
Come può essere utile un piccolo acceleratore di particelle per lo studio del particolato atmosferico

Franco Lucrelli

*Dipartimento di Fisica e Astronomia, Università di Firenze
Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Sez. di Firenze, Firenze, Italy*

Giulia Calzolari

Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Sez. di Firenze, Firenze, Italy

Silvia Nava

*Dipartimento di Fisica e Astronomia, Università di Firenze
Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Sez. di Firenze, Firenze, Italy*

Introduzione

Fisica nucleare e ambiente. Due termini che fino a poco tempo fa (ma forse ancora oggi) nel sentire comune erano considerati in antitesi. E invece non è così. Parlare di “nucleare socialmente utile” non è un’eresia: è una realtà concreta in molti laboratori dove si conducono studi riguardanti ad esempio la medicina, i beni culturali o l’inquinamento atmosferico. Proprio quest’ultimo è un problema di grande attualità, strettamente connesso ai cambiamenti climatici perché molti inquinanti sono anche sostanze climalteranti. A loro volta, i cambiamenti climatici influenzano la qualità dell’aria, per esempio modificando la meteorologia e quindi la dispersione e l’accumulo di inquinanti.

Molte sono le informazioni parziali o non cor-

rette che circolano sui social media. Una corretta informazione scientificamente basata è fondamentale perché ogni persona possa essere in grado di discutere di questi temi in maniera consapevole.

Tra le sostanze inquinanti, il particolato atmosferico (PM, *Particulate Matter*) o **aerosol atmosferico** è una componente particolarmente complessa da studiare perché ha forma, dimensioni, proprietà ottiche variegiate, concentrazione e composizione variabili nello spazio e nel tempo. Vi è una crescente preoccupazione tra i cittadini europei per i problemi legati agli elevati livelli di particolato nelle nostre città, che influiscono sulla salute umana. Il PM influisce anche sul cambiamento climatico, direttamente attraverso la diffusione e l’assorbimento della radiazione solare e indirettamente influenzando i processi di

formazione e le caratteristiche delle nuvole. Un gran numero di misure di mitigazione sono utili per ridurre entrambi gli impatti. Tuttavia ci sono alcune misure che potrebbero essere utili per mitigare il cambiamento climatico ma aumentano le emissioni dei principali inquinanti atmosferici urbani e viceversa. Una buona conoscenza della loro composizione aiuta gli studi epidemiologici, a vincolare i modelli climatici, a identificare le sorgenti del PM. Questo fornisce informazioni preziose per adottare politiche di riduzione dei problemi legati a questo tipo di inquinamento scientificamente basate. Ed è a questo punto che entrano in gioco le metodologie di analisi che hanno origine nella fisica nucleare.

Cos'è il particolato atmosferico?

Il particolato atmosferico è formato da una miscela complessa di particelle solide e liquide sospese nell'aria [1], che presenta concentrazione, composizione, proprietà granulometriche e morfologiche molto diverse a seconda del luogo e del momento [2]. Il particolato primario viene introdotto direttamente nell'atmosfera da processi naturali o antropici, come l'azione del vento, le emissioni dai vulcani e le emissioni dai tubi di scarico delle auto. Il particolato secondario, invece, viene prodotto da processi chimici e fisici all'interno dell'atmosfera, quali la condensazione di gas come anidride solforosa, ossidi di azoto e idrocarburi. La sua rimozione può avvenire tramite deposizione secca, cioè sedimentazione dovuta alla gravità e diffusione con successivo impatto su superfici (e anche fenomeni di aggregazione di particelle più piccole a formare particelle più grandi), o mediante deposizione umida dovuta al dilavamento delle gocce di pioggia.

La sua permanenza in atmosfera è breve in confronto a quella alcuni costituenti gassosi come l'anidride carbonica, il metano e i CFC (clorofluorocarburi, implicati nella formazione del buco nello strato ozono stratosferico), che può essere di decenni o secoli. Per questa ragione la concentrazione del particolato in atmosfera è determinata principalmente dalla distanza dalle sorgenti emissive e dai processi di circolazione atmosferica, rendendo la distribuzione del particolato a livello globale e regionale altamente variabile nel tempo e non uniforme nello spazio.

Il PM può essere trasportato fino a migliaia di km di distanza dal punto di emissione. Il particolato osservato nell'atmosfera è quindi il risultato del bilancio tra processi diversi e concorrenti: l'emissione dalle sorgenti, il trasporto e i meccanismi di rimozione.

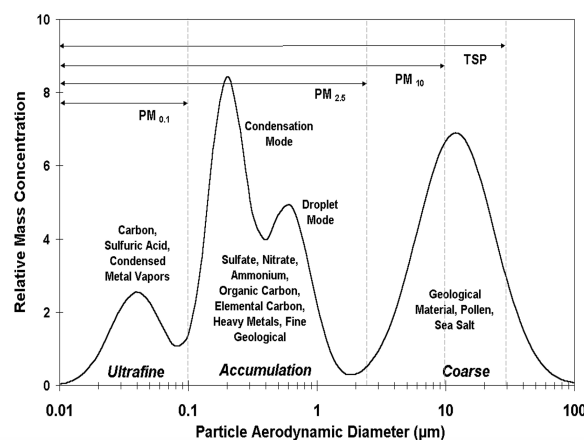


Figura 1: Rappresentazione schematica della distribuzione del particolato in atmosfera.

Le dimensioni delle particelle abbracciano diversi ordini di grandezza, tipicamente tra $\sim 10^{-3}$ e $10^2 \mu\text{m}$. La distribuzione dimensionale delle particelle (Fig. 1) è il risultato della competizione tra i meccanismi di emissione dalle sorgenti e i meccanismi di rimozione dall'atmosfera.

Semplificando, in un'atmosfera secca, gli aerosol tendono a formare una distribuzione trimodale, con una moda ultrafine, una di accumulazione e una moda grossolana. Le particelle grossolane sono prodotte meccanicamente dalla rottura di corpi più grandi (erosione del suolo e delle rocce, spray marino, frammenti di vegetazione). Includono, tipicamente: la polvere trasportata dal vento, l'aerosol marino, la polvere stradale risospesa dal traffico, i granelli di polline, ecc. La quantità di energia necessaria per rompere le particelle aumenta al diminuire delle loro dimensioni e questo stabilisce un limite inferiore alle dimensioni delle particelle grossolane, stimata in $1 \mu\text{m}$. Poiché queste particelle sono relativamente grandi, la deposizione secca è il principale meccanismo di rimozione.

Le particelle inferiori a $0.1 \mu\text{m}$ sono generalmente formate da condensazione di vapori formatesi ad alte temperature o da reazioni chimiche; è il cosiddetto processo di nucleazione, chiamato anche conversione da gas a particelle. Le

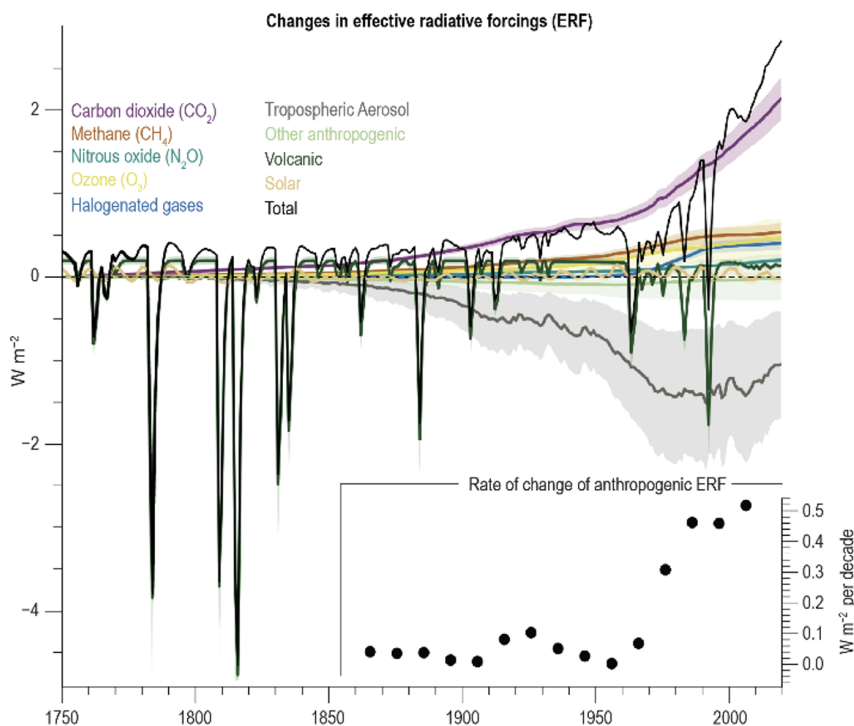


Figura 2: Evoluzione temporale del *forcing* radiativo (ERF) utilizzando modelli di simulazione climatica che tengono conto dei diversi contributi sia antropici che naturali (Figura 2.10 in IPCC, 2021: Chapter 2, [3]).

particelle nella moda ultrafine crescono rapidamente per coagulazione, cioè la collisione e aggregazione di due o più particelle per formare una particella più grande, o per condensazione di molecole gassose sulla loro superficie, andando ad alimentare la moda di accumulazione. L'efficienza di entrambi i processi è maggiore per le particelle più piccole e questa circostanza produce un limite superiore del diametro, dell'ordine di $2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$. Particelle più piccole di $2.5\text{ }\mu\text{m}$ vengono definite particelle fini, particelle con diametro maggiore di $2.5\text{ }\mu\text{m}$ vengono definite grossolane.

Mentre le particelle ultrafini o nanoparticelle (diametro inferiore a $0.1\text{ }\mu\text{m}$) sono rimosse efficacemente tramite diffusione e coagulazione, particelle nell'intervallo $0.1\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$ non vengono rimosse in maniera efficace né dalla sedimentazione né dalla diffusione, per questo motivo questa regione è chiamata moda di accumulazione. L'unico meccanismo di rimozione efficiente è la deposizione umida. Queste particelle dominano gli effetti radiativi nello spettro del visibile, sia perché sono presenti in gran numero sia perché hanno una dimensione paragonabile alla lunghezza d'onda della luce, e quindi hanno una grande efficienza di diffusione.

