

Tecniche nucleari per lo studio della qualità dell'aria e rapporti con istituzioni

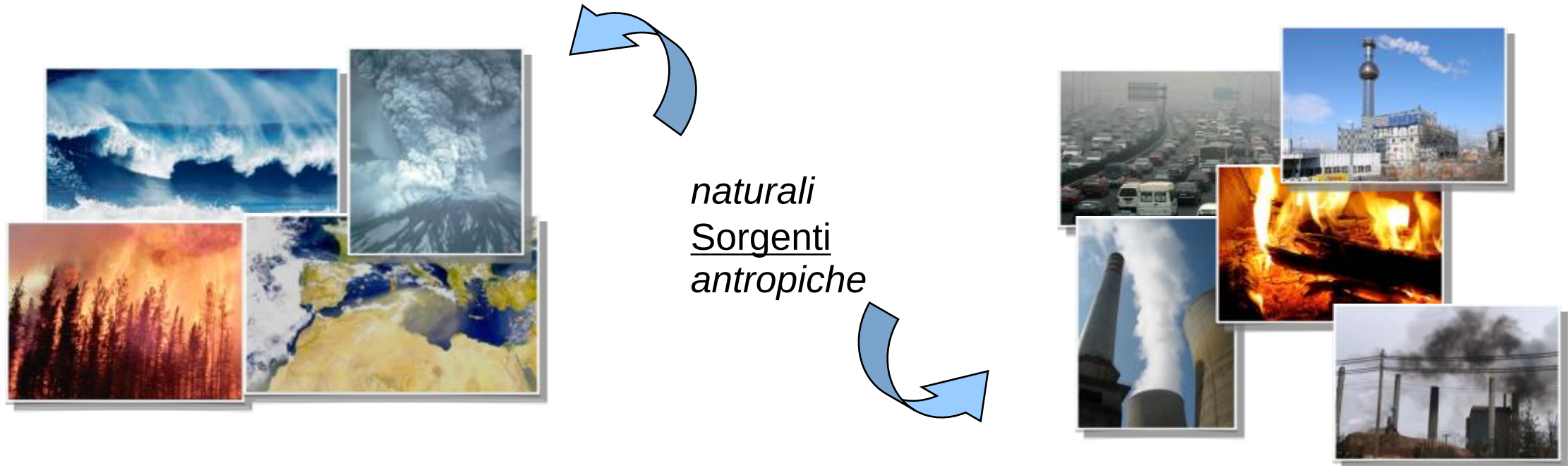
Franco Lucarelli

29-30 Marzo 2021 Progetto ORMA
(Alta **FORM**Azione e ricerca-azione presso enti di ricerca toscani)

Aerosol atmosferici

Particelle sospese in aria con diametro $< 100 \mu m$

Concentrazioni in aria: da $\sim 10^2 \text{ ng/m}^3$ fino a $\sim 10^2 \mu\text{g/m}^3$



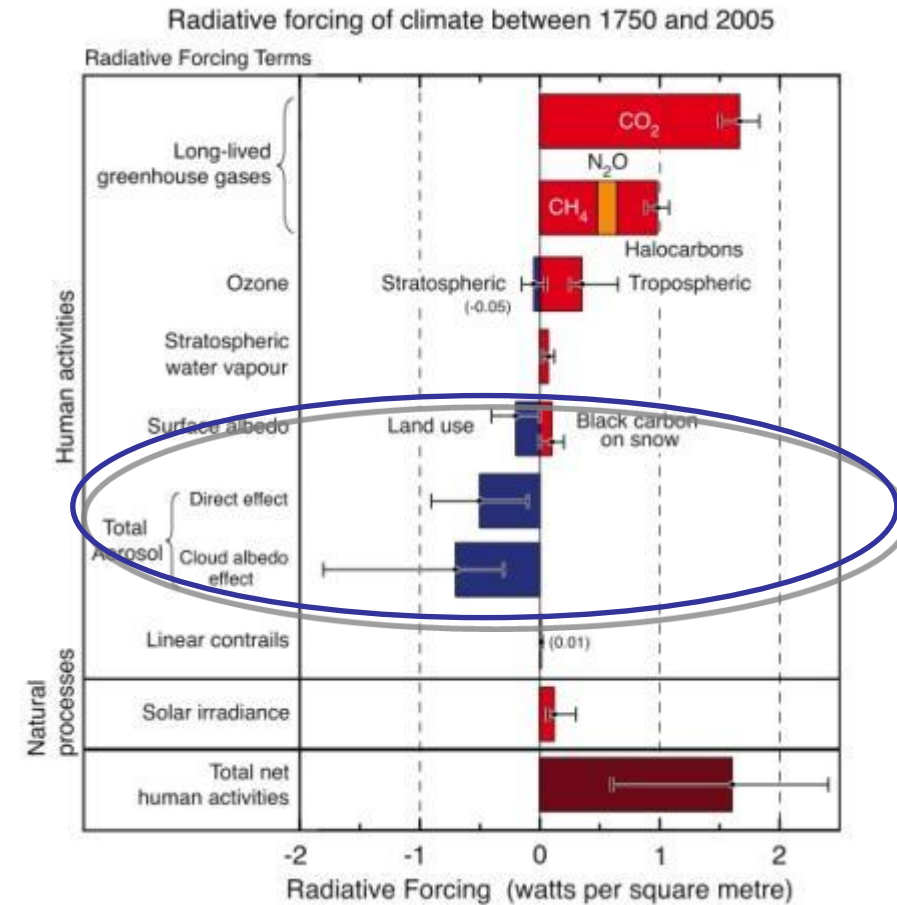
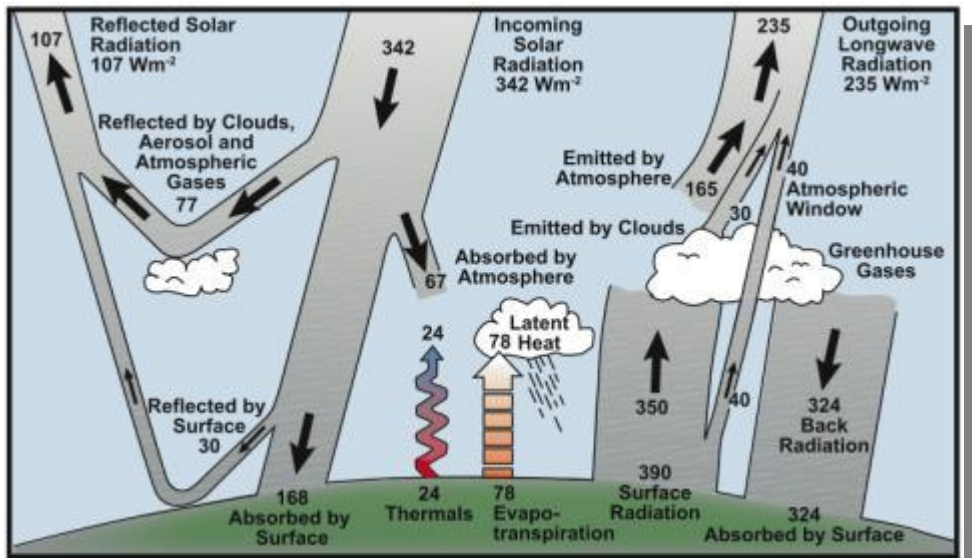
Aerosol primario: immesso direttamente in atmosfera

Aerosol secondario: gas che si aggregano in atmosfera anche a grossa distanza dal punto di emissione

Effetti sull'ambiente

- Riduzione della visibilità
 - Deposizioni acide
 - Climatic forcing:
 - ✓ effetti diretti (raffreddamento)
 - ✓ effetti indiretti (formazione nubi...)

