

Assopetroli Assoenergia
Largo dei Fiorentini, 1
00186 Roma
c.a. dott. *Andrea Rossetti*
Presidente

Ferentino, 15 Luglio 2016

Gent.mo pres. dott. *Andrea Rossetti*,

nel trasmetterle in allegato il rapporto tecnico “ **Analisi di emissioni gassose convogliate di una caldaia alimentata con differenti tipologie di gasolio**”, nel quale vengono dettagliatamente e approfonditamente descritte e commentate le risultanze delle attività di prova svolte a San Donato Milanese dal 21 al 23 Giugno sugli impianti Innovhub opportunamente strumentati, si ritiene opportuno, per una contestualizzazione di questi dati alla realtà regionale del Lazio, corredarli delle seguenti considerazioni tecniche di contesto.

Differenze non significative, in prima disposizione, sono state stimate tra le emissioni di polveri di impianti alimentati con gasolio per autotrazione **rispetto ai valori tipici degli impianti a gas naturale e GPL** (vedi letteratura tecnica citata nella relazione). In realtà tali differenze risulterebbero irrilevabili con i soliti dati massici (polveri totali, PM10, PM2,5) che invece i nostri **strumenti di misura delle polveri ultrafini evidenziano con chiarezza**. I dati emissivi in tal senso risultano più che positivi, pur provenendo da un gasolio con contenuto di zolfo non al limite delle specifiche, il che fa ipotizzare possibili ulteriori miglioramenti emissivi qualora si puntasse sulla qualità dei combustibili privi completamente di zolfo. A questo va aggiunta **la specificità del prodotto “gasolio per autotrazione”** di essere miscelato al 7% con biodiesel e che contribuisce al raggiungimento degli **obiettivi di decarbonizzazione fissati dalla Regione Lazio**.

Infine, alla luce di quanto esposto in precedenza vanno condivise le Vs considerazioni, sia in merito al rischio che nelle condizioni attualmente in vigore l’obbligo di conversione degli impianti alimentati a gasolio verso il gas o il GPL finisca in realtà per favorire l’ulteriore aumento del consumo di biomassa, sia che la struttura attuale di prezzi e incentivi così marcatamente sbilanciata a favore delle biomasse vada ad incoraggiare il passaggio verso questa fonte (ie: esenzione di accisa, IVA al 10% su legna, 50% di economia informale non tassata stimata da ISTAT nel 2014) . In tale ottica diventa urgente, sia **un aggiornamento dell’Inventario delle Emissioni** ovviamente arricchito dei dati sulle polveri ultrafini che forniscono approfondimenti sui contributi delle singole fonti, sia **l’istituzione nel Lazio del Catasto Regionale degli Impianti Termici (DPR 74/2013)** obbligatorio dal 31/12/2014, strumenti entrambi utili se non necessari a consentire una reale vigilanza sul settore.

Il Presidente

(*prof. Paola Vigo*)



Pa.L.Mer. società consortile a r.l.

Parco Scientifico e Tecnologico del Lazio Meridionale
Cap. Soc. € 685.020,00 – C.F. e P.IVA 01695130599
info@parcopalmer.it – Pec: palmer@legalmail.it
www.parcopalmer.it

Sede Legale

Via Carrara, 12/A – 04100 Latina (LT)
Tel. 0773.40.36.16 – Fax 0773.63.02.02
latina@parcopalmer.it

Sede Amministrativa

Via Casilina Nord, 246 (km. 68,200) – 03013 Ferentino (FR)
Tel. 0775.24.00.13 – Fax 0775.24.51.90
ferentino@parcopalmer.it



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

Innovazione e ricerca



STAZIONE SPERIMENTALE
PER I COMBUSTIBILI



Report finale dell'Attività di ricerca

“Analisi di emissioni gassose convogliate di una
caldaia alimentata con differenti tipologie di gasolio”

Ferentino, 15 Luglio 2016

Prof. Giorgio Buonanno (Unicas)

Ing. Agostino Viola (Pa.L.Mer.)

Ing. Gabriele Migliavacca (Innovhub)

Indice

Report dell'Attività di ricerca "Analisi di emissioni gassose convogliate di una caldaia alimentata con differenti tipologie di gasolio"	3
1. Obiettivi della convenzione	3
2. Programma della convenzione	3
3. Introduzione alla problematica delle polveri aerodisperse: l'importanza della misura delle polveri ultrafini	4
4. Metodologia	5
4.1 Descrizione dell'impianto	5
4.2 Descrizione dei combustibili	7
4.3 Descrizione dei test	7
4.4 Misura dei parametri termo-fluidodinamici e dei macroinquinanti	8
4.5 Campionamento e misura delle polveri sub-micrometriche	10
5. Risultati dell'analisi sperimentale	11
5.1 Caratterizzazione chimico-fisica del combustibile	11
5.2 Analisi delle emissioni	11
6. Conclusioni	14
7. Allegato 1: Apparato sperimentale per la misura delle polveri sub-micrometriche	16
7.1 La classificazione delle particelle ultrafini	16
7.2 La carica elettrica dell'aerosol	17
7.3 La distribuzione di carica di equilibrio	19
7.4 L'analizzatore di mobilità differenziale (Differential Mobility Analyzer, DMA)	20
7.5 Conteggio delle particelle: il Condensation Particle Counter (CPC)	28
7.6 Lo spettrometro Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)	33
7.7 Sistemi di termo-diluzione per la misura delle polveri in emissioni da sorgenti	35



Report dell'Attività di ricerca “Analisi di emissioni gassose convogliate di una caldaia alimentata con differenti tipologie di gasolio”

1. Obiettivi della convenzione

Il presente documento è il rapporto conclusivo dei lavori condotti dai ricercatori del **Pa.L.Mer. Parco Scientifico e Tecnologico del Lazio Meridionale S.c.a.r.l.** (di seguito PALMER) nell'ambito della convenzione di ricerca stipulata tra lo stesso PALMER, la società **Assopetroli Assoenergia** (di seguito ASSOPETROLI) ed **Innovhub Stazioni Sperimentali per l'Industria** (di seguito INNOVHUB) finalizzata alla valutazione comparativa delle emissioni prodotte dall'impiego di due differenti gasoli nell'ambito del riscaldamento civile.

2. Programma della convenzione

L'obiettivo della convenzione è stato quello di confrontare le emissioni convogliate al camino di un impianto pilota messo a disposizione da ASSOPETROLI presso il laboratorio dell'Area Combustibili di Innovhub Stazioni Sperimentali per l'Industria (Via Galileo Galilei, 1 - 20097 San Donato Milanese (MI)) dotato di caldaia a combustione interna, alimentato sia con **gasolio per autotrazione** che con **gasolio per riscaldamento**. In particolar modo:

- ASSOPETROLI si è fatta carico di mettere a disposizione il quantitativo necessario di combustibile (entrambe le tipologie) al fine di garantire la completezza delle prove;
- INNOVHUB si è fatta carico, in entrambe le modalità di alimentazione della caldaia, di effettuare delle analisi chimico-fisiche sui campioni di combustibile impiegati e delle analisi al camino dei principali **macroinquinanti** (SO₂, CO₂, NO_x, O₂, vapor d'acqua, velocità e portata al camino, polveri totali sospese, PM₁₀ e PM_{2.5}).
- PALMER si è fatto carico, in entrambe le modalità di alimentazione della caldaia, del monitoraggio delle emissioni in termini di **polveri ultrafini**. Nello specifico sono state condotte misure di concentrazione totali e distribuzione dimensionali in numero di particelle sub-micrometriche. Misure che non sono ancora oggetto di regolamentazione normativa e che forniscono, se affiancate alle precedenti, un ulteriore approfondimento del tutto in linea con la più attuale ricerca scientifica nel settore. La rilevanza tecnico-scientifica della misura delle polveri sub-micrometriche ed ultrafini è evidenziata di seguito (paragrafo 3).

3. Introduzione alla problematica delle polveri aerodisperse: l'importanza delle misure delle polveri ultrafini

Nell'ambito della complessa tematica dell'impatto ambientale, negli ultimi anni, la comunità scientifica internazionale ha dedicato una grande attenzione all'**esposizione della popolazione** alle concentrazioni di polveri aerodisperse. In particolare, la ricerca nel campo ambientale ha avuto modo di approfondire la correlazione tra le concentrazioni di particelle misurate in diversi microambienti o in emissione da impianti e la salute della popolazione esposta. In realtà, non c'è ancora unanime accordo nella comunità scientifica su quale composizione chimica o taglia dimensionale (polveri ultrafini, fini o grossolane) delle particelle possa causare le conseguenze più dannose alla salute dell'uomo, ma è ormai noto che l'**esposizione** alle polveri (ossia il prodotto tra la concentrazione di polveri in un determinato ambiente ed il tempo di esposizione alle stesse) ha effetti di breve e lungo periodo. Ad ogni modo, le nuove frontiere della ricerca in campo epidemiologico e tecnico-scientifico hanno indotto a ridefinire, nel tempo, gli standard di qualità dell'aria spostando l'interesse dei legislatori dalle polveri totali sospese (PTS) al PM₁₀ e, probabilmente, in un futuro ormai prossimo, dalle polveri fini (PM_{2.5}) alle ultrafini (UFP).

Se dal punto di vista legislativo la qualità dell'aria è ancora associata alle polveri fini e grossolane, sono ormai molteplici gli studi scientifici atti alla caratterizzazione delle polveri sub-micrometriche ed ultrafini in diversi microambienti *outdoor* quali, ad esempio, le aree urbane ed industriali.

Una delle principali sorgenti emissive di polveri in ambito urbano e rurale è senza dubbio rappresentata dalle caldaie per il riscaldamento invernale. Sul territorio nazionale le caldaie per riscaldamento domestico sono ad oggi preponderatamente alimentate con gas naturale ma è ancora presente una percentuale non trascurabile di impianti alimentati a gasolio. Va quindi evidenziato che, se nell'ambito dei trasporti il gasolio ha subito negli anni una stringente regolamentazione volta ad una riduzione delle emissioni, ad oggi, il gasolio utilizzato nelle caldaie per riscaldamento domestico non è stato assoggettato a particolari norme. Nello specifico, il gasolio EN590 per autotrazione è privo di zolfo ed è, inoltre, miscelato con biodiesel (oggi fino al 7%, nel prossimo futuro fino al 10%). Le emissioni di polveri aerodisperse prodotte dalla combustione di diversi combustibili sono riportate nella letteratura scientifica del settore, tuttavia pochi dati sono ad oggi disponibili in termini di emissioni di polveri ultrafini.

Le attività svolte dall'unità di ricerca si collocano in questo contesto sopra descritto prefiggendosi come obiettivo la caratterizzazione (oltre che dei principali macroinquinanti) dell'emissione di polveri aerodisperse da una centrale termica alimentata con le due diverse tipologie di gasolio presenti sul mercato di seguito definite come "gasolio da riscaldamento" e "gasolio da autotrazione". Si sottolinea che:

- la misura delle polveri sub-micrometriche non è, ad oggi, regolamentata da una norma tecnica specifica;



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

Innovazione e ricerca



STAZIONE SPERIMENTALE
PER I COMBUSTIBILI



- la metrica di interesse nel caso di polveri sub-micrometriche non è la massa, come per le frazioni di PM, ma il numero delle stesse.

Nel paragrafo 7 sono descritte strumentazione, principi di misura e criticità della misura nella caratterizzazione delle polveri sub-micrometriche.

4. Metodologia

4.1 Descrizione dell'impianto

Le prove, come definite all'inizio della relazione, sono state condotte su un impianto sperimentale realizzato appositamente presso i laboratori dell'Area Combustibili di Innovhub Stazioni Sperimentali per l'Industria (Via Galileo Galilei, 1 - 20097 San Donato Milanese (MI)) al fine di condurre prove e misure per la valutazione delle prestazioni energetiche ed ambientali dei diversi combustibili in condizioni controllate, ma al contempo simulando le reali condizioni di esercizio di un impianto termico. Lo schema dell'impianto utilizzato è riportato in Figura 4.1. Il circuito dell'acqua calda è del tipo a vaso aperto, con smaltimento del calore prodotto mediante scambiatore di calore a piastre, alimentato dal lato freddo con acqua industriale. L'acqua in caldaia è regolata in due differenti modalità:

- regolazione della temperatura dell'acqua in ingresso alla caldaia;
- regolazione della temperatura dell'acqua in uscita dalla caldaia.

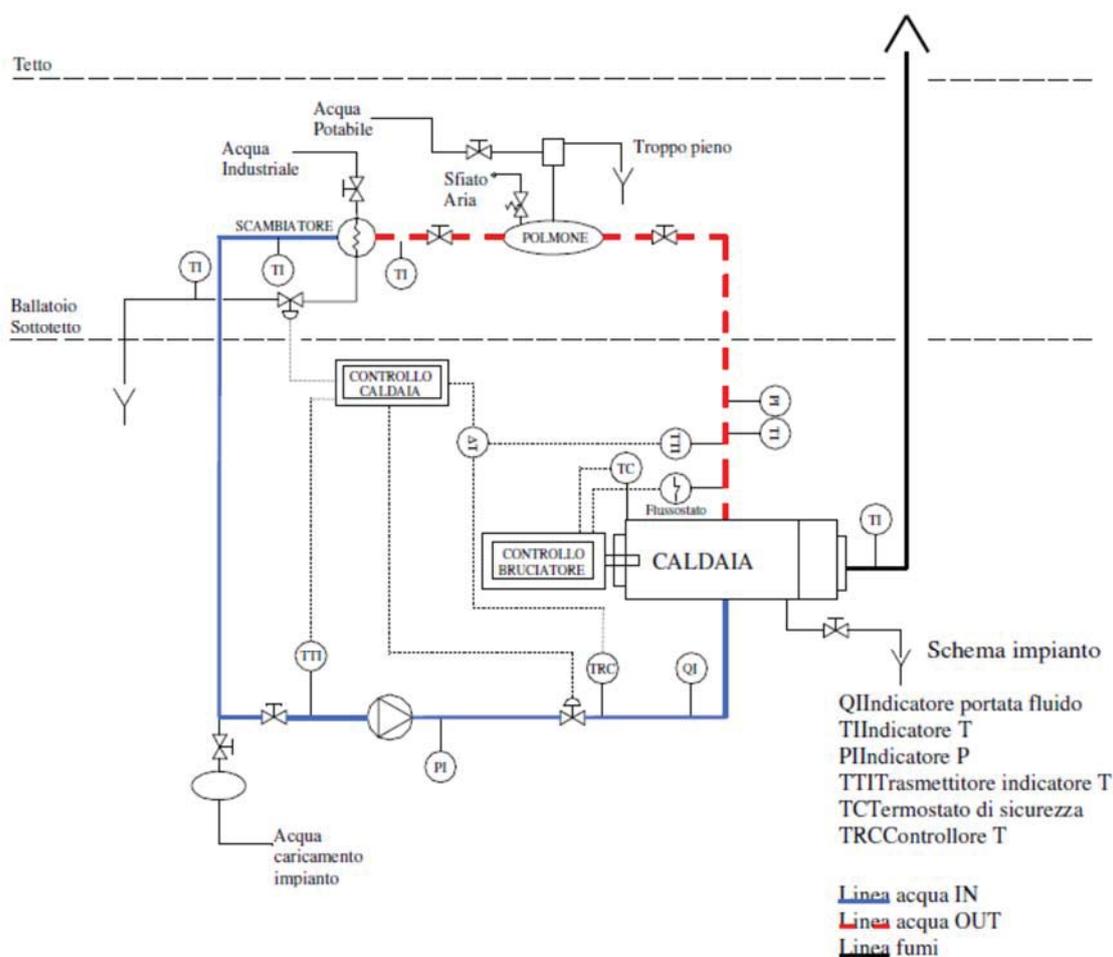


Figura 4.1 – Schema dell’impianto termico utilizzato.

Tutte le regolazioni e i controlli sono governati da un PLC, per la supervisione generale dell’impianto: in particolare il sistema agisce su due valvole di regolazione, l’una posta sul circuito primario, nel quale l’acqua è mantenuta in circolazione da una pompa, l’altra sul circuito secondario di raffreddamento.

Dal punto di vista della sicurezza, l’impianto è dotato di un flussostato, di un pressostato e di un termostato sul circuito dell’acqua calda, che interrompono l’alimentazione elettrica al bruciatore in caso di anomalie di funzionamento, oltre ad essere presidiato da personale tecnico qualificato.

