

LABEC – AMBIENTE

STUDIO DELLA COMPOSIZIONE
CHIMICA DEL PARTICOLATO
ATMOSFERICO PER
L'IDENTIFICAZIONE DELLE
SORGENTI

FABIO GIARDI

INFN, SEZIONE DI FIRENZE
fabio.giardi@fi.infn.it

28-4-2025, SESTO FIORENTINO



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE



An aerial photograph of a city skyline, likely New York City, viewed from a high vantage point. The sky is filled with a thick, golden-brown haze or smog, which obscures the upper portions of the buildings and the horizon. The sun is positioned behind the haze, creating a strong backlighting effect and casting long, soft shadows across the city. The buildings are densely packed, with several prominent skyscrapers standing out. The overall mood is atmospheric and somewhat somber due to the air quality.

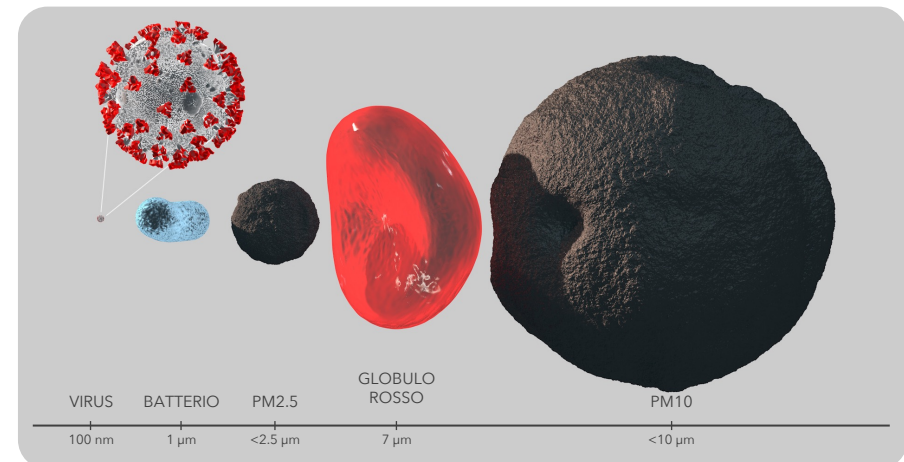
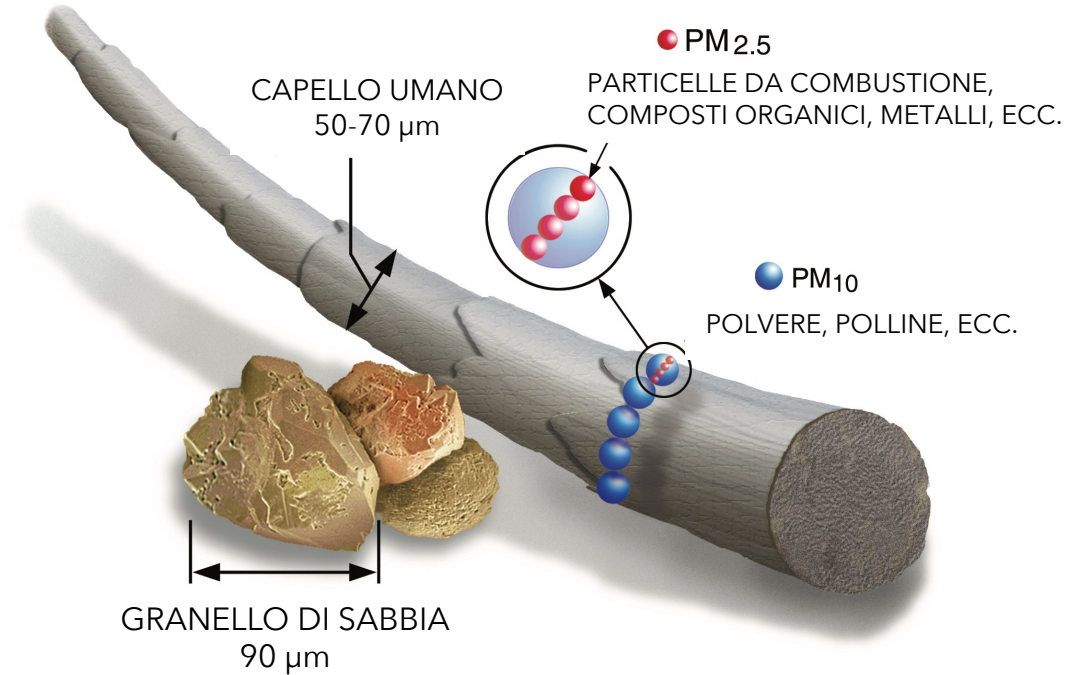
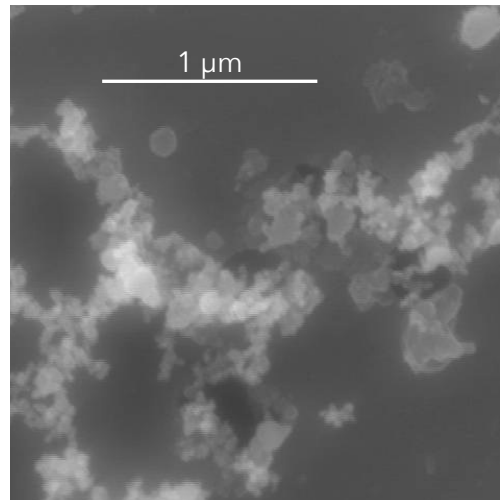
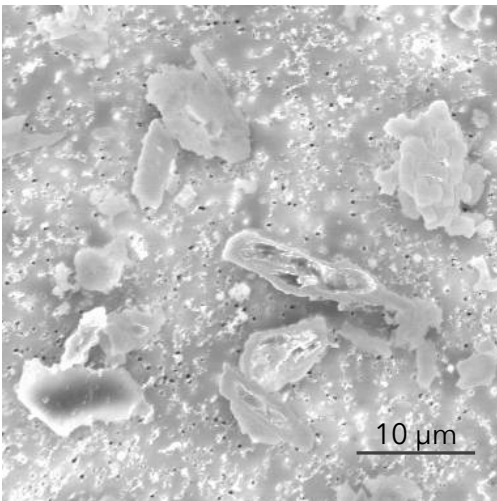
L'AEROSOL

PARTICOLATO ATMOSFERICO (PM o AEROSOL)

Caratteristiche

- ▶ Tutte le particelle solide o liquide sospese in atmosfera, con dimensioni da pochi nm fino a 100 μm .
- ▶ Possono rimanere sospese nell'atmosfera per giorni ed essere trasportate su lunghe distanze.

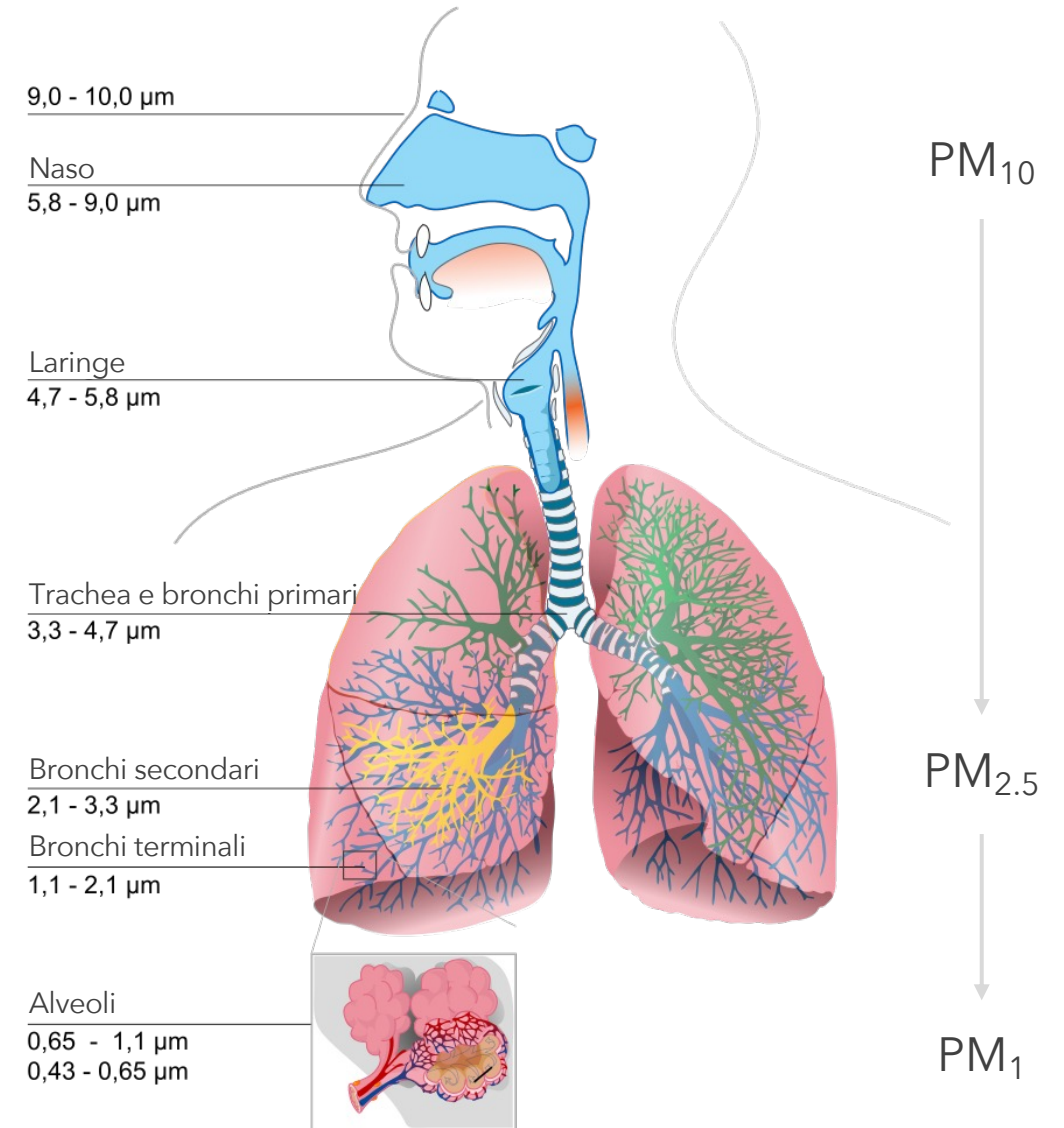
PARTICELLE VISTE AL MICROSCOPIO ELETTRONICO



EFFETTI SULLA SALUTE

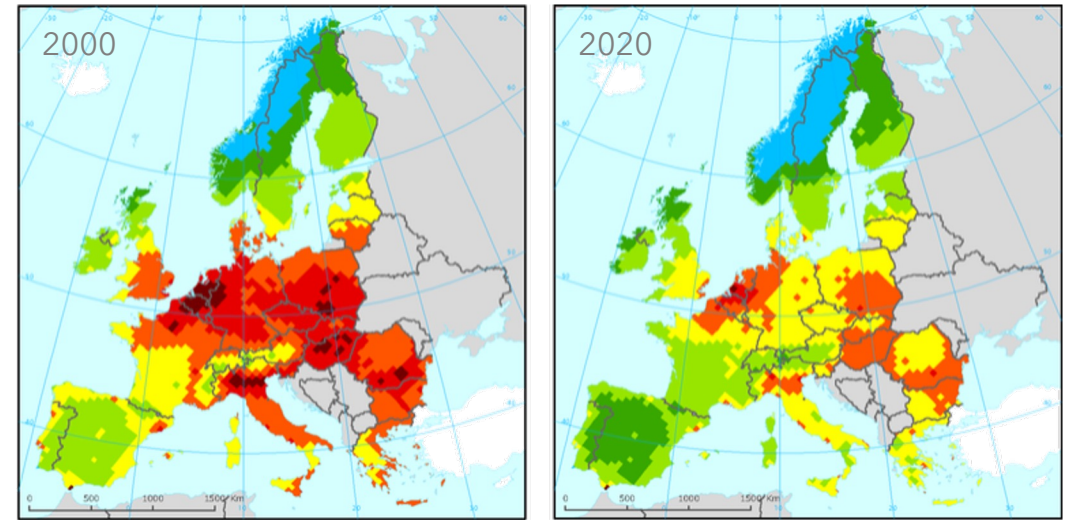
- ▶ La penetrazione nel sistema respiratorio dipende dalle **dimensioni** delle particelle
 - ▶ Le particelle grossolane si depositano nel tratto respiratorio superiore
 - ▶ Le particelle fini possono raggiungere bronchioli e alveoli
 - ▶ Attraverso gli alveoli possono essere assorbiti dal sistema circolatorio e raggiungere gli organi
- ▶ L'effetto sulla salute dipende dalla loro **composizione chimica**

Linee guida OMS	PM ₁₀	Limite giornaliero: 50 µg/m ³ Media annuale: 20 µg/m ³	limiti UE per PM ₁₀ e PM _{2.5}
	PM _{2.5}	Limite giornaliero: 25 µg/m ³ Media annuale: 10 µg/m ³	



EFFETTI SULLA SALUTE

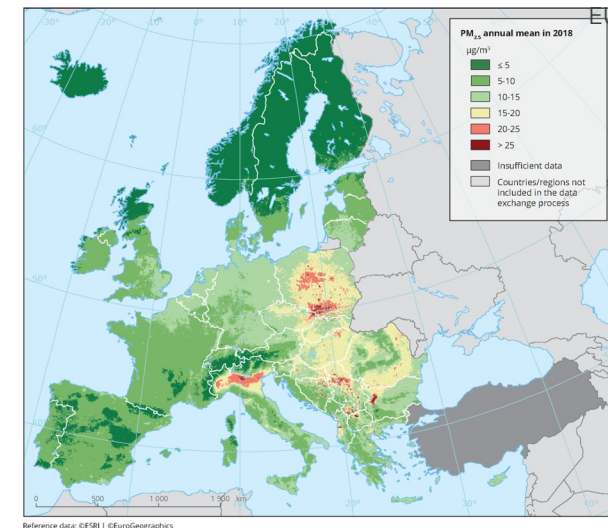
- ▶ La penetrazione nel sistema respiratorio dipende dalle **dimensioni** delle particelle
 - ▶ Le particelle grossolane si depositano nel tratto respiratorio superiore
 - ▶ Le particelle fini possono raggiungere bronchioli e alveoli
 - ▶ Attraverso gli alveoli possono essere assorbiti dal sistema circolatorio e raggiungere gli organi
- ▶ L'effetto sulla salute dipende dalla loro **composizione chimica**



Stima della perdita di aspettativa di vita attribuibile all'esposizione al PM_{2.5} da emissioni antropiche



Concentrazione di PM_{2.5} nel 2018 in

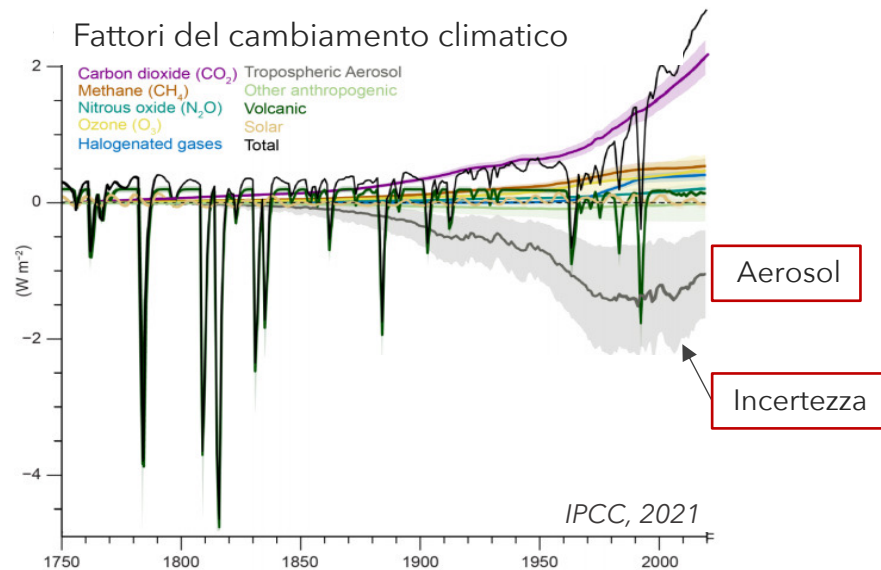


Linee guida OMS	PM ₁₀	Limite giornaliero: 50 µg/m ³ Media annuale: 20 µg/m ³	limiti UE per PM ₁₀ e PM _{2.5}
	PM _{2.5}	Limite giornaliero: 25 µg/m ³ Media annuale: 10 µg/m ³	

