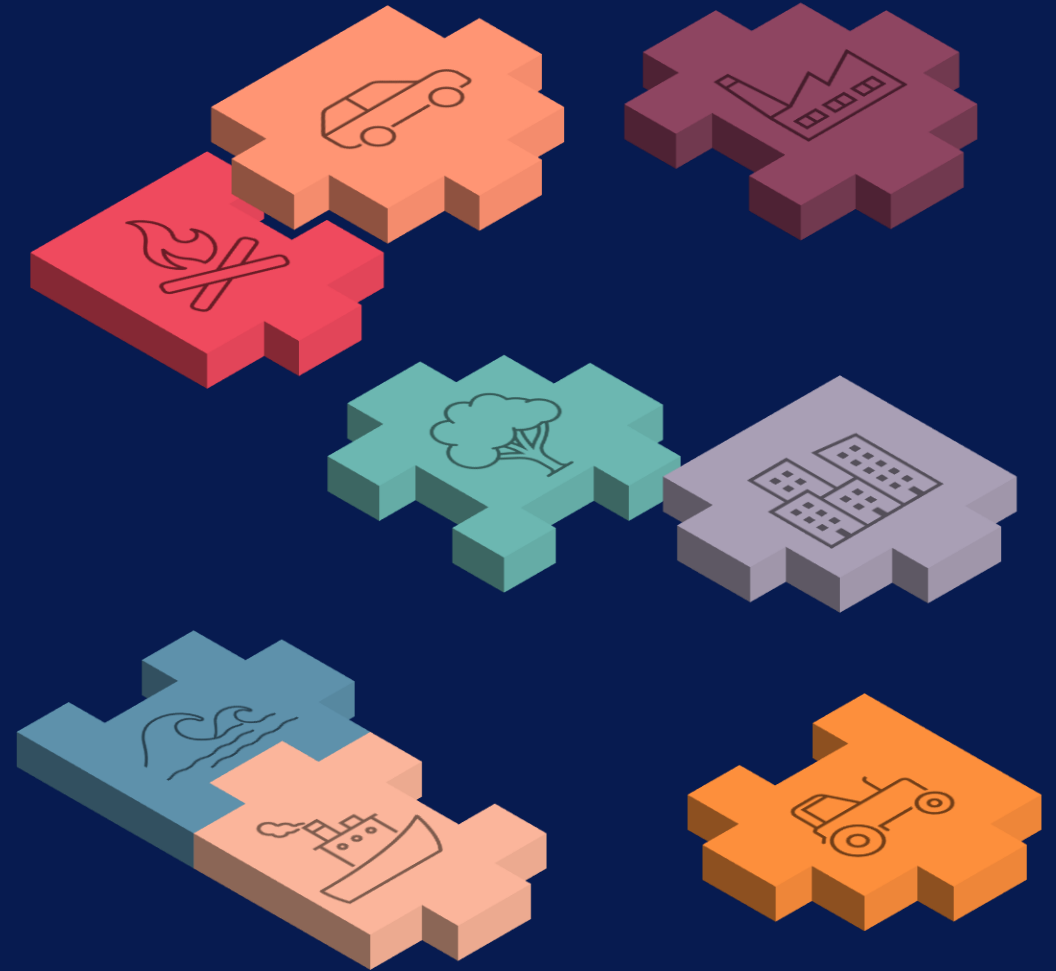




XI CONVEGNO SUL PARTICOLATO ATMOSFERICO  
Torino  
28-31 maggio 2024

# Exploiting advanced atmospheric aerosol characterisation to develop cutting-edge approaches for source apportionment



**Federica Crova**

Tesi di Dottorato di Ricerca in Fisica, Astrofisica e Fisica Applicata



# SOURCE APPORTIONMENT:

Identificazione delle sorgenti e quantificazione del loro contributo alle concentrazioni di PM misurate

**PARTICOLATO  
ATMOSFERICO (PM)**

**MOLTEPLICI  
SORGENTI DI EMISSIONE E  
PROCESSI DI FORMAZIONE**



20%



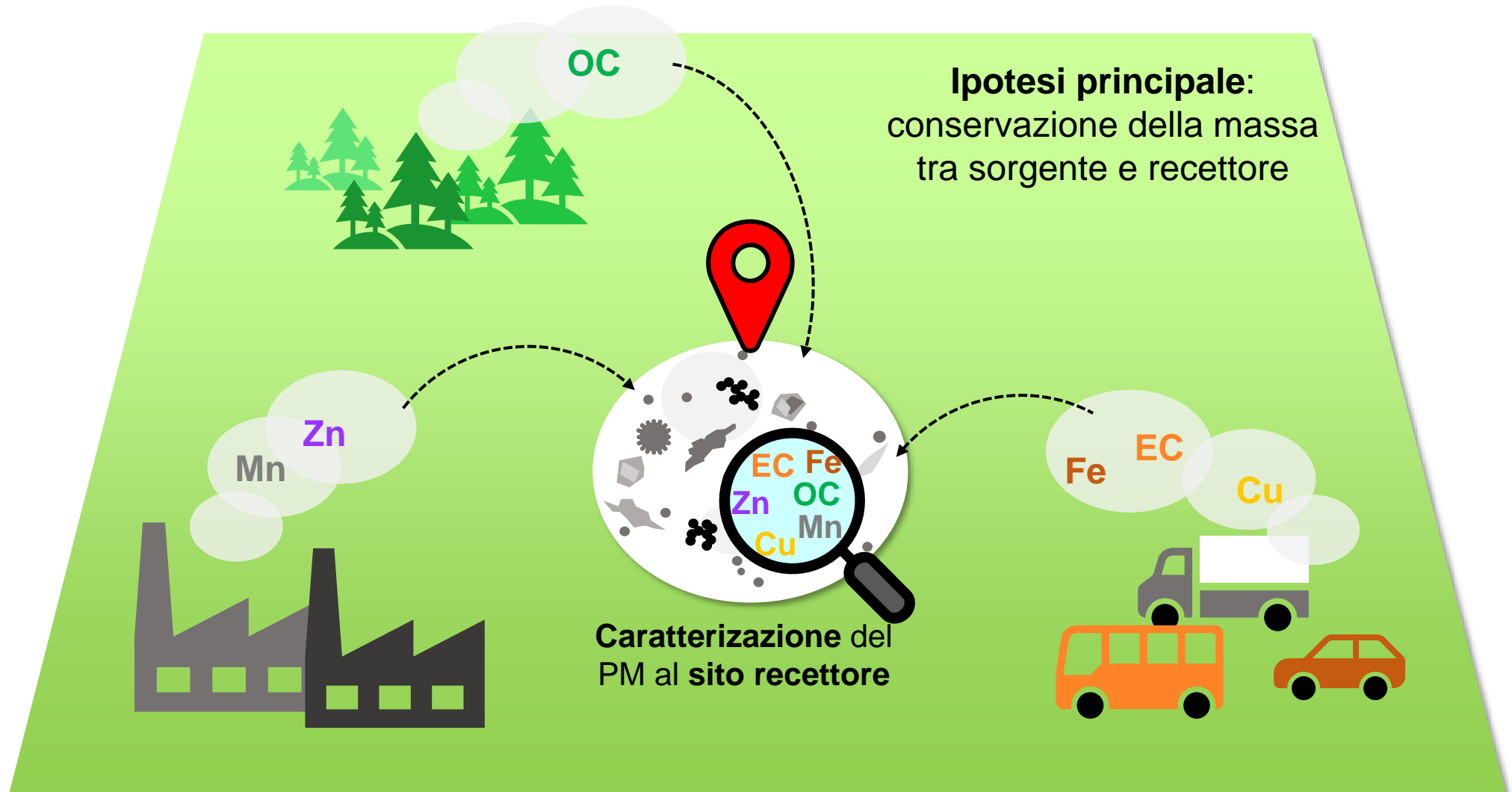
50%



30%



Negli ultimi anni: **MODELLI A RECETTORE** (specialmente la Positive Matrix Factorisation **PMF**) sono tra gli approcci più diffusi per effettuare studi di **source apportionment**



# CAMPIONAMENTI STANDARD

Raccolta del PM su **filtro**,  
Risoluzione temporale = **24 h**



Analisi delle **specie chimiche principali** e presenti in **tracce**

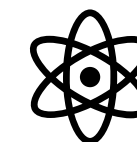
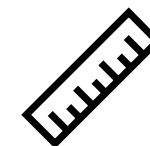
Caratterizzazione chimica **completa**

# CARATTERIZZAZIONE AVANZATA

per spingere la caratterizzazione a un **livello più dettagliato**

Esempi:

- **Risoluzione temporale** più elevata
- Campioni di particolato in **diverse classi dimensionali**
- Tecniche analitiche per l'identificazione di **specifici composti traccianti** di sorgenti di emissione distinte

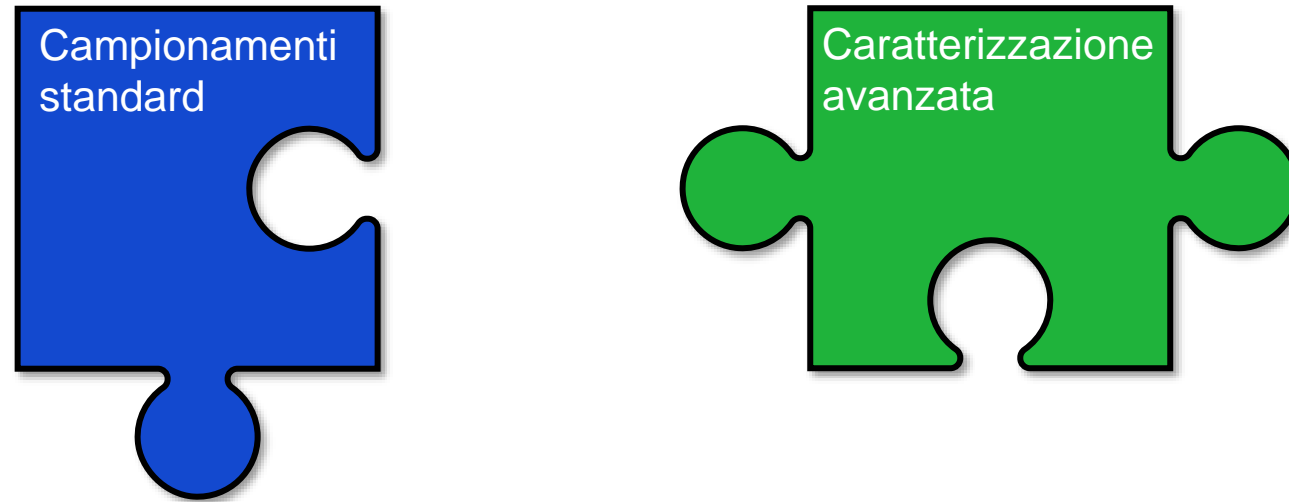


Caratterizzazione del PM al **sito recettore**

Tuttavia...

La caratterizzazione avanzata **NON** è ancora sfruttata **al massimo** nei modelli

Sfruttarli insieme in un modello per source apportionment:  
**DIFFICILE!**

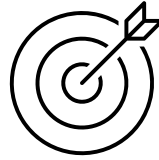


**NECESSITÀ DI SVILUPPARE E MIGLIORARE  
APPROCCI MODELLISTICI ALL'AVANGUARDIA**

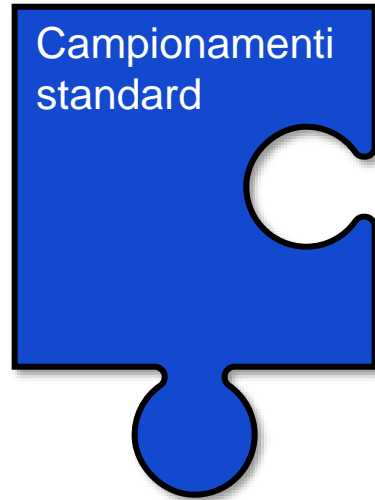


Tuttavia...

La caratterizzazione avanzata **NON** è ancora sfruttata **al massimo** nei modelli



**OBIETTIVO  
DEL MIO PhD**



**NECESSITÀ DI SVILUPPARE E MIGLIORARE  
APPROCCI MODELLISTICI ALL'AVANGUARDIA**

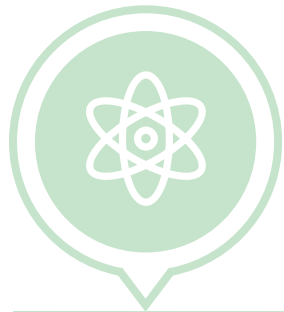


# Come?



**Sviluppo avanzato della PMF:**  
implementazione di nuovi approcci  
per la versione multi-time  
resolution PMF

PRIN2017  
RHAPS



**Misure di  $^{14}\text{C}$**   
su campioni di PM per il source  
apportionment dell'aerosol  
carbonioso



Presentazione di Vera Bernardoni  
“MISSMARPLE (Milan Small-SaMple Automated Radiocarbon Preparation  
LinE for atmospheric aerosol): validazione e primi dati ambientali”



Crova et al. “MISSMARPLE: Milan Small-SaMple  
Automated Radiocarbon Preparation LinE for atmospheric  
aerosol”. Radiocarbon, in revisione



# **Sviluppo avanzato della PMF: implementazione di nuovi approcci per la versione multi-time resolution**

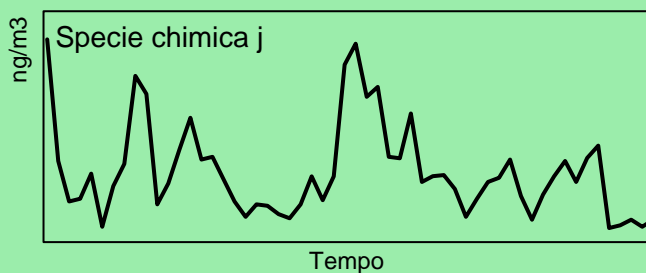


# Positive Matrix Factorisation (PMF) [1]

INPUT

## Matrice X

Dati di concentrazione delle specie chimiche misurate al recettore nei vari campioni



Stessa risoluzione temporale

X = dati in input

G = contributi temporali

F = profili chimici

E = residui

s → campione

j → specie chimica

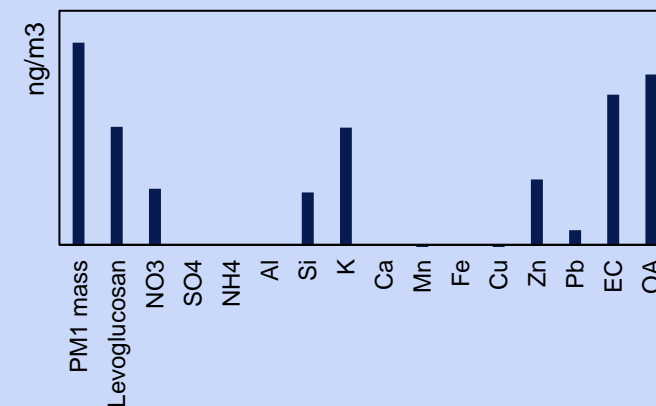
k → fattore (sorgente)

$$x_{sj} = \sum_{k=1}^{n_p} g_{sk} f_{kj} + e_{sj}$$

OUTPUT

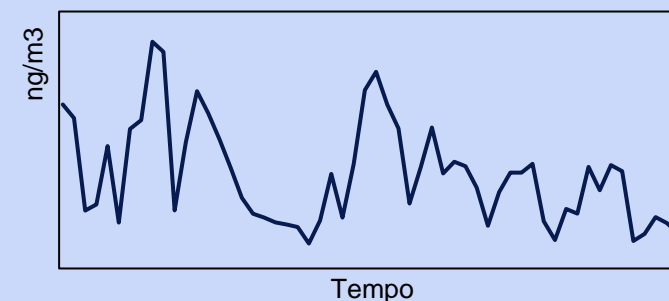
## Matrice F

Profilo chimico sorgenti



## Matrice G

Contributo temporale sorgenti



[1] Paatero and Tapper (1994) *Environmetrics*, 5, 111

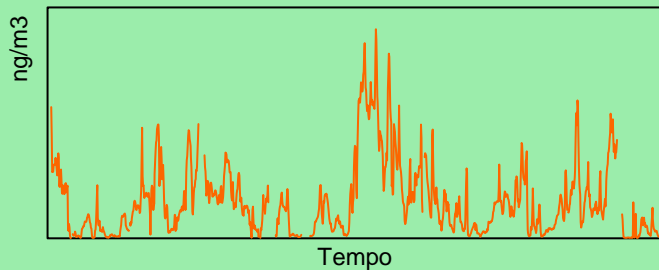
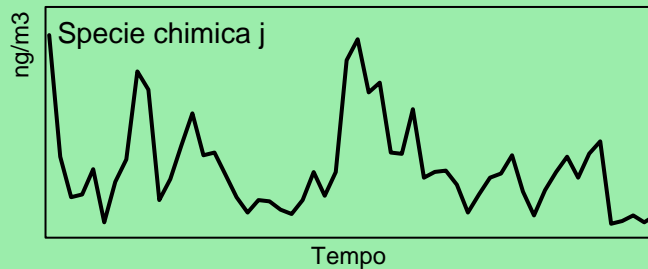
# Multi-time resolution PMF [1]

INPUT

OUTPUT

## Matrice X

Dati di concentrazione delle specie chimiche misurate al recettore nei vari campioni



Risoluzione **temporale** nativa

$X$  = dati in input                       $s \rightarrow$  campione  
 $G$  = contributi temporali               $j \rightarrow$  specie chimica  
 $F$  = profili chimici                       $k \rightarrow$  fattore (sorgente)  
 $E$  = residui

$$x_{sj} = \frac{1}{t_{s2} - t_{s1} + 1} \sum_{k=1}^P \left( f_{kj} \sum_{i=t_{s1}}^{t_{s2}} g_{ik} \right) + e_{sj}$$

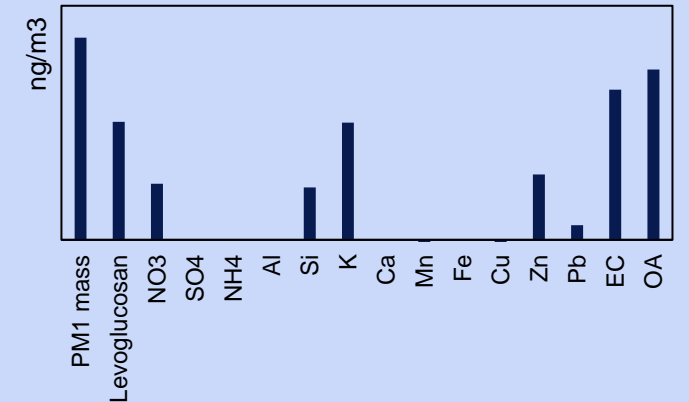
$t_{s1}, t_{s2} \rightarrow$  tempo di inizio e fine del campione  $s$

$i \rightarrow$  unità temporale nel campione  $s$

$t_{s1} - t_{s2} + 1 \rightarrow$  lunghezza del campione in unità temporali

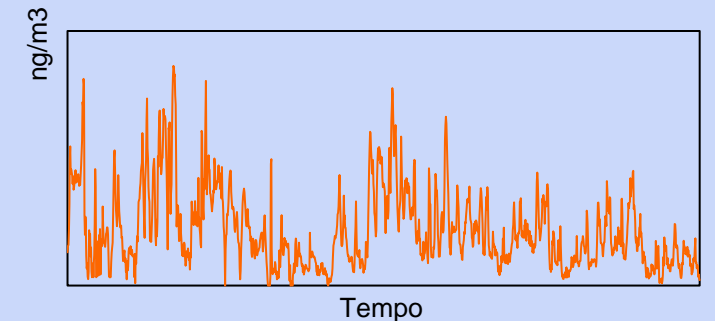
## Matrice F

Profilo chimico sorgenti



## Matrice G

Contributo temporale sorgenti



[1] Zhou et al. (2004) Atmos. Environ. 38, 4909

# Multi-time resolution PMF



## DISPERSION-NORMALISED MULTI-TIME RESOLUTION PMF



Presentazione

*“Applicazione del modello a recettore dispersion-normalised multi-time resolution PMF a dati di PM<sub>1</sub> della Pianura Padana”*



Crova et al. *“Assessing the role of atmospheric dispersion vs. emission strength in the southern Po Valley (Italy) using dispersion-normalised multi-time receptor modelling”*. Atmos. Environ. 316 (2024) 120168



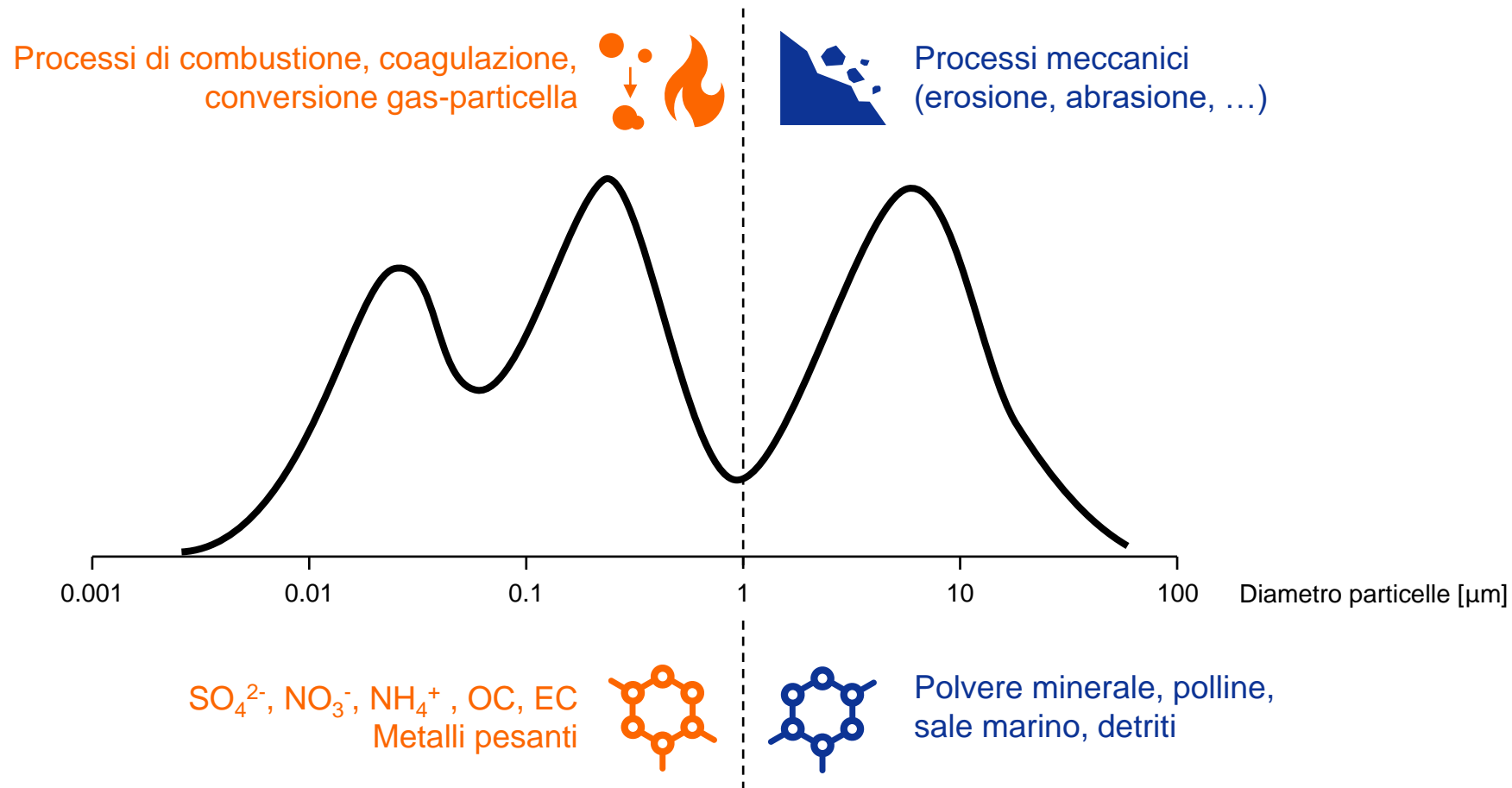
## MULTI-TIME MULTI-SIZE RESOLUTION PMF



Crova et al. *“Multi-time and multi-size resolution receptor modeling to exploit jointly atmospheric aerosol data measured at different time resolutions and in multiple size classes”*. Atmos. Environ., in revisione

# Dati di composizione separati dimensionalmente

Dimensioni e composizione chimica delle particelle → strettamente collegate al **processo di emissione**



**COME POSSIAMO SFRUTTARE DATI SEPARATI DIMENSIONALMENTE NELLA PMF?**

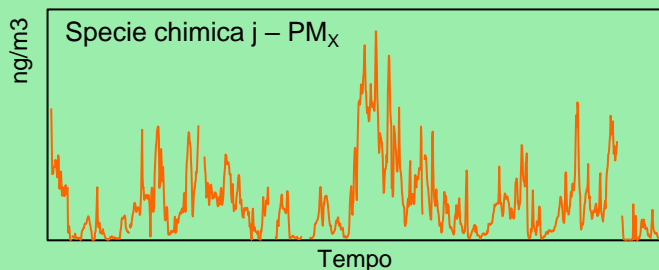
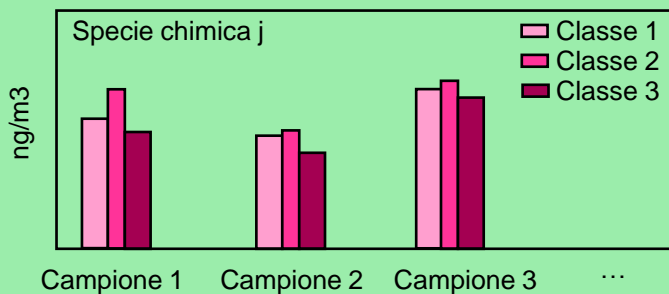
# Multi-time multi-size resolution PMF (MTMS-PMF)

INPUT

OUTPUT

## Matrice X

Dati di concentrazione delle specie chimiche misurate al recettore nei vari campioni



Risoluzione **temporale** e **dimensionale** native

X = dati in input

G = contributi temporali

F = profili chimici

E = residui

s → campione

j → specie chimica

k → fattore (sorgente)

$$x_{sj} = \frac{1}{t_{s2} - t_{s1} + 1} \sum_{k=1}^P \left( \sum_{d=d_{s1}}^{d_{s2}} f_{djk} \sum_{i=t_{s1}}^{t_{s2}} g_{ik} \right) + e_{sj}$$

$t_{s1}, t_{s2}$  → tempo di inizio e fine del campione s

i → unità temporale nel campione s

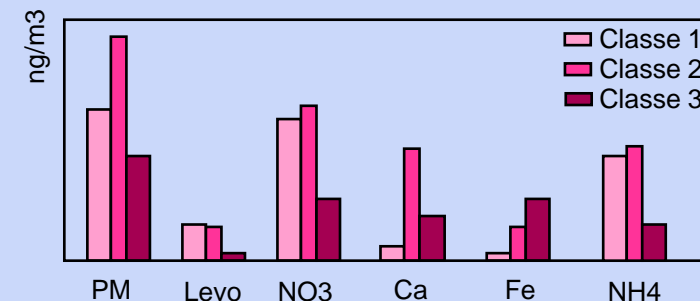
$t_{s1} - t_{s2} + 1$  → lunghezza del campione in unità temporali

