

# Tecniche IBA per lo studio del particolato atmosferico

Franco Lucarelli



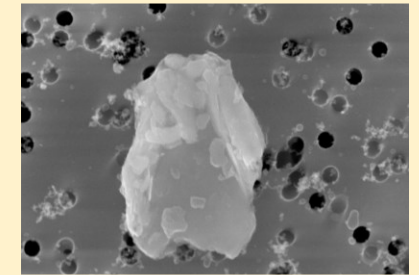
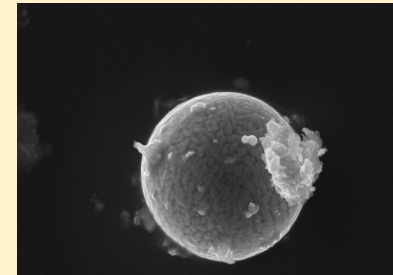
# AEROSOL

CHE COS'È

**Particolato atmosferico (PM, aerosol):** sostanze solide o liquide sospese in aria con dimensione inferiore a  $100\ \mu\text{m}$  che presentano diverse caratteristiche chimiche e fisiche

$\text{PM}_{10}$  -  $\text{PM}_{2.5}$  -  $\text{PM}_1$

particelle con diametro  $< 10\ \mu\text{m}$



PARTICELLE VISTE AL MICROSCOPIO ELETTRONICO



*naturali*  
Sorgenti  
*antropiche*



**Aerosol primario:** immesso direttamente in atmosfera

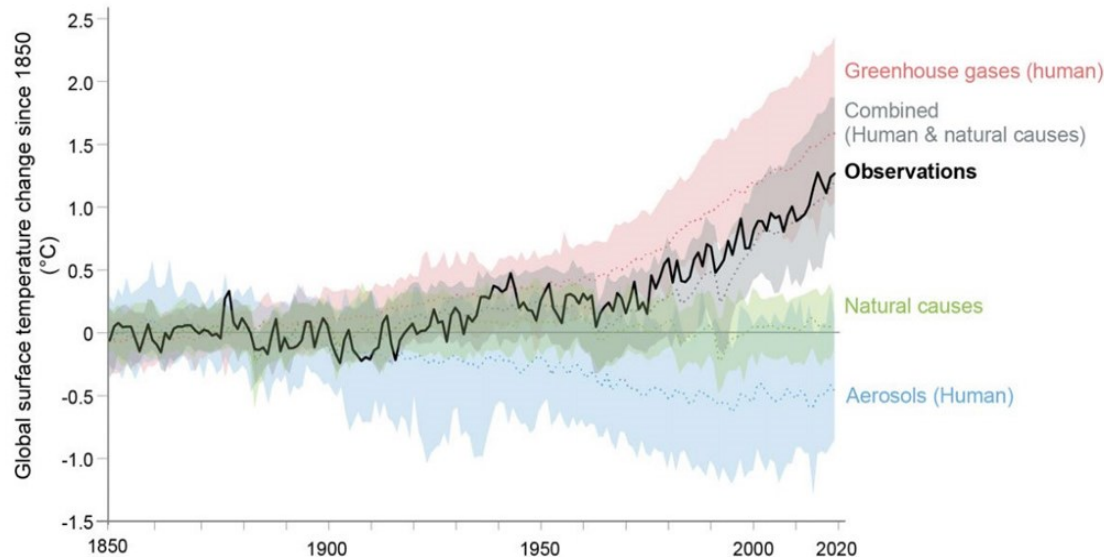
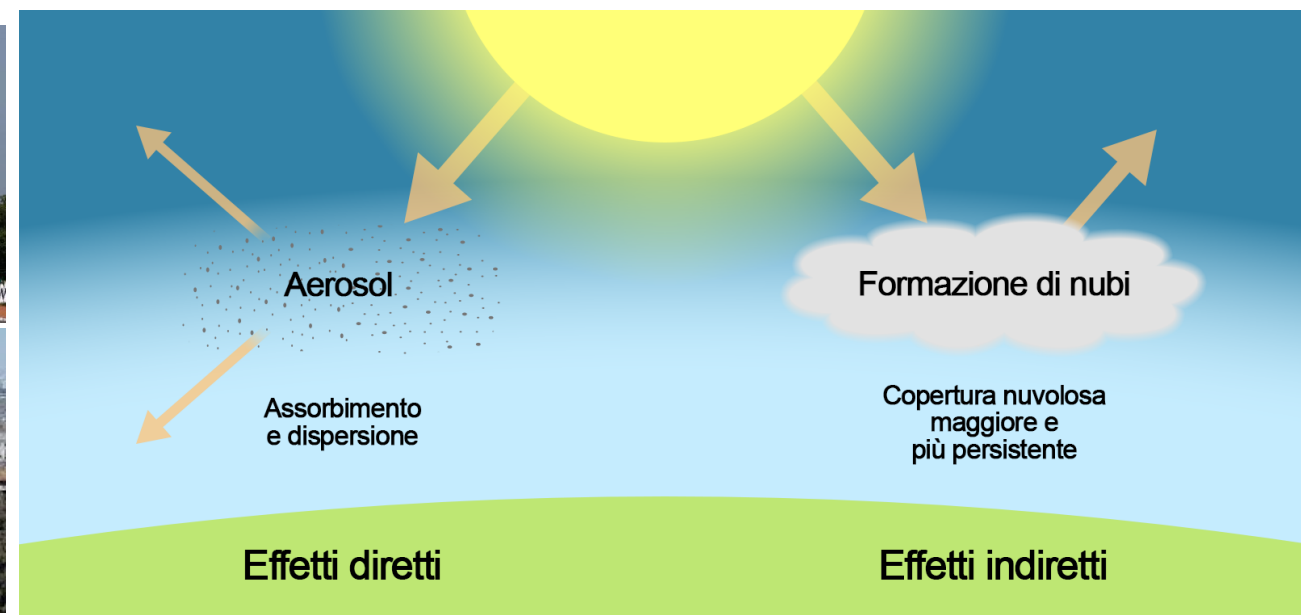
**Aerosol secondario:** gas che si aggregano in atmosfera anche a grossa distanza dal punto di emissione

# AEROSOL

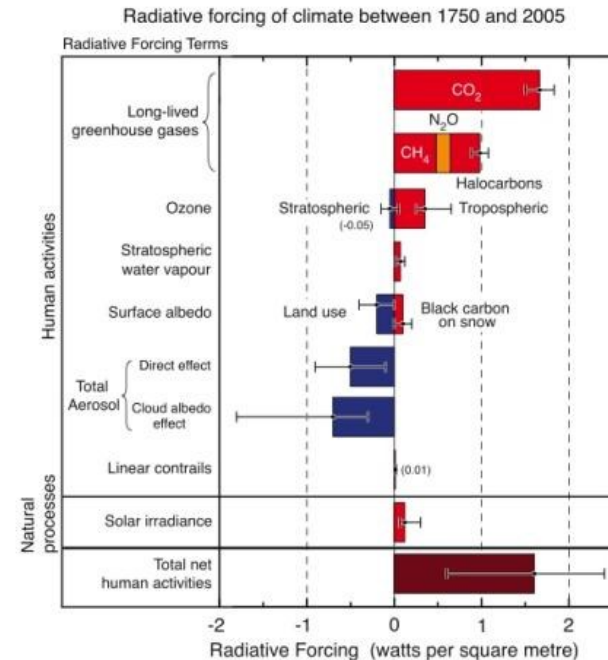
## PERCHÈ STUDIARLO

### EFFETTI SU CLIMA

- ▶ Effetti diretti con la radiazione solare
- ▶ Effetti indiretti: favorisce la formazione di nubi



## IPCC 2007





# AEROSOL

PERCHÈ STUDIARLO

## EFFETTI SULLA SALUTE

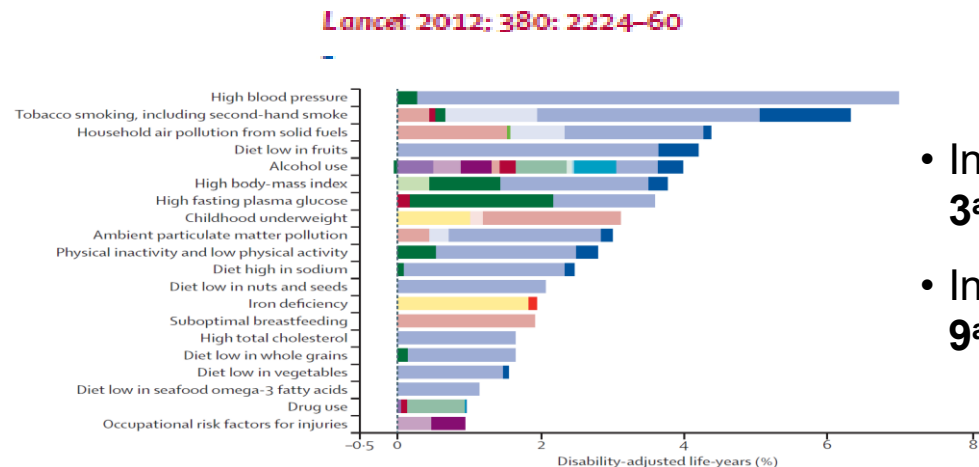
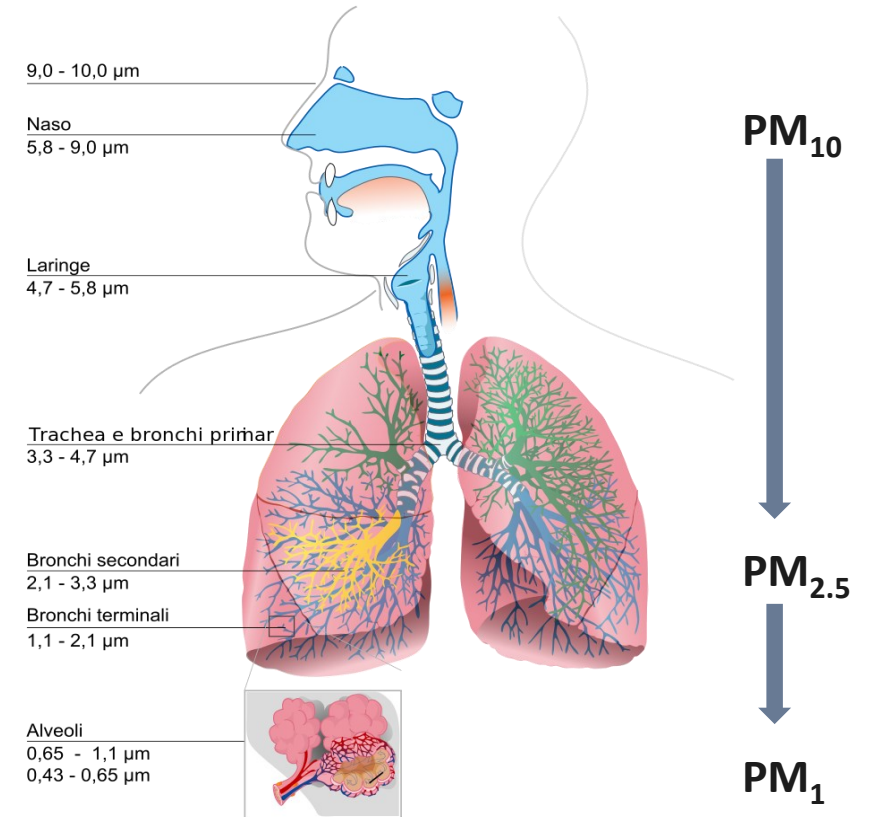
Correlazione statisticamente rilevante tra esposizioni al particolato e funzioni polmonari ridotte, tumori polmonari, mortalità per malattie cardiopolmonari e elevati tassi di mortalità prematura.

- ▶ Le **dimensioni** delle particelle influiscono sulla penetrazione all'interno dell'apparato respiratorio
- ▶ Il tipo di effetto sulla salute dipende dalla **composizione chimica**

LINEE GUIDA **OMS**, limiti suggeriti

PM <sub>10</sub>	Valore giornaliero: 40 µg/m <sup>3</sup> Media annua: 20 µg/m <sup>3</sup>
PM <sub>2.5</sub>	Valore giornaliero: 25 µg/m <sup>3</sup> Media annua: 10 µg/m <sup>3</sup>

! Norme europee impongono limiti per PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>



- Inquinamento domestico: **3<sup>a</sup> causa di DALY**
- Inquinamento da PM: **9<sup>a</sup> causa di DALY**

# 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

# LA RICERCA SULL' AEROSOL

Gli "effetti" del PM dipendono dalla sua concentrazione in aria, dalle dimensioni delle particelle e dalla sua composizione, proprietà che a loro volta dipendono dalle sorgenti emittitrici.

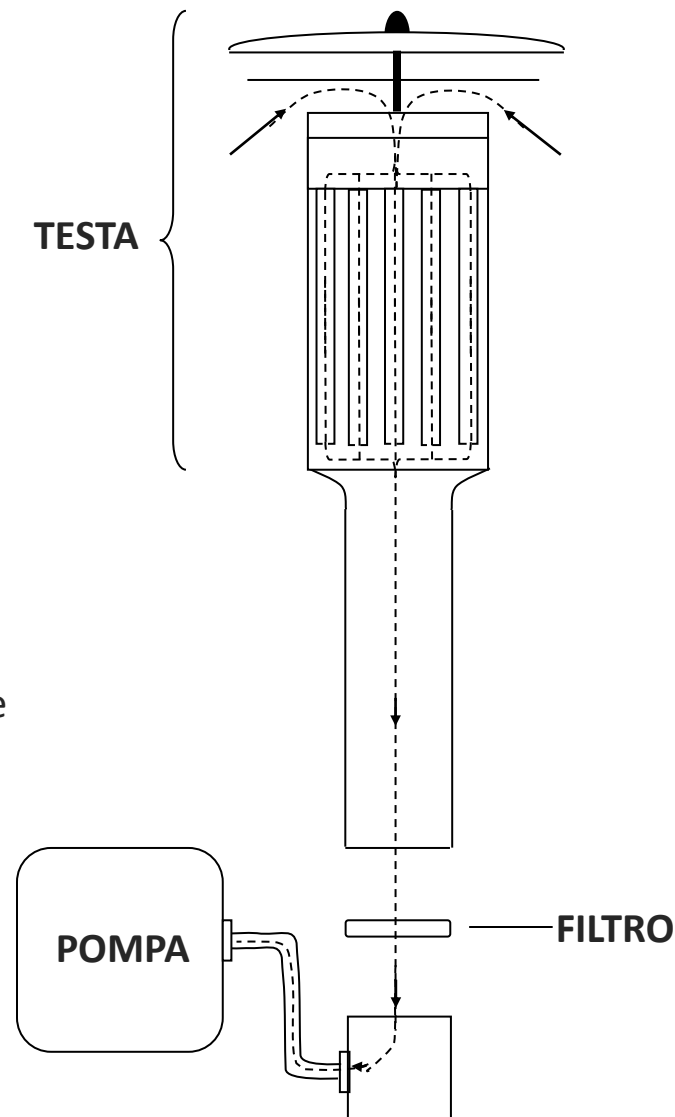


È importante misurare la concentrazione e la composizione del PM nelle differenti frazioni granulometriche

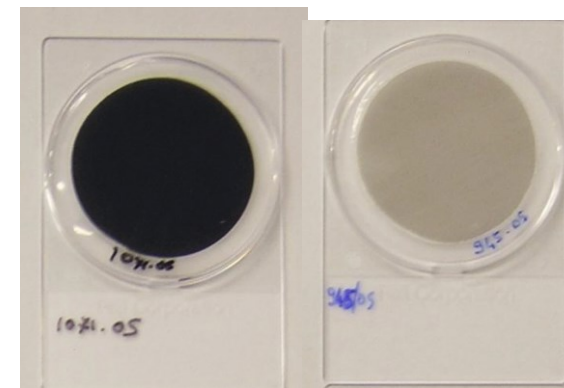
Ma queste proprietà variano fortemente nello spazio e nel tempo, dipendendo dai cambiamenti nelle sorgenti emittitrici e delle condizioni meteo: un gran numero di campioni (con poca massa) devono essere raccolti e analizzati

- ▶ PM può essere raccolto con impattori inerziali o per filtrazione
- ▶ Differenti tipi di campionatori e substrati di raccolta
- ▶ Più comunemente:  
campionamento per 24h  
filtra in Teflon o quarzo da 47 mm

- ▶ La geometria della testa determina la frazione raccolta:  
 $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_1$



FILTRI CAMPIONATI



# LA RICERCA SULL' AEROSOL

Gli "effetti" del PM dipendono dalla sua concentrazione in aria, dalle dimensioni delle particelle e dalla sua composizione, proprietà che a loro volta dipendono dalle sorgenti emittitrici.

→ È importante misurare la concentrazione e la composizione del PM nelle differenti frazioni granulometriche

Ma queste proprietà variano fortemente nello spazio e nel tempo, dipendendo dai cambiamenti nelle sorgenti emittitrici e delle condizioni meteo: un gran numero di campioni (con poca massa) devono essere raccolti e analizzati

→ Sono necessarie tecniche che siano veloci, sensibili, quantitative e multielementali:

**IBA**

## PM SAMPLING

particle size (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, ...)  
time resolution (hourly, daily, monthly, ...)  
time and space representatively

↓  
thin PM deposits (1-500 µg/cm<sup>2</sup>)

## PM ANALYSIS

Off line chemical and physical analysis by different analytical techniques

↓  
Large data-sets

## DATA ANALYSIS

Air quality assessment, evaluation of the effects on health and cultural heritage, source apportionment studies by receptor models, climate models.

# *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  $\text{ng/m}^3$ )*

*Possibilità di analizzare campioni con poca massa*

*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 spesso NON sono assolutamente sufficienti!**

• *Altre tecniche competitive:*

*ICP-MS*

*XRF*

*SR-XRF*

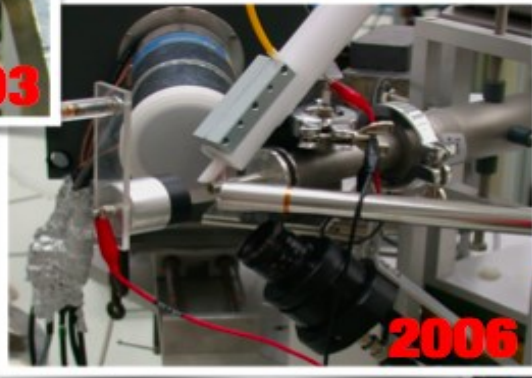


# È necessario l'uso di un appropriato set-up sperimentale che sfrutti appieno le potenzialità della tecnica PIXE

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



2 Si(Li):  
10 mm<sup>2</sup>, 3 mm  
80 mm<sup>2</sup>, 5 mm



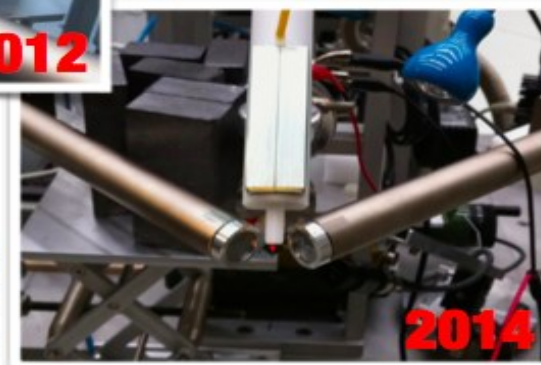
SDD: 7 mm<sup>2</sup>, 0.3 mm  
Si(Li): 80 mm<sup>2</sup>, 3 mm

2 SDDs: 7 mm<sup>2</sup>, 0.3 mm  
80 mm<sup>2</sup>, 0.5 mm



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

3 SDDs:  
30 mm<sup>2</sup>, 0.5 mm  
2x 80 mm<sup>2</sup>, 0.5 mm



Utilizzare le tecniche IBA laddove la loro applicazione dà informazioni insostituibili o in maniera molto più semplice rispetto alle altre tecniche