Gli aerosol rappresentano una piccola frazione dell'atmosfera perché sono tipicamente presenti in concentrazioni comprese tra pochi $\mu\text{g m}^{-3}$ e

$\sim 100\text{ }\mu\text{g m}^{-3}$. Tuttavia, il particolato ha effetti importanti sull'ambiente: modifica le proprietà ottiche dell'atmosfera, favorisce la formazione delle nubi e della nebbia e quindi influenza il ciclo dell'acqua, causa una modifica della distribuzione del calore e quindi dei modelli (*pattern*) di circolazione, influenza la chimica atmosferica offrendo una superficie per reazioni eterogenee. Inoltre, l'aerosol può trasportare metalli tossici, acidi e nitrati e quindi può avere un effetto chimico diretto al momento della deposizione, producendo contaminazione del suolo e dell'acqua, corrosione dei materiali, erosione dei monumenti ed edifici e danni alla fotosintesi della vegetazione. Gioca un ruolo nei cambiamenti climatici globali, attraverso effetti diretti di riscaldamento (se assorbe la radiazione) o raffreddamento (se la diffonde) o indiretto per il ruolo che ha nell'influenzare i processi di formazione delle nubi e le loro caratteristiche. Questo secondo effetto, che è il più difficile da stimare, è dovuto al fatto che le particelle fungono da nuclei di condensazione nelle nubi (CCN), aumentando il numero di goccioline nella nuvola e diminuendo le loro dimensioni per un dato contenuto di acqua liquida, producendo sia un aumento della capacità di riflessione delle nuvole che la durata delle stesse; si pensa quindi che questi effetti producano un effetto di *forcing* radiativo negativo.

Esempi storici dove si cita il problema dell'inquinamento atmosferico

- 500 a.C. Lao Tzu afferma l'impatto dell'uomo sull'ambiente, compresa la qualità dell'aria.
- 300 d.C. Un magistrato locale romano approva leggi che regolano alcune fonti di inquinamento atmosferico a York, in Inghilterra. (birrifici, macellazione carne)
1180. Moses Maimonides - Descrive l'inquinamento atmosferico nelle città e i suoi effetti sull'uomo.
1272. Edoardo I: divieto dell'uso del "carbone marino". Il Parlamento ha ordinato la punizione mediante tortura e impiccagione delle persone che vendevano e bruciavano il carbone fuorilegge.
- 1390 (?) Riccardo II - Uso regolamentato e limitato del carbone a Londra.
1661. John Evelyn - Il primo trattato esistente sull'inquinamento atmosferico. "Fumifugium; o il disagio dell'aria e del fumo di Londra dissipati; insieme ad alcuni rimedi umilmente proposti".
1692. Robert Boyle - "Una storia generale dell'aria", menziona "nitros o spiriti salino-sulfurei".
1734. Linne (Svezia) - Studia gli effetti di una fonderia di ferro sull'aria locale.
1775. Sir Percival Pott - Intuisce che la fuliggine ha una componente cancerogena causando un'alta incidenza di cancro dello scroto negli spazzacamini.
1855. Austria, Germania – Promulgate leggi contro l'inquinamento con esenzioni specifiche per l'aria e l'acqua
1872. Robert Angus Smith - "Aria e pioggia acida: gli inizi di una climatologia chimica" - Primo utilizzo del termine "pioggia acida".
1895. La prima legge statunitense sull'inquinamento atmosferico che rende illegale la "produrre vapori visibili" come gas di scarico delle automobili a vapore.

Vista la complessità del particolato (composizione, forma, dimensioni variabili...) l'effetto netto degli aerosol sul clima è comprensibilmente difficile da quantificare. Questo è evidente nella Figura 2 riportata nell'ultimo report dell'International Panel on Climate Change (IPCC) [3], dove il contributo del PM al *forcing* radiativo è indicato dalla linea nera all'interno della grande banda grigia che indica l'incertezza con cui si conosce l'effetto sul clima. Al netto delle incertezze, sappiamo che l'effetto complessivo del PM è quello di produrre un raffreddamento del pianeta, quindi di segno opposto rispetto all'effetto dovuto all'aumento della concentrazione dei gas serra [4]. Di conseguenza, gli aerosol in parte mascherano la reale risposta del sistema climatico all'aumento dei gas serra [5].

Gli aerosol hanno effetti rilevanti anche sulla salute, in particolare sull'apparato respiratorio. La profondità di penetrazione delle particelle al suo interno dipende dalla dimensione delle particelle. Le particelle più grandi di $10\ \mu\text{m}$ vengono bloccati nel sistema respiratorio più alto e sono rimosse velocemente. Le particelle con diametro inferiore a $2.5\ \mu\text{m}$ (in particolare le più piccole)

entrano più in profondità raggiungendo i polmoni, vengono trattenute negli alveoli e la loro rimozione tende ad avvenire attraverso il flusso sanguigno [6]. Le nanoparticelle ($< 0.1\ \mu\text{m}$), quindi, sono considerate quelle potenzialmente più pericolose. Ostacolano lo scambio di ossigeno e anidride carbonica con il sangue, e questo indipendentemente dalla loro tossicità chimica.

Il problema non è solo di oggi. Esistono fonti storiche (si veda il riquadro) che documentano la presenza di problemi di inquinamento atmosferico. Più recentemente, l'episodio più noto è il cosiddetto "grande smog di Londra" del 1952. Nel dicembre di quell'anno, masse di aria fredda si spostarono dal Canale della Manica e stazionarono su Londra, producendo condizioni termiche che intrappolarono l'inquinamento negli strati bassi dell'atmosfera e produsse una fitta coltre di nebbia. Per 5 giorni, lo smog, termine che deriva da smoke (fumo) + smog (nebbia), è stato così denso che le strade dovevano essere illuminate con lampade e gli eventi al chiuso furono cancellati perché non si poteva vedere il palco. Quando lo smog si diradò, 4000 persone erano morte per problemi respiratori e lo smog

causò altri 8000 decessi nei mesi successivi.

Proprio perché la salute umana è influenzata negativamente dall'esposizione agli inquinanti atmosferici presenti nell'aria, tra cui il particolato, l'Unione Europea ha sviluppato un ampio corpus legislativo, la Direttiva 2008/50/CE per la gestione della qualità dell'aria e per avere un'aria più pulita, introducendo valori standard per una serie di inquinanti presenti nell'aria. Ad esempio, il limite medio annuo consentito per PM_{2.5} (particelle con diametro inferiore a 2.5 μm) è 25 $\mu\text{g m}^{-3}$, e per il PM₁₀ (particelle con un diametro inferiore a 10 μm), è 40 $\mu\text{g m}^{-3}$ (con il limite di 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ al giorno, da non superare per più di 35 giorni). È in atto una discussione per ridurre ulteriormente questi valori limite.

È ragionevole, quindi, che vi sia una crescente preoccupazione tra i cittadini e per i problemi legati agli elevati livelli di particolato (PM) nelle nostre città. Quali i rimedi efficaci? Il dibattito è perennemente in corso e l'universo di informazioni, nell'era internet, è non di rado contraddittorio o dalla validità scientifica inconsistente o inattendibile. La qualità dell'aria per quel che riguarda il PM è migliore o peggiore rispetto a 50 anni fa? La risposta a questa domanda per la maggior parte delle persone è peggiore. In realtà non esiste una risposta univoca.

Nel nostro mondo occidentale i livelli di concentrazione del particolato sono diminuiti nel tempo dal 20 al 40% grazie alle politiche ambientali adottate in molti ambiti dai governi nazionali o locali, il che dimostra che se si agisce correttamente si può mitigare il problema. Per i paesi in via di sviluppo o di sviluppo recente, la situazione è all'opposto, i livelli di inquinamento sono molto più alti che in passato. In particolare, oggi molte grandi città dei paesi in via di sviluppo (ad esempio, Pechino, Delhi, Giacarta), soffrono ancora di smog tipo Londra dovuto alla combustione di carbone e legna e alla mancanza di severi controlli dell'inquinamento atmosferico sulle emissioni industriali o sul traffico. Per fortuna, in grossi paesi come la Cina si sta iniziando ad attuare politiche di mitigazione del problema, almeno per quel che riguarda il PM.

Riassumendo, la presenza del particolato nell'atmosfera ha un impatto sull'ambiente ed in particolare sul clima, nonché effetti dannosi sulla salute umana e sulla conservazione del

patrimonio artistico-culturale.

Per lo sviluppo di strategie efficaci di abbattimento del PM è fondamentale identificare e quantificare le fonti di PM. Per ottenere queste informazioni il punto di partenza è la conoscenza della composizione del particolato atmosferico e non soltanto della sua concentrazione in atmosfera.

A differenza degli inquinanti gassosi, le particelle di aerosol durante il trasporto mantengono, entro certi limiti, la composizione chimica caratteristica della sorgente che le ha prodotte; quindi, la rivelazione degli elementi e dei composti che costituiscono il particolato, realizzata su lunghe serie temporali, permette di ottenere importanti informazioni sulle sorgenti sia naturali che antropiche.

Per ottenere questi risultati, i dati ricavati dal campionamento e dall'analisi della composizione di numerosi campioni di PM (raccolti in siti rappresentativi e su lunghi intervalli temporali) devono essere elaborati tramite opportune tecniche di analisi multivariata, dette "modelli a recettore" che determinano il contributo delle sorgenti a partire dalle concentrazioni delle componenti del particolato realmente misurate nel sito di campionamento (detto appunto sito "recettore"). La composizione del particolato campionato è considerata come una combinazione delle composizioni del particolato emesso dalle diverse sorgenti, con pesi che cambiano da campione a campione, per tener conto del diverso impatto che le sorgenti possono avere nel tempo. In altri termini, le concentrazioni misurate dei diversi elementi/composti sono interpretate come somma di diversi fattori, i cui pesi/contributi variano da campione a campione, mentre il loro profilo chimico viene mantenuto costante. Il modello fornisce in uscita i profili ed i pesi dei diversi fattori: i primi consentono di interpretare i fattori in termini di reali sorgenti presenti sul territorio, i secondi permettono di determinarne l'impatto. La Positive Matrix Factorisation (PMF) è il modello attualmente più accreditato ed utilizzato a livello internazionale (ad es. è utilizzato dall'EPA, l'agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti e dalla Comunità Europea [7]).

