

PROGETTO REGIONALE PATOS

Particolato Atmosferico In Toscana
Il materiale particolato fine PM10



Regione Toscana

PROGETTO REGIONALE PATOS

Particolato Atmosferico In Toscana

Il materiale particolato fine PM₁₀

Regione Toscana

Settore Energia, tutela della qualità dell'aria e dall'inquinamento elettromagnetico e acustico

A.R.P.A.T. - Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana

Università di Firenze

Università di Pisa

Consorzio LaMMA

CNR Istituto di Geoscienze e Georisorse

INFN Sezione di Firenze

Istituto Superiore di Sanità

Techne Consulting s.r.l.

Immagine di copertina

Immagine dal microscopio a scansione elettronica di PM₁₀ raccolte su filtro di policarbonato in ambiente urbano Monitoraggio Firenze

Curatore del volume

Furio Forni

Hanno collaborato

per la Regione Toscana

Vincenzo Naso, Mario Romanelli, Roberto Scodellini

per l'A.R.P.A.T. - Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana

Elisa Bini, Gioia Bini, Massimo Bonannini, Marco Chini, Chiara Collaveri

Dennis Dalle Mura, Fiammetta Dini, Daniele Grechi, Stefano Veronesi

per l'Università di Firenze

Luciano Lepri, Franco Lucarelli, Roberto Udisti, Tania Martellini

Alessandra Cincinelli, Martina Giannoni, Francesca Pieri, Sivia Becagli

Rita Traversi, Francesco Rugi, Costanza Ghedini, Giulia Calzolari, Mirko Severi, Daniele Frosini

per l'Università di Pisa

Iliano Ciucci, Marino Mazzini, Leonardo Tognotti, Piero Narducci

Carlo Grassi, Silvia Verrilli, Maurizio Cei, Beatrice Barlettani, Valeria Pistelli, David Faleri

per il Consorzio LaMMA

Francesca Calastrini, Caterina Busillo, Giovanni Gualtieri

Francesca Guarneri, Massimiliano Pasqui, Bernardo Gozzini

per il CNR Istituto di Geoscienze e Georisorse

Massimo Guidi, Vania Campigli, Stefano Nottoli

per l'INFN sezione di Firenze

Silvia Nava, Massimo Chiari

per l'Istituto Superiore di Sanità

Giuseppe Viviano, Achille Marconi

per la Techne Consulting s.r.l.

Carlo Trozzi

Catalogazione nella pubblicazione (CIP) a cura

della Biblioteca della Giunta regionale Toscana

Progetto regionale PATOS : particolato atmosferico

in Toscana : il materiale particolato fine PM₁₀

I. Toscana. Direzione generale politiche territoriali, ambientali e per la mobilità. Settore energia, tutela della qualità dell'aria e dall'inquinamento elettromagnetico e acustico

II. ARPAT

III. Forni, Furio

1. Particolato atmosferico : PM₁₀ – Campionamento -

Toscana – Progetti

363.7392609455

Realizzazione e stampa:

Centro stampa Giunta Regione Toscana

Distribuzione gratuita

Stampa settembre 2011

Indice

PREMESSA	7
1. METODOLOGIA DEL PROGETTO	9
1.1. Effetti sanitari	
1.2. Variabilità spaziale del particolato in Toscana	
1.3. Scelta delle stazioni di campionamento	
1.4. Metodi di campionamento	
1.5. Metodi per la determinazione gravimetrica della concentrazione di PM10	
1.6. Metodi di analisi per lo studio della composizione chimica	
1.7. Metodi per la determinazione delle dimensioni e morfologia delle PM	
1.8. Metodi per la determinazione della composizione isotopica del PM10	
1.9. Metodi per l'elaborazione dei dati	
2. DATI DI SUPPORTO AL PROGETTO	36
2.1. I dati meteorologici	
2.2. I dati di emissione	
2.3. il rilevamento degli inquinanti atmosferici in prossimità dei siti di campionamento di PATOS	
3. RAPPORTO SINTETICO AREZZO	58
3.1. Descrizione della stazione di campionamento	
3.2. Concentrazioni PM10	
3.3. Dati meteo	
3.4. Composizione chimica	
3.5. Elementi normati	
3.6. Dimensioni e Morfologia	
3.7. Determinazione Isotopica	
3.8. Identificazione delle sorgenti	
4. RAPPORTO SINTETICO CAPANNORI	71
4.1. Descrizione della stazione di campionamento	
4.2. Concentrazioni PM10	
4.3. Dati meteo	
4.4. Composizione chimica	
4.5. Elementi normati	
4.6. Dimensioni e Morfologia	
4.7. Determinazione Isotopica	
4.8. Identificazione delle sorgenti	
4.9. Misure a risoluzione oraria	

5. RAPPORTO SINTETICO FIRENZE	87
5.1. Descrizione della stazione di campionamento	
5.2. Concentrazioni PM10	
5.3. Dati meteo	
5.4. Composizione chimica	
5.5. Elementi normati	
5.6. Dimensioni e Morfologia	
5.7. Determinazione Isotopica	
5.8. Identificazione delle sorgenti	
6. RAPPORTO SINTETICO GROSSETO	100
6.1. Descrizione della stazione di campionamento	
6.2. Concentrazioni PM10	
6.3. Dati meteo	
6.4. Composizione chimica	
6.5. Elementi normati	
6.6. Dimensioni e Morfologia	
6.7. Determinazione Isotopica	
6.8. Identificazione delle sorgenti	
7. RAPPORTO SINTETICO LIVORNO	113
7.1. Descrizione della stazione di campionamento	
7.2. Concentrazioni PM10	
7.3. Dati meteo	
7.4. Composizione chimica	
7.5. Elementi normati	
7.6. Dimensioni e Morfologia	
7.7. Determinazione Isotopica	
7.8. Identificazione delle sorgenti	
8. RAPPORTO SINTETICO PRATO	127
8.1. Descrizione della stazione di campionamento	
8.2. Concentrazioni PM10	
8.3. Dati meteo	
8.4. Composizione chimica	
8.5. Elementi normati	
8.6. Dimensioni e Morfologia	
8.7. Determinazione Isotopica	
8.8. Identificazione delle sorgenti	
8.9. Misure a risoluzione oraria	

9.	RAPPORTO SINTETICO MONTALE	141
9.1.	Descrizione della stazione di campionamento	
9.2.	Concentrazioni PM10	
9.3.	Dati meteo	
9.4.	Composizione chimica	
9.5.	Elementi normati	
10.	SINTESI DEI RISULTATI E CONFRONTO FRA LE STAZIONI DI PATOS	151
10.1.	Concentrazioni PM10	
10.2.	Composizione chimica	
10.3.	Elementi normati	
10.4.	Dimensioni e Morfologia	
10.5.	Caratterizzazione Isotopica	
10.6.	Identificazione delle sorgenti	
11.	LE RISPOSTE AGLI OBIETTIVI DI PATOS	159
11.1.	Domande e risposte	
11.2.	Conclusioni	
	BIBLIOGRAFIA	167
	Articoli di riferimento, per le procedure di analisi e di elaborazione dati utilizzate nel progetto PATOS	
	Presentazioni a congressi riguardanti il progetto PATOS	
	APPENDICE 1	172
	Trasporto di polvere minerale dal Sahara: applicazione del sistema modellistico RAMS-DUSTEM-CAMx	
	APPENDICE 2	200
	Studio finalizzato all'individuazione dei parametri meteorologici in grado di influenzare in modo significativo i livelli di concentrazione di PM10	
	APPENDICE 3	225
	Verifica dei risultati di modellistica per il PM10 con i dati sperimentali sulla composizione chimica	

PREMESSA

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 e PM_{2,5}**, gli **ossidi di azoto** (NO₂ in particolare) e l'**ozono troposferico** - 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.

In particolare, i livelli di PM₁₀ misurati in Toscana indicano che in alcune zone del territorio l'obiettivo di rispettare il valore limite entrato in vigore il 1° gennaio 2005 è ancora da raggiungere, limitatamente al numero **massimo dei superamenti annuali (35) della concentrazione media giornaliera di 50 µg/m³**, mentre, per quanto riguarda il **valore limite della media annuale di 40 µg/m³**, questo è sostanzialmente rispettato in tutto il territorio regionale.

Le cause dei superamenti sono varie; in particolare possono verificarsi anche un concorso di eventi meteorologici che determinano concentrazioni significativamente superiori ai normali livelli di fondo.

Esistono alcune inconsapevolezze sulle carenze conoscitive circa il PM₁₀ che costituisce la frazione del materiale particolato di interesse, principalmente per le implicazioni igienico- sanitarie, riguardanti, in particolare:

- i meccanismi di formazione;
- la composizione qualitativa;
- le origini (sorgenti di emissione);
- i tempi di permanenza in atmosfera;
- la solubilità;
- i processi di rimozione;
- le scale spaziali caratteristiche.

La componente secondaria del PM₁₀ è, in genere, un contributo importante ai livelli di concentrazione, ed ha la caratteristica di non poter essere controllato localmente. Evidenze sperimentali indicano che:

- nelle aree urbane la componente di origine secondaria del PM₁₀ può arrivare fino al 30-40% in massa;
- una efficace politica di riduzione delle concentrazioni del PM₁₀ e, ancor di più, del PM_{2,5} deve non solo limitare le emissioni di PM₁₀ primario, ma anche quelle dei precursori del secondario, cioè in particolare le emissioni di SO₂, NOx, COV e NH₃;

- sulla base degli effetti sanitari, il particolato fine PM_{10} e $PM_{2,5}$ deve essere considerato un inquinante diverso rispetto al particolato grossolano.

Per acquisire queste ulteriori conoscenze la Regione Toscana Settore “Qualità dell’aria, rischi industriali, prevenzione e riduzione integrata dell’inquinamento” ha promosso il progetto regionale **PATOS** (**P**articolato **A**tmosferico in **T**oscana). Questo progetto, realizzato in collaborazione con le Università di Firenze e Pisa, l’ARPAT (Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana), il LaMMA (Laboratorio di Meteorologia e Modellistica Ambientale), l’Istituto Superiore di Sanità e la Techne-Consulting s.r.l., ha lo scopo di fornire elementi conoscitivi, affidabili e scientificamente rigorosi sia sulla distribuzione spaziale del livello di concentrazione del PM_{10} (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.).

Gli obiettivi che il progetto si è proposto sono:

- determinare la composizione ed origine del PM_{10} nelle varie aree della regione (natura primaria, secondaria e terziaria, identificazione delle sorgenti,...):
- determinare il range dei livelli di concentrazione di fondo (background) regionali;
- determinare le “possibili” correlazioni tra le condizioni meteorologiche e l’accadimento, la persistenza e la spazialità di episodi con elevate concentrazioni di PM_{10} ;
- ottenere informazioni sul PM_{10} secondario, la sua formazione ed origine (es. trasporto e trasformazione da sorgenti puntiformi importanti per SOx e NOx)
- conoscere la distribuzione spaziale dei livelli di concentrazione di PM_{10} in aree rappresentative della regione ed in particolare dove si hanno situazioni di superamento dei valori limite;
- approfondire, nel limite delle risorse disponibili ed a seguito dell’ottenimento delle informazioni precedenti, ovvero in collegamento con altre iniziative di ricerca, le conoscenze circa la frazione ultrafini, $PM_{2,5}$, PM_1 e PUF del PM_{10} , in particolare sulla loro composizione ed origine.

Nel presente volume sono raccolte in modo sintetico i risultati relativi alla analisi della composizione chimico-fisica e identificazione delle sorgenti del materiale particolato fine PM_{10} . Alcune relazioni di supporto al lavoro realizzato sono inserite come appendici.

1. METODOLOGIA DEL PROGETTO

1.1 Effetti sanitari

Le attuali conoscenze degli effetti sanitari associati all'inquinamento atmosferico da polveri aerodisperse risalgono approssimativamente alla metà del XX secolo. La "nebbia assassina" nella piccola città di Donora, Pennsylvania, e la particolare virulenza dello "smog" di Londra nel 1952, durante il quale morirono circa 4000 persone, furono attribuite all'utilizzo diffuso di combustibili "sporchi" e costituiscono lo stimolo per indurre i governi ad adottare misure contro l'inquinamento atmosferico dell'aria urbana. Da allora molti paesi hanno adottato standard di qualità dell'aria mirati alla protezione della salute umana e ambientale, ma, malgrado i sostanziali investimenti per il controllo dell'inquinamento, la qualità dell'aria nelle aree urbane dei paesi industrializzati resta ancora preoccupante. Nello stesso tempo, nelle nazioni in via di sviluppo la situazione è peggiorata a causa della crescita della popolazione, dell'industrializzazione, e dell'incremento nell'uso di veicoli, soprattutto nelle megacittà dell'oriente e del sud America. La Banca Mondiale ha stimato che l'esposizione a livelli di particelle aerodisperse superiori ai limiti indicati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) è responsabile di circa il 2-5% di tutte le morti nelle aree urbane dei paesi in via di sviluppo (Rahaman et al, 2001).

Il rapporto sullo stato della salute nel mondo (WHO, 2003) stima che l'inquinamento da particelle aerodisperse è causa globalmente di circa il 5% della mortalità per cancro della trachea, bronco e polmone, del 2% della mortalità cardiorespiratoria e di circa l'1% della mortalità per infezioni respiratorie. Queste stime prendono in considerazione solo l'impatto sulla mortalità, e non sulla morbilità, la cui incidenza, anche se più difficile da determinare, certamente apporta almeno un incremento della stessa entità al bilancio totale delle patologie.

L'analisi eseguita nell'ambito del programma europeo Clean Air for Europe (CAFE) (CAFE, 2004) ha mostrato che il solo tipo di inquinante dell'aria costituito dal materiale particolato fine è responsabile di circa 350.000 morti premature ogni anno nei 25 paesi europei (EU25). A questo dovrebbe essere aggiunta una moltitudine di effetti patologici che colpiscono un numero molto maggiore di persone. Ad esempio viene stimato che gli attuali livelli di materiale particolato aerodisperso (MPA) fine sono responsabili di circa 100.000 casi di ricoveri ospedalieri per cause respiratorie e cardiache, e di decine e centinaia di milioni di giorni per utilizzo di medicinali e deficit di attività. Elaborando i dati in modo diverso, il MPA fine accorcia la speranza statistica di vita di un cittadino europeo "medio" per più di otto mesi. Poiché i livelli di inquinamento sono variabili, questo numero varia per i diversi paesi. La perdita di aspettativa di vita risulta peggiore in Belgio con una perdita di 13,2 mesi, mentre la Finlandia è il paese meno colpito con soli

2,6 mesi. Per l'Italia sono stati calcolati 9 mesi, mentre nelle regioni con livelli di inquinamento più elevati, come la pianura padana e il sud della Spagna, le stime raddoppiano fino a circa 2 anni (CCE, 2005).

Evidenze epidemiologiche

Vari studi epidemiologici condotti nell'ultimo decennio hanno riguardato gli effetti sanitari dell'inquinamento atmosferico da particelle con diametro aerodinamico inferiore a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) e $2.5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$): associazioni sono state evidenziate tra le concentrazioni in massa di tali particelle ed un incremento sia di mortalità che di ricoveri ospedalieri per malattie cardiache e respiratorie nella popolazione generale. Gli anziani, i bambini, le persone con malattie cardiopolmonari croniche, influenza o asma sono ritenute maggiormente suscettibili e su di esse si concentrano incrementi di mortalità e seri effetti patologici a seguito di esposizioni acute a breve termine. È stato ipotizzato che queste conseguenze siano associate a infezioni respiratorie acute e/o a difetti nel controllo elettrico cardiaco (Zanobetti et al, 2000; Samet et al, 2000; Pope, 2000; WHO, 2000; Pope et al, 2002; Hong Yun-Chul et al, 2002; Pope et al, 2004; Biggeri A. et al. 2004; Stafoggia et al, 2005; Sun et al, 2005; Pope e Dockery, 2006; Lagorio et al, 2006).

I risultati degli studi effettuati fino al 1997 in USA e Canada, considerati globalmente, mostravano che un incremento di $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ di PM_{10} era associato ad un aumento di circa 1% della mortalità giornaliera e ad aumenti anche maggiori nei ricoveri ospedalieri (Schwartz, 1996; USEPA, 1999), mentre gli studi europei (progetto APHEA in 15 città) nel caso della mortalità fornivano risultati pari a circa 0,6% per $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ di PM_{10} (Katsouyanni et al, 1997). Studi successivi, effettuati in USA su un maggiore numero di città (Samet et al, 2000) oppure eseguiti applicando la meta-analisi a 29 studi in 23 località in Europa e USA, hanno evidenziato un incremento dello 0,4-0,7% per $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ di PM_{10} (Levy et al, 2000) molto vicino al risultato del progetto APHEA. Anche i primi risultati dello studio sistematico di revisione delle analisi esistenti, effettuato nelle 90 maggiori città degli USA (NMMAPS), forniscono l'indicazione di effetti alquanto inferiori rispetto ai risultati precedenti, con valori aggiornati che, per la mortalità totale in funzione dell'aumento di $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ di PM_{10} , mostrano stime complessive intorno allo 0,2% (Levy et al, 2000).

È anche interessante citare una valutazione relativa all'Italia (15 città, 1996-2002), nella quale sono stimati come attribuibili al PM_{10} 900 casi di mortalità in eccesso all'anno (Biggeri et al., 2004). In tutti questi studi è emersa l'evidenza di una non trascurabile variabilità tra le varie città degli effetti sulla mortalità giornaliera, che richiederebbe ulteriori approfondimenti.

L'insieme di questi studi, dunque, suggerisce che variazioni a breve termine dell'esposizione alle particelle atmosferiche (PM) sono associate con effetti sanitari, anche a bassi livelli di esposizione (inferiori a 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (WHO, 2004; Brook et al, 2004; Pope e Dockery, 2006; Ostro et al, 2007; Bell et al, 2007). La base di dati attualmente disponibile, tuttavia, non consente la derivazione di un valore di soglia al di sotto del quale non si hanno effetti. Questo non significa che non esista una soglia, ma gli studi epidemiologici non sono in grado di definire questa soglia, qualora essa esista. A bassi livelli di PM_{10} (0-100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) la curva esposizione-risposta ricavata dai dati sperimentali segue abbastanza bene una linea retta (WHO, 2000; Daniel et al, 2000).

In diversi studi, tuttavia, vi sono indicazioni che a livelli di esposizione più alti (varie centinaia di $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per il PM_{10}), almeno per gli effetti di mortalità, la pendenza della curva di correlazione si riduca. Ciò implica che le stime della magnitudo degli effetti riscontrati ai bassi livelli di esposizione non dovrebbe essere utilizzata per estrapolazioni ai livelli più alti, fuori dell'intervallo di esposizioni indicate negli studi più recenti sugli effetti sanitari acuti.

Benché molti studi abbiano ottenuto stime ragionevolmente consistenti di effetti acuti per il PM_{10} (in termini di massa), ciò non significa che la distribuzione dimensionale di questa frazione o la composizione delle particelle non abbiano importanza. Una sia pur limitata evidenza emersa da studi sulle tempeste di polveri e da esperimenti di laboratorio indica che per questo tipo di materiale aerodisperso le particelle appartenenti alle frazioni più grossolane del PM_{10} sono meno attive biologicamente di quelle fini e ultrafini derivanti dalle sorgenti combustive (WHO, 2000).

La maggior parte degli studi recenti, in cui sono state misurate le diverse frazioni dimensionali e/o i costituenti del PM, suggeriscono che gli effetti osservati sono largamente associati alle particelle più fini, o ultrafini e non alle frazioni più grossolane (coarse, ovvero $\text{PM}_{10-2,5}$) (Oberdörster, 1995; Peters et al, 1997; Wichmann e Peters, 2000; Penttinen et al, 2001; Ibaldo-Mulli et al, 2002; Accetta et al, 2004; Ruckerl et al, 2007a). In alcuni studi la presenza di forte acidità o di solfati nell'aerosol è stata ipotizzata come una concausa degli effetti associati al $\text{PM}_{2,5}$ (Lippmann e Thurston, 1996; Dockery, 2001; Reiss et al, 2007).

Ulteriori evidenze sono emerse anche su effetti sanitari a lungo termine conseguenti all'esposizione a basse concentrazioni di PM. Tali effetti riguardano la mortalità ed altre patologie croniche come la bronchite e la riduzione della funzione polmonare. Anche l'incremento di rischio di tumore polmonare è stato associato all'inquinamento ambientale in generale, ed in particolare alla presenza di particelle molto fini ($< 1 \mu\text{m}$) generate dai motori diesel (Coen, 2000; Vineis et al, 2004).

Studi di coorte effettuati negli USA hanno indicato che l'aspettativa di vita nelle comunità caratterizzate da esposizione ad alte concentrazioni di PM può essere più breve di 2-3 anni rispetto alle comunità esposte a concentrazioni inferiori (Dockery et al, 1993; Pope et al 1995)

Le particelle ultrafini ed i potenziali effetti sanitari

Recentemente vari ricercatori hanno ipotizzato un ruolo biologico di maggior rilievo da parte delle particelle ultrafini (PUF - particelle con diametro inferiore a $0,1 \mu\text{m}$) (Oberdörster et al, 1995; Wichmann e Peters, 2000; Ibal-Mulli et al, 2002; Sioutas et al, 2006; Lanki et al, 2006; Ruckerl et al, 2007; Ruckerl et al, 2007a). Tali particelle originano essenzialmente dai processi di combustione e sono largamente presenti nell'atmosfera degli ambienti di vita e di lavoro e in particolare nell'aria urbana, anche se hanno una massa irrilevante (Wichmann e Peters, 2000; Wahlin et al, 2001; Ruuskanen et al, 2001; Zhu et al, 2002; Aalto et al, 2005; Sioutas et al, 2006; Marconi e Cattani, 2006; Marconi et al, 2006a; Marconi et al, 2007). Negli ambienti urbani caratterizzati da flussi di traffico continui ed intensi le emissioni veicolari costituiscono le più significative sorgenti di PUF e contribuiscono a creare elevati livelli di concentrazione numerica di fondo da parte di queste particelle. È ormai dimostrato che i motori diesel, in particolare i veicoli pesanti, circolanti nelle città, sono responsabili di un significativo contributo alle emissioni di particelle fini tra cui le PUF (Marconi et al, 2008). Le particelle con dimensioni inferiori ad $1 \mu\text{m}$ contribuiscono molto marginalmente alla concentrazione in volume o in massa (Morawska et al, 1999) e le PUF comprendono solo dall'1% all'8% della massa di particelle ambientali. L'interesse nella misura del numero e delle dimensioni delle PUF deriva dal fatto che la distribuzione dimensionale numerica dell'aerosol urbano è dominata dalle PUF, benché esse contribuiscano molto poco alla concentrazione totale di massa. Una gran quantità degli studi più recenti condotti sugli animali e gli effetti dell'esposizione umana al PM suggeriscono che la capacità delle PUF di indurre effetti sanitari negativi può essere maggiore di quella percepita a seguito degli effetti riscontrati con le particelle di maggiori dimensioni di materiali simili (incluse quelle comprese nel $\text{PM}_{2,5}$). Nell'intervallo dimensionale nanometrico ($<100 \text{ nm}$) i materiali possono presentare proprietà sostanzialmente diverse da quelle possedute dagli stessi materiali con dimensioni maggiori. Come illustrato nella Tabella 1, tipicamente aumentano il rapporto tra area superficiale e massa ed il numero per unità di massa e ciò comporta una maggiore reattività chimica, più resistenza o una più efficiente conducibilità elettrica e, potenzialmente, anche una più accentuata attività biologica.

Tabella 1.1 – Relazione tra massa, dimensioni, numero e area di un tipico aerosol urbano (Adattato da Donaldson et al. *Occup Environ Med* 2001)

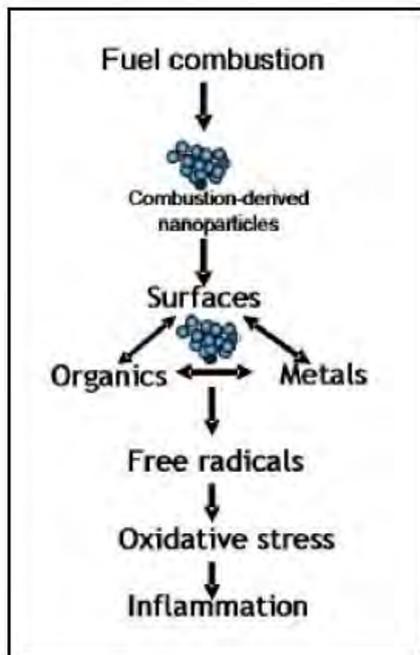
Massa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Diametro (μm)	Numero (per ml)	Area Superficiale ($\mu\text{m}^2/\text{ml}$)
10	2	1.2	24
10	0.5	153	120
10	0.02	2,400,000	3016

Benché siano necessari ancora ulteriori approfondimenti per chiarire i meccanismi di azione biologica, l'elevato numero di particelle, la loro elevatissima area superficiale, e la maggiore efficienza di deposizione delle PUF nel polmone, costituiscono probabilmente i fattori più rilevanti. I principali meccanismi di azione finora evidenziati hanno indicato come responsabili degli effetti sanitari negativi l'attività infiammatoria e lo stress ossidativo a carico del DNA, soprattutto da parte delle particelle con dimensioni intorno a 57 nm tipiche delle emissioni degli scarichi veicolari (Bräuner et al, 2007). Altrettanto rilevante può essere la presenza di metalli (specialmente Fe e/o metalli di transizione) (Dominici et al, 2007) e di composti acidi e organici sulla superficie di queste particelle (Oberdörster, 2001; Donaldson et al, 2001; Penn et al, 2005) e la loro capacità di attraversare la membrana cellulare evitando i meccanismi di fagocitosi (Geiser et al, 2005). Tale capacità sarebbe responsabile degli effetti cardiovascolari ed anche cerebrovascolari (Radomski et al, 2005; Gilmour et al, 2005; Peters et al, 2006; Suglia et al, 2008; Cruts et al, 2008). La misura numerica delle particelle, o meglio la loro superficie attiva (Monteiller et al, 2007), potrebbero rappresentare, quindi, degli indicatori dell'esposizione alle PUF più correlati con gli effetti sanitari osservati.

Come si è detto, il legame tra esposizione alle particelle atmosferiche più fini ed effetti sanitari negativi risulta ormai stabilito soprattutto sulla base degli studi epidemiologici (Nel, 2005). La maggior parte del materiale fine ed ultrafine incriminato deriva dalle sorgenti combustive ed è in larga misura una miscela di carbonio elementare ed organico, metalli, e composti inorganici quali solfati e nitrati. Una volta inalate dalle persone, le particelle possono essere incorporate dalle cellule presenti nel polmone e, in particolare le più fini, penetrare nel sistema circolatorio, trasferendosi in organi come il cuore, il fegato, o il cervello. Il meccanismo con cui impattano sulla salute non è ancora completamente chiarito, benché vi siano significative evidenze che abbia un ruolo importante la generazione di specie reattive ossigenate, quali i radicali OH (vedi schema illustrato nella Figura 1).

La reazione infiammatoria causata da queste specie reattive può esacerbare situazioni di disturbo preesistenti (Araujo et al, 2008). Le condizioni combustive delle sorgenti mobili o stazionarie possono condizionare la reattività degli aerosol e la loro capacità di generare specie reattive dell'ossigeno. Tali condizioni possono anche influenzare la speciazione di metalli di transizione, la morfologia delle particelle e la loro composizione, e le loro dimensioni, tutti parametri che possono determinare gli effetti sanitari negativi. La comprensione del legame tra l'aerosol ambientale ed il suo impatto sulla salute umana richiede, dunque, una serie di considerazioni sul processo combustivo, sul chimismo atmosferico e la dinamica dell'aerosol, che modificano le particelle, sui fenomeni di deposizione e trasporto delle particelle nel corpo umano, ed infine sull'interazione tra particelle e funzioni cellulari.

Figura 1.1 – Rappresentazione schematica dei probabili meccanismi biologici della risposta infiammatoria



Le PUF possono penetrare a fondo nelle regioni polmonari e possono traslocare in altri organi. La generazione di specie reattive dell'ossigeno all'interno delle cellule costituisce con molta probabilità lo stimolo iniziale di una serie di eventi a cascata, inclusa l'infiammazione, che porta a problemi respiratori e all'aggravamento di patologie cardiovascolari in atto (Borm et al, 2007). I composti organici alla superficie delle PUF ed i siti reattivi del carbonio elementare, costituente il loro nucleo, hanno un ruolo importante in questo processo. I metalli di transizione, specialmente il Fe, contribuiscono alla produzione di specie ossigenate reattive attraverso reazioni di ossidoriduzione (Dominici et al, 2007). In definitiva le condizioni di combustione hanno un impatto sul potenziale di partecipazione delle particelle a questo tipo di processi indesiderabili.

L'importanza delle caratteristiche combustive nella determinazione della composizione e morfologia delle particelle generate deve essere tenuta in considerazione da parte dei ricercatori che si occupano degli effetti sanitari. La comprensione del ruolo delle caratteristiche delle particelle come la composizione, le dimensioni, la carica superficiale, ecc. nell'induzione di effetti sanitari negativi, e la dipendenza di tali caratteristiche dalle condizioni combustive, è essenziale per stabilire regolamentazioni efficaci e realistiche.

Livelli di inquinamento

Riguardo all'andamento dei livelli di inquinamento misurati in questi ultimi anni in base ai parametri di legge esistenti per il PM_{10} e $PM_{2,5}$ nei paesi europei, l'Agenzia Europea per l'Ambiente (EEA) ha evidenziato in due recenti rapporti la responsabilità determinante dell'incremento del traffico e, in particolare, dei veicoli diesel (EEA, 2007; EEA, 2008). Tra gli inizi del 2000 ed il 2005, malgrado la diminuzione delle emissioni primarie e di precursori di PM registrata dalle stime modellistiche, le concentrazioni medie di PM nelle maggiori città europee sono rimaste relativamente stabili. La diminuzione delle emissioni, dunque, non risulta avere avuto alcuna significativa influenza sulla qualità dell'aria. L'EEA sottolinea la responsabilità di questa situazione all'incremento dell'uso di veicoli diesel

nelle aree urbane. In particolare l'EEA stima che nel periodo 1997–2004 tra 23 % e 45 % della popolazione urbana è stata esposta a concentrazioni superiori al valore limite stabilito dall'Europa per il PM₁₀, a fronte dell'inesistenza di una tendenza alla diminuzione di tale indicatore.

A conferma di tale situazione anche in Italia, è degno di nota il fatto che le attuali stime sul parco veicolare nel nostro paese registrano una costante crescita e un'incidenza (al 2005) pari a circa 600 veicoli ogni 1000 abitanti, dato che ci pone al secondo posto dopo il Lussemburgo nella classifica tra i 25 paesi europei (EEA, 2008).

Le indicazioni dell'Organizzazione Mondiale della Sanità

Nelle linee-guida per la qualità dell'aria in Europa (AQG) (WHO, 2000), l'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO) riporta lo stato delle conoscenze scientifiche relativamente ad una serie di inquinanti ed in particolare gli aspetti riguardanti le vie di esposizione, gli effetti sulla salute e le AQG o gli indici di rischio unitario per l'esposizione inalatoria.

Nella più recente revisione di queste linee guida (WHO 2006) vengono stabiliti per la prima volta dei valori numerici di riferimento per il materiale particolato, sulla base della constatazione di una consistenza ubiquitaria dell'evidenza scientifica sugli effetti sanitari dell'esposizione al PM in aria. Gli effetti patogeni osservati sono diversi, ma predominano quelli sul sistema respiratorio e cardiovascolare, e colpiscono la popolazione generale, la cui suscettibilità all'inquinamento può variare con lo stato di salute o con l'età.

Per il PM_{2,5} è stato indicato un valore limite di riferimento in corrispondenza di una concentrazione media annuale di 10 µg/m³, 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 µg/m³ 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 (50 µg/m³), e per il lungo termine (20 µg/m³). Per quanto riguarda le particelle UF, il cui rilevamento deve essere effettuato determinandone la concentrazione numerica per unità di volume, in considerazione dell'insufficienza di evidenze epidemiologiche da cui derivare una conclusione sul rapporto esposizione-risposta, non sono stati forniti per il momento specifici valori di concentrazione. Una sintesi dei valori-guida raccomandati per PM₁₀ e PM_{2,5} e gli obiettivi provvisori con i relativi effetti attesi (WHO 2005) viene riportata nella Tabella 2.

Tabella 1.2 – Linee-guida e valori obiettivo indicati dall’OMS per PM10 e PM2,5

	PM ₁₀ (µg/m ³)	PM _{2,5} (µg/m ³)	Note:
Media annuale (lungo termine)			
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)			
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.

In conclusione si può dire che il continuo incremento del volume dei trasporti e delle loro emissioni costituiscono un serio pericolo per la salute, in particolare per la maggioranza della popolazione residente nei grandi agglomerati urbani. Benché l’evidenza scientifica esistente supporti la raccomandazione di conseguire standards più stringenti per l’inquinamento atmosferico da particelle fini, i dati sui livelli di inquinamento, che attualmente si rilevano sul territorio nazionale, ed in particolare nelle aree urbane, pongono seri dubbi sulla possibilità di raggiungere i valori indicati nelle AQG dell’OMS nel breve e, probabilmente, anche nel medio termine. Ciò malgrado i numerosi provvedimenti messi in atto dall’Unione Europea. I costi dell’impatto negativo sulla salute e sugli ecosistemi appare del tutto inaccettabile ed è necessario progettare ulteriori misure per ridurre gli attuali livelli di inquinamento, a partire dalla adozione di strategie mirate alla minimizzazione degli effetti determinati dal crescere del traffico.

Oltre alla necessità di approfondire la ricerca mirata a chiarire ulteriormente i meccanismi di azione biologica con cui agiscono le particelle inalate delle varie dimensioni, è necessario attivare nuove e più incisive politiche per ridurre gli effetti dell’inquinamento da materiale particolato. Le future strategie di controllo e gestione delle emissioni veicolari dovrebbero incoraggiare lo sviluppo di nuove tecnologie meno “sporche”, aumentando in particolare l’efficienza dei combustibili. Nell’immediato tali strategie dovrebbero essere focalizzate almeno sui veicoli pesanti alimentati con diesel, in quanto anche una loro moderata diminuzione avrebbe un significativo impatto sulla riduzione delle concentrazioni di particelle.

1.2 Variabilità spaziale del particolato in Toscana 2000-2007

Come lavoro preliminare e di supporto alla campagna di misura nonché alla selezione delle stazioni, sono stati analizzati i dati di qualità dell'aria relativamente all'inquinante PM10. Questo al fine di valutare la variabilità spaziale delle misurazioni, caratterizzare l'inquinamento misurato dalle singole centraline e di individuare le eventuali corrispondenze tra le condizioni di inquinamento rilevate in singole aree urbane o rurali e in macro aree (comuni, province, distretti produttivi o altro) del territorio della Toscana.

La procedura di analisi ha previsto le seguenti fasi:

utilizzo dei dati della concentrazione media giornaliera di inquinante ([PM10] = $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e calcolo dei parametri di statistica descrittiva (medie, massimi, minimi, percentili, etc.) e del numero di superamenti dei valori limite, per:

- caratterizzare la variabilità delle misurazioni nella singola stazione su scala annuale
- la verifica dei parametri di qualità dell'aria
- la valutazione, su scala mensile, della variabilità stagionale delle misurazioni (utilizzando parametri medi mensili sia di concentrazione che di valore della deviazione standard, etc.).
- studio delle correlazioni tra le varie centraline presenti nella rete regionale (regressione lineare e coeff. Concordanza di Lin).
- applicazione di tecniche di statistica multivariata (analisi dei gruppi), per valutare le correlazioni tra i dati di concentrazione misurati.

Per meglio studiare i dati ed evidenziare i risultati il territorio regionale è stato suddiviso in quattro zone di indagine che, per caratteristiche geografiche, di urbanizzazione e tipologia di insediamenti industriali, permettessero di analizzare al meglio i risultati. Le quattro zone individuate sono:

- Piana Lucchese
- Area Metropolitana Firenze - Prato - Pistoia e Comprensorio Empolese
- Area Livorno - Pisa e Comprensorio del Cuoio
- Area Toscana Meridionale.

Piana Lucchese

Qualità dell'aria

I dati relativi alle stazioni della Lucchesia si riferiscono a Viareggio, Capannori ed all'area urbana di Lucca; in questa ultima zona le centraline misurano dati molto simili tra loro, con medie annuali che oscillano intorno ai $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e con valori annuali della deviazione standard di $16 - 18 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Il numero dei superamenti della media giornaliera è più alto a Viareggio. La stazione di Capannori, misura valori medi annuali al disotto dei $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Variabilità temporale

Tutte le stazioni sopra citate presentano una marcata variabilità stagionale, sia a Lucca che in provincia, evidenziando un aumento della concentrazione media e

del numero di superamenti nella stagione invernale; la concentrazione di polveri può crescere anche del doppio ed i superamenti del limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sono sostanzialmente concentrati nella stagione invernale.

Correlazioni

I risultati del calcolo dei coefficienti di correlazione per i dati di medie giornaliere evidenziano come in alcuni anni, le stazioni di Passaglia e San Michele a Lucca abbiano fornito dati molto simili con coefficienti r anche di 0.9. Anche le correlazioni con viale Carducci sono apprezzabili anche se non altrettanto significative. Le correlazioni, per il 2004, maggiormente significative riguardano gli accoppiamenti Capannori - Passaglia (coefficiente di Pearson ~ 0.9), Capannori - Tangenziale (coefficiente di Pearson ~ 0.8) e Passaglia - Tangenziale (coefficiente di Pearson ~ 0.9).

Considerazioni finali

Mediamente la situazione più anomala rimane quella della stazione di Viareggio, che si discosta dalle altre e che misura un inquinamento maggiore delle altre. Le centraline di Lucca città, Viareggio e Capannori sembrano inoltre essere caratteristiche di aree a tipologia di inquinamento specifico.

Area metropolitana Firenze-Prato-Pistoia e Comprensorio Empolese

Qualità dell'aria

Questa area mostra un'ampia variabilità della concentrazione misurata, con valori della media annua compresi tra un minimo di circa $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ed un massimo di $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e con valori della deviazione standard che passano da un minimo di $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ad un massimo di $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Le centraline da traffico poste nella zona urbana sono quelle che registrano i valori più alti (mediamente tra 40 e $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$) mentre le stazioni extraurbane o catalogate come fondo, misurano valori medi annui compresi tra 20 e $38 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Per quanto riguarda il centro urbano di Firenze, si nota nel periodo considerato, una diminuzione nei valori medi in corrispondenza delle centraline Bassi, Boboli e Gramsci; mentre, per le stazioni di Scandicci-Buozzi e Firenze-Mosse si riscontra un andamento sostanzialmente costante. Anche per quanto riguarda le stazioni di Prato, si evidenzia un andamento nella media annuale, sostanzialmente costante. Le centraline della provincia di Pistoia indicano una sostanziale stabilità in corrispondenza della stazione di Montecatini - Via Merlini classificata come stazione urbana di fondo, mentre un abbassamento del valor medio annuale si registra presso la centralina in zona rurale di Via Montale, classificata come stazione rurale di fondo.

Variabilità temporale

Le stazioni di Firenze Mosse, Scandicci-Buozzi, le centraline di Prato e di Pistoia mostrano una importante variabilità stagionale per tutto il periodo considerato con in media alti valori di concentrazione nei mesi invernali e bassi valori nei mesi primaverili ed estivi. Questo stesso andamento stagionale si verifica per il

valore della deviazione standard, che è indice della variabilità delle misure nel periodo considerato. Le centraline di Firenze Boboli, Firenze Bassi danno invece, valori delle medie mensili che non identificano un chiaro andamento stagionale, ma che risultano variabili in tutti i mesi dell'anno. Anche in queste stazioni è comunque possibile verificare un generale andamento stagionale del valore mensile della deviazione standard, che individua situazioni di minore variabilità nelle stagioni primaverile ed estiva e l'opposto in quelle invernali.

Correlazioni

Calcolando il coefficiente di correlazione per i dati di medie giornaliere nei tre anni considerati si verifica una sistematica buona correlazione (valori di $r > 0.85$) per le centraline esterne all'area urbana fiorentina. Le centraline dell'area urbana Bassi, Gramsci sono scorrelate da tutte le altre e anche tra loro. A queste considerazioni fa eccezione la stazione di Firenze Boboli che, pur con una certa variabilità negli anni, verifica un'alta correlazione con quasi tutte le centraline di misura ($r > 0.85$) dell'area in questione, fatta sempre eccezione per le stazioni di Gramsci e Bassi.

Considerazioni finali

I risultati sembrano individuare una vasta area che va da Firenze sia verso Prato e Pistoia, che verso Empoli, in cui le misure delle centraline sono ben correlate. I risultati per le centraline interne all'area urbana di Firenze stanno ad indicare una più diretta influenza di fenomeni su micro-scala e quindi locali di inquinamento.

Area Livorno-Pisa e Comprensorio del Cuoio

Qualità dell'aria

Per questa zona l'elaborazione dei dati ha fatto emergere come le medie annuali varino da un minimo di circa 25-28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per le stazioni della provincia di Pisa e Livorno (con la sola eccezione della stazione Maurogordato di Livorno che in alcuni anni si attesta su 17 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) fino ad un massimo di circa 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ delle stazioni urbana da traffico di Cascina Navacchio e Livorno carducci. I valori della deviazione standard invece hanno una variabilità ampia passando da minimi di 6-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a massimi di 22-25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Variabilità temporale

Le stazioni dell'area urbana di Pisa e di Livorno, mostrano una differenza, seppur non marcata, tra i valori di medie mensili e le deviazioni standard dei mesi invernali, in particolare dicembre, gennaio e febbraio, in rapporto a quelli primaverili ed estivi. Le rimanenti stazioni misurano valori di medie mensili relativamente variabili anche nei mesi di fine primavera/estate (giugno e luglio). Questa caratteristica si ritrova ovviamente anche nella verifica del numero di superamenti del valore limite di 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ che nelle centraline citate per ultime si verifica in maniera distribuita in tutti i mesi dell'anno, anche se l'incidenza maggiore si ha nel periodo invernale. Per quanto riguarda le medie mensili, le centraline dell'area pisana presentano una variazione stagionale con valori maggiori nel

semestre invernale rispetto a quello estivo; questa tendenza è meno accentuata dalle stazioni di Cascina Le medie mensili delle centraline dell'area livornese non sembrano seguire un andamento stagionale presentando valori molto simili in tutti i periodi dell'anno.

Correlazioni

In generale le centraline posizionate nella Piana dell'Arno da Pisa a Santa Croce (Comprensorio del Cuoio) mostrano un alto valore del coefficiente di correlazione, con la possibilità di individuare tre sottoaree nelle quali, i parametri, hanno raggiunto valori del coefficiente di correlazione r compresi tra 0.90 e 0.94. Queste aree possono essere identificate nella città di Pisa, nel comune di Cascina e nel Comprensorio del Cuoio. Alcune stazioni fanno poi da "collegamento", in quanto per esempio la stazione di Oratorio, situata nell'area extraurbana di Pisa, è ben correlata con le centraline interne all'area urbana e meno con quelle di Cascina, ma ritorna ad avere buona correlazione con le stazioni della zona del Cuoio. Per quanto riguarda Livorno, le centraline urbane hanno affinità con quelle urbane pisane.

Considerazioni finali

Come prima evidenza in quest'area non si registra variazione significativa nell'inquinamento da particolato aerodisperso negli ultimi anni. Infatti i valori delle medie annuali sono praticamente costanti con variazioni di qualche microgrammo per metrocubo. I risultati delle elaborazioni individuano, con buona approssimazione, una situazione di inquinamento persistente, sia a livello spaziale che temporale, individuata nell'area che da Pisa e Livorno si estende verso il Comprensorio del Cuoio. Le aree urbane di Livorno e Pisa danno risultati che le individuano come svincolate e che possono essere facilmente collegate a sorgenti di tipo locale e diretto.

Area meridionale Toscana

Qualità dell'aria

Questa area è caratterizzata dalla minore presenza di centraline di monitoraggio. I dati di concentrazione media annuale si attestano sui $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sia a Siena, a Grosseto ed ad Arezzo, e i valori della deviazione standard non superano i $10-12 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Variabilità temporale

Tutte le stazioni della zona non presentano un significativo andamento stagionale.

Correlazioni

Calcolando il coefficiente di correlazione per i dati di medie giornaliere non è possibile individuare alcun tipo di risultato apprezzabile salvo che non c'è diretta correlazione tra le centraline prese in esame.

Considerazioni finali

I livelli molto bassi di concentrazione misurati ad Arezzo e quelli medi risultanti a Siena, mostrano una situazione molto differente dall'area centro nord della Toscana dove il grado di antropizzazione, ma anche la conformazione orografica del territorio e di conseguenza la meteorologia e il clima influiscono in maniera molto differente sulla dispersione degli inquinanti.

1.3 Scelta delle stazioni di campionamento

La scelta delle stazioni di campionamento è stata strettamente legata alle finalità del progetto, tese ad ottenere elementi conoscitivi sulla distribuzione spaziale dei livelli di concentrazione di PM10 in aree rappresentative della regione e risalire alla conoscenza della composizione ed origine di tali polveri (natura primaria, secondaria e terziaria). La finalità ultima è stata quella di identificare le sorgenti del PM10 (tipologie), anche di tipo naturale, prevalenti in aree urbane e rurali per impostare le azioni di risanamento, determinare le correlazioni tra condizioni meteorologiche ed accadimenti di episodi acuti, identificare i rischi igienico-sanitari, predisporre piani e programmi coerenti con l'analisi delle situazioni.

Alcuni aspetti legati alla logistica ed alla fattibilità dell'esecuzione del progetto, hanno portato alla decisione di collocare i campionatori nell'immediata vicinanza delle stazioni della rete di rilevamento atmosferico gestita da ARPAT.

Questi aspetti riguardano:

1. la necessità di avere una conoscenza pregressa del sito candidato, quindi avere a disposizione dei dati di qualità dell'aria che potessero compiutamente descrivere la situazione d'inquinamento della zona da scegliere;
2. la possibilità di confrontare i dati ottenuti con il metodo gravimetrico manuale (metodica ufficiale secondo il DM 60/02) con i dati di PM10 ottenuti in parallelo dagli strumenti della rete di rilevamento in continuo della qualità dell'aria, che utilizza strumentazione automatica;
3. il fatto che i siti già utilizzati per le stazioni di rilevamento della rete possedessero i requisiti necessari in termini di accessibilità in sicurezza, fornitura di corrente elettrica e protezione della strumentazione da installare.

Nell'individuazione puntuale dei siti, sono stati valutati anche i seguenti fattori:

4. rappresentatività dei siti di campionamento nei confronti di tutte le zone oggetto dei piani di risanamento, secondo la classificazione del territorio regionale (DGRT n.1325/03):
 - Zona di risanamento Livornese, Pisana e del cuoio,
 - Zona di risanamento della Piana Lucchese,
 - Zona di risanamento dell'area metropolitana di Firenze-Prato-Pistoia e del Comprensorio Empolese,
 - Zona di risanamento comunale.
5. rappresentatività dei livelli di concentrazione a cui è esposta la maggior parte della popolazione. Per tale motivo è stata data rilevanza alle stazioni ubicate

in zone classificate come “fondo”, in base alla Decisione 2001/752/CE.

6. indicazioni riguardo all’esposizione a cui è sottoposta la popolazione in prossimità di volumi elevati di traffico veicolare.

Per la scelta dei siti di campionamento più significativi, sono stati tenuti in considerazione anche gli studi effettuati dall’Università di Pisa, Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Nucleare e della Produzione-Dipartimento di Ingegneria Chimica, sulla correlazione tra i dati pregressi delle stazioni della rete di rilevamento, relativi agli anni 2001-2004, in termini di rappresentatività, similarità o singolarità dei siti.

Alla fine dell’intero processo di valutazione sono state selezionate sette stazioni, ritenute rappresentative della situazione dell’inquinamento descritto anche da altre stazioni aventi caratteristiche simili, in base ai seguenti fattori:

- ⇒ similarità di andamenti stagionali,
- ⇒ trend annuali effettuati sui dati pregressi disponibili,
- ⇒ valori medi di concentrazioni.

Le stazioni selezionate sono indicate nella tabella seguente.

Tabella 1.3 – Elenco stazioni selezionate per il Progetto PATOS

Zona di risanamento (DGRT 1325/03)	Tipo di stazione (Decisione 2001/752/CE)	Identificazione sito
Livornese, Pisana e del cuoio	Periferica-Fondo	Livorno - Maurogordato
Piana Lucchese	Urbana-Fondo	Lucca - Capannori
Firenze-Prato-Pistoia e del Comprensorio Empolese	Urbana-Fondo	Firenze - Bassi
	Urbana-traffico	Prato - Strozzi
	Rurale-Fondo	Pistoia – Montale (*)
Comunale	Urbana-traffico	Arezzo - Fiorentina
	Urbana-Fondo	Grosseto - URSS

(*) sito scelto per l’utilizzo del campionatore di riserva quando questi non era utilizzato in altri siti. Non fa parte dei siti “ufficiali” del progetto non dovendovi garantire un numero di misure minime e rappresentative.

Come si evince dalla tabella, cinque siti scelti si trovano presso stazioni classificate come “fondo”.

Tre di essi sono classificati come “fondo urbano”, rappresentativi quindi del background di zone metropolitane o urbane di medie dimensioni, in assenza di sorgenti mobili o di impianti fissi situati nelle immediate vicinanze. Altri due siti di “fondo”, sono invece rappresentativi del background sub-urbano o rurale, entrambe caratterizzate da una sufficiente lontananza da importanti di sorgenti emmissive. Sono stati infine individuati due siti di campionamento che si trovano presso stazioni classificate come “urbana-traffico” in base alla Decisione 2001/752/CE, quindi rappresentativi della condizione dell’esposizione a sorgenti di tipo traffico.

L’ubicazione dei siti di campionamento scelti: sono mostrati nella mappa seguente.

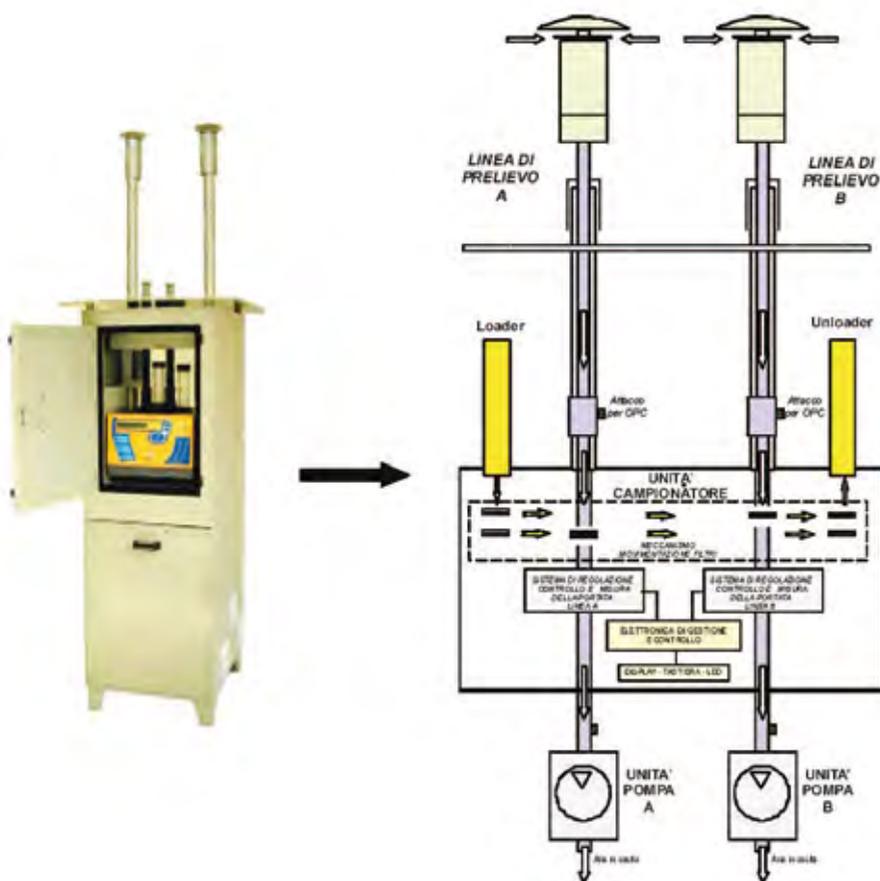
Figura 1.2 – Ubicazione dei siti di campionamento scelti



1.4 Metodi di campionamento

Il PM₁₀ è stato raccolto sia su filtri in fibra di Quarzo che di Teflon (diametro 47 mm) secondo la Direttiva Europea 96/62/CE e il DM n° 60 del 2 Aprile 2002, utilizzando un campionatore a basso volume a due linee indipendenti FAI Instruments Mod. Hydra Dual Sampler avente un sistema automatico e sequenziale di campionamento di particolato che opera contemporaneamente su due linee di prelievo. Il campionatore è dotato, inoltre, di un sistema di refrigerazione che permette di conservare i filtri ad una temperatura di +4°C fino al momento dell'analisi.

Le teste di prelievo impiegate sono a norma EN12341 con portata 2,3 m³/h e funzionano in base al principio dell'impatto inerziale.

Figura 1.3 – Campionatore e teste di prelievo

1.5 Metodi per la determinazione gravimetrica della concentrazione di PM₁₀

La concentrazione del PM₁₀, espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, è stata calcolata dividendo la massa del particolato raccolto per il volume di aria campionata nelle 24 ore.

I filtri in Teflon sono stati pesati con una bilancia analitica (sensibilità pari a $\pm 0,001 \mu\text{g}$), dopo un periodo di condizionamento di 24 ore a temperatura e umidità controllate (temperatura $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, umidità relativa $50 \pm 5\%$), secondo le direttive della normativa in vigore. Un cannoncino elettronico è stato inoltre utilizzato per eliminare effetti elettrostatici.

Le pesate dei filtri in fibra di Quarzo sono state effettuate con bilancia analitica elettronica Orma Wax 110, con accuratezza pari a $\pm 0,01 \mu\text{g}$ dopo aver proceduto ad un appropriato condizionamento a temperature ed umidità controllate.

Le pesate effettuate sui due supporti sono risultate essere in buon accordo nei limiti degli errori associati alla procedura di pesata stessa (riproducibilità migliore del 10%).

È stato convenzionalmente deciso che la quantificazione ufficiale del PM₁₀ rac-

colto in ogni stazione sia riferita alla misura ottenuta sui filtri in Teflon, in quanto questi campioni sono stati pesati seguendo la procedura a norma di legge (EN 12341, 1998), che prevede il condizionamento dei filtri per 24-48 a 20 ± 1 °C e $50 \pm 5\%$ d'umidità, e l'utilizzo di una bilancia con precisione di $0,001 \mu\text{g}$. Bisogna, comunque, osservare che le concentrazioni di PM10 registrate sul supporto in fibra di Quarzo sono generalmente leggermente più elevate in tutte le stazioni. Nella tabella seguente sono riportati il numero dei campioni raccolti e i periodi di campionamento relativi ad ogni stazione.

Tabella 1.4 – Numero dei campioni raccolti e i periodi di campionamento relativi ad ogni stazione

Sito	Arezzo	Capannori	Firenze
Numero campioni	162 filtri in fibra di Quarzo 162 filtri in fibra di Teflon	200 filtri in fibra di Quarzo 200 filtri in fibra di Teflon	179 filtri in fibra di Quarzo 179 filtri in fibra di Teflon
Periodi di campionamento	23 settembre - 6 ottobre 2005 25 ottobre - 7 novembre 2005 24 novembre - 4 dicembre 2005 24 dicembre - 9 gennaio 2005 26 gennaio - 8 febbraio 2006 25 febbraio - 12 marzo 2006 29 marzo - 11 aprile 2006 29 aprile - 15 maggio 2006 31 maggio - 13 giugno 2006 30 giugno - 13 luglio 2006 1 agosto - 16 agosto 2006 5 - 19 settembre 2006	8 settembre - 21 settembre 2005 23 settembre - 6 ottobre 2005 8 ottobre - 23 ottobre 2005 9 - 22 novembre 2005 6-21 dicembre 2005 11 - 23 gennaio 2006 10 - 23 febbraio 2006 13 - 26 marzo 2006 14 - 27 aprile 2006 16 - 29 maggio 2006 15 - 30 giugno 2006 15 - 30 luglio 2006 18 agosto - 2 settembre 2006 21 settembre - 5 ottobre 2006	8-21 settembre 2005 8-23 ottobre 2005 9-22 novembre 2005 6-21 dicembre 2005 11-24 gennaio 2006 10-23 febbraio 2006 14-27 marzo 2006 13-27 aprile 2006 16-29 maggio 2006 15-28 giugno 2006 15-30 luglio 2006 18 agosto - 2 settembre 2006 21 settembre - 5 ottobre 2006
Sito	Grosseto	Livorno	Prato
Numero campioni	180 filtri in fibra di Quarzo 180 filtri in fibra di Teflon	165 filtri in fibra di Quarzo 165 filtri in fibra di Teflon	136 filtri in fibra di Quarzo 136 filtri in fibra di Teflon
Periodi di campionamento	23 settembre - 6 ottobre 2005 8 - 23 ottobre 2005 9 - 22 novembre 2005 6-21 dicembre 2005 11-24 gennaio 2006 10-23 febbraio 2006 14-27 marzo 2006 13-27 aprile 2006 16-29 maggio 2006 15-28 giugno 2006 15-30 luglio 2006 18 agosto - 2 settembre 2006 21 settembre - 5 ottobre 2006	8-21 settembre 2005 25 ottobre - 7 novembre 2005 24 novembre - 4 dicembre 2005 24 dicembre - 9 gennaio 2005 26 gennaio - 8 febbraio 2006 24 febbraio - 12 marzo 2006 24 febbraio - 11 marzo 2006 29 marzo - 11 aprile 2006 3 - 14 maggio 2006 31 maggio - 13 giugno 2006 30 giugno - 13 luglio 2006 1 agosto - 16 agosto 2006 5 - 19 settembre 2006	25 ottobre - 7 novembre 2005 24 novembre - 4 dicembre 2005 24 dicembre - 9 gennaio 2005 26 gennaio - 8 febbraio 2006 24 febbraio - 12 marzo 2006 29 marzo - 11 aprile 2006 29 aprile - 14 maggio 2006 31 maggio - 13 giugno 2006 30 giugno - 13 luglio 2006 1 agosto - 16 agosto 2006 5 - 19 settembre 2006
Sito	Montale		
Numero campioni	81 filtri in fibra di Quarzo 84 filtri in fibra di Teflon		
Periodi di campionamento	17 dicembre 2005 - 10 gennaio 2006 30 marzo - 17 giugno 2006		

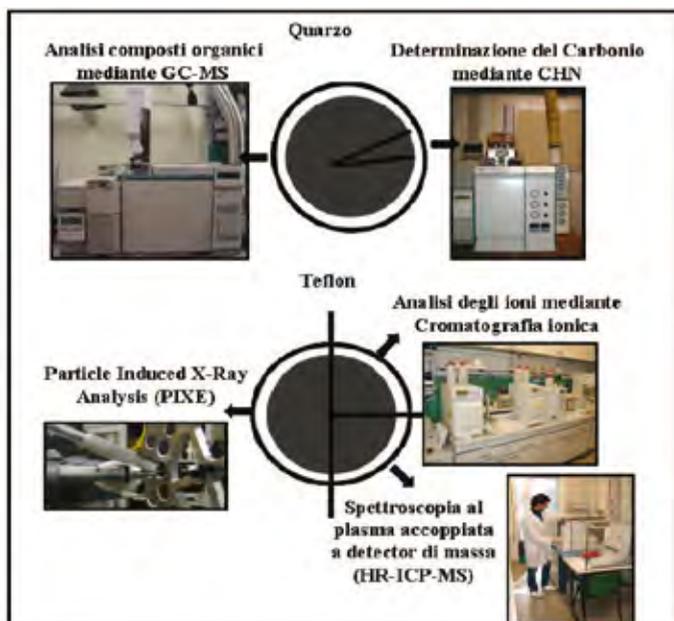
1.6 Metodi di analisi per lo studio della composizione chimica

Dopo la pesata, i filtri in Teflon sono stati tagliati in tre parti secondo lo schema mostrato in Figura 1.4. Su una metà del filtro è stata condotta l'analisi elementare con la tecnica PIXE (Particle Induced X-ray Emission). Tale tecnica non è distruttiva quindi 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 mediante cromatografia ionica e del contenuto di selezionati metalli (frazione solubilizzabile a pH 1.5) con spettrometria di massa ad alta risoluzione con atomizzazione al plasma accoppiato induttivamente (HR-ICP-MS).

Una piccola porzione del filtro in Quarzo è stata analizzata per la determinazione della concentrazione del carbonio totale con analizzatore CHN. La restante porzione di filtro è stata analizzata per la determinazione degli idrocarburi alifatici lineari (n-alcani) e degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) mediante gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS) (vedi Figura 1.3).

Figura 1.4 – Suddivisione dei filtri per l'analisi



Analisi del particolato atmosferico con metodi fisici

I filtri in Teflon sono stati analizzati tramite la tecnica PIXE. I campioni sono stati irraggiati per circa 500 secondi ciascuno con un fascio di protoni estratto in aria (energia 2.4 MeV, intensità ~ 5 nA, sezione ~ 2 mm²). Su ciascun campione è stata effettuata una scansione del fascio, in modo da coprire tutta la superficie campionata e mediare eventuali disomogeneità. I raggi X caratteristici delle diverse specie atomiche emessi per fluorescenza durante l'irraggiamento sono stati analizzati con un sistema a dispersione di energia e contati con due rivelatori al silicio. Per l'analisi automatica dei campioni, costituiti da metà di ogni filtro, è stato realizzato uno scambiatore di campioni con porta-campioni a forma di mezza-luna (Figura 1.5).

Figura 1.5 – Foto dell'apparato sperimentale utilizzato per le misure PIXE (presso il laboratorio LABEC dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare – Sezione di Firenze).



Gli spettri sono stati analizzati con il codice GUPIX per ricavare le aree dei picchi relativi agli elementi misurati (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Zr, Ba, Mo, Pb). Le concentrazioni dei singoli elementi sul filtro sono state ricavate per confronto con una serie di standard sottili contenenti elementi con densità nota; infine, conoscendo il volume di aria campionato, sono state calcolate le concentrazioni atmosferiche degli elementi rilevati (esprese in ng/m^3).

Alcuni campioni sono stati analizzati tramite la tecnica PESA (*Particle Elastic Scattering Analysis*), per la determinazione della concentrazione di H, C, Ne O; le concentrazioni di C totale sono risultate compatibili entro gli errori sperimentali con i valori misurati dal Dipartimento di Chimica.

Determinazione del contenuto ionico totale

La determinazione del contenuto ionico solubile del particolato atmosferico contenuto nei filtri in Teflon è stata effettuata per cromatografia ionica. Un quarto di ogni filtro è stato inserito in una provetta pre-pulita, addizionato di 10 ml di H_2O ultrapura (Milli-Q, resistività maggiore di 18 MW) e trattato in bagno ad ultrasuoni per 20 minuti. La soluzione così ottenuta è stata iniettata in un sistema costituito da tre cromatografi ionici per la determinazione di:

- Cationi inorganici – Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}
- Anioni inorganici – Fluoruri, Cloruri, Nitrati, Solfati
- Anioni organici – Acetati, Glicolati, Propionati, Formiati, MSA (acido metansolfonico), Piruvati e Ossalati.

Determinazione dei metalli mediante HR-ICP-MS

Un quarto di ogni filtro è stato inserito in una provetta pre-pulita, addizionato di 10 ml di una soluzione al 2 per mille di HNO₃ ultrapuro (pH = 1.5) e trattato in bagno ad ultrasuoni per 20 minuti. La determinazione della frazione solubilizzabile (nelle condizioni di estrazione) di selezionati metalli nel particolato atmosferico contenuto nei filtri in Teflon è stata effettuata per spettrometria di massa con atomizzatore al plasma (HR-ICP-MS). È stato utilizzato un ICP-MS Finnigan Element-2 a doppia focalizzazione. Lo strumento atomizza la soluzione contenente il campione attraverso un plasma di argon ottenuto per accoppiamento induttivo con una sorgente a radiofrequenze (27 MHz). Il separatore di massa è a doppia focalizzazione, con un settore magnetico e un settore elettrostatico. I valori di risoluzione sono selezionabili in tre range: 300, 4000 e 10.000 (m/Dm). Le elevate risoluzioni ottenibili permettono la determinazione di tutti i metalli di interesse senza sostanziali interferenze bariche.

Determinazione del Carbonio

La componente carboniosa è stata determinata su una porzione del filtro in fibra di Quarzo mediante analisi elementare utilizzando un analizzatore CHN (Analyzer CHN Thermo 1112).

Tale strumento si basa su una lettura cromatografica del carbonio. L'analisi consiste nel sottoporre il campione ad un processo di combustione, mediante spot di O₂, e di riduzione, con flusso costante di He come gas carrier. La miscela gassosa (N₂, CO₂, H₂O) fluisce attraverso una colonna cromatografica dove ha luogo la separazione e, in uscita da essa, raggiunge un detector a conduttività termica dove una termocoppia rileva la differenza di potenziale tra il carrier puro e quello contenente CO₂ consentendo di ottenere un segnale cromatografico.

La temperatura di combustione applicata, che raggiunge i 1500 °C, risulta proporzionale al tempo di ritenzione, e l'area cromatografica proporzionale alla concentrazione di carbonio.

Con questa tecnica è stato determinato non solo il carbonio totale (TC) ma anche, secondo il metodo di Zappoli et al. (Atmos. Env. 33, 2733-2743, 1999), il carbonio organico (OC), elementare (EC) ed inorganico (IC) .

I valori di carbonio misurati sono tuttavia stati corretti, secondo quanto riportato in letteratura per ogni tipologia di stazione, in quanto risultano sottostimati non tenendo conto di una frazione importante, costituita da composti organici contenenti, oltre al carbonio, altri elementi come ad esempio l'ossigeno e l'idrogeno. Si è ottenuto così quello che convenzionalmente viene indicato come POM (Particulate Organic Matter).

È stato, inoltre, stimato il valore della componente organica secondaria (POM_{sec}) utilizzando la seguente espressione proposta da Turpin and Huntzicker (Atmos. Env., 1995).

$$POM_{sec} = POM - POM_{primario} \quad POM_{primario} = (POM/EC)_{min} \times EC$$

La determinazione di TC, OC, EC per alcuni filtri è stata effettuata sia con analizzatore CHN che tramite un analizzatore termo-ottico (Sunset, USA). I campioni della dimensione di 1,5cm² sono riscaldati in un'atmosfera pura di elio fino a 820°C; i composti carboniosi che si sono volatilizzati (carbonio organico e carbonati) sono ossidati cataliticamente a CO₂, ridotti a metano e quantificati con il FID. La temperatura del forno viene, dunque, abbassata ed il gas convertito in una miscela al 2% di ossigeno in elio; la temperatura cresce di nuovo fino ad 850°C. La discriminazione tra OC ed EC è ottenuta grazie al monitoraggio della trasmissione di un raggio laser attraverso il filtro. Durante la prima fase di riscaldamento la trasmittanza decresce mentre nella seconda fase aumenta progressivamente: quando la trasmittanza raggiunge il suo valore iniziale si ha il punto di split ossia il punto in cui si apprezza la separazione tra OC e EC. Il carbonio che si sviluppa prima di questo punto è considerato organico mentre quello che si sviluppa dopo è considerato elementare.

Determinazione dei composti organici (n-alcani e IPA)

Per l'estrazione delle sostanze organiche da filtro in fibra di quarzo è stata eseguita una metodica di estrazione a freddo, basata sul metodo proposto da Bi et al., (Science of total environmental 300, 213-228, 2003).

Ogni filtro, prima dell'estrazione è stato addizionato di una miscela di standard interni deuterati per poter valutare il recupero della procedura.

Il filtro è stato tagliato in piccoli frammenti, introdotto in provetta da centrifuga con una miscela H₂O /Metanolo e sottoposto ad agitazione magnetica.

Successivamente il campione ha subito un processo di sonicazione in bagno di ghiaccio per favorire il distacco del particolato dal filtro. (Bi et al., 2003)

Una volta terminato il bagno ad ultrasuoni, si sono aggiunti in provetta 4 ml di miscela estraente costituita da esano/diclorometano e il tutto è stato sottoposto prima ad agitazione magnetica e, successivamente, a centrifugazione a 2500 rpm. Quest'ultimo processo è stato ripetuto per tre volte.

I tre estratti organici sono stati riuniti, sottoposti ad anidificazione su una colonna di solfato di sodio e, infine, concentrati sotto leggero flusso di azoto fino ad un volume di 100ml.

Tutti i campioni sono stati, dunque, analizzati in GC e GC-MS.

È stato utilizzato un gascromatografo GC 2010 Shimadzu provvisto di un detector a ionizzazione di fiamma e predisposto per la fast chromatography. Il gascromatografo è munito di una colonna capillare modello Supelco 28465-U, lunga 10 m, con un diametro interno di 0.1 mm e spessore di film liquido di 0.1 µm; ed opera con un iniettore split-splitless. Il gas carrier è He al flusso di 1 ml/min. Il volume di campione introdotto in colonna è 1 µl, prelevato attraverso una microsiringa tarata con autoiniettore Shimadzu AOC-20i.

È stato utilizzato un gascromatografo 6890 Inert Hewlett Packard accoppiato ad uno spettrometro di massa 5973 SD provvisto di detector a impatto elettronico. Il gascromatografo è munito di una colonna capillare modello Agilent 122-3832

DB-35ms, lunga 30 m, con un diametro interno di 0.25 mm e spessore di film liquido di 0.25 μm ; ed opera con un iniettore split-splitless. Il gas carrier è He al flusso di 1 ml/min. Il volume di campione introdotto in colonna è 1 μl , prelevato attraverso una microsiringa tarata con autoiniettore.

L'identificazione qualitativa dei composti organici analizzati è stata effettuata comparando gli spettri di massa dei campioni con quelli riportati nella libreria di riferimento degli spettri di massa (NIST-National Institute of Standards and Technology 2002) e in quella creata nell'ambito del nostro gruppo di ricerca iniettando i singoli standard in GC-MS. La conferma dell'identificazione è stata inoltre effettuata confrontando gli indici di ritenzione gascromatografica dei composti standard con quelli ottenuti dei composti incogniti.

1.7 Metodi per la determinazione delle dimensioni e morfologia delle PM

Oggetto del presente paragrafo è la metodica di uso del microscopio a scansione elettronica per l'ottenimento della caratterizzazione chimico-fisica del PM_{10} . 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]. Essa è stata implementata per la determinazione dell'analisi dimensionale delle polveri sottili, per lo studio dei parametri morfologici e per la 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) [Grassi et al. 2004, Grassi et al. 2006]. 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 PM_{10} 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 utilizzati in questo caso filtri in policarbonato tipo POLICARBONAT PC40 AOX di forma circolare e con diametro del filtro di 47 mm e diametro dei pori di 0.4 mm.

Questo tipo di filtri è particolarmente indicato per queste applicazioni in relazione alla loro 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 m^3 . In definitiva il tempo di campionamento è di circa 2-4 h, con aspirazione continuata, oppure discontinua sull'arco delle 24 h di un giorno.

La preparazione del campione per l'analisi al microscopio a scansione elettronica, SEM, prevede che il filtro debba essere montato su differenti supporti, che hanno dimensioni variabili da un quadrato di 3cm x 3cm fino ad un cerchio con diametro di base di 5mm; pertanto una porzione del filtro di queste dimensioni è stata di volta in volta ritagliata dal filtro campionato. Per effettuare diversi tipi di analisi sul campione, più porzioni dello stesso filtro vengono ritagliate, ognuna posta su di un supporto separato. Per l'acquisizione di immagini ad alta definizione, si tratta il campione per ottenere una superficie uniforme, più leggibile dal fascio di elettroni, rivestendolo di un sottile strato di carbonio, oro, platino o oro/palladio sotto forma elementare, che risponde ai fasci di elettroni incidenti con emissioni secondarie standard interpretabili correttamente dal rivelatore.

Determinazione parametri dimensionali

Per questa determinazione si è scelto di rivestire in oro il supporto destinato all'analisi dell'immagine, per favorire la conducibilità e non caricare elettricamente il campione. Per l'applicazione della procedura in questione 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 massima 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]. Per lo studio in questione sono stati selezionati i seguenti ingrandimenti: 100X, 1000X, 5000X e 10000X. Le immagini con ingrandimento 1000X hanno una superficie di circa $1.23 \cdot 10^4$ micrometri quadri e danno informazioni rappresentative sul numero complessivo di particelle collezionate sull'intero filtro, essendo la densità di particelle sostanzialmente uniforme su tutta la superficie dello stesso. Ingrandimenti 5000X e 10000X invece danno informazioni sulle popolazioni di particelle di dimensioni più piccole fino a diametri di poche decine di nanometri. Le immagini così scelte vengono salvate su supporto digitale in formato ad alta definizione (.tiff) con la dimensione massima consentita dallo strumento, più di un milione di pixel per ognuna di esse. Le immagini così ottenute per ognuno dei filtri sono state elaborate tramite un apposita procedura tradotta in un software [Grassi et. al 2004, Grassi et al. 2006] che permette di svolgere l'elaborazione dell'immagine ed ottenere le informazioni di conteggio di tutte le particelle raccolte sul filtro e dei parametri dimensionali di base: diametro medio, area e perimetro di ciascuna particella. Una volta creata la base di dati il software permette di calcolare le distribuzioni dimensionali in numero, area e volume per ognuno dei campioni analizzati.

Determinazione parametri di forma

Il software di cui sopra permette di calcolare anche parametri di forma delle particelle analizzate; infatti vengono misurati anche parametri derivati utili alla classificazione morfologica delle particelle: il rapporto tra i raggi, l'aspetto, inteso come rapporto tra diametri maggiore e minore dell'ellisse sovrapposto all'oggetto, la rotondità che è una grandezza definita in funzione del rapporto tra l'area ed il perimetro e dà informazioni sulla somiglianza dell'oggetto misurato rispetto ad un cerchio, infine la dimensione frattale, che è definita come la misura con cui il perimetro dell'oggetto aumenta quando la scala di misura viene ridotta (il software applica il metodo del Box Counting).

Determinazione composizione chimica

Per questo tipo di indagine delle PM sul filtro, tramite il sistema EDS (Oxford Inc.) montato sul SEM la ricopertura con un materiale metallico non è utilizzabile, poiché questo influenzerebbe lo spettro di emissione e di conseguenza la determinazione analitica. Per evitare dunque il caricamento elettrostatico del campione si variano i parametri operativi dello strumento, riducendo ad esempio il grado di vuoto fino a raggiungere una pressione di 12 Pa. Uno dei parametri che viene modificato è la distanza di lavoro, che per aumentare l'efficienza dell'analisi EDX (Energy Dispersive X ray analysis) deve essere aumentata fino a 17 mm. Per questo tipo di analisi, al fine di avere una sufficiente emissione di raggi X, è necessario utilizzare un voltaggio variabile in relazione al tipo di elementi che si vogliono determinare: 8-12 KeV per elementi leggeri, fino a 18-20 KeV per elementi pesanti. L'immagine viene ottenuta tramite elettroni retrodiffusi (BSE). La risoluzione spaziale ottenibile in immagini da elettroni retrodiffusi è inferiore a quella ottenibile con gli elettroni secondari. Inoltre le immagini da elettroni retrodiffusi consentono di ottenere il cosiddetto contrasto di fase, cioè la distribuzione spaziale delle varie fasi presenti nel campione. Il risultato di tale analisi permette di ottenere la determinazione semi-quantitativa della composizione elementare di ogni singola particella, con risoluzione nominale di $Z \geq 5$, che corrisponde agli elementi: B, C, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Pb etc. L'analisi dell'immagine sulle particelle analizzate, svolta con la stessa metodologia descritta in precedenza, permette di determinare i parametri dimensionali e morfologici da accoppiare all'analisi elementare.

Il campionamento è stato svolto durante i periodi indicati nella seguente tabella per ognuno dei siti individuati.

Tabella 1.5 – Siti e periodi di campionamento per le analisi al SEM

Sito	Arezzo	Arezzo	Firenze	Capannori	Capannori	Prato	Grosseto	Grosseto	Livorno
Inizio	11/05/2006	07/11/2005	01/07/2006	08/10/2005	22/03/2006	03/04/2006	19/01/2006	22/07/2006	02/02/2006
Fine	19/05/2006	11/11/2005	02/07/2006	11/10/2005	26/03/2006	07/04/2006	24/01/2006	01/08/2006	07/02/2006

1.8 Metodi per la determinazione della composizione isotopica del PM10

I campioni utilizzati per la caratterizzazione isotopica del carbonio e dello zolfo nelle PM sono stati campionati con un sistema costituito da un 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 i campioni medi giornalieri di particolato sono stati utilizzati filtri in fibra di quarzo. I campioni così ottenuti sono stati sottoposti alla procedura del DM 60/2002 per la determinazione gravimetrica della concentrazione di PM10 in aria ambiente.

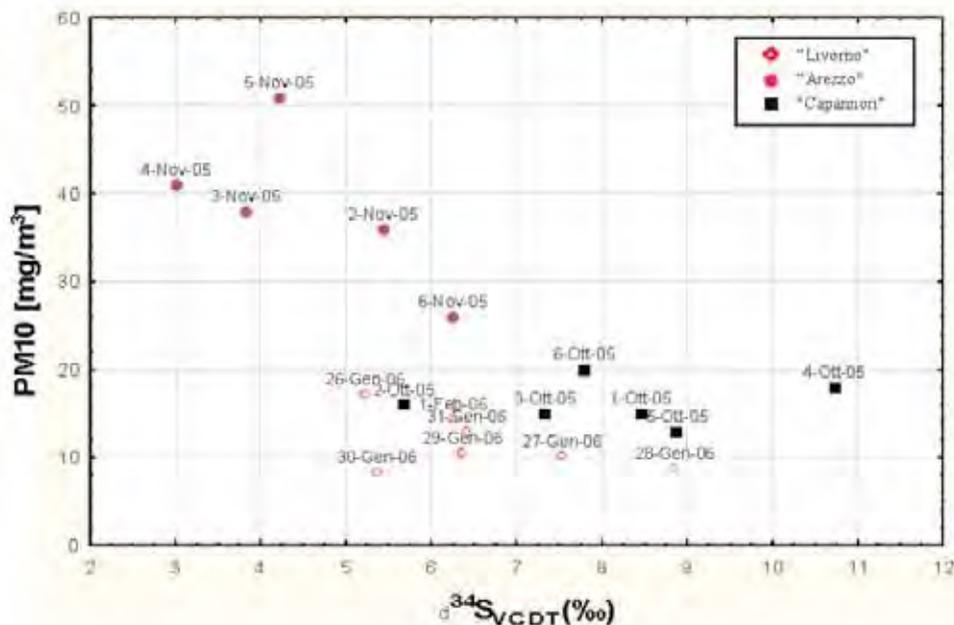
La determinazione isotopica del carbonio nelle PM10 sui filtri è stata fatta attraverso la metodologia di analisi CE/EA-IRMS (Carlo Erba/Elemental Analyzer - Isotope Ratio Mass Spectrometry). Per prima cosa si sono preparate varie repliche di campione, in numero maggiore di 5, ottenute prelevando parti di filtro dal campione, ognuna con un peso variabile da 25 a 35µg determinato con una bilancia tipo Sartorius CP225D-OCE (10µg weight resolution) ed inserite in apposite capsule portacampione di stagno.

I campioni sono stati analizzati in sequenza da un apparato di combustione Thermo Finnigan, Elemental Analyser-EA1108, che permette di convertire in CO₂ tutta la frazione organica presente nel campione attraverso due passaggi: il primo attraverso una colonna di quarzo con un catalizzatore ossidante (Ag/Co oxide, Cr oxide), seguita poi da una colonna riducente in quarzo (Cu oxide and Cu). Nella prima colonna avviene la flash combustion a circa 1020°C, che determina la formazione di gas che vengono trattati nella seconda colonna alla temperatura di 650°C. Il carrier gas usato è una miscela di elio (120-125 ml/min) e ossigeno (10-12 ml/min). Tutta la CO₂ prodotta è così trasportata nello spettrometro Thermo Finnigan-Delta Plus XP per la determinazione del contenuto isotopico. Il software dello spettrometro permette di calcolare direttamente il valore di δ13C(‰) in rapporto allo standard di riferimento PDB ("Pee Dee Belemite" CaCO₃), applicando il rapporto 13C/12C dove, $R = 13C/12C$, (Brand,1996).

$$\delta^{13}C(\text{‰}) = [(R_{\text{campione}}/R_{\text{standard}}) - 1] * 1000$$

La metodologia è stata sviluppata e messa in opera attraverso numerosi test di laboratorio tra i quali si ricordano i corretti settaggi dello spettrometro attraverso l'analisi di numerosi standard (polietilene, urea, grafite, saccarosio, etc.) per la determinazione del δ13C(‰) e per la verifica della ripetibilità del dato [Grassi et al. 2007]. Durante l'analisi e dalle numerose prove di calibrazione effettuate è possibile calcolare anche il contenuto di carbonio totale presente nel campione. La stessa metodologia è applicata, in via esplorativa anche per l'analisi degli isotopi dello zolfo su di un limitato numero di campioni per i quali si riportano i risultati in maniera sintetica ed aggregata.

Figura 1.6 – valori di media giornaliera di $\delta^{34}\text{S}$ (‰) per alcuni campioni di PM10 raccolti durante la campagna di PATOS in Toscana rappresentati in funzione del valore di contrazione di PM10.



1.9 Metodi per l'elaborazione dei dati

L'analisi di tutti i campioni con diverse tecniche chimiche e fisiche ha permesso di ricostruire la composizione dell'aerosol in tutti i giorni di campionamento. In particolare è stato possibile calcolare il contributo, assoluto e percentuale, delle diverse componenti maggioritarie che costituiscono il PM10:

- **POM** (Particulate Organic Matter): composti organici del carbonio, sia primari che secondari (determinato come illustrato nel paragrafo 1.5).
- **EC** (carbonio elementare): carbonio nella sua forma grafite, primario (determinato come illustrato nel paragrafo 1.5).
- **Secondari inorganici**: somma di Solfati, Nitrati e Ammonio (direttamente misurati tramite Cromatografia Ionica);
- **Crostate**: componente minerale prodotta dall'erosione della crosta terrestre; viene ottenuta come somma delle concentrazione degli elementi tipici della crosta terrestre considerati come ossidi (T.A. Cahill, Aerosol Collection and Compositional Analysis for Improve, NPS Annual Report 1995).
- **Marino**: aerosol prodotto dagli spray marini e trasportato a lunga distanza. Si ottiene semplicemente sommando le concentrazioni degli ioni Na^+ e Cl^- .

Poiché le particelle di aerosol mantengono, entro certi limiti, la composizione chimica caratteristica della sorgente che le ha prodotte, la rivelazione degli elementi e dei composti che costituiscono il particolato, realizzata su lunghe serie temporali, permette di ottenere importanti informazioni sulle fonti sia naturali sia antropiche del PM10.

Per ottenere questi risultati è necessario analizzare i dati tramite opportuni metodi di analisi statistica multivariata, detti modelli a recettore. Per questo i dati raccolti in questa campagna sono stati analizzati tramite PMF (Positive Matrix Factorisation), il modello attualmente più accreditato ed utilizzato a livello internazionale (ad es. da EPA, l'agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti).

I risultati ottenuti sono sintetizzati nei paragrafi successivi, suddivisi per stazione di campionamento.

2. DATI METEOROLOGICI E DI EMISSIONE

2.1 I dati meteorologici

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.

È 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 mese¹.

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 PM10. Dopo la selezione della base-dati meteorologica, sono state determinati i coefficienti di correlazione tra parametri meteo e misure di PM10. Successivamente sono stati individuati alcuni valori-soglia,

1 <http://www.lamma.rete.toscana.it/clima-e-energia/climatologia/report-mensili-toscana>

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 PM10 superiori a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – 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 PM10 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 PM10. 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. Per maggiori dettagli si rimanda all'appendice 2.

Come naturale prosecuzione del lavoro finalizzato ad individuare una relazione tra le condizioni meteorologiche e le concentrazioni di PM10 sono state analizzate le serie storiche delle misure di PM10, rilevate nell'arco di 12 mesi, dal 1 ottobre 2005 al 30 settembre 2006, nelle sette centraline di monitoraggio in cui sono stati raccolti i campioni analizzati nella campagna di misure del progetto PATOS. La scelta di effettuare le elaborazioni statistiche sui dati misurati nelle centraline di monitoraggio piuttosto che sui dati ottenuti dai campioni di PM10 raccolti nella campagna di misure è dettata dalla necessità di continuità e confrontabilità con i risultati ottenuti dallo studio incentrato sui dati del quinquennio 2000-2004; inoltre i campioni della campagna di misure non sono stati raccolti con continuità nell'arco dei 12 mesi, ma secondo uno specifico calendario determinato sulla base delle esigenze del progetto. Per quanto riguarda i parametri meteorologici, sono state selezionate sei stazioni meteorologiche, in base alla vicinanza con i siti di campionamento, come riportato nella seguente tabella. Per Firenze (FIBASSI) è stata individuata la stazione Ximeniano, per Prato (POSTRO) e Montale (PTMONT) la stazione LaMMA di Sesto Fiorentino, per Capannori (LUCAP) la stazione ARPAT di Porcari, per Arezzo (ARFIOR), Livorno (LIMGO) e Grosseto (GRURS) tre stazioni localizzate nei tre capoluoghi di provincia.

Tabella 2.1 – Elenco delle stazioni meteo selezionate.

N°	NOME	LOCALITA'	ENTE	LAT	LON	centralina associata
1	Ximeniano	Firenze	LaMMA	43.78	11.25	FIBASSI
2	Sesto	Sesto Fior.	LaMMA	43.82	11.20	POSTR, PTMONT
3	Arezzo	Arezzo	ARPAT	43.46	11.87	ARFIOR
4	Porcari	Porcari	ARPAT	43.84	10.62	LUCAP
5	Livorno	Livorno	LaMMA	43.55	10.30	LIMGO
6	Grosseto	Grosseto	LaMMA	42.79	11.10	GRURS

In prima battuta, sono state analizzate le serie storiche delle misure di PM10, rilevate dal 1 ottobre 2005 al 30 settembre 2006 nelle sette centraline di monitoraggio selezionate. I risultati di tutte le analisi svolte sulle serie storiche sono in linea con i risultati ottenuti nel precedente studio: un forte andamento stagionale per il gruppo delle stazioni nell'entroterra, molto correlato anche se con differenze quantitative nelle stazioni di Montale e Capannori, un andamento pressoché costante per le due stazioni vicine alla costa. Lo studio relativo al quinquennio 2000-2004 aveva però evidenziato una maggiore correlazione tra le serie storiche rilevate nelle centraline di Mauro Gordato (LI) e di URSS (GR), correlazione decisamente meno evidente nel periodo 2005-2006.

Successivamente sono state evidenziate le correlazioni tra gli indicatori meteorologici significativi per l'accumulo o la diminuzione delle concentrazioni di polveri in atmosfera – velocità del vento media giornaliera, pioggia cumulata su base gior-

naliera e temperatura media giornaliera – ed i valori di concentrazione di PM10, registrati nel periodo della campagna di misure prevista da PATOS. L'influenza degli indicatori meteo sulle serie storiche di PM10 è stata evidenziata tramite le matrici di correlazione, confrontando le misure di PM10 registrate in una determinata centralina e gli indicatori meteo ottenuti dai dati rilevati nella stazione meteo più vicina. In ultimo, sono stati individuati alcuni valori-soglia, in particolare per la pioggia cumulata e per la velocità media del vento; sulla base dei valori-soglia, valutati per ciascuna stazione meteo, sono stati individuati i periodi temporali in cui si sono verificate condizioni meteo particolarmente favorevoli o sfavorevoli all'accumulo degli inquinanti in atmosfera, nell'arco temporale in cui si è svolto il campionamento previsto dal progetto.

Di seguito verranno descritti gli episodi più significativi, verificatisi nel periodo di campionamento e che hanno riguardato tutto il territorio regionale.

Episodi favorevoli all'accumulo delle sostanze inquinanti

Sono riportati i valori di concentrazione (tabella 2.2), di velocità media del vento (tabella 2.3), di pioggia cumulata (tabella 2.4) e di temperatura media (tabella 2.5), registrati nelle centraline e nelle stazioni selezionate durante i principali episodi in cui si sono verificate condizioni favorevoli all'accumulo degli inquinanti. Si può notare che nei periodi segnalati le 5 centraline dell'entroterra hanno registrato valori superiori alla soglia di 50 µg/m³. Per completezza è stato riportato anche il periodo corrispondente al 31/12/05 e al 01/01/06, in cui le alte concentrazioni sono da attribuire presumibilmente ai fuochi d'artificio. Nei periodi segnalati i venti sono stati di bassa intensità, al di sotto del valore medio, la pioggia assente o molto scarsa (con l'eccezione del 25/12/05, come già evidenziato, e di fine ed inizio anno), le temperature medie generalmente molto basse: l'insieme di queste condizioni hanno limitato la circolazione, aumentato nelle aree urbane il fenomeno dell'isola di calore e quindi favorito il ristagno delle sostanze inquinanti.

Tabella 2.2 – Valori di PM10 durante gli episodi favorevoli all'accumulo delle sostanze inquinanti per ciascuna centralina.

data	FI Bassi	Po Strozzi	Pt Montale	Ar Fioren.	Lu Capannori	Li Mgord.	Gr Urss
19/12/2005	92	88	112	72	104	16	24
20/12/2005	74	100	114	66	106	10	27
21/12/2005	70	72	95	74	94	13	34
22/12/2005	78	81	137	74	101	27	37
23/12/2005	105	88	113	85	116	15	44
24/12/2005	85	103	139	86	105	21	43
25/12/2005	82	102	159	94	87	16	
31/12/2005	56	62	109	84	66	13	51
01/01/2006	83	110	160	36	86	12	31
20/01/2006		66	76	72	70	12	40
21/01/2006		77	100	93	84	15	43
03/02/2006	67	50	109	60	70	20	52
08/02/2006	85	78	108	78	59	19	51
14/02/2006	63	54	83	65	70		47

Tabella 2.3 – Valori di velocità media del vento durante gli episodi favorevoli all'accumulo delle sostanze inquinanti per ciascuna stazione meteo.

data	VV_xim_lamma	VV_sesto	VV_arezzo	VV_lucca	VV_livorno	VV_gros
19/12/2005	1.4	0.7	0.6	0.7	3.5	1.4
20/12/2005	1.6	0.7	0.8	0.7	3.2	1.1
21/12/2005	1.5	0.7	0.8	0.7	3.0	1.2
22/12/2005	1.6	0.7	1.0	0.6	2.7	1.3
23/12/2005	1.4	0.6	0.8	0.6	2.8	1.2
24/12/2005	1.4	0.6	0.6	0.7	3.2	1.2
25/12/2005	1.2	0.8	0.6	0.7		1.0
31/12/2005	1.0	0.7	0.4	0.7	4.2	1.2
01/01/2006	1.3	1.1	1.5	0.7	2.3	2.0
20/01/2006	1.7	1.0	0.9	0.7	2.8	1.3
21/01/2006	1.9	0.8	0.7	0.8	3.3	1.2
03/02/2006	1.4	0.7	0.9	0.7		1.1
08/02/2006	1.3	0.8	0.7	0.7	4.4	1.1
14/02/2006	1.9	1.2	0.9	1.0	3.0	1.3

Tabella 2.4 – Valori di pioggia cumulata durante gli episodi favorevoli all'accumulo delle sostanze inquinanti per ciascuna stazione meteo.

data	Piog_xim	Piog_sesto	Piog_arezzo	Piog_lucca	Piog_livorno	Piog_gros
19/12/2005	0	0	0	0	0	0
20/12/2005	0	0	0	0	0	0
21/12/2005	0	0	0	0	0	0
22/12/2005	0	0	0	0	0	0
23/12/2005	0	0	0	0	0	0
24/12/2005	0	0	0	0	0	0
25/12/2005	15	12	4			5
31/12/2005	11	8	7	18	23	1
01/01/2006	17	20	74	13	19	15
20/01/2006	0	0	0	0	0	0
21/01/2006	0	0	0	0	0	0
03/02/2006	0	0	0	0		0
08/02/2006	2	2	1	3	1	0
14/02/2006	0	0	0	1	1	0

Tabella 2.5 – Valori di temperatura media durante gli episodi favorevoli all'accumulo delle sostanze inquinanti per ciascuna stazione meteo.

data	T_firenze	T_sesto	T_arezzo	T_lucca	T_livorno	T_gross
19/12/2005	0.6	-0.8	-1	-0.6	4.3	3.2
20/12/2005	5.3	3.8	2	4.2	7.6	6.8
21/12/2005	5.5	3.8	3	4.1	8.2	5.7
22/12/2005	3.7	2.2	1	1.5	7.3	5.5
23/12/2005	4.7	2.7	3	2.3	8.4	7.7
24/12/2005	3.6	1.9	2	2.1	7.7	6.7
25/12/2005	7.1	5.5	5	6.9		11.3
31/12/2005	2.4	0.9	0	1.7	4.6	7.2
01/01/2006	7.1	5.3	8	6.3	11.6	11.8
20/01/2006	6.1	4.5	4	4.7	10.7	6.9
21/01/2006	7.4	6.6	4	5.3	11.6	8.2
03/02/2006	8.8	7.5	6	8.2		9.8
08/02/2006	5.2	3.9	2	5.5	10.4	8.5
14/02/2006	5.1	4.1	3	3.7	8.9	6

Episodi di trasporto di sabbia del deserto

Nelle seguenti tabelle relative alle concentrazioni, al vento, alla pioggia e alla temperatura, viene riportato l'episodio di trasporto di sabbia dal deserto del Sahara, che si è verificato nell'ultima decade di giugno 2006.

Come si può notare dalla tabella 2.6 e dal grafico in figura 2.1, in tutte le centraline si è verificato un anomalo innalzamento dei valori di concentrazione, che in molti casi ha portato al superamento del valore soglia. In questi giorni i venti sono stati deboli, le precipitazioni assenti e le temperature medie molto alte.

Per maggiori dettagli si rimanda all'Appendice 1 "Trasporto di polvere minerale dal Sahara: applicazione del sistema modellistico RAMS-DUSTEM-CAMx".

Tabella 2.6 – Valori di PM10 durante l'episodio di trasporto di sabbia del deserto per ciascuna centralina.

data	Fi Bassi	Po Strozzi	Pt Montale	Ar Fioren.	Lu Capannori	Li Mgord.	Gr Urss
20/06/2006		53	50	40	44	25	24
21/06/2006		54	47	45	53	30	32
22/06/2006		65	54	52	53	42	45
23/06/2006		58	45	46	53	40	41
24/06/2006		63	45	38	48	45	29
25/06/2006		56	41	37	53	35	43
26/06/2006		57	46	37	50	41	
27/06/2006		60	45	43	61	49	45
28/06/2006		77	62	57	68	52	51
29/06/2006		80	65	69	71	53	43
30/06/2006		49	38	55	60	51	48

Tabella 2.7 – Valori di velocità media del vento durante l'episodio di trasporto di sabbia del deserto per ciascuna stazione meteo.

data	VV_xim_lamma	VV_sesto	VV_arezzo	VV_lucca	VV_livorno	VV_gros
20/06/2006	1.5	1.1	1.8	1.2	3.1	1.5
21/06/2006	1.8	1.2	1.3	1.0	2.5	1.5
22/06/2006	2.3	1.6	1.6	1.4	2.0	1.3
23/06/2006	2.4	1.5	1.4	1.7	2.1	1.7
24/06/2006	1.6	1.2	1.5	1.3	1.5	
25/06/2006	2.1	1.3	1.8	1.2	2.4	
26/06/2006	2.1	1.4	2.1	1.6	1.9	
27/06/2006	1.9	1.3	1.6	1.3	1.8	1.4
28/06/2006	2.0	1.5	1.7	1.4	2.3	1.4
29/06/2006	2.4	1.8	2.5	2.2	2.9	1.7
30/06/2006	2.0	1.5	1.4	1.5	2.5	1.7

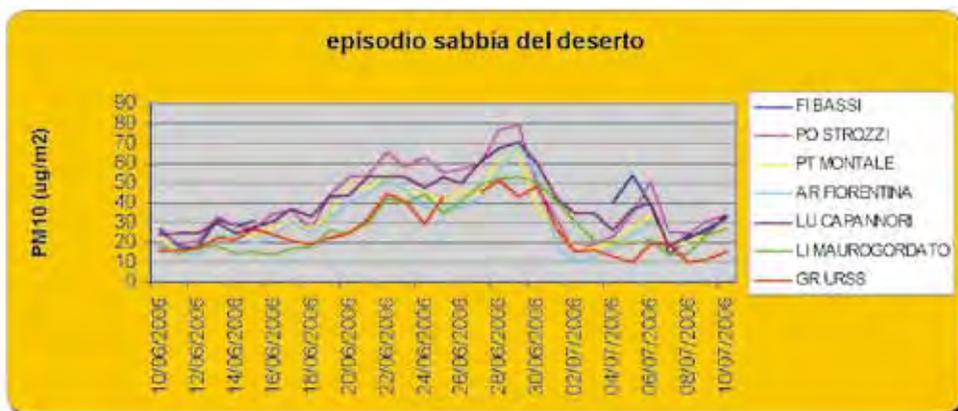
Tabella 2.8 – Valori di pioggia cumulata durante l'episodio di trasporto di sabbia del deserto per ciascuna stazione meteo.

data	Piog_xim	Piog_sesto	Piog_arezzo	Piog_lucca	Piog_livorno	Piog_gros
20/06/2006	0	0	0	0	0	0
21/06/2006	0	0	0	0	0	0
22/06/2006	0	0	0	0	0	0
23/06/2006	0	0	0	0	0	0
24/06/2006	0	0	0	0	0	
25/06/2006	0	0	0	0	0	
26/06/2006	0	0	0	0	0	
27/06/2006	0	0	0	0	0	0
28/06/2006	0	0	0	0	0	0
29/06/2006	0	0	0	0	0	0
30/06/2006	0	0	0	0	0	0

Tabella 2.9 – Valori di temperatura media durante l’episodio di trasporto di sabbia del deserto per ciascuna stazione meteo.

data	T_firenze	T_sesto	T_arezzo	T_lucca	T_livorno	T_gross
20/06/2006	28.9	27.5	25.0	26.8	26.1	28.9
21/06/2006	27.6	27.0	25.0	25.5	26.6	27.2
22/06/2006	26.2	26.2	24.0	24.9	26.3	26.1
23/06/2006	26.4	26.4	25.0	25.3	25.2	27.3
24/06/2006	29.1	28.1	26.0	27.5	26.2	
25/06/2006	30.1	29.8	27.0	28.3	27.9	
26/06/2006	29.4	29.0	27.0	27.7	27.1	
27/06/2006	29.7	29.0	27.0	27.6	26.8	28.2
28/06/2006	29.9	29.4	27.0	27.9	27.4	29.3
29/06/2006	29.3	29.3	27.0	28.0	26.7	29.1
30/06/2006	28.3	28.0	27.0	26.8	26.5	28.6

Figura 2.1 – Confronto fra le serie storiche misurate nelle sette centraline selezionate durante l’episodio di trasporto di sabbia del deserto.



2.2 I dati di Emissione

La Regione Toscana si è dotata negli ultimi anni di un completo ed aggiornato inventario delle emissioni degli inquinanti dell’aria (IRSE) e di un relativo sistema informativo regionale (APEX) corredato da specifici modelli di stima.

L’inventario prende in considerazione gli inquinanti principali (ossidi di zolfo, ossidi di azoto, composti organici volatili, con l’esclusione del metano, monossido di carbonio, particelle sospese con diametro inferiore a 10 e 2,5 micron PM10 e PM2,5, ammoniacale) il benzene, i principali idrocarburi policiclici aromatici, un gruppo di metalli pesanti ed i principali gas serra.

L’attività realizzata in PATOS è stata finalizzata:

- alla estensione della classificazione delle attività per includere altre sorgenti di particolato ed al relativo aggiornamento dell’inventario 1995-2000-2003;
- alla revisione dei fattori di emissione del PM_{10} ;

- alla introduzione dei fattori di emissione del PM_{2,5};
- alla introduzione della speciazione del PM₁₀ e del PM_{2,5};
- alla redazione di un documento di sintesi dell'inventario realizzato.

Le differenti attività sono state finalizzate ad ottenere a fine lavoro un quadro informativo completo ed una modellistica idonea a supportare la valutazione del contributo delle differenti sorgenti alle concentrazioni di particolato.

Revisione ed estensione della classificazione delle attività

Ai fini dell'ampliamento della classificazione delle attività è stata effettuata una rassegna in ambito nazionale ed internazionale sulle attività che generano emissioni di particolato. Il lavoro si è avvalso della collaborazione con la Task Force on Emission Inventories and Projections. La Task Force on Emission Inventories (TFEI) è stata stabilita nel 1991, a seguito dell'impegno dell'Executive Body della Convention on Long - Range Transboundary Air Pollution (LTRAP) a sostenere il lavoro dell'Environmental Monitoring and Evaluation Programme (EMEP). La Task Force è successivamente stata sponsorizzata dalla United Nations Economic Commission for Europe ed è stata rinominata Task Force on Emission Inventories and Projections (TFEIP), sottolineando i nuovi compiti assegnatigli.

La base per la realizzazione degli inventari delle emissioni è la classificazione delle attività nota con il nome di Nomenclatura CORINAIR. Originariamente, fu sviluppata per il Progetto CORINAIR 1985 una nomenclatura detta *SNAPP, Selected Nomenclature for sources of Air Pollution* Prototype. Nel 1990/91, durante le attività propedeutiche alla realizzazione dell'inventario CORINAIR 1990, si è svolto un confronto tra esperti EMEP ed OECD per sviluppare una nomenclatura comune per CORINAIR e per il *reporting* sotto la Convenzione LRTAP. Da questo confronto si è generata la classificazione SNAP90. Nel 1995, l'European Topic Centre on Air Emissions (ETC/AE) aggiornò la nomenclatura CORINAIR dando luogo alla cosiddetta nomenclatura SNAP94 presentata nella prima edizione della Guida Corinair ai fattori di emissione. Nel 1998 l'ETC/AE sviluppò ulteriormente la nomenclatura dando luogo alla classificazione SNAP97 presente nella seconda edizione della Guida. La SNAP97 copre attività supplementari fonti di emissioni di metalli pesanti e composti organici persistenti. La SNAP97, in riferimento ad i gas climalteranti, è completamente consistente con la nomenclatura sviluppata dall'IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) per il *reporting* (*1996 Revised IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, WMO/IPCC, 1997*) nell'ambito dell'UN Framework Climate Change Convention (UNFCCC). Nel corso degli anni la classificazione ha avuto successivi ritocchi al fine di includere attività non previste in precedenza in particolare ai fini della stima del particolato. A livello nazionale è stata adottata per gli inventari nazionali la classificazione europea CORINAIR.

La classificazione utilizzata per la realizzazione dell'inventario regionale delle sorgenti di emissione della Regione Toscana per gli anni 1995 e 2000 (IRSE 1995-2000) ha alla base la classificazione delle attività SNAP 97 nella sua versione originale. Tale classificazione è stata estesa portando il codice attività da 6 ad 8 caratteri al fine di introdurre una serie di suddivisioni utili alla migliore caratterizzazione delle emissioni ed alla individuazione delle tecniche proprie di ogni attività. In particolare lo sforzo che è stato fatto è quello di inserire la specifica delle tecniche in modo di presentare nell'inventario, ovunque possibile i fattori di emissione originari della tecnica e non elaborazioni (ad esempio medie pesate) di fattori di emissione relativi a più tecniche.

La classificazione IRSE è stata aggiornata al fine di includere:

- evoluzioni nella SNAP,
- attività rilevanti a livello nazionale ma non contenute nell'IRSE ai fini del confronto con altri inventari,
- una migliore caratterizzazione delle tecniche con attenzione specifica alle tecnologie di abbattimento del particolato;
- specifiche attività per le emissioni di particolato.

In particolare nella realizzazione dell'inventario del particolato, una attenzione specifica deve essere dedicata alle tecnologie utilizzate ed ai sistemi di abbattimento. Nell'ambito del progetto è stata compiuta una attività di revisione ed estensione sistematica della classificazione ai fini di affrontare al meglio tali problematiche.

Nel corso del progetto:

- la classificazione è stata rivista, sempre mantenendo la SNAP a 6 cifre, specializzando le attività attraverso due ulteriori cifre ottenendo un codice completo ad otto cifre. In questo modo si ottiene la corrispondenza con la classificazione SNAP nei primi sei codici ed eventuali approfondimenti utilizzando il codice ad 8 cifre;
- sono state riviste le tecniche ed introdotti nella descrizione delle attività delle sigle relative ai sistemi di abbattimento utilizzati, in modo da separare le sorgenti emissive sottoposte a un maggiore controllo degli inquinanti emessi da quelle dove l'abbattimento è minore o nullo, anche nell'ambito di una stessa attività dalle caratteristiche simili;
- è stata svolta una rassegna delle attività rilevanti ai fini delle emissioni di particolato, e non incluse negli inventari attuali; tali attività sono in particolare quelle per cui il particolato è l'unico od il principale inquinante emesso.

La classificazione definitiva delle attività che tiene conto di quanto delineato in precedenza è stata la base per la riclassificazione dell'IRSE 1995-2000, per il suo aggiornamento al 2003 e per la sua estensione con riferimento al particolato.

Emissioni di PM₁₀ e PM_{2.5}

Nell'ambito di questa attività sono state svolte le seguenti azioni:

- rassegna in ambito nazionale ed internazionale sui fattori di emissione di PM₁₀ e PM_{2.5};
- aggiornamento dei fattori di emissione di PM₁₀ e PM_{2.5} delle sorgenti diffuse nel sistema informativo APEX relativamente agli anni 1995, 2000 e 2003;
- aggiornamento dei fattori di emissione di PM₁₀ e PM_{2.5} delle sorgenti lineari nel sistema informativo APEX ed eventualmente nei modelli SETS, AIR AIR ed AIR Ships relativamente agli anni 1995, 2000 e 2003;
- aggiornamento delle stime delle emissioni di PM₁₀ e PM_{2.5} delle sorgenti puntuali nel sistema informativo APEX relativamente agli anni 1995, 2000 e 2003;
- redazione di un rapporto di sintesi delle attività svolte.

Nelle figure 2.2 e 2.3 sono riportate le stime delle emissioni di particolato per macrosettore; dai grafici si evidenziano le variazioni da anno in anno ed in particolare la diminuzione avvenuta nei macrosettori della trasformazione delle fonti di energia e della combustione nell'industria. Nel valore totale questa diminuzione è mascherata dall'aumento dovuto agli incendi boschivi.

Nelle figure 2.4 e 2.5 sono mostrate le distribuzioni spaziali delle emissioni di PM₁₀ e PM_{2.5}.

Nel complesso le emissioni di PM₁₀ risultano sostanzialmente stabili negli anni considerati, con una diminuzione relativa pari al 4,8% circa negli ultimi due anni. I macrosettori che rappresentano maggiormente le emissioni sono **Impianti di combustione non industriali** (44%), i **Trasporti Stradali** (26%) e gli **Impianti combustione industriale e processi con combustione** (9%). Gli impianti che maggiormente contribuiscono alle emissioni complessive sono legati alla raffinazione del petrolio, alla lavorazione dell'acciaio ed alla produzione di vetro e laterizi.

Relativamente alle emissioni di PM 2,5 si evidenzia una moderata riduzione negli ultimi due anni pari al 3,6% circa. I settori che maggiormente contribuiscono alle emissioni di questo inquinante sono **Impianti di combustione non industriali** (44% circa con 5400 tonnellate) e **Trasporti Stradali** (27% circa e 3000 tonnellate). È da segnalare la cospicua riduzione nel settore della **Combustione nell'industria dell'energia e trasformazione fonti energetiche** (-63 % e 560 tonnellate tra il 2000 ed il 2003).

Figura 2.2 – Emissioni totali di PM₁₀ per macrosetto

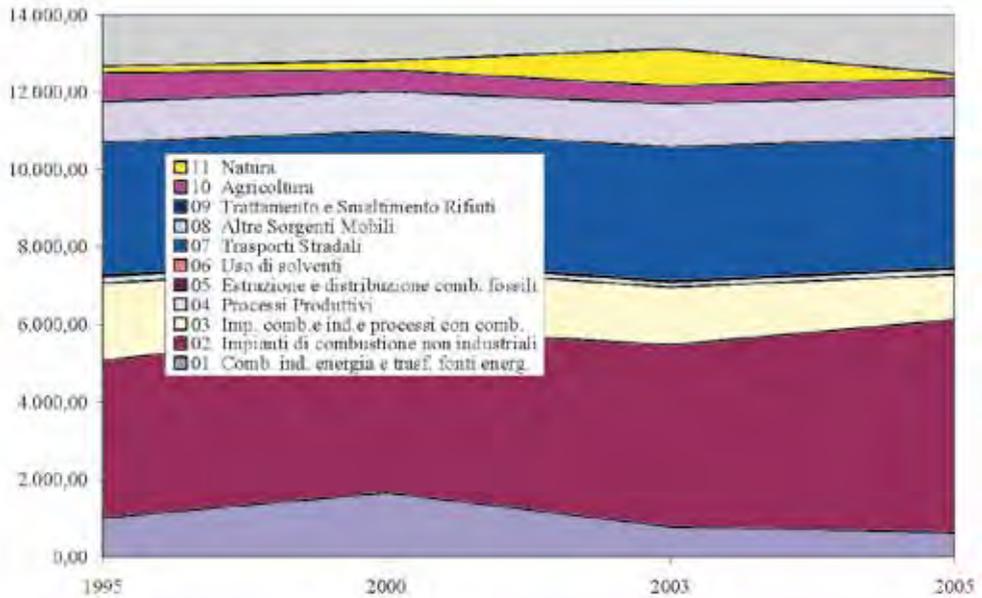


Figura 2.3 – Emissioni totali di PM_{2,5} per macrosetto

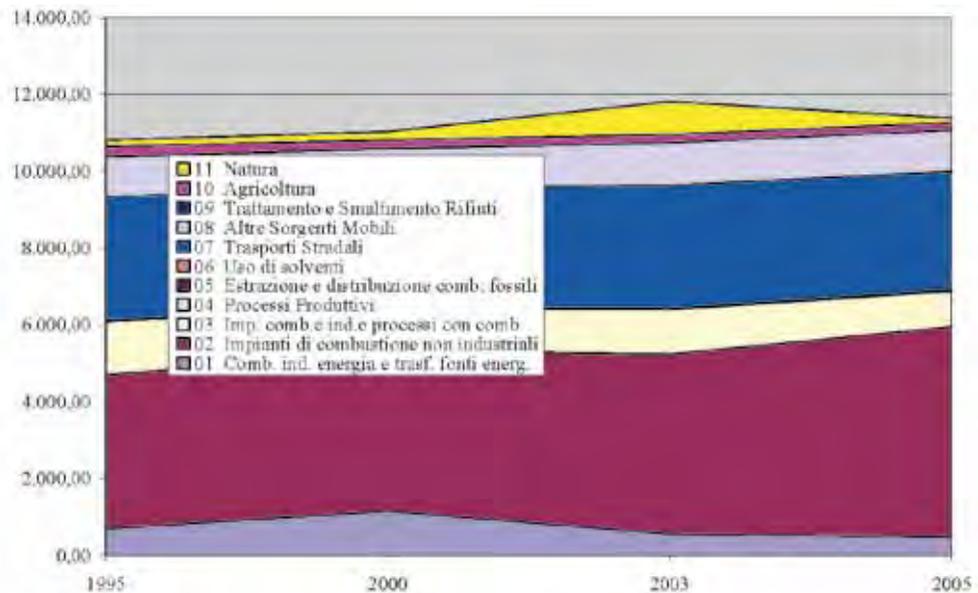


Figura 2.4 – Distribuzione geografica delle emissioni di PM₁₀

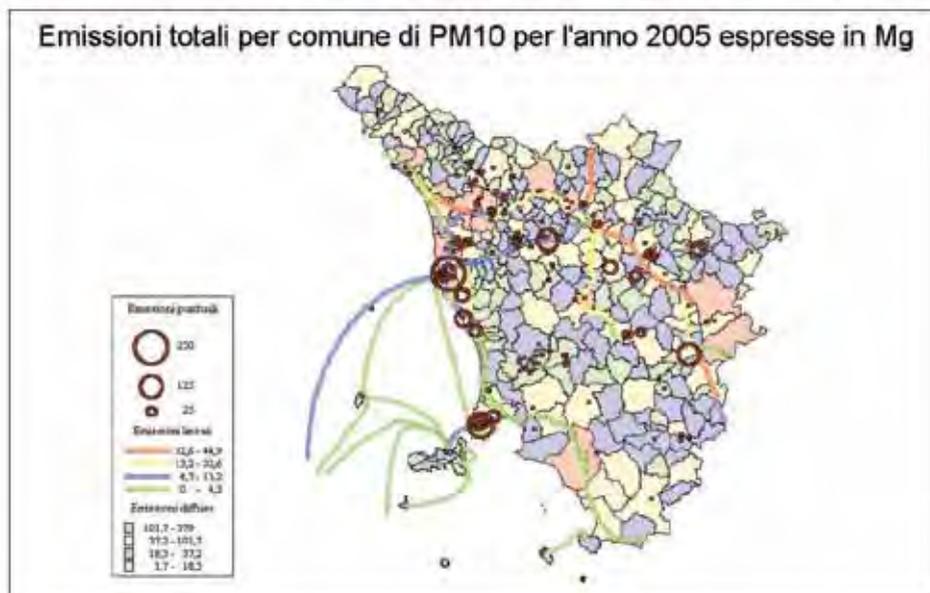
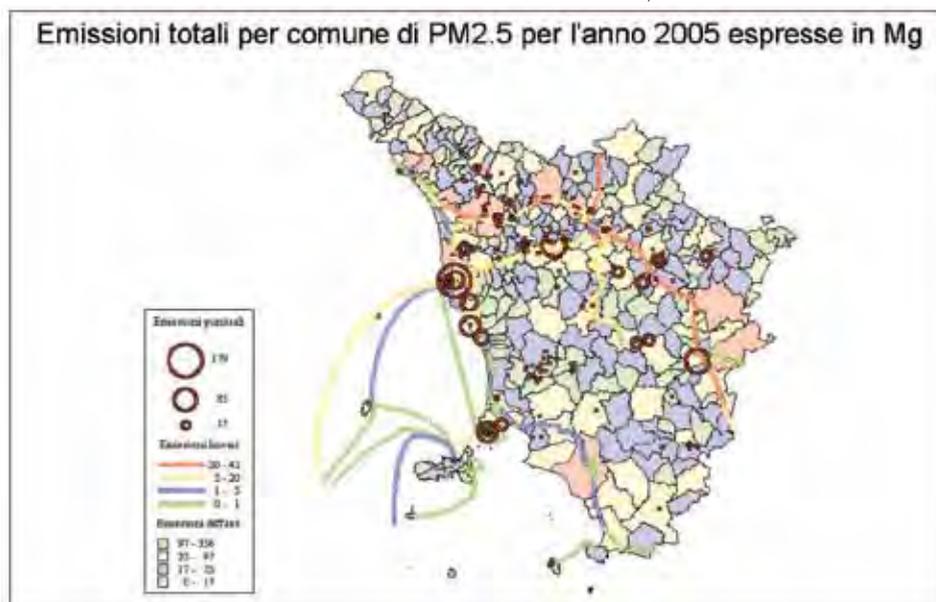


Figura 2.5 – Distribuzione geografica delle emissioni di PM_{2,5}



Le emissioni di PM_{2.5} suddivise per specie chimiche e le emissioni dei precursori del PM

La speciazione del PM_{2.5} è un'operazione fondamentale in vista dell'applicazione dei nuovi modelli diffusivo-avvevivi per le sostanze inquinanti in atmosfera. In particolare il lavoro qui svolto sulla speciazione è finalizzato all'applicazione del modello CAMx sviluppato dalla Environ Corporation, che sta riscuotendo sempre più ampi consensi nel campo scientifico della modellistica ambientale.

Le emissioni di PM_{2.5} per CAMx debbono essere fornite secondo la seguente classificazione:

- Solfati (SO₄)
- Nitrati (NO₃)
- Ammoniaca (NH₄)
- Particolato di Mercurio (HG(p))
- Aerosol organico secondario (SOA)
- PM primario suddiviso nelle seguenti categorie:
 - Carbonio Elementare (EC)
 - Aerosol organico primario (POA)
 - Crostale fine
 - Altro fine
 - Crostale grosso
 - Altro grosso

Nel seguito è utilizzata la speciazione elaborata appositamente per l'Inventario Regionale delle Sorgenti di Emissione (IRSE) della Regione Toscana.

I profili di speciazione associati alle attività utilizzati sono stati ricavati in maggior numero dal sito dell'United States Environmental Protection Agency (USEPA), e per quanto riguarda le attività specifiche per il traffico stradale dal progetto europeo PARTICULATES (sotto il "Competitive and Sustainable Growth" Programme 5FP dell'European Commission, Directorate General Energy and Transport).

Nelle mappe seguenti sono riportate le emissioni di aerosol organico primario (Figura 2.6), carbonio elementare primario (Figura 2.7), solfati primari (Figura 2.8), nitrati primari (Figura 2.9), altro PM_{2.5} primario (Figura 2.10) distribuite sul territorio regionale. Analogamente con riferimento ai precursori del PM secondario sono riportate le emissioni di ossidi di zolfo (Figura 2.11), ossidi di azoto (Figura 2.12) ed ammoniaca (Figura 2.13).

Nelle mappe sono indicate le emissioni delle sorgenti puntuali localizzate nel punto dell'emissione mentre le emissioni da sorgenti diffuse e lineari sono attribuite ad un reticolo territoriale di 1 km x 1 km. Le emissioni sono state attribuite utilizzando variabili proxy o surrogati. In particolare per quanto riguarda le emissioni degli impianti di combustione non industriali, l'attribuzione alle maglie viene effettuata con la copertura del suolo relativa alle Zone urbanizzate. Tale procedura attribuisce le emissioni, in particolare le emissioni dalla combustione della legna, alle aree urbanizzate introducendo una incertezza dovuta all'uso in ambiente rurale della legna che, con questa procedura, non viene presa in considerazione

Figura 2.6 – Emissioni di aerosol organico primario in Toscana nel 2003 (tonnellate)

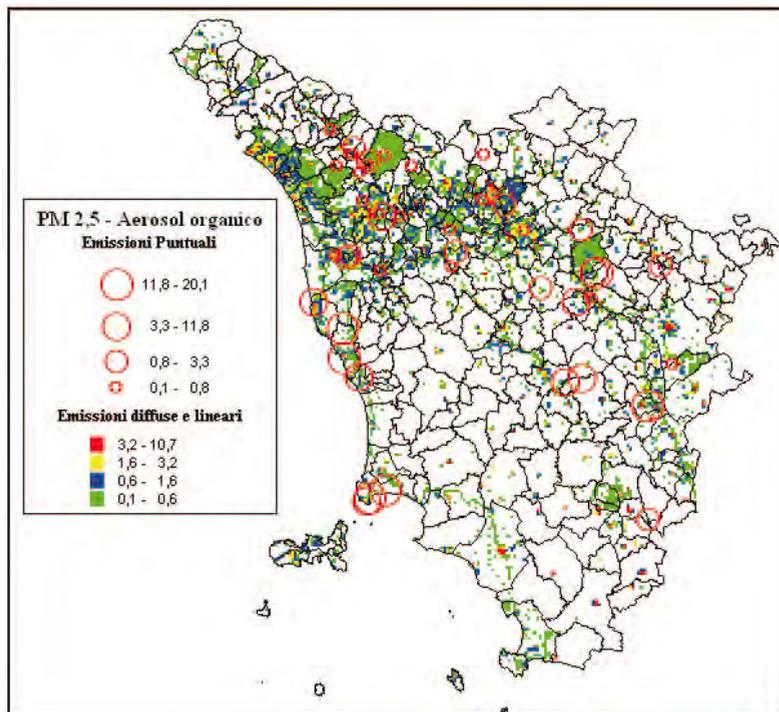


Figura 2.7 – Emissioni di carbonio elementare primario in Toscana nel 2003 (tonnellate)

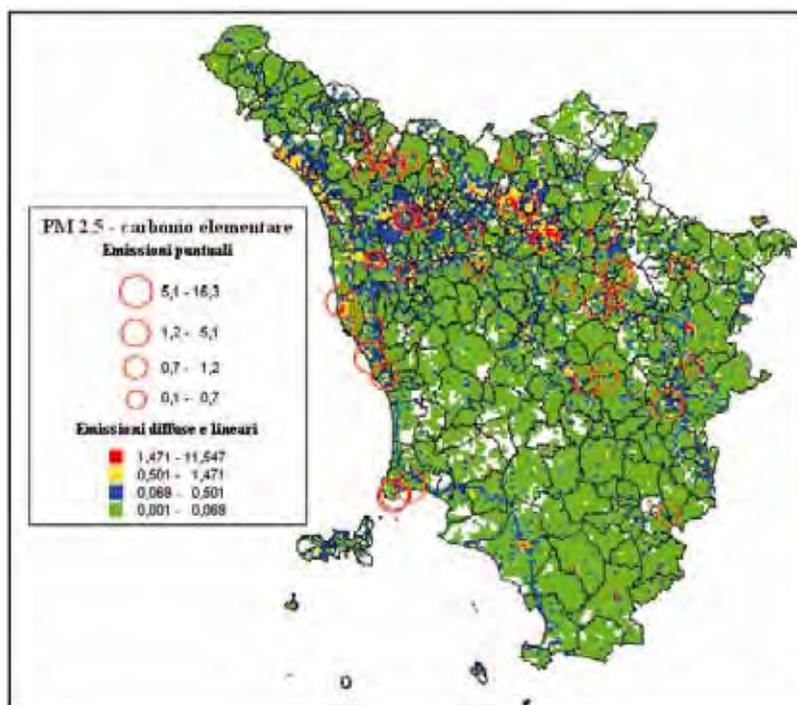


Figura 2.8 – Emissioni di solfati primari in Toscana nel 2003 (tonnellate)

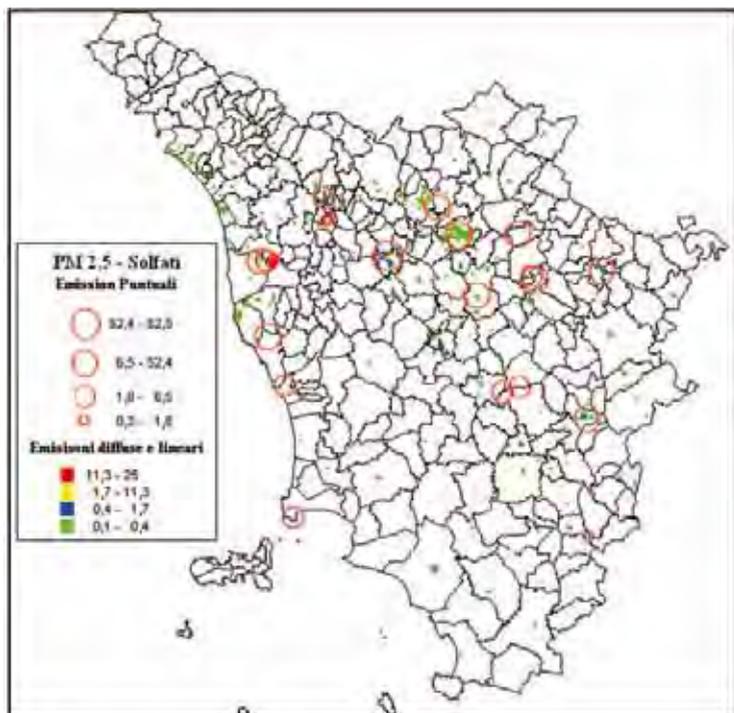


Figura 2.9 – Emissioni di nitrati primari in Toscana nel 2003 (tonnellate)

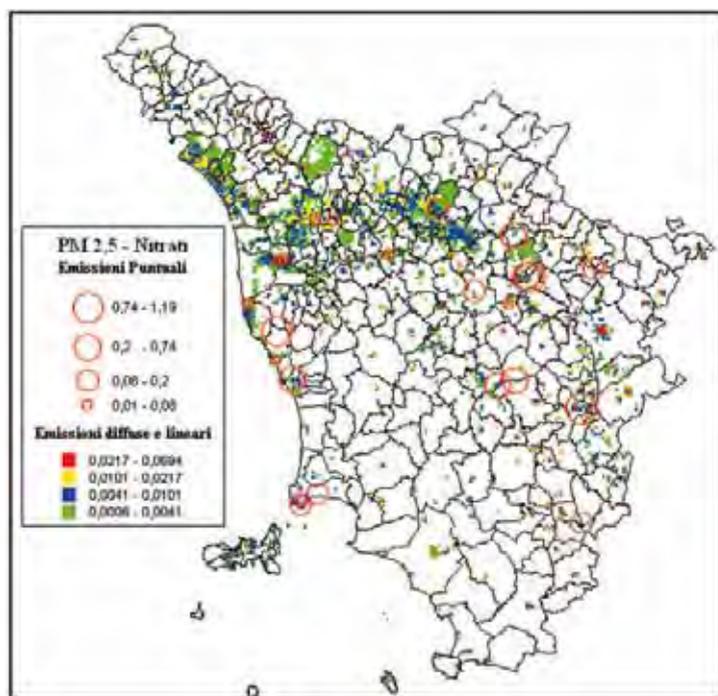


Figura 2.10 – Emissioni di altro particolato primario in Toscana nel 2003 (tonnellate)

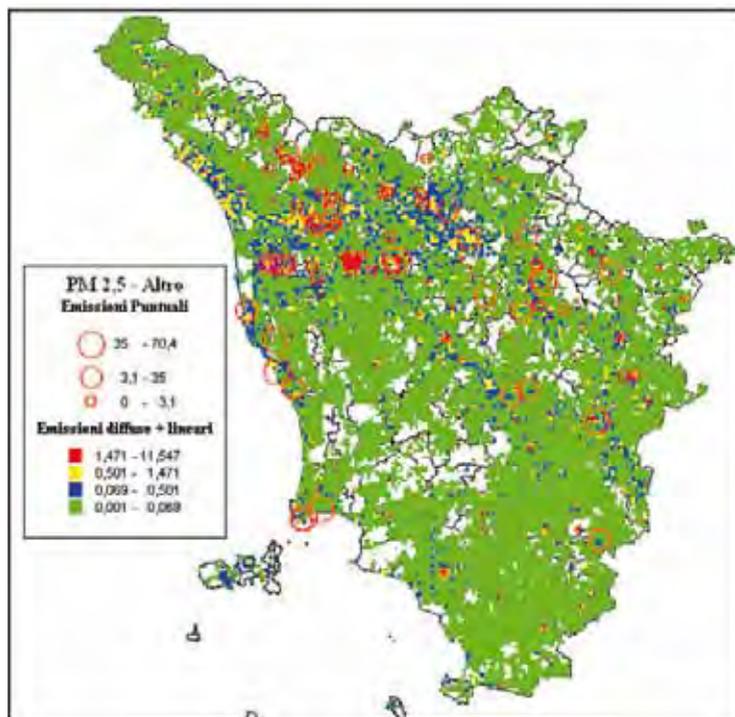


Figura 2.11 – Emissioni di precursori del particolato in Toscana nel 2003 – ossidi di zolfo (tonnellate)

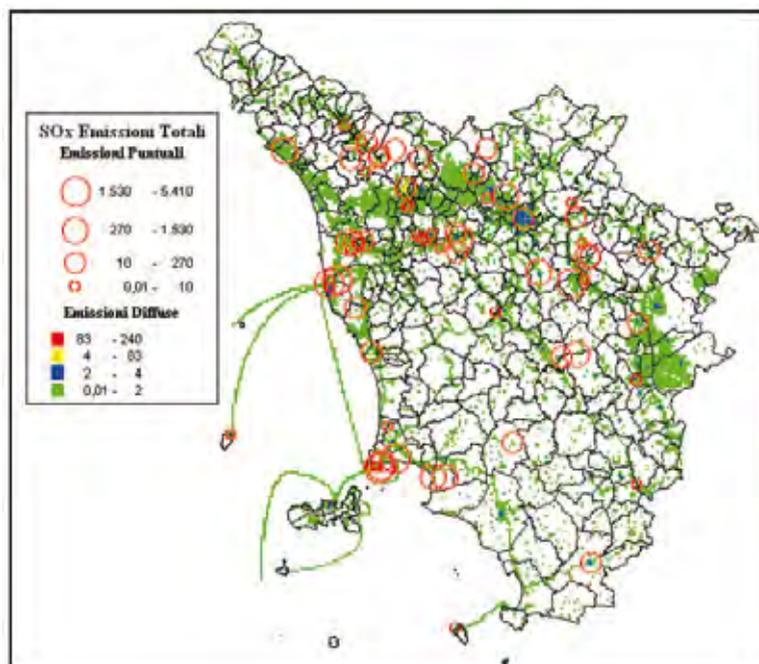


Figura 2.12 – Emissioni di precursori del particolato in Toscana nel 2003 – ossidi di azoto (tonnellate)

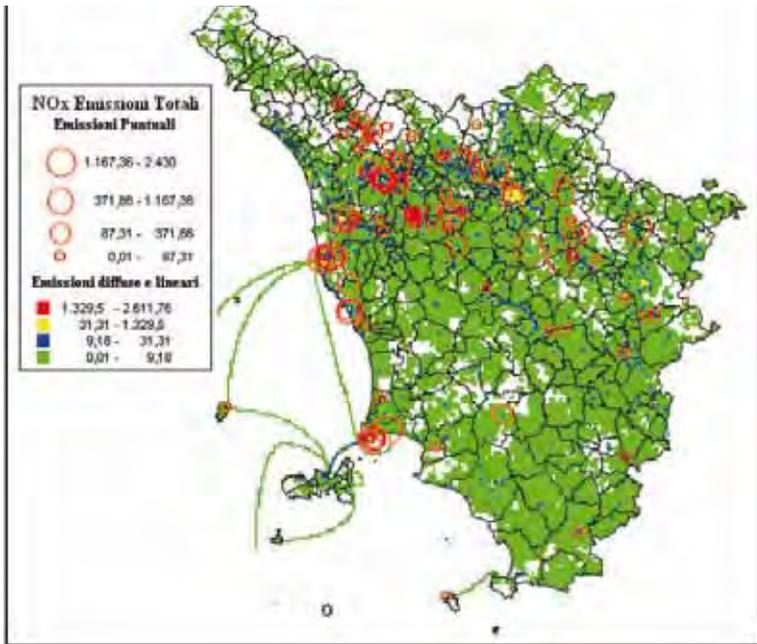
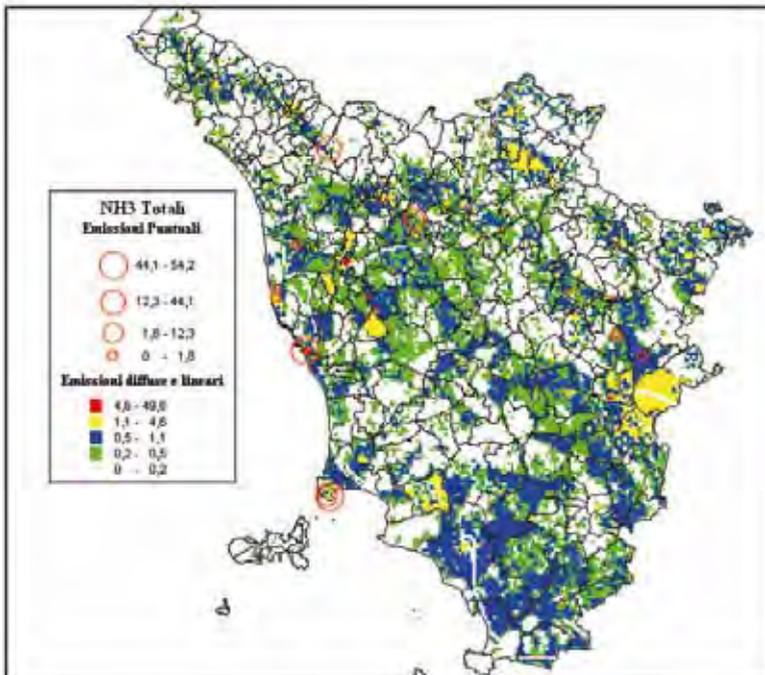


Figura 2.13 – Emissioni di precursori del particolato in Toscana nel 2003 – ammoniaca (tonnellate)



In conclusione possono essere svolte le seguenti principali considerazioni:

- Le emissioni di $PM_{2,5}$ rappresentano la stragrande percentuale delle emissioni di PM_{10} ;
- Il $PM_{2,5}$ emesso è costituito in prevalenza da aerosol organico (49%) e da carbonio elementare (23%);
- Le principali sorgenti di emissione di PM_{10} e $PM_{2,5}$ sono la combustione della legna ed i trasporti stradali;
- La distribuzione spaziale rispecchia la differente distribuzione delle attività che generano le emissioni dei differenti inquinanti; per quanto riguarda il settore civile le emissioni sono assegnate in funzione della distribuzione delle zone urbanizzate e dunque è possibile una sovrastima della quota urbana rispetto all'utilizzo rurale (in particolare della legna da ardere).

2.3 Il rilevamento degli inquinanti atmosferici in prossimità dei siti di campionamento di PATOS.

Come già detto in precedenza, i siti di campionamento coinvolti nel progetto sono stati selezionati in prossimità di alcune stazioni di rilevamento della qualità dell'aria, gestite da ARPAT. Presentiamo quindi brevemente i valori rilevati per gli inquinanti gassosi che sono stati monitorati nei giorni nei quali si sono svolti i campionamenti di PM_{10} . I dati relativi alla stazione di Montale non vengono analizzati in quanto lo scarso numero di giorni coinvolti nel progetto PATOS, non permette di effettuare valutazioni affidabili. Gli inquinanti presi in esame sono riportati nella seguente tabella:

Tabella 2.10 – Inquinanti misurati nei siti PATOS durant

Stazione	Tipologia sito (*)	CO	NO	NO ₂	SO ₂	Ozono
Arezzo	U-T	x	x	x		
Firenze	U-F	x	x	x	x	
Grosseto	U-F		x	x	x	x
Livorno	P-F	x	x	x		x
Lucca	U-F	x	x	x	x	
Prato	U-T	x	x	x		

(*) U-T = stazione urbana /traffico, U-F = stazione urbana / fondo, P-F= stazione periferica / fondo

Tabella 2.11 – Media dei valori misurati nei siti PATOS durante il campionamento

Stazione	Tipologia sito	CO (mg/m ³)	NO (µg /m ³)	NO ₂ (µg /m ³)	SO ₂ (µg /m ³)	Ozono (µg /m ³)	PM ₁₀ (*) (µg /m ³)
Livorno	P-F	0,2	1	7		71	17
Firenze	U-F	0,6	16	40	2		26
Grosseto	U-F		6	22	1	44	23
Lucca	U-F	0,5	25	39	1		41
Arezzo	U-T	0,5	22	39			26
Prato	U-T	0,7	34	48			33

(*) Le medie di PM₁₀ si riferiscono ai campionamenti effettuati su filtro di teflon

La tabella mostra come i valori medi più bassi per tutti gli inquinanti (eccetto che per l'ozono) sono stati rilevati presso la stazione di Livorno, classificata come stazione periferica di fondo.

Dai valori in tabella si evince come la stazione di Lucca (U-F) presenti una situazione di inquinamento più simile a quella delle stazioni di traffico di Arezzo e Prato rispetto alle altre stazioni di fondo urbano, con una media di 41 µg /m³ per il PM₁₀, valore più elevato tra quelli riscontrati in tutti i siti di campionamento. Per quanto riguarda gli ossidi di azoto ed il monossido di carbonio, i massimi si riscontrano, come previsto, nella stazione di Prato, stazione di traffico situata in un grosso centro urbano.

Considerazioni sui valori di ossidi di azoto e monossido di carbonio

Per quanto riguarda gli ossidi di azoto, sono state calcolate per ciascun sito, oltre alle medie relative ai giorni di campionamento, anche le medie parziali relative ai giorni del periodo autunno-inverno 2005-2006 e primavera-estate 2006. Sono inoltre stati calcolati i rapporti tra le concentrazioni dei due inquinanti nei periodi di cui sopra.

Tabella 2.12 – Media dei valori di NO -NO₂ misurati nei siti PATOS suddivisi per stagione

Stazione	Tipologia sito	NO (µg/m ³)			NO ₂ (µg/m ³)		
		Medie totali	Medie autunno-inverno	Medie estate-primavera	Medie totali	Medie autunno-inverno	Medie estate-primavera
Arezzo	U-T	22	33	9	39	41	36
Firenze	U-F	16	27	5	40	45	37
Grosseto	U-F	6	8	3	22	28	16
Livorno	P-F	1	1	1	7	5	8
Lucca	U-F	25	35	13	39	42	36
Prato	U-T	34	49	21	48	56	39

Le concentrazioni maggiori di NO (inquinante primario, direttamente emesso nelle combustioni ad alta temperatura) si sono riscontrate presso la stazione di Prato, sito urbano caratterizzato da volumi di traffico medio-alti. Seguono le concentrazioni registrate presso Arezzo (altro sito U-T) e Lucca (U-F). Le concentrazioni maggiori di NO₂ (inquinante secondario, che di forma in atmosfera per ossidazione dell'NO) si sono riscontrate anche esse presso la stazione di Prato, oltre che presso Arezzo, Firenze (U-F) e Lucca (U-F).

In tutte le stazioni le medie invernali di entrambi gli ossidi di azoto (NO e NO₂) sono superiori a quelle estive, ad eccezione della stazione periferica di fondo di Livorno, dove i valori sono comunque molto contenuti, tanto da rendere scarsamente significativo il rapporto NO/NO₂.

Tabella 2.13 – Rapporto NO/NO₂ dei valori medi misurati nei siti PATOS suddivisi per stagione

Stazione	Tipologia sito	Rapporto NO/NO ₂		
		Medie totali	Medie autunno-inverno	Medie estate-primavera
Arezzo	U-T	0,56	0,81	0,26
Firenze	U-F	0,38	0,61	0,13
Grosseto	U-F	0,25	0,28	0,19
Livorno	P-F	0,14	0,18	0,12
Lucca	U-F	0,64	0,85	0,37
Prato	U-T	0,72	0,86	0,52

La tabella precedente conferma che i valori più elevati del rapporto NO/NO₂ si riscontrano nelle stazioni di traffico di Prato e di Arezzo e nella stazione di Lucca, ad indicare, per queste stazioni, una vicinanza del rilevamento rispetto alla principale fonte di inquinamento della zona (il traffico veicolare). Il rapporto NO/NO₂ è come aspettato, maggiore nei periodi invernali in tutte le stazioni. Nella tabella seguente è riportato il calcolo delle medie relative al monossido di carbonio nei tre periodi suddetti, oltre al rapporto tra le concentrazioni di monossido di carbonio/ monossido di azoto.

Tabella 2.14 – Media dei valori di CO e rapporto CO/NO misurati nei siti PATOS suddivisi per stagione

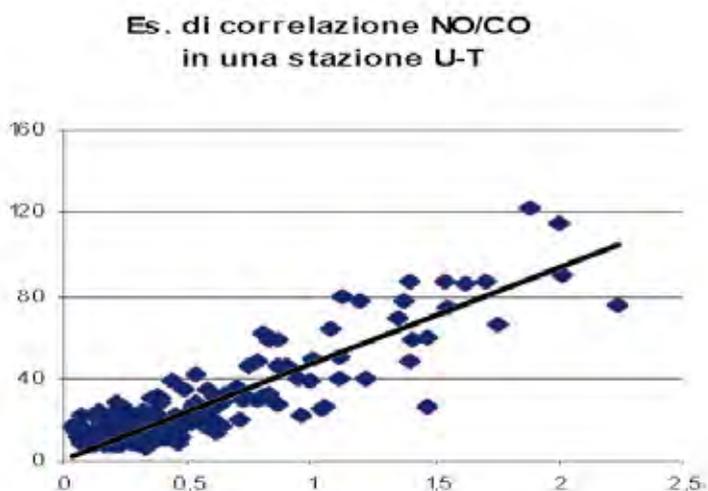
Stazione	Tipologia sito	CO (mg/m ³)			Rapporto CO/NO (mg/μg)		
		Medie totali	Medie autunno-inverno	Medie estate-primavera	Medie totali	Medie autunno-inverno	Medie estate-primavera
Arezzo	U-T	0,5	0,8	0,3	0,025	0,024	0,027
Firenze	U-F	0,6	0,8	0,5	0,039	0,029	0,098
Livorno	P-F	0,2	0,3	0,1	0,281	0,600	0,149
Lucca	U-F	0,5	0,7	0,3	0,020	0,020	0,020
Prato	U-T	0,7	1,0	0,6	0,022	0,020	0,028

I valori di CO sono contenuti in tutti i siti indagati. Nonostante le medie di CO

diminuiscano passando dalla stagione invernale a quella estiva, lo stesso andamento si riscontra (addirittura maggiormente amplificato) per l'NO, tanto che il rapporto CO/NO è maggiore in primavera-estate (eccetto la stazione di Livorno), a causa della sensibile diminuzione di NO che interviene nei mesi più caldi, in particolare per la stazione di Firenze (U-F).

Nelle stazioni da traffico, si ottengono buone correlazioni relativamente ai valori di NO e di CO (entrambi inquinanti primari), mentre ciò non si riscontra nei siti di fondo. Infatti una buona correlazione è indicativa della prossimità del rilevamento alle fonti prevalenti di combustione.

Figura 2.14 – Correlazione NO/CO in una stazione Urbana Traffico.



Considerazioni sui valori di ozono

Per le stazioni di Livorno e Grosseto, per le quali sono disponibili i dati relativi a tutto il periodo in esame, sono state calcolate le medie relative al periodo di campionamento di PATOS e le medie parziali relative ai giorni del periodo autunno-inverno e primavera-estate.

Tabella 2.15 – Media dei valori di ozono misurati nei siti PATOS suddivisi per stagione

	Ozono ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	Medie totali	Medie autunno-inverno	Medie estate-primavera
Livorno	71	61	80
Grosseto	44	37	55

In tutte le stazioni i valori di ozono non hanno mai raggiunto valori molto elevati e solo nel periodo estivo a Livorno si sono verificati 3 superamenti di limite di $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La stazione di Livorno, situata in zona periferica, presenta tutte e tre le medie (totale del periodo, invernale ed estiva) superiori a quelle di Grosseto, postazione ubicata in zona urbana.

Anche la distribuzione delle classi dei valori orari conferma che nella zona periferica di Livorno si registrano mediamente valori superiori alla zona urbana di Grosseto.

Tabella 2.16 – Classi di distribuzione dei valori orari (numero di ore) di ozono nel periodo primavera estate

	OZONO	< di 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	tra 50 e 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	tra 100 e 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	> di 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Livorno	P-F	1002	2033	459	196
Grosseto	U-F	2723	1355	47	7

3. RAPPORTO SINTETICO AREZZO

3.1 Descrizione della stazione di campionamento

Stazione Urbana/Traffico.

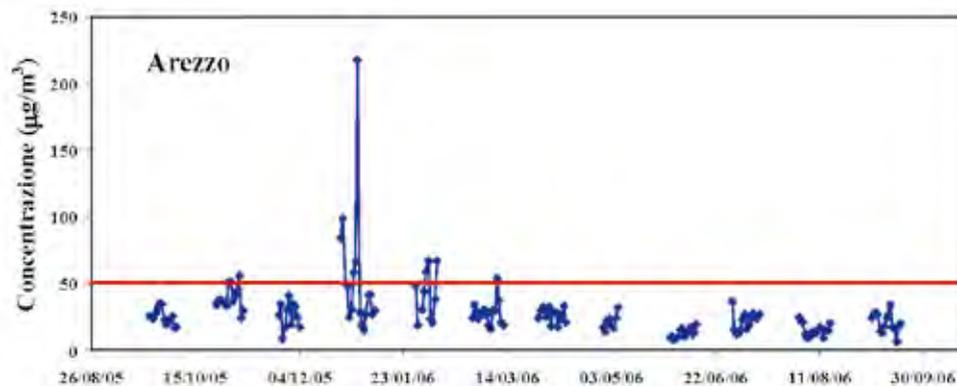
Il sito di campionamento di via Fiorentina ad Arezzo (vd. Figura 3.1) è localizzato in una zona urbana ad alta densità di traffico. Il campionatore è posto in un piccolo giardino pubblico situato all'incrocio tra via Fiorentina e una strada secondaria residenziale. Questo sito permette di avere una misura del particolato dovuto principalmente al traffico veicolare, a causa della sua vicinanza alla carreggiata stradale, ad un distributore di benzina e ad una fermata dell'autobus.

Figura 3.1 – Sito di campionamento ad Arezzo (via Fiorentina).



3.2 Concentrazioni PM10

I campioni di PM10 sono stati raccolti dal 23 settembre 2005 al 19 settembre 2006 (complessivamente sono stati raccolti, pesati e analizzati 162 campioni sul supporto in Fibra di Quarzo e 162 campioni sul supporto in Teflon).

Figura 3.2 – Concentrazioni giornaliere di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) misurate su supporto di Teflon

I valori di PM10 più alti del periodo di campionamento sono stati registrati nel periodo invernale, in particolar modo tra novembre e marzo, periodo in cui le condizioni di stabilità atmosferica favoriscono situazioni di accumulazione degli inquinanti e in cui alla sorgente traffico si aggiunge anche quella derivante dagli impianti di riscaldamento. Le concentrazioni più elevate in assoluto si sono verificate in concomitanza delle festività natalizie e dei festeggiamenti dell'ultimo dell'anno, dove si sono raggiunte concentrazioni anche pari a 85.0 e 98.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ rispettivamente il 24 e 25 dicembre 2005 e a 66.1 e 217.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ il 31 dicembre 2005 e 1 gennaio 2006.

La media relativa a tutti i campioni prelevati dal 23 settembre 2005 al 19 settembre 2006 è pari a 27,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, con una deviazione standard di 20,64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Il numero dei superamenti della soglia di 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nelle 24 ore è risultato pari a 12, concentrati quasi esclusivamente nel periodo fra inizio novembre e fine marzo.

3.3 Dati meteo

Per effettuare le correlazioni con le misure di concentrazione di PM_{10} , sono stati presi in considerazione i valori di velocità media del vento (VVP_24), di temperatura media (T_media_24) su base giornaliera ed i valori di pioggia cumulata giornaliera (RAIN_mm); inoltre, è stato individuato un ulteriore parametro – indicato in seguito come “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.

Tabella 3.1 – Coefficienti di correlazione tra i valori di PM_{10} misurati nella stazione di monitoraggio ed alcuni parametri meteorologici relativi alla stazione più vicina: velocità del vento, temperatura giornaliera, pioggia cumulata giornaliera e pioggia cumulata giornaliera correlata ai valori di PM_{10} registrati il giorno successivo all'evento di pioggia.

	VVP_24	T_media_24	RAIN_mm	g.d.RAIN_mm
ARFIOR	-0.42	-0.35	-0.09	-0.12

Velocità del vento

I valori di concentrazione di PM10 misurati nelle stazioni di Arezzo sono anticorrelati rispetto ai valori di velocità media di vento, con un coefficiente pari a -0.42. Anche dall'osservazione dei grafici riportati nella figura 3.3 – andamento dei valori di velocità media giornaliera del vento e delle concentrazioni di PM10 - risulta evidente l'anticorrelazione tra gli eventi in cui si registra un vento sostenuto e la diminuzione dei valori di concentrazione di PM10.

Temperatura

Il valore del coefficiente di correlazione tra le concentrazioni di PM₁₀ ed i valori di temperatura media giornaliera evidenzia una significativa anticorrelazione: in questa stazione, infatti, si registrano valori di concentrazione decisamente più alti nel semestre freddo rispetto ai valori registrati nel semestre caldo.

Pioggia

Gli indicatori "RAIN_mm", e "g.d.RAIN_mm" risultano debolmente anticorrelati con le misure di PM10. Come già evidenziato, la pioggia ha un effetto di riduzione delle concentrazioni (nello stesso giorno o in quello successivo) solo nel caso in cui superi una certa soglia, ad esempio 10 mm, altrimenti l'effetto di dilavamento non risulta evidente.

Figura 3.3 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di velocità media giornaliera del vento, misurati nella stazione di Arezzo, e delle concentrazioni di PM10 registrate nella stazione Fiorentina (AR), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006

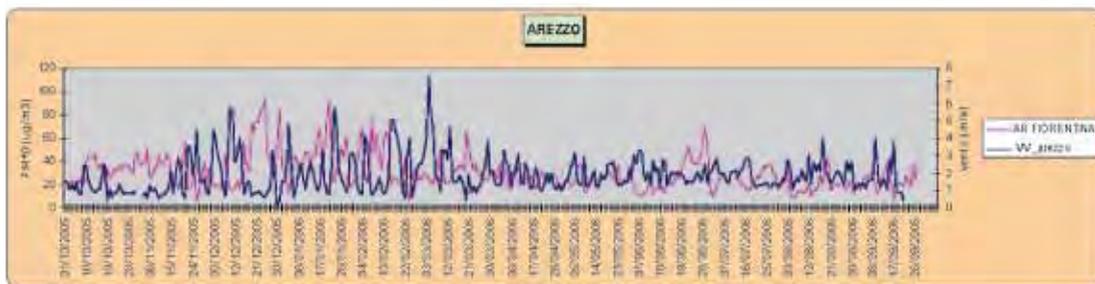


Figura 3.4 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di pioggia cumulata giornaliera, misurati nella stazione di Arezzo, e delle concentrazioni di PM10 registrate nella stazione Fiorentina (AR), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006.



Sono stati individuati alcuni valori-soglia per la velocità media del vento e per la pioggia cumulata, che possono aiutare a discriminare fra condizioni meteo favorevoli o sfavorevoli all'accumulo degli inquinanti in atmosfera; la scelta dei valori-soglia è stata effettuata valutando la riduzione percentuale delle condizioni di inquinamento critiche – presenza di valori di concentrazione di PM10 superiori a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – in corrispondenza di condizioni in cui i valori degli indicatori meteorologici siano superiori a tali soglie. La scelta di questi valori è comunque soltanto indicativa. Per quanto riguarda la velocità media del vento, è stato individuato un valore soglia pari a 3 m/s per i dati misurati nella stazione meteo. Per la pioggia cumulata è stato individuato un valore soglia pari a 10 mm. Nella tabella seguente sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento e alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale.

Tabella 3.2 – Per la stazione meteo sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento o alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale. I dati sono riferiti al periodo ottobre 2005 - settembre 2006.

Arezzo	valore soglia	n validi	n > soglia	% n > soglia
vento	> 3 m/s	355	41	11.5
pioggia	> 10 mm	363	19	5.2

Nella centralina di Arezzo i superamenti della soglia di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ si verificano solo in inverno, con l'eccezione di 4 superamenti dovuti al contributo della sabbia del deserto. Anche in questo caso condizioni di pioggia e vento sopra soglia hanno un effetto di riduzione delle concentrazioni.

3.4 Composizione chimica

In tabella 3.3 sono riportate le concentrazioni medie, per il periodo compreso fra il 23/09/05 e il 22/09/06, delle componenti maggioritarie presenti nel PM10, e i loro contributi percentuali rispetto alla media della concentrazione del PM10.

Tabella 3.3 – Concentrazioni medie e contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10.

	Concentrazioni medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percentuale sulla massa del PM10 (%)
POM	11.0	39.7
CE	3.6	13.0
SECONDARI INORGANICI	5.2	18.8
CROSTALE	4.9	17.7
MARINO	0.7	2.5
ALTRO	2.3	8.3

Nelle Figure 3.5 e 3.6 sono riportate le medie dei contributi assoluti e percentuali delle componenti maggioritarie, su tutto il periodo di campionamento e nelle diverse stagioni.

Figura 3.5 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento

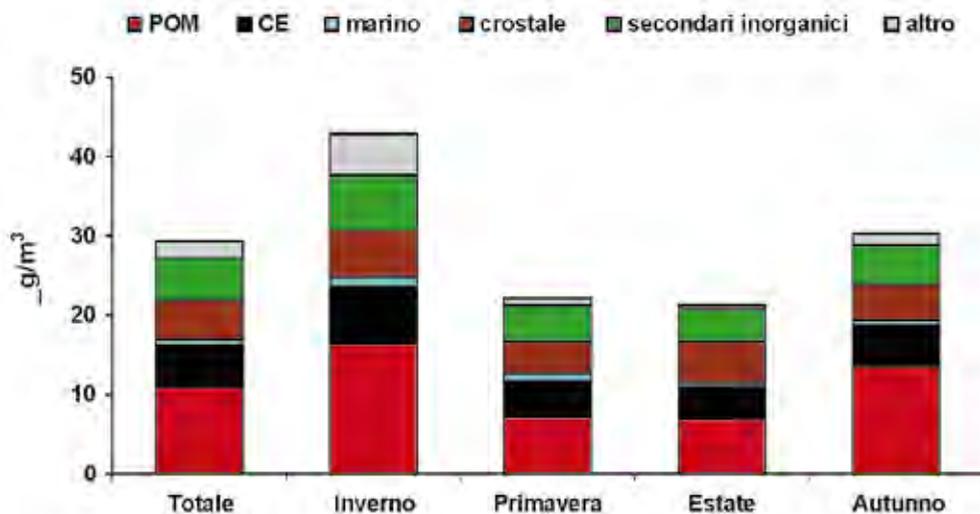
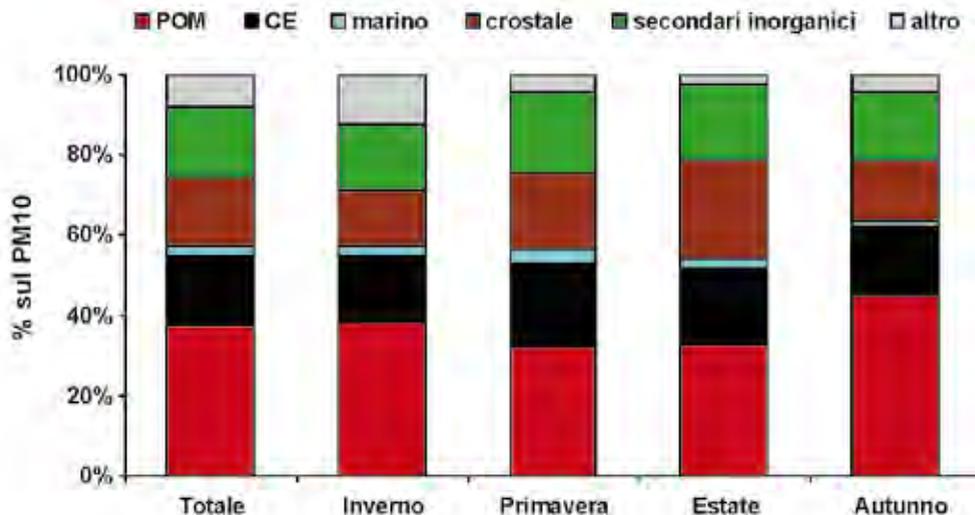


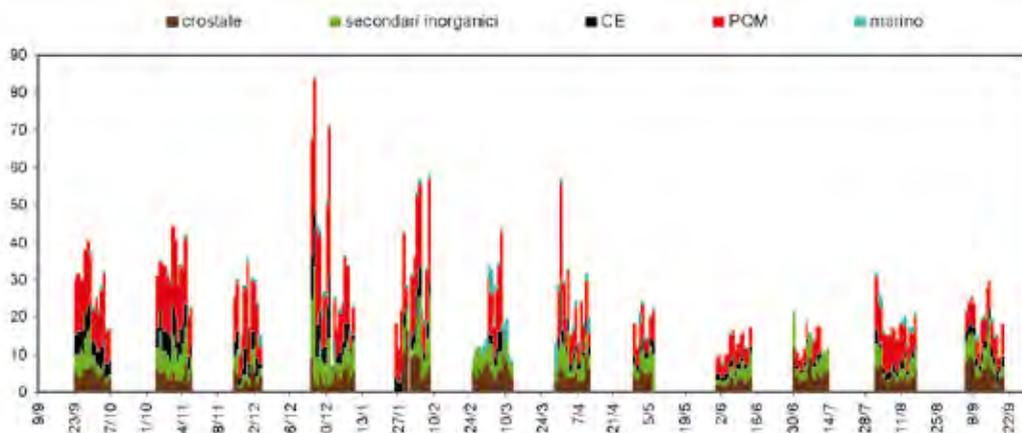
Figura 3.6 – Contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni e in tutto periodo di campionamento



Come è possibile osservare, il contributo delle diverse componenti è variabile nelle stagioni. Tuttavia, la componente dominante risulta sempre essere quella relativa ai composti organici del carbonio, la quale peraltro assume le percentuali più elevate in

autunno ed inverno, in concomitanza con l'aumento della concentrazione del PM10. Nella stagione estiva aumenta il contributo percentuale della componente crostale. È interessante anche osservare come variano i contributi assoluti (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle diverse componenti costituenti il PM10 giorno per giorno (Figura 3.7).

Figura 3.7 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) giornalieri delle componenti maggioritarie del PM10

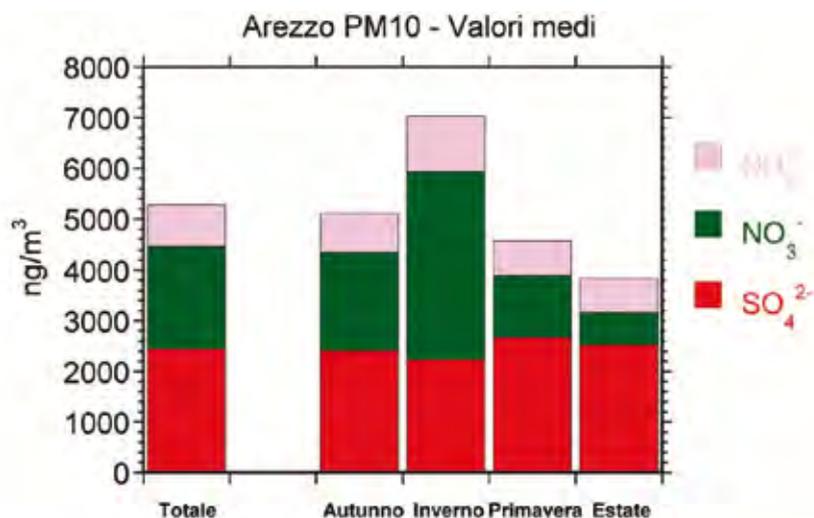


In particolare, notiamo che:

- Il POM assume valori giornalieri molto elevati nel periodo autunno – inverno. L'aumento della concentrazione della componente carboniosa in questo periodo può essere attribuito all'accensione degli impianti di riscaldamento, ad un maggior uso di auto private e a condizioni meteorologiche (basse temperature, minor intensità della radiazione solare, basso strato di rimescolamento, etc...) che favoriscono l'accumulo di inquinanti organici.
- La componente crostale dà in generale un contributo abbastanza stabile nel corso dell'anno, generalmente inferiore a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Lo spray marino dà un contributo sporadico in occasione di eventi di trasporto di masse d'aria dal Tirreno in concomitanza di forti venti che abbassano le concentrazioni di PM10 in atmosfera; il contributo risulta sempre minore di $1-2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ eccetto in alcuni di questi episodi, dove si raggiungono valori fino a circa $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Il contributo medio annuo dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (solfati, nitrati e ammonio) (Figura 3.8) è dell'ordine dei $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con una certa variabilità stagionale. I valori più bassi (circa $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sono stati registrati in estate, in condizioni di più libera circolazione atmosferica verticale e in assenza del contributo dovuto al riscaldamento domestico. Al contrario, i valori massimi sono osservabili in inverno (valore medio superiore ai $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), quando la sorgente riscaldamento è più attiva, i processi di circolazione verticale delle masse d'aria sono impediti dalla frequente formazione di strati di inversione termica (favoriti da condizioni di alta pressione atmosferica e basse temperature) e si ha inoltre una maggiore persistenza dei nitrati a causa della ridotta demolizione fotochimica.

I tre componenti dell'aerosol secondario inorganico mostrano, comunque, un andamento stagionale differente, causato dalla differenza delle fonti e dei processi di formazione e distribuzione. L'ammonio ha prevalenti fonti locali (traffico, agricoltura, riscaldamento, processi industriali) e non mostra un definito carattere stagionale; il modesto aumento in inverno è prevalentemente da imputarsi alla scarsa circolazione verticale delle masse d'aria in tale stagione. Il solfato, prevalentemente proveniente da fonti localizzate in ambito regionale (soprattutto da impianti termo-elettrici per la produzione di energia), mostra una scarsa stagionalità, con valori leggermente superiori alla media in primavera e estate, quando si verificano le migliori condizioni per una più veloce distribuzione delle masse d'aria su scala regionale e quando l'irraggiamento solare rende più efficiente l'ossidazione atmosferica delle emissioni di biossido di zolfo a solfato. I nitrati, al contrario, principalmente prodotti a seguito dell'ossidazione atmosferica degli ossidi di azoto emessi nei processi di combustione, mostrano un ben definito massimo invernale.

Figura 3.8 – Contributo totale e stagionale dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (ammonio, nitrati e solfati).

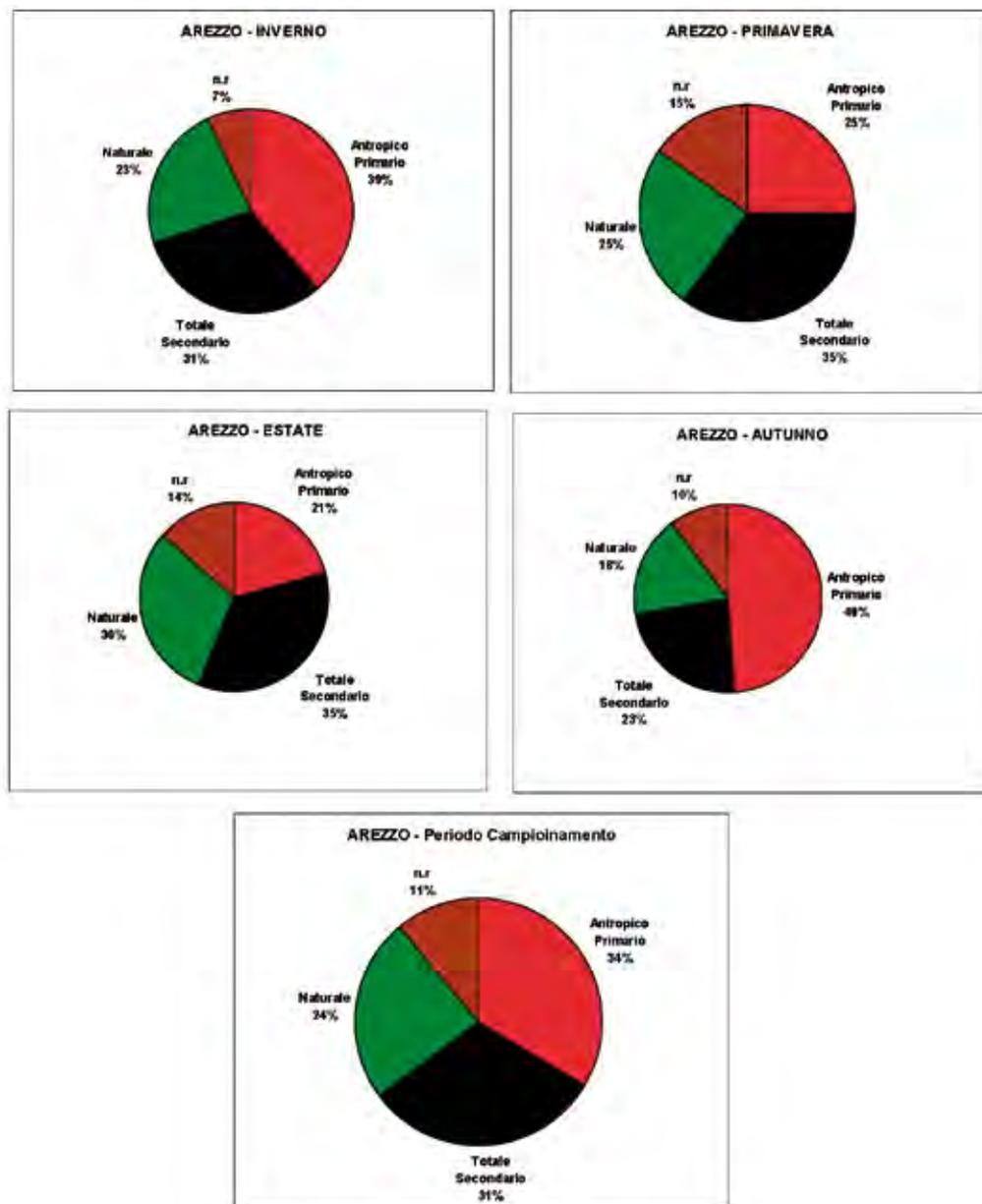


A partire dalle concentrazioni del carbonio elementale e della componente organica del carbonio, seguendo l'approccio di Turpin and Huntzicker (Atmospheric Environment, 1995), è possibile dare una stima approssimativa di quale sia la frazione primaria dei composti organici del carbonio e quale quella secondaria; è così possibile stimare quali siano i contributi percentuali alla massa totale del PM10 della componente naturale (somma dello spray marino e della polvere naturale), dell'aerosol antropico di origine primaria (prevalentemente locale) e dell'aerosol secondario (Figura 3.9).

Come è possibile osservare, la componente secondaria risulta maggioritaria nelle stagioni calde (primavera ed estate) quando sono favorite le conversioni del-

la componente primaria ad opera di reazioni fotolitiche. Nella stagione fredda (in particolar modo nella stagione autunnale), invece, il contributo antropico primario risulta essere la componente predominante. La componente naturale rimane circa costante in inverno, estate e primavera mentre subisce una flessione in autunno.

Figura 3.9 – Contributi percentuali medi delle componenti primarie e secondarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento



3.5 Elementi normati

Alcuni degli elementi/composti analizzati in questa campagna (Pb, As, Cd, Ni e B(a)P) sono considerati particolarmente dannosi per la salute e per questo sottoposti a normativa (DLgs. n°155 del 13 agosto 2010).

In tabella 3.4 sono riportate la media, la deviazione standard, il massimo e il minimo delle concentrazioni misurate per questi elementi, confrontati con i Valori obiettivo e la Soglia di Valutazione Superiore.

Tabella 3.4 – Media, massimo e minimo delle concentrazioni degli elementi sottoposti a normativa nel periodo di campionamento.

	n° campioni	Media (ng/m ³)	Deviazione standard	Min (ng/m ³)	Max (ng/m ³)	Valori obiettivo (*)	Soglia di Valutazione Superiore (SVS)
Pb (PIXE)	162	6.5	6.1	< 2.4	41	0,5 µg/mc	70% (0,35 µg/mc)
Ni (PIXE)	162	1.4	0.9	< 0.6	4.8	20 ng/mc	70% (14 µg/mc)
As (PIXE)	162	1.1	1.2	< 1.0	5.4	6 ng/mc	60% (3,6 µg/mc)
Cd (ICPMS)	162	1.4	2.9	0.02	33.6	5 ng/mc	60% (3 µg/mc)
B(a)P	154	0.484	0.739	0.011	3.99	1 ng/mc	60% (0,6 µg/mc)

(*) per il Piombo si intende valore limite

Per quanto riguarda il Benzo(a)pirene si nota che la soglia di 1ng/mc prevista dalla legge è stata superata 25 volte in tutto il periodo di campionamento. I superamenti sono concentrati tutti nel periodo freddo; in particolare, nei giorni delle festività natalizie il limite viene superato per 12 volte. Nel periodo autunnale ($1,03 \pm 0,93$ ng/mc) sono stati registrati molti superamenti e comunque le concentrazioni di questo inquinante sono risultate sempre piuttosto elevate. Come richiesto dalla normativa vigente in materia di qualità dell'aria sono state valutate le correlazioni tra Benzo(a)pirene ed alcuni tra gli IPA considerati di rilevanza tossicologica al fine di valutare la costanza dei rapporti nel tempo e nello spazio. Dai dati riportati in tabella 3.5 si nota che queste sono tutte elevate ($R^2=0,71 - 0,86$); questo può ricondurre questi composti a sorgenti di emissione comuni.

Tabella 3.5 – Correlazioni tra Benzo(a)pirene ed alcuni tra gli IPA considerati di rilevanza tossicologica

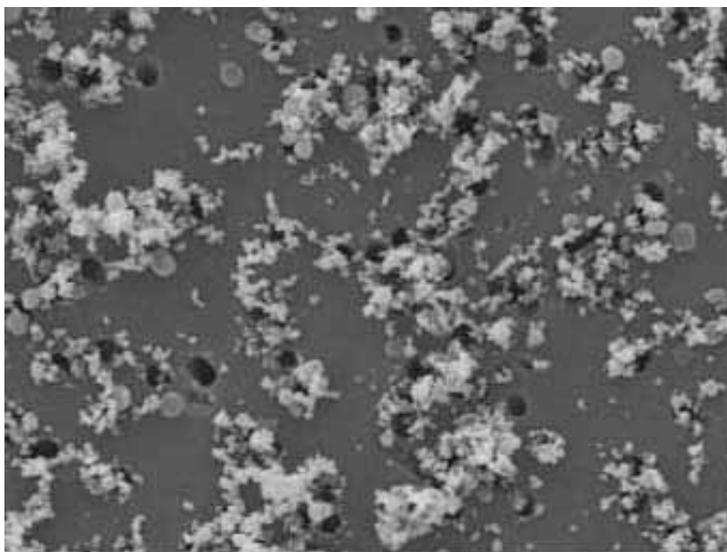
Composti	R2
Benzo(a)pirene vs Indeno(1,2,3- c,d) pirene	0,80
Benzo(a)pirene vs Benzo(b)fluorantene	0,84
Benzo(a)pirene vs Benzo(k)fluorantene	0,81
Benzo(a)pirene vs Dibenzo(a,h)antracene	0,71
Benzo(a)pirene vs Benzo(a)antracene	0,86

3.6 Dimensioni e Morfologia

I dati si riferiscono ai periodi 11/05/2006-19/05/2006 e 07/11/2005 - 11/11/2005.

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.

Figura 3.10 – Micrografia al microscopio a scansione elettronica SEM, di un filtro di PM10 di Arezzo via Fiorentina [ingrandimento a 10000x].



I filtri campionati nel sito di Arezzo presentano un elevato numero di percentuale di particelle con contenuto di Calcio (10,9%), Silicio (10,4%), Alluminio (9%), Ferro (8,2%), Zolfo (6,7%) nei diametri compresi tra 1,2 e 2,5 µm e tracce di Magnesio, Potassio, Sodio, Rame. Nei diametri compresi tra 2,5 e 10µm sono state riscontrate percentuali di Silicio (24%), Calcio (22,7%), Alluminio (21,3%), Ferro (18%), Magnesio (14,1%), Potassio (14%), Zolfo (13,5%) e alcuni elementi in tracce. Nei diametri minori si riscontrano tracce di alcuni elementi, quali Zolfo, Calcio, Ferro, Silicio, Alluminio, Rame, Nichel, Zinco, Sodio, Vanadio e Piombo nei diametri compresi tra 0,6 e 1,2 µm.

3.7 Determinazione Isotopica

Il valore medio dei campioni di Arezzo è caratterizzato da $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ paria a $-25,75\text{‰} \pm 0,2\text{‰}$. Una bassa variabilità è stata osservata nei campioni di PM10 di Arezzo (urbana traffico) per il valore del $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ mentre è significativa la variabilità del contenuto di carbonio totale nelle PM10. Per i giorni di misura è possibile ipotizzare una identica sorgente per la frazione organica, che contribuisce in modo variabile alla concentrazione totale delle PM, che per il valore del $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ è da identificarsi con il traffico autoveicolare.

Figura 3.11 – Variazione dei dati di media giornaliera, ad Arezzo, di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ nelle PM10 rispetto al contenuto di carbonio totale per i giorni di campionamento.



3.8 Identificazione delle sorgenti

Ad Arezzo, l'analisi statistica (PMF) ha identificato essenzialmente 5 sorgenti:

- il traffico veicolare, caratterizzato principalmente dal C elementare e organico, e correlato a elementi traccianti quali Cu, Zn e Fe;
- i secondari regionali, composti principalmente da solfati, ma, in minor misura, anche da secondari organici (POM secondario);
- le combustioni locali, caratterizzate dai nitrati e dai composti del C (POM e CE), ma, in misura minore, anche da Glicolati, K (prodotto nella combustione della legna) e Cl; questa sorgente è quindi associata alla conversione degli

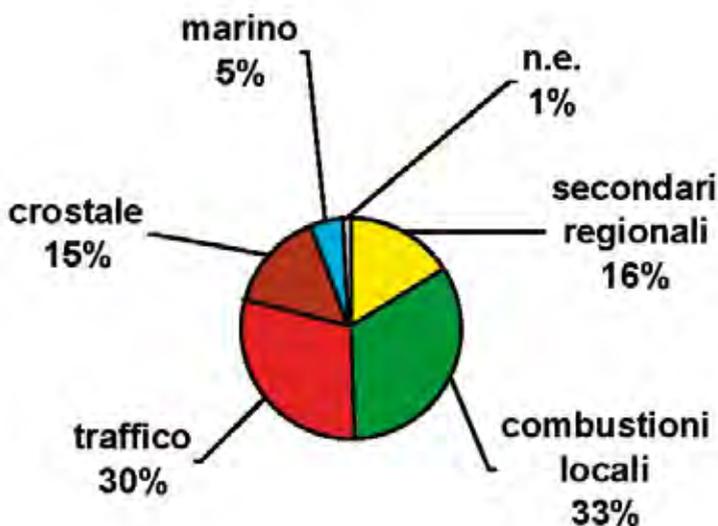
NO_x (emessi da sorgenti quali il traffico e il riscaldamento), a cui si sommano i contributi di altri tipi di combustione, quali quelli da biomasse;

- due sorgenti naturali: aerosol crostale e spray marino.

La media annuale del loro contributo percentuale alla massa del PM₁₀ è riportata in Figura 3.10. Come si può vedere le sorgenti traffico e combustioni locali sono responsabili dei contributi maggiori.

Il contributo delle componenti crostale e marina era stato calcolato anche in base a semplici considerazioni stechiometriche a partire dalle concentrazioni misurate degli elementi costituenti la crosta terrestre e lo spray marino (Tabella 3.4). Mentre il contributo della componente crostale ottenuto coi due metodi risulta sostanzialmente lo stesso, la componente marina risulta sovrastimata dal modello statistico: questo è da attribuirsi al fatto che questa sorgente include in realtà anche particolato di altro tipo trasportato dalla costa nell'entroterra insieme alle particelle di spray marino.

Figura 3.12 – Contributi percentuali delle sorgenti alla massa del PM₁₀



È interessante vedere come i contributi delle varie sorgenti identificate variano durante l'anno, nelle diverse stagioni e, soprattutto, i valori che assumono nei giorni in cui si hanno i superamenti del limite di 50 µg/m³ (Figure 3.13 e 3.14). In particolare il contributo della sorgente combustioni locali è maggiore da novembre a marzo, periodo in cui questa sorgente risulta la principale responsabile dei superamenti.

Figura 3.13 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) giornalieri delle sorgenti alla massa del PM10

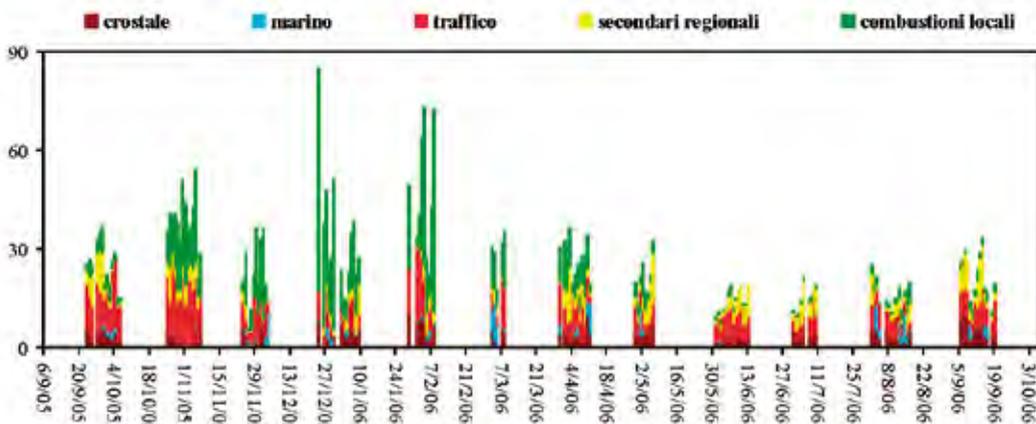
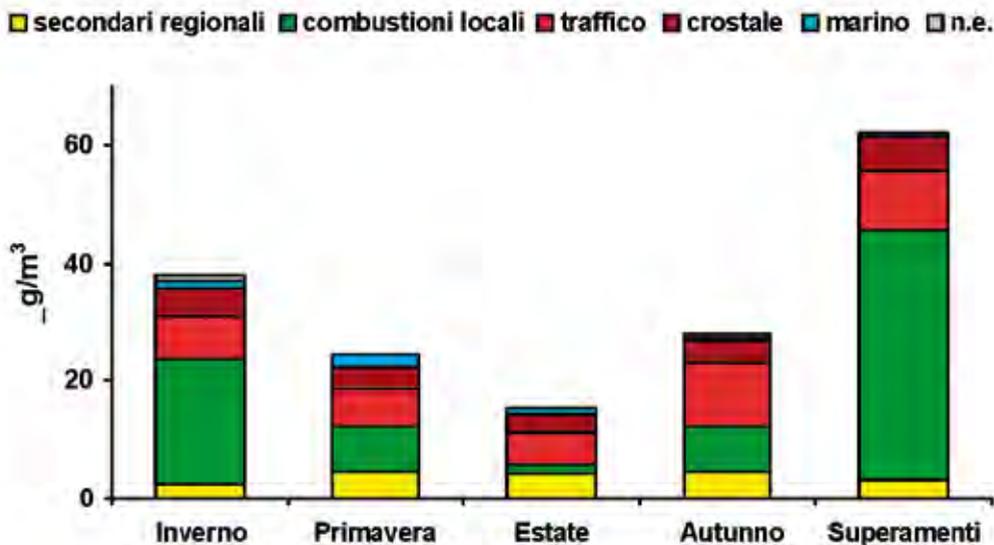


Figura 3.14 – Contributi delle sorgenti alla massa del PM10 nelle diverse stagioni e nei giorni di superamento del limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



4. RAPPORTO SINTETICO CAPANNORI

4.1 Descrizione della stazione di campionamento

Stazione Urbana/fondo.

Il sito di campionamento di Capannori (vd. Figura 4.1) è situato in un piccolo giardino pubblico antistante il Palazzo Comunale. Il campionatore è posto dietro un muro che separa il giardino dalla strada, non eccessivamente trafficata, e da un distributore di benzina. Il principale contributo al traffico veicolare, invece, è dovuto a camion di grossa cilindrata e a tir che percorrono costantemente la zona limitrofa da e verso le vicine cartiere.

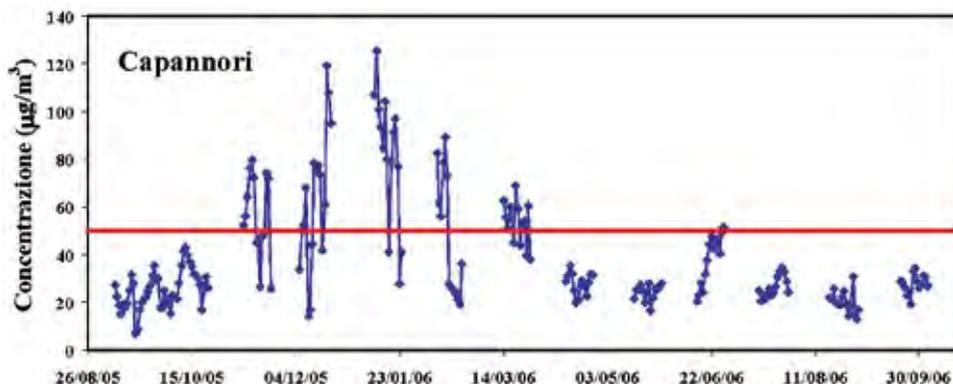
Figura 4.1 – Sito di campionamento a Capannori (via Piaggia).



4.2 Concentrazioni PM10

I campioni di PM10 sono stati raccolti dall' 8 settembre 2005 al 4 ottobre 2006 (complessivamente sono stati raccolti, pesati e analizzati 200 campioni raccolti sul supporto in Fibra di Quarzo e 200 campioni raccolti sul supporto in Teflon).

Figura 4.2 – Concentrazioni giornaliere di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) misurate su supporto di Teflon



In Figura 4.2 sono riportate le concentrazioni giornaliere di PM10. Valori particolarmente elevati sono stati registrati da Novembre a Marzo, periodo caratterizzato dalla presenza di sorgenti aggiuntive, quali il riscaldamento domestico, e da condizioni di stabilità atmosferica che favoriscono il ristagno degli inquinanti. La media relativa a tutti i campioni prelevati dal 23 settembre 2005 al 22 settembre 2006 è pari a $41.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con una deviazione standard di $23.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Il numero dei superamenti della soglia di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nelle 24 ore è risultato pari a 50, concentrati quasi esclusivamente nel periodo fra inizio novembre e fine marzo. Gli unici episodi di superamento nel periodo estivo si sono registrati a fine giugno 2006, in occasione di un evento di trasporto di aerosol dal Sahara (commenti su questo particolare fenomeno sono riportati nel paragrafo 4.4).

4.3 Dati meteo

Per effettuare le correlazioni con le misure di concentrazione di PM10, sono stati presi in considerazione i valori di velocità media del vento (VVP_24), di temperatura media (T_media_24) su base giornaliera ed i valori di pioggia cumulata giornaliera (RAIN_mm); inoltre, è stato individuato un ulteriore parametro – indicato in seguito come “g.d.RAIN_mm” – che ha la funzione di correlare i valori di pioggia con i valori di concentrazione di PM10 registrati il giorno successivo all’evento di pioggia.

Tabella 4.1 – Coefficienti di correlazione tra i valori di PM10 misurati nella stazione di monitoraggio ed alcuni parametri meteorologici relativi alla stazione più vicina: velocità del vento, temperatura giornaliera, pioggia cumulata giornaliera e pioggia cumulata giornaliera correlata ai valori di PM10 registrati il giorno successivo all’evento di pioggia.

	VVP_24	T_media_24	RAIN_mm	g.d.RAIN_mm
LUCAP	-0.42	-0.47	-0.12	-0.15

Velocità del vento

I valori di concentrazione di PM10 misurati nelle stazioni di Capannori sono anticorrelati rispetto ai valori di velocità media di vento, con un coefficiente pari a -0.42. Anche dall'osservazione dei grafici riportati nella figura 4.3 – andamento dei valori di velocità media giornaliera del vento e delle concentrazioni di PM10 - risulta evidente l'anticorrelazione tra gli eventi in cui si registra un vento sostenuto e la diminuzione dei valori di concentrazione di PM10.

Temperatura

Il valore del coefficiente di correlazione tra le concentrazioni di PM10 ed i valori di temperatura media giornaliera evidenzia una significativa anticorrelazione: in questa stazione, infatti, si registrano valori di concentrazione decisamente più alti nel semestre freddo rispetto ai valori registrati nel semestre caldo.

Pioggia

Gli indicatori "RAIN_mm" e "g.d.RAIN_mm risultano debolmente anticorrelati con le misure di PM10. Come già evidenziato, la pioggia ha un effetto di riduzione delle concentrazioni (nello stesso giorno o in quello successivo) solo nel caso in cui superi una certa soglia, ad esempio 10 mm, altrimenti l'effetto di dilavamento non risulta evidente.

Figura 4.3 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di velocità media giornaliera del vento, misurati nella stazione di Lucca, e delle concentrazioni di PM10 registrate nella stazione Capannori (LU), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006

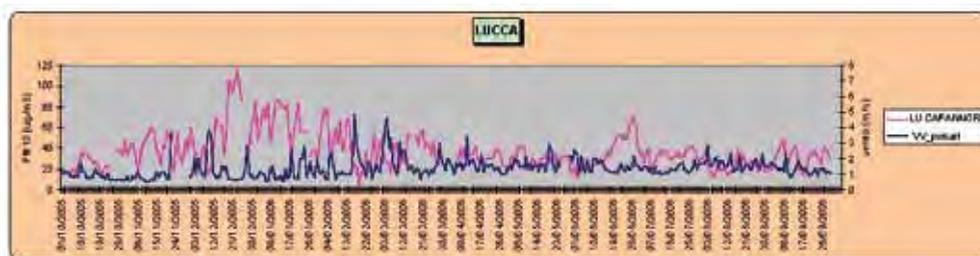
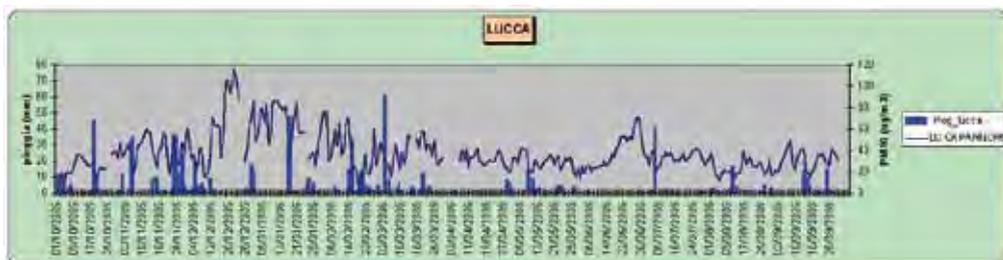


Figura 4.4 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di pioggia cumulata giornaliera, misurati nella stazione di Lucca, e delle concentrazioni di PM10 registrate nella stazione Capannori (LU), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006



Sono stati individuati alcuni valori-soglia per la velocità media del vento e per la pioggia cumulata, che possono aiutare a discriminare fra condizioni meteo favorevoli o sfavorevoli all'accumulo degli inquinanti in atmosfera; la scelta dei valori-soglia è stata effettuata valutando la riduzione percentuale delle condizioni di inquinamento critiche – presenza di valori di concentrazione di PM10 superiori a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – in corrispondenza di condizioni in cui i valori degli indicatori meteorologici siano superiori a tali soglie. La scelta di questi valori è comunque soltanto indicativa. Per quanto riguarda la velocità media del vento, è stata individuato un valore soglia pari a 3 m/s. Per la pioggia cumulata è stato individuato un valore soglia pari a 10 mm. Nella tabella seguente sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento e alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale.

Tabella 4.2 – Per la stazione meteo sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento o alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale. I dati sono riferiti al periodo ottobre 2005 - settembre 2006

Porcari	valore soglia	n validi	n > soglia	% n > soglia
vento	> 3 m/s	353	10	2.8
pioggia	> 10 mm	358	27	7.5

Nella stazione di Capannori (LU) sono stati registrati 68 superamenti del valore soglia per le polveri, 59 nel semestre freddo e solo 9 in giugno, in relazione all'evento di trasporto di sabbia. Come per le altre stazioni dell'entroterra, il vento forte, come anche la pioggia sopra il valore soglia, hanno un significativo effetto di riduzione delle concentrazioni inquinanti.

4.4 Composizione chimica

In tabella 4.3 sono riportate le concentrazioni medie, per il periodo compreso fra il 23/09/05 e il 22/09/06, delle componenti maggioritarie presenti nel PM10, e i loro contributi percentuali rispetto alla media della concentrazione del PM10.

Tabella 4.3 – Concentrazioni medie e contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10

	Concentrazioni medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percentuale sulla massa del PM10 (%)
POM	21.0	51.1
CE	2.6	6.3
SECONDARI INORGANICI	7.1	17.3
CROSTALE	6.9	16.8
MARINO	0.9	2.2
ALTRO	2.6	6.3

Nelle Figure 4.5 e 4.6 sono riportate le medie dei contributi assoluti e percentuali delle componenti maggioritarie nelle diverse stagioni.

Figura 4.5 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento

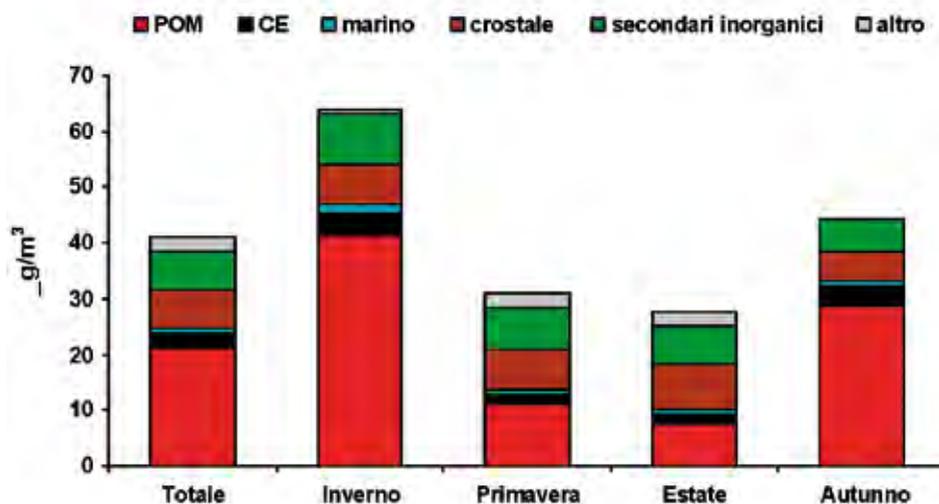
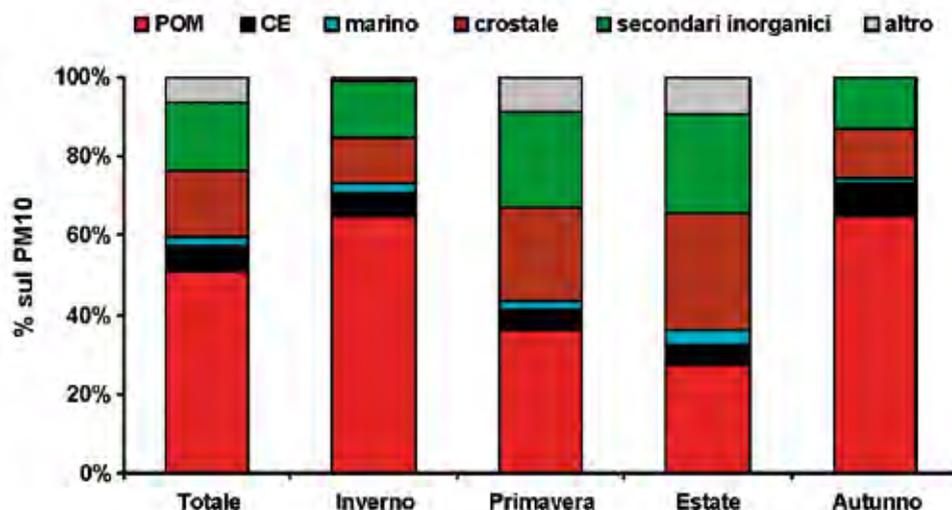


Figura 4.6 – Contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento.

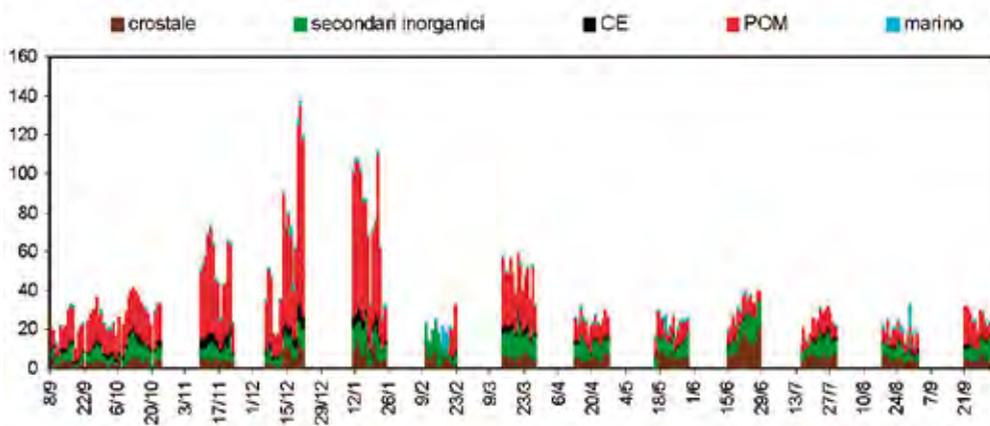


Come si può vedere dalla figura 4.6, il contributo percentuale delle componenti maggioritarie del PM10 varia sensibilmente nelle stagioni. In particolare, nel periodo autunno-inverno, quando sono stati registrati i valori più alti della concentrazione di PM10, il contributo della componente carboniosa è decisamente predominante. Durante la stagione calda la componente carboniosa, la componente

crostale e quella dei composti inorganici secondari danno invece un contributo sostanzialmente equivalente.

È molto importante osservare come variano, giorno per giorno, i contributi assoluti (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle diverse componenti costituenti il PM10 (Figura 4.7).

Figura 4.7 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) giornalieri delle componenti maggioritarie del PM10



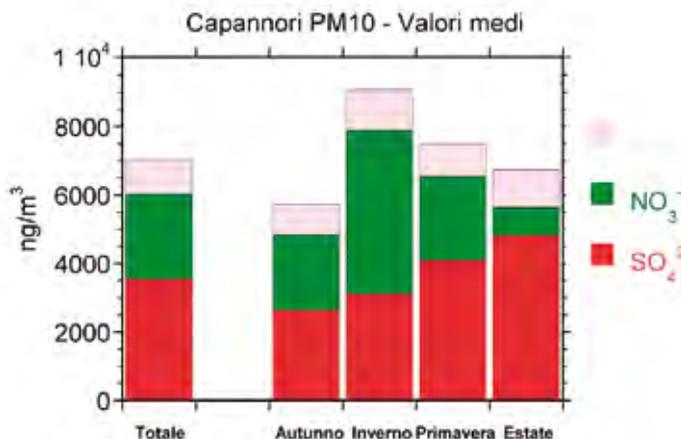
In particolare, notiamo che:

- La concentrazione di POM è nettamente più elevata nel periodo autunno-inverno dove raggiunge valori medi superiori al 50% del totale. Un sensibile aumento di questa componente nella stagione fredda può essere attribuito all'accensione degli impianti di riscaldamento, ad un maggior uso di auto private e a condizioni meteorologiche (basse temperature, minor intensità della radiazione solare, basso strato di rimescolamento, etc...) che favoriscono l'accumulo di inquinanti organici.
- La componente crostale dà in generale un contributo sempre inferiore a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ma raggiunge valori fino a circa $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in occasione di un evento di trasporto di aerosol sahariano a fine giugno 2006. È da sottolineare che non tutte le volte che si ha la presenza di un trasporto di aerosol dal Sahara il contributo al suolo è così importante (ad esempio, in un evento identificato durante i primi giorni della campagna di campionamento il suo contributo è risultato inferiore agli $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Solo l'analisi chimico-fisica completa dell'aerosol raccolto su filtri permette di stimare l'impatto sulle concentrazioni al suolo di tali episodi.
- Lo spray marino dà un contributo sporadico in occasione di eventi di trasporto di masse d'aria dal Tirreno in concomitanza di forti venti che abbassano le concentrazioni di PM10 in atmosfera; il contributo risulta sempre minore di $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ eccetto in alcuni episodi dove si raggiungono valori fino a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ma in concomitanza a valori di PM10 modesti, sempre inferiori a $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

d) Il contributo medio annuo dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (solfati, nitrati e ammonio) (Figura 4.8) è dell'ordine dei $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con una netta connotazione stagionale. I valori più bassi (inferiori a $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sono stati registrati in autunno, come un risultato di bilanciamento tra le condizioni estive, che registrano alte concentrazioni di solfati, e la situazione invernale, caratterizzata da elevati carichi atmosferici di nitrati (i valori invernali sono notevolmente elevati, circa $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con un contributo maggiore del 50% dei soli nitrati).

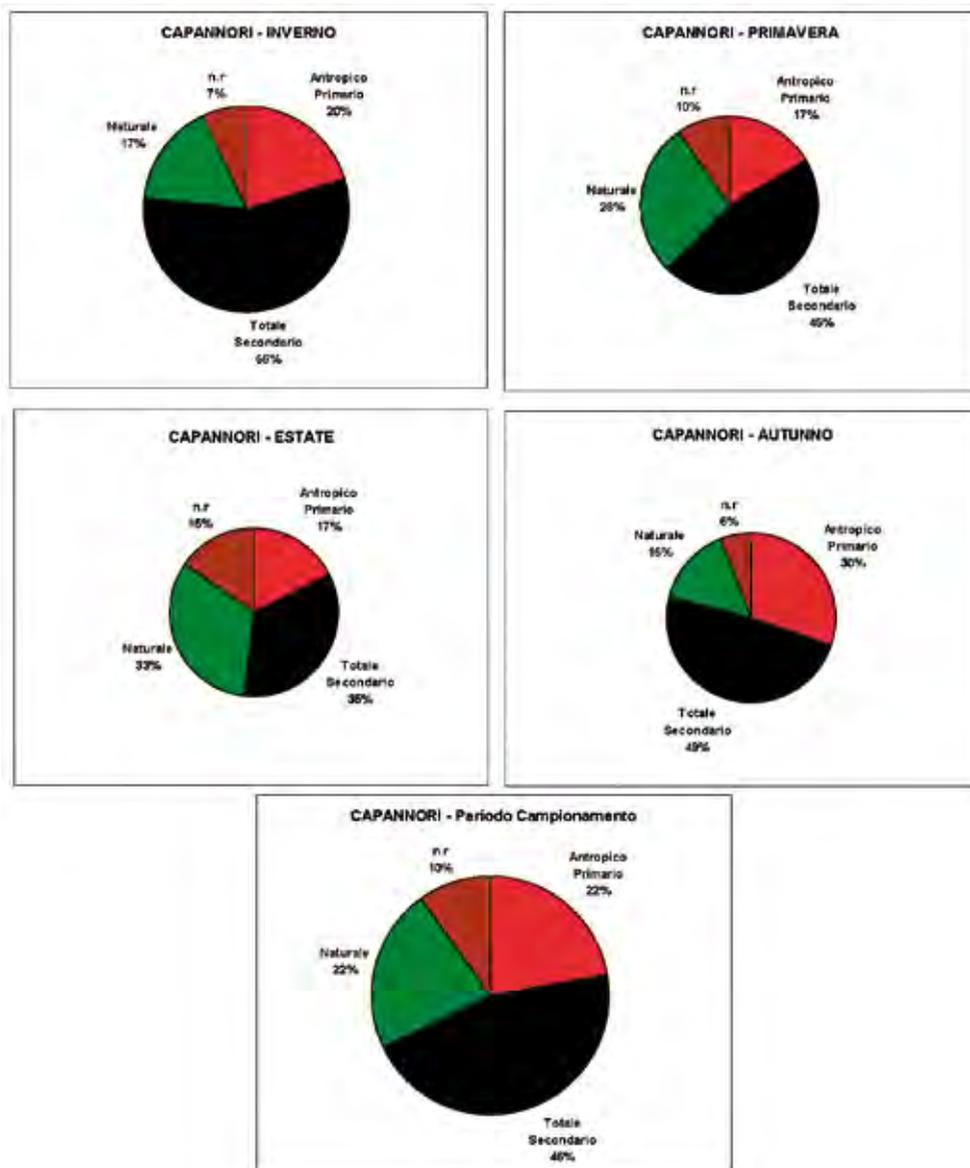
I fattori che controllano la concentrazione di ammonio, solfati e nitrati a Capannori sono gli stessi già discussi nella sezione riguardante la stazione di Arezzo. L'ammonio ha prevalenti fonti locali (traffico, agricoltura, riscaldamento, processi industriali) non particolarmente legate a ritmi stagionali e, di conseguenza, non mostra un definito carattere stagionale; il modesto aumento in inverno è prevalentemente da imputarsi alla scarsa circolazione verticale delle masse d'aria in tale stagione. I solfati, prevalentemente provenienti da fonti localizzate in ambito regionale (soprattutto da impianti termo-elettrici per la produzione di energia), mostrano valori decisamente più elevati in estate, quando si verificano le migliori condizioni per una più veloce distribuzione delle masse d'aria su scala regionale e quando l'irraggiamento solare rende più efficiente l'ossidazione atmosferica delle emissioni di biossido di zolfo a solfato (anche attraverso processi ossidativi da parte dell'ozono troposferico). I nitrati, al contrario, principalmente prodotti a seguito dell'ossidazione atmosferica degli ossidi di azoto emessi nei processi di combustione, mostrano un ben definito massimo invernale. Il netto comportamento stagionale e, soprattutto, gli alti valori invernali dei nitrati (con medie 6 volte superiori a quelle misurate nel periodo estivo) possono senz'altro essere spiegati, oltre che dalle condizioni meteorologiche (scarsa circolazione delle masse d'aria e ridotta demolizione fotochimica nei periodi più freddi), dalla differente importanza della sorgente riscaldamento nelle varie stagioni.

Figura 4.8 – Contributo totale e stagionale dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (ammonio, nitrati e solfati).



Utilizzando le concentrazioni dell'EC e del POM è possibile dare una stima approssimativa delle frazioni primaria e secondaria dei composti organici del carbonio (Turpin and Huntzicker, Atmospheric Environment, 1995); è così possibile stimare quali siano i contributi percentuali alla massa totale del PM10 della componente naturale (somma dello spray marino e della polvere naturale), dell'aerosol antropico di origine primaria (prevalentemente locale) e dell'aerosol secondario (Figura 4.9). A Capannori, la componente secondaria risulta dominante in tutte le stagioni, eccetto che in estate, quando però i valori delle concentrazioni del PM10 sono più basse.

Figura 4.9 – Contributi percentuali delle componenti primarie e secondarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento



4.5 Elementi normati

Alcuni degli elementi/composti analizzati in questa campagna (Pb, As, Cd, Ni e B(a)P) sono considerati particolarmente dannosi per la salute e per questo sottoposti a normativa (DL. n°152 del 3 agosto 2007, pubblicato sulla G.U. n°213 del 13 settembre 2007).

In tabella 4.4 sono riportate la media, la deviazione standard, il massimo e il minimo delle concentrazioni misurate per questi elementi, confrontati con i Valori Limite (VL) e la Soglia di Valutazione Superiore (SVL).

Tabella 4.4 – Media, massimo e minimo delle concentrazioni degli elementi sottoposti a normativa nel periodo di campionamento

	n° campioni	Media (ng/m ³)	Deviazione standard	Min (ng/m ³)	Max (ng/m ³)	Valori obiettivo (*)	Soglia di Valutazione Superiore (SVS)
Pb (PIXE)	200	11	7.9	< 2.6	49	0,5 µg/mc	
Ni (PIXE)	200	3.4	1.6	< 0.6	10	20 ng/m ³	70% (14 ng/ m ³)
As (PIXE)	200	1.4	1.6	< 1.5	7	6 ng/m ³	60% (3,6 ng/ m ³)
Cd (ICPMS)	200	0.80	1.8	0.02	20.6	5 ng/m ³	60% (3 ng/ m ³)
B(a)P	192	0.579	0.888	0.010	4.169	1 ng/m ³	60% (0,6 ng/ m ³)

(*) per il Piombo si intende valore limite

Il valore medio della concentrazione di Benzo(a)pirene ($0,58 \pm 0,89$ ng/ m³) è vicino al limite di legge indicato come indice di qualità dell'aria. Tale limite è stato superato 44 volte su 192 campioni analizzati.

I valori più elevati sono stati riscontrati nel periodo compreso tra novembre e febbraio dove sono concentrati anche gran parte dei superamenti del valore limite indice di qualità dell'aria imposto dalla legge.

In tabella 4.5 sono riportate le correlazioni tra Benzo(a)pirene e gli IPA indicati dalla normativa come particolarmente tossici; queste non risultano essere elevate ad eccezione di Benzo(a)pirene vs Benzo(k)fluorantene. Un tale risultato indica la possibilità di fonti diverse o al sommarsi di più fonti differenti tra loro all'emissione di questi composti in atmosfera. Si può individuare una o più possibili fonti comuni solo per Benzo(a)pirene e Benzo(k)fluorantene

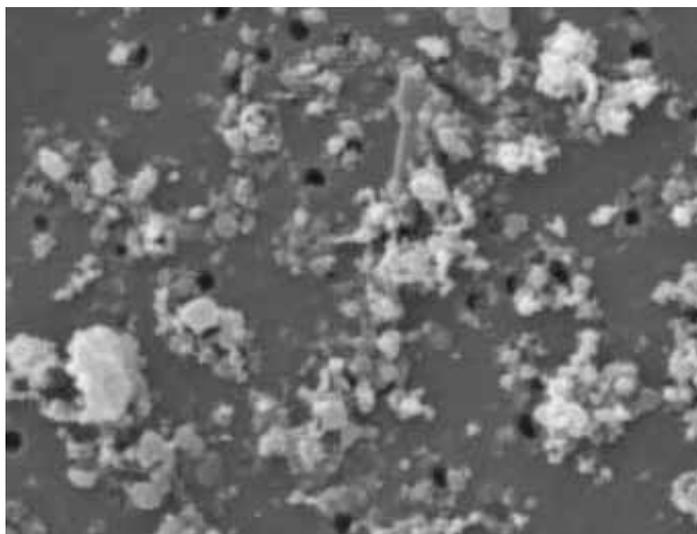
Tabella 4.5 – Correlazioni tra Benzo(a)pirene ed alcuni tra gli IPA considerati di rilevanza tossicologica

Composti	R2
Benzo(a)pirene vs Indeno (1,2,3- c,d) pirene	0,6478
Benzo(a)pirene vs Benzo(b)fluorantene	0,7314
Benzo(a)pirene vs Benzo(k)fluorantene	0,8006
Benzo(a)pirene vs Dibenzo(a,h)antracene	0,6427
Benzo(a)pirene vs Benzo(a)antracene	0,7181

4.6 Dimensioni e Morfologia

I dati si riferiscono al periodo 08/10/2005 - 11/10/2005, 22/03/2006 - 26/03/2006.

Figura 4.10 – Micrografia al microscopio a scansione elettronica SEM, di un filtro di PM10 di Capannoni, Via Piaggia, (LU) [ingrandimento a 10000x]



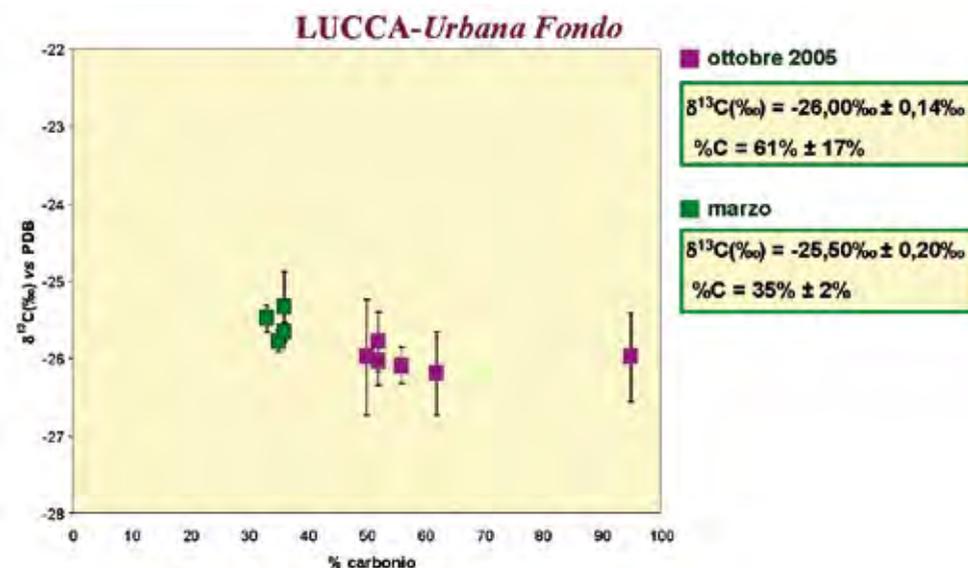
Per il sito di LUCCA Capannoni, Via Piaggia, le concentrazioni in numero determinate per i campioni sono risultate relativamente basse in entrambi i campionamenti in media circa $600 \text{ \#}/\text{cm}^3$ mentre la concentrazione in volume è elevata, in media $45 \text{ \mu m}^3/\text{cm}^3$ in ottobre e $60 \text{ \mu m}^3/\text{cm}^3$ in marzo, le concentrazioni in massa sono prevalentemente influenzate dalla fluttuazione della frazione grossolana PM2.5-10 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.

I filtri campionati nel sito di Capannoni presentano una elevata percentuale di particelle con contenuto di Calcio, Zolfo, Silicio e Potassio. Analizzando le particelle in base al loro diametro, i filtri campionati hanno rilevato elevate percentuali di Silicio (17%), Calcio (16,3%), Alluminio (13,9%), Ferro (12,3%), Potassio (9,6%) nei diametri compresi tra $1,2$ e $2,5 \text{ \mu m}$ e tracce di Zolfo, Magnesio, Potassio, Sodio, Cloro e Rame. Nei diametri compresi tra $2,5$ e 10 \mu m sono state riscontrate percentuali minori di Calcio (8%) ed altri elementi in tracce. Nei diametri minori si riscontrano elevate tracce di Calcio (14,5%) e Zolfo (11,4%), percentuali minori di Silicio, Rame, Potassio, Ferro e Alluminio e tracce di Magnesio, Sodio e Zinco nei diametri compresi tra $0,6$ e $1,2 \text{ \mu m}$.

4.7 Determinazione isotopica

La differenza tra i valori medi di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ per i due periodi di campionamento effettuati a Lucca è di $0,5\text{‰}$; considerando che la variabilità delle medie di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ è di circa $0,20\text{‰}$ per il periodo di marzo 2006 e $0,14\text{‰}$ per ottobre 2005, tale differenza non può essere considerata significativa. Nel caso di Lucca non si osservano all'interno dello stesso periodo di campionamento importanti variazioni del valore, di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$, e delle % di carbonio presente nei PM10 per il periodo di marzo 2006. Viceversa i due periodi di campionamento si differenziano principalmente per i valori medi delle quantità % di carbonio.

Figura 4.11 – Variazione dei dati di media giornaliera, a Capannori (LU), di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ nelle PM10 rispetto al contenuto di carbonio totale per i giorni di campionamento



4.8 Identificazione delle sorgenti

A Capannori l'analisi statistica (PMF) ha identificato essenzialmente 6 sorgenti:

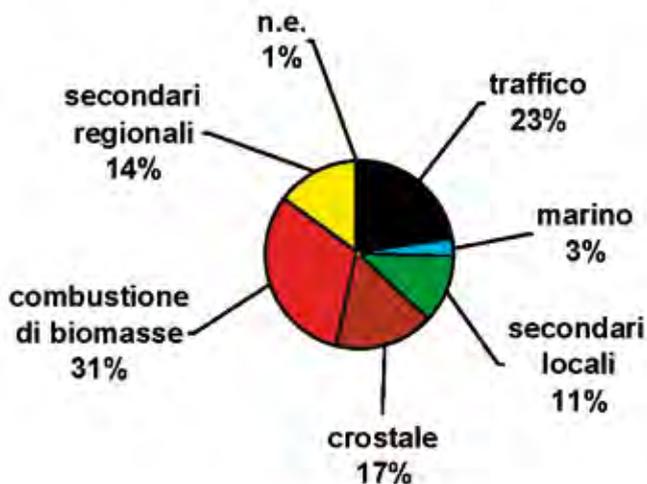
- il traffico veicolare, caratterizzato principalmente dal C elementare e organico, e correlato a elementi traccianti quali Cu, Zn e Fe;
- i secondari regionali, composti principalmente da solfati, ma, in minor misura, anche da secondari organici (POM secondario);
- i secondari locali, principalmente caratterizzati dai nitrati (dovuti alla conversione degli NOx emessi da sorgenti quali il traffico e il riscaldamento), ma, in minor misura, anche da secondari organici (POM secondario);

- la combustione di biomasse, costituita principalmente da POM, e caratterizzata da traccianti più o meno specifici, quali K (prodotto nella combustione della legna), Glicolati e Cl;
- due sorgenti naturali: aerosol crostale e spray marino.

Il loro contributo percentuale alla massa del PM10 è riportato in Figura 4.10. In media la combustione di biomasse e il traffico e sono le maggiori sorgenti del PM10, ma anche le componenti secondarie e la polvere naturale danno un contributo non trascurabile.

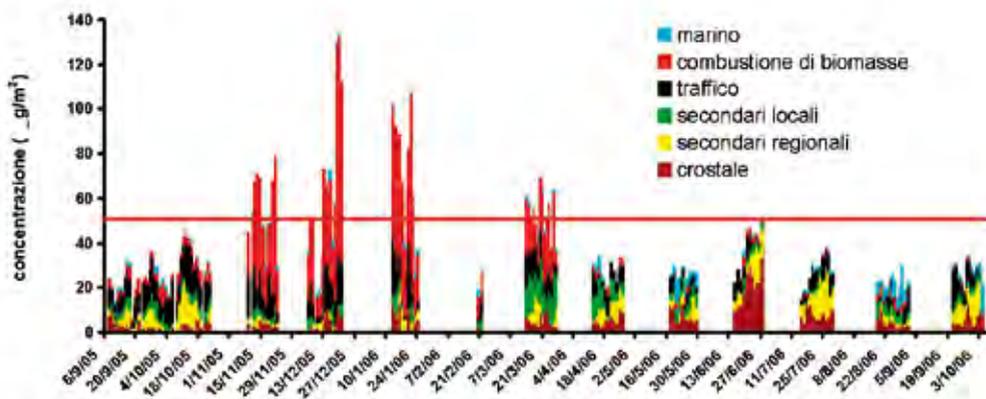
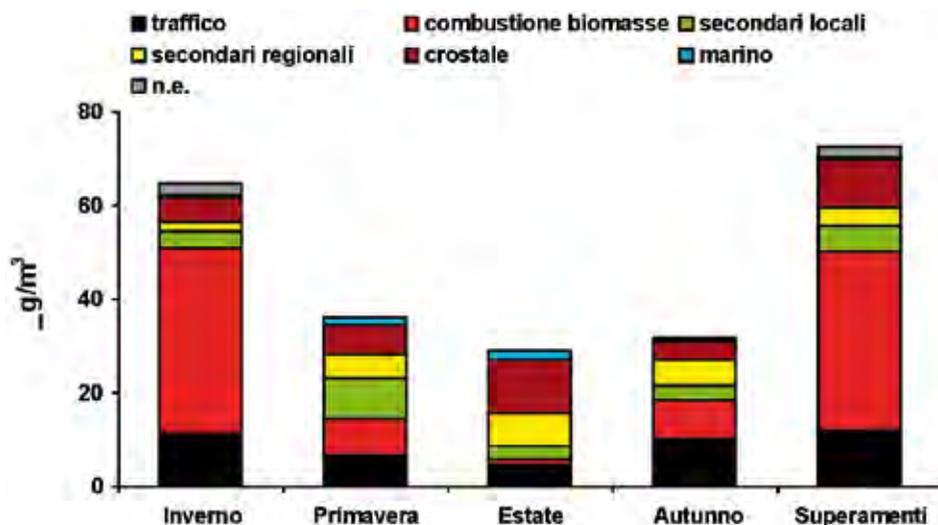
Il contributo delle componenti crostale e marina era stato calcolato anche in base a semplici considerazioni stechiometriche a partire dalle concentrazioni misurate degli elementi costituenti la crosta terrestre e lo spray marino (Tabella 4.4). Mentre il contributo della componente crostale ottenuto coi due metodi è lo stesso, la componente marina risulta leggermente sovrastimata dal modello statistico: questo è da attribuirsi al fatto che questa sorgente include in realtà anche particolato di altro tipo trasportato dalla costa nell'entroterra insieme alle particelle di spray marino.

Figura 4.12 – Contributi percentuali delle sorgenti alla massa del PM10



È interessante vedere come il contributo delle varie sorgenti identificate varia durante l'anno, nelle diverse stagioni e, soprattutto, quale è nei giorni in cui si hanno i superamenti del limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figure 4.13 e 4.14). In particolare il contributo della sorgente combustione di biomasse è dominante da novembre a marzo, proprio nel periodo in cui si hanno i superamenti dei limiti, mentre diventa praticamente nullo durante il resto dell'anno.

Si noti anche l'andamento della sorgente crostale, il cui contributo, moderato durante tutto il periodo di campionamento, diventa dominante nei giorni di episodio sahariano (fine giugno), divenendo responsabile degli unici superamenti del limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel periodo estivo.

Figura 4.13 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) giornalieri delle sorgenti alla massa del PM10Figura 4.14 – Contributi delle sorgenti alla massa del PM10 nelle diverse stagioni e durante i giorni di superamento del limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 

4.9 Misure a risoluzione oraria

Nella maggior parte dei casi la composizione del particolato viene studiata su base giornaliera. Tuttavia l'impatto di molte sorgenti di aerosol può variare su una scala temporale di poche ore o anche meno (si pensi a brevi emissioni industriali o ai "picchi" del traffico nelle ore di punta). Di conseguenza, lo studio degli andamenti delle concentrazioni degli elementi con alta risoluzione temporale può essere di grande aiuto nell'identificazione delle sorgenti. Inoltre, poiché molte variabili meteorologiche variano su scale temporali caratteristiche dell'ordine dell'ora, la risoluzione oraria permette di seguire ed interpretare più correttamente i loro effetti sulle

concentrazioni del particolato, come ad esempio le variazioni di concentrazione dovute allo sviluppo dell'altezza dello strato di rimescolamento nel corso della giornata, oppure quelle causate da rapidi cambiamenti nella direzione del vento. Per questo, nell'ambito del progetto Patos, si è deciso di effettuare delle analisi del particolato ad elevata risoluzione temporale. In particolare sono stati selezionati i siti di Capannori e Prato, con l'obiettivo di ottenere una migliore identificazione delle sorgenti.

In particolare per il sito di Capannori è stato fatto un campionamento di una settimana dal 20 al 26 gennaio 2006.

Il particolato è stato raccolto utilizzando un campionatore continuo a due stadi del tipo 'streaker' (PIXE International Corporation). Molto brevemente, questo tipo di campionatore raccoglie le frazioni fine (diametro aerodinamico $D_{ae} < 2.5$ μ m) e grossa ($2.5 < D_{ae} < 10$ μ m) del particolato, simultaneamente su due supporti, mantenuti in continua rotazione. Questo produce dei depositi a forma di strisce (*streaks*) circolari.

L'analisi di questi depositi, "punto per punto", tramite la tecnica PIXE (Figura 10.1), permette di determinare le concentrazioni di tutti gli elementi con numero atomico $Z > 10$ con risoluzione temporale oraria. Queste analisi sono state effettuate presso il laboratorio LABEC-INFN. Nella figura Figura 4.15 è mostrato il set-up esterno per misure PIXE ad alta risoluzione su campioni di particolato raccolti con campionatore Streaker (laboratorio LABEC-INFN). Il campione (in questo caso un filtro di Nuclepore, su cui è ben visibile la striscia di particolato campionato) è montato su un motore passo-passo che consente di cambiare automaticamente la posizione di misura.

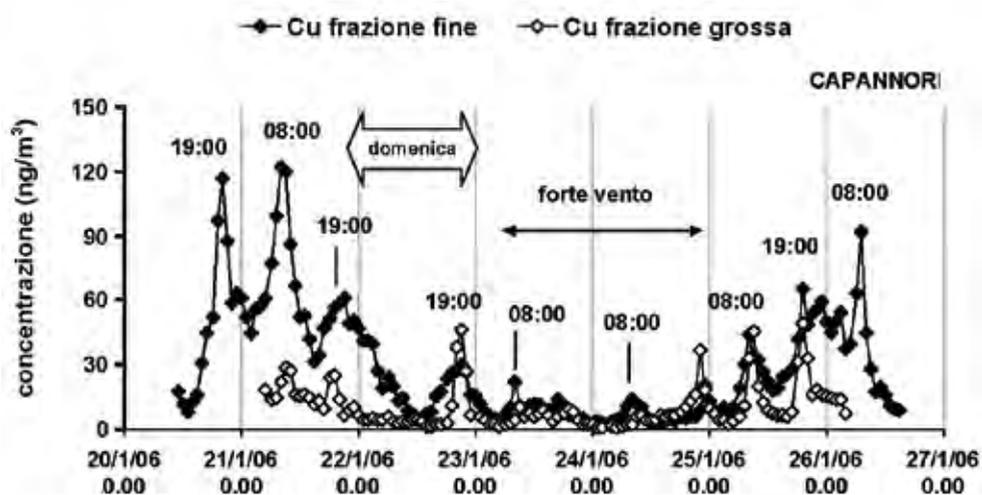
Figura 4.15 – Set-up esterno per misure PIXE ad alta risoluzione



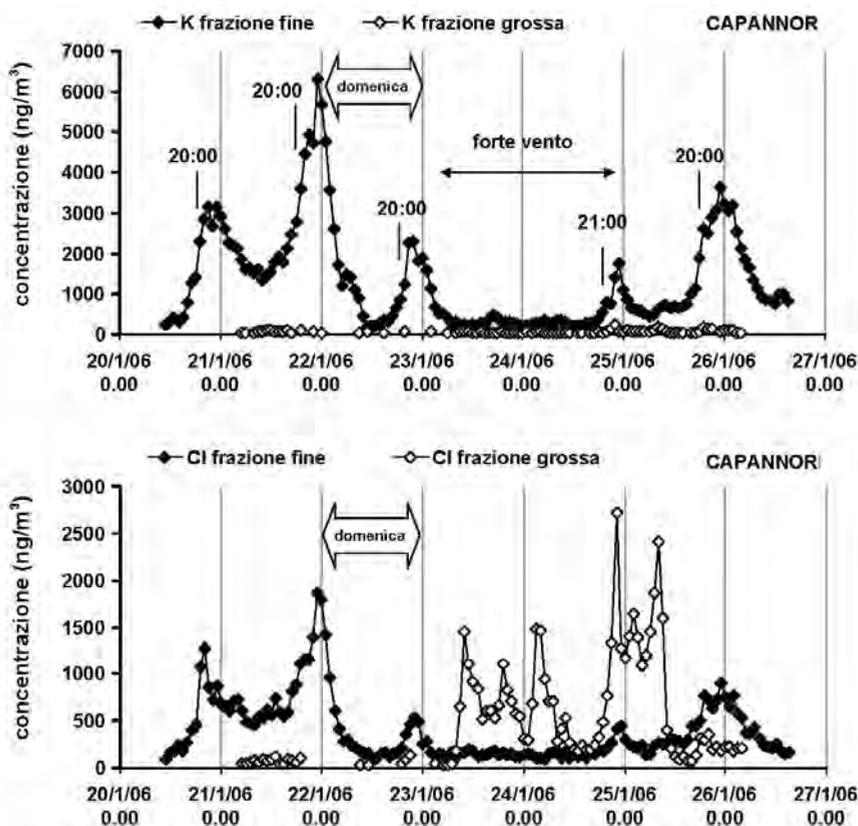
Mostriamo a titolo di esempio alcuni risultati ottenuti da queste analisi, ed in particolare quelli che hanno permesso di rinforzare l'identificazione delle sorgenti fornita dall'analisi statistica (PMF) dei campioni giornalieri.

In Figura 4.16 sono riportati gli andamenti orari del Cu, misurati a Capannori, nelle due frazioni, fine e grossa. Come è possibile osservare, l'andamento orario di questo elemento mostra dei picchi evidenti in corrispondenza delle ore di punta del traffico, centrati indicativamente intorno alle 8:00 la mattina ed intorno alle 18:00-19:00 il pomeriggio. (Le linee verticali della griglia cadono in corrispondenza della mezzanotte). Si nota anche una netta riduzione la domenica. A Capannori, il sabato sera il picco si estende fino a tardi, mentre la domenica mattina non si osserva alcun picco mattutino. Questi risultati confermano come il Cu, che in linea di principio può essere prodotto anche da altre attività di tipo industriale, possa essere considerato in questi siti un buon tracciante della sorgente traffico.

Figura 4.16 – Andamenti orari della concentrazione del Cu nel sito di Capannori



Dall'analisi dei campioni giornalieri dei diversi siti di campionamento di PATOS, la stazione di Capannori, sebbene classificata come urbana fondo, è risultata in assoluto quella con più alti valori del PM10, con concentrazioni particolarmente elevate (dell'ordine dei $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$) nella stagione invernale. L'analisi statistica (PMF) dei dati giornalieri ha identificato come principale responsabile di queste elevate concentrazioni invernali una sorgente specifica associata alla combustione di biomasse. Questa sorgente mostra infatti un chiaro andamento stagionale, con valori molto alti nei mesi invernali, ed è caratterizzata da una forte correlazione col K, elemento che può essere prodotto dalla combustione della legna. Tuttavia, questo elemento non è un marker univoco dato che può essere prodotto anche da altre sorgenti quali, principalmente, quella crostale. In questo contesto, le analisi a risoluzione oraria e con separazione nelle due frazioni, fine e grossa, del particolato hanno permesso di rinforzare e confermare l'identificazione di questa sorgente.

Figura 4.17 – Andamenti orari della concentrazione del K e del Cl a Capannori

L'andamento orario del K misurato a Capannori è mostrato in Figura 4.17 pannello superiore: come è possibile osservare, la concentrazione di questo elemento è decisamente più abbondante nella frazione fine ed è caratterizzata da un andamento periodico particolare, con incrementi che iniziano verso le 19:00-20:00 e perdurano per diverse ore (le linee verticali della griglia cadono in corrispondenza della mezzanotte). Dato che i processi di combustione generano particolato fine mentre il particolato di origine crostale si trova prevalentemente nella frazione grossa, la marcata prevalenza di K-fine rispetto al K-grosso, indica come il contributo crostale alla concentrazione di questo elemento sia in questo contesto trascurabile. L'andamento orario del K-fine risulta infine compatibile con l'utilizzo della combustione della legna (o altre biomasse) durante le ore della sera, per riscaldamento domestico.

È interessante osservare anche il comportamento del Cl mostrato in Figura 4.17, pannello inferiore. Nella frazione fine, questo elemento mostra un andamento del tutto analogo a quello del K. È infatti noto come le combustioni di biomasse producano diversi sali di potassio, fra cui il KCl.

L'andamento del Cl nella frazione grossa è invece completamente diverso, ad indicare chiaramente una diversa origine delle due frazioni. Il 23 e 24 gennaio sono infatti caratterizzati da un aumento dell'intensità del vento e dall'arrivo di particolato marino.

5. RAPPORTO SINTETICO FIRENZE

5.1 Descrizione della stazione di campionamento

Stazione Urbana/fondo

Il sito di campionamento di via U. Bassi a Firenze (Figura 5.1) è localizzato all'interno di un giardino piuttosto grande, inserito in un'area separata dalla strada da un muretto e da una cancellata alta. La strada su cui si affaccia è una via secondaria residenziale scarsamente trafficata; proprio queste caratteristiche del sito permettono di avere una misura di fondo urbano del particolato a causa della distanza dalle arterie centrali ad alto traffico autoveicolare.

Figura 5.1 – Sito di campionamento a Firenze (via U. Bassi).

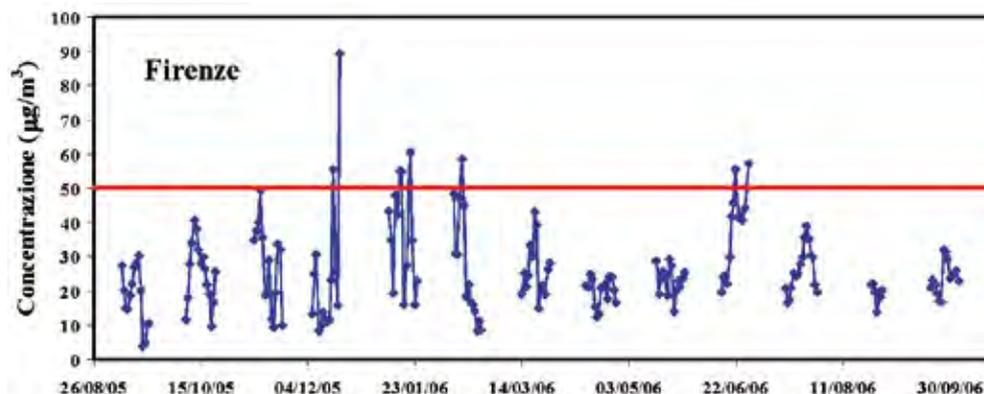


5.2 Concentrazioni PM10

I campioni di PM10 sono stati raccolti dall' 8 settembre 2005 al 4 ottobre 2006 (complessivamente sono stati campionati, pesati e analizzati 177 campioni raccolti sul supporto in Fibra di Quarzo e 177 campioni raccolti sul supporto in Teflon).

Dall'andamento delle concentrazioni di PM10 (Figura 5.2) si può notare come i valori più elevati si registrino nel periodo invernale mentre non si osserva grande variabilità nelle stagioni calde. I valori di concentrazione registrati sono in linea con la tipologia della stazione (urbana fondo) ubicata all'interno di un giardino in una zona residenziale non particolarmente trafficata e lontana dalle principali arterie di scorrimento.

Figura 5.2 – Concentrazioni giornaliere di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) misurate su supporto di Teflon



La media relativa a tutti i campioni prelevati dal 23 settembre 2005 al 22 settembre 2006 (162 campioni) è pari a $27.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con una deviazione standard di $14.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Il numero dei superamenti della soglia di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nelle 24 ore è risultato pari a 10, concentrati quasi esclusivamente nel periodo fra dicembre e febbraio. Gli unici episodi di superamento nel periodo estivo si sono registrati a fine giugno 2006, in occasione di un evento di trasporto di aerosol desertico dal Sahara.

5.3 Dati meteo

Per effettuare le correlazioni con le misure di concentrazione di PM10, sono stati presi in considerazione i valori di velocità media del vento (VVP_24), di temperatura media (T_media_24) su base giornaliera ed i valori di pioggia cumulata giornaliera (RAIN_mm); inoltre, è stato individuato un ulteriore parametro – indicato in seguito come “g.d.RAIN_mm” – che ha la funzione di correlare i valori di pioggia con i valori di concentrazione di PM10 registrati il giorno successivo all’evento di pioggia.

Tabella 5.1 – Coefficienti di correlazione tra i valori di PM10 misurati nella stazione di monitoraggio ed alcuni parametri meteorologici relativi alla stazione più vicina: velocità del vento, temperatura giornaliera, pioggia cumulata giornaliera e pioggia cumulata giornaliera correlata ai valori di PM10 registrati il giorno successivo all’evento di pioggia

	VVP_24	T_media_24	RAIN_mm	g.d.RAIN_mm
FIBASSI	-0.48	-0.27	-0.15	-0.23

Velocità del vento

I valori di concentrazione di PM10 misurati nelle stazioni di Bassi sono anticorrelati rispetto ai valori di velocità media di vento, con un coefficiente pari a -0.48. Anche dall’osservazione dei grafici riportati nella figura 5.3 – andamento dei valori di velocità media giornaliera del vento e delle concentrazioni di PM10 - risulta

evidente l'anticorrelazione tra gli eventi in cui si registra un vento sostenuto e la diminuzione dei valori di concentrazione di PM10.

Temperatura

Il valore del coefficiente di correlazione tra le concentrazioni di PM10 ed i valori di temperatura media giornaliera evidenzia una anticorrelazione: in questa stazione, infatti, si registrano valori di concentrazione decisamente più alti nel semestre freddo rispetto ai valori registrati nel semestre caldo.

Pioggia

Gli indicatori "RAIN_mm" e "g.d.RAIN_mm" risultano debolmente anticorrelati con le misure di PM10. Come già evidenziato, la pioggia ha un effetto di riduzione delle concentrazioni (nello stesso giorno o in quello successivo) solo nel caso in cui superi una certa soglia, ad esempio 10 mm, altrimenti l'effetto di dilavamento non risulta evidente.

Figura 5.3 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di velocità media giornaliera del vento, misurati nella stazione Ximeniano (FI), e delle concentrazioni di PM10 registrate nella stazione Bassi (FI), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006

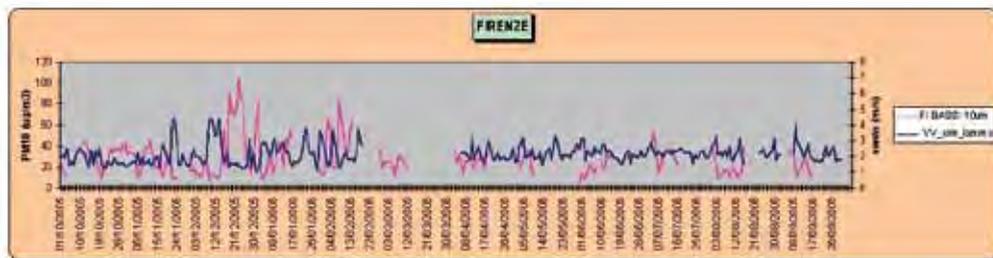
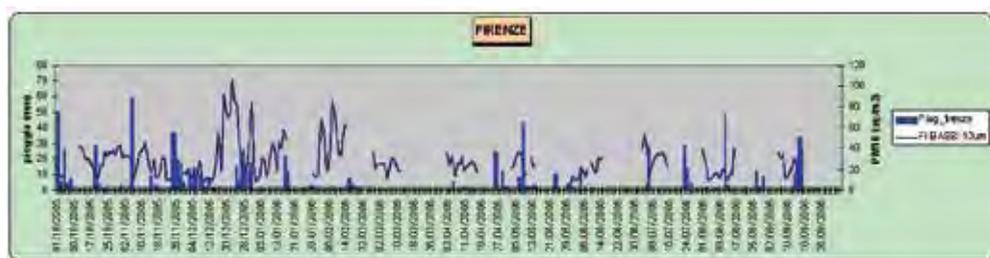


Figura 5.4 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di pioggia cumulata giornaliera, misurati nella stazione Ximeniano (FI), e delle concentrazioni di PM10 registrate nella stazione Bassi (FI), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006



Sono stati individuati alcuni valori-soglia per la velocità media del vento e per la pioggia cumulata, che possono aiutare a discriminare fra condizioni meteo favorevoli o sfavorevoli all'accumulo degli inquinanti in atmosfera; la scelta dei valori-soglia è stata effettuata valutando la riduzione percentuale delle condizioni di

inquinamento critiche – presenza di valori di concentrazione di PM10 superiori a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – in corrispondenza di condizioni in cui i valori degli indicatori meteorologici siano superiori a tali soglie. La scelta di questi valori è comunque soltanto indicativa. Per quanto riguarda la velocità media del vento, è stata individuato un valore soglia pari a 3 m/s. Per la pioggia cumulata è stato individuato un valore soglia pari a 10 mm. Nella tabella seguente sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento e alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale.

Tabella 5.2 – Per la stazione meteo sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento o alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale. I dati sono riferiti al periodo ottobre 2005 - settembre 2006

Ximeniano	valore soglia	n validi	n > soglia	% n > soglia
vento	> 3 m/s	309	27	8.7
pioggia	> 10 mm	309	31	10.0

Nella stazione di Firenze – Bassi si può notare che agli episodi di vento o di pioggia superiori alla soglia corrispondono valori di concentrazione decisamente bassi, con l'esclusione del giorno 25/12/05, in cui il valore resta alto lo stesso giorno dell'evento di pioggia, ma si riduce drasticamente il giorno successivo. Anche il 31/12/05 e il 01/01/07 si riscontrano alti valori di concentrazione, probabilmente imputabili ai fuochi d'artificio di fine anno. Si segnala inoltre che nei giorni precedenti, dalla tarda serata del 28/12 e nel giorno successivo, a Firenze si è verificata una forte nevicata, che ha in parte falsato i dati misurati dal pluviometro anche nei giorni successivi, a causa dello scioglimento della neve depositata nello strumento. Per quanto riguarda i superamenti del valore soglia per il PM10, questi si sono verificati solo nel periodo invernale, con la sola eccezione del giorno 05/07/06.

5.4 Composizione chimica

In tabella 5.3 sono riportate le concentrazioni medie, per il periodo compreso fra il 23/09/05 e il 22/09/06, delle componenti maggioritarie presenti nel PM10, e i loro contributi percentuali rispetto alla media della concentrazione del PM10.

Tabella 5.3 – Concentrazioni medie e contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10

	Concentrazioni medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percentuale sulla massa del PM10 (%)
POM	11.4	41.5
CE	2.3	8.4
SECONDARI INORGANICI	6.3	22.9
CROSTALE	5.8	21.1
MARINO	0.6	2.2
ALTRO	1.1	4.0

Nelle Figure 5.5 e 5.6 sono riportate le medie dei contributi assoluti e percentuali delle componenti maggioritarie sull'intero periodo di campionamento e nelle diverse stagioni.

Figura 5.5 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento

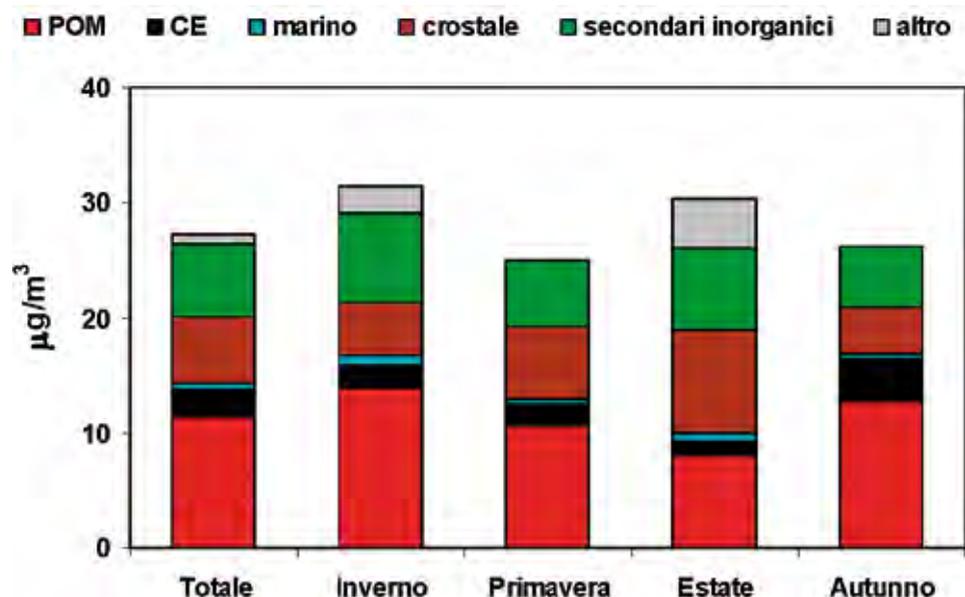
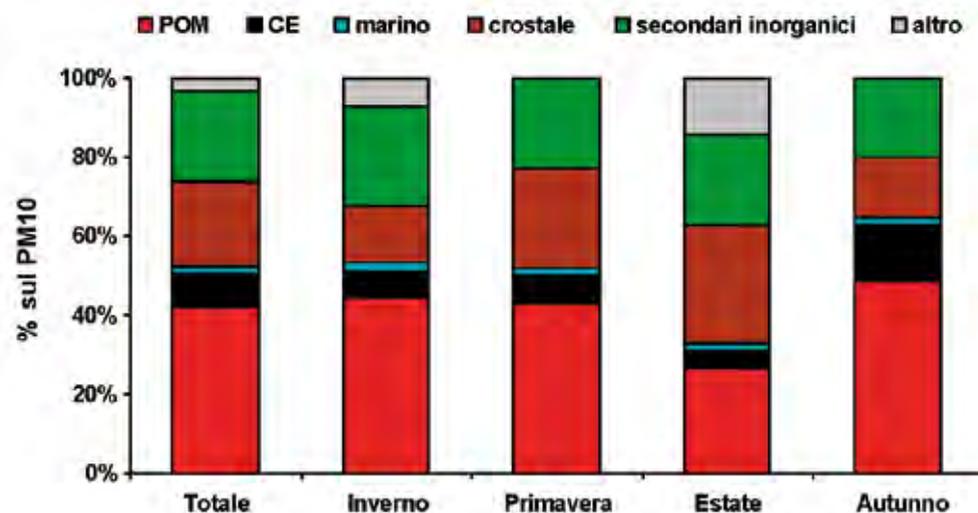


Figura 5.6 – Contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento

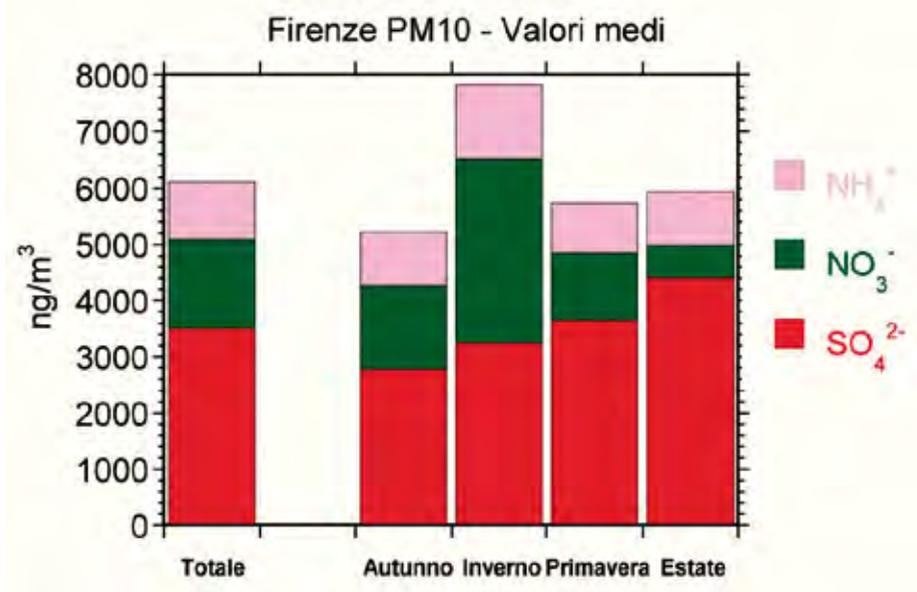


Dai grafici riportati si può notare come la componente maggioritaria risulti quella carboniosa in quasi tutte le stagioni. Nei mesi freddi, quando anche i valori di

PM10 sono maggiori, il POM raggiunge le percentuali più elevate; nei mesi caldi, invece, la componente crostale assume una certa rilevanza fino a diventare dominante nella stagione estiva (28,6%).

È interessante osservare come variano, giorno per giorno, i contributi assoluti (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle diverse componenti costituenti il PM10 (Figura 5.7).

Figura 5.7 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) giornalieri delle componenti maggioritarie del PM10

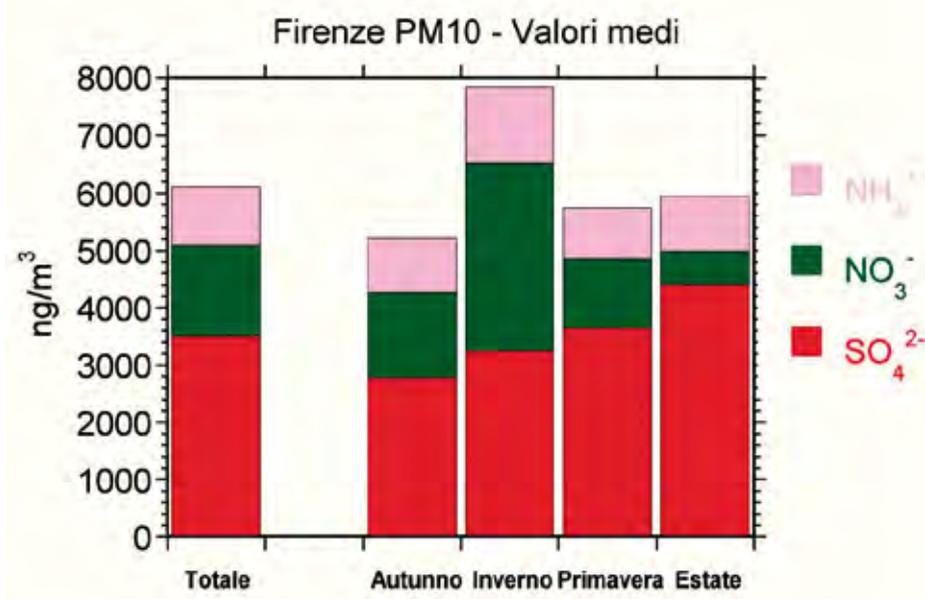


In particolare, notiamo che:

- Le concentrazioni di POM sono particolarmente elevate tra novembre e marzo, periodo in cui si assiste al sommarsi di più sorgenti (traffico, impianti di riscaldamento) e all'instaurarsi di condizioni meteorologiche favorevoli all'accumulo di inquinanti organici (basse T, basso strato di rimescolamento, etc..). La sua concentrazione diminuisce andando dalla primavera all'estate quando non rappresenta più la componente maggioritaria.
- La componente crostale dà in generale un contributo sempre inferiore a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ma raggiunge valori fino a circa $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in occasione dell'evento di trasporto di aerosol sahariano a fine giugno 2006. È da sottolineare che non tutte le volte che si ha la presenza di un trasporto di aerosol dal Sahara il contributo al suolo è così importante. Solo l'analisi chimico-fisica completa dell'aerosol raccolto su filtri in occasione degli episodi permette di stimare l'impatto sulle concentrazioni al suolo di tali episodi.
- Lo spray marino dà un contributo sporadico in occasione di eventi di trasporto di masse d'aria dal Tirreno, in concomitanza di forti venti che abbassano le concentrazioni di PM10 in atmosfera; il contributo risulta quasi sempre minore di $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ eccetto una decina di episodi dove si raggiungono valori di alcuni $\mu\text{g}/\text{m}^3$, fino ad un massimo di $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

d) Il contributo medio annuo dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (solfati, nitrati e ammonio) (Figura 5.8) è dell'ordine dei $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La variabilità stagionale è ridotta, con l'esclusione dell'inverno, quando i valori medi si avvicinano a $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Anche per questa stazione, l'incremento invernale della componente secondaria inorganica è attribuirsi essenzialmente ai nitrati, che raggiungono concentrazioni atmosferiche medie 5.5 volte più elevate che in estate. I valori estivi della somma dei tre componenti non diminuiscono in maniera significativa (media intorno a $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) a causa dell'aumento dei solfati, che costituiscono oltre il 70 % dell'aerosol secondario inorganico nella stagione calda. Come precedentemente discusso, tale variabilità è controllata in inverno dalla presenza della sorgente riscaldamento (aumento delle emissioni dei precursori gassosi dei nitrati) e dalla ridotta demolizione fotochimica, e in estate dalle migliori condizioni di circolazione atmosferica su scala regionale di emissioni puntiformi di composti dello zolfo (SO_2 da impianti termo-elettrici) e dalla maggiore efficienza di ossidazione fotochimica di SO_2 a solfato. Per quanto riguarda l'ammonio, non si notano variazioni particolarmente evidenti con la stagionalità. Valori medi leggermente più elevati si registrano in inverno (probabilmente per effetto del riscaldamento domestico e della minore circolazione atmosferica verticale) e in estate (probabilmente per l'aumento delle emissioni da attività agricole).

Figura 5.8 – Contributo totale e stagionale dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (ammonio, nitrati e solfati)

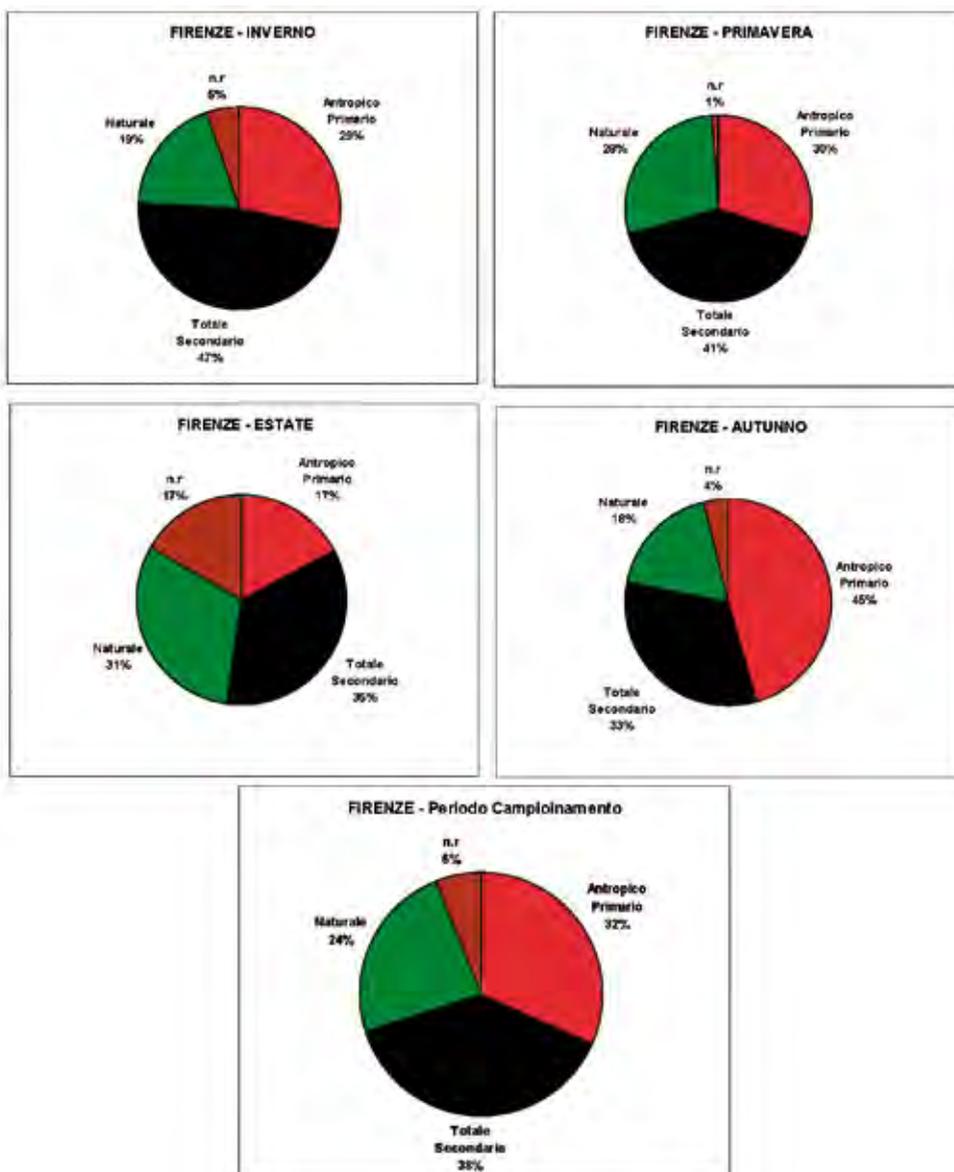


Utilizzando le concentrazioni dell'EC e del POM è possibile dare una stima approssimativa delle frazioni primaria e secondaria dei composti organici del carbo-

nio (Turpin and Huntzicker, Atmospheric Environment, 1995); è così possibile stimare quali siano i contributi percentuali alla massa totale del PM10 della componente naturale (somma dello spray marino e della polvere naturale), dell'aerosol antropico di origine primaria (prevalentemente locale) e dell'aerosol secondario (Figura 5.9).

La componente secondaria risulta dominante in tutte le stagioni, eccetto che in autunno anche se in questo caso la sua percentuale non è così esigua.

Figura 5.9 – Contributi percentuali delle componenti primarie e secondarie del PM10 nelle stagioni e nel periodo di campionamento



5.5 Elementi normati

Alcuni degli elementi/composti analizzati in questa campagna (Pb, As, Cd, Ni e B(a)P) sono considerati particolarmente dannosi per la salute e per questo sottoposti a normativa (DL. n°152 del 3 agosto 2007, pubblicato sulla G.U. n°213 del 13 settembre 2007).

In tabella 5.4 sono riportate la media, la deviazione standard, il massimo e il minimo delle concentrazioni misurate per questi elementi, confrontati con i Valori Limite (VL) e la Soglia di Valutazione Superiore (SVL).

Tabella 5.4 – Media, massimo e minimo delle concentrazioni degli elementi sottoposti a normativa

	n° campioni	Media (ng/m ³)	Deviazione standard	Min (ng/m ³)	Max (ng/m ³)	Valori obiettivo (*)	Soglia di Valutazione Superiore (SVS)
Pb (PIXE)	177	7.6	6	< 2.5	40		
Ni (PIXE)	177	3.0	2	< 0.6	10	20 ng/mc	70% (14 ng/mc)
As (PIXE)	177	1.4	1	< 1.0	5.4	6 ng/mc	60% (3,6 ng/mc)
Cd (ICPMS)	178	0.31	0.30	0.002	2.45	5 ng/mc	60% (3 ng/mc)
B(a)P	159	0.272	0.578	0.001	3.082	1 ng/mc	60% (0,6 ng/mc)

(*) per il Piombo si intende valore limite

I valori di Benzo(a)pirene restano sempre mediamente inferiori al valore di 1ng/mc imposto come standard di qualità dell'aria dalla normativa vigente anche se si osservano dei superamenti puntuali in 13 casi concentrati tutti tra metà dicembre e metà gennaio. I valori in media più elevati si riscontrano in inverno ed autunno analogamente a quanto si era visto per il PM10 ed il carbonio.

La normativa vigente in materia di qualità dell'aria indica di valutare le correlazioni tra Benzo(a)pirene ed alcuni tra gli IPA considerati di rilevanza tossicologica al fine di valutare la costanza dei rapporti nel tempo e nello spazio. Le buone correlazioni ($R^2=0,90 - 0,91$) che si osservano da Tabella 5.5 evidenziano probabili sorgenti comuni di questi composti.

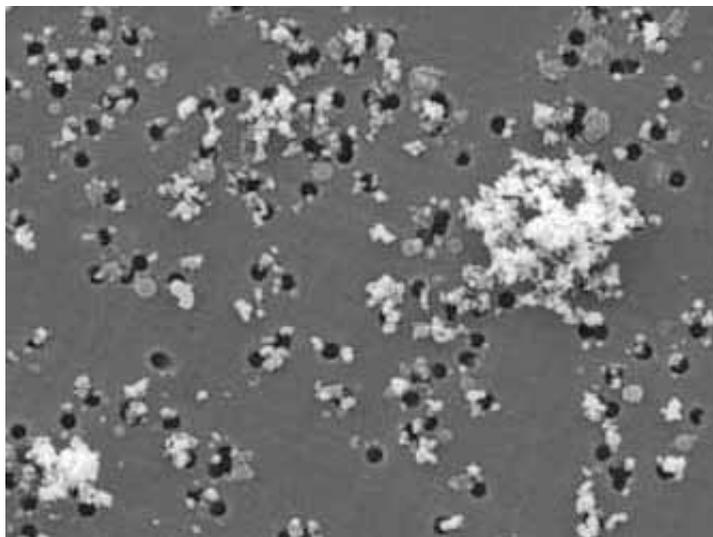
Tabella 5.5 – Correlazioni tra Benzo(a)pirene ed alcuni tra gli IPA considerati di rilevanza tossicologica

Composti	R2
Benzo(a)pirene vs Indeno(1,2,3- c,d) pirene	0,9042
Benzo(a)pirene vs Benzo(b)fluorantene	0,8587
Benzo(a)pirene vs Benzo(k)fluorantene	0,9038
Benzo(a)pirene vs Dibenzo(a,h)antracene	0,9057
Benzo(a)pirene vs Benzo(a)antracene	0,8632

5.6 Dimensioni e Morfologia

I dati si riferiscono al periodo 01/07/2006 - 02/07/2006.

Figura 5.10 – Micrografia al microscopio a scansione elettronica SEM, di un filtro di PM10 di Firenze via U Bassi [ingrandimento a 10000x]



Per il sito di FIRENZE, Via Ugo Bassi le analisi rivelano un'alta concentrazione in numero di particelle, valore massimi di 1100 #num/cm³ e una concentrazione volumetrica molto bassa che varia dai 14 ai 44 µm³/cm³. In questo sito in media la frazione ultrafine PM1 ha una percentuale elevata, circa il 30% rispetto al totale a scapito della frazione intermedia PM1-2.5 che contribuisce per circa il 10% sul totale del PM10. Dall'analisi morfologica si è riscontrato che in alcuni periodi c'è una elevata presenza di particelle da traffico.

I filtri campionati presentano un elevato numero di particelle contenenti Alluminio (12,6%), Silicio (14,4%), Calcio (15,3%) e Ferro (11,4%) nei diametri compresi tra 1,2 e 2,5 µm e tracce di Tallio (1%), Zinco (0,85%) e Manganese (0,7%). Nei diametri compresi tra 2,5 e 10µm sono state riscontrate percentuali elevate di Silicio (13,1%), Fosforo K (11,7%) e Ferro (11%) e tracce di Fosforo (2,2%), Cloro (1,9%), Sodio (1,5%), Manganese (2%), Tallio (1%) e Zinco (0,7%). Nei diametri minori si riscontrano invece percentuali anche di altri elementi: nei diametri compresi tra 0,6 e 1,2 µm è stato riscontrato Zolfo al 1,36%, Rame al 0,68% e Magnesio al 0,5%.

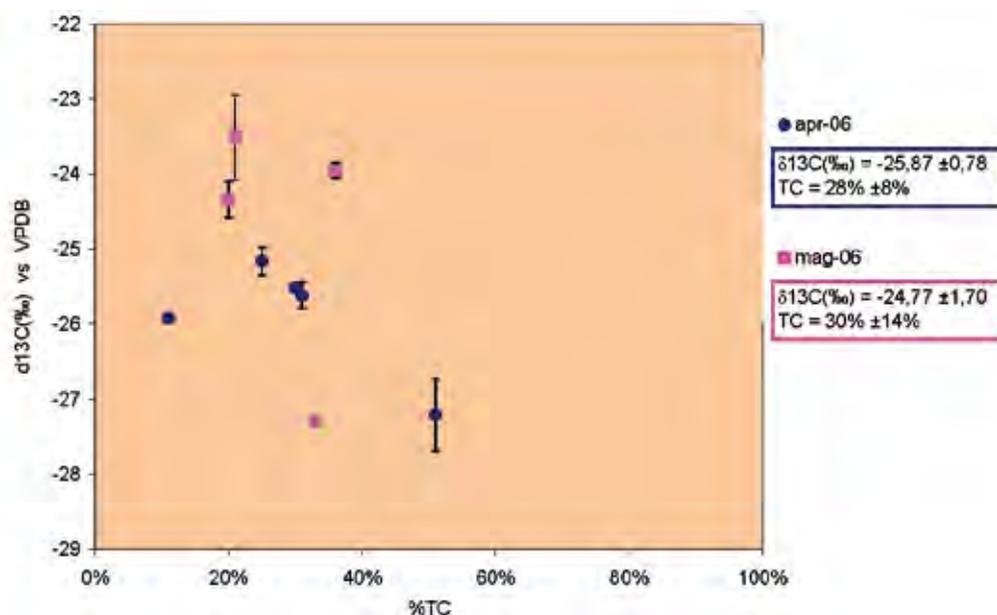
5.7 Determinazione Isotopica

I dati di Firenze relativi ai due periodi di campionamento, sono tra loro ben distinguibili. In entrambi i casi si registra la presenza di un campione (Firenze#94

con un valore di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ pari a $-27,21\text{‰} \pm 0,51\text{‰}$, Firenze#2 con un valore di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ pari a $-27,29\text{‰} \pm 0,33\text{‰}$ il cui valore di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ si differenzia notevolmente dal valore degli altri. Se si escludono tali campioni, otterremmo un valore di $-25,55\text{‰} \pm 0,31\text{‰}$ per i rilievi effettuati nel mese di aprile, e di $-23,43\text{‰} \pm 0,58\text{‰}$ per i rilievi effettuati nel mese di maggio. Quindi i valori medi di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ calcolati nel modo indicato, differiscono di $-2,12\text{‰}$ tra i due periodi di campionamento.

Il sito di campionamento di Firenze corrisponde al quartiere di Campo di Marte situato ad est della città. Il vento, considerando entrambi i periodi di campionamento, proviene prevalentemente dalle zone appenniniche. È noto che i valori in zone forestali di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ sia pari a circa -25‰ , possiamo quindi supporre che il carbonio totale presente nei PM10 abbia una componente non trascurabile di origine naturale, eccetto eventi sporadici in cui il contributo di altre sorgenti di PM10 aumenta, osservata da una diminuzione del valore del $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$.

Figura 5.11 – Variazione dei dati di media giornaliera, a Firenze via U. Bassi, di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ nelle PM10 rispetto al contenuto di carbonio totale per i giorni di campionamento



5.8 Identificazione delle sorgenti

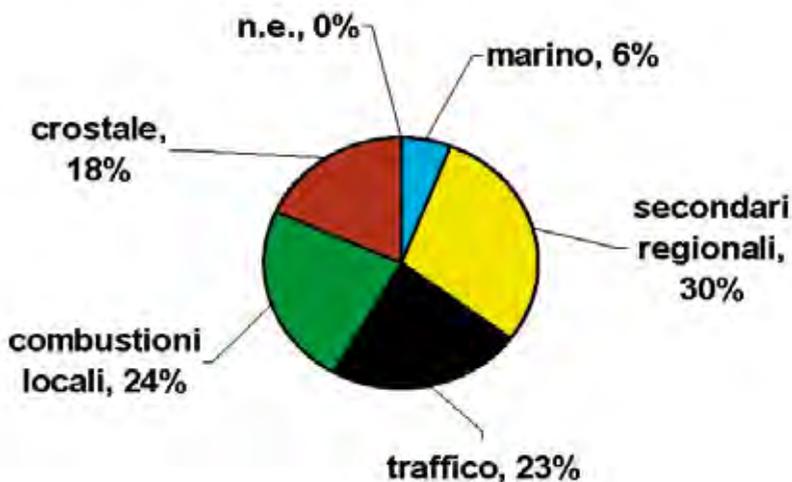
A Firenze l'analisi statistica (PMF) ha identificato essenzialmente 5 sorgenti:

- il traffico veicolare, caratterizzato principalmente dal C elementare e organico, e correlato a elementi traccianti quali Cu, Zn e Fe;
- i secondari regionali, composti principalmente da solfati, ma, in minor misura, anche da secondari organici (POM secondario);

- le combustioni locali (riscaldamento, combustione di biomasse, etc.), caratterizzate dai nitrati e dai composti del C (POM e CE), ma, in misura minore, anche da Glicolati, K (prodotto nella combustione della legna) e Cl;
- due sorgenti naturali: aerosol crostale e spray marino.

La media annuale del loro contributo percentuale alla massa del PM₁₀ è riportato in Figura 5.10. Il contributo delle componenti crostale e marina era stato calcolato anche in base a semplici considerazioni stechiometriche a partire dalle concentrazioni misurate degli elementi costituenti la crosta terrestre e lo spray marino (Tabella 5.4). Mentre il contributo della componente crostale ottenuto coi due metodi risulta sostanzialmente lo stesso, la componente marina risulta sovrastimata dal modello statistico: questo è da attribuirsi al fatto che questa sorgente include in realtà anche particolato di altro tipo trasportato dalla costa nell'entroterra insieme alle particelle di spray marino.

Figura 5.12 – Contributi percentuali medi delle sorgenti alla massa del PM₁₀



È interessante vedere come il contributo delle varie sorgenti identificate varia durante l'anno e soprattutto nei giorni in cui si hanno i superamenti del limite di 50 µg/m³ (Figure 5.13 e 5.14).

In particolare il contributo della sorgente combustioni locali è maggiore da novembre a marzo, periodo in cui diventa il principale responsabile dei superamenti, come si nota in figura 5.14 in cui è riportato il contributo percentuale medio delle sorgenti alla massa del PM₁₀ nei giorni di superamento del limite di 50 µg/m³ (escludendo il periodo di superamenti estivi).

Si noti anche l'andamento della sorgente crostale, il cui contributo, moderato durante tutto il periodo di campionamento, diventa dominante nei giorni di episodio sahariano (fine giugno) e fa sì che si verifichino gli unici superamenti del limite di 50 µg/m³ riscontrati nel periodo estivo.

Figura 5.13 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) giornalieri delle sorgenti alla massa del PM10

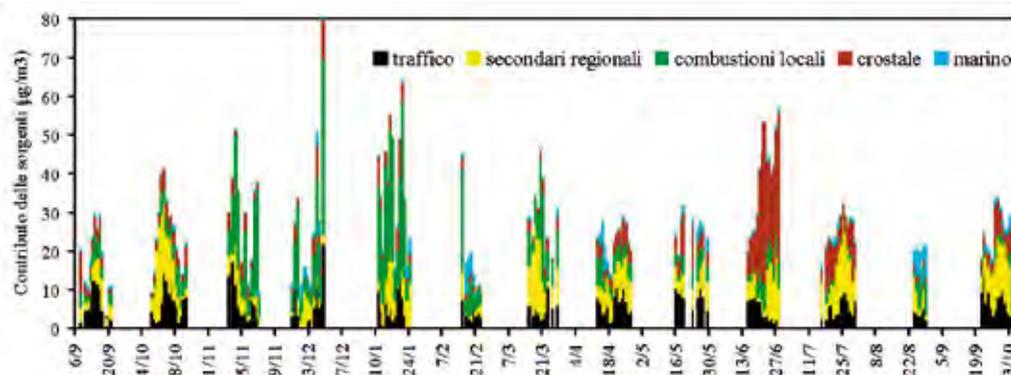
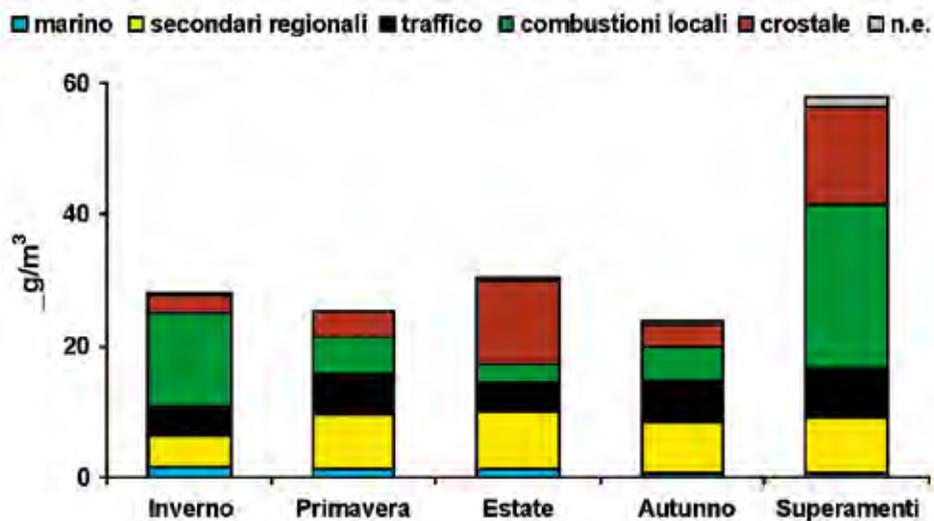


Figura 5.14 – Contributi delle sorgenti alla massa del PM10 nelle diverse stagioni e durante i giorni di superamento del limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$



6. RAPPORTO SINTETICO GROSSETO

6.1 Descrizione della stazione di campionamento

Stazione Urbana/Fondo.

Il sito di campionamento di via Unione Sovietica a Grosseto (vd. Figure) è all'interno di una zona residenziale nel centro della città. Il campionatore è situato nel parcheggio posteriore di un centro commerciale, circondato in prevalenza da palazzi alti a sei o sette piani e da qualche pino marittimo. La zona è particolarmente ventosa e, in inverno, spira in prevalenza forte vento freddo di grecale (NE).

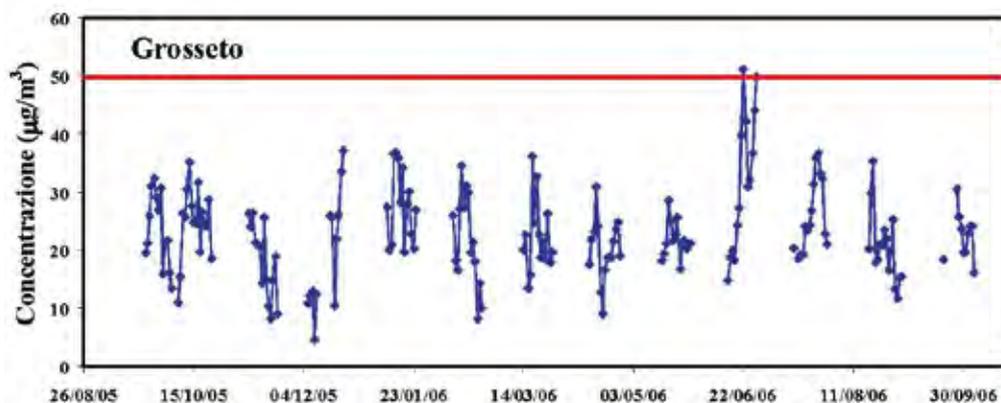
Figura 6.1 – Sito di campionamento a Grosseto (v.Unione Sovietica)



6.2 Concentrazioni PM10

I campioni di PM10 sono stati campionati dal 23 settembre 2005 al 3 ottobre 2006 (complessivamente sono stati raccolti, pesati e analizzati 180 campioni sul supporto in Fibra di Quarzo e 180 campioni sul supporto in Teflon).

I valori di PM10 determinati per questa stazione (Figura 6.2) risultano non troppo elevati durante tutto l'arco del periodo di campionamento (concentrazione media $23,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ deviazione standard $7,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$); non si nota, inoltre, una grande variabilità tra le concentrazioni medie registrate nelle stagioni calde e fredde.

Figura 6.2 – Concentrazioni giornaliere di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) misurate su supporto di Teflon

Le concentrazioni più elevate sono state registrate a fine giugno 2006, in concomitanza a un forte episodio di trasporto di polveri sahariane. In questa occasione si hanno gli unici superamenti della soglia di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nelle 24 ore.

6.3 Dati meteo

Per effettuare le correlazioni con le misure di concentrazione di PM10, sono stati presi in considerazione i valori di velocità media del vento (VVP_24), di temperatura media (T_media_24) su base giornaliera ed i valori di pioggia cumulata giornaliera (RAIN_mm); inoltre, è stato individuato un ulteriore parametro – indicato in seguito come “g.d.RAIN_mm” – che ha la funzione di correlare i valori di pioggia con i valori di concentrazione di PM10 registrati il giorno successivo all’evento di pioggia.

Tabella 6.1 – Coefficienti di correlazione tra i valori di PM10 misurati nella stazione di monitoraggio ed alcuni parametri meteorologici relativi alla stazione più vicina: velocità del vento, temperatura giornaliera, pioggia cumulata giornaliera e pioggia cumulata giornaliera correlata ai valori di PM10 registrati il giorno successivo all’evento di pioggia

	VVP_24	T_media_24	RAIN_mm	g.d.RAIN_mm
GRURSS	-0.16	-0.30	-0.12	-0.08

Velocità del vento

I valori di concentrazione di PM10 misurati nelle stazioni dell’entroterra sono anticorrelati rispetto ai valori di velocità media di vento, presentando coefficienti inferiori a -0.40; i coefficienti relativi alle stazioni vicino alla costa come Grosseto (-0.16), invece, sono sempre negativi, ma decisamente inferiori in valore assoluto. Dall’osservazione del grafico riportato nella figura 6.3 - andamento dei valori di velocità media giornaliera del vento e delle concentrazioni di PM10 - si notano episodi in cui ad un vento sostenuto corrisponde un aumento delle concentrazioni di PM10.

L'analisi effettuata nelle sei stazioni nel periodo del campionamento evidenzia, per quanto riguarda le stazioni dell'entroterra, che gli eventi influenti ai fini della riduzione delle concentrazioni sono 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. Per quanto riguarda le stazioni sulla costa, invece, il vento forte può contribuire in alcuni casi all'aumento delle polveri, apportando aerosol marino.

Temperatura

I valori dei coefficienti di correlazione tra le concentrazioni di PM10 ed i valori di temperatura media giornaliera evidenziano una discreta anticorrelazione tra i valori di concentrazione e di temperatura.

Pioggia

Gli indicatori "RAIN_mm", e "g.d.RAIN_mm" risultano debolmente anticorrelati con le misure di PM10. Come già evidenziato, la pioggia ha un effetto di riduzione delle concentrazioni (nello stesso giorno o in quello successivo) solo nel caso in cui superi una certa soglia, ad esempio 10 mm, altrimenti l'effetto di dilavamento non risulta evidente.

Figura 6.3 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di velocità media giornaliera del vento, misurati nella stazione di Grosseto, e delle concentrazioni di PM10 registrate nella stazione URSS (GR), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006

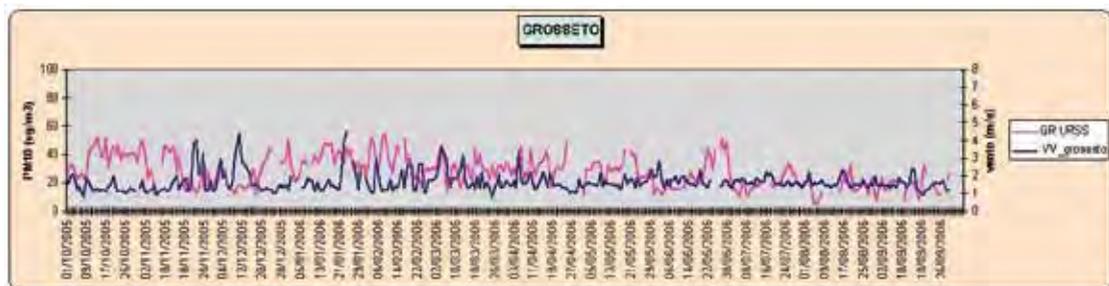
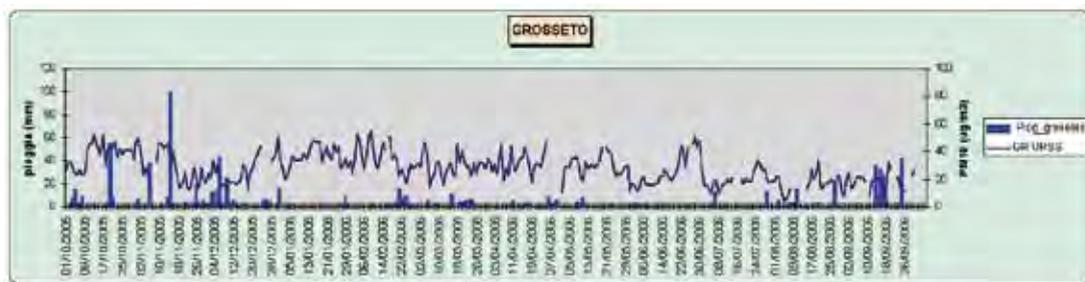


Figura 6.4 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di pioggia cumulata giornaliera, misurati nella stazione di Grosseto, e delle concentrazioni di PM10 registrate nella stazione URSS (GR), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006.



Sono stati individuati alcuni valori-soglia per la velocità media del vento e per la pioggia cumulata, che possono aiutare a discriminare fra condizioni meteo favorevoli o sfavorevoli all'accumulo degli inquinanti in atmosfera; la scelta dei valori-soglia è stata effettuata valutando la riduzione percentuale delle condizioni di inquinamento critiche – presenza di valori di concentrazione di PM10 superiori a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – in corrispondenza di condizioni in cui i valori degli indicatori meteorologici siano superiori a tali soglie. La scelta di questi valori è comunque soltanto indicativa. Per quanto riguarda la velocità media del vento, è stata individuato un valore soglia pari a 3 m/s per i dati misurati nella stazione meteo. Per la pioggia cumulata è stato individuato un valore soglia pari a 10 mm. Nella tabella seguente sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento e alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale.

Tabella 6.2 – Per la stazione meteo sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento o alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale. I dati sono riferiti al periodo ottobre 2005 - settembre 2006

Grosseto	valore soglia	n validi	n > soglia	% n > soglia
vento	> 3 m/s	354	15	4.2
pioggia	> 10 mm	365	22	6.2

Nella stazione di Grosseto si verificano pochi superamenti, solo 8, di cui 7 nel semestre freddo e uno riconducibile all'episodio di trasporto di sabbia. Come per la stazione di Livorno, anche in questo caso alcuni episodi di vento forte evidenziano un aumento delle concentrazioni di PM10 (vedi figura 6.3).

6.4 Composizione chimica

In tabella 6.3 sono riportate le concentrazioni medie, per il periodo compreso fra il 23/09/05 e il 22/09/06, delle componenti maggioritarie presenti nel PM10, e i loro contributi percentuali rispetto alla media della concentrazione del PM10.

Tabella 6.3 – Concentrazioni medie e contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10

	Concentrazioni medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percentuale sulla massa del PM10 (%)
POM	7.9	34.3
CE	1.5	6.6
SECONDARI INORGANICI	6.1	26.5
CROSTALE	5.9	25.7
MARINO	1.0	4.3
ALTRO	0.6	2.6

Nelle Figure 6.5 e 6.6 sono riportate le medie dei contributi assoluti e percentuali delle componenti maggioritarie nelle diverse stagioni e su tutto il periodo di campionamento.

Figura 6.5 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento

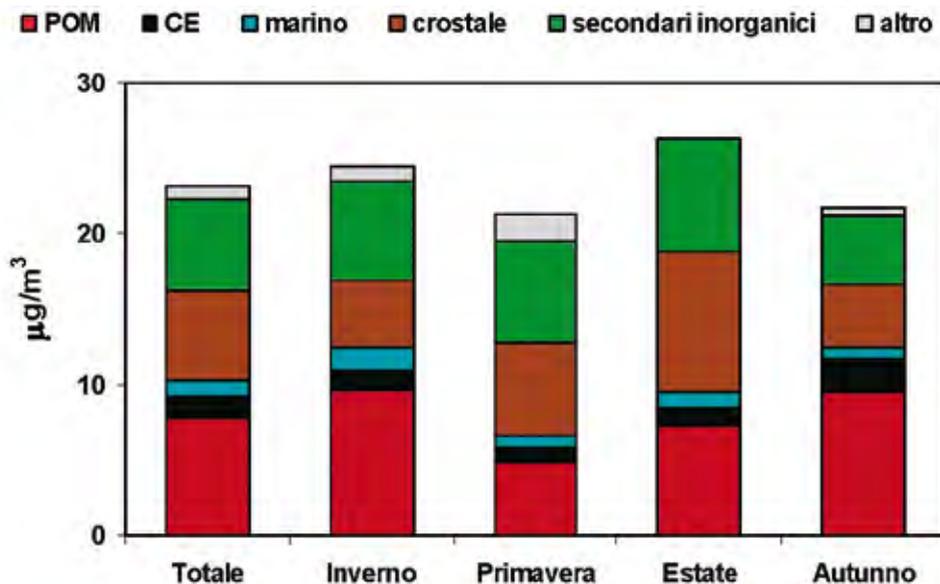
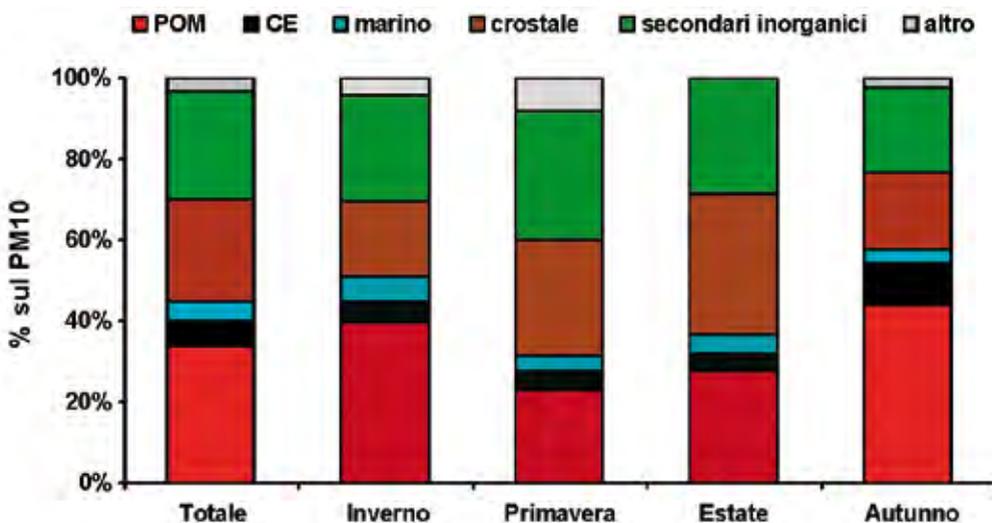
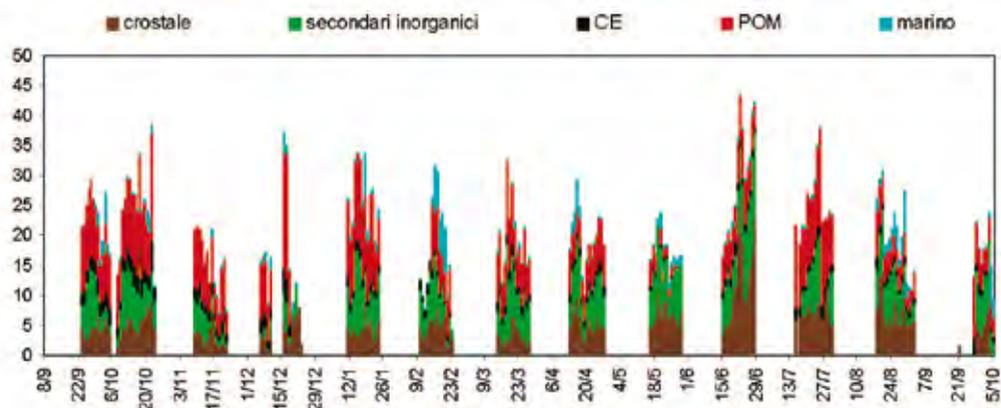


Figura 6.6 – Contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento



In inverno ed autunno la componente maggioritaria è il POM, mentre in primavera il maggiore contributo percentuale è dovuto ai secondari inorganici, seguiti dalla componente crostale. Quest'ultima risulta particolarmente elevata in estate, in concomitanza con un episodio di trasporto di masse d'aria dal Sahara.

È molto interessante osservare come variano, giorno per giorno, i contributi assoluti (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle diverse componenti costituenti il PM10 (Figura 6.7).

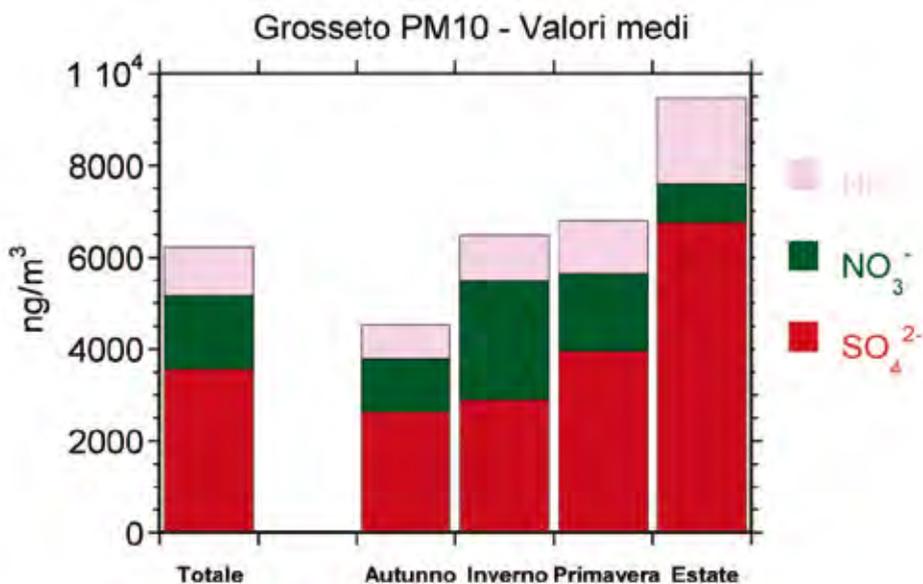
Figura 6.7 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) giornalieri delle componenti maggioritarie del PM10

In particolare, notiamo che:

- Come negli altri siti di campionamento, la concentrazione di POM risulta più elevata nel periodo autunno-inverno dove raggiunge valori superiori al 40% del totale. Un sensibile aumento di questa componente nella stagione fredda può essere attribuito all'accensione degli impianti di riscaldamento, ad un maggior uso di auto private e condizioni meteorologiche favorevoli all'accumulo di inquinanti organici.
- La componente crostale dà in generale un contributo sempre inferiore a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ma raggiunge valori fino a circa $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in occasione di un evento di trasporto di aerosol sahariano a fine giugno 2006. È da sottolineare che non tutte le volte che si ha la presenza di un trasporto di aerosol dal Sahara il contributo al suolo è così importante: solo l'analisi chimico-fisica completa dell'aerosol raccolto su filtri permette di stimare l'impatto sulle concentrazioni al suolo di tali episodi.
- Lo spray marino dà un contributo maggiore rispetto agli altri siti (con l'eccezione di Livorno), ma comunque abbastanza modesto (4% in media) e sporadico. I valori giornalieri sono sempre minori di $1\text{-}2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con l'eccezione di alcuni eventi episodici di trasporto durante i quali si raggiungono valori fino a circa $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Il contributo medio annuo dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (Figura 6.8) è dell'ordine dei $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con una elevata variabilità stagionale. In questa stazione, vicina alla costa e probabilmente meno influenzata da processi di inversione termica invernale (grazie al continuo regime di brezza marina), i valori più elevati non si registrano in inverno ma in estate. Infatti, pur registrando un significativo aumento dei nitrati nella stagione fredda per l'effetto della sorgente riscaldamento (5.5 volte, un incremento analogo a quello osservato nelle altre stazioni), il contributo assoluto dei nitrati è relativamente basso, anche in inverno (valore medio: $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). In particolare, con l'eccezione dell'inverno, dove i due contributi si equivalgono, i solfati mostrano concentrazioni sempre più elevate dei nitrati, fino a costituire oltre il 70% della massa dell'aerosol secondario inorganico in estate. In questa

stagione, il contributo totale raggiunge i $9.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, il valore più elevato registrato in ambito regionale (con l'eccezione della stazione di Montale per la quale, però, i dati hanno meno significatività a causa del ridotto numero di campionamenti). Possibili contributi biogenici marini (emissioni di dimetilsolfuro da processi fitoplanctonici e sua successiva ossidazione a solfato), una migliore efficienza nell'ossidazione atmosferica di SO_2 a solfato, la maggiore vicinanza a sorgenti industriali di SO_2 (Piombino, Torre del Sale) e la stagionalità dei processi di trasporto atmosferici possono costituire i principali fattori che controllano la concentrazione atmosferica dei solfati in questa stazione. La maggiore vocazione agricola dell'area intorno alla stazione di Grosseto e, probabilmente, il contributo delle emissioni biogeniche marine, può spiegare anche l'incremento estivo dell'ammonio, che mostra valori circa 2 volte più elevati in estate che nelle altre stagioni (con concentrazioni atmosferiche relativamente elevate anche in primavera). I bassi valori invernali dell'ammonio testimoniano lo scarso effetto della limitata circolazione verticale nella stagione fredda, cioè la scarsa frequenza dell'instaurarsi di fenomeni di inversione termica al suolo.

Figura 6.8 – Contributo totale e stagionale dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (ammonio, nitrati e solfati)

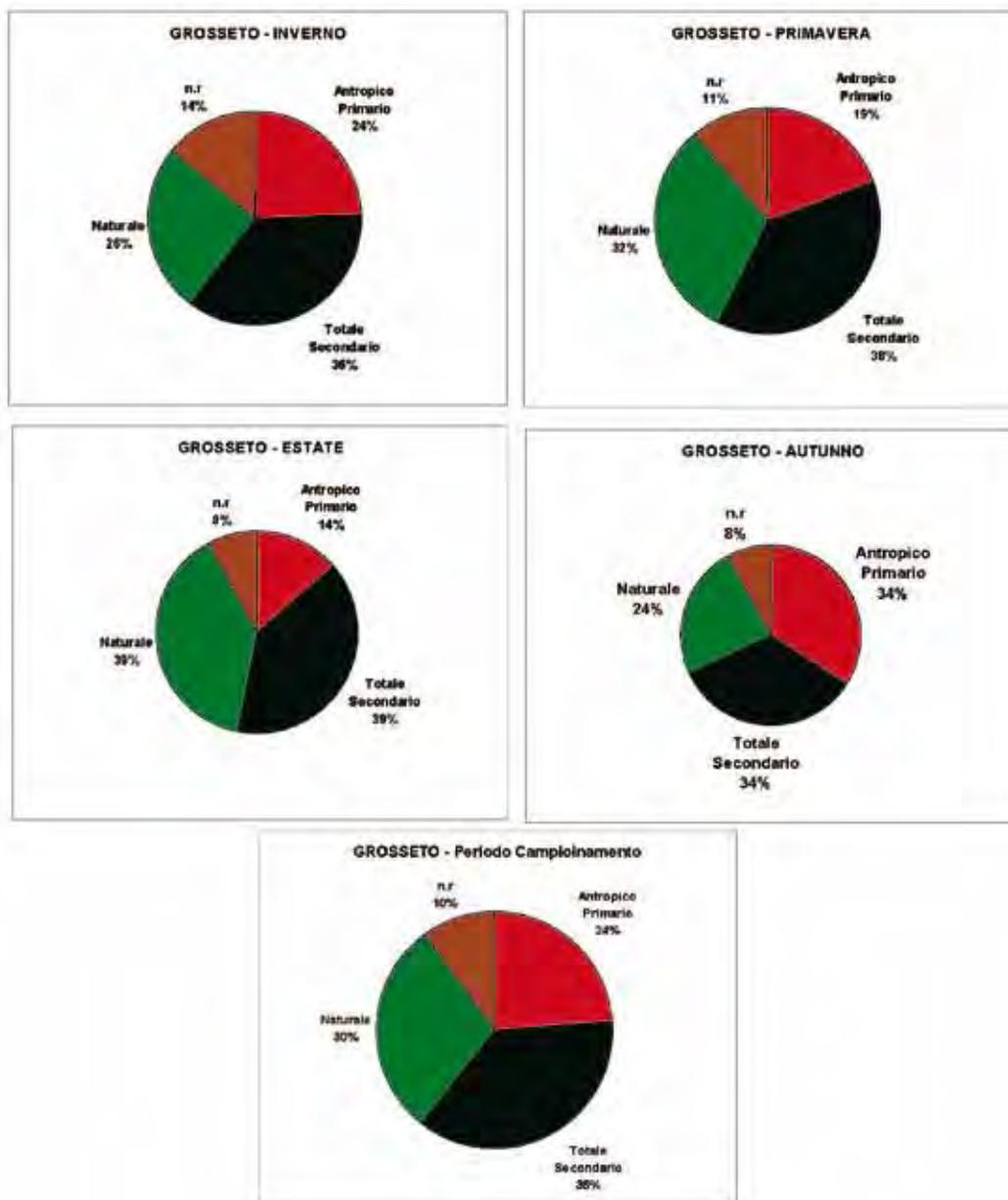


A partire dalle concentrazioni del carbonio elementale e della componente organica del carbonio, seguendo l'approccio di Turpin and Huntzicker (Atmospheric Environment, 1995), è possibile dare una stima approssimativa di quale sia la frazione primaria dei composti organici del carbonio e quale quella secondaria; è così possibile stimare quali siano i contributi percentuali alla massa totale del PM10 della componente naturale (somma dello spray marino e della polvere

naturale), dell'aerosol antropico di origine primaria (prevalentemente locale) e dell'aerosol secondario (Figura 6.9).

La componente secondaria risulta di gran lunga dominante in tutte le stagioni, eccetto che in autunno quando la componente primaria e secondaria sono paragonabili.

Figura 6.9 – Contributi percentuali delle componenti primarie e secondarie del PM10 nelle stagioni



6.5 Elementi normati

Alcuni degli elementi/composti analizzati in questa campagna (Pb, As, Cd, Ni e B(a)P) sono considerati particolarmente dannosi per la salute e per questo sottoposti a normativa (DL. n°152 del 3 agosto 2007, pubblicato sulla G.U. n°213 del 13 settembre 2007).

In tabella 6.4 sono riportate la media, la deviazione standard, il massimo e il minimo delle concentrazioni misurate per questi elementi, confrontati con i Valori Limite (VL) e la Soglia di Valutazione Superiore (SVL).

Tabella 6.4 – Media, massimo e minimo delle concentrazioni degli elementi sottoposti a normativa nel periodo di campionamento

	N° campioni	Media (ng/m ³)	Deviazione standard	Min (ng/m ³)	Max (ng/m ³)	Valori obiettivo (*)	Soglia di Valutazione Superiore (SVS)
Pb (PIXE)	176	5.1	4.5	< 2.5	24		
Ni (PIXE)	176	2.1	1.5	< 0.6	7	20 ng/ m ³	70% (14 ng/ m ³)
As (PIXE)	176	1.0	0.9	< 0.8	4.3	6 ng/ m ³	60% (3,6 ng/ m ³)
Cd (ICPMS)	173	0.19	0.42	0.007	4.78	5 ng/ m ³	60% (3 ng/ m ³)
B(a)P	172	0.102	0.151	0.009	0.768	1 ng/ m ³	60% (0,6 ng/ m ³)

(*) per il Piombo si intende valore limite

Le concentrazioni del Benzo(a) Pirene sono comprese tra 0,768 ng/m³ e 0,009 ng/m³ con una media di 0,102 ± 0,151 ng/ m³; tale valore risulta comunque molto al di sotto del valore di 1 ng/m³ indicato dalla normativa come indice di qualità dell'aria e non è mai stato superato durante tutto il periodo di campionamento.

In Tabella 6.5 sono riportati i coefficienti di correlazione tra alcuni IPA considerati tra i più pericolosi ed il Benzo(a)pirene. Il valore di R² non risulta molto elevato a indicare diverse sorgenti di questi inquinanti.

Tabella 6.5 – Correlazioni tra Benzo(a)pirene ed alcuni tra gli IPA considerati di rilevanza tossicologica

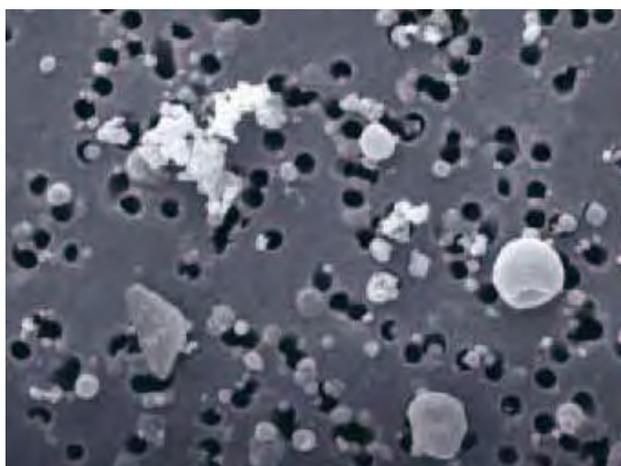
Composti	R ²
Benzo(a)pirene vs Indeno(1,2,3- c,d) pirene	0,75
Benzo(a)pirene vs Benzo(b)fluorantene	0,56
Benzo(a)pirene vs Benzo(k)fluorantene	0,63
Benzo(a)pirene vs Dibenzo(a,h)antracene	0,76
Benzo(a)pirene vs Benzo(a)antracene	0,61

6.6 Dimensioni e Morfologia

I dati si riferiscono al periodo 19/01/2006-24/01/2006, 22/07/2006-01/08/2006.

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 μm³/cm³ ed inverno 50 μm³/cm³. 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.

Figura 6.10 – Micrografia al microscopio a scansione elettronica SEM, di un filtro di PM₁₀ di Grosseto via Unione Sovietica [ingrandimento a 10000x]

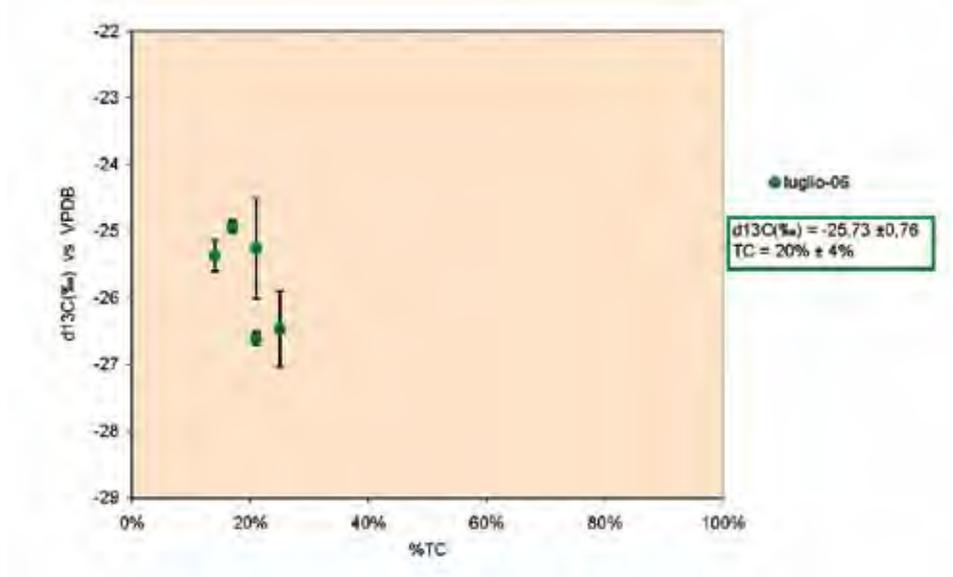


I filtri campionati nel sito di Grosseto presentano un elevato numero di particelle contenenti Silicio (13,4%), Alluminio (10,2%) e Ferro (10,2%) nei diametri compresi tra 1,2 e 2,5 μm e tracce di Calcio (6,7%), Magnesio (5,8%), Rame (4,6%), Potassio (4,4%) e Zolfo (3,8%). Nei diametri compresi tra 2,5 e 10 μm sono state riscontrate percentuali basse di Calcio (7,2%), Silicio (7%), Alluminio (6,8%), Ferro (5,4%) e Potassio (4,5%) e alcuni elementi in tracce. Anche nei diametri minori si riscontrano percentuali piuttosto elevate di questi elementi rispetto ai siti esaminati fino ad adesso: nei diametri compresi tra 0,6 e 1,2 μm è stato riscontrato Calcio al 17,6%, Sodio all'11% e Zolfo al 7,6%; nei diametri compresi tra 0,3 e 0,6 μm sono state riscontrate tracce di Calcio (2,8%), Sodio (2,6%), e Cloro (1,4%) e piccole percentuali di Alluminio, Silicio, Magnesio, Zolfo, Potassio, Ferro e Zinco

6.7 Determinazione Isotopica

I valori di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ ottenuti in relazione ai campioni di Grosseto, presentano una variabilità maggiore, mentre in termini di concentrazione di carbonio sono meno variabili. Si osservano due gruppi distinti, uno con un valore medio di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ pari a $-25,19\text{‰} \pm 0,23\text{‰}$ e % di carbonio pari a $17\% \pm 4\%$, e l'altro con un valore medio di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ pari a $-26,54\text{‰} \pm 0,10\text{‰}$ e % di carbonio pari a $23\% \pm 3\%$. Confrontando i risultati di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ con le direzioni del vento possiamo supporre che valori di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ negativi possono essere determinati da un contributo di masse d'aria che trasportano inquinanti provenienti dalla città, mentre i valori meno negativi riscontrati in corrispondenza di venti provenienti da ovest e sud-ovest, possono avere un contributo fornito dall'aerosol marino, ($\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = -21,00\text{‰} \pm 2,00\text{‰}$, Cachier et al., 1986). Il $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ di Grosseto può essere determinato, data la ridotta distanza della città di Grosseto dal mare, dell'apporto dell'aerosol marino sia del traffico autoveicolare, perciò il $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ potrebbe essere il risultato del mescolamento di particolato originato dal mare e dalla combustione del diesel.

Figura 6.11 – Variazione dei dati di media giornaliera, a Grosseto, di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ nelle PM10 rispetto al contenuto di carbonio totale per i giorni di campionamento



6.8 Identificazione delle sorgenti

A Grosseto l'analisi statistica (PMF) ha identificato essenzialmente 5 sorgenti:

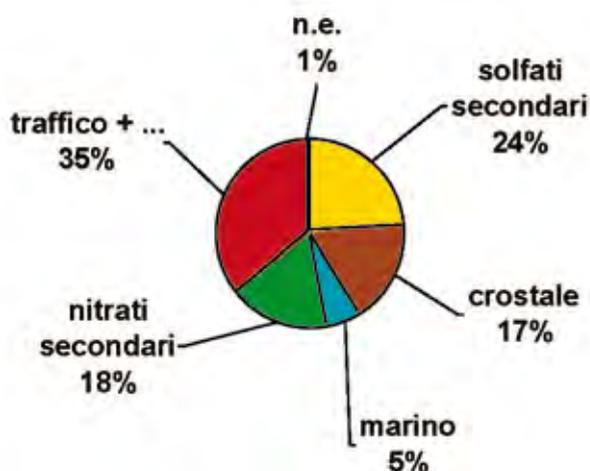
- una componente caratterizzata dai composti del carbonio, correlata con Cu, Zn e K, probabilmente legata al traffico veicolare;

- i solfati secondari, in parte correlati a V e Ni, tipici marker della combustione di olii;
- i nitrati secondari (associati alla conversione degli NO_x emessi da sorgenti quali il traffico e il riscaldamento);
- due sorgenti naturali: aerosol crostale e spray marino.

La media annuale del loro contributo percentuale alla massa del PM₁₀ è riportato in Figura 6.10.

Il contributo delle componenti crostale e marina era stato calcolato anche in base a semplici considerazioni stechiometriche a partire dalle concentrazioni misurate degli elementi costituenti la crosta terrestre e lo spray marino (Tabella 6.4). Mentre il contributo della componente marina ottenuto coi due metodi risulta abbastanza simile, il peso della sorgente crostale stimato dal modello statistico è inferiore al valore riportato in tabella 6.4: questo è da attribuirsi al fatto che alcuni degli elementi cristallini, principalmente Ca, Fe e Si, contribuiscono anche alla sorgente legata al traffico veicolare. La componente di suolo risospeso dal passaggio dei veicoli viene quindi inclusa in quest'ultima sorgente.

Figura 6.12 – Contributi percentuali delle sorgenti alla massa del PM₁₀



È interessante vedere come il contributo delle varie sorgenti identificate varia durante l'anno (Figura 6.13) e nelle diverse stagioni (Figura 6.14). Si noti ad esempio l'andamento della sorgente crostale, il cui contributo, moderato durante tutto il periodo di campionamento, diventa dominante nei giorni di episodio sahariano (fine giugno 2006). L'unico giorno di superamento (22/06/2006) è stato osservato proprio durante questo episodio di trasporto; i contributi percentuali delle diverse sorgenti sono risultati: crostale 57%, solfati secondari 13%, nitrati secondari 9%, traffico ed altri contributi antropici 15%, marino 0.3%.

Figura 6.13 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) giornalieri delle sorgenti alla massa del PM10

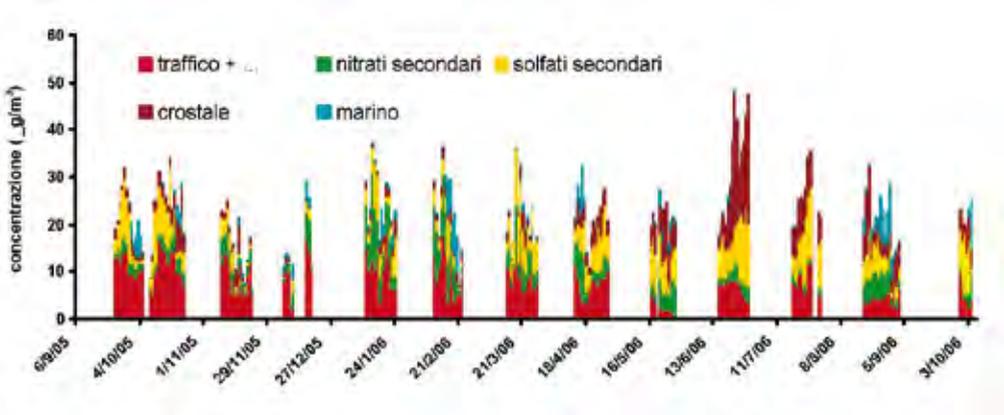
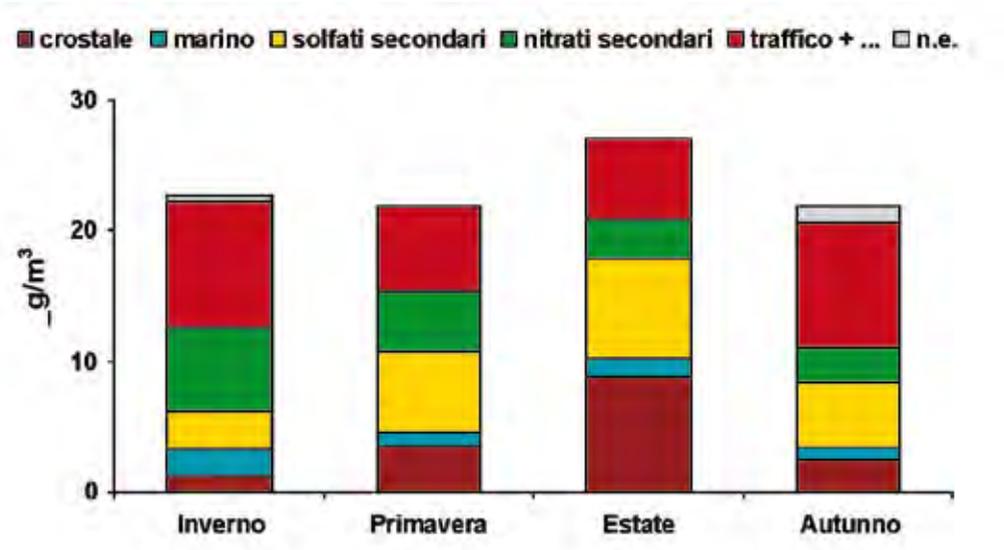


Figura 6.14 – Contributi delle sorgenti alla massa del PM10 nelle diverse stagioni



7. RAPPORTO SINTETICO LIVORNO

7.1 Descrizione della stazione di campionamento

Stazione Periferica/Fondo.

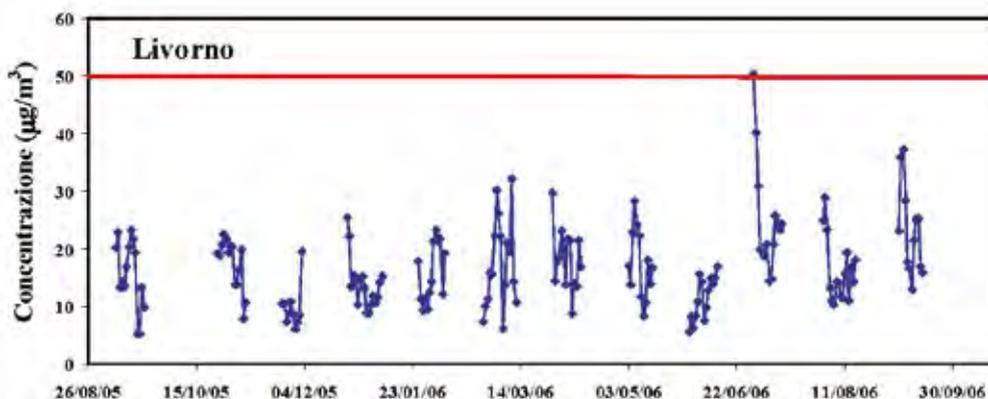
Il sito di campionamento di Livorno (Vd. Figura 7.1) è localizzato all'interno del grande giardino di villa Mauro Gordato, che da circa trent'anni è diventato un parco pubblico. Il campionatore risulta essere localizzato in un'area non direttamente interessata dalle sorgenti di emissione urbana, in quanto distante sia da zone industriali che da arterie stradali ad alto traffico veicolare. Proprio per queste caratteristiche del sito è possibile avere una misura di fondo del particolato.

Figura 7.1 – Sito di campionamento a Livorno (villa Mauro Gordato)



7.2 Concentrazioni PM10

I campioni di PM10 sono stati campionati dall' 8 settembre 2005 al 15 settembre 2006 (complessivamente sono stati raccolti, pesati e analizzati 165 campioni sul supporto in Fibra di Quarzo e 165 campioni sul supporto in Teflon).

Figura 7.2 – Concentrazioni giornaliere di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) misurate su supporto di Teflon

Le concentrazioni di PM10 misurate in questo sito (Figura 7.2) risultano generalmente molto basse e non si osservano grandi variazioni tra i valori misurati nelle diverse stagioni. La media relativa a tutti i campioni prelevati dal 23 settembre 2005 al 22 settembre 2006 è pari a $17,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con una deviazione standard di $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. L'unico superamento della soglia di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nelle 24 ore si è verificato il 30 giugno 2006, in concomitanza con un intenso evento di trasporto di aerosol dal Sahara.

7.3 Dati meteo

Per effettuare le correlazioni con le misure di concentrazione di PM10, sono stati presi in considerazione i valori di velocità media del vento (VVP_24), di temperatura media (T_media_24) su base giornaliera ed i valori di pioggia cumulata giornaliera (RAIN_mm); inoltre, è stato individuato un ulteriore parametro – indicato in seguito come “g.d.RAIN_mm” – che ha la funzione di correlare i valori di pioggia con i valori di concentrazione di PM10 registrati il giorno successivo all’evento di pioggia.

Tabella 7.1 – Coefficienti di correlazione tra i valori di PM10 misurati nella stazione di monitoraggio ed alcuni parametri meteorologici relativi alla stazione più vicina: velocità del vento, temperatura giornaliera, pioggia cumulata giornaliera e pioggia cumulata giornaliera correlata ai valori di PM10 registrati il giorno successivo all’evento di pioggia

	VVP_24	T_media_24	RAIN_mm	g.d.RAIN_mm
LIMGORD	-0.12	0.51	-0.17	-0.20

Velocità del vento

I valori di concentrazione di PM10 misurati nelle stazioni dell'entroterra sono anticorrelati rispetto ai valori di velocità media di vento, presentando coefficienti inferiori a -0.40; i coefficienti relativi alle stazioni sulla costa come Livorno (-0.12), invece, sono sempre negativi, ma decisamente inferiori in valore assoluto. Dall'osservazione del grafico riportato nella figura 7.3 - andamento dei valori di velocità media giornaliera del vento e delle concentrazioni di PM10 - si notano episodi in cui ad un vento sostenuto corrisponde un aumento delle concentrazioni di PM10.

L'analisi effettuata nelle sei stazioni nel periodo del campionamento evidenzia, per quanto riguarda le stazioni dell'entroterra, che gli eventi influenti ai fini della riduzione delle concentrazioni sono 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. Per quanto riguarda le stazioni sulla costa, invece, il vento forte può contribuire in alcuni casi all'aumento delle polveri, apportando aerosol marino.

Temperatura

Le concentrazioni rilevate nella centralina di Livorno mostrano un andamento correlato con quello delle temperature (0.51), contrariamente a quanto accade nelle altre stazioni, in cui si evidenzia una marcata anticorrelazione tra i valori di concentrazione e di temperatura.

Pioggia

Gli indicatori "RAIN_mm" e "g.d.RAIN_mm" risultano debolmente anticorrelati con le misure di PM10. Come già evidenziato, la pioggia ha un effetto di riduzione delle concentrazioni (nello stesso giorno o in quello successivo) solo nel caso in cui superi una certa soglia, ad esempio 10 mm, altrimenti l'effetto di dilavamento non risulta evidente.

Figura 7.3 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di velocità media giornaliera del vento, misurati nella stazione di Livorno, e delle concentrazioni di PM10 registrate nella stazione M. Gordato (LI), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006

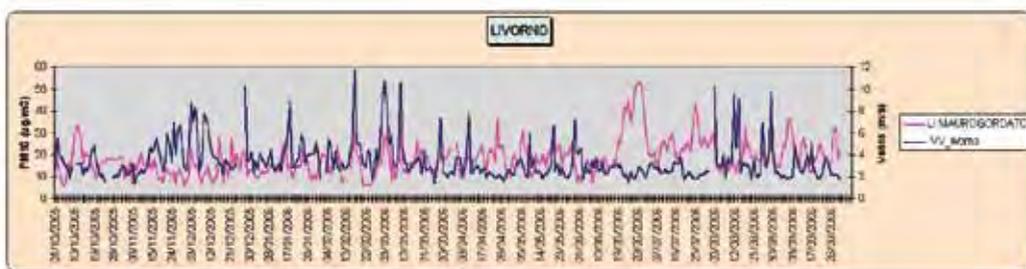
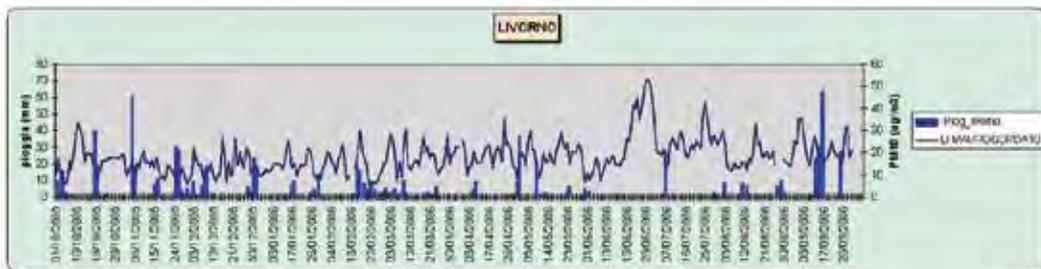


Figura 7.4 – Grafici relativi all’andamento temporale dei valori di pioggia cumulata giornaliera, misurati nella stazione di Livorno, e delle concentrazioni di PM10 registrate nella stazione M. Gordato (LI), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006



Sono stati individuati alcuni valori-soglia per la velocità media del vento e per la pioggia cumulata, che possono aiutare a discriminare fra condizioni meteo favorevoli o sfavorevoli all’accumulo degli inquinanti in atmosfera; la scelta dei valori-soglia è stata effettuata valutando la riduzione percentuale delle condizioni di inquinamento critiche – presenza di valori di concentrazione di PM10 superiori a 50 µg/m³ – in corrispondenza di condizioni in cui i valori degli indicatori meteorologici siano superiori a tali soglie.

La scelta di questi valori è comunque soltanto indicativa. Per quanto riguarda la velocità media del vento, è stata individuato un valore soglia pari a 6 m/s per i dati misurati nella stazione meteo. Per la pioggia cumulata è stato individuato un valore soglia pari a 10 mm. Nella tabella seguente sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento e alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale.

Tabella 7.2 – Per ciascuna stazione meteo sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento o alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale. I dati sono riferiti al periodo ottobre 2005- settembre 2006

Livorno	valore soglia	n validi	n > soglia	% n > soglia
vento	> 6 m/s	354	28	7.9
pioggia	> 10 mm	354	26	7.3

La stazione Livorno – Mauro Gordato presenta caratteristiche diverse dalle centraline collocate nell’entroterra: gli unici tre superamenti del valore soglia di 50 µg/m³ si verificano in corrispondenza dell’episodio di trasporto di sabbia del deserto. Inoltre, la presenza di un vento forte non sempre corrisponde a una riduzione delle concentrazioni, ma anzi, in alcuni casi, segnalati in celeste nella tabella, si evidenziano aumenti del PM10, dovuti probabilmente all’apporto dell’aerosol marino.

7.4 Composizione chimica

In tabella 7.3 sono riportate le concentrazioni medie, per il periodo compreso fra il 23/09/05 e il 22/09/06, delle componenti maggioritarie presenti nel PM10, e i loro contributi percentuali rispetto alla media della concentrazione del PM10.

Tabella 7.3 – Concentrazioni medie e contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10

	Concentrazioni medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percentuale sulla massa del PM10 (%)
POM	6.3	36.8
CE	0.5	2.9
SECONDARI INORGANICI	5.2	30.4
CROSTALE	3.2	18.7
MARINO	1.7	9.9
ALTRO	0.2	1.2

Nelle Figure 7.5 e 7.6 sono riportate le medie dei contributi assoluti e percentuali delle componenti maggioritarie nelle diverse stagioni.

Figura 7.5 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento

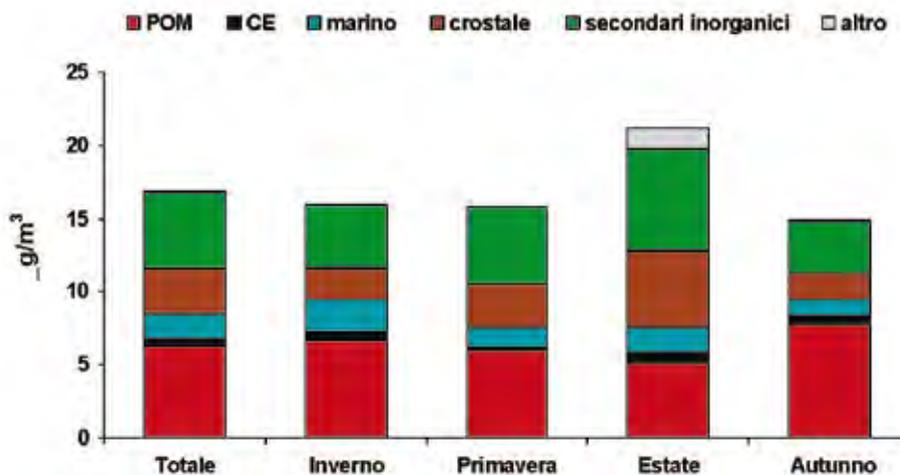
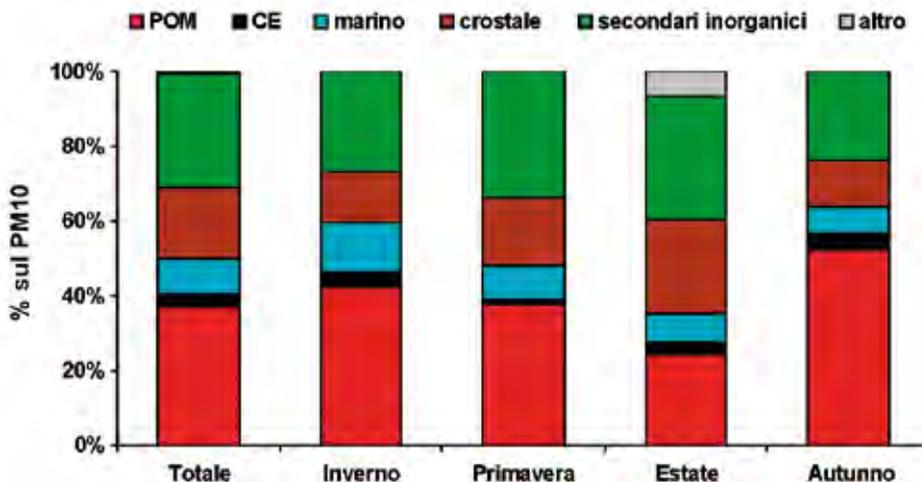


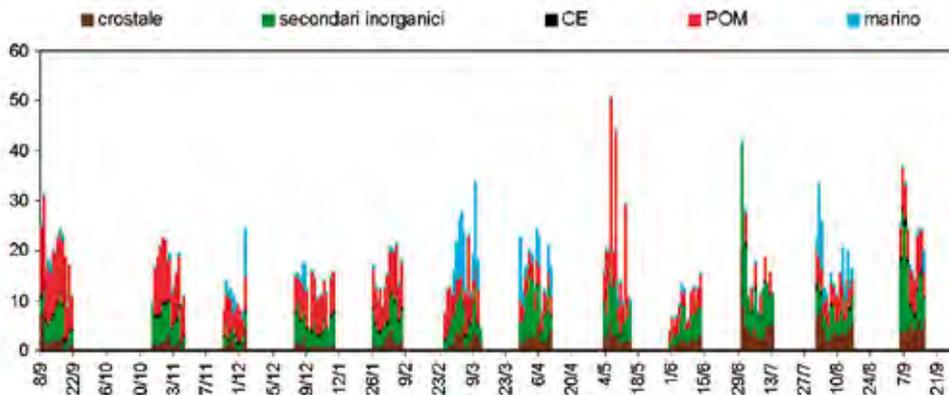
Figura 7.6 – Contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento



Dai dati riportati in figura 7.6 risulta evidente la grande variabilità del contributo percentuale delle componenti maggioritarie nelle diverse stagioni. La componente carboniosa risulta dominante nelle stagioni fredde (autunno-inverno), periodo in cui si osserva anche un contributo non trascurabile dei secondari inorganici. Questi ultimi risultano invece la componente maggioritaria nella stagione calda anche se la percentuale delle specie carboniose non è di molto inferiore. Le componenti marina e crostale rimangono più o meno costanti nelle diverse stagioni, facendo un'unica eccezione per l'estate dove la componente crostale è percentualmente molto rilevante ed anche superiore al POM.

È interessante osservare come variano, giorno per giorno, i contributi assoluti (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle diverse componenti costituenti il PM10 (Figura 7.7).

Figura 7.7 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) giornalieri delle componenti maggioritarie del PM10



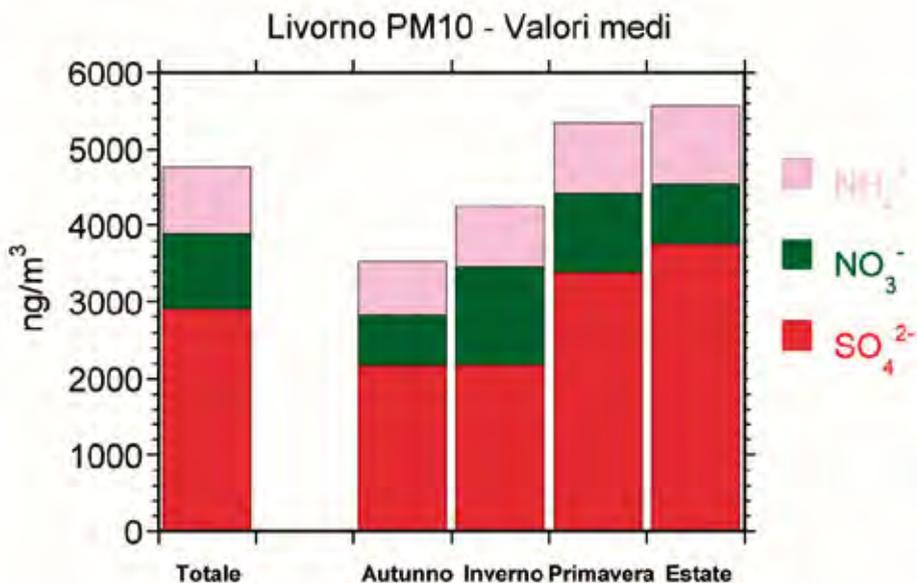
In particolare, notiamo che:

- a) La concentrazione di POM è molto variabile durante il periodo di campionamento e non sempre rappresenta la componente maggioritaria; anche in questo caso, però, la sua percentuale risulta non trascurabile. I mesi invernali sono quelli in cui la componente carboniosa è preponderante.
- b) La componente crostale dà un contributo maggiore in primavera ed estate. I valori più elevati corrispondono al 30/06/06 (circa $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e l'8/09/05 (circa $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), in corrispondenza di due episodi di trasporto di aerosol sahariano.
- c) Lo spray marino dà un contributo sporadico in occasione di eventi di trasporto di masse d'aria dal Tirreno in concomitanza di forti venti che abbassano le concentrazioni di PM10 in atmosfera; data la vicinanza alla costa il peso di questa componente risulta maggiore rispetto a gli altri siti di campionamento, con picchi fino a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
- d) Il contributo medio annuo dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (solfati, nitrati e ammonio) (Figura 7.8) è inferiore ai $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, il valore più basso registrato in tutte le stazioni PATOS. Il comportamento stagionale dei singoli componenti e del loro carico totale assomiglia notevolmente a quello descritto per la stazione di Grosseto, con massimi estivi e minimi invernali, anche se i contributi assoluti sono notevolmente più bassi. Questo può essere imputato al fatto che l'area di campionamento è ugualmente costiera, ma con un minore impatto antropico locale. Infatti, il contributo dei nitrati mostra la minima variabilità stagionale osservata nelle stazioni PATOS, con un valore medio invernale solo doppio rispetto alle concentrazioni atmosferiche misurate nelle altre stagioni (i valori minimi sono misurati in autunno). L'effetto locale del riscaldamento domestico gioca, quindi, un ruolo importante ma non dominante in questa stazione. Il contributo massimo dei nitrati durante il massimo invernale è di poco superiore a $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La vicinanza alla costa e la minore frequenza di fenomeni invernali di inversione termica (grazie al continuo regime di brezza marina) può spiegare, analogamente a quanto osservato a Grosseto, la variabilità stagionale di solfati, nitrati e ammonio. I rilevanti massimi estivi e primaverili dei solfati (inferiori, però a quelli di Grosseto) guidano il comportamento stagionale dell'aerosol secondario inorganico a Livorno. La vicinanza con un importante centro industriale petrolifero, il contributo di emissioni fitoplanctoniche in primavera ed estate, la maggiore efficienza dei processi fotochimici ossidativi e i più efficienti processi di distribuzione delle masse d'aria nei mesi caldi costituiscono i principali fattori alla base dell'incremento del carico atmosferico dei solfati. Questo componente contribuisce per il 65% al totale del carico atmosferico dell'aerosol secondario inorganico in estate, con un contributo assoluto di quasi $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La minore frequenza di formazione di strati di inversione termica è mostrata, analogamente a quanto osservato a Grosseto, dall'andamento stagionale dell'ione ammonio. Le concentrazioni atmosferiche non mostrano un netto carattere stagionale, ma i valori mediamente più elevati si registrano in primavera-

estate e non in inverno. Oltre al minore effetto della formazione di strati di inversione invernale, i più alti valori primaverili e estivi dello ione ammonio sono da attribuirsi alle maggiori emissioni da parte della vita vegetale del parco di Villa Mauro Gordato.

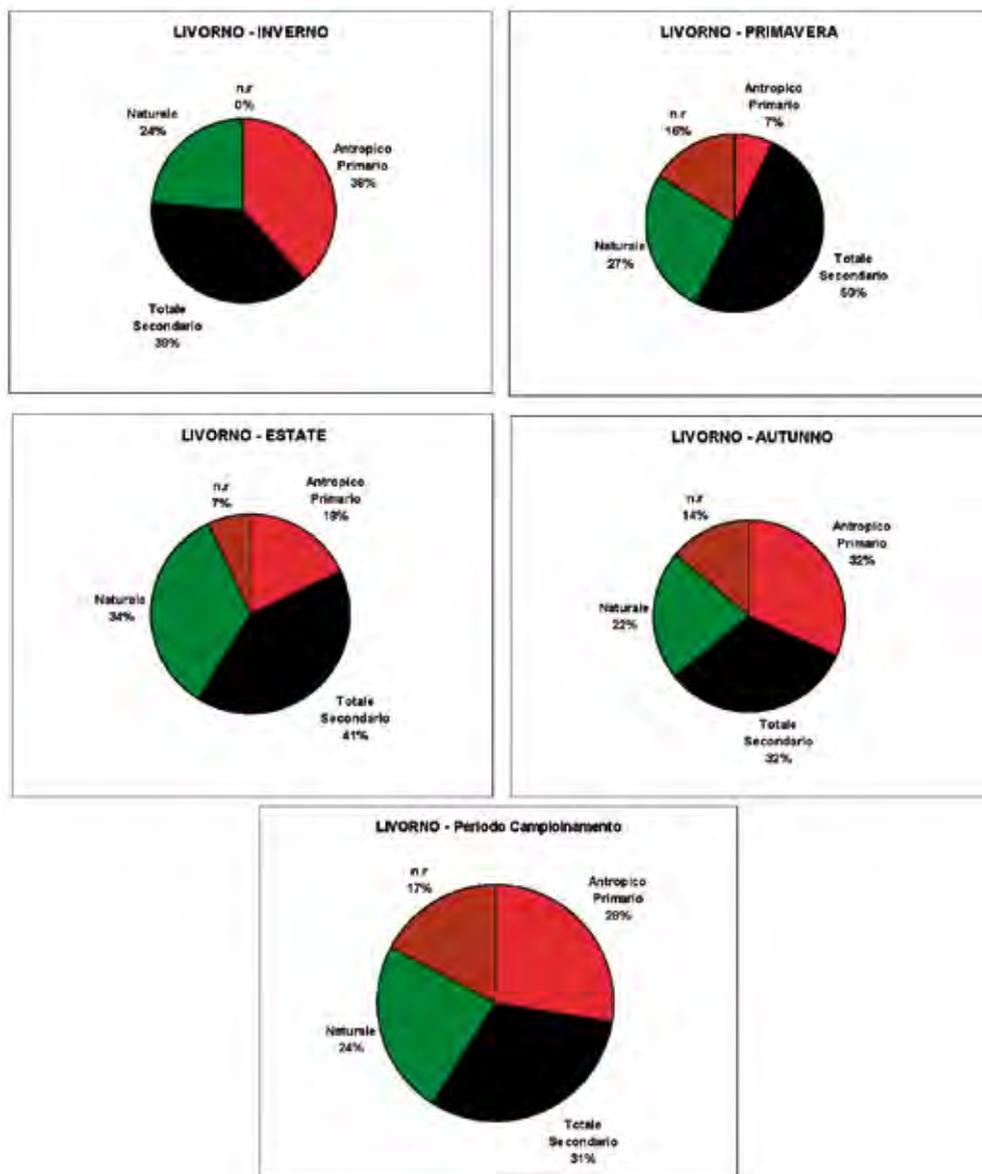
Figura 7.8 – Contributo totale e stagionale dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (ammonio, nitrati e solfati)



Utilizzando le concentrazioni dell'EC e del POM è possibile dare una stima approssimativa delle frazioni primaria e secondaria dei composti organici del carbonio (Turpin and Huntzicker, Atmospheric Environment, 1995); è così possibile stimare quali siano i contributi percentuali alla massa totale del PM10 della componente naturale (somma dello spray marino e della polvere naturale), dell'aerosol antropico di origine primaria (prevalentemente locale) e dell'aerosol secondario (Figura 7.9).

La componente secondaria risulta dominante nella stagione calda mentre è paragonabile alla primaria nei mesi più freddi. La componente naturale rimane circa costante in tutte le stagioni.

Figura 7.9 – Contributi percentuali delle componenti primarie e secondarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento



7.5 Elementi normati

Alcuni degli elementi/composti analizzati in questa campagna (Pb, As, Cd, Ni e B(a)P) sono considerati particolarmente dannosi per la salute e per questo sottoposti a normativa (DL. n°152 del 3 agosto 2007, pubblicato sulla G.U. n°213 del 13 settembre 2007).

In tabella 7.4 sono riportate la media, la deviazione standard, il massimo e il minimo delle concentrazioni misurate per questi elementi, confrontati con i Valori Limite (VL) e la Soglia di Valutazione Superiore (SVL).

Tabella 7.4 – Media, massimo e minimo delle concentrazioni degli elementi sottoposti a normativa nel periodo di campionamento

	n° campioni	Media (ng/m ³)	Deviazione standard	Min (ng/m ³)	Max (ng/m ³)	Valori obiettivo (*)	Soglia di Valutazione Superiore (SVS)
Pb (PIXE)	165	4.7	4.2	< 2.5	20		
Ni (PIXE)	165	3.3	3.0	< 0.5	18	20 ng/ m ³	70% (14 ng/ m ³)
As (PIXE)	165	1.0	1.1	< 1.0	6	6 ng/ m ³	60% (3,6 ng/ m ³)
Cd (ICPMS)	165	0.12	0.087	0.006	0.59	5 ng/ m ³	60% (3 ng/ m ³)
B(a)P	153	0.109	0.173	0,003	0,848	1 ng/ m ³	60% (0,6 ng/ m ³)

(*) per il Piombo si intende valore limite

Per quanto riguarda le concentrazioni del Benzo(a)pirene il limite di 1 ng/m³ non è mai stato superato e la media registrata sul periodo è stata di 0,109 ng/m³ quindi ben al di sotto del valore di soglia. Le concentrazioni di questo inquinante, analogamente a quanto si era riscontrato per gli IPA totali, risultano essere più elevate nel periodo invernale. I valori massimi sono stati rilevati nei giorni delle festività natalizie.

Le correlazioni tra gli IPA più pericolosi ed il Benzo(a)pirene sono riportate in tabella 7.6 come richiesto dalla normativa; si nota come queste, fatta eccezione per il caso Benzo(a)pirene vs Benzo(b)fluorantene e Benzo(a)pirene vs Indeno(1,2,3- c,d)pirene non sono generalmente molto elevate o addirittura inesistenti (es. Benzo(a)pirene vs Dibenzo(a,h)antracene). Questa bassa correlazione probabilmente è legata alla tipologia della stazione che, essendo un sito di back-ground, si trova lontano dalle principali sorgenti emissive e non permette, dunque, di riscontrare una fonte comune di questi composti.

Tabella 7.5 – Correlazioni tra Benzo(a)pirene ed alcuni tra gli IPA considerati di rilevanza tossicologica

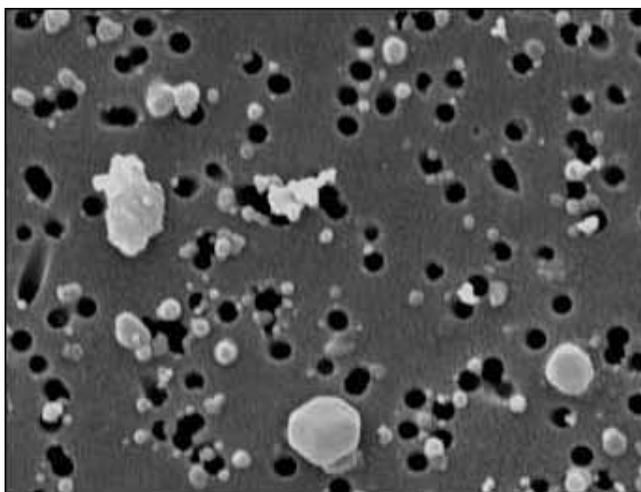
Composti	R2
Benzo(a)pirene vs Indeno(1,2,3- c,d) pirene	0,84
Benzo(a)pirene vs Benzo(b)fluorantene	0,75
Benzo(a)pirene vs Benzo(k)fluorantene	0,69
Benzo(a)pirene vs Dibenzo(a,h)antracene	0,091
Benzo(a)pirene vs Benzo(a)antracene	0,57

7.6 Dimensioni e Morfologia

I dati si riferiscono al periodo di campionamento 02/02/2006 - 07/02/2006.

Per il sito di LIVORNO, Villa Mauro Gordato 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.

Figura 7.10 – Micrografia al microscopio a scansione elettronica SEM, di un filtro di PM10 di Livorno villa Maurogordato [ingrandimento a 10000x]



I filtri campionati nel sito di Livorno presentano un elevato numero di particelle contenenti Calcio (23,2%, la più elevata dei siti campionati a questi diametri), Silicio (17%), Alluminio (15%), Sodio (13,7%), Zolfo (13,3%) e Ferro (12,2%) nei diametri compresi tra 1,2 e 2,5 µm e tracce di Cloro (3,6%), Rame (1,5%), Fosforo (0,4%), Tallio, Nichel, Stagno e Vanadio (0,2%). Nei diametri compresi tra 2,5 e 10µm sono state riscontrate percentuali basse di Silicio (4,6%), Alluminio (3,6%), Calcio (3,3%), Ferro (3,36%), Magnesio (2,9%) e alcuni elementi in tracce. Anche in questo caso nei diametri minori si riscontrano percentuali piuttosto elevate di questi elementi rispetto ai siti esaminati fino ad adesso: nei diametri compresi tra 0,6 e 1,2 µm è stato riscontrato Zolfo al 17,9%, Calcio all'16,2%, Silicio all'11%, Ferro al 12% e Sodio al 7,3%; nei diametri compresi tra 0,3 e 0,6µm sono state riscontrate tracce di Zolfo (1,9%), Calcio e Sodio (1,5%), Ferro e Potassio (1,26%) e Silicio (1%) e piccole percentuali di Alluminio, Magnesio, Tallio, Manganese, Rame e Zinco.

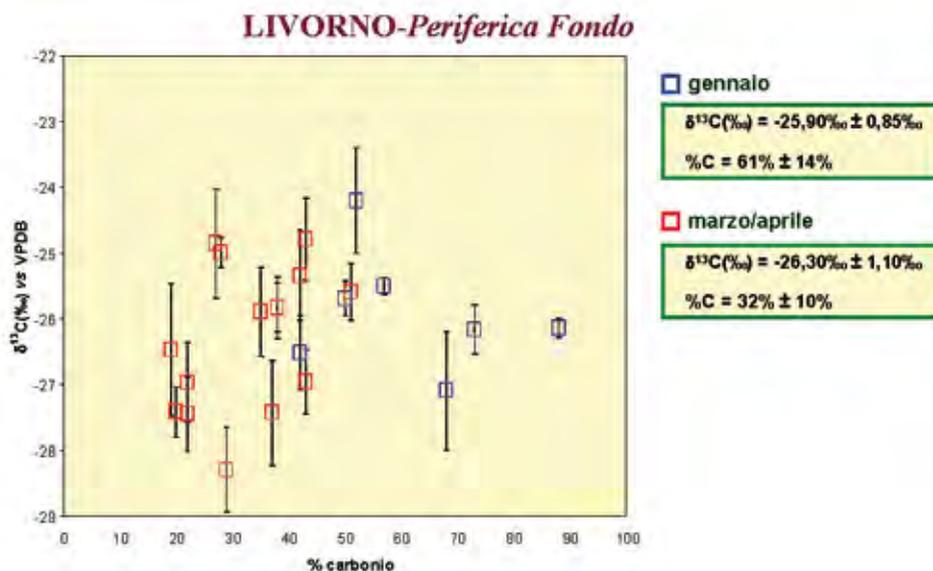
7.7 Determinazione isotopica

Nel caso di Livorno è possibile notare come, in generale, l'andamento dei valori di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ sia variabile in entrambe i due periodi di prelievo. Nei campionamenti effettuati tra marzo ed aprile si possono riconoscere due sottogruppi; il primo per i campioni prelevati tra il 28 marzo 2006 e il 4 aprile 2006, e il secondo sottogruppo per i campioni prelevati dal 5 aprile 2006 e il 7 aprile 2006.

Una maggiore variabilità dei dati di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ e di percentuale di carbonio, può essere infine, osservata per il sito di Livorno per il quale, considerando entrambi i periodi di campionamento, si hanno valori di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ compresi tra $-27,45\text{‰} \pm 0,56\text{‰}$ (Livorno#68) e di $-24,20\text{‰} \pm 0,80\text{‰}$ (Livorno#2). I valori ottenuti possono essere riferiti a varie sorgenti.

Per il sito di Livorno la situazione è molto complessa. In particolare per i risultati inerenti al campionamento effettuato a fine marzo, inizio aprile. Infatti, durante il campionamento svolto nel mese di gennaio la situazione meteorologica si presenta omogenea con venti provenienti prevalentemente da sud-est e velocità del vento media pari a 3,8 m/s, e i dati ottenuti per il $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ e la quantità di carbonio presente nei PM10 è pressoché omogenea. Invece, durante il campionamento svolto in primavera la direzione del vento è stata molto variabile, con velocità compresa tra 2,0 m/s e 7,3 m/s. Meno omogenei sono stati anche i risultati ottenuti in relazione ai valori di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ e quantità di carbonio determinati nei PM10. In generale possiamo osservare che valori meno negativi di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ sono stati rilevati in coincidenza di venti provenienti da sud-ovest ed ovest, contro valori maggiormente negativi in coincidenza di venti provenienti da nord-ovest, come rappresentato dal grafico di figura 5.13. Considerando che il sito sia situato a sud-est rispetto alla città di Livorno, e confrontando i risultati di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ con le direzioni del vento possiamo supporre che valori di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ negativi possono essere determinati da un contributo di masse d'aria che trasportano inquinanti provenienti dalla città di Livorno, mentre i valori meno negativi riscontrati in corrispondenza di venti provenienti da ovest e sud-ovest, possono avere un contributo fornito dall'aerosol marino, ($\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = -21,00\text{‰} \pm 2,00\text{‰}$, Cachier et al., 1986).

Figura 7.11 – Variazione dei dati di media giornaliera, a Livorno, di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ nelle PM10 rispetto al contenuto di carbonio totale per i giorni di campionamento



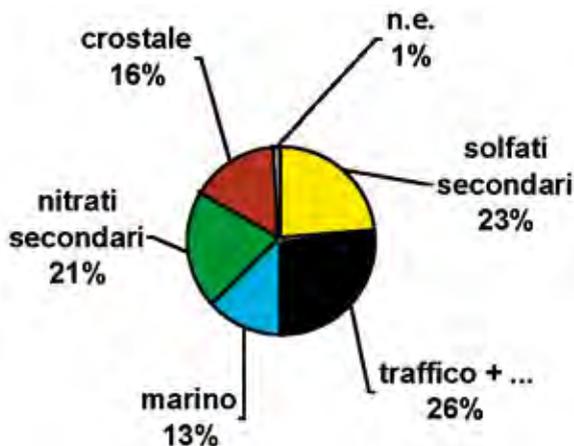
7.8 Identificazione delle sorgenti

A Livorno l'analisi statistica (PMF) ha identificato essenzialmente 5 sorgenti:

- una componente antropica caratterizzata dai composti del carbonio, correlata con Cu, Zn e K, probabilmente legata al traffico veicolare ma anche al prodotto di altre combustioni locali;
- i solfati secondari, in parte correlati a V e Ni, tipici marker della combustione di olii (probabilmente legata alle attività portuali, alle emissioni delle navi e alla vicina centrale termoelettrica);
- i nitrati secondari (associati alla conversione degli NO_x emessi da sorgenti quali il traffico e il riscaldamento);
- due sorgenti naturali: aerosol crostale e spray marino.

La media annuale del loro contributo percentuale alla massa del PM10 è riportato in Figura 7.10. Il contributo delle componenti crostale e marina era stato calcolato anche in base a semplici considerazioni stechiometriche a partire dalle concentrazioni misurate degli elementi costituenti la crosta terrestre e lo spray marino (Tabella 7.4). Mentre il contributo della componente crostale ottenuto coi due metodi risulta sostanzialmente lo stesso, la componente marina risulta un po' sovrastimata dal modello statistico: questo è da attribuirsi al fatto che questa sorgente include in realtà anche particolato di altro tipo trasportato dalla costa nell'entroterra insieme alle particelle di spray marino.

Figura 7.12 – Contributi percentuali delle sorgenti alla massa del PM10



È interessante vedere come il contributo delle varie sorgenti identificate varia durante l'anno (Figura 7.13) e nelle diverse stagioni (Figura 7.14). La componente antropica legata al traffico veicolare risulta maggiore in inverno ed autunno, mentre la sorgente crostale da un contributo maggiore in estate.

Figura 7.13 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) giornalieri delle sorgenti alla massa del PM10

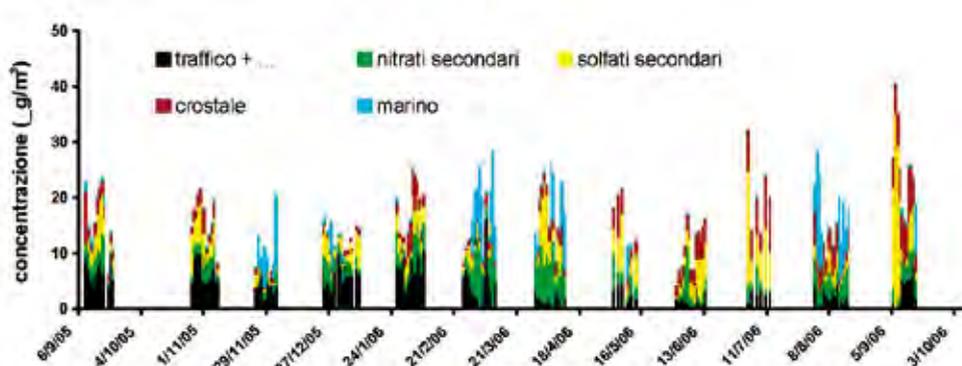
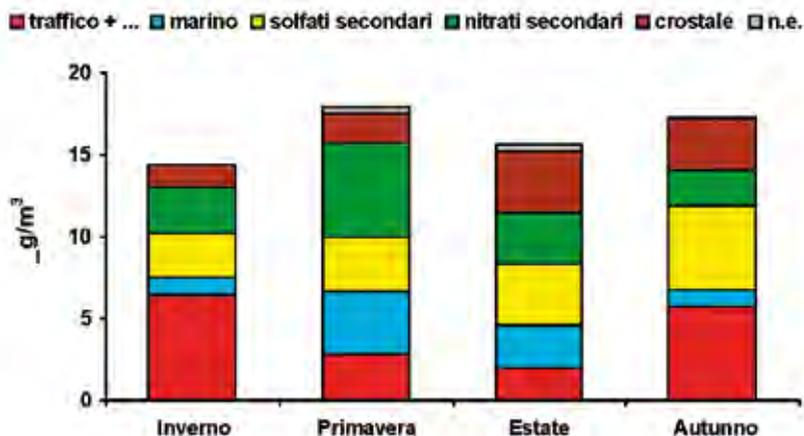


Figura 7.14 – Contributi delle sorgenti alla massa del PM10 nelle diverse stagioni



8. RAPPORTO SINTETICO PRATO

8.1 Descrizione della stazione di campionamento

Stazione Urbana/Traffico.

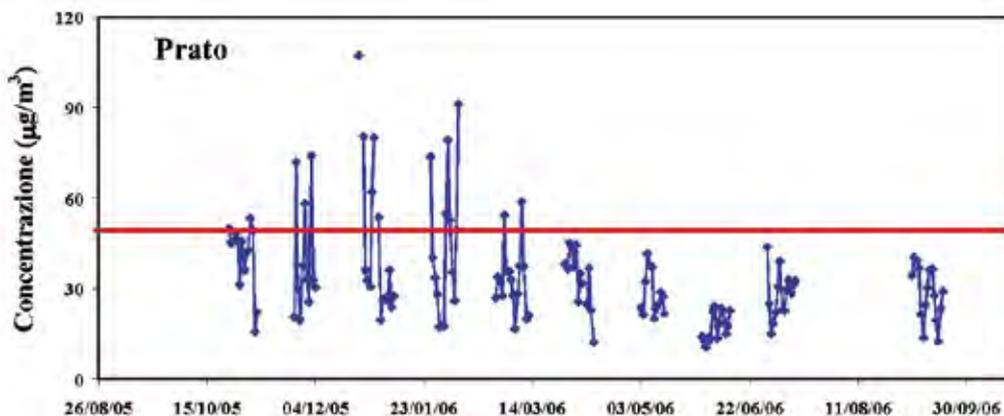
Il sito di campionamento di via Strozzi a Prato (Figura 8.1) è localizzato in una zona urbana, vicino al centro della città, ad alta densità di traffico. Il campionatore è collocato all'interno di un piccolo parcheggio situato lungo la via, a ridosso della mura della città. Questo sito permette di avere una misura del particolato dovuto soprattutto al traffico veicolare, a causa della sua vicinanza alla carreggiata stradale.

Figura 8.1 – Sito di campionamento a Prato (via Strozzi)



8.2 Concentrazioni PM10

I campioni di PM10 sono stati campionati dal 25 ottobre 2005 al 19 settembre 2006 (complessivamente sono stati raccolti, pesati e analizzati 136 campioni sul supporto in Fibra di Quarzo e 136 campioni sul supporto in Teflon).

Figura 8.2 – Concentrazioni giornaliere di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) misurate su supporto di Teflon

Dai dati riportati in figura 8.2 si nota in maniera chiara come i valori più elevati siano stati misurati nei mesi invernali, durante i quali le condizioni di stabilità atmosferica favoriscono situazioni di accumulazione degli inquinanti, l'uso delle auto private è maggiore e sono accesi gli impianti di riscaldamento. Le concentrazioni in assoluto più elevate sono state determinate nel periodo delle festività natalizie, quando la concentrazione di polveri sottili ha raggiunto valori molto superiori al limite dei $50\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La media relativa a tutti i campioni prelevati dal 25 ottobre 2005 al 19 settembre 2006 è pari a $32,8\mu\text{g}/\text{m}^3$, con una deviazione standard di $14,6\mu\text{g}/\text{m}^3$. Il numero dei superamenti della soglia di $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ nelle 24 ore è risultato pari a 16, concentrati nel periodo fra inizio novembre e fine marzo con punte massime in occasione delle festività natalizie. Non si sono osservati, invece, superamenti nel periodo primavera - estate.

8.3 Dati meteo

Per effettuare le correlazioni con le misure di concentrazione di PM10, sono stati presi in considerazione i valori di velocità media del vento (VVP_24), di temperatura media (T_media_24) su base giornaliera ed i valori di pioggia cumulata giornaliera (RAIN_mm); inoltre, è stato individuato un ulteriore parametro – indicato in seguito come “g.d.RAIN_mm” – che ha la funzione di correlare i valori di pioggia con i valori di concentrazione di PM10 registrati il giorno successivo all'evento di pioggia.

Tabella 8.1 – Coefficienti di correlazione tra i valori di PM10 misurati nella stazione di monitoraggio ed alcuni parametri meteorologici relativi alla stazione più vicina: velocità del vento, temperatura giornaliera, pioggia cumulata giornaliera e pioggia cumulata giornaliera correlata ai valori di PM10 registrati il giorno successivo all'evento di pioggia

	VVP_24	T_media_24	RAIN_mm	g.d.RAIN_mm
POSTRO	-0.40	-0.34	-0.07	-0.20

Velocità del vento

I valori di concentrazione di PM10 misurati nella stazione di Strozzio sono anticorrelati rispetto ai valori di velocità media di vento, con un coefficiente pari a -0.40. Anche dall'osservazione dei grafici riportati nella figura 8.3 – andamento dei valori di velocità media giornaliera del vento e delle concentrazioni di PM10 - risulta evidente l'anticorrelazione tra gli eventi in cui si registra un vento sostenuto e la diminuzione dei valori di concentrazione di PM10.

Temperatura

Il valore del coefficiente di correlazione tra le concentrazioni di PM10 ed i valori di temperatura media giornaliera evidenzia una significativa anticorrelazione: in questa stazione, infatti, si registrano valori di concentrazione decisamente più alti nel semestre freddo rispetto ai valori registrati nel semestre caldo.

Pioggia

Gli indicatori "RAIN_mm", che rappresenta i valori di pioggia cumulata su base giornaliera e "g.d.RAIN_mm", che ha la funzione di correlare i valori di pioggia con i valori di concentrazione di PM10 registrati il giorno successivo all'evento di pioggia, risultano, dai coefficienti riportati nella tabella 8.1, debolmente anticorrelati con le misure di PM10.

Come già evidenziato, la pioggia ha un effetto di riduzione delle concentrazioni (nello stesso giorno o in quello successivo) solo nel caso in cui superi una certa soglia, ad esempio 10 mm, altrimenti l'effetto di dilavamento non risulta evidente. Si può notare che per questa stazione è più significativa l'anticorrelazione tra pioggia e concentrazioni nel giorno successivo all'evento (-0.20) che rispetto alle concentrazioni registrate il giorno stesso (-0.07).

Figura 8.3 – Grafici relativi all’andamento temporale dei valori di velocità media giornaliera del vento, misurati nella stazione Sesto, e delle concentrazioni di PM10 registrate nella stazione Strozzì (PO), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006

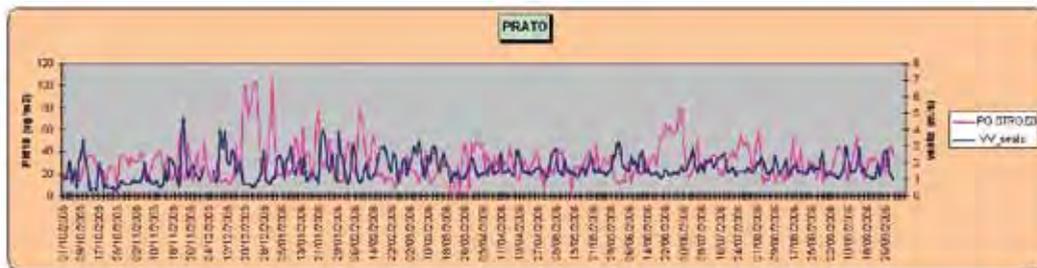
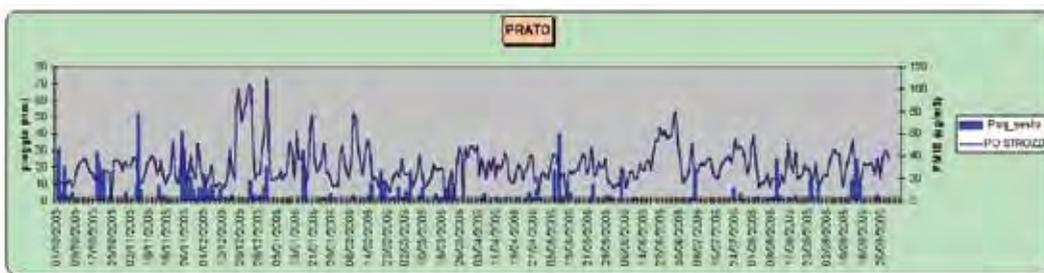


Figura 8.4 – Grafici relativi all’andamento temporale dei valori di pioggia cumulata giornaliera, misurati nella stazione Sesto, e delle concentrazioni di PM10 registrate nella stazione Strozzì (PO), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006



Sono stati individuati alcuni valori-soglia per la velocità media del vento e per la pioggia cumulata, che possono aiutare a discriminare fra condizioni meteo favorevoli o sfavorevoli all’accumulo degli inquinanti in atmosfera; la scelta dei valori-soglia è stata effettuata valutando la riduzione percentuale delle condizioni di inquinamento critiche – presenza di valori di concentrazione di PM10 superiori a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – in corrispondenza di condizioni in cui i valori degli indicatori meteorologici siano superiori a tali soglie. La scelta di questi valori è comunque soltanto indicativa. Per quanto riguarda la velocità media del vento, è stata individuato un valore soglia pari a 3 m/s per i dati misurati nella stazione meteo. Per la pioggia cumulata è stato individuato un valore soglia pari a 10 mm. Nella tabella seguente sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento e alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale.

Tabella 8.2 – Per la stazione meteo sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento o alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale. I dati sono riferiti al periodo ottobre 2005 - settembre 2006

Sesto	valore soglia	n validi	n > soglia	% n > soglia
vento	> 3 m/s	362	19	5.2
pioggia	> 10 mm	365	30	8.2

Anche nella centralina di Prato – Strozzì si evidenziano basse concentrazioni di PM10 in corrispondenza di valori di vento o pioggia superiori alle soglie; fanno eccezione il primo dell'anno ed i giorni 25/12/05 e 14/09/06. I superamenti del valore-soglia per le polveri si sono verificati prevalentemente in inverno, sebbene si segnalino 15 giorni in estate, di cui 10 riconducibili all'episodio di trasporto di sabbia del deserto.

8.4 Composizione chimica

In tabella 8.3 sono riportate le concentrazioni medie, per il periodo compreso fra il 23/09/05 e il 22/09/06, delle componenti maggioritarie presenti nel PM10, e i loro contributi percentuali rispetto alla media della concentrazione del PM10.

Tabella 8.3 – Concentrazioni medie e contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10

	Concentrazioni medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percentuale sulla massa del PM10 (%)
POM	13.8	42.1
CE	3.3	10.1
SECONDARI INORGANICI	6.2	18.9
CROSTALE	6.8	20.7
MARINO	0.9	2.7
ALTRO	1.8	5.5

Nelle Figure 8.5 e 8.6 sono riportate le medie dei contributi assoluti e percentuali delle componenti maggioritarie nelle diverse stagioni. Poichè in questa centralina il campionamento è iniziato il 25/10/05, con un certo ritardo rispetto agli altri siti di campionamento, le medie autunnali sono effettuate su un numero limitato di campioni (25).

Figura 8.5 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento

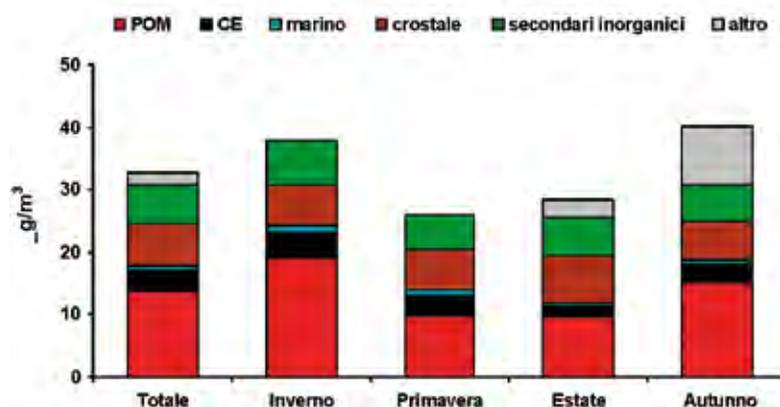
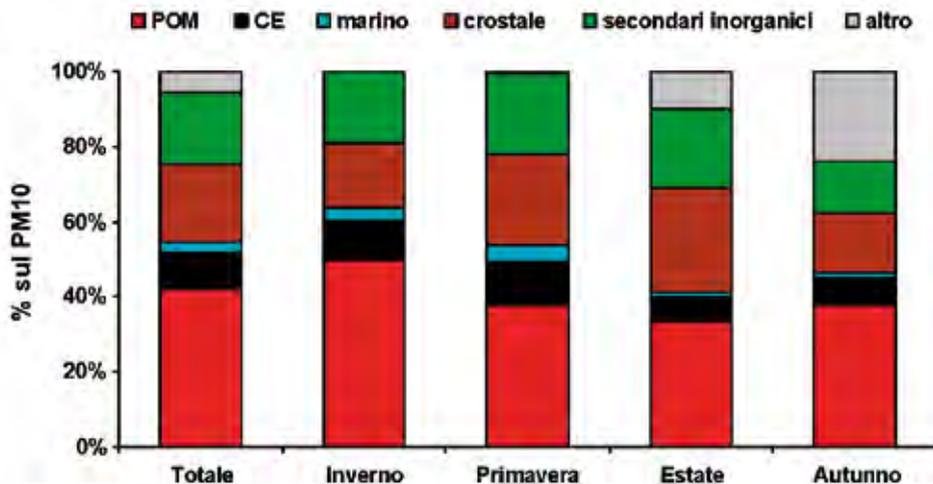


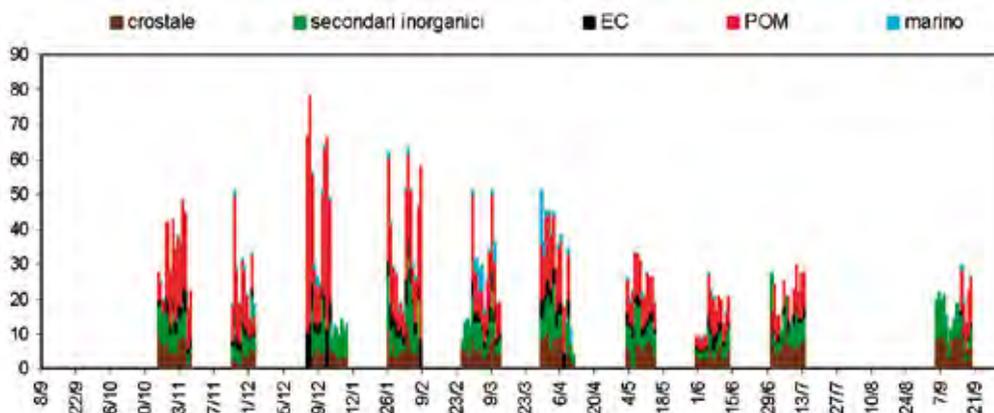
Figura 8.6 – Contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento



Dai grafici sopra riportati si può osservare come non ci sia, nelle diverse stagioni, una grandissima variabilità nel contributo delle componenti maggioritarie al PM10. La componente più abbondante risulta essere il POM in tutte le stagioni fatta eccezione per l'estate dove è paragonabile al crostale. Quest'ultimo è più abbondante nelle stagioni calde mentre diminuisce in autunno – inverno. I secondari inorganici restano sempre intorno al 20% (subiscono solo una lieve flessione (14%) nella stagione autunnale).

È interessante osservare come variano, giorno per giorno, i contributi assoluti (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle diverse componenti costituenti il PM10 (Figura 8.7).

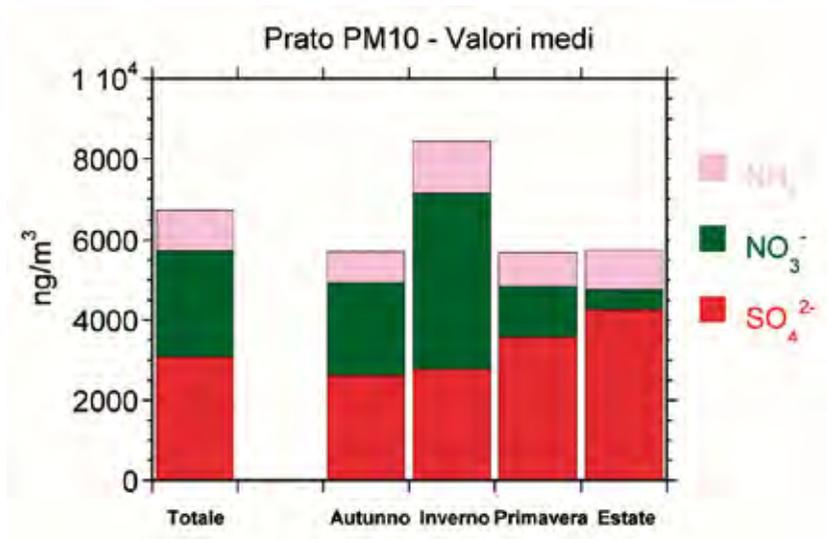
Figura 8.7 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) giornalieri delle componenti maggioritarie del PM10



In particolare, notiamo che:

- a) Il contributo del POM non è di norma inferiore al 28% e, comunque, mediamente si aggira intorno al 30%. Le concentrazioni maggiori si osservano nel periodo invernale quando, oltre alla sorgente traffico che caratterizza questo sito, si aggiunge quella relativa agli impianti di riscaldamento. Inoltre, in questo periodo particolari condizioni climatiche favoriscono l'accumulo di inquinanti.
- b) La componente crostale dà un contributo assoluto abbastanza stabile nel corso dell'anno.
- c) Lo spray marino dà un contributo sporadico in occasione di eventi di trasporto di masse d'aria dal Tirreno; il suo peso diventa significativo (superiore a qualche $\mu\text{g}/\text{m}^3$) solo durante 4 di questi episodi.
- d) Il contributo medio annuo dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (solfati, nitrati e ammonio) (Figura 8.8) è di circa $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con valori globalmente costanti (intorno a $5.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) in primavera, estate e autunno e con un ben marcato massimo invernale di circa $8.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Il comportamento stagionale delle tre componenti è simile a quello osservato nelle altre stazioni con elevata connotazione antropica urbana (Arezzo, Capannori, Firenze): i nitrati mostrano valori invernali particolarmente alti rispetto a quanto osservato nelle altre stagioni con concentrazioni atmosferiche 5.5 volte più alte di quelle estive, raggiungendo un contributo assoluto di $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. La sorgente riscaldamento (a Prato ben visibile anche in autunno, con valori medi assoluti dei nitrati di $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, circa doppi rispetto all'estate), insieme alla formazione di strati di inversione invernali (e alla maggiore demolizione fotochimica nei mesi più caldi), guida l'andamento stagionale dell'aerosol secondario inorganico in questa stazione. Analogamente alle altre stazioni interne, anche l'ammonio mostra più elevate concentrazioni invernali, ma l'aumento è nettamente più modesto di quello osservato per i nitrati e può essere semplicemente spiegato sulla sola base della maggiore concentrazione al suolo di questo inquinante, prodotto principalmente da sorgenti locali (con particolare riguardo al traffico), per la formazione di strati di inversione termica nelle stagioni fredde. Come precedentemente osservato, i solfati mostrano concentrazioni più elevate in primavera ed estate, causate da una più libera circolazione atmosferica su scala regionale (fonti puntiformi lontane) e da una maggiore efficienza dei processi atmosferici di ossidazione del precursore SO_2 (processi fotochimici comprendenti l'effetto dell'ozono troposferico). In particolare, in estate, i solfati costituiscono quasi il 75% dell'aerosol secondario inorganico totale (in inverno il loro contributo scende intorno al 30%).

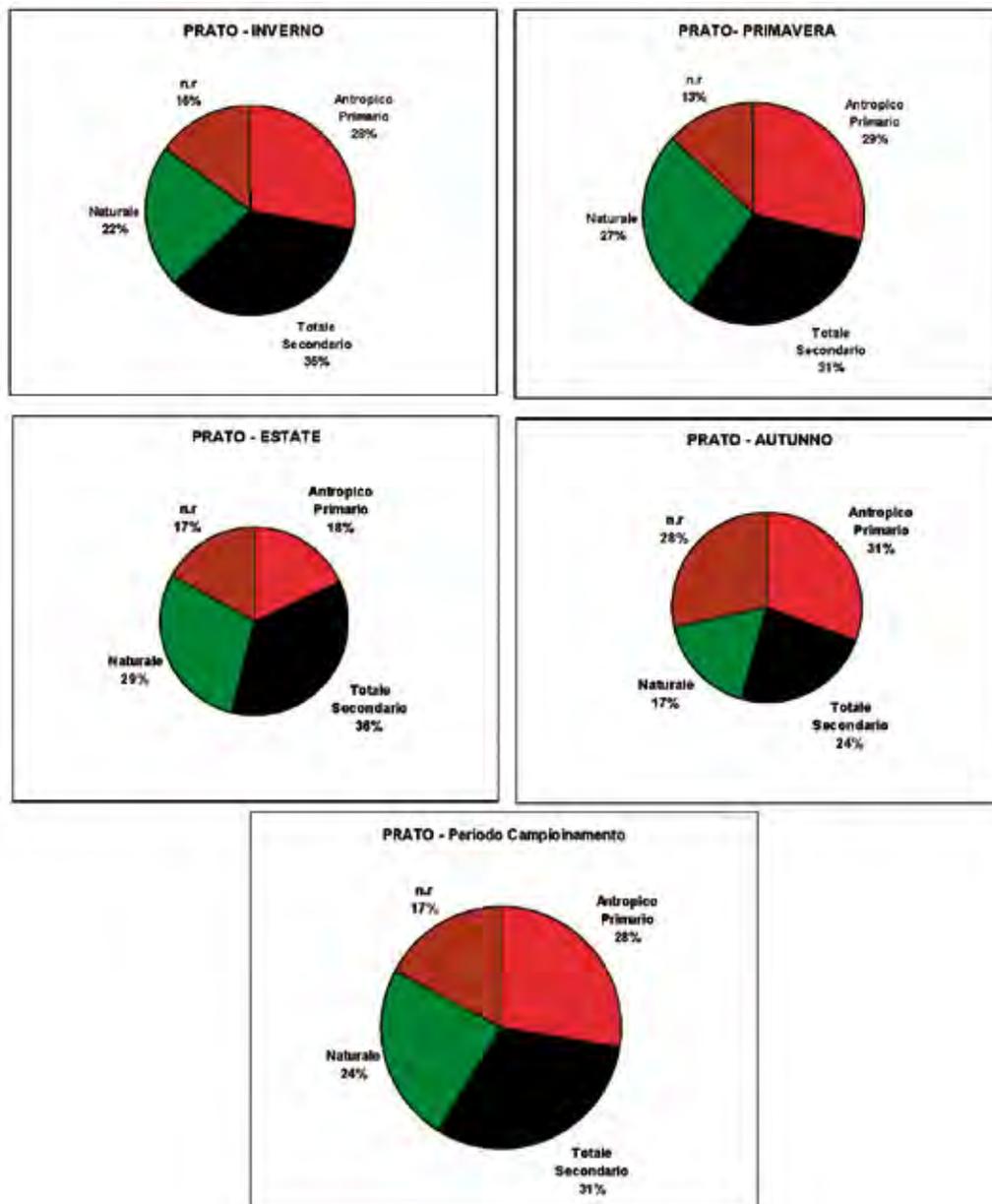
Figura 8.8 – Contributo totale e stagionale dei componenti dell’aerosol secondario inorganico (ammonio, nitrati e solfati)



A partire dalle concentrazioni del carbonio elementale e della componente organica del carbonio, seguendo l’approccio di Turpin and Huntzicker (Atmospheric Environment, 1995), è possibile dare una stima approssimativa di quale sia la frazione primaria dei composti organici del carbonio e quale quella secondaria; è così possibile stimare quali siano i contributi percentuali alla massa totale del PM10 della componente naturale (somma dello spray marino e della polvere naturale), dell’aerosol antropico di origine primaria (prevalentemente locale) e dell’aerosol secondario (Figura 8.9).

Come si può osservare, la componente secondaria risulta maggioritaria in tutte quasi le stagioni, eccetto che in autunno.

Figura 8.9 – Contributi percentuali delle componenti primarie e secondarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento



8.5 Elementi normati

Alcuni degli elementi/composti analizzati in questa campagna (Pb, As, Cd, Ni e B(a)P) sono considerati particolarmente dannosi per la salute e per questo sottoposti a normativa (DL. n°152 del 3 agosto 2007, pubblicato sulla G.U. n°213 del 13 settembre 2007).

In tabella 8.4 sono riportate la media, la deviazione standard, il massimo e il minimo delle concentrazioni misurate per questi elementi, confrontati con i Valori Limite (VL) e la Soglia di Valutazione Superiore (SVL).

Tabella 8.4 – Media, massimo e minimo delle concentrazioni degli elementi sottoposti a normativa nel periodo di campionamento

	n° campioni	Media (ng/m ³)	Deviazione standard	Min (ng/m ³)	Max (ng/m ³)	Valori obiettivo (*)	Soglia di Valutazione Superiore (SVS)
Pb (PIXE)	140	9.5	27	< 2.6	316		
Ni (PIXE)	140	4.1	2.9	< 0.6	14	20 ng/ m ³	70% (14 ng/ m ³)
As (PIXE)	140	1.5	1.6	< 1.3	7.5	6 ng/ m ³	60% (3,6 ng/ m ³)
Cd (ICPMS)	137	0.28	0.20	0.03	0.93	5 ng/ m ³	60% (3 ng/ m ³)
B(a)P	137	1.154	4.042	0.009	33.741	1 ng/ m ³	60% (0,6 ng/ m ³)

(*) per il Piombo si intende valore limite

Le concentrazioni di Benzo(a)pirene variano tra 33.741 ng/ m³ (bisogna considerare che tale valore si riferisce al campione prelevato il 31 dicembre, data in cui hanno avuto forte impatto le emissioni derivanti dai festeggiamenti di capodanno) e 0,009ng/ m³ con una media di 1,154 ng/ m³ che è comunque superiore al limite di 1 ng/ m³ imposto dalla legge come indice di qualità dell'aria. Tale limite viene superato per 39 volte su 140 campioni totali raccolti. Tali superamenti si sono verificati nel periodo invernale ed, in particolare, nei mesi di dicembre e gennaio. In tabella 8.5 sono riportate le correlazioni tra Benzo(a)pirene e gli IPA indicati dalla normativa come particolarmente tossici. Dai dati sotto riportati si nota come i coefficienti di correlazione sia molto elevati in ogni caso ad indicare una sorgente comune di questi composti e del Benzo(a)pirene.

Tabella 8.5 – Correlazioni tra Benzo(a)pirene ed alcuni tra gli IPA considerati di rilevanza tossicologici

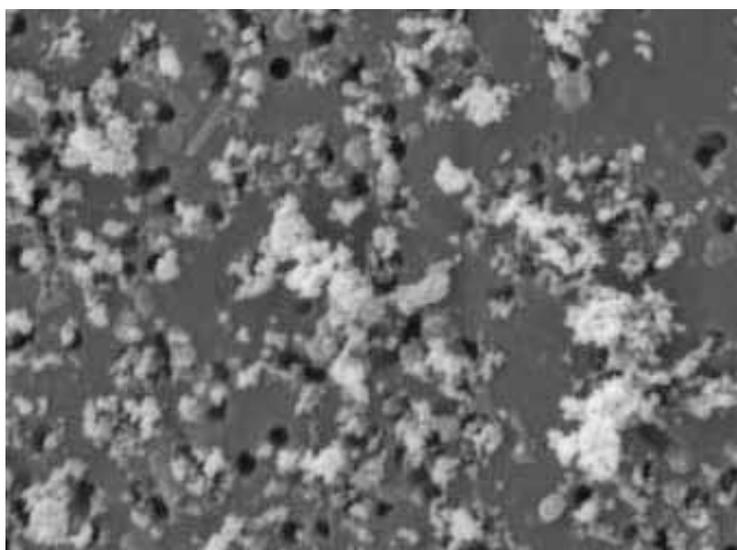
Composti	R2
Benzo(a)pirene vs Indeno(1,2,3- c,d) pirene	0,94
Benzo(a)pirene vs Benzo(b)fluorantene	0,95
Benzo(a)pirene vs Benzo(k)fluorantene	0,95
Benzo(a)pirene vs Dibenzo(a,h)antracene	0,89
Benzo(a)pirene vs Benzo(a)antracene	0,95

8.6 Dimensioni e morfologia

I dati si riferiscono al periodo di campionamento 03/04/2006 - 07/04/2006. 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 PM2.5-10 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 PM1-2.5.

I filtri campionati nel sito di Prato presentano un elevato numero di particelle contenenti Zolfo (18,8%), Calcio (17,9%), Silicio (16%), Alluminio (13,7%), Ferro (13,2%), Potassio (10,9%), Magnesio (10%) e Sodio (8,6%) nei diametri compresi tra 1,2 e 2,5 µm e tracce di Rame, Cloro (1,4%), Zinco, Tallio, Bario, Manganese, Nichel e Vanadio. Nei diametri compresi tra 2,5 e 10µm sono state riscontrate percentuali basse di Silicio (7,4%), Calcio (7,2%), Alluminio (6%), Ferro (5,6%), Potassio (5,3%) e alcuni elementi in tracce. Anche in questo caso nei diametri minori si riscontrano percentuali piuttosto elevate di questi elementi rispetto ai siti esaminati fino ad adesso: nei diametri compresi tra 0,6 e 1,2 µm è stato riscontrato Calcio al 14,4%, Silicio al 9%, Ferro al 7,4%, Alluminio al 5,6% e Zolfo al 5,3%; nei diametri compresi tra 0,3 e 0,6µm sono state riscontrate tracce di Calcio, Potassio, Ferro, Zolfo e piccole percentuali di Silicio, Alluminio e Magnesio.

Figura 8.10 – Micrografia al microscopio a scansione elettronica SEM, di un filtro di PM10 di Prato via Strozzi [ingrandimento a 10000x]

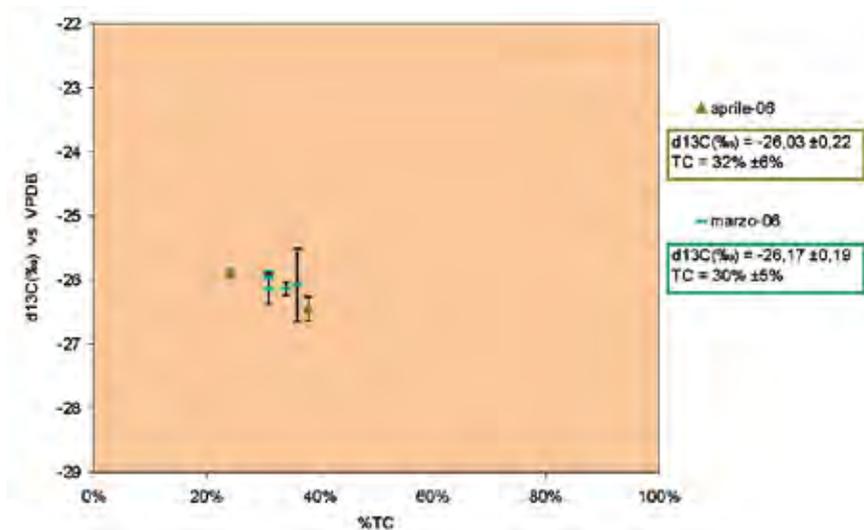


8.7 Determinazione isotopica

Nel sito di Prato in cui sono stati svolti rilievi di PM₁₀ in un solo periodo, possiamo osservare come i valori di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ siano mediamente costanti e aperti a $-26,08\text{‰}$, con una deviazione standard $0,20\text{‰}$. Si registra una bassa variabilità sia in termini di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$, che di quantità di contenuto percentuale di carbonio totale. La prevalenza di mal tempo e venti con una velocità media di $1,5 \text{ m/s}$ nella città di Prato durante il periodo di campionamento, hanno prodotto anche in questo caso condizioni di atmosfera stabile in cui il trasporto di inquinanti è limitato.

La situazione meteorologica presente a Prato durante il periodo di rilievo, conferma quindi la deduzione sul possibile contributo significativo fornito dalla combustione di diesel all'inquinamento misurato nell'area.

Figura 8.11 – Variazione dei dati di media giornaliera, a Prato, di $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ nelle PM₁₀ rispetto al contenuto di carbonio totale per i giorni di campionamento



8.8 Identificazione delle sorgenti

A Prato l'analisi statistica (PMF) ha dato risultati meno chiari (probabilmente per il minor numero di campioni a disposizione) identificando essenzialmente 4 sorgenti:

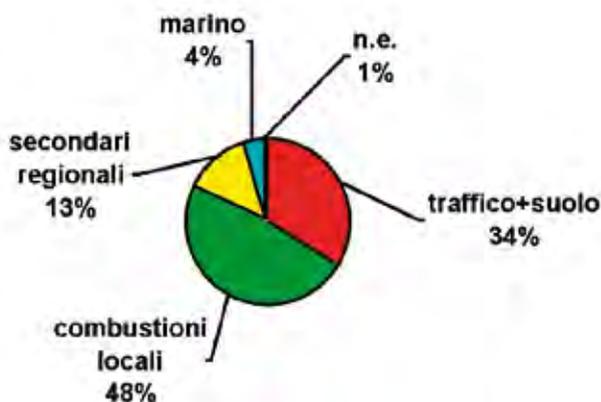
- i secondari regionali, composti principalmente da solfati, ma, in minor misura, anche da secondari organici (POM secondario);
- le combustioni locali (riscaldamento, combustione di biomasse, etc.), caratterizzate dai nitrati e dai composti del C (POM e CE), ma, in misura minore, anche da Glicolati, K (prodotto nella combustione della legna) e Cl; questa

sorgente è quindi associata alla conversione degli NO_x (emessi da sorgenti quali il traffico e il riscaldamento), a cui si sommano i contributi di altri tipi di combustione, quali quelli da biomasse;

- una componente che include il traffico veicolare e la componente suolo/cro-stale, composta principalmente da OC, Ca e Fe, e correlata con traccianti del traffico, quali Cu e Zn, e con gli elementi caratteristici della crosta terrestre (l'analisi non riesce a risolvere questi due contributi probabilmente a causa di un forte contributo del traffico nella risospensione delle polveri del suolo);
- lo spray marino.

La media annuale del loro contributo percentuale alla massa del PM₁₀ è riportato in Figura 8.10.

Figura 8.12 – Contributi percentuali delle sorgenti alla massa del PM₁₀



È interessante vedere come il contributo delle varie sorgenti identificate varia durante l'anno (Figura 8.13), nelle stagioni e soprattutto quale è nei giorni in cui si hanno i superamenti del limite di 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 8.14).

In particolare il contributo della sorgente combustioni locali è maggiore da novembre a marzo, periodo in cui diventa il principale responsabile dei superamenti.

Figura 8.13 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) giornalieri delle sorgenti alla massa del PM₁₀

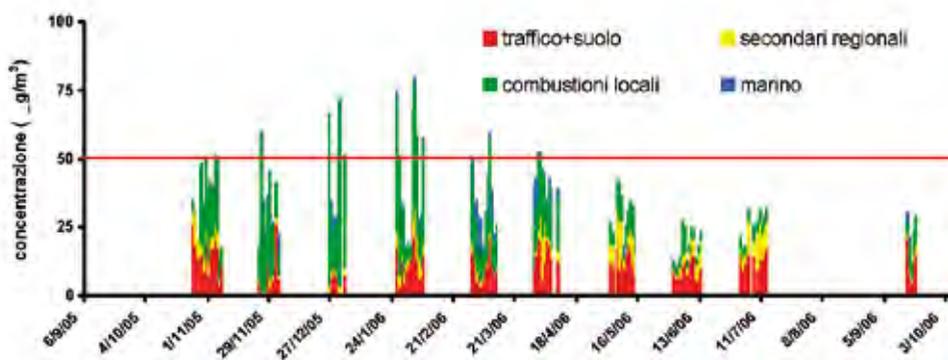
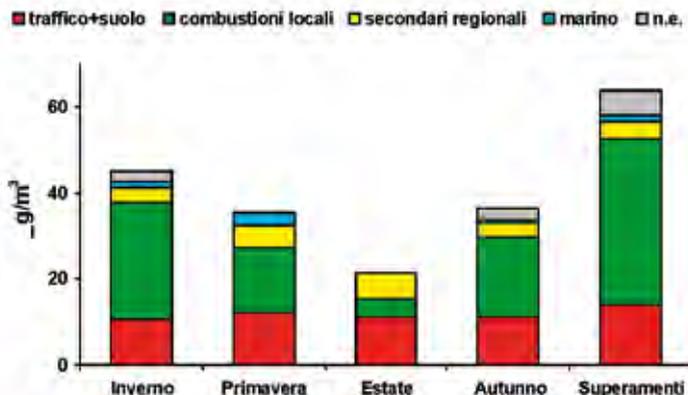


Figura 8.14 – Contributi delle sorgenti alla massa del PM10 nelle diverse stagioni e nei giorni di superamento del limite di 50 µg/m³



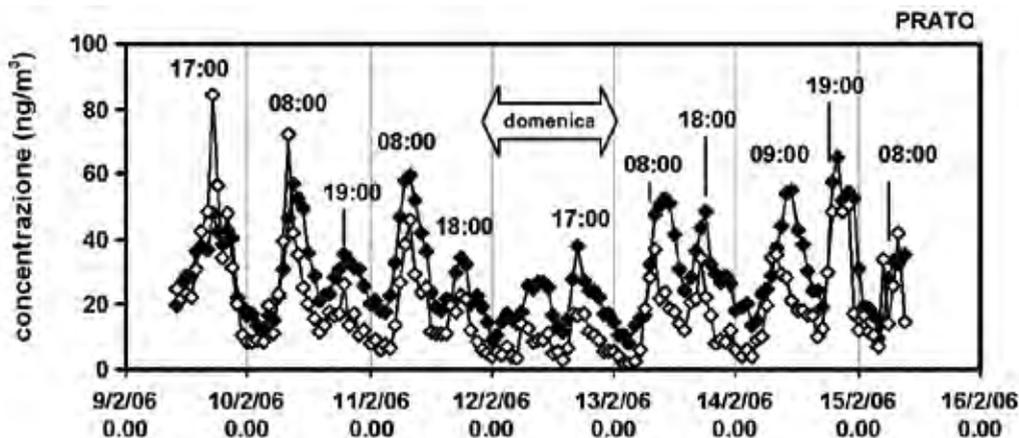
8.9 Misure a risoluzione oraria

Come già detto (vedi il corrispondente paragrafo 4.8 relativo al sito di Capannoni), anche per il sito di Prato si è deciso di effettuare delle analisi del particolato ad elevata risoluzione temporale.

In particolare per il sito di Prato è stato fatto un campionamento di una settimana dall'8 al 15 febbraio 2006.

In Figura 8.15 sono riportati gli andamenti orari del Cu, misurati a Prato, nelle due frazioni, fine e grossa. Come è possibile osservare, l'andamento orario di questo elemento mostra dei picchi evidenti in corrispondenza delle ore di punta del traffico, centrati indicativamente intorno alle 8:00 la mattina ed intorno alle 18:00-19:00 il pomeriggio. (le linee verticali della griglia cadono in corrispondenza della mezzanotte). Si nota anche una netta riduzione la domenica.

Figura 8.15 – Andamenti orari della concentrazione del Cu nei nel sito di Prato



9. RAPPORTO SINTETICO MONTALE

9.1 Descrizione della stazione di campionamento

Stazione Rurale/Fondo.

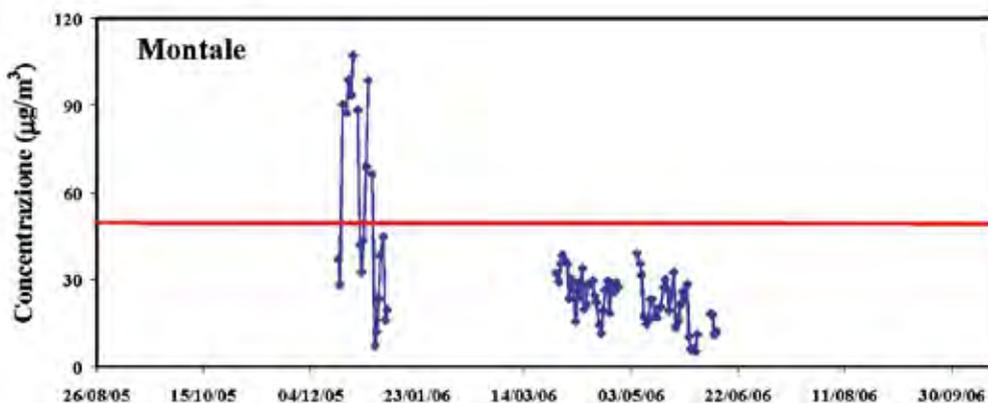
Il sito di campionamento di via Pacinotti a Montale (PT) (Figura 9.1) è posizionato all'interno di un giardino pubblico alberato (conifere), confinante con il cortile di una scuola e un piccolo parcheggio. Questa zona non presenta urbanizzazione in continuo, né estese edificazioni. Inoltre, essa è posta ad alcune centinaia di metri fra l'abitato di Montale e la stazione ferroviaria di Montale-Agliana, in un'area non particolarmente gravata da traffico locale. Di conseguenza il sito può rientrare nella classificazione "rurale/fondo". Si ricorda che questo sito è stato scelto per l'utilizzo del campionatore di riserva quando questi non era utilizzato in altri siti. Non fa parte dei siti "ufficiali" del progetto non dovendovi garantire un numero di misure minime e rappresentative.

Figura 9.1 – Sito di campionamento a Montale (PT) (via Pacinotti)



9.2 Concentrazioni PM10

I campioni di PM10 sono stati raccolti dal 17 dicembre 2005 al 10 gennaio 2006 e dal 30 marzo 2006 al 17 giugno 2006 (complessivamente sono stati raccolti, pesati e analizzati 81 campioni sul supporto in Fibra di Quarzo e 84 campioni sul supporto in Teflon). È necessario sottolineare come, a differenza degli altri siti analizzati, il campionamento sia stato effettuato in maniera discontinua, in due soli periodi (invernale e primaverile) per un numero ristretto di campioni in ciascun periodo. Inoltre, i campioni prelevati nel periodo invernale (21 campioni) risultano meno della metà rispetto a quelli relativi al periodo primaverile (63 campioni).

Figura 9.2 – Concentrazioni giornaliere di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) misurate su supporto di Teflon

Le concentrazioni di PM10 sono risultate mediamente pari a $31.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con una deviazione standard di $22.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$; come si può osservare dal grafico riportato in figura 9.2 i valori di concentrazione misurati nei campioni relativi al periodo invernale sono di gran lunga maggiori rispetto a quelli registrati nel restante periodo. Le concentrazioni più elevate in assoluto si sono verificate in concomitanza delle festività natalizie, fra il 19 dicembre e il 2 gennaio, dove si sono raggiunte concentrazioni fino ad un massimo di $107 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 dicembre 2006). Il numero dei superamenti della soglia di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nelle 24 ore è risultato pari a 9, concentrati quasi esclusivamente nella seconda metà del mese di dicembre 2005; bisogna ricordare che in questo periodo sono stati raccolti solo 21 campioni.

9.3 Dati meteo

Qui di seguito è riportata la valutazione meteorologica per la stazione di Montale. I dati meteo si riferiscono al periodo che va dal 1 ottobre 2005 al 26 settembre 2006, un periodo molto più ampio rispetto a quello in cui sono stati prelevati i campioni.

Per effettuare le correlazioni con le misure di concentrazione di PM10, sono stati presi in considerazione i valori di velocità media del vento (VVP_24), di temperatura media (T_media_24) su base giornaliera ed i valori di pioggia cumulata giornaliera (RAIN_mm); inoltre, è stato individuato un ulteriore parametro – indicato in seguito come “g.d.RAIN_mm” – che ha la funzione di correlare i valori di pioggia con i valori di concentrazione di PM10 registrati il giorno successivo all’evento di pioggia.

Tabella 9.1 – Coefficienti di correlazione tra i valori di PM10 misurati nella stazione di monitoraggio ed alcuni parametri meteorologici relativi alla stazione più vicina: velocità del vento, temperatura giornaliera, pioggia cumulata giornaliera e pioggia cumulata giornaliera correlata ai valori di PM10 registrati il giorno successivo all'evento di pioggia

	VVP_24	T_media_24	RAIN_mm	g.d.RAIN_mm
PTMONT	-0.46	-0.45	-0.07	-0.10

Velocità del vento

I valori di concentrazione di PM10 misurati nelle stazioni di Montale sono anticorrelati rispetto ai valori di velocità media di vento, con un coefficiente pari a -0.46. Anche dall'osservazione dei grafici riportati nella figura 9.3 – andamento dei valori di velocità media giornaliera del vento e delle concentrazioni di PM10 - risulta evidente l'anticorrelazione tra gli eventi in cui si registra un vento sostenuto e la diminuzione dei valori di concentrazione di PM10.

Temperatura

Il valore del coefficiente di correlazione tra le concentrazioni di PM10 ed i valori di temperatura media giornaliera evidenzia una significativa anticorrelazione: in questa stazione, infatti, si registrano valori di concentrazione molto più alti nel semestre freddo rispetto ai valori registrati nel semestre caldo.

Pioggia

Gli indicatori "RAIN_mm", che rappresenta i valori di pioggia cumulata su base giornaliera e "g.d.RAIN_mm", che ha la funzione di correlare i valori di pioggia con i valori di concentrazione di PM10 registrati il giorno successivo all'evento di pioggia, risultano, dai coefficienti riportati nella tabella 9.1, debolmente anticorrelati con le misure di PM10. Come già evidenziato, la pioggia ha un effetto di riduzione delle concentrazioni (nello stesso giorno o in quello successivo) solo nel caso in cui superi una certa soglia, ad esempio 10 mm, altrimenti l'effetto di dilavamento non risulta evidente.

Figura 9.3 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di velocità media giornaliera del vento, misurati nella stazione Sesto, e delle concentrazioni di PM₁₀ registrate nella stazione Montale (PT), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006

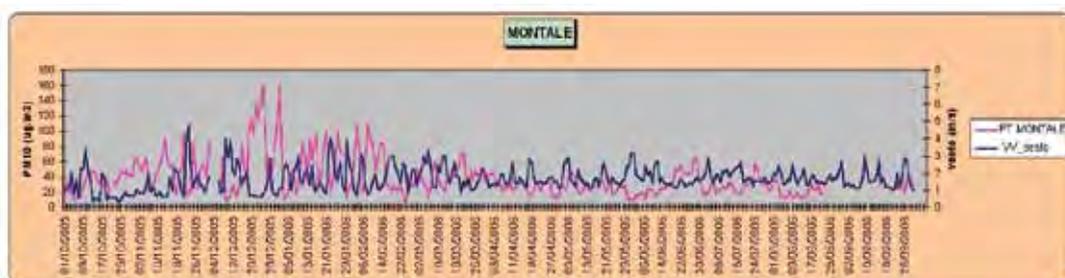
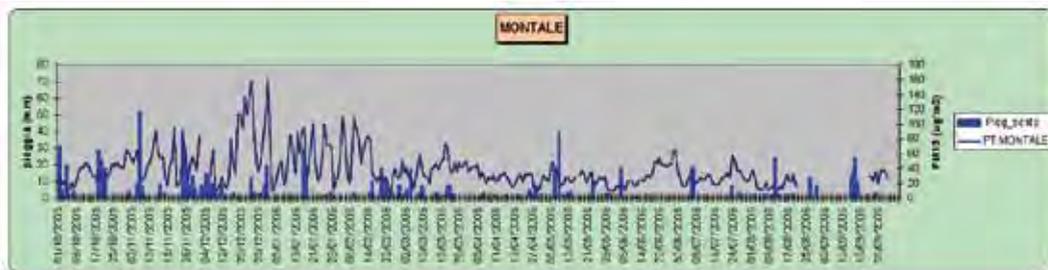


Figura 9.4 – Grafici relativi all’andamento temporale dei valori di pioggia cumulata giornaliera, misurati nella stazione Sesto, e delle concentrazioni di PM₁₀ registrate nella stazione Montale (PT), nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006



Sono stati individuati alcuni valori-soglia per la velocità media del vento e per la pioggia cumulata, che possono aiutare a discriminare fra condizioni meteo favorevoli o sfavorevoli all’accumulo degli inquinanti in atmosfera; la scelta dei valori-soglia è stata effettuata valutando la riduzione percentuale delle condizioni di inquinamento critiche – presenza di valori di concentrazione di PM10 superiori a 50 µg/m³ – in corrispondenza di condizioni in cui i valori degli indicatori meteorologici siano superiori a tali soglie. La scelta di questi valori è comunque soltanto indicativa. Per quanto riguarda la velocità media del vento, è stata individuato un valore soglia pari a 3 m/s per i dati misurati nella stazione meteo. Per la pioggia cumulata è stato individuato un valore soglia pari a 10 mm. Nella tabella seguente sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento e alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale.

Tabella. 9.2 – Per la stazione meteo sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento o alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale. I dati sono riferiti al periodo ottobre 2005 - settembre 2006

Sesto	valore soglia	n validi	n > soglia	% n > soglia
vento	> 3 m/s	362	19	5.2
pioggia	> 10 mm	365	30	8.2

Nella tabella 9.2, relativa alla centralina di monitoraggio selezionata ed alla corrispondente stazione meteo, vengono evidenziati gli episodi più significativi verificatisi nel periodo ottobre 2005 – settembre 2006. La prima parte corrisponde agli eventi di pioggia superiori a 10 mm, ai valori di concentrazione misurati nello stesso giorno e nel giorno successivo; nella seconda parte sono riportati gli episodi in cui il valore della velocità media del vento è maggiore del valore soglia, ed il corrispondente valore di concentrazione; in ultimo, gli episodi in cui sono stati registrati valori di PM10 superiori a 50 µg/m³.

La centralina di Montale (PT) presenta i valori di concentrazione più alti, con 70 superamenti del valore soglia, di cui 64 nel semestre freddo e solo 6 in estate

(4 superamenti sono riconducibili all'evento di trasporto di sabbia del deserto). Nei giorni in cui è presente un vento sopra i 3 m/s i livelli di inquinamento sono decisamente più bassi, anche nel semestre freddo; la pioggia sopra i 10mm ha anch'essa un importante effetto di riduzione (nello stesso giorno o nel successivo), ma in alcuni casi le concentrazioni di PM10 superano comunque la soglia di 50 µg/m³.

9.4 Composizione chimica

In tabella 9.3 sono riportate le concentrazioni medie, per il periodo compreso dal 17/12/05 al 10/01/06 e dal 30/03/06 al 17/06/06, delle le componenti maggioritarie presenti nel PM10, e i loro contributi percentuali rispetto alla media della concentrazione del PM10.

Bisogna premettere che i valori medi riportati in tabella si riferiscono a tutto il periodo di campionamento che, come già accennato precedentemente, si è articolato in maniera discontinua su due soli periodi; inoltre, i campioni relativi al periodo primaverile sono più del doppio rispetto a quelli del periodo invernale per cui i valori medi risultanti saranno maggiormente influenzati da questi campioni.

Tabella 9.3 – Concentrazioni medie e contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10

	Concentrazioni medie (µg/m ³)	Percentuale sulla massa del PM10 (%)
POM	16.8	54
CE	1.3	4
SECONDARI INORGANICI	6.9	22
CROSTALE	4.8	15
MARINO	0.9	3
ALTRO	0.3	1

Nelle Figure 9.5 e 9.6 sono riportate le medie dei contributi assoluti e percentuali delle componenti maggioritarie nei due periodi di campionamento, quello invernale (17 dicembre 2005 al 10 gennaio 2006) e quello primaverile (30 marzo 2006 al 17 giugno 2006). Occorre di nuovo sottolineare che i valori relativi al periodo invernale sono stati ottenuti a partire da un numero molto limitato di campioni e possono non essere rappresentativi dell'intera stagione.

Figura 9.5 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento

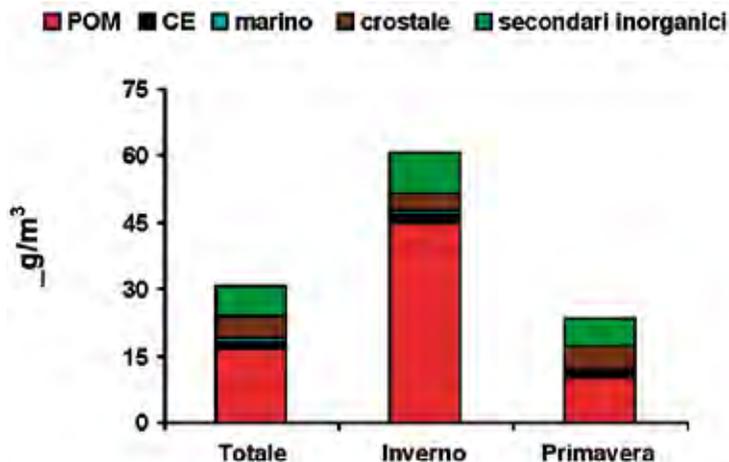
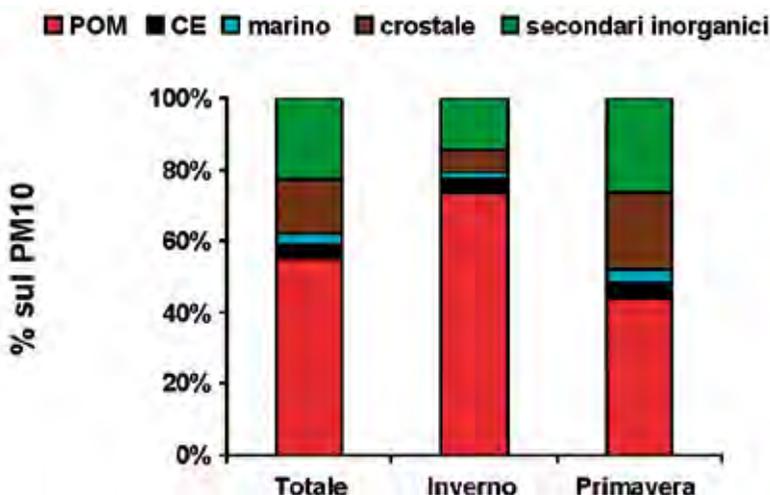
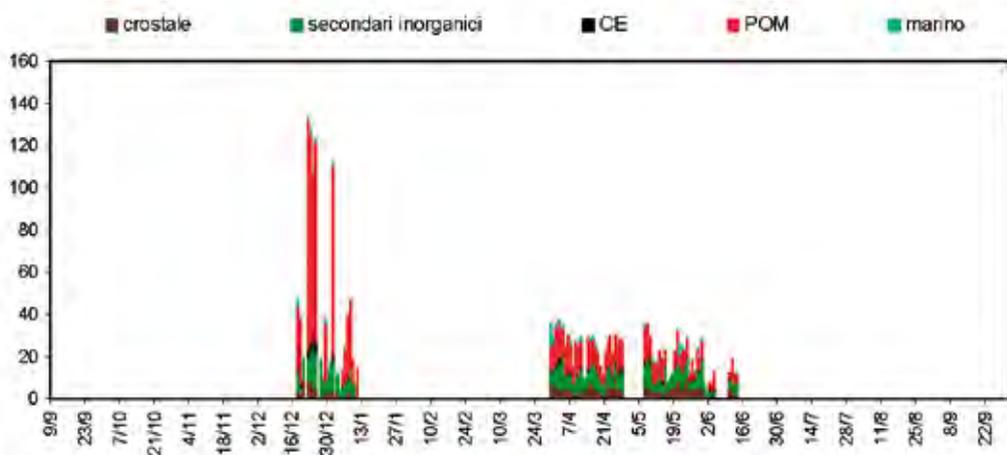


Figura 9.6 – Contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM10 nelle stagioni



I grafici riportati in figura 9.5 e 9.6 mostrano una differenza notevole tra i contributi delle componenti maggioritarie nelle due stagioni prese in esame. La componente carboniosa risulta essere di gran lunga dominante nella stagione invernale, mentre il suo contributo si riduce notevolmente nella stagione primaverile, pur rimanendo prevalente. La percentuale di carbonio elementare rimane, invece, praticamente costante e, di conseguenza, il rapporto EC/OC risulta più alto in primavera (0,17) rispetto all'inverno (0,07). La componente crostale mostra una notevole variabilità, con valori più alti nella stagione primaverile, mentre il contributo dei secondari inorganici presenta minori variazioni.

È interessante osservare come variano, giorno per giorno, i contributi assoluti (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle diverse componenti costituenti il PM10 (Figura 9.7).

Figura 9.7 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) giornalieri delle componenti maggioritarie del PM10

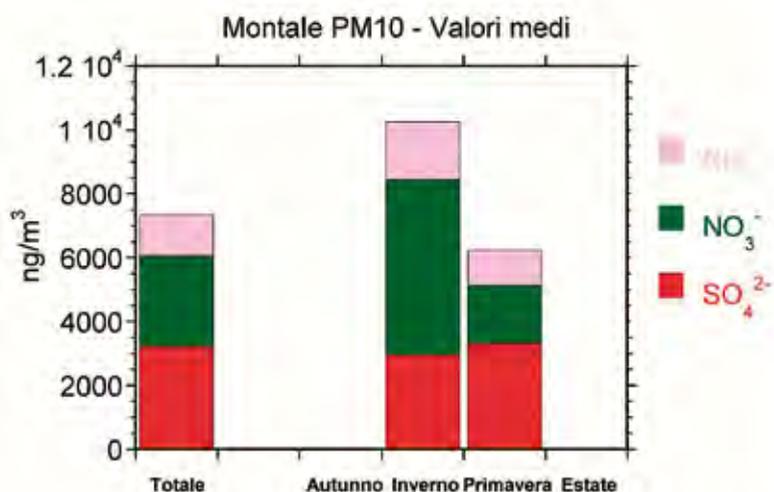
In particolare, notiamo che:

- La concentrazione di POM risulta assai elevata ma varia giornalmente in modo significativo nella stagione invernale (media $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$); le concentrazioni maggiori si osservano nei giorni prossimi alle festività natalizie. Le concentrazioni giornaliere risultano più costanti e presentano valori più bassi nella stagione primaverile (media $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$). I valori di concentrazione più elevati osservati nella stagione invernale possono essere attribuiti all'accensione degli impianti di riscaldamento (e all'utilizzo di combustione di legna e biomasse in generale), ad un maggior uso di auto private e a condizioni meteorologiche (basse temperature, minor intensità della radiazione solare, basso strato di rimescolamento, etc.) che favoriscono l'accumulo di inquinanti.
- La componente crostale dà un contributo generalmente inferiore a $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con valori più elevati in primavera.
- Lo spray marino contribuisce sporadicamente in occasione di eventi di trasporto di masse d'aria dal Tirreno; il valore più alto ($12 \mu\text{g}/\text{m}^3$) è stato registrato il 30 marzo, in concomitanza ad uno di questi episodi.
- Il contributo medio annuo dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (solfati, nitrati e ammonio) (Figura 9.8) è dell'ordine dei $7.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con una notevole differenza tra i valori invernali e quelli primaverili. I valori invernali, quasi doppi di quelli primaverili, denotano l'importanza della sorgente riscaldamento nel budget dell'aerosol secondario inorganico. Questo è evidenziato dalle concentrazioni dei nitrati, che sono risultate essere circa 2.5 volte più elevate in inverno che in primavera.

L'aumento dell'ammonio è più contenuto e può essere spiegato sia da un aumento dell'intensità delle sorgenti emmissive che, più semplicemente, con la maggior frequenza di strati di inversione termica e, di conseguenza, della limitata circolazione atmosferica verticale in inverno. Come nelle altre stazioni,

i solfati mostrano un aumento (modesto, in primavera) delle concentrazioni atmosferiche in condizioni di maggiore irraggiamento solare e più libera circolazione atmosferica (sorgenti puntiformi non locali), come si verifica durante i mesi primaverili ed estivi.

Figura 9.8 – Contributo totale e stagionale dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (ammonio, nitrati e solfati)

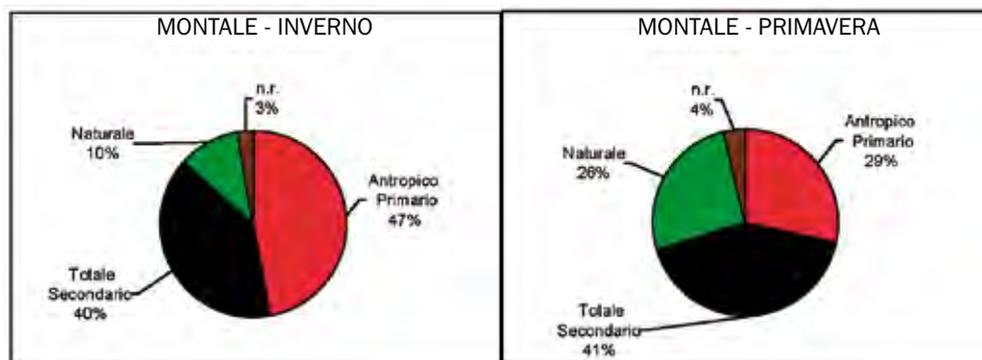


Utilizzando le concentrazioni dell'EC e del POM è possibile dare una stima approssimativa delle frazioni primaria e secondaria dei composti organici del carbonio (Turpin and Huntzicker, Atmospheric Environment, 1995); è così possibile stimare quali siano i contributi percentuali alla massa totale del PM10 della componente naturale (somma dello spray marino e della polvere naturale), dell'aerosol antropico di origine primaria (prevalentemente locale) e dell'aerosol secondario (Figura 9.9).

La componente secondaria risulta maggioritaria e di gran lunga superiore rispetto alla componente primaria nella stagione primaverile quando sono più probabili eventuali conversioni della componente primaria ad opera di reazioni fotolitiche. Nella stagione invernale, invece, la componente primaria antropica supera (sebbene di poco, 7%) la componente secondaria.

La componente naturale aumenta notevolmente durante la stagione primaverile diventando quasi paragonabile al contributo antropico primario mentre risulta sostanzialmente bassa nella stagione invernale.

Figura 9.9 – Contributi percentuali delle componenti primarie e secondarie del PM10 nelle due stagioni



9.6 Elementi normati

Alcuni degli elementi/composti analizzati in questa campagna (Pb, As, Cd, Ni e B(a)P) sono considerati particolarmente dannosi per la salute e per questo sottoposti a normativa (DL. n°152 del 3 agosto 2007, pubblicato sulla G.U. n°213 del 13 settembre 2007).

In tabella 9.4 sono riportate la media, la deviazione standard, il massimo e il minimo delle concentrazioni misurate per questi elementi, confrontati con i Valori Limite (VL) e la Soglia di Valutazione Superiore (SVL).

Tabella 9.4 – Media, massimo e minimo delle concentrazioni degli elementi sottoposti a normativa nel periodo di campionamento

	n° campioni	Media (ng/m ³)	Deviazione standard	Min (ng/m ³)	Max (ng/m ³)	Valori obiettivo (*)	Soglia di Valutazione Superiore (SVS)
Pb (PIXE)	84	10	25	< 2.6	240		
Ni (PIXE)	84	3.0	1.7	< 0.6	8.6	20 ng/mc	70% (14 ng/mc)
As (PIXE)	84	1.6	2.1	< 1.3	11	6 ng/mc	60% (3,6 ng/mc)
Cd (ICPMS)	84	0.25	0.19	0.02	0.96	5 ng/mc	60% (3 ng/mc)
B(a)P	70	0.819	1.364	0.008	8.468	1 ng/mc	60% (0,6 ng/mc)

(*) per il Piombo si intende valore limite

Per quanto riguarda il Benzo(a)pirene si nota che la soglia di 1ng/mc prevista dalla legge è stata superata 15 volte in tutto il periodo di campionamento. Il numero maggiore di superamenti si osserva nel periodo invernale, in particolare nei giorni delle festività natalizie il limite viene superato per 10 volte.

Come richiesto dalla normativa vigente in materia di qualità dell'aria sono state valutate le correlazioni tra Benzo(a)pirene ed alcuni tra gli IPA considerati di rilevanza tossicologica al fine di valutare la costanza dei rapporti nel tempo e nello spazio. Dai dati riportati in tabella 9.5 si nota come siano particolarmente elevate quelle tra Benzo(a)Pirene e Indeno(1,2,3-c,d)pirene e tra Benzo(a)Pirene e Dibenzo(a,h)antracene ($R^2 = 0,92$ e $0,92$); ciò può ricondurre questi composti a sorgenti di emissione comuni. La correlazione tra Benzo(a)Pirene e gli altri tre inquinanti risulta bassa (inferiore a 0,5000) ad indicare il contributo di più sorgenti a questi inquinanti.

Tabella 9.5 – Correlazioni tra Benzo(a)pirene ed alcuni tra gli IPA considerati di rilevanza tossicologica

Composti	R2
Benzo(a)pirene vs Indeno(1,2,3- c,d) pirene	0,92
Benzo(a)pirene vs Benzo(b)fluorantene	0,41
Benzo(a)pirene vs Benzo(k)fluorantene	0,40
Benzo(a)pirene vs Dibenzo(a,h)antracene	0,92
Benzo(a)pirene vs Benzo(a)antracene	0,43

Per questo sito non è stata realizzata le determinazioni dimensionali, morfologiche e isotopiche. Inoltre, a causa del limitato numero di campioni raccolti, non è stato possibile effettuare l'analisi PMF per la caratterizzazione delle sorgenti emmissive.

10. SINTESI DEI RISULTATI E CONFRONTO FRA LE STAZIONI DI PATOS

Dall'analisi dei dati riguardanti la composizione chimica ed i valori di concentrazione di PM₁₀ emerge una generale dipendenza di questi dalla tipologia del sito, con l'esclusione di alcune componenti secondarie, come i solfati, che mostrano valori estremamente omogenei su tutto il territorio regionale. Molti dei marker chimici analizzati mostrano una chiara connotazione stagionale, causata dalla variabilità delle sorgenti (p.es.: nitrati e alcuni acidi carbossilici a corta catena, prodotti da riscaldamento domestico e da processi di combustione di bio-massa), dei processi di trasporto (p.es.: elementi cristallini e componenti dello spray marino), o dell'attività fotochimica dell'atmosfera (p.es.: solfati) nelle varie stagioni. Inoltre, le condizioni meteo hanno dimostrato di svolgere un ruolo determinante sia nei fenomeni di concentrazione al suolo di contaminanti (eventi a scarsa circolazione verticale, con formazione di strati di inversione termica, più frequenti nel periodo invernale), che in quelli di rimozione (dilavamento effettuato dalle precipitazioni piovose e dall'effetto di venti provenienti dai quadranti settentrionali).

10.1 Concentrazioni PM₁₀

I valori di concentrazione più alti sono stati misurati nelle stazioni a più elevato impatto antropico. Si osserva come le concentrazioni di tutti gli inquinanti determinati nel sito di Livorno siano le più basse in assoluto, rispecchiando a pieno la classificazione assegnatagli ("periferica fondo"); in questa stazione la concentrazione media di PM₁₀ è risultata 17.1 µg/m³.

Valori più elevati sono stati riscontrati nelle stazioni di Firenze e Grosseto, classificate come "urbana-fondo", con concentrazioni medie di PM₁₀ pari a 27.5 µg/m³ e 23.0 µg/m³, rispettivamente.

Per quanto riguarda le stazioni di tipo "urbana traffico", valori maggiori sono stati misurati nella stazione di Prato (32.8 µg/m³), rispetto a quella di Arezzo (27.7 µg/m³).

Decisamente anomalo è il comportamento della stazione di Capannori che, classificata come "urbana fondo", mostra un profilo del tutto in contrasto con quanto atteso per una stazione di questo tipo, dando valori addirittura più elevati (41.1 µg/m³) di quanto osservato per i siti di Arezzo e Prato.

I valori di concentrazioni di PM₁₀ sono risultati in generale più elevati nelle stagioni fredde, diminuendo drasticamente nelle stagioni estive. Tale andamento risulta più marcato per quanto riguarda le stazioni a più elevato grado di antropizzazione quali Capannori, Prato, Arezzo ed in parte Firenze (siti che, peraltro, sono anche caratterizzati da una maggiore stabilità atmosferica verticale nel periodo invernale). Una minore frequenza di eventi di inversione termica inverna-

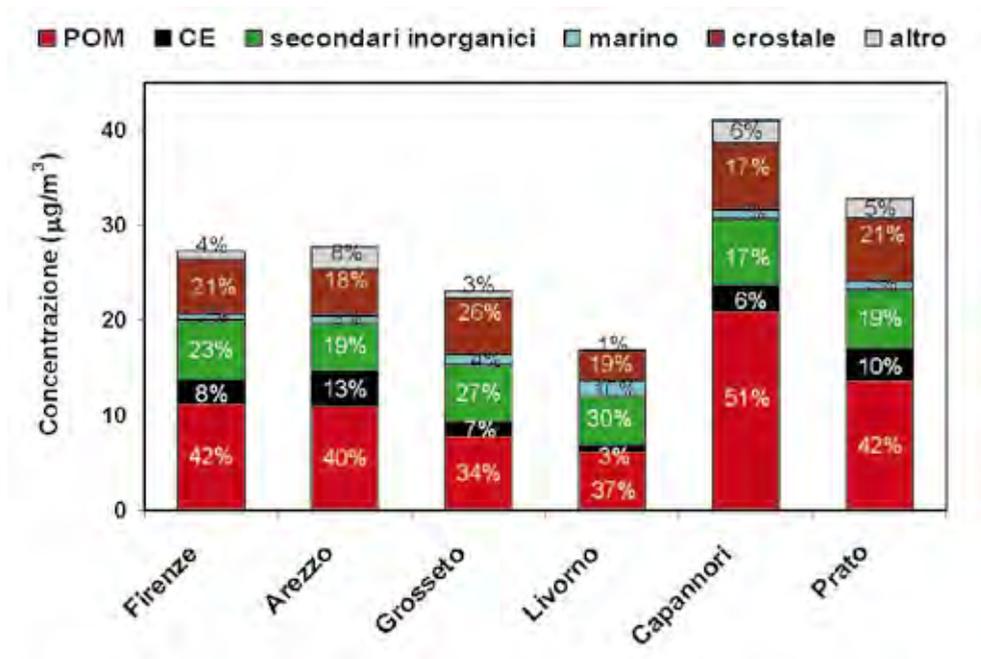
le nella stazione di Firenze, posta in un'area pede-collinare con una circolazione atmosferica più aperta, ha limitato l'aumento delle concentrazioni di inquinanti in tale stagione. Per quanto riguarda, invece, i siti di Livorno e Grosseto, si nota una maggiore omogeneità delle concentrazioni durante tutto il periodo di campionamento; bisogna ricordare, nel primo caso, la particolare ubicazione del sito e, nel secondo, l'influenza di vento da nord-est (grecale) con una velocità media abbastanza costante durante tutto il periodo di campionamento.

10.2 Composizione chimica

Il dato di concentrazione di PM10, per quanto importante, non è assolutamente sufficiente per poter effettuare una valutazione della qualità dell'aria e per poter caratterizzare qualitativamente e quantitativamente l'effetto delle sorgenti di emissione. L'analisi della composizione chimica tramite diverse tecniche analitiche applicate ad un elevato numero di campioni, e le successive elaborazioni statistiche, hanno permesso di identificare le maggiori sorgenti emmissive, distinguendo fra i differenti contributi: locali o diffusi, antropici o naturali, primari o secondari.

In Figura 11.1 è riportata la composizione media del PM10 nei diversi siti, raggruppata nelle sue componenti principali.

Figura 10.1 – Contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle componenti maggioritarie del PM10. Sono anche riportati i valori percentuali rispetto alla massa del PM10



In tutti i siti di campionamento, la componente dominante è il POM (Particulate Organic Matter), con un contributo percentuale variabile dal 34% al 51%; contributi percentualmente elevati sono forniti dal particolato secondario inorganico (solfati e nitrati, 17-30%) e dalle polveri cristalline (17-26%). L'aerosol marino e il carbonio elementare (marker di emissioni primarie da traffico) contribuiscono con percentuali inferiori e con una notevole variabilità legata alla tipologia del sito.

Per quanto riguarda i contributi assoluti medi delle diverse componenti, si può osservare che:

- a Capannori è presente una concentrazione molto elevata (superiore ai 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) di POM;
- il CE ha concentrazioni maggiori nelle stazioni classificate come "urbana traffico" (Prato: 3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e Arezzo: 3.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$);
- la concentrazione della componente secondaria inorganica non presenta forti variazioni fra i diversi siti, oscillando tra 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ricordando che essa è data dalla somma di solfati, nitrati e ammonio, si osserva che, mentre i solfati mostrano una dispersione più omogenea su scala regionale, i nitrati risultano maggiormente condizionati dalle sorgenti locali di riscaldamento domestico e traffico, mostrando concentrazioni atmosferiche più elevate nei siti a più forte impatto antropico;
- la concentrazione della componente cristallina varia da 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- il contributo marino è, come atteso, maggiore nelle stazioni costiere, con particolare riferimento alla stazione di Livorno. Tale contributo è, comunque, sempre inferiore 2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (valore medio annuo).

L'andamento stagionale delle concentrazioni dei composti organici del carbonio rispecchia pienamente il trend osservato per il PM₁₀: i valori più elevati sono registrati nelle stagioni fredde, quando alle emissioni dovute al traffico veicolare si aggiungono l'accensione degli impianti di riscaldamento e la presenza di condizioni meteorologiche di stabilità atmosferica favorevoli all'accumulo di inquinanti al suolo.

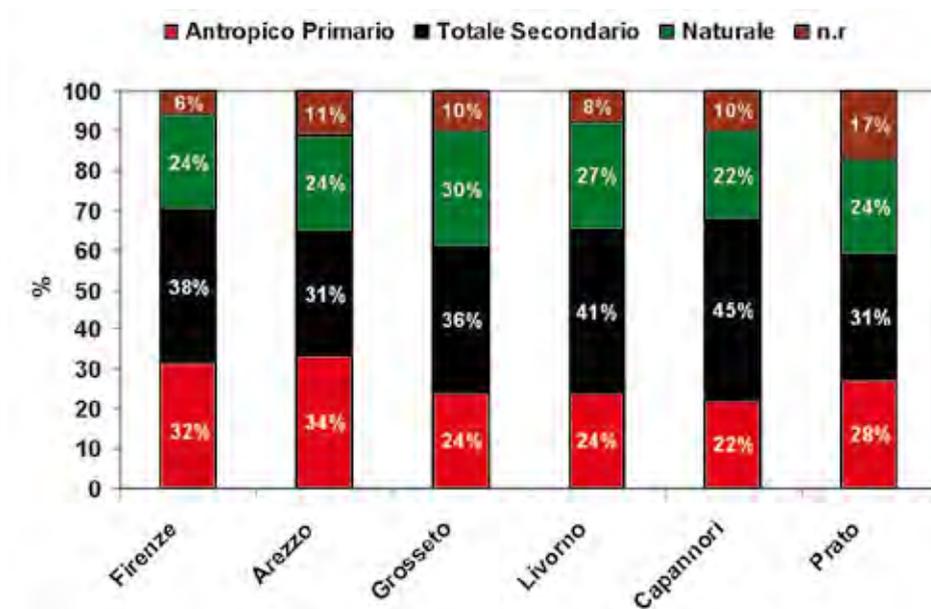
I componenti dell'aerosol secondario inorganico mostrano concentrazioni atmosferiche più elevate nel periodo invernale nei siti a maggiore grado di antropizzazione (Arezzo, Capannori, Prato e Firenze); al contrario, le maggiori emissioni in primavera-estate di ammonio (pratiche agricole) e una più efficiente fotochimica nei processi di formazione di solfati per ossidazione del loro precursore gassoso SO₂ comportano un aumento di questi componenti nel periodo estivo nelle stazioni di Grosseto e Livorno. Inoltre, i solfati, prodotti prevalentemente da fonti localizzate di SO₂ (per es., impianti termo-elettrici per la produzione di energia), subiscono una veloce distribuzione sul territorio regionale in funzione dei processi di circolazione atmosferica attivi nelle differenti condizioni climatiche stagionali. La loro distribuzione su larga scala, quindi, è favorita dalla maggiore circolazione delle masse d'aria nel periodo primaverile-estivo. I nitrati, principalmente prodotti a seguito dell'ossidazione atmosferica degli ossidi di azoto emessi nei processi di combustione locali, mostrano, al contrario, un ben definito massimo invernale

(stagionalità delle sorgenti e dei processi di circolazione atmosferica verticale). Un rilevante episodio di trasporto di aerosol crostale dalle regioni desertiche del Sahara è stato registrato in tutte le centraline a fine Giugno 2006.

Questo episodio è durato diversi giorni e la componente crostale ha raggiunto concentrazioni fino a circa $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, causando anche alcuni superamenti del limite dei $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, previsto dalla vigente legislazione. Altri episodi di trasporto di aerosol sahariani sono stati identificati nel corso dell'anno, ma hanno comportato concentrazioni atmosferiche di particolato crostale decisamente minori. Utilizzando le concentrazioni atmosferiche dei marker chimici specifici, è stato inoltre possibile valutare i contributi percentuali alla massa totale del PM10 della componente naturale (somma delle componenti marina e crostale), dell'aerosol antropico di origine primaria (EC e componente primaria del POM), e dell'aerosol secondario (POM secondario e secondari inorganici).

I risultati sono mostrati in Figura 10.2.

Figura 10.2 – Contributi percentuali delle componenti primarie e secondarie del PM10 su tutto il periodo di campionamento



L'aerosol secondario risulta mediamente il componente principale nei siti di Livorno, Capannori, Firenze, Prato e Grosseto; mentre, nel sito di Arezzo, il contributo antropico primario è preponderante in particolare nelle stagioni più fredde. La componente naturale risulta più o meno costante in tutti i siti durante tutte le stagioni. Non si nota, inoltre, una grande variabilità tra i siti considerati fatta eccezione per i siti di Grosseto e Livorno che mostrano una percentuale più elevata e Capannori che registra il valore percentuale più basso.

10.3 Elementi normati

I valori di concentrazione di Pb, As, Cd, Ni e benzo(a)pirene sono regolamentati dalla normativa n°152 del 3 agosto 2007, pubblicata sulla G.U. n°213 del 13 settembre 2007.

Per il benzo(a)pirene, in generale, si osservano concentrazioni maggiori nella stagione invernale. In tale periodo si è osservata la più alta frequenza di superamenti del valore limite di 1 ng/m³. Tali superamenti si sono verificati con maggiore frequenza nelle stazioni di Prato e Capannori, mentre le concentrazioni atmosferiche di benzo(a)pirene sono risultate essere sempre inferiori al valore soglia nei siti di Grosseto e Livorno.

La normativa prevede anche di verificare la correlazione tra benzo(a)pirene e gli idrocarburi policiclici aromatici di rilevanza tossicologica (Indeno(1,2,3-c,d)pirene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Dibenzo(a,h)antracene, Benzo(a)antracene). I dati mostrano correlazioni più significative nei siti con più elevato grado antropico, indicando che questi contaminanti hanno comuni sorgenti o comuni processi di trasporto.

I metalli “normati” Pb, As, Cd e Ni hanno mostrato concentrazioni atmosferiche sempre ampiamente inferiori ai valori limite.

10.4 Dimensioni e morfologia

Riferendosi ai periodi di campionamento per i sei siti PATOS, è stato possibile verificare una variabilità nella concentrazione in numero delle PM₁₀ 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 PM_{2.5-10}: Livorno, Grosseto, Firenze e nel periodo estivo Capannori. Al contrario, del rapporto delle concentrazioni delle PM₁ o delle PM_{2.5} sulle PM₁₀ ha una più alta variabilità legata a fenomeni locali, meteorologici e legati allo scenario emissivo.

In generale il rapporto tra PM_{2.5} e PM₁₀ per i campioni analizzati è intorno al 35% confermando le caratteristiche di Fondo Urbano e Periferico/Rurale della media dei siti indagati. Valori puntuali hanno registrato valori di PM_{2.5} pari al 50% delle PM₁₀ 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 PM_{2.5} e PM₁₀ di circa 0.5 in zone urbane, con punte massime che arrivano fino a 0.8 sul bordo dei strade trafficate [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 PM₁/PM₁₀ 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 PM₁₀, 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.

10.5 Caratterizzazione isotopica

La complessità dei fenomeni legati alla formazione e trasformazione degli aerosol di natura organica sia di origine primaria (antropogenica e biogenica) che secondaria (reazioni chimiche e trasformazioni fisiche) determina una notevole incertezza sulle metodologie di interpretazione dei dati e di individuazione delle sorgenti. In questa ottica la caratterizzazione isotopica del carbonio totale presente nelle PM₁₀ vuole proporsi come metodologia di supporto per la comprensione della natura del particolato e dello studio per l'individuazione delle possibili sorgenti che hanno contribuito alle concentrazioni misurate in aria ambiente.

Alcuni studi pubblicati in letteratura [Widordy et al 2004, Huang. et al 2006] hanno dimostrato come le emissioni di PM₁₀ derivanti da specifiche sorgenti possano essere individuate da valori di $\delta^{13}\text{C}$ e che questo parametro possa contribuire alla caratterizzazione dei campioni di PM₁₀ raccolti in aria ambiente al fine di individuarne le sorgenti.

Seguendo un analogo approccio alcuni dei campioni di PM₁₀ raccolti durante la campagna di PATOS in Toscana sono stati analizzati per la determinazione del $\delta^{13}\text{C}$. In funzione dei risultati analitici è stato possibile caratterizzare i siti da *traffico* in cui la componente traffico veicolare, in particolare derivante da combustione del gasolio (motori diesel), ha un contributo significativo. In questi stessi siti, contrariamente agli altri, a fronte di una significativa variabilità del contenuto di carbonio totale nelle PM₁₀, indicante una significativa variabilità nel contributo delle sorgenti emissive alle concentrazioni rilevate, non si sono riscontrate signi-

ficative variazioni dei valori di $\delta^{13}\text{C}$. Nei siti di *fondo* è stato possibile registrare dati caratterizzati da significativa variabilità dei valori sia di $\delta^{13}\text{C}$ che di contenuto percentuale di carbonio totale nelle PM10 stando questo ad indicare sia un variabile contributo della componente carboniosa alle concentrazioni di PM10 e soprattutto una differente natura/sorgente del carbonio in queste contenuto. Inoltre in questi ultimi siti i valori del parametro $\delta^{13}\text{C}$ permettono di individuare i giorni in cui la componente carboniosa rileva una predominanza antropogenica e quelli in cui si ha una significativa componente naturale.

10.6 Identificazione delle sorgenti

L'applicazione di opportuni metodi di analisi multivariata dei dati ha consentito di identificare le principali sorgenti di particolato, e di stimarne l'impatto sulla massa del PM10.

Se si esclude la stazione di Prato, dove l'analisi non ha portato ad una chiara distinzione delle sorgenti (anche a causa di un numero minore di campioni raccolti), i principali risultati possono essere sintetizzati come segue:

- in tutte le stazioni sono state identificate due sorgenti di tipo naturale, crostale e marina, con contributi sostanzialmente analoghi a quelli calcolati secondo semplici considerazioni stechiometriche a partire dalle concentrazioni misurate degli elementi costituenti la crosta terrestre e lo spray marino (dati riportati in Figura 10.1). La somma di queste due sorgenti contribuisce per circa il 20-25% alla massa del PM10, con un valore più elevato a Livorno (28%);
- è stata identificata in tutti i siti una sorgente a carattere secondario regionale, principalmente caratterizzata dai solfati, ma anche dai composti organici del carbonio (POM). Questa sorgente è quasi esclusivamente composta da solfato (e ammonio) a Livorno e Grosseto, mentre comprende anche una quantità significativa di POM a Capannori, Firenze e Arezzo; il suo contributo percentuale è dell'ordine del 20% in tutte le stazioni, ad eccezione di Firenze, dove raggiunge circa il 30%;
- ad Arezzo, Firenze e Capannori è stata chiaramente identificata una sorgente dovuta alle emissioni dirette da traffico veicolare, tracciata da marker specifici quali il CE ed alcuni metalli (Cu, Zn e Fe), e costituita principalmente da POM e CE; il suo contributo al PM10 nelle tre città è risultato del 33%, 25% e 23%, rispettivamente. Come era da attendersi, la percentuale maggiore è stata misurata ad Arezzo, stazione classificata come "urbana traffico". Anche a Livorno e Grosseto è stata identificata una sorgente composta soprattutto da CE e POM, essenzialmente correlata ai traccianti del traffico, ma anche ad altri contributi antropici;
- in tutti i siti è stata identificata una sorgente caratterizzata principalmente dai nitrati, ma in alcuni casi anche dai composti del C (POM e CE), e, in misura minore, dai Glicolati e dal K. Questa sorgente è essenzialmente associata alla conversione degli NOx, emessi sia dal traffico che da altri processi di

combustione, cui si sommano altri contributi sempre legati a processi di combustione, quali quelli da biomasse. Essa mostra un andamento stagionale molto marcato, con valori più elevati nel periodo autunno-inverno, probabilmente a causa dei maggiori contributi legati al riscaldamento, ma anche per motivi legati alla meteorologia: minore altezza dello strato di mescolamento, maggiore stabilità atmosferica (ristagno e accumulo degli inquinanti prodotti localmente) e maggiore persistenza dei nitrati a causa della ridotta demolizione fotochimica. Ad Arezzo, Capannori e Firenze questa sorgente contiene anche quantità elevate di CE e POM. Il suo contributo al PM_{10} è dell'ordine del 20% a Livorno e Grosseto e del 25% a Firenze e Arezzo. A Capannori, la sorgente correlata alle combustioni locali ha una struttura più fine e può essere scomposta in due sorgenti caratterizzate da markers differenti. La prima, analoga a quella osservata per le altre stazioni, è caratterizzata dalla presenza di nitrati e contribuisce per il 13%. Una seconda sorgente, sempre correlata ai processi di combustione, è fortemente correlata al K (marker della combustione della legna) e caratterizzata da POM e, in misura minore, da nitrati e CE. Tale sorgente, correlabile al riscaldamento a legna o, comunque, alla combustione di biomassa, contribuisce per il 22% su media annua. Il suo contributo percentuale al PM_{10} è dominante nel periodo freddo (da Novembre a Marzo) e costituisce la causa principale degli eventi di superamento di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ registrati in tale periodo, mentre diventa del tutto trascurabile durante il resto dell'anno. Poiché nel PM_{10} il K è prodotto anche da altre sorgenti (in particolare quella crostale), è stato possibile identificare tale sorgente solo nel sito di Capannori dove il suo contributo è particolarmente importante, anche grazie all'utilizzo dei dati di concentrazione oraria

11. LE RISPOSTE AGLI OBIETTIVI DI PATOS

Come indicato nell'introduzione il progetto PATOS si inserisce nell'ambito delle politiche di gestione e controllo della qualità dell'Aria della Regione Toscana come un progetto di approfondimento della conoscenza volto a superare le lacune che per il PM10 rendono difficoltosa l'individuazione di misure efficaci e efficienti per le criticità rilevate. La politica della Regione si è estrinsecata nella redazione del Piano Regionale di Risanamento e Mantenimento della Qualità dell'Aria (PRRM) 2008-2010 che ha richiesto un approfondimento delle informazioni disponibili sull'inquinamento da PM10. Il Progetto PATOS ha permesso di rispondere alla maggior parte delle richieste di approfondimento conoscitivo formulate nel PRRM. In particolare, nell'ambito della redazione del PRRM, si è provveduto ad individuare una serie di domande a cui, il progetto PATOS, ha permesso di rispondere. Di seguito sono riportate sinteticamente le "domande" formulate dal PRRM al PATOS e le relative "risposte"

11.1 Domande e risposte

Determinare la composizione ed origine del PM10 nelle varie aree della regione (natura primaria, secondaria e terziaria, identificazione delle sorgenti,...)

La composizione media delle PM10 nei siti classificati come **Urbano/Traffico**, Arezzo e Prato, è suddivisa in circa il 10% della massa totale di composti secondari organici, con valori massimi del 15% in estate; in circa il 20% di composti secondari inorganici con una bassa variabilità stagionale e valori minimi in autunno di circa il 15%. Il contributo della componente antropica primaria varia da circa il 20% al 35% passando dall'estate all'inverno. La componente naturale, comprendente l'aerosol marino e la componente crostale, ha un basso contributo inferiore al 10% per i giorni di PM10 con valori di concentrazione maggiori di 50 µg/m³, negli altri giorni ad Arezzo in media sull'anno si registra un contributo di più del 20%.

Il contributo delle sorgenti alle concentrazioni di PM10 in questi siti è in prevalenza da attribuirsi alle emissioni primarie della sorgente traffico, che in media sull'anno di riferimento si attesta su valori del 30% per Arezzo e del 34% per Prato, ed alla sorgente combustione locale/nitrati secondari (dovuta principalmente a contributi secondari del traffico e del riscaldamento) che ad Arezzo contribuisce per il 33% ed a Prato per il 48%. In secondo luogo si riscontra un contributo dell'aerosol secondario inorganico di origine regionale con contributi dal 16% di Arezzo al 13% di Prato. Infine il contributo dell'aerosol marino ad Arezzo è di circa il 5% mentre a Prato del 4%. Le stesse valutazioni fatte per i soli giorni in cui la concentrazione di PM10 supera il limite giornaliero dei 50 µg/m³ definiscono

contributi del traffico pari al 18% per Arezzo e del 25% per Prato mentre aumenta considerevolmente la componente della combustione che vale 64% ad Arezzo e 60% a Prato. Il contributo dell'aerosol secondario regionale scende a valori inferiori al 10% in entrambi i siti.

La composizione media delle PM10 nei siti classificati come **Urbano/Fondo**, Firenze – Grosseto – Lucca/Capannori, è suddivisa in circa il 10% della massa totale di composti secondari organici, con valori massimi del 15% a Firenze e Grosseto, mentre nel sito di Capannori il contributo varia dal 10% in estate al 25% in inverno. I composti secondari inorganici hanno una bassa variabilità stagionale a Firenze e si attestano intorno al 20% mentre negli altri due siti variano da circa il 20% a più del 30% (a Grosseto in primavera). Il contributo della componente antropica primaria varia da circa il 15% al 40% passando dall'estate all'inverno in tutti i siti presi in considerazione. La componente naturale, comprendente l'aerosol marino e la componente crostale, ha un basso contributo dell'ordine del 20% sulla media annuale (30% a Grosseto) mentre risulta inferiore al 10% nei giorni di PM10 con valori di concentrazione maggiori di 50 µg/m³.

Il contributo delle sorgenti alle concentrazioni di PM10 in questi siti è da attribuirsi alla sorgente traffico, che in media sull'anno di riferimento si attesta su valori del 23% per Firenze, del 35 a Grosseto considerando anche la risospensione e del 23% a Capannori. La sorgente combustione locale/nitrati secondari a Firenze contribuisce per il 24%, a Grosseto per il 18% ed a Capannori vale 11%. E' da notare però che a Capannori è stata identificato un chiaro contributo dovuto alla combustione di biomasse pari al 31%. In tutti questi siti è stato stimato un contributo dell'aerosol di natura crostale variabile dal 16 al 18 fino al 17% rispettivamente a Grosseto, Firenze e Capannori. Il contributo dell'aerosol secondario inorganico di origine regionale è importante in tutti i siti classificati come Fondo ed in particolare pari al 14% a Capannori, al 29% per Firenze e al 24% di Grosseto. Infine il contributo dell'aerosol marino in tutti i siti è di circa il 5%.

Le stesse valutazioni fatte per i soli giorni in cui la concentrazione di PM10 supera il limite giornaliero dei 50 µg/m³ definiscono contributi del traffico inferiori e pari a circa il 16% nei siti di Firenze e Capannori; mentre aumenta considerevolmente la componente della combustione che vale 56% a Firenze, il 47% a Prato e il 60% a Capannori come somma di nitrati secondari e biomass-burning. Il contributo dell'aerosol secondario regionale scende a valori di circa il 15% in entrambi i siti.

La composizione media delle PM10 nei siti classificati come **Periferica/Fondo** e **Rurale/Fondo**, rispettivamente Livorno e Montale, è suddivisa in circa il 10% della massa totale di composti secondari organici, con valori massimi stagionali di circa il 20% a Livorno in primavera. Il sito di Montale è differente, infatti il contributo del secondario organico varia dal 14% in primavera al 20% in inverno. I composti secondari inorganici a Livorno hanno variabilità stagionale e variano dal 20% in autunno fino a più del 30% in estate mentre a Montale in primavera il

massimo stagionale è di circa il 27%, contro un 20% in inverno. Il contributo della componente antropica primaria varia da circa il 18% a più del 40% passando dall'estate all'inverno in tutti e due i siti presi in considerazione. La componente naturale, comprendente l'aerosol marino e la componente crostale, ha un contributo maggiore di circa il 30%.

Il contributo delle sorgenti alle concentrazioni di PM10 in questi siti è sensibilmente differente ed in particolare per il sito di Livorno il contributo medio annuo si distribuisce per il 26% alla componente traffico e risospensione, per il 44% all'aerosol secondario inorganico (nitrati e solfati), per il 16% alla componente crostale ed infine per il 13% all'aerosol marino. Nel sito di Montale il maggior contributo su scala annuale è da attribuirsi alla combustione locale che vale circa il 45% seguito dal contributo del traffico sommato alla risospensione che vale 38%. il 15% è determinato dall'aerosol secondario inorganico regionale ed infine il 4% dall'aerosol marino. In questo sito per i giorni con valori di concentrazione di PM10 che superano il limite giornaliero dei 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ il contributo della combustione aumenta fino al 60% ridistribuendo di conseguenza i contributi del traffico 25% e dell'aerosol regionale al 7%.

In conclusione il progetto Patos ha permesso di valutare, relativamente ai valori medi annuali, il contributo relativo delle principali sorgenti per il PM10 che raggruppate in macro-settori risultano:

- **Naturale** (crostale + spray marino): contributo del 20-25% della massa del PM10 per tutte le tipologie di sito.
- **Traffico (emissioni primarie)**: contributo dell'ordine del 25% della massa del PM10 per i siti di tipo fondo ed aumenta fino al 34% per quelli di tipo traffico.
- **Combustioni locali**: In tutti i siti è stata evidenziata una sorgente combustioni locali/nitrati secondari cui il riscaldamento dà sicuramente un importante contributo. Tuttavia non è possibile quantificare l'importanza relativa dell'apporto del riscaldamento rispetto a quello del traffico. È da sottolineare il fatto che nel sito caratterizzato dai livelli più alti di PM10 (Capannori) è stata chiaramente identificata una sorgente dovuta alla combustione di biomasse, il cui contributo è determinato per il superamento del valore di 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ arrivando durante il periodo invernale fino ad oltre il 50% del PM10
- **Industria**: come sorgenti di precursori gassosi (NOx, COV etc.) alla componente secondaria del PM10.
- **Centrali Termoelettriche e Geotermoelettriche**: come sorgenti di precursori gassosi (SOx, NOx, H2S, NH3, etc.) alla componente secondaria del PM10.
- **Agricoltura**: come sorgente del precursore gassoso NH3 alla componente secondaria del PM10

Determinare il range dei livelli di concentrazione di fondo (background) regionali;

Il progetto PATOS ha permesso di confermare come sia possibile individuare come valori di livello di fondo totale (EU Schede Piani e Programmi per la qualità

dell'aria Luglio 2003) per la regione Toscana quelli misurati dalla stazione classificata Periferica-Fondo di Livorno Maurogordato. Infatti questa stazione misura valori tra i più bassi in assoluto e con la minor variabilità stagionale, attestandosi intorno ai 16-18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Inoltre dai risultati analitici è stato possibile determinare come i livelli di concentrazione di alcuni dei macro costituenti del PM₁₀ abbiano valori molto simili in tutti i siti monitorati, inducendo a concludere che questi siano mediamente ben distribuiti su tutto il territorio regionale. Ad esempio i dati di composizione dei solfati e dell'ammonio hanno registrato su tutti i siti una scarsa variabilità spaziale attestandosi su valori medi annuali di circa 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per l'ammonio e di circa 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per i solfati. In generale è quindi possibile stimare un contributo alle concentrazioni di PM₁₀ come fondo regionale, considerato come somma della componente di ammonio e solfati secondari, pari a circa 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Al contrario, i nitrati mostrano una maggiore variabilità da sito a sito passando da minimi di 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a valori massimi di 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sempre riferendosi ai valori di media annuale. Questo perché i nitrati sono sì secondari ma un con forte dipendenza locale, quindi non possibile una loro quantificazione come fondo regionale

Determinare le “possibili” correlazioni tra le condizioni meteorologiche e l'accadimento, la persistenza e la spazialità di episodi con elevate concentrazioni di PM₁₀ ;

Le condizioni meteorologiche favorevoli all'accadimento e la persistenza di episodi con elevate concentrazioni di PM₁₀ dipendono essenzialmente dalla velocità del vento e dalla pioggia ma soprattutto dall'altezza dello strato di rimescolamento. 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. Per quanto riguarda la pioggia, solo gli eventi con intensità superiore ad una determinata soglia, tipicamente 10 mm, hanno un effetto sulla riduzione delle concentrazioni di PM₁₀ in aria ambiente.

L'analisi meteorologica durante il periodo delle misure correlate con i superamenti della concentrazione limite media giornaliera ha permesso di evidenziare, nelle aree urbane, come questi episodi siano principalmente determinati dall'insieme dell'accadimento di vari fenomeni quali la bassa intensità del vento, al di sotto del valore medio stagionale, la pioggia assente o molto scarsa, le temperature medie generalmente molto basse. L'insieme di queste condizioni, infatti, limitano la circolazione, aumentano il fenomeno dell'isola di calore e quindi favoriscono il ristagno delle sostanze inquinanti.

Un'altra situazione meteorologica particolare che può influenzare in modo significativo i valori di concentrazione di PM₁₀ è quella del trasporto a lungo raggio degli inquinanti. Durante il periodo di campionamento, nell'ultima decade di giugno

2006, si è verificato un episodio di trasporto di sabbia dal deserto del Sahara rilevato dai dati di PM₁₀ registrati dalle centraline. Le centraline hanno infatti registrato un anomalo e concomitante innalzamento dei valori di concentrazione, che in molti casi ha portato al superamento del valore limite giornaliero. In questi giorni i venti sono stati deboli, le precipitazioni assenti e le temperature medie molto alte.

Ottenere informazioni sul PM₁₀ secondario, la sua formazione ed origine (es. trasporto e trasformazione da sorgenti puntiformi importanti per SO_x e NO_x)

I dati analitici del progetto PATOS hanno permesso di calcolare il contributo percentuale sul PM₁₀ delle componenti maggioritarie classificate come segue:

- **POM** (Particulate Organic Matter): composti organici del carbonio, sia primari che secondari;
- **EC** (carbonio elementare): carbonio nella sua forma grafitica, primario;
- **Secondari inorganici**: Somma di Solfati, Nitrati e Ammonio;
- **Crostale**: componente minerale prodotta dall'erosione della crosta terrestre;
- **Marino**: aerosol prodotto dagli spray marini e trasportato a lunga distanza.

In particolare è stato possibile dar una stima approssimativa del contributo del secondario totale, derivato dalla somma della componente organica e di quella inorganica, come percentuale sulla massa totale, variabile da sito a sito, tra il 30% ed il 45%: l'aerosol secondario risulta mediamente la componente principale in tutti i siti, tranne quello di Arezzo.

In media sull'anno, prendendo a riferimento tutti i siti monitorati, il rapporto tra il PM₁₀ secondario organico rispetto al secondario inorganico si attesta su valori di poco inferiori all'unità per i siti Urbani/Traffico (Arezzo e Prato) mentre è inferiore ad ½ nei siti Fondo (Livorno, Firenze e Grosseto). Nei siti di Montale e Capannori c'è una grande variabilità stagionale che determina anche l'inversione di questo rapporto a favore del secondario organico (valori maggiori di uno) in inverno ed in autunno a Capannori.

In tutti i siti è stata identificata una sorgente a carattere secondario regionale, principalmente caratterizzata dai solfati, ma anche dai composti organici del carbonio (POM). Questa sorgente è quasi esclusivamente composta da solfato (e ammonio) a Livorno e Grosseto, mentre comprende anche una quantità significativa di POM a Capannori, Firenze e Arezzo; il suo contributo percentuale è dell'ordine del 20% in tutte le stazioni, ad eccezione di Firenze, dove raggiunge circa il 30%;

La concentrazione della componente secondaria inorganica non presenta forti variazioni fra i diversi siti, oscillando tra 5 µg/m³ e 7 µg/m³. Si osserva che, mentre i solfati mostrano una dispersione più omogenea su scala regionale, i nitrati risultano maggiormente condizionati dalle sorgenti locali di riscaldamento domestico e traffico, mostrando concentrazioni atmosferiche più elevate nei siti a più forte impatto antropico.

I componenti dell'aerosol secondario inorganico mostrano concentrazioni atmosferiche più elevate nel periodo invernale nei siti a maggiore grado di antropizzazione (Arezzo, Capannori, Prato e Firenze); al contrario, le maggiori emissioni in primavera-estate di ammonio (pratiche agricole) e una più efficiente fotochimica nei processi di formazione di solfati per ossidazione del loro precursore gassoso SO₂ comportano un aumento di questi componenti nel periodo estivo nelle stazioni di Grosseto e Livorno. Inoltre, i solfati, prodotti prevalentemente da fonti localizzate di SO₂ (per es., impianti termo-elettrici per la produzione di energia), subiscono una veloce distribuzione sul territorio regionale in funzione dei processi di circolazione atmosferica attivi nelle differenti condizioni climatiche stagionali. La loro distribuzione su larga scala, quindi, è favorita dalla maggiore circolazione delle masse d'aria nel periodo primaverile-estivo. I nitrati, principalmente prodotti a seguito dell'ossidazione atmosferica degli ossidi di azoto emessi nei processi di combustione locali, mostrano, al contrario, un ben definito massimo invernale (stagionalità delle sorgenti e delle condizioni meteorologiche).

Conoscere la distribuzione spaziale dei livelli di concentrazione di PM₁₀ in aree rappresentative della regione ed in particolare dove si hanno situazioni di superamento dei valori limite.

La distribuzione spaziale dei livelli di concentrazione di PM₁₀, nel suo quadro regionale e relativamente ai dati riferiti agli ultimi 8 anni, periodo 2000 – 2007, presenta un andamento della media annua costante nel tempo ma con livelli di concentrazioni di PM₁₀ diversi a seconda della tipologia di postazione.

Ciò che risulta più evidente, oltre ad osservare una diminuzione generalizzata del numero dei superamenti della media giornaliera (in realtà alcune stazioni di Firenze hanno avuto, nel 2007, un aumento del numero dei superamenti del valore giornaliero, probabilmente dovuto al fatto che dal 2007 hanno iniziato a misurare in continuo il PM₁₀, senza l'alternanza con la misura del PM_{2,5}), è **il pressoché totale rispetto** del valore limite annuo maggiormente rappresentativo dell'esposizione media della popolazione. Infatti i valori negli ultimi anni, per quasi tutte le stazioni, non superano il valore limite pari a 40 µg/m³.

Nel 2007 le stazioni che superano la media annua sono solo due, ovvero le stazioni di Firenze Gramsci (41 µg/m³) e Pistoia Montale (42 µg/m³). Mentre nel 2006 erano tre: Firenze Gramsci (42 µg/m³), Montecatini Terme, Via Merlini (42 µg/m³) e Prato Ferrucci (43 µg/m³). Quest'ultima però non raggiunge il numero minimo di dati richiesto dalla normativa.

Relativamente al superamento del numero di giorni in cui le concentrazioni eccedono il valore limite giornaliero, rappresentativo dell'esposizione a breve termine, la situazione nel 2007 indica che 16 postazioni su 24 (67%) hanno registrato un numero di superamenti superiori ai 35 permessi. Per il 2006 la situazione generale indicava che in 15 postazioni su 24 (63%) si era verificato tale superamento. Va evidenziato che il valore della concentrazione media giornaliera è

notevolmente influenzato dalla variabilità meteo climatica, per cui anche senza variazione significative delle emissioni locali si può verificare il superamento del valore di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Decisamente anomalo è il comportamento della stazione di Capannori che, classificata come urbana fondo, mostra un profilo del tutto in contrasto con quanto atteso per una stazione di questo tipo, dando valori comparabili con quanto misurato nelle stazioni urbana traffico.

I valori di concentrazioni di PM10 sono risultati in generale più elevati nelle stagioni fredde, diminuendo drasticamente nelle stagioni estive. Tale andamento risulta più marcato per quanto riguarda le stazioni a più elevato grado di antropizzazione quali Capannori, Prato, Arezzo ed in parte Firenze (siti che, peraltro, sono anche caratterizzati da una maggiore stabilità atmosferica verticale nel periodo invernale). Una minore frequenza di eventi di inversione termica invernale nella stazione di Firenze, posta in un'area pede-collinare con una circolazione atmosferica più aperta, ha limitato l'aumento delle concentrazioni di inquinanti in tale stagione. Per quanto riguarda, invece, i siti di Livorno e Grosseto, si nota una maggiore omogeneità delle concentrazioni durante tutto il periodo di campionamento; bisogna ricordare, nel primo caso, la particolare ubicazione del sito e, nel secondo, l'influenza di vento da nord-est (grecale) con una velocità media abbastanza costante durante tutto il periodo di campionamento.

Le concentrazioni nel sito di Livorno, sono le più basse in assoluto, rispecchiando a pieno la classificazione assegnatagli ("periferica fondo"); in questa stazione la concentrazione media di PM10 durante PATOS è risultata $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$. L'analisi dei dati di qualità dell'aria, relativamente ai valori della media annua mostra un andamento costante con una concentrazione media molto bassa. Questa postazione, infatti, può essere ragionevolmente considerata rappresentativa di livelli di fondo regionali. Non si riscontrano, praticamente, superamenti del valore limite giornaliero in tutto l'anno. Nemmeno le variazioni nelle condizioni meteo climatiche stagionali influiscono. Alcuni superamenti (3 nel 2007) concentrati nel periodo estivo possono essere determinati da condizioni di trasporto di sostanze inquinanti, caratteristiche di tale stagione (direzione e velocità del vento), da aree industriali.

Approfondire, nel limite delle risorse disponibili ed a seguito dell'ottenimento delle informazioni precedenti, ovvero in collegamento con altre iniziative di ricerca, le conoscenze circa la frazione ultrafini, PM2,5 e PM1 del PM10 , in particolare sulla loro composizione ed origine.

La Regione Toscana, con la DGR 809 del 12-12-2007 che prevede fra l'altro la "Prosecuzione del progetto PATOS relativamente al PM2,5 e al particolato ultrafine" ha stanziato ulteriori risorse che hanno permesso l'avvio di una fase 2 del progetto stesso.

11.2 Conclusioni

In generale il Progetto PATOS ha confermato, o meglio ha reso meno incerte, alcune strategie di intervento maturate nel tempo:

- Abbandono degli interventi emergenziali sul traffico perché sostanzialmente inefficaci.
- Difficoltà/impossibilità di governo dell'inquinamento con interventi locali.
- Nessun intervento da solo è risolutore ma solo una ampia varietà di misure possono determinare un miglioramento della qualità dell'aria.
- E' necessario il coinvolgimento dei Comuni negli interventi sul miglioramento della qualità dell'aria ma essi non devono adottare solo interventi sul traffico, ma devono agire su tutte le sorgenti in particolare anche sul riscaldamento domestico.
- Occorre che tutti i soggetti coinvolti nel miglioramento della qualità dell'aria, Unione Europea, Stato, Regioni, Province e Comuni, contribuiscano sinergicamente integrando le politiche.

BIBLIOGRAFIA

Articoli di riferimento, per le procedure di analisi e di elaborazione dati utilizzate nel progetto PATOS

- Avino P., Brocco D., Lepore L. – “Determination of atmospheric organic and elemental carbon in Rome with a thermal method”. *Analytical Letters* 34(6), 967-974 (2001).
- Bi X., Sheng G., Peng an Peng, Zhiqiang Z., Jiamo F. – “Extractable organic matter in PM10 from LiWan district of Guangzhou City, PR China”. *The Science of Total Environmental* 300, 213-228 (2003).
- Chiari M., Lucarelli F., Mazzei F., Nava S., Paperetti L., Prati P., Valli G., Vecchi R. – “Characterization of airborne particulate matter in an industrial district near Florence by PIXE and PESA”, *X-Ray Spectrometry* 34: 4 323-329 (2005).
- Cincinelli A., Mandorlo S., Dickhut R.M., Lepri L. - “Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy)”, *Atmospheric Environment*, 37: 3125-3133 (2003).
- Cincinelli A., Stefani A., Seniori Costantini S., Lepri L. - “Characterization of n-alkanes and PAHs in PM10 samples in Prato (Italy)”, *Annali di Chimica*, 94: 281-293 (2004).
- Crofton and Douglas’s *Respiratory Diseases*, Blackwell Scientific Publications, 1989
- De Miranda et al. (2002), Characterization of aerosol particles in Sao Paulo Metropolitan Area. *Atmospheric Environment* 36, 345-352.
- Didyk, B.M., Simoneit, B.R.T., Pezoa, L.A., Riveros, M.L., Flores, A.A. – “Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization”. *Atmospheric Environment*, 34:1167-1179 (2000).
- Ebert M., et al. (2000) Chemical characterization of North Sea aerosol particles”, *Journal of Aerosol Science*. 31, 5, 613-632
- EPA (2002) Guidelines for the Application of SEM/EDX Analytical Techniques to particulate Matter Samples, EP-600/R-02-070, Sept. 2002.
- Esbert R.M., et al. (2001) Airborne particulate matter around the Cathedral of Burgos, *Atmospheric Environment* 35 441–452
- Fattori I., Becagli S., Bellandi S., Innocenti M., Manini A., Severi M., Vitale V., Udisti R. – “Chemical composition and physical features of summer aerosol at Terra Nova Bay and Dome C (Antarctica)”, *J. Environ. Monit.*, 7, No.12: 1265-1274 (2005).
- C. Grassi, M.Mazzini, M.Romanelli, L.Tognotti *Air Quality Data: a Methodological Approach to the Evaluation of Measured Concentrations of Particulate Matter* in review *Atmospheric Environment*
- Huang L., J.R. Brook, W. Zhang, S.M. Li, L. Graham, D. Ernst, A. Chivulescu, G. Lu. *Atmospheric Environment* 40 (2006) 2690–2705.
- 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.
- 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 settembre 2006 Lille, France.
- Li Xu et al. (2001) The Composition of individual aerosol particle in troposphere and stratosphere over Xianghe, China. *Atmospheric Environment* 35, 3145-3153.
- G. Lorenzini, C. Grassi, C. Nali, A. Petiti, S. Loppi, L. Tognotti *Leaves of *Pittosporum tobira* as indicators of airborne trace element and PM₁₀ in central Italy* *Atmospheric Environment* V. 40, 22, July 2006, 4025-4036
- Lucarelli F., Mandò P.A., Nava S., Prati P., Zucchiatti A. – “One-year Study of the Elemental Composition and Source Apportionment of PM10 Aerosols in Florence, Italy”, *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 54: 1372-1382 (2004).
- Marenco F., Bonasoni P., Calzolari F., Ceriani M., Chiari M., Cristofanelli P., D’Alessandro A., Fermo P., Lucarelli F., Mazzei F., Nava S., Piazzalunga A., Prati P., Valli G., Vecchi R. – “Characterization of atmospheric aerosols at Monte Cimone, Italy, during summer 2004: Source apportionment and transport mechanisms”, *J. Geophys. Res.* 111: D24202 (2006).
- 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
- Paatero P., Tapper U. – “Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values”. *Environmetrics* 5: 111–126 (1994).

- Pio C.A., Alves C.A., Duarte A.C. – “Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area”. *Atmospheric Environment* 35, 1365-1375 (2001).
- Pun e Seigneur (1999), “Understanding particulate matter formation: conceptual model and data needs”, *Atm. Env.*, 33, 29, 1999, 4865-4875.
- 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.
- 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.
- Raes et al. (2000), “Formation and cycling of aerosols in the global troposphere”, *Atm. Env.*, 34, 25, 26 2000, 4215-4240.
- 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.
- Shah J.J., Johnson R.L., Heyerdahl E.K., Huntzicker J.J.- “Carbonaceous aerosol at urban and rural sites in the USA”. *Journal of air pollution control association* 36, 254-257 (1986)
- Thipse et al. (2002) Morphology and composition of the flying ash particles produced in incineration of MSW. *Fuel Processing Technology* 75 173-184.
- Turpin J., Huntzicker J.J.- “Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentration during SCAQS”. *Atmospheric Environment* 29, 3527-3544 (1994).
- Viana M., Chi X., Maenhaut X., Querol X., Alastuey A., Mikuska P., Vecera Z. – “Organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols during summer and winter sampling campaigns in Barcelona, Spain”. *Atmospheric Environment* 40: 2180-2193 (2006).
- Widory David, Stephane Roy, Yvon Le Moullec, Ghislaine Goupil, Alain Cocherie, Catherine Guerrot, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 953–961.
- 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
- 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.
- Zappoli S., Andracchio A., Fuzzi S., Facchini M.C., Gelencser A., Kiss G., Krivacsy Z., Molnar A., Meszaros E., Hansson H.C., Rosman K., Zebuhr Y. – “Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to the water solubility”. *Atmospheric Environment* 33, 2733 - 2743 (1999).

Presentazioni a congressi riguardanti il progetto PATOS

- S. Becagli, E. Castellano, O. Cerri, L. Lepri, F. Luca-relli, F. Marino, A. Morganti, F. Rugi, M. Severi, R. Traversi, R. Udisti *Atmospheric aerosol characterization in Tuscany (PATOS project): ionic composition and “soluble” fraction of selected metals*. European Aerosol Conference (Saltzburg, 9-14 Settembre 2007).
- E. Bolzacchini, L. Ferrero, C. Lo Porto, M. G. Perrone, G. de Gennaro, P. Bruno, M. Caselli, P.R. Dambroso, B.E. Daresta, C.M. Placentino, M. Tutino, M. Amodio, D. Baldacci, M. Stracquadano, L. Tositti, S. Zappoli, D. Gullotto, V. Librando, Z. Minniti, G. Perrini, G. Trincali, S. Becagli, A. Mannini, R. Udisti, C. Paradisi, A. Tapparo, P. Barbieri, L. Capriglia, F. Cozzi, E. Maran, E. Reisenhofer, V. Sicardi, P. Fermo, A. Piazzalunga *Concentration and the chemical characterization of PM10 and PM2.5 in all the Italian territory*. European Aerosol Conference (Saltzburg, 9-14 Settembre 2007).
- E. Castellano, S. Becagli, O. Cerri, F. Lucarelli, A. Mannini, F. Marino, S. Nava, F. Rugi, M. Severi, R. Udisti. *PM10 in Toscana (Progetto PATOS): risultati preliminari sulla composizione in metalli (II)*. XXII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana (Firenze, 10-15 Settembre 2006).
- M. Giannoni, D. Vannucchi, T. Martellini, M. Del Bubba, A. Cincinelli, F. Lucarelli, S. Nava, M. Chiari, S. Becagli, R. Udisti, F. Rugi, L. Lepri. *La caratterizzazione chimica del PM10 in Toscana (progetto PATOS): 2. la componente carboniosa*. X Congresso nazionale di chimica dell’ambiente e dei beni culturali (Lecce, 11 - 15 Giugno 2007).
- C. Grassi, D. Faleri, P. Narducci, E. Ciulli, L. Tognotti, *Particulate matter dimensional and morphological characterization by 3d image analysis*. 15th IUAPPA conference Air Pollution and Environmental Health Paris 6-8 settembre 2006 Lille, France.
- C. Grassi, M. Cei, L. Tognotti, *PMx and ozone pollution episodes over tuscan region*, 15th IUAPPA conference Air Pollution and Environmental Health Paris 6-8 settembre 2006 Lille, France.

- C. Grassi, L. Tognotti, *Morphological Characterization of PM10 for Source Apportionment*, International Aerosol Conference IAC 2006, 10-15 September 2006, St. Paul Minnesota USA.
- C. Grassi, M. Cei, L. Tognotti, *Advanced modelling of PMx and ozone over Tuscany*, Advanced Atmospheric Aerosol Symposium, 12-15 November 2006 Milan Italy.
- C. Grassi, B. Barlettani, M. Romanelli, L. Tognotti, *Air quality assessment through geostatistical techniques*, Advanced Atmospheric Aerosol Symposium, 12-15 November 2006 Milan Italy.
- C. Grassi, V. Campigli, L. Dallai, S. Nottoli, L. Tognotti, and M. Guidi, *Particulate matter characterization by carbon isotopes*, European Aerosol Conference, EAC 2007, Salzburg, Austria 9-14 sep. 2007.
- C. Grassi, S. Verrilli, L. Tognotti, "How reduction policies on emission scenarios can affect air quality in the Tuscany region", European Aerosol Conference, EAC 2007, Salzburg, Austria 9-14 sep. 2007.
- C. Grassi, M. Mazzini, L. Tognotti, M. Romanelli, *Fine Particulate Matter Pollution of Air in Tuscany*, Air Pollution 2003 - Catania September 16 - 19, 2003
- C. Grassi, L. Tognotti, *Characterization of atmospheric particulate matter by thermal analysis* 26th Event of the Italian Section of the Combustion Institute - Ischia September 18 - 21, 2003.
- C. Grassi, M. Mazzini, M. Romanelli, L. Tognotti, *Air Quality and Meteorological Data for PM10 in Tuscany* PM2004, posters session, 12-14 Maggio 2004, Milano (Italy).
- C. Grassi, P. Narducci, L. Tognotti, *Characterization of Atmospheric Particulate Matter by SEM-EDX* PM2004, posters session, 12-14 Maggio 2004, Milano (Italy).
- C. Grassi, R. Capozzi, M. Mazzini, L. Tognotti, *Modelling PM10 Pollution Episode* 9th International Conference H.A.R.M.O., posters session, 1st-4th June 2004 Garmish, Germany.
- C. Grassi, P. Narducci, L. Tognotti, *Atmospheric Particulate Matter by Sem-Edx* 13th World Clean Air and Environmental Protection Congress, August 22nd 27th '04, London, UK.
- C. Grassi, P. Narducci, L. Tognotti *Atmospheric Particle Characterisation by SEM-EDX Analysis for Combustion Source Apportionment* int. Conference of the Italian Section of the Combustion Institute "Combustion and Urban Area", Napoli Luglio 4-6, 2005
- C. Grassi, L. Tognotti *Morphological Characterization of PM10 for Source Apportionment* oral presentation, IAC 2006 10-15 September 2006, St. Paul Minnesota USA.
- C. Grassi, B. Barlettani, L. Tognotti *PM10 Spatial Distribution Assessment and Maps Reconstruction over Tuscany, Italy* poster presentation, IAC 2006 10-15 September 2006, St. Paul Minnesota USA.
- C. Grassi, B. Barlettani, L. Tognotti, *Assesment of PM10 concentration by geostatistical approach for environmental policies management* Oral Presentation 15th IUAPPA conference Air Pollution and Environmental Health Paris 6-8 september 2006 Lille, France.
- C. Grassi, P. Narducci, L. Tognotti *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.
- C. Grassi, M. Cei, L. Tognotti *PMx and ozone pollution episodes over tuscan region* Poster 15th IUAPPA conference Air Pollution and Environmental Health Paris 6-8 september 2006 Lille, France.
- C. Grassi, V. Campigli, L. Dallai, S. Nottoli, L. Tognotti, and M. Guidi *Particulate matter characterization by carbon isotopes* EAC 2007, oral presentation, Salzburg, Austria 9-14 sep. 2007.
- C. Grassi, V. Pistelli, L. Tognotti *Caratterizzazione Dimensionale, Morfologica e Chimica del PM10 durante la Campagna di Misura del Progetto della Regione Toscana - PaTOS I* PM2008, oral presentation, BARI Italia 6-8 ottobre 2009.
- F. Lucarelli, M. Chiari, S. Nava, L. Paperetti, S. Becagli, E. Castellano, A. Cincinelli, A. Mannini, T. Martellini, L. Lepri, R. Udisti. *PATOS: the first extensive field campaign for the aerosol characterisazion in Tuscany (Italy)*. International Aerosol Conference (St. Paul Minnesota, USA, 10-15 Settembre 2006).
- F. Lucarelli, F. Barzagli, S. Becagli, G. Calzolari, A. Cincinelli, M. Chiari, M. Giannoni, T. Martellini, L. Lepri, S. Nava, L. Paperetti, F. Rugi, R. Traversi, R. Udisti *PATOS: The first extensive field campaign for atmospheric aerosol characterisation in Tuscany (Italy)* European Aerosol Conference (Saltzburg, 9-14 Settembre 2007).
- F. Lucarelli, G. Calzolari, M. Chiari, L. Lepri, S. Nava, L. Paperetti, R. Udisti *Atmospheric aerosol characterization in Tuscany (PATOS project): identification of natural and anthropogenic episodes by PIXE analysis* European Aerosol Conference (Saltzburg, 9-14 Settembre 2007).
- A. Mannini, S. Becagli, E. Castellano, O. Cerri, F. Lucarelli, F. Marino, S. Nava, F. Rugi, M. Severi, R. Udisti. *PM10 in Toscana (Progetto PATOS): risultati preliminari sulla composizione ionica (I)*. XXII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana (Firenze, 10-15 Settembre 2006).

- T. Martellini, A. Cincinelli, M. Giannoni, F. Barzagli, D. Vannucchi, L. Lepri, R. Udisti, and F. Lucarelli. *Atmospheric aerosol characterization in Tuscany (PATOS project): n-alkanes, PAHs and Total Carbon*. European Aerosol Conference (Salzburg, 9-14 Settembre 2007).
- T. Martellini, A. Cincinelli, M. Giannoni, F. Brzagli, A. Valentino, L. Lepri. *Caratterizzazione chimica del PM10 in Toscana*. XXII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana (Firenze, 10-15 Settembre 2006).
- S. Nava, S. Becagli, G. Calzolari, M. Chiari, F. Lucarelli, A. Mannini, T. Martellini, L. Paperetti, R. Udisti, E. Tubero. *Aerosol source apportionment by PMF applied to daily and hourly concentration datasets: a case study in the framework of the PATOS project*. EGU general assembly (Vienna, Austria, 15-20 Aprile 2007).
- F. Rugi, S. Becagli, E. Castellano, M. Chiari, F. Lucarelli, F. Marino, S. Nava, M. Severi, R. Traversi, R. Udisti. *Optimization of High-Resolution ICP-MS methods for determination of the "soluble" fraction of trace-metals in aerosol samples*. European Aerosol Conference (Salzburg, 9-14 Settembre 2007).
- R. Udisti, S. Becagli, E. Castellano, O. Cerri, A. Cincinelli, M. Chiari, M. Giannoni, L. Lepri, F. Lucarelli, T. Martellini, S. Nava, M. Severi, F. Rugi, R. Traversi. *Caratterizzazione chimica del PM10 in Toscana (progetto PATOS): 1. la componente inorganica*. X Congresso nazionale di chimica dell'ambiente e dei beni culturali (Lecce, 11 - 15 Giugno 2007).

Appendici

APPENDICE 1



Consorzio LaMMA
Laboratorio di Monitoraggio e Modellistica Ambientale per lo sviluppo sostenibile -

Trasporto di polvere minerale dal Sahara: applicazione del sistema modellistico RAMS-DUSTEM-CAMx

Introduzione

1. Il sistema di modelli RAMS-DUSTEM-CAMx

1.1 Il modello meteorologico RAMS

1.1.1 Configurazione del modello RAMS

1.2 Il modello emissivo DUSTEM

1.2.1 Configurazione del modello DUSTEM

1.3 Il modello di trasporto e deposizione CAMx

1.3.1 Implementazione di pre/postprocessori per CAMx

1.3.2 Configurazione del modello CAMx

2. Analisi meteorologica

2.1 Situazione sinottica

2.2 Campi di vento

3. Trasporto e deposizione di polvere sahariana nel Mediterraneo

3.1 Analisi dell'episodio - giugno 2006

3.2 Concentrazione della polvere sahariana in Toscana

3.3 Confronto stime-misure

Conclusioni

Bibliografia

Introduzione

Le intrusioni di polvere minerale di origine sahariana nel bacino del Mediterraneo possono provocare un anomalo innalzamento dei valori di concentrazione del PM_{10} , e in alcuni casi contribuire al superamento dei valori limite previsti dalla normativa, pari a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media giornaliera. Tuttavia, nel caso in cui i superamenti siano causati da contributi naturali, questi possono venire esclusi dal conteggio.

E' importante quindi identificare il contributo derivante da sorgenti naturali, ed in particolare dalle polveri sahariane, che hanno un impatto non del tutto trascurabile anche sul territorio regionale toscano.

Nell'ambito del progetto regionale PATOS2, accanto alle analisi fisiche e chimiche dei campioni misurati per l'identificazione dei contributi naturali, è stato proposto lo sviluppo di un sistema modellistico, finalizzato alla ricostruzione delle dinamiche evolutive dell'inquinamento da polvere del deserto.

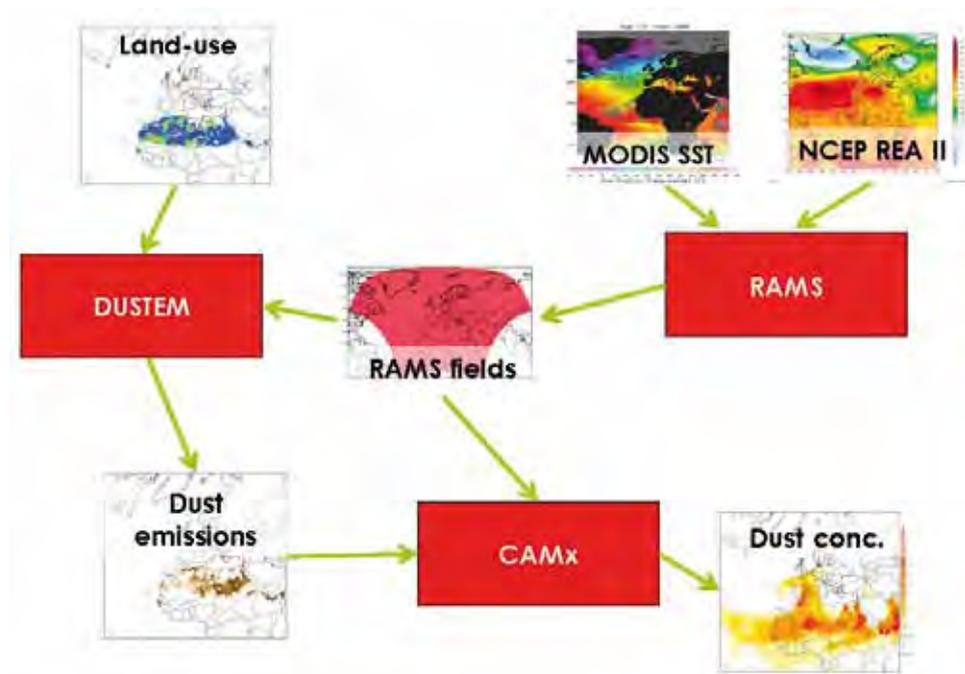
In particolare, in questo lavoro verrà descritto il sistema modellistico RAMS-DUSTEM-CAMx e la sua applicazione ad un episodio connesso al trasporto di polvere dal Sahara, individuato nel periodo di campionamento ottobre 2005 – settembre 2006, relativo alla campagna di misure svolta per il progetto PATOS1.

1. Il sistema di modelli RAMS-DUSTEM-CAMx

È stato implementato un sistema modellistico finalizzato a ricostruire le dinamiche evolutive della polvere minerale proveniente dal deserto. La catena modellistica si basa sulle stime prodotte dal modello prognostico RAMS (campi meteorologici) e dal modello emissivo DUSTEM (emissioni di polvere minerale delle aree desertiche), che rappresentano gli input al modello CAMx, con cui viene simulato il trasporto e la deposizione della polvere del deserto.

Il sistema modellistico RAMS-DUSTEM-CAMx, messo a punto nell'ambito di un progetto finalizzato alla simulazione di alcuni importanti episodi di trasporto di sabbia dal deserto di Alashan su Pechino [Pasqui M. et al. 2007, Bottai L. et al. 2008], è stato opportunamente modificato e riconfigurato per stimare l'apporto di polvere minerale del deserto del Sahara sul bacino del Mediterraneo.

Fig. 1 - Schema a blocchi del sistema di modelli RAMS-DUSTEM-CAMx



1.1 Il modello meteorologico RAMS

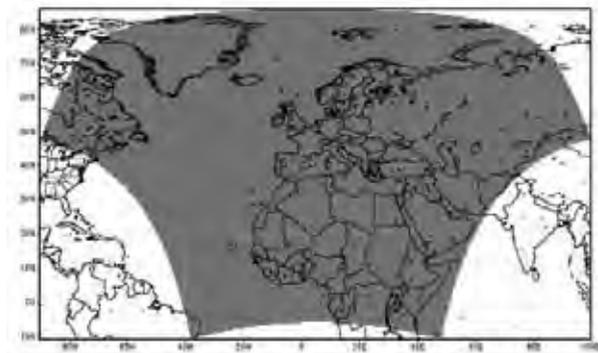
Un fattore importante da valutare, quando si sviluppano ed utilizzano modelli meteorologici numerici, è la scala spaziale su cui operano, comunemente indicata come grid-spacing. Esistono modelli meteorologici numerici formulati per simulare lo stato e l'evoluzione dell'atmosfera alla scala globale (l'intero pianeta) e modelli che operano su domini limitati.

Mentre i modelli globali necessitano delle sole condizioni iniziali per procedere alla risoluzione delle equazioni dell'atmosfera, i modelli ad area limitata necessitano anche delle condizioni di contorno del proprio dominio di calcolo durante l'intero arco temporale di simulazione. Tali condizioni possono essere fornite sia dalle osservazioni dirette che da modelli a scala più grande. Le potenzialità predittive e l'attendibilità di un modello dipendono fortemente dalla tipologia e dalla qualità dei dati utilizzati per fornire le condizioni al contorno e l'informazione sullo stato iniziale da cui l'integrazione numerica deve partire, nonché dal modo stesso in cui tali dati vengono forniti al modello. Ai campi atmosferici forniti dai modelli a grande scala, si va ad

aggiungere anche l'assimilazione diretta di osservazioni fatte principalmente da satellite dei campi di temperatura superficiale del mare.

I modelli ad area limitata si differenziano, inoltre, per la risoluzione spaziale. Esiste una limitazione pratica all'uso di risoluzioni spaziali molto elevate su domini di calcolo dell'ordine delle migliaia di chilometri che risiede nel drastico aumento dei tempi di calcolo, a causa dell'incremento del numero di punti di griglia su cui vengono integrate tutte le equazioni del moto e le parametrizzazioni dei processi fisici descritti. È questo il motivo per cui generalmente modelli ad alta risoluzione spaziale sono utilizzati su aree di dimensioni relativamente piccole. Nel presente progetto si è decisa una strategia basata su una griglia innestata, in modalità unidirezionale passiva, ovvero un forcing unidirezionale dai campi dei modelli globali a minor risoluzione spaziale verso quella a maggiore risoluzione spaziale. In particolare è stato configurato il modello numerico meteorologico Regional Atmospheric Modelling System (RAMS) il cui codice sorgente è liberamente disponibile presso il ATMET.COM.

Fig. 2 - Dominio di calcolo del modello RAMS utilizzato per le simulazioni



In sintesi il modello RAMS è costituito da:

- 1) Risolutore delle equazioni fluido dinamiche le cui caratteristiche sono:
 - equazioni di Navier-Stokes non idrostatiche per fluido compressibile;
 - sistema di coordinate verticali ibrido: "terrain-following";
 - griglia staggerata Arakawa C-grid;
 - propagazione orizzontale con schema "Forward-backward";
 - propagazione verticale delle onde sonore con "Implicit Scheme";
 - avvezione orizzontale e verticale conservative (fino ai termini del secondo ordine);
 - diffusione laterale e verticale. La diffusione verticale nel Boundary Layer e nell'atmosfera libera si esplicita attraverso la schema del terreno e lo schema "Mellor-Yamada". Quella laterale è formulata attraverso l'approccio non lineare di Smagorinsky (con parametro di controllo pari al quadrato della costante di Smagorinsky).
- 2) Le parametrizzazioni principali dei modelli fisici interagenti con il risolutore RAMS sono:
 - schema microfisico completamente accoppiato con lo schema della radiazione;
 - schema radiativo a onda lunga;
 - schema radiativo a onda corta;
 - parametrizzazione fenomeni convettivi;
 - modello di interazione con la superficie.
- 3) Inizializzazione standard delle condizioni iniziali ed al contorno da datasets provenienti da modelli globali Reanalysis – Doe¹.

1 <http://www.esrl.noaa.gov/psd/data/gridded/data.ncep.reanalysis2.html>

1.1.1 Configurazione del modello RAMS

Il modello RAMS è stato implementato presso il LaMMA nella versione 6.02 sulla struttura di calcolo parallela denominata PIKEPEAKS. Il dominio di integrazione utilizzato copre una vasta zona dell'emisfero nord, questo per garantire la completa descrizione di tutti i meccanismi dinamici interessati nell'evento.

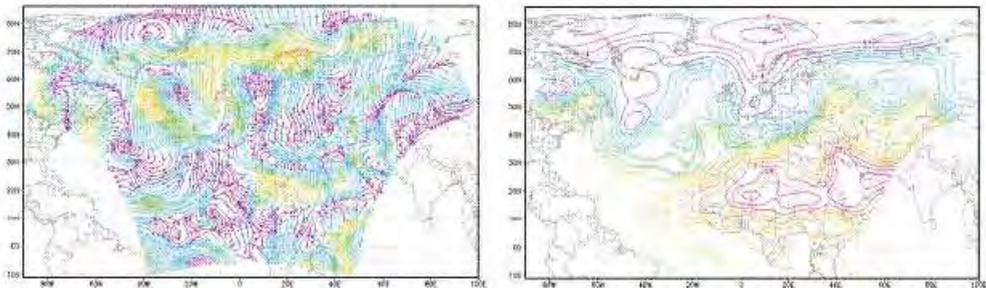
- i dataset globali hanno una risoluzione di 2.5x2.5 gradi di risoluzione spaziale orizzontale e sono denominati Reanalysis – DOE. Tali dati del modello globale vengono utilizzati per inizializzare il RAMS e per fornire le condizioni al contorno con cadenza esoraria durante l'intero arco temporale della simulazione di durata complessiva 30 giorni dal 1 al 30 giugno 2006.

La configurazione utilizzata prevede l'impiego una griglia di calcolo con le seguenti caratteristiche di configurazione:

- 200 x 80 punti griglia, 32 livelli verticali, 11 livelli di suolo;
- risoluzione spaziale orizzontale: 60 km;
- risoluzione spaziale verticale variabile su livelli in coordinate sigma con un fattore di stretching verticale che permette una risoluzione maggiore in prossimità del suolo e comunque dello strato limite planetario, mentre diviene meno risolta al di sopra dei 2000m di altezza;
- risoluzione temporale output: 1h;
- time-step: 120 sec;
- parametrizzazione convettiva Kain-Fritsch attivata;

La configurazione dei domini di calcolo qui utilizzata è stata realizzata dopo numerose prove di test, e si ritiene ragionevolmente stabile e robusta rispetto al tipo di instabilità numeriche. A titolo di esempio degli output delle simulazioni del modello per questa simulazione si riporta di seguito il campo di temperatura ad 850hPa e il campo delle stream – lines (linee di flusso della circolazione) sempre ad 850hPa per il giorno 1 giugno 2006, 12:00 UTC.

Fig. 3 - Uscite di esempio dei campi del modello RAMS per le 12:00 UTC del giorno 10 giugno 2006. A sinistra geopotenziale ad 850hPa e precipitazione riferite al dominio ad alta risoluzione. A destra streamlines ad 850hPa riferite al dominio a bassa risoluzione



1.2 Il modello emissivo DUSTEM

Sulla base di una accurata ricerca bibliografica, sono stati presi in esame alcuni dei principali lavori che rappresentano lo stato dell'arte nello studio della produzione, del trasporto e dei meccanismi di rimozione della polvere del deserto in atmosfera [Gillette 1980, Gillette 1980, Gong et al. 2003, Marticorena and Bergametti 1995, Qian et al. 2001, Qian et al. 2004, Zhang et al. 1997, Tegen and Fung 1994].

In particolare, la messa a punto di uno specifico modello di emissione di polvere del deserto, DUSTEM, si è basato sul modello DREAM, sviluppato da Insular Coastal Dynamics, MALTA (ICoD) e illustrato dettagliatamente in "A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere" di Nickovic et al. (2001).

Il modello di emissione adottato prende in esame quattro classi dimensionali per la polvere minerale (clay, silt small, silt large, sand), di cui sono riportate in le principali caratteristiche [Nickovic et al., 2010; Tegen and Fung, 1994]. Di seguito le quattro classi dimensionali saranno identificate da CCR1, corrispondente alla prima classe, caratterizzata da un diametro aerodinamico compreso tra 1 mm e 2 mm; CCR2, con diametro aerodinamico compreso tra 2 mm e 20 mm; CCR3, corrispondente a un diametro aerodinamico compreso tra 20 mm e 50 mm; CCR4, con diametro aerodinamico compreso tra 50 mm e 100 mm.

Tab. 1 - Classi dimensionali di polvere minerale e loro principali caratteristiche

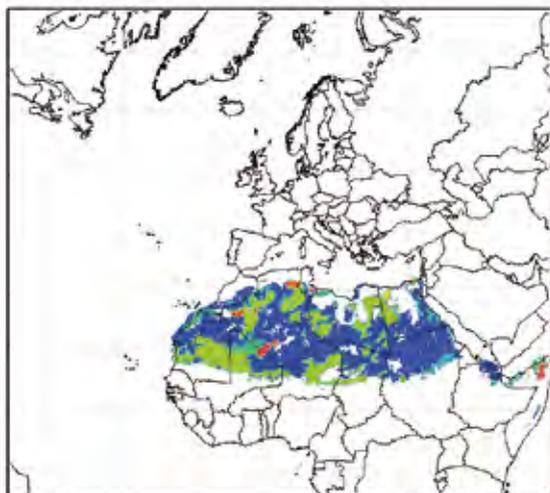
Tipo k	ID	Diametro aerodinamico (mm)	Raggio tipo Rk (mm)	Densità (g/cm ³)	Fattore di produzione g _k	A _k
Clay	CCR1	1 - 2	0.73	2.50	0.08	1
Silt, small	CCR2	2 - 20	6.10	2.65	1.00	0.7
Silt, large	CCR3	20 - 50	18.00	2.65	1.00	0.4
Sand	CCR4	50 - 100	38.00	2.65	0.12	0.25

I fattori determinanti per la produzione di polvere minerale sono legati, oltre che alla tipologia del terreno, alla copertura vegetale, all'umidità del suolo, alla turbolenza superficiale e del boundary layer.

Poiché la copertura vegetale riduce il tasso di erosione del suolo, per ottenere una stima della localizzazione delle potenziali sorgenti di polvere minerale è stata elaborata una mappa di uso del suolo incrociando le informazioni del "GLC2000 land cover" a 1 km di risoluzione [http://www.gvm.jrc.it/glc2000, Bartholomé and Belward, 2005] e della "FAO Texture Map" a 8 km di risoluzione [http://www.fao.org/gtos/tems/variable_show.jsp]. La mappa risultante ad 1 km di risoluzione, in cui sono state evidenziate le zone di suolo nudo, è mostrata in Fig. 4.

Per ciascun pixel è stato determinato il fattore a, che può assumere i valori 0 o 1, a seconda che si tratti, rispettivamente, di terreno vegetato o di suolo nudo. Infine, alle classi del "GLC2000 land cover" relative al suolo nudo sono state associate le corrispondenti sette classi della "Zobler Texture Classes" [http://www-cger.nies.go.jp/grid-e/griddoc/zoblere.html].

Fig. 4 - Mappa di tessitura del suolo, identificata sulle zone di suolo nudo del GCL2000



Le classi della "Zobler Texture Classes" sono potenzialmente interessate alla produzione di polvere minerale, ciascuna con un diverso contributo b_k , a seconda della frazione di argilla, limo, sabbia presenti, come riportato in Tab. 2. Inoltre, per ciascuno dei sette tipi di texture, è riportata la massima umidità assorbita dal suolo w' [Nickovic et al. 2001], che cresce al crescere della quantità di argilla presente nel terreno. L'umidità del suolo, infatti, è da tenere in considerazione, poiché aumenta la frizione e quindi riduce il sollevamento di polvere.

Tab. 2 - Associazione tra tipi di suolo e i coefficienti b , e percentuale di umidità massima assorbita dal suolo

Tipo di suolo	Clay b1	Silt, small b2	Silt, large b3	Sand b4	w' (%)
1	0.12	0.08	0.08	0.80	2.5
2	0.34	0.56	0.56	0.10	6.8
3	0.45	0.30	0.30	0.25	11.5
4	0.12	0.18	0.18	0.70	2.5
5	0.40	0.10	0.10	0.50	10.0
6	0.34	0.36	0.36	0.30	6.8
7	0.22	0.18	0.18	0.60	3.5

Oltre ai parametri correlati alla struttura e allo stato del suolo, il meccanismo di produzione di polvere minerale dipende dai parametri che descrivono la turbolenza nei bassi strati dell'atmosfera ed in particolare dalla velocità di frizione.

Nel modello emissivo preso in esame il flusso di polvere F_{sk} viene calcolata sulla base della seguente formula:

$$F_{sk} = c_1 \times \delta_k u_*^2 \left[1 - \left(\frac{u_{*Tk}}{u_*} \right)^2 \right] \quad \text{per } u_* > u_{*Tk}$$

Il parametro u_* è la velocità di frizione e u_{*Tk} è la soglia per la velocità di frizione sotto la quale non avviene il sollevamento di polvere. La soglia u_{*Tk} dipende, oltre che dalla classe dimensionale k , dall'umidità del suolo w e da w' , secondo la formula:

$$u_{*Tk} = \begin{cases} A_k \sqrt{2gR_k \frac{\rho_{pk} - \rho_a}{\rho_a}}, & w \leq w' \\ A_k \sqrt{2gR_k \frac{\rho_{pk} - \rho_a}{\rho_a} \cdot \sqrt{1 + 1.21(w - w')}}}, & w > w' \end{cases}$$

A_k è una costante che dipende dalla classe dimensionale, r_{pk} è la densità e R_k il raggio rappresentativi della classe dimensionale k -esima (Tab. 1), r_a è la densità dell'aria, g è l'accelerazione di gravità.

Nel calcolo di F_{sk} , per tener conto della produttività dei differenti tipi di suolo, è definita la costante d_k , come:

$$d_k = a \ b_k \ g_k$$

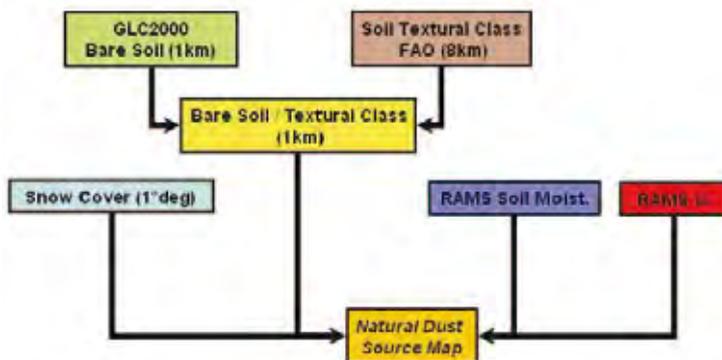
dove, come abbiamo visto, a tiene conto della copertura vegetale, b_k rappresenta la frazione di argilla, limo, sabbia nel tipo di suolo, g_k è il fattore di produzione di polvere minerale per ciascuna delle quattro classi dimensionali (vedi Tab.1).

La costante dimensionale c_1 è pari a $2.4 \times 10^{-4} \text{ m}^5 \text{ kg s}^2$ ed è stata determinata empiricamente [Nickovic et al. 2001].

Il modello DUSTEM, che è stato adottato in prima battuta per simulare alcuni episodi di trasporto di polvere dal deserto di Alashan su Pechino, tiene conto anche della copertura nevosa che in tali zone è presente e che riduce la proprietà emissiva del suolo. Nelle simulazioni di episodi di trasporto di polvere sahariana ovviamente questa opzione non viene utilizzata, per cui si omette una descrizione di dettaglio.

Nella figura seguente è riportato lo schema a blocchi del modello di emissione DUSTEM: dalle informazioni del "GLC2000 land cover" e della "FAO Textural Map" si ottiene la mappa delle zone di suolo nudo che, insieme alle stime su base oraria di umidità del suolo w e di velocità di frizione u^* fornite dal modello RAMS, ed eventualmente alla copertura nevosa, costituisce l'input al modello emissivo.

Fig. 5 - Schema a blocchi del modello di emissione DUSTEM



1.2.1 Configurazione del modello DUSTEM

Per il presente caso studio, con il modello DUSTEM è stato simulato il rateo emissivo di polvere minerale per ciascuna delle quattro classi dimensionali, su base oraria, per il mese di giugno 2006. Dal momento che i files relativi alle emissioni devono avere la stessa risoluzione spaziale di quella adottata nella configurazione del modello di trasporto e deposizione CAMx, pari a 30 km, si è reso necessario ricampionare opportunamente gli input territoriali e meteorologici utilizzati da DUSTEM.

In particolare, la mappa di “suolo nudo” con risoluzione a 1 Km è stata ricampionata a 30 Km, scegliendo come classe rappresentativa della cella di 30 Km, quella che si presenta con più alta frequenza all’interno della cella stessa, con l’utilizzo del software ARCMAP [www.esri.com]. Le stime orarie delle variabili meteorologiche ottenute dal modello RAMS, l’umidità del suolo w e la velocità di frizione u*, sono state interpolate in modo da passare da 60 a 30 Km di risoluzione.

I files in uscita da DUSTEM sono stati ritagliati e proiettati in coordinate polari stereografiche oblique con GDAL [Geospatial Data Abstraction Library - <http://www.gdal.org/>], in modo da corrispondere esattamente al dominio di studio e al tipo di georeferenziazione utilizzati dal modello di trasporto e deposizione. GDAL è un tool open-source che permette di operare delle trasformazioni su dati raster georiferiti.

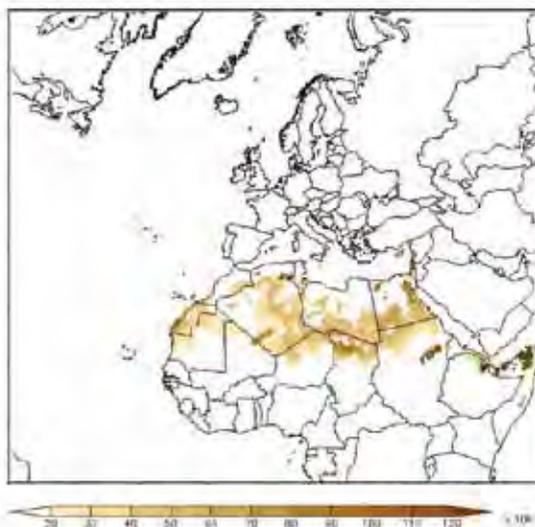


Fig. 6 - Rateo emissivo cumulato (espresso in 10⁸ g/h) sul periodo 01-30 giugno 2006 per CCR1

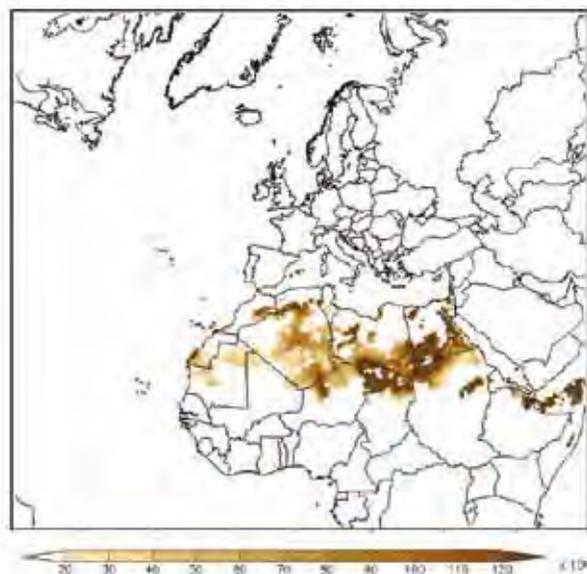


Fig. 7 - Rateo emissivo cumulato (espresso in 10^8 g/h) sul periodo 01-30 giugno 2006 per CCR2

A titolo di esempio, sono riportate (Fig. 6 e Fig. 7) le mappe relative al rateo emissivo, cumulato su tutto il periodo della simulazione, per la prima e la seconda classe dimensionale.

1.3 Il modello di trasporto e deposizione CAMx

Il modello dispersione CAMx, Comprehensive Air quality Model with extensions, sviluppato da ENVIRON International Corporation (<http://www.camx.com/>), è un modello di dispersione fotochimico euleriano a griglia.

Il modello si basa sull'equazione generale del trasporto, o di continuità, riferita ad un sistema di coordinate fisso o euleriano. Questa equazione, in coordinate verticali terrain following, è espressa nella seguente forma:

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -\nabla_H \cdot V_H \cdot c_1 + \left[\frac{\partial(c_1 \eta)}{\partial z} - c_1 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial h}{\partial t} \right) \right] + \nabla \cdot \rho K \Delta \left(\frac{c_1}{\rho} \right) + \left[\frac{\partial c_1}{\partial t} \Big|_{\text{Chemistry}} + \frac{\partial c_1}{\partial t} \Big|_{\text{Emission}} + \frac{\partial c_1}{\partial t} \Big|_{\text{Removal}} \right]$$

dove V_H è il vettore del vento orizzontale, h è l'*entrainment rate* netto verticale definito come $h = dh/dt - w$, h è l'altezza dello strato di interfaccia, ρ è la densità dell'atmosfera, K è il coefficiente di diffusività/turbolenza.

La variazione nel tempo della concentrazione, in ogni punto griglia e per ogni specie considerata, è espressa come la somma dei contributi dovuti alla avvezione orizzontale, al trasporto verticale, alla diffusione orizzontale e verticale dovuta alla turbolenza, alla chimica, che dipende dal meccanismo scelto, all'emissione delle sorgenti presenti, alla rimozione dovuta alla deposizione secca e umida.

L'equazione di continuità è risolta con un metodo numerico che, separando i termini dell'equazione in moduli - tecnica dello splitting - ne computa in serie il singolo contributo ad ogni passo temporale. In prima battuta viene valutato il contributo alle emissioni da tutte le sorgenti, poi il trasporto orizzontale, il trasporto verticale, la diffusione verticale, la diffusione orizzontale, la deposizione umida, la chimica. La deposizione secca è trattata calcolando per ogni specie una velocità di deposizione, funzione del land use e delle condizioni meteorologiche locali, ed è inclusa nel calcolo della diffusione verticale. In particolare, per quanto riguarda l'aerosol, la deposizione secca avviene per diffusione, impatto e deposizione gravitazionale e viene stimata utilizzando l'approccio di Slinn e Slinn (1980); la dimensione delle particelle rappresenta la variabile dominante in questo processo. Per quanto riguarda la deposizione umida, viene utilizzato l'approccio di Seinfeld e Pandis (1998).

Ad ogni passo temporale si ottiene quindi la concentrazione delle specie prese in esame in ciascuna cella del dominio tridimensionale.

Per sfruttare al meglio le risorse di calcolo, il modello offre la possibilità di effettuare simulazioni su griglie telescopiche innestate, allo scopo di ottenere su domini più piccoli una maggiore risoluzione.

Il modello permette di simulare il trasporto e le trasformazioni chimiche in fase gassosa sulla base di meccanismi chimici ridotti (CB4, SAPRC99); inoltre è possibile includere la chimica del particolato sia organico che inorganico, indicandone la granulometria. E' possibile effettuare simulazioni in modalità inerte, escludendo il modulo chimico.

Il modello necessita di input meteorologici (campi tridimensionali di vento, di temperatura, di pressione, dei coefficienti di diffusione verticale, della concentrazione media di vapor d'acqua, copertura nuvolosa, pioggia), di input emissivi (emissioni da sorgenti puntuali, areali, lineari), di concentrazioni iniziali e al contorno, del meccanismo chimico (eventualmente deve essere specifico se inerte).

Relativamente all'input meteorologico, occorre sottolineare che il modello è stato progettato per essere associato ad un modello prognostico (RAMS, MM5, WRF-ARV) in grado di fornire tutti i campi richiesti con elevata qualità.

E' possibile implementare il modello secondo varie configurazioni e, di conseguenza, non tutti gli input sono obbligatori. Nel file di controllo CAMx.in devono essere specificate tutte le informazioni necessarie al programma: dominio temporale, dimensione e risoluzione della griglia, tipo e origine del sistema di coordinate, specie da simulare, moduli attivati/disattivati, path dei files di input/output.

Il modello fornisce in uscita le stime di concentrazione media oraria, nonché le quantità depositate al suolo, relative alla rimozione secca ed alla rimozione umida, per ogni specie inquinante simulata.

1.3.1 Implementazione di pre/postprocessori per CAMx

Data la complessità e la mole di dati necessari come input al modello, la realizzazione di questi file ha richiesto l'utilizzo di una serie di preprocessori. Alcuni sono forniti direttamente da ENVIRON International Corporation, altri sono stati appositamente implementati per la messa a punto della catena modellistica RAMS-DUSTEM-CAMx.

Relativamente all'input meteorologico, è stato utilizzato il processore *rams-camx_v4.6*, che estrae e formatta i campi meteorologici ottenuti dal modello RAMS in inputs per CAMx. Il modulo è stato configurato tramite l'utilizzo di un file di input (*ramscamx.namelist*) nel quale sono riportate le informazioni relative al dominio spaziale e temporale: sono state introdotte alcune modifiche per la gestione di periodi temporali estesi.

L'input emissivo fornito dal modello DUSTEM è stato opportunamente formattato attraverso l'utilizzo di un modulo fortran, *EMIS_ASCBIN*, appositamente implementato nell'ambito di questo lavoro.

Per le condizioni al contorno e iniziali è stato utilizzato il modulo *ICBC* fornito dalla ENVIRON. Per la realizzazione del file di land use è stato adoperato il data set Global Land Cover 2000 (GLC2000), disponibile gratuitamente alla risoluzione di 1 km in formato ESRI GRID al sito <http://bioval.jrc.ec.europa.eu/products/glc2000/products.php>.

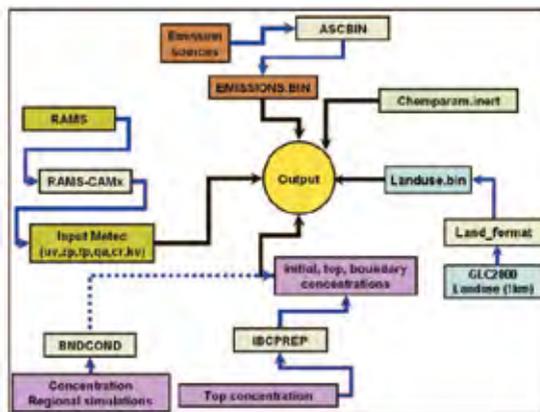
Tale data set è stato elaborato con ARCMAP producendo un file proiettato in coordinate polari stereografiche oblique, ritagliato sul dominio di studio, ricampionato alla risoluzione spaziale analoga a quella della simulazione ed infine decodificato secondo le categorie di land use implementate nel modello CAMx. Il file ascii così ottenuto è stato quindi rielaborato con un processore sviluppato appositamente (*Land_format*), al fine di renderlo compatibile con i formati previsti dal modello CAMx. Il processore *Land_format* produce due file, uno binario contenente dati di land use e uno ascii contenente i valori di albedo, visibilità e ozono (*AHO.bin*).

È stato predisposto il file ascii *chemparam*, in cui vengono riportate alcune specifiche della

simulazione, tra cui il diametro aerodinamico, la densità e altri parametri caratteristici del particolato in esame; inoltre è necessario specificare che nelle simulazioni non viene richiamato alcun meccanismo chimico, ma viene effettuata una trattazione in modalità inerte.

Infine, sono stati messi a punto alcuni postprocessori per la gestione degli output del modello CAMx. In particolare, sono stati implementati alcuni moduli fortran, GRADS_CONC, GRADS_DEP, che rendono le uscite del modello, rispettivamente files di concentrazione e deposizione, direttamente interfacciabili con il software grafico GrADS, Grid Analysis and Display System (<http://www.iges.org/grads/>). GrADS è un *tool* interattivo sviluppato in ambiente linux che consente, attraverso script personalizzati, la gestione e la visualizzazione di grandi quantità di dati.

Fig. 8 - diagramma di flusso dei preprocessori implementati



1.3.2 Configurazione del modello CAMx

Nell'ambito di questo lavoro, CAMx è stato configurato su un dominio di calcolo di poco inferiore a quello relativo al modello meteo RAMS (vedi fig. 2), con una estensione di 11400x10200 Km². Il dominio di calcolo, in coordinate polari stereografiche oblique (polo lat 40°, lon 5°), è costituito da 380 per 340 celle quadrate di 30 Km di lato. Nella simulazione sono stati considerati 18 livelli verticali, da 10 m a 10500 m, con una risoluzione più alta in prossimità del suolo.

I files che costituiscono l'input meteorologico, forniti da RAMS, sono stati interpolati (da circa 60 Km a 30 Km), proiettati in coordinate polari stereografiche oblique e opportunamente formattati utilizzando il processore *rams-camx_v4.6*. Ciascun file contiene le stime orarie delle variabili per ogni giorno della simulazione.

I files di emissione, forniti dal modello DUSTEM, anch'essi proiettati in coordinate polari stereografiche oblique con una risoluzione di 30 km, sono riferiti alle stime orarie delle emissioni per ogni giorno della simulazione e per ognuna delle quattro classi dimensionali.

Per simulare il trasporto e la deposizione della polvere minerale in modalità inerte è stato escluso il modulo chimico. In particolare, è stato eseguita una run del modello per ciascuna delle quattro classi dimensionali.

Per attivare i moduli corrispondenti alla deposizione secca e umida è stato necessario elaborare due files, il primo relativo al *land use* del dominio di calcolo alla risoluzione di 30 Km e il secondo contenente dati relativi all'albedo, visibilità e alla concentrazione di ozono.

Infine, i files relativi alle concentrazioni iniziali e al contorno, considerate pari a zero, sono stati elaborati con il preprocessore ICBC.

Con questa configurazione sono stati eseguite quattro run, relative a ciascuna classe dimensionale di polvere minerale, per l'intero mese di giugno 2006; nella tabella sono riportate le principali caratteristiche delle simulazioni eseguite.

Tab. 3 - Principali caratteristiche delle simulazioni eseguite

Modello	CAMx versione 4.31
Periodo	01/06/2006 – 30/06/2006
Risoluzione temporale	oraria (720 ore)
Dominio di calcolo	Dimensioni: 11400x10200 Km ² ; 380 x 340 celle Risoluzione spaziale: 30 Km Coordinate: polari stereografiche oblique Polo: lat 40° - lon 5°
Livelli verticali	18 livelli; da 10 m a 10500 m
Input meteo	RAMS; variabili su base oraria, risoluzione 60 Km, con interpolazione 30 Km
Deposizione secca	Attivata - Slinn e Slinn (1980)
Deposizione umida	Attivata - Seinfeld e Pandis (1998)
Chimica	Disattivata/modalità inerte
Concentrazioni iniziali e al contorno	nulle
Emissioni areali	DUSTEM; variabili su base oraria; risoluzione 30 Km aerosol, 4 classi dimensionali
Diametro aerodinamico delle classi dimensionali	CCR1 : 1 mm - 2 mm CCR2 : 2 mm - 20 mm CCR3 : 20 mm - 50 mm CCR4 : 50 mm - 100 mm
Run eseguite	4 run, una per ogni classe dimensionale
Output	Concentrazioni medie orarie (file.avg) Quantità depositate al suolo su base oraria (file.dep)

Le uscite numeriche del modello, corrispondenti alle concentrazioni e alle quantità depositate di polvere, sono state elaborate, in modo da ottenere le mappe georeferite e le serie temporali dei valori di concentrazione e di deposizione.

In pratica, solo le due prime classi dimensionali, CCR1 e CCR2, sono significative nell'ambito del trasporto su grandi distanze, in quanto il particolato di dimensioni superiori ha una velocità di sedimentazione maggiore e, di conseguenza, viene rimosso dall'atmosfera in prossimità delle sorgenti emissive [Tegen and Fung 1994]. Per questo motivo di seguito verranno analizzati solo i risultati relativi alle prime due classi e, complessivamente, alle concentrazioni e alle deposizioni del particolato con diametro aerodinamico compreso tra 1 mm e 20 mm (CCR1+CCR2). In tabella 4 sono elencati i tipi di elaborati grafici ottenuti dalle simulazioni, riportati nel terzo capitolo e in appendice (in neretto).

Tab. 4 - Elaborati grafici ottenuti dalle simulazioni.

Concentrazione media giornaliera della somma di CCR1 e CCR2, integrata su tutti i livelli verticali (10 – 10500 m); 30 immagini; ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
Concentrazione media oraria della somma di CCR1 e CCR2; primo livello (10 m); 720 immagini; ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Concentrazione media giornaliera della somma di CCR1 e CCR2; primo livello (10 m); 30 immagini; ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Concentrazione media giornaliera di CCR1; primo livello (10 m); 30 immagini; ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Concentrazione media giornaliera di CCR2; primo livello (10 m); 30 immagini; ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Sezione verticale (10 – 10500 m) della concentrazione media giornaliera della somma di CCR1 e CCR2, alla latitudine di Firenze; 30 immagini; ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Sezione verticale (10 – 10500 m) della concentrazione media giornaliera della somma di CCR1 e CCR2, alla longitudine di Firenze; 30 immagini; ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Grafici della serie temporale della concentrazione media oraria di CCR1 e CCR2 nei siti recettori di Firenze, Lucca, Grosseto; 3 grafici; ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Grafici della serie temporale della concentrazione media oraria della somma di CCR1 e CCR2 nei siti recettori di Firenze, Lucca, Grosseto; 3 grafici; ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Grafici della serie temporale della concentrazione media giornaliera di CCR1 + CCR2 nei siti recettori di Firenze, Lucca, Grosseto; 3 grafici; ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Grafici della sezione verticale (10 – 10500 m) della concentrazione media oraria di CCR1 e di CCR2, nei siti recettori di Firenze, Lucca, Grosseto; 3 gruppi di 720 grafici; ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Grafici della sezione verticale (10 – 10500 m) della concentrazione media giornaliera di CCR1 e di CCR2, nei siti recettori di Firenze, Lucca, Grosseto; 3 gruppi di 16 grafici (dal 15 al 30 giugno); ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Quantità di polvere depositata al suolo, cumulata giornaliera, relativa alla rimozione secca, della somma di CCR1 e CCR2; 30 immagini; ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
Quantità di polvere depositata al suolo, cumulata giornaliera, relativa alla rimozione secca, di CCR1; 30 immagini; ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
Quantità di polvere depositata al suolo, cumulata giornaliera, relativa alla rimozione secca, di CCR2; 30 immagini; ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
Quantità di polvere depositata al suolo, cumulata giornaliera, relativa alla rimozione umida, della somma di CCR1 e CCR2; 30 immagini; ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
Quantità di polvere depositata al suolo, cumulata giornaliera, relativa alla rimozione umida, di CCR1; 30 immagini; ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
Quantità di polvere depositata al suolo, cumulata giornaliera, relativa alla rimozione umida, di CCR2; 30 immagini; ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)

2. Analisi meteorologica

In numerosi lavori scientifici e programmi internazionali quali MEIDEX l'emissione, il trasporto e la deposizione dell'aerosol naturale proveniente dal deserto del Sahara nel Mediterraneo sono stati ampiamente studiati. Dei tre meccanismi indicati quello di emissione è sicuramente il meno noto. Ciononostante le condizioni sinottiche atmosferiche e lo stato del suolo favorevoli all'immissione delle polveri in atmosfera sono ben note, insieme a quelle necessarie per il trasporto nel bacino del Mediterraneo. In particolare l'emissione è sempre accompagnata da una irruzione di una massa d'aria relativamente proveniente dal nord Europa o dai Balcani che si insinua, attraverso la Algeria, Libia o l'Egitto fin dentro il Ciad. Queste masse d'aria sono caratterizzate da venti tesi e costanti nei bassi strati con gradienti termici di alcuni gradi sia positive che negative. Queste intrusioni profonde sono relativamente poco frequenti durante il semestre primavera – estate, circa 6 per anno [Vizy & Cook, 2006]. Ciò nonostante riescono a mobilitare notevoli quantità di polveri che rimangono sollevate, al di sopra del boundary layer sahariano in attesa che altri meccanismi atmosferici li sospingano lontano dalle zone di emissione quali la depressione di Bodele [Washington et al, 2006]. Il gradiente termico dell'aria alla superficie poi ha due importanti effetti nello stimolare l'emissione: il primo è di tipo atmosferico, cioè in corrispondenza del fronte della massa d'aria il vento termico ortogonale alla direzione di spostamento della massa d'aria stessa, viene accelerato alla superficie aumentando di conseguenza la frizione al suolo e quindi l'energia a disposizione per il sollevamento della polvere. Situazioni orografiche particolari poi amplificano, per effetto venturi, tali condizioni meteo. Il gradiente termico superficiale positivo ha però un secondo aspetto importante: compattare la crosta superficiale del suolo sabbioso, riducendone il contenuto di umidità, rendendola più propensa all'emissione. Tale effetto è stato studiato in alcuni deserti mondiali come quello del Gobi in Cina. Dopo che la polvere è stata mobilitata e si trova sospesa al di sopra del boundary layer è necessaria una circolazione compatta e persistente in quota, tra 850 e 700 hPa, che possa trasportarla altrove. In questo caso le direzioni prevalenti sono tipicamente due: la prima è legata al flusso delle cosiddette African Easterly Waves (AEWs) tropicali, che nel loro moto occidentale sospingono le polveri sull'Atlantico raggiungendo a volte anche la zona Caraibica. La seconda direzione, quella che punta direttamente nel Mediterraneo ed in Europa, necessita di un sistema di circolazione ciclonico semi stazionario posizionato sulla penisola Iberica e/o sulla Francia. In questo caso solamente se è presente una circolazione anticiclonica posizionata sul nord Africa, tra Marocco e Algeria, si costituisce un tubo di flusso compatto ed esteso che da una parte impedisce alle polveri di disperdersi orizzontalmente e dall'altro compiere alcune migliaia di chilometri in poco tempo. In questo caso si hanno i veri e propri getti di polveri chiamati "dust – plumes". Infine la deposizione delle polveri dipende sia dai meccanismi di rimozione secca, ovvero la ricaduta a terra per gravità laddove la circolazione atmosferica non riesce più a mantenere in volo il particolato, sia per effetto di moti convettivi ad esempio legati alla precipitazione.

2.1 Situazione sinottica

L'evento analizzato in questo progetto si articola in un'estensione temporale di circa 20 giorni, almeno per quanto riguarda la componente atmosferica. Per sintetizzare esaustivamente i vari meccanismi dinamici sia sulla superficie che in quota è utile definire due regioni per il calcolo di grandezze medie esplicative, in particolare sono presentati grafici denominati di Howmuller, latitudine – tempo, dove le grandezze sono mediate lungo la longitudine negli intervalli relativi. Nella figura seguente è riportato, per la regione 15°E – 40°E la differenza di temperatura in quota ad 850hPa, tra la media termica del mese di giugno 2006 e il valore giornaliero. E' evidente a partire dal 4 giugno una imponente discesa di aria, di origine nord Europea fino a latitudini basse (25°N) che, pur cambiando caratteristiche termodinamiche, si estingue solo il 15 giugno. Anche nel settore 10°W – 10°E è interessato da una fase intensa di discesa di aria relativamente più fresca durante i primi giorni di giugno. Durante lo stesso periodo analizzando i campi di vento superficiale, separatamente per le componenti zonale u e meridionale v , è evidente l'intensità e la persistenza del flusso responsabile del sollevamento della polvere desertica nei vari comparti analizzati.

Fig. 9 - Diagramma latitudine – tempo dell'anomalia di temperatura in quota a 850hPa, mediata lungo le longitudini nell'intervallo 15°E – 40°E

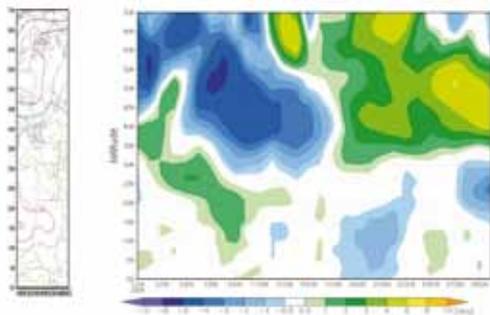


Fig. 10 - Diagramma latitudine – tempo dell'anomalia di temperatura in quota a 850hPa, mediata lungo le longitudini nell'intervallo 10°W – 10°E

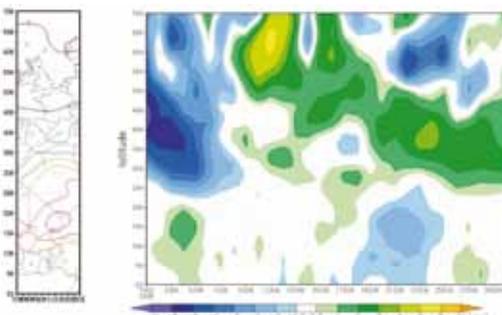


Fig. 11 - Diagramma latitudine – tempo della componente zonale del vento settore Est (15°E – 40°E)

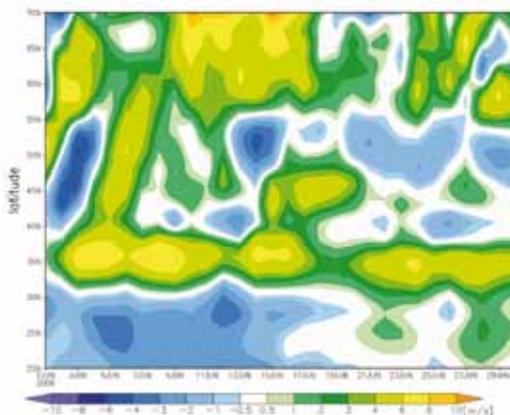
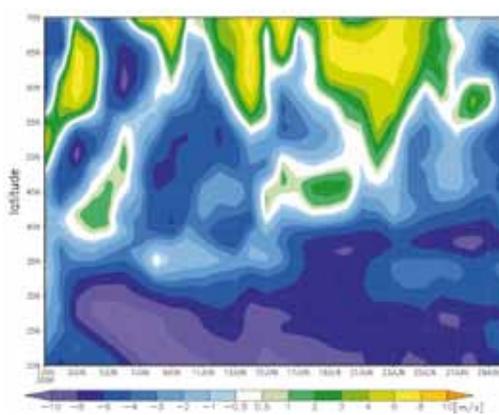


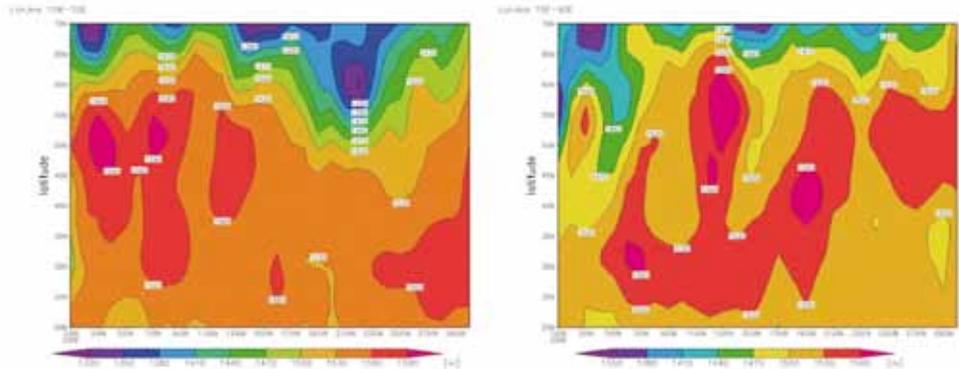
Fig. 12 - Diagramma latitudine – tempo della componente meridionale del vento settore Ovest (10°W – 10°E)



Dall'analisi dei campi di vento è evidente come la fase di propagazione occidentale alla latitudine 20° - 35°N permanga per il periodo 4 - 17 giugno nel settore est, mentre la propagazione meridionale sia ben più estesa alle medesime latitudini, sebbene la fase più intensa si concluda verso il 21 giugno. Alle latitudini più settentrionali proprio sul Mediterraneo e sull'Italia in particolare è evidente il cambio di direzione proprio dopo il 15 giugno. Dal 15 al 20 giugno infatti la circolazione è a prevalenza sud occidentale - occidentale favorendo in questo modo l'arrivo delle polveri sul nostro paese.

Le successive immagini riportano il campo di geopotenziale ad 850hPa mediato sempre sulle due zone di riferimento per l'intero mese di giugno. Appare evidente come il meccanismo che scatena i flussi superficiali e poi li mantiene attivi per alcuni giorni sia inizialmente l'alta pressione che si sviluppa sul Marocco ed Algeria probabilmente generata dal cosiddetto Heat Low system ovvero la bassa pressione al suolo per espansione adiabatica dell'aria riscaldata sopra la zona desertica a sud della catena dell'Atlante. Tale fenomeno che è indicato da molti come parte integrante del sistema monsonico dell'Africa occidentale tropicale, proprio in questo periodo acquisisce vigore. La sua stazionarietà così come l'intensità associata però cambia molto e dipende sia dal riscaldamento dell'aria come detto ma anche dal regime dei flussi Atlantici.

Fig. 13 - Diagramma latitudine - tempo della del geopotenziale ad 850hPa sia per il settore Ovest (10°W - 10°E) a sinistra sia per quello Est (15°E - 40°E)

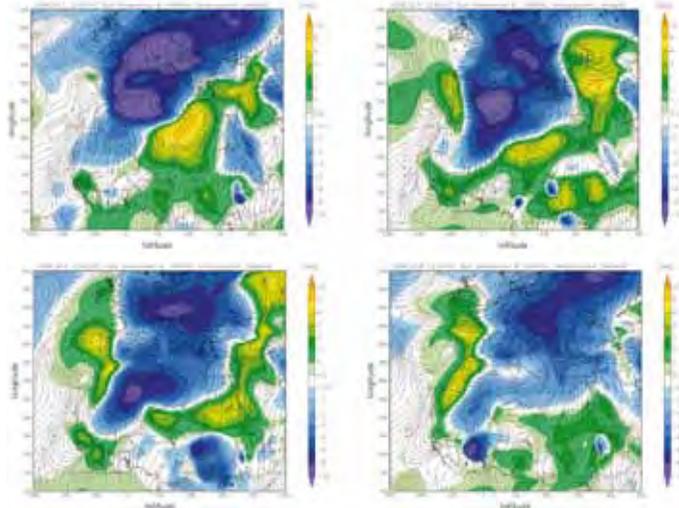


2.2 Campi di vento

L'evoluzione dei campi di vento alla superficie evidenzia l'azione di stimolazione dell'emissione dalla superficie dovuta all'afflusso di masse d'aria mobilitate dalla genesi di un massimo relativo di pressione sulla Libia che svolge il ruolo di modulatore della circolazione sul Mediterraneo durante l'intero mese di giugno e che forza sia i meccanismi di sollevamento che di trasporto delle polveri.

Per quanto riguarda l'emissione ed il sollevamento è interessante osservare i primi giorni di giugno 2006 nella seguente figura.

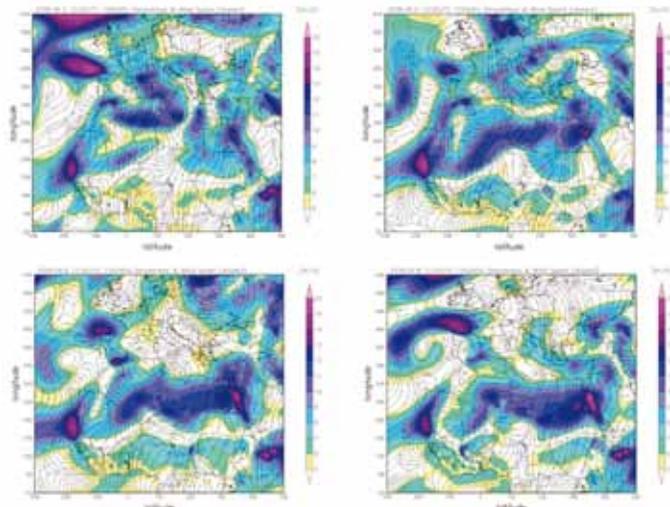
Fig. 14 - Campi di linee di flusso alla superficie ed anomalia giornaliera a 1000hPa per le ore 12:00 UTC per i giorni, in senso orario, 2, 4, 6, 8 giugno 2006.



In essa sono riportate, per quattro scadenze differenti, il campo delle linee di flusso alla superficie e di anomalia termica alla quota di 850hPa. È ben evidente la compattezza dei flussi superficiali sia le caratteristiche termodinamiche della massa d'aria stessa definita dalla differenza tra il valore mensile mediato e il valore giornaliero della temperatura. Nella figura successiva è mostrato il campo di velocità del vento che esprime la forza applicata dal vento alla superficie per le stesse scadenze temporali.

E' di nuovo evidente quanto sia intenso l'evento emissivo descritto durante il giugno 2006. Tre sono le zone di maggiore stress superficiale a partire da est: regione Sudan – Ciad, poi Algeria – Mali – Mauritania ed infine la costa Marocchina. I venti, in particolare quelli nord orientali che spirano sul Sudan – Ciad, sono conosciuti come Harmattan e svolgono un ruolo preponderante nella dinamica atmosferica tropicale del Monzone Africano estivo. Durante la prima decade del giugno 2006 il pattern atmosferico alla superficie rimane intenso e compatto garantendo una continua emissione di polveri dalle zone interessate.

Fig. 15 - Campi di linee di flusso ed intensità del vento alla superficie per le ore 12:00 UTC per i giorni, in senso orario, 2, 4, 6, 8 giugno 2006.

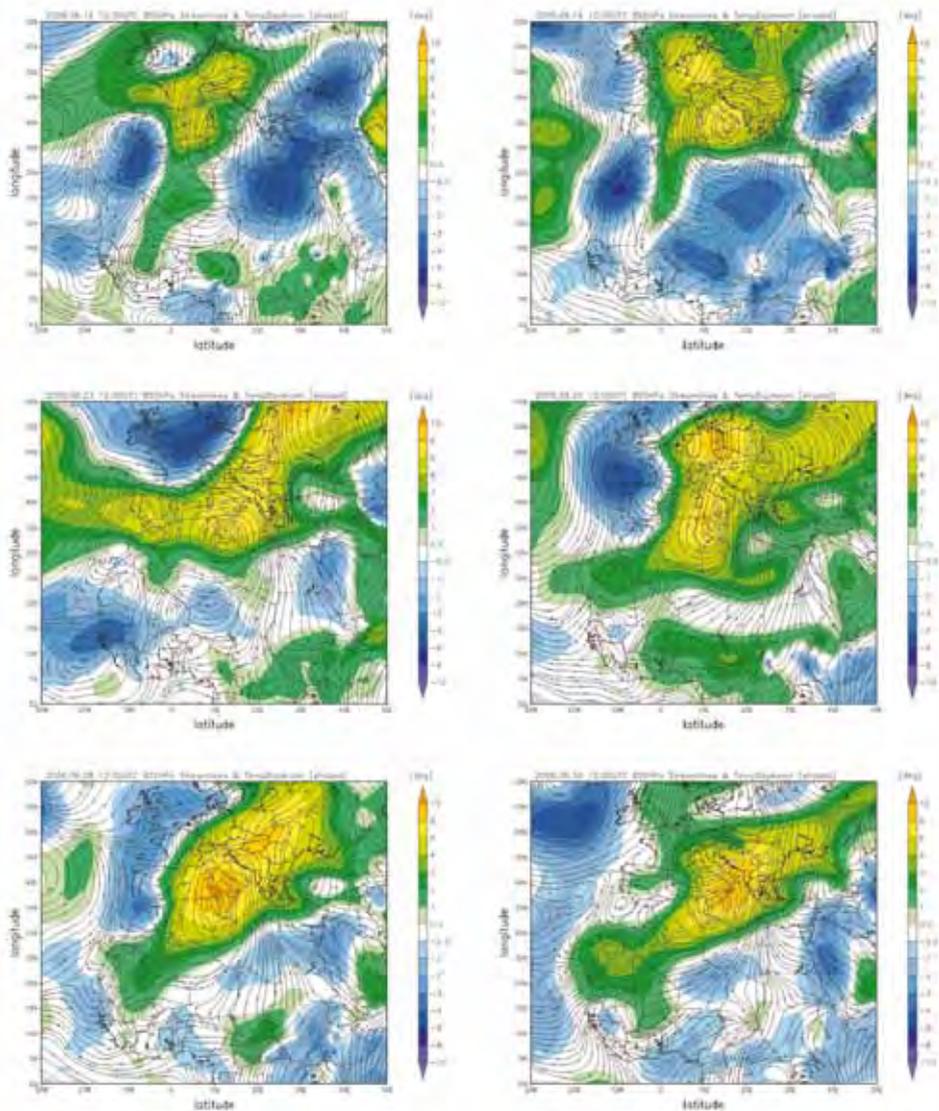


Durante la seconda e terza decade del mese infine la situazione atmosferica in quota, favorita dall'espansione dell'anticiclone posizionato sulla Libia, diviene favorevole al trasporto degli aerosols verso il mediterraneo centrale e l'Italia in particolare.

Analizzando le immagini mostrate nella figura successiva si vede come già dal 16 giugno 2006 si sia instaurato un flusso costante di notevole spessore barico, da 850hPa a 500hPa, diretto dall'Algeria verso l'Italia.

Con qualche modifica tale configurazione, mantenuta dalla stazionarietà dell'alta pressione Libica, permane fino a fine mese. Da sottolineare che intorno al 23 giugno una perturbazione Atlantica, riesce a lambire il Mediterraneo Centrale. A questa perturbazione sono associate anche delle deboli precipitazioni che sia per effetto della precipitazione che dei moti di rimescolamento verticale in quota dell'aria indeboliscono il flusso sud occidentale responsabile del trasporto delle polveri sull'Italia senza però interromperlo del tutto. Dal 26 giugno infine il campo di alta pressione torna nuovamente ad espandersi e garantire la continuità del trasporto degli aerosols.

Fig. 16 - Campi di linee di flusso ed intensità del vento alla quota di 850hPa e anomalie giornaliere di temperatura per le ore 12:00 UTC per i giorni, in senso orario, 16, 19, 23, 26, 28, 30, giugno 2006.



3. Trasporto e deposizione di polvere sahariana nel Mediterraneo

I risultati ottenuti nelle due simulazioni, relativi alle prime due classi dimensionali di particolato, sono costituiti dalla concentrazione e deposizioni su base oraria di polvere minerale, su un dominio di calcolo molto esteso, 380x340 celle di 30 Km per 18 livelli verticali, da 10 m a 10500 m.

Le mappe e i grafici elaborati sono moltissimi, dalle mappe di concentrazione al primo livello su base oraria, o giornaliera, per le due frazioni granulometriche e per la somma delle due, alla concentrazione media giornaliera integrata su tutti i livelli, alle sezioni verticali della concentrazione media giornaliera, alle deposizioni cumulate giornaliere, ai grafici di concentrazione nei tre siti recettori, Firenze, Lucca, Grosseto (vedi tab. 5). Solo una piccola parte degli elaborati grafici è stata inserita nel report, mentre la parte più cospicua è riportata in appendice.

In questo capitolo è stata elaborata una sintesi dei risultati volta a evidenziare i meccanismi di trasporto e deposizione della polvere minerale dal deserto del Sahara sull'Europa, con particolare attenzione all'Italia e alla Toscana. Le analisi di dettaglio nei tre siti recettori ed il confronto con le misure effettuate durante la campagna di PATOS1, oltre a completare il quadro, costituiscono una sorta di validazione dell'approccio modellistico adottato.

3.1 Analisi dell'episodio - giugno 2006

Le mappe della concentrazione media giornaliera al primo livello, come somma delle due frazioni, mostrano il primo ingresso della polvere minerale sulla penisola Iberica il 6 giugno come diretto interessamento della circolazione anticiclonica in quota sul Marocco. Nei giorni successivi la polvere raggiunge il nord Europa (Francia, UK, Norvegia), per spostarsi poi verso nord-est, est e interessare, dal 16 giugno, anche il nord Italia, sospinta per espansione dell'alta pressione Libica. Nei giorni 17 e 18 si presentano le concentrazioni più alte in Spagna, Francia, Svizzera, Germania, Italia e penisola Balcanica. Nei giorni successivi, fino al 30 giugno, una vasta area che va dal Mediterraneo occidentale al nord Europa (penisola Scandinava e Russia) è investita dalla polvere del deserto, sia in quota che nei livelli più bassi. Nei giorni 24 e 25 giugno sull'Italia centro-settentrionale si nota una sostanziale diminuzione della concentrazione, dovuta all'ingresso di una perturbazione ciclonica di origine Atlantica che interrompe momentaneamente il flusso sud-occidentale sull'Italia Fig. 17. Nei giorni successivi anche questa area viene di nuovo interessata dalla polvere del deserto, e il meccanismo di trasporto diretto dal nord Africa riprende proseguendo fino al 30 giugno.

Le mappe di concentrazione media giornaliera integrata sull'intera colonna d'aria verticale, mostrano nei giorni 24 e 25 una diminuzione meno marcata, segno della presenza di polvere in quota: questo evidenzia come l'intrusione di aria da nord-ovest interessi principalmente i bassi strati dell'atmosfera per effetto del fronte freddo, associato alla perturbazione Atlantica. Considerando l'intero mese di giugno, le mappe della concentrazione integrata su 18 livelli sono in sostanziale accordo con le mappe relative al primo livello, ma mostrano, soprattutto sull'Atlantico, la presenza di polvere in quota su un'area più estesa rispetto all'area interessata dalla polvere nello strato più basso. Queste mappe forniscono una informazione analoga a quella che si ottiene dalle immagini TOMS (*Total Ozone Mapping System*); non è possibile tuttavia un semplice confronto, in quanto l'aerosol index, ottenuto con un metodo che utilizza l'assorbimento dell'aerosol nel campo dell'infrarosso, non è direttamente correlabile alla stima della concentrazione di polvere del modello. A titolo di esempio, in fig. 18 sono riportate le mappe ottenute dalle stime modellistiche e le immagini TOMS, relative ai giorni 26 e 27 giugno.

Dalle mappe della concentrazione media giornaliera, al primo livello, delle due frazioni granulometriche, CCR1 e CCR2, si nota che la concentrazione della frazione più grossa trasportata sull'Europa è generalmente più alta della frazione fine, mentre nell'ultimo periodo, dal 26 al 30 giugno, la concentrazione delle due frazioni è circa uguale. Per quanto riguarda la deposizione secca su base giornaliera, le quantità relative alla frazione più grossa sono sempre molto maggiori rispetto a quelle della frazione fine. La deposizione umida, invece, interessa esclusivamente la fascia equatoriale, dove sono attivi i sistemi convettivi profondi associati al Monzone Africano Occidentale. A titolo di

esempio nella fig. 19 sono riportate le mappe dei giorni 16, 17, 18 giugno, relative alla deposizione secca e umida.

Per avere maggiori informazioni riguardo alla distribuzione verticale della polvere, sono stati elaborati i grafici relativi alla sezione verticale della concentrazione media giornaliera della somma delle due frazioni; sono stati elaborati due tipi di mappe, le cui sezioni sono relative alla latitudine o alla longitudine di Firenze (LAT 43.78°, LON 11.28°). Sull'asse delle x sono indicate le principali città alla latitudine/longitudine di Firenze, mentre sull'asse delle y è riportata la quota in metri (10 – 10500 m). La prima serie di mappe (fig. 20), relative alla sezione LAT 43.78°, mostrano dal 6 giugno l'ingresso della polvere sulla Spagna (La Coruna) e poi sulla Francia (Toulouse) con una distribuzione in quota che riguarda sia livelli più bassi che quote alte, fino a 5000-7000 m. Il giorno 15 giugno su Firenze si evidenzia la presenza di polvere a quote molto alte, tra 4000 e 9000 m, che però non interessa il livello più basso. Dal 16 a al 22 giugno sull'Europa e anche, in particolare, su Firenze la concentrazione di polvere è molto alta, soprattutto tra 1000 e 8000-10000 m, mentre nel livello più vicino al suolo i valori di concentrazione sono notevolmente più bassi, di oltre un ordine di grandezza (30-40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ vs 200-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Dal 23 giugno su Firenze la concentrazione diminuisce in maniera drastica; il 24 si verifica un intervallo, la concentrazione è praticamente nulla, mentre già dal giorno successivo nei livelli più alti, sopra 1000 m, si notano concentrazioni rilevanti. Dal 26 al 30 giugno Firenze è interessata da significativi livelli di concentrazione di polvere, che si sviluppano fino a quote superiori ai 9000 m e hanno un massimo intorno a 3000-4000 m: le concentrazioni in quota sono comunque più basse rispetto al periodo 16-22 giugno.

Analogamente (fig. 21), i grafici della sezione verticale relativi alla longitudine di Firenze (LON 11.28) mostrano lo stesso fenomeno lungo la direzione sud – nord, partendo da Youunde (Cameroon) a Lilestron (Norvegia). Osservando le mappe dei giorni 14 e 15 è interessante notare come le polveri arrivino su Firenze sia da sud che da nord; anche in questo caso sono evidenti le alte concentrazioni in quota nel periodo 16-22 giugno, l'intervallo con assenza di polveri dal 23 al 24, la loro presenza in quota il 25 e di nuovo il fenomeno dell'intrusione sahariana dal 26 al 30, con una intensità sicuramente inferiore ai giorni precedenti nelle quote più alte.

Fig. 17 – Mappe delle concentrazioni medie giornaliere di polvere minerale (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) con diametro aerodinamico compreso tra 1 e 20 μm , al primo livello (10 m), stimate dal 10 al 24 giugno 2006.

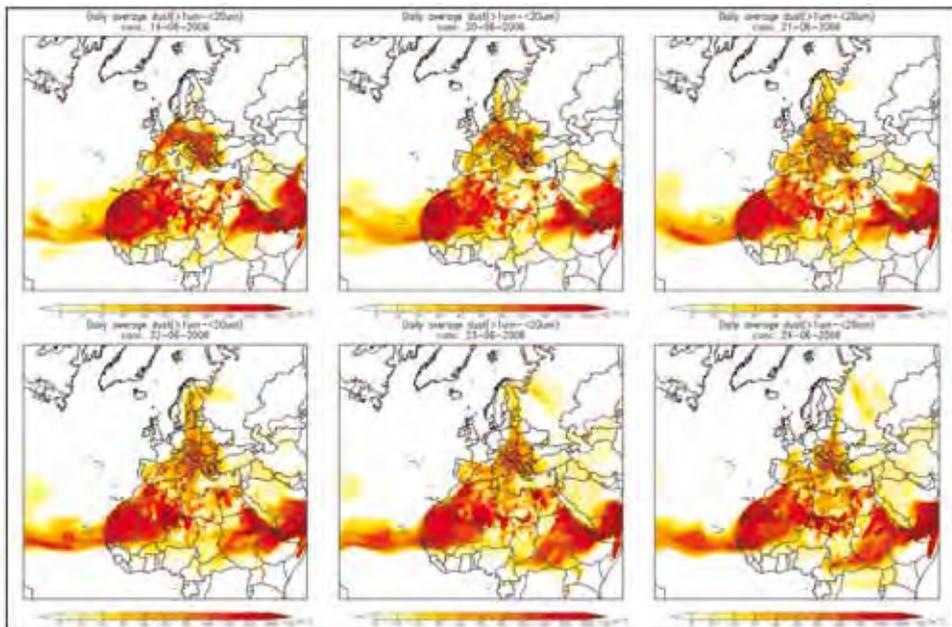


Fig. 18 – Mappe delle concentrazioni medie giornaliere di polvere minerale (in $\mu\text{g}/\text{m}^2$) con diametro aerodinamico compreso tra 1 e 20 μm , integrate sui livelli verticali (sinistra), mappe TOMS (destra), nei giorni 26 e 27 giugno.

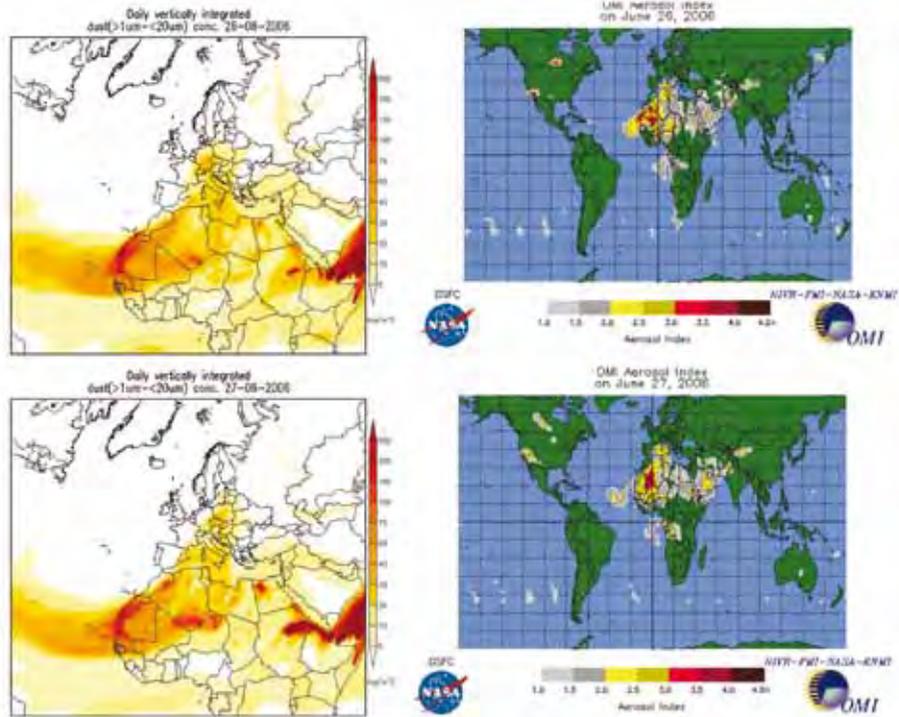


Fig. 19 – Mappe della deposizione media giornaliera di polvere minerale (in $\mu\text{g}/\text{m}^2$) con diametro aerodinamico compreso tra 1 e 20 μm , dal 16 al 18 giugno; deposizione secca (sopra), deposizione umida (sotto).

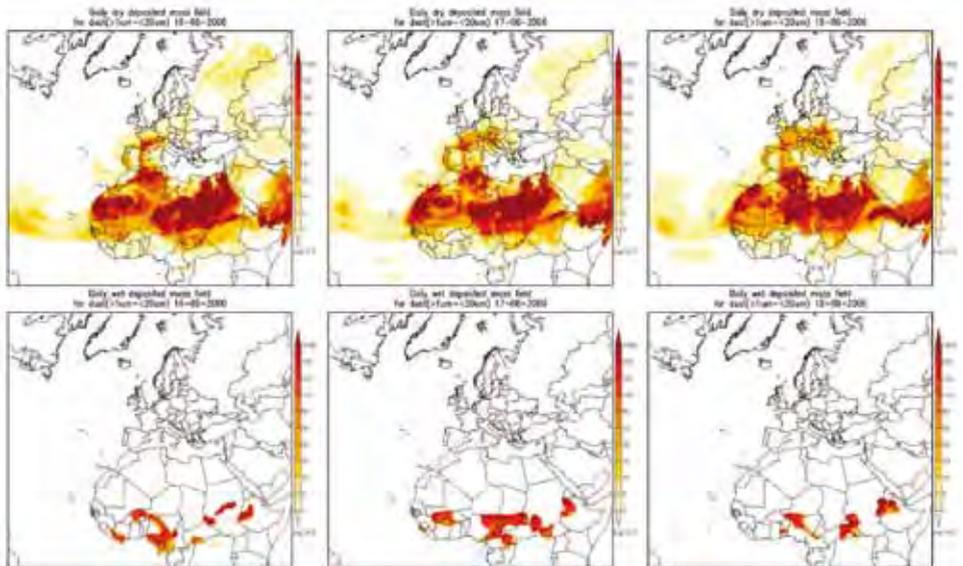


Fig. 20 – Sezione verticale (10 – 10500 m) della concentrazione media giornaliera della somma di CCR1 e CCR2, alla latitudine di Firenze, ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), dal 19 al 24 giugno.

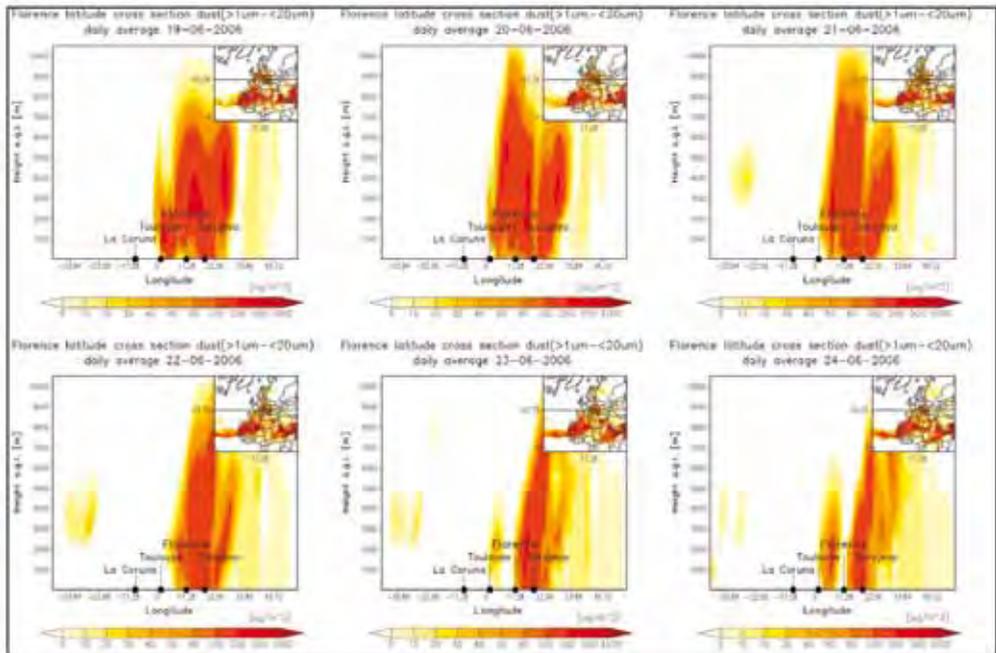


Fig. 21 – Sezione verticale (10 – 10500 m) della concentrazione media giornaliera della somma di CCR1 e CCR2, alla longitudine di Firenze, ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), dal 19 al 24 giugno.

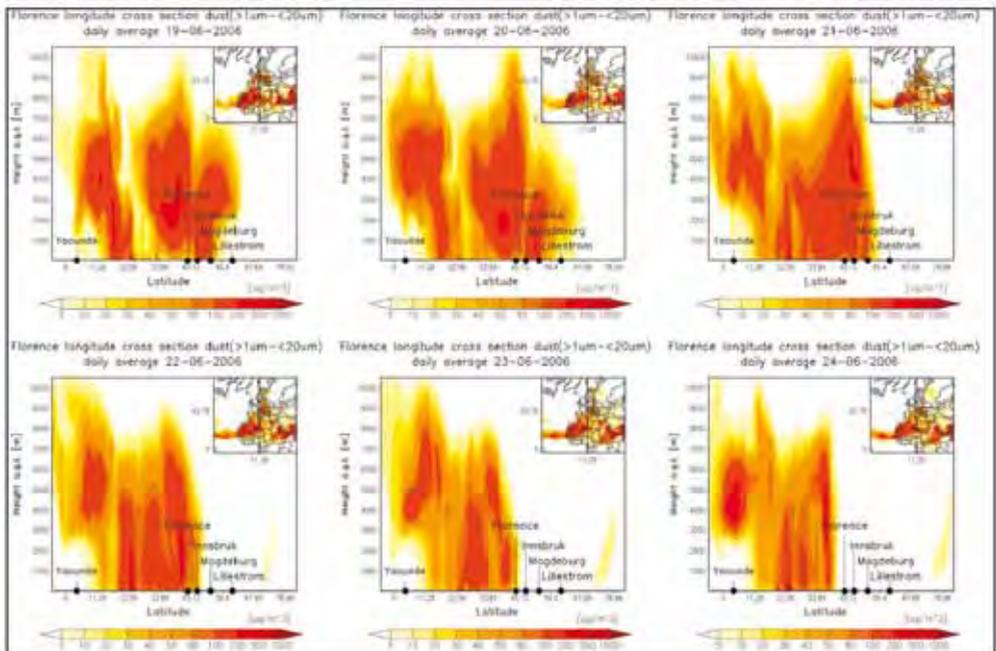
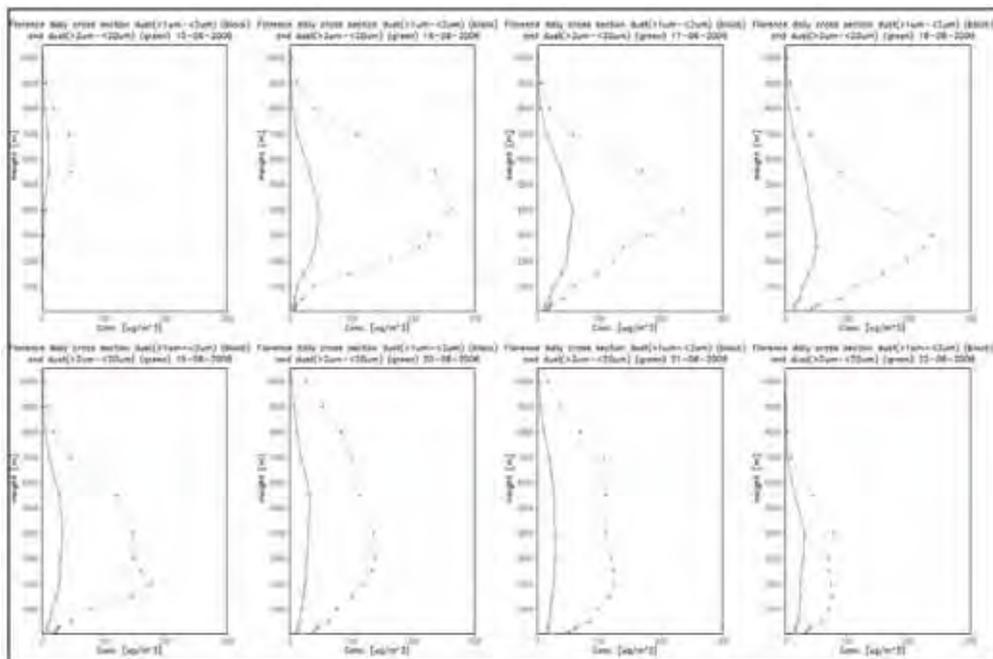


Fig. 22 – Sezione verticale (10 – 10500 m) della concentrazione media giornaliera di CCR1 e CCR2, nel sito recettore di Firenze, ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), dal 15 al 22 giugno..



3.2 Concentrazione della polvere sahariana in Toscana

Nel periodo in cui si è verificato l’episodio di trasporto di polvere sahariana erano attivi i campionatori di PM_{10} presso i siti di Firenze (via Bassi), Grosseto (via URSS), Lucca (Capannori). In corrispondenza di questi siti (Tab.) sono state elaborate le serie storiche relative alle stime delle concentrazioni orarie di polvere minerale per il periodo che va dal 1° al 30 giugno.

Tab. 5 – Siti di campionamento in corrispondenza dei quali sono state elaborate le serie storiche delle stime delle concentrazioni di polvere minerale.

Siti di campionamento:					
Nome	Località	Provincia	Ubicazione	Coordinate UTM Fuso 32	
				X (Km)	Y (Km)
FI BASSI	Firenze	FI	Via Bassi	683.896	4850.571
LU CAPANNORI	Capannori	LU	Via Piaggia	626.504	4855.534
GR URSS	Grosseto	GR	Via URSS	672.665	4738.424

Osservando il grafico della concentrazione oraria relativa alla somma delle due frazioni, PM_{20} (fig. 23), si nota un andamento caratterizzato da picchi giornalieri molto marