

Il particolato atmosferico: la composizione elementare

R. Vecchi

Dipartimento di Fisica –Università di Milano e INFN, sezione di Milano, Via Celoria 16, 20133 Milano, roberta.vecchi@unimi.it

RIASSUNTO

Le particelle atmosferiche, di origine primaria e secondaria, hanno un ruolo preminente tra i diversi componenti atmosferici per il loro forte impatto sull'ambiente (variazione delle proprietà ottiche dell'atmosfera con effetti sulla visibilità e sul bilancio energetico terrestre, deposizione secca e umida, deterioramento dei materiali,...) e in aree urbane per i possibili effetti sanitari. Lo studio della composizione elementare dettagliata del particolato, oltre all'ovvio interesse per gli elementi ritenuti potenzialmente tossici, fornisce un utile strumento per l'applicazione di modelli volti al riconoscimento e alla quantificazione delle sorgenti, nonché per la comprensione dei fenomeni di trasporto e di diffusione in atmosfera.

INTRODUZIONE

Negli ultimi decenni molte tecniche analitiche sono state sviluppate e ottimizzate al fine di determinare con elevata sensibilità gli elementi presenti nei campioni di aerosol atmosferico depositato su filtro.

La determinazione della composizione elementare dettagliata è di grande interesse perchè:

- molti elementi presenti nell'aerosol atmosferico sono totalmente estranei alla composizione naturale dell'atmosfera e sono ritenuti essere tossici, o potenzialmente tali, per la salute umana;
- è molto utile per il riconoscimento delle sorgenti, per l'applicazione di modelli a recettore che portino alla quantificazione del contributo delle singole sorgenti alla massa del particolato campionato e per la valutazione dell'impatto sull'ambiente. Infatti, le particelle contrariamente ai gas mantengono "l'impronta digitale" della composizione elementare della sorgente anche dopo trasporto su grande scala. Questa è la proprietà principale da utilizzare per l'identificazione delle sorgenti e dei processi di trasporto. La composizione dell'aerosol atmosferico raccoglie in sé un'abbondanza di informazioni sulle sorgenti di emissione. Per esempio, l'analisi PIXE e XRF forniscono informazioni quantitative per elementi che sono marker di specifiche componenti e sorgenti di particolato quali la componente marina (Na, Cl), la componente di polvere minerale (Al, Si, Ca, Ti, Sr), i solfati (S), i prodotti di combustione di biomassa o componenti biogenici (K, Zn, Rb), la combustione di olii pesanti (V, Ni), le emissioni da inceneritori (K, Zn, Pb), le emissioni da traffico e da attività industriali (Mn, Ni, Cu, Zn, Pb);
- gli aerosol influenzano direttamente il bilancio radiativo terrestre attraverso lo scattering e l'assorbimento della radiazione solare e indirettamente agendo da nuclei di condensazione e dunque influenzando l'albedo, la tipologia e il tempo di residenza delle nubi e le precipitazioni. Le principali proprietà radiative (effetti diretti e indiretti) degli aerosol sono determinate, a livello fondamentale, dalla composizione e dalla distribuzione dimensionale delle particelle; tali proprietà possono dunque fornire informazioni utili per la stima dei coefficienti di assorbimento e di diffusione della radiazione solare.

Il gruppo di ricerca dell'Università di Milano, in stretta collaborazione con colleghi delle Università e sezioni INFN di Firenze e di Genova, si occupa ormai da diversi anni dello studio del particolato atmosferico tramite tecniche di *Ion Beam Analysis* (Boni et al., 1990; Del Carmine et al., 1990; D'Alessandro et al., 2003; Chiari et al., 2004 e 2005; Calzolari et al., 2006 e 2008). La multi-elementarietà e l'elevata sensibilità per piccole quantità di materiale, tipica di queste tecniche, si è rivelata un aspetto determinante per le ricerche sull'aerosol in aree remote e in alta troposfera, per lo studio della distribuzione dei vari elementi nelle differenti classi dimensionali e per la possibilità di determinare la composizione elementare in campioni caratterizzati da elevata risoluzione temporale.

LE TECNICHE DI ION BEAM ANALYSIS

Nelle tecniche IBA (*Ion Beam Analysis*) i filtri sui quali è stato campionato il particolato vengono utilizzati come bersagli per un fascio di ioni accelerati e la composizione elementare del particolato atmosferico viene misurata analizzando in energia i prodotti dell'interazione del fascio col particolato stesso. Queste tecniche permettono uno studio quantitativo della composizione del particolato in modo rapido ed efficace.