➤ **Tempi di misura molto brevi (~ 60 sec contro decine di minuti o ore):** centinaia di campioni analizzabili in un giorno

## AIRUSE project

Jan 2013 — Jan 2014

Sampling and analysis of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in five cities: Barcelona, Milan, Florence, Athens, Porto

### Annual sampling

- 24-h resolution (~1 day every 3)
- PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>
- On quartz and Teflon

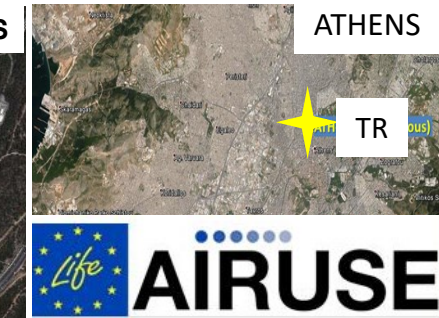
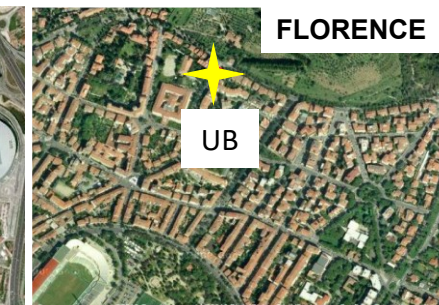
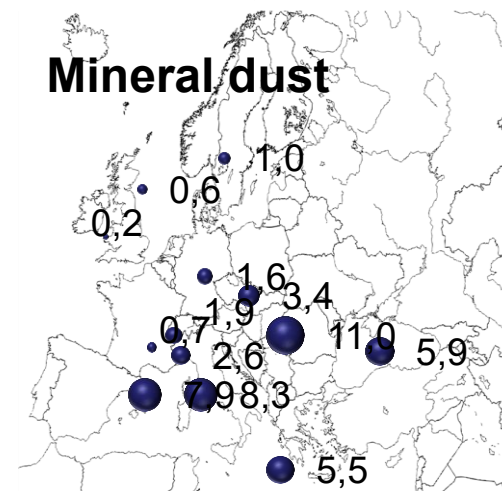
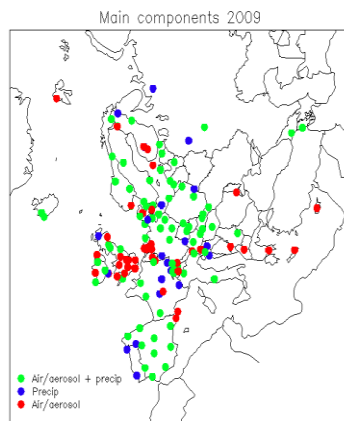
~ 500 PM<sub>10</sub> samples

~ 500 PM<sub>2.5</sub> samples

**3 days of analysis!**

EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) is a scientifically based and policy driven programme under the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution international co-operation to solve transboundary air

2 campagne di un mese (estate/inverno) in circa 15 stazioni per un totale di più di 1000 campioni

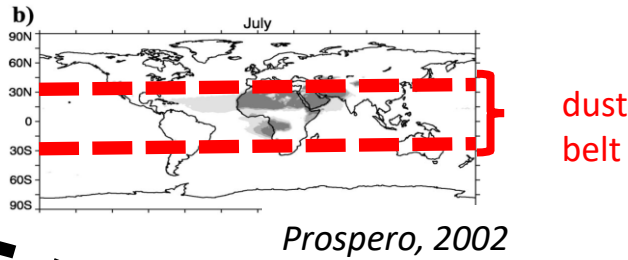




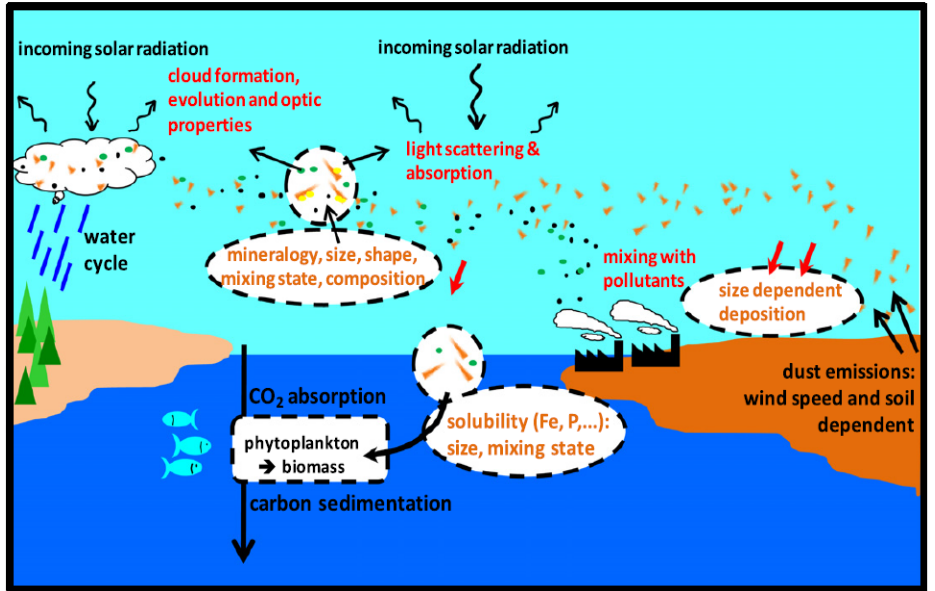
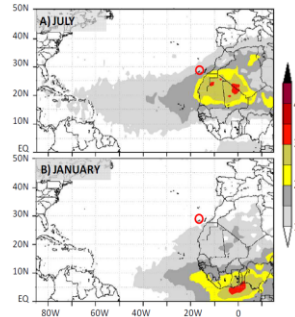
# ➤ Rivelazione di tutti gli elementi della polvere naturale: studio del trasporto dell'aerosol dal Sahara, ruolo nei cambiamenti climatici

➤ A livello globale l'aerosol minerale è uno dei componenti maggioritari, quindi grand impacto nel bilancio radiativo terrestre

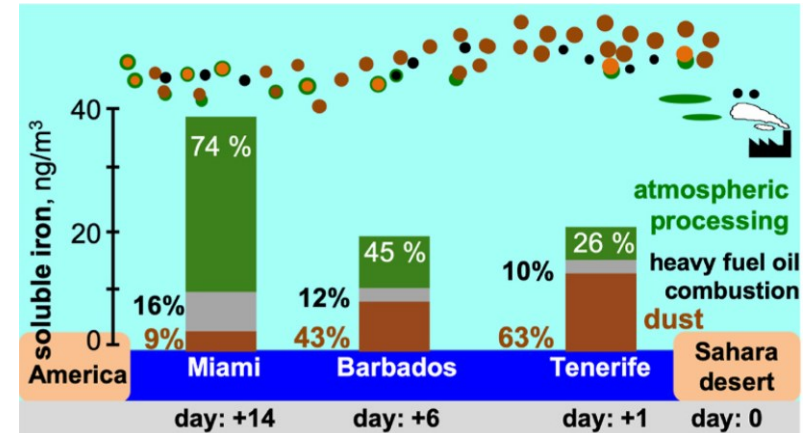
Influenza della polvere sul Sistema terra:



- interazione diretta con la radiazione
  - formazione delle nubi (radiazione, pioggia)
  - fertilizzazione dell'oceano
- ➔ biomassa marina ➔ assorbimento di CO<sub>2</sub>



Review Article  
Aeolian Research  
Aeolian Research 6 (2012) 55-74  
A review of methods for long term in situ characterization of aerosol dust  
Sergio Rodríguez<sup>a,\*</sup>, Andrés Alastuey<sup>b</sup>, Xavier Querol<sup>b</sup>



(Rodriguez et al., Atmospheric Environment 246 (2021) 118092).

# ➤ Rivelazione di tutti gli elementi della polvere naturale: studio del trasporto dell'aerosol dal Sahara, ruolo nei cambiamenti climatici

➤ Nel Sud Europa dà un contributo importante al PM (~100 Mt/y) e può epidiosicamente aumentare significativamente i livelli di PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>. A volte causa il superamento del limite giornaliero di 50 mg/m<sup>3</sup>



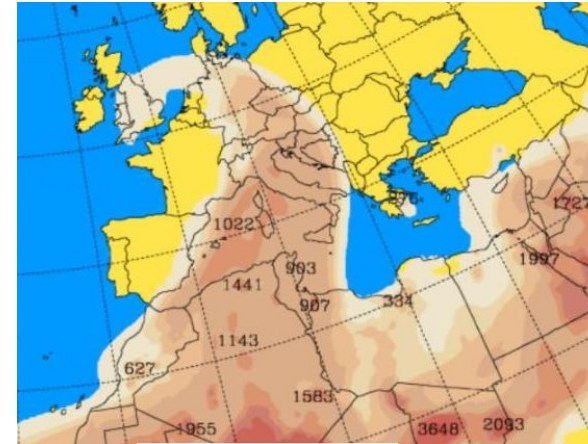
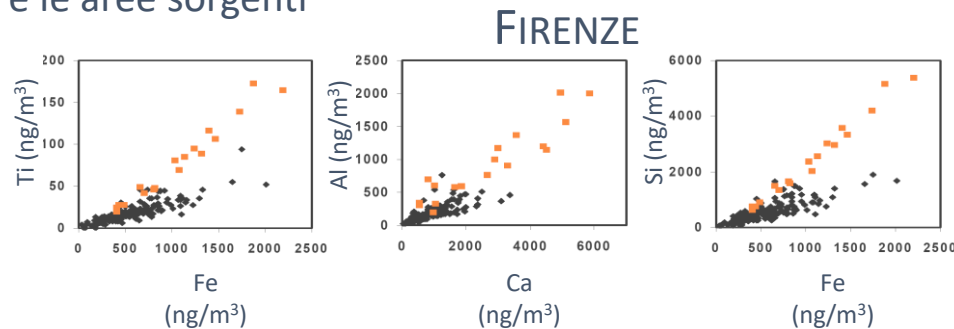
Modelli diffusionali ed immagini da satellite possono essere molto efficaci per lo studio del trasporto dell'aerosol sahariano