IPCC 2007



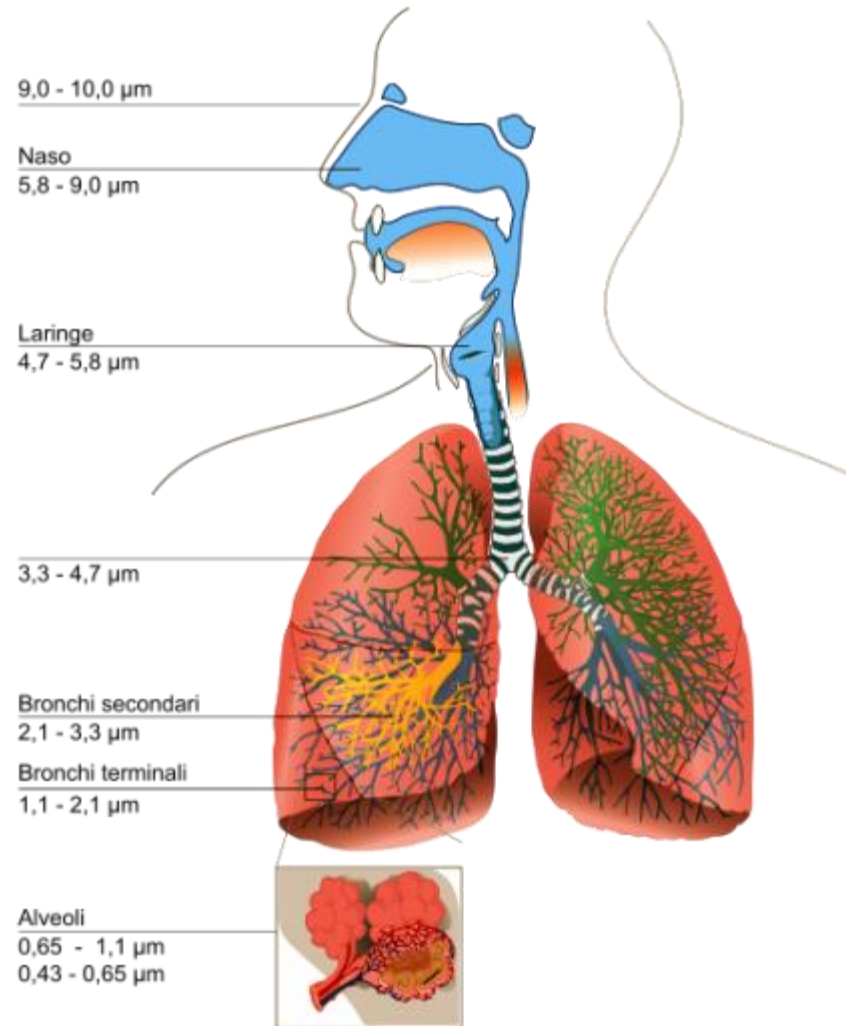
Effetti sui beni culturali



Monumento funerario del 1837, Cimitero Inglese, Firenze
(prima e dopo il restauro)

- Danneggiamento estetico
- Reazioni chimiche e interazioni fisiche con i materiali:
 - ✓ formazione di croste nere
 - ✓ Cristallizzazione di sali solubili

Effetti sulla salute umana

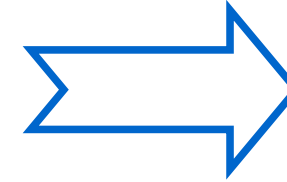


- Effetti chiaramente relazionati alla diversa penetrazione delle particelle all'interno dell'apparato respiratorio.
- Correlazione statisticamente rilevante tra esposizioni al particolato e funzioni polmonari ridotte, tumori polmonari, mortalità per malattie cardiopolmonari e elevati tassi di mortalità prematura.

Cosa è necessario per studiare l' aerosol

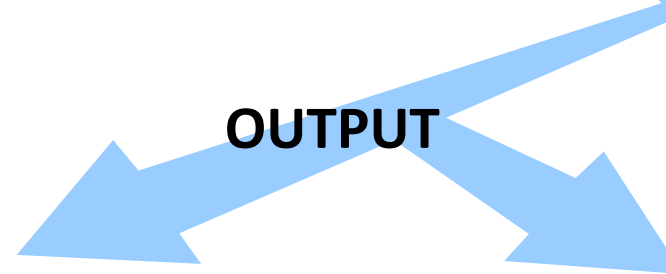
Molti dati di buona qualità riguardanti:

- Concentrazione e la composizione del PM
- la sua distribuzione dimensionale
- le proprietà ottiche
- l'evoluzione temporale e spaziale



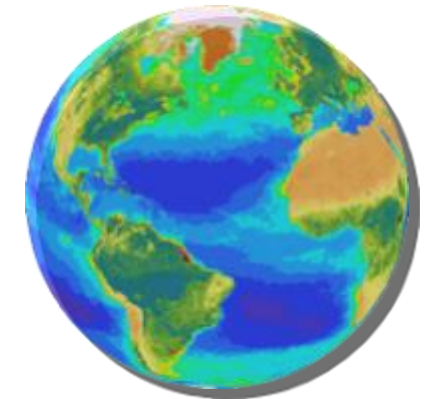
Identificazione e quantificazione delle sorgenti emettitrici del PM attraverso **modelli a recettore**

OUTPUT



Contributo alle politiche di abbattimento per migliorare la qualità dell'aria

Contributo ai modelli climatici per determinare il ruolo dell'aerosol atmosferico nel forcing radiativo



Perché sono utili le tecniche IBA?



Le campagne di studio dell'aerosol producono grosse quantità di campioni con pochissima massa ($\sim 10\text{-}300 \mu\text{g}/\text{cm}^2$)

Sono necessarie tecniche di analisi veloci, molto sensibili, quantitative, multielementali

Le tecniche IBA hanno queste caratteristiche!

Ruolo della tecnica PIXE per lo studio dell'aerosol

- + :** <5-10 min permettono di rivelare fino a 20 elementi (Na to Pb)*
 - buoni limiti di sensibilità fino a $\mu\text{g/g}$ ($\leq$ qualche ng/m^3)*
 - Possibilità di analizzare campioni con poca massa*
 - Alta risoluzione temporale*
 - analisi non distruttiva senza alcuna pretrattamento del campione*
 - analisi complementari con altre tecniche IBA*
- :** PIXE dà solo una parte dell'informazione*

Le ricerche sull'aerosol atmosferico basate esclusivamente sulla PIXE di norma NON sono assolutamente sufficienti!

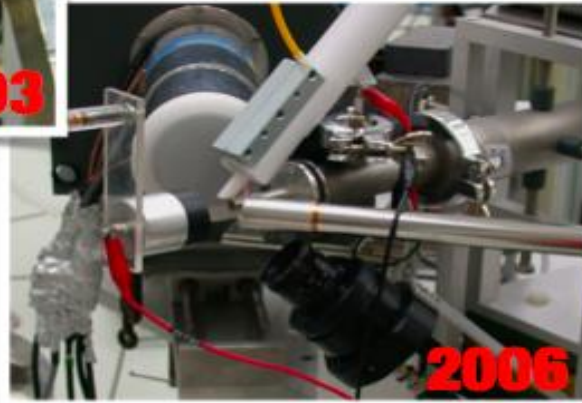
- Altre tecniche competitive:***
 - ICP-MS*
 - XRF*
 - SR-XRF*

- È necessario l'uso di un appropriato set-up sperimentale che sfrutti appieno le potenzialità della tecnica PIXE
 - Utilizzare le tecniche IBA laddove la loro applicazione dà informazioni insostituibili o in maniera molto più semplice
- **Tempi di misura molto brevi (~ 60 sec contro decine di minuti o ore):** centinaia di campioni analizzabili in un giorno
 - **Rivelazione di tutti gli elementi della polvere naturale:** studio del trasporto dell'aerosol dal Sahara, ruolo nei cambiamenti climatici
 - **Possibilità di analizzare campioni con piccola quantità di materia :** campioni raccolti con alta risoluzione temporale (per es. 1 ora invece delle tradizionali 24 ore)
 - **Nessun pre-trattamento del campione:** importante quando si abbia a che fare con campioni con quantità di massa molto piccola (aerosol minerale contenuto nelle carote di ghiaccio polari per studi sul paleoclima)