Per la particolare tipologia della sperimentazione non è possibile utilizzare un normale serbatoio per liquidi, data la necessità di variare il tipo di combustibile e di evitare al tempo stesso possibili inquinamenti di un tipo di combustibile ad opera di un altro. Il gasolio è stato quindi alimentato da fusti della capacità di 200 litri. La caldaia utilizzata è del tipo a due giri di fumo, adatta all’impiego di combustibili diversi; essa rappresenta una variante largamente adottata rispetto ai sistemi a fiamma inversa. Il bruciatore adottato per l’impiego dei combustibili liquidi è di tipo standard ad aria soffiata, ampiamente diffuso negli impianti di riscaldamento esistenti. Le caratteristiche tecniche della caldaia e del bruciatore impiegati sono riportati in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 – Caratteristiche tecniche della caldaia e del bruciatore.

CALDAIA	
Costruttore	Ravasio
Modello	TRM 150 - <i>Omologata per gas naturale, gasolio, olio combustibile</i>
Tipologia	A 2 giri di fumo
Potenza termica nominale	175 kW
Rendimento utile stimato	86-89%
Pressione di esercizio	Atmosferica
Pressione di esercizio max.	5 bar
BRUCIATORE	
Costruttore	Cuenod
Modello	C24 H 201
Tipologia	Monoblocco ad aria soffiata
Regolazione	Bistadio
Potenza termica min-max	120-240 kW

4.2 Descrizione dei combustibili

I combustibili utilizzati nell'analisi sperimentale sono:

1. **“gasolio da riscaldamento”**, rappresentativo di un prodotto tipicamente distribuito in Italia in quanto conforme alle specifiche previste dalla normativa per questo tipo di prodotto;
2. **“gasolio autotrazione”** normalmente impiegato per l'uso come carburante che rispetta le specifiche della normativa in questo settore.

La caratterizzazione chimico-fisica dei combustibili è stata condotta da INNOVHUB secondo le metodiche riportate nella normativa di riferimento e riassunte in Tabella 4.2.

Tabella 4.2 – Metodiche e normative considerate nell'analisi chimico-fisica dei combustibili.

Parametro	u.m.	Metodo
Punto Di Infiammabilità	°C	UNI EN ISO 2719:2005 PROC.A
Massa Volumica (Densità) a 15 °C	Kg/m ³	UNI EN ISO 12185:1999
Viscosità a 40 °C	Mm ² /s	UNI EN ISO 3104:2000
Acqua E Sedimenti	% V/V	UNI 20058:1997
Limite Di Filtrabilità; a Freddo (CFPP)	°C	UNI EN 116:2000 /COR. 1:2014
Punto Di Scorrimento (Automatico)	°C	ISO 3016:1994
Zolfo	% m/m	UNI EN ISO 8754:2005
Residuo Carbonioso (10% Residuo)	% peso	UNI EN ISO 10370:1998
Esteri Metilici (FAME)	% V/V	UNI EN 14078:2014
Potere Calorifico Inferiore	MJ/kg	ASTM D240-14

4.3 Descrizione dei test

Le prove sull'impianto sono state condotte sia controllando che le variazioni delle condizioni al contorno fossero contenute entro limiti ininfluenti in relazione alle finalità delle prove condotte. Si è proceduto, infatti, alla regolazione della quantità di aria comburente (mediante la misura dell'ossigeno nei fumi) e degli altri parametri funzionali del bruciatore in modo da garantire che le condizioni di funzionamento del sistema fossero ottimali. Fissate tali condizioni si è portato l'impianto a regime sono state eseguite le

prove in condizioni stazionarie. In parallelo sono stati acquisiti i dati degli analizzatori automatici. L'impianto è stato impostato perché mantenesse a regime una temperatura dell'acqua in mandata a circa 70°C e in ritorno a circa 65°C. In Tabella 4.3 sono riportate le prove condotte in regime stazionario di funzionamento dell'impianto termico.

Tabella 4.3 – Elenco delle prove condotte in regime stazionario.

Data	Ora	Parametri misurati
Gasolio da riscaldamento		
21/06/2016	12.34-13.30	Umidità fumi, Temperatura fumi, Velocità dei fumi, O ₂ , CO ₂ , CO, NO _x , SO ₂ , PM tot, PM _{2.5} , Concentrazione totale in numero di particelle
21/06/2016	14.00-15.00	Distribuzione dimensionale in numero di particelle
21/06/2016	15.10-16.10	Umidità fumi, Temperatura fumi, Velocità dei fumi, O ₂ , CO ₂ , CO, NO _x , SO ₂ , PM tot, PM _{2.5} , Concentrazione totale in numero di particelle
22/06/2016	09.43-10.43	Umidità fumi, Temperatura fumi, Velocità dei fumi, O ₂ , CO ₂ , CO, NO _x , SO ₂ , PM tot, PM _{2.5} , Concentrazione totale in numero di particelle
Gasolio da autotrazione		
22/06/2016	13.34-14.34	Umidità fumi, Temperatura fumi, Velocità dei fumi, O ₂ , CO ₂ , CO, NO _x , SO ₂ , PM tot, PM _{2.5} , Concentrazione totale in numero di particelle
22/06/2016	14.40-15.10	Distribuzione dimensionale in numero di particelle
22/06/2016	15.14-16.14	Umidità fumi, Temperatura fumi, Velocità dei fumi, O ₂ , CO ₂ , CO, NO _x , SO ₂ , PM tot, PM _{2.5} , Concentrazione totale in numero di particelle
22/06/2016	16.15-16.40	Distribuzione dimensionale in numero di particelle
23/06/2016	09.56-10.56	Umidità fumi, Temperatura fumi, Velocità dei fumi, O ₂ , CO ₂ , CO, NO _x , SO ₂ , PM tot, PM _{2.5} , Concentrazione totale in numero di particelle
23/06/2016	11.15-11.45	Distribuzione dimensionale in numero di particelle

4.4 Misura dei parametri termo-fluidodinamici e dei macroinquinanti

Immediatamente a valle della caldaia, nel canale da fumo orizzontale che collega la caldaia medesima al camino è stata posta una sonda di campionamento gas consistente in un tubo in acciaio da 6 mm inserito nel canale stesso, a valle del quale si trovava un filtro riscaldato in materiale ceramico per prevenire che il materiale particellare potesse raggiungere e danneggiare gli analizzatori continui, collegati attraverso una sonda riscaldata in modo da evitare la condensazione dell'umidità presente nei fumi. Questi ultimi sono quindi stati pretrattati mediante una unità frigorifera (STA modello Chilly) che garantisce un *dew point* dei gas in uscita pari a 4°C, in modo tale da eliminare l'umidità prima dell'ingresso negli analizzatori. Per l'analisi in continuo della composizione dei fumi si è utilizzato uno strumento multi-parametrico (Horiba PG 250) operante secondo i principi funzionali specificamente definiti nelle pertinenti norme di riferimento, come riportato in Tabella 4.4. Sempre sulla stessa linea di campionamento, ma su una diramazione a monte del sistema frigorifero di trattamento fumi è stato installato un analizzatore continuo (Mess und Analysentechnik GmbH - THERMO FID ES) per la determinazione degli idrocarburi incombusti totali presenti nei fumi. Due punti di prelievo, dotati di tronchetti e flange, posti rispettivamente a 5 e 10 diametri a valle della curva di uscita della caldaia lungo il condotto fumi, sono

stati impiegati per i campionamenti discontinui degli inquinanti previsti (PM tot, PM₁₀-PM_{2.5}, SO₂; Figura 4.2); per questi campionamenti sono state impiegate idonee strumentazioni conformi alle metodiche di riferimento riportate in Tabella 4.4.



Figura 4.2 – Dettagli della linea di campionamento dei macroinquinanti.

Tabella 4.4 – Strumentazione conforme alle metodiche di riferimento utilizzate nella misura dei macroinquinanti in emissione dalla caldaia.

Parametro		Strumentazione	Principio di funzionamento	Metodo
Ossigeno	O ₂	HORIBA PG 250	Paramagnetico	UNI EN 14789:2006
Monossido di Carbonio	CO	HORIBA PG 250	NDIR	UNI EN 15058:2006
Diossido di Carbonio	CO ₂	HORIBA PG 250	NDIR	
Ossidi di Azoto	NO _x	HORIBA PG 250	Chemiluminescenza	UNI EN 14792:2006
Carbonio Organico Totale	COT		Ionizzazione di fiamma (FID)	UNI EN 12619:2013
Particolato Totale	PM tot	TCR Tecora campionatori e sonde	Gravimetrico	UNI EN 13284-1:2003
Frazione del PM con diametro inferiore a 10 µm e 2.5 µm	PM ₁₀ /PM _{2.5}	TCR Tecora campionatori e impattore	Gravimetrico	UNI EN ISO 23210:2009
Vapore acqueo	H ₂ O	TCR Tecora campionatori e sonde	Gravimetrico	UNI EN 14790:2006
Diossido di zolfo	SO ₂	TCR Tecora campionatori e sonde	Gorgogliamento e analisi IC	UNI EN 14791:2006

4.5 Campionamento e misura delle polveri sub-micrometriche

Al fine di misurare le concentrazioni totali e le distribuzioni dimensionali delle polveri sub-micrometriche in emissione dalla centrale termica sono stati condotti diversi test campionando polveri al camino direttamente con il sistema di termo-diluizione secondo lo schema di Figura 4.3. Dettagli del sistema di campionamento e di misura approntato durante la campagna sperimentale sono riportati in Figura 4.4.

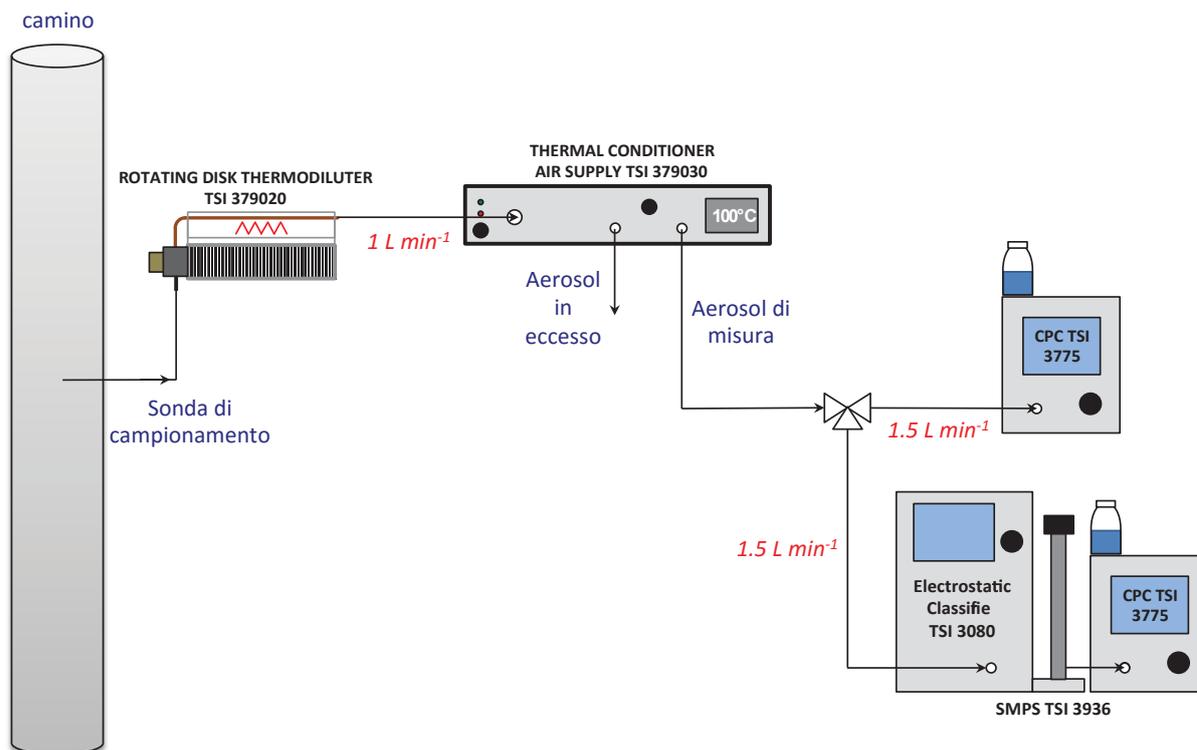


Figura 4.3 - Schema di campionamento al camino e misura dell'aerosol.



Figura 4.4 – Dettagli del sistema di campionamento e misura delle polveri sub-micrometriche al camino.

Nella misura della concentrazione totale mediante CPC 3775 la portata di campionamento è stata impostata pari a 1.5 L/min. Per la misura della distribuzione dimensionale mediante SMPS è stata utilizzata una portata di campionamento dell'aerosol di 1.5 L/min ed una portata di aerosol di ricircolo

("sheath flow") pari a 15 L/min: l'intervallo dimensionale analizzato dallo spettrometro SMPS in tale configurazione è pari a 6-220 nm in grado di misurare le tipiche particelle emesse dalle sorgenti considerate.

5. Risultati dell'analisi sperimentale

5.1 Caratterizzazione chimico-fisica del combustibile

In Tabella 5.1 sono riportati i dati della caratterizzazione chimico-fisica dei due combustibili considerati: "gasolio da riscaldamento" e "gasolio da autotrazione".

Le principali differenze fra i due prodotti consistono nella maggior presenza di zolfo nel prodotto "gasolio da riscaldamento" (0.056% in peso, rispetto ad un valore di soglia pari a 0.1% in peso) rispetto al prodotto "gasolio da autotrazione" che deve rispettare il ben più stringente limite di 0.001% in peso sempre riferiti allo zolfo. Il gasolio "gasolio da autotrazione" contiene inoltre il 4.9% di biodiesel, sempre al fine di rispettare le specifiche per il settore autotrazione che ne richiedono la presenza sino ad un massimo del 7% e mediamente si attesta in Italia a valori compresi tra il 4 e il 6%.

Tabella 5.1 – Caratterizzazione chimico-fisica dei combustibili oggetto di investigazione.

Parametro	Gasolio da Riscaldamento	Gasolio da Autotrazione	u.m.	Metodo
Punto Di Infiammabilità	66.0	60.0	°C	UNI EN ISO 2719:2005 PROC.A
Massa Volumica (Densità) a 15 °C	841.2	839.9	kg/m ³	UNI EN ISO 12185:1999
Viscosità a 40 °C	3.161	2.613	mm ² /s	UNI EN ISO 3104:2000
Acqua E Sedimenti	0.005	<0.005	% V/V	UNI 20058:1997
Limite Di Filtrabilità; a Freddo (CFPP)	-18	-9	°C	UNI EN 116:2000 /COR. 1:2014
Punto Di Scorrimento (Automatico)	-27	-15	°C	ISO 3016:1994
Zolfo	0.056	0.00087	% m/m	UNI EN ISO 8754:2005
Residuo Carbonioso (10% Residuo)	0.06	0.05	% peso	UNI EN ISO 10370:1998
Esteri Metilici (FAME)	-----	4.9	% V/V	UNI EN 14078:2014
Potere Calorifico Inferiore	45.885	45.470	MJ/kg	ASTM D240-14

5.2 Analisi delle emissioni

In Tabella 5.2 sono riportati i dati delle concentrazione in emissione dei diversi parametri termo-fluidodinamici ed inquinanti misurati secondo la metodologia riportata nei paragrafi 4.4 e 4.5. I ricercatori sottolineano che i due combustibili messi a confronto possiedono caratteristiche sufficientemente simili da renderli intercambiabili su un tipico impianto di riscaldamento senza richiedere particolari regolazioni o una specifica messa a punto dell'impianto medesimo nel passaggio dall'uno all'altro. In termini di condizioni di combustione l'impianto non mostra alcuna variazione nella temperatura e portata dei fumi, né nella concentrazione di ossigeno e biossido di carbonio: i risultati ottenuti per tali parametri sono statisticamente non differenti con un livello di confidenza del 99% (t-Student test, $p < 0.01$).

Tabella 5.2 – Sunto dei parametri di funzionamento e delle concentrazioni di inquinanti in emissione dall'impianto termico misurate durante i diversi test condotti con i due tipi di gasolio.