EFFETTI SUL CLIMA

Come i gas serra, il particolato è una forzante climatica e influisce sul **bilancio radiativo** della Terra attraverso:

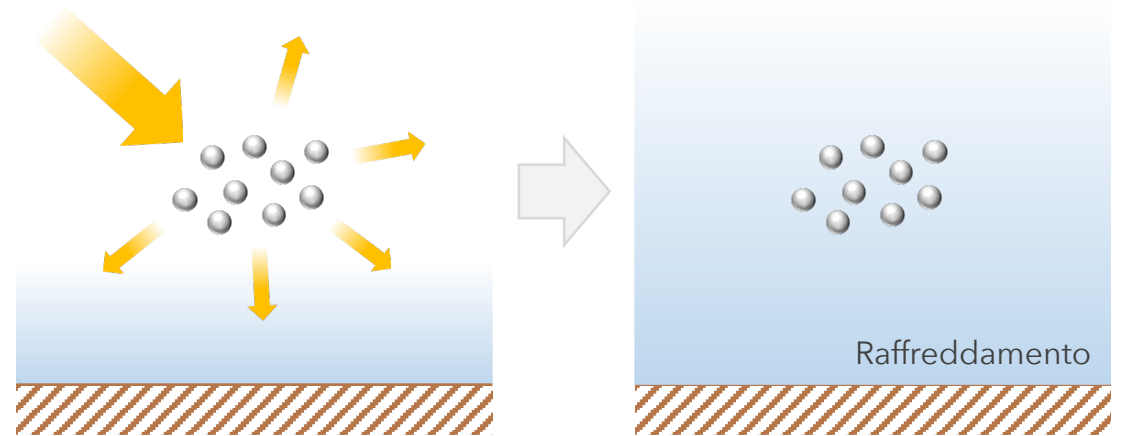
- Effetti **diretti**: il PM può diffondere e/o assorbire la radiazione solare
- Effetti **indiretti**: il PM può alterare la distribuzione dimensionale e la concentrazione delle particelle nelle nubi con conseguenti effetti sull'albedo



Interazione aerosol-radiazione solare

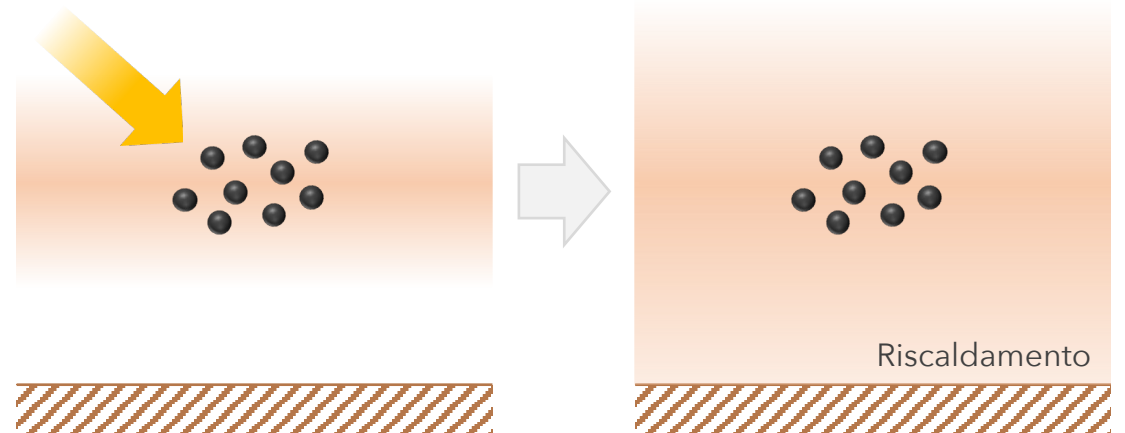
Riflessione

Organici, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3



Assorbimento

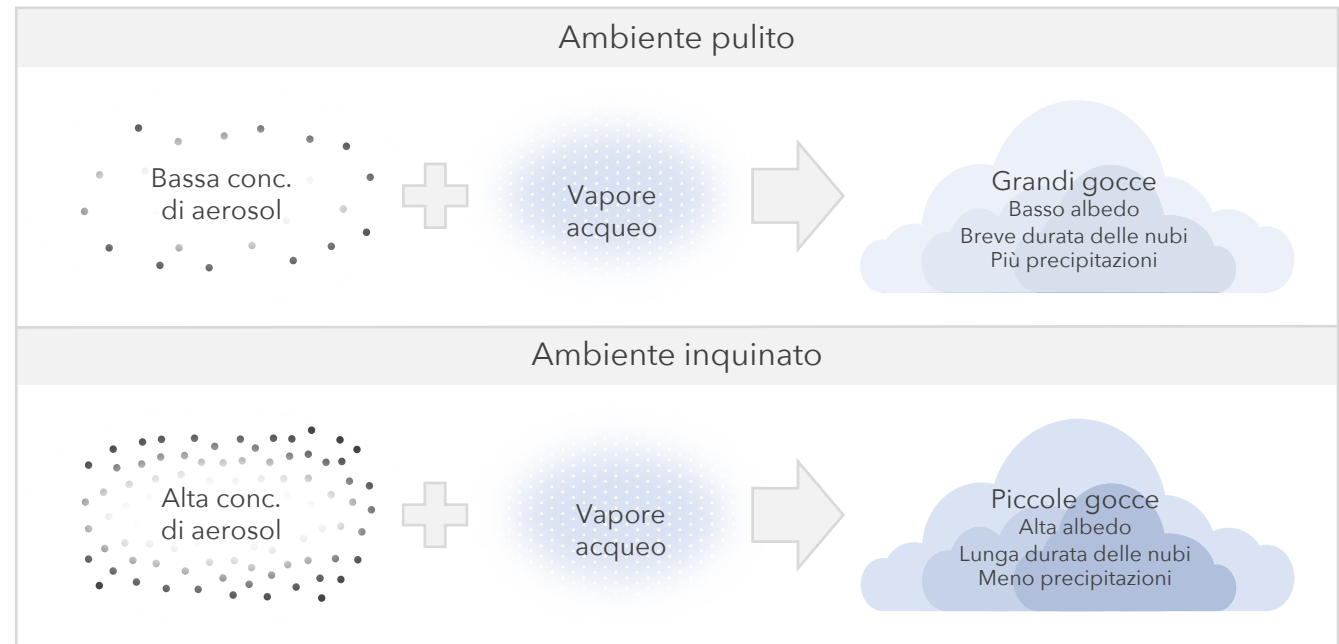
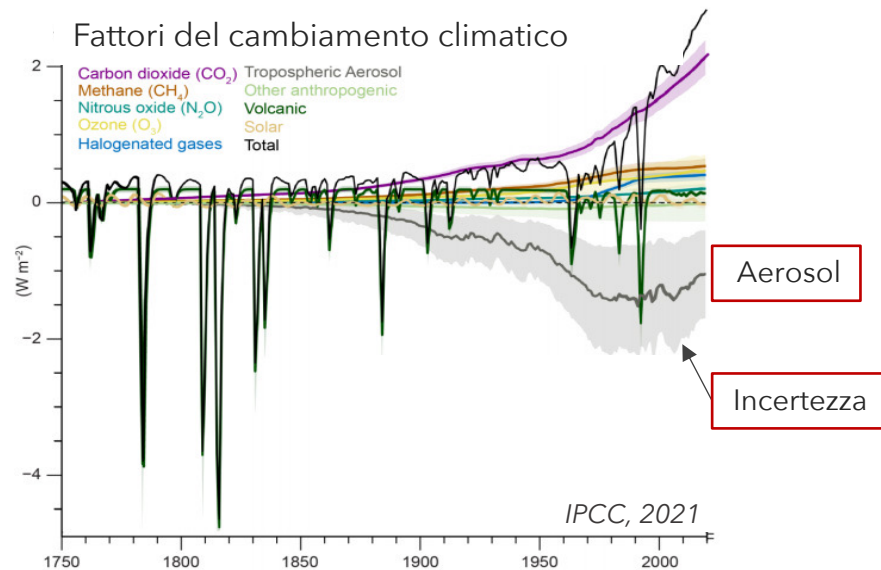
Black carbon (BC), brown carbon (BrC)



EFFETTI SUL CLIMA

Come i gas serra, il particolato è una forzante climatica e influisce sul **bilancio radiativo** della Terra attraverso:

- Effetti **diretti**: il PM può diffondere e/o assorbire la radiazione solare
- Effetti **indiretti**: il PM può alterare la distribuzione dimensionale e la concentrazione delle particelle nelle nubi con conseguenti effetti sull'albedo



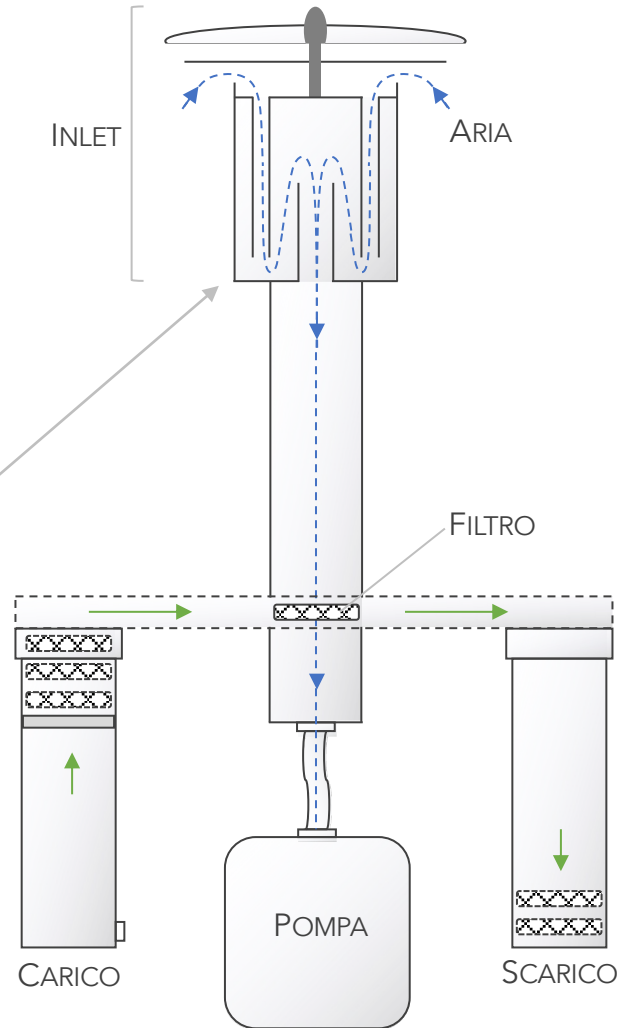
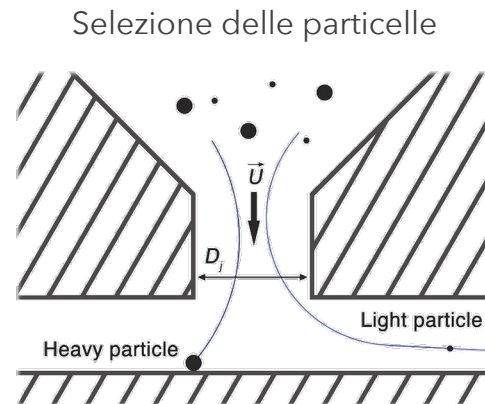
A close-up photograph of a complex mechanical device, possibly a microscope or a precision instrument. The image shows various metallic components, including a large cylindrical part on the left and several circular lenses or apertures on the right. A semi-transparent grey rectangular box is overlaid in the center, containing the text 'LA TECNICA DI ANALISI' in a bold, sans-serif font. The text is split into two lines: 'LA TECNICA' on the top line and 'DI ANALISI' on the bottom line. The background is dark and out of focus, emphasizing the mechanical details.

LA TECNICA DI ANALISI

IL CAMPIONAMENTO

Campionatori

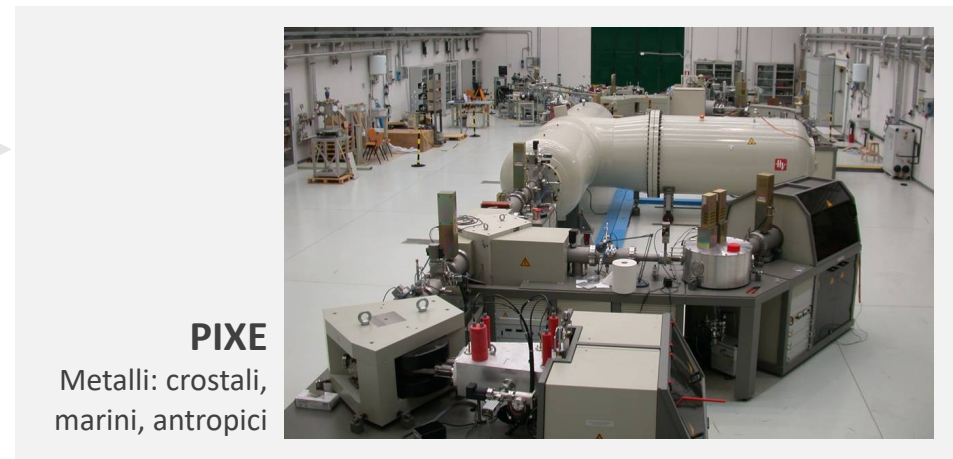
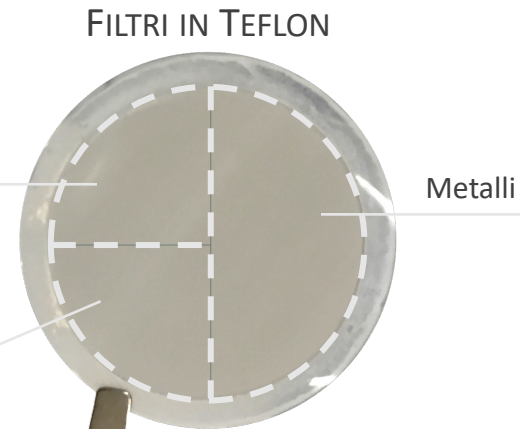
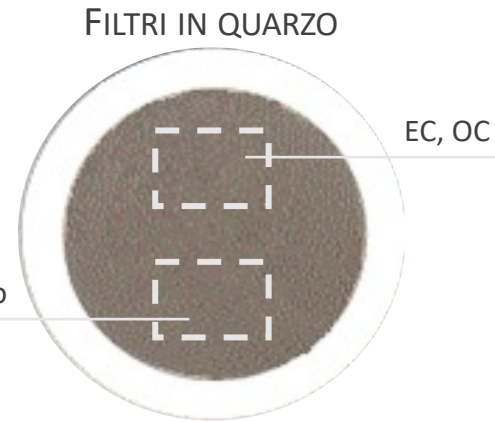
- ▶ Flusso mantenuto costante per ottenere la giusta selezione dimensionale
- ▶ Flusso corretto per temperatura e pressione atmosferica
- ▶ Avanzamento automatico dei filtro



