

REGIONE TOSCANA



“Progetto Regionale PATOS: Il PM10 in Toscana”

Workshop

26 marzo 2007

Auditorium del Consiglio Regionale
Via Cavour 4
Firenze

AGENDA DEI LAVORI

- 9.00 *Registrazione partecipanti*
- 9.30 Il Progetto PATOS: Particolato Atmosferico in TOScana.
Dott. Mario Romanelli - Regione Toscana
- 9.50 Rilevamento del PM₁₀: strategia di campionamento e verifica di qualità delle misure gravimetriche.
Dott. Marco Chini - ARPAT
- 10.10 La composizione e l'origine del PM₁₀ in Toscana.
La componente inorganica
Prof. Roberto Udisti - Università di Firenze - Dip. Chimica
La componente carboniosa
Prof. Luciano Lepri - Università di Firenze - Dip. Chimica
La componente naturale
Prof. Franco Lucarelli - Università di Firenze - Dip. Fisica
- 11.00 Dimensioni e morfologia del PM₁₀ in Toscana.
Dott. Carlo Grassi - Università di Pisa
- 11.20 L'influenza delle condizioni meteorologiche sulle concentrazioni di PM₁₀.
Dott.ssa Francesca Calastrini - LaMMA
- 11.40 Effetti sanitari del materiale particellare fine.
Dott. Giuseppe Viviano - Istituto Superiore di Sanità
- 12.00 Conclusioni
Ass. Marino Artusa Regione Toscana
- 12.30 *Discussione*
- 13.30 *Chiusura lavori*

http://www.arpat.toscana.it/progetti/pr_patos.html

Segreteria organizzativa

Regione Toscana - Giunta regionale

Direzione delle Politiche Territoriali e Ambientali- Settore "Qualità dell'aria, rischi industriali, prevenzione e riduzione integrata dell'inquinamento"

Tel 0554384379 - 0554384371 -0554384364

Fax 0554384366 E-mail mario.romanelli@regione.toscana.it

IL PROGETTO PATOS: PARTICOLATO ATMOSFERICO IN TOSCANA.

M. Romanelli, F. Forni, R. Scodellini, S. Andrei

Regione Toscana Settore "Qualità dell'aria, rischi industriali, prevenzione e riduzione integrata dell'inquinamento"

Negli ultimi anni la normativa ha contribuito a migliorare sensibilmente la qualità dell'aria (basti pensare alle normative sulle emissioni delle centrali elettriche, degli impianti industriali e dei veicoli a motore) e nei prossimi decenni si prevedono ulteriori progressi. Per alcune sostanze inquinanti – ad esempio il **materiale particolato fine PM₁₀**, gli **ossidi di azoto (NO₂ in particolare)** e l'**ozono troposferico O₃** – i problemi, tuttavia, rimangono, e ogni anno incidono sulla salute di molte persone ed impongono l'adozione di ulteriori provvedimenti specifici. I problemi si concentrano nelle aree urbane dove si registra la concentrazione di molte fonti inquinanti (impianti di riscaldamento degli edifici, trasporti ed attività industriali) e dove sono presenti particolari condizioni climatiche e geografiche: in tal caso sono le autorità locali e regionali responsabili che devono intervenire opportunamente per ridurre le emissioni.

Il Progetto regionale **PATOS (Particolato Atmosferico in TOScana)** promosso dalla Regione Toscana in collaborazione con le Università di Firenze e Pisa, l'ARPAT, il LaMMA, l'Istituto Superiore di Sanità e la Techne-Consulting s.r.l., che è terminato, relativamente alle indagini sul campo, il passato ottobre, ha lo scopo di fornire elementi conoscitivi, affidabili e scientificamente rigorosi sia sulla distribuzione spaziale del livello di concentrazione del PM₁₀ (ed anche del PM_{2,5}), in particolare nelle zone della Toscana dove si sono verificati vari superamenti dei parametri previsti dalla normativa, sia sulla composizione e l'origine del particolato (sostanze inorganiche ed organiche, natura primaria, secondaria, e terziaria, entità e natura dei contributi naturali, identificazioni delle sorgenti, ecc.).

In questo workshop sono presentati i primi risultati ricavati dalle analisi dei campioni rilevati sul campo, (7 siti) nel periodo settembre 2005 - marzo 2006, pari a circa le metà del periodo di campionamento previsto.

Alcune importanti risposte, anche se parziali perché riferite ad un set di dati incompleto, che sono state ottenute dai vari gruppi che hanno partecipato alla realizzazione del progetto, hanno riguardato:

- la differenziazione tra la componente primaria del PM₁₀ (emessa direttamente dalle sorgenti) e quella secondaria (che si forma in atmosfera tramite reazioni fotochimiche) evidenziando come quest'ultima rappresenti il 30-50% della massa totale del PM₁₀ misurato;
- variabilità stagionale e sito dipendenza nella composizione del PM₁₀

- la frazione di PM₁₀ derivante da fenomeni naturali (spray marino, sabbia sahariana, pollini, risolleamento, ecc..) rappresenta il 10-15 % della massa totale del PM₁₀;
- la componente antropica sul PM₁₀ primario, derivante prevalentemente dalle combustioni, rappresenta il 30 - 45 % della massa totale del PM₁₀;
- Il traffico può contribuire ai livelli di PM₁₀ primario nella misura del 25 - 35 %;
- La combustione di biomassa (legna) in inverno appare essere, in alcuni siti, significativa come contributo ai livelli di PM₁₀ misurati dalle centraline, al pari del traffico;
- la componente carboniosa, o carbonio totale, di origine antropica e naturale, del PM₁₀, è pari al 45 - 60 % della massa del PM₁₀ misurata.

Ulteriori informazioni ricavate dal progetto riguardano caratteristiche del PM₁₀ quali le dimensioni, la morfologia, il numero di particelle, ecc., che sono maggiormente correlate con gli effetti sanitari sulla salute umana. Inoltre sono anticipate le nuove norme UE su PM_{2,5} e sulla direttiva IPA/Metalli.

Le conoscenze acquisite a seguito del progetto PATOS sono fondamentali per individuare idonee ed efficaci azioni per la riduzione dei livelli di PM₁₀. Esse costituiscono una parte irrinunciabile della base conoscitiva sopra la quale si basa il Piano Regionale di Risanamento e Mantenimento della qualità dell'aria (PRRM) di cui è stata elaborata la proposta iniziale.

In conclusione si può affermare che il rispetto dei limiti di qualità dell'aria previsti dalla normativa vigente per il PM₁₀ è un problema complesso che richiede idonee conoscenze per la scelta delle azioni più efficaci ed economicamente sostenibili.

Ulteriori e maggiori conoscenze saranno acquisite una volta completate le analisi sull'intera totalità dei campioni rilevati e terminati gli altri approfondimenti, previsti nel progetto, ma non presentati nel presente workshop, che riguardano essenzialmente l'inventario delle emissioni e le applicazioni di modellistica diffusionale.

Si rimanda quindi, per questi definitivi approfondimenti ad un workshop conclusivo che si terrà a ottobre/novembre 2007.

RILEVAMENTO DEL PM₁₀: STRATEGIA DI CAMPIONAMENTO E VERIFICA DI QUALITÀ DELLE MISURE GRAVIMETRICHE.

G. Bini, M. Chini, F. Dini, D. Grechi, S. Veronesi

ARPAT

CAMPIONAMENTO

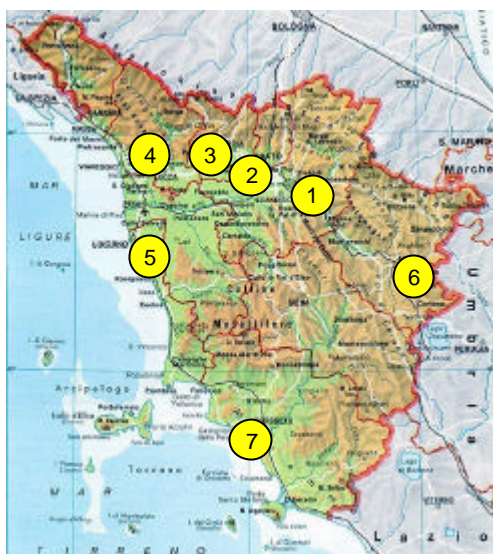
Il rilevamento del PM₁₀ è stato condotto in n° 7 stazioni, individuate seguendo i seguenti criteri di selezione:

- presenza di stazioni di monitoraggio di reti pubbliche
- diversificazione dei siti secondo:
 - distribuzione geografica
 - rappresentatività di zone
 - dati pregressi

Area risanamento (classificazione regionale)	tipo	ubicazione
FI-PO-PT	Urbano fondo	1 - FI Bassi
	Urbano traffico	2 - PO Strozzi
	Rurale fondo	3 - PT Montale
PIANA LUCCHESE	Urbano fondo	4 - LU Capannori
LI-PI-Cuoio	Suburbano fondo	5 - LI Maurogordato
comunale	Urbano traffico	6 - AR Fiorentina
	Urbano fondo	7 - GR Urss

- distribuzione omogenea per altri parametri

Per il campionamento di PM₁₀ da sottoporre a determinazioni analitiche nell'ambito del progetto PATOS si sono impiegati sistemi automatici HYDRA (FAI Instruments) che hanno ruotato tra i vari siti.