Data	Umidità fumi (%)	Temp fumi (° C)	Vel. fumi (m/s)	O ₂ (%)	CO ₂ (%)	CO (mg/Nm ³) rif 3% di O ₂	NO _x (mg/Nm ³) rif 3% di O ₂	COT (mg/ Nm ³) rif 3% di O ₂	SO ₂ (mg/Nm ³) rif 3% di O ₂	PM tot (mg/Nm ³) rif 3% di O ₂	PM _{2.5} (%)	Conc in numero (part/cm ³) rif 3% di O ₂	Moda (nm)
Gasolio da riscaldamento													
21/06/2016 12.34-13.30	8.6	173.7	3.80	8.37	9.1	13.4	123.1	1.9	51.2	0.1	100	5.81±0.61×10 ⁷	22
21/06/2016 14.00-15.00												4.60±0.04×10 ⁷	
21/06/2016 15.10-16.10	8.0	173.2	3.90	8.43	9.0	12.7	121.8	2.1	74.4	0.2	100	4.97±0.37×10 ⁷	
22/06/2016 09.43-10.43	8.2	172.5	3.80	8.55	9.0	13.2	117.6	0.5	67.8	<0.1	90	7.18±0.18×10 ⁷	
Media±SD	8.3±0.3	173.1±0.6	3.8±0.1	8.5±0.1	9.0±0.1	13.1±0.4	120.8±2.9		64.5±12.0	0.1		5.64±1.15×10⁷	22
Gasolio da autotrazione													
22/06/2016 13.34-14.34	8.3	171.3	3.80	8.68	8.9	13.4	121.3	<0.5	1.5	0.1	100	1.71±0.15×10 ⁷	11
22/06/2016 14.40-15.10												1.32±0.05×10 ⁷	
22/06/2016 15.14-16.14	8.0	171.3	3.80	8.73	8.8	13.6	120.0	<0.5	0.5	0.1	50	1.18±0.06×10 ⁷	9
22/06/2016 16.15-16.40												1.18±0.08×10 ⁷	
23/06/2016 09.56-10.56	8.3	169.6	3.70	9.00	8.7	15.5	113.0	<0.5	1.0	<0.1	100	0.81±0.03×10 ⁷	10
23/06/2016 11.15-11.45												0.49±0.04×10 ⁷	
Media±SD	8.2±0.2	170.7±1.0	3.8±0.1	8.8±0.2	8.8±0.1	14.2±1.2	118.1±4.5		1.0±1.2	0.1		1.11±0.42×10⁷	10±1

Questa invarianza nelle condizioni di combustione si riflette sulle emissioni inquinanti di monossido di carbonio, ossidi di azoto e particolato totale, che risultano anch'esse statisticamente non differenti; per entrambi i combustibili il particolato risulta essere costituito in misura predominante da PM_{2.5}. Va sottolineato che le concentrazioni di polveri misurate in termini di PM risultano basse, al limite di rilevabilità strumentale, e comunque si attestano sui valori dello stesso ordine di grandezza delle emissioni tipiche prodotte dal gas naturale su caldaie di potenza e tecnologia confrontabile. Anche per quanto riguarda CO ed NO_x i valori misurati per entrambi i combustibili risultano statisticamente non differenti con i valori tipici misurati su impianti di riscaldamento alimentati a combustibili gassosi.

Delle considerazioni a parte vanno fatte per quanto concerne i dati relativi alle emissioni di diossido di zolfo (SO₂). Questo inquinante è, infatti, strettamente legato alla presenza di zolfo nel combustibile, in quanto quest'ultimo nelle condizioni fortemente ossidanti tipiche della combustione è convertito in misura pressoché totale in SO₂ indipendentemente dalla tecnologia di combustione. È, pertanto, la sola qualità/tipologia del combustibile ad influenzare le emissioni complessive di SO₂: in questo senso, come già sottolineato in precedenza, il gasolio da autotrazione deve rispettare specifiche ben più stringenti di quello per riscaldamento con un limite massimo consentito 100 volte inferiore. Ciò si ripercuote linearmente sulle emissioni prodotte, infatti, confrontando i risultati sperimentali si evidenzia una

concentrazione di SO₂ nei fumi prodotti dal gasolio da riscaldamento circa 40 volte superiore a quella prodotta dal gasolio da autotrazione, perfettamente in linea con le attese.

In Tabella 5.3 sono confrontati i dati di emissione dei principali inquinanti misurati nel presente studio, espressi come fattore d'emissione (valutati sulla base delle concentrazioni misurate e del potere calorifico dei gasoli analizzati), con i dati di letteratura per differenti combustibili.

Tabella 5.3 – Confronto dei fattori d'emissione dei principali inquinanti con dati di letteratura scientifica.

Combustibile	Riferimento	Potenza nom. (kW)	PM tot (g/GJ)	NO _x (g/GJ)	CO (g/GJ)	SO ₂ (g/GJ)	COT (g/GJ)
Gasolio da riscaldamento	Questo studio	175	0.03	34	3,7	19.3	0.4
Gasolio da autotrazione	Questo studio	175	0.03	33	4.0	0.3	-
Gas naturale	SSC 2005*	25-300	0.1 – 0.4	9 - 97	1 - 31	--	0.2 - 2,2
Gas naturale	Cal 2010**	17 - 29	--	16 - 37	0.4 - 36	--	--
Gas naturale	Polimi 2013***	-	0.5 (PM ₁₀)	57	31	0.5	10.5
Combustibili gassosi	EEA 2013****	-	0.7 – 1.7 (PM ₁₀)	31 - 71	18 - 42	0.2 – 0.4	1.1 – 2.6
Gasolio/acqua	SSC 2005*	116-349	0.1 - 1	38 - 47	0.6 - 17	12 - 15	0.1 – 0.6
Biodiesel	SSC 2005*	75 - 378	0.1 – 0.2	35 - 46	0.8 - 67	--	0.1 – 3.5

*SSC = “Analisi comparativa dei combustibili ad uso civile” realizzata negli anni 2003-2005 dal Consorzio IPASS e dalla Stazione Sperimentale per i Combustibili, per conto del Comitato Tecnico-Scientifico per lo Studio dell’impatto causato dai combustibili per uso civile sull’ambiente, sulla sicurezza e sul trasporto, costituito nel 2002 presso il Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio, con la partecipazione della Regione Lombardia, della Regione Piemonte, di ENEA, del Comitato Termotecnico Italiano (CTI) ed alcune Associazioni, quali Assocostieri, Unione Petroli e Assopetroli.

** Natural gas variability in california: environmental impacts and device performance experimental evaluation of pollutant emissions from residential appliances; Lawrence Berkeley National Laboratory.

*** Aste et al., 2013. Energy and environmental impact of domestic heating in Italy: Evaluation of national NO_x emissions. Energy Policy Volume 53, 353–360 2013.

**** EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2013

Se in termini di concentrazioni totali in massa delle polveri aerodisperse (PM₁₀ e PM_{2.5}) non si riscontrano differenze di concentrazione statisticamente significative, una differenza rilevante nell'emissione di polveri aerodisperse tra i due differenti gasoli è stata rilevata in termini di concentrazioni di polveri sub-micrometriche. Nel caso di gasolio da riscaldamento la concentrazione di polveri in emissione in termini di numero di particelle risulta più di 5 volte maggiore di quella relativa al gasolio da autotrazione ($5.64 \pm 1.15 \times 10^7$ vs. $1.11 \pm 0.42 \times 10^7$ part/cm³). Questa differenza (assolutamente importante dal punto di vista della esposizione dei singoli) è legata alla maggiore concentrazione di SO₂ nei fumi. Il biossido di zolfo rappresenta, infatti, un tipico gas precursore nel processo termodinamico di formazione per nucleazione di polveri sub-micrometriche/ultrafini che risultano quindi esaltate dalla presenza di SO₂. Nella valutazione dell'esposizione a tali polveri aerodisperse, un dato fondamentale è la dimensione tipica delle stesse: in tal senso gli esperimenti condotti hanno mostrato che per entrambi i combustibili testati la distribuzione in numero di particelle presenta una moda nel range ultrafine (10-20 nm; Figura 5.1).

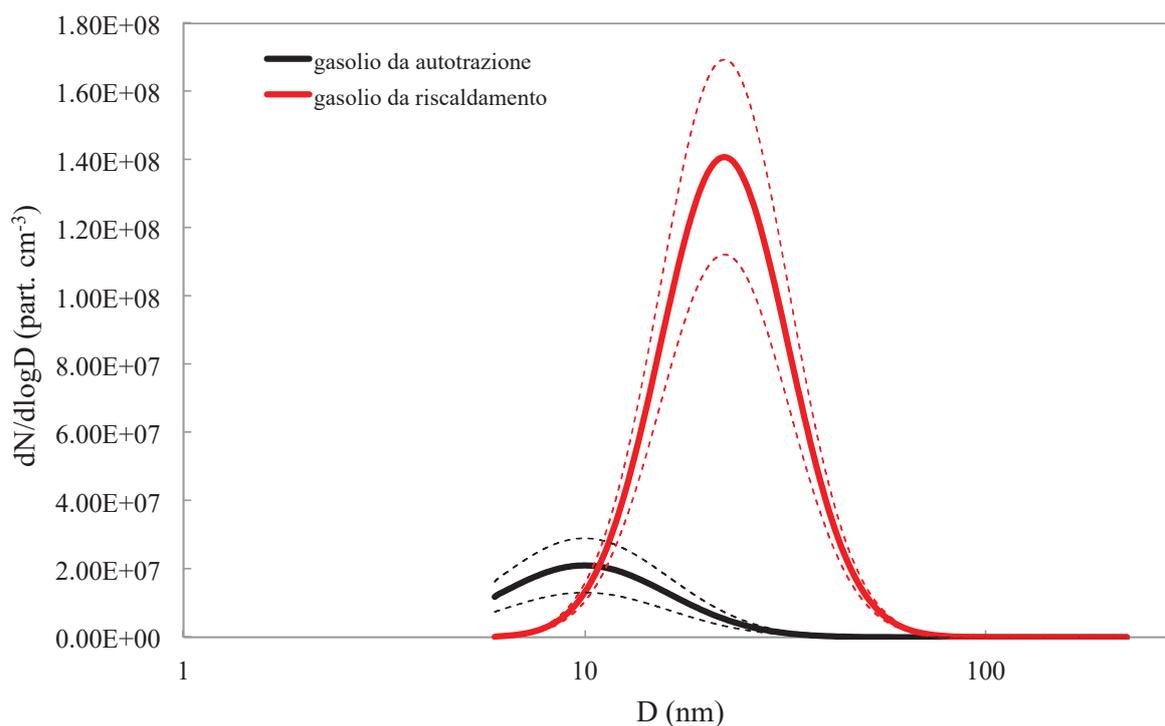


Figura 5.1 – Distribuzioni dimensionali di polveri sub-micrometriche misurate per i due combustibili testati.

6. Conclusioni

Il gruppo di ricerca composto dall'Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale, dal laboratorio PaLMer e dal laboratorio Innovhub ha condotto prove sperimentali per confrontare le emissioni in ambiente outdoor da un impianto termico alimentato con due differenti tipologie di gasolio opportunamente analizzati: **gasolio da riscaldamento** con contenuto di zolfo pari a 0.056% in peso e **gasolio da autotrazione** con contenuto di zolfo inferiore a 0.001% ed una percentuale del 4.9% di biodiesel.

Le misure in emissione hanno riguardato i tipici macroinquinanti regolamentati dalla normativa di settore (NO_x, SO₂, PM₁₀, PM_{2.5}) e le polveri sub-micrometriche. Queste ultime rappresentano un inquinante ancora non limitato, in termini di emissione, da parte del legislatore ma sono universalmente note nella comunità scientifica come inquinante caratteristico dei processi di combustione.

I risultati della campagna sperimentale hanno evidenziato:

- una differenza non significativa nei parametri termo-fluidodinamici misurati al camino (temperatura, velocità ed umidità dei fumi, contenuto di O₂) indice di un effetto trascurabile della tipologia di gasolio sul funzionamento dell'impianto e, quindi, di una immediata sostituzione di combustibile per gli impianti termici, ad oggi, ancora alimentati con gasolio da riscaldamento;

- una differenza non significativa nell'emissione di macroinquinanti gassosi (ad esempio gli NOx) al variare del gasolio utilizzato;
- un'emissione trascurabile in termini delle diverse frazioni di PM (PM₁₀, PM_{2.5}) per entrambi i gasoli considerati (<0.1 mg/Nm³). Tale valore è in linea con le tipiche emissioni di PM da impianti alimentati a gas naturale e sensibilmente inferiore a quelle caratteristiche di combustione da biomassa convenzionale e pellet in impianti di riscaldamento residenziale (Zosima et al., 2016);
- un'emissione di SO₂ significativamente maggiore nel caso di gasolio da riscaldamento (64.5 mg/Nm³ contro 1.0 mg/Nm³ del gasolio da autotrazione) dovuta al maggiore contenuto di zolfo nel combustibile stesso;
- un'emissione di polveri sub-micrometriche (espresse in termini di concentrazione in numero di particelle) statisticamente superiore nel caso di combustione di gasolio da riscaldamento rispetto al gasolio da autotrazione (5.64×10^7 e 1.11×10^7 part./cm⁻³, rispettivamente). La concentrazione da gasolio da autotrazione risulta, inoltre, inferiore alle tipiche concentrazioni in numero di particelle misurate in emissione da impianti alimentati a biomassa convenzionale (Ozgen et al., 2013).

In conclusione, i ricercatori dell'Università degli Studi di Cassino e del Lazio Meridionale, del laboratorio PaLMer e dal laboratorio Innovhub evidenziano che l'utilizzo del gasolio da autotrazione negli impianti termici, oggi ancora alimentati con gasolio da riscaldamento convenzionale, oltre che tecnicamente immediatamente realizzabile, porterebbe una riduzione delle emissioni di polveri sub-micrometriche e di SO₂ riducendo, potenzialmente, l'esposizione dei singoli individui nelle aree circostanti i punti di immissione.

7. Apparato sperimentale per la misura delle polveri sub-micrometriche

Dal punto di vista legislativo, attualmente, caratterizzare la presenza di polveri aerodisperse in un ambiente significa misurare la **concentrazione in massa** delle particelle mediante tecnica gravimetrica. In particolare, i parametri caratteristici della concentrazione in massa delle particelle sono rappresentati dalle diverse frazioni di PM (PM_1 , $PM_{2.5}$, PM_{10} ; dove i pedici indicano il diametro di “taglio” delle particelle espresso in micrometri) rispetto alle quali l’apporto delle particelle nanometriche è nei fatti trascurabile. Qualora si desideri caratterizzare la frazione dimensionale più piccola dell’aerosol occorre ricorrere ad una misura non più in termini di massa ma in termini **di concentrazione in numero delle particelle**. Lo sviluppo di tecniche di rilevamento ottico ed il contemporaneo affinamento delle metodologie di classificazione dimensionale delle particelle hanno permesso di sviluppare strumentazione in grado di misurare la concentrazione totale in numero di particelle e la distribuzione dimensionale delle particelle stesse.

In questa sezione è descritto il funzionamento dei dispositivi di misura dedicati alla caratterizzazione dimensionale delle particelle in grado di valutare, in maniera quasi-istantanea, la concentrazione totale e la distribuzione dimensionale in termini di numero, area superficiale e volume dell’aerosol.

7.1 La classificazione delle particelle ultrafini

La classificazione delle particelle ultrafini è realizzata applicando una forza elettrostatica alle particelle e controllandone, in tal modo, la traiettoria. L’utilizzo di tecniche di *sizing* diretto delle particelle ultrafini per via ottica è, infatti, reso problematico a causa sia del debole segnale di diffrazione ottica della luce caratteristico di oggetti di dimensioni molto minori della lunghezza d’onda della luce stessa, sia dalla non diretta proporzionalità delle proprietà ottiche ad una particolare proprietà delle particelle su tutto l’intervallo dimensionale di interesse. Allo stesso modo, tecniche di classificazione che sfruttino metodi inerziali e gravimetrici possono essere utilizzate solo a pressioni molto inferiori di quelle atmosferiche.

Al fine di poter correttamente classificare le particelle ultrafini contenute in un volume di aerosol opportunamente campionato, occorre impartire una carica elettrica nota alle particelle stesse e, una volta cariche, il loro campo di moto può essere alterato variando l’intensità di un campo elettrico esterno. Tecniche di classificazione dell’aerosol basate su carica elettrostatica funzionano meglio per particelle sub-micrometriche in quanto le particelle più grandi hanno una probabilità troppo elevata di acquisire cariche multiple. Nel caso di particelle sub-micrometriche la probabilità di cariche multiple è minore e comunque stimabile mediante distribuzioni di probabilità di carica d’equilibrio al variare della taglia delle particelle stesse. L’errata stima del numero di cariche presenti sulla particella comporta un’inesatta valutazione della mobilità elettrica della particella Z_p : particelle di uguale dimensione ma con distribuzione di carica differente hanno una differente velocità di migrazione elettrica e, quindi, una traiettoria differente nel campo elettrico applicato e, in conclusione, sono classificate come particelle di differenti dimensioni.