$d_{s1}, d_{s2}$  → inizio e fine classe dimensionale del campione s

d → unità dimensionale nel campione s

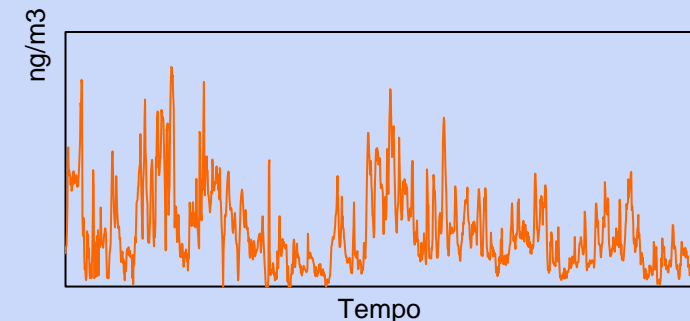
## Matrice F

Profilo chimico sorgenti



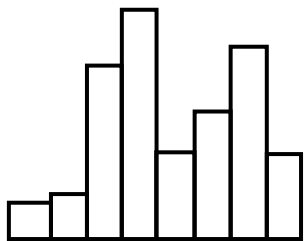
## Matrice G

Contributo temporale sorgenti



# MTMS-PMF testato su dataset di Ferrara

Misure effettuate dal Dip. di Chimica di Sapienza, Università di Roma e dall'Istituto sull'Inquinamento Atmosferico IIA-CNR [1]



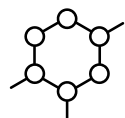
## Campioni da impattore multistadio



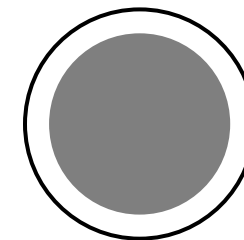
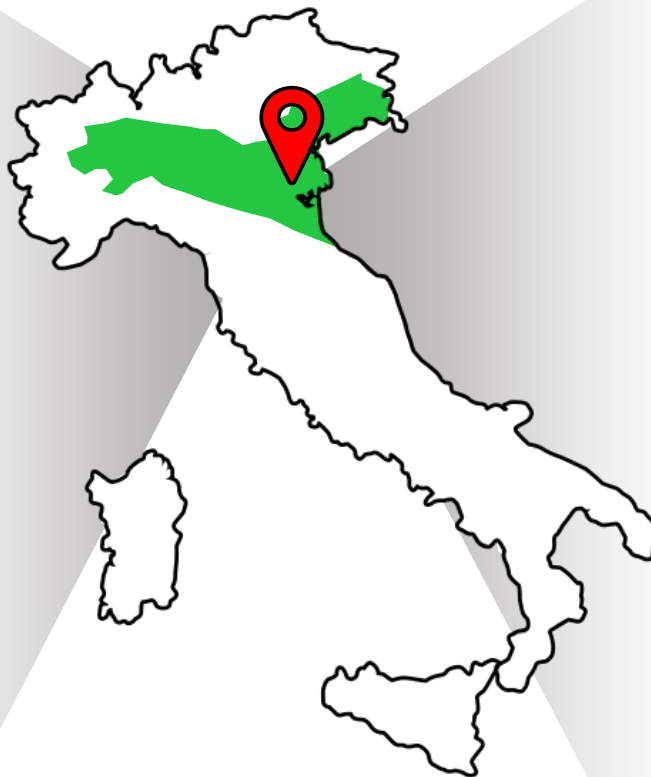
Risoluzione temporale:  
1-3 settimane



PM<sub>10</sub> separato in 8 classi  
dimensionali



Specie: PM, ioni, elementi  
solubili e insolubili (ICP-MS)



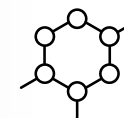
## Campioni standard PM<sub>10</sub>



Risoluzione temporale:  
1 giorno



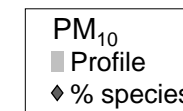
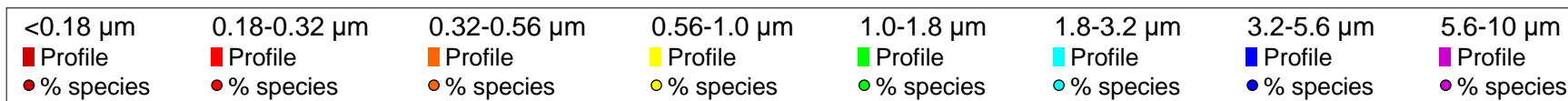
PM<sub>10</sub>



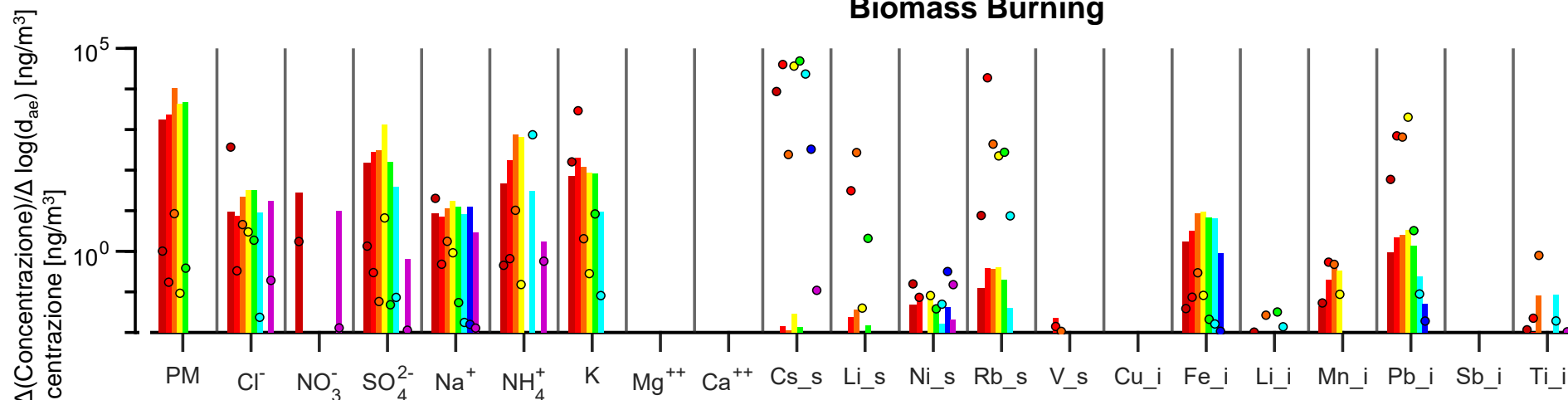
Specie: PM, ioni, elementi  
solubili e insolubili (ICP-MS)  
+ Al, Si (XRF) EC, OC

# RISULTATI

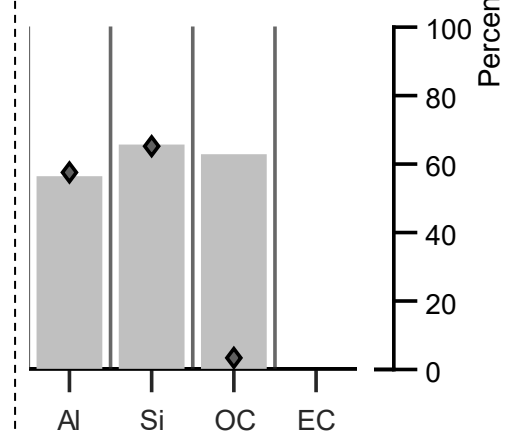
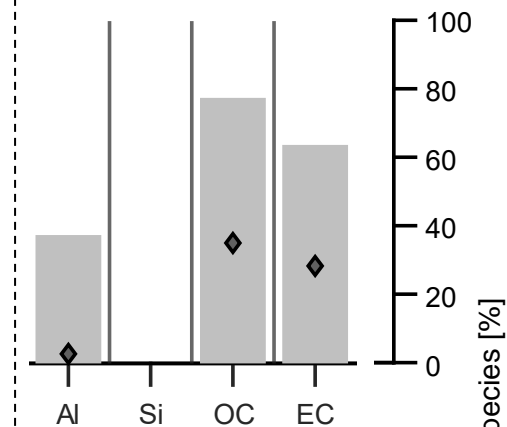
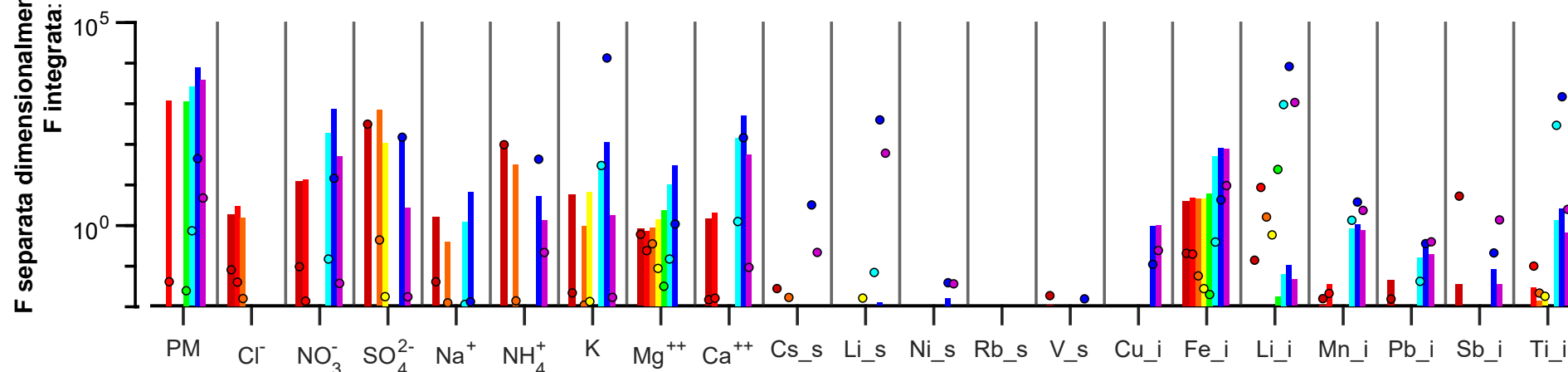
Matrice F dei profili chimici **separata dimensionalmente**



## Biomass Burning



## Soil and road dust



Specie non presenti su impattori → profilo integrato

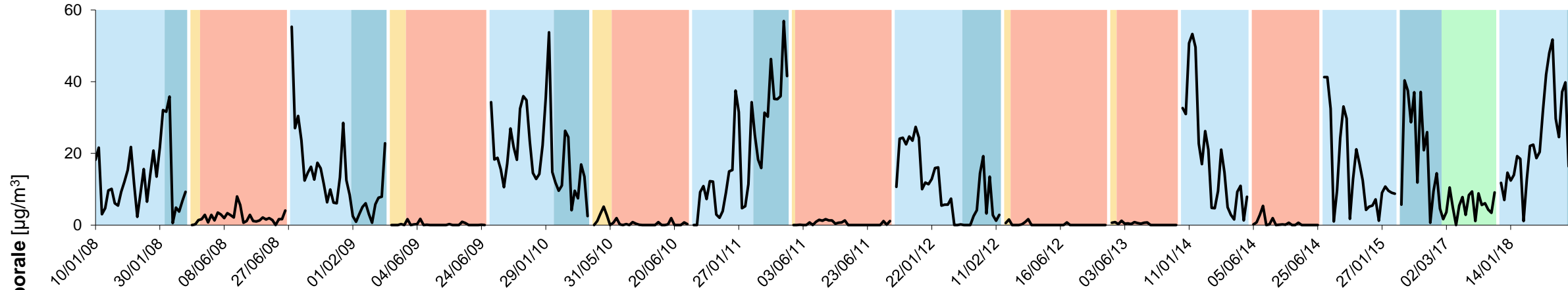


# RISULTATI

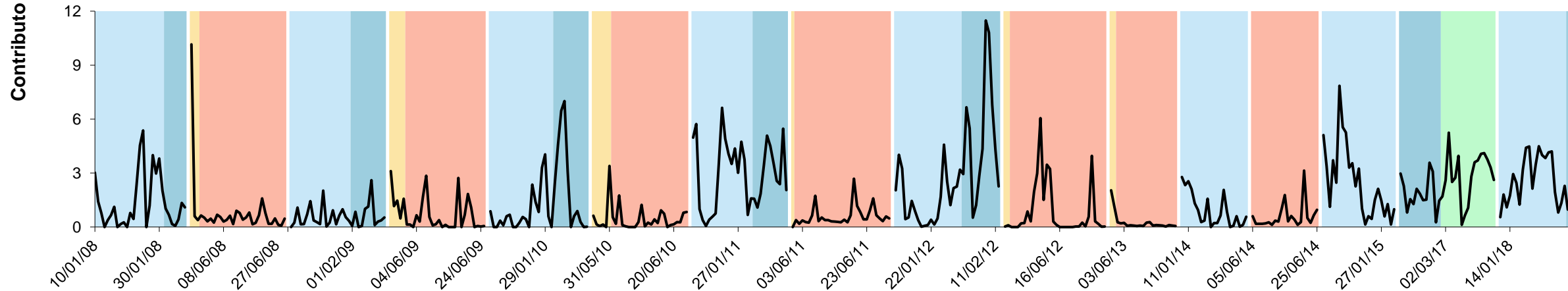
Matrice **G** dei contributi temporali **alla più alta risoluzione temporale**