Tuttavia, il passaggio di masse d'aria provenienti dal Sahara non implica alte concentrazioni di PM<sub>10</sub> a livello del suolo

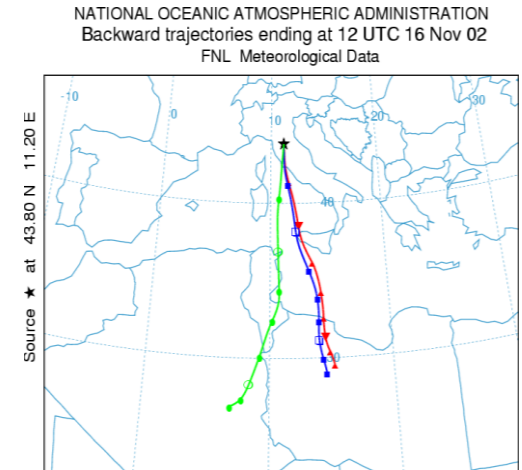


Campagna di raccolta dell'aerosol seguite dall'analisi elementare sono utili per determinare l'impatto reale al suolo di questi episodi

Gli elementi "cristallini" e i loro rapporti permettono di identificare gli episodi e le aree sorgenti

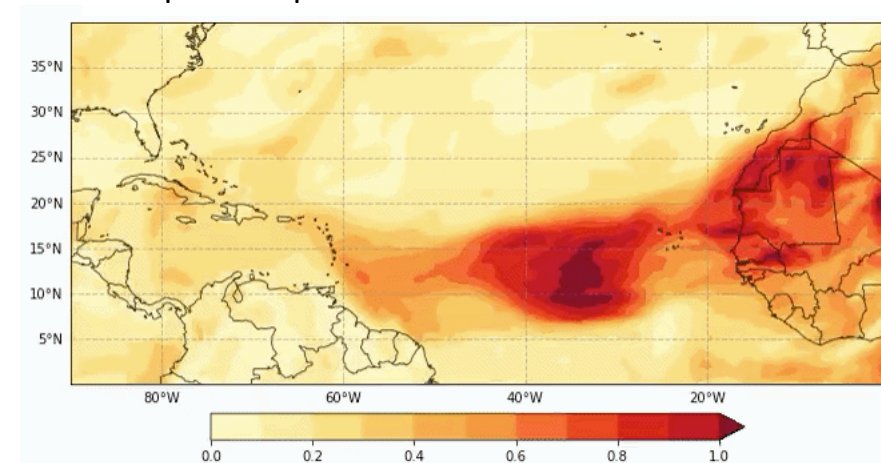


SKIRON model



HYSPLIT back-trajectories

Trasporto di polvere sahariana sull'oceano Atlantico





# AUTO-ASSORBIMENTO

Autoassorbimento dei raggi X a bassa energia (elementi leggeri) all'interno delle single particelle

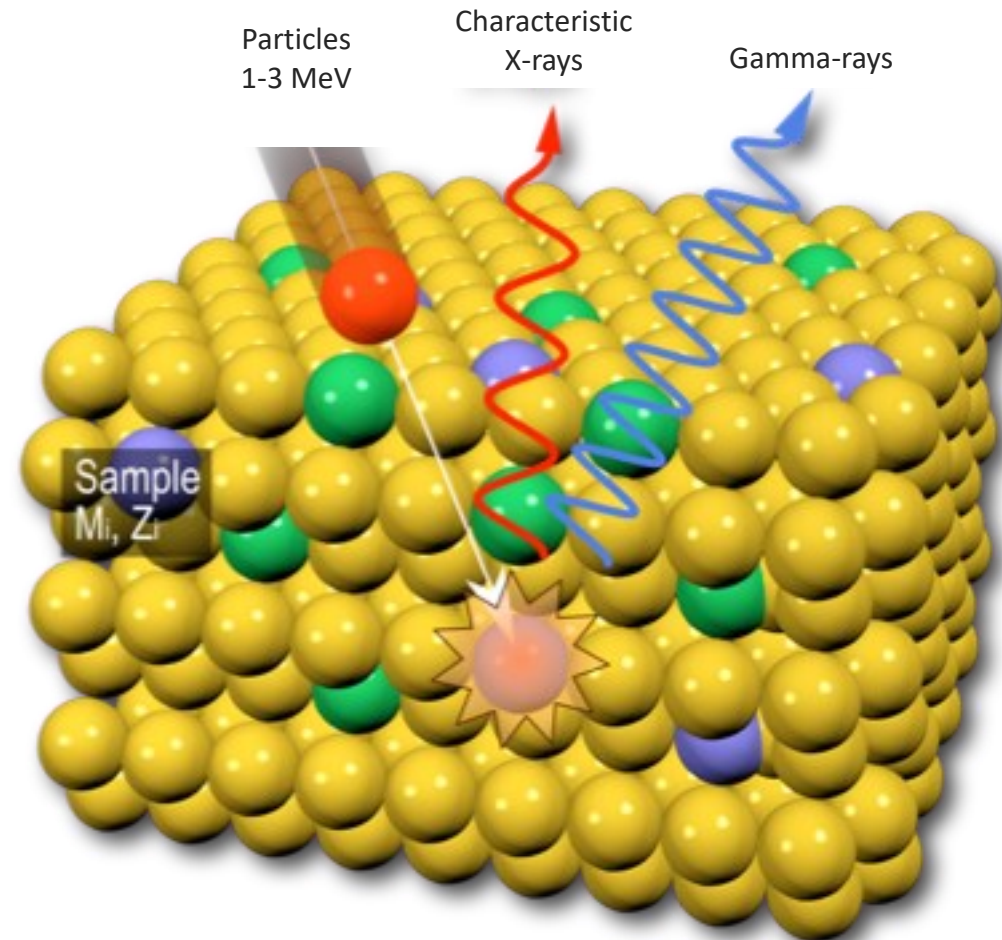
- ▶ Aumenta al crescere delle dimensioni delle particelle
- ▶ Porta a una **sottostima** degli elementi leggeri



Sono necessari fattori di correzione per gli elementi leggeri nel PM<sub>10</sub>

11 Na 22.98976928 Sodium	12 Mg 24.305 Magnesium	13 Al 26.9815385 Aluminium	14 Si 28.085 Silicon
-----------------------------------	---------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------

## Raggi $\gamma$ : PIGE



➤ **Possibilità di analizzare campioni con piccola quantità di materia** : campioni raccolti con alta risoluzione temporale (per es. 1 ora invece delle tradizionali 24 ore)

- Le emissioni da parte di molte sorgenti cambiano su una scala di poche ore (traffico, industrie, lavori di costruzione...)



- Molti parametri meteorologici, come velocità e direzione vento, cambiano su scale dell'ora e l'evoluzione dello strato limite mostra forti cambiamenti nella giornata, quindi **i processi di trasporto e diluizione nell'atmosfera possono cambiare su temi brevi**
- Quindi, **la concentrazione del PM e la sua composizione può cambiare in maniera significativa in poche ore** e i campioni giornalieri non sono in grado di evidenziare questi cambiamenti rapidi



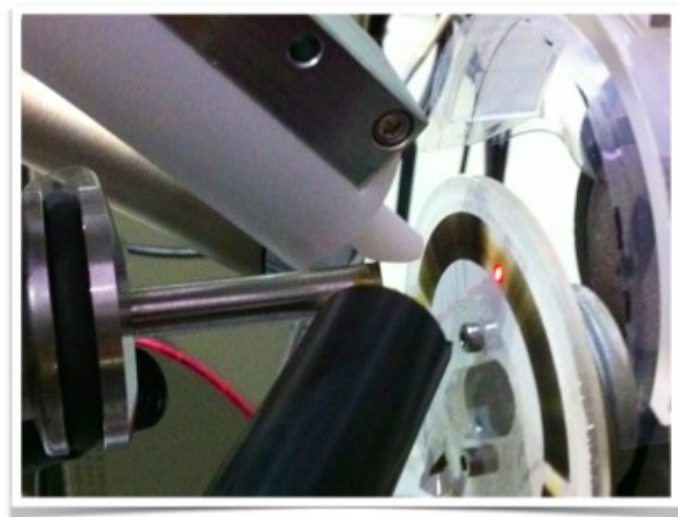
La misura della composizione del PM con alta risoluzione temporale é importante per capire **gli effetti acuti sulla salute, i processi di trasporto e identificare le sorgenti del PM**

• **Possibilità di analizzare campioni con piccola quantità di materia** : campioni raccolti con alta risoluzione temporale (per es. 1 ora invece delle tradizionali 24 ore)

La quantità assoluta di particolato raccolta è molto bassa e nessuna delle tecniche chimiche di analisi tradizionali può essere usata per un'analisi quantitative della composizione di questi campioni!