La classificazione mediante tecniche che sfruttano la mobilità elettrica è, ai fini pratici, utilizzabile solo per particelle sub-micrometriche anche per la loro elevata velocità di migrazione che rende questo metodo di *sizing* rapido. D'altro canto, le particelle in esame sono anche quelle che più facilmente tendono a depositare per via diffusiva compromettendo la misura. Il tempo (τ) richiesto affinché una particella sottoposta a forze di campo elettrico percorra una distanza b , sulla base della definizione di velocità di migrazione elettrica, si valuta come

$$\tau = \frac{b}{Z_p E} \quad (12.1)$$

dove E rappresenta l'intensità del campo elettrico. Una stima dello spostamento delle particelle per effetto della diffusività è, invece, fornita dallo spostamento quadratico medio delle particelle definito come $\langle x^2 \rangle = 2Dt$. Una semplice valutazione della risoluzione della classificazione secondo la mobilità elettrica può essere ottenuta mediante il rapporto

$$\frac{b}{\langle x^2 \rangle^{1/2}} = \sqrt{\frac{qV}{2kT}} \quad (12.2)$$

dove V rappresenta la differenza di potenziale applicata per ottenere l'intensità del campo elettrico E . Da tale relazione si evince che la risoluzione è proporzionale alla radice quadrata del rapporto tra energia potenziale elettrica ed energia termica. Pertanto, in corrispondenza di più bassi valori della differenza di potenziale applicata il termine diffusivo domina su quello elettrostatico e ciò è sintomatico di più elevate perdite di particelle nanometriche.

7.2 La carica elettrica dell'aerosol

Le principali tecniche convenzionali utilizzate per caricare elettricamente le particelle di aerosol sono classificabili come segue: mediante elettrificazione statica (*static electrification*), mediante utilizzo di una fiamma (*flame charging*), mediante diffusione di ioni (*diffusion charging*) e per effetto di un campo elettrico esterno (*field charging*).

La *static electrification* descrive il possibile fenomeno di carica della particella qualora essa venga separata meccanicamente da un materiale di *bulk*. Tale metodo può produrre materiale fortemente carico elettricamente ma, in realtà, non è solitamente utilizzato come tecnica di carica delle particelle di aerosol. Il *flame charging* descrive il fenomeno di carica elettrica delle particelle che attraversano una fiamma. Le elevate temperature di fiamma possono produrre elevate concentrazioni di ioni a partire dalle molecole di gas e l'emissione termoionica di elettroni da parte delle particelle: la combinazione dei due effetti produce un aerosol carico elettricamente.

La carica per diffusione (*diffusion charging*) è dovuta alla collisione tra le particelle e ioni il cui moto è di tipo Browniano. Qualora l'ambiente sia caratterizzato da ioni di una sola polarità il fenomeno di carica è noto come *unipolar diffusion charging*. Al contrario, la contemporanea presenza di ioni positivi e negativi permette di impartire una carica bipolare alle particelle secondo un fenomeno di *bipolar diffusion charging*. In realtà, in presenza di un ambiente ad elevate concentrazioni di ioni bipolari si possono verificare due possibili situazioni: la già citata carica bipolare delle particelle per effetto dell'esposizione delle particelle a nuvole di carica netta neutra contenente ioni positivi e negativi, oppure, qualora l'aerosol abbia già una carica elettrica, la neutralizzazione delle particelle al fine di raggiungere una distribuzione di carica di equilibrio.

La carica per effetto di un campo elettrico esterno (*field charging*) è un fenomeno di carica unipolare delle particelle in presenza di un forte campo elettrico esterno che provoca una forte accelerazione al moto degli ioni causando, quindi, frequenti collisioni tra particelle e ioni stessi.

La tecnica di carica delle particelle sub-micrometriche sfruttata nei dispositivi di classificazione e misura di seguito descritti è il *bipolar diffusion charging* (neutralizzazione) ottenuto mediante generazione di ioni per effetto del decadimento radioattivo (*radiation decay*) delle particelle. I fenomeni di *bipolar diffusion charging* e neutralizzazione necessitano di un'elevata presenza di ioni bipolari che il classico metodo di *corona discharging*, utilizzabile solo nel caso di produzione di ioni unipolari, non è in grado di fornire.

Il decadimento radioattivo permette di produrre ioni positivi e negativi che saranno poi attratti da particelle cariche in maniera opposta al fine di ottenere, dopo un sufficiente tempo di residenza, una distribuzione di carica di equilibrio. La radioattività di un certo materiale è rappresentata dalla presenza, e successiva disintegrazione, di atomi radioattivi. Nell'unità di tempo si disintegrerà una determinata percentuale di atomi presenti nel materiale considerato e, qualora fenomeni esterni non intervengano per formarne di nuovi, il numero di atomi radioattivi presenti diminuisce continuamente. Il tempo con cui avviene il processo di decadimento è caratteristico di ogni singolo radioisotopo: il parametro caratteristico utilizzato è il tempo di dimezzamento fisico, ovvero, il tempo trascorso il quale la quantità di un certo isotopo radioattivo si dimezza. Dispositivi di produzione di ioni (e di neutralizzazione) di aerosol sono costituiti da una camera contenente una piccola sorgente radioattiva che sfrutta radiazioni α , β o γ secondo il tipo di isotopo considerato. In particolare, la strumentazione di seguito descritta impiega un neutralizzatore di carica *Aerosol Neutralizer 3077*, TSI Inc. (Figura 7.1) che prevede il ^{85}Kr (radiazioni beta) quale sorgente radioattiva il cui tempo di dimezzamento è 10.76 anni.

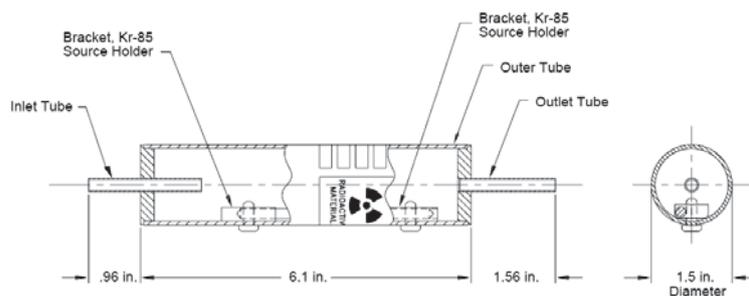


Figura 7.1 – Caratteristiche costruttive del neutralizzatore di carica prodotto da TSI Inc. (modello 3077).

7.3 La distribuzione di carica di equilibrio

La quantità di carica minima che un aerosol può possedere è teoricamente nulla. In realtà, in un cm³ di aria vi sono circa 10³ ioni (pressoché equamente distribuiti tra ioni positivi e negativi) che collidono con le particelle impartendo una distribuzione di carica non nota all'aerosol; allo stesso modo, particelle cariche attraggono ioni di carica opposta perdendo, quindi, la loro carica. I due fenomeni in competizione tendono, all'equilibrio, a conferire una distribuzione di carica stazionaria che, nell'ipotesi di uguale concentrazione di ioni positivi e negativi, è definita distribuzione di equilibrio di Boltzmann o, anche, distribuzione di carica di equilibrio bipolare. Essa stima la probabilità (f_n) che particelle di una data taglia dimensionale d_p possiedano n cariche elettriche elementari e

$$f_n = \frac{\exp\left(\frac{K_E n^2 e^2}{d_p kT}\right)}{\sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{K_E n^2 e^2}{d_p kT}\right)} \quad (12.3)$$

Tabella 7.1 – Distribuzione della carica di equilibrio di particelle di aerosol valutata da Wiedensohler (1988).

d_p (μm)	Probabilità della particella di possedere n cariche elementari												
	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
0.01						5.14	90.75	4.11					
0.02					0.02	10.96	80.57	8.64	0.01				
0.04					0.54	19.50	64.79	14.86	0.31				
0.06				0.02	1.92	24.32	54.13	18.51	1.09	0.01			
0.08				0.11	3.73	26.81	46.75	20.46	2.10	0.05			
0.10				0.37	5.63	27.31	42.28	20.91	3.30	0.17			
0.20		0.05	0.53	3.40	12.38	25.49	29.66	19.51	7.26	1.53	0.18	0.01	
0.40	0.27	1.14	3.60	8.54	15.24	20.46	20.65	15.66	8.93	3.83	1.24	0.03	0.05
0.06	1.21	3.00	6.19	10.53	14.82	17.25	16.60	13.20	8.69	4.73	2.13	0.79	0.24
0.08	2.42	4.64	7.71	11.12	13.90	15.06	14.15	11.53	8.15	4.99	2.65	1.22	0.49
1.00	3.56	5.84	8.53	11.13	12.96	13.45	12.46	10.30	7.59	5.00	2.93	1.54	0.92

La distribuzione di Boltzmann è simmetrica rispetto alla condizione $n = 0$ e ciò è dovuto all'ipotesi di ioni positivi e negativi presenti in uguale concentrazione nell'ambiente di carica. In realtà, ioni positivi e negativi hanno una differente mobilità a causa del loro differente peso molecolare e della differente propensione a formare una fase condensata intorno ad essi. Pertanto, ioni di differente polarità tendono a legarsi con le particelle in maniera differente. Gli effetti della differente mobilità degli ioni e della loro capacità di legarsi alle particelle di aerosol sono stati studiati da Gunn (1955), Fuchs (1963), Hoppel and Frick (1986, 1990) e le risultanti distribuzione di carica all'equilibrio presentano una leggera asimmetria. Nel particolare caso di *Aerosol Neutralizers 3077* (TSI Inc.) la distribuzione di carica di equilibrio utilizzata è quella proposta da Wiedensohler sulla base delle formule di Gunn (Tabella 7.1).

7.4 L'analizzatore di mobilità differenziale (Differential Mobility Analyzer, DMA)

La classificazione delle particelle secondo la mobilità elettrica permette di misurare la distribuzione dimensionale dell'aerosol semplicemente predisponendo uno strumento in grado di contare le particelle a seguito della loro classificazione.

La classificazione dell'aerosol, la cui carica è il processo preliminare, è praticata in un classificatore elettrostatico costituito da un *Aerosol Neutralizer* ed una colonna di campionamento delle particelle meglio nota come analizzatore di mobilità differenziale (*Differential Mobility Analyzer, DMA*).

Pionieri nell'applicazione della tecnica di classificazione per mobilità elettrica dell'aerosol sono stati Knutson and Whitby (1975) i quali hanno sviluppato la teoria di funzionamento di una colonna DMA cilindrica commercializzata dalla TSI Inc. (St. Paul, Minnesota, USA) a partire dagli anni '70; ad oggi i modelli di DMA commercializzati da TSI Inc., leader del settore nella misura di polveri ultrafini, sono: il *Long-DMA 3080* e il *nano-DMA 3085*.

Il DMA, nella sua versione cilindrica (Figura 7.2), è costituito da due elettrodi coassiali in acciaio, uno esterno collegato a terra e l'altro, interno, cui è applicato un elevato voltaggio tale da creare un campo elettrico radiale la cui intensità (E) varia lungo il raggio del cilindro secondo la legge

$$E(r) = \frac{V}{r \ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (12.4)$$

dove V è il voltaggio applicato variabile da 0 a -11 kV ed r_1 e r_2 rappresentano, rispettivamente, le coordinate polari dell'elettrodo interno ed esterno.

Una portata di aerosol dimensionalmente polidisperso (Q_a) viene campionata e, prima di entrare nel Classificatore Elettrostatico (EC3080, TSI Inc.), fatta passare in un impattore in grado di rimuovere particelle più grandi di una data dimensione mediante impatto inerziale. La rimozione di particelle di diametro aerodinamico sufficientemente elevato è importante, in quanto, esse presentano un'elevata

probabilità di trasportare cariche multiple. All'ingresso del Classificatore Elettrostatico la portata Q_a viene fatta passare in un neutralizzatore di carica che è in grado di impartire all'aerosol una distribuzione di carica di equilibrio. L'aerosol polidisperso con una distribuzione di carica di equilibrio viene flussato dall'alto ed immesso nella regione di classificazione tra i due elettrodi, secondo un moto laminare, dove viene in contatto, senza mescolarsi, con un flusso di aria filtrata (Q_s , *sheath flow*), anch'essa caratterizzata da un moto laminare, che guida la portata Q_a verso il basso della regione di classificazione confinandola in una zona prossima al cilindro esterno.

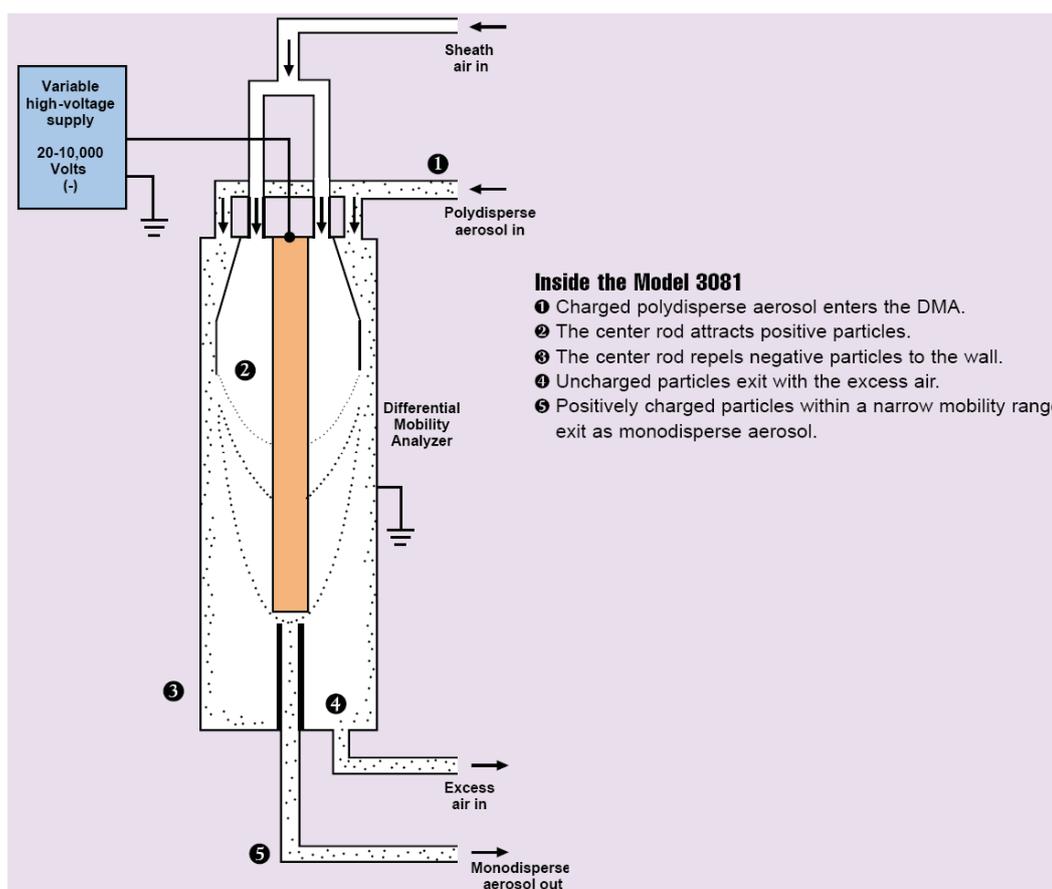


Figura 7.2 – Schema di funzionamento del DMA (*Long-DMA 3081*, TSI Inc.).

Il campo elettrico applicato attrae le particelle cariche positivamente verso l'elettrodo interno. L'abilità delle particelle di muoversi in tale campo elettrico è, per definizione, espressa mediante la mobilità elettrica delle particelle

$$Z_p = \frac{q C_c}{3 \pi \eta d_p}$$

e dipende, inoltre, dalla portata di aerosol presente nella regione di classificazione e dalla geometria del classificatore. In particolare, particelle di minori dimensioni, caratterizzate da una mobilità elettrica elevata, sono attratte più rapidamente verso l'elettrodo negativo, mentre, particelle più grandi, con

inferiore mobilità elettrica, sono influenzate maggiormente dalle forze del campo di moto riuscendo, pertanto, a compiere una traiettoria più lunga nella regione di classificazione. In particolare, data la geometria della regione di classificazione e le portate Q_a e Q_s , ad ogni voltaggio (V) assegnato corrisponde una mobilità elettrica caratteristica e, quindi, una dimensione caratteristica delle particelle la cui traiettoria (compromesso tra le forze elettriche e quelle di moto) termina in una fessura (*exit slit*) disposta immediatamente a valle dell'estremità inferiore dell'elettrodo centrale. La portata di aerosol costituita da particelle di una desiderata taglia (aerosol monodisperso, Q_m) così collezionata può essere inviata ad un contatore. La rimanente portata di aerosol (portata in eccesso, Q_e), caratterizzata da particelle di dimensioni superiori a quelle selezionate, viene raccolta pulita e riutilizzata come *sheath flow* (Q_s) come descritto nello schema di funzionamento del Classificatore Elettrostatico (EC 3080, TSI Inc.) di Figura 7.3.

