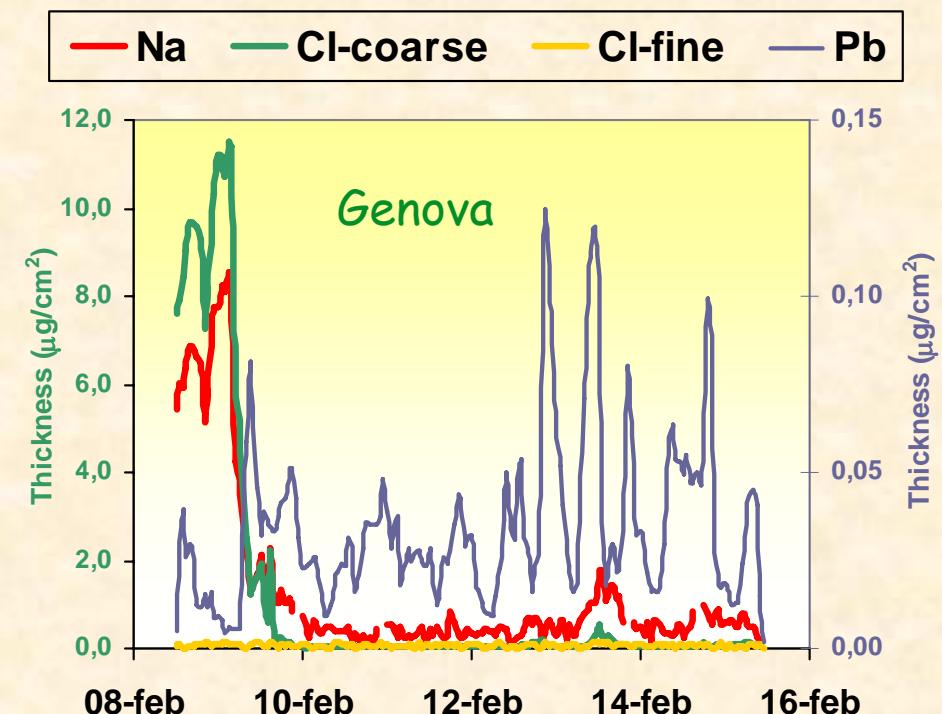
Esempi

identificazione di "sorgenti" locali (traffico): $\langle \text{Pb}/\text{Br} \rangle \approx 3$



Esempi

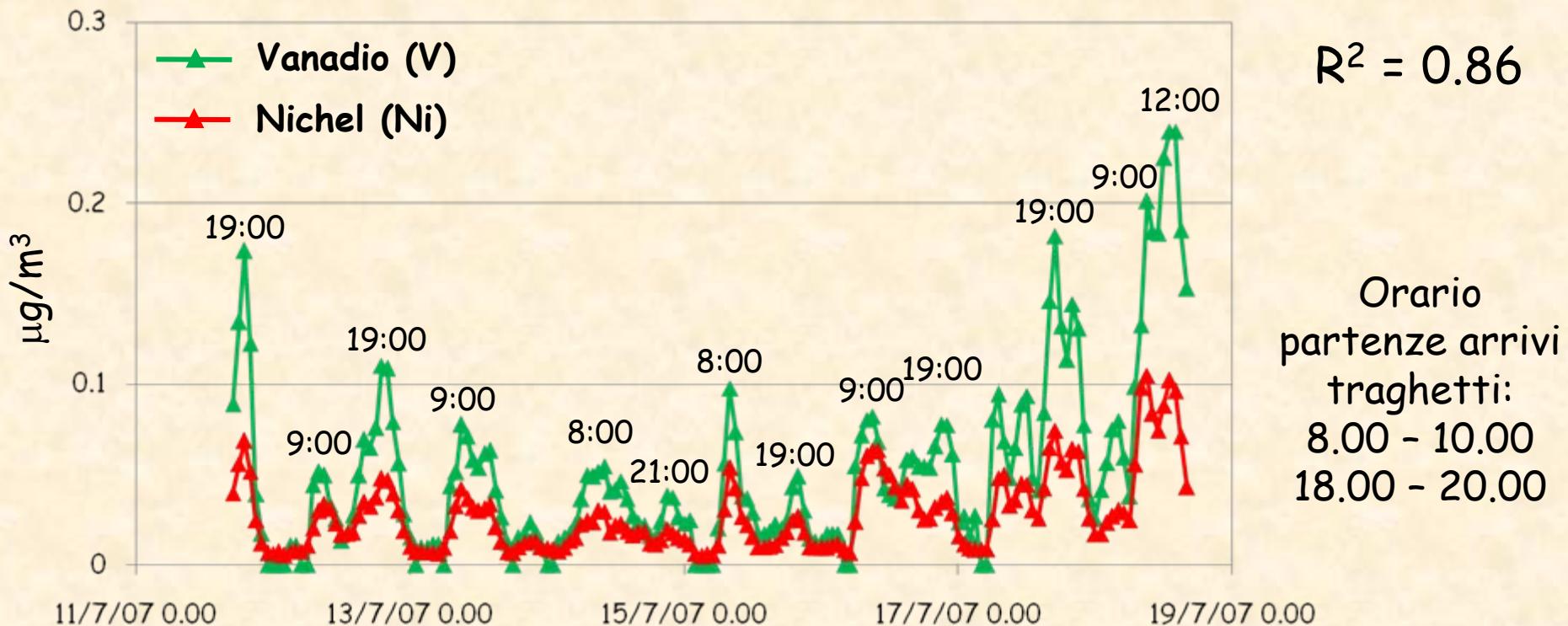
Il Sodio e il Cloro, specie nella frazione “grossa” del PM10, sono traccianti del PM di origine marina: qui in due città costiere viene contemporaneamente rivelato il passaggio di una massa d'aria proveniente dal mare