Evoluzione del set-up PIXE per studi sull'aerosol atmosferico



2 Si(Li):
10 mm², 3 mm
80 mm², 5 mm

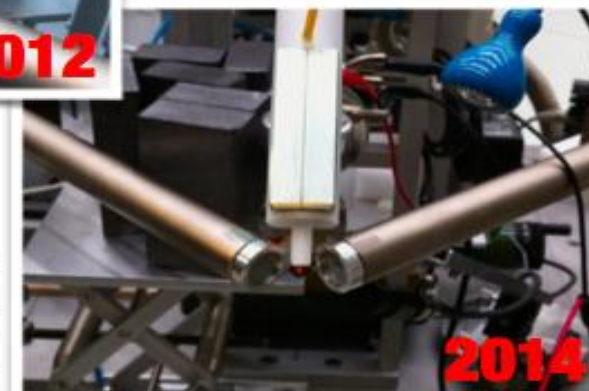


2 SDDs: 7 mm², 0.3 mm
80 mm², 0.5 mm

SDD: 7 mm², 0.3 mm
Si(Li): 80 mm², 3 mm



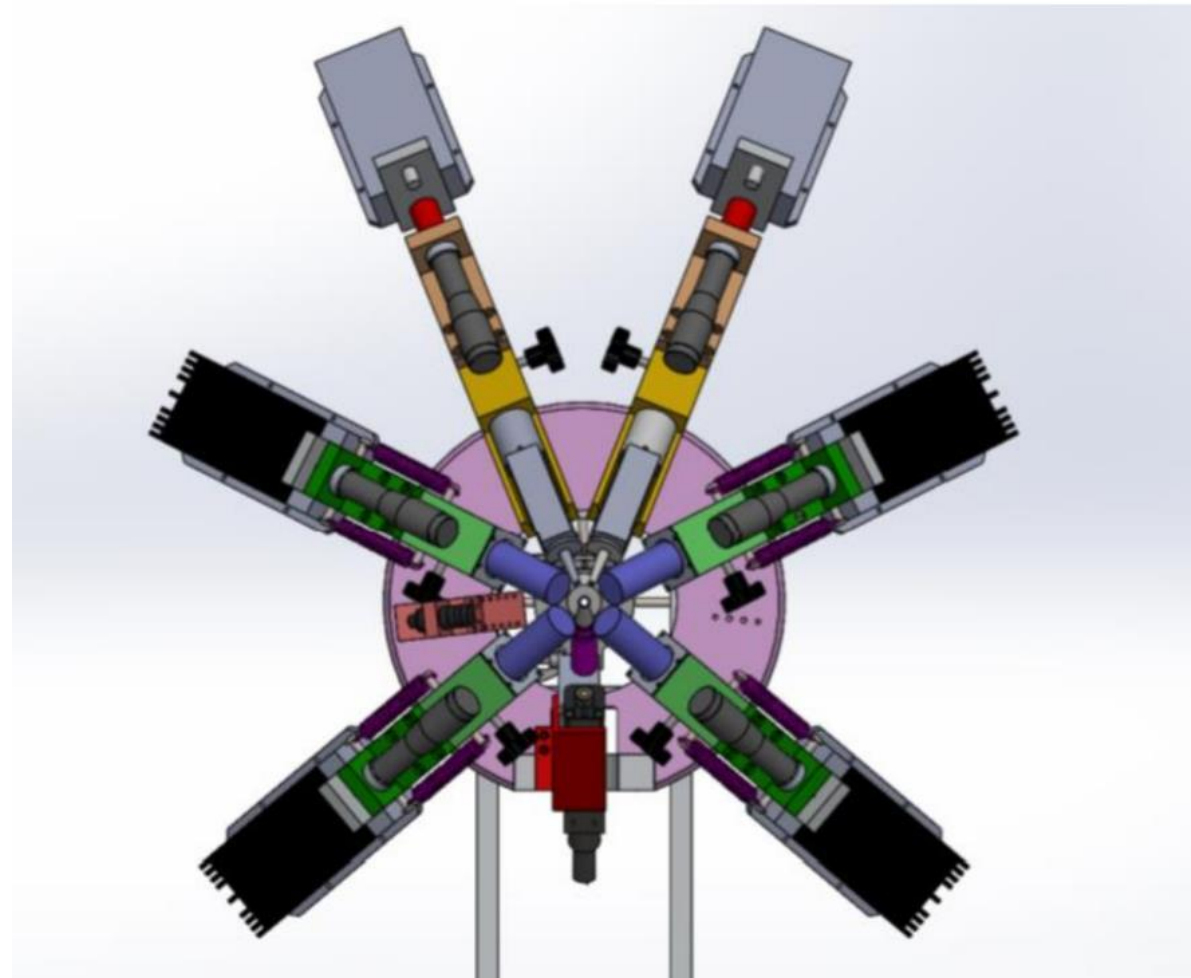
Funded by INFN grants
(NUTELLA, NUMEN, MASAI)
and EU LIFE+ AIRUSE project



3 SDDs:
30 mm², 0.5 mm
2x 80 mm², 0.5 mm

Calzolari et al., NIM B B 249 (2006) 928
Lucarelli et al., NIM B 318 (2014) 55

Nuovo set-up di misura in costruzione al Labec



STRAS: Size and Time Resolved Aerosol Sampler

Gruppi INFN Firenze, Milano, Genova, Dadolab



Il LABEC in RADIATE

Infrastruttura europea RADIATE



- Progetto H2020 (durata 1/2019 - 12/2022, budget € 9.9M) con lo scopo di sviluppare ulteriormente la tecnologie con fasci ionici (Ion Beam Analysis e Implantation, Accelerator Mass Spectrometry) e rafforzare la cooperazione tra 14 infrastrutture europee e 4 PMI.
- Mira a unificare tutte le facility IBA europee creando un unico centro virtuale europeo (ionbeamcenters.eu.) per tutte le tecnologie con fasci ionici.
- Offre ai ricercatori del mondo accademico e dell'industria un accesso facile, flessibile ed efficiente alle facility IBA partecipanti.
- LABEC ha messo a disposizione 900 ore di fascio e accesso gratuito alle linee IBA, in particolare quelle con fascio esterno per applicazioni a **beni culturali e ambiente**.

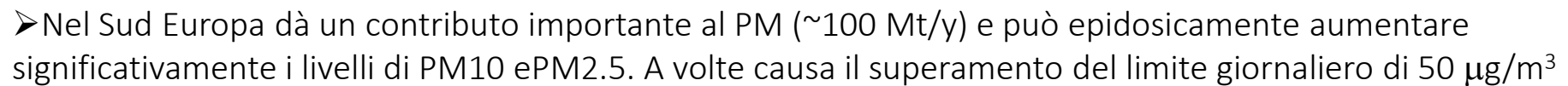
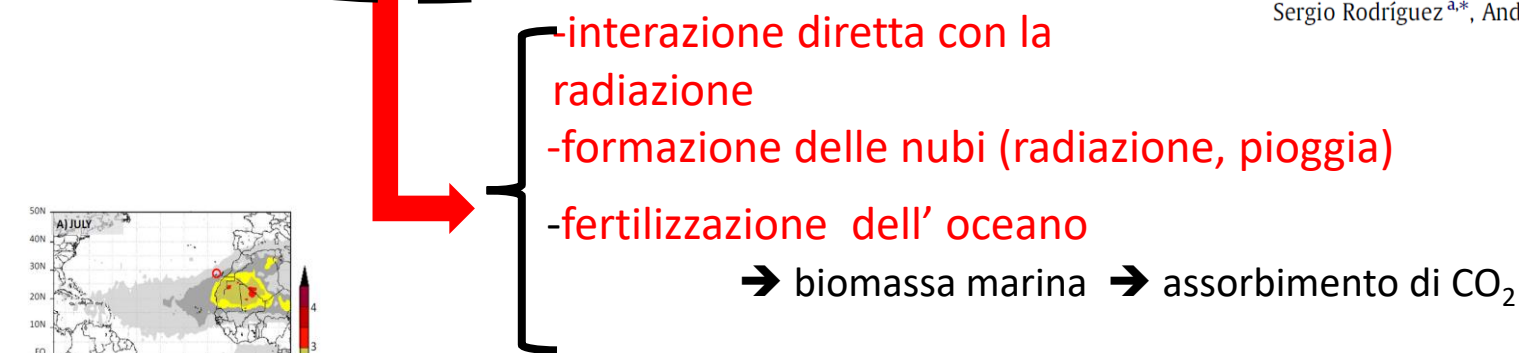
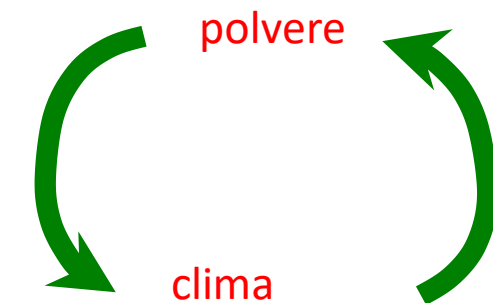
Il LABEC in ACTRIS

- **ACTRIS** (Aerosols, Clouds, and Trace Gas Research Infrastructure, www.actris.eu) è un'infrastruttura di ricerca Europea (22 nazioni), in Roadmap ESFRI dal 2016.
- Attualmente in fase di implementazione; piena operatività dal 2025.
- La missione di ACTRIS è armonizzare e migliorare la conoscenza e la qualità dei dati sui costituenti dell'atmosfera e sui processi di formazione, con misure in situ/remoto in ambiente naturale e in atmosfere controllate.
- **Il LABEC è sede dell'Elemental Mass Calibration Center (EMC²), unità dell'European Center for Aerosol Calibration** (ECAC, www.actris-ecac.eu) e offrirà supporto operativo alle strutture nazionali (NF) associate ad ACTRIS (procedure QA/QC, buone prassi, validazione dati...) e servizi per la caratterizzazione chimica – composizione elementale - di campioni di particolato atmosferico.





Influenza della polvere sul Sistema terra:

Sergio Rodríguez ^{a,*}, Andrés Alastuey ^b, Xavier Querol ^b



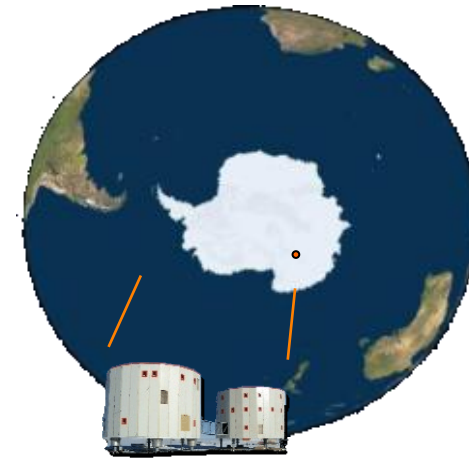
La ricerca sul Paleoclima in Antartide



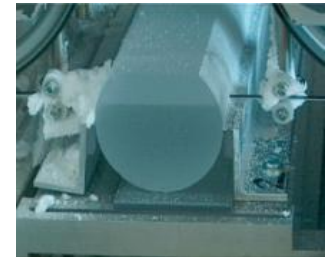
L'aerosol minerale insolubile (dust) trasportato dalle superfici continentali gioca un ruolo importante nel clima della terra contribuendo al bilancio radiativo terra- atmosfera.

Le particelle di polvere sono depositate sopra l'Antartide dopo un trasporto a lungo raggio dalle aree continentali desertiche o semi-desertiche, le Potential Source Areas (PSAs), dell'Emisfero Sud (le sorgenti locali sono trascurabili),

Lo studio della polvere minerale odierna e contenuta nelle carote di ghiaccio é utile per riconoscere le PSA polari e, quindi, le vie di trasporto della polvere nel passato ed oggi



*Dome C,
Concordia Station*



- La massa della polvere é utilizzata per dedurre quanta polvere era presente in atmosfera e l'aridità nelle PSA;
- I rapporti isotopici e la composizione geo-chimica é utilizzata per dedurre l'origine della polvere e studiare le condizioni paleo-ambientali nelle PSA.

- ✓ Concentrazioni molto basse ($\text{ng} \div \text{mg/kg}$ di ghiaccio)
- ✓ Le carote di ghiaccio sono sciolte e il liquido filtrato attraverso una membrana di Nuclepore su un'area da 1 cm^2



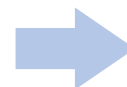


PRIN 2018 RHAPS: Redox-activity and Health-effects of Atmospheric Primary and Secondary aerosol



OBIETTIVI

Studio del **potenziale ossidativo (OP)** del particolato atmosferico (PM)



Stima delle sorgenti o componenti del PM che sono responsabili di effetti dannosi sulla salute umana

- Proprietà del PM antropogenico responsabili degli effetti tossicologici
- Contributo di aerosol primario e secondario al potenziale ossidativo
- Relazione tra aerosol secondario e tossicità del PM (camera di simulazione atmosferica)
- Studi tossicologici: relazione dose-risposta su colture cellulari
- Modelli previsionali della tossicità del PM



ISTITUTO NAZIONALE PER L'ASSICURAZIONE
CONTRO GLI INFORTUNI SUL LAVORO

VAISAL (Valutazione ambientale e impatto sanitario di inquinanti organici emergenti quali ritardanti di fiamma bromurati, sostanze perfluoroalchiliche e inquinanti inorganici tossici in ambienti di lavoro)

Responsabile a: F. Lucarelli.

Durata progetto: 2 anni

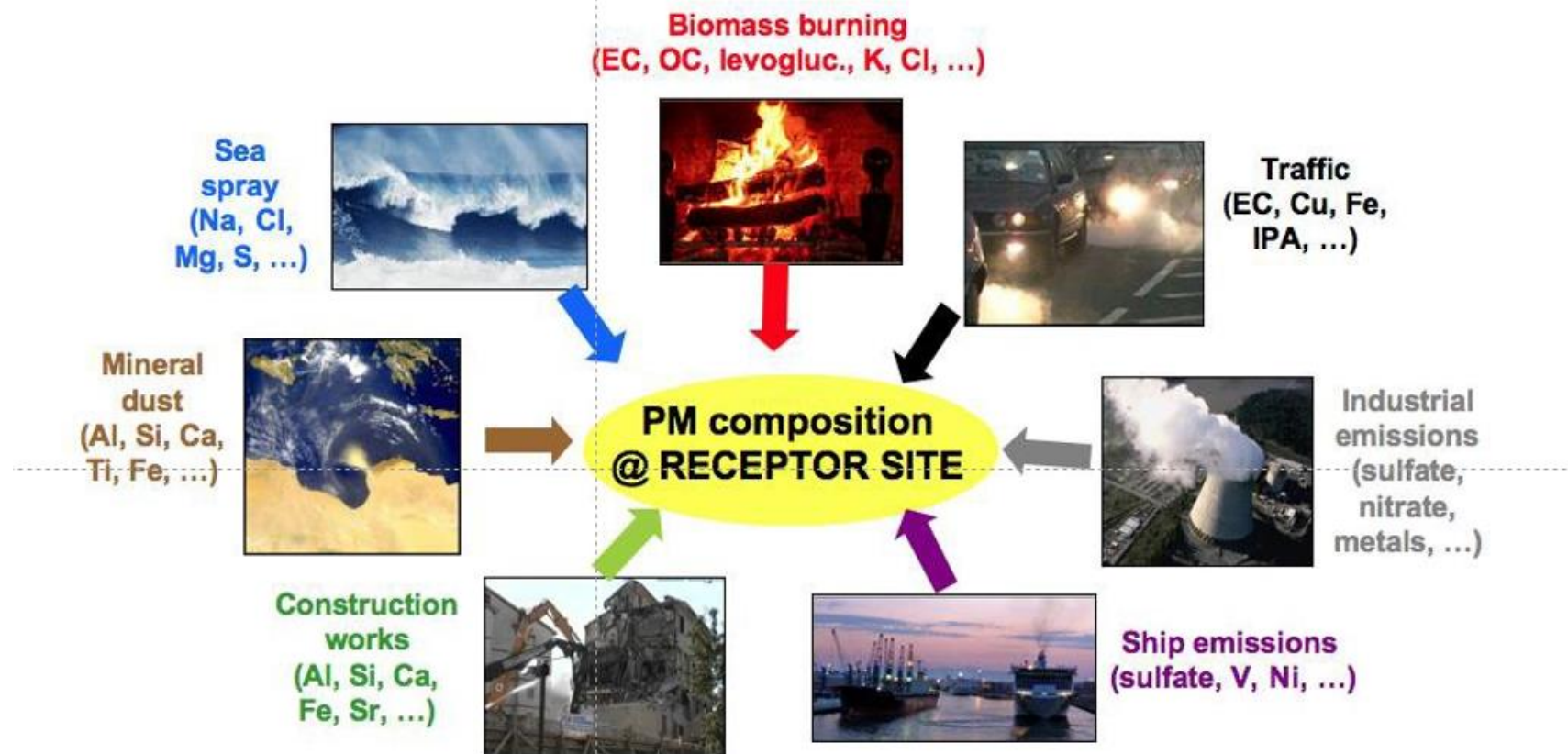
- Crescente diffusione di contaminanti emergenti causata dai cambiamenti tecnologici (legati soprattutto a rifiuti da apparecchiature elettriche ed elettroniche, RAEE)
- Effetti avversi non ancora noti in quanto tali composti non sono sufficientemente caratterizzati (comportamento ambientale, tossicità, capacità di bioaccumulo)
- Richiami da parte delle autorità per raccogliere informazioni per valutare il rischio e sviluppare normative a riguardo



Identificazione delle sorgenti del particolato

Idea di base dei modelli a recettore

Le particelle di particolato mantengono la composizione elementale/chimica caratteristica della loro origine: la composizione del PM in un sito "recettore" è una combinazione delle composizioni del PM emesso dalle diverse sorgenti.



LO SCOPO DEL PROGETTO LIFE+ AIRUSE

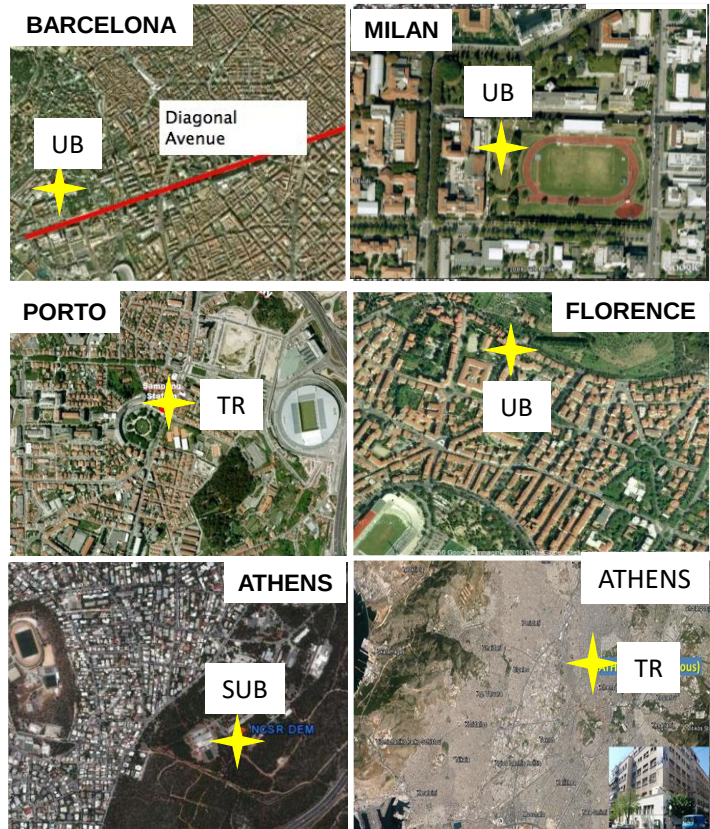


<http://airuse.eu/en/>

- Identificare somiglianze e differenze nella composizione e nelle sorgenti del PM10 e PM2.5 e nei loro contributi nel sud Europa (**5 città: Atene, Firenze, Milano, Barcellona, Porto**)
- Una volta identificate le sorgenti, **sviluppare, testare e proporre misure specifiche** per abbattere il particolato nelle aree urbane del S-EU, **per soddisfare gli standard di qualità dell'aria e avvicinarsi alle linee guide dell' WHO**

Misure specifiche di mitigazione del PM

- Lavaggio delle strade e soppressori della polvere per la polvere stradale e trasportata dal Sahara
- Combustione di Biomasse
- Emissioni Industriali (canalizzate e fuggitive)
- Strategie adottate in altri paesi europei (ZTL, veicoli eco efficienti, eco- labelling, traffico navale, combustione delle biomasse...)



Campionamento annuale su base giornaliera:

- Gen.2013 - Gen.2014
(1 giorno ogni 3*)
- PM10 e PM2.5
- quarzo e teflon

Campionamenti intensivi a risoluzione oraria

- ~ 2 sett. in inverno e in estate
- frazione fine e grossolana

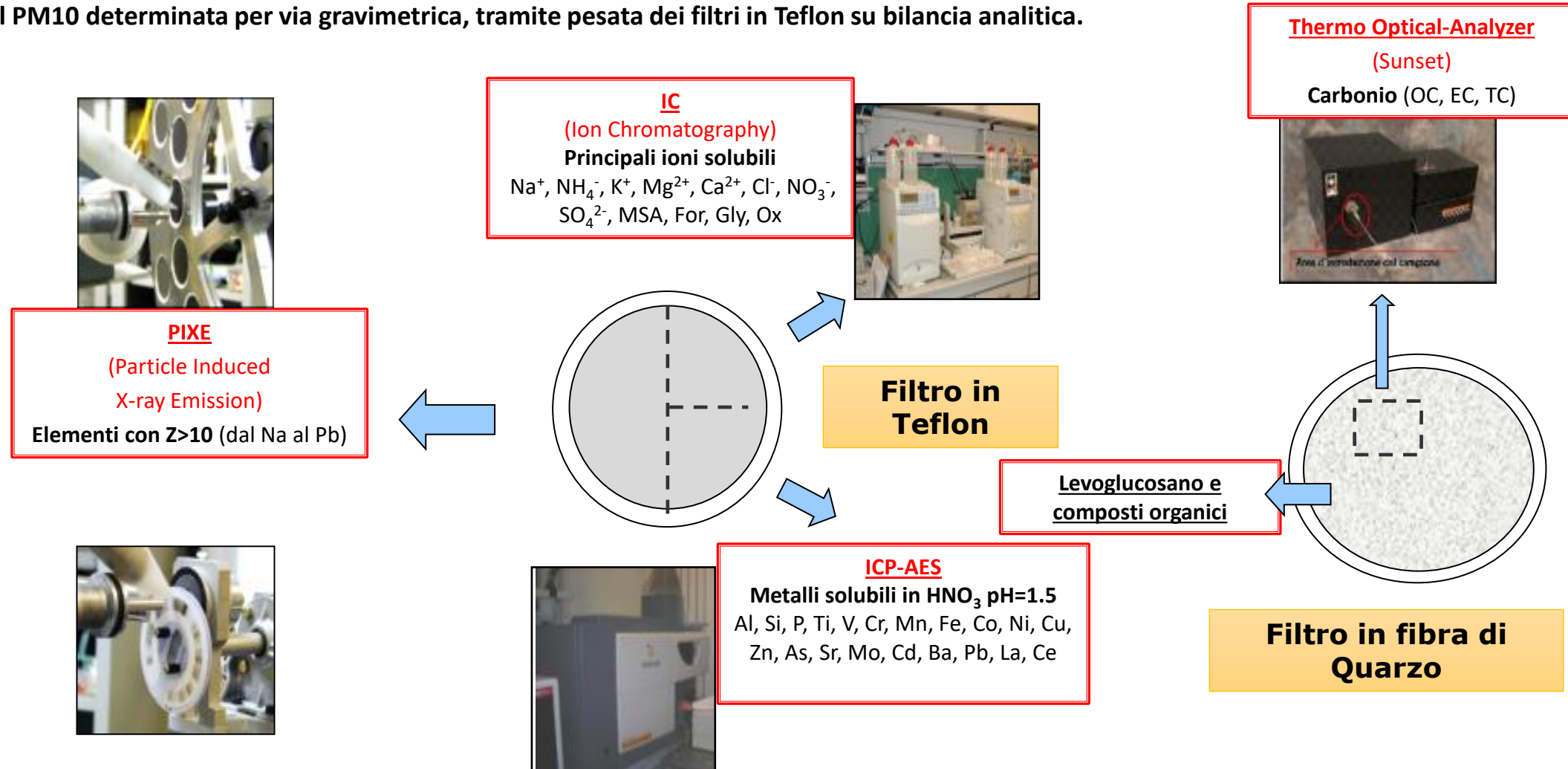
Long term measurements			BCN-UB	FI-UB	MLN-UB	POR-TR	ATH-SUB	
Daily	PM10	Mass	122	226	379	123	197	
		Elements	122	226	241 [§]	123*	197 [†]	PIXE
		Ions	122	226	337	123	197	ICP
		ECOC	122	226	348	123	197	SUNSET
		CC	122	226	89	123	197	XRF
		Levogluconan			324		243	Infrared
	PM2.5	Mass	126	243	378	126	243	
		Elements	126	243	361 [§]	126	243	IC
		Ions	126	243	374	126	243	
		ECOC	126	243	370	126	243	
		Levogluconan	126	243	356	126	888	GC
Hourly	PM2.5-10	Elements	716	504		504	888	
	PM2.5	Elements	714	504		504	197	

*intercomparison between PIXE and ICP on Teflon filters
[†]intercomparison between Teflon (PIXE) and quartz (ICP) filters
[§]intercomparison between PIXE and XRF on Teflon and MCE filters

7400 analysed samples!

ANALISI

Massa del PM10 determinata per via gravimetrica, tramite pesata dei filtri in Teflon su bilancia analitica.



ANALISI STATISTICA PER L'IDENTIFICAZIONE DELLE SORGENTI
(PMF, Positive Matrix Factorization) su campioni giornalieri e orari



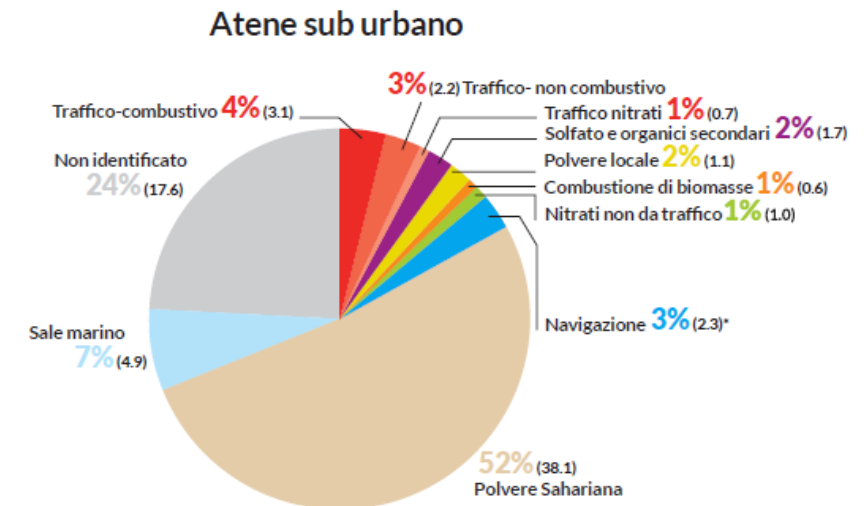
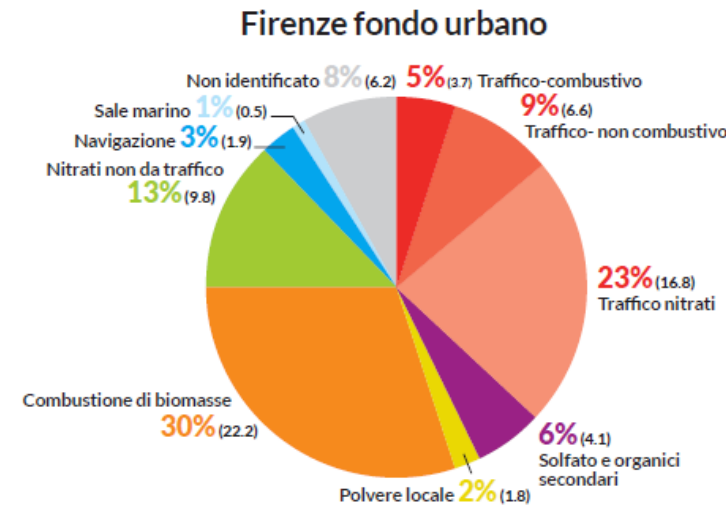
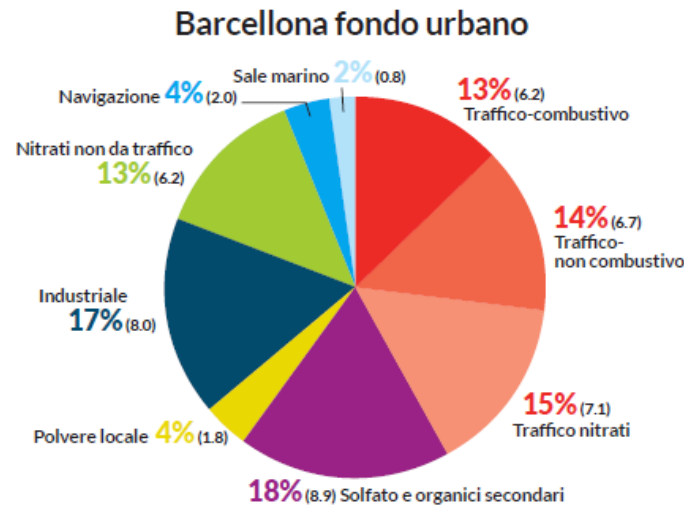
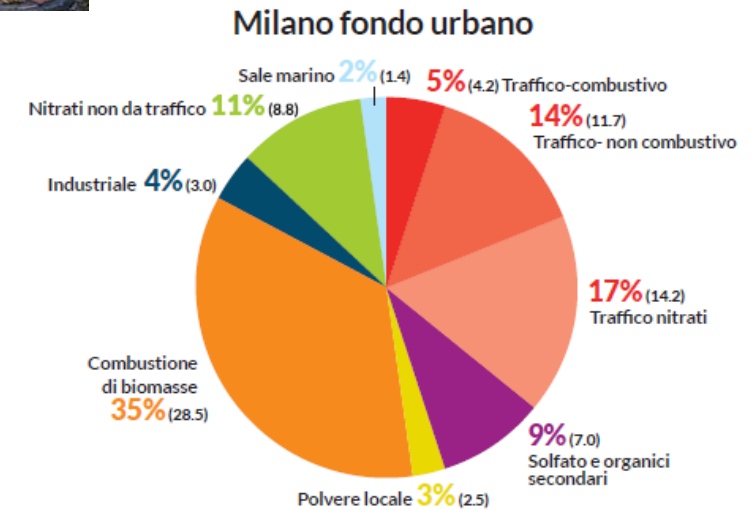
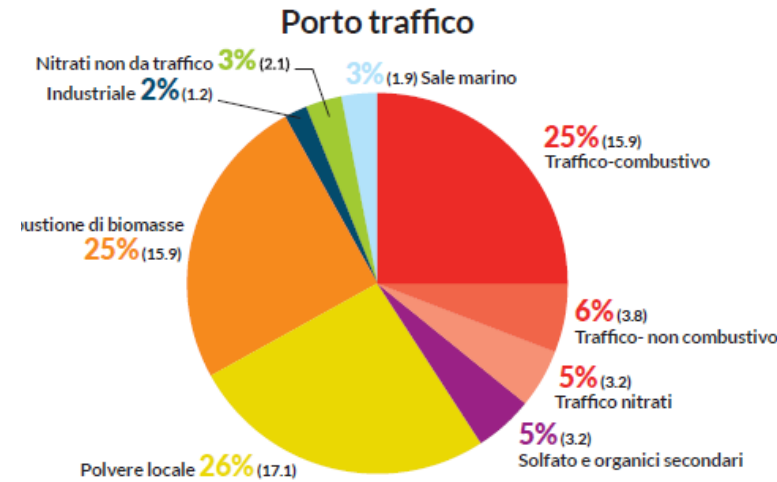
PM10

Contributi nei giorni
di alto inquinamento

BCN traffico

*POR, FLR, MIL traffico e
Combustione di biomasse*

ATH polvere Sahariana



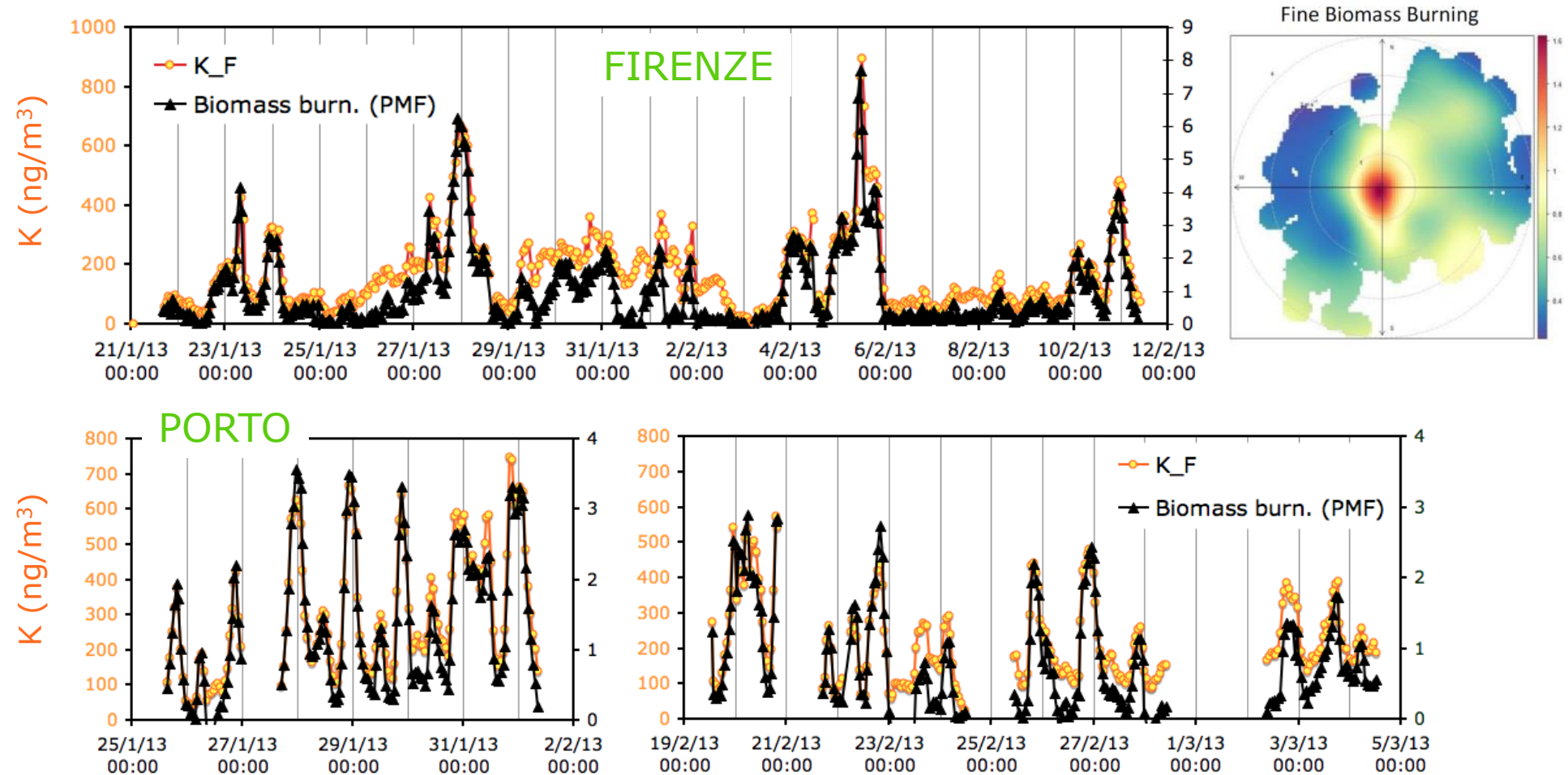


AIRUSE

COMBUSTIONE DI BIOMASSE RISOLUZIONE ORARIA



Andamento periodico
con picchi durante le ore serali/notturne nella
frazione fine, suggerendo l'uso di biomassa per riscaldamento domestico





- I risultati finali sono stati utilizzati dalla Regione Toscana per elaborare il nuovo Piano regionale per la Qualità dell'Aria e le nuove linee guida per la redazione dei Piani di Azione Comunali PAC
- Alcuni comuni toscani hanno utilizzato i risultati di AIRUSE per la redazione dei loro piani di azione comunale (PAC)
- il Piano Strategico per la Mobilità Sostenibile approvato dal Consiglio dei Ministri il 17/4/2019 cita i risultati del progetto
- I risultati del progetto sono stati consegnati alla Direzione Generale Ambiente della Comunità Europea, che ha citato il progetto in diverse pubblicazioni. Più volte sulle pagine web ufficiali della Comunità Europea si cita il AIRUSE.

REGIONE
TOSCANA



PATOS

(Particolato Atmosferico in TOScana)



ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

INSIEME PER UN FUTURO SOSTENIBILE

- Stretta collaborazione con Regione Toscana e ARPAT e alcuni Comuni: molti progetti comuni
- Studio della composizione del particolato atmosferico con lo scopo di identificare le sorgenti del particolato e fornire agli enti locali gli strumenti più idonei per politiche mirate di mitigazione e risanamento
- Permette di dare risposte durante le procedure di infrazione EU

4. Prato

Urbana-traffico

2005-2006



PATOS2 – 1 : PM2.5

Firenze Traffico
Firenze Fondo

2009-2010

1. Firenze

Urbana-fondo



PATOS2 – 2 : PM10

Montale (Inceneritore)
Livorno (Porto, industriale)

2013-2014

2. Arezzo

Urbana-traffico



PATOS3 : PM10

Capannori (Infrazione UE)
Figline (Centrale ENEL)
Piana Fiorentina (varie infrastrutture future)

2019-2020

3. Capannori

Urbana-fondo



5. Livorno

Periferica-fondo

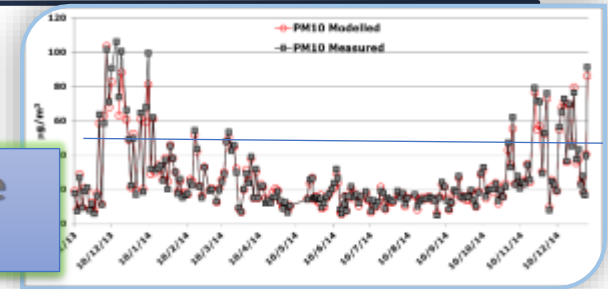


6. Grosseto

Urbana-fondo



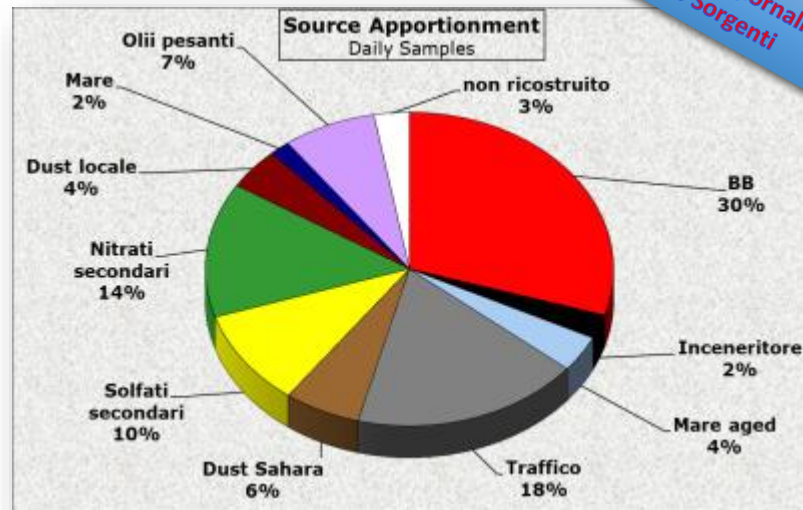
PATOS 2-2: Montale



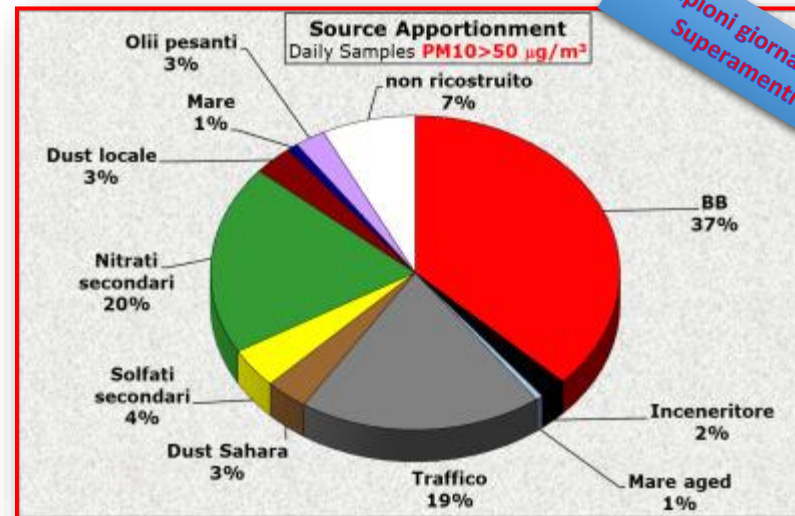
Identificazione delle
sorgenti

Concentrazione
PM10

Campioni giornalieri
10 Sorgenti



Campioni giornalieri –
Superamenti



Campioni orari
7 sorgenti FINE

Frazione FINE	Frazione COARSE
TRAFFICO	TRAFFICO
DUST SAHARA	DUST SAHARA
DUST LOCALE	DUST LOCALE
MARE AGED + OLII PESANTI	MARE
BIOMASS BURNING	MARE AGED
INCENERITORE	
SOLFATI SECONDARI	

Campioni orari
5 sorgenti COARSE

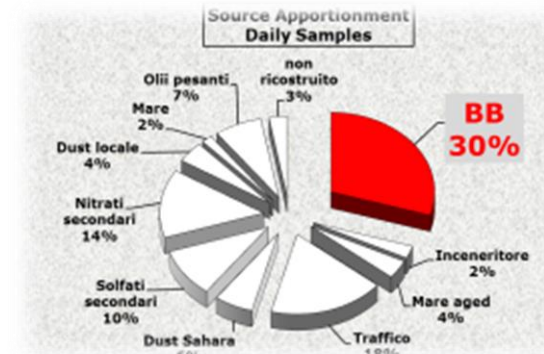
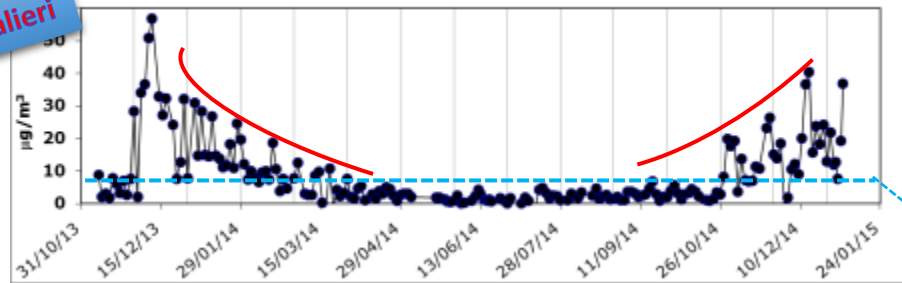
Identificazione delle sorgenti

PATOS 2 – 2 : PM10 a Montale

Campioni giornalieri

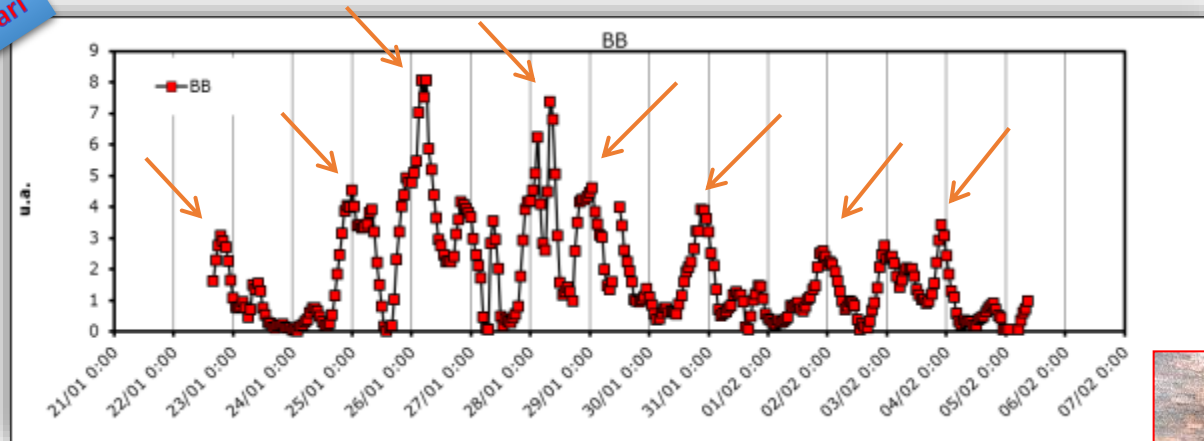
Forte stagionalità

Andamento temporale della sorgente «BB»



Andamento temporale della sorgente «Biomass Burning» frazione FINE in INVERNO

Campioni orari



Contributo medio =
30%

→ 8.1 µg/m³

Picchi serali-notturni →

Caratteristiche del riscaldamento domestico



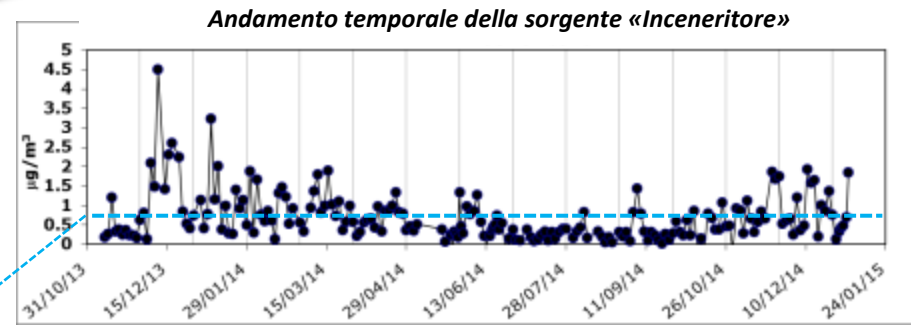
PATOS 2 – 2 : PM10 a Montale

Identificazione delle
sorgenti

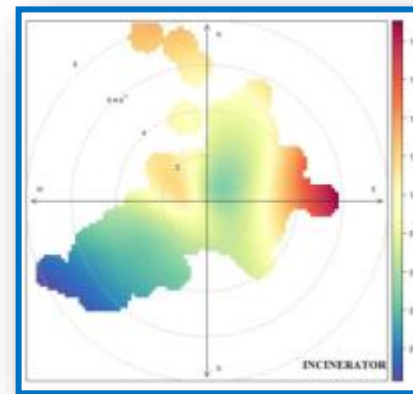
Campioni giornalieri

OC, EC, NH_4^+
(Cl, Pb,
Cd, Zn)