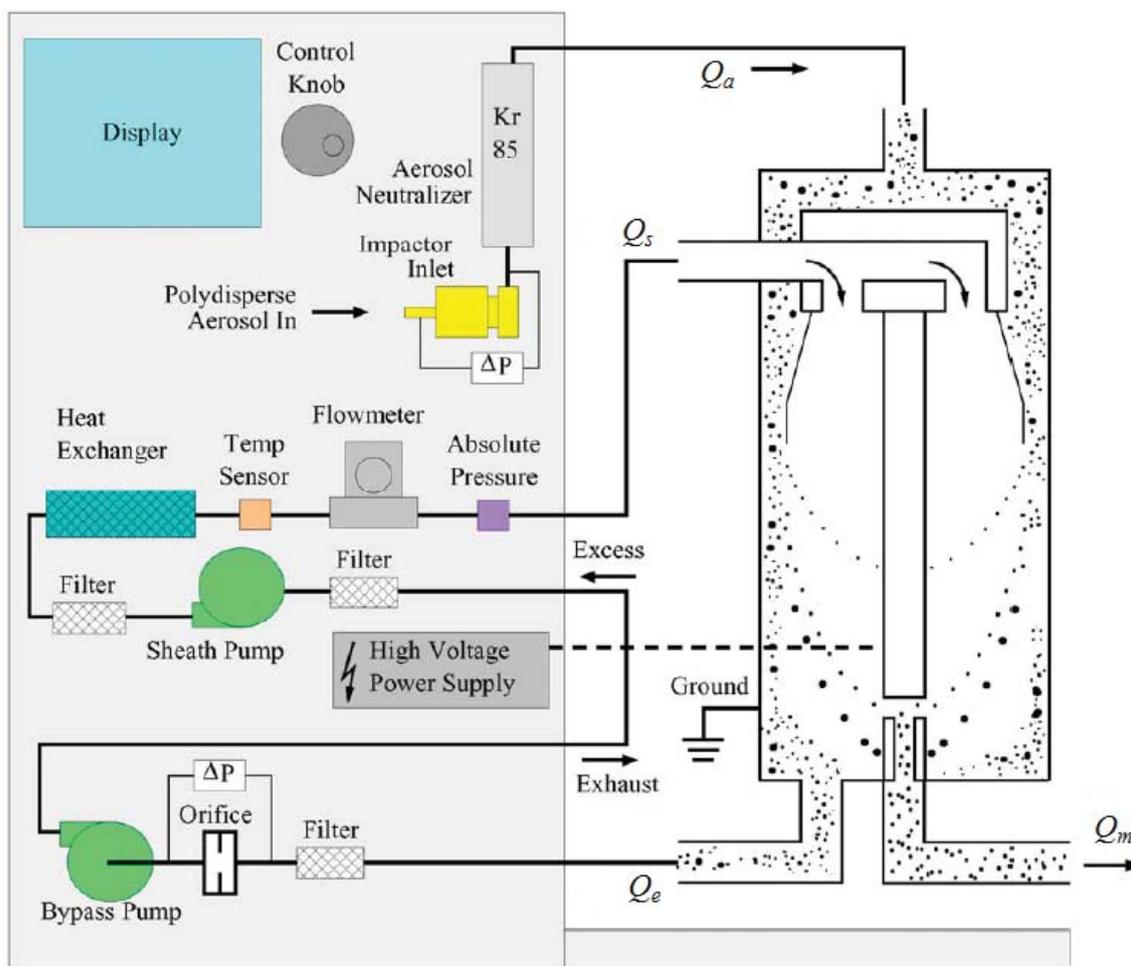


Figura 7.3 – Schema di funzionamento del Classificatore Elettrostatico (EC 3080, TSI Inc.).

L'analisi della traiettoria della particella nella regione di classificazione è stata affrontata da Knutson and Whitby (1975) che, mediante opportune ipotesi semplificative, riuscirono a modellare il campo di moto

delle particelle mediante un'equazione differenziale del primo ordine in forma chiusa. Una trattazione semplificata del calcolo della traiettoria delle particelle è qui proposta. Come prima approssimazione si ritiene che il flusso sia perfettamente parallelo agli elettrodi e, quindi, la componente di velocità verso il basso nella regione di classificazione $u(z,r) = u(r)$. Trascurando i contributi inerziali e diffusivi nell'equazione del moto delle particelle, la velocità di migrazione verso l'elettrodo centrale, $v(r)$, si valuta come

$$v(r) = Z_p E(r) = \frac{Z_p V}{r \ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (12.5)$$

La traiettoria della particella nella regione di classificazione si ottiene mediante la relazione

$$\frac{dr}{dz} = \frac{dt}{dz} = \frac{v(r)}{u(r)} = \frac{Z_p V}{u(r) r \ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (12.6)$$

da cui, l'equazione differenziale del primo ordine da risolvere per ottenere la traiettoria della particella, è

$$r u(r) dr = \frac{Z_p V}{\ln \frac{r_2}{r_1}} dz \quad (12.7)$$

Moltiplicando ambo i membri per 2π ed integrando la (12.7) si ottiene

$$\int_{r_1}^{r_2} 2\pi r u(r) dr = 2\pi \int_0^L Z_p \frac{V}{\ln \frac{r_2}{r_1}} dz \quad (12.8)$$

L'integrale del primo membro della (12.8) è pari alla differenza tra la portata volumetrica associata alla posizione della particella in ingresso alla regione di classificazione (Q_{in}) e quella associata alla posizione della particella in uscita (Q_{out})

$$Q_{out} - Q_{in} = Z_p \frac{2\pi V L}{\ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (12.9)$$

La mobilità delle particelle selezionate Z_p^* per l'assegnato voltaggio V si valuta assumendo che la particella entri in corrispondenza del raggio intermedio della regione anulare di ingresso ed esca in corrispondenza del punto intermedio della regione di classificazione dell'aerosol monodisperso

$$Q_{in} = Q_s + \frac{Q_a}{2} = \frac{Q_s + Q_e + Q_m}{2} \quad (12.10)$$

$$Q_{out} = \frac{Q_m}{2}$$

da cui, combinando le (12.9) e (12.10), la mobilità Z_p^* si valuta come

$$Z_p^* = \frac{(Q_s + Q_e)}{4\pi VL} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (12.11)$$

Nell'ipotesi di poter trascurare le perdite diffusive, le particelle classificate come aerosol monodisperso (Q_m) sono comprese in un intorno (ΔZ_p) più o meno esteso, secondo la qualità della misura, di centro Z_p^* che, nel caso di flussi bilanciati ($Q_s = Q_e$ e $Q_a = Q_m$) si scrive come

$$\Delta Z_p = \frac{(Q_a + Q_m)}{2\pi VL} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (12.12)$$

Si definisce risoluzione (R) della classificazione del DMA il rapporto tra la mobilità selezionata Z_p^* rispetto all'ampiezza dell'intorno ΔZ_p

$$R = \frac{Z_p^*}{\Delta Z_p} = \frac{Q_s + Q_e}{Q_a + Q_m} \quad (12.13)$$

La risoluzione del DMA nel classificare particelle di una desiderata mobilità elettrica è fortemente compromessa dalle perdite diffusive. Tali fenomeni diffusivi, importanti per particelle di piccole dimensioni, tendono a deviare le particelle dalla loro traiettoria teorica determinando una diminuzione della risoluzione nei più bassi intervalli dimensionali. Possibili soluzioni alle perdite diffusive possono essere: l'utilizzo di un elevato rapporto tra la portata di aerosol polidisperso (Q_a) e portata di aerosol pulito (Q_s) e la riduzione del tempo di residenza delle particelle nella zona di classificazione.

La probabilità che una particella di aerosol con mobilità elettrica Z_p^* , trascinata nella regione di classificazione dal flusso di aerosol polidisperso (Q_a), lasci tale regione come flusso di aerosol

monodisperso (Q_m) è definita *funzione di trasferimento* Ω ; l'introduzione di tale parametro è dovuta a Knutson and Whitby (1975). Nel caso di flussi bilanciati ($Q_a = Q_m$) la funzione di trasferimento ideale presenta una forma triangolare ed una probabilità unitaria in corrispondenza di Z_p^* (Figura 7.4); la base del triangolo rappresentante la funzione di trasferimento ideale è proporzionale alla risoluzione del classificatore mentre l'altezza è proporzionale all'abilità di rilevare particelle di una data mobilità elettrica.

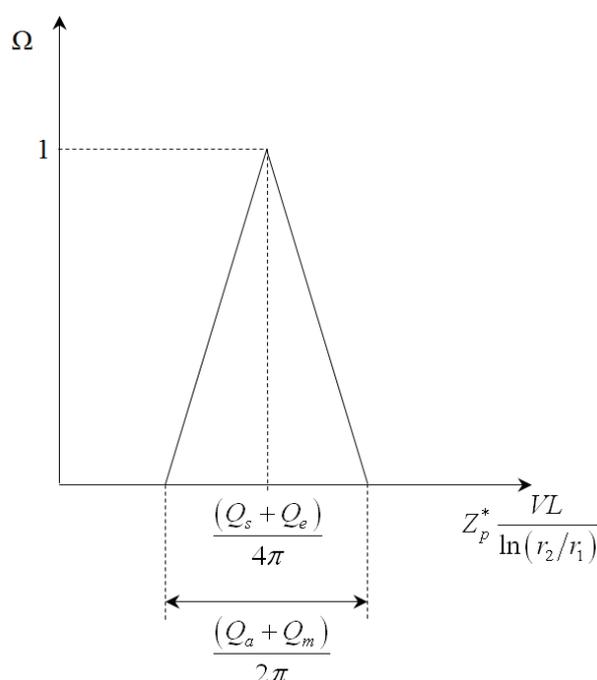


Figura 7.4 – Funzione di trasferimento ideale di un DMA.

Le perdite diffusive possono modificare fortemente la funzione di trasferimento provocando una dilatazione della base (a causa della riduzione di risoluzione) e un abbassamento dell'altezza del triangolo a causa delle perdite nella regione di classificazione come riportato qualitativamente in Figura 7.5 (Martinsson *et al.*, 2001).

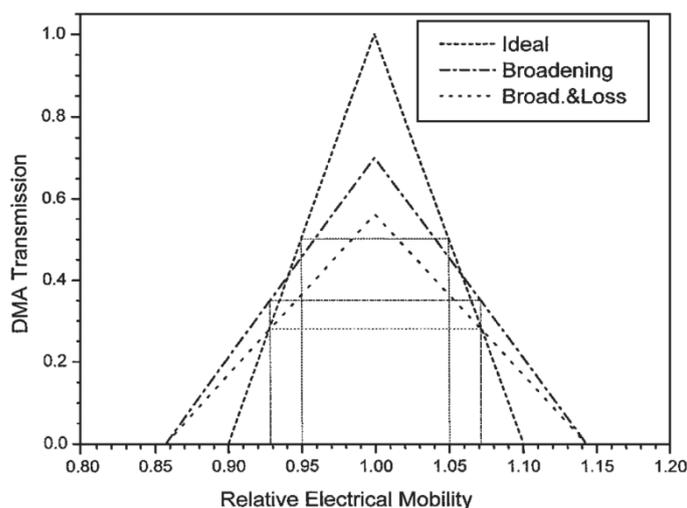


Figura 7.5 – Effetto della diffusione sulla funzione di trasferimento ideale di un DMA (Martinsson et al., 2001).

Dalla definizione di risoluzione (12.13) si evince che grossa importanza ha la scelta di un elevato rapporto tra la portata volumetrica di aerosol polidisperso (Q_a) e quella di gas filtrato (Q_s). In realtà, nel caso di *Long-DMA*, il rapporto utilizzato è $Q_s:Q_a = 10$. Mediante analisi sperimentali e numeriche, diversi ricercatori hanno dimostrato che l'utilizzo di più elevati rapporti di portate volumetriche comportano la formazione di zone di ricircolo nella regione dove l'aerosol polidisperso entra in contatto con la portata filtrata. Tali ricircoli hanno un effetto deleterio sulla risoluzione del DMA aumentando il tempo di residenza delle particelle nella regione di fusione tra i due flussi e, di conseguenza, anche le perdite diffusive, inoltre, la presenza di zone vorticosi ha l'effetto di diminuire la regione utile alla classificazione delle particelle. Un'ulteriore criticità nella classificazione delle particelle mediante DMA è dovuta alla penetrazione del campo elettrico nell'*exit slit* dell'aerosol selezionato (Q_m) che comporta una distorsione delle linee di campo elettrico in prossimità di tale passaggio e, quindi, un'alterazione nella classificazione delle particelle.

Al fine di ottenere una classificazione ottimale anche per particelle di pochi nanometri occorre, pertanto, minimizzare le perdite diffusive. A tal scopo, Chen *et al.*, 1997 hanno progettato e costruito una versione più compatta del DMA (*nano-DMA*) al fine di migliorare gli aspetti critici della versione *Long-DMA*. In particolare, a valle di un approfondito studio numerico del campo di moto dell'aerosol, del campo elettrico e della traiettoria delle particelle, essi hanno ridisegnato la regione di classificazione, riducendola a soli 5 cm (a dispetto dei 44 cm del *Long-DMA*) in modo da ridurre i tempi di residenza delle particelle nella colonna DMA. Inoltre, hanno riprogettato la distribuzione dell'aerosol monodisperso in ingresso ottimizzando il campo di moto nella zona in cui le portate di aerosol e di gas filtrato vengono in contatto permettendo, quindi, l'utilizzo di rapporti $Q_s:Q_a > 10$ (Figura 7.6). Tali ottimizzazioni hanno permesso di ridurre le perdite diffusive nel DMA con conseguente estensione nella classificazione a diametri inferiori a 10 nm.

Prima di giungere alla versione *nano*- della colonna DMA, erano state messe a punto delle versioni migliorate del *Long*-DMA nel tentativo, al solito, di ridurre le perdite diffusive delle particelle di pochi nanometri. Una menzione merita il Vienna DMA – Hauke 3/150 (Winklmayr *et al.*, 1991) sviluppato presso l'Università di Vienna, esso è caratterizzato da un ingresso tangenziale dell'aerosol allo scopo di ridurre le perdite per diffusione e riprogettare la regione di classificazione (Figura 7.7). Allo stesso scopo Zhang *et al.* (1995) hanno sviluppato un DMA ad ingresso radiale dell'aerosol (Radial-DMA, RDMA – Spectromètre de Mobilité Electrique Circulaire, SMEC) (Figura 7.7). Oltre alle versioni ad ingresso radiale, è stata anche sviluppata una versione più corta del *Long*-DMA, nota come TSI Short-DMA, con regione di classificazione di 11 cm precursore, di fatto, del *nano*-DMA (Figura 7.7).

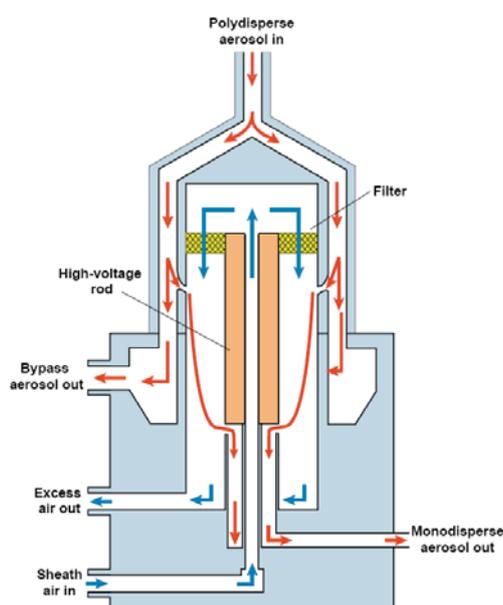


Figura 7.6 – Schema di funzionamento del *nano*-DMA (*nano*-DMA 3085, TSI Inc.).