La PIXE è una soluzione ottimale perché:

- Il fascio di ioni può essere facilmente collimato per adattarsi alla dimensione del deposito raccolto in 1 ora da specifici campionatori
- È una tecnica con un'ottima sensibilità, quantitativa, veloce e multielementale



Frazione fine

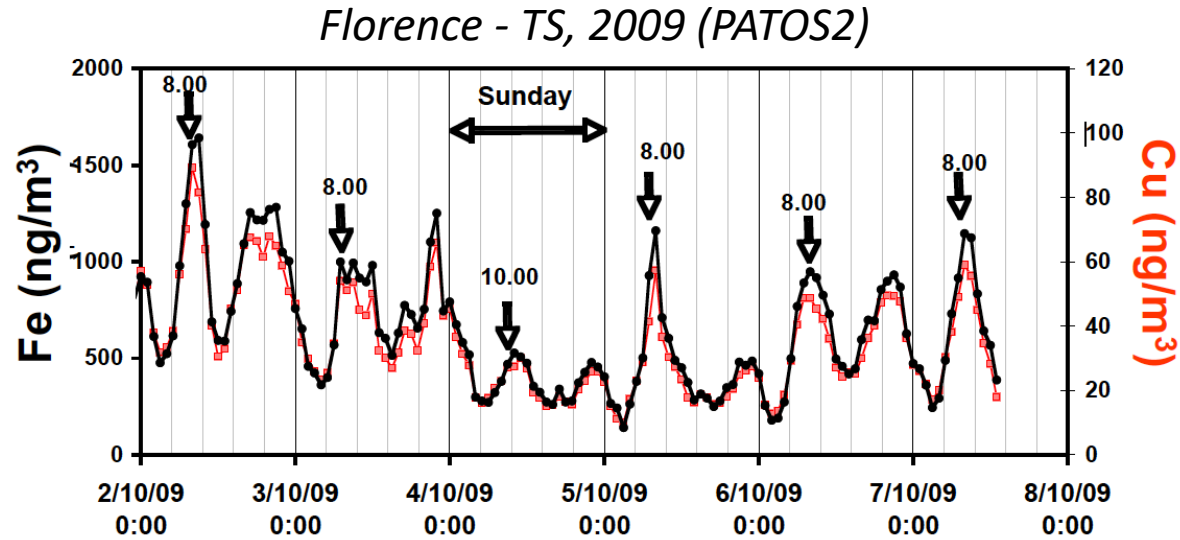
1 ora

Frazione grossolana



# ANTHROPIC MARKERS: HIGH TIME RESOLUTION

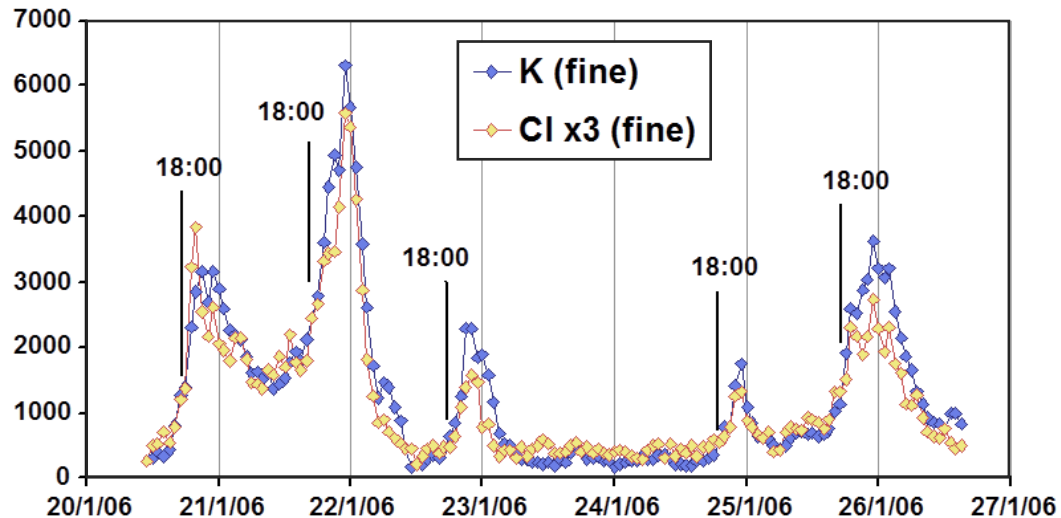
Identifications of new traffic markers after Pb-gasoline phase out



Periodic pattern with peaks during traffic rush hours and lower concentrations on Sunday

Hourly resolution very useful in the absence of unique tracers

Biomass burning for domestic heating traced by fine K



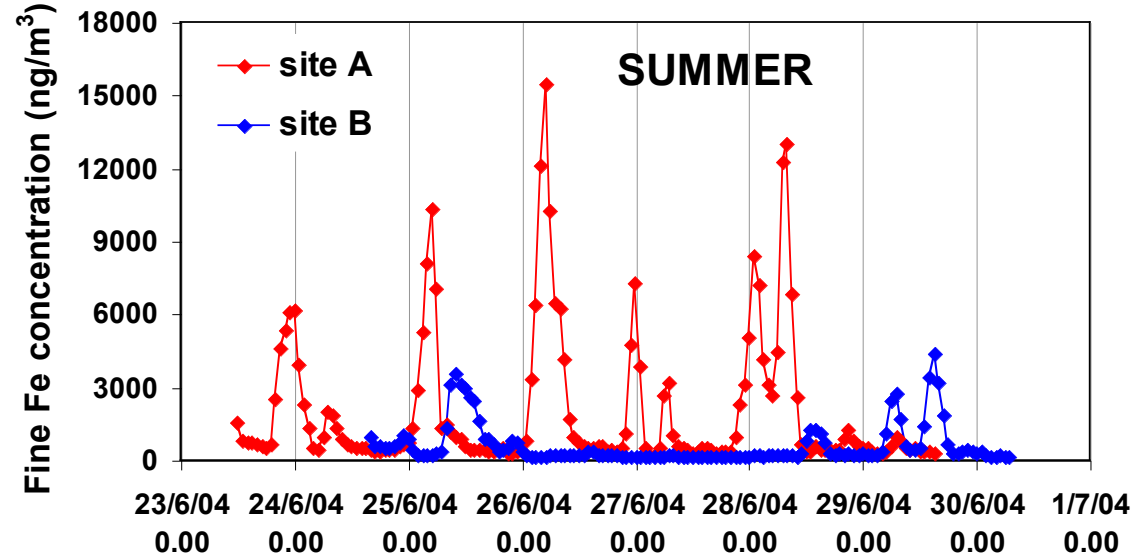
Periodic time pattern with peaks during the evening-night hours in the fine fraction, suggesting the use of biomass burning for domestic heating



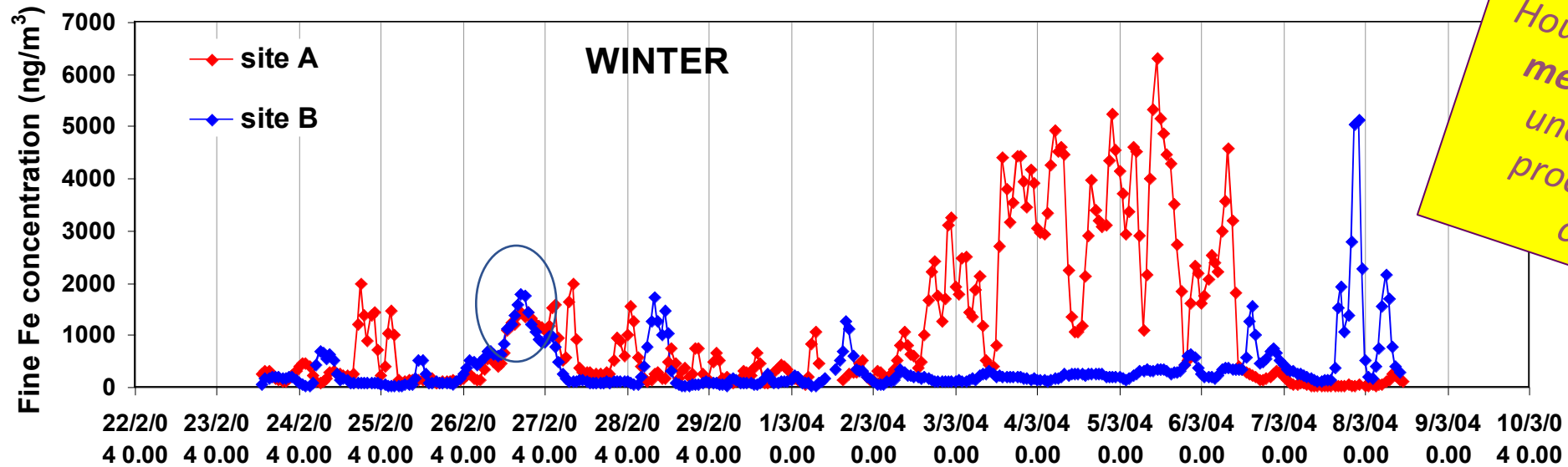
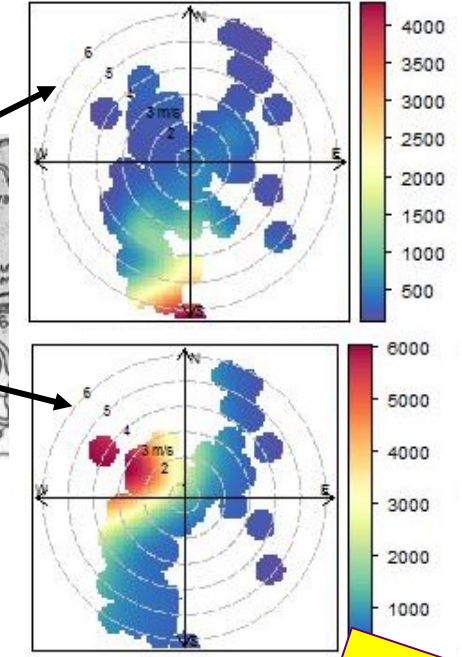
# ANTHROPIC MARKERS: HIGH TIME RESOLUTION



## Industrial emissions: the steel plant of Taranto



Fe polar plots



Hourly time resolution and meteorological data to understand transport processes and source contributions

