

PROGETTO DI RICERCA - MODELLO A
Anno 2007 - prot. 2007XRNRJ

1 - Titolo del Progetto di Ricerca

Testo italiano

Metodologie fisiche innovative per la determinazione delle componenti carboniose nell'aerosol atmosferico

Testo inglese

Innovative methodologies for the assessment of atmospheric aerosol carbon components

2 - Durata del Progetto di Ricerca

24 Mesi

3 - Area Scientifico-disciplinare

02: Scienze fisiche 100%

4 - Settori scientifico-disciplinari interessati dal Progetto di Ricerca

FIS/07 - Fisica applicata (a beni culturali, ambientali, biologia e medicina)

FIS/06 - Fisica per il sistema terra e per il mezzo circumterrestre

FIS/01 - Fisica sperimentale

5 - Coordinatore Scientifico

VECCHI

ROBERTA

Ricercatore confermato

22/03/1966

VCCRRT66C62F205R

Università degli Studi di MILANO

Facoltà di SCIENZE MATEMATICHE FISICHE e NATURALI

Istituto di Fisica generale applicata

02-50317498
(Prefisso e telefono)

02-50317496
(Numero fax)

roberta.vecchi@unimi.it

6 - Curriculum scientifico

Testo italiano

Ho conseguito la laurea in Fisica nel Febbraio 1991. Da allora ho iniziato a collaborare, prima come borsista e successivamente come tecnico, alle attività di ricerca dell'Istituto di Fisica Generale Applicata dell'Università degli Studi di Milano su tematiche di Fisica dell'Ambiente e dell'Atmosfera.

Dal 1998 sono responsabile del Laboratorio di Fluorescenza X, dedicato ad applicazioni ambientali.

Dal 2002 sono Ricercatore presso la Facoltà di Scienze dell'Università degli Studi di Milano e dal 2003 sono responsabile del gruppo di ricerca di fisica dell'ambiente presso l'Istituto di Fisica Generale Applicata.

Da sempre la mia attività scientifica, di carattere prevalentemente sperimentale (con attività in laboratorio e a campo) e di analisi e interpretazione dei dati, si è rivolta alle applicazioni della fisica a problematiche ambientali.

In una prima fase ho svolto attività di ricerca nell'ambito degli studi relativi alla radioattività naturale, partecipando alle ricerche volte alla realizzazione di un atlante relativo al contenuto radioattivo di materiali da costruzione, alla determinazione del loro potere di emanazione del gas Rn-222 e alla valutazione dell'inquinamento indoor dovuto alla presenza di gas radon con utilizzo di sistemi di misura attivi e dosimetri passivi. Inoltre, mi sono occupata di problemi di radio-contaminazione ambientale da fall-out a seguito dell'incidente di Chernobyl, effettuando campagne di monitoraggio nell'area prealpina e mettendo a punto opportune metodologie di analisi basate su spettrometria alfa, beta e gamma per analisi di campioni di matrice ambientale.

Successivamente, ho indirizzato i miei interessi scientifici verso problematiche di fisica dell'atmosfera effettuando studi sui processi di scambio stratosfera/troposfera utilizzando Be-7 e O3 come traccianti per intrusioni stratosferiche ed effettuando misure con elevata risoluzione temporale (dell'ordine delle ore). Un'altra tematica affrontata ha riguardato lo studio delle condizioni della stabilità/turbolenza atmosferica utilizzando il Radon come tracciante: in questo ambito ho partecipato alla realizzazione e messa a punto di strumentazione portatile per misure outdoor, in continuo, di radon e suoi prodotti di decadimento a vita breve oltre che alla determinazione di prodotti di decadimento del radon a vita lunga da utilizzare per la stima dei tempi di residenza degli aerosol in atmosfera. I risultati delle misure di Radon effettuate a Milano sono stati utilizzati anche durante un esercizio di interconfronto fra modelli nell'ambito del progetto europeo (FP5) "EVERGREEN" ("Global satellite observation of greenhouse gas emissions").

Tra le varie attività condotte nell'ambito della fisica applicata a problematiche ambientali, ho condotto campagne di monitoraggio per studiare la potenzialità di bioindicatori per la valutazione dei livelli di inquinamento in aree montane. E, per quanto concerne lo studio dell'inquinamento di fondo, ho effettuato ricerche volte alla valutazione dei livelli di ozono ed altri inquinanti gassosi in aree prealpine ed alpine con determinazione del contributo dell'ozono naturale (background O₃) alle concentrazioni di ozono troposferico rilevate.

Nell'ultimo decennio la mia attività di ricerca ha riguardato lo studio e la caratterizzazione degli aerosol atmosferici in ambienti di varia tipologia (urbano, rurale montano) e indoor in ambienti di interesse artistico (Camera Picta del Mantegna a Palazzo Ducale, Mantova - Palazzo Vecchio, Firenze - Archivio Storico della Cà Granda, Milano - Pietà Rondinini al Castello Sforzesco, Milano - Battistero della Collegiata, Castiglione Olona) con lo sviluppo e l'ottimizzazione di peculiari metodiche di campionamento (stadi d'impatto inerziali, cicloni, stacked filter units, streaker samplers), di analisi mediante tecniche atomiche (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) e nucleari (Ion Beam Analysis) e di elaborazione dati con modelli statistici di analisi multivariata (PCA, APCA, PMF,...).

In collaborazione con colleghi del Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica dell'Università di Milano negli ultimi tempi sto collaborando al set-up e all'ottimizzazione di tecniche analitiche (metodi a evoluzione termica e metodi ottici) per la quantificazione del carbonio organico ed elementare in campioni di aerosol. Nell'ambito della stessa collaborazione è stata inoltre messa a punto una nuova metodica per la determinazione di levoglucosano al fine di utilizzarlo come tracciante per la combustione delle biomasse.

Tra i risultati di maggior interesse negli studi sull'aerosol atmosferico c'è la caratterizzazione elementare su base oraria delle frazioni "fine & coarse", la chiusura di massa usando analisi IBA complementari (PIXE, PIGE, PESA, RBS) e la determinazione della composizione completa della frazione submicronica, che è stata tra le prime effettuate a livello nazionale e tra le poche a livello internazionale. Nell'ambito di un precedente progetto PRIN2003, in collaborazione con i colleghi delle Università di Genova e di Firenze, ho inoltre realizzato la prima campagna nazionale di caratterizzazione del PM₁ in 3 grandi centri urbani. Un altro contributo di rilievo riguarda lo studio delle caratteristiche fisico-chimiche dell'aerosol atmosferico in siti remoti ad alta quota e l'identificazione di episodi di trasporto di "dust" sahariana.

Nell'ambito di un progetto regionale (PARFIL), in collaborazione con ARPA Lombardia e col Joint Research Centre di Ispra, nel 2003 ho iniziato uno studio relativo alla distribuzione dimensionale delle particelle di dimensioni nanometriche (distribuzioni in numero, superficie e volume) in aree di differente tipologia (urbana, remota, rurale).

Ho collaborazioni con enti e gruppi di ricerca nazionali (ad es. Università di Genova e di Firenze, ISAC-CNR, Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente,...) e internazionali (ad es. Joint Research Centre, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement - Gif sur Yvette, Centro Nacional de Acceleradores dell'Università di Siviglia, Eotvos University di Budapest).

Nel settore in cui svolgo la mia attività di ricerca sono frequentemente referee di articoli scientifici per diverse riviste internazionali (Atmospheric Environment, Journal of Air and Waste Management Association, Journal of Environmental Radioactivity, The Science of the Total Environment, Journal of Environmental Management, Journal of Aerosol Science, Atmospheric Chemistry and Physics, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A/B). Sono stata invitata a tenere relazioni su invito a congressi nazionali e seminari sulla problematica del particolato atmosferico e sulle tecniche di misura relative alla determinazione della concentrazione e della composizione dell'aerosol in vari corsi di dottorato e di master presso altri atenei. Sono stata invitata come chairperson a conferenze nazionali (I° Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico PM₂₀₀₄) e internazionali (European Aerosol Conference 2004, European Aerosol Conference 2005, International Aerosol Conference 2006, Advanced Atmospheric Aerosol Conference AAAS2006).

Negli anni 2004-2006 sono stata la rappresentante italiana presso la European Aerosol Assembly e attualmente sono attivamente coinvolta nel processo di fondazione della "Italian Aerosol Society".

Per quanto riguarda la mia attività didattica, come professore aggregato, dal 2004 ho in affidamento il corso di Fisica dell'Ambiente (Laurea Magistrale in Fisica) e il Laboratorio di Fisica dell'Atmosfera (Laurea Magistrale in Fisica). Dal 2003 faccio parte del gruppo di docenti che svolgono attività rivolte all'incentivazione della didattica e all'orientamento studenti delle scuole superiori. Inoltre, partecipo al progetto nazionale interuniversitario MUR "Lauree Scientifiche".

Sono stata responsabile scientifico di un'unità di ricerca in esperimenti INFN-gruppo V (MASAI e NUTELLA), in un progetto COFIN (2003) e in progetti regionali (PUMI e PARFIL).

Testo inglese

I got the degree in Physics in February 1991. Since then I worked (firstly with a fellowship and afterwards with a permanent position in the technical staff) with the research group of the Institute of General Applied Physics, University of Milan, collaborating to research activities in the field of Environmental and Atmospheric Physics.

Since 1998 I have been responsible for the X-Ray Laboratory, mainly engaged in environmental applications.

In 2002 I became researcher at the Faculty of Science of the University of Milan and since the year 2003 I have been responsible for the environmental research group at the Institute of General Applied Physics.

My scientific activity - characterised by experimental work (both in the laboratory and in the field) and by data analysis and interpretation - has been always devoted to applications of physics in environmental studies.

Firstly I carried out research on natural radioactivity, taking part to the realisation of an atlas about the radioactive content of building materials, to the determination of their Rn-222 emanation and to the evaluation of indoor pollution due to radon gas using both active and passive dosimeters. Furthermore, I was involved in studies about environmental radio-contamination due to fallout after the Chernobyl accident, performing monitoring campaigns in the Italian pre-alpine area and setting up suitable analytical methods based on alpha, beta and gamma spectrometry to analyse environmental samples of different matrix.

In a second time I addressed my scientific interests to atmospheric physics problems and particularly to stratosphere-troposphere exchange processes using Be-7 and O₃ as tracers for stratospheric intrusions and performing high-time resolution measurements. Another topic in this field was the study of atmospheric stability/turbulence conditions using radon as a tracer: in this case I was involved in the realisation and development of portable instrumentation for outdoor continuous measurement of radon and its short-lived decay products. Estimation of aerosol residence times in atmosphere was also performed by means of delayed alpha spectrometry of long-lived radon's decay products. Radon data were successfully used in the frame of the European project (FP5) "EVERGREEN" ("Global satellite observation of greenhouse gas emissions").

Among different activities in the environmental field, I also carried out experimental campaigns to explore the possibility of using biomonitors to assess air quality at mountain locations. With regards to background pollution, I monitored ozone and other gaseous pollutants at prealpine and alpine locations to evaluate the background ozone contribution to the tropospheric ozone concentrations measured at urban sites.

During the last decade I have been involved in research activities on atmospheric aerosols aiming at their physical and chemical characterisation in different environments (urban, rural and remote sites) and indoor at locations of artistic interest (Mantegna's Camera Picta in Palazzo Ducale, Mantua - Michelozzo's Courtyard in Palazzo Vecchio, Florence - The historical archive of Cà Granda, Milan - The Pietà Rondanini in the Sforzesco Castle, Milan - The Collegiata's Baptistery in Castiglione Olona). In this frame I took part to the development and optimisation of peculiar samplings methods (inertial impactors, cyclones, stacked filter units, streaker samplers), of elemental analysis using atomic and nuclear techniques (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry and Ion Beam Analysis) and of statistical models for data analysis (PCA, APCA, PMF,...). In collaboration with colleagues from the Chemistry Department of the University of Milan I am now working on the development and optimisation of analytical techniques (thermal evolved methods and optical techniques) for the quantification of organic and elemental carbon in aerosol samples. In the frame of this collaboration a novel method for Levoglucosan assessment in aerosol samples has been also set up to use it as a tracer for biomass burning.

Among the most outstanding results on particulate matter there is the elemental composition characterisation of aerosol fine and coarse fractions with hourly resolution, the mass closure using complementary IBA techniques (PIXE-PIGE-PESA-RBS) and the compositional determination of sub-micron sized aerosol in Milan, which was the first study on this topic in Italy and among the few ones in the international context. In the frame of a national PRIN2003 project I also have carried out, together with colleagues of the Universities of Florence and Genoa, the first national PM₁ campaign at three major Italian towns. Another noteworthy contribution concerns the study of physical-chemical properties of background aerosol at high-altitude sites as well as the identification of Saharan dust transport episodes.

In the frame of a regional project (PARFIL) in the year 2003 I have started a research on atmospheric nano-particles (size, surface and volume distribution) in areas with different characteristics (urban, rural, remote) in collaboration with the Regional Environmental Protection Agency and the Joint Research Centre of Ispra. I have several scientific collaborations with national Institutions (e.g. Universities of Genoa and Florence, National Research Council, National Institute of Nuclear Physics, Regional Environmental Agency) and with international research groups (e.g. Joint Research Centre, Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement - Gif sur Yvette, Centro Nacional de Acceleradores of the Sevilla University, Eotvos University of Budapest).

I have been asked to referee papers concerning environmental and atmospheric physics for a number of journals (Atmospheric Environment, Journal of Air and Waste Management Association, Journal of Environmental Radioactivity, The Science of the Total Environment, Journal of Environmental Management, Journal of Aerosol Science, Atmospheric Chemistry and Physics, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A/B).

I had invited lectures and seminars on aerosol properties and characterisation at national congresses and at doctoral and master courses in Italian universities. I was invited as chairperson at the 1st National Congress on Particulate Matter (PM₂₀₀₄), at the European Aerosol Conferences (EAC2004, EAC2005), at the International Aerosol Conference (IAC2006) and at the Advanced Atmospheric Aerosol Conference (AAAS2006). I was the Italian representative at the European Aerosol Assembly (years 2004-2006) and I am at present involved in the Italian Aerosol Society foundation.

As aggregate professor, since 2004 I have been teaching Environmental Physics and Laboratory of Atmospheric Physics for the degree in Physics (second level degree) at the University of Milan. I am tutor for students of the Physics degree course and I'm engaged in the national MUR project "Progetto Lauree Scientifiche".

7 - Pubblicazioni scientifiche più significative del Coordinatore Scientifico

1. MAZZEI F, LUCARELLI F, NAVA S, PRATI P, VALLI G, VECCHI R. (2007). A new methodological approach: the combined use of two-stage streaker samplers and optical particle counters for the characterization of airborne particulate matter. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*. vol. 41, pp. 5525-5535 ISSN: 1352-2310.
2. VECCHI R., MARCAZZAN G, VALLI G. (2007). A study on nighttime-daytime PM10 concentration and elemental composition in relation to atmospheric dispersion in the urban area of Milan (Italy). *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*. vol. 41, pp. 2136-2144 ISSN: 1352-2310. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.069.
3. VECCHI R., VALLI G, BERNARDONI V, DALESSANDRO A, FERMO P, PIAZZALUNGA A, RIGAMONTI C, NAVA S, CHIARI M, LUCARELLI F, CALZOLAI G, MAZZEI F, PRATI P. (2007). PM10 time-resolved mass closure and source apportionment by Positive Matrix Factorization in Milan (Italy). *European Geosciences Union Assembly*. 15-20 Aprile 2007. (vol. 9, pp. 04380).
4. A.MARENCO F, BONASONI P, CALZOLARI F, CERIANI M, CHIARI M, CRISTOFANELLI P, D'ALESSANDRO A, FERMO P, LUCARELLI F, MAZZEI F, NAVA S, PIAZZALUNGA A, PRATI P, VALLI G, VECCHI R. (2006). Characterization of atmospheric aerosols at Monte Cimone, Italy, during summer 2004: source apportionment and transport mechanisms. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*. vol. 111, pp. D24202 ISSN: 0148-0227. doi:10.1029/2006JD007145.
5. ARIOLA V, D'ALESSANDRO A, LUCARELLI F, MARCAZZAN G, MAZZEI F, NAVA S, GARCIA-ORELLANA I, PRATI P, VALLI G, VECCHI R., ZUCCHIATTI A. (2006). Elemental characterization of PM10, PM2.5 and PM1 in the town of Genoa (Italy). *CHEMOSPHERE*. vol. 62, pp. 226-232 ISSN: 0045-6535. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.05.004.
6. BELIS C.A, VANNINI P, MORASCHETTI G, FERMO P, PIAZZALUNGA A, MOGNASCHI G, GIANELLE V, VECCHI R. (2006). PM mass concentration and chemical composition in the alpine remote site Bormio-San Colombano (N. Italy, 2,200 m a.s.l.). *Advanced Aerosol Symposium*. 12-15/11/2006. (vol. 10, pp. 65-70). ISBN/ISSN: 88-901915-7-0. MILANO: AIDIC (ITALY).
7. BERGAMASCHI P, MEIRINK J.F, MILLER J.F, KRNER S, HEIMANN M, BOUSQUET P, DLUGOKENCKY E.J, KAMINSKI U, VECCHI R., MARCAZZAN G, MEINHARDT F, RAMONET M, SARTORIUS H, ZAHOROWSKI W. (2006). Model intercomparison on transport and chemistry. Report on model intercomparison performed within European Commission FP5 project EVERGREEN ("Global satellite observation of greenhouse gas emissions"). Report EUR 22241EN. (vol. 22241). Luxembourg: Office of official publications of the European Communities, 60pp.
8. CHIARI M, LUCARELLI F, MIGLIORI A, NAVA S, PAPERETTI L, CERIANI M, VALLI G, VECCHI R., GARCIA-ORELLANA I, MAZZEI F. (2006). PIXE analysis of PM10-2.5 and PM2.5 with hourly resolution from the Michelozzo's Courtyard in Palazzo Vecchio (Florence, Italy). *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH. SECTION B, BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS*. vol. B249, pp. 552-555 ISSN: 0168-583X. doi:10.106/J.NIMB.2006.03.051.
9. FERMO P, PIAZZALUNGA A, MARTINO F, VECCHI R., VALLI G, DALESSANDRO A. (2006). Assessment of organic and elemental carbon in atmospheric aerosol samples. *Advanced Atmospheric Aerosol Symposium*. 12-15/11/2006. (vol. 10, pp. 83-88). ISBN/ISSN: 88-901915-7-0. MILANO: AIDIC (ITALY).
10. FERMO P, PIAZZALUNGA A, VECCHI R., VALLI G, CERIANI M. (2006). A TGA/FT-IR study for measuring OC and EC in aerosol samples. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS*. vol. 6, pp. 255-266 ISSN: 1680-7316.
11. MAZZEI F, D'ALESSANDRO A, LUCARELLI F, MARENCO F, NAVA S, PRATI P, VALLI G, VECCHI R. (2006). Elemental composition and source apportionment of particulate matter near a steel plant in Genoa (Italy). *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH. SECTION B, BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS*. vol. B249, pp. 548-551 ISSN: 0168-583X. doi:10.1016/J.NIMB.2006.03.050.
12. CHIARI M, LUCARELLI F, MAZZEI F, NAVA S, PAPERETTI L, PRATI P, VALLI G, VECCHI R. (2005). Characterization of airborne particulate matter in an industrial district near Florence by PIXE and PESA. *X-RAY SPECTROMETRY*. vol. 34, pp. 323-329 ISSN: 0049-8246.
13. VECCHI R., MARCAZZAN G., VALLI G. (2005). Seasonal variation of 210Pb activity concentration in outdoor air of Milan (Italy). *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY*. vol. 82, pp. 251-266 ISSN: 0265-931X.
14. A. D'ALESSANDRO, S. NAVA, R. VAN HAM, A. ADRIAENS, F. LUCARELLI, G. MARCAZZAN, P. PRATI, G. VALLI, VECCHI R., A. ZUCCHIATTI. (2004). PIXE and ToF-SIMS analysis of streaker samplers filters. *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH. SECTION B, BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS*. vol. 22, pp. 261-269 ISSN: 0168-583X.
15. CHIARI M., DEL CARMINE P., LUCARELLI F., MARCAZZAN G., NAVA S., PAPERETTI L., PRATI P., VALLI G., VECCHI R., ZUCCHIATTI A. (2004). Atmospheric aerosol characterisation by Ion Beam Analysis Techniques: recent improvements at the Van de Graaff laboratory in Florence. *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH. SECTION B, BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS*. vol. 219-220, pp. 166-170 ISSN: 0168-583X.
16. D'ALESSANDRO A., LUCARELLI F., MARCAZZAN G., NAVA S., PRATI P., VALLI G., VECCHI R., ZUCCHIATTI A. (2004). A summertime investigation on urban PM fine and coarse fractions using hourly elemental concentration data series. *NUOVO CIMENTO DELLA SOCIETA ITALIANA DI FISICA. C. GEOPHYSICS AND SPACE PHYSICS*. vol. 27C, pp. 17-28 ISSN: 1124-1896.
17. MARCAZZAN G.M., CERIANI M., VALLI G., VECCHI R. (2004). Composition, components and sources of fine aerosol fractions using multielemental EDXRF analysis. *X-RAY SPECTROMETRY*. vol. 33, pp. 267-272 ISSN: 0049-8246.
18. VECCHI R., MARCAZZAN G., VALLI G., CERIANI M., ANTONIAZZI C. (2004). The role of atmospheric dispersion in the seasonal variation of PM1 and PM2.5 concentration and composition in the urban area of Milan (Italy). *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*. vol. 38, pp. 4437-4446 ISSN: 1352-2310.
19. D'ALESSANDRO A., LUCARELLI F., MANDO' P.A., MARCAZZAN G., NAVA S., PRATI P., VALLI G., VECCHI R., ZUCCHIATTI A. (2003). Hourly elemental composition and sources identification of fine and coarse PM10 particulate matter in four Italian towns. *JOURNAL OF AEROSOL SCIENCE*. vol. 34, pp. 243-259 ISSN: 0021-8502.
20. MARCAZZAN G.M., CAPRIOLI E., VALLI G., VECCHI R. (2003). Temporal variation of 212Pb concentration in outdoor air of Milan and a comparison with 214Bi. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY*. vol. 65, pp. 77-90 ISSN: 0265-931X.
21. MARCAZZAN G.M., CERIANI M., VALLI G., VECCHI R. (2003). Source apportionment of PM10 and PM2.5 in Milan (Italy) using receptor modelling. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*. vol. 317, n.1-2, pp. 137-147 ISSN: 0048-9697.
22. ARIOLA V., D'ALESSANDRO A., DEL CARMINE P., LUCARELLI F., MANDO' P.A., MARCAZZAN G., MORO R., NAVA S., PRATI P., VALLI G., VECCHI R., ZUCCHIATTI A. (2002). Aerosol characterisation in Italian towns by IBA techniques. *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH. SECTION B, BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS*. vol. B190, pp. 471-476 ISSN: 0168-583X. Altri autori: L. Campajola, F. Gagliardi.
23. MARCAZZAN G.M., VALLI G., VECCHI R. (2002). Factors influencing mass concentration and chemical composition of fine aerosols during a PM high pollution episode. *SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT*. vol. 298, pp. 65-79 ISSN: 0048-9697.
24. MARCAZZAN G.M., VACCARO S., VALLI G., VECCHI R. (2001). Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*. vol. 35, pp. 4639-4650 ISSN: 1352-2310.
25. VECCHI R., VALLI G. (1999). Ozone assessment in the southern part of the Alps. *ATMOSPHERIC ENVIRONMENT*. vol. 33, pp. 97-109 ISSN: 1352-2310.
26. CARRERA G., GARAVAGLIA M., MAGNONI S., VALLI G., VECCHI R. (1997). Natural Radioactivity and Radon Exhalation in Stony Materials. *JOURNAL OF ENVIRONMENTAL RADIOACTIVITY*. vol. 34, n.2, pp. 149-159 ISSN: 0265-931X.
27. VECCHI R., VALLI G. (1997). 7Be in surface air: a natural atmospheric tracer. *JOURNAL OF AEROSOL SCIENCE*. vol. 28, n.5, pp. 895-900 ISSN: 0021-8502.

