



# Caratterizzazione della frazione carboniosa del PM a diverse lunghezze d'onda

D. Massabò<sup>1</sup>, V. Bernardoni<sup>2</sup>, M.C. Bove<sup>1</sup>, L. Caponi<sup>1</sup>, P. Prati<sup>1</sup>, A. Piazzalunga<sup>3</sup>,  
G. Valli<sup>2</sup> e R. Vecchi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dipartimento di Fisica e I.N.F.N., Università degli Studi di Genova

<sup>2</sup> Dipartimento di Fisica e I.N.F.N., Università degli Studi di Milano

<sup>3</sup> Dipartimento di Scienze dell'ambiente e del territorio, Università degli Studi di Milano Bicocca



**PM2014 – Genova 21-23 Maggio 2014**

# Composti Carboniosi del PM

Thermochemical classification	Molecular Structure	Optical Classification
Elemental Carbon (EC)	Graphene Layers (graphitic or turbostratic)	Black Carbon (BC)
Refractory Organics	Polycyclic Aromatics, Humic-Like Substances, Biopolymers, etc.	Colored Organics
Non-Refractory Organics (OC)	Low-MW Hydrocarbons and Derivatives (carboxylic acids, etc.)	Colorless Organics (OC)

↑ Refractivity

↑ Specific Absorption

Classificazione ottica e termo-ottica e strutture molecolari del black carbon (BC), elemental carbon (EC), e organic carbon. [U. Pöschl, Anal. Bioanal. Chem. 2003, 375, 30].

## Caratteristiche ottiche (assorbimento):

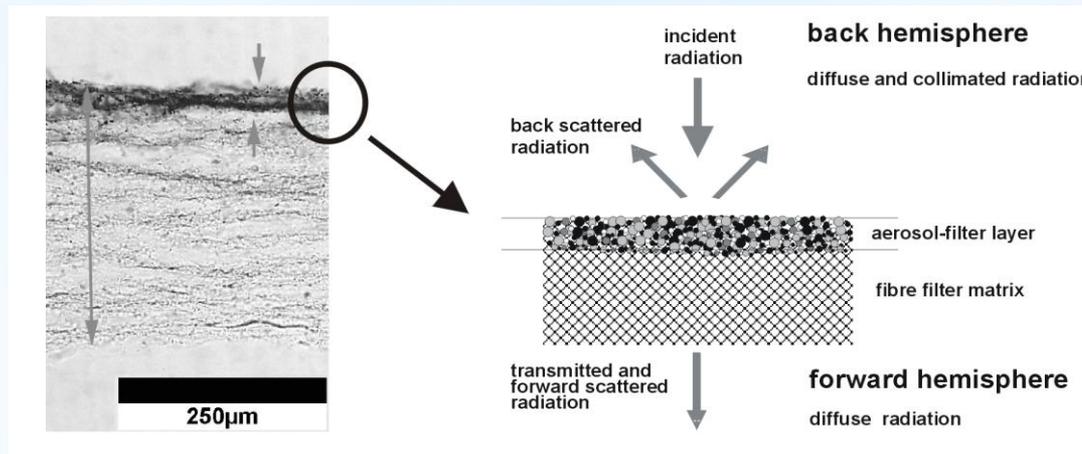
- **Black Carbon (BC):** è definito come la frazione di carbonio che assorbe la radiazione elettromagnetica (dovuto principalmente alla combustione in atmosfera povera di ossigeno);
- **Brown Carbon (BrC):** composti organici più refrattari che assorbono la radiazione elettromagnetica, soprattutto nell'ultravioletto e nel blu (combustione della biomassa).

- ❖ Per misurare questa componente del PM, è necessario utilizzare strumentazione dedicata.
- ❖ Allo stato dell'arte non esiste un metodo analitico di riferimento

## Perché un nuovo set-up per misurare offline l'assorbanza su filtro a diverse lunghezze d'onda?

- Tecnica non distruttiva: possibilità di effettuare altre analisi sullo stesso filtro
- PM campionato su filtro per legge: informazioni riguardo alla frazione carboniosa (e non solo) senza bisogno di altri strumenti o campionamenti paralleli
- Possibilità di impiegare la rete di centraline esistente con una conseguente grande quantità di siti disponibili e di filtri campionati ogni giorno.
- L'analisi ottica multi- $\lambda$  può fornire:
  1. Coefficiente di assorbimento dell'aerosol
  2. Concentrazioni di BC
  3. Attraverso il "Aethalometer method" (*Sandradewi et al., ES&T, 2008*) si possono apporzionare i contributi di FF e WB

# Metodi di misura ottica su filtro



$$I = I_0 e^{-b_{ATN} \times x} \quad \Leftrightarrow \quad ATN \circ \ln(I_0/I) = -b_{ATN} \times x$$

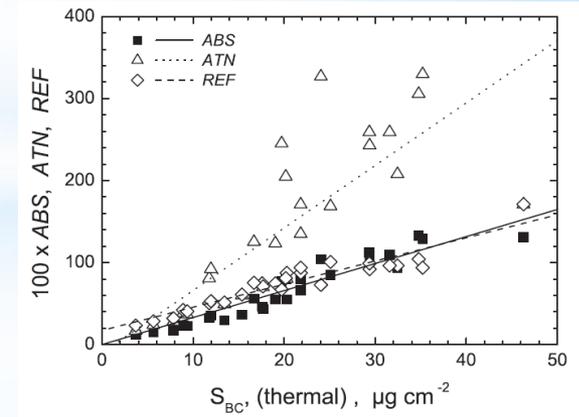
In questa tipologia di misura la matrice del filtro sulla quale le particelle di aerosol sono depositate produce degli effetti diversi:



Multiple scattering delle fibre della matrice e scattering delle particelle di aerosol che tendono a sovrastimare il coefficiente di assorbimento



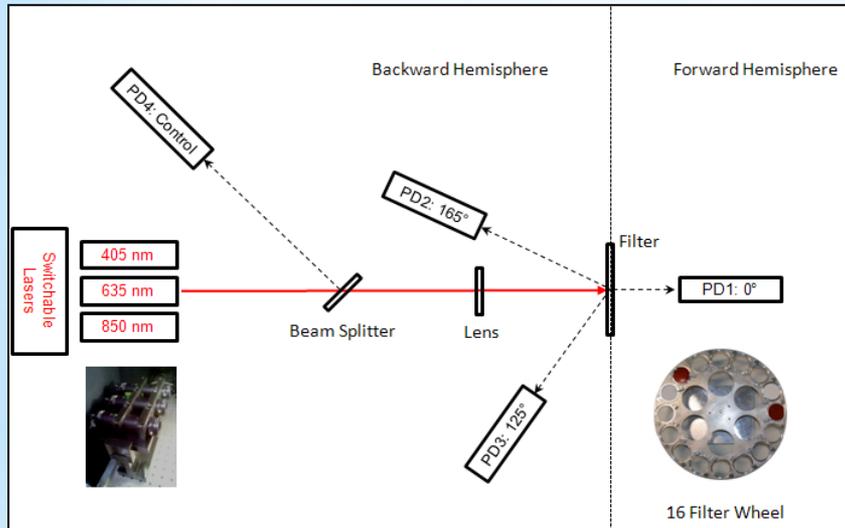
Effetto di “shadowing” delle particelle depositate all’interno delle fibre della matrice del filtro che tende a sottostimare il coefficiente di assorbimento



[Petzold and Schönlinner, 2004, JAS, 35, 421-441]

# MWAA: Multi-Wavelength Absorbance Analyzer

Il **MWAA** è uno strumento che si basa sull'idea del MAAP di [Petzold e Schönlinner, 2004] ed utilizza il modello del trasferimento radiativo sviluppato da [Hänel, 1987] per determinare il coefficiente di assorbimento  $b_{abs}$  dell'aerosol.