APPROCCIO INTEGRATO

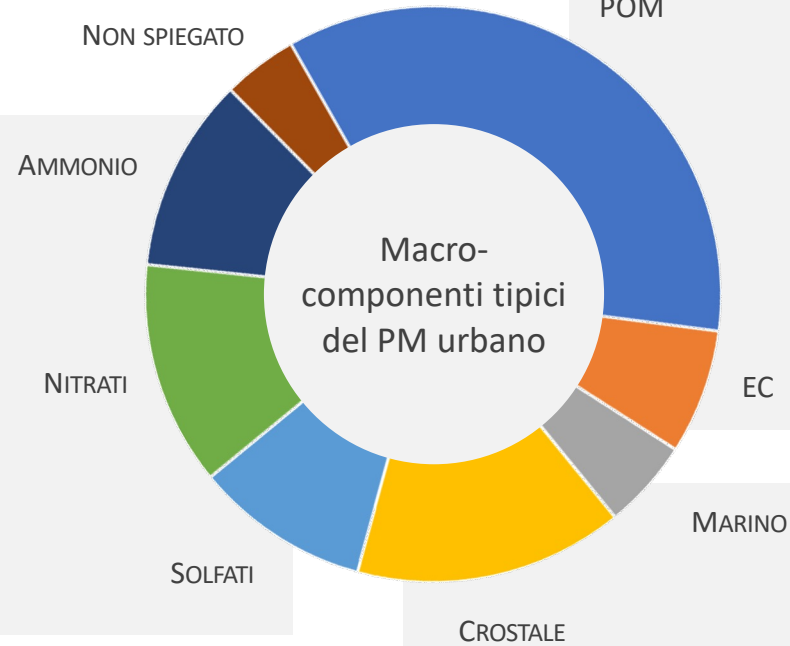


**INDUCTIVELY COUPLED PLASMA
(ICP-AES OR ICP-MS)**



APPROCCIO INTEGRATO

CROMATOGRAFIA IONICA
Ioni inorganici secondari



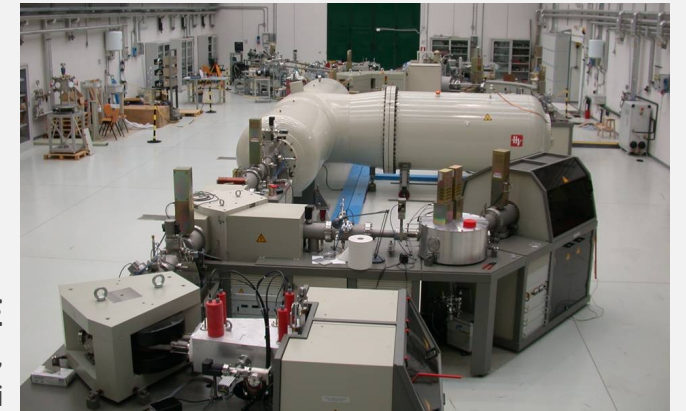
**ANALIZZATORE TERMO-OTTICO
ANALYZER**

Carbonio elementale e organico

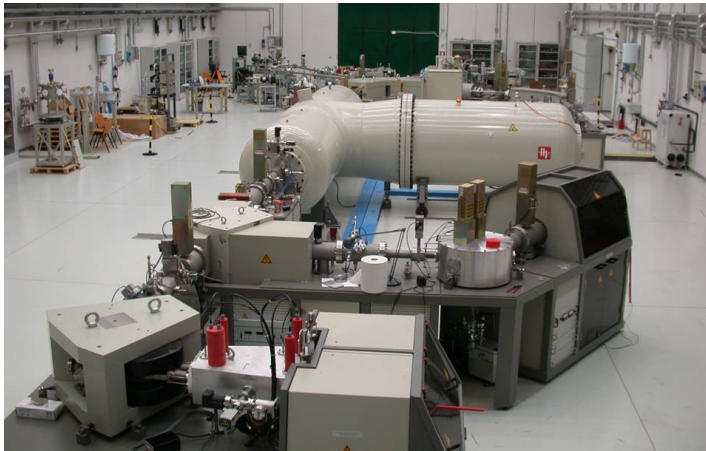
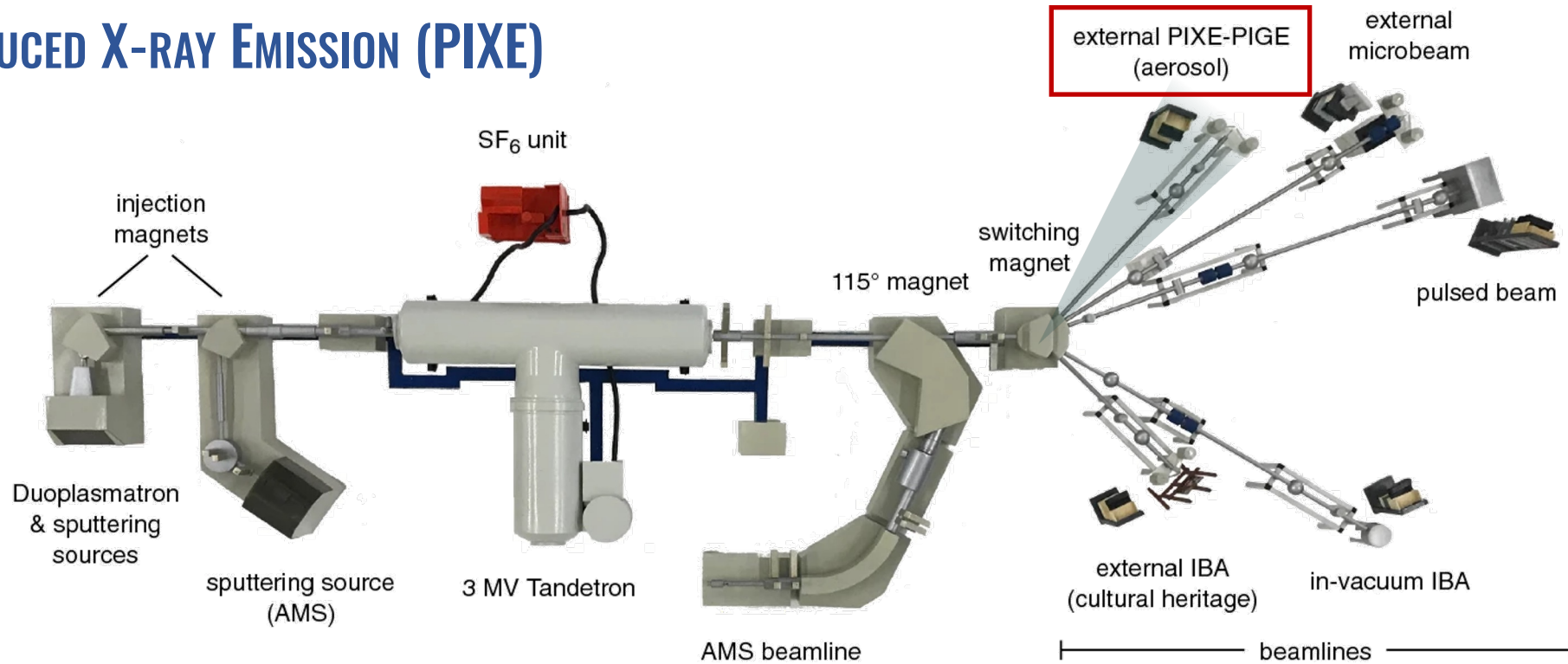


PIXE

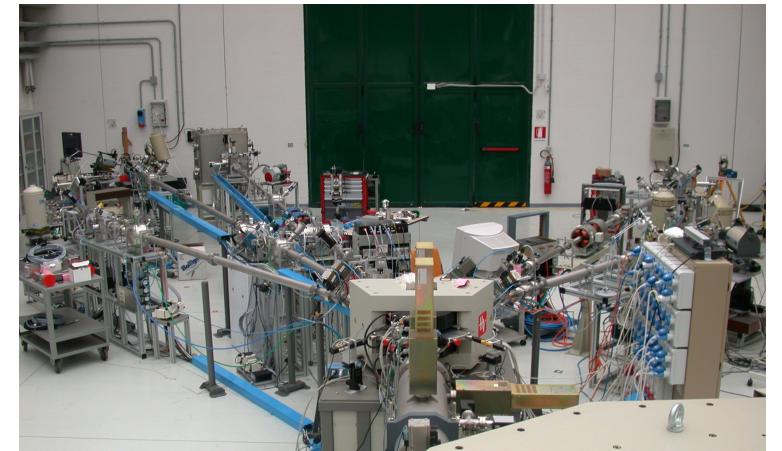
Metalli: cristalli,
marini, antropici



PARTICLE INDUCED X-RAY EMISSION (PIXE)

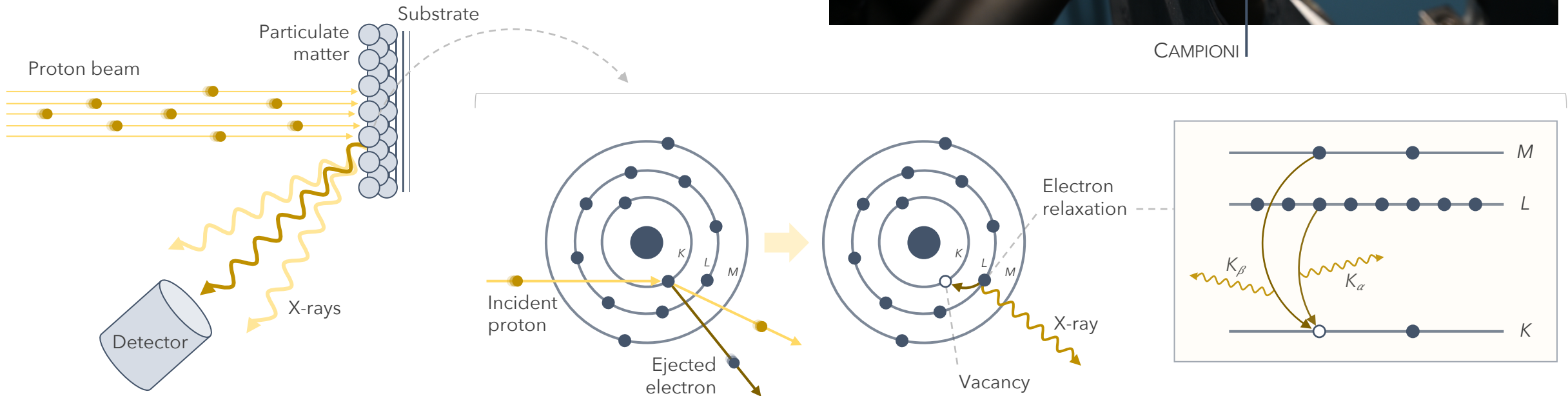


Acceleratore 3MV TANDETRON
LABEC-INFN (Firenze)



PARTICLE INDUCED X-RAY EMISSION (PIXE)

- L'emissione di **raggi X** avviene dopo il **rilassamento** di un elettrone da un livello esterno ad uno inferiore lasciato libero dall'interazione con le particelle del fascio.
- Le energie rilevate corrispondono alle differenze tra i livelli di energia che sono **caratteristiche di ciascun elemento** e permettono di identificare e **quantificare** molti elementi (con $Z > 10$).



VANTAGGI DELLA PIXE

NON DISTRUTTIVA

NESSUN PRETRATTAMENTO

VELOCE

MULTI-ELEMENTALE

BASSI DETECTION LIMIT

VANTAGGI DELLA PIXE

NON DISTRUTTIVA

- ▶ Permette l'analisi degli stessi campioni con tecniche diverse

NESSUN PRETRATTAMENTO

VELOCE

MULTI-ELEMENTALE

BASSI DETECTION LIMIT

- ▶ I campioni esposti al fascio di particelle non sono danneggiati
- ▶ Particolarmente utile per misure di:
 - ▶ Beni culturali
 - ▶ Campioni di particolato che devono essere misurati con **altre tecniche analitiche**



Analizzatore
termo-ottico



Cromatografia Ionica

VANTAGGI DELLA PIXE

NON DISTRUTTIVA

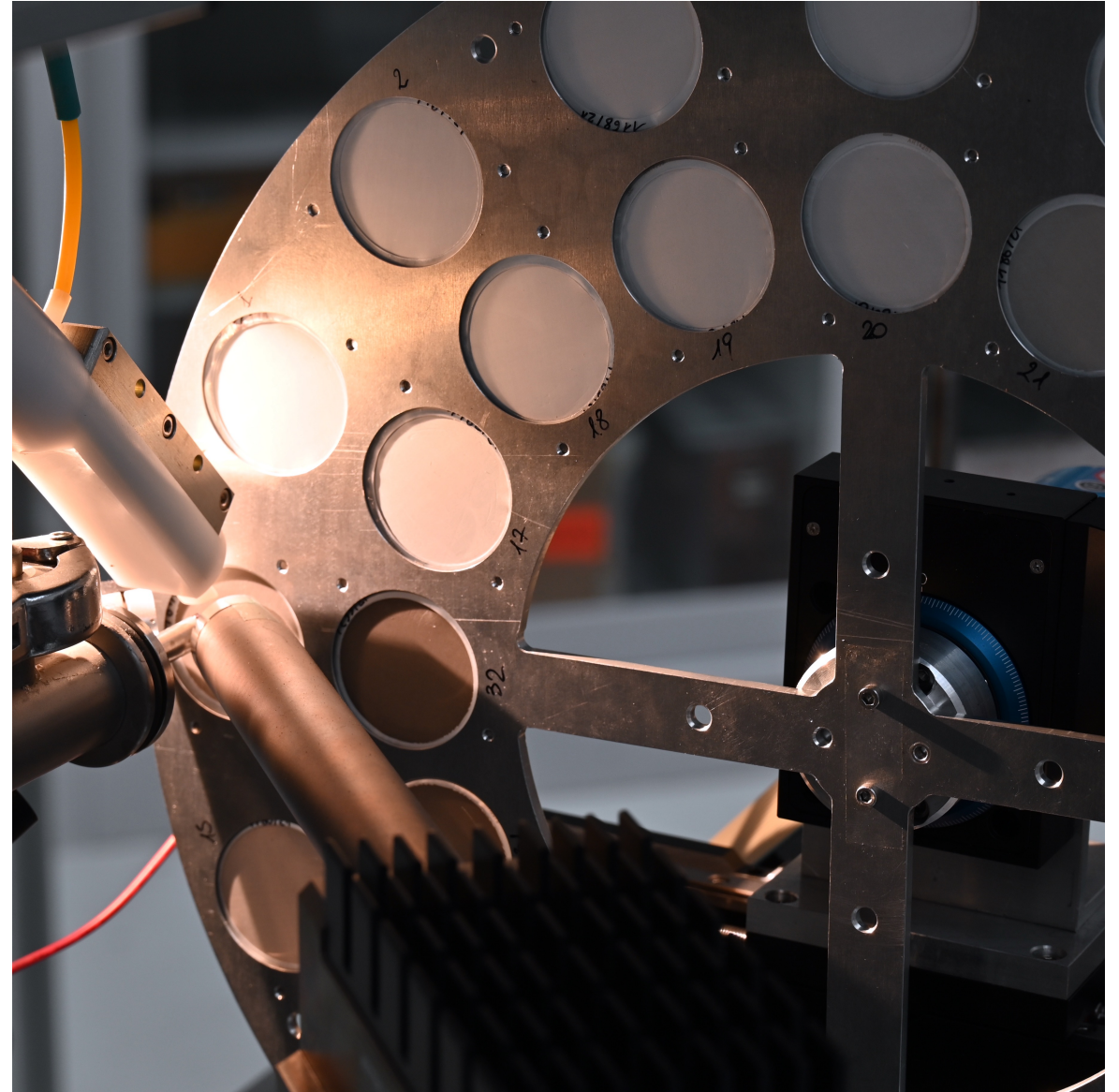
NESSUN PRETRATTAMENTO

- Minimizza la possibile contaminazione dovuta all'uso di reagenti chimici

VELOCE

MULTI-ELEMENTALE

BASSI DETECTION LIMIT



VANTAGGI DELLA PIXE

NON DISTRUTTIVA

NESSUN PRETRATTAMENTO

VELOCE

- In un giorno possono essere analizzati centinaia di campioni

MULTI-ELEMENTALE

BASSI DETECTION LIMIT

Durata media della misura di un campione:
60 secondi



- Permette di ottimizzare il tempo d'uso dell'acceleratore
- Rende la tecnica adatta per l'analisi di grandi numeri di campioni: campagne annuali o in più siti di campionamento

365 campioni di PM ₁₀ (8 ore di lavoro al giorno)	Crom. Ionica (~20 min/run)	~15 giorni
	ICP-AES (~5 min/run)	~4 giorni
	PIXE (~1 min/run)	~1 giorno

VANTAGGI DELLA PIXE

NON DISTRUTTIVA

NESSUN PRETRATTAMENTO

VELOCE

MULTI-ELEMENTALE

- Analisi **simultanea** di elementi con $Z > 10$
- Particolarmente adatto per i **metalli**

BASSI DETECTION LIMIT

Metalli

- **Marker** di sorgenti antropiche e naturali
- Nel percorso dalla sorgente al sito di campionamento non sono soggetti a **trasformazioni**
- I loro **rapporti** di concentrazione sono specifici di alcune sorgenti