Le strategie di campionamento sono state:

- copertura di un anno solare nel periodo 8 settembre 2005 – 4 ottobre 2006
- 15 giorni/mese per PM₁₀

Questi campionatori bicanale di particolato hanno le caratteristiche sotto riportate:

- certificazione di equivalenza
- presenza di due linee di campionamento indipendenti
- grande flessibilità (PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁, membrane 47 mm teflon, quarzo, altro)
- presenza di cabinet climatizzato
- refrigerazione dei campioni a 4°C
- monitoraggio e memorizzazione “on line” di tutti i parametri di campionamento
- segnalazioni diagnostiche di anomalia
- gestione strumentale remota via Modem/GSM

Per poter effettuare tutte le determinazioni previste, sono stati utilizzati anche altri strumenti (contaparticelle, campionatore/rilevatore di radioattività naturale, campionatore multistadio per il frazionamento del PM in 8 stadi tra 0,4 e 10 µm)

Determinazioni effettuate:

- PM₁₀ (in parallelo su filtri di teflon e quarzo)

- PM_{2.5} (in parallelo su filtri di teflon e quarzo)
- SEM (microscopia elettronica in scansione) (su filtri di policarbonato)
- Isotopi Carbonio e Zolfo (su filtri di quarzo)
- Frazionamento del particolato in classi 8 classi dimensionali da 0,3 a 10 µm (su filtri di policarbonato)

L'attività svolta, espressa come numero di campioni raccolti, è riassunta nella tabella sotto riportata

	FI	PO	PT	LU	LI	AR	GR	Totale
PM ₁₀	181	140	87	201	166	163	181	1119
PM _{2.5}	167							167
Distribuzione dimensionale		1	1	1	1		1	5
SEM	14	8		12	8	16	14	72
ISOTOPI C e S	14	7		12	18	14	6	71

RING TEST

La metodologia di campionamento ed analisi del PM₁₀ utilizzata nel progetto PATos è quella ufficiale, riportata nel DM 60/2002 che recita: “il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM₁₀ ... si basa sulla raccolta su un filtro del PM₁₀ e sulla determinazione della sua massa per via gravimetrica (pesata)”



Queste determinazioni di massa (pesate) sono state effettuate presso più laboratori: era quindi essenziale poter avere una stima:

- dell'omogeneità delle pesate effettuate con bilance diverse in laboratori diversi

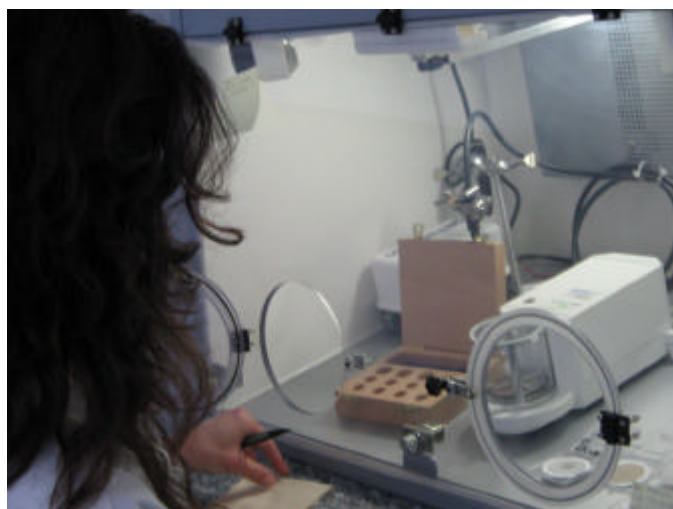
- dell'influenza del trasporto dei filtri dal luogo di raccolta a quello di pesata ed analisi

A questo scopo è stato realizzato un Ring-Test interlaboratorio, coordinato dal Centro Regionale di Riferimento dell'ARPAT (CRRQA), in cui due serie di 10 filtri, in teflon ed in quarzo, sono state pesate nei laboratori coinvolti nel progetto e nel laboratorio del CRRQA.



Per valutare l'affidabilità e la correttezza del processo di misura, i filtri sono stati pesati due volte: prima del campionamento e dopo il campionamento. In questo modo si può valutare l'incertezza interlaboratorio sulla determinazione finale, per differenza, della quantità di polvere presente nei filtri.

L'architettura del test, che prevede il trasporto dei filtri tra i vari laboratori della Toscana, considera, quindi, una condizione certamente peggiore delle condizioni usuali di pesata/trasporto e quindi la stima trovata è sicuramente un limite superiore dell'incertezza di misura.

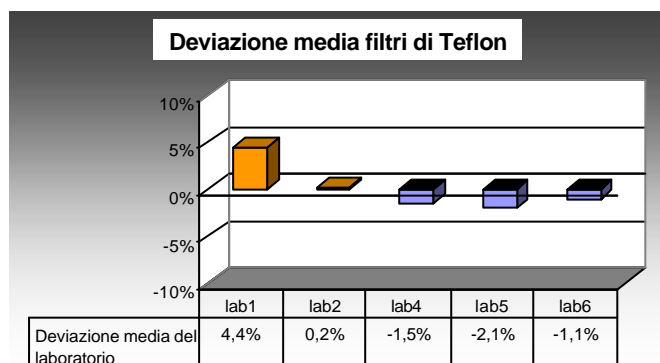
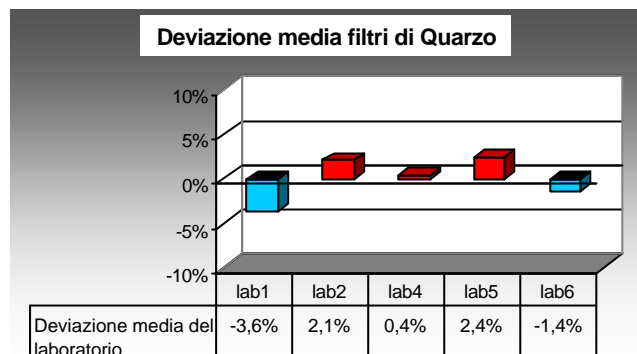


Inoltre, per valutare eventuali anomalie sulla condizioni dei filtri durante gli spostamenti, il laboratorio che ha effettuato la prima pesata dei filtri ha effettuato anche una pesata di controllo alla conclusione della serie.

I risultati di questo test di confronto interlaboratorio hanno consentito di verificare che:

- è limitato l'errore complessivo associato alle pesate ed al trasporto ripetuto dei campioni

- il trasporto e la manipolazione dei filtri, se condotti in modo tecnicamente corretto, non influenza apprezzabilmente le pesate



CONFRONTO DATI TRA PATOS E ANALIZZATORI AUTOMATICI

Considerato che nel progetto PATOS

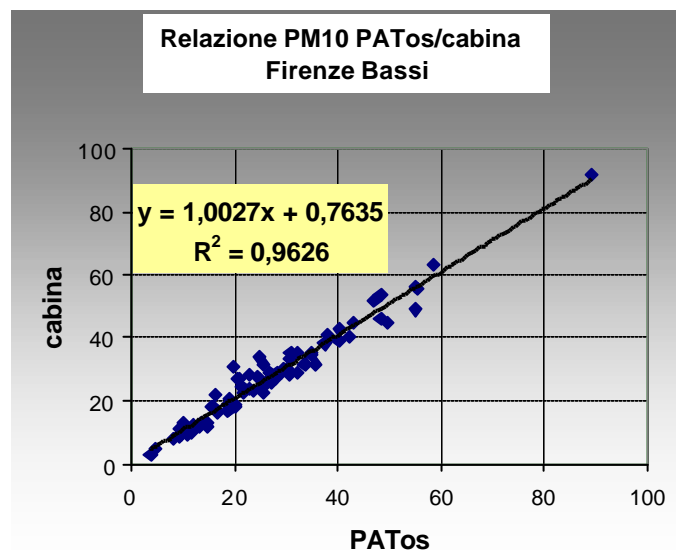
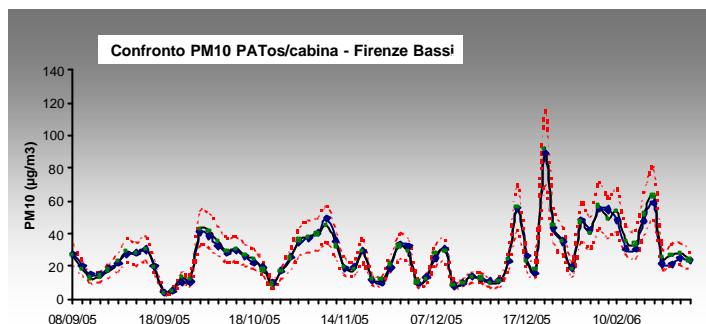
1. è stato impiegato il metodo di riferimento ufficiale del PM10 (DM 60/2002, allegato XI paragrafo 1)
2. la strategia di campionamento ha previsto la copertura temporale di 1 anno solare, con campionamenti di PM10 15 giorni/mese
3. le tipologie di sito scelte per i campionamenti di PATOS hanno previsto:
 - la presenza di stazioni di monitoraggio di reti pubbliche
 - una distribuzione geografica diversificata ed una varia rappresentatività di zone

si è ritenuto interessante verificare se e quanto i dati delle concentrazioni di PM10 rilevate in PATOS con il metodo di riferimento ufficiale fossero congruenti con i dati forniti dagli analizzatori automatici installati nelle

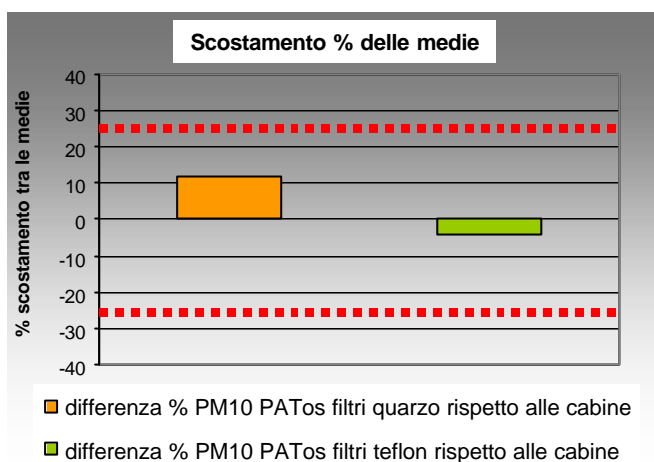
stazioni della qualità dell'aria, in particolare per poter valutare se l'incertezza nella misura del PM10 effettuata con gli analizzatori automatici è compresa entro il 25% dal dato del sistema di riferimento, in accordo con il DM 60/2002 allegato X.

I primi risultati ottenuti dalla elaborazione dei dati hanno fornito le indicazioni seguenti:

1. limitata incertezza associata alle serie di dati: ottime correlazioni, soprattutto nel confronto tra i dati delle masse dei filtri in teflon di PATOS con le cabine.



2. Anche l'incertezza associata alle medie dei dati delle cabine rientra ampiamente entro il 25% dai dati del sistema di riferimento, in accordo con il DM 60/2002 allegato X.



3. Il monitoraggio in continuo del PM10, effettuato con le stazioni fisse della rete di rilevamento regionale della qualità dell'aria, fornisce quindi dati affidabili che rientrano ampiamente nell'intervallo di incertezza ammesso per questo tipo di monitoraggio. Un ulteriore incremento dell'affidabilità dei dati verrà dalla prossima sostituzione dei sistemi di campionamento attualmente installati con le teste di prelievo ed i separatori ad impatto descritti nella norma CEN 12341, come previsto nel PRAA e finanziato dalla Regione Toscana.

LA COMPOSIZIONE E L'ORIGINE DEL PM10 IN TOSCANA. - LA COMPONENTE INORGANICA

R. Udisti, S. Becagli, R. Traversi, F. Rugi, E. Castellano

Università degli studi di Firenze - Dipartimento di Chimica

Attività di campionamento

L'attività scientifica relativa al campionamento di particolato atmosferico e alle analisi chimiche e fisiche condotte sui filtri raccolti e' iniziata nel mese di Settembre 2005 e si e' protratta per un intero anno, allo scopo di evidenziare trend stagionali nella composizione chimica del PM10 nelle diverse tipologie delle stazioni di prelievo (vedere relazione ARPAT).