Lo strumento determina i due parametri necessari per il calcolo dell'**assorbanza (ABS)**:

- $\tau_l$  = lo spessore ottico
- $\omega_0$  = il potere riflettente ( $SSA_L$  single scattering albedo)

$$ABS = (1 - W_0) \times t_l$$

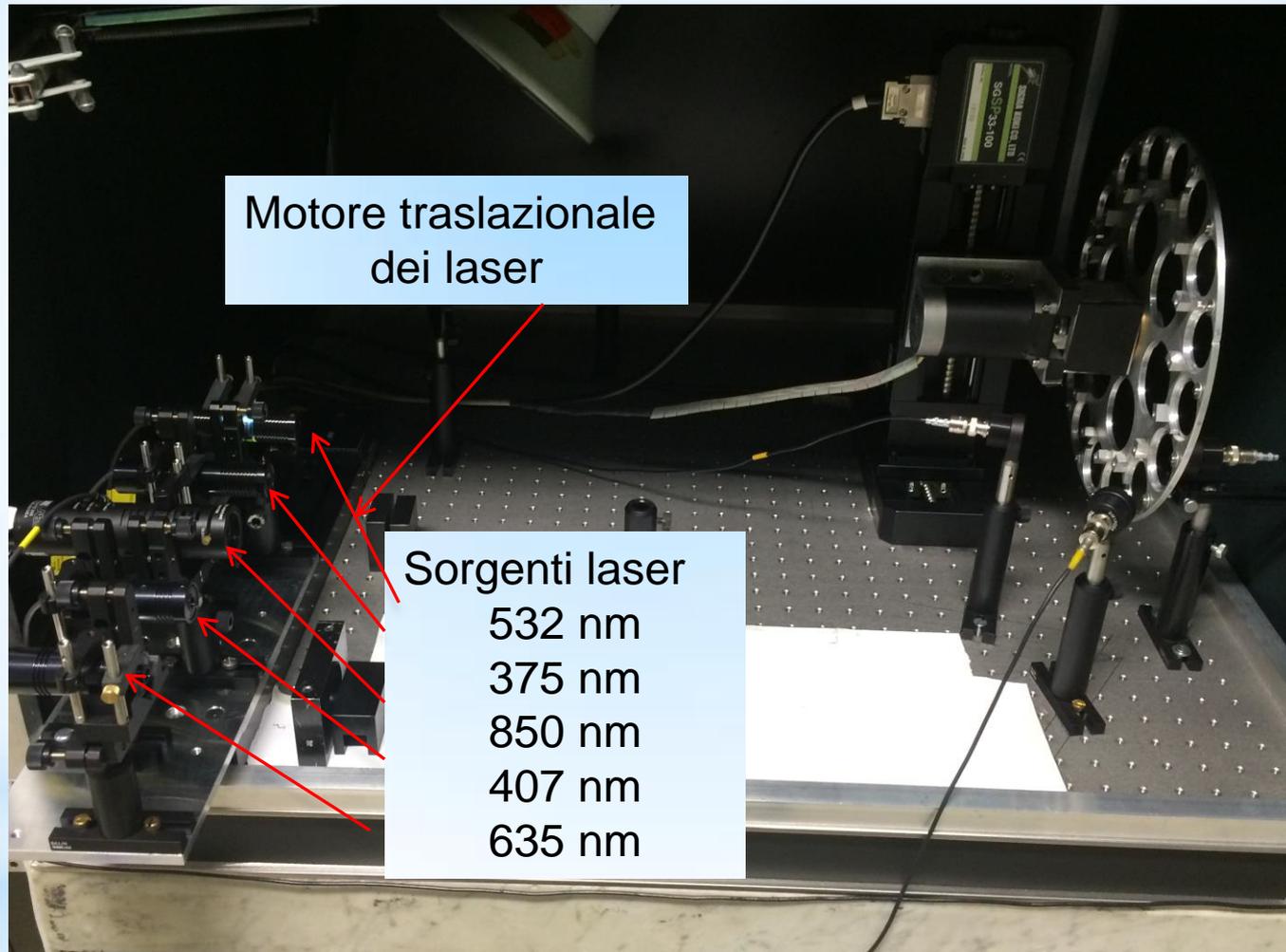
Coefficiente di assorbimento



$$b_{ABS} = ABS \cdot \frac{A}{V}$$

$$C_{BC} \text{ (}\mu\text{g/m}^3\text{)} = \frac{b_{ABS} \text{ (Mm}^{-1}\text{)}}{\sigma_{ABS} \text{ (m}^2\text{/g)}}$$

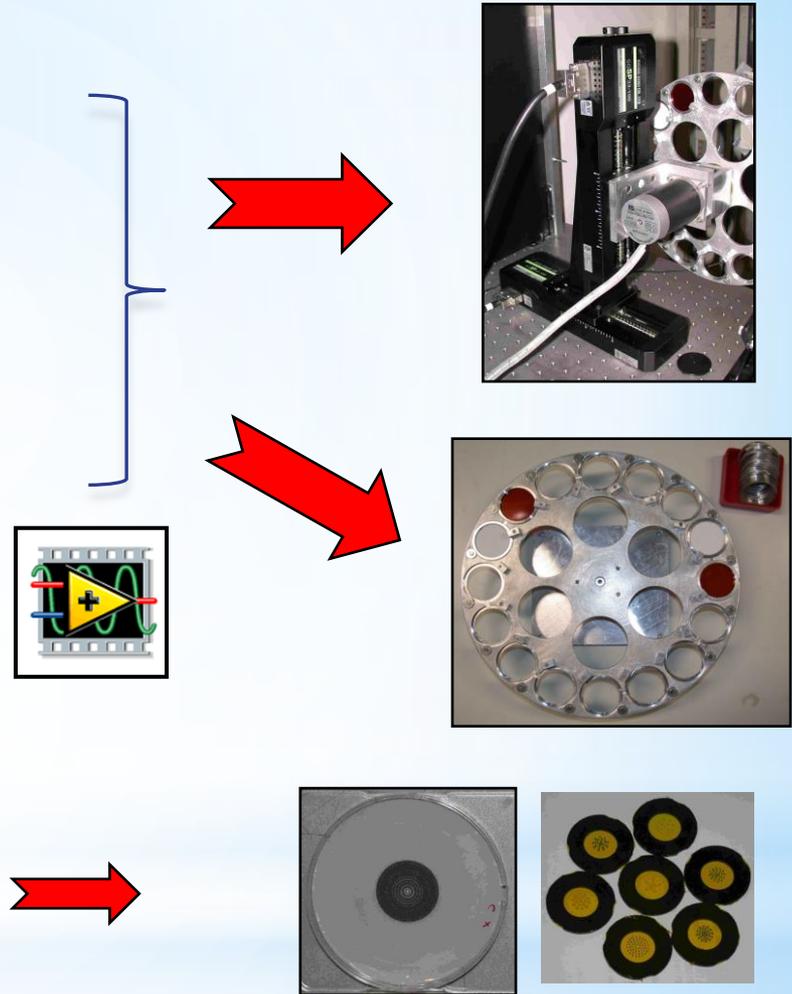
# MWAA: Nuova Configurazione



Nella nuova configurazione sono state implementate altre 2 sorgenti laser (verde  $\lambda = 532$  nm ed UV  $\lambda = 375$  nm) ed inoltre è stato inserito un motore traslazionale per la movimentazione automatica dei laser durante l'analisi.

# MWAA: Sistema meccanico automatizzato

- Scansione automatica di ogni filtro
- E' possibile misurare un gran numero di punti per ogni filtro
- Misura fino a 16 campioni per sessione
- Elevata stabilità e riproducibilità
- La movimentazione della ruota e della piattaforma dei laser e l'acquisizione dei dati sono gestite da un unico programma sviluppato in Labview
- E' possibile analizzare non solo filtri omogenei ma anche filtri con depositi non uniformi (es: impattori)
- E' possibile analizzare non solo filtri omogenei ma anche filtri con depositi non uniformi (es: impattori)



NanoMoudi

Ideale per campagne lunghe per es: ~350 filtri di un MAAP provenienti da Manaus (Amazzonia)  
collaborazione con il MPI-Mainz...work in progress...

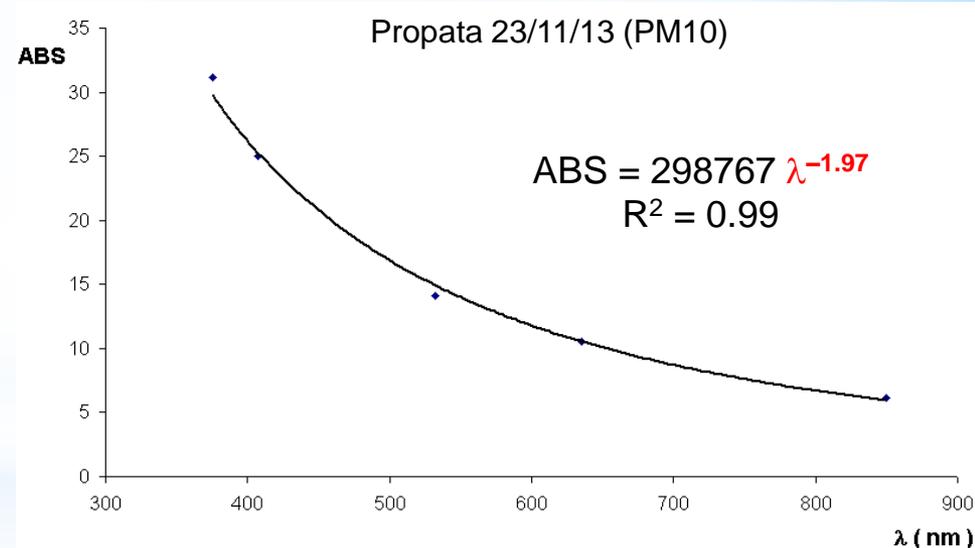
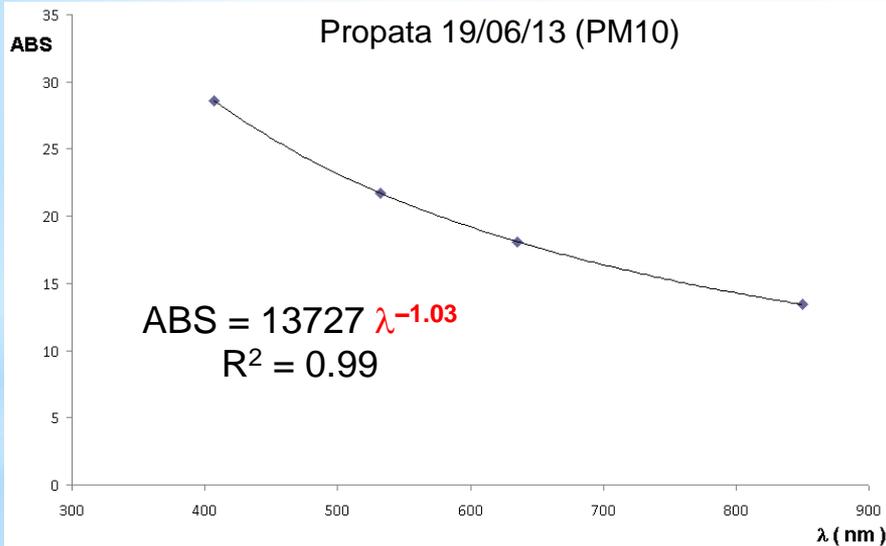
# Esponente di Ångström

$$\frac{b_{abs}(\lambda_1)}{b_{abs}(\lambda_2)} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^{-\alpha}$$

dove  $\alpha_{sp}$  è il cosiddetto **esponente di assorbimento di Ångström**.

L'andamento spettrale del coefficiente di assorbimento  $b_{abs}$  in funzione della lunghezza d'onda  $\lambda$  può essere descritto dall'equazione:

$$b_{abs} \propto \lambda^{-\alpha_{sp}}$$



$\alpha$  dipende dalle tipologie di sorgenti che producono la frazione carboniosa del PM:

$\alpha \cong 1 \rightarrow$  *solo FF*

$\alpha > 1 \rightarrow$  *anche WB*

# Apporzionamento di EC e OC

In letteratura l'unico modello di apporzionamento delle sorgenti è l' "***Aethalometer method***" sviluppato recentemente da [Sandradewi, 2008] e utilizzato da [Favez, 2010].