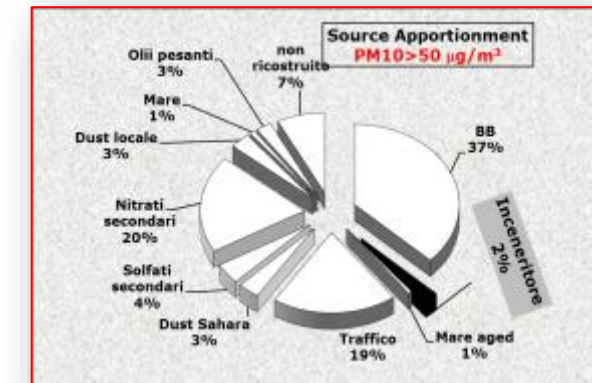
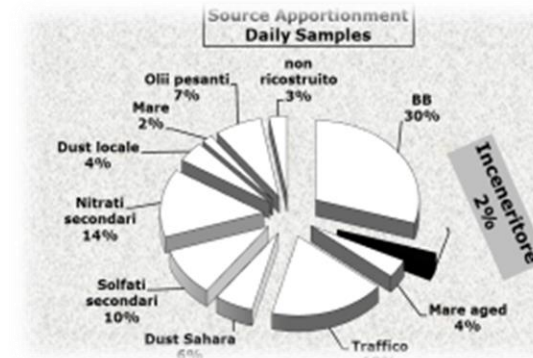
Contributo
medio
= 2%
→ $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$



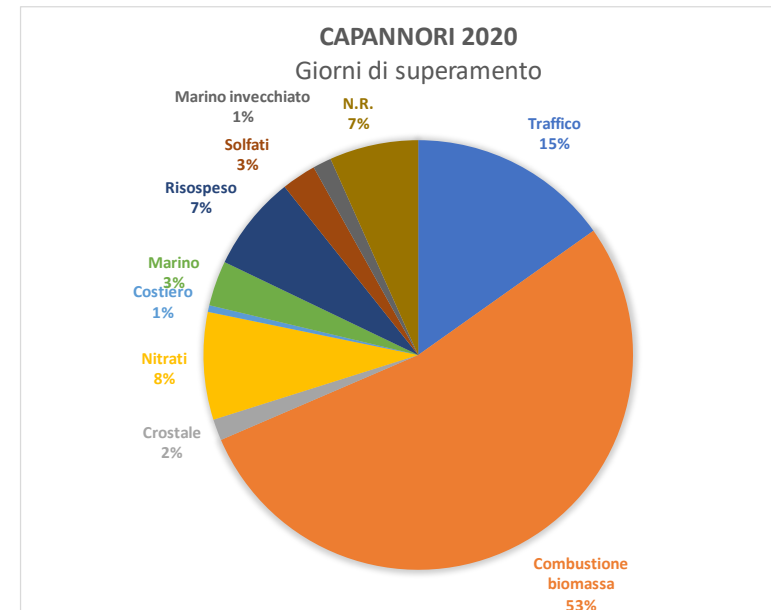
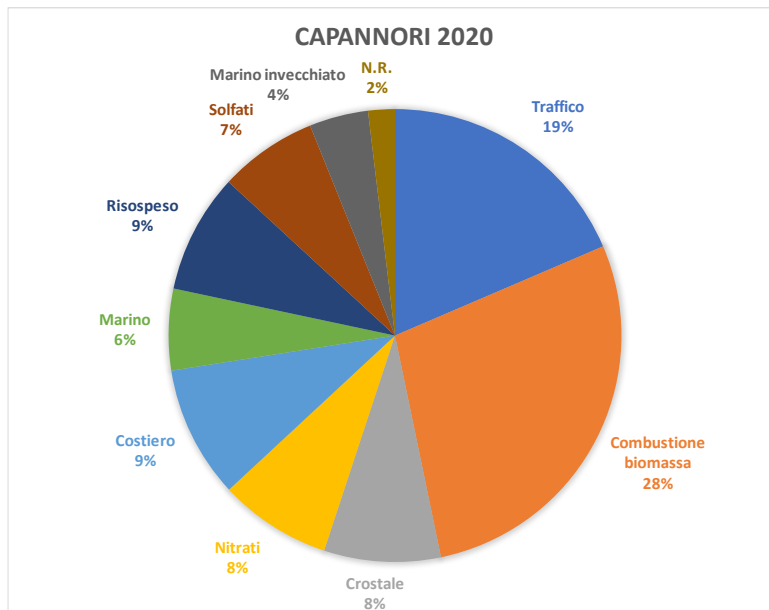
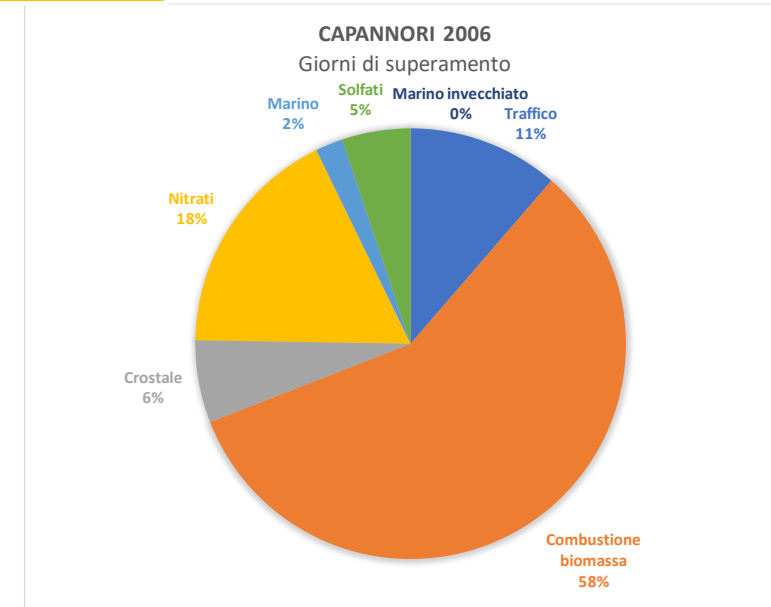
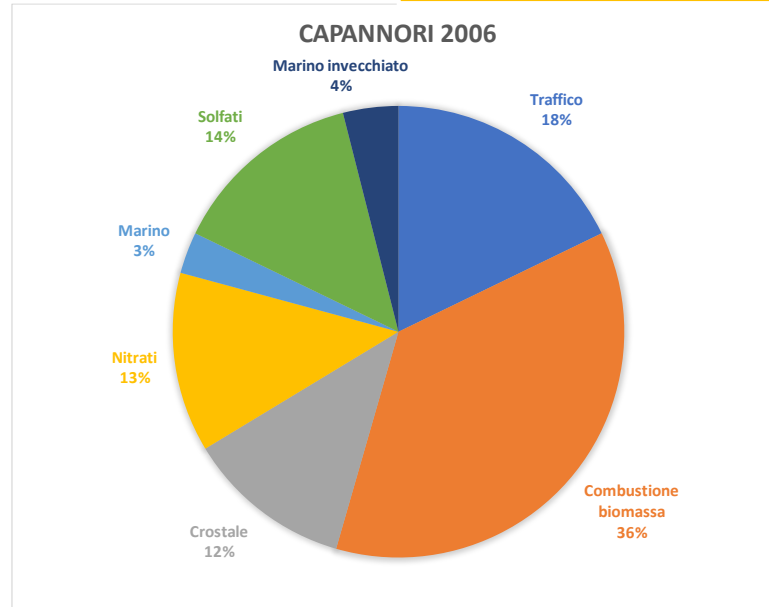
Contributo presente tutto l'anno e invariato nei giorni di superamento dei $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$



Provenienza da EST: direzione
dell'inceneritore rispetto al
sito di campionamento



PATOS 3: PM10 a Capannori



- Attività di conto terzi
- Divulgazione sui temi ambientali per far capire la complessità dei fenomeni, il ruolo dell'INFN in questo campo e l'importanza dei comportamenti individuali

<https://airuse.eu>





***GRAZIE PER
L'ATTENZIONE***