I campionamenti si sono regolarmente succeduti secondo cicli di prelievo di 14 giorni. Per ogni ciclo, 3 stazioni sono state campionate contemporaneamente. Alla fine del ciclo, i campionatori venivano spostati nelle altre tre stazioni e il campionamento riprendeva per altri 14 giorni. In ogni stazione primaria, quindi, il PM10 e' stato effettivamente campionato per la meta' di un anno, ma la valutazione dei trend annuali puo' essere considerata significativa poiche' i cicli di campionamento (14 giorni di prelievo e 14 giorni di sosta) si sono regolarmente succeduti per tutto l'arco temporale. Nella stazione di Firenze-Bassi sono state condotte piu' ridotte campagne di campionamento della frazione PM2.5, alternate a periodi di campionamento di PM10 nel sito di Montale (PT), dove il campionatore e' stato trasferito per brevi periodi.

Sistemi di campionamento

Sono stati utilizzati 4 sistemi di prelievo del particolato atmosferico operanti secondo le norme europee EN 12341. Tali campionatori permettono il prelievo di particolato atmosferico utilizzando contemporaneamente due filtri: un filtro in Teflon per le analisi di componenti inorganici (Prof. Udisti e Lucarelli) e uno in quarzo per l'analisi di selezionati composti organici e per la determinazione del carbonio totale (Prof. Lepri)

Tutti i campionamenti hanno avuto una durata di 24 ore (salvo problemi tecnici delle centraline o interruzioni di corrente) dalle ore 00:01 del giorno di prelievo alle 00:01 del giorno successivo (ora solare).

Al termine del campionamento, i filtri sono stati congelati e mantenuti a -20°C , completamente sigillati, fino al momento dell'analisi.

Stazioni di prelievo (per dettagli, vedere relazione ARPAT)

Qui di seguito, sono elencate le stazioni di prelievo, la loro sigla, la tipologia del sito e il taglio dimensionale campionato:

- Arezzo, via Fiorentina – **ARF** - urbana traffico, PM10;
- Firenze-1, via Bassi – **FIB10** - urbana fondo, PM10;
- Prato, piazza Strozzi – **POS** - urbana traffico, PM10;
- Lucca, Capannori – **CAP** - urbana fondo, PM10;
- Livorno, villa Mauro Gordato – **LMG** - suburbana fondo, PM10;
- Grosseto, via Unione Sovietica – **GRU** - urbana fondo, PM10;
- Montale, Pistoia – **MOP** - rurale fondo, PM10;
- Firenze-2, via Bassi, **FIB2.5**, urbana fondo, PM2.5

Determinazione gravimetrica del PM10 (per dettagli, vedere relazione ARPAT)

I filtri utilizzati per la raccolta del particolato atmosferico sono stati pesati prima (bianchi) e dopo (esposti) il campionamento dopo condizionamento per 48 ore alla temperatura di $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$, ed una umidità relativa di $50 \pm 5\%$, con una bilancia analitica a 6 cifre decimali (sensibilità $1\text{ }\mu\text{g}$); gli effetti elettrostatici sono stati eliminati utilizzando un sistema ionizzante elettronico.

Trattamento dei filtri

Per la determinazione dei componenti inorganici sono stati utilizzati i filtri in Teflon, che presentano livelli di contaminazione molto bassi per i composti e gli elementi esaminati. Dopo la pesata, i filtri sono stati tagliati in tre parti. Su una meta' del filtro e' stata condotta l'analisi elementale con la tecnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission), utilizzando l'acceleratore di particelle dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN), presso il Dipartimento di Fisica (Prof. Lucarelli). Dato che tale tecnica non e' distruttiva, la parte dei filtri analizzata con tale metodologia e' stata conservata per possibili ulteriori indagini. Sui due rimanenti quarti di ogni filtro sono state effettuate analisi del contenuto ionico solubile (per cromatografia ionica) e della frazione solubilizzabile con attacco acido ($\text{pH} = 1.5$) di

selezionati metalli (per spettroscopia di massa ad alta risoluzione con atomizzazione al plasma accoppiato induttivamente - HR-ICP-MS), presso il Dipartimento di Chimica (Prof. Udisti).

Analisi chimica del contenuto ionico

E' stata effettuata la determinazione dei seguenti ioni:

- Cationi inorganici – Sodio, ammonio, potassio, magnesio, calcio;
- Anioni inorganici – Fluoruri, cloruri, nitrati, solfati;
- Anioni organici – Acetati, Glicolati, Propionati, Formiati, MSA (acido metansolfonico), Ossalati.

Determinazione della frazione “disponibile” di selezionati metalli

Su ogni campione sono stati analizzati 13 metalli: Alluminio (Al), Ferro (Fe), Manganese (Mn), Zinco (Zn), Rame (Cu), Cromo (Cr), Nichel (Ni), Vanadio (V), Piombo (Pb), Cadmio (Cd), Molibdeno (Mo), Arsenico (As) e Mercurio (Hg).

La frazione dei metalli solubilizzabile in ambiente acido a pH = 1.5 puo' essere considerata rappresentativa delle specie piu' facilmente “veicolabili” negli ecosistemi. La frazione “disponibile”, misurata rispetto alla concentrazione totale del metallo determinata con la tecnica PIXE (INFN), permette di evidenziare la dominanza del contributo antropico (elevate frazioni “disponibili”) o di quello naturale (prevalenza di ossidi e silicati insolubili nelle condizioni di estrazione) sul budget globale dei metalli analizzati.

Cenni ad alcuni risultati conseguiti

I composti ionici e i metalli determinati sui filtri di aerosol possono essere considerati come marker delle emissioni primarie (dirette) o secondarie (sostanze che vengono trasformate in atmosfera dopo l'emissione di loro precursori) di particolato atmosferico da fonti naturali o antropiche e dei processi di trasporto dalle aree di origine a quelle di deposizione.

A titolo di esempio, possono essere qui sotto indicate alcune sorgenti di PM10:

- **Crostate** – Calcio, Alluminio; altri metalli come Manganese, Titanio, Ferro (per questo metallo sono notevoli anche le fonti antropiche) – Indicazioni: trasporto di polveri (anche eventi Sahariani), effetto del risollevarimento sul manto stradale;
- **Spray marino** – Sodio, Cloruri, Magnesio. Indicazioni: processi di trasporto dalle aree marine.

- **Processi di combustione di biomassa** – Potassio, Glicolati, Formiati, Acetati. Indicazioni: Attivita' antropica (riscaldamento a legna, attivita' agricole), incendi boschivi.
- **Processi di combustione e industriali** – Metalli antropici. Indicazioni: attivita' antropica.
- **Aerosol secondario** – Solfati, Nitrati, Ammonio. Indicazioni: Attivita' antropica.
- **Attivita' biogenica marina** – Acido Metansolfonico (parzialmente: Solfati, Ammonio). Indicazioni: processi di trasporto dalle aree marine.

Il contributo della composizione ionica, principalmente dovuta all'aerosol secondario (solfati, nitrati, ammonio), puo' essere stimato intorno al 25-35% per le stazioni interne e intorno al 35-45% per le stazioni costiere. Per tutte le stazioni, si evidenzia un simile valore della media annua, intorno a 10 ug/m³. Questo significa che il contributo dei componenti ionici, da solo, costituisce attualmente circa la meta' del valore limite medio annuo del PM10 previsto dalle attuali norme comunitarie per la protezione della salute: 20 ug/m³ (da raggiungere nel 2010).

Relazioni lineari tra il PM10 e il contributo ionico mostrano che un aumento del PM10 e' sempre accompagnato da un aumento proporzionale del peso degli ioni, evidenziando che tale frazione gioca un ruolo determinante nella composizione del PM10 in ogni situazione emissiva.

Mentre l'andamento generale del carico ionico totale non mostra un andamento stagionale particolarmente marcato, i diversi componenti si comportano in modo estremamente variegato e devono essere discussi separatamente.

Componente crostate (per dettagli, vedere relazione Prof. Lucarelli). Mostra una grande variabilita' spaziale (differenza tra le stazioni). Contenuti mediamente piu' elevati sono osservabili nelle stazioni urbane di Prato e Capannori. I valori piu' bassi sono misurati nella stazione periferica-fondo di Livorno. La variabilita' stagionale e', invece, limitata. I valori piu' elevati sono misurati in inverno, ma valori di picco particolarmente elevati sono correlabili al trasporto e alla deposizione di polveri Sahariane.

Componente dello spray marino (per dettagli, vedere relazione Prof. Lucarelli). Mostra un'ampia variabilita' spaziale e temporale. I valori medi annui piu' elevati sono misurati, come ovvio, nelle stazioni costiere di Livorno e Grosseto, ma concentrazioni atmosferiche relativamente elevate sono misurate anche a Prato e Montale. Il loro contributo assoluto al PM10 e', comunque, piuttosto modesto: generalmente inferiore a 2 ug/m³. In inverno, si osservano valori medi (fino a 2.5 ug/m³) notevolmente piu' elevati che in estate, probabilmente a causa della maggiore frequenza di burrasche e temporali con venti provenienti dai quadranti Tirrenici.

Componente secondaria inorganica. E' prevalentemente costituita da solfati, nitrati e ammonio. Non mostra un'ampia variabilita' spaziale (valori medi annui nelle varie stazioni compresi tra 5 e 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), dimostrando che l'aerosol secondario, distribuito sulla frazione piu' fine del particolato, costituisce una componente di fondo su scala almeno regionale. Anche la variabilita' temporale appare essere limitata, anche se i valori mediamente piu' elevati sono misurati in inverno, nelle stazioni con contributi antropici piu' elevati (Montale, Prato, Capannori), dove si raggiungono medie stagionali superiori a 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La relativamente bassa variabilita' stagionale e' dovuta, pero', a tre fattori che si compensano a vicenda: un'effettiva scarsa variabilita' dell'ammonio, una netta stagionalita' per i nitrati (massimi in inverno) ed una significativa stagionalita' opposta (massimi estivi) per i solfati. Questi ultimi, mostrano valori medi estivi fino a 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nella stazione di Grosseto. Questo comportamento stagionale e' spiegabile con il fatto che le principali fonti di solfati sono le emissioni di ossidi di zolfo da parte di fonti generalmente fisse (impianti industriali, raffinerie, produzione di energia termoelettrica), dislocate preferenzialmente nelle aree costiere. Inoltre, la maggiore temperatura e irraggiamento estivi aumentano la resa di conversione da ossidi di zolfo a solfati. Non e' da trascurare un contributo biogenico al budget estivo dei solfati in aree costiere. I nitrati, al contrario, originati prevalentemente da fonti altamente distribuite (emissioni da traffico veicolare, impianti di riscaldamento, impianti termici industriali), mostrano un notevole aumento delle concentrazioni atmosferiche in autunno-inverno (anche oltre 5 volte i livelli estivi). Questo comportamento e' attribuibile sia all'accensione degli impianti di riscaldamento domestici ed industriali (i livelli di concentrazione atmosferica diminuiscono velocemente a partire da meta' Aprile), sia all'effetto di concentrazione esercitato dalla minore circolazione atmosferica locale in inverno (formazione di strati di inversione termica al suolo). L'effetto di tali processi sull'aumento della concentrazione atmosferica dei nitrati in inverno e' stimato essere dell'ordine di 4-5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Misure sporadiche con un impattore sequenziale, capace di suddividere il particolato in 8 classi dimensionali, mostrano il diverso comportamento (almeno estivo) dei nitrati (prevalentemente distribuiti su particelle di 23 μm) e dei solfati e ammonio (prevalentemente distribuiti nelle piu' fini frazioni sub-micrometriche).