Il coefficiente di assorbimento  $b_{abs}$  viene diviso in due componenti:

$$b_{abs}(\lambda) = b_{abs}^{ff}(\lambda) + b_{abs}^{wb}(\lambda)$$

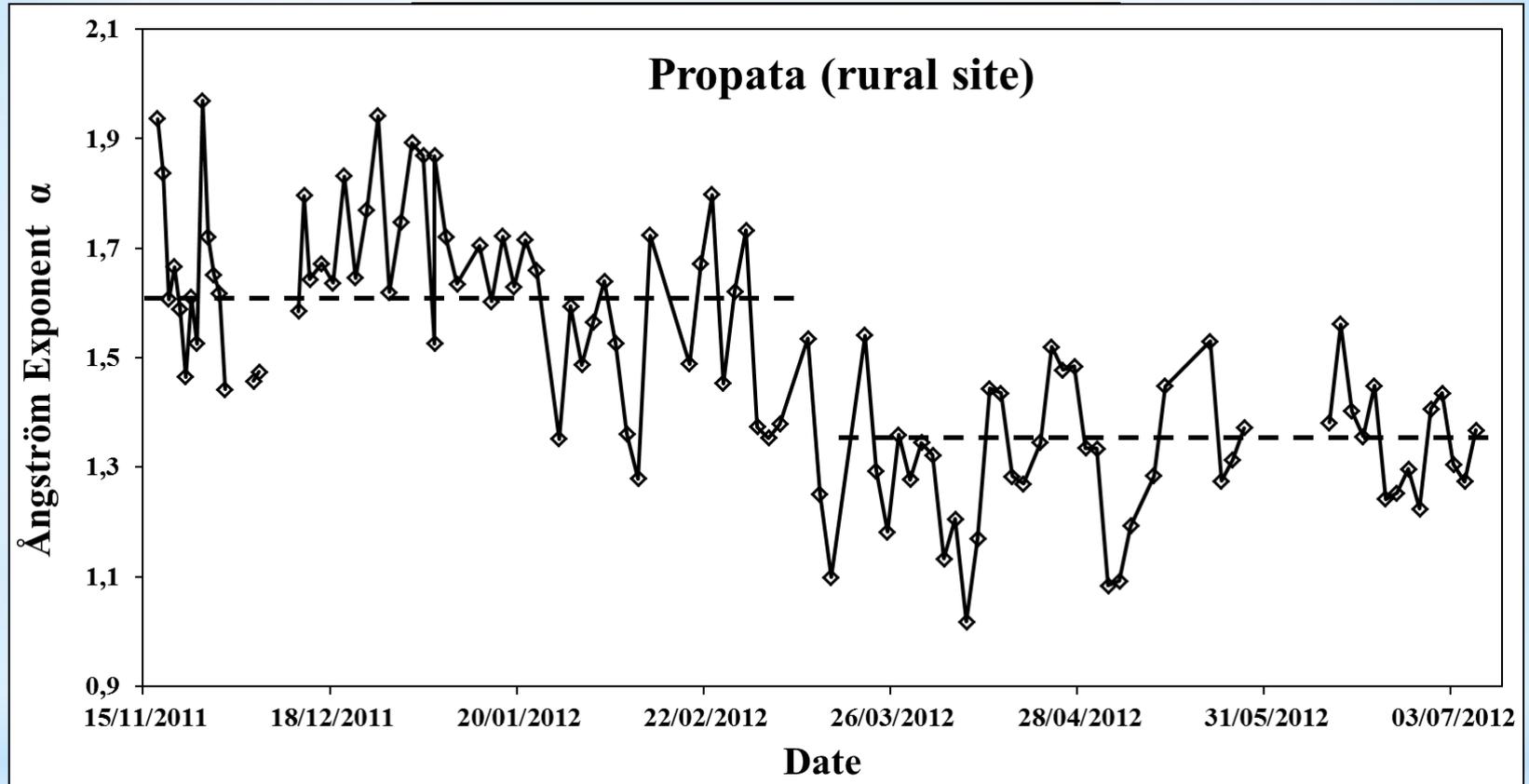
$$b_{abs}(\lambda) = a \lambda^{-a_{ff}} + b \lambda^{-a_{wb}}$$

$$\frac{b_{abs,FF}(405)}{b_{abs,FF}(850)} = \left( \frac{405}{850} \right)^{-\alpha_{FF}}$$

$$\frac{b_{abs,WB}(405)}{b_{abs,WB}(850)} = \left( \frac{405}{850} \right)^{-\alpha_{WB}}$$

con  $a_{ff} @ 1$  e  $1.6 \leq a_{wb} \leq 2.2$  per PM ambientale

# Esponente di Ångström: sito rurale 2011-2012



In un sito rurale come Propata è evidente una modulazione stagionale dell'esponente di Ångström:

**Autunno/inverno:  $\langle \alpha \rangle = 1.65$**

**Primavera/estate  $\langle \alpha \rangle = 1.32$**

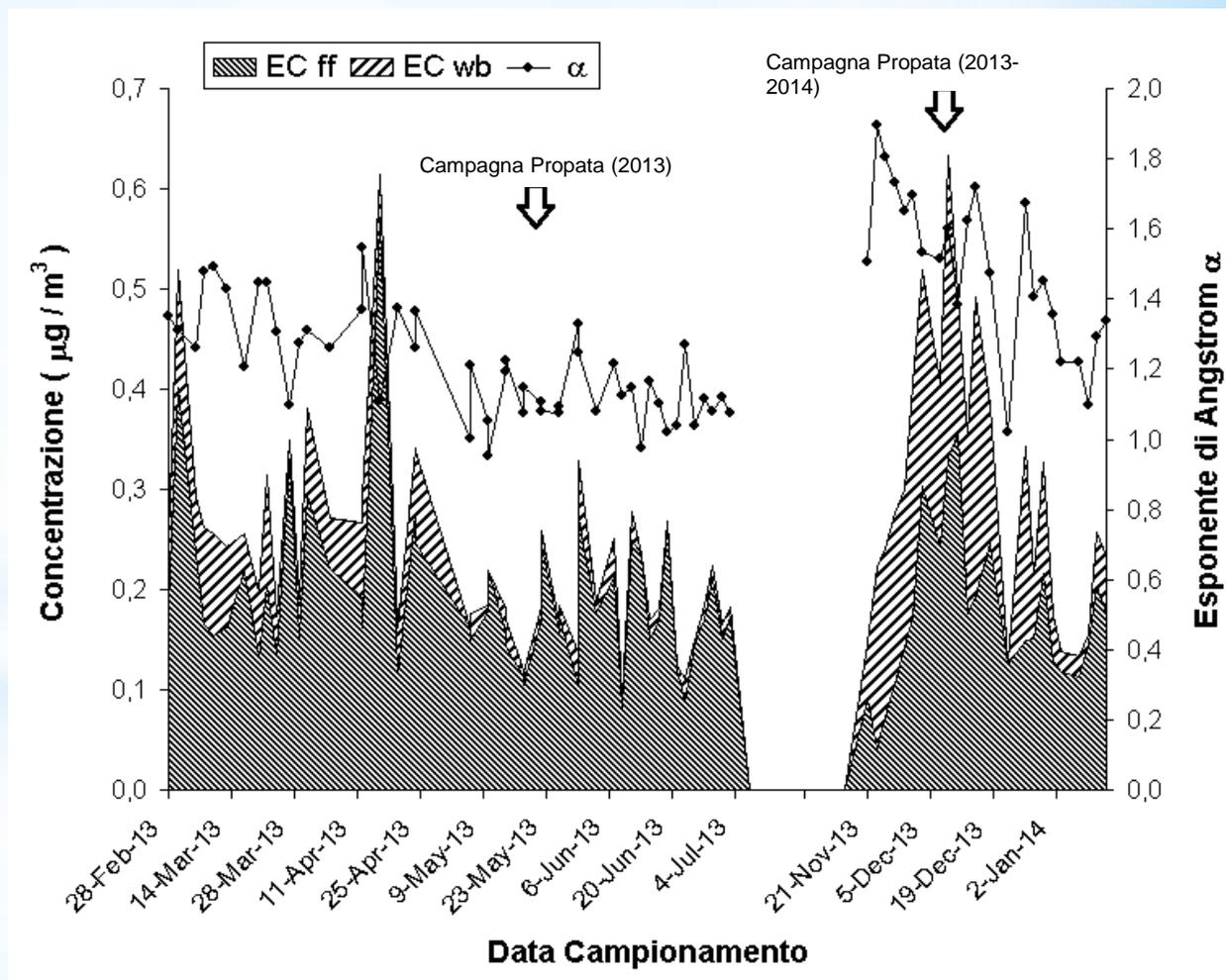
# Apporzionamento in massa

Utilizzando i valori di concentrazione di EC ed OC ottenuti tramite la tecnica termo-ottica TOT del SUNSET (protocollo EUSAAR\_2) si può convertire l'apportamento ottico in massa.

## Conversione dell'EC:

$$EC_{ff} = EC \cdot \frac{b_{abs_{ff}}}{b_{abs}}$$

$$EC_{wb} = EC \cdot \frac{b_{abs_{wb}}}{b_{abs}}$$



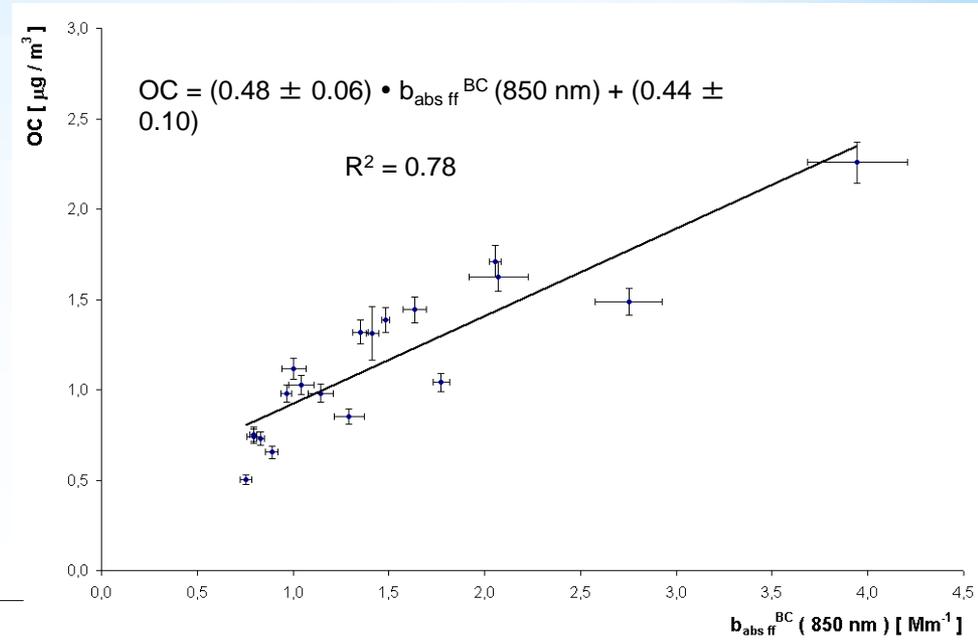
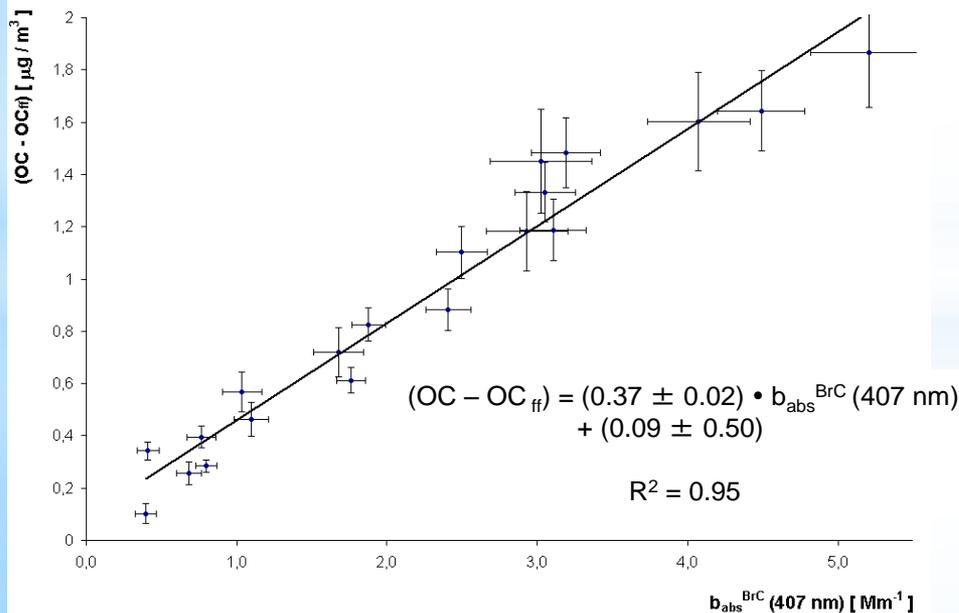
## Metodologia di conversione dell'OC:

$$OC = \underbrace{k_1 \times b_{abs_{ff}}(850\text{ nm})}_{OC_{ff}} + \underbrace{k_2 \times b_{abs_{wb}}(407\text{ nm})}_{OC_{wb}} + Bio$$

Per prima cosa si risolve tale equazione nei casi in cui  $\alpha_{sp} \cong 1$  (solo contributo fossile):