1 H 1.008 Hydrogen																	2 He 4.002602 Helium		
3 Li 6.94 Lithium	4 Be 9.0121831 Beryllium													5 B 10.81 Boron	6 C 12.011 Carbon	7 N 14.007 Nitrogen	8 O 15.999 Oxygen	9 F 18.998403163 Fluorine	10 Ne 20.1797 Neon
11 Na 22.98976928 Sodium	12 Mg 24.305 Magnesium													13 Al 26.9815385 Aluminium	14 Si 28.0855 Silicon	15 P 30.973761998 Phosphorus	16 S 32.06 Sulfur	17 Cl 35.45 Chlorine	18 Ar 39.948 Argon
19 K 39.0983 Potassium	20 Ca 40.078 Calcium	21 Sc 44.955908 Scandium	22 Ti 47.867 Titanium	23 V 50.9415 Vanadium	24 Cr 51.9961 Chromium	25 Mn 54.938044 Manganese	26 Fe 55.845 Iron	27 Co 58.933194 Cobalt	28 Ni 58.6934 Nickel	29 Cu 63.546 Copper	30 Zn 65.38 Zinc	31 Ga 69.723 Gallium	32 Ge 72.630 Germanium	33 As 74.921595 Arsenic	34 Se 78.971 Selenium	35 Br 79.904 Bromine	36 Kr 83.798 Krypton		
37 Rb 85.4678 Rubidium	38 Sr 87.62 Strontium	39 Y 88.90584 Yttrium	40 Zr 91.224 Zirconium	41 Nb 92.90637 Niobium	42 Mo 95.95 Molybdenum	43 Tc 98 Technetium	44 Ru 101.07 Ruthenium	45 Rh 102.90550 Rhodium	46 Pd 106.42 Palladium	47 Ag 107.8682 Silver	48 Cd 112.414 Cadmium	49 In 114.818 Indium	50 Sn 118.710 Tin	51 Sb 121.760 Antimony	52 Te 127.60 Tellurium	53 I 126.90447 Iodine	54 Xe 131.293 Xenon		
55 Cs 132.90545196 Cesium	56 Ba 137.327 Barium	57 La 138.90547 Lanthanum	72 Hf 178.49 Hafnium	73 Ta 180.94788 Tantalum	74 W 183.84 Tungsten	75 Re 186.207 Rhenium	76 Os 190.23 Osmium	77 Ir 192.217 Iridium	78 Pt 195.084 Platinum	79 Au 196.966569 Gold	80 Hg 200.592 Mercury	81 Tl 204.38 Thallium	82 Pb 207.2 Lead	83 Bi 208.98040 Bismuth	84 Po 209 Polonium	85 At 210 Astatine	86 Rn 222 Radon		
87 Fr 223 Francium	88 Ra 226 Radium	89 Ac 227 Actinium	104 Rf 267 Rutherfordium	105 Db 268 Dubnium	106 Sg 269 Seaborgium	107 Bh 270 Bohrium	108 Hs 277 Hassium	109 Mt 278 Meitnerium	110 Ds 281 Darmstadtium	111 Rg 281 Roentgenium	112 Cn 285 Copernicium	113 Nh 286 Nihonium	114 Fl 289 Flerovium	115 Uu 289 Ununpentium	116 Lv 293 Livermorium	117 Uhs 294 Unhseptium	118 Uuo 294 Ununoctium		

Lanthanide Series	57 La 138.90547 Lanthanum	58 Ce 140.116 Cerium	59 Pr 140.90766 Praseodymium	60 Nd 144.242 Neodymium	61 Pm 145 Promethium	62 Sm 150.36 Samarium	63 Eu 151.964 Europium	64 Gd 157.25 Gadolinium	65 Tb 158.92535 Terbium	66 Dy 162.500 Dysprosium	67 Ho 164.93033 Holmium	68 Er 167.259 Erbium	69 Tm 168.93422 Thulium	70 Yb 173.054 Ytterbium	71 Lu 174.9668 Lutetium
Actinide Series	89 Ac 227 Actinium	90 Th 232.0377 Thorium	91 Pa 231.03588 Protactinium	92 U 238.02891 Uranium	93 Np 237 Neptunium	94 Pu 244 Plutonium	95 Am 243 Americium	96 Cm 247 Curium	97 Bk 247 Berkelium	98 Cf 251 Californium	99 Es 252 Einsteinium	100 Fm 257 Fermium	101 Md 258 Mendelevium	102 No 259 Nobelium	103 Lr 260 Lawrencium

VANTAGGI DELLA PIXE

NON DISTRUTTIVA

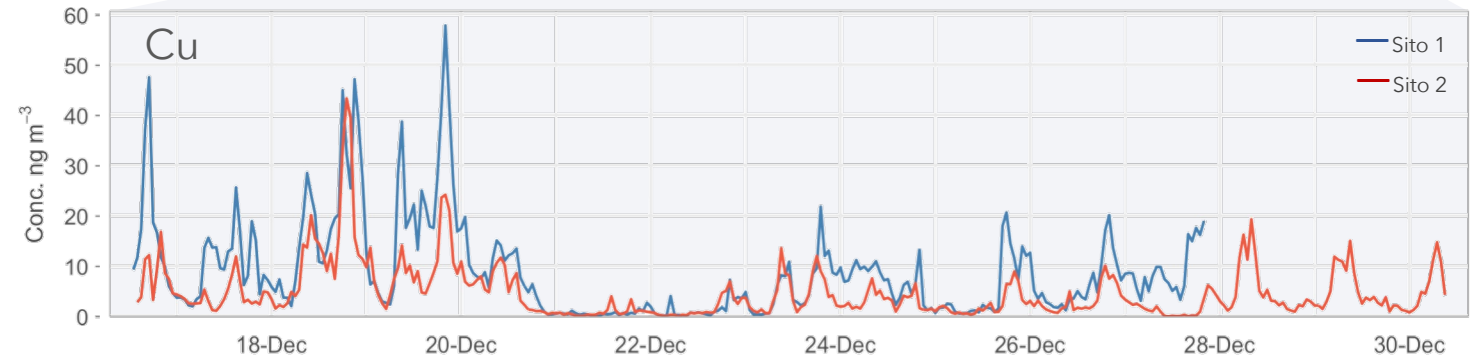
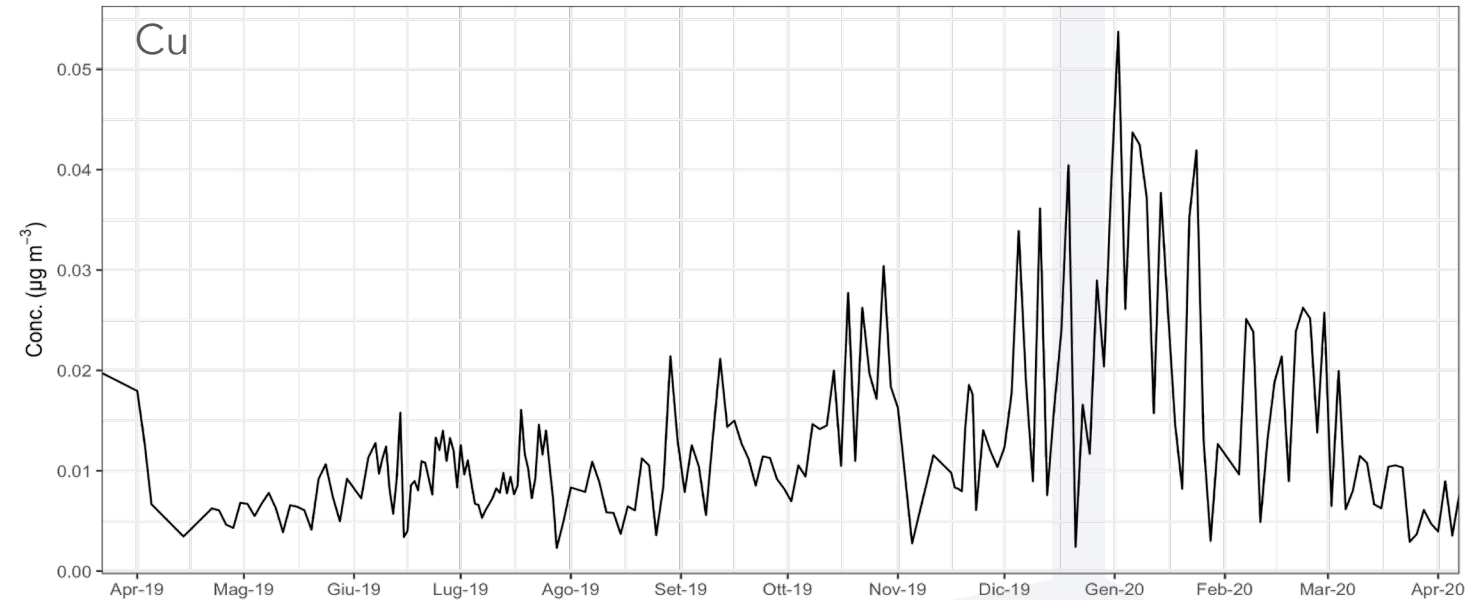
NESSUN PRETRATTAMENTO

VELOCE

MULTI-ELEMENTALE

BASSI DETECTION LIMIT

- Permette l'analisi di campioni di piccola massa: in siti remoti e ad **alta risoluzione temporale**



VANTAGGI DELLA PIXE

NON DISTRUTTIVA

NESSUN PRETRATTAMENTO

VELOCE

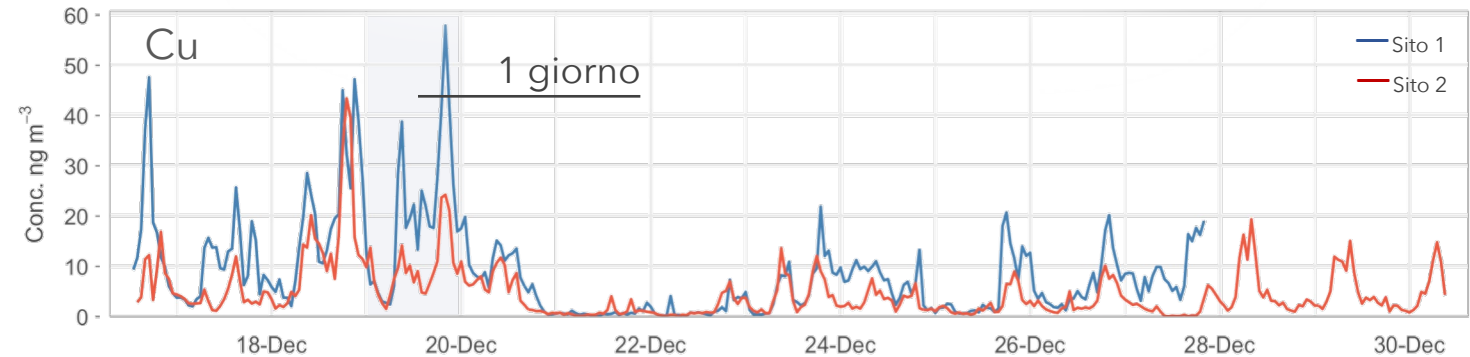
MULTI-ELEMENTALE

BASSI DETECTION LIMIT

- ▶ Permette l'analisi di campioni di piccola massa: in siti remoti e ad **alta risoluzione temporale**

Le misure ad alta risoluzione temporale permettono di:

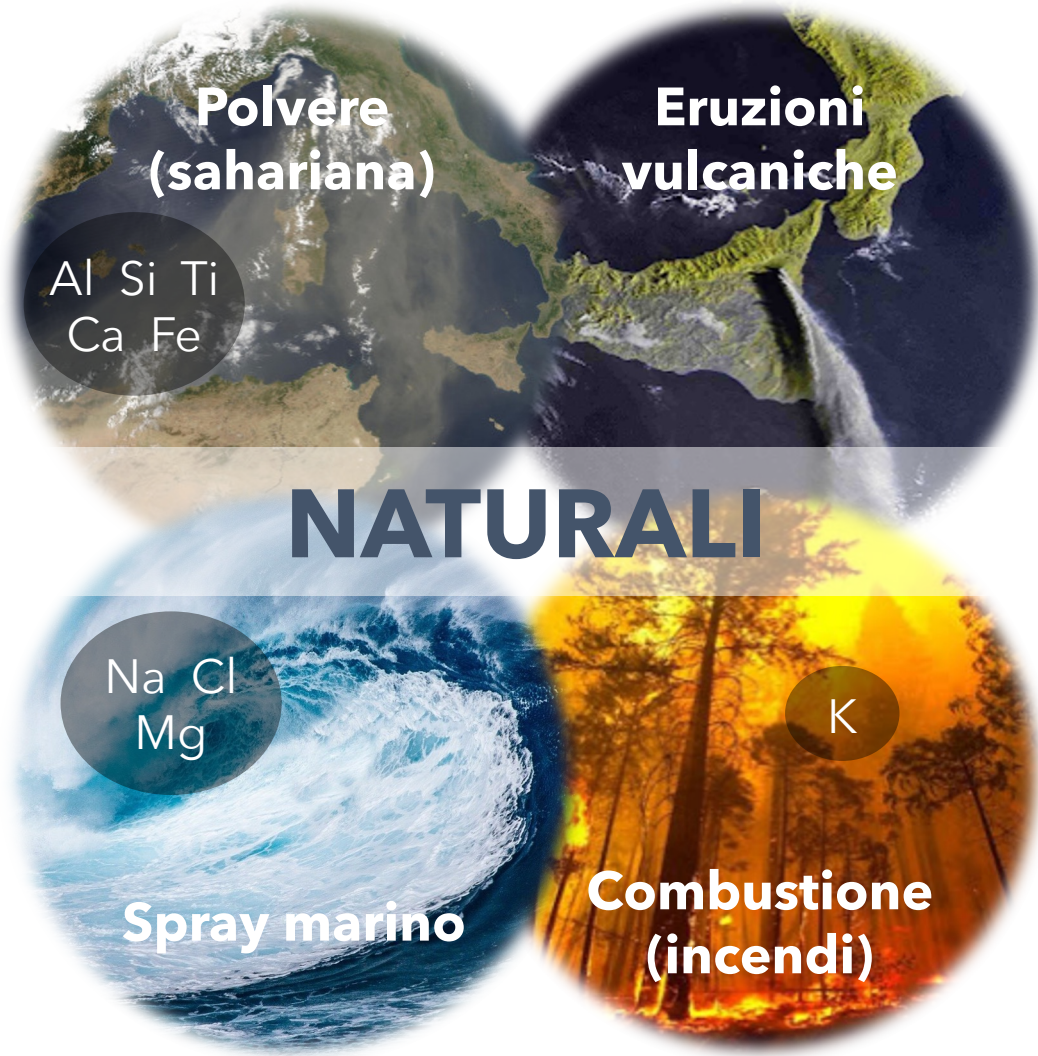
- ▶ capire i **processi di trasporto** atmosferico degli inquinanti (mediante l'uso di dati meteo)
- ▶ determinare i **contributi delle sorgenti** di PM perché consentono di vedere **correlazioni** che sarebbero perse nella media giornaliera