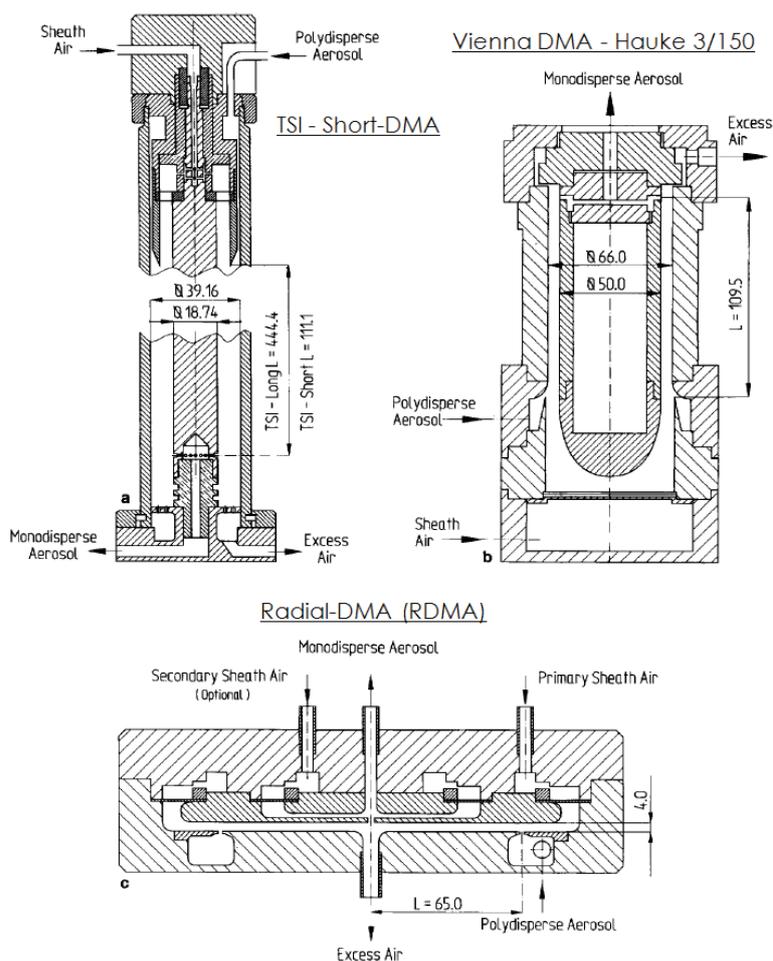


Figura 7.7 – Geometrie di versioni alternative di DMA: TSI Short-DMA, Radial-DMA (RDMA) e Hauke 3/150 (Vienna DMA).

7.5 Conteggio delle particelle: il Condensation Particle Counter (CPC)

Il conteggio delle particelle mediante condensazione di vapori, che ha come obiettivo l'accrescimento delle particelle stesse, fu introdotto da Aitken già alla fine del XIX secolo per sopperire ai limiti di soglia di rilevabilità delle particelle dal punto di vista ottico. Nonostante i passi in avanti nel campo dell'ottica, la difficoltà nel rilevare particelle di dimensioni inferiori alla lunghezza d'onda della luce è un problema ancora attuale. Pertanto, nel corso degli anni, le tecniche di conteggio per condensazione sono state affinate e sono ancora oggetto di attività di ricerca.

Il conteggio mediante tecniche di condensazione è effettuato in appositi contatori, meglio noti come *Condensation Particle Counter* (CPC) o *Condensation Nuclei Counter* (CNC), attraverso tre processi: la realizzazione di un ambiente supersaturo rispetto ad un fluido di lavoro, la crescita delle particelle per condensazione dei vapori e il rilevamento di particelle mediante tecnica ottica. Esistono tre differenti tecniche utilizzate per attivare la condensazione: l'espansione adiabatica, il raffreddamento (o riscaldamento nel caso di CPC ad acqua) e il mescolamento di flussi di aria calda e fredda.

Viene di seguito descritto il funzionamento del CPC a raffreddamento in quanto è, ad oggi, la tipologia più diffusamente utilizzata a valle di un dispositivo di classificazione delle particelle (Classificatore Elettrostatico) in una configurazione nota come *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS) ed adibita alla determinazione di distribuzioni dimensionali di aerosol.

Il CPC a raffreddamento è costituito da un saturatore, un condensatore ed un rilevatore ottico; quale fluido di lavoro viene tipicamente utilizzato un alcool (butanolo, etanolo e metanolo). Una portata volumetrica di aerosol viene continuamente flussata mediante una pompa di aspirazione posta nella sezione di uscita dello strumento in modo tale che l'aerosol passi dapprima in un saturatore che, nel caso di butanolo, deve essere mantenuto ad una temperatura di 39°C in modo tale che l'aria diventi satura di vapori di butanolo. In seguito, la portata di aerosol viene inviata in un condensatore, cioè in un condotto mantenuto a bassa temperatura (14°C) raffreddando per conduzione la superficie esterna. In questa sezione l'aerosol diventa supersaturo di vapori di butanolo e, quanto maggiore risulta il grado di supersaturazione (S) raggiunto, tanto più facilmente si riesce ad ingrandire la singola particella per condensazione. Le particelle, avendo raggiunto una dimensione di qualche micrometro, sono facilmente rilevabili da un contatore ottico che, nel caso di basse concentrazioni, conta individualmente le particelle producendo un segnale al singolo passaggio (*single particle counting*) mentre, nel caso di elevate concentrazioni, utilizza una tecnica di conteggio di tipo fotometrico grazie alla quale la luce totale diffusa (*total light scattering*) dalle particelle viene convertita in concentrazione totale sulla base di un opportuno fattore di calibrazione.

A titolo esemplificativo, in Figura 7.8 è riportato lo schema di funzionamento del CPC 3775 TSI Inc. Seguendo il percorso che l'aerosol compie in tale dispositivo, si nota che a valle della sezione d'ingresso, l'aerosol campionato viene diviso in due portate: una portata di aerosol che effettivamente subisce le trasformazioni termodinamiche precedentemente descritte, ed una portata che viene ripulita dell'aerosol mediante filtri HEPA ed utilizzata, eventualmente, come portata di by-pass affinché la pompa lavori ad una portata costante.

Il CPC può lavorare secondo due diverse modalità di portata in ingresso: a basse portate (*low-flow*) o alte portate (*high-flow*). Nel caso di *high-flow mode* la portata in ingresso è di 1.5 L min⁻¹ di cui 1.2 L min⁻¹ vengono utilizzati come by-pass e i restanti 0.3 L min⁻¹ vengono analizzati. Nel caso di *low-flow mode* la portata in ingresso è di 0.3 L min⁻¹ e questa viene inviata interamente al saturatore, la rimanente portata di 1.2 L min⁻¹ richiesta dalla pompa viene aspirata separatamente (*make-up air*) e filtrata anch'essa mediante filtro HEPA. La possibilità di lavorare in condizioni di *high-flow mode* permette di ridurre i tempi di risposta e minimizzare le perdite diffusive nei condotti. Tale regime di moto è, quindi, utilizzato nel caso di funzionamento disgiunto da un classificatore quando, cioè, si è interessati al valore integrale di concentrazione totale. Nel caso in cui il CPC venga utilizzato a valle di un classificatore, l'utilizzo dell'una o dell'altra condizione di portata dipende dall'intervallo dimensionale che si desidera monitorare.

Oltre ai modelli da laboratorio, quali CPC 3775, sono stati prodotti dei contatori a condensazione portatili particolarmente adatti per il monitoraggio in campo. Ad esempio, un modello dalle ottime performance metrologiche nonostante le ridotte dimensioni è il CPC 3007 (TSI Inc.) il cui principio di funzionamento è analogo a quello del CPC 3775 e sfrutta come fluido di lavoro l'alcool isopropilico.

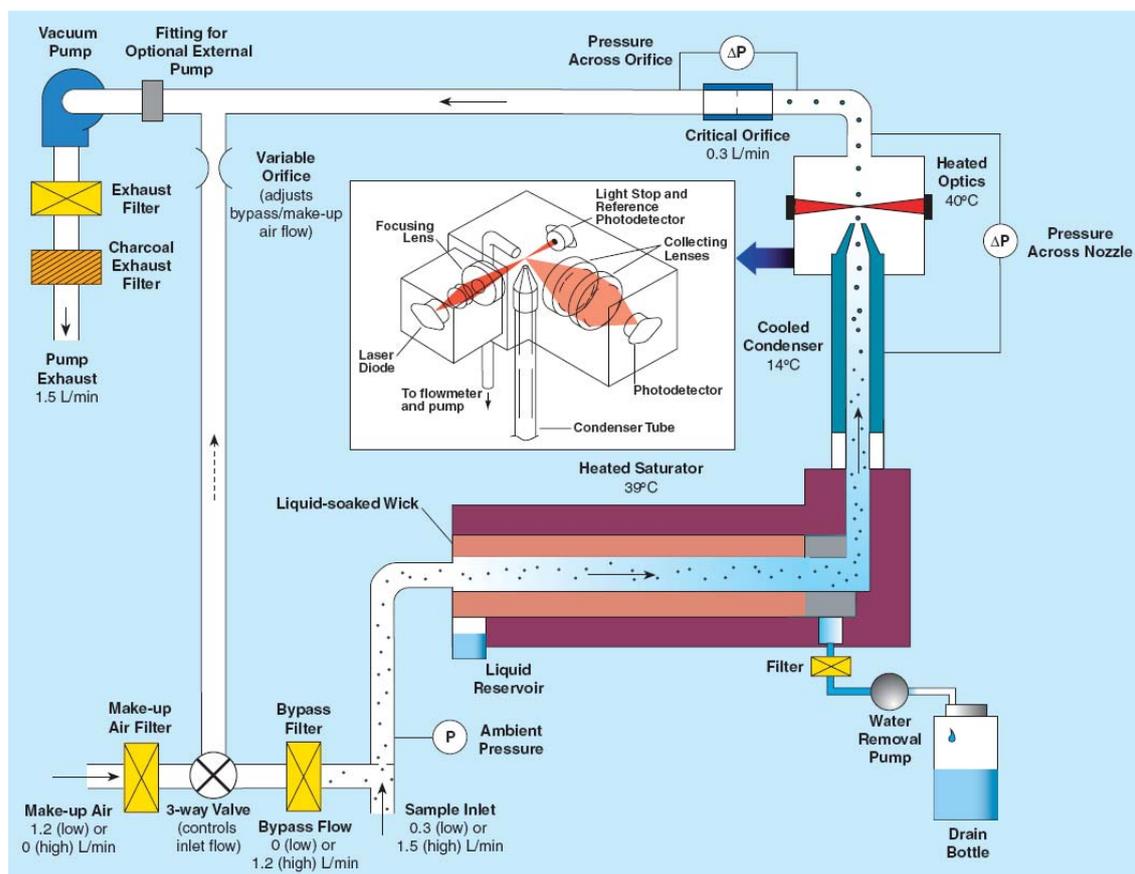


Figura 7.8 – Schema di funzionamento di un *Condensation Particle Counter* (CPC3775 TSI Inc.).

Il CPC ad acqua è stato studiato e proposto da Hering *et al.*, (2005a, b) e commercializzato da TSI Inc. come *Water-based Condensation Particle Counter* (WCPC, Model 3781).

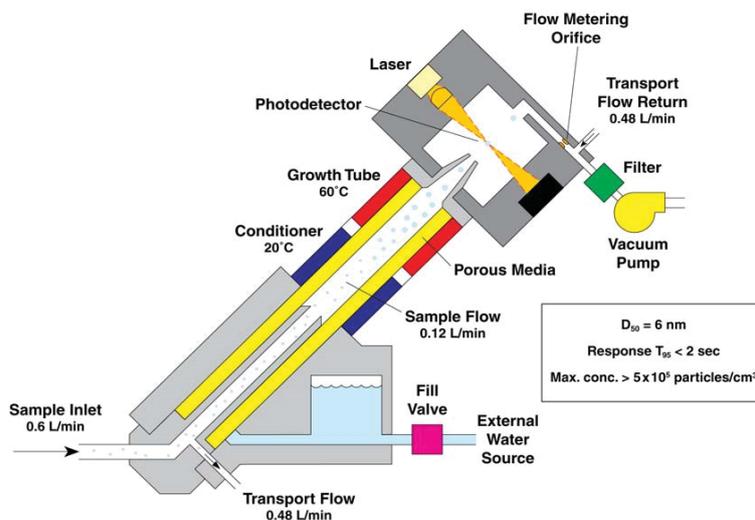


Figura 7.9 – Schema di funzionamento di un *Water-based Condensation Particle Counter* (WCPC 3781, TSI Inc.).

Il principio di funzionamento del WCPC, il cui schema è riportato in Figura 7.9, è basato sull'elevata diffusività molecolare (massica) dell'acqua che, contrariamente a quanto accade per il butanolo, risulta maggiore della diffusività termica dell'aria. Questa caratteristica richiede un'inversione di posizione tra saturatore e condensatore rispetto a quella tipica del CPC a butanolo. Infatti, la portata di aerosol effettivamente utilizzata per il campionamento (*sample flow*, 0.12 L min^{-1}) viene prima flussata in un saturatore la cui temperatura superficiale di progetto è pari a 20°C . Successivamente, tale portata entra in un condotto bagnato con temperatura superficiale di 60°C detto "*growth tube*". Per effetto dell'elevata diffusività molecolare del vapore, la diffusione dell'acqua dalla parete verso il centro del condotto è più rapida dell'aumento di temperatura delle particelle, pertanto, si verifica una condizione di condensazione ($S > 1$) lungo l'asse di simmetria del condotto.

In Figura 7.10 è riportato il confronto dell'andamento della pressione parziale di butanolo ed acqua (p_v) in funzione della temperatura (T) in corrispondenza dell'asse di simmetria del condotto quando una portata di aerosol satura calda (40°C) è introdotta in un condotto a temperatura inferiore (10°C) (\circ) e, al contrario, quando una portata di aerosol satura fredda (10°C) è introdotta in un condotto a temperatura superiore (40°C) (\bullet) (Hering *et al.*, 2005a).

Il cammino della trasformazione seguito da un CPC a butanolo è tracciato dalla curva descritta dal simbolo vuoto (\circ) di Figura 7.10a. All'ingresso del condensatore il flusso è saturo alla temperatura di 40°C per poi seguire la curva di raffreddamento tale da garantire la condensazione del vapore di butanolo. La variazione di pressione parziale al diminuire della temperatura è inizialmente minima garantendo un rapporto di saturazione elevato. Tale fenomeno è da imputare alla diffusività massica del butanolo ($0.081 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) che risulta molto più bassa della diffusività termica dell'aria ($0.215 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Nel caso dell'acqua non si verifica lo stesso fenomeno in quanto la diffusività massica del vapore ($0.265 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) è maggiore della diffusività termica dell'aria (curva con simbolo pieno, \bullet). Se, però, una

portata di aria satura viene introdotta in un condotto bagnato con acqua a temperatura maggiore, la diffusione di vapor d'acqua dalle pareti del condotto verso l'asse di simmetria è più rapida del riscaldamento della portata d'aria ed è garantito, in tal modo, il grado di saturazione necessario per la condensazione di vapor d'acqua sulle particelle (simbolo pieno, ● di Figura 7.10b).

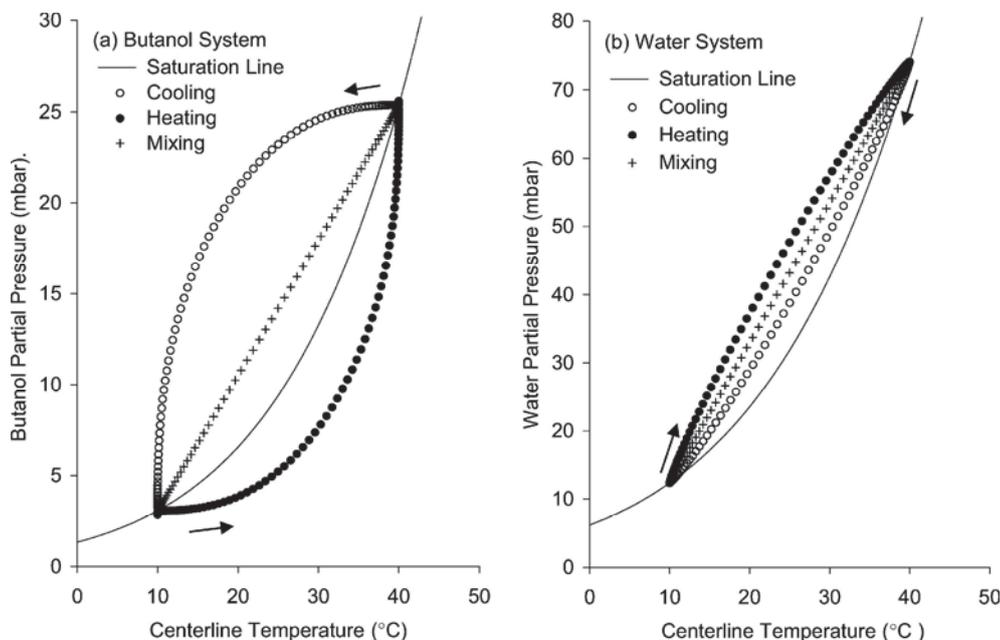


Figura 7.10 – Confronto della pressione parziale del butanolo (a) e dell'acqua (b) quando una portata di fluido saturo è introdotta in un condotto a temperatura inferiore (10 °C) (○) o in un condotto bagnato a temperatura superiore (40 °C) (●) (Hering *et al.*, 2005a).

