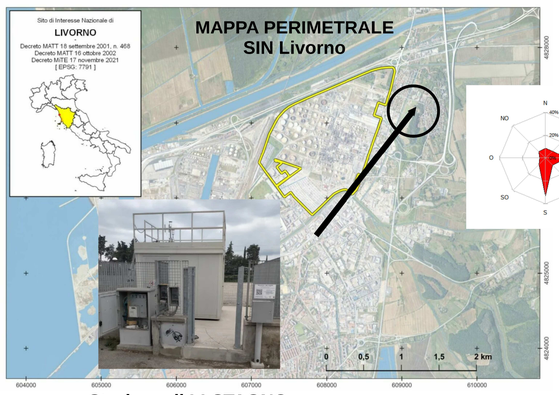
Determinazione dei livelli di PFASs nella frazione PM10 in aria ambiente nell'ambito del Progetto *inSINergia* in Toscana

[1]Marina Rosato*, [1]Bianca Patrizia Andreini, [1]Bini Elisa, [1]Chiara Collaveri, [1]Fiammetta Dini, [1]Stefano Fortunato, [2]Agostini Andrea, [2]Cristiano Baiocchi , [2]Michele Mazzetti, [2]Pierro Lucia, [2]Roberto Signorini, [2]Paolo Altemura, [3]Fabio Cioni, [3]Matteo Vitelli
[1] CRTQA-Centro Regionale Tutela Qualità dell'aria ARPA Toscana Corresponding author: Marina Rosato E.mail: m.rosato@arpat.toscana.it
[2]ARPAT Laboratorio AVL; [3]ARPAT Laboratorio AVC

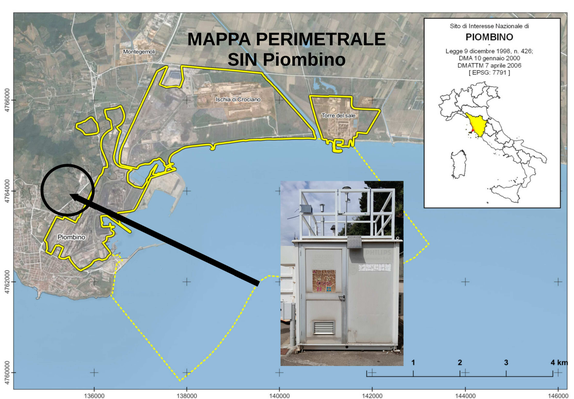
Progetto *inSInergia*

Il Progetto ***inSINergia*** è un progetto operativo pilota di iniziativa strategica nazionale finanziata dal Piano Nazionale per gli Investimenti Complementari (PNC) nell'ambito del programma E.1 SALUTE, AMBIENTE, BIODIVERSITA' E CLIMA - Linea 1.2 dal titolo "Valutazione dell'esposizione di popolazione agli inquinanti organici persistenti, metalli e PFAS ed effetti sanitari, con particolare riferimento alle popolazioni più suscettibili" che coinvolge 9 regioni italiane per un totale di 13 siti SIN nazionali. Il progetto è organizzato in 7 obiettivi specifici a partire dalla caratterizzazione del profilo di contaminazione del sito con un focus specifico sulla salute umana (esposizione ad inquinanti e rischi associati) per la creazione di un modello integrato interregionale Salute-Ambiente-Clima. L'ente capofila, Regione Veneto, coordina numerose realtà specializzate in settori e matrici diverse. ARPAT Toscana partecipa con 2 dei suoi 4 siti SIN regionali, collocati sulla costa SIN di Livorno e SIN di Piombino, storicamente oggetto di numerose attività industriali pesanti con contaminazione ambientale diffusa di sostanze inquinanti con elevato rischio sanitario e biologico. Per quanto riguarda la qualità dell'aria ambiente, i parametri richiesti dal progetto sono monitorati rispettivamente dalle centraline di qualità dell'aria di Livorno (LI-Stagno) e Piombino (LI-Cotone) grazie a campagne stagionali a partire dall'estate 2025, in parte ancora in parte in corso per alcuni parametri.
Presso le due stazioni di monitoraggio, agli inquinanti monitorati anche in passato (es. BTEX, IPA e metalli pesanti nel PM10), ne sono stati aggiunti anche altri definiti "emergenti" quali PFASs, nanoparticelle ed aldeidi, monitorati secondo un programma stagionale di campagne. Per quanto riguarda i PFASs sono stati ricercati solo 6 molecole target nel PM10 giornaliero campionato, appartenenti rispettivamente agli acidi perfluorocarbossilici, PFCA (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFOA) ed acidi perfluorosolfonici, PFSA (PFBS e PFOS).