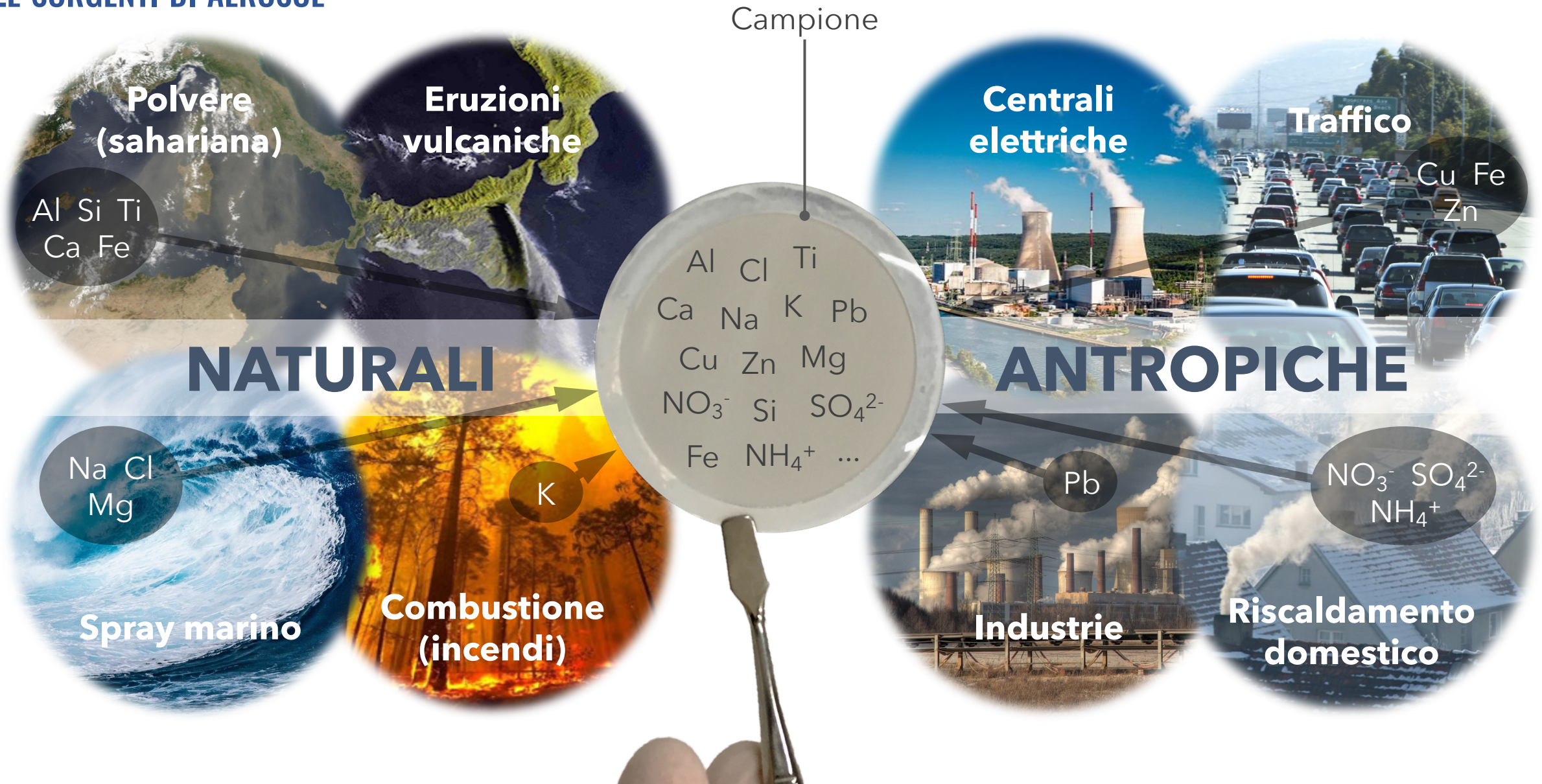


LO STUDIO DELLE SORGENTI

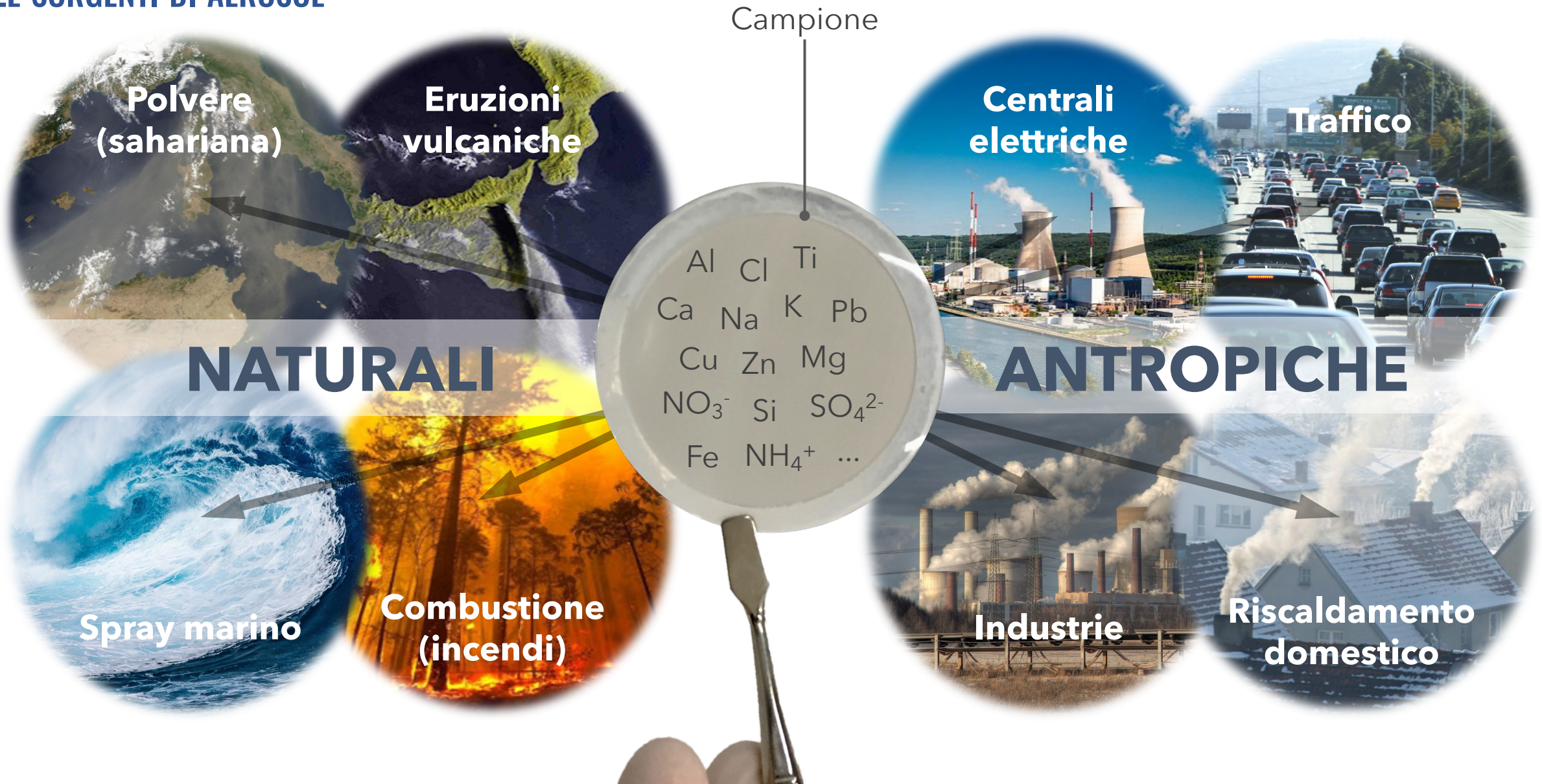
LE SORGENTI DI AEROSOL



LE SORGENTI DI AEROSOL



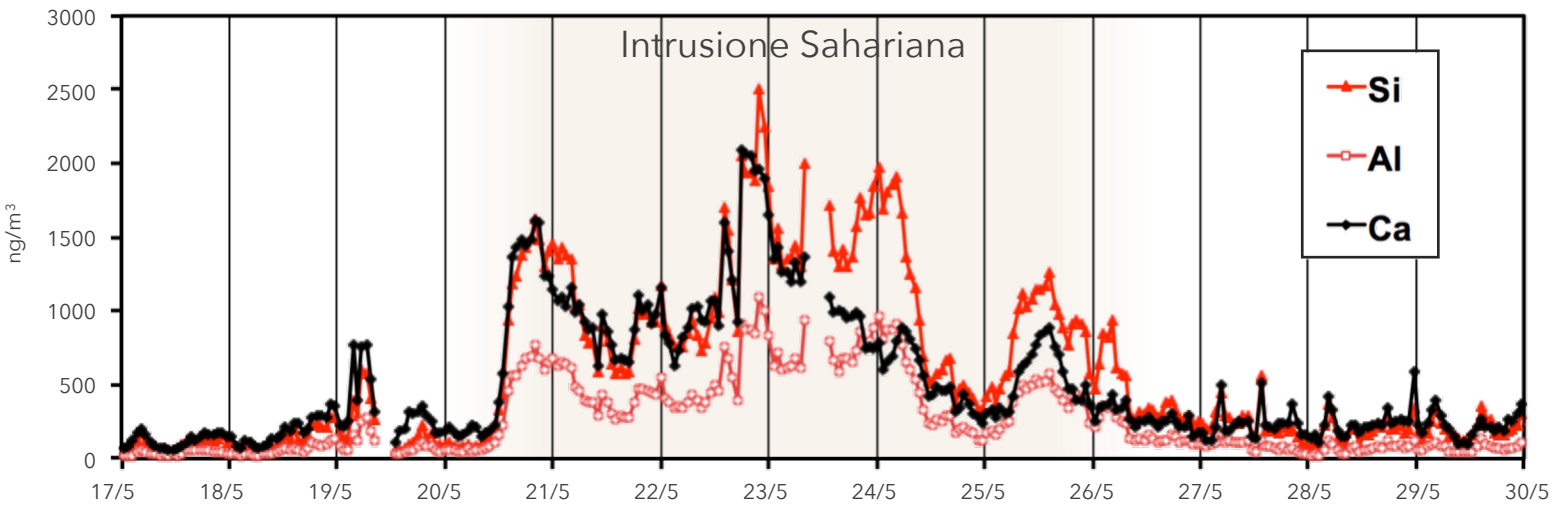
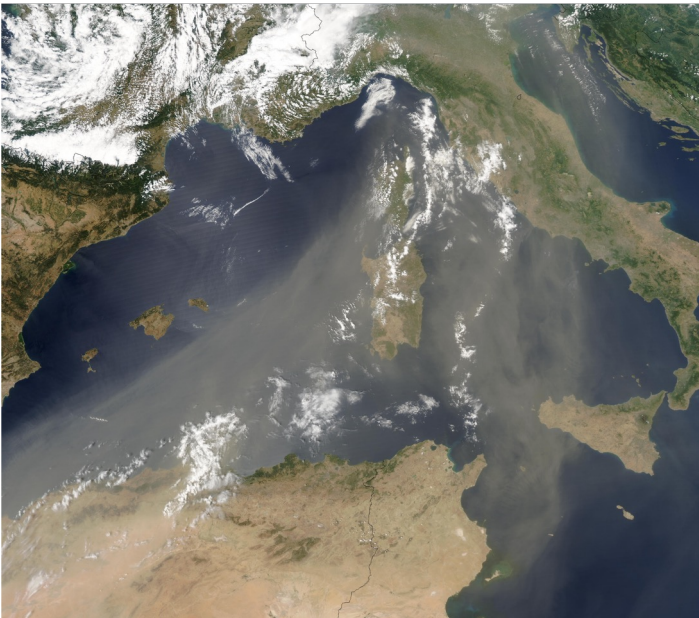
LE SORGENTI DI AEROSOL



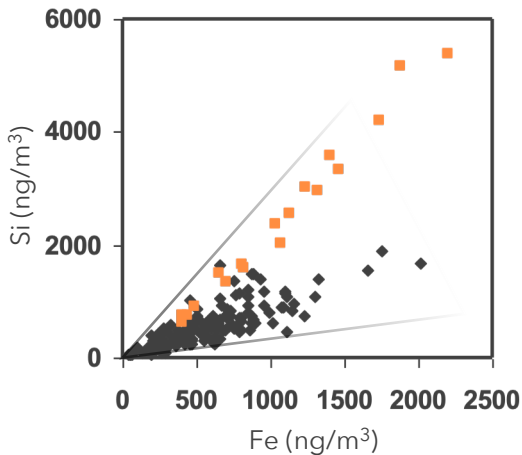
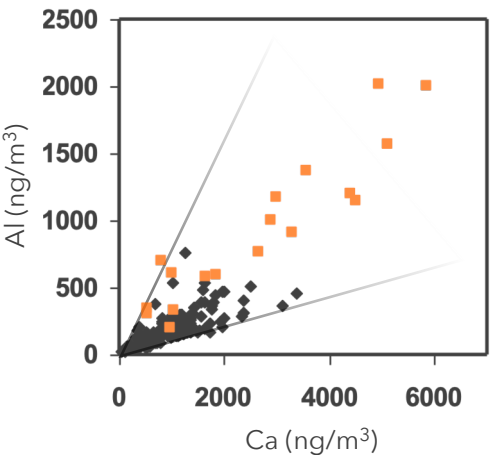
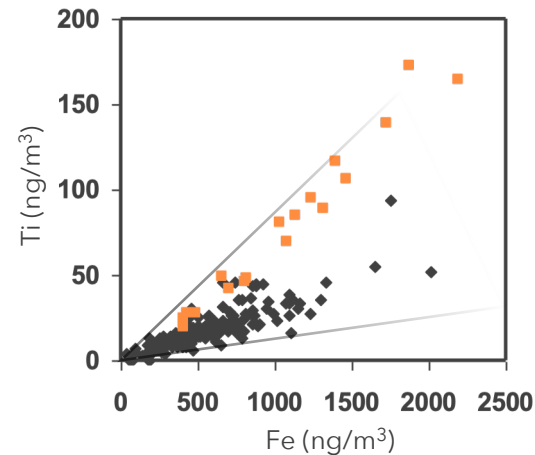
MARKER: ELEMENTI CARATTERISTICI

Metalli

- Possono essere indicatori di sorgenti.
- Non subiscono alcuna trasformazione durante il trasporto dalla sorgente al sito di campionamento.
- I loro rapporti sono specifici per alcune sorgenti.



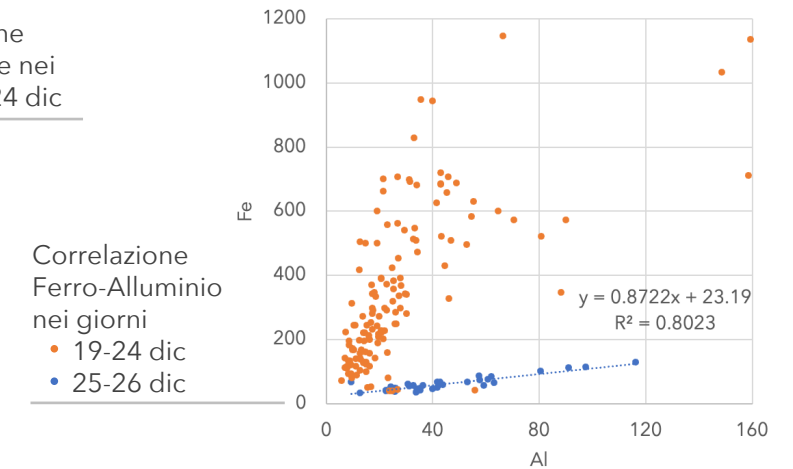
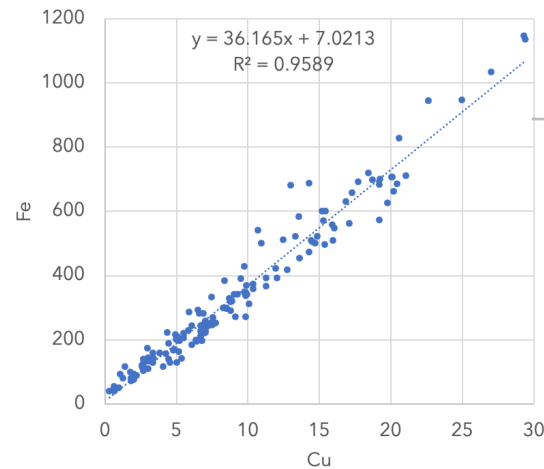
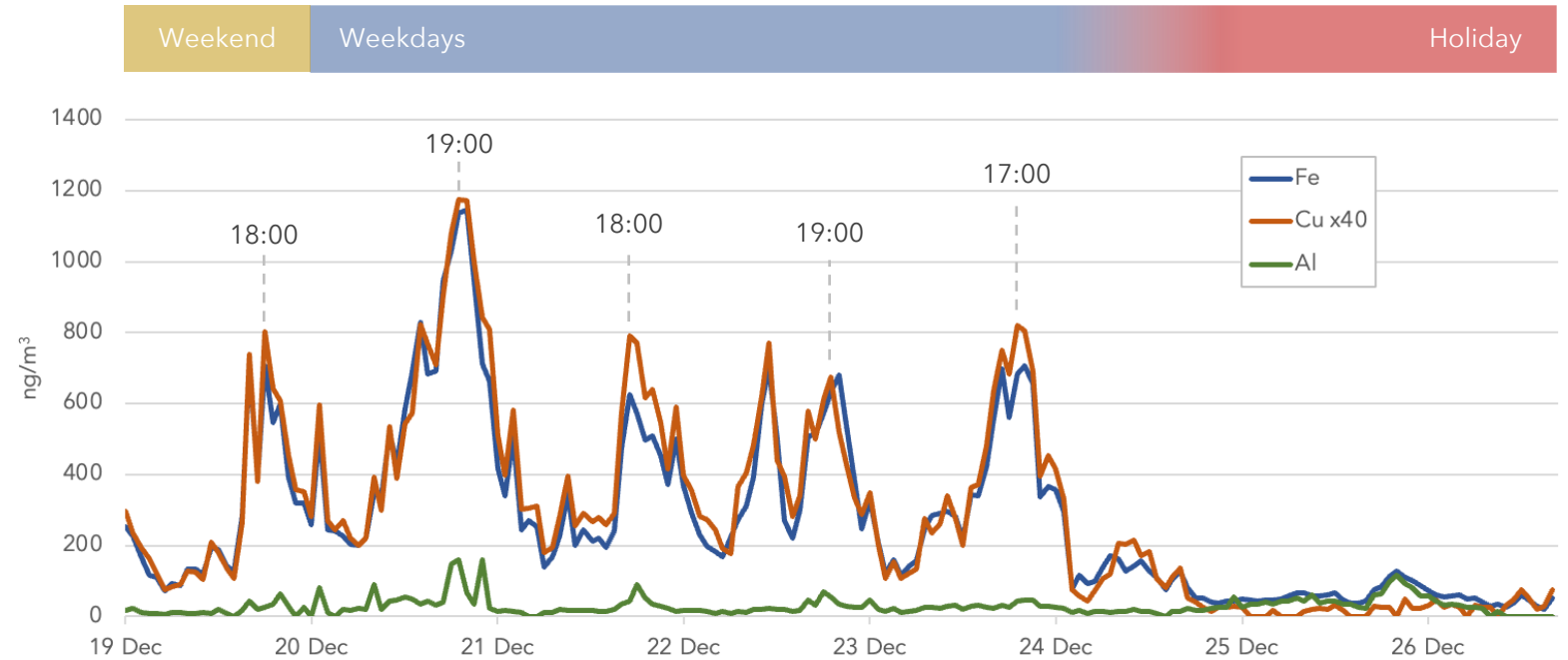
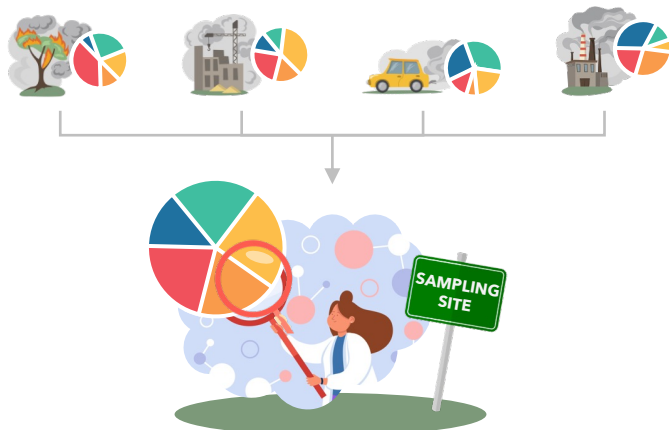
Classificazione	Al/Fe	Si/Fe	Ti/Fe	Al/Ca	Si/Ca	Ti/Ca
Polvere Sahariana	0.88	2.3	0.072	0.39	1.0	0.031
Polvere non Sahariana	0.36	1.0	0.036	0.22	0.6	0.022



MODELLI A RECETTORE

Assunzioni fondamentali:

- ▶ La composizione chimica del PM nel sito recettore è una combinazione delle composizioni degli aerosol emessi dalle diverse sorgenti.
- ▶ Se due o più specie mostrano andamenti temporali simili, è probabile che siano prodotte dalla stessa sorgente e/o dallo stesso processo di trasporto.
- ▶ Le specie chimiche possono essere prodotte da una o più sorgenti diverse.



POSITIVE MATRIX FACTORIZATION (PMF)

- Modello a recettore basato sull'analisi multivariata, sviluppato per dati ambientali che permette di identificare le sorgenti di particolato in lunghe serie di dati

concentrazioni misurate

peso della sorgente

profilo della sorgente

residuo

$$x_{ij} = \sum_k^P g_{ik} \cdot f_{kj} + e_{ij}$$

Bilancio chimico di massa

$G \geq 0$

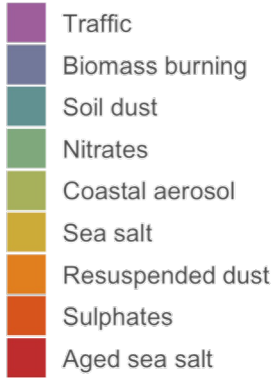
$F \geq 0$

Vincolo di non-negatività

$$\arg \min_{G,F} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2$$

incertezze

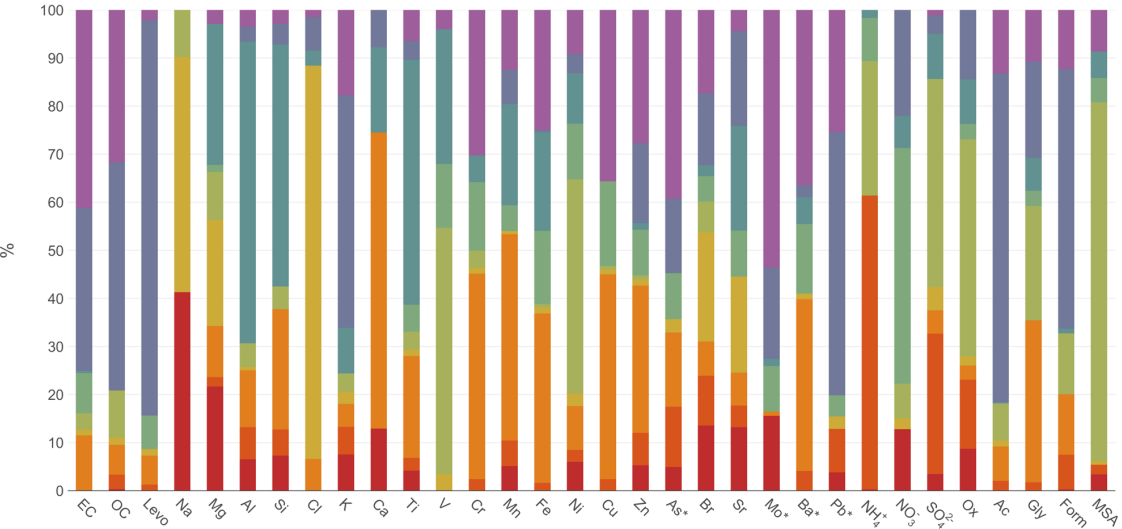
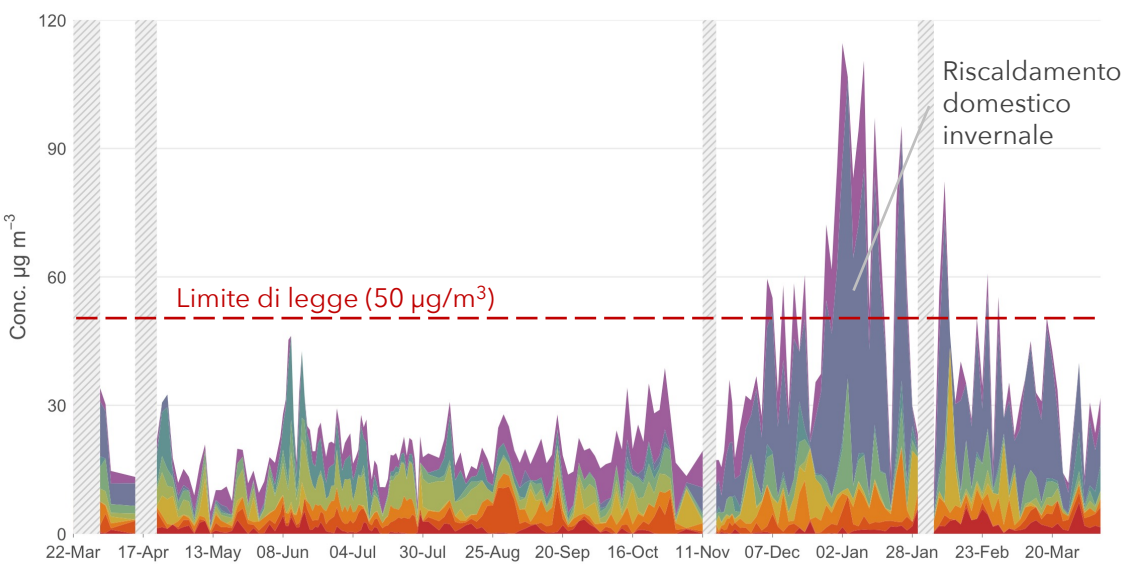
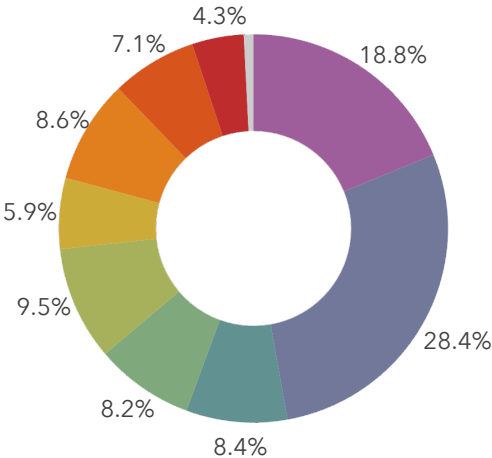
Minimizzazione dei residui



RISULTATI

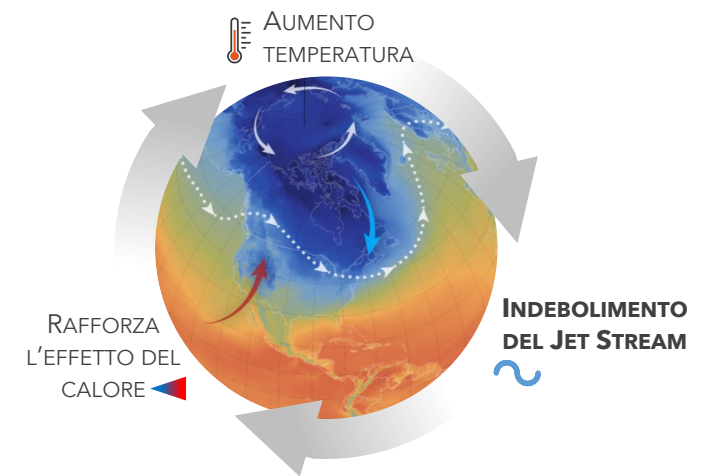
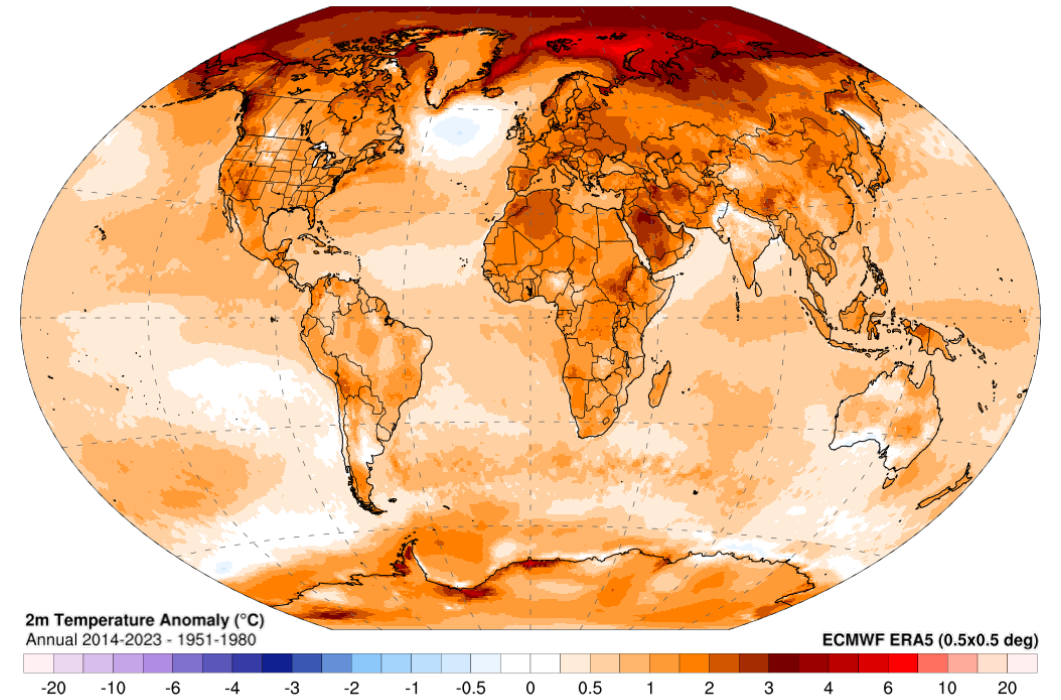
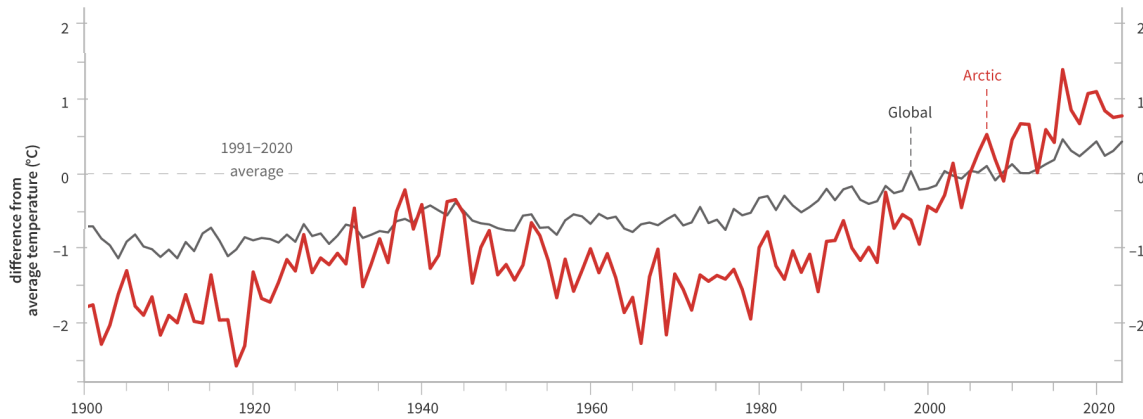
Contributi delle sorgenti

Profili chimici delle sorgenti



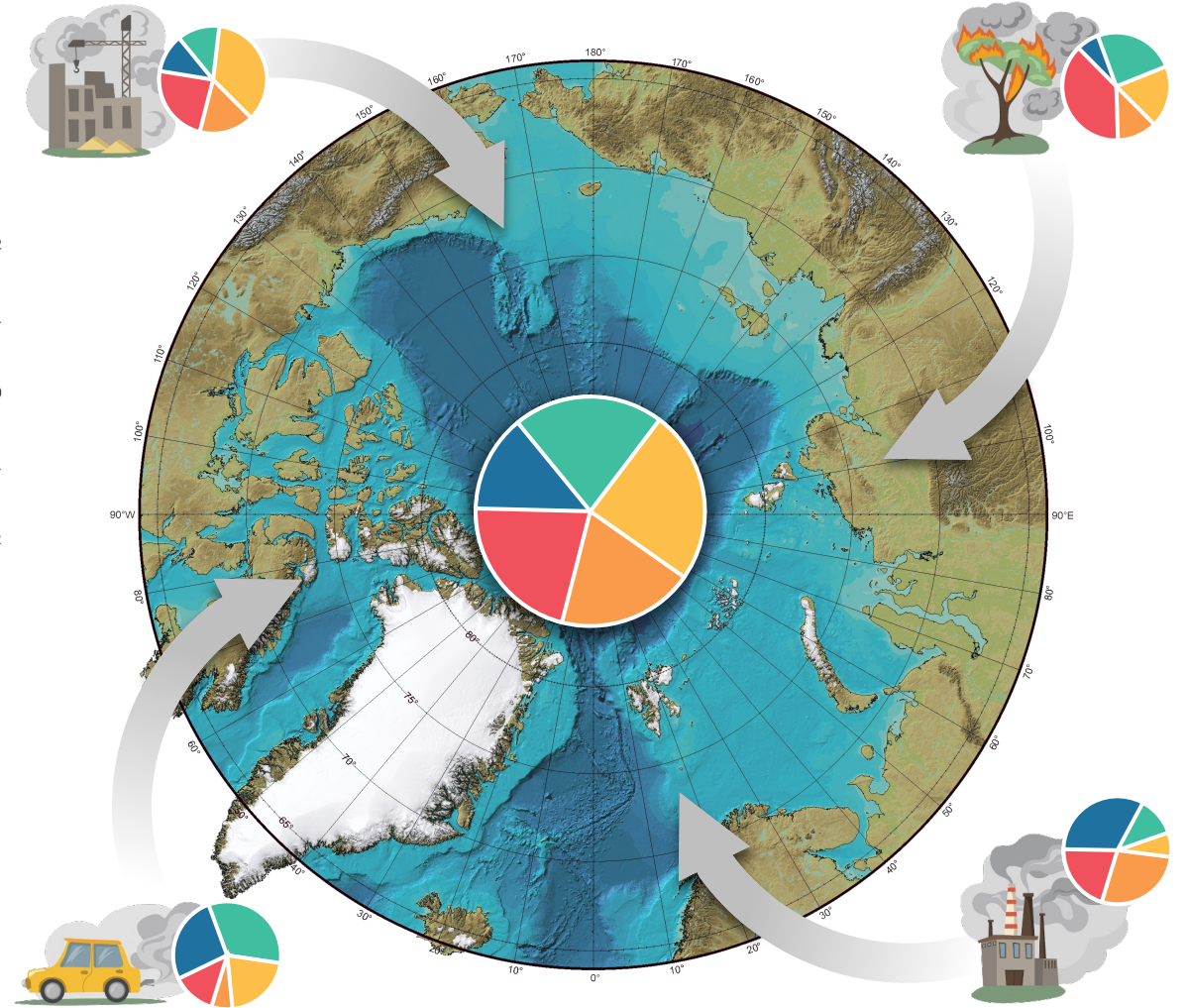
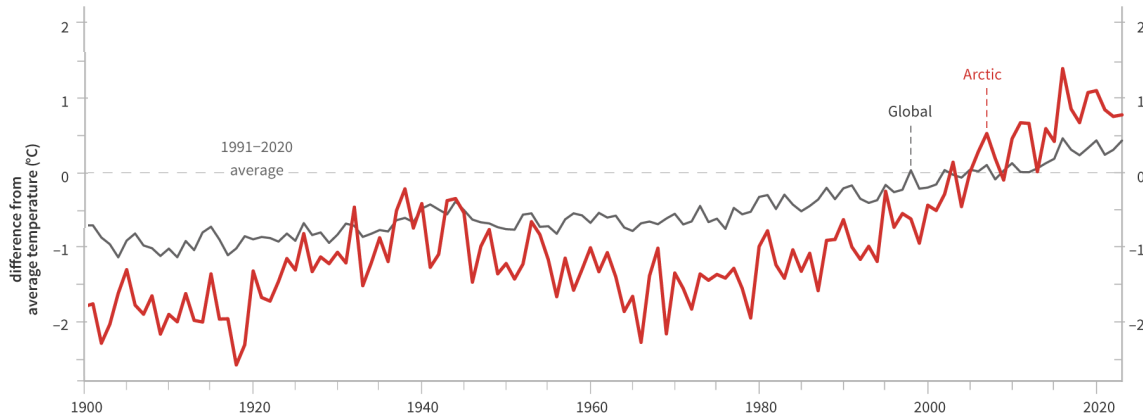
L'ARTICO

- **Amplificazione artica:** l'Artico si sta riscaldando 2-3 volte più rapidamente del resto del pianeta



L'ARTICO

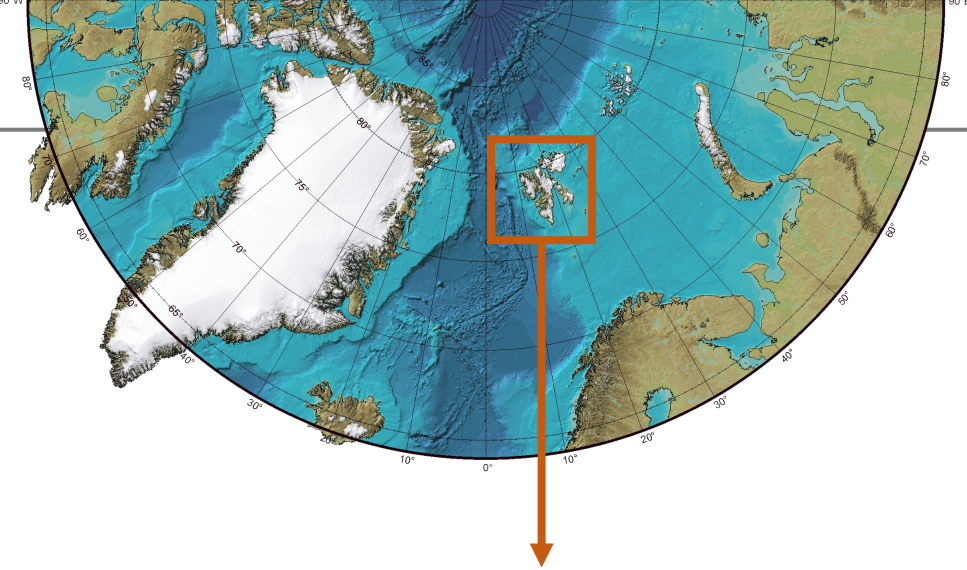
- **Amplificazione artica:** l'Artico si sta riscaldando 2-3 volte più rapidamente del resto del pianeta



L'ARTICO

Il sito di campionamento: Ny Ålesund

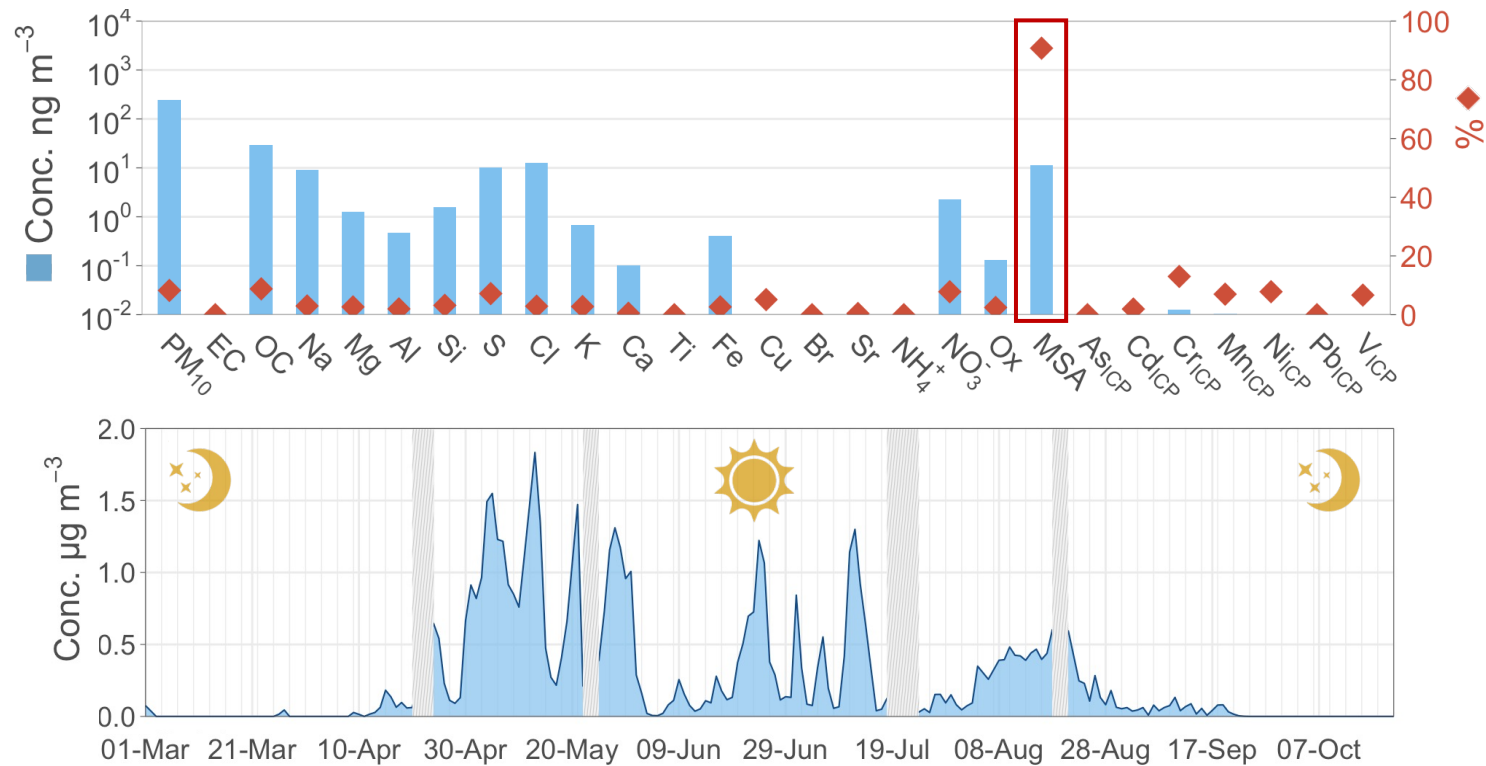
- ▶ 78°56' N, 11°56' E
Isole Svalbard, Norvegia
- ▶ Completamente dedicato alla ricerca scientifica



L'ARTICO

Biogenico

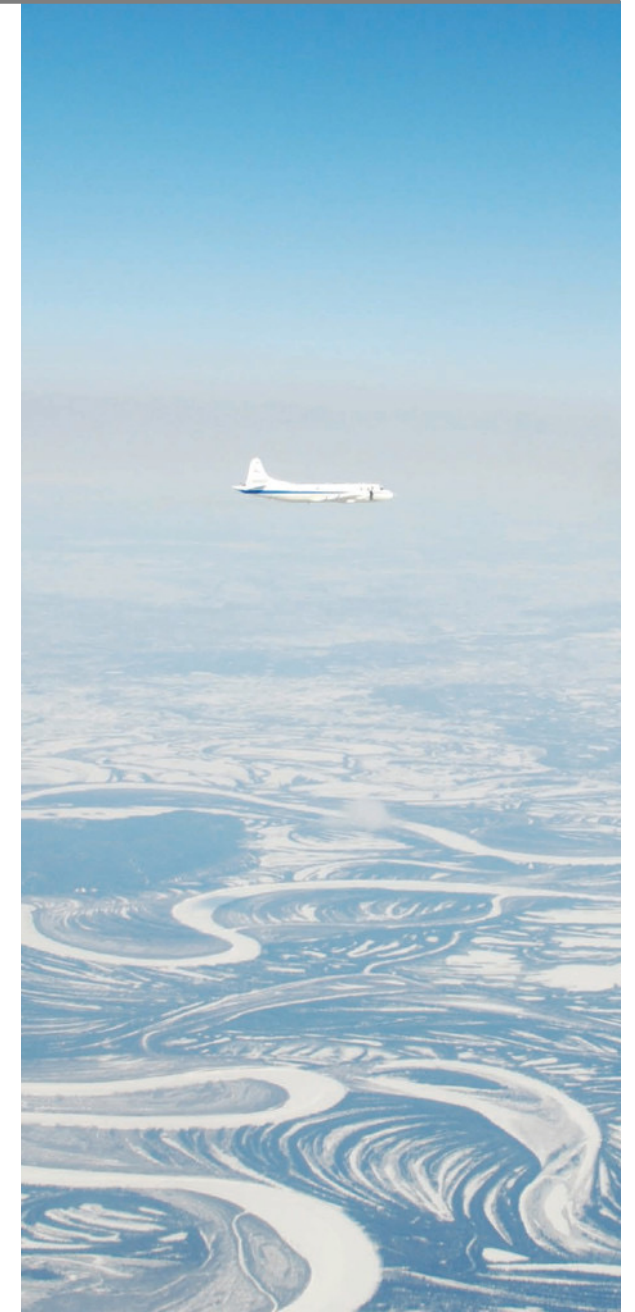
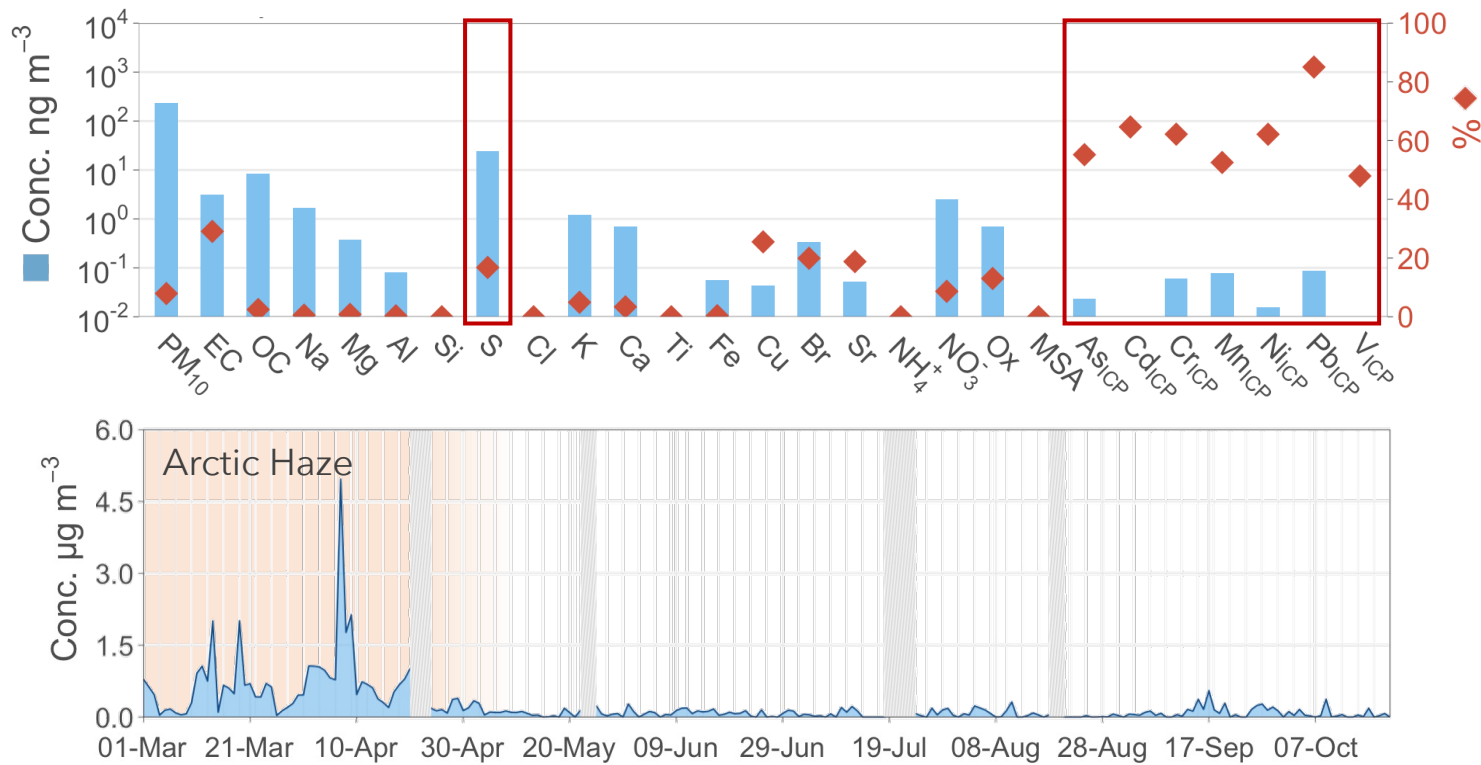
- ▶ Marker principali: MSA (acido metansolfonico) e S (sotto forma di solfato)
- ▶ Tre periodi ad alta concentrazione, corrispondenti a eventi di fioritura algale



L'ARTICO

Antropico

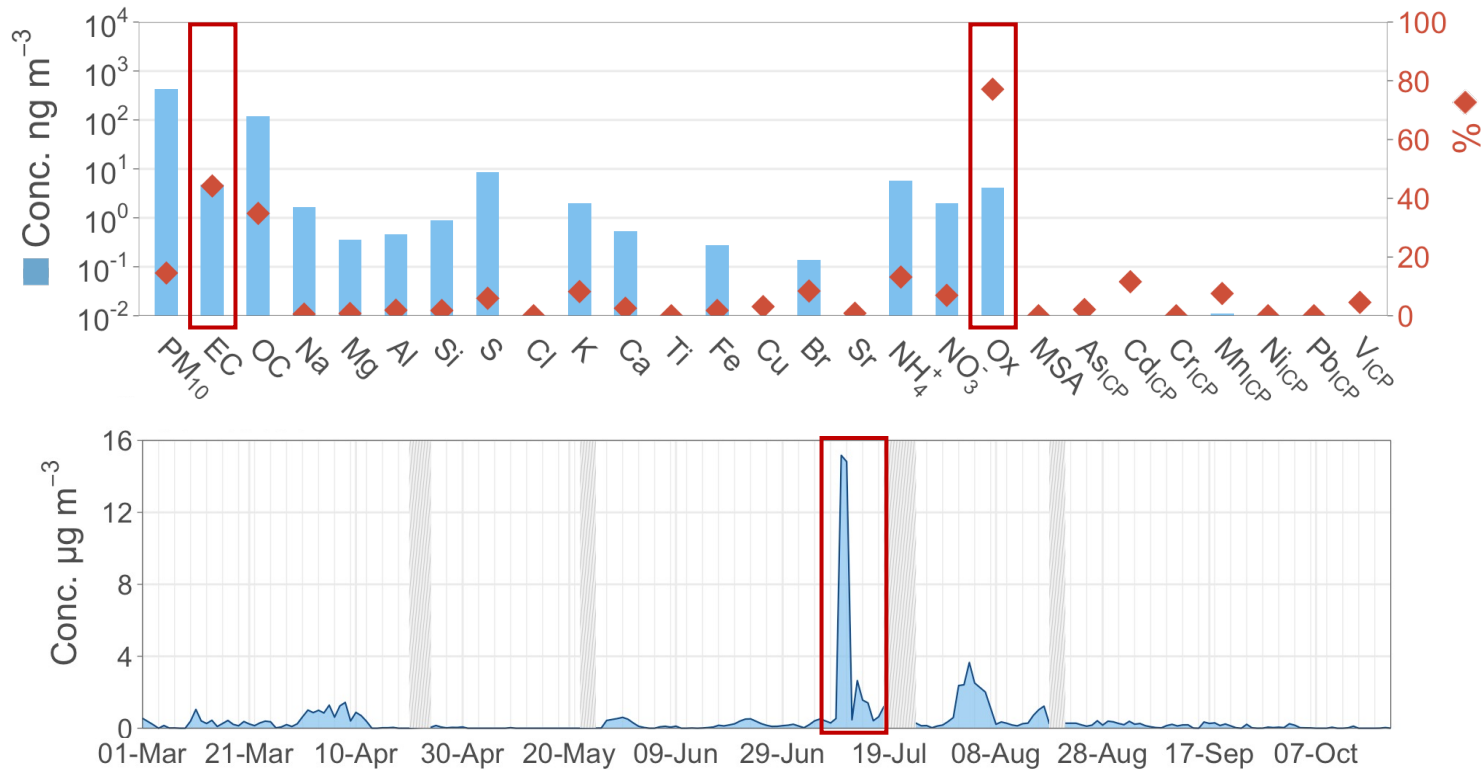
- ▶ Marker principali: Pb, Cd, As, V, Cr, Ni e S (sotto forma di solfato)
- ▶ Concentrazione molto elevata in primavera, a causa del fenomeno dell'**Arctic Haze**



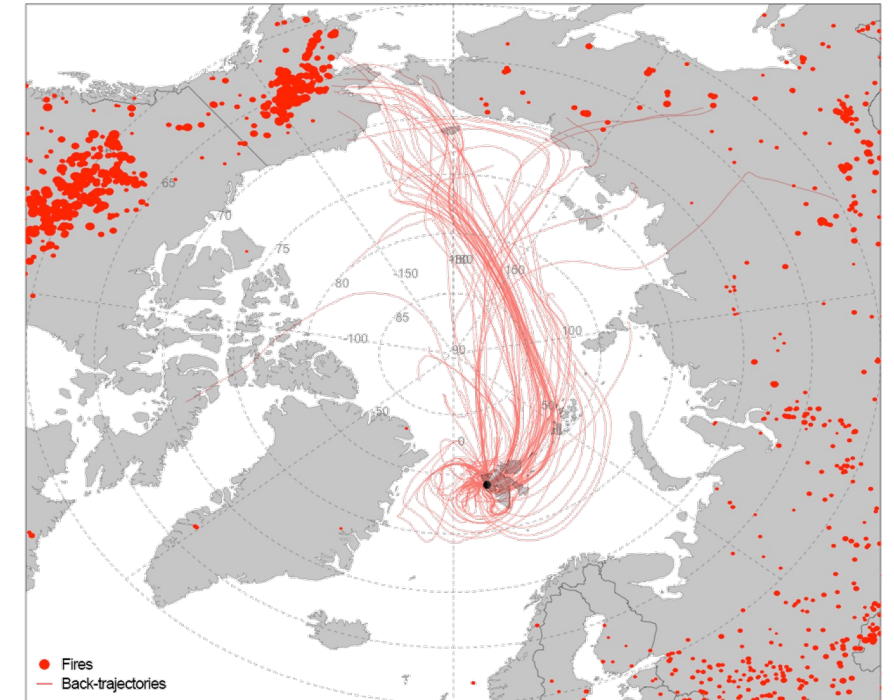
L'ARTICO

Combustione (incendi)

- ▶ Marker principali: Carbonio elementare, Ossalato (e K)
- ▶ Nessun trend temporale, dipende solo dal verificarsi di incendi boschivi



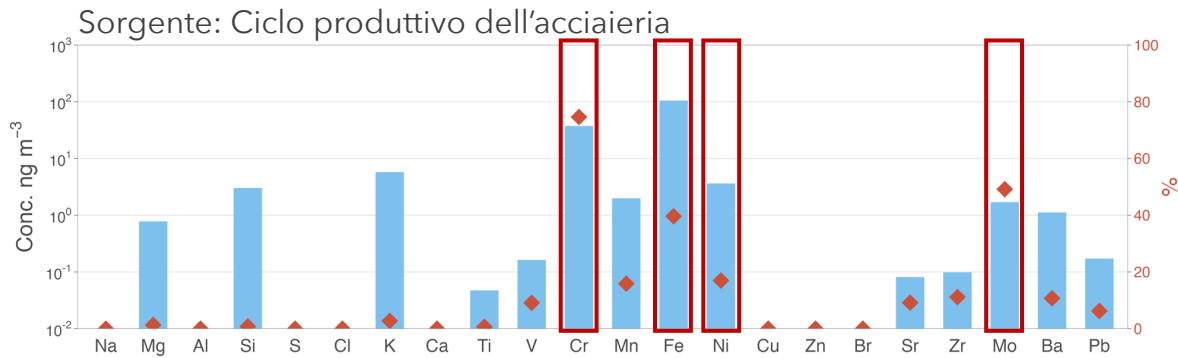
10-15 luglio 2015
Retro-traiettorie di 5 giorni e incendi attivi



PARTICOLATO URBANO

Campioni orari e dati meteo

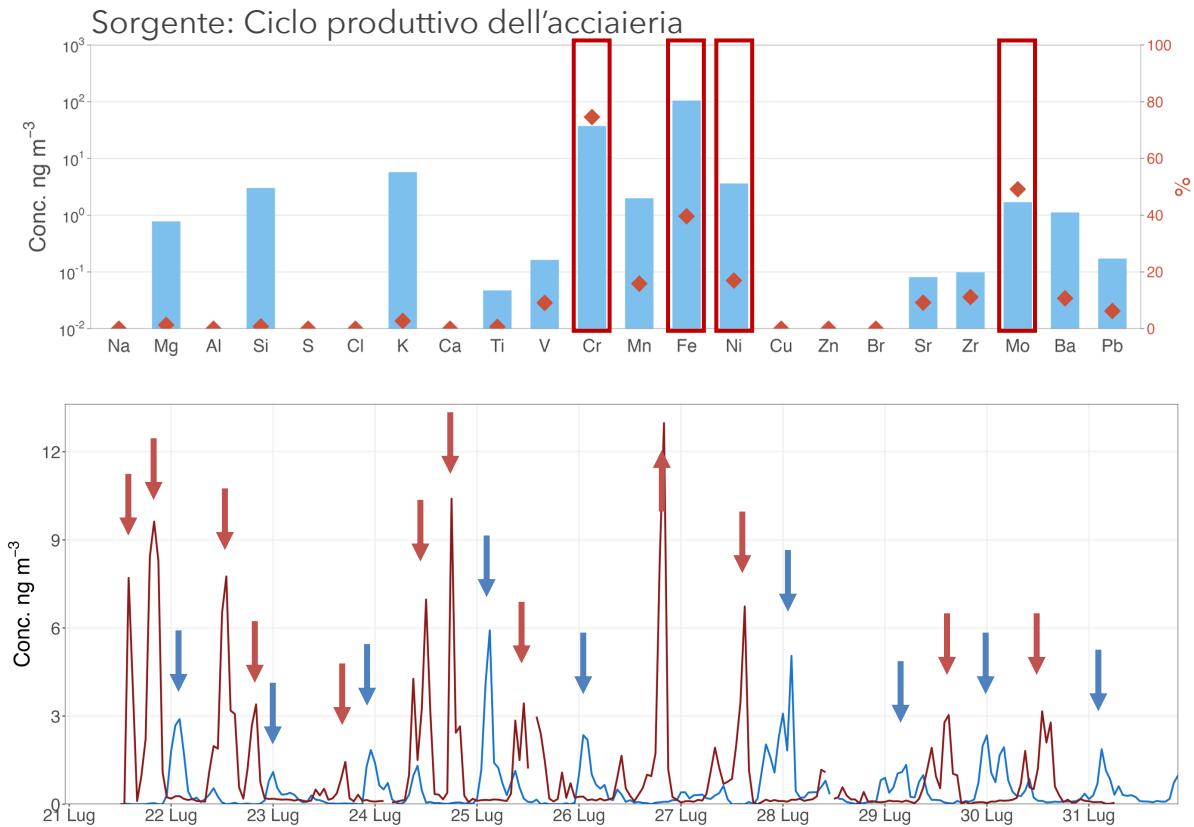
- Le informazioni sul vento sono utili per comprendere la direzione e la distanza di una sorgente locale dal punto di campionamento



PARTICOLATO URBANO

Campioni orari e dati meteo

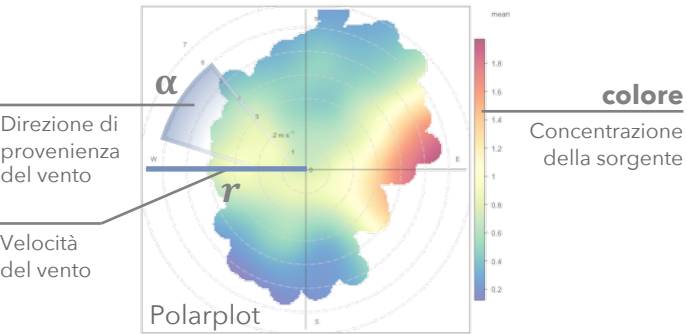
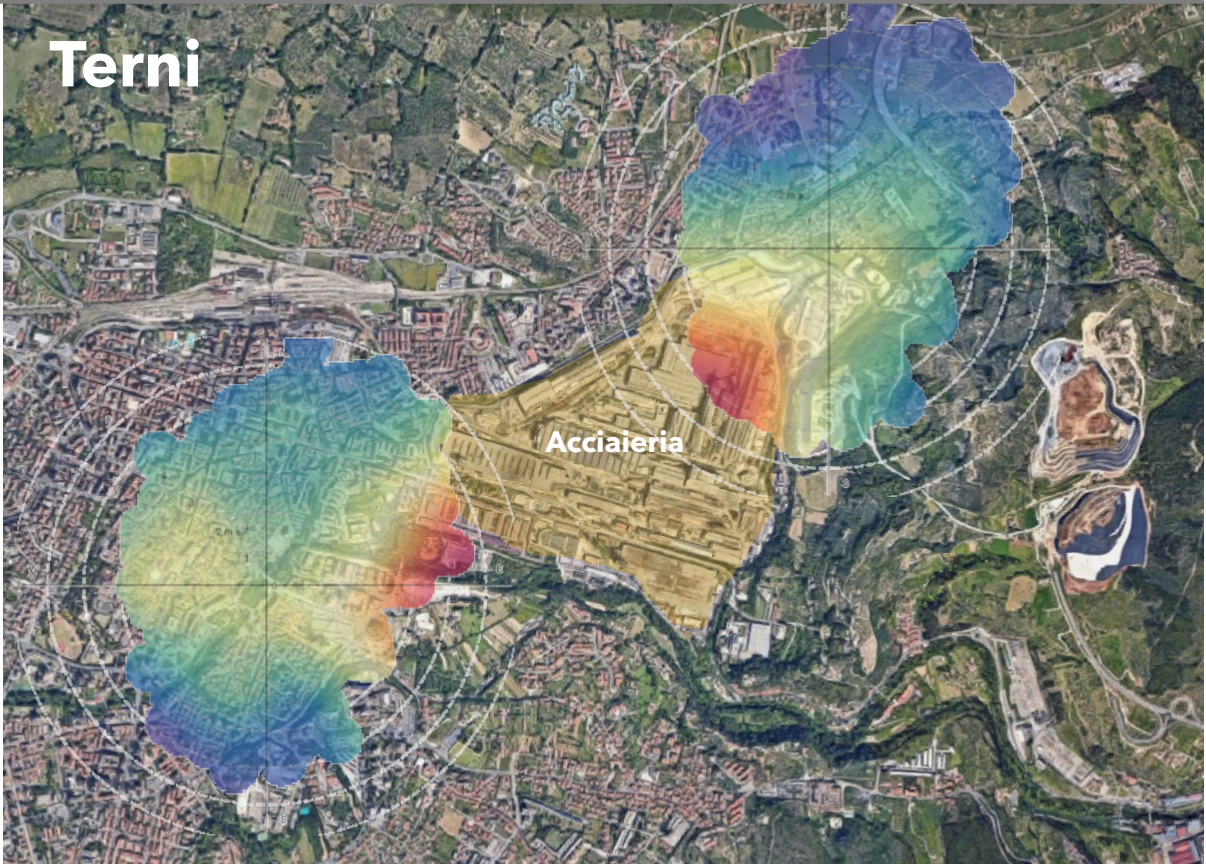
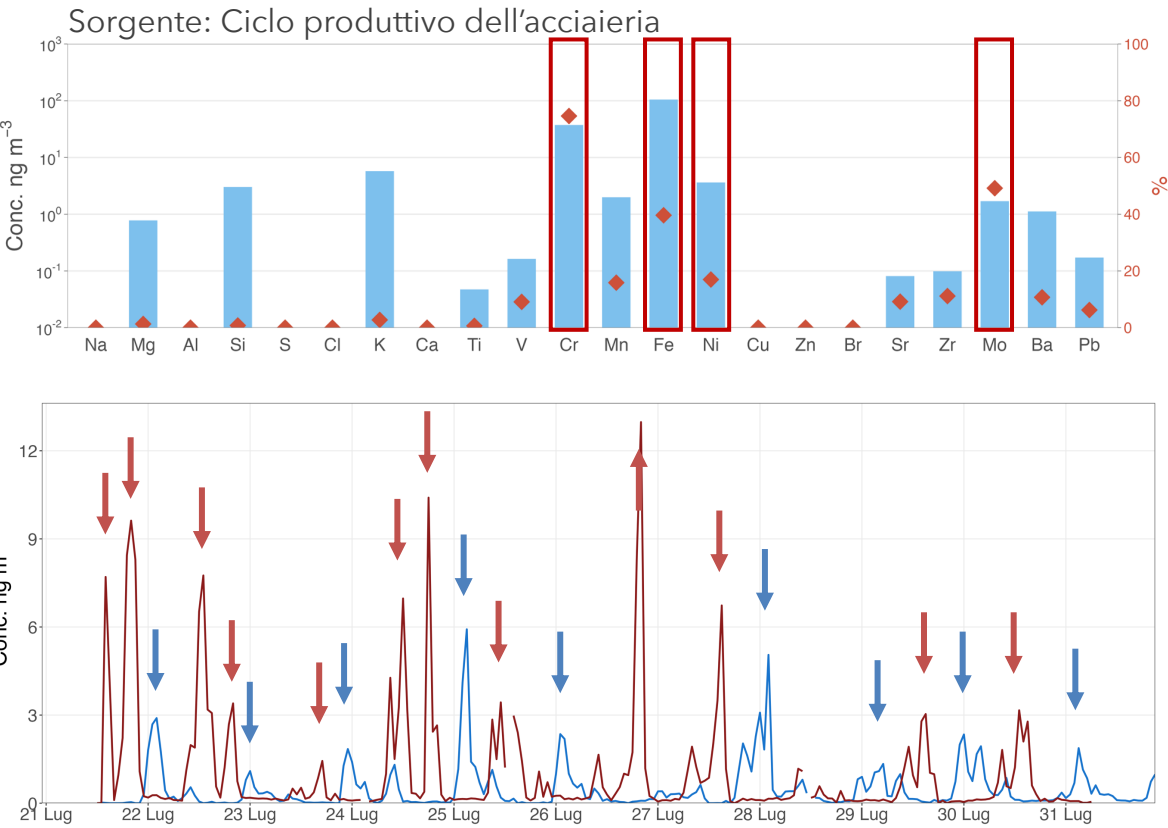
- Le informazioni sul vento sono utili per comprendere la direzione e la distanza di una sorgente locale dal punto di campionamento



PARTICOLATO URBANO

Campioni orari e dati meteo

- Le informazioni sul vento sono utili per comprendere la direzione e la distanza di una sorgente locale dal punto di campionamento



GRAZIE PER L'ATTENZIONE