Uno degli aspetti critici del conteggio delle particelle è dato dalla non-omogenea distribuzione della temperatura, e quindi del rapporto di saturazione S , lungo il raggio del condensatore. Il diametro minimo per il quale il processo di condensazione può essere attivato dipende, quindi, anche dalla posizione radiale delle particelle lungo il condotto condensatore, comportando una minore efficienza di conteggio in corrispondenza delle particelle di diametro inferiore. La definizione di un diametro minimo rilevabile dal CPC e la diminuzione di efficienza del conteggio di particelle di più piccole dimensioni è dovuto, inoltre, al più elevato rapporto di saturazione richiesto per realizzare un fenomeno di condensazione nel caso di particelle dal più elevato raggio di curvatura. Nel caso del CPC 3775 (TSI Inc.) il minimo diametro rilevabile è di circa 4 nm; quanto all'efficienza di conteggio in funzione della taglia dimensionale, i software di gestione dello strumento correggono i dati di misura sulla base di curve di efficienza riportate in diversi studi scientifici (Hameri *et al.*, 2002; Mertes *et al.*, 1995; Petaja *et al.*, 2006; Stolzenburg *et al.*, 1991; Banse *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2006; Hermann *et al.*, 2007): in Figura 7.11 è riportata la curva di efficienza di conteggio tipica del CPC 3775.

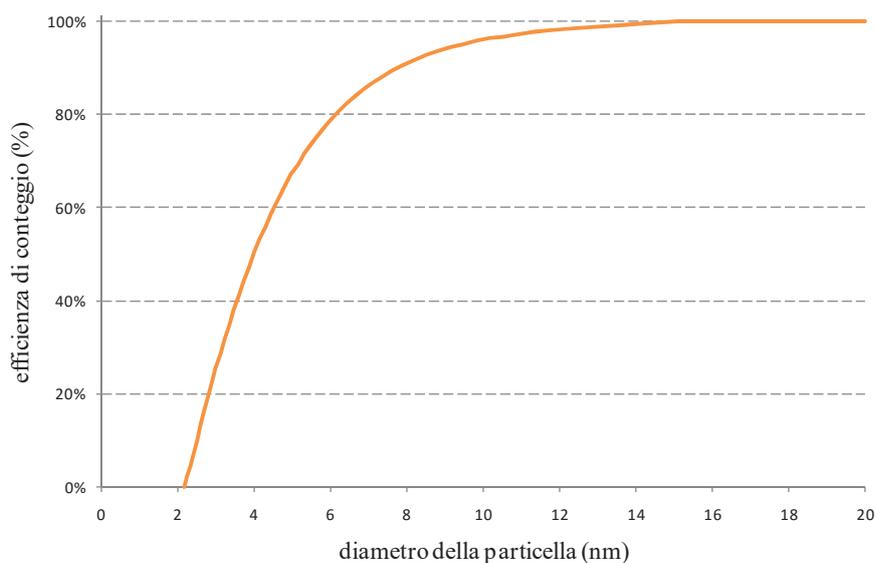


Figura 7.11 – Efficienza di conteggio del CPC 3775 (TSI Inc.).

Un'altra criticità nella misura della concentrazione di particelle mediante CPC è rappresentata dall'errore statistico nel conteggio qualora si misurino concentrazioni di particelle molto basse. L'incertezza associata a tal errore statistico è valutata mediante una distribuzione di Poisson (Bevington and Robinson, 1992) come \sqrt{n}/n avendo indicato con n la concentrazione totale di particelle.

Errori di misura della concentrazione dell'aerosol possono presentarsi anche nella misura di concentrazioni troppo elevate, in tal caso, infatti, aumenta la probabilità di coincidenza delle particelle, ovvero di presenza simultanea di più particelle nella regione di rilevamento ottico. Il CPC riesce a correggere per errori di coincidenza mediante una correzione "live-time". Il *live-time* è il tempo che intercorre tra due impulsi elettrici, ovvero l'intervallo di tempo della misura totale eccetto il tempo durante il quale il contatore è impegnato con una o più particelle nel campo di misura del sensore ottico (*dead time*). La correzione per coincidenza è effettuata nel CPC rapportando il numero di particelle contate al solo *live-time* e la portata di aerosol.

7.6 Lo spettrometro Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

L'evoluzione della tecnica di classificazione delle particelle proposta da Knutson and Whitby (1975), congiuntamente ai miglioramenti nel campo del rilevamento ottico delle particelle (l'introduzione del primo CNC è dovuta a Agarwal and Sem, 1978), ha permesso lo sviluppo di tecniche di misura della distribuzione di aerosol. In particolare, il primo sistema costituito da Classificatore Elettrostatico e CPC, commercializzato da TSI Inc., è stato il *Differential Mobility Particle Sizer* (DMPS 3932). Tale dispositivo permetteva di misurare la distribuzione di aerosol in maniera automatica applicando differenti *step* di voltaggio dovendo, però, aspettare che l'aerosol campionato raggiungesse una nuova condizione di stazionarietà ad ogni voltaggio. Ciò richiedeva tempi di misura troppo lunghi (oltre dieci minuti) e,

pertanto, non si era in grado di valutare le effettive variazioni temporali dell'aerosol. Un ulteriore e decisivo sviluppo nella misura automatica della distribuzione dimensionale di aerosol è dovuto a Wang and Flagan (1990) che migliorarono il sistema mediante l'utilizzo di uno *scan* dinamico del voltaggio che riduceva le instazionarietà permettendo misure più rapide: tale strumento è noto come *Scanning Electrical Mobility Spectrometer* e, dal 1993, è stato commercializzato (TSI Inc.) come *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS).

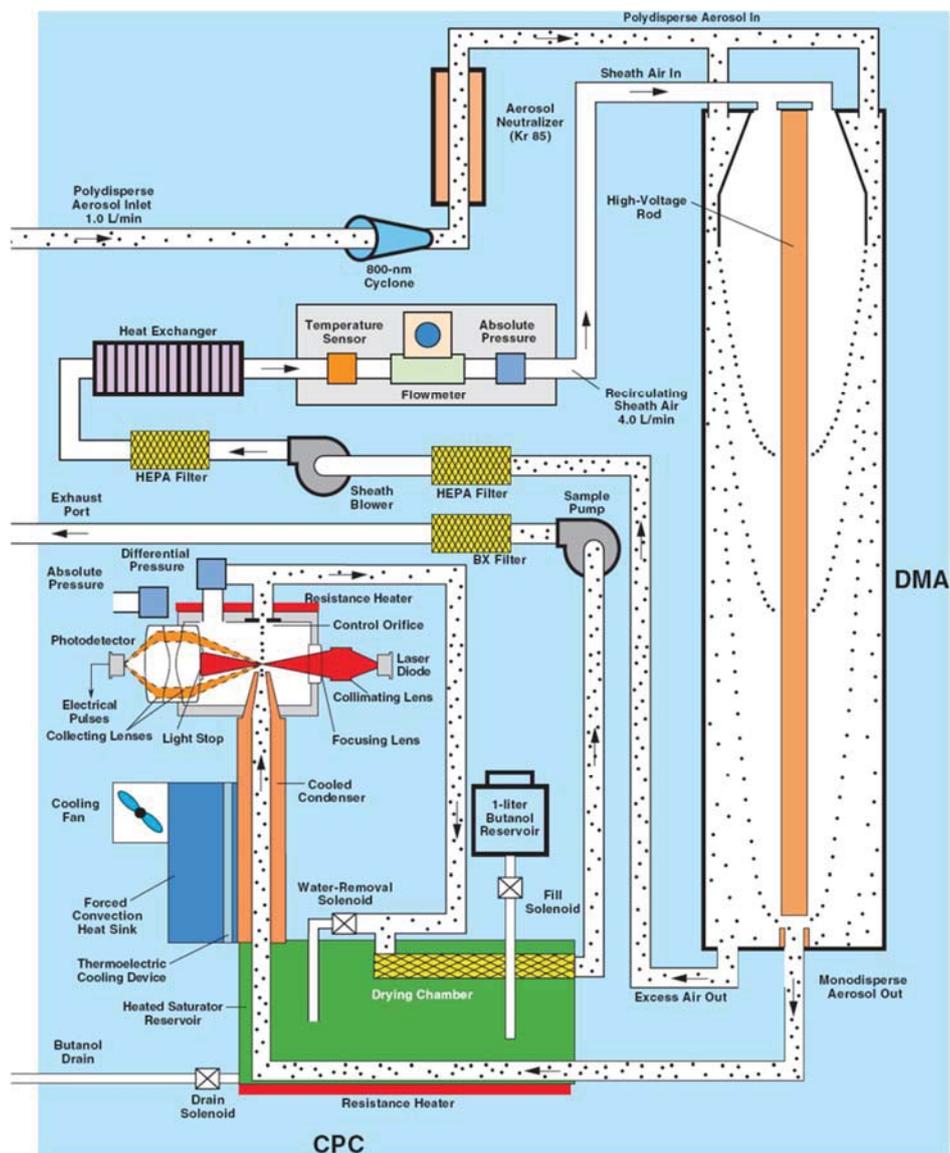


Figura 7.12 – Schema di funzionamento dello spettrometro SMPS 3936 (TSI Inc.) costituito da *Long-DMA* (DMA 3081, TSI Inc.) e *CPC* 3775 (TSI Inc.).

In Figura 7.12 è riportato lo schema di funzionamento dello spettrometro SMPS 3936 (TSI Inc.) costituito da un *Long-DMA* 3081 (TSI Inc.) e *CPC* 3775 (TSI Inc.). Gli schemi di funzionamento del classificatore

elettrostatico e del CPC sono stati descritti, rispettivamente, in Figura 7.3 e Figura 7.8, pertanto, in Figura 7.12 è illustrata meramente la connessione tra il classificatore e contatore.

Nelle sezioni relative al funzionamento dell'Electrostatic Classifier e del CPC (7.4 e 7.5) è stata sottolineata la dipendenza della risoluzione dello strumento dal tempo di residenza dell'aerosol nei condotti e, quindi, dalle portate. In particolare, nella regione di classificazione del *Long-DMA*, deve essere assicurato un rapporto tra le portate di aerosol monodisperso e aria filtrata di 1:10. Il CPC, invece, può lavorare secondo due differenti modalità di flusso: *low-flow* (0.3 L min^{-1}) e *high-flow* (1.5 L min^{-1}). Ne deriva, quindi, che un SMPS 3936 può operare secondo due condizioni di portate: portata di aerosol 0.3 L min^{-1} e *sheath flow* 3.0 L min^{-1} , oppure, portata di aerosol 1.5 L min^{-1} e *sheath flow* 15.0 L min^{-1} .

Il controllo della portata di aerosol in ingresso è garantito da un impattore meccanico mediante la caduta di pressione a valle dello stesso impattore. Tale impattore è anche utilizzato al fine di rimuovere particelle troppo grandi che potrebbero trasportare, quindi, cariche elettriche multiple. Possono essere utilizzati impattori di differenti diametri (fori di 0.0457 cm, 0.0508 cm e 0.071 cm), in particolare, in Tabella 7.2 è riportato l'intervallo di misura esaminabile al variare delle portate di aerosol e di *sheath flow* e dell'impattore utilizzato. Si nota che utilizzando portate più elevate si possono classificare diametri di dimensioni minori ma, in tal caso, il campo di misura si restringe notevolmente.

Tabella 7.2 – Intervallo di misura in funzione della portata di aerosol e di sheath flow e dell'impattore utilizzato per SMS 3936 (con *Long-DMA* 3081 e CPC 3775).

Intervallo di misura teorico (nm)	Portata di aerosol, Q_a (L min^{-1})	<i>Sheath flow</i> , Q_s (L min^{-1})	Dimensione dell'impattore (cm)
13 – 838	0.3	3.0	0.0457
5.7 – 239	1.5	15.0	0.071

7.7 Sistemi di termo-diluzione per la misura delle polveri in emissioni da sorgenti

Nel caso di misura di polveri in emissioni da sorgenti (emissione motori, camino di impianti di potenza fissi, ecc.) il semplice campionamento dell'aerosol mediante sonde direttamente collegate agli strumenti di misura (es. SMPS, CPC) può comportare degli artefatti di misura tali da inficiare la qualità del dato in maniera non trascurabile.

Il campionamento di aerosol da gas caldi e con elevate concentrazioni di polveri può comportare: a) condensazione di vapori sulle particelle preesistenti, b) nucleazione di nuove particelle a partire da fase vapore condensata, c) coagulazione delle particelle. Infatti, lungo la linea di campionamento (se non opportunamente riscaldata) la portata di aerosol campionata si raffredda dando origine a fenomeni di nucleazione e condensazione, inoltre, la riduzione di volume a cui l'aerosol è costretto nei condotti di campionamento comporta un aumento delle concentrazioni di polveri con innescando dei fenomeni di coagulazione. Nucleazione, condensazione e coagulazione modificano sensibilmente la curva di distribuzione dimensionale delle polveri e la relativa concentrazione totale.

Per ovviare a tali problemi occorre diluire la portata di aerosol campionata e riscaldare la linea di campionamento, tale tecnica è praticata mediante dei termo-dilutori caratterizzati dalla possibilità di variare il fattore di diluizione e la temperatura della linea permettendone, quindi, l'applicabilità a diverse condizioni di misura. Un valido esempio di termo-dilutore nel campo della misura dell'aerosol è il sistema (Figura 7.13) commercializzato da TSI Inc. costituito dal *Rotating Disk Thermodiluter* (Model 379020, Matter Engineering AG) e dal *Thermal Conditioner* (Model 379030, Matter Engineering AG).

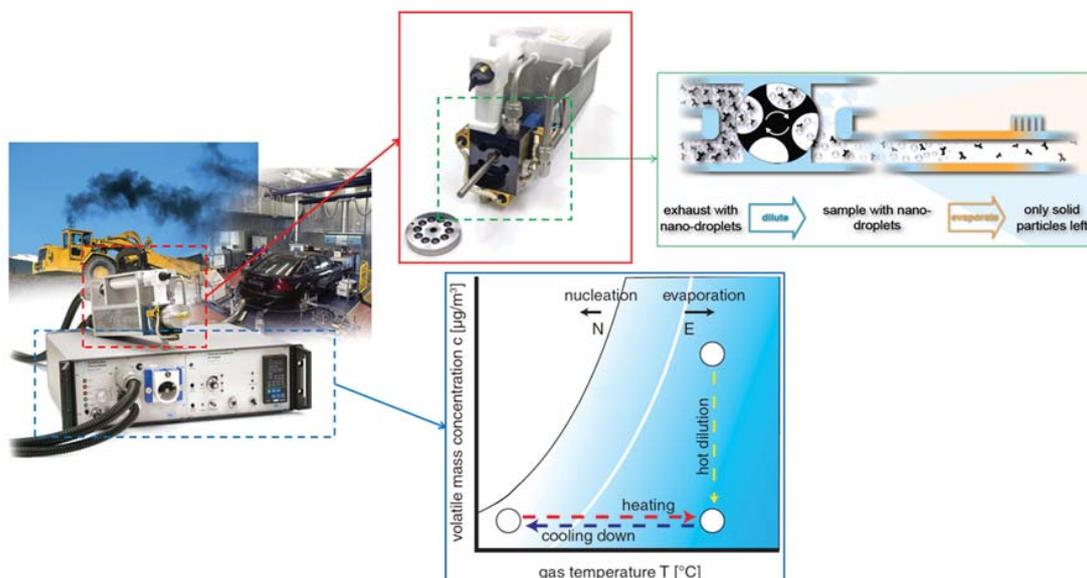


Figura 7.13 – Principio di funzionamento del sistema Rotating Disk Thermodiluter (Model 379020, Matter Engineering AG) - Thermal Conditioner (Model 379030, Matter Engineering AG).