$$b_{abs}^{WB} \cong 0$$

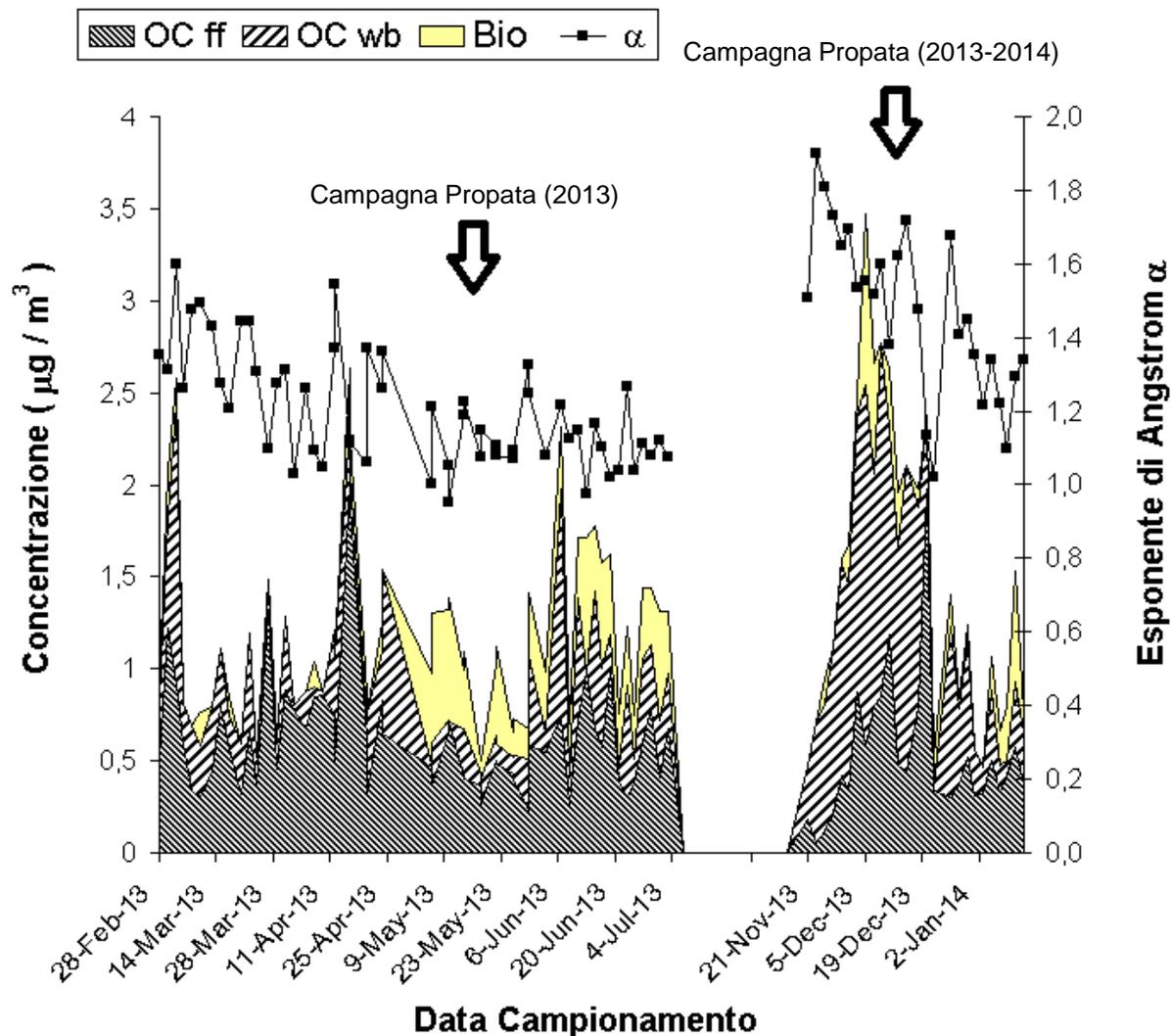
$$OC \cong k_1 \cdot \underbrace{b_{abs_{ff}}(850\text{ nm})}_{OC_{ff}} + Bio$$



Successivamente si sottrae  $OC_{ff}$  così ottenuto per determinare la parte dovuta alla legna:

$$(OC - OC_{ff}) \cong \underbrace{k_2 \cdot b_{abs}^{WB}(407\text{ nm})}_{OC_{wb}} + Bio$$

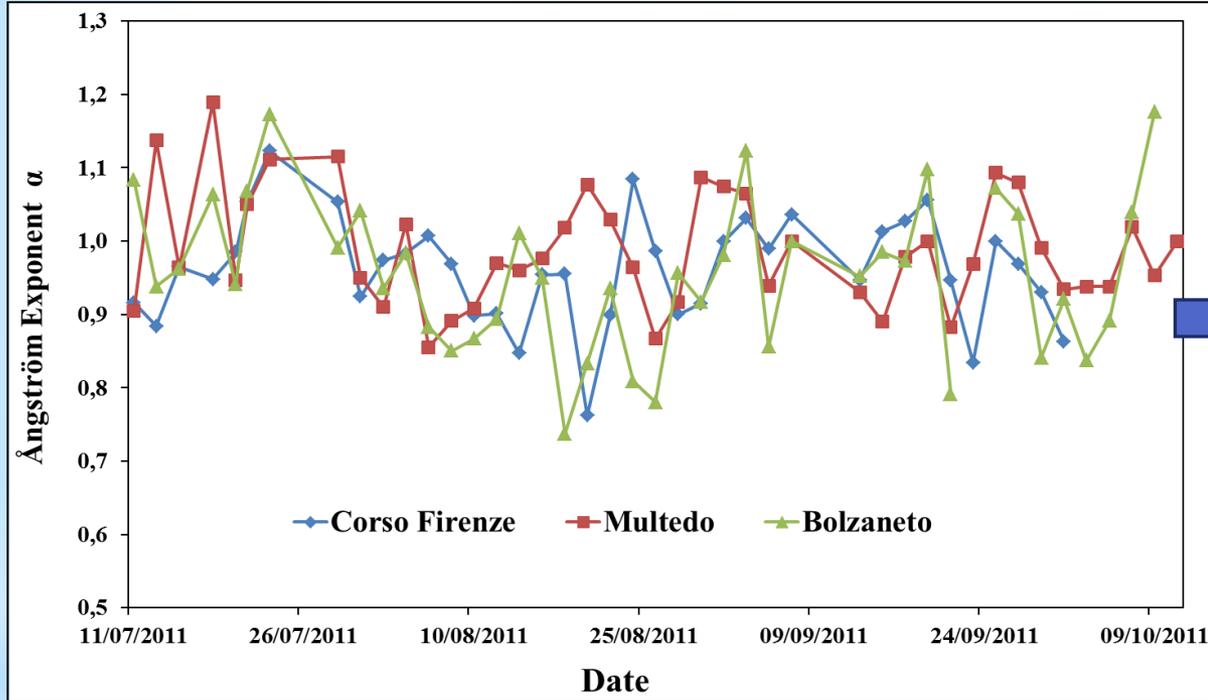
Infine si determina la componente biogenica per differenza delle varie componenti calcolate.