Ma come si ottiene la composizione del particolato atmosferico? Le misure da satellite danno informazioni sulla massa totale del particolato,

ma se si vogliono informazioni sulla composizione si parte dalla raccolta del particolato su appositi filtri.

L'aria viene aspirata attraverso un campionatore e le particelle vengono raccolte mediante impatto o filtrazione. Nel processo di **impattazione**, il flusso d'aria è costretto a compiere un brusco cambio di direzione: le particelle più pesanti, a causa della loro inerzia, non riescono a seguire il flusso d'aria e si depositano su un apposito supporto. Nella **filtrazione**, invece, l'aria viene fatta passare attraverso un substrato filtrante, dove vengono trattenute le particelle. In quest'ultimo caso, il limite inferiore dell'intervallo di dimensioni delle particelle campionate è una conseguenza delle proprietà del filtro, in particolare della sua porosità. Può anche essere scelta una soglia superiore per la dimensione delle particelle con una fase di pre-impatto, dove vengono trattenute le particelle di grandi dimensioni. Normalmente si utilizzano teste di campionamento che raccolgono solo particelle con diametro aerodinamico $<10\ \mu\text{m}$, la frazione PM10, la frazione respirabile che è sottoposta a normativa europea. Ma è diventato comune l'uso di soglie più piccole: spesso si campionano anche le frazioni PM2.5 e PM1, ritenute rappresentative delle particelle fini. Esistono anche campionatori multimodali, che separano e raccolgono le particelle in diversi intervalli di dimensioni utilizzando più stadi di impatto posti in serie.

Un aspetto fondamentale in questo tipo di studi è la rappresentatività dei campionamenti effettuati; essi, infatti, devono cogliere la variabilità della composizione dell'aerosol - su tempi più lunghi - al cambiare delle stagioni, e - su tempi più brevi - delle condizioni atmosferiche e meteorologiche, nonché delle variazioni in termini di sorgenti emmissive: possono quindi rendersi necessarie lunghe serie di campionamenti generalmente della durata di un'intera giornata ciascuno per raccogliere sufficiente quantità di materiale e potersi confrontare con le normative vigenti sulla qualità dell'aria, per seguire variabilità stagionali, e campionamenti con risoluzione temporale molto più fine, anche oraria, per correlare la composizione del particolato a parametri rapidamente variabili quali le condizioni meteorologiche o i cicli produttivi industriali. Ciò porta alla necessità di caratterizzare un grandissimo numero di

campioni (serie temporali estese, e possibilmente raccolti in più siti: centinaia o migliaia di campioni) di piccola massa (per alcuni elementi, fino all'ordine del ng/cm^2 di particolato campionato sui supporti di raccolta).

Ed è a questo punto che entrano in gioco tecniche di origine nucleare, quali le tecniche di analisi con fasci di ioni (nel seguito indicate anche con l'acronimo **IBA**, dall'inglese *Ion Beam Analysis*).

Le tecniche di analisi con fasci di ioni

Le tecniche di analisi con fasci di ioni consentono di determinare la composizione di un qualunque materiale sfruttando l'emissione di radiazioni X e gamma e/o di particelle cariche prodotte da quel materiale quando viene usato come bersaglio per il fascio di particelle (generalmente protoni) prodotte da un acceleratore.

Si può infatti associare univocamente l'energia di una radiazione emessa a un dato elemento atomico, o addirittura isotopo; l'emissione di radiazione a una determinata energia rappresenta per così dire la firma della presenza del corrispondente elemento nel materiale bombardato dal fascio.

La rivelazione e l'analisi in energia delle radiazioni emesse sotto fascio, effettuate con le tecniche e le strumentazioni tipiche degli esperimenti di Fisica Nucleare, consentono perciò di conoscere quali atomi o isotopi sono presenti nel bersaglio e di determinarne la quantità. L'analisi è pressoché multielementale, quantitativa, sensibile fino agli elementi presenti in traccia, rapida e non arreca alcun danno al bersaglio. Fra questa famiglia di tecniche quella di maggiore interesse nel campo ambientale è la **PIXE** (*Particle-Induced X ray-Emission*).

Come suggerisce l'acronimo stesso, sfrutta l'emissione di raggi X di energie caratteristiche della specie atomica come caratterizzante della composizione del bersaglio bombardato. Il metodo consente di rilevare simultaneamente quasi l'intera gamma di elementi presenti nel campione analizzato, anche in presenza di quantità mol-

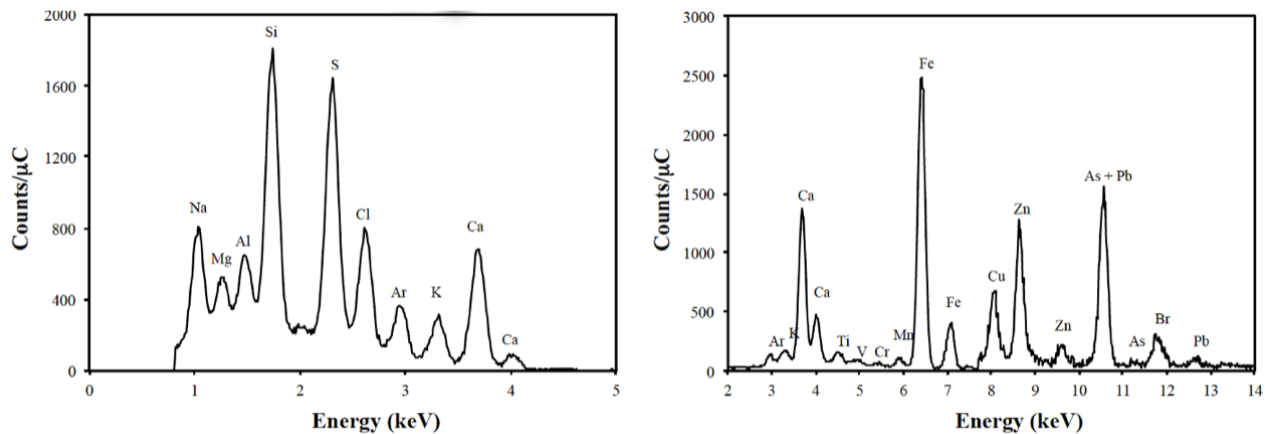


Figura 3: Spettri di raggi X ottenuti da una misura PIXE di un campione di PM10 campionato nell'area industriale di Montelupo Fiorentino.

to piccole. Nella pratica, alcune limitazioni restringono parzialmente il numero di elementi rilevabili, ma la capacità multi-elementale viene effettivamente mantenuta in larga misura.

Con buona approssimazione, si può affermare che in una singola misura, che in genere dura pochi minuti, tutti gli elementi con numero atomico $Z > 10$ vengono identificati con limiti minimi di rilevabilità (**MDL**) fino ai livelli di traccia. I raggi X emessi dagli elementi con un valore di Z inferiore a 10 hanno un'energia così bassa che vengono assorbiti sia nella finestra di ingresso del rivelatore sia all'interno dello stesso campione.

Utilizzando un acceleratore (solitamente elettrostatico), viene prodotto un fascio di particelle, tipicamente protoni con un'energia di 2 - 3 MeV. La rivelazione e la discriminazione dei raggi X emessi sotto bombardamento viene effettuata mediante l'utilizzo di rivelatori a stato solido di tipo Si(Li) o, più recentemente, di rivelatori **SDD** (*Silicon Drift Detector*), che discriminano i diversi raggi X in base alle loro diverse energie. Per dare un'idea del tipo di informazioni raccolte, la Figura 3 mostra due tipici spettri di raggi X ottenuti con rivelatori SDD in una misura PIXE di un campione di particolato atmosferico. La spettroscopia energetica dei raggi X fornisce un'analisi della sua composizione. Tale analisi è anche quantitativa, perché durante un irraggiamento il numero di raggi X emesso da una data specie è proporzionale all'abbondanza di atomi di quella specie nel bersaglio. L'analisi è inoltre totalmente non distruttiva, perché le interazioni tra la particella del fascio e il campione coinvol-

gono solo una piccola frazione degli atomi e non producono alterazioni significative nel campione. Quindi, per lo stesso campione è garantita la possibilità di ulteriori analisi (con la stessa tecnica o con tecniche diverse).

Una variante sempre più popolare della PIXE convenzionale è la PIXE "esterna". Questa può essere eseguita facendo passare il fascio di particelle attraverso una finestra sottile, colpendo così il campione in aria (Fig. 4). La dimensione del fascio può essere determinata da un'apertura nell'ultima sezione del percorso del fascio all'interno del canale in vuoto, mentre i rivelatori di raggi X sono esterni. Il campione viene posizionato a pochi millimetri dalla finestra e, mediante un sistema di posizionamento, può essere spostato nel piano perpendicolare al fascio per l'analisi dell'area di interesse.

I principali vantaggi di una tale configurazione sono la facilità di manipolazione e sostituzione dei campione, la riduzione di ogni possibile rischio di danno indotto dal riscaldamento sotto fascio, nessuna evaporazione selettiva di elementi volatili (come Cl o Br).

Un esempio di laboratorio dove si svolgono queste misure è il laboratorio congiunto Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN) - Università di Firenze "LABEC" (Laboratorio per l'Ambiente e i Beni Culturali). Fino agli inizi degli anni '80 nei locali della sezione INFN nella storica sede di Arcetri un piccolo acceleratore elettrostatico Van de Graaff KN3000 veniva ancora utilizzato per esperimenti di fisica nucleare, e in particolare in un filone di ricerca fondamentale, la verifica degli effetti di violazione di parità nei nuclei.

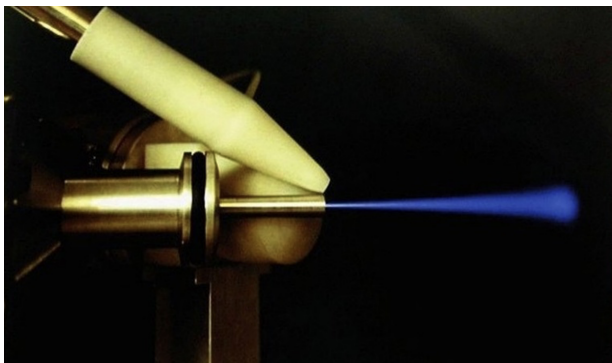


Figura 4: PIXE con fascio estratto in aria (si può osservare la fluorescenza indotta dal fascio di protoni nell'attraversare l'aria).

A partire dalla metà degli anni Ottanta, il laboratorio dell'acceleratore si è andato sempre più caratterizzando per l'impiego a scopo applicativo delle tecniche di *Ion Beam Analysis*. Con il trasferimento del Dipartimento di Fisica nel nuovo Polo Scientifico di Sesto Fiorentino nel 2003 è stato costituito il laboratorio LABEC, dotato di un moderno acceleratore elettrostatico Tandem da 3 MV di tensione di terminale, utilizzato principalmente per applicazioni delle tecniche di analisi nucleari con acceleratori nell'ambito dei beni culturali e dell'ambiente, come il nome stesso suggerisce.

L'interesse del laboratorio è comunque rivolto anche ad applicazioni di queste tecniche in altri settori, in particolare a test di rivelatori, a studi di geologia, di scienze dei materiali, di scienza forense e sul danneggiamento da radiazione. Il LABEC svolge così un'estesa attività di ricerca e sviluppo di nuove tecnologie nucleari applicative (<https://web.infn.it/labec/>).

La tecnica PIXE per l'analisi del particolato atmosferico

Per sfruttare appieno le potenzialità della tecnica PIXE nell'analisi dei campioni di aerosol, è fondamentale utilizzare l'appropriata configurazione sperimentale. Come già riportato, l'uso di un fascio esterno evita il riscaldamento locale dovuto all'energia rilasciata dal fascio, permettendo l'uso di correnti di fascio più elevate e consente di posizionare i rivelatori più vicino al campione, riducendo notevolmente il tempo di misura.

La fisica dell'emissione di fotoni da atomi eccitati favorisce la produzione dei raggi X degli elementi a basso Z rispetto a quella degli elementi ad alto Z. Per compensare questo effetto, ed avere una buona sensibilità per tutti gli elementi, è utile usare un *set-up* a più rivelatori, opportunamente ottimizzati per rivelare regioni di elementi diversi. Importante quanto la scelta del corretto apparato sperimentale, è la scelta dei parametri di misura ottimali a seconda del tipo di campioni che si analizzano (campioni giornalieri, campioni con risoluzione di 1 ora, campioni separati per dimensione) e la scelta del supporto filtrante più opportuno per le misure PIXE.

Tenendo conto di queste considerazioni, presso il Laboratorio LABEC è stato messo a punto un *set-up* specificatamente dedicato a misure sul particolato atmosferico (Fig. 5) che permette l'analisi di centinaia di campioni in un giorno, con tempi di misura tipicamente di meno di 1 minuto a campione, con una buona sensibilità (le minime quantità rivelabili sono dell'ordine di pochi ng/m^3 per gli elementi a basso Z, fino ad un valore minimo di $0,2 \text{ ng}/\text{m}^3$ per elementi quali Cu o Zn). Un supporto multi-campione telecomandato viene utilizzato per rendere automatica l'analisi dei campioni per sfruttare la velocità intrinseca della tecnica. Questo pone la PIXE in una posizione eccezionale per l'analisi della composizione di campioni di aerosol in campagne in cui viene raccolto un numero elevato di campioni.

La tecnica PIXE è stata ampiamente utilizzata fin dalla sua nascita per lo studio della composizione degli aerosol. Per un lungo periodo, è stata la tecnica dominante per l'analisi elementare [4], poiché è in grado di rilevare gli elementi dal Na al Pb, inclusi importanti elementi antropogenici (S, V, Ni, Cu, Zn, As e Pb) e tutti gli elementi caratteristici dell'aerosol naturale (Na, Al, Si, K, Cl, Ca, Ti, Mn e Fe).

Tuttavia, oggi esistono altre tecniche competitive, come le già citate spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) [8], la spettroscopia di emissione atomica al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES) [9], la fluorescenza a raggi X a dispersione di energia (ED-XRF) [10] e la fluorescenza a raggi X che utilizza la radiazione di sincrotrone (SR-XRF) [11]. Nonostante questo la tecnica PIXE continua a for-

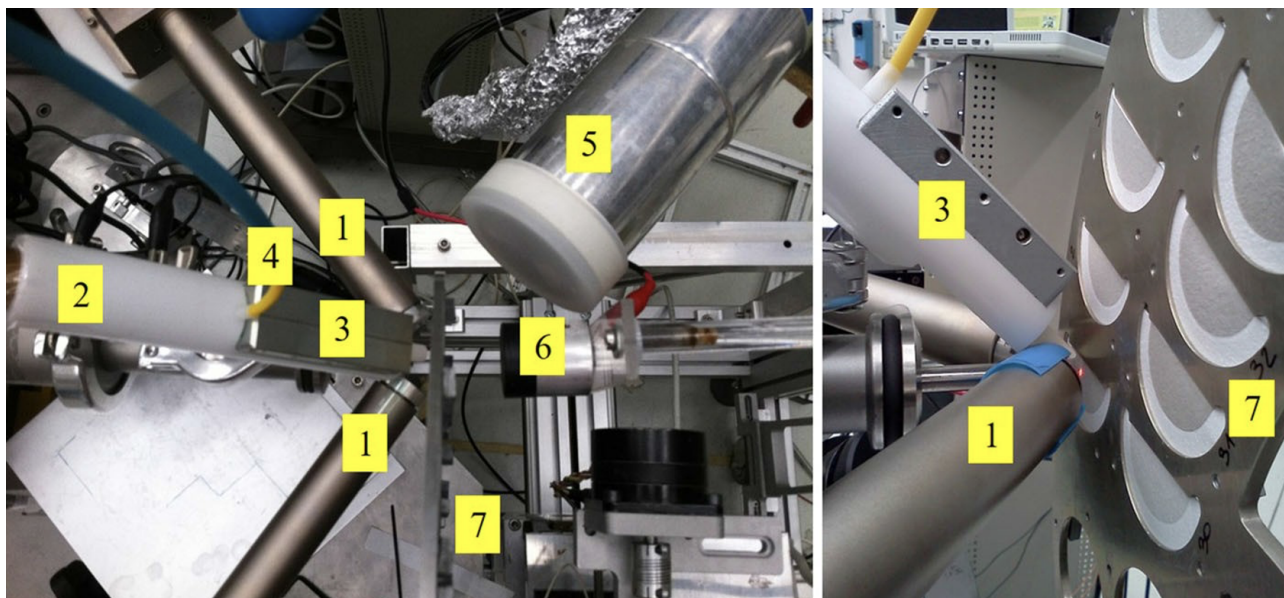


Figura 5: Apparato per misure IBA su campioni di particolato atmosferico al LABEC; 1) coppia di SDD gemelli per la rivelazione di raggi X di energia medio-alta, 2) rivelatore SDD con deflettore di protoni (3) e flusso di elio (4) per la rivelazione di raggi X di minore energia, 5) rivelatore al germanio per la rivelazione dei raggi gamma, 6) faraday cup per la misura della corrente del fascio, 7) ruota portacampioni con filtri di particolato (tagliati a metà).

nire un contributo inestimabile alla ricerca sugli aerosol atmosferici, poiché presenta numerosi vantaggi [12, 13].

1. Uno di questi è il tempo di misura molto breve, circa 60 secondi rispetto a 1 ora per l'analisi ED-XRF tipica. Le tecniche ICP hanno un tempo di analisi solo leggermente più lungo rispetto alla PIXE, ma i metodi ICP richiedono procedure molto lunghe per la preparazione del campione. Questo può essere un aspetto cruciale nell'analisi di migliaia o centinaia di campioni raccolti in grandi campagne di campionamento. La tecnica PIXE fornisce dati per elementi maggiori, minori e in tracce. I dati sugli elementi maggiori (S, Na, Cl, Al, Si e Fe) sono necessari per la determinazione dei contributi di importanti tipologie di aerosol (ad esempio, l'aerosol marino o la polvere naturale) e per la ricostruzione completa della composizione dell'aerosol raccolto. Inoltre, l'intero set di dati multi-elementali (che comprende le concentrazioni vari traccianti antropogenici) è utilizzato per distinguere i contributi provenienti da diverse categorie di sorgenti applicando tecniche di analisi multivariata.

2. È possibile analizzare campioni con massa

molto piccola, come quelli raccolti con un'alta risoluzione temporale (ad esempio, 1 h) o con selezione dimensionale [9, 10]. Solitamente, il particolato (PM) viene raccolto con una risoluzione temporale di 24 ore. Tuttavia, molte emissioni di particolato cambiano nell'arco di poche ore (lavori di costruzione, emissioni industriali o del traffico, ecc.); inoltre, l'evoluzione dello strato limite (strato più basso della troposfera, che risponde più velocemente alle forzanti terrestri, e sul cui volume si può pensare siano diluiti gli inquinanti atmosferici) mostra forti schemi diurni e molti parametri meteorologici, come l'intensità e la direzione del vento, possono variare in un intervallo temporale di un'ora o anche inferiore. Di conseguenza, la composizione e la concentrazione del particolato possono cambiare significativamente nell'arco di poche ore e i campioni giornalieri non sono in grado di tracciare questi rapidi cambiamenti. Pertanto, la misura della composizione del PM con un'alta risoluzione temporale è importante per valutare gli effetti sulla salute e sull'ambiente, per comprendere i processi di trasporto e per determinare i contributi delle sorgenti.

3. Su scala globale, le polveri minerali (provenienti, ad esempio, dal deserto del Sahara) insieme alle particelle di sale marino sono dominanti. Influenzano il clima attraverso l'interazione con la radiazione solare e terrestre, il loro ruolo nella formazione delle nuvole e nella fertilizzazione degli oceani, che incide sull'assorbimento di CO₂ da parte degli stessi. Inoltre, possono aumentare episodicamente i livelli di PM in modo significativo nelle aree urbane, provocando il superamento dei limiti massimi consentiti. Pertanto, sono necessari buoni dati sulla composizione e concentrazione degli aerosol minerali. La tecnica PIXE rileva facilmente e con buona precisione tutti gli elementi costituenti questo tipo di particolato [15] a differenza di altre tecniche.
4. Non è necessaria alcuna preparazione o estrazione del campione; pertanto, si evitano sia la contaminazione da reagenti chimici che la possibile perdita di elementi volatili nel campione. Questo è fondamentale per campioni di massa molto ridotta (ad esempio, l'aerosol in siti "remoti" come l'Artide e l'Antartide) [16].