Campagne di monitoraggio della qualità dell'aria nell'ambito del Progetto *inSINergia* nei siti SIN selezionati per la Toscana



Stazione di LI-STAGNO (INDUSTRIALE FONDO)



Stazione di LI-COTONE (INDUSTRIALE)

13 SITI SIN NAZIONALI

9 REGIONI COINVOLTE

2 SITI SIN REGIONE TOSCANA

SIN LIVORNO

SIN PIOMBINO

PROGRAMMA CAMPIONAMENTI CAMPAGNE INDICATIVE STAGIONALI

SITO SIN	PARAMETRO	*ESTATE*	*AUTUNNO*	*INVERNO*	*PRIMAVERA*
LIVORNO LI-STAGNO	PFASs nel PM10	GIUGNO-AGOSTO 2025 [settimane 1-6]	SETTEMBRE-NOVEMBRE 2025 [settimane 2-7]	DICEMBRE 2025-GENNAIO 2026 [settimane 2-5]	MARZO 2026 [settimane 1-3]
	METALLI nel PM10				
	IPA nel PM10				
	BTEX	MONITORAGGIO IN CONTINUO			
	ALDEIDI-RADIELLO				APRILE-MAGGIO 2026*
	NANO PARTICELLE				APRILE-MAGGIO 2026*
PIOMBINO LI-COTONE	PFASs nel PM10	GIUGNO-AGOSTO 2025 [settimane 5-8]	SETTEMBRE-NOVEMBRE 2025 [settimane 1-5]	DICEMBRE 2025-GENNAIO 2026 [settimane 1-4]	MARZO-APRILE 2026 [settimane 2-5]
	ALDEIDI-RADIELLO				APRILE-MAGGIO 2026*
	NANO PARTICELLE				APRILE-MAGGIO 2026*

* Il MONITORAGGIO SI CONCLUDERA' NEL 2026 CON LE 4 CAMPAGNE STAGIONALI

Programma dei Campionamenti

Nella tabella è riportato il crono-programma dei campionamenti stabilito da ARPAT nell'ambito del Progetto. PFASs, Metalli e IPA sono stati determinati nella frazione di particolato PM10 realizzando campagne rappresentative stagionali di almeno 21 giorni consecutivi a partire dalla stagione estiva 2025 che si sono concluse con la primavera 2026, per un totale di almeno 80 giorni per sito SIN.

La frazione PM10 in aria ambiente è stata raccolta su filtri di quarzo (PFASs, Metalli) e vetro (IPA) con campionatori sequenziali a basso volume secondo il metodo UNIEN12341, collocati rispettivamente presso le due centraline di monitoraggio delle qualità dell'aria di ARPAT rispettivamente a LI-Stagno per SIN Livorno ed a LI-Cotone per SIN Piombino. La frazione PM10 è campionata giornalmente e le analisi sono state eseguite su campioni compositi settimanali.

Parallelamente sono stati monitorati in continuo BTEX per l'interno anno 2025 per il solo sito SIN di Livorno, mentre i monitoraggi delle aldeidi con campionatori passivi (RADIELLO) e le nano particelle con CPC e SMPS, sono iniziati nella primavera 2026 e si concluderanno nel corso del 2026 collezionando complessivamente 4 campagne stagionali anche in altri tre punti della costa Toscana, 2 nel comune di Livorno ed 1 in quello di Piombino corrispondenti alle centraline di QA di ARPAT.



CAMPIONATORE PRESSO SITO SIN di Livorno



FILTRI IN FIBRA DI VETRO E DI QUARZO PER LA RACCOLTA DELLA FRAZIONE PM10

PFASs nel PM10

L'esperienza di ARPAT nelle analisi dei PFASs riguarda l'ambito del programma di monitoraggio sui corpi idrici superficiali e sotterranei della Toscana, per verificarne il raggiungimento degli obiettivi di qualità e definirne la classificazione.
Per la prima volta con il Progetto ***inSINergia*** è stata avviata un'attività a carattere sperimentale finalizzata alla valutazione dei livelli dei PFASs nella frazione di PM10 di aria ambiente. In particolare sono stati ricercati 6 PFASs ovvero 6 molecole target (C4-C8) appartenenti rispettivamente agli acidi perfluorocarbossilici PFCAs (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFOA) ed agli acidi perfluorosolfonici PFSAs (PFBS e PFOS), specie semivolatili o non volatili che la letteratura riporta come avere la tendenza ad adsorbirsi sulle polveri o alle superfici solide.

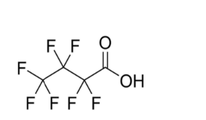
Metodologia analitica

La determinazione dei PFASs sui filtri PM10 prevede la loro estrazione in metanolo da un aliquota del campione settimanale mediante sonda sonicatrice con successivo clean-up tramite SPE con colonna in carbone grafitato (GCB) e filtrazione a 0,2 µm. La determinazione e quantificazione degli analiti sono effettuate mediante diluizione isotopica con standard isotopicamente marcati al ^{13}C (ILS ^{13}C), utilizzando la cromatografia liquida ad alta prestazione accoppiata a spettrometria di massa ad alta risoluzione (HPLC-HRMS) con tecnologia Orbitrap e ionizzazione elettrospray (ESI) negativa. I risultati evidenziano recuperi degli analiti isotopicamente arricchiti in linea con i criteri di qualità per le concentrazioni considerate, indicando una buona performance del metodo applicato, caratterizzato inoltre da semplicità e rapidità di esecuzione.

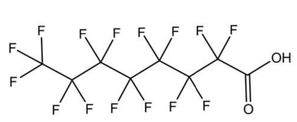
Risultati preliminari

Di seguito sono riportati alcuni dei risultati preliminari del Progetto relativi agli inquinanti monitorati sul PM10 (PFASs, IPA, Metalli pesanti) durante le campagne estive ed autunnali 2025 per i siti SIN di Livorno e Piombino, secondo la programmazione riportata. Al fine di costruire un profilo di contaminazione del sito SIN, si mostrano anche gli andamenti stagionali e complessivi dei valori medi giornalieri di PM10 e PM2,5 monitorati durante tutte le campagne eseguite nei siti SIN selezionati poi confrontati rispettivamente con i dati annuali 2025 disponili anche delle stazioni di fondo comunale della costa toscana. Il quadro generale viene arricchito dai dati sui BTEX monitorati in continuo esclusivamente presso la stazione LI-STAGNO relativa al sito SIN di Livorno e da dati di campagne aggiuntive eseguite in parallelo tra i due siti SIN.

QUADRO STAGIONALE PFASs



PFBA
(Acido perfluoro Butanoico)

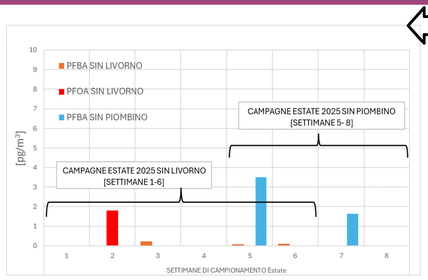


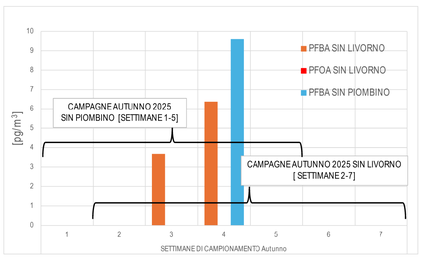
PFOA
(Acido perfluoro Ottoanoico)

Si riportano gli esiti della campagna estiva ed autunnale 2025 in cui si evidenzia che delle 6 specie ricercate soltanto la molecola PFBA (Acido perfluoroButanoico), PFAS a catena corta, è stata riscontrata in entrambi i siti SIN. I livelli sono comunque molto bassi e prossimi al LOQ sperimentale del metodo in via di sviluppo.

In particolare nella stagione estiva i valori medi settimanali non hanno mai superato 2 pg/m³ per il SIN di Livorno e 4 pg/m³ per SIN di Piombino, mentre nell'autunno i valori medi stimati sono risultati un po' più elevati per entrambi i siti ma comunque sempre rispettivamente inferiori a 7 pg/m³ per SIN Livorno e 10 pg/m³ per SIN Piombino.
Solo in un campione settimanale relativo al sito SIN di Livorno è stato identificato il PFOA in quantità comunque inferiore a 2 pg/m³.

I valori determinati sono del tutto preliminari ma in linea con quelli riscontrabili in letteratura che individuano PFBA come uno dei PFASs a catena corta più comune nei campioni di polveri.