Combustione di biomassa. L'analisi chimica effettuata sui filtri ha permesso di evidenziare marker dei processi di combustione di biomasse (riscaldamento a legna, pratiche agricole, incendi boschivi, termovalorizzatori). In particolare, il potassio, i formati e gli acetati si presentano molto promettenti per la rivelazione e quantificazione di tali fonti emissive. Un nuovo marker dei processi di combustione di biomassa, sperabilmente piu' selettivo, e' stato per la prima volta evidenziato nell'ambito del progetto PATOS. Si tratta dello ione glicolato, che deriva dai processi di demolizione

termica della cellulosa. Tutti questi indicatori presentano massimi nel periodo autunno-inverno in tutte le stazioni, con particolare riferimento a Montale (presenza di un termovalorizzatore), Capannori, Prato e Arezzo.

Metalli I metalli di prevalente origine antropica (per quelli di prevalente origine crostale si veda la relazione del prof. Lucarelli) mostrano concentrazioni atmosferiche molto minori (circa 100 volte inferiori) delle specie ioniche. Tuttavia, a causa della loro tossicita', queste specie minori devono essere costantemente monitorate e controllate. La presenza percentuale dei differenti metalli nel particolato atmosferico dipende dalla tipologia della stazione. In stazioni caratterizzate da elevato traffico (es. Prato), il Piombo si presenta come il metallo in tracce di gran lunga maggioritario. Una maggiore varieta' di metalli e' presente a Montale, probabilmente causata dalle emissioni meno specifiche del termovalorizzatore. Concentrazioni atmosferiche relativamente elevate di particolari metalli sono evidenziabili in stazioni caratterizzate da attivita' industriali specifiche. Ad esempio, ad Arezzo si misurano livelli relativamente alti di Cadmio (probabilmente correlabili all'industria orafa) e a Livorno i metalli in tracce dominanti sono Ni e V, emessi dai processi industriali petrolchimici.

E' da notare che la frazione piu' disponibile per l'ambiente dei metalli dipende fortemente dalla loro origine. I metalli di prevalente origine crostale mostrano una frazione solubile a pH 1.5 del 10-30%, rispetto al contenuto totale. Al contrario, i metalli di prevalente origine antropica (come V e Ni, ad esempio), mostrano frazioni solubili anche maggiori dell'80%.

Le concentrazioni dei metalli tossici analizzati (Piombo, Nichel, Vanadio, Arsenico, Mercurio), sono risultate essere al di sotto dei livelli limite medi annuali permessi dalle norme vigenti o al di sotto dei livelli guida per la valutazione della qualita' dell'aria.

Processi di concentrazione o rimozione del particolato atmosferico.

Nonostante questo argomento sia piu' adeguatamente trattato nella relazione del LAMMA, si possono qui fare alcune fondamentali considerazioni.

La pioggia e il vento (soprattutto dai quadranti settentrionali) esercitano una decisiva azione di rimozione (per dilavamento o spostamento delle masse d'aria) del particolato atmosferico. Particolari eventi di trasporto, pero', possono comportare un aumento delle concentrazioni di PM10. Questi aumenti si verificano prevalentemente per masse d'aria provenienti dai quadranti marini (maggior contributo dello spray marino) o provenienti dalle regioni desertiche del Nord Africa (trasporto di polveri Sahariane). Tali eventi sono piu' dettagliatamente descritti nelle relazioni del Prof. Lucarelli e del LAMMA.

Inoltre, l'effetto del dilavamento della pioggia non è uguale per i diversi componenti dell'aerosol atmosferico. Il particolato naturale primario (distribuito su particelle più grandi) viene dilavato con una maggiore efficienza rispetto ai componenti del particolato secondario e antropico primario, prevalentemente distribuiti nelle frazioni più fini (sub-micrometriche).

Un notevole effetto sulla concentrazione di inquinanti atmosferici (e, quindi, anche del PM10) nella fascia più vicina al suolo è esercitato dalle variazioni della circolazione atmosferica. L'altezza dello strato di rimescolamento (variabile da pochi metri a diverse centinaia di metri) determina la capacità di dispersione delle emissioni di gas e particolato, controllando le loro concentrazioni atmosferiche vicino al suolo. Nei freddi mesi invernali, in condizioni di alta pressione, si possono instaurare situazioni capaci di favorire la formazione di strati di inversione termica, che "intrappolano" gli inquinanti atmosferici emessi localmente in uno strato atmosferico di piccolo spessore, aumentando in maniera significativa le loro concentrazioni atmosferiche. La maggior parte degli alti livelli di PM10 (superamenti della soglia di 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) misurati in inverno possono essere attribuiti alla formazione di strati di inversione termica o, comunque, a situazioni di debole circolazione atmosferica verticale. Per la piana di Firenze-Pistoia, questo è stato dimostrato da misure della concentrazione atmosferica di radon (emesso dal terreno con flusso ritenuto costante per processi naturali) nella stazione di Sesto Fiorentino, nell'ambito del progetto PASF (Particolato Atmosferico a Sesto Fiorentino). Nei giorni caratterizzati da scarsa circolazione atmosferica verticale (basse temperature, alta pressione), evidenziati da concentrazioni elevate di radon vicino al suolo, si sono osservati sempre picchi di concentrazione del PM10 nelle stazioni urbane, mentre le stazioni poste al di fuori o sopra lo strato di inversione termica (es. Monte Morello, 700 m s.l.m.) non mostravano variazioni significative della concentrazione del particolato atmosferico. Le misure effettuate nell'ambito del progetto PASF (accordo di collaborazione tra l'Assessorato all'Ambiente del Comune di Sesto F.no e il Dipartimento di Chimica), sono state messe a disposizione del progetto PATOS, per una più corretta interpretazione dei processi atmosferici che controllano gli andamenti del PM10 su scala regionale.

LA COMPOSIZIONE E L'ORIGINE DEL PM10 IN TOSCANA. - LA COMPONENTE CARBONIOSA

L. Lepri, A. Cincinelli, T. Martellini, M. Giannoni, F. Barzagli, D. Vannucchi

Università degli studi di Firenze - Dipartimento di Chimica

La componente carboniosa del PM10 in Toscana rappresenta la frazione ponderalmente più rilevante fra le molteplici componenti del particolato e, in alcuni casi, supera il 50%. A differenza del solfato e del nitrato di ammonio, le altre due componenti principali del PM10, la componente carboniosa non è un composto singolo ma una miscela complessa di centinaia e, probabilmente, migliaia di specie chimiche.

A livello di macrocomponenti è costituita da carbonio organico (CO), carbonio elementare (CE) e carbonio inorganico (carbonati). L'ultima frazione è generalmente molto meno importante rispetto alle altre. Le differenze osservate nella determinazione del carbonio sul campione tal quale e dopo blanda acidificazione per allontanare i carbonati non sono significative in quanto rientrano nella variazione standard relativa del metodo.

Pertanto, possiamo definire il Carbonio totale (C_{totale}) come somma fra il CO ed il CE; il primo, a sua volta, può essere suddiviso in CO primario e secondario mentre il CE viene considerato solo primario.

Le fonti del carbonio possono essere sia di natura biogenica che antropica; queste ultime sono rappresentate dalla combustione di combustibili fossili e non, con le uniche eccezioni del consumo di pneumatici e dell'abrasione del manto stradale.

Il contributo delle fonti antropiche e biogeniche non è costante lungo l'arco dell'anno: nel periodo Novembre-Marzo, per esempio, vengono accesi gli impianti di riscaldamento e questa fonte di carbonio si aggiunge alle altre fonti antropiche. Il contributo biogenico varia con le stagioni ed è rilevante in concomitanza all'attività delle piante ma dipende anche dal tipo di stazione (urbana traffico, urbana fondo, rurale, ecc.). In generale, il contributo delle fonti biogeniche è minimo durante il periodo di accensione degli impianti di riscaldamento.

I campioni riferiti al periodo Settembre 2005-Marzo 2006 e, in particolare, quelli di Novembre 2005-Marzo 2006 rivestono un'importanza particolare in quanto sono caratterizzati da valori di concentrazione di PM10 significativamente più elevati che negli altri periodi dell'anno e presentano il maggior numero di superamenti giornalieri del limite di 50 µg/mc.

In conclusione il periodo di Novembre 2005-Marzo 2006 è caratterizzato da:

- Un aumento delle fonti antropiche al PM10 ed al carbonio totale (impianti termici)

- Una diminuzione delle fonti biogeniche al PM10 ed al carbonio totale

- Un minore rimescolamento degli strati più bassi dell'atmosfera (condizioni climatiche che tendono ad aumentare la concentrazione degli inquinanti)

- Una minore intensità della radiazione solare che, unita alle più basse temperature, rallenta fortemente i processi di trasformazione chimica che avvengono nell'atmosfera (il contributo secondario al PM10 ed al carbonio organico è minore rispetto al restante periodo dell'anno).

Le percentuali di Carbonio totale (C_{totale}) e di Carbonio totale* (C^*_{totale}) variano, nelle sei stazioni prese in esame, dal 30,8% di Livorno al 47,8% di Lucca (Capannori) per il primo e dal 44,8% di Prato al 60,6% di Lucca (Capannori) per il secondo.

In accordo con quanto riportato in altri studi, i rapporti CO/CE hanno valori medi di 3,5 – 3,6 per le stazioni di Arezzo e Prato, classificate come urbane traffico, 4,3 per quella di Firenze (urbana fondo) e molto più elevati (7,8) per la stazione periferica fondo di Livorno.

Un caso anomalo è rappresentato dalla stazione di Lucca (Capannori) che, in base ai risultati complessivi delle analisi, risulterebbe una urbana traffico ma presenta un valore medio del rapporto CO/CE molto elevato (8,5), riconducibile ad una stazione rurale. Tale valore è, probabilmente, da attribuire al contributo della combustione di legna e/o biomasse che presentano fattori di emissione CO/CE elevati. La percentuale di CO su C^*_{totale} risulta compresa tra il 77,8% di Arezzo e l'89,5% di Lucca (Capannori).

Sulla base dei dati acquisiti (anche se non ancora completi per quanto riguarda la stazione di Grosseto), la percentuale stimata di Carbonio organico secondario sul C^*_{totale} risulta compresa tra il 13,2% di Livorno ed il 36,6% di Arezzo. Rispetto al PM10 la percentuale di carbonio secondario varia dal 6,2% di Livorno al 20,3% di Arezzo.

Per risalire alle fonti del carbonio occorre analizzare sia la frazione solubile in acqua che quella estraibile con solventi organici (esano/ diclorometano).

Nella prima frazione sono generalmente presenti acidi organici a basso peso molecolare, alcuni dei quali sono considerati markers specifici di fonti di carbonio e sono stati determinati mediante cromatografia ionica dal Prof. Udisti.

La frazione di carbonio estraibile con solventi organici consente, invece, di determinare numerosi composti di origine antropica e/o biogenica, come gli idrocarburi alifatici lineari, o di esclusiva origine antropica, come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), dei quali fa parte il benzo(a)pirene, composto ritenuto cancerogeno ed oggetto di una normativa specifica della Comunità Europea. Le concentrazioni più elevate di questo composto sono state riscontrate nelle stazioni di Prato, Lucca (Capannori) ed Arezzo.

Sulla base dei risultati ottenuti dall'analisi dei campioni e di una prima elaborazione statistica sono state evidenziate alcune fonti di carbonio per le stazioni di Lucca (Capannori), Arezzo e Livorno

LA COMPOSIZIONE E L'ORIGINE DEL PM10 IN TOSCANA - LA COMPONENTE NATURALE

F. Lucarelli, S. Nava, M. Chiari, L. Paperetti

INFN ed Università degli Studi di Firenze - Dipartimento di Fisica

Componente naturale del particolato atmosferico

Una frazione importante del particolato atmosferico può essere prodotta da sorgenti naturali quali l'erosione del suolo, spray marino, emissioni vulcaniche, pollini, etc.

La componente naturale dell'aerosol è costituita principalmente da particelle di dimensioni superiori a 2 micrometri; è quindi presente nel PM10 (polveri con dimensioni inferiori ai 10 micrometri), ma molto meno abbondante nel PM2.5 (polveri con dimensioni inferiori ai 2.5 micrometri).

Le principali componenti dell'aerosol naturale sono la componente crostale, ovvero le polveri prodotte per erosione della crosta terrestre, e l'aerosol marino.

La componente crostale è principalmente costituita da ossidi di Al, Si, Ca e Fe (e, in misura minore, di Ti, Sr, Mg, ..), l'aerosol marino da cloruro di sodio (NaCl). La componente crostale può essere dovuta sia a polveri locali (il cui risollevarsi può essere dovuto anche ad attività antropiche quali il traffico), sia a polveri trasportate a lunga distanza da zone desertiche (come ad es. il Sahara), dove questa componente è chiaramente molto abbondante. Le polveri desertiche, a causa dei moti convettivi ascendenti delle masse d'aria, possono infatti raggiungere quote molto elevate ed essere poi trasportate a lunga distanza viaggiando nella libera atmosfera. Quando queste masse d'aria passano sopra la nostra regione parte di queste polveri possono raggiungere gli strati più bassi dell'atmosfera.

L'aerosol prodotto dagli spray marini è più abbondante nelle zone costiere, ma può essere anch'esso trasportato a lunga distanza e raggiungere quindi aree interne.

Gli episodi di trasporto di aerosol sahariano e marino possono essere identificati dall'incremento nella concentrazione di elementi caratteristici (Al, Si, Ca, Fe, Ti, .. e Na e Cl), da cambiamenti nei rapporti relativi fra questi elementi e dallo studio del trasporto delle masse d'aria (studio delle retrotraiettorie).

Dalle misure effettuate per il progetto PATOS, il contributo della componente crostale di origine locale al PM10 è risultato in media di alcuni $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a Livorno, 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a Grosseto e Firenze, 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ad Arezzo, 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a Prato e Capannori), con limitata variabilità temporale (concentrazioni giornaliere quasi sempre inferiori ai 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). In termini percentuali sulla massa totale del PM10 la componente crostale locale è risultata in media circa il 15-20%.

Per quanto riguarda gli eventi di trasporto di polveri sahariane, un grosso episodio di durata di diversi giorni si è verificato a fine Giugno 2006. Durante questi giorni la componente crostale ha raggiunto i 20-30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in tutti i siti, corrispondenti a circa il 50% della massa totale che è risultata in alcuni casi superiore a 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Lo studio delle retrotraiettorie delle masse d'aria ha identificato altri episodi di trasporto sahariano (ad esempio a inizio Settembre 2006), ma in questo caso il loro impatto è risultato in termini assoluti molto inferiore.

Per quanto riguarda l'aerosol marino, esso è caratterizzato da concentrazioni generalmente modeste (inferiori ai 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) che aumentano solamente in corrispondenza di brevi fenomeni di trasporto (della durata di uno o due giorni). Il contributo medio di questa sorgente è quindi modesto: dell'ordine del 3% della massa totale a Firenze, Prato, Capannori e Arezzo, 5% a Grosseto, 9% a Livorno. Durante questi episodi di trasporto si possono raggiungere anche concentrazioni di aerosol marino dell'ordine di 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e il contributo percentuale può arrivare anche al 50% (in particolare a Livorno), ma è importante notare che questo avviene quando la concentrazione di PM10 è bassa, perchè l'arrivo di masse d'aria dal mare produce una riduzione delle concentrazioni. Il contributo di questa sorgente non è quindi risultato particolarmente significativo.

Considerazioni generali sulla composizione del PM10

Riportiamo qui alcuni risultati generali sulla composizione media del particolato per il periodo Settembre 2005 –Marzo 2006 per il quale l'analisi dei dati è già completa.

In termini assoluti il contributo maggiore al PM10 è dato dai composti del C, che possono essere sia di natura primaria che secondaria (che, da prime stime, sembra costituire una frazione non trascurabile). Si va da un minimo di 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a Livorno a 33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a Capannori; come contributo percentuale al PM10 si va dal 45% a Prato al 61% a Capannori.

I secondari inorganici danno in media un contributo attorno ai 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (dai 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di Livorno ai 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di Prato), corrispondente a un contributo percentuale al PM10 variabile dal 15 al 25% (rispettivamente a Capannori e Livorno).

La componente crostale dà un contributo assoluto che va dai 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di Livorno ai 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di Capannori e Prato, corrispondente a un contributo percentuale alla massa del PM10 che va dal 14% a Livorno e Capannori al 20% a Grosseto. Infine, risulta trascurabile il contributo dell'aerosol marino.

Questo quadro rimane sostanzialmente inalterato quando si considerino le medie nei soli giorni in cui la massa del PM10 è elevata.

Quando avremo a disposizione l'intera serie dei dati riguardanti tutto il periodo di campionamento, applicando tecniche di analisi multivariata, come i modelli a regressione utilizzati dall'Agenzia per l'Ambiente Americana EPA (come la Positive Matrix Factorization), sarà possibile individuare le principali sorgenti del particolato (caratterizzate da specifiche composizioni chimiche) e valutarne il contributo alla massa del PM nei siti di campionamento.

DIMENSIONI E MORFOLOGIA DEL PM₁₀ IN TOSCANA

C. Grassi², D. Faleri¹, I. Ciucci², M. Mazzini², L. Tognotti¹

(¹). Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali,
Facoltà di Ingegneria, Università di Pisa

(²). Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Nucleare e della Produzione, Facoltà di
Ingegneria, Università di Pisa.

INTRODUZIONE

Le determinazioni chimico-fisica, dimensionale e morfologica della complessa miscela di composti organici ed inorganici presenti nelle PM₁₀ sono uno dei principali aspetti per la loro caratterizzazione e per l'individuazione delle sorgenti di emissione che contribuiscono alle concentrazioni misurate in aria ambiente. Infatti le PM₁₀, in relazione alle sorgenti emissive hanno differente forma, dimensioni e composizione chimica [Putaud et al. 1999, Grassi et al. 2004, 2006]. Questi parametri sono quindi determinanti per individuare le possibili sorgenti emissive [Esbert et al. 2001] e valutare gli ormai noti effetti sulla salute [Wyzga, 2002] e sull'ambiente. In particolare le dimensioni ma soprattutto la forma delle particelle è il parametro determinante per la valutazione del rischio per la salute. Infatti, come dimostrato in letteratura [Crofton et al., 1989, Lanone, 2006], esiste una correlazione con l'azione patogena, non tanto con la composizione chimica delle fibre o particelle respirate, ma ancora di più con la forma di queste.

L'approccio alla comprensione della fenomenologia della presenza del particolato in aria ambiente non è pertanto paragonabile all'ambito della descrizione dell'emissione da sorgente primaria e della verifica della concentrazione in aria. Infatti i fenomeni che interessano il trasporto, la dispersione e la formazione-trasformazione delle particelle in aria sono descrivibili soltanto prendendo in considerazione i complessi processi di microfisica (nucleazione, coagulazione, condensazione, accrescimento e coalescenza etc.) [Raes et al. 2000], relativi all'interazione tra le emissioni di particelle da sorgenti primarie sia antropogeniche [Ebert et al. 2000, Xie et al. 2005] che naturali [Moreno et al. 2004, Wittmaack et al. 2005], le emissioni di precursori gassosi e l'atmosfera. In aggiunta a questo giocano un ruolo determinante le reazioni chimiche che sia in fase omogenea che eterogenea legano le citate emissioni con la chimica dell'atmosfera attraverso innumerevoli meccanismi e cammini di reazione [Pun e Seigneur 1999].

L'individuazione delle sorgenti che contribuiscono alle concentrazioni in aria ambiente del PM₁₀ è tutt'oggi oggetto di ricerca e di azioni da parte degli enti internazionali, nazionali e di ricerca. Infatti la forte non linearità del fenomeno con le variabili in gioco

(emissioni, meteorologia e interazione con l'atmosfera) determinano l'indispensabile necessità di un approccio di sistema alla problematica che deve unire una dettagliata caratterizzazione degli scenari emissivi, lo studio della meteorologia e del clima e l'acquisizione di dati misurati di concentrazione e di caratterizzazione chimica e fisica del particolato.

In tale ambito un importante contributo può essere fornito dalla classificazione delle particelle tramite le loro caratteristiche dimensionali, chimiche e morfologiche sia per le PM campionate in aria ambiente [Xu et al. 2001, De Miranda et al. 2002] che per quelle alle emissioni [Thispe et al. 2002].

Nell'ambito del Progetto Pa.TOS. sono state sviluppate e applicate metodiche analitiche per la caratterizzazione dimensionale e morfologica e chimico - fisica delle PM tramite l'analisi di campioni appositamente raccolti su filtro ed analizzati al microscopio a scansione elettronica S.E.M..

Per tali campioni è stato possibile ricostruire la distribuzione dimensionale delle polveri campionate, il valore della concentrazione in numero, area e volume ed una dettagliata valutazione della forma delle particelle depositate su filtro. I risultati così ottenuti sono utili sia per la comprensione della natura della particelle campionate nei diversi periodi dell'anno e siti di misura e per costruire una base di dati indispensabile per l'individuazione delle possibili.

MATERIALI E METODI

La procedura di analisi delle particelle su filtro è stata sviluppata partendo dalle più recenti conoscenze relative all'utilizzo della microscopia a scansione elettronica per lo studio del particolato [US-EPA Guideline 2002] ed allo studio dei parametri morfologici ed alla valutazione della composizione chimica elementare tramite tecniche di "single particles analysis", attraverso acquisizione dei dati di microanalisi derivanti dall'utilizzo di un sistema EDS (Energy Dispersive Microanalysis by INCA Energy system Oxford Instruments).

Il campionamento è stato effettuato tramite un sistema manuale a basso volume Low Volume Sampler (LVS), Tecora TCR, dotato di una testa di selezione della

frazione PM₁₀ tipo USEPA-cfr part.50 e funzionante con una portata del flusso di aria di aspirazione pari a 16.7 litri/minuto. Tale strumentazione è comparabile al metodo di riferimento (DM 60/2002, allegato X). Per raccogliere il particolato sono stati selezionati filtri in policarbonato tipo POLICARBONAT PC40 AOX di forma circolare e con diametro del filtro di Ø47 mm e diametro dei pori di Ø 0.4 µm. Questo tipo di filtro è particolarmente indicato per queste applicazioni in relazione alla sua composizione chimica ed alla natura della superficie di impatto, che all'analisi microscopica si presenta liscia con ottima risoluzione della superficie. Il tempo di campionamento è stato impostato in modo da raccogliere un sufficiente numero di particelle sul filtro in relazione alle successive analisi (SEM-EDS) e quindi per aspirare un volume di aria variabile tra i 2 e 4 m³. In definitiva il tempo di campionamento è di circa 2 - 4 hr, con aspirazione continua, oppure discontinua sull'arco delle 24 ore di un giorno.

Per l'analisi di laboratorio si è utilizzato un microscopio a scansione elettronica SEM JEOL modello 5600 LVS, che ha come sorgente di illuminazione del campione un catodo di tungsteno, rilevatori di elettroni secondari (SE) e retrodiffusi (BSE) e un moderno sistema per il vuoto. Con questa apparecchiatura si ottengono immagini digitali con risoluzione di 1280x960 pixel; lo strumento può raggiungere ingrandimenti maggiori di 250.000x con una risoluzione finale, per esempio, di particelle di dimensioni dell'ordine dei nanometri [nm]. Il SEM è dotato un rilevatore Energy Dispersive Microanalysis (EDS). L'elaborazione dell'immagine viene effettuata tramite, una metodologia sviluppata appositamente [Grassi et al. 2004, 2006], che attraverso lo studio della distribuzione dei toni di grigio delle immagini digitali, permette la separazione del filtro (background) dalle particelle. In questo modo si possono identificare le particelle depositate sul filtro e calcolarne le distribuzioni, le concentrazioni dimensionali, in superficie e volume insieme ai i parametri morfologici.

RISULTATI

I campionamenti delle PM₁₀ su filtro sono stati effettuati in periodi di una settimana per postazioni per trimestre nei siti identificati per il progetto PaTOS ed in particolare nelle stazioni di: AREZZO, Via Fiorentina classificata Urbana/Traffico; FIRENZE, Viale Bassi classificata Urbana/Fondo; GROSSETO, Via Unione Sovietica classificata Urbana/Fondo; LIVORNO, Villa Maurogordato classificata Periferica/Fondo; LUCCA, Capannori Via Piaggia classificata Urbana/Fondo; PRATO, Via Strozzi classificata Urbana/Traffico.

Per il sito di AREZZO, via Fiorentina, in entrambi i periodi di campionamento si sono registrati i più alti valori di concentrazione numerica delle particelle, in media 1300 #num/cm³ con un massimo di 1500 #num/cm³; la concentrazione volumetrica raggiunge

valori molto importanti in media 65 µm³/cm³ con un massimo di 90 µm³/cm³ rispetto alle altre stazioni; i campioni raccolti sono largamente influenzati anche dalla frazione fine PM_{2.5} che rappresenta circa il 50 % del volume totale determinato, inoltre la frazione ultrafine PM₁, da sola, è la preponderante: in media circa il 25% del PM₁₀. Dall'analisi morfologica si è riscontrata un'alta percentuale di particelle da traffico, dato supportato dalle analisi chimica sui campioni eseguite con l'EDS.

Per il sito di LUCCA Capannori, Via Piaggia, le concentrazioni in numero determinate per i campioni sono risultate relativamente basse in entrambi i campionamenti in media circa 600 #num/cm³ mentre la concentrazione in volume è elevata, in media 45 µm³/cm³ in ottobre e 60 µm³/cm³ in marzo, le concentrazioni in massa sono prevalentemente influenzate dalla fluttuazione della frazione grossolana PM_{2.5-10} che determina in media il 50% del totale in ottobre ed il 65% in marzo del volume totale delle particelle analizzate sui campioni. Dall'analisi morfologica si è riscontrata la presenza di molte particelle di grandi dimensioni, di origine diversa dal traffico.

Per il sito di LIVORNO, Villa Maurogordato si sono determinate concentrazioni in numero mediamente basse 800 #num/cm³ rispetto a quelle in volume che risultano relativamente più alte, in media 70 µm³/cm³. Dall'analisi morfologica si è riscontrata una variabilità molto alta nella composizione delle PM₁₀ ed è stato possibile individuare particelle di origini differenti come: Aerosol Marino, Traffico, Crostale ed altre con una netta predominanza della frazione grossolana PM_{2.5-10}, che in media corrisponde ad un 65% del totale in volume, nonostante che i campioni siano stati raccolti in un mese invernale.

Per il sito di PRATO, Via Strozzi sono state determinate concentrazioni fluttuanti sia in numero da 600 a 1000 #num/cm³ che in volume, variabili da 45-85 µm³/cm³. Dall'analisi morfologica si è verificato che la frazione grossolana PM_{2.5-10} è elevata e costituita quasi esclusivamente da cluster di varia natura come particelle da traffico, di origine terrigena/crostale, biogenico, etc.. In particolare le particelle da traffico sono presenti in gran numero e di aspetto "aged" (grossi cluster più compatti). Da notare che in questi campioni seppur ci sia predominanza di particelle di dimensioni da 2 a 5 micron la frazione ultrafine PM₁ è preponderante su quella PM_{1-2.5}.

Per il sito di GROSSETO, Via Unione Sovietica la concentrazione in volume è dominata dalla frazione fine PM_{2.5} in inverno circa il 50% in media e dalla grossolana PM_{2.5-10} in estate circa il 70% in media, inoltre è stato possibile riscontrare una variazione stagionale significativa nel numero delle particelle che risulta maggiore nel periodo invernale con massimi di 950 #num/cm³ rispetto a quello estivo quando il valore massimo è 700 #num/cm³. I valori di concentrazione in volume non variano molto tra estate in media 60

$\mu\text{m}^3/\text{cm}^3$ ed inverno $50 \mu\text{m}^3/\text{cm}^3$. Dall'analisi morfologica si è riscontrata la presenza significativa di particelle da traffico, particelle di sale marino e di origine crostale. L'influenza dell'aerosol del mare si denota come per Livorno ed è evidente una variabilità giornaliera delle strutture morfologiche delle PM campionate che individua in molteplici le sorgenti emissive che contribuiscono alle concentrazioni in aria ambiente.

Per il sito di FIRENZE, Via Ugo Bassi le analisi rivelano un'alta concentrazione in numero di particelle, valore massimi di $1100 \text{ num}/\text{cm}^3$ e una concentrazione volumetrica molto bassa che varia dai 14 ai $44 \mu\text{m}^3/\text{cm}^3$. In questo sito in media la frazione ultrafine PM_1 ha una percentualmente elevata, circa il 30% rispetto al totale a scapito della frazione intermedia $\text{PM}_{1-2.5}$ che contribuisce per circa il 10% sul totale del PM_{10} . Dall'analisi morfologica si è riscontrato che in alcuni periodi c'è una elevata presenza di particelle da traffico.

DISCUSSIONE

Riferendosi ai periodi di campionamento per i sei siti Pa.TOS., è stato possibile verificare una variabilità nella concentrazione in numero delle PM_{10} riferibile alla classificazione dei siti stessi, indipendentemente dal periodo di campionamento. Infatti nei siti di Traffico, AREZZO e PRATO si sono registrati i valori più alti della concentrazione in numero rispetto agli altri siti rispettivamente di Fondo Urbano, FIRENZE, GROSSETO e LUCCA ed ancora maggiore differenza con quello Periferico di LIVORNO. All'interno dei tre siti di Fondo Urbano si rileva una netta differenza tra CAPANNORI e gli altri due FIRENZE e GROSSETO; infatti, il primo è quello che si discosta maggiormente dagli altri registrando valori di concentrazione in numero paragonabili al sito periferico di LIVORNO.

Nei siti in cui si sono raccolti campioni in differenti stagioni è stato possibile verificare, la variabilità stagionale di questo parametro come dimostrano i dati di CAPANNORI e GROSSETO, nei quali passando dai mesi invernali a quelli estivi il numero di particelle diminuisce sensibilmente con una riduzione in media del 20%.

Il dato stimato di concentrazione in volume è, per la maggior parte dei siti ben correlato con la determinazione gravimetrica, questa correlazione aumenta all'aumentare della frazione granulometrica considerata. Questo è tanto più vero se si considerano quei siti in cui la composizione granulometrica delle PM è spostata verso la frazione grossolana $\text{PM}_{2.5-10}$, che sono LIVORNO, GROSSETO, FIRENZE e nel periodo estivo e CAPANNORI. Al contrario, la variabilità del rapporto concentrazione delle PM_1 o delle $\text{PM}_{2.5}$ ha una più alta variabilità legata a fenomeni locali, meteorologici e legati allo scenario emissivo.

In generale il rapporto tra $\text{PM}_{2.5}$ e PM_{10} per i campioni analizzati vale il 35% confermando le caratteristiche di

Fondo Urbano e Periferico/Rurale della media dei siti indagati. Valori puntuali hanno registrato valori di $\text{PM}_{2.5}$ pari al 50% delle PM_{10} in singoli episodi ad AREZZO, PRATO ed a GROSSETO nel periodo invernale. A conferma di questi dati in letteratura si trovano indicazioni di valori del rapporto $\text{PM}_{2.5}$ e PM_{10} di circa 0.5 in zone urbane, con punte massime che arrivano fino a 0.8 sul bordo dei strade trafficate [Mustafa Kocak et al. 2007]; mentre, per siti classificati come rurali/naturali, questo parametro può scendere a valori di 0.25, in funzione dalla composizione e dall'origine del particolato. Il rapporto $\text{PM}_1/\text{PM}_{10}$ è di poco inferiore al precedente, e varia tra 0.3 e 0.6 [Querol et al. 2006], in accordo con i risultati ottenuti.

L'analisi morfologica delle particelle ha permesso di aggiungere informazioni sulle caratteristiche delle PM_{10} , confermando i dati precedentemente commentati, come, ad esempio, per il sito di AREZZO, dove le particelle preponderanti sono quelle da traffico e si è registrata una bassa variabilità delle tipologie di particelle identificate sui filtri. Al contrario i siti di LIVORNO, GROSSETO e FIRENZE mostrano una elevata variabilità dei contributi delle tipologie di particelle rispetto a quelle raccolte sul filtro sia da giorno a giorno nello stesso sito che da stagione invernale ed estiva.

Tutti questi dati confrontati con i risultati delle determinazioni chimico-fisiche di laboratorio potranno aiutare nell'interpretazione del singolo episodio nonché realizzare una base conoscitiva per la determinazione delle sorgenti emissive delle polveri in generale.

Bibliografia

- [1] Crofton and Douglas's **Respiratory Diseases**, Blackwell Scientific Publications, 1989
- [2] De Miranda et al. (2002), **Characterization of aerosol particles in Sao Paulo Metropolitan Area**, *Atmospheric Environment* **36**, 345-352.
- [3] Ebert M., et al. (2000) **Chemical characterization of North Sea aerosol particles**, *Journal of Aerosol Science*, **31**, 5, 613-632
- [4] EPA (2002) **Guidelines for the Application of SEM/EDX Analytical Techniques to particulate Matter Samples**, EP-600/R-02-070, Sept. 2002.
- [5] Esbert R.M., et al. (2001) **Airborne particulate matter around the Cathedral of Burgos**, *Atmospheric Environment* **35** 441-452
- [6] Grassi C. Narducci P., Tognotti L. (2004), **"Characterization of Atmospheric Particulate Matter by Sem-Eds"**, 13th World Clean Air and Environmental Protection Congress, London, UK.
- [7] Grassi C., L. Tognotti, (2006) **"Morphological Characterization of PM_{10} for Source Apportionment"**, oral presentation, IAC 2006 10-15 September, St. Paul Minnesota USA.

- [8] Grassi C., P. Narducci, L. Tognotti, (2006) **“Particulate matter dimensional and morphological characterization by 3d image analysis”**. oral Presentation 15th IUAPPA conference Air Pollution and Environmental Health Paris 6-8 September 2006 Lille, France.
- [9] Koçak M., Nikos Mihalopoulos and Nilgün Kubilay (2007) Contributions of natural sources to high PM10 and PM2.5 events in the eastern Mediterranean Atmospheric Environment in press 30 January 2007.
- [10] Lanone Sophie, Tabet Lyes, Boczkowski Jorge, **Toxicological effects of multi-wall carbon nanotubes on human alveolar epithelial cells – Role of the formation of aggregates**, 15th IUAPPA conference on Air Pollution and Environmental Health Paris 6-8 September 2006 Lille, France.
- [11] Li Xu et al. (2001) **The Composition of individual aerosol particle in troposphere and stratosphere over Xianghe, China**. *Atmospheric Environment* **35**, 3145-3153.
- [12] Moreno T., et al. (2004) **Characterization of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK**. *Science of The Total Environment*, **334-335**, 337-346
- [13] Pun e Seigneur (1999), **“Understanding particulate matter formation: conceptual model and data needs”**, , *Atm. Env.*, **33**, 29, 1999, 4865-4875.
- [14] Putaud J.-P. et al., (2002), **“A European Aerosol Phenomenology – physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe”**, EUR 20411 EN.
- [15] Querol X., A. Alastuey, T. Moreno, M.M. Viana, S. Castillo, J. Pey, S. Rodríguez, B. Artiñano, P. Salvador, M. Sánchez, et al. Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM10 and PM2.5) across Spain 1999–2005. *Atmospheric Environment*, in press, 21 December 2006.
- [16] Raes et al. (2000), **“Formation and cycling of aerosols in the global troposphere”**, *Atm. Env.*, **34**, 25, 26 2000, 4215-4240.
- [17] S. Rodriguez et al. (2005) **“Nucleation and growth of new particles in the rural atmosphere of Northern Italy—relationship to air quality monitoring”**, , *Atmospheric Environment* **39** (2005) 6734–6746.
- [18] Thipse et al. (2002) **Morphology and composition of the flying ash particles produced in incineration of MSW**. *Fuel Processing Technology* **75** 173-184.
- [19] Wittmaack K., H. Wehenes, U. Heinzmann, R. Agerer, (2005) **An overview on bioaerosols viewed by scanning electron microscopy**. *Science of The Total Environment*, **346**, 1-3, 244-255
- [20] Xie R.K., et al. (2005) Chemical characterization of individual particle (PM10) from ambient air in Guiyang City, China. *Science of The Total Environment*, **343**, 1-3, 261-272.

L'INFLUENZA DELLE CONDIZIONI METEOROLOGICHE SULLE CONCENTRAZIONI DI PM₁₀

F. Calastrini, G. Gualtieri, C. Busillo

LaMMA - Laboratorio di Meteorologia e Modellistica Ambientale

Le condizioni meteorologiche, come è noto, influenzano fortemente i fenomeni di inquinamento atmosferico: le concentrazioni misurate possono essere molto diverse a seconda che si realizzino o meno condizioni favorevoli all'accumulo in aria delle sostanze emesse.

L'analisi climatologica del territorio rappresenta quindi un elemento di valutazione essenziale dello stato di qualità dell'aria di un sito. Oltre al vento, che caratterizza i fenomeni di trasporto nel piano orizzontale, ed alla pioggia, che può favorire la diminuzione delle sostanze in sospensione in atmosfera tramite dilavamento, sono importanti i fenomeni di convezione, cioè di rimescolamento delle masse d'aria lungo la direzione verticale. L'altezza dello strato di miscelamento è un parametro che permette di quantificare le dimensioni della porzione di atmosfera in cui sono importanti i moti convettivi e quindi di stimare la porzione di atmosfera influenzata dalla presenza di composti inquinanti.

Le variazioni dell'altezza di miscelamento sono caratterizzate da un andamento giornaliero, in relazione alla diversa capacità termica delle masse d'aria e del suolo: nelle ore notturne e nelle prime ore del mattino sussistono condizioni stabili, per poi passare, nelle ore centrali della giornata, ad un riscaldamento del terreno che genera uno strato rimescolato, mentre dopo il tramonto il terreno si raffredda più velocemente dell'aria, creando così le condizioni di inversione termica ed il ciclo ricomincia. Esiste anche un andamento stagionale: nei mesi freddi l'altezza di miscelamento resta in genere non troppo elevata anche nei valori massimi, mentre nei mesi caldi aumenta progressivamente.

Queste considerazioni di massima sono corrette per le aree rurali, mentre nelle aree urbane il gradiente termico verticale subisce delle variazioni rispetto a quanto rilevato nelle aree rurali limitrofe: questo fenomeno, detto "isola di calore", può in parte modificare le considerazioni fatte in relazione all'altezza di miscelamento. L'isola di calore, o meglio, il microclima urbano, può costituire un ambiente in cui il rimescolamento delle masse d'aria è inibito e quindi, in ultima analisi, la concentrazione degli inquinanti è più alta.

Nell'ambito del progetto PATOS, il LaMMA ha svolto una attività di supporto allo scopo di effettuare una caratterizzazione meteorologica a scala

regionale, durante l'intero periodo di campionamento, da settembre 2005 a ottobre 2006.

E' stato quindi effettuato con continuità, sull'intero territorio regionale, un monitoraggio delle condizioni meteorologiche finalizzato alla realizzazione di rapporti mensili, in cui vengono descritte le condizioni sinottiche, le precipitazioni, le temperature, il quadro anemologico; ogni rapporto mensile è costituito da tre parti, relative alla prima, alla seconda ed alla terza decade del mese.

Inoltre, sempre nell'ambito del progetto, è stato effettuato uno studio finalizzato ad individuare i parametri meteorologici che influenzano in modo significativo i processi di formazione accumulo o dispersione del PM₁₀.

Il lavoro ha richiesto l'analisi di una base-dati costituita dalle misure di PM₁₀ rilevate sull'intero territorio regionale dalla rete di monitoraggio gestita da ARPAT, e dalle misure delle principali variabili meteorologiche registrate da alcune stazioni a terra, nell'arco temporale compreso tra il 1° gennaio 2000 ed il 31 dicembre 2004.

I risultati, ottenuti applicando tecniche statistiche alle serie storiche delle concentrazioni di PM₁₀ registrate nelle 47 centraline presenti sul territorio regionale, evidenziano due comportamenti principali. Il primo tipo di comportamento è caratterizzato da un forte andamento stagionale, il secondo mostra un andamento pressoché costante: al primo tipo appartengono tutte le serie storiche misurate nelle stazioni dell'entroterra, al secondo tipo quelle relative a tre stazioni sulla costa. Un terzo gruppo di stazioni – ubicate comunque in prossimità della costa – mostrano un comportamento intermedio.

Il risultato più sorprendente consiste nella possibilità di individuare due gruppi principali, che caratterizzano la maggior parte delle serie storiche misurate sull'intero territorio regionale. Si può quindi ipotizzare una marcata influenza delle condizioni meteorologiche alla scala sinottica sui valori di concentrazione giornaliera di PM₁₀. Quantitativamente, i valori di concentrazione hanno una marcata dipendenza spaziale, da cui si può supporre che le condizioni sinottiche determinino a scala regionale le condizioni favorevoli o meno all'accumulo degli inquinanti, ma che, in ciascuna area, le concentrazioni possano essere più o meno alte a seconda delle caratteristiche delle sorgenti emissive locali.

Sono poi state evidenziate le relazioni che legano alcuni parametri meteorologici – velocità del vento, temperatura, pioggia cumulata – ed i valori di concentrazione di PM_{10} .

Dopo la selezione della base-dati meteorologica, sono state determinati i coefficienti di correlazione tra parametri meteo e misure di PM_{10} . Successivamente sono stati individuati alcuni valori-soglia, in particolare per la pioggia cumulata su base giornaliera e per la velocità media del vento, anch'essa su base giornaliera. La scelta dei valori-soglia è stata effettuata valutando la riduzione percentuale delle condizioni di inquinamento critiche – presenza di valori di concentrazione di PM_{10} superiori a $50 \mu g/m^3$ – in corrispondenza di condizioni in cui i valori degli indicatori meteorologici siano superiori a tali soglie.

In sintesi, per quanto riguarda la velocità del vento, si può concludere che gli eventi influenti ai fini della riduzione delle concentrazioni siano quelli caratterizzati da un vento medio-forte, persistente per molte ore o addirittura qualche giorno: queste condizioni, generalmente, si verificano alla scala sinottica e non si tratta quindi di eventi locali. L'indicatore meteo "velocità media giornaliera del vento" risulta quindi caratterizzante delle condizioni meteo anche a scala sinottica: inoltre, per questo parametro sono stati individuati dei valori-soglia, variabili però in relazione alla stazione meteo scelta.

Per quanto riguarda l'indicatore temperatura media giornaliera, si distinguono due comportamenti diversi: nel primo gruppo di centraline – localizzate nell'entroterra – si registrano valori di concentrazione decisamente più alti nel semestre freddo rispetto ai valori registrati nel semestre caldo, mentre nel secondo gruppo – localizzate sulla costa – si evidenzia un andamento delle concentrazioni correlato con quello delle temperature.

Ad una più attenta analisi, osservando gli stessi coefficienti di correlazione effettuati su base stagionale, si scopre che per le stazioni del primo gruppo esiste una marcata anticorrelazione durante il semestre freddo ed una correlazione nel semestre caldo. Un controllo puntuale degli eventi di freddo più intenso nel periodo invernale conferma un corrispondente aumento delle concentrazioni nelle stazioni del primo gruppo: la causa di questo fenomeno è probabilmente imputabile alle emissioni da riscaldamento, che aumentano quando si registrano temperature più basse. Spesso, inoltre, quando si verificano episodi di freddo intenso, si instaurano anche condizioni stabili, favorevoli all'accumulo degli inquinanti.

Meno immediato risulta interpretare la correlazione che lega la temperatura ed i valori di concentrazione nel semestre caldo: una possibile spiegazione potrebbe riguardare i meccanismi di formazione del particolato di origine secondaria, in cui l'intensità della radiazione solare svolge un ruolo fondamentale.

Per le stazioni del secondo gruppo non si riscontrano differenze nei periodi invernale ed estivo: esiste sempre una evidente correlazione tra i dati di concentrazione e di temperatura; si sottolinea comunque che, trattandosi di misure di concentrazione rilevate in aree influenzate dal mare, la causa della correlazione con la temperatura potrebbe essere diversa da quella ipotizzata per le centraline del primo gruppo, magari da ricercarsi nei processi di formazione dell'aerosol marino.

Per quanto riguarda le misure di pioggia, sono stati individuati come indicatori la pioggia cumulata giornaliera (RAIN_mm) ed un secondo indicatore (g.d.RAIN_mm), che ha la funzione di correlare i valori di pioggia con i valori di concentrazione di PM_{10} registrati il giorno successivo all'evento di pioggia. Per entrambi gli indicatori, solo gli eventi di pioggia con intensità superiore ad una determinata soglia – ad esempio 10 mm – hanno un effetto sulle concentrazioni di PM_{10} . Dal momento che l'intensità degli eventi di pioggia, soprattutto nei mesi estivi, può essere molto diversa sul territorio regionale, questi indicatori devono essere valutati sulla base di dati rilevati in zone vicine o comunque rappresentative delle aree in cui si trovano le centraline di monitoraggio.

In conclusione questa analisi conoscitiva, insieme ai report meteorologici mensili, può costituire una base per caratterizzare, dal punto di vista delle condizioni meteorologiche e della relativa capacità dispersiva dell'atmosfera, il periodo in cui si è svolta la campagna di misure prevista dal progetto "PATOS".

EFFETTI SANITARI DEL MATERIALE PARTICELLARE FINE

Achille Marconi, Giuseppe Viviano

Rep. Igiene dell'Aria, Dip. Ambiente e Prevenzione Primaria Istituto Superiore di Sanità, Roma

Nell'ambito dell'inquinamento dell'aria una sempre maggiore attenzione viene dedicata agli aspetti sanitari legati all'esposizione della popolazione generale a materiale particellare (PM) sospeso. Tale inquinante viene in genere definito in base ad una suddivisione in classi granulometriche, quali: frazione "ultrafine" (inferiore a 0,1 μm); frazione "fine" (tra 0,1 e 2,5 μm); frazione "coarse" (tra 2,5 e 10 μm).

Nelle aree urbane, caratterizzate da flussi di traffico continui ed intensi, le sorgenti di particelle ultra fini (UF) sono numerosissime e contribuiscono a creare un livello di concentrazione numerica di fondo abbastanza uniforme.

Gli effetti biologici degli aerosol dipendono dalla natura delle particelle stesse e si assume che gli eventuali effetti patologici siano proporzionali alla massa delle particelle con determinato diametro aerodinamico.

Vari studi epidemiologici condotti in diversi Paesi, hanno ampiamente evidenziato un'associazione tra la concentrazione in aria di PM ed effetti acuti e cronici in particolare a carico di individui con patologie respiratorie e cardiovascolari; questi studi hanno mostrato una analogia tra siti urbani e siti rurali. Gli anziani, i bambini, le persone con malattie cardiopolmonari croniche, influenza o asma sono ritenuti maggiormente suscettibili e su di essi si concentrano incrementi di mortalità e seri effetti patologici a seguito di esposizioni acute a breve termine.

Un ruolo biologico di maggior rilievo viene attribuito alle particelle UF originate essenzialmente da processi di combustione, tuttavia si ritiene che siano necessari ulteriori approfondimenti per chiarire i meccanismi di azione biologica. Probabilmente per le UF i fattori rilevanti sono: l'elevatissima area superficiale, la maggiore efficienza di deposizione nelle vie respiratorie profonde, la presenza di metalli (specialmente Fe e/o metalli di transizione) e di composti acidi sulla superficie delle particelle stesse.

La recente revisione delle linee guida della Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) ha stabilito, per la prima volta, valori numerici di riferimento per il PM, sulla base delle evidenze scientifiche sugli effetti sanitari dell'esposizione della popolazione generale. Per il PM_{2,5} viene indicato un valore limite di riferimento come concentrazione media annuale di 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, che rappresenta l'estremità inferiore dell'intervallo per il quale sono stati osservati

effetti significativi sulla mortalità. In considerazione di tale valore e degli studi sulla mortalità a breve termine effettuati in diverse città europee e degli USA, è stato individuato anche un valore limite di 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ riferito al periodo di 24 h. Al fine di mantenere un adeguato livello di protezione per gli effetti del PM con dimensioni più grossolane (*coarse*), anche per il PM₁₀ sono stati indicati valori di riferimento per il breve termine (20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), e per il lungo termine (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Per quanto riguarda le particelle UF, il cui rilevamento deve essere effettuato determinandone la concentrazione numerica per unità di volume, in considerazione dell'attuale insufficienza di evidenze epidemiologiche da cui derivare una conclusione sul rapporto esposizione-risposta, non vengono forniti dalla OMS, per il momento, specifici valori di concentrazione.

Di seguito si riassumono le indicazioni della OMS con le note relative agli effetti attesi dalla applicazione dei suddetti valori limiti e di valori indicati come possibile progressione per il raggiungimento dell'obiettivo finale.

Purtroppo i dati che attualmente si rilevano sul territorio nazionale, ed in particolare nelle aree urbane, pongono seri dubbi sulla possibilità di raggiungere nel breve/medio termine tali valori indicati dalla OMS.

L'attenzione della comunità scientifica internazionale e nazionale si sta indirizzando sempre più sulle frazioni granulometriche ultrafini e sulle singole componenti del PM, questo sia per individuare il peso delle varie sorgenti, sia per valutare possibili scenari di esposizione e probabilità di incidenza su patologie a lungo termine.

A tale proposito le risultanze di ricerche, quali quelle ottenute con il progetto Pathos, consentono di fornire una importante base di dati che consente di aumentare le conoscenze scientifiche sugli effetti dell'inquinamento atmosferico da particelle fini e ultrafini e sulle emissioni di tali inquinanti.

La produzione di tali data-base contribuisce inoltre a definire la classe dimensionale di particelle che ha il maggiore impatto sanitario; a stimare l'impatto dell'inquinamento atmosferico sulle malattie respiratorie croniche; a identificare gruppi di popolazione particolarmente suscettibili al PM; a valutare il complesso di fattori di vulnerabilità (età, genere, stato sociale, malattie preesistenti); a valutare la sinergia tra inquinamento ed altri fattori, quali la temperatura, in modo da migliorare il sistema di

allarme e protezione della quota di popolazione più fragile

Media annuale (lungo termine)	PM₁₀ µg/m³	PM_{2,5} µg/m³	Note:
Obiettivo 1	70	35	valore associato all'incremento del rischio di mortalità relativa del 15% rispetto alla AQG;
Obiettivo 2	50	25	in aggiunta agli altri benefici sulla salute, questo valore riduce il rischio di mortalità approssimativamente del 6% rispetto al valore dell'obiettivo 1;
Obiettivo 3	30	15	in aggiunta agli altri benefici sulla salute, questo valore riduce il rischio di mortalità approssimativamente del 6% rispetto al valore dell'obiettivo 2;
AQG	20	10	livello più basso di incremento della mortalità, per cause polmonari e per cancro al polmone, per esposizione a lungo termine a PM _{2,5} .

Media 24 ore (breve termine)	PM₁₀ µg/m³	PM_{2,5} µg/m³	Note:
Obiettivo 1	150	75	incremento del rischio di mortalità a breve termine di circa il 5% al di sopra della AQG;
Obiettivo 2	100	50	incremento del rischio di mortalità a breve termine di circa il 2,5% al di sopra della AQG;
Obiettivo 3	75	37,5	incremento del rischio di mortalità a breve termine di circa il 1,2% al di sopra della AQG;
AQG	50	25	valore basato sulla relazione tra i livelli di concentrazione di PM annuali e giornalieri.