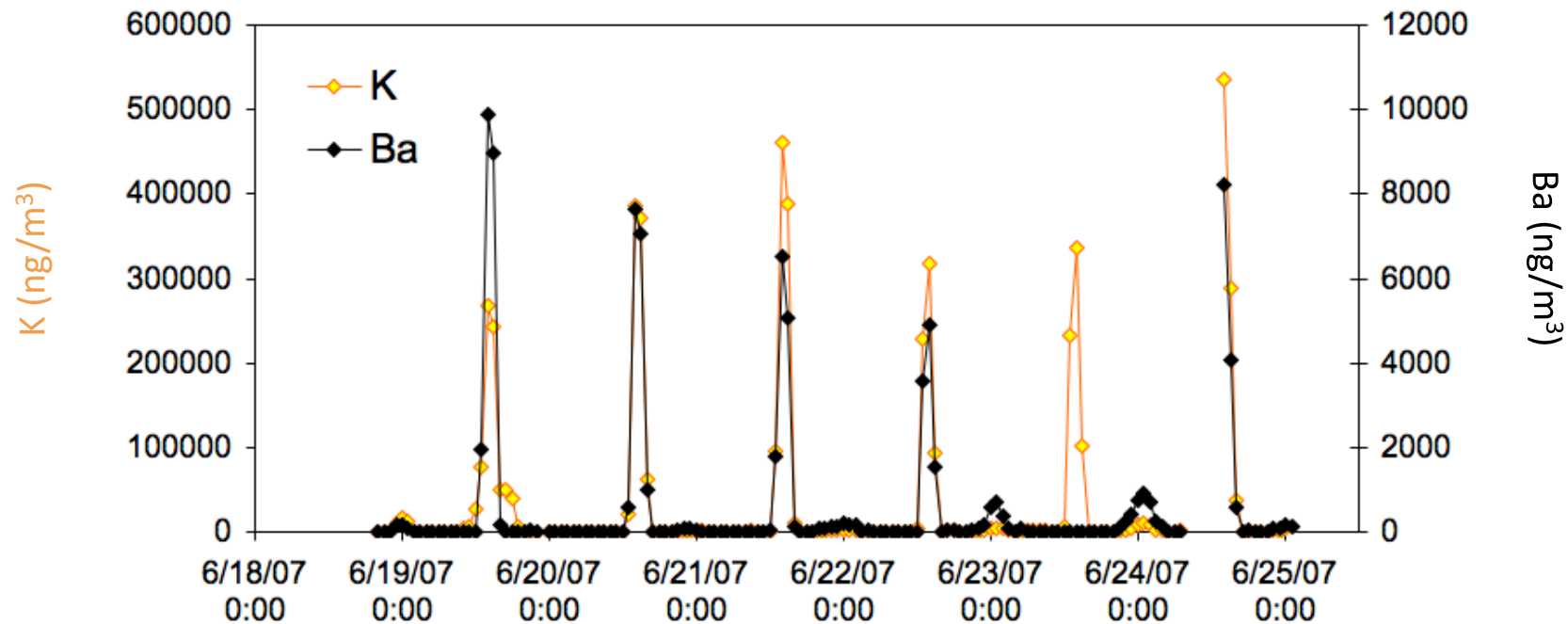
# ANTHROPIC MARKERS: HIGH TIME RESOLUTION

## Fireworks and pyrotechnic events



Mascletas (Alicante, Spain):

high-intensity pyrotechnic events where thousands of firecrackers are burnt in an intense, rapid episode that generates short-lived heavy aerosol clouds.



Huge peaks of few hours  
(also: Cl, S, Sr, Al, Mg, Cu,  
Co, Zn and Pb)



Un set-up specificatamente sviluppato per questo tipo di misure

+

crescente richiesta di dati ad alta risoluzione temporale nella ricerca sull'aerosol :



un aumento del numero di studi aree urbane, industriali e remote

➤ **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)

▶ Piccole **contaminazioni** possono portare a una sovrastima significativa delle concentrazioni

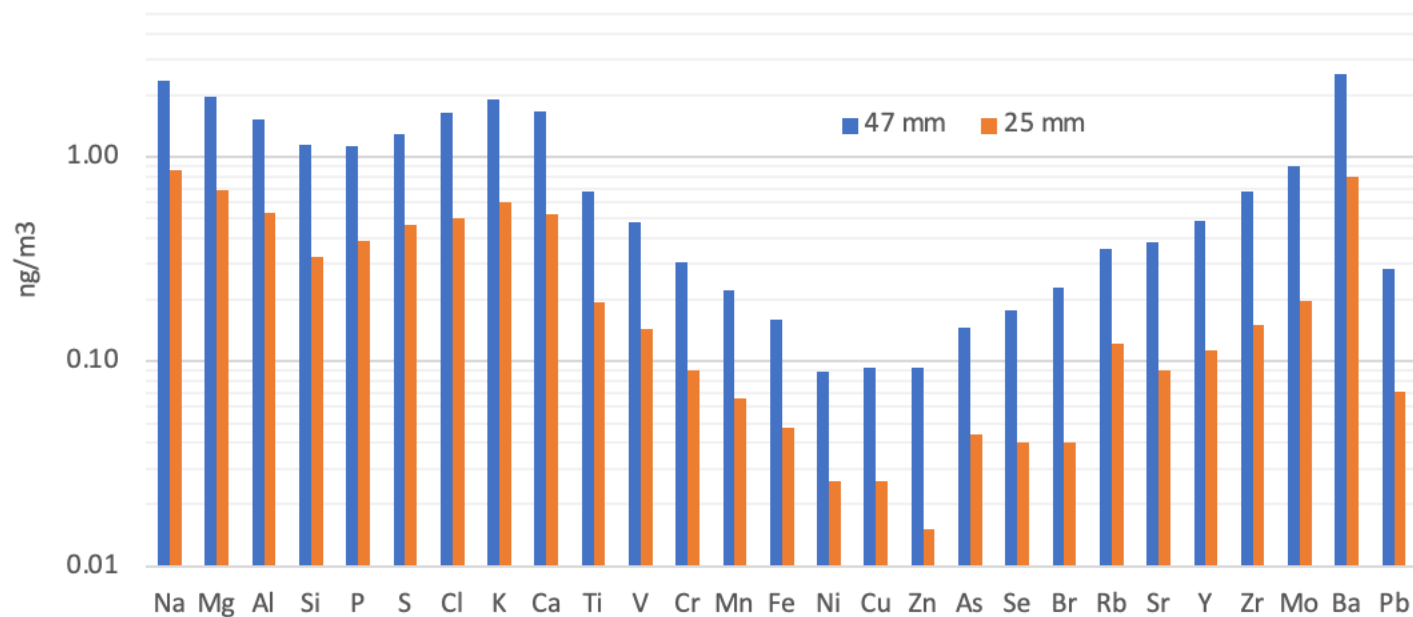


I campioni non subiscono alcun pretrattamento come avviene nelle altre tecniche chimiche

▶ I campioni giornalieri raccolti in siti remote sono caratterizzata da una quantità di massa molto piccola



Aumentando la concentrazione areale aumenta la sensibilità del metodo





# ANTARTIDE

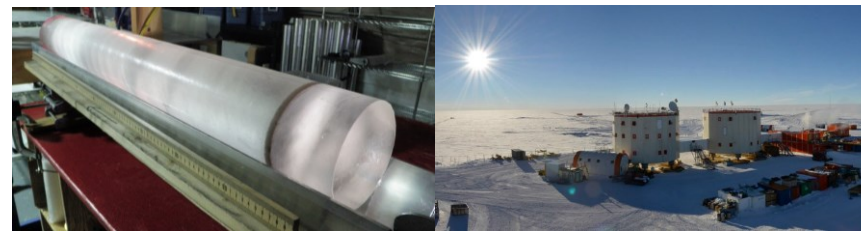
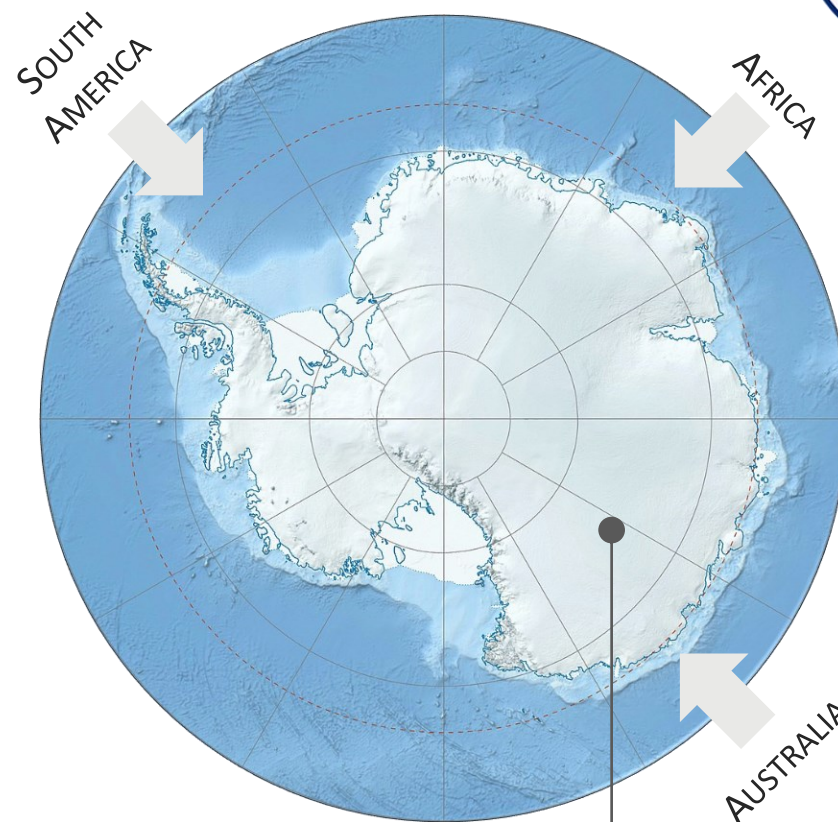
Le particelle di polvere sono depositate sopra l'Antartide dopo un trasporto a lungo raggio dalle aree continentali desertiche o semi-desertiche, le Potential Source Areas (PSAs), dell'Emisfero Sud (le sorgenti locali sono trascurabili),

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

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

- ✓ Concentrazioni molto basse ( ng ÷ 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<sup>2</sup>