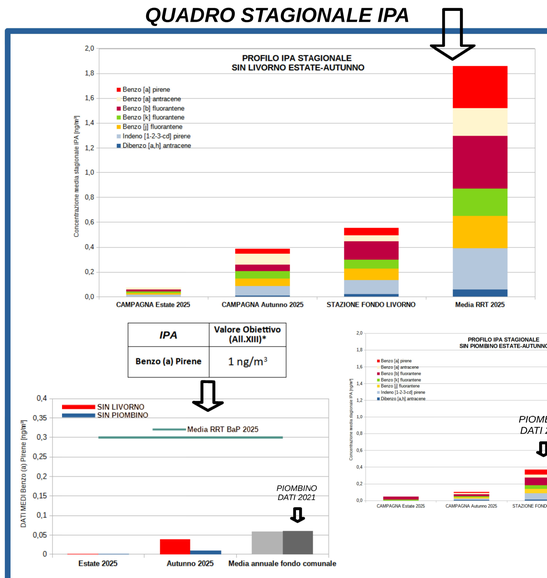


INQUINANTI MONITORATI SU FILTRI PM10

PFASs (6 specie)	*IPA* Somma IPA (7 congeneri)	*METALLI PESANTI*
	Benzo (a) Pirene *	**As, Cd, Ni, Pb ***
PFBA (Acido PerfluoroButanoico)	Benzo (a) antracene	**Cu e V**
PFBS (Acido PerfluoroButanSolfonico)	Benzo (b) fluorantene	
PFPeA (Acido PerfluoroButanSolfonico)	Benzo (k) fluorantene	
PFHxA (Acido PerfluoroEsanoico)	Benzo (j) fluorantene	
PFOS (Acido PerfluoroOttanSolfonico)	Dibenzo (a,h) antracene	
PFOA (Acido PerfluoroOttanoico)	Indeno (1,2,3-cd) pirene	

* monitoraggio previsto dalla normativa vigente (Decreto Legislativo 13 agosto 2010 n. 155) di cui valori limite/obiettivo

QUADRO STAGIONALE IPA



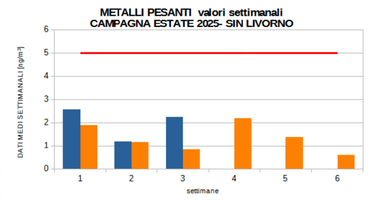
IPA	Valore Obiettivo (All.XIII)*
Benzo (a) Pirene	1 ng/m³

Gli esiti sul contenuto dei 7 IPA congeneri nel PM10 si riferiscono alle sole campagne estive ed autunnali 2025 del sito SIN di Livorno, posti a confronto i dati annuali 2025 di una stazione di fondo di Livorno e con il dato medio della Rete Regionale Toscana 2025. Si riportano anche gli esiti di campagne conoscitive sul sito SIN di Piombino con i relativi confronti comunali e regionali. I dati medi stagionali riportati sono simili per i 2 siti SIN e del tutto paragonabili, ma inferiori, a quelli delle rispettive stazioni di fondo comunale e del dato medio della regionale toscana (RRT 2025).
Per quanto riguarda il Benzo (a) Pirene per entrambi i siti SIN il valore medio stagionale è sempre inferiore al dato medio annuale delle relative stazioni di fondo comunale, del valore medio della RRT 2025 ma sopratutto abbondantemente inferiore al valore obiettivo (come media annuale).

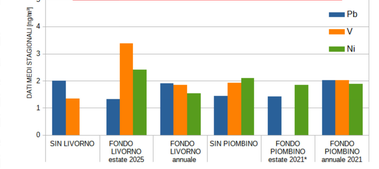
QUADRO STAGIONALE METALLI PESANTI

	Valore Limite (All.XI)*	Valore Obiettivo (All.XIII)*
As	/	6,0 ng/m³
Cd	/	5,0 ng/m³
Ni	/	20,0 ng/m³
Pb	0,5 µg/m³	/

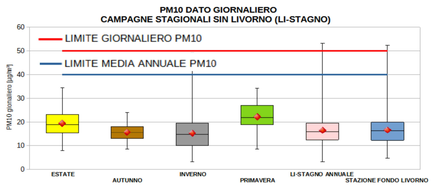
*Decreto Legislativo 13 agosto 2010 n. 155