Concentrazione oraria dei traccianti della combustione di oli pesanti

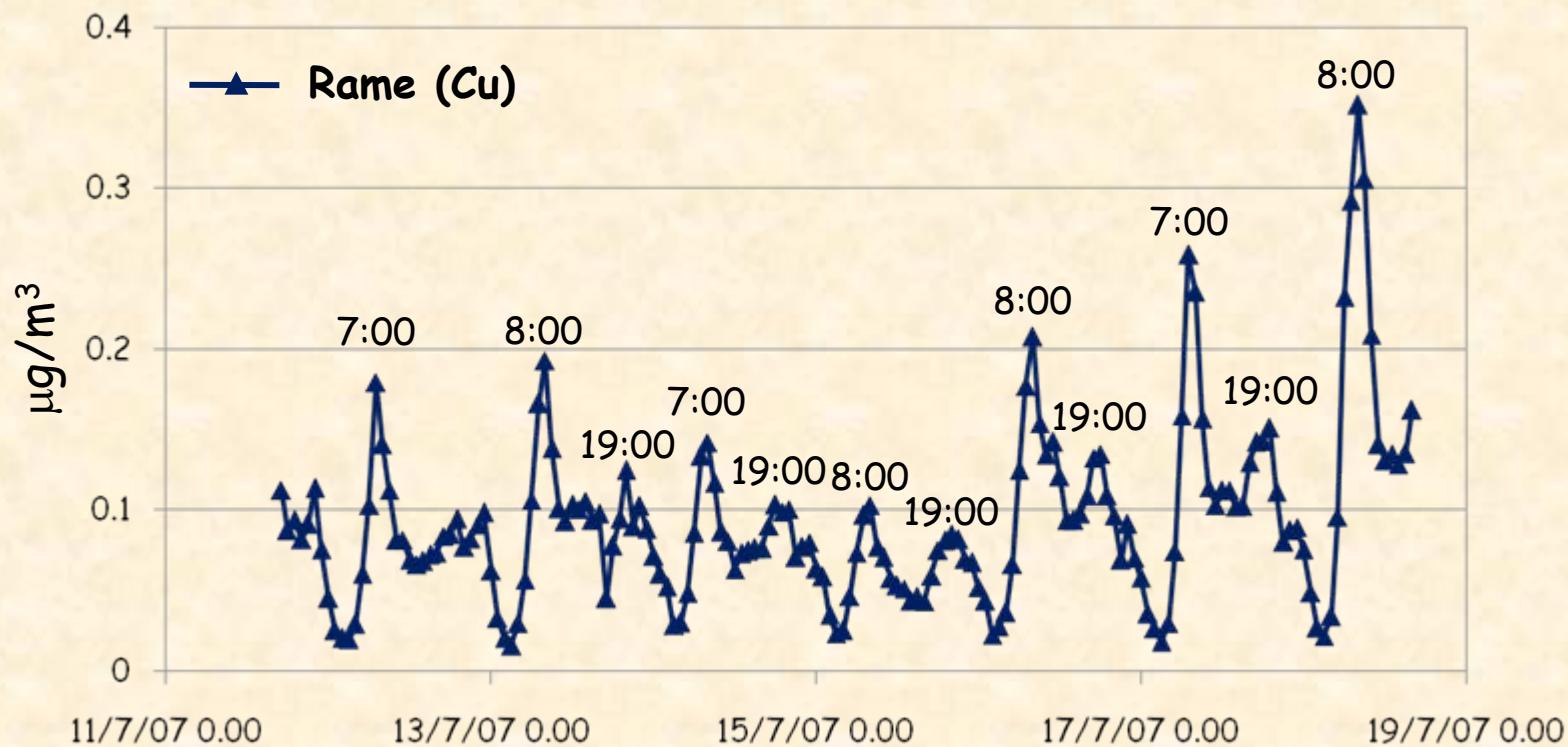
Via Buozzi 2007