Infine, va considerato che la tecnica PIXE fornisce solo una parte delle informazioni desiderate sulla composizione chimica (gli elementi). Spesso è importante misurare specie ioniche (ad esempio, ammonio, nitrato) e componenti del carbonio (carbonio organico e carbonio elementare). Per l'identificazione delle sorgenti del particolato tramite l'applicazione di modelli multivariati a recettore è infatti necessaria una caratterizzazione completa della composizione del campione. Pertanto, al laboratorio LABEC utilizziamo un protocollo che combina più tecniche analitiche. Il fatto che alcuni elementi vengano misurati con tecniche diverse fra l'altro permette di effettuare un controllo di qualità sull'enorme quantità di dati ottenuti in molte campagne che altrimenti non sarebbe possibile.

Il livello di maturità delle tecniche di analisi nucleari per la caratterizzazione degli elementi che compongono il particolato atmosferico è testimoniato dal fatto che il LABEC ospita il centro di riferimento europeo per la caratterizzazione elementale del particolato atmosferico (*Elemen-*

tal Mass Calibration Centre, EMC2) all'interno di ACTRIS-ERIC, il consorzio dell'Infrastruttura di ricerca europea ACTRIS (*Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure*), la cui missione è fornire dati e servizi all'avanguardia per la ricerca sull'atmosfera e sul clima. I Paesi fondatori sono 17, e mettono in comune le proprie risorse per aprire l'accesso a un'ampia gamma di tecnologie, servizi e risorse nel campo delle scienze atmosferiche.

Alcuni esempi di applicazioni

L'Inquinamento Urbano: identificazione delle sorgenti e del loro contributo

L'inquinamento urbano è caratterizzato da una complessa miscela di sorgenti antropiche e naturali, quali traffico veicolare (sia emissioni dal tubo di scappamento che non, come l'usura dei freni e dei pneumatici e la risospensione della polvere del suolo), la combustione di biomassa (utilizzata per il riscaldamento residenziale), le attività industriali, e la polvere naturale (come la polvere sahariana o l'aerosol proveniente dal mare) o di origine antropica (lavori di costruzione/demolizione).

Un esempio di studio per l'identificazione delle sorgenti in cui la tecnica PIXE ha svolto un ruolo importante è il progetto europeo Life+ AIRUSE (<https://airuse.eu>). Il progetto ha prodotto il primo set di dati armonizzato per le città dell'Europa meridionale, riguardante i livelli e la composizione di PM₁₀ e PM_{2.5}, seguendo lo stesso protocollo di campionamento e analisi a Barcellona (Spagna), Porto (Portogallo), Atene (Grecia), Firenze e Milano (Italia).

Abbiamo utilizzato i dati PIXE insieme a quelli ottenuti con altre tecniche analitiche per ricostruire la composizione chimica media degli aerosol e l'analisi PMF (*Positive Matrix Factorization*) per determinare le sorgenti del particolato e il loro impatto sulla massa di PM₁₀ e PM_{2.5}. Un esempio dei risultati riguardanti l'impatto delle diverse sorgenti identificate è riportato nella Figura 6 per Firenze e Barcellona.

Una volta identificate le principali sorgenti, l'obiettivo strategico del progetto AIRUSE è stato

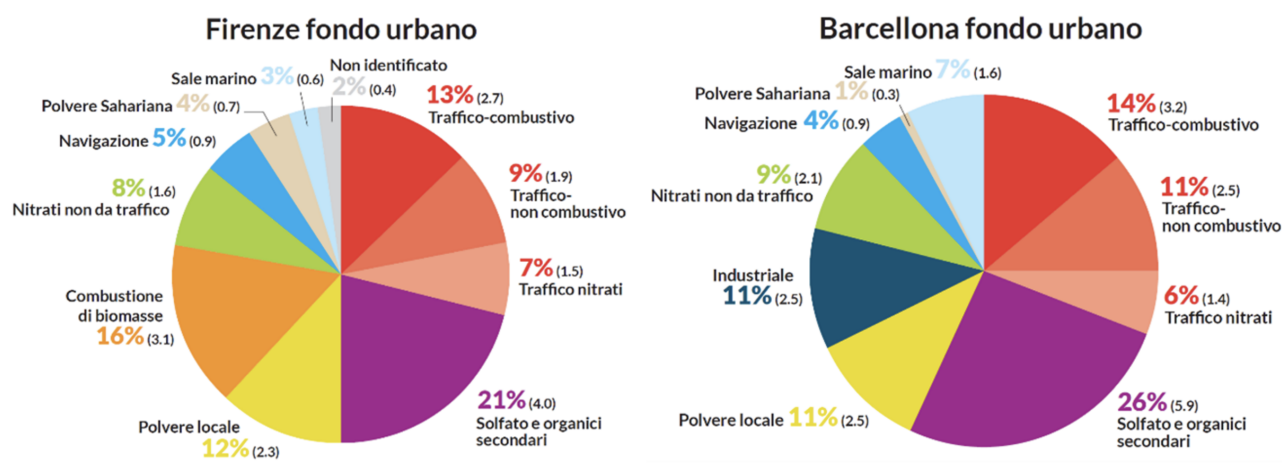


Figura 6: Contributo delle sorgenti al PM10, ottenuto tramite analisi PMF dei dati di composizione chimica del particolato a Firenze e Barcellona (media annua 2013-2014).

quello di testare e sviluppare misure specifiche per migliorare la qualità dell'aria nell'Europa meridionale, mirate a rispettare gli standard di qualità dell'aria e ad avvicinarsi il più possibile alle linee guida dell'OMS. Alcuni risultati interessanti sono i seguenti [17].

1. Siamo riusciti a identificare il contributo dei veicoli non legato alle emissioni dal tubo di scappamento (dovuto, ad esempio, alla risospensione della polvere del suolo causata dai veicoli e all'usura dei freni e degli pneumatici), grazie alla misura di tutti gli elementi caratteristici della polvere risolta dal suolo tramite PIXE. In tutte le città, il traffico nel suo complesso rappresenta il contributo più significativo al PM10, ma è importante notare che il contributo delle due sotto-componenti è comparabile nel caso del PM10. Questo ha implicazioni per quel che riguarda il futuro, perché la componente non emessa direttamente non diminuisce con l'introduzione di veicoli meno inquinanti.
2. La combustione di biomassa, spesso considerata una fonte di energia verde, emette molti elementi tossici (come As e Pb) e fornisce un contributo significativo alla massa di particolato, particolarmente rilevante nei giorni più inquinati, con l'eccezione di Barcellona. Questa differenza è principalmente dovuta al grado di penetrazione della legna

(e dei suoi derivati) come combustibile per il riscaldamento domestico. A Barcellona, il gas naturale è ben distribuito in tutta la città ed è utilizzato come combustibile nella quasi totalità delle abitazioni.

3. Grazie all'alta qualità dei dati PIXE, in alcune città (ad esempio, Firenze) è stato possibile separare il contributo della polvere sahariana da quello della polvere locale (dovuta principalmente ad attività antropiche come lavori di costruzione e demolizione).

Determinazione delle concentrazioni elementali con una risoluzione temporale di 1 ora

La determinazione delle concentrazioni elementali degli aerosol ad alta risoluzione temporale è fondamentale per comprendere le dinamiche delle sorgenti di inquinamento atmosferico e la variabilità di breve termine della composizione del particolato. Questa elevata risoluzione temporale permette di identificare rapidamente i picchi di inquinamento e di collegarli a specifiche attività umane o eventi naturali, come il traffico intenso, episodi di combustione di biomassa, emissioni industriali o eventi di trasporto di polveri desertiche. Occorre utilizzare campionatori appositamente sviluppati e la quantità totale di aerosol raccolta in un'ora è molto ridotta, tipicamente

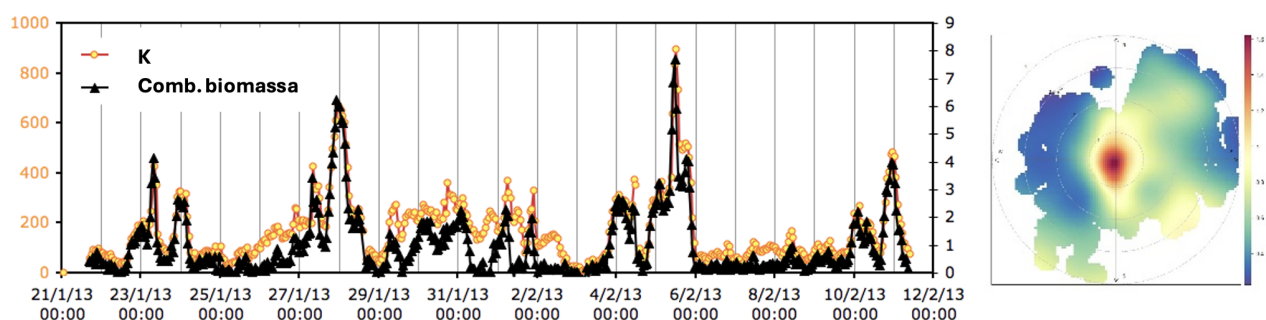


Figura 7: A sinistra, andamento temporale del potassio (tipico *marker* della combustione di biomassa) in ng/m^3 e delle sorgente di combustione di biomassa nel $\text{PM}_{2.5}$ (in unità arbitrarie) a Firenze (Progetto AIRUSE). A destra, grafico polare della sorgente di combustione di biomassa nel $\text{PM}_{2.5}$ in funzione della direzione e della velocità del vento. La coordinata angolare rappresenta la direzione del vento, la distanza dall'origine è la velocità del vento, il colore rappresenta l'intensità della sorgente (blu:bassa, rossa:alta).

dell'ordine di pochi μg . Di conseguenza, l'elevata sensibilità assoluta della tecnica PIXE viene sfruttata al massimo grado. Nessun'altra tecnica consente di ottenere una risoluzione temporale così elevata nella variazione della composizione degli aerosol, permettendo al contempo la rilevazione di un numero molto elevato di elementi in analisi che durano circa 1 minuto.