Campagna	$\langle EC_{ff} \rangle$	$\langle EC_{wb} \rangle$	$\langle OC_{ff} \rangle$	$\langle OC_{wb} \rangle$	$\langle Bio \rangle$
Prop. 2013 inv	$(71 \pm 15)\%$	$(29 \pm 8)\%$	$(65 \pm 5)\%$	$(31 \pm 16)\%$	$(9 \pm 8)\%$
Prop. 2013 est	$(92 \pm 25)\%$	$(8 \pm 6)\%$	$(46 \pm 4)\%$	$(12 \pm 5)\%$	$(47 \pm 18)\%$
Prop. 2014 inv	$(62 \pm 9)\%$	$(38 \pm 7)\%$	$(38 \pm 8)\%$	$(51 \pm 13)\%$	$(12 \pm 8)\%$

# L'esponente di Angström: Genova

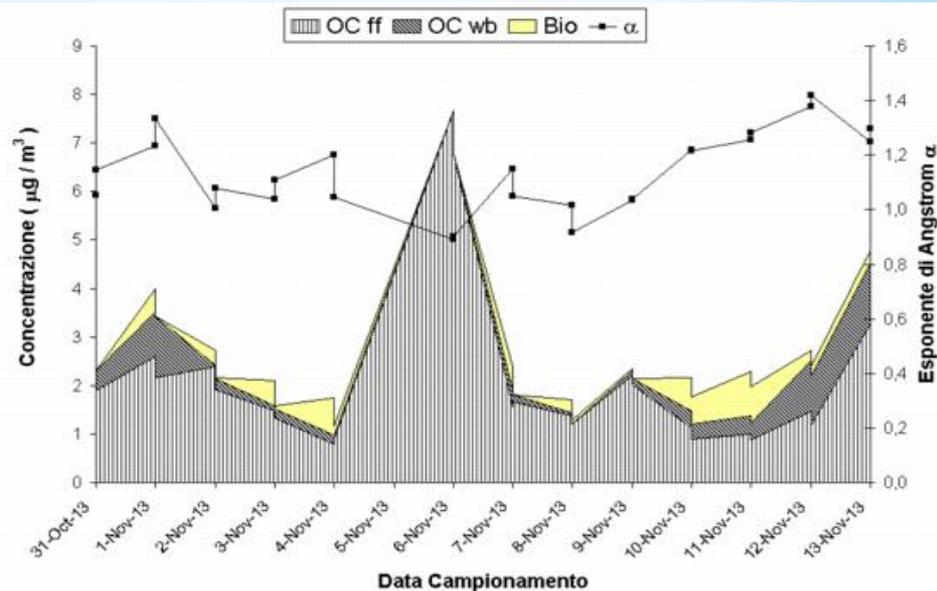
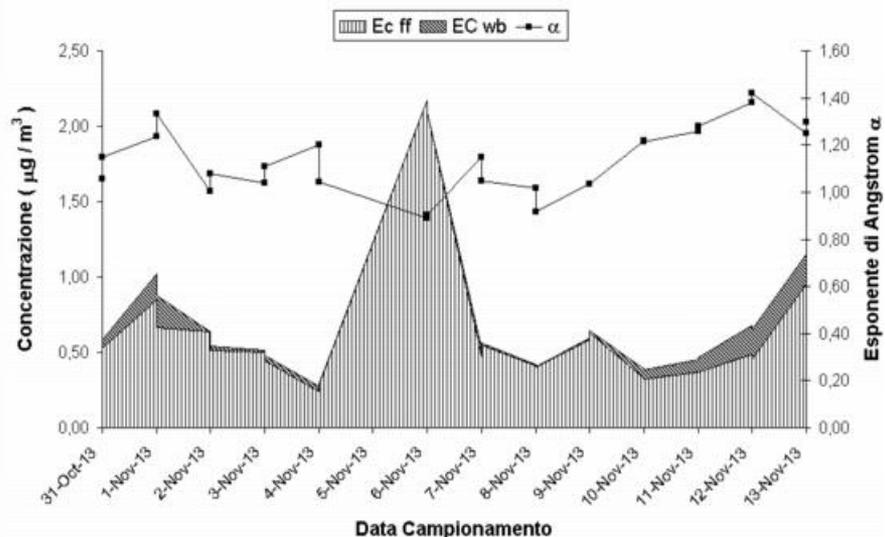
Periodo: estate 2011



$\alpha$  risulta stabile nel periodo estivo per tutti e tre i siti considerati, variando tra 0.7 – 1.2 con un valore medio di 0.92

**A Genova, in estate/autunno, EC e OC sono prodotti essenzialmente dalla combustione di fossili**

# L'esponente di Angström: Genova



Campagna	$\langle EC_{ff} \rangle$	$\langle EC_{wb} \rangle$	$\langle OC_{ff} \rangle$	$\langle OC_{wb} \rangle$	$\langle Bio \rangle$
<b>Genova PM2.5</b>	$(90 \pm 9)\%$	$(10 \pm 5)\%$	$(74 \pm 3)\%$	$(15 \pm 4)\%$	$(13 \pm 5)\%$

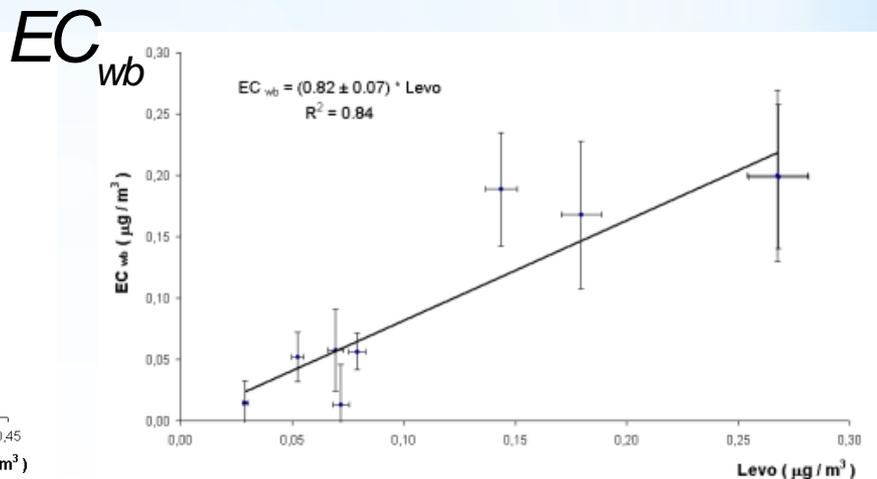
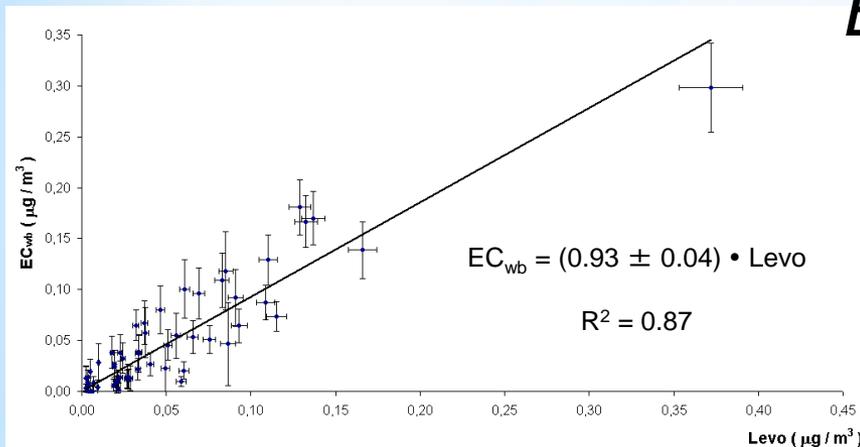
Sia per EC che per OC il contributo fossile è dominante!

# Confronto con il Levoglucosano

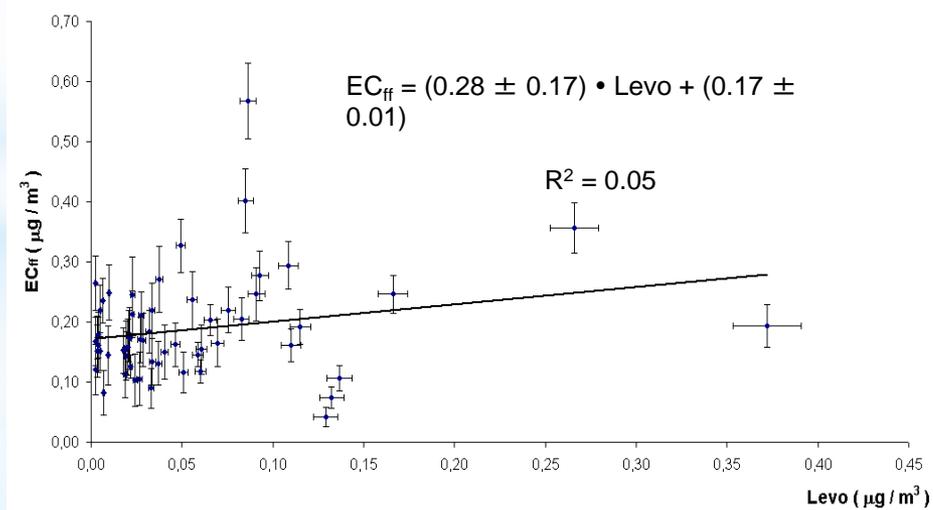
Correlazione del Levo con i contributi in massa apporzionati dell'EC

Propata

Genova



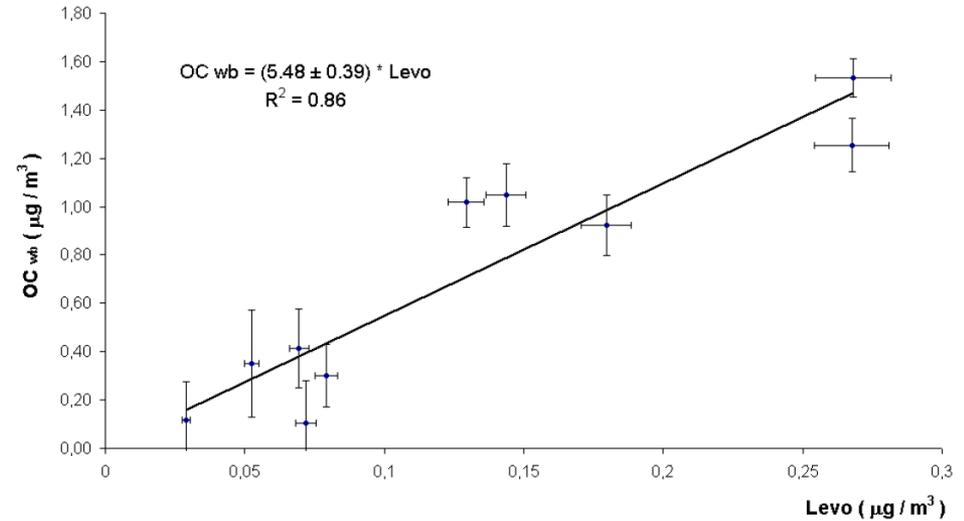
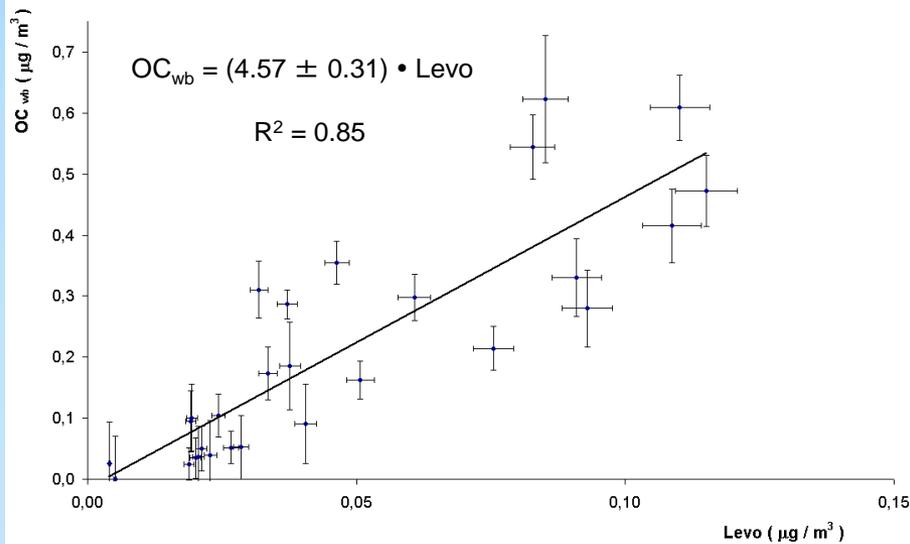
$EC_{ff}$



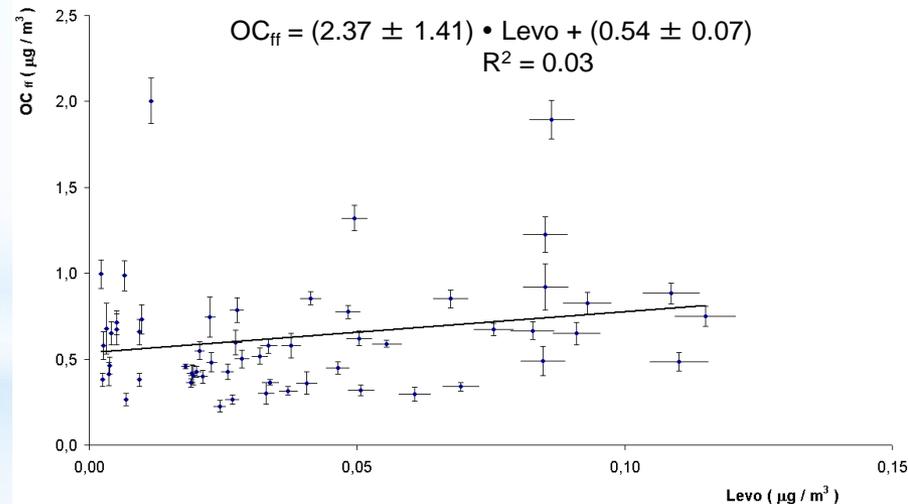
Propata

OC<sub>wb</sub>

Genova



OC<sub>ff</sub>



**Buone correlazioni ottenute per le componenti attribuite alla combustione di legna mentre la componente dovuta al fossil fuel non è correlata con il Levoglucosano**

# Conclusioni e sviluppi futuri

- Il MWAA permette di misurare il coefficiente di assorbimento dell'aerosol a  $5 \lambda$  in tempi contenuti
- La frazione del particolato carbonioso dovuto alla combustione della legna e della biomassa è ben correlata con il Levoglucosano
- Confronto con misure  $^{14}\text{C}$
- Studio delle proprietà di aerosol sia ambientale che artificiale come biogenico e dust → possibilità di apporzionare anche questi contributi