$$R^2 = 0.86$$



Concentrazione oraria del tracciante del traffico

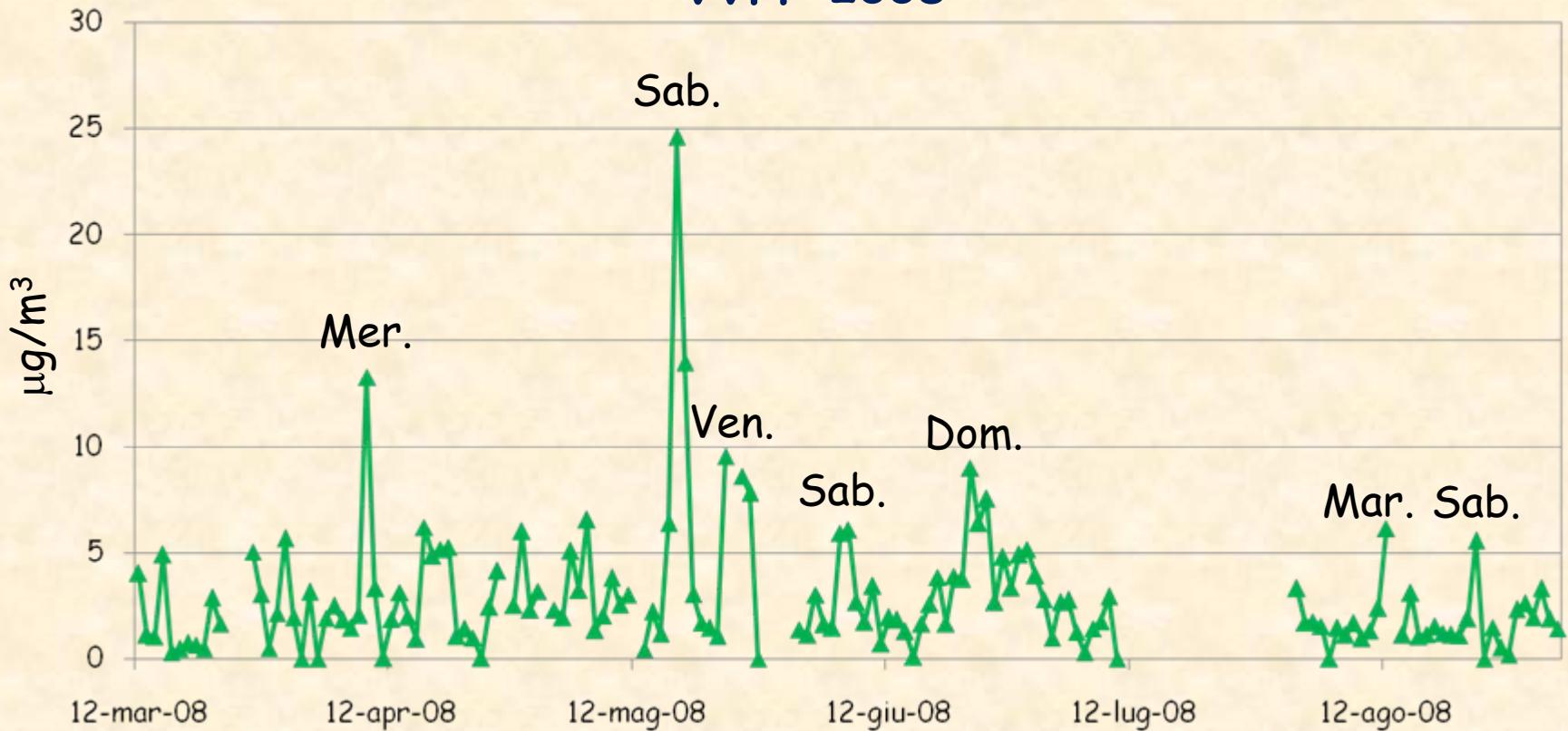
Via Buozzi 2007