In particolare, la tecnica PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*), molto sensibile e multi-elementare, consente di determinare in pochi minuti di misura, a partire da campioni costituiti da pochi microgrammi di particolato, la concentrazione di tutti gli elementi a numero atomico $Z > 10$. Altre tecniche IBA, quali la PIGE (*Particle Induced γ -ray Emission*) e la PESA (*Particle Elastic Scattering Analysis*) consentono la misura delle concentrazioni degli elementi a più basso Z , quali H, Li, B, C, N, O, F. Dato che le tecniche IBA sono non distruttive, i campioni rimangono disponibili per ulteriori analisi chimiche che possano fornire informazioni complementari.

L'elevata sensibilità permette di analizzare in tempi ragionevoli lunghe serie temporali di campioni giornalieri raccolti tramite campionatori sequenziali a basso volume, così come campioni raccolti con elevata risoluzione temporale (fino a 1 ora) oppure con separazione dimensionale (tramite impattori multistadio).

Il set-up sperimentale in fascio esterno utilizzato per effettuare analisi PIXE e PIGE in contemporanea (uno schema è fornito in figura 1) è attualmente montato stabilmente su uno dei canali di misura dell'acceleratore Tandetron al LABEC-INFN di Sesto Fiorentino. In questo laboratorio vengono condotte misure su campioni di particolato atmosferico (con risoluzione oraria, giornaliera o separati in più classi dimensionali) utilizzando un fascio di protoni accelerati come "sonda" per investigare la composizione elementare del campione stesso.

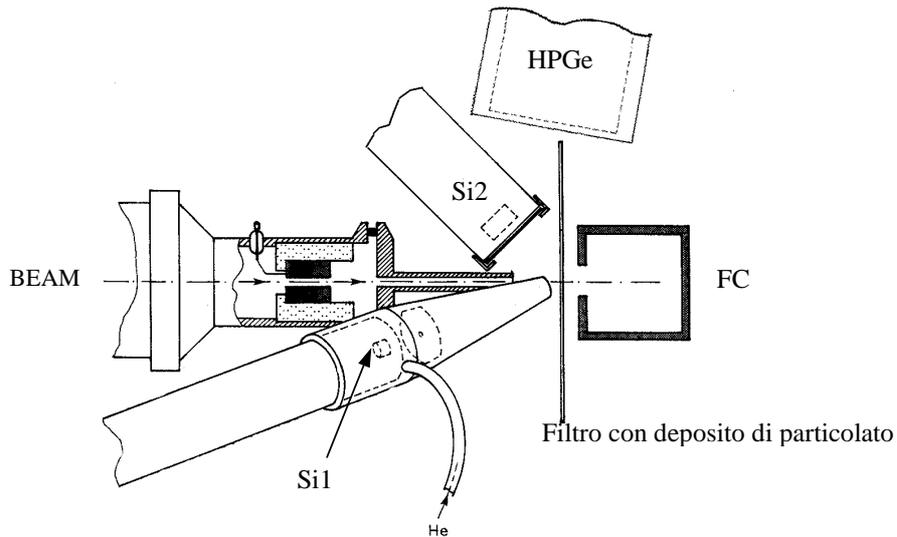


Figura 1: set-up sperimentale per analisi PIXE e PIGE

La conoscenza dettagliata delle emissioni dalle sorgenti e dei loro andamenti temporali richiede di effettuare campionamenti con un'elevata risoluzione temporale; per ottenere analisi con risoluzione oraria, i tre gruppi di ricerca utilizzano un campionatore denominato "streaker sampler". Si tratta di un campionatore a doppio stadio nel quale una coppia di supporti viene mantenuta in lenta rotazione continua per una settimana, mentre l'aria fluisce nel dispositivo a 1 l/min e il particolato si deposita continuamente su due diversi supporti (figura 2). Sui due stadi viene raccolta la frazione "coarse" ($PM_{10-2.5}$) e la frazione "fine" ($PM_{2.5}$) del particolato atmosferico e su ciascun supporto filtrante si ha 1 settimana di campionamento con risoluzione oraria (Prati et al., 1998).

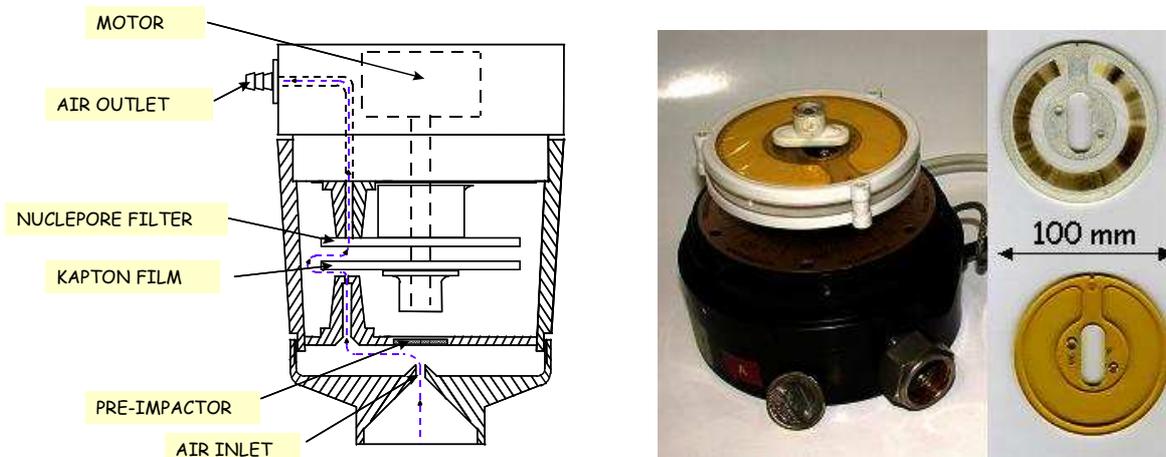


Figura 2: schema del campionatore con risoluzione oraria

Per giungere ad una ricostruzione completa della massa del campione di particolato atmosferico, presso lo stesso laboratorio, i tre gruppi di ricerca sopra citati hanno ottimizzato l'analisi PESA con protoni per la rivelazione di H, C, N e O su campioni giornalieri di particolato raccolto su filtri in Teflon. A differenza della tecnica PIXE, dove le particelle del fascio interagiscono con gli atomi del bersaglio da analizzare inducendo emissione di raggi X caratteristici, la Particle Elastic Scattering Analysis si basa sulla collisione elastica tra un fascio di particelle (nel nostro caso protoni) e i nuclei del bersaglio da analizzare (uno schema del set-up sperimentale è riportato in figura 3).

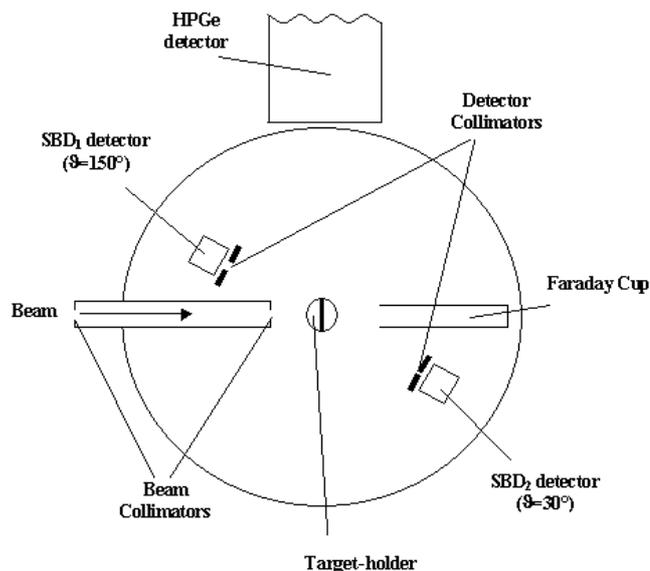


Figura 3: set-up del sistema di misura PESA

In figura 4 è riportato a titolo di esempio il confronto fra la massa del particolato determinata per via gravimetrica e la massa ottenuta sommando le concentrazioni elementari determinate mediante le tecniche IBA sopra brevemente descritte.

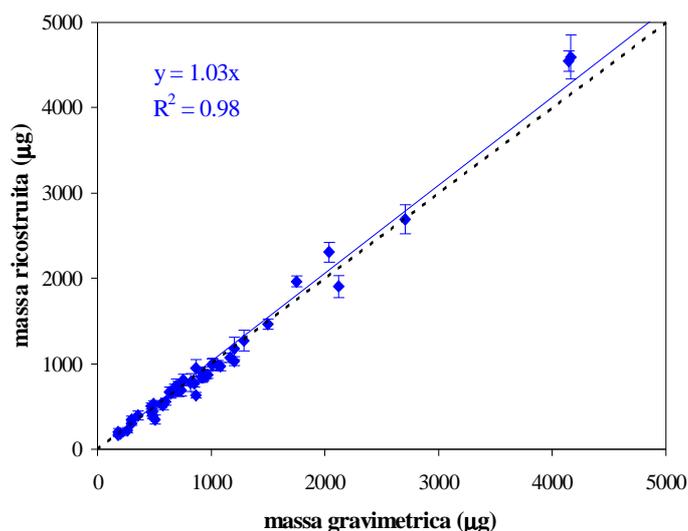


Figura 4: confronto fra massa gravimetrica e somma degli elementi determinati con IBA

In questo lavoro verranno presentati alcuni esempi che mettono in evidenza come l'utilizzo di queste tecniche e di un'elevata risoluzione temporale nel campionamento del particolato risultino elementi chiave per l'interpretazione dei fenomeni osservati (Ariola et al., 2002; D'Alessandro et al., 2004; Chiari et al., 2006; Mazzei et al., 2007 e 2008).

RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato realizzato grazie alla collaborazione di colleghi delle Università e delle sezioni INFN di Firenze (F. Lucarelli, S. Nava, M. Chiari, G. Calzolari), di Genova (P. Prati, F. Mazzei, E. Cuccia) e di Milano (G. Valli, V. Bernardoni, A. D'Alessandro).

BIBLIOGRAFIA

- Boni C., Caridi A., Cereda E., Braga Marcazzan G.M. *A PIXE-PIGE setup for the analysis of thin samples*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B47, 133 (1990)
- Del Carmine P., Lucarelli F., Mandò P.A., Moscheni G., Pecchioli A., MacArthur, J.D. *PIXE measurement of air particulate elemental composition in the urban area of Florence, Italy*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 45, 341 (1990)
- D'Alessandro A., Lucarelli F., Mandò P.A., Marcazzan G., Nava S., Prati P., Valli G., Vecchi R., Zucchiatti A. *Hourly elemental composition and sources identification of fine and coarse PM10 particulate matter in four Italian towns*, Journal of Aerosol Science 34, 243 (2003)
- Chiari M., Del Carmine P., Lucarelli F., Marcazzan G., Nava S., Paperetti L., Prati P., Valli G., Vecchi R., Zucchiatti A. *Atmospheric aerosol characterisation by Ion Beam Analysis Techniques: recent improvements at the Van de Graaff laboratory in Florence*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 219-220, 166 (2004)
- Chiari M., Lucarelli F., Mazzei F., Nava S., Paperetti L., Prati P., Valli G., Vecchi R. *Airborne particulate matter characterization in an industrial district near Florence, by PIXE and PESA*. X-Ray Spectrometry 34, 323 (2005)
- Calzolari G., Chiari M., García Orellana I., Lucarelli F., Migliori A., Nava S., Taccetti F. *The new external beam facility for environmental studies at the Tandetron accelerator of LABEC*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B249, 928-931 (2006)
- Calzolari G., Chiari M., Lucarelli F., Mazzei F., Nava S., Prati P., Valli G., Vecchi R. *PIXE and XRF analysis of particulate matter samples: an inter-laboratory comparison*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 266 (2008)
- Prati, P., Zucchiatti, A., Tonus, S., Lucarelli, F., Mandò, P.A., Ariola, V. *A testing technique of streaker aerosol samplers via PIXE analysis*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B136-138, 986-989 (1998)
- Ariola V., Campajola L., D'Alessandro A., Del Carmine P., Gagliardi F., Lucarelli F., Mandò P.A., Marcazzan G., Moro R., Nava S., Prati P., Valli G., Vecchi R., Zucchiatti A. *Aerosol characterisation in Italian towns by IBA techniques*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 190 (2002)
- D'Alessandro A., Nava S., Van Ham R., Adriaens A., Lucarelli F., Marcazzan G., Prati P., Valli G., Vecchi R., Zucchiatti A. *PIXE and ToF-SIMS analysis of streaker samplers filters*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 222, 1-2, 261-269 (2004)
- Chiari M., Lucarelli F., Migliori A., Nava S., Paperetti L., Ceriani M., Valli G., Vecchi R., Garcia-Orellana I., Mazzei F. *PIXE analysis of PM10-2.5 and PM2.5 with hourly resolution from the Michelozzo's Courtyard in Palazzo Vecchio (Florence, Italy)*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 249, 552-555 (2006).
- Mazzei F., Lucarelli F., Nava S., Prati P., Valli G., Vecchi R. *A new methodological approach: the combined use of two-stage streaker samplers and optical particle counters for the characterization of airborne particulate matter*. Atmospheric Environment, 41, 5525-5535 (2007)
- Mazzei F., D'Alessandro A., Lucarelli F., Nava S., Prati P., Valli G., Vecchi R. *Characterization of particulate matter sources in an urban environment* The Science of the Total Environment, 401, 81-89 (2008)