## Nitrate



## Fresh sea salt



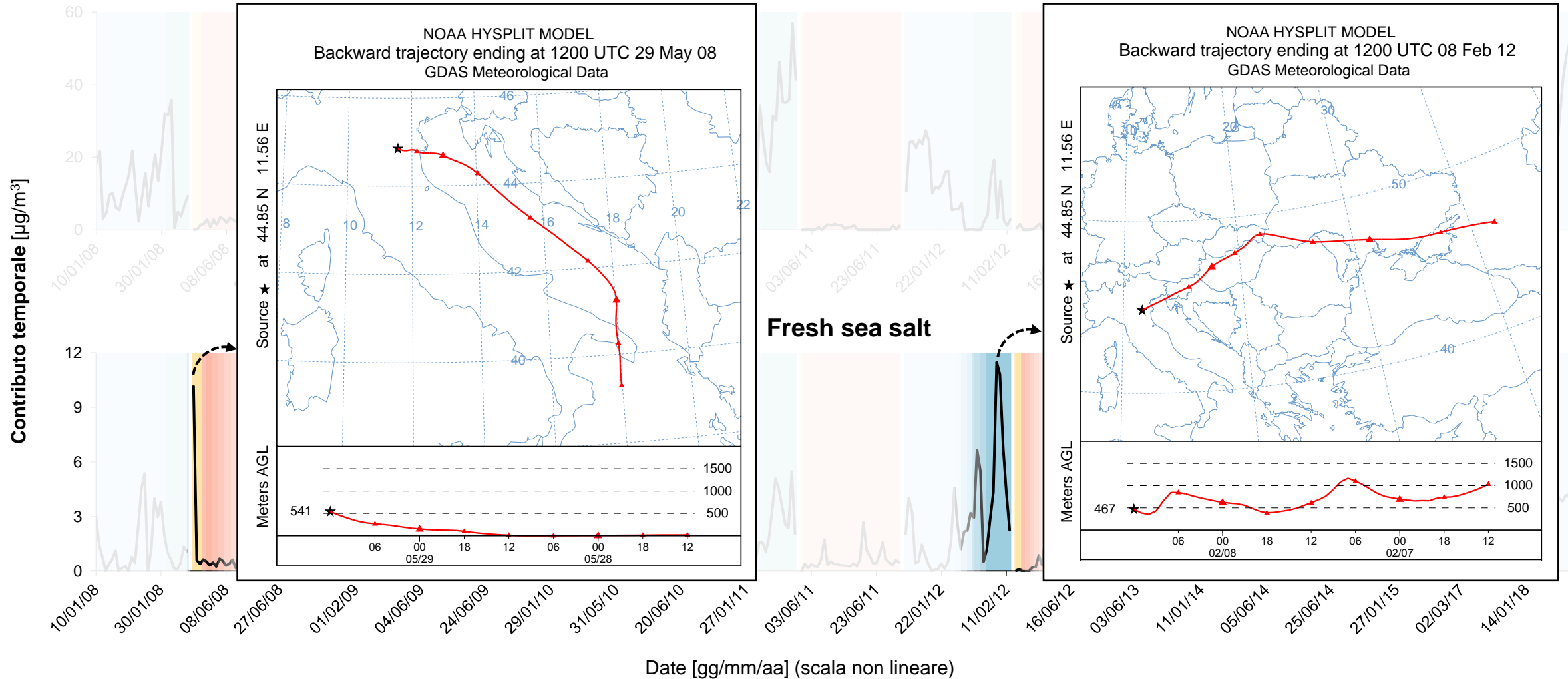
Date [gg/mm/aa] (scala non lineare)





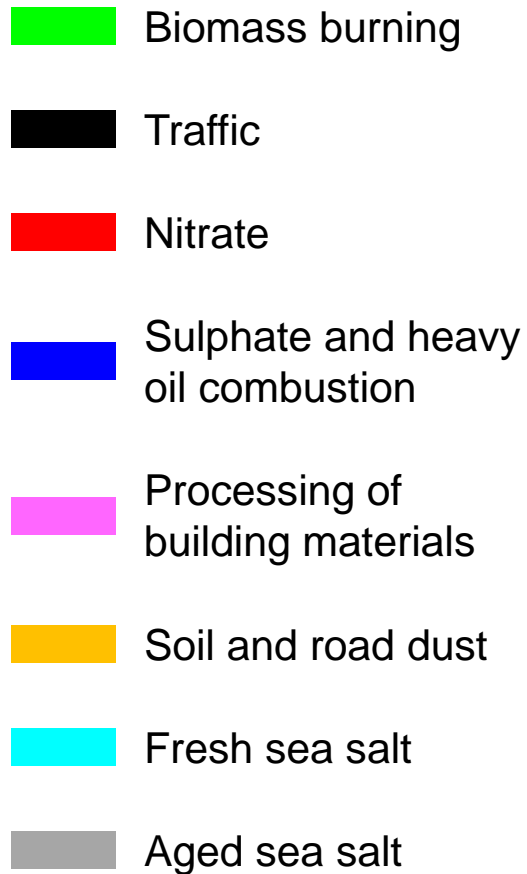
# RISULTATI

Matrice **G** dei contributi temporali **alla più alta risoluzione temporale**

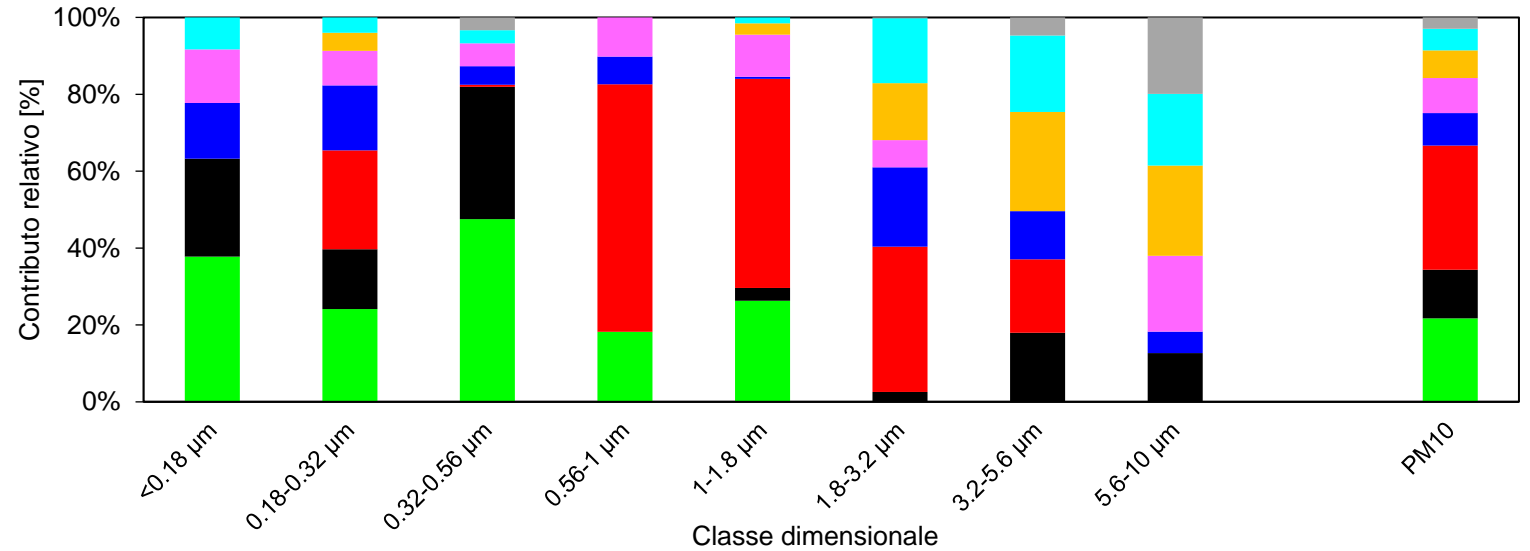


# RISULTATI

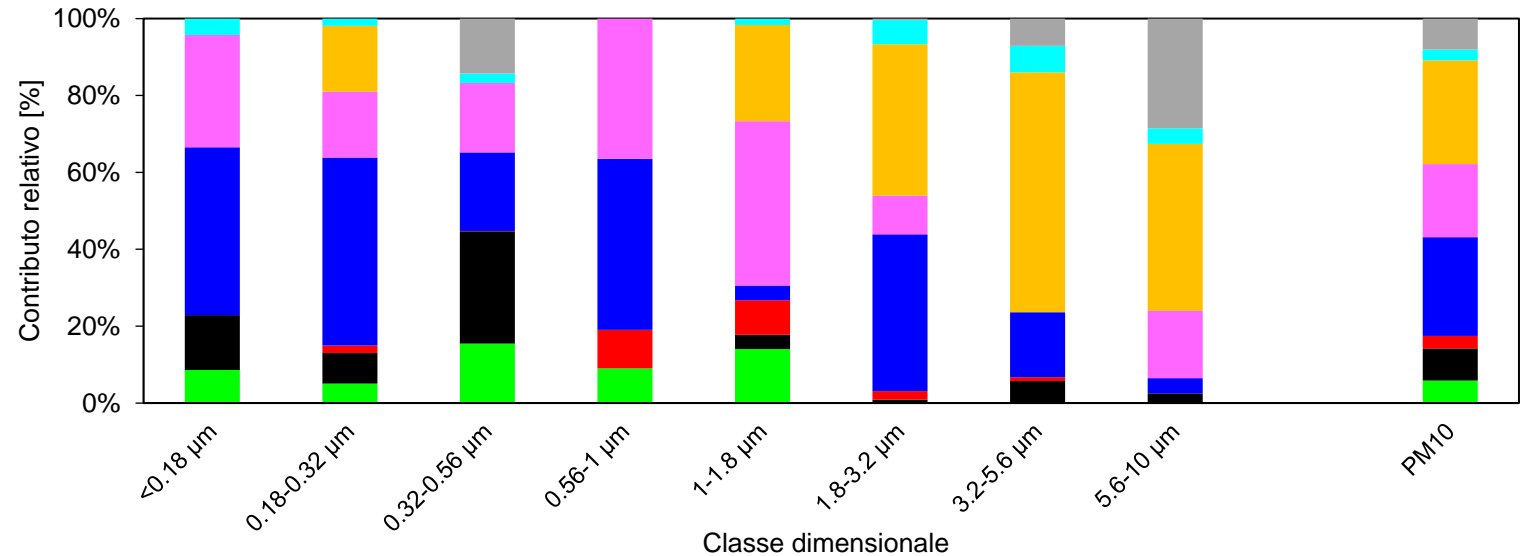
## Source apportionment separato dimensionalmente



a) Source apportionment - inverno

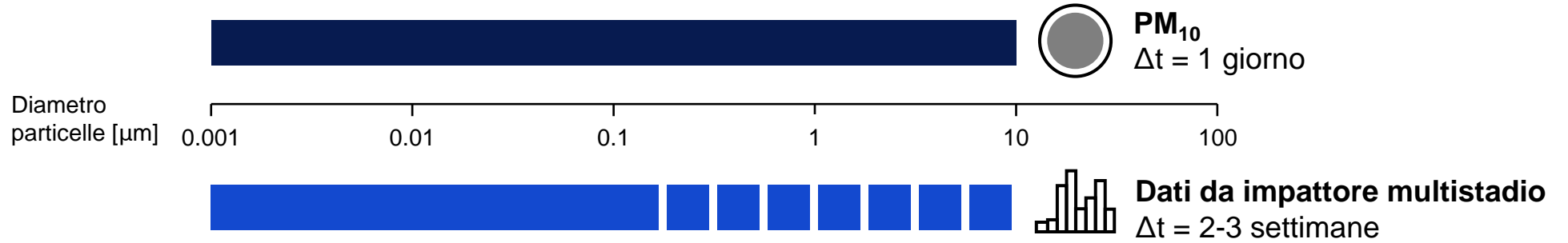


b) Source apportionment - estate



# Potenziali applicazioni di MTMS-PMF

In **questo** caso studio:

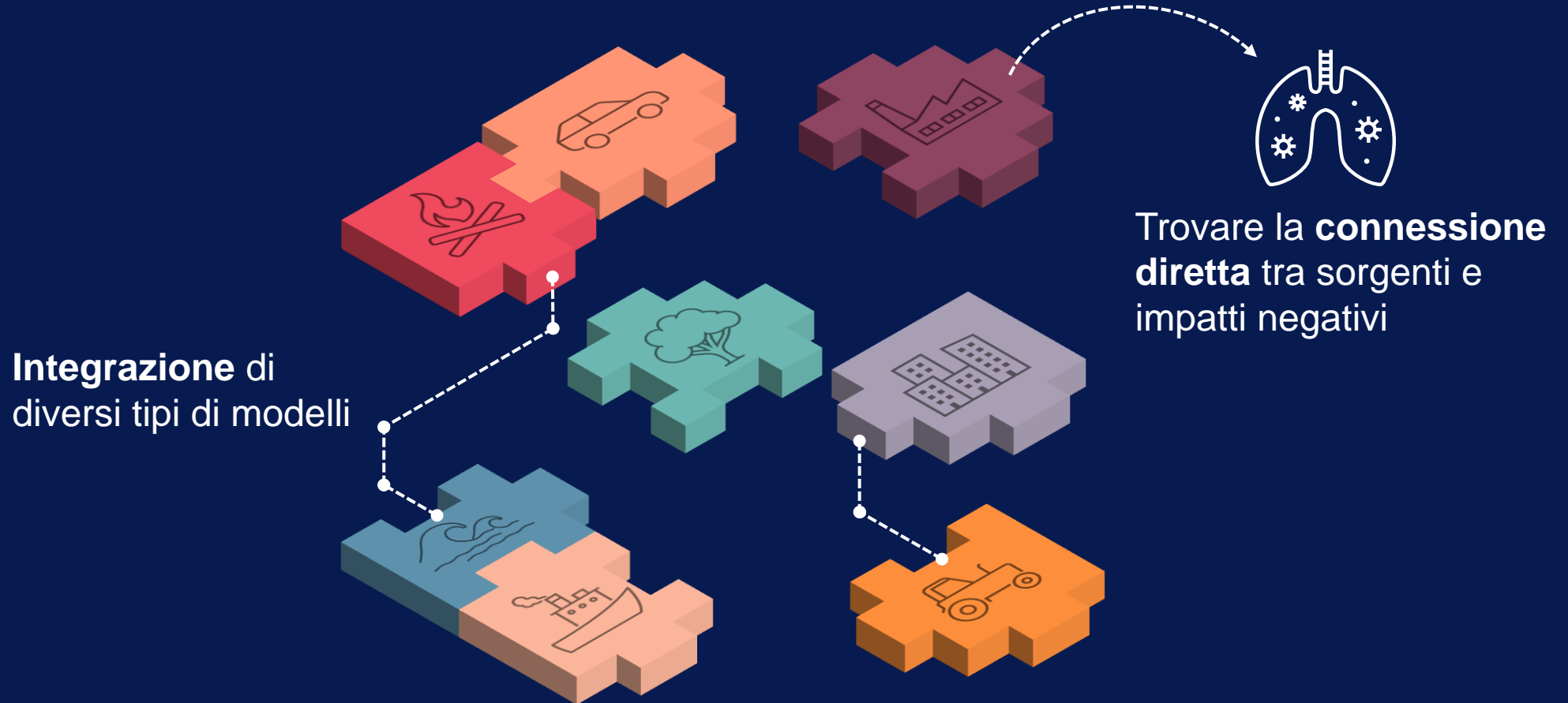


...Ma è possibile utilizzare **altri tipi di dataset!** Esempio:



# In futuro?

Risultati di questo lavoro: passo in avanti nello sviluppo di approcci di source apportionment  
Però...



**...SONO ANCORA NECESSARI TANTI SFORZI!**

# Grazie a:

## Società Italiana di Aerosol IAS

## Gruppo di ricerca di Fisica dell'Ambiente (Università degli Studi di Milano)

Roberta Vecchi, Vera Bernardoni, Gianluigi Valli, Seren Çelenlioğlu, Laura Cadeo e tutte le persone che ne hanno fatto parte in questi anni

## Tutte le persone di diverse istituzioni con cui ho collaborato

Università di Firenze e INFN-LABEC Firenze; Università di Genova e INFN Genova; tutti i gruppi di ricerca che hanno collaborato nel progetto RHAPS; Dipartimento di Chimica della Sapienza Università di Roma e l'Istituto sull'inquinamento atmosferico IIA-CNR, Roma

## Il gruppo LARA dell'Università di Berna

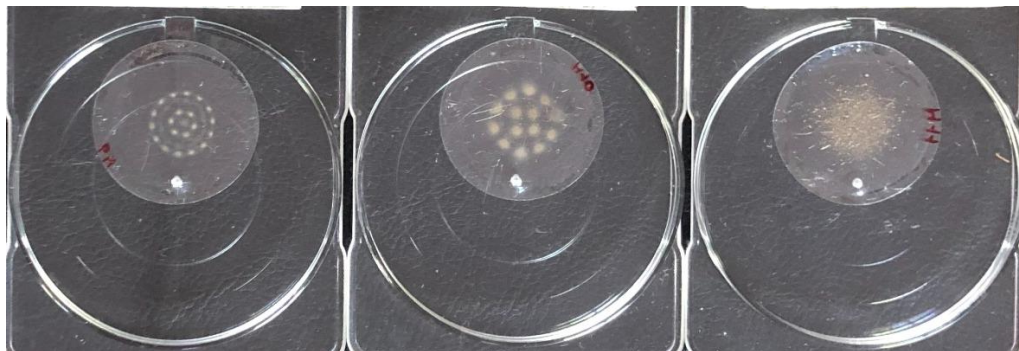
Sönke Szidat, Jan Strähl, e tutti i membri del gruppo

# Grazie a voi per l'attenzione!

[federica.crova@unimi.it](mailto:federica.crova@unimi.it)



Campioni **settimanali** separati in **3 classi dimensionali**



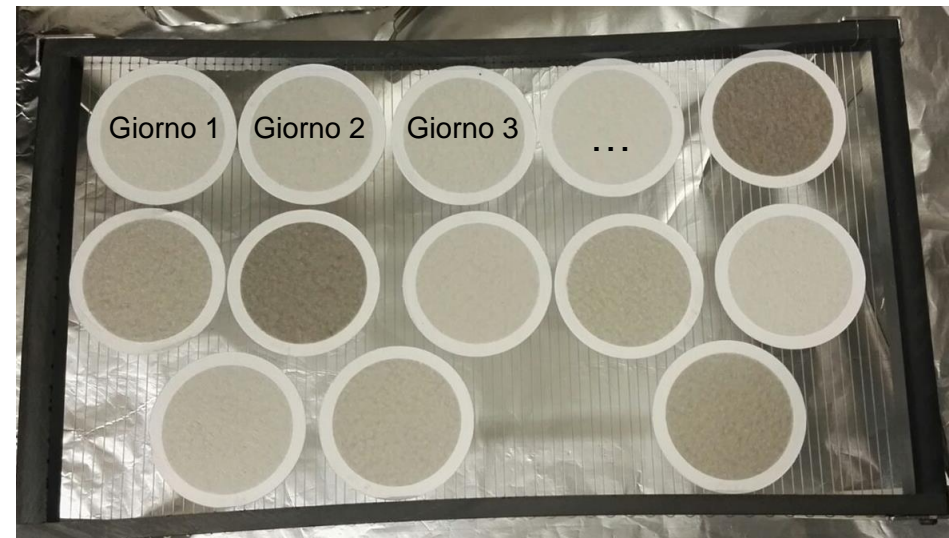
< 1  $\mu\text{m}$

1-2.5  $\mu\text{m}$

2.5-10  $\mu\text{m}$

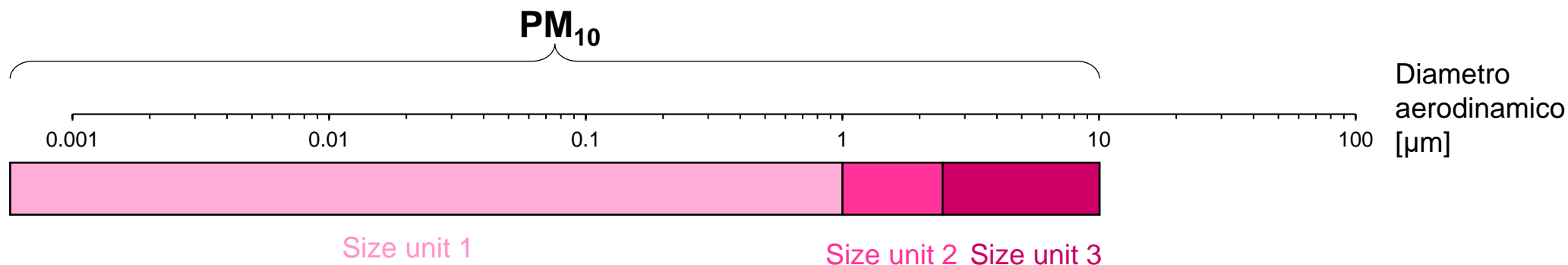
1 settimana

Campioni **PM<sub>10</sub> giornalieri**

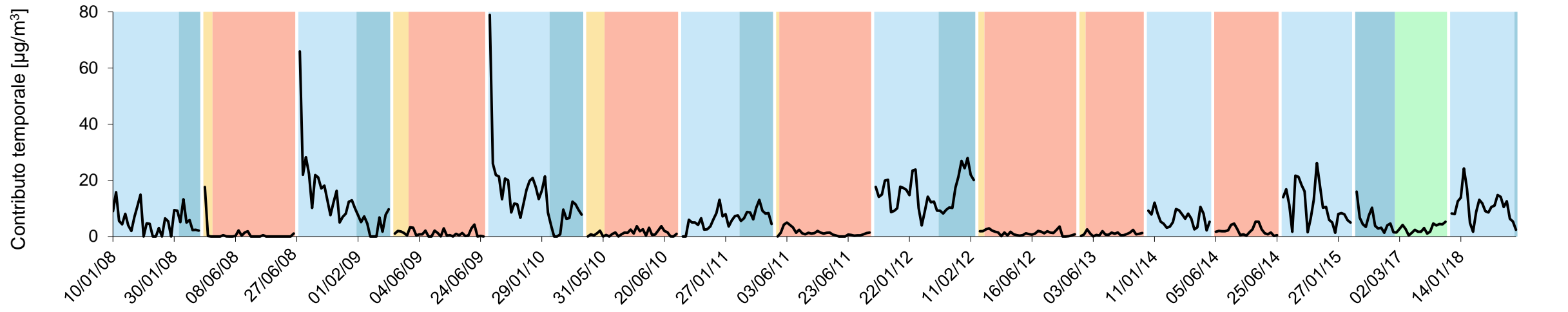
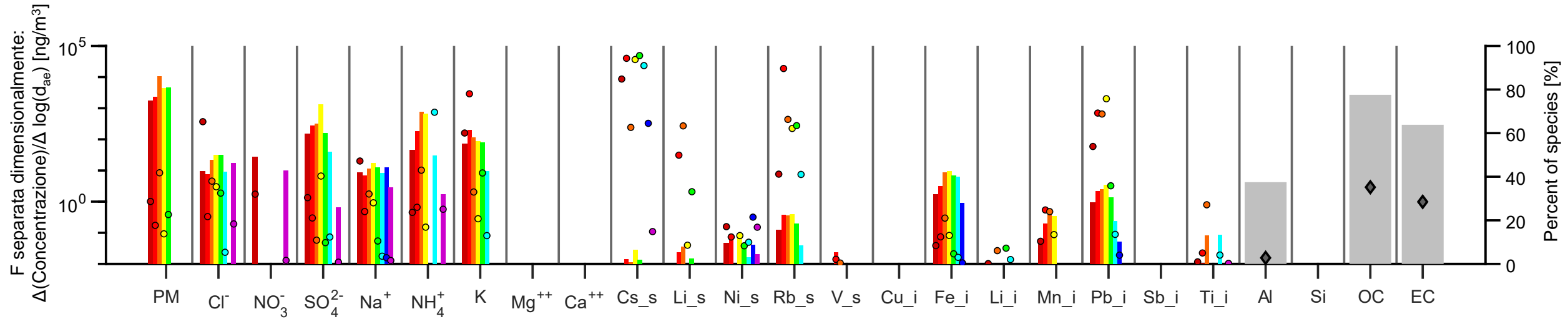
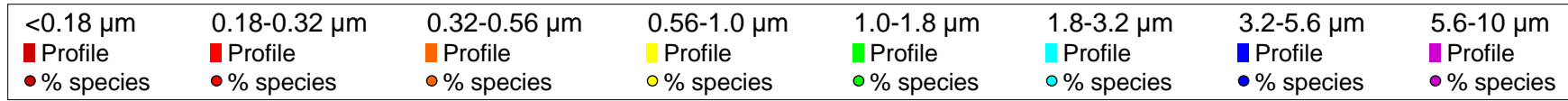


**Time unit** = 1 giorno (intervallo temporale più breve nel dataset)

**Size unit** = uno degli stadi dei campioni separati dimensionalmente  
(frammentazione dimensionale più fine nel dataset)

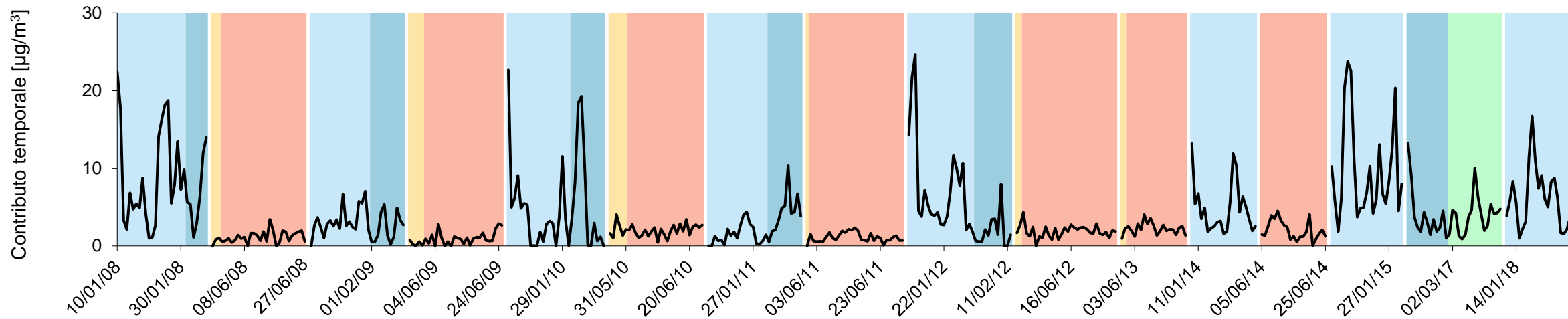
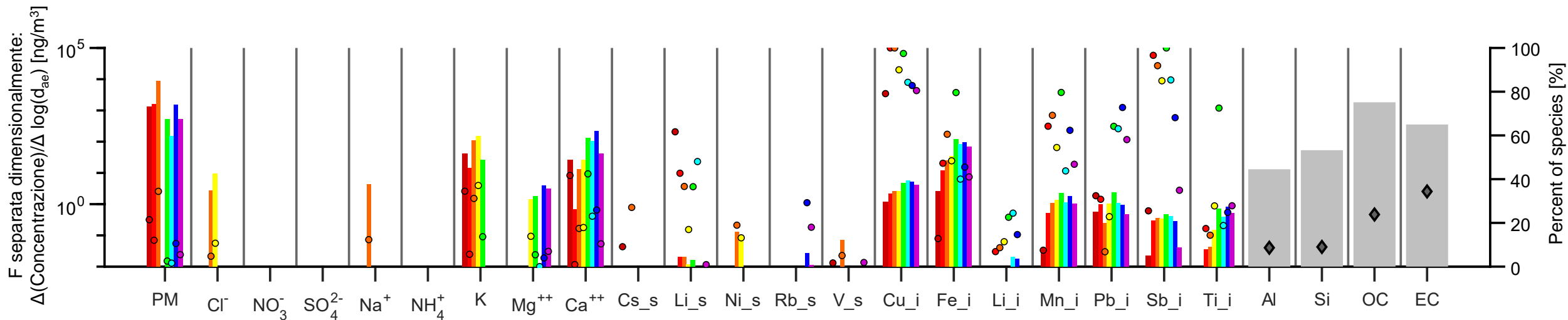
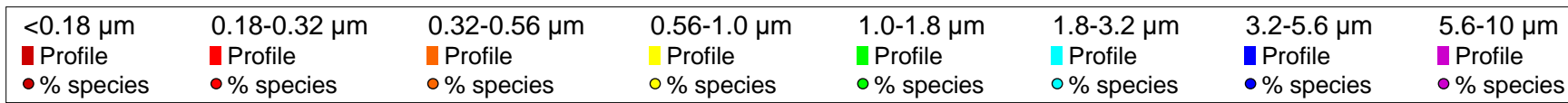