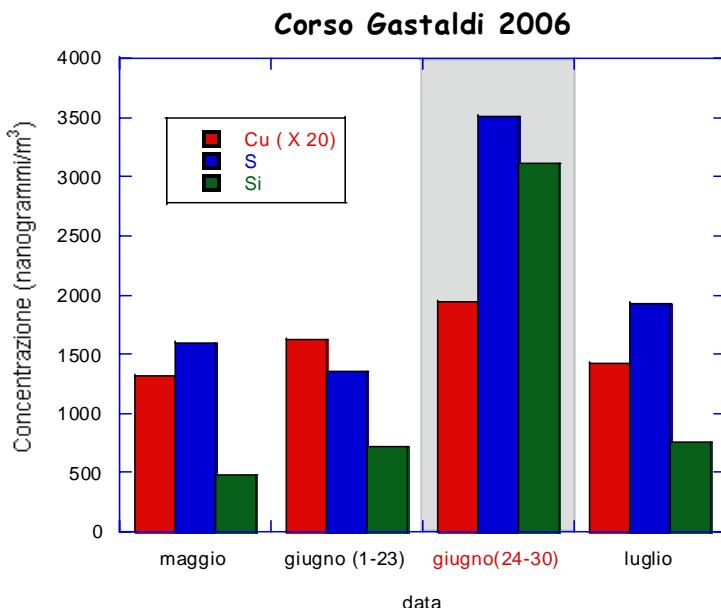
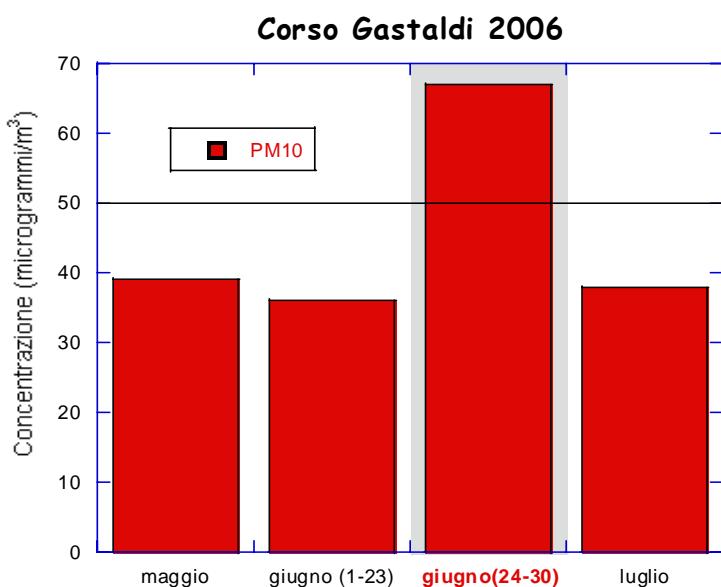
Concentrazioni della mattina più alte di quelle serali