L'analisi PMF dei dati di concentrazione orari rafforza l'identificazione delle fonti ottenuta dai campioni giornalieri, poiché l'impatto di molte sorgenti, come le industrie, la combustione di biomassa o il traffico veicolare, risulta più evidente su base oraria. Inoltre, è possibile stabilire una correlazione più diretta con la direzione e la velocità del vento, poiché su scala giornaliera la direzione del vento può subire forti variazioni. I grafici polari delle sorgenti, che mostrano la dipendenza della concentrazione del particolato prodotto dalle sorgenti identificate in funzione della direzione e dell'intensità del vento, possono quindi essere facilmente ottenuti dai risultati dell'analisi PMF. Questi grafici aiutano a individuare la posizione delle sorgenti identificate.

In Figura 7 è riportato un esempio preso dal progetto AIRUSE relativo alla sorgente combustione di biomassa. L'andamento temporale della sorgente supporta l'identificazione della stessa come combustione di biomassa per il riscaldamento domestico (fig. 7 a sinistra), grazie al suo andamento periodico con picchi che iniziano la sera e durano diverse ore. L'assenza del picco

serale-notturno in alcuni giorni è spiegabile con le condizioni meteorologiche. Alcuni picchi durante il giorno sono collegati a fuochi all'aperto dovuti alla potatura. Il grafico polare della sorgente mostra che, nel caso di Firenze, si tratta di una fonte locale (fig. 7 a destra), ma si evidenzia un contributo proveniente dalle colline nel settore nord-est.

Le concentrazioni elementali ottenute con una risoluzione di 1 ora possono fornire informazioni preziose per lo studio di eventi episodici, della durata di alcune ore, che possono comportare problemi di esposizione, come quelli che si verificano in siti industriali. Un esempio riguarda il complesso siderurgico di Taranto, dove un vasto polo industriale situato nei sobborghi settentrionali della città include una delle più grandi raffinerie italiane, una centrale elettrica, una grande industria del cemento e il più grande impianto siderurgico d'Europa [18].

Queste attività, sviluppate molto vicino alle aree residenziali, esercitano una forte pressione sull'ambiente della città. In questo caso il particolato è stato raccolto con risoluzione di una ora in parallelo in due diversi siti: un distretto urbano di Taranto adiacente all'area industriale e un piccolo comune situato a 7 km a nord-ovest di Taranto, lungo la direzione dei venti prevalenti provenienti dall'area industriale. I dati orari raccolti nei due siti hanno catturato le peculiarità delle diverse emissioni, risultando efficaci

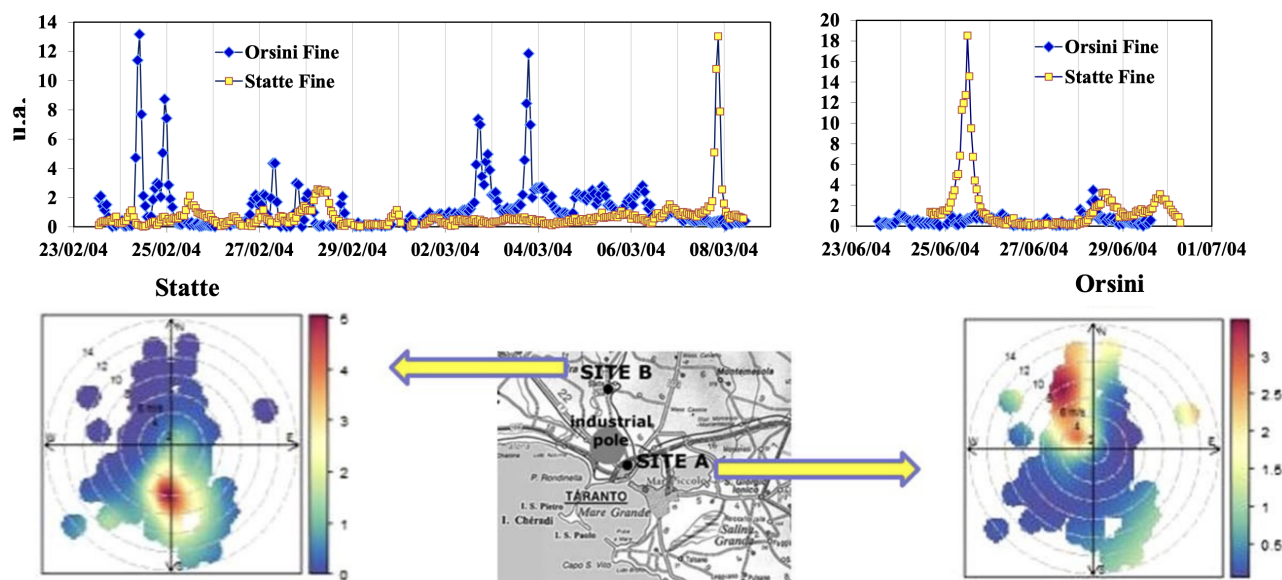


Figura 8: Sopra: Andamento del contributo dovuto all’altoforno nei due siti, in inverno e estate. Sotto: Mappa di Taranto al centro, che mostra la localizzazione dei due siti di campionamento, e il grafico polare della sorgente legata all’altoforno.

nell’individuare i contributi delle diverse unità siderurgiche, che i dati giornalieri non riuscivano sempre a rilevare a causa della brevità delle emissioni.

La posizione dei siti di campionamento, in posizioni opposte rispetto al sito industriale, ha permesso di seguire l’impatto della nube industriale in funzione della direzione del vento (fig. 8). Inoltre, la risoluzione oraria ha mostrato elevate concentrazioni di metalli durante alcune ore, che possono comportare problemi di esposizione in quest’area. È stata inoltre identificata la presenza di altre sorgenti antropiche e naturali.

Un caso molto particolare è costituito dagli eventi pirotecnici, come nella notte di Capodanno o nelle festività nazionali; provocano notevoli aumenti transitori (fino a diverse ore) dei livelli medi di particolato atmosferico urbano, che possono raggiungere anche centinaia di $\mu\text{g}/\text{m}^3$, in particolare per quanto riguarda le particelle metalliche (K, Mg, Ba, Cu, Sr, Al, Pb), le quali possono essere pericolose per la salute umana.

In Spagna durante i festival annuali in numerose città della regione valenciana hanno luogo eventi pirotecnici ad alta intensità, chiamati *mascletàs* [19]. A differenza dei fuochi d’artificio tradizionali, le *mascletàs* vengono utilizzate per stimolare il sistema uditivo e la vibrazione corporea attraverso una sequenza di forti rumo-

ri ritmici prodotta dalla combustione di un tipo di petardo noto come *masclet*. Il *masclet* è un potente petardo sonoro che può esplodere sia a livello del suolo che a bassa quota (1.5–2.0 m). Durante la combustione, si producono detonazioni di alta intensità, effetti di luce e abbondante generazione di fumi, a seconda della composizione del petardo. Durante le *mascletàs*, centinaia di *shell* di fuochi d’artificio vengono sparati in aria utilizzando cannoni verticali. Le persone che assistono a questi eventi sono direttamente avvolte dalle nuvole di aerosol che si formano.

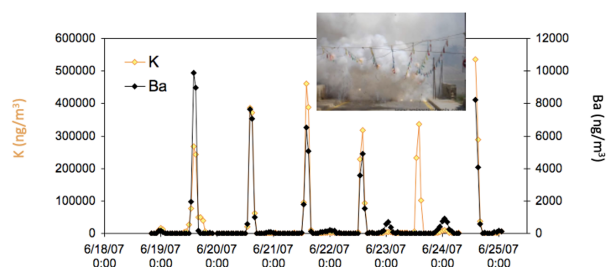


Figura 9: Concentrazione oraria di Cl e Ba (ng/m^3) nella frazione fine durante la settimana delle *mascletàs* (esplose sempre alle 14) a Alicante (Spagna) [19].

Ad Alicante abbiamo campionato con risoluzione oraria la nube di particolato emessa in un punto molto vicino alla zona di lancio. Sono state trovate concentrazioni estremamente elevate

nella frazione fine, con valori massimi superiori a $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il K, $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il S e $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il Cl, con fattori di incremento superiori a 1500 rispetto ai livelli di fondo (fig. 9). Altri elementi tipici associati agli spettacoli pirotecnici, come Al, Mg, Cu, Co, Zn e Pb, hanno anch'essi mostrato un notevole aumento, con fattori di incremento superiori a 100, principalmente nella frazione fine rispetto ai loro valori normali. Nel caso di Sr e Ba, sono stati osservati fattori fino a ~ 1000 . Le concentrazioni rilevate nelle nubi di masclètà non erano costanti a causa della variabilità nella composizione della polvere da sparo e dei dispositivi pirotecnici utilizzati per ottenere effetti specifici. Alcuni dei metalli identificati sono elementi pericolosi a causa della loro tossicità, come As e Pb (con concentrazioni fino a 0,17 e $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ rispettivamente). Tali concentrazioni molto elevate in un breve periodo in un luogo dove si trovano migliaia di persone possono rappresentare un pericolo, in particolare per coloro che soffrono di problemi respiratori cronici, malattie cardiovascolari, ecc. Inoltre, il Cl a tali concentrazioni elevate è pericoloso per l'ambiente.

Il particolato di origine naturale

L'interesse nello studio degli aerosol naturali è giustificato dal fatto che la polvere minerale e l'aerosol marino rappresentano una componente maggioritaria del particolato atmosferico su scala globale e le loro concentrazioni atmosferiche hanno effetti rilevanti sul clima. In particolare, nel sud Europa, la polvere sahariana dà un contributo non trascurabile al PM e può, in modo episodico, aumentare significativamente i livelli di PM₁₀, superando il limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Le direttive europee sulla qualità dell'aria specificano che i valori limite non devono essere applicati a eventi definiti come naturali, i quali includono il "trasporto a lungo raggio da zone aride". I modelli di diffusione e l'osservazione mediante immagini satellitari possono rivelarsi molto efficaci nello studio del trasporto della polvere sahariana; tuttavia, l'avvezione di masse d'aria provenienti dal Sahara non implica necessariamente elevate concentrazioni di PM₁₀ a livello del suolo. Pertanto, solo le campagne di monitoraggio sul campo, seguite da analisi della

composizione del particolato, possono valutare l'impatto reale degli episodi di polvere sahariana sulla qualità dell'aria, conferendo così un ruolo chiave alla tecnica PIXE. La concentrazione della polvere minerale può infatti essere stimata come somma degli ossidi prevalenti degli elementi crostali (che come abbiamo detto possono essere misurati molto bene tramite PIXE). Inoltre, lo studio dei rapporti fra gli elementi crostali permette di distinguere tra polvere minerale locale e sahariana [15].