# Biomass burning

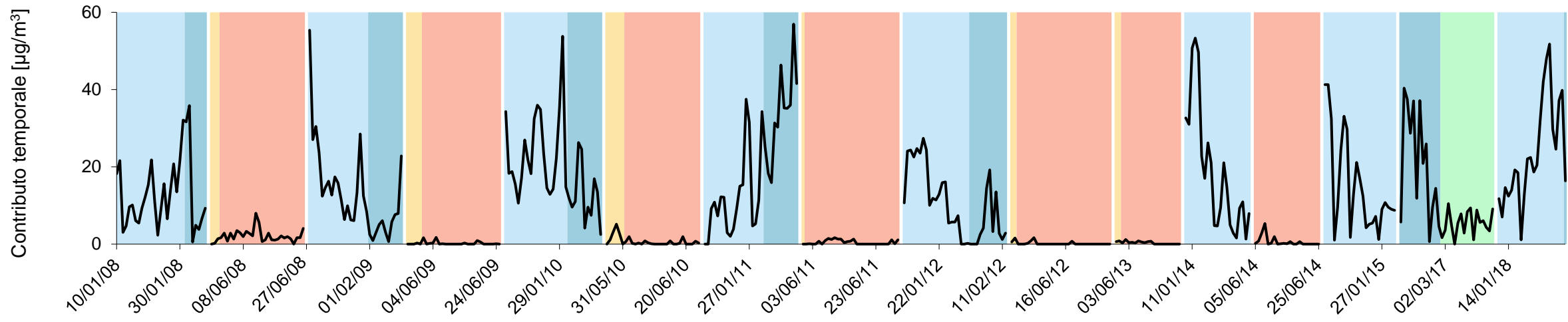
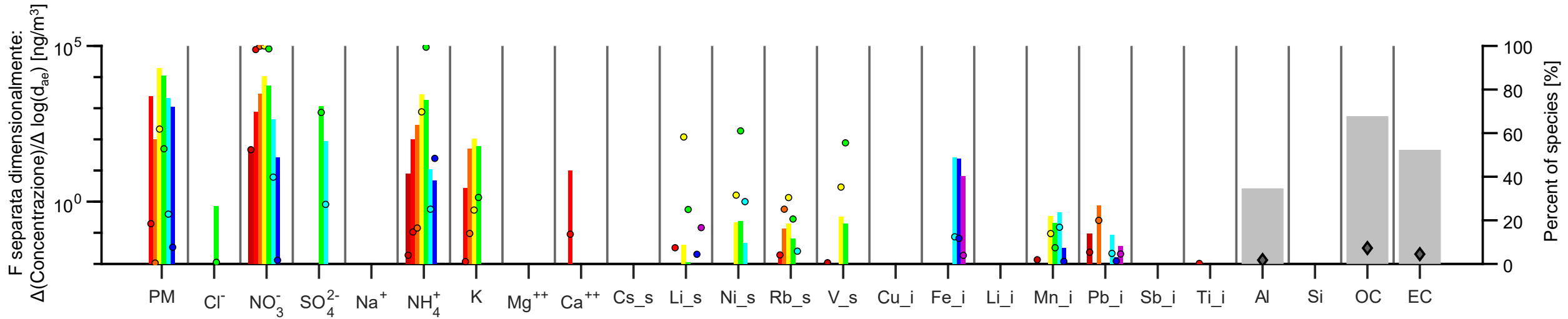
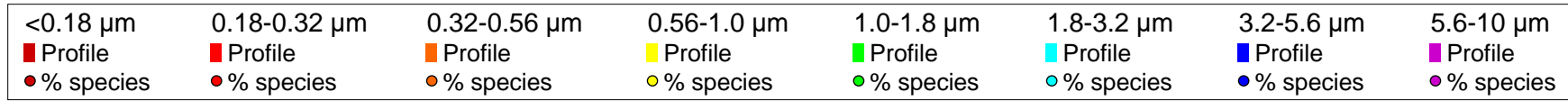




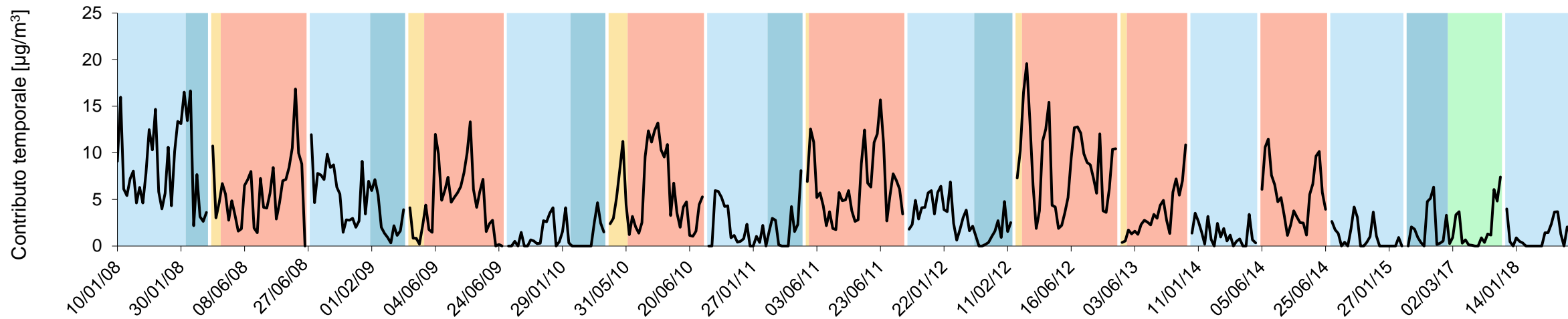
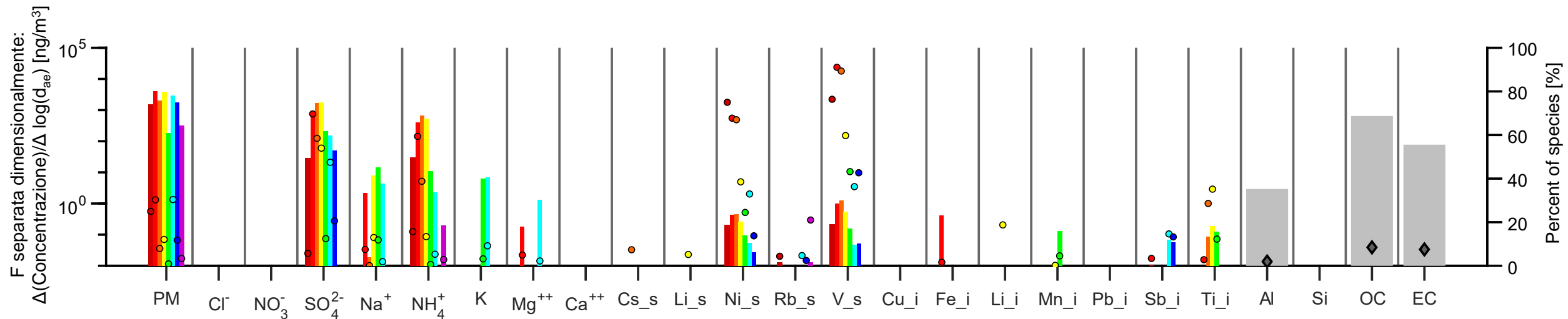
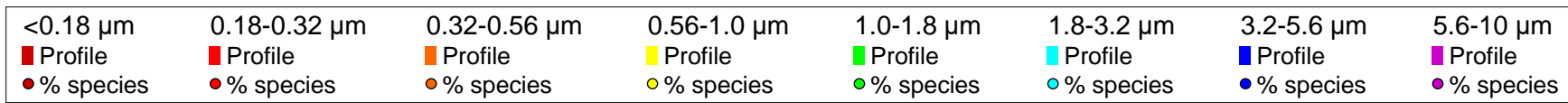
# Traffic



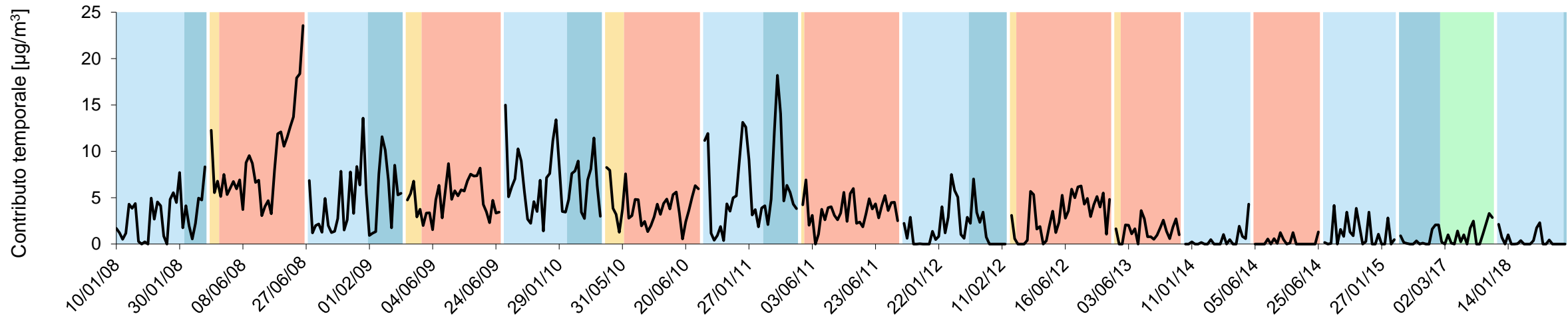
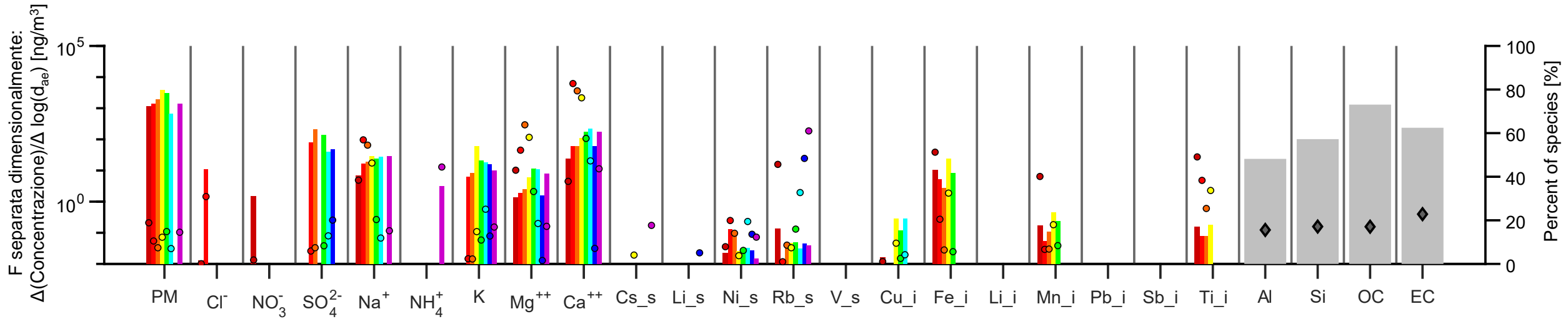
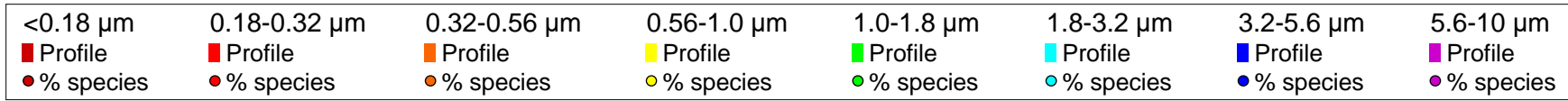
# Nitrate



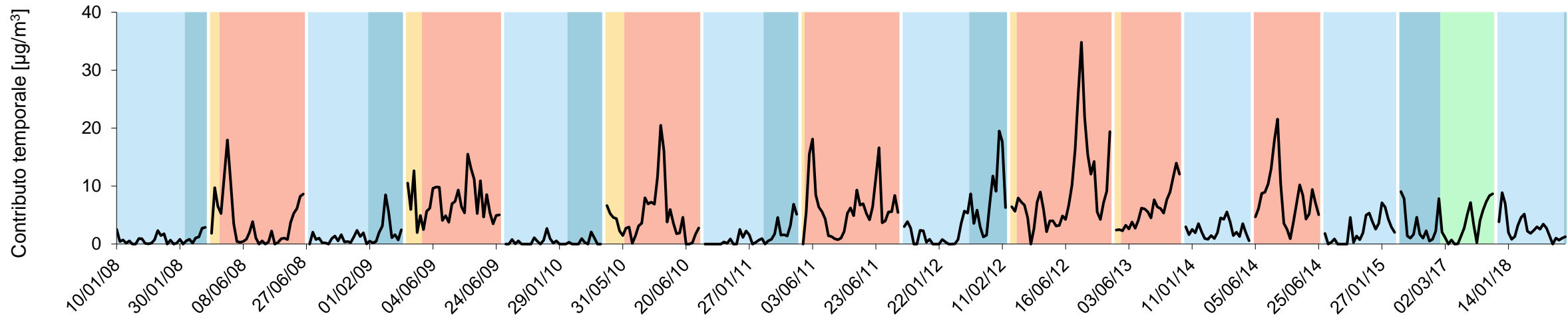
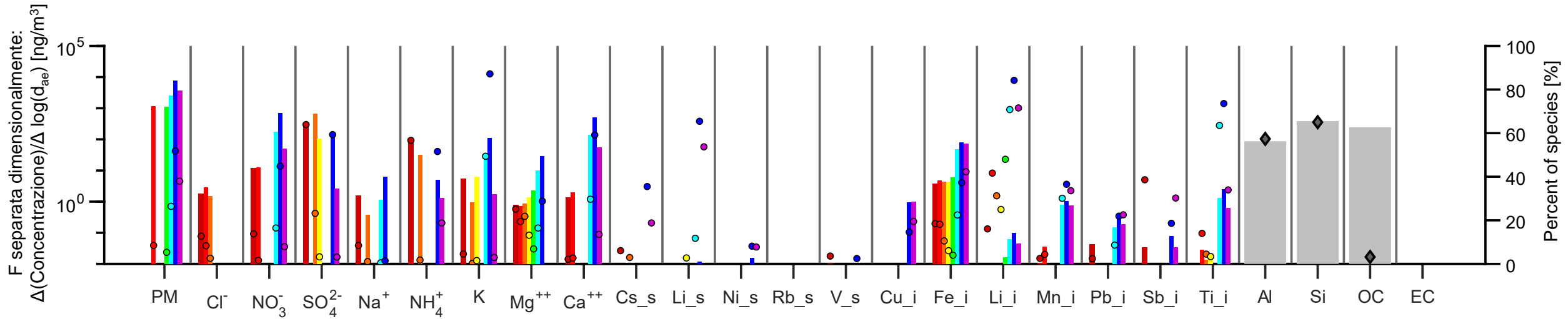
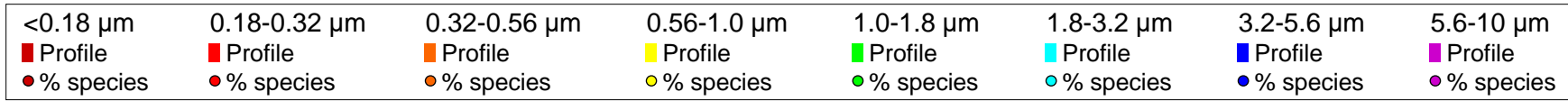
# Sulphate and heavy oil combustion



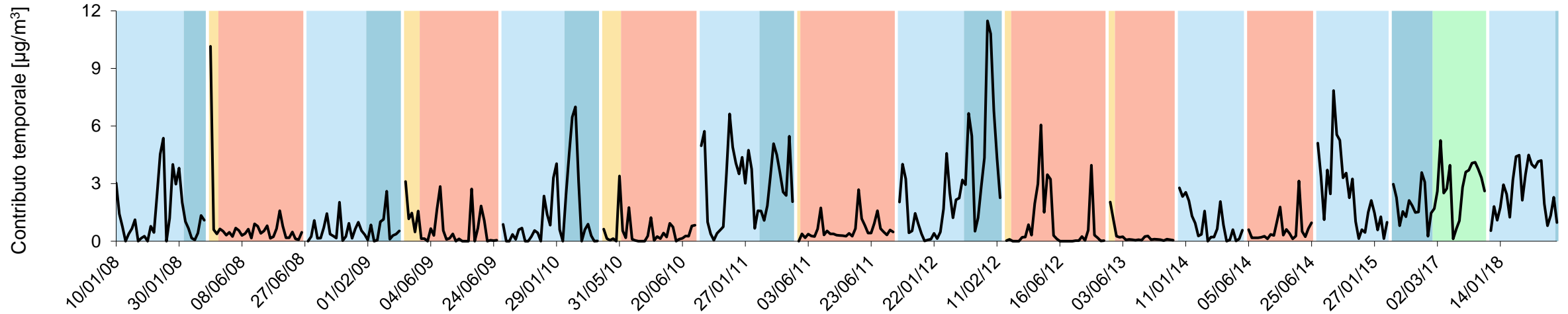
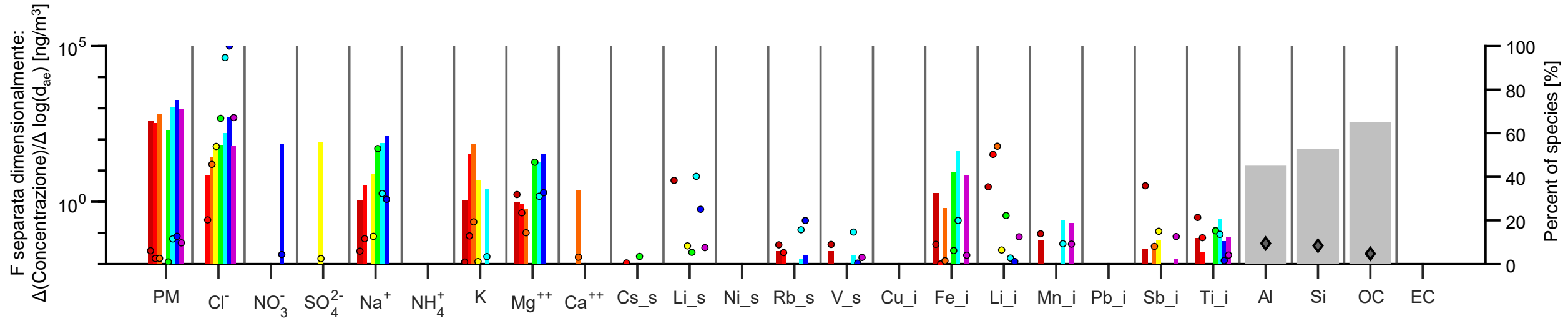
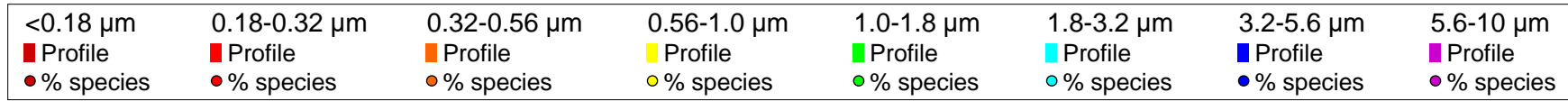
# Processing of building materials



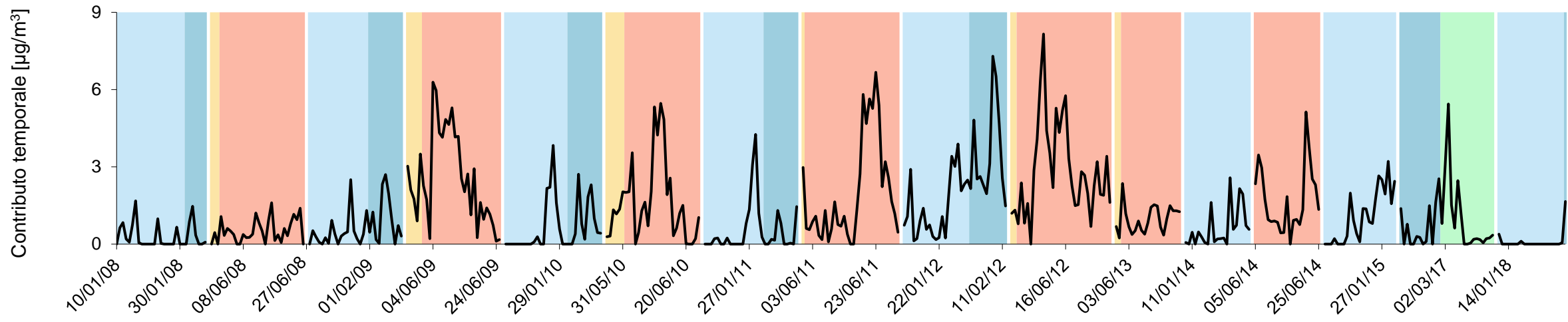
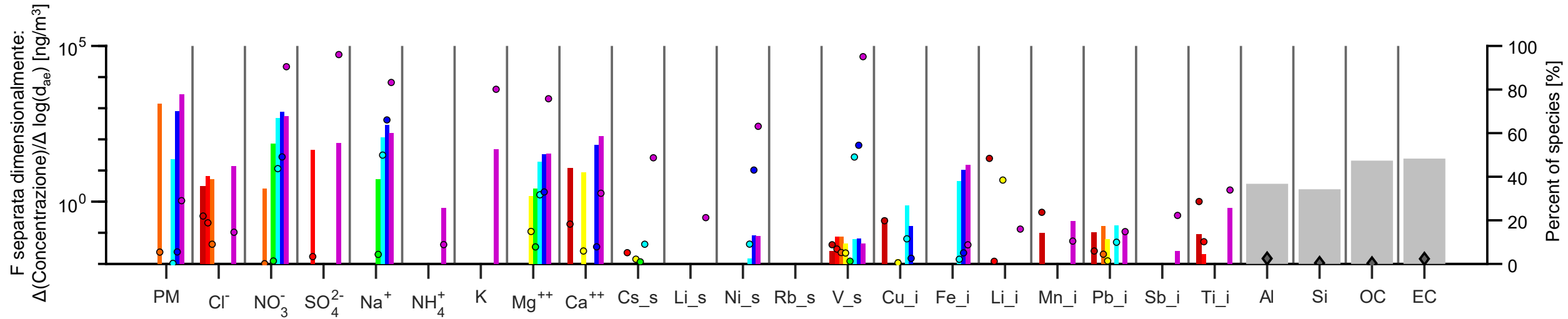
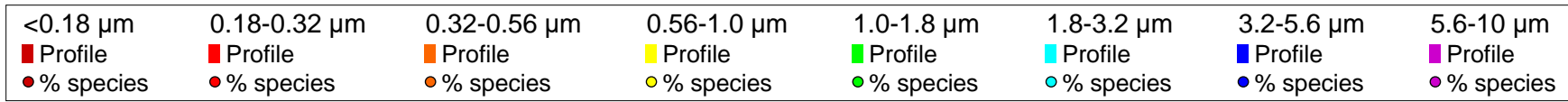
# Soil and road dust