Contributo giornaliero della combustione di oli pesanti al PM10

VVFF 2008



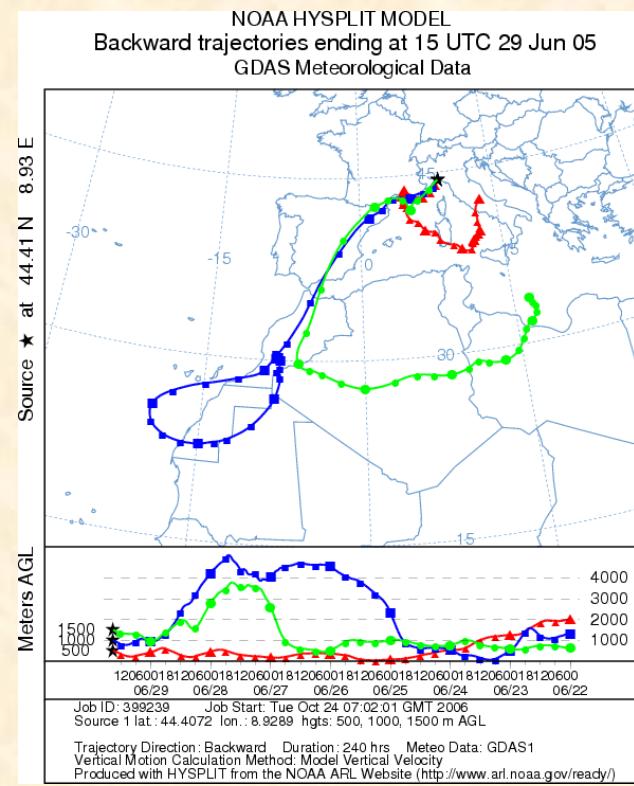
Genova: giugno 2006



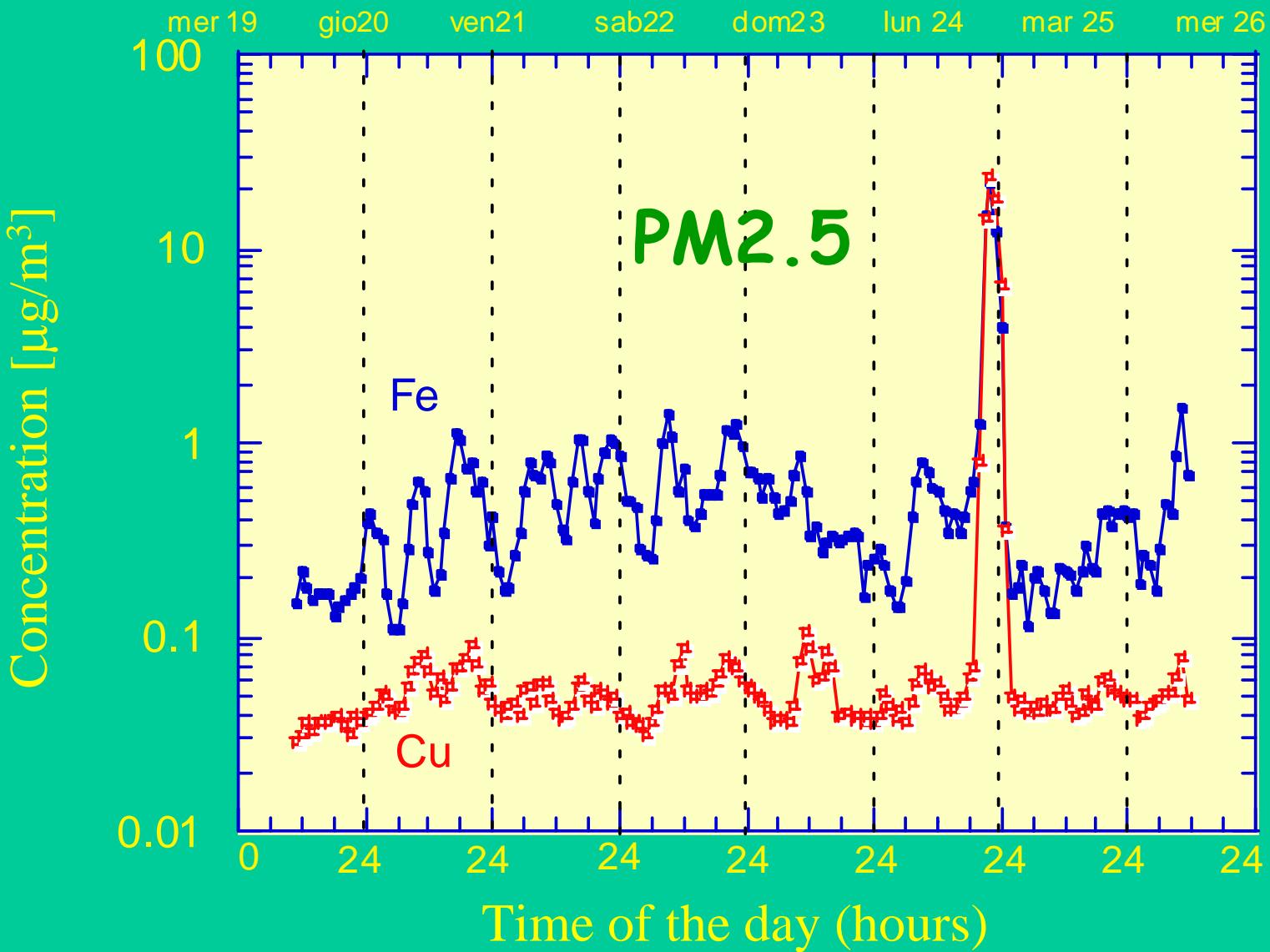
Una settimana particolare...