28. BIANCHI M., BRAMBILLA E., DELL'ERA R., TESTA A., VECCHI R. (1995). *Aerosol characterization in Southern Lombardy (Italy)*. LIFE CHEMISTRY REPORTS. vol. 13, pp. 141-150 ISSN: 0278-6281.
29. VECCHI R., VALLI G. (1994). *Ozone Measurements in Atmosphere and Correlations with 7Be in an Italian Alpine Valley*. NUOVO CIMENTO DELLA SOCIETÀ ITALIANA DI FISICA. C. GEOPHYSICS AND SPACE PHYSICS. vol. 17C, n.4, pp. 565-577 ISSN: 1124-1896.
30. VECCHI R., VALLI G., MARIANI A. (1994). *Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis Applied to Biomonitoring on Alps*. BIOLOGICAL TRACE ELEMENT RESEARCH. vol. 43/45, pp. 223-228 ISSN: 0163-4984.

8 - Elenco delle Unità operative

Unità	Responsabile dell'Unità di Ricerca	Qualifica	Ente	Impegno
I	VECCHI Roberta	Ricercatore confermato	Università degli Studi di MILANO	38
II	PRATI Paolo	Ricercatore confermato	Università degli Studi di GENOVA	58
III	LUCARELLI Franco	Professore Associato confermato	Università degli Studi di FIRENZE	56

9 - Abstract del Progetto di Ricerca

Testo italiano

Questo progetto di ricerca si propone di sviluppare e ottimizzare metodologie sperimentali innovative per la caratterizzazione dettagliata della componente carboniosa dell'aerosol atmosferico. La finalità della ricerca è di grande interesse:

- scientifico, in quanto il carbonio, oltre ad essere una delle componenti maggioritarie dell'aerosol atmosferico, è responsabile di effetti sul bilancio radiativo del pianeta, di effetti negativi sulla salute umana ed è causa di degrado del patrimonio artistico;
- metodologico, in quanto la frazione carboniosa è uno dei costituenti dell'aerosol atmosferico più difficili da misurare e, ad oggi, non esistono metodi universalmente riconosciuti come di riferimento.

La finalità del progetto è quella di sviluppare un pacchetto integrato di tecniche di misura e di analisi dati in grado di quantificare le componenti elementari, organiche ed isotopiche del carbonio nell'aerosol atmosferico in campioni raccolti sia su base giornaliera che oraria, in siti di varia tipologia e di individuarne l'origine e il processo di formazione.

Uno dei temi affrontati nel progetto è la misura del C-14 nelle componenti costituite dal carbonio elementare e dal carbonio organico per una corretta quantificazione delle sorgenti fossili, biogeniche o di combustione di biomasse. Per raggiungere questo obiettivo sarà necessario sviluppare una metodologia di preparazione del campione innovativa; questa trarrà spunto dall'unica attualmente esistente (seppur scegliendo soluzioni tecniche differenti) per sfruttare al meglio le potenzialità dell'AMS presente presso il LABEC-INFN di Sesto Fiorentino e per poter lavorare con campioni caratterizzati da una quantità tipica di materiale raccolta nelle ordinarie campagne di monitoraggio.

Nel progetto è previsto anche lo sviluppo e la messa a punto di una camera di scattering in vuoto per misure PESA/RBS (Particle Elastic Scattering Analysis/Rutherford Backscattering Analysis) presso il LABEC-INFN. Lo scopo è quello di effettuare determinazioni quantitative di carbonio totale (oltre che di H, N e O) da utilizzare come elemento di validazione per le altre tecniche di misure adottate nel progetto. Nella stessa camera di irraggiamento verranno anche allocati rivelatori per misure PIXE/PIGE in modo da poter effettuare una chiusura completa della massa dell'aerosol analizzato.

Parimenti, verranno sviluppati, ottimizzati e validati metodi ottici per la determinazione del "black carbon" in campioni di aerosol raccolto su materiali diversi e su supporti adatti a campionatori sequenziali, continui ed a impattori multistadio. L'applicazione a campioni di aerosol raccolto su filtro con elevata risoluzione temporale è particolarmente interessante, poiché questa metodologia di campionamento è una peculiarità dei tre gruppi proponenti che è stata ampiamente apprezzata a livello nazionale e internazionale per ciò che concerne la caratterizzazione elementare con tecniche di ion beam analysis.

Testo inglese

This research project aims at the development and optimisation of innovative experimental methodologies to characterise in detail the carbonaceous component in the atmospheric aerosol. The research goal is:

- of great scientific interest, because carbon - besides the fact that it is one of the major atmospheric aerosol components - is responsible for effects on the Earth's radiative budget, for adverse health effects and and it causes deterioration of cultural heritage;
- of great methodological interest, because the carbonaceous fraction is very difficult to determine experimentally and, up to now, do not exist universally acknowledged methodologies.

The aim of the project is the development of an integrated set of measurement and data analysis techniques in order to quantify the elemental, organic and isotopic components of the atmospheric carbon in aerosol samples. This quantification will be performed on daily and hourly aerosol samples collected in different sites in order to identify their origin and the formation processes involved.

One of the tasks of this research project is the C-14 measurement into the two carbon components (elemental and organic carbon) to reach a more correct quantification of fossil, biogenic and biomass burning sources. To reach the goal a specially designed sample preparation line will be realised. The only one now existing will be taken as a starting point but with differences in the technical solutions to better exploit the features of the LABEC-INFN AMS facility in Sesto Fiorentino and to manage typical sample quantities collected in routine monitoring campaigns.

In the research project the development and set up of an in-vacuum PESA/RBS (Particle Elastic Scattering Analysis/Rutherford Backscattering Analysis) chamber at the LABEC-INFN is planned. The aim is the quantification of total carbon (besides H, N, and O) to be used as a validation tool for the other techniques involved in the project. Inside the same chamber, detectors devoted to PIXE/PIGE analyses will be also set up in order to achieve a complete mass closure on the aerosol samples.

At the same time, optical methodologies for black carbon determination in aerosol samples collected on various materials and on substrates suitable for sequential and continuous samplers and for multi-stage cascade impactors will be developed, optimised, and validated. The application to high-time resolved aerosol samples is particularly interesting; indeed, this sampling methodology is a peculiarity of the three research units, which has been widely acknowledged at a national and international level especially for the elemental characterisation by ion beam analysis.

10 - Parole chiave

n°	Parola chiave (in italiano)	Parola chiave (in inglese)
1.	AEROSOL ATMOSFERICO	ATMOSPHERIC AEROSOL
2.	SPETTROMETRIA DI MASSA CON ACCELERATORE	ACCELERATOR MASS SPECTROMETRY
3.	ANALISI CON FASCI IONICI	ION BEAM ANALYSIS
4.	METODI OTTICI	OPTICAL TECHNIQUES
5.	COMPONENTE CARBONIOSA	CARBONACEOUS COMPONENT

11 - Obiettivi finali che il Progetto si propone di raggiungere

Testo italiano

Il progetto di ricerca qui proposto si pone i seguenti obiettivi:

- 1) progettare e realizzare ex-novo una linea di preparazione dei campioni di carbonio elementare ed organico da sottoporre ad analisi con AMS (Accelerator Mass Spectrometry) per la quantificazione del C-14;
- 2) ottimizzare la procedura di grafitizzazione per preparare campioni da sottoporre ad analisi AMS a partire da piccole quantità di campione (da campioni di carbonio dell'ordine del milligrammo generalmente preparati per scopi di datazione si deve scendere a quantità dell'ordine dei 10-100 microgrammi per analisi su campioni di aerosol);
- 3) test su acceleratore per quantificazione delle minime quantità di grafite analizzabili con il sistema AMS del LABEC-INFN;
- 4) progettare e realizzare una nuova camera di irraggiamento multicampione in vuoto per l'analisi del Carbonio totale mediante tecnica PESA/RBS (Particle Elastic Scattering Analysis/Rutherford Backscattering Spectrometry) su campioni giornalieri di aerosol. La camera in vuoto permetterà l'alloggiamento di rivelatori PIXE/PIGE/PESA per l'analisi elementare completa, in automatico (senza rottura del vuoto), di una serie di campioni di aerosol;
- 5) sviluppare, ottimizzare e validare tecniche ottiche per la determinazione del "black carbon" in campioni di aerosol raccolto su supporti adatti a campionatori sequenziali, continui ed a impattori multistadio.

Testo inglese

The aims of this research project are:

1. the design and development of an innovative sample preparation line to determine radiocarbon in elemental and organic carbon separately, by means of accelerator mass spectrometry (AMS);
2. the graphitisation procedure optimisation in order to prepare samples to be analysed by AMS, also in case of very small sample quantity (the expected carbon quantity is about 10-100 micrograms for aerosol samples, which is much smaller than the one typically obtained for the graphitisation of radiocarbon dating samples, 0.5-1 milligrams);
3. tests on the accelerator to optimise the measurement and to evaluate the minimum graphite quantity quantifiable with the AMS at the LABEC-INFN
4. the development and set up of an in-vacuum PESA/RBS (Particle Elastic Scattering Analysis/Rutherford Backscattering Analysis) chamber at the LABEC-INFN. The in-vacuum chamber will allow the automatic analysis of series of samples (without breaking the vacuum).
5. development, optimisation, and validation of optical techniques for black carbon determination in aerosol samples collected on substrates suitable for sequential and continuous samplers and for multi-stage cascade impactors.

12 - Stato dell'arte

Testo italiano

Gli aerosol carboniosi giocano un ruolo molto importante in problematiche ambientali quali la qualità dell'aria, la salute umana e i cambiamenti climatici globali (Anderson et al., 2003; Ramanathan et al., 2001; Penner and Novakov, 1996). Essi includono un vasto numero e un'ampia varietà di sostanze organiche, rendendo conto di una significativa frazione (fino al 50%) della componente fine dell'aerosol atmosferico in aree urbane, rurali o remote (Turpin et al., 2000).

A causa del suo comportamento termico e chimico, il carbonio totale (TC) può essere suddiviso in carbonio organico (OC) ed carbonio elementare (EC, detto anche "black carbon, BC"). L'aerosol organico può essere primario (POA, primary organic aerosol, immesso direttamente in atmosfera dalle sorgenti) e/o secondario (SOA, secondary organic aerosol, originato da processi di conversione gas-particella); la quantificazione del contributo dovuto a POA o SOA è ancora molto difficile da effettuare. Il carbonio elementare è emesso come particella primaria ed è formato da sostanze grafittiche altamente polimerizzate (Cachier, 1998; Chow et al., 2001).

Relativamente alle proprietà ottiche degli aerosol carboniosi, è importante notare che il carbonio elementare è, tra le componenti dell'aerosol, uno dei più efficienti assorbitori della radiazione solare mentre il carbonio organico è un buon diffusore della luce.

Per quanto attiene agli effetti climatici, il "black carbon" è stato identificato come un elemento che contribuisce al riscaldamento radiativo dell'atmosfera (Kiehl and Briegleb, 1993; Menon et al., 2002). Il carbonio organico, che è emesso insieme al black carbon, può attenuare in parte l'effetto di riscaldamento globale ascritto alle emissioni di BC. Per esempio, nel caso dell'aerosol emesso da combustioni di biomassa (biomass burning) si suppone che l'OC possa completamente compensare il potenziale riscaldante del BC. Al contrario, nel caso dei combustibili fossili ciò non accade e quindi resta un forcing radiativo positivo (Penner et al., 1998). Studi di letteratura (Jacobson, 2002) suggeriscono che azioni volte al controllo delle emissioni di black carbon da combustibili fossili possano rappresentare un modo efficace per contribuire alla riduzione delle emissioni che contribuiscono al riscaldamento globale del pianeta. L'effetto netto del forcing radiativo climatico da parte dell'aerosol carbonioso è valutato da studi di modellistica. Come dati di input i modelli climatici globali necessitano dei rapporti OC/EC, che possono essere ottenuti sia da inventari di emissione sia da misure a campo; entrambi i data sets sono a tutt'oggi fortemente affetti da significative incertezze (dovute sia agli inventari di emissione sia ai metodi analitici) con importanti implicazioni nelle stime dei forcing climatici (Bond et al., 2003; Novakov et al., 2005).

I contributi relativi di EC ed OC dovuti a differenti sorgenti di emissione di aerosol carbonioso, i loro meccanismi di formazione e le loro trasformazioni atmosferiche e trasporti attualmente non sono completamente noti. E' ben noto, tuttavia, che gli aerosol carboniosi hanno origine da differenti sorgenti (per esempio combustioni di combustibili fossili, di biomasse ed emissioni biogeniche) che cambiano dinamicamente sia spazialmente sia temporalmente e da processi di formazione differenti, che includono combustione primaria o produzione fotochimica secondaria (Seinfeld and Pandis, 1998).

Studi recenti hanno messo in evidenza che durante il periodo invernale la combustione delle biomasse può rendere conto di circa il 40% dell'OC in siti urbani come, ad esempio, Zurigo (Szidat et al., 2006) e fino al 68% in siti di fondo dell'Europa centrale (Puxbaum et al., 2007). In estate, per l'OC sono dominanti le sorgenti biogeniche che ne spiegano fino al 60% nei siti dove prevale il particolato organico secondario.

Un'ulteriore complicazione si deve alla complessa composizione sia dell'OC che dell'EC: mentre questa classificazione è largamente accettata, c'è un dibattito aperto sulla procedura analitica ottimale poichè la separazione appare metodo-dipendente. Durante test d'interconfronto effettuati negli ultimi anni, forti discrepanze sono state osservate nella quantificazione dell'EC a causa di artefatti analitici come la conversione pirolitica dell'OC in EC (fenomeno detto "charring") (Schmidt et al., 2001). Questo problema richiede ulteriori studi e approcci analitici differenti vanno confrontati al fine di ottenere una robusta stima del carbonio.

Il radiocarbonio (C-14) è stato proposto circa 50 anni fa (Clayton et al., 1955) come tracciante per il carbonio atmosferico e come metodo per distinguere tra sorgenti fossili e non fossili. Infatti, nei combustibili fossili il C-14 è assente (e quindi il rapporto tra C-14 e C-12 può dare indicazioni quantitative sull'impatto delle diverse sorgenti); tuttavia, bisogna porre molta attenzione nella valutazione della sorgente traffico quando il combustibile è, per esempio, biodiesel. In questo caso, campioni di aerosol separato dimensionalmente sono stati utilizzati giungendo a stime più corrette (Lewis et al., 2006). Al contrario, il C-14 negli organismi viventi e nei materiali biologici è presente in piccole, ma ancora misurabili, quantità (un atomo di C-14 per 10E12 atomi di C-13+C-12). Il metodo basato sul radiocarbonio è già stato applicato nel passato (Currie et al., 1986; Sheffield et al., 1994; Lewis et al., 2004; e letteratura ivi citata) al carbonio totale (TC=OC+EC) ma questo approccio non fornisce informazioni complete ed esaustive sulle sorgenti di emissione e sui processi di formazione. La composizione isotopica del carbonio totale fornisce infatti solo segnali confusi poichè provenienti da sorgenti o processi differenti; per esempio, l'analisi sul carbonio totale impedisce la distinzione fra combustione di biomasse (da considerare di origine antropica) dalle emissioni biogeniche. Recentemente, il gruppo svizzero di Szidat e collaboratori ha sviluppato una nuova metodologia (Szidat et al., 2004a; Szidat et al., 2004b; Szidat et al., 2004c; Szidat et al., 2006) basata sulla separazione dell'aerosol carbonioso in organico ed elementare per la valutazione del contenuto in C-14 nelle due frazioni separatamente (vale la pena osservare che questo gruppo è, ad oggi, l'unico al mondo in grado di effettuare tale frazionamento).

Per effettuare analisi di C-14 su EC ed OC sono necessarie significative implementazioni nella fase di preparazione del campione. In sintesi, i campioni di aerosol sono bruciati a CO2 (la combustione avviene a temperature differenti per EC ed OC) e la CO2 che evolve termicamente dalla combustione di EC ed OC è intrappolata criogenicamente e successivamente quantificata. I target per la spettrometria di massa con acceleratore (AMS) sono opportunamente preparati per grafitizzazione di campioni di carbonio dell'ordine delle decine o centinaia di microgrammi. Le misure di C-14 vengono poi effettuate mediante spettrometria di massa con acceleratore (Klinedinst e Currie, 2000; Lewis et al., 2004).

Questo approccio permette di ottenere un apporzionamento molto più accurato del contributo dovuto a combustibili fossili, combustione di biomassa e sorgenti biogeniche.

Bibliografia

Anderson T.L., Charlson R.J., Schwartz S.E., Knutti R., Boucer O., Rodher H., Heintzenberg J. (2003). Atmospheric Science: climate forcing by aerosol - a hazy

picture. *Science* 300 (5622): 1103-1104

- Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F., Nelson S.M., Woo J.-H., Klimont Z. (2003). A technology-based inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research* 109: D14203
- Cachier H. (1998). In: *IUPAC series on analytical and physical chemistry of environmental systems*, vol. 5: Atmospheric particles. Harrison R.M and van Grieken eds., Wiley, Chichester
- Chow J.C., Watson J.G., Crow D., Lowenthal D.H., Merrifield T. (2001). Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements. *Aerosol Science and Technology* 34: 23-34
- Clayton G.D., Arnold J.R., Pattry F.A. (1955). Determination of sources of particulate atmospheric carbon. *Science* 122: 751-753
- Currie L.A., Klouda G.A., Schjoldager J., Ramdahl T. (1986). The power of ^{14}C measurements combined with chemical characterization for tracing urban aerosol in Norway. *Radiocarbon* 28: 673-680
- Jacobson M.Z. (2002). Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *Journal of Geophysical Research* 107: D19 4410
- Kiehl J.T., Briegleb B.P. (1993). The relative roles of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing. *Science* 260: 311-314.
- Klinedinst D.B., Currie L.A. (2000). Radiocarbon blank correction: methodologies and limitations in a major urban study of carbon aerosols. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 172: 545-550
- Lewis C.W., Klouda G.A., Ellenson W.D. (2004). Radiocarbon measurement of the biogenic contribution to summertime PM-2.5 ambient aerosol in Nashville, TN. *Atmospheric Environment* 38: 6053-6061
- Lewis C.W., Volckens J., Braddock J.N., Crews W.S., Lonneman W.A., McNichol A.P. (2006). Absence of ^{14}C in PM2.5 emissions from gasohol combustion in small engines. *Aerosol Science and Technology* 40: 657-663
- Menon S., Hansen J., Nazarenko L., Luo Y. (2002). Climate effects of black carbon aerosols in China and India. *Science* 297: 2250-2253.
- Novakov T., Menon S., Kirchstetter T.W., Koch D., Hansen J.E. (2005). Aerosol organic carbon to black carbon ratios: analysis of published data and implications for climate forcing. *Journal of Geophysical Research* 110: D21205
- Penner, J. E., and T. Novakov (1996). Carbonaceous particles in the atmosphere: A historical perspective to the Fifth International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 101(D14): 19373-19378
- Penner J.E., Chuang C.C., Grant K. (1998). Climate forcing by carbonaceous and sulfate aerosols. *Climate Dynamics* 14: 839-851.
- Puxbaum H., Caseiro A., Sánchez-Ochoa A., Kasper-Giebl A., Claeys M., Gelencsér A., Legrand M., Preunkert S., Pio C. (2007). Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *Journal of Geophysical Research* 112, D23S05
- Ramanathan V., Crutzen P.J., Kiehl J.T., Rosenfeld D. (2001). Aerosols, climate and the hydrological cycle. *Science* 294: 2119-2124
- Seinfeld J.H., Pandis S.N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & sons
- Schmid H., Laskus L., Habraham H. J., Baltensperger U., Lavanchy V., Bizjak M., Burba P., Cachier H., Crow D., Chow J., Gnauck T., Even A., Ten Brink H. M., Giesen K. P., Hitznerberger R., Hueglin C., Maenhaut W., Pio C., Carvalho A., Putaud J.P., Toom-Sauntry D., Puxbaum H. (2001). Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I, *Atmospheric Environment*, 35: 2111-2121
- Sheffield A.E., Gordon G.E., Currie L.A., Riederer G.E. (1994). Organic, elemental and isotopic tracers of air pollution sources in Albuquerque, NM. *Atmospheric Environment* 28: 1371-1384
- Szidat S., Jenk T.M., Gäggeler H.W., Synal H.-A., Fisseha R., Baltensperger U., Kalberer M., Samburova V., Reimann S., Kasper-Giebl A., Hajdas I. (2004a). Radiocarbon (^{14}C)-deduced biogenic and anthropogenic contributions to organic carbon (OC) of urban aerosols from Zürich, Switzerland. *Atmospheric Environment* 38: 4035-4044
- Szidat S., Jenk T.M., Gäggeler H.W., Synal H.-A., Hajdas I., Bonani G., Saurer M. (2004b). THEODORE, a two-step heating system for the EC/OC determination of radiocarbon (^{14}C) in the environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 223-224: 829-836
- Szidat S., Jenk T.M., Gäggeler H.W., Synal H.-A., Fisseha R., Baltensperger U., Kalberer M., Samburova V., Wecker L., Saurer M., Schwikowski M., Hajdas I. (2004c). Source apportionment of aerosols by ^{14}C measurements in different carbonaceous fractions. *Radiocarbon* 46 (1): 475-484
- Szidat S., Jenk T.M., Synal H.-A., Kalberer M., Wecker L., Hajdas I., Kasper-Giebl A., Baltensperger U. (2006). Contribution of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by ^{14}C . *Journal of Geophysical Research* 111, D07 206
- Turpin B. J., Saxena P., Andrews E. (2000). Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment* 34: 2983-3013

Testo inglese

Carbonaceous aerosols play an important role in environmental issues like air quality, human health and global climate change (Anderson et al., 2003; Ramanathan et al., 2001; Penner and Novakov, 1996). They include a huge number and variety of organic substances, accounting for a significant fraction (up to 50%) of fine atmospheric aerosols in urban, rural and remote areas (Turpin et al., 2000).

Because of its thermal and chemical behaviour, a differentiation of total carbon (TC) is made between organic carbon (OC) and elemental (also called black) carbon (EC or BC). Organic aerosols can be primary (i.e. POA, primary organic aerosol directly emitted into the atmosphere) and/or secondary (i.e. SOA, secondary organic aerosol originated by gas-to-particle conversion processes); the assessment of the contribution due to POA or SOA is still very difficult to perform. Elemental carbon originates from primary particle emissions and consists of highly polymerised, graphitic substances (Cachier, 1998; Chow et al., 2001).

Concerning the optical properties of the carbonaceous aerosol it is important to note that elemental carbon is one of the most efficient absorber of solar light amongst the aerosol components, while organic carbon is a light-scatterer.

As for climate effects, black carbon has been identified as an important contributor to radiative heating of the atmosphere (Kiehl and Briegleb, 1993; Menon et al., 2002). Organic carbon, which is emitted along with BC, may act to offset some of the global warming impact of BC emissions. As an example, in case of biomass burning aerosol, OC is thought to completely compensate the warming potential of BC. However, for fossil fuel derived emissions this is not the case and a net positive forcing remains (Penner et al., 1998). Control of fossil fuel black carbon might be a cost effective way to contribute to global warming emissions reduction (Jacobson, 2002). The net effect of the radiative forcing of climate by carbonaceous aerosol is assessed by modelling studies. As input data, global change models need OC/EC (or OC/BC) ratios, which can be derived from emission inventories as well as from field measurements; both data-sets are still highly affected by significant uncertainties (both due to emission inventories and to analytical methods) having important implications in climate forcing estimates (Bond et al., 2003; Novakov et al., 2005).

Nowadays, the EC versus OC relative contributions of different emission sources of carbonaceous aerosols, their formation mechanisms, and their atmospheric transformation and transport are not completely understood. Nevertheless, it is well known that carbonaceous aerosols originate from different aerosol sources (e.g. fossil fuel combustion, biomass burning and vegetation emissions) dynamically changing in time and space and through different formation processes, which include primary combustion or secondary photochemical production (Seinfeld and Pandis, 1998). Recent studies evidenced that in wintertime biomass burning may account for about 40% of OC in urban sites like, for example, Zurich (Szidat et al., 2006) and up to 68% of OC in background aerosol collected in central Europe (Puxbaum et al., 2007). In summer, for OC biogenic sources are dominant, accounting for about 60% where SOA prevails.

An additional complication is due to the complex composition of both OC and EC: while this classification is widely acknowledged, there is an ongoing debate on the optimum procedure as the separation seems to be method-dependent. During round robin tests carried out in latest years larger discrepancies were found in EC quantification due to analytical artefacts such as the pyrolytic conversion (i.e. charring) of OC fractions into EC (Schmidt et al., 2001). This problem requires further investigations and different analytical approaches have to be compared to obtain a more robust carbon estimate.

Radiocarbon (^{14}C) was proposed approximately 50 years ago as a tracer of atmospheric carbon to distinguish between fossil and not-fossil sources (Clayton et al., 1955). Indeed, in fossil fuel ^{14}C is absent (and the ^{14}C to ^{12}C ratio can give quantitative information on the impact of different aerosol sources); however, care should be paid in the evaluation of the traffic source when the fuel is, for example, biodiesel. In this case, size-segregated particulate matter samples have been successfully used for a correct estimation (Lewis et al., 2006). In contrast, ^{14}C in living (or recently living) organisms and biological materials is present at a small (one ^{14}C atom per 10^{12} atoms of ^{13}C plus ^{12}C) but still measurable extent. Radiocarbon-based method was applied so far (Currie et al., 1986; Sheffield et al., 1994; Lewis et al., 2004; and therein cited literature) to total carbon ($\text{TC}=\text{OC}+\text{EC}$) and this approach does not provide complete or comprehensive information on the emission source and the formation processes. The isotopic composition of total carbon provides only the mixed signals from different sources or processes; as an example, it hampers the distinction between biomass burning (to be assigned as anthropogenic) from biogenic emissions. Recently, the Swiss group of Szidat and coworkers (Szidat et al., 2004a; Szidat et al., 2004b; Szidat et al., 2004c; Szidat et al., 2006) developed a new methodology based on the fractionation of the carbonaceous aerosol in elemental and organic for the evaluation of the ^{14}C content in the two components separately (it is noteworthy that, up to now, this group is the only one in the world able to make such a fractionation). To perform ^{14}C analyses on EC and OC major improvements in sample preparation are necessary. Briefly, aerosol samples are combusted to CO_2 (EC and OC combustion occurs at different temperatures) and the CO_2 thermally evolved by OC and EC combustion is trapped cryogenically and quantified. Accelerator mass spectrometry (AMS) targets are suitably prepared by graphitisation with about 10-100 micrograms of carbon samples. ^{14}C measurements are then performed at the accelerator mass spectrometry facility (Klinedinst and Currie, 2000; Lewis et al., 2004). This approach enables a more accurate apportionment of fossil fuel, biomass burning and biogenic sources.

References

- Anderson T.L., Charlson R.J., Schwartz S.E., Knutti R., Boucer O., Rodher H., Heintzenberg J. (2003). Atmospheric Science: climate forcing by aerosol - a hazy picture. *Science* 300 (5622): 1103-1104
- Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F., Nelson S.M., Woo J.-H., Klimont Z. (2003). A technology-based inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *Journal of Geophysical Research* 109: D14203
- Cachier H. (1998). In: *IUPAC series on analytical and physical chemistry of environmental systems*, vol. 5: *Atmospheric particles*. Harrison R.M and van Grieken eds., Wiley, Chichester
- Chow J.C., Watson J.G., Crow D., Lowenthal D.H., Merrifield T. (2001). Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements. *Aerosol Science and Technology* 34: 23-34
- Clayton G.D., Arnold J.R., Patty F.A. (1955). Determination of sources of particulate atmospheric carbon. *Science* 122: 751-753
- Currie L.A., Klouda G.A., Schjoldager J., Ramdahl T. (1986). The power of C-14 measurements combined with chemical characterization for tracing urban aerosol in Norway. *Radiocarbon* 28: 673-680
- Jacobson M.Z. (2002). Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *Journal of Geophysical Research* 107: D19 4410
- Kiehl J.T., Briegleb B.P. (1993). The relative roles of sulfate aerosols and greenhouse gases in climate forcing. *Science* 260: 311-314.
- Klinedinst D.B., Currie L.A. (2000). Radiocarbon blank correction: methodologies and limitations in a major urban study of carbon aerosols. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 172: 545-550
- Lewis C.W., Klouda G.A., Ellenson W.D. (2004). Radiocarbon measurement of the biogenic contribution to summertime PM-2.5 ambient aerosol in Nashville, TN. *Atmospheric Environment* 38: 6053-6061
- Lewis C.W., Volckens J., Braddock J.N., Crews W.S., Lonneman W.A., McNichol A.P. (2006). Absence of C-14 in PM2.5 emissions from gasohol combustion in small engines. *Aerosol Science and Technology* 40: 657-663
- Menon S., Hansen J., Nazarenko L., Luo Y. (2002). Climate effects of black carbon aerosols in China and India. *Science* 297: 2250-2253.
- Novakov T., Menon S., Kirchstetter T.W., Koch D., Hansen J.E. (2005). Aerosol organic carbon to black carbon ratios: analysis of published data and implications for climate forcing. *Journal of Geophysical Research* 110: D21205
- Penner, J. E., and T. Novakov (1996). Carbonaceous particles in the atmosphere: A historical perspective to the Fifth International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, *Journal of Geophysical Research*, 101(D14): 19373-19378
- Penner J.E., Chuang C.C., Grant K. (1998). Climate forcing by carbonaceous and sulfate aerosols. *Climate Dynamics* 14: 839-851.
- Puxbaum H., Caseiro A., Sánchez-Ochoa A., Kasper-Giebl A., Claeys M., Gelencsér A., Legrand M., Preunkert S., Pio C. (2007). Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. *Journal of Geophysical Research* 112, D23S05
- Ramanathan V., Crutzen P.J., Kiehl J.T., Rosenfeld D. (2001). Aerosols, climate and the hydrological cycle. *Science* 294: 2119-2124
- Seinfeld J.H., Pandis S.N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & sons
- Schmid H., Laskus L., Habraham H. J., Baltensperger U., Lavanchy V., Bizjak M., Burba P., Cachier H., Crow D., Chow J., Gnauk T., Even A., Ten Brink H. M., Giesen K. P., Hiltnerberger R., Hueglin C., Maenhaut W., Pio C., Carvalho A., Putaud J.P., Toom-Sauntry D., Puxbaum H. (2001). Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I, *Atmospheric Environment*, 35: 2111-2121
- Sheffield A.E., Gordon G.E., Currie L.A., Riederer G.E. (1994). Organic, elemental and isotopic tracers of air pollution sources in Albuquerque, NM. *Atmospheric Environment* 28: 1371-1384
- Szidat S., Jenk T.M., Gägeler H.W., Synal H.-A., Fisseha R., Baltensperger U., Kalberer M., Samburova V., Reimann S., Kasper-Giebl A., Hajdas I. (2004a). Radiocarbon (C-14)-deduced biogenic and anthropogenic contributions to organic carbon (OC) of urban aerosols from Zürich, Switzerland. *Atmospheric Environment* 38: 4035-4044
- Szidat S., Jenk T.M., Gägeler H.W., Synal H.-A., Hajdas I., Bonani G., Saurer M. (2004b). THEODORE, a two-step heating system for the EC/OC determination of radiocarbon (C-14) in the environment. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 223-224: 829-836
- Szidat S., Jenk T.M., Gägeler H.W., Synal H.-A., Fisseha R., Baltensperger U., Kalberer M., Samburova V., Wecker L., Saurer M., Schwikowski M., Hajdas I. (2004c). Source apportionment of aerosols by C-14 measurements in different carbonaceous fractions. *Radiocarbon* 46 (1): 475-484
- Szidat S., Jenk T.M., Synal H.-A., Kalberer M., Wecker L., Hajdas I., Kasper-Giebl A., Baltensperger U. (2006). Contribution of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by C-14. *Journal of Geophysical Research* 111, D07 206
- Turpin B. J., Saxena P., Andrews E. (2000). Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment* 34: 2983-3013

13 - Articolazione del Progetto e tempi di realizzazione

Testo italiano

Il progetto di ricerca proposto si articola intorno al tema centrale della caratterizzazione della componente carboniosa nell'aerosol atmosferico sviluppando tre principali attività:

1) Progettazione e realizzazione di un nuovo set up per la preparazione e grafitizzazione dei campioni di C-14 sulle frazioni separate EC ed OC con la finalità applicativa di quantificare sorgenti fossili, biogeniche e combustioni di biomassa.

Il problema della determinazione via AMS del C-14 presente negli aerosol atmosferici è, dal punto di vista sperimentale, legato alle piccole quantità di materiale tipiche dei campioni ottenibili con le usuali tecniche di campionamento. Infatti lo sviluppo della AMS in questo settore appare particolarmente promettente, soprattutto se ne sarà possibile l'applicazione a tipologie di campioni normalmente raccolti in studi sugli aerosol atmosferici (ad esempio su filtri giornalieri raccolti con campionatori sequenziali a basso volume). Per capire se è possibile analizzare campioni di minore massa (requisito di fatto necessario per analizzare campioni raccolti in reali campagne di studio e su frazioni separate EC ed OC), ci si propone di quantificare le quantità minime di grafite analizzabili con il sistema AMS del LABEC, effettuando delle misure su diversi quantitativi di materiale standard (i campioni analizzati al LABEC vengono di norma preparati in modo da fornire circa 600 µg di grafite, mentre nel nostro caso può essere necessario spingersi fino a valori anche 10 volte inferiori. Anche in altri laboratori le quantità di grafite analizzabili sono simili). Questo sviluppo metodologico ha forti potenzialità applicative poiché la misura del rapporto 14C/12C offre una possibilità unica per apporzonare le sorgenti dell'aerosol carbonioso senza ambiguità. Infatti, il metodo isotopico permette una distinzione tra il carbonio fossile (privo di C-14) e contemporaneo (C-14 in quantità piccole, 1 parte su 10E12, ma misurabili) presente in atmosfera. Sfortunatamente, le emissioni dovute a combustione di biomasse (antropogenica, origine sia primaria che secondaria) non possono essere separate dalle emissioni biogeniche prevalentemente secondarie, poiché entrambe le sorgenti contribuiscono alla frazione di carbonio contemporaneo. Tuttavia, dall'analisi del rapporto 14C/12C nella sola frazione EC dell'aerosol carbonioso si può ottenere un'indicazione robusta sull'origine dell'aerosol carbonioso, poiché l'EC è emesso esclusivamente come aerosol primario nella combustione di combustibili fossili e di biomasse.

Punto saliente di questa attività è quindi la progettazione e costruzione di una linea di preparazione del campione con la realizzazione ex novo di un sistema di combustione del carbonio presente nei campioni di aerosol atmosferico. Il cuore della nuova linea di preparazione campioni che deve operare la separazione tra le frazioni EC ed OC, sarà una cella opportunamente dimensionata in relazione alla tipologia di campioni di aerosol da trattare (campionamenti ad alto o basso volume). Questa cella dovrà essere predisposta per poter effettuare riscaldamenti del campione in condizioni controllate, programmabili e riproducibili. Particolare cura sarà dedicata all'ottimizzazione delle rampe di temperatura per minimizzare artefatti analitici quali la pirolisi del carbonio organico (fenomeno noto come "charring") che portano ad errori nella quantificazione delle due frazioni. Allo stesso fine, è previsto un pre-trattamento del campione che separi la componente solubile del carbonio organico (WSOC, "water soluble organic carbon", frazione ritenuta la principale responsabile della formazione del charring) da quella insolubile (WINSOC, water insoluble organic carbon). Con la finalità di isolare la CO2 prodotta dalla combustione delle frazioni EC ed OC separatamente, si studieranno opportune trappole per altri gas prodotti durante la combustione, tra i quali vapor d'acqua, ossidi di azoto e di zolfo. I campioni di CO2 così ottenuti verranno avviati alla fase di grafitizzazione che porta alla creazione del campione solido da inserire nella sorgente dell'acceleratore. Verrà quindi realizzato anche un nuovo sistema di grafitizzazione specifico per gli aerosol perché le minori quantità di materiale disponibile rendono necessario un dimensionamento opportuno della linea in modo da ridurre al minimo le perdite. Un aspetto critico è la realizzazione di un'efficiente sistema di raccolta e riduzione a pastiglie da inserire nella sorgente dell'acceleratore della grafite prodotta. Le piccole quantità di materiale possono infatti creare difficoltà nella produzione di pastiglie sufficientemente coese per la sorgente dell'acceleratore e la progettazione di nuovi supporti per la sorgente potrebbe rendersi necessaria. Data la complessità e il carattere innovativo della quantificazione del contributo dovuto a combustione di biomasse mediante l'uso del radiocarbonio, si utilizzerà la metodologia basata sull'analisi del levoglucosano (metodica totalmente alternativa ed indipendente) per un confronto metodologico. Una volta verificata la congruenza dei risultati ottenuti con i due metodi si potrà procedere ad una più robusta stima del contributo delle sorgenti biogeniche (stimate per differenza) all'aerosol atmosferico; le informazioni relative alle sorgenti biogeniche sono ancora molto scarse a livello nazionale e internazionale.

Dopo aver messo a punto le tecniche sopra descritte verranno effettuate alcune campagne "pilota" per effettuare una stima preliminare del contributo delle sorgenti fossili, da combustione di biomasse e biogeniche in aree di interesse per i tre gruppi.

2) Implementazione e ottimizzazione di un sistema ottico per la stima della concentrazione atmosferica di black carbon mediante analisi di depositi di aerosol su supporti di diversa tipologia.

I tre gruppi proponenti negli anni passati (anche nell'ambito di precedenti progetti di rilevanza nazionale, PRIN2001 e PRIN2003) hanno sviluppato metodologie sperimentali per il campionamento e la caratterizzazione elementare dell'aerosol con risoluzione oraria (campionamenti con streaker sampler e analisi elementari con tecniche di ion beam analysis). Questa peculiarità della collaborazione è stata ampiamente apprezzata nel contesto specifico degli studi sull'aerosol a livello internazionale, anche in relazione al fatto che pochissimi gruppi al mondo operano su campioni di aerosol raccolti su filtro con tale risoluzione temporale. Tuttavia, la sola caratterizzazione elementare fornisce un quadro non esaustivo della complessa natura degli aerosol e delle numerose sorgenti di emissione ed è quindi opportuno proseguire nell'implementazione di tecniche atte ad ampliare tale caratterizzazione. Come primo passo ci si propone quindi di mettere a punto una metodologia di misura basata sull'assorbimento e diffusione della radiazione luminosa per la determinazione della componente EC/BC del carbonio contenuto nel particolato raccolto su filtri in Teflon, Quarzo e Nuclepore e su supporti adatti a campionatori sequenziali, continui ed a impattori multistadio. Questo nuovo strumento dovrà eventualmente consentire la misura simultanea della radiazione assorbita e diffusa e la manipolazione automatica di serie di campioni (filtri e/o supporti per impattori) di diversa natura. Esperienze pregresse hanno dimostrato come sia determinante la valutazione degli effetti sistematici dipendenti da lunghezza d'onda e stabilità della sorgente luminosa, dalla composizione dei filtri "bianchi" di supporto, dall'omogeneità del deposito (che può variare sensibilmente con la tecnica di raccolta del particolato). Gli strumenti già in dotazione alle varie unità consentiranno di calibrare e validare il nuovo strumento con una serie di misure congiunte sia su standard di laboratorio sia su campioni reali provenienti da siti diversi. In un secondo tempo si svilupperanno metodi di analisi dati che consentano di correlare le concentrazioni di carbonio con le serie temporali di particolato, di numero di particelle in diverse classi dimensionali e di concentrazioni elementari dedotte con analisi IBA e/o XRF. A tal fine saranno essenziali alcune campagne di misura organizzate ad hoc in siti urbani e rurali con l'uso simultaneo di diversi strumenti.

3) Sviluppo e messa a punto di un punto di misura PESA/RBS presso l'acceleratore del LABEC-INFN.

La tecnica PESA può fornire le concentrazioni del Carbonio totale depositato sui filtri in Teflon routinariamente adottati per la determinazione del PM10 su base giornaliera nelle reti di controllo di qualità dell'aria nei centri urbani. Gli stessi filtri possono essere analizzati con altre tecniche di Ion Beam Analysis (PIXE e PIGE in particolare) per la determinazione degli elementi "pesanti" consentendo quindi di raggiungere due importanti obiettivi: la "chiusura della massa" (cioè la ricostruzione della concentrazione del particolato come somma dei suoi costituenti elementari) e la determinazione dei traccianti di tutte le maggiori sorgenti di particolato atmosferico (da questo punto di vista il ruolo del carbonio è determinante). La caratterizzazione del particolato atmosferico e l'apportamento delle sue sorgenti richiede l'analisi di serie di dati lunghe (e quindi di numero di campioni elevato) e le potenzialità delle tecniche di Ion Beam Analysis devono essere coniugate con sviluppi tecnologici che rendano le misure automatiche, veloci e, naturalmente, completamente affidabili. Lo sviluppo della PESA, in particolare per la determinazione del carbonio, deve quindi soddisfare queste esigenze ed integrarsi con le altre tecniche IBA utilizzabili in questo campo.

In questo progetto viene proposta la costruzione di una camera di misura in vuoto che permetta di alloggiare simultaneamente i rivelatori per misure PIXE/PIGE/PESA e che consenta l'analisi in automatico senza rottura del vuoto di serie di campioni (almeno 10), velocizzando in questo modo la produzione dei dati. La camera dovrà consentire il posizionamento dei rivelatori delle particelle del fascio diffuse a diversi angoli in modo da ottimizzare la sensibilità di misura per elementi diversi. Le dimensioni del fascio di particelle per le misure PESA devono necessariamente essere molto ridotte (circa 1 mm²) per consentire una buona definizione dell'angolo di diffusione e quindi la necessaria risoluzione elementare. D'altra parte l'analisi non può essere limitata ad un solo punto del campione (i filtri normalmente utilizzati per la raccolta del particolato su base giornaliera hanno diametro di 47 mm) e quindi il nuovo set-up dovrà prevedere la possibilità di spostare il campione sotto fascio per mediare sulle eventuali disomogeneità del deposito.

Studi sistematici per individuare le migliori condizioni di lavoro (energia, intensità e dimensioni del fascio, posizionamento angolare dei rivelatori PESA, tempi di misura in funzione dei limiti di rilevabilità) saranno portati avanti per definire un protocollo di misura per analisi su quantità rilevanti di campioni. Nel caso del carbonio i risultati PESA saranno confrontati direttamente con quelli forniti da analisi ottiche e termo-ottiche su campioni raccolti nell'ambito di campagne organizzate ad hoc in siti urbani e rurali con l'impiego della strumentazione disponibile presso le tre UR partecipanti. Le misure PESA che permettono di determinare, oltre al carbonio totale, anche H, N e O presenti nel campione, ed il loro confronto con i metodi in grado di separare le frazioni OC e EC/BC consentiranno tra l'altro di verificare, su diverse tipologie di campioni, metodologie approssimate per la chiusura della massa; tali metodologie sono adottate ampiamente in letteratura e prevedono l'uso di coefficienti correttivi per determinare, a partire dall'OC, la componente organica totale.

I tempi di realizzazione del progetto vengono di seguito indicati separando le attività nei due anni.

I° ANNO

- Acquisto della strumentazione e del materiale necessari
 - Prove all'acceleratore del LABEC per verificare le quantità minime di carbonio utilizzabili per una corretta valutazione del contenuto di C-14 in campioni di aerosol
 - Progettazione, test e realizzazione della linea di preparazione campioni prototipale per la determinazione del radiocarbonio nelle frazioni EC ed OC dell'aerosol atmosferico
 - Messa a punto del processo di grafitizzazione di campioni di aerosol per le misure AMS
 - Misure preliminari di assorbimento e diffusione a diversa lunghezza d'onda utilizzando campioni di particolato depositato su diversi tipi di supporto.
- Determinazione delle incertezze sistematiche e casuali. Progetto del sistema finale
- Interconfronto e validazione metodi ottici per l'analisi del black carbon
 - Progetto della camera da vuoto multi-tecnica (PESA/PIXE/PIGE)
 - Prove preliminari PESA all'acceleratore del LABEC con fasci di protoni ad energie superiori a 3 MeV per determinare le condizioni di misura ottimali
 - Brevi campagne di misura per produrre campioni da utilizzare nei test sopra descritti

II° ANNO

- Realizzazione della linea definitiva per la preparazione campioni per le analisi di C-14, installazione presso LABEC-INFN.
- Costruzione del misuratore ottico. Calibrazione e validazione della metodologia.
- Costruzione della camera da vuoto multi-tecnica (PESA/PIXE/PIGE) ed installazione presso il LABEC
- Misure su alcuni campioni con la tecnica PESA e confronto con le analisi ottiche e termo-ottiche. Verifiche metodologiche sui criteri di chiusura della massa.
- Organizzazione di brevi campagne di misura con l'utilizzo simultaneo di misuratori di EC/BC ed OC e con analisi dei campioni con il nuovo misuratore ottico.
- Messa a punto dell'analisi dati per correlare gli andamenti di EC/BC ed OC con quelle di altri traccianti per l'apportamento del PM e della distribuzione di numero di particelle in diverse classi dimensionali.
- Campionamenti, misure di laboratorio per la caratterizzazione di tutte le componenti carboniose e analisi dei dati ottenuti per identificazione e quantificazione preliminare delle sorgenti fossili, da combustione di biomasse e biogeniche

Testo inglese

The research project here proposed will be developed around the central theme concerning the carbonaceous component in atmospheric aerosols through three main activities:

1) Design and realisation of an innovative set up to prepare and grafitise C-14 samples (separated into the two components EC and OC) with the aim to quantify fossil, biogenic and biomass burning sources.

The experimental problem concerning the radiocarbon quantification in atmospheric aerosols by means of AMS is mainly due to the very low carbon quantities in real aerosol samples generally collected during routine monitoring campaigns. Indeed, the AMS development for atmospheric studies will be particularly interesting and promising if it would be possible to determine C-14 in aerosol samples obtained during standard 24-hours monitoring campaigns using low volume samplers. In order to understand whether it is possible to analyse samples with lower mass quantities (it is necessary to analyse samples collected during field aerosol sampling campaigns and with EC/OC separation), the evaluation of the minima quantities of graphite that can be detected by the LABEC AMS system will be carried out. Therefore, AMS measurements on different amounts of standard materials will be performed (samples commonly used at LABEC for radiocarbon dating have a weight of about 600 micrograms, while aerosol samples can be up to ten times lighter). In other laboratories similar graphite samples have been already quantified). This methodological development has a strong potential for applications because the C-12 to C-14 ratio offers a unique possibility for unambiguous source apportionment of carbonaceous aerosol particles. This isotopic method enables a direct distinction of contemporary and fossil carbon in ambient aerosol; in fact, in

fossil fuel C-14 is absent while in living (or recently living) organism and biological materials C-14 is present at a small (one C-14 atom per 10E12 atoms of C-13 plus C-12) but still measurable extent. Unfortunately, biomass burning emissions (which should be assigned as anthropogenic, with both primary and secondary origin) cannot be separated from biogenic emissions using the simple tracer method, as both sources contribute to the contemporary carbon fraction. Analysing the 14C/12C ratio in the EC fraction a robust indication on the fossil versus biogenic origin is obtained as EC is emitted as primary particles either from fossil fuel combustion or from biomass burning.

One of the main topics of this activity is thus the design, construction and set up of the sample preparation line with a new combustion system for carbon in aerosol samples. In short, the main part of the sample preparation line, which has to separate the EC and OC carbonaceous fractions, will be a specially designed combustion chamber whose dimensions depend on the aerosol samples (low or high-volume samples). This combustion chamber shall be developed with a controlled, programmable, and reproducible heating system. A special care will be devoted to the temperature steps optimisation with the aim of reducing analytical artefacts like organic carbon pyrolysis (i.e. charring), which causes errors in the EC and OC quantification. For the same reason, a sample pre-treatment will be performed to separate water soluble organic carbon (WSOC) - the organic fraction mainly responsible for charring - and water insoluble organic fraction (WINSOC). With the aim of isolating CO2 evolved during the EC and OC combustion, traps for gases like water vapour, nitrogen and sulphur oxides will be necessary.

The CO2 samples obtained will be then graphitised, i.e. a solid sample to be inserted in the accelerator source will be generated. The implementation of a new apparatus, specific for aerosol samples, is needed. In fact, the low material quantities available in aerosol samples in respect to the ones used for archaeological samples make necessary an appropriate sizing of the line to minimise any loss of material. A critical point to be faced is the implementation of an effective system to collect the graphite and produce the pellets for the AMS source. The low material quantities can increase difficulties in producing cohesive pellets and the design of new pellet holders could be necessary.

Owing to the innovative character and to the complexity of the biomass burning quantification using radiocarbon, the levoglucosan-based methodology (which is totally different and independent) will be used to carry out a methodological comparison. After having verified the agreement between the two approaches, a more robust estimate of the biogenic sources contribution (estimated by difference) can be performed on aerosol samples. This result will be of great interest for the national and international aerosol scientific community, due to the lack of knowledge about this topic.

Using the experimental techniques developed and optimised in this research project, some pilot measurement campaigns will be carried out in different sites to obtain a preliminary estimate of the fossil, biogenic and biomass burning contributions.

2) Development and optimisation of an optical system to evaluate the black carbon atmospheric concentration analysing aerosol samples collected on different filter supports.

In latest years the three RUs involved in this research project (developed also in the frame of previous PRIN2001 and PRIN2003 projects) experimental methodologies for the sampling and the elemental characterisation with high-time resolution (use of streaker samplers and elements detection by ion beam analysis). This peculiarity of the collaboration has been widely acknowledged and appreciated in the frame of environmental studies on aerosols at an international level, because very few groups in the world are able to study aerosol samples collected on a filter with such a high temporal resolution. However, the elemental characterisation gives a not comprehensive picture of the aerosol complex nature and of the large number of emission sources; thus, it is worth carrying on the development of analytical techniques able to give a wider picture.

As first step an experimental methodology based on absorption and scattering of a light source to determine the EC/BC component of carbon in particulate matter deposited on Quartz, Teflon, and Nuclepore filters and on substrates for continuous samplers and multi-stage cascade impactors will be developed. This new instrument should contemporary detect the adsorbed and diffused radiation and it should automatically analyse series of filters and/or membranes of various type. Previous experiences show that it will be important to study the systematic uncertainties due to wavelength and stability of the light source, to the composition of the different materials used to collect the particulate matter and to the homogeneity of the deposition (which can vary significantly with the device chosen to sample the particulate matter). Instrumentations already available at the three RUs will allow the calibration and validation of the new methodology through inter-comparison exercises with laboratory standards as well as with real-world samples collected in different locations.

As a second step, data reduction strategies to correlate the carbon (EC/BC and/or OC) concentration with time series of particulate matter concentration, size-segregated number of particles and elemental concentrations provided by PIXE and/or XRF analyses will be also developed. With this aim, some ad-hoc atmospheric aerosol sampling campaigns in urban and rural sites using simultaneously several instruments will be organised.

3) Development and set up of the PESA/RBS (Particle Elastic Scattering Analysis/Rutherford Backscattering Analysis) technique for the analysis of aerosol samples at the LABEC-INFN accelerator facility.

Using the PESA technique it is possible to determine the TC content in aerosol samples collected on Teflon filters, which are routinely used for PM10 daily collection by the urban air quality networks. The same filters are ideal to be analysed by other Ion Beam Analysis techniques (PIXE and PIGE) to determine the concentration of heavier elements, thus obtaining two main results: the mass closure (that is the reconstruction of the particulate matter concentration as the sum of its elemental constituents) and the detection of the main aerosol sources tracers (for which carbon is a keypoint). However, to characterise particulate matter as well as to apportion its sources it is mandatory to analyse long temporal series (i.e. a high number of samples) and the potentialities of IBA analyses should be linked to technological improvements which can make the measurements automatic, fast and, of course, fully reliable. The PESA determination of carbon must fulfil these requirements and must be integrated with the other IBA techniques.

In this project a new PESA/RBS vacuum chamber will be designed and built; it will host all the detectors for PIXE, PIGE and PESA and a series of samples (at least 10) will be automatically analysed without breaking the vacuum (reducing significantly the total analysis time). The set-up will be flexible in the position of the particle detectors for PESA to optimise the sensitivity to different elements. The size of the beam suitable for PESA is relatively small (about 1 mm²) since the elemental resolution directly depends on the uncertainty on the scattering angle. On the contrary, the measurement cannot be limited to such a small portion of the sample (filters used for the daily particulate matter sampling have a diameter of 47 mm) therefore the new set-up will also give the possibility to scan the samples surface to average possible not-homogeneous depositions.

Systematic tests to find the best working conditions (energy, intensity and size of the beam, angular position of the PESA detectors, measuring times as a function of MDLs) will be carried out to define an analysis protocol suitable for a large number of samples. In the case of carbon, PESA results will be compared with those provided by optical and thermo-optical instruments using samples collected in "ad hoc" campaigns with all the instrumentation available in the three RUs. PESA measurements of H, C, N and O, compared with OC and EC analyses, will also allow to test, on different kind of samples, some approximate mass closure methodologies described in literature, which introduce corrective factors to determine the total organic component from the OC measured concentration.

The project time-table will be as follows:

FIRST YEAR

- Instrumentation and material purchase
- Tests at the LABEC accelerator facility to verify the minima carbon quantities necessary for a correct evaluation of C-14 in aerosol samples
- Design, test and realisation of the prototype for the sample preparation line devoted to C-14 determination in atmospheric aerosol EC and OC fractions
- Set up of the CO2 graphitisation procedure for aerosol samples to be analysed by AMS
- Preliminary measurements of absorption and scattering with light sources of different wavelength using PM samples collected on various materials. Quantification of systematic and statistical uncertainties. Final design of the optical system
- Intercomparison and validation of optical techniques to determine black carbon in atmospheric aerosols
- Design of the new multi-technique (PESA/PIXE/PIGE) scattering chamber
- Preliminary PESA tests at the LABEC accelerator with proton beams with energies higher than 3 MeV to find the best experimental conditions for PESA measurements
- Short sampling campaigns to produce samples for the tests above described

SECOND YEAR

- Realisation of the final sample preparation line for C-14 determination at the LABEC-INFN
- Construction of the optical system. Calibration and validation of the method.
- Manufacturing of the new PESA/PIX/PIGE set-up and installation at LABEC.
- PESA analyses on some samples and comparison with optical and thermo-optical methods. Test on mass closure criteria.
- Short sampling campaigns with the simultaneous use of the thermo-optical EC/BC and OC monitor, analysis of the samples with the new optical system
- Development of the data reduction approach to correlate the EC/BC and OC time trends with those of other tracers aimed to the apportionment of particulate matter and of the size segregated number of particle distribution.
- Samplings, measurements for the determination of the carbonaceous components in aerosol samples and data analysis aiming at a preliminary assessment of the

biomass, biogenic and fossil sources contribution.

14 - Ruolo di ciascuna unità operativa in funzione degli obiettivi previsti e relative modalità di integrazione e collaborazione

Testo italiano

Il progetto richiede una stretta collaborazione fra i partecipanti per sviluppare e ottimizzare tecniche innovative per la quantificazione del carbonio in campioni di aerosol atmosferico.

I tre gruppi che concorrono alla realizzazione di questo progetto lavorano insieme su ricerche relative all'aerosol atmosferico già da diversi anni, come testimoniato dalle numerose pubblicazioni in comune (si veda a questo proposito la sezione "pubblicazioni" dei vari modelli B) e dalla partecipazione congiunta a precedenti Progetti di Rilevante Interesse Nazionale (PRIN2001 e 2003) con il raggiungimento degli obiettivi previsti.

Nell'ambito del progetto qui proposto le tre UR intendono coordinare ulteriormente i propri sforzi e mettere reciprocamente a disposizione le proprie specifiche competenze. Nello specifico, facendo riferimento agli obiettivi finali che il progetto si propone di raggiungere:

- l'unità di ricerca di Milano, per la propria competenza nel campo della caratterizzazione degli aerosol e delle sorgenti di emissione, si farà carico della progettazione e della realizzazione del prototipo della linea di preparazione campioni per analisi di C-14 in campioni di EC ed OC. Questa fase richiederà una collaborazione diretta con l'UR di Firenze che, nel frattempo, procederà con i test sulle quantità minime di grafite analizzabili con il sistema AMS del LABEC e si occuperà della realizzazione del nuovo sistema di grafitizzazione specifico per gli aerosol presso lo stesso laboratorio. La linea di preparazione definitiva verrà riprodotta dalle due unità presso il LABEC.

- L'unità di ricerca di Genova, in strettissima collaborazione con quella di Firenze, progetterà la nuova camera di misura PESA/RBS e sarà direttamente responsabile della sua costruzione e montaggio. Studi sistematici per individuare le migliori condizioni di lavoro (energia, intensità e dimensioni del fascio, posizionamento angolare dei rivelatori PESA, tempi di misura in funzione dei limiti di rilevabilità) saranno portati avanti congiuntamente dalle due unità di ricerca per definire un protocollo di misura per analisi su quantità rilevanti di campioni. Nel caso del carbonio i risultati PESA saranno confrontati con quelli forniti da analisi termo-ottiche ed ottiche su campioni raccolti dalle tre unità (GE, FI e MI) nell'ambito di campagne organizzate ad hoc in siti urbani e rurali con l'impiego della strumentazione disponibile presso i gruppi partecipanti.

- L'UR di Genova implementerà e ottimizzerà metodi ottici basati sulla misura dell'estinzione di radiazione luminosa attraverso il deposito di particolato, al fine di ottenere informazioni sulle proprietà ottiche e sul black carbon nei campioni di aerosol. L'UR di Milano collaborerà con quella di Genova preparando gli standard necessari per la calibrazione della tecnica ottica, effettuando un interconfronto e una validazione delle misure di black carbon effettuate dall'aethalometro in dotazione all'UR di Genova, confrontando le concentrazioni ottenute con quelle determinate mediante tecniche ad evoluzione termica su frazioni del filtro utilizzato dall'aethalometro stesso o su filtri opportunamente campionati in parallelo.

Testo inglese

This project requires a close collaboration of the three RUs to develop and optimise innovative experimental techniques to quantify carbon in atmospheric aerosol samples.

The three research groups involved in this project have been working together on atmospheric aerosol studies since many years, as proved by the large number of common scientific publications (see the "publication" sections in the three models B) and by the joint and fruitful attendance to previous PRIN (2001 and 2003) projects.

In the frame of the proposed project, the three RUs intend to further coordinate their efforts and share their specific competencies. Specifically, referring to the aims described in this project:

- the RU of Milan, owing to its competencies in methodologies for aerosol properties and aerosol sources characterisation, will design and realise the sample line prototype for C-14 determination in the two carbonaceous fractions EC and OC. This work will be done in close collaboration with the RU of Florence, which in parallel will carry out tests for the evaluation of the minima quantities of graphite that can be detected by the LABEC AMS system. In addition, the RU of Florence will implement a new graphitisation apparatus, specific for aerosol samples. The final sample preparation line will be set up at the LABEC-INFN jointly by the two RUs.

- The RU of Genoa, in close collaboration with the RU of Florence, will design and realise the new PESA/RBS chamber and will be responsible for the in-vacuum chamber set up at the LABEC. Systematic tests to find out the best working conditions (energy, intensity and size of the beam, angular position of the PESA detectors, measuring times as a function of MDLs) will be carried out by the two RUs together to define an analysis protocol suitable for a large number of samples. In the case of carbon, PESA results will be compared with those provided by optical and thermo-optical instruments using samples collected in "ad hoc" campaigns with all the instrumentation available in the three RUs (GE, FL and MI).

- The RU of Genoa will implement and optimise optical techniques based on light extinction through the aerosol deposits with the aim of obtaining information on the aerosol optical properties and on the atmospheric black carbon concentration. The RU of Milan will collaborate with the RU of Genoa preparing standards for the calibration of the optical system and performing an intercomparison and a validation of the aethalometer results (the instrument is already available at the RU of Genoa). The latter part will be carry out comparing the black carbon concentrations obtained by the aethalometer with those measured by thermal techniques on filter portions taken from the aethalometer or on suitably sampled filters.

15 - Risultati attesi dalla ricerca, il loro interesse per l'avanzamento della conoscenza e le eventuali potenzialità applicative

Testo italiano

Uno dei principali risultati che il progetto mira a raggiungere è la completa caratterizzazione della componente inorganica, organica ed isotopica del carbonio nell'aerosol atmosferico. Di conseguenza, tra i risultati attesi si annoverano anche la serie di implementazioni delle metodologie sperimentali necessarie per tale caratterizzazione: la realizzazione della linea di preparazione dei campioni per analisi di C-14 non standard e totalmente innovativa (si rammenti al proposito che un solo gruppo al mondo ad oggi effettua analisi di C-14 sulle frazioni EC ed OC), la costruzione di una nuova camera di irraggiamento per analisi PESA/RBS e, infine, l'ottimizzazione e la validazione delle varie metodiche utilizzate per l'analisi del carbonio.

La rilevanza dello studio dettagliato della componente carboniosa è già stata descritta nella sezione "stato dell'arte"; tuttavia, preme qui sottolineare il ruolo centrale giocato dagli aerosol carboniosi sia nella valutazione del forcing radiativo e nei modelli climatici globali sia nell'identificazione e quantificazione di sorgenti antropiche e naturali.

Lo studio dell'aerosol carbonioso frazionato nelle sue componenti inorganiche, organiche e isotopiche contribuirebbe inoltre all'avanzamento delle conoscenze relative alla componente secondaria degli aerosol (SOA, secondary organic aerosol) e al ruolo delle sorgenti biogeniche, la cui stima è ancora oggetto di discussione all'interno della comunità scientifica.

Il progetto ha forti potenzialità applicative, infatti non è da trascurare l'interesse di enti territoriali (per es. ARPA, Regioni, Province) che devono avviare opportune strategie di abbattimento per migliorare la qualità dell'aria. Si tenga presente che recentemente studi di letteratura hanno messo in rilievo il contributo non trascurabile della combustione di biomasse alle concentrazioni di carbonio organico e alla massa totale di particolato. Ad esempio, studi recenti hanno messo in evidenza che durante il periodo invernale la combustione delle biomasse può rendere conto di circa il 40% dell'OC in siti urbani come Zurigo e fino al 68% in siti di fondo dell'Europa centrale. In estate, per l'OC sono dominanti le sorgenti biogeniche che ne spiegano fino al 60% nei siti dove prevale il particolato organico secondario. Sebbene questi dati siano ancora affetti da forti incertezze, per l'oggettiva difficoltà nella quantificazione dell'aerosol carbonioso, risultano essere rilevanti per la realizzazione di nuove strategie di abbattimento della componente carboniosa sia per i suoi effetti sul clima sia per il miglioramento della qualità dell'aria.

Si può quindi prevedere che questo progetto contribuisca alla creazione di un "pacchetto integrato" di tecniche di preparazione dei campioni e di metodologie analitiche che possano essere utilizzate fruttuosamente ogni volta che si ponga il problema dello studio delle componenti carboniose in aree urbane, rurali o remote.

Testo inglese

One of the main results expected from the research is the complete characterisation of the inorganic, organic and isotopic components of atmospheric carbon in aerosol samples. Amongst the results there is also the implementation of experimental methodologies needed to reach a comprehensive characterisation, in detail:

- the realisation of a sample preparation line for radiocarbon determination in the EC and OC carbonaceous fractions of aerosol samples. It will be innovative in respect to the only one existing worldwide because of the different technical solutions chosen;
- the construction of a new irradiation chamber for PESA/RBS analysis;
- the optimisation and validation of different techniques for the carbon analysis in aerosol samples.

The concern for a detailed study of the carbonaceous component in aerosol samples has been already described in the "state of the art" section; however, it is noteworthy the main role of carbonaceous aerosols in radiative forcing evaluations and in global change models as well as in the studies aiming at the identification and quantification of natural and anthropogenic sources.

The research on the carbonaceous aerosol separated in its inorganic, organic and isotopic components will contribute to the progress in the knowledge of the secondary aerosol component (SOA, secondary organic aerosol) and of the contribution due to biogenic sources, whose estimate is still under discussion in the scientific aerosol community.

The proposed project has a strong potential for applications; indeed, it is worth considering the interest of local authorities (i.e. environmental agencies, Regions or Provinces), which have to promote suitable abatement strategies to improve air quality. Recent literature studies have highlighted the relevance of the biomass burning contribution to organic carbon concentrations and to particulate matter mass. As an example, researches carried out during wintertime in latest years have singled out contributions to OC up to 40% and to 68 % in Zurich and in background sites in central Europe, respectively. During summertime, biogenic sources dominate OC concentrations, contributing up to 60% where secondary organic aerosol prevails. Although still affected by large uncertainties, due to analytical difficulties in carbonaceous aerosol quantification, these recent results are of great interest for the planning of new approaches to reduce carbonaceous aerosol, which play a major role both in climate effects and in air quality.

This project will contribute to the development of an "integrated package" of sampling techniques and analytical methodologies to be applied every time the problem of atmospheric carbon in urban, rural or remote areas has to be faced.

16 - Elementi e criteri proposti per la verifica dei risultati raggiunti

Testo italiano

L'andamento e i risultati della ricerca saranno resi pubblici, come già parzialmente accade, anche attraverso i siti web dei tre gruppi partecipanti:

-UR di Firenze: <http://labec.fi.infn.it/>

-UR di Genova: <http://www.ge.infn.it/iba/index.html>

-UR di Milano: <http://www.brera.unimi.it/istituto/atmosfera/>

La verifica dei risultati raggiunti potrà inoltre essere condotta valutando le pubblicazioni scientifiche che verranno effettuate dalle UR sui risultati del progetto.

Testo inglese

The development and the results of this research project will be spread and made available, as already partially done, through the web sites of the three research units:

-RU of Florence: <http://labec.fi.infn.it/>

-RU of Genoa: <http://www.ge.infn.it/iba/index.html>

-RU of Milan: <http://www.brera.unimi.it/istituto/atmosfera/>

The control of the research results will be also possible evaluating the scientific publications related to the project.

17 - Mesi persona complessivi dedicati al Progetto di Ricerca

		Numero	Impegno 1° anno	Impegno 2° anno	Totale mesi persona
Componenti della sede dell'Unità di Ricerca		5	44	44	88
Componenti di altre Università /Enti vigilati		2	12	12	24
Titolari di assegni di ricerca		0			
Titolari di borse	Dottorato	2	20	20	40
	Post-dottorato	0			
	Scuola di Specializzazione	0			
Personale a contratto	Assegnisti	2	13	17	30
	Borsisti	2	10	16	26
	Altre tipologie	0			
Dottorati a carico del PRIN da destinare a questo specifico progetto		0	0	0	0
Altro personale		7	52	52	104
TOTALE		20	151	161	312

18 - Costo complessivo del Progetto articolato per voci

Voce di spesa	Unità I	Unità II	Unità III	TOTALE
Materiale inventariabile	35.000	50.000	36.000	121.000
Grandi Attrezzature	0	0	0	0
Materiale di consumo e funzionamento	18.000	15.000	25.000	58.000
Spese per calcolo ed elaborazione dati	0	0	0	0
Personale a contratto	30.000	30.000	28.000	88.000
Dottorati a carico del PRIN da destinare a questo specifico progetto	0	0	0	0
Servizi esterni	0	0	0	0
Missioni	10.000	9.400	8.000	27.400
Pubblicazioni	3.000	0	1.000	4.000
Partecipazione / Organizzazione convegni	3.000	1.600	2.000	6.600
Altro	0	0	0	0
TOTALE	99.000	106.000	100.000	305.000

19 - Prospetto finanziario suddiviso per Unità di Ricerca

	Unità I	Unità II	Unità III	TOTALE
a.1) finanziamenti diretti, disponibili da parte di Università/Enti vigilati di appartenenza dei ricercatori dell'unità operativa	8.000	0	5.500	13.500
a.2) finanziamenti diretti acquisibili con certezza da parte di Università/Enti vigilati di appartenenza dei ricercatori dell'unità operativa	21.700	32.000	16.500	70.200
b.1) finanziamenti diretti disponibili messi a disposizione da parte di soggetti esterni	0	0	0	0
b.2) finanziamenti diretti acquisibili con certezza, messi a disposizione da parte di soggetti esterni	0	0	8.000	8.000
c) cofinanziamento richiesto al MUR	69.300	74.000	70.000	213.300
TOTALE	99.000	106.000	100.000	305.000

(per la copia da depositare presso l'Ateneo e per l'assenso alla diffusione via Internet delle informazioni riguardanti i programmi finanziati e la loro elaborazione necessaria alle valutazioni; D. Lgs, 196 del 30.6.2003 sulla "Tutela dei dati personali")

Firma _____

Data 30/10/2007 ore 16:24