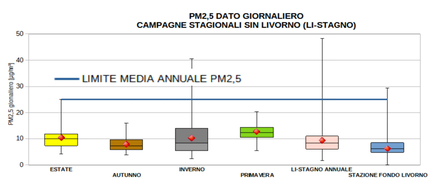


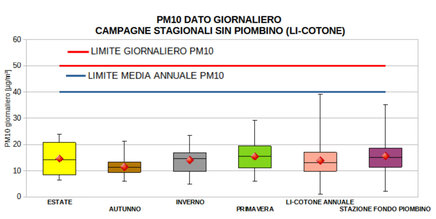
Gli esiti sul contenuto di metalli pesanti nel PM10 si riferiscono alla sola campagna estiva del sito SIN di Livorno selezionato per questo parametro. Nei campioni settimanali si rivela sempre la presenza di Pb, spesso in associazione al V.
As, Cd, Cu e Ni sono sempre inferiori al LOQ strumentale.
Complessivamente i livelli sono paragonabili a quelli stagionali ed annuali 2025 di una stazione di fondo di Livorno e comunque sempre abbondantemente inferiori ai valori obiettivo/limite di legge previsti. In grafico si riportano anche i dati di campagne indicative eseguite in parallelo sul SIN di Piombino e dati pregressi annuali.



QUADRO COMPLESSIVO PM10 e PM2,5

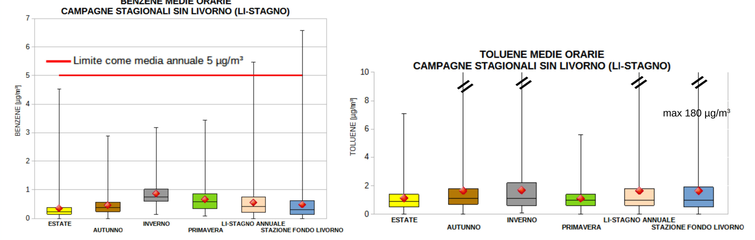






I dati giornalieri del PM10 e PM2,5 nelle campagne indicative stagionali non evidenziano particolari criticità e risultano rispettivamente paragonabili agli esiti annuali di stazioni di fondo di Livorno e Piombino prese come riferimento. I limiti di legge come media annuale del PM10 (40 µg/m³) e PM2,5 (25 µg/m³) sono sempre rispettati per entrambi i siti, mentre si riscontra nel 2025 un solo superamento della media giornaliera del PM10 (50 µg/m³) per il sito SIN di Livorno come per la stazione di fondo di Livorno riportata a confronto.

QUADRO COMPLESSIVO BTEX



Per quanto riguarda il monitoraggio in continuo dei BTEX nel sito SIN di Livorno, si osservano livelli medi stagionali ed annuali di Benzene ampiamente sotto i limiti di legge (come media annuale) e del tutto paragonabili a quelli della stazione di fondo di Livorno presa come confronto.
Il Toluene, per il quale non esiste un limite di legge, mostra valori medi orari con maggiore variabilità stagionale e con picchi anche fino a 180 µg/m³; i livelli medi stagionali e la media annuale sono del tutto simili e paragonabili a quelli della stazione di fondo di Livorno.

Conclusioni:
I primi risultati del Progetto ***inSINergia*** in Toscana hanno evidenziato che :

- I due siti SIN oggetto di indagine non presentano particolari criticità per i parametri ad oggi valutati, sia complessivamente a livello annuale (PM10, PM2,5, BTEX) che mediamente a livello stagionale per le campagne finora analizzate (IPA e Metalli pesanti sul PM10); in particolare i livelli riscontrati sul PM10 per IPA e Metalli pesanti sono conformi al limiti normativi vigenti ed a quelli previsti dalla Direttiva Europea 2024/2881, oltre che essere paragonabili a quelli di stazioni di fondo della costa toscana.
- I 6 PFASs sul PM10, monitorati durante le campagne estive ed autunnali 2025, sono stati identificati soltanto in alcuni campioni stagionali e comunque a livelli esigui, sempre inferiori a 10 pg/m³.
- Le campagne per il monitoraggio della formaldeide e delle nanoparticelle sono in corso e si concluderanno nell'arco del 2026.
  Complessivamente i valori riscontrati per i parametri monitorati, anche attraverso la rete regionale toscana, sono coerenti con le serie storiche nei siti ed i primi risultati relativi agli inquinanti emergenti non destano particolare preoccupazione ma dovranno essere integrati con i risultati delle campagne stagionali successive che potranno aiutare a completare il quadro preliminare per una migliore caratterizzazione di questi siti.

Bibliografia:
[1] Huiju Lin et al.: Environ.Sci.Technol. 2020,54,14182-14191 [2] J.Zhou et al.: Environ.Sci.Processes Impacts, 2021,23-580 [3] J. Peters1 et al.: PFAS air quality monitoring in Flanders, Belgium, EAC2025 [4] S.Moretti et al.: Separations 2024, 11(2), 42 [5] Rete Regionale di monitoraggio della Qualità dell'Aria della Regione oscana, https://www.arpat.toscana.it/temi-ambientali/aria/qualita-aria/