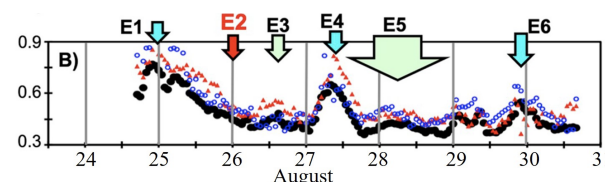


Figura 10: Andamento temporale del rapporto tra le concentrazioni orarie di Ca e Al nelle frazioni di particolato totale (senza taglio dimensionale), grossolana ($2,5\text{--}10 \mu\text{m}$) e fine ($< 2,5 \mu\text{m}$) ottenuto all'Osservatorio di Izaña dal 23 al 30 agosto 17 [20]. Sono evidenziati i rapporti nel periodo in cui Izaña è stata interessata dal passaggio di aerosol proveniente dal Sahara.

Infine, la polvere minerale contiene ferro, un nutriente importante per gli ecosistemi marini; la deposizione di ferro nell'oceano influisce sul ciclo del carbonio (CO_2) e, a sua volta, può avere effetti sul clima. Anche per questo motivo è importante studiare il trasporto dell'aerosol sahariano attraverso l'Atlantico fino alle Americhe.

Come esempio presentiamo alcuni risultati derivati dalle prime misure ad alta risoluzione temporale effettuate presso l'Osservatorio di Izaña (Tenerife) [20]. L'obiettivo era rispondere a tre domande: quanto rapidamente cambia la composizione della polvere proveniente dal Sahara (Saharan Air Layer - SAL)? Qual è il collegamento con le aree sorgenti della polvere? Qual è il ruolo della meteorologia?

In Figura 10 è riportato il rapporto Ca/Al. È possibile notare un cambiamento di un fattore fino a 2 in sole 6 ore. Durante una settimana di presenza continua di polvere a Izaña ($50\text{--}200 \mu\text{g}/\text{m}^3$), sono stati osservati 7 impatti concatenati, tracciati dalla variabilità nei rapporti degli diversi elementi rispetto all'Al. Questa variabilità è stata indotta dagli impatti alternati di tre

delle grandi fonti di polvere del Nord Africa (NE Algeria, regione del Bechar in Sahara occidentale e SW Sahara - Sahel occidentale). Le aree sorgenti della polvere sono state identificate studiando le retro-traiettorie delle masse d'aria.

Abbiamo trovato una correlazione tra la composizione della polvere nel Sahara Air Layer (**SAL**) e il **NAFDI** (*North African Dipole Intensity*), che è il rapporto tra l'alta pressione tropicale sahariana - Marocco - e la bassa pressione tropicale monsonica - Nigeria.

Il **NAFDI** traccia la variabilità della meteorologia estiva. La fase positiva del **NAFDI** aumenta l'esportazione di polvere verso l'Atlantico del Nord, mentre la fase negativa del **NAFDI** incrementa l'esportazione di polvere verso il Mediterraneo occidentale. Il **NAFDI** spiega la variabilità osservata nella composizione della polvere. I valori di **NAFDI** compresi tra 0 e +2 sono stati associati a polvere ricca di Ca, K, Na, Mg e S, collegata a sorgenti nel NE Algeria. Al contrario, valori di **NAFDI** più elevati (da 2 a 4) sono stati correlati a polvere ricca di Fe (con concentrazioni più basse di Ca, Na e S), associata a fonti nel SW Sahara e nel Sahel occidentale. Questi risultati mostrano che la variabilità a lungo termine della meteorologia in Nord Africa può avere implicazioni sulla composizione della polvere esportata verso l'Atlantico del Nord (per esempio sul contenuto di Fe), evidenziando l'interconnessione tra la polvere desertica, la meteorologia e il clima.

Il particolato in aree polari e gli studi Paleoclimatici

Gli studi paleoclimatici studiano le variazioni climatiche della Terra nel corso dei millenni. Questi studi non solo forniscono informazioni sui cambiamenti climatici passati, ma anche sulle potenziali tendenze future. La ricerca continua in questo campo è fondamentale per sviluppare modelli climatici più accurati come aiuto per l'adozione di adeguate politiche ambientali e climatiche.

Gli aerosol minerali insolubili sollevati da superfici continentali giocano un ruolo significativo nel clima terrestre, influenzando il bilancio radiativo terrestre. Possono essere trasportati a lunghe distanze e depositarsi a per migliaia di chilometri dal luogo di origine. Ad esempio, nel caso dell'emisfero australe, durante i periodi glaciali

l'America del Sud è la principale area di origine del particolato per l'Antartide e quindi l'analisi della stratigrafia del PM nelle carote di ghiaccio antartiche può fornire informazioni importanti sui cicli idrologici dell'America del Sud e sui cambiamenti climatici passati, aiutando a ricostruire le condizioni atmosferiche di epoche precedenti.

Tecniche analitiche avanzate, come la spettrometria di massa e l'analisi mediante PIXE, permettono di ottenere dati dettagliati sui vari elementi presenti negli aerosol e sulla loro concentrazione nel tempo.

L'analisi della composizione delle sezioni delle carote di ghiaccio è particolarmente impegnativa a causa delle concentrazioni estremamente basse delle particelle insolubili presenti nelle carote di ghiaccio antartiche (da picogrammi a microgrammi per chilogrammo di ghiaccio).

La tecnica PIXE si è dimostrata un metodo affidabile. Le carote, strato per strato, vengono sciolte, e il liquido viene filtrato attraverso una membrana di piccola area per concentrare la polvere insolubile, ottenendo così concentrazioni rilevabili. Non è necessaria alcuna ulteriore preparazione del campione, il che minimizza qualsiasi possibile contaminazione rispetto a tecniche come l'ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). La quantità di polvere raccolta (circa 1–2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ nei campioni più scarsi) è sufficiente per ottenere buone statistiche [16, 21].

Nell'ambito del progetto **EPICA** (*European Project for Ice Coring in Antarctica*), è stata perforata una carota di ghiaccio a Dome C, nell'Altopiano Antartico orientale, che copre un periodo di 800 mila anni. I campioni analizzati riguardano i principali eventi freddi degli ultimi 220 mila anni, coprendo le fasi glaciali MIS4 e MIS6, e l'Ultimo Massimo Glaciale (LGM). La polvere minerale stimata come somma degli ossidi prevalenti degli elementi crostali, a partire da misure PIXE, concorda molto bene con la concentrazione misurata con altre tecniche (fig. 11, [21]) ed è evidente che le concentrazioni di polvere sono molto più elevate durante i periodi freddi (LGM, MIS4 e MIS6) rispetto ai periodi caldi.

Questa osservazione suggerisce un legame diretto tra le condizioni climatiche e la mobilità della polvere minerale nell'atmosfera. I risultati indicano quindi che durante le fasi glaciali le sorgenti di polvere possono essere più attive,

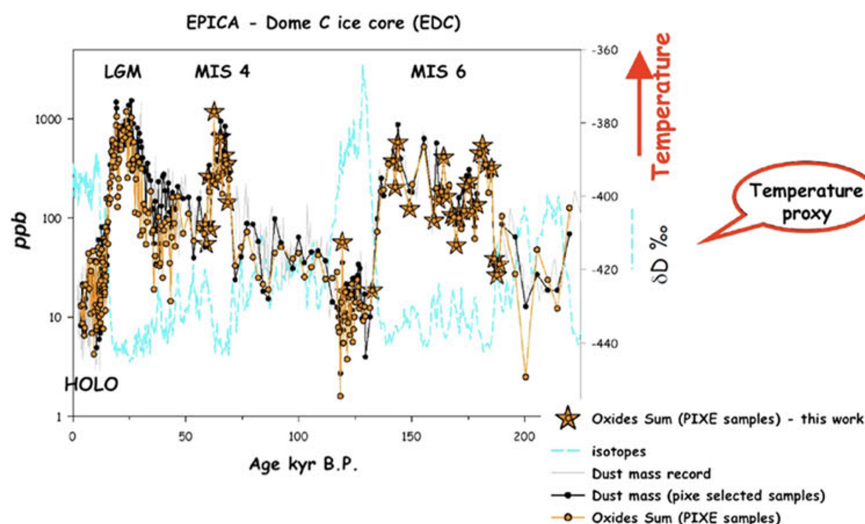


Figura 11: Concentrazione delle polveri minerali in atmosfera in Antartide durante gli ultimi duecentoventimila anni. In celeste è riportato l'andamento del deltaDeuterio (proxy della temperatura).

contribuendo in modo significativo alle concentrazioni atmosferiche di PM, che, a loro volta, influenzano il bilancio radiativo terrestre e i cicli climatici globali.

Nelle regioni polari gli studi riguardano anche il campionamento e l'analisi del particolato atmosferico attualmente presente in queste aree, considerate le più sensibili ai cambiamenti climatici. In particolare, l'Artico sta vivendo un cambiamento climatico senza precedenti, riscaldandosi a una velocità fino a quattro volte superiore rispetto alla media globale, un fenomeno noto come "Amplificazione Artica" (AA). Questo rapido riscaldamento stravolge l'ecosistema artico e ha effetti significativi sul clima globale, perturbando i parametri meteorologici e i cicli idrologici fino alle medie latitudini. In particolare, l'AA influisce sugli eventi meteorologici estremi, rendendo più complesso prevederli. Nonostante i progressi nella modellizzazione del cambiamento climatico, rimangono ancora grandi incertezze soprattutto riguardo al ruolo del particolato atmosferico. L'aerosol interagisce con la radiazione solare influenzando il clima in modi complessi e con meccanismi in grado di amplificarsi a vicenda. Inoltre, il cambiamento climatico sta generando nuove sorgenti di aerosol nell'Artico (per esempio, polveri da regioni precedentemente coperte da ghiacci, o emissioni dall'aumentato traffico navale), complicando ulteriormente la comprensione di questi processi.