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

Innovazione e ricerca



STAZIONE SPERIMENTALE
PER I COMBUSTIBILI



Bibliografia

- Aitken, J., 1889. On the Number of Dust Particles in the Atmosphere. Proceedings of the Royal Society, Edinburgh 26, 207-235.
- Anastasio, C. and Martin, S.T., 2001, Atmospheric nanoparticles. In Nanoparticles and the Environment, mineralogical Society of America, Washington, 44, 293-349.
- Asbach C, Kaminski H, Fissan H, Monz C, Dahmann D, Mülhopt S, Paur HR, Kiesling HJ, Herrmann F, Voetz M, et al., 2009. Comparison of four mobility particle sizers with different time resolution for stationary exposure measurements. Journal of Nanoparticle Research; 11 1593-609.
- Baron, P. A., and Willeke, K., 2001. Aerosol Measurement. John Wiley, New York.
- Agarwal, J.K., and Sem, G.J., 1978. Generating Submicron Monodisperse Aerosol for Instrument Calibration. TSI Quarterly IV(2), 3-8.
- Agarwal, J.K., and Remiarz, R.J., 1981. Development of an Aerodynamic Particle Sizer Analyzer. USDHEW-NIOSH Contract Report No. 210-80--0800. Cincinnati, OH: NIOSH.
- Banse, D.F., Esfeld, K., Hermann, M., Sierau, B., and Wiedensohler, A., 2001. Particle Counting Efficiency of the TSI CPC 3762 for Different Operating Parameters. Journal of Aerosol Science 32, 157-161.
- Bevington, P.R., and Robinson, D.K., 1992. Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences. WCB McGraw-Hill, Boston.
- Buonanno G. Lall A., Stabile L., 2009. Temporal size distribution and concentration of particles near a major highway, Atmospheric Environment, 43, 1100-1105.
- Buonanno, G., Dell'Isola, M., Stabile, L., Viola, A., 2011a. Critical aspects of the uncertainty budget in the gravimetric PM measurements. Measurement 44(1), 139-147.
- Buonanno G., Giovinco G., Morawska L., Stabile L., 2011b. Tracheobronchial and alveolar dose of submicrometer particles for different population age groups in Italy, Atmospheric Environment 45(34), 6216-6224.
- Buonanno G., Fuoco, F, Stabile L, 2011 Buonanno G., Fuoco, F, Stabile L, 2011c. Influential parameters on particle exposure of pedestrians in urban microenvironments, Atmospheric Environment 45 (7), 1434-1443.
- Buonanno G., Morawska L., Stabile L., Wang L., Giovinco G., 2012. A comparison of submicrometer particle dose between Australian and Italian people, Environmental Pollution 169, 183-189.
- Bureau International des Poids et Mesures. The International System of Units 8th Ed. 2006
- Chen, B.T., Cheng, Y.S., and Yeh, H.C., 1985. Performance of a TSI Aerodynamic Particle Sizer, Aerosol Science and Technology 4(1), 89-97.
- Chen, D.R. and Pui, D.Y.H., 1997. Numerical modeling of the performance of differential mobility analyzer for nanometer aerosol measurements. Journal of Aerosol Science 28, 985-1004.
- Chen, D.R., Pui, D.Y.H., Hummes, D., Fissan, H., Quant, F.R., Sem, G.J., 1997. Design and evaluation of a nanometer aerosol Differential Mobility Analyzer (Nano-DMA). Journal of Aerosol Science 29(5-6), 497-509.
- Crawford M., 1986. Air Pollution Control Theory, McGraw-Hill Company, New York.
- D.P.C.M. 28-03-1983. Limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria nell'ambiente esterno. Gazzetta Ufficiale 28 maggio 1983, n.145.
- Decreto Ministeriale del 25/11/1994. Aggiornamento delle norme tecniche in materia di limiti di concentrazione e di livelli di attenzione e di allarme per gli inquinamenti atmosferici nelle aree urbane e disposizioni per la misura di alcuni inquinanti di cui al decreto ministeriale 15 aprile 1994. Pubblicato sulla Gazzetta Ufficiale Italiana - Supplemento Ordinario n 290 del 13/12/1994.
- Decreto 15 marzo 1999, n.104. Regolamento recante criteri e modalità per la concessione di contributi ai sensi della legge 29 ottobre 1954, n. 1083, e dell'articolo 22, comma 1, del decreto legislativo 31 marzo 1998, n. 143. Gazzetta ufficiale n.92 del 21/04/1999.
- Decreto Ministeriale 2 aprile 2002, n. 60. Recepimento della direttiva 1999/30/CE del Consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

Innovazione e ricerca



STAZIONE SPERIMENTALE
PER I COMBUSTIBILI



azoto, le particelle e il piombo e della direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità dell'aria ambiente per il benzene ed il monossido di carbonio.

Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n. 155. Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa. Supplemento Ordinario alla Gazzetta Ufficiale n. 216 del 15-9-2010.

Dockery DW, Pope, CAIII, Xu, X., Spengler JD, et al (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *The New England Journal of Medicine* 329:1753-1759.

Fissan, H., Neumann, S. Trampe, A. Pui D.Y.H., Shin W.G., (2006). Rationale and Principle of an instrument measuring lung deposited nanoparticle surface area. *Journal of Nanoparticle Research* 9, 53-59.

Friedlander, S.K., 2000. *Smoke, dust, and haze: fundamentals of aerosol behavior*, 2nd ed, Oxford University Press, New York.

Fuchs, N.A., 1963. On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere. *Geofisica Pura e Applicata* 56, 185-193.

Fuchs, N.A., 1964. *The Mechanics of Aerosol*. Pergamon Press, New York.

Glinianaia, S.V., Rankin, J., bell, R., Pless-Mulloli, T., Howel, D., 2004. Particulate air pollution and fetal health: a systematic review of the epidemiologic evidence. *Epidemiology*, 15(1):36-45.

Gunn, R., 1955. The statistical electrification of aerosols by ionic diffusion. *Journal of Colloid and Interface Science* 10, 107-119.

Hameri, K., Koponen, I.K., Aalto, P.P., and Kulmala, M., 2002. The Particle Detection Efficiency of the TSI-3007 Condensation Particle Counter. *Journal of Aerosol Science* 33(10), 1463-1469.

Hauser, R., Godleski, J.J., Hatch, V., and Christiani, D.C., 2001. Ultrafine particles in human lung macrophages. *Archives of Environmental Health* 56, 150-156.

Heitbrink, W.A., Baron, P.A., and Willeke, K., 1991. Coincidence in Time-of-Flight Aerosol Spectrometers: Phantom Particle Creation. *Aerosol Science and Technology* 14, 112-126.

Hering, S., and Stolzenburg, M., 2005a. A Method for Particle Size Amplification by Water Condensation in a Laminar, Thermally Diffusive Flow. *Aerosol Science and Technology* 39(5), 428-436.

Hering, S.V., Stolzenburg, M.R., Quant, F.R., Oberreit, D.R., Keady, P.B., 2005b. A Laminar-flow, Water-Based Condensation Particle Counter (WCPC). *Aerosol Science and Technology* 39, 659-672.

Hermann, M., Wehner, B., Bischof, O., Han, H.S., Krinke, T., Liu, W., Zerrath, A., and Wiedensohler, A., 2007. Particle Counting Efficiencies of New TSI Condensation Particle Counters, *Journal of Aerosol Science* 38, 674-682.

Hinds, W.C., 1999. *Aerosol technology – Properties, behavior and measurement of airborne particles*. John Wiley & Sons, New York.

Hoppel, W.A., and Frick, G.M., 1986. Ion attachment coefficients and the steady state charge distribution on aerosol in a bipolar ion environment. *Aerosol Science and Technology* 5, 1-21.

Hoppel, W.A., and Frick, G.M., 1990. The nonequilibrium character of the aerosol charge distribution produced by neutralizer. *Aerosol Science and Technology* 12, 471-496.

International Commission on Radiological Protection, 1994. Human respiratory tract model for radiological protection. ICRP Publication 66. *Annals Of The ICRP* 24, Oxford: Elsevier Science.

ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of Measurement – Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement.

Johnson T, Caldwell R, Pöcher A, Mirme A, Kittelson D., 2004. A new electrical mobility particle sizer spectrometer for engine exhaust particle measurements. *SAE Technical Papers*.

Knutson, E.O. and Whitby, K.T., 1975. Aerosol Classification by Electric Mobility: Apparatus, Theory, and Applications. *Journal of Aerosol Science* 6, 443-451.

Künzli, N., Medina, S., Kaiser, R., Quénel, P., Horak Jr, F., and Studnicka, M., 1999. Health costs due to road traffic-related air pollution. An impact assessment project of Austria, France and Switzerland: air pollution attributable cases. Third Ministerial Conference for Environment and Health, London.



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

Innovazione e ricerca



STAZIONE SPERIMENTALE
PER I COMBUSTIBILI



- Leskinen J, Joutsensaari J, Lyyräinen J, Koivisto J, Ruusunen J, Järvelä M, Tuomi T, Hämeri K, Auvinen A, Jokiniemi J., 2012. Comparison of nanoparticle measurement instruments for occupational health applications. *Journal of Nanoparticle Research*; 14.
- Liu, W., Kaufman, S., Osmondson, B., Sem, G., Quant, F., and Oberreit, D., 2006. Water-Based Condensation Particle Counters for Environmental Monitoring of Ultrafine Particles. *Journal of Air & Waste Management Association* 56(4), 444-455.
- Maisonet, M., Correa, A., Misra, D., and Jaakkola, J.J.K., 2004. A review of the literature on the effects of ambient air pollution on fetal growth. *Environmental Research*, 95(1), 106-115.
- Martinsson, G., Karlsson, A., and Frank, G., 2001. Methodology to Estimate the Transfer Function of Individual Differential Mobility Analyzers. *Aerosol Science and Technology*, 35(4), 815-823.
- Mertes, S., Schroder, F., and Wiedensohler, A., 1995. The Particle Detection Efficiency Curve of the TSI-3010 CPC as a Function of the Temperature Difference between Saturator and Condenser. *Aerosol Science and Technology* 23(2), 257-261.
- Ozgen, S.; Cernuschi, S.; Giugliano, M. Experimental evaluation of particle number emissions from wood combustion in a closed fireplace. *Biomass and Bioenergy*. 50:65-74; 2013
- Pekkanen, J., Timonen, K.L., Ruuskanen, J., Repone, A., and Mirme, A., 1997. Effects of ultrafine and fine particles in urban air on peak expiratory flow among children with asthmatic symptoms. *Environmental Research* 74, 24-33.
- Pereira, L.A., Loomis, D., Conceição, G.M., Braga, A.L., Arcas, R.M., Kishi, H.S., Singer, J.M., Böhm, G.M., Saldiva, P.H., 1998. Association between air pollution and intrauterine mortality in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Health Perspectives*, 106(6), 325-329.
- Petaja, T., Mordas, G., Manninen, H., Aalto, P.P., Hämeri, K., and Kulmala, M., 2006. Detection Efficiency of a Water-Based TSI Condensation Particle Counter 3785. *Aerosol Science and Technology* 40(12), 1090-1097.
- Peters, A., Wichmann, H.E., Tuch, T., Heinrich, J., and Heyder, J., 1997. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 155, 1376-1383.
- Pope, C.A., 2000. What do epidemiologic findings tell us about health effects of environmental aerosols? *Journal of Aerosol Medicine* 13, 335-354.
- Pope, C.A., Dockery, D.W., and Schwartz, J., 1995b. Review of epidemiological evidence of health effects of particulate air pollution. *Inhalation Toxicology* 7, 1-18.
- Rader, D.J., Brockmann, J.E., Ceman, D L., and Lucero, D.A., 1990. A Method To Employ the Aerodynamic Particle Sizer Factory Calibration Under Different Operating Conditions. *Aerosol Science and Technology* 13(4), 514-521.
- Remiarz, R.J., Agarwal, J.K., and Johnson, E.M., 1982. Improved polystyrene latex and vibrating orifice monodisperse aerosol generators. *TSI Quarterly* 8, 3-12.
- Ritz, B., Yu, F., Chapa, G., and Fruin, S., 2000. Effect of air pollution on preterm birth among children born in Southern California between 1989 and 1993. *Epidemiology*, 11(5), 502-511.
- Stabile, L., Arpino, F., Buonanno, G., Russi, A., Frattolillo, A., 2015. A simplified benchmark of ultrafine particle dispersion in idealized urban street canyons: A wind tunnel study. *Building and Environment* 93, Part 2, 186-198.
- Stabile, L., Fuoco, F.C., Buonanno, G., 2012. Characteristics of particles and black carbon emitted by combustion of incenses, candles and anti-mosquito products. *Building and Environment* 56, 184-191.
- Stabile, L., Vargas Trassierra, C., Dell'Agli, G., Buonanno, G., 2013. Ultrafine particle generation through atomization technique: the influence of the solution. *Aerosol and Air Quality Research* 13, 1667-1677.
- Stein, S.W., Gabrio, B.J., Oberreit, D.R., Hairston, P.P., Myrdal, P.B., and Beck, T.J., 2002. An Evaluation of Mass-Weighted Size Distribution Measurements with the Model 3320 Aerodynamic Particle Sizer. *Aerosol Science and Technology* 36, 845-854.
- Stein, S.W., Myrdal, P.B., Gabrio, B.J., Oberreit, D.R., and Beck, T.J., 2003. Evaluation of a New Aerodynamic Particle Sizer® Spectrometer for Size Distribution Measurements of Solution Metered Dose Inhalers. *Journal of Aerosol Medicine* 16, 107-119.



INNOVHUB
STAZIONI SPERIMENTALI
PER L'INDUSTRIA

Innovazione e ricerca



STAZIONE SPERIMENTALE
PER I COMBUSTIBILI



- Stolzenburg, M.R., and McMurry, P.H., 1991. An Ultrafine Aerosol Condensation Nucleus Counter. *Aerosol Science and Technology* 14(1), 48–65.
- Tammet H, Mirme A, Tamm E., 2002. Electrical aerosol spectrometer of Tartu University. *Atmospheric Research*; 62 315-24.
- Tritscher T, Beeston M, Zerrath AF, Elzey S, Krinke TJ, Filimundi E, Bischof OF., 2013 NanoScan SMPS-A novel, portable nanoparticle sizing and counting instrument. *Journal of Physics: Conference Series*; 429. 364-73.
- TSI Incorporated. (2003). *Aerosol Neutralizers — Model 3077/3077A: Instruction Manual. Revision M.*
- TSI Incorporated. (2004). *Aerodynamic Particle Sizer® Spectrometer — Model 3321: Instruction Manual. Revision E.*
- TSI Incorporated. (2006). *Condensation Particle Counter® — Model 3775: Operation and Service Manual. Revision C.*
- TSI Incorporated. (2008). *Scanning Mobility Particle Sizer™ (SMPS™) — Model 3936: Operation and Service Manual. Revision M.*
- TSI Incorporated. (2006). *Water-based Condensation Particle Counter (WCPC) — Model 3781: Operation and Service Manual. Revision A.*
- UNI EN 12341:2001 Qualità dell'aria . Determinazione del particolato in sospensione PM10. Metodo di riferimento e procedure per prove in campo atte a dimostrare l'equivalenza dei metodi di misurazione rispetto al metodo di riferimento.
- UNI CEI ENV 13005:2000 - Guida all'espressione dell'incertezza di misura.
- UNI EN 13284-1:2003. Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di polveri in basse concentrazioni - Metodo manuale gravimetrico.
- UNI EN 14907:2005. Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato di misurazione gravimetrico per la determinazione della frazione massica PM2,5 del particolato in sospensione.
- ISO/IEC 17025:2005. Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e di taratura.
- US-EPA 40 CFR. Protection of environment part 50-51 1997 (attualmente in revisione).
- Volckens, J., and Peters, T.M., 2005. Counting and Particle Transmission Efficiency of the Aerodynamic Particle Sizer. *Journal of Aerosol Science* 36(12), 1400-1408.
- Wang, S.C., and Flagan, R.C., 1990. Scanning Electrical Mobility Spectrometer. *Aerosol Science and Technology* 13, 230–240.
- Wang, X., Chancellor, G., Evenstad, J., Farnsworth, J.E., Hase, A., Olson, G.M., Sreenath, A., Agarwal, J.K., 2009. A Novel Optical Instrument for Estimating Size Segregated Aerosol Mass Concentration in Real Time, *Aerosol Science and Technology*, 43:9, 939-950.
- Wiedensohler, A., 1988. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science* 19(3), 387-389.
- Wilson, J.C., and Liu, B.Y.H., 1980. Aerodynamic particle size measurement by laser-doppler velocimetry. *Journal of Aerosol Science* 11, 139–150.
- Winklmayr, W., Reischl, G.P., Lindner, A.O., and Berner A., 1991. A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distribution in the size range from 1 to 1000 nm. *Journal of Aerosol Science* 22, 289-296.
- Zhang, S.H., Okutsu, L.M., Russel, M., Flagan, C. and Seinfeld, J.H., 1995. Radial differential mobility Analyzer. *Aerosol Science and Technology* 23, 357-372.
- Zosima, A.T.; Tzimou-Tsitouridou, R.D.; Nikolaki, S.; Zikopoulos, D.; Ochsenkuhn-Petropoulou, M.T. PM10 emissions and PAHs: The importance of biomass type and combustion conditions. *Journal of environmental science and health Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*. 51:341-347; 2016.