LE CAROTE DI GHIACCIO SONO UN ARCHIVIO DELLA COMPOSIZIONE DELL'ATMOSFERA NEL PASSATO

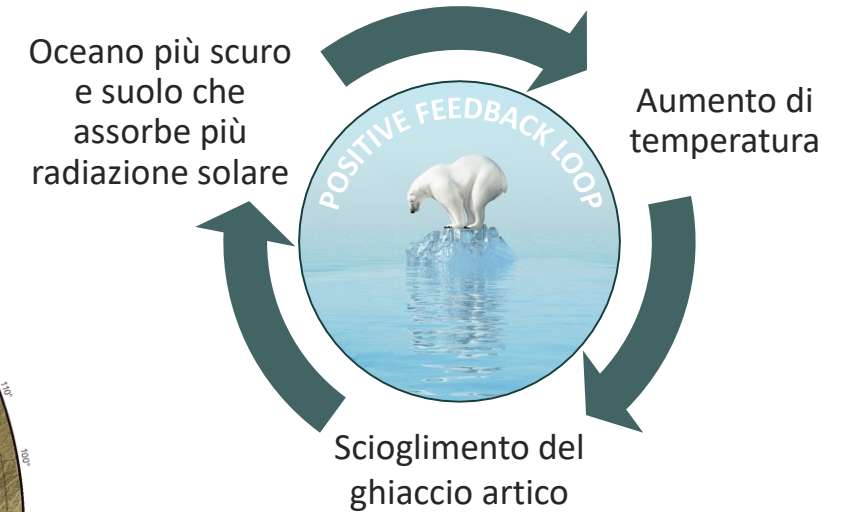
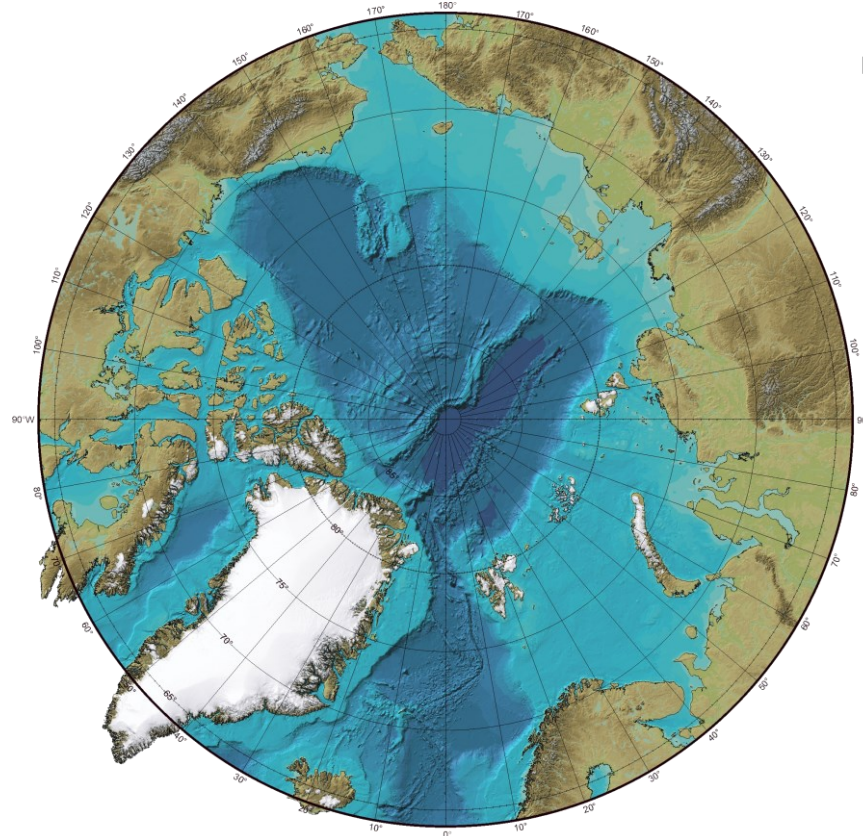


CONCORDIA STATION (DOME C)

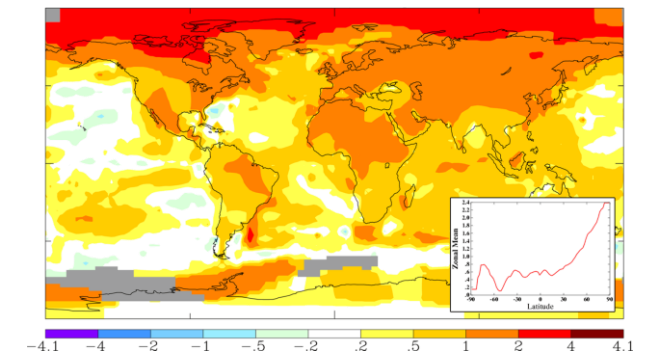
# L'ARTICO

É un ambiente molto sensibile, dove **ogni variazione globale di temperatura é amplificata** da feedback positivi

È importante studiare l'influenza delle emissioni antropiche sull'Artico per capire meglio i processi di trasporto e i loro effetti sul clima Artico