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

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

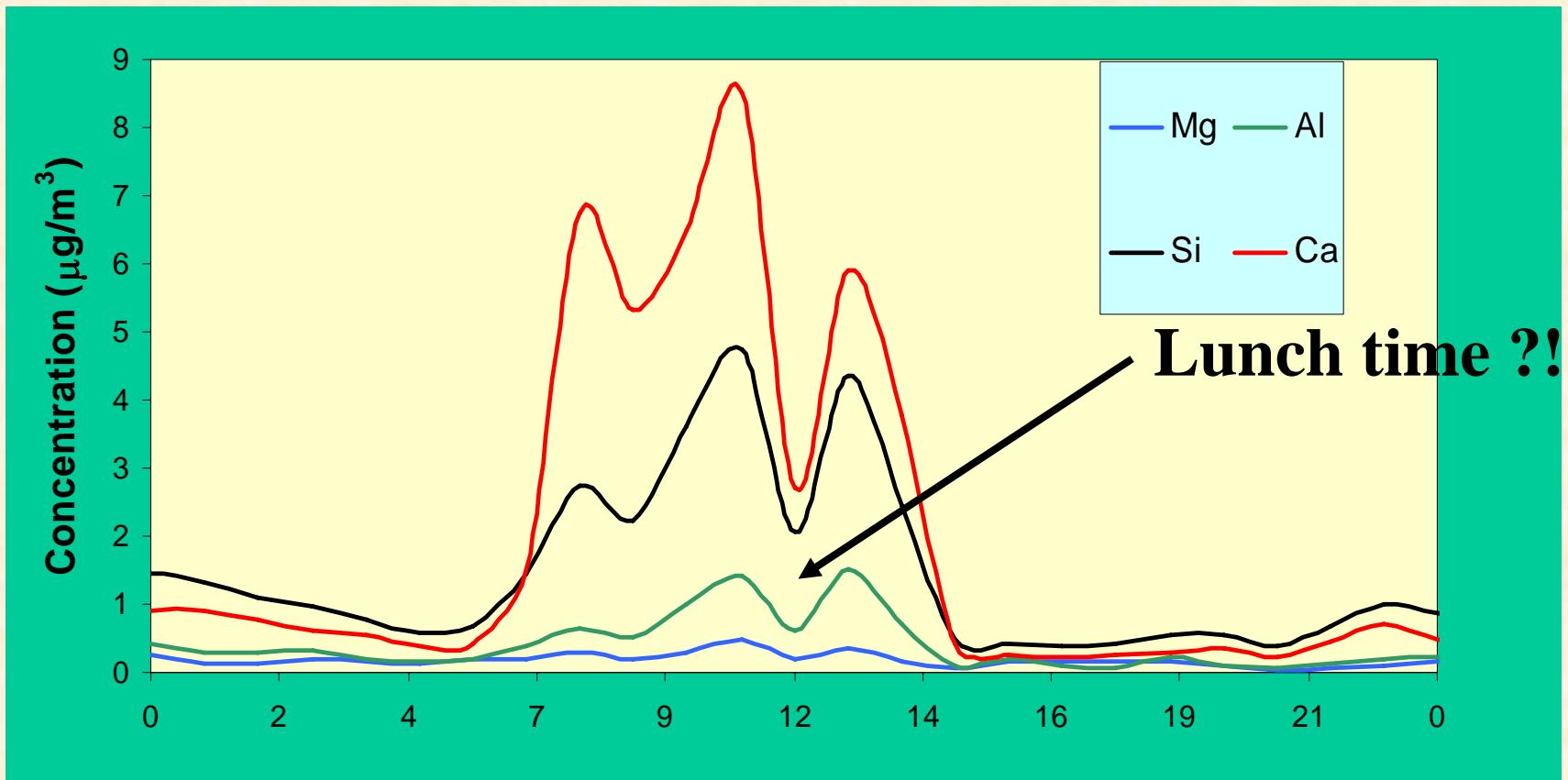


1995: Genova Multedo - SPE

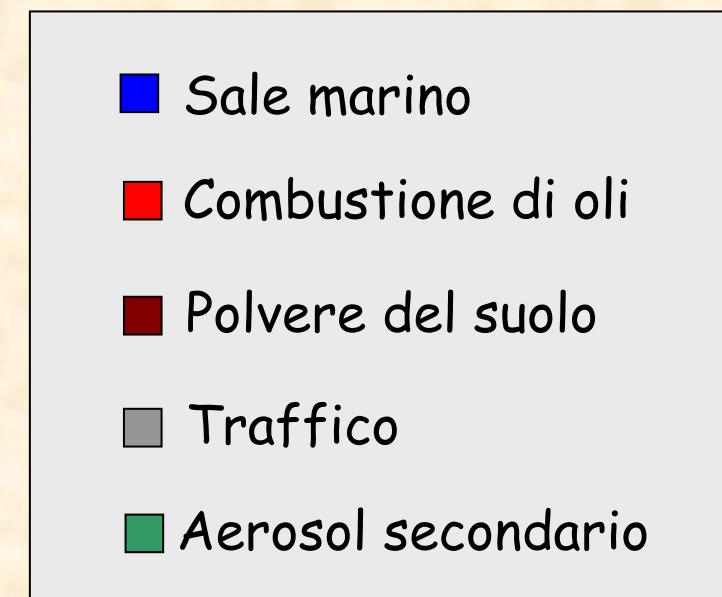
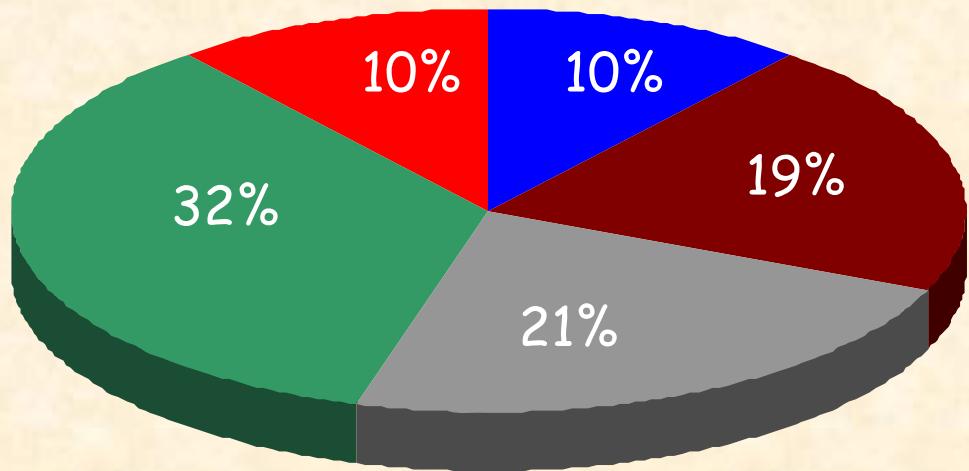


E altro...

Milan, february 14th, 2001 : Maintenance works
of a building face near the sampler



Il PM10 a Genova



Nota: composizione media misurata dal 2003 al 2008

I Livelli a Genova

Il PM10 presenta "sforamenti" dei limiti in alcune zone e/o con condizioni climatiche particolari ma il PM2.5...

SITO	PERIODO	PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Brignole	01/06/02 → 11/06/04	22 ± 10
Multedo	11/06/05 → 04/07/05	21 ± 7
Cornigliano	21/05/05 → 02/07/05	19 ± 10
Lanterna	16/09/05 → 23/01/06	19 ± 12
C.so Europa	07/06/06 → 14/11/06	37 ± 17
Dip. di Fisica	05/05/04 → 16/06/04	12 ± 3
Via Buozzi	16/05/07 → 03/10/07	23 ± 7
C.So Firenze	15/03/09 → 31/08/09	15 ± 5

A fronte del "limite" UE di $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$