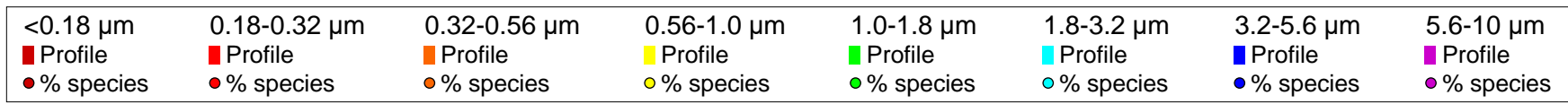


# Fresh sea salt

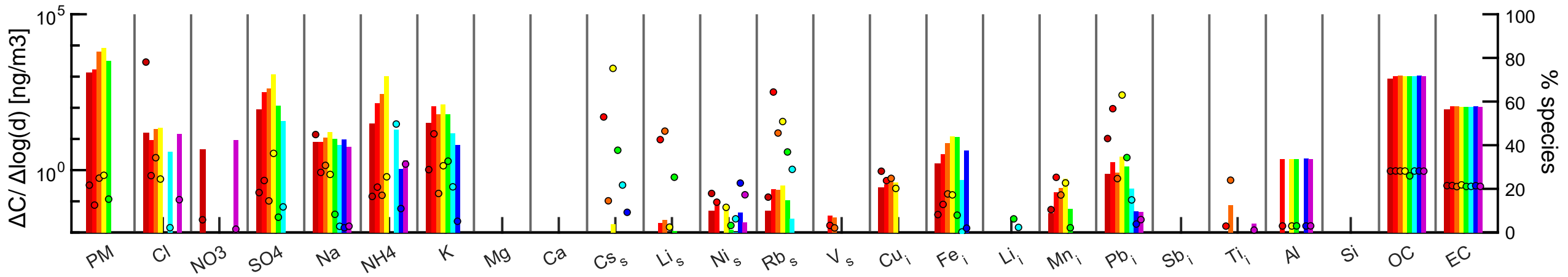


# Aged sea salt

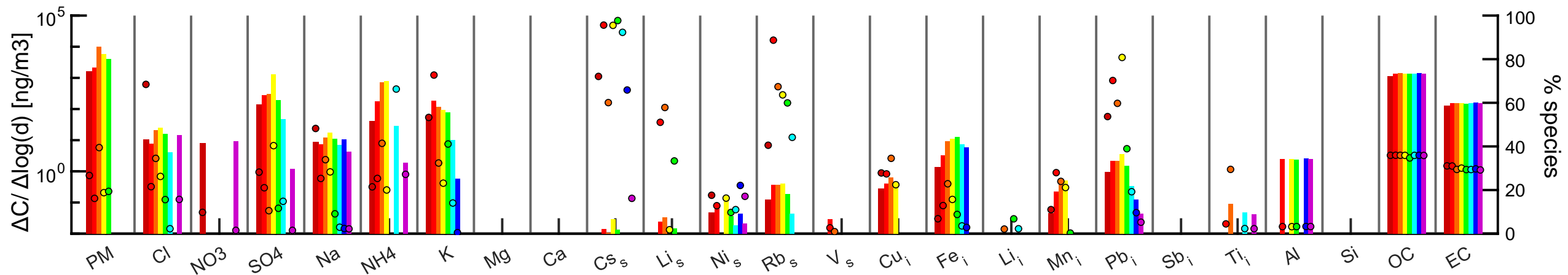




## Biomass burning - baserun

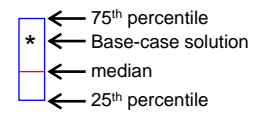


## Biomass burning – continuation run (Cs\_s pulled up maximally in Biomass burning)

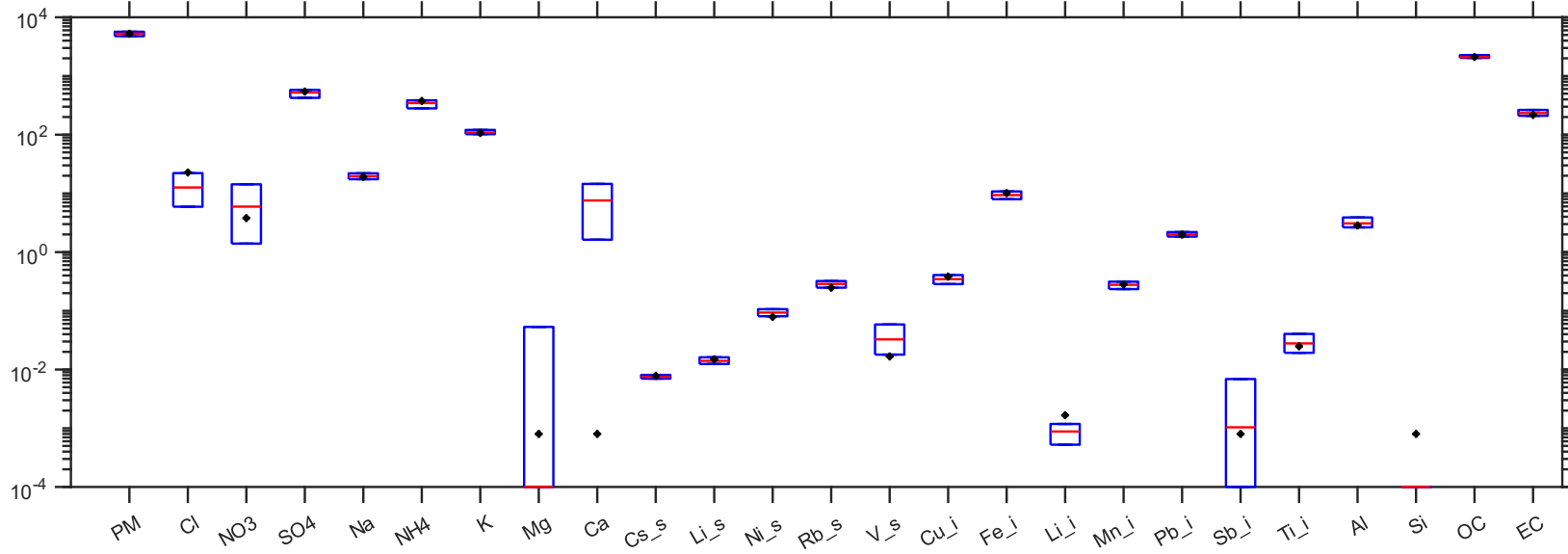




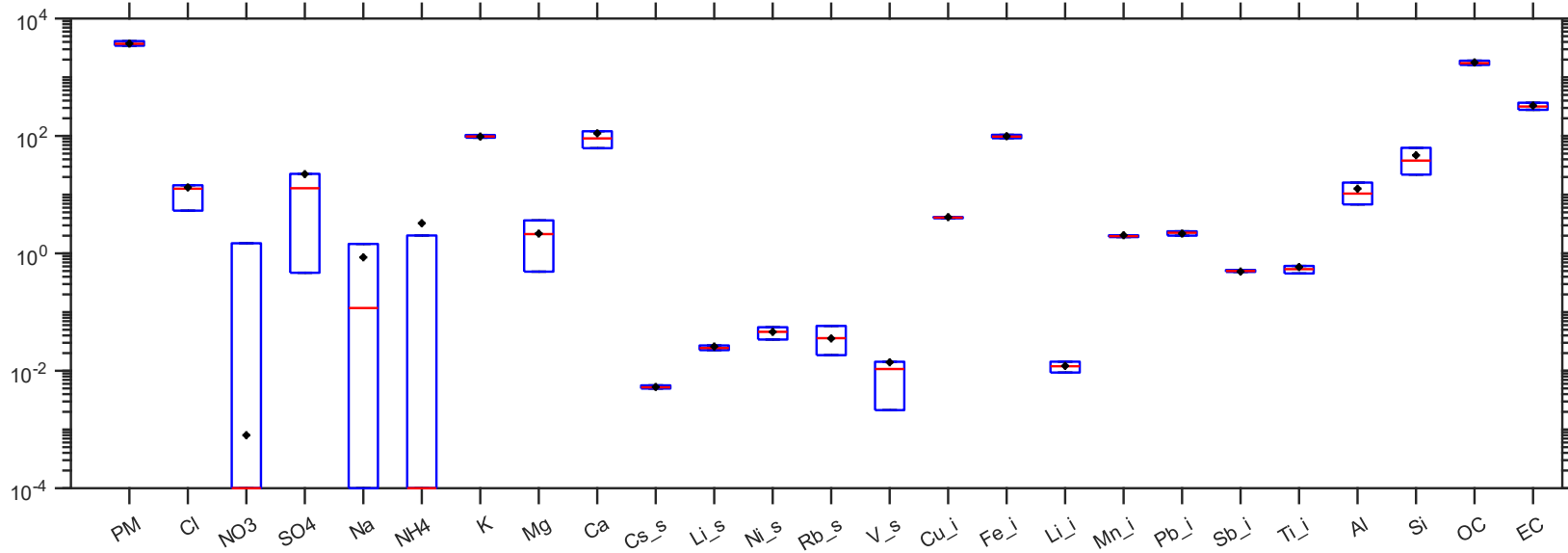
# BOOTSTRAP



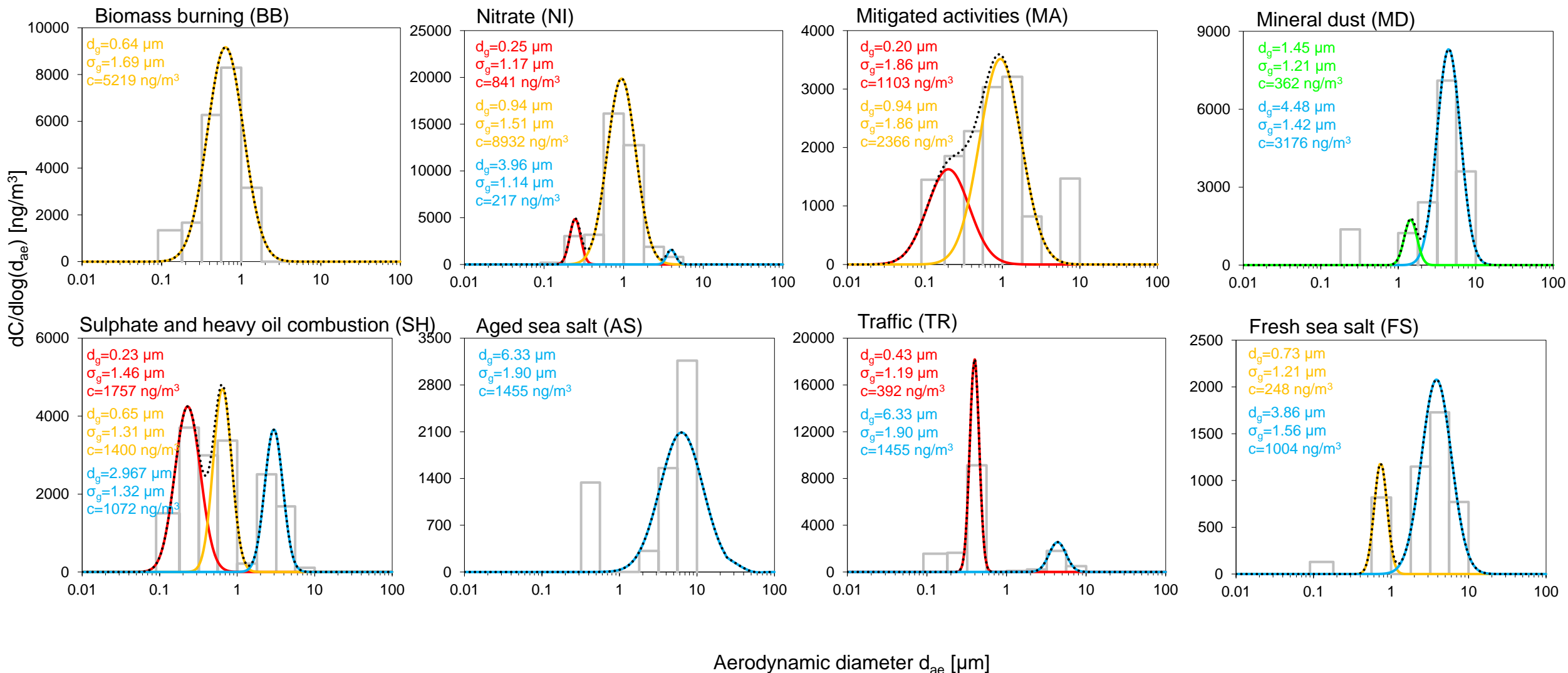
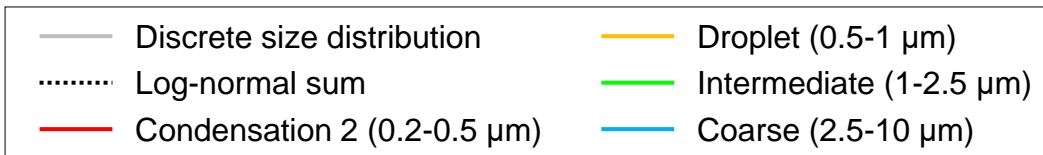
Biomass burning



Traffic



# PM mass distribution



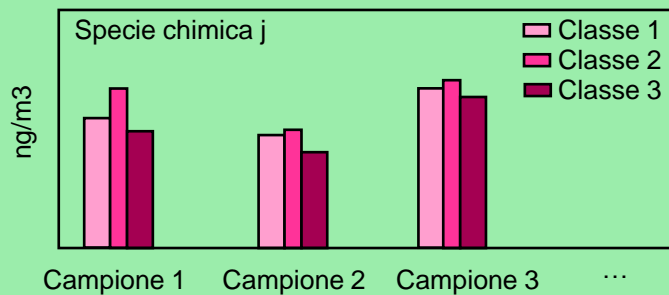
# Three-way (o 3D) PMF [1]

INPUT

OUTPUT

## Matrice X

Dati di concentrazione delle specie chimiche misurate al recettore nei vari campioni



Dati **separati dimensionalmente**

X = dati in input

G = contributi temporali

F = profili chimici

E = residui

s → campione

j → specie chimica

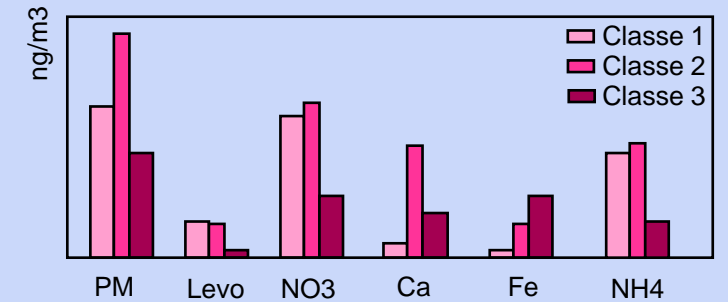
k → fattore (sorgente)

$$x_{djs} = \sum_{k=1}^P f_{djk} g_{ks} + e_{djs}$$

d → classe dimensionale

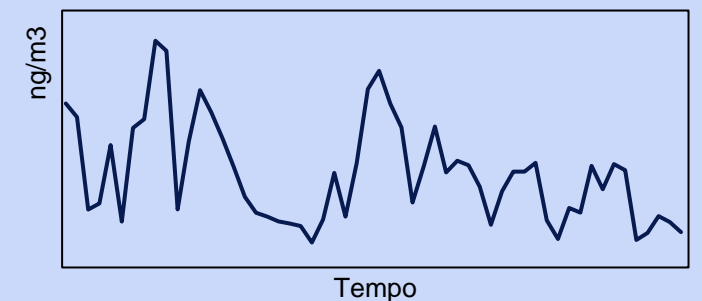
## Matrice F

Profilo chimico sorgenti



## Matrice G

Contributo temporale sorgenti



# THREE-WAY PMF<sup>[1]</sup>

$$x_{djs} = \sum_{k=1}^P f_{djk} g_{ks} + e_{djs}$$

$d$  = classe dimensionale