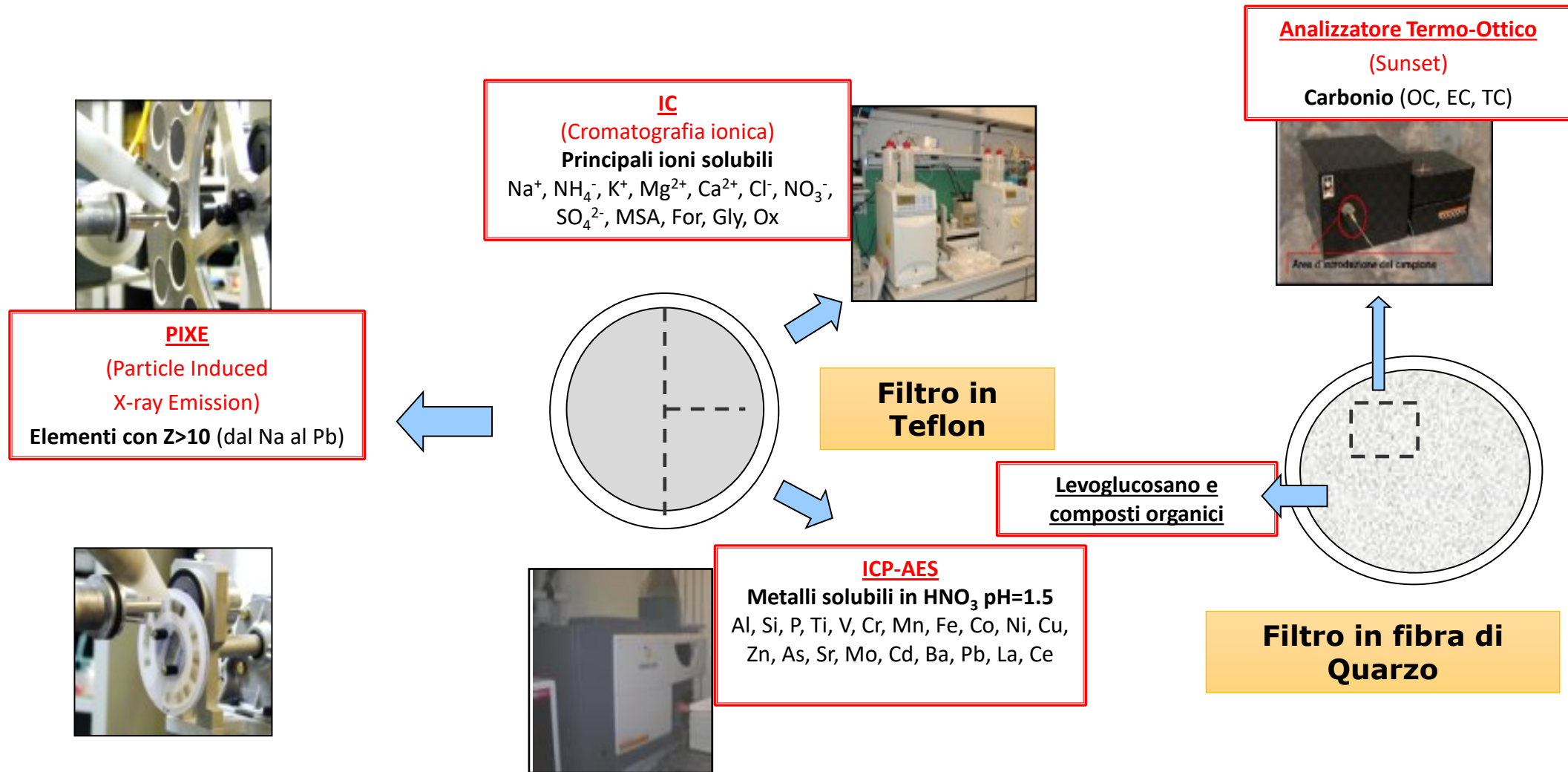


## AMPLIFICAZIONE ARTICA



# ANALISI

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



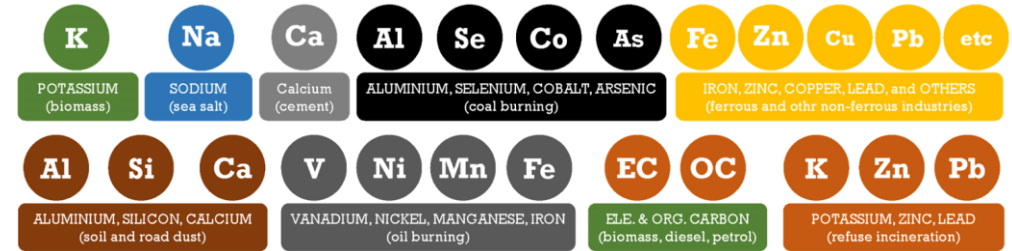
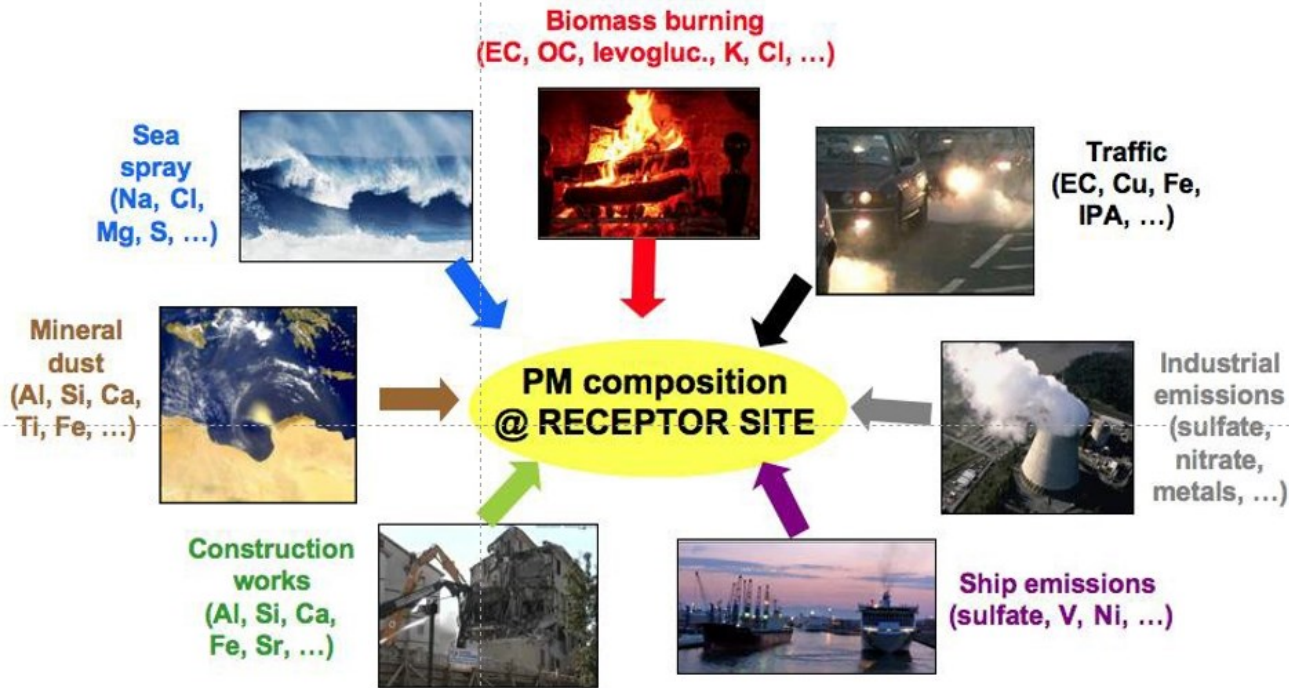
**ANALISI STATISTICA PER L'IDENTIFICAZIONE DELLE SORGENTI**  
(PMF, Positive Matrix Factorization) su campioni giornalieri e orari



# 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.



## PMF: POSITIVE MATRIX FACTORIZATION

concentrazioni misurate      peso della sorgente      profilo della sorgente

$$x_{ij} \approx \sum_k g_{ik} \cdot f_{kj}$$

Somma sui contributi delle diverse sorgenti

$x_{ij}$  = concentrazione della specie  $j$  nel campione  $i$   
 $g_{ik}$  = contributo della sorgente  $k$  nel campione  $i$   
 $f_{kj}$  = frazione della specie  $j$  nel particolato prodotto dalla sorgente  $k$

Minimizzare i residui:

$$Q = \begin{matrix} & N & M & & \\ \begin{matrix} \square & \square & \square & \square \\ \square & \square & \square & \square \\ \square & \square & \square & \square \end{matrix} & \begin{matrix} e_{ij} \\ s_{ij} \end{matrix} & \begin{matrix} \square \\ \square \\ \square \\ \square \end{matrix} & \begin{matrix} 2 \\ 2 \\ 2 \\ 2 \end{matrix} \end{matrix}$$

# LO SCOPO DEL PROGETTO LIFE+ AIRUSE



<http://airuse.eu>

- 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...)

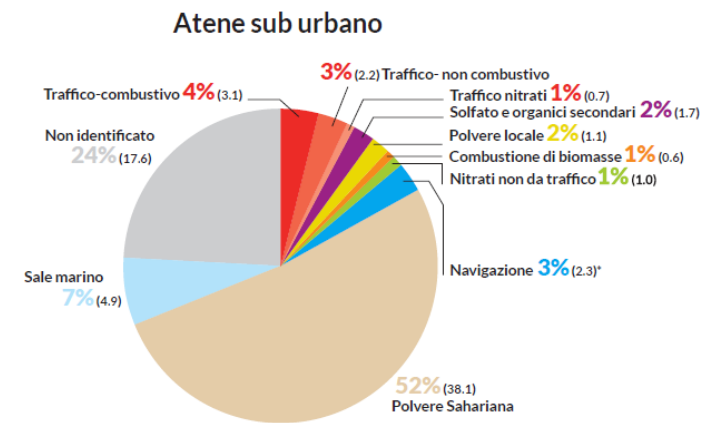
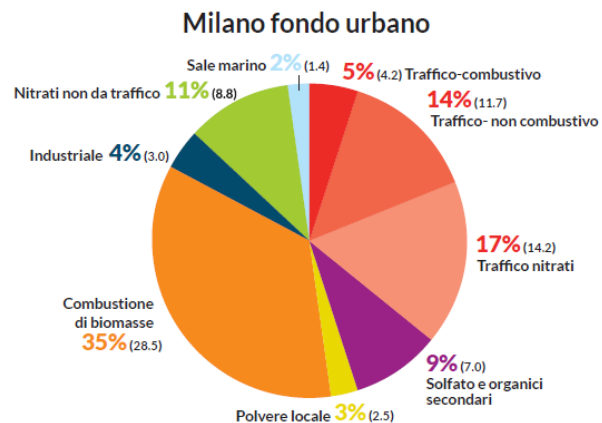
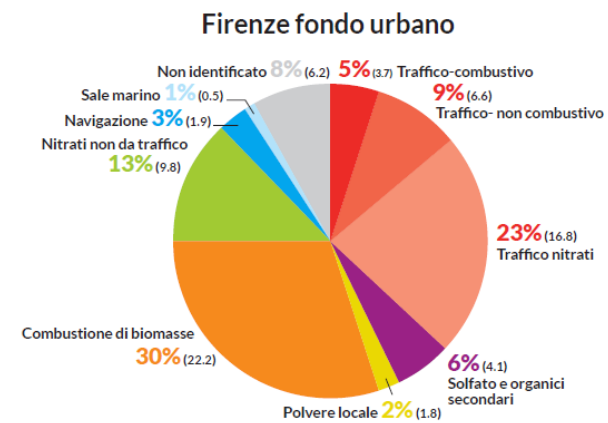
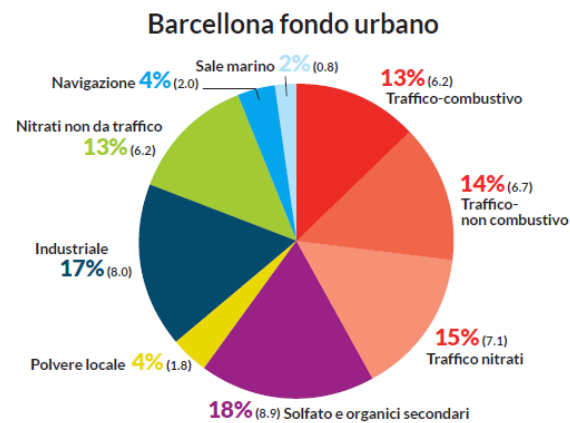
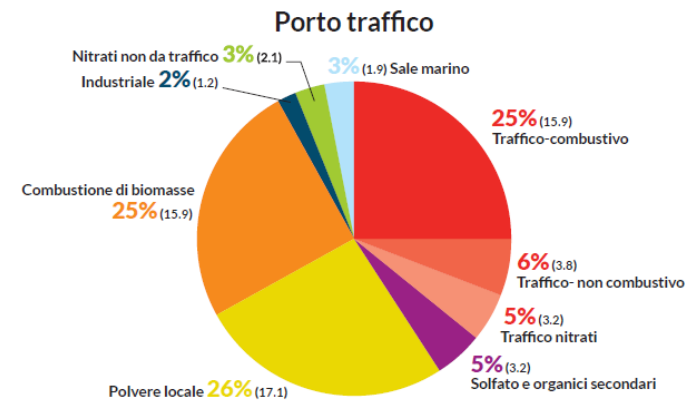





**AIRUSE**  
 LIFE 11 ENV/ES/000584

<http://airuse.eu/>

## PM10 Contributi nei giorni di alto inquinamento







- 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.
- Nell'ultima VQR UNIFI lo ha scelto come proprio esempio di eccellenza per la terza missione



- Continuare lo sviluppo dei set-up (AHEAD...) e delle tecniche di campionamento e analisi  
➡ ACTRIS
- Aprirsi alla società civile, collaborando con enti locali, ARPA, Regioni per identificare le sorgenti del PM e il loro impatto nelle realtà critiche; diffondere presso la popolazione i risultati delle ricerche e una corretta educazione ai problemi ambientali
- Utilizzare le ricerche commissionate per fare studi di interesse per la cittadinanza o di interesse prettamente scientifico che avremmo comunque fatto e che portino a pubblicazioni scientifiche e utilizzare i fondi per l'autosostentamento del gruppo (circa 300000 Euro negli ultimi 5 anni)
- Privilegiare le collaborazioni e gli studi che riguardano problematiche scientifiche di punta come il ruolo dell'aerosol nei cambiamenti climatici e gli effetti sulla salute (epidemiologi, tossicologi), affrontando anche tematiche nuove
- Pubblicare nelle riviste più importanti nel settore della fisica dell'ambiente e dell'atmosfera (circa 50 pubblicazioni nei 5 anni ad es. Nature Geoscience grazie a Giulia)

# Lavoro da fare (tanto!!!!)

- Progettazione campagna
  - Controllo campionatori (test vari, mai chiavi in mano!!!..)
  - Raccolta campioni (settimane, mesi ,anni..)
  - Misure
  - Analisi dati (Gupix, files vari, grafici.. su centinaia/migliaia di dati)
  - Confronto con chimici, geologi, altri laboratori
  - Interpretazione dati (origine elementi, correlazioni con vento, meteo, processi di trasformazione, .....
  - Analisi statistica dei dati (preparazione dati, analisi, interpretazione critica....)
- 
- A monte: sviluppi metodologici