Uno dei principali ostacoli alla comprensione dell'impatto dell'aerosol sull'AA è la mancanza

di dati completi. Attualmente, le stazioni di monitoraggio nell'Artico sono poche e situate sulla terraferma, lasciando un vuoto di informazioni su vaste aree marine che coprono la maggior parte dell'Artico. Per affrontare queste sfide, il progetto GAIA (*New integrated experimental and modelling tools for Georeferenced source apportionment of Aerosol climate-relevant parameters from the Mediterranean area till the Arctic*), finanziato dall'Unione Europea - Next Generation EU ha sviluppato una nuova infrastruttura di ricerca, GAIInfrA, che ospita strumentazione avanzata per la caratterizzazione dell'aerosol e altre misure atmosferiche. Questa infrastruttura è progettata per essere utilizzata su navi da ricerca, permettendo così la raccolta di dati in aree remote e difficilmente accessibili dell'Artico. Il progetto, coordinato dalla Sezione di Firenze dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN) vede coinvolti: l'Università degli Studi di Milano, l'Università di Milano Bicocca, l'Istituto di Scienze Polari (ISP) e l'Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima (ISAC) del CNR. Nell'estate del 2024 sono state effettuate due campagne di misura dalle medie latitudini all'Artico con lo scopo di raccogliere dati sulle proprietà chimiche, fisiche e ottiche dell'aerosol, sui bilanci di radiazione e sui profili verticali atmosferici.

La prima campagna si è svolta a bordo della rompighiaccio Polarstern, operata dall'Istituto Alfred Wegener di Bremerhaven (Germania), Helmut Zentrum per la ricerca polare e marina. La Polarstern ha raggiunto 90° N equipaggiata

con GaInfrA. La seconda campagna si è svolta a bordo della nave Oceania, operata dall'Istituto di Oceanologia dell'Accademia Polacca delle Scienze (IOPAN) equipaggiata con alcuni strumenti analoghi a quelli presenti in GaInfrA. In entrambe le campagne sono stati utilizzati campionatori per raccogliere il particolato ad alta risoluzione temporale che verranno analizzati presso il laboratorio LABEC con la tecnica PIXE.

Conclusioni

Fra le tecniche analitiche che hanno le proprie radici nella fisica nucleare, la PIXE rappresenta uno strumento utile per l'analisi del particolato atmosferico, in maniera ancora maggiore se utilizzata in modo complementare e sinergico con altre tecniche analitiche. Per sfruttare appieno le sue potenzialità, è necessario utilizzare un apparato sperimentale e condizioni sperimentali adeguate.

La PIXE non ha rivali per lo studio degli aerosol naturali come la polvere minerale o gli aerosol marini. La rilevazione simultanea di numerosi elementi, tra cui diversi importanti traccianti di sorgenti sia naturali sia antropiche del PM è fondamentale per l'applicazione di modelli a recettore come la PMF. I tempi di misura per l'analisi di campioni giornalieri standard sono molto più brevi di quelli tipici di altre tecniche e non necessita di alcun pre-trattamento del campione.

La PIXE riveste un ruolo importante nello studio di campioni ad alta risoluzione temporale, che è molto utile per identificare le sorgenti di aerosol, per comprendere i processi fisico-chimici e per valutare la reale esposizione umana. Infine, la capacità di PIXE di analizzare campioni con massa molto bassa, insieme all'assenza di necessità di pretrattamento del campione (che potrebbe essere fonte di contaminazione), lo rende molto utile per l'analisi dell'aerosol raccolto in aree remote, quali, ad esempio, l'Artide e l'Antartide.



[1] C. Tomasi, S. Fuzzi, A. Kokhanovsky (eds.): *Atmospheric Aerosols, Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate*, Wiley, Hoboken, New York (2017).

[2] J. H. Seinfeld: *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, Wiley, New York (1986).

[3] Climate Change 2021: *The Physical Science Basis*. Working Group I Contribution to the IPCC Sixth Assessment Report

[4] J.T. Houghton, Y. Ding, D.J. Griggs, M. Noguer, P.J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, C.A. Johnson (eds.): *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Cambridge University Press, Cambridge (2001).

[5] S.E. Schwartz, M.O. Andreae: *Uncertainty in climate change caused by aerosols*, *Science*, 272 (1996) 1121.

[6] World Health Organization. Regional Office for Europe. *Air quality guidelines for Europe*, 2nd ed. (2000). <https://iris.who.int/handle/10665/107335>

[7] Technical Specification CEN/TS 17458:2020: *Ambient air - Methodology to assess the performance of receptor oriented source apportionment modelling applications for particulate matter* (2020).

[8] X. Querol, A. Alastuey, S. Rodríguez, F. Plana, E. Mantilla, C.R. Ruiz: *Monitoring of PM10 and PM2.5 around primary particulate anthropogenic emission sources*, *Atmos. Environ.*, 35 (2001) 845.

[9] R. Traversi, S. Becagli, F. Lucarelli, S. Nava, F. Rugi, M. Severi, R. Udisti: *A comparison between PIXE and ICP-AES measurements of metals in aerosol particulate collected in urban and marine sites in Italy*, *Nucl. Instrum. Methods B*, 318 (2014) 130.

[10] K. VanMeel, B. Horemans, A. Krata, L. Bencs, A.J. Buczyńska, A.C. Dîrtu, A. Worobiec, R. VanGrieken: *Elemental concentrations in aerosols at the Belgian coast versus seasons and air mass trajectories*, *Environ. Chem. Lett.*, 8 (2010) 157.

[11] K.D. Perry, S.S. Cliff, P. Jimenez-Cruz, K.D. Perry, S.S. Cliff, P. Jimenez-Cruz: *Evidence for hygroscopic mineral dust particles from the Intercontinental Transport and Chemical Transformation Experiment*, *J. Geophys. Res.*, 109(D23S) (2004) 28.

[12] S.A.E. Johansson, J.L. Campbell, K.G. Malmqvist: *Particle-Induced X-Ray Emission Spectroscopy*, Wiley, London (1995).

[13] W. Maenhaut, K. Malmqvist: , in *Handbook of X-ray Spectrometry*, ed. by R.E. VanGrieken, A.A. Markowicz, Marcel Dekker (Antwerp) 2001

[14] A. D'Alessandro, F. Lucarelli, P.A. Mandò, G. Marcazan, S. Nava, P. Prati, G. Valli, R. Vecchi, A. Zucchiatti: *Hourly elemental composition and sources identification of fine and coarse PM10 particulate matter in four Italian towns*, *J. Aerosol Sci.*, 34 (2003) 243.

[15] S. Nava, S. Becagli, G. Calzolari, M. Chiari, F. Lucarelli, P. Prati, R. Traversi, R. Udisti, G. Valli, R. Vecchi: *Saharan dust impact in central Italy: An overview on three years elemental data records*, *Atmos. Environ.*, 60 (2012) 444.

[16] F. Marino, G. Calzolari, S. Caporali, E. Castellano, M. Chiari, F. Lucarelli, V. Maggi, S. Nava, M. Sala, R. Udisti: *PIXE and PIGE techniques for the analysis of Antarctic ice dust and continental sediments*, *Nucl. Instrum. Methods B*, 266 (2008) 2396.

- [17] F. Amato, A. Alastuey, A. Karanasiou, F. Lucarelli, S. Nava, G. Calzolari, M. Severi, S. Becagli, V. Gianelle, C. Colombi, C. Alves, D. Custódio, T. Nunes, M. Cerqueira, C. Pio, K. Eleftheriadis, E. Diapouli, C. Reche, M.C. Minguiñón, M. Manousakas, T. Maggos, S. Vratolis, R.M. Harrison, X. Querol: *AIRUSE-LIFEC: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities*, *Atmos. Chem. Phys.*, 16 (2016) 3289.
- [18] F. Lucarelli, G. Calzolari, M. Chiari, F. Giardi, C. Czelusniak, S. Nava: *Hourly Elemental Composition and Source Identification by Positive Matrix Factorization (PMF) of Fine and Coarse Particulate Matter in the High Polluted Industrial Area of Taranto (Italy)*, *Atmosphere*, 11 (2020) 419.
- [19] J. Crespo, E. Yubero, J. F. Nicolás, F. Lucarelli, S. Nava, M. Chiari, G. Calzolari: *High-time resolution and size-segregated elemental composition in high-intensity pyrotechnic exposures*, *Journal of Hazardous Materials*, 241 - 242 (2012) 82.
- [20] S. Rodríguez, G. Calzolari, M. Chiari, S. Nava, M.I. García, J. Lopez-Solano, C. Marrero, J. Lopez-Darias, E. Cuevas, S. Alonso-Perez, N. Prats, F. Amato, F. Lucarelli, X. Querol: *Rapid changes of dust geochemistry in the Saharan Air Layer linked to sources and meteorology*, *Atmos. Environ.*, 223 (2020) 117186.
- [21] EPICA community members: *Eight glacial cycles from an Antarctic ice core*, *Nature*, 429 (2004) 623..

(Laboratorio di Tecniche Nucleari per l'Ambiente e i Beni Culturali) di Firenze, riguarda lo sviluppo e l'applicazione di tecniche di analisi con fasci ionici (Ion Beam Analysis) per la misura di campioni ambientali, principalmente campioni di particolato atmosferico raccolti in aree urbane, industriali e remote (fra cui aree polari). Ha partecipato alla stesura dell' "European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models".



Franco Lucarelli: è professore ordinario di Fisica Applicata all'Università di Firenze, ateneo nel quale è anche docente di Fisica dell'ambiente. È stato fra i promotori dello sviluppo del laboratorio dell'acceleratore di Firenze come centro di riferimento internazionale per le analisi con fasci di ioni nei settori dei Beni Culturali e dell'ambiente. La sua attività scientifica si focalizza principalmente sullo studio dell' aerosol atmosferico e della qualità dell'aria in ambiente urbano, suburbano e remoto.

Giulia Calzolari: è ricercatrice presso l'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare. Si occupa principalmente dell'applicazione di tecniche di analisi con fasci ionici ai campioni di interesse ambientale presso il laboratorio LABEC (Laboratorio di Tecniche Nucleari per l'Ambiente e i Beni Culturali) della Sezione INFN di Firenze. Ha svolto studi e campagne in molti luoghi dell'Europa e Asia, e in Artide.

Silvia Nava: è professoressa del Dipartimento di fisica dell'Università di Firenze. La sua attività di ricerca, svolta presso il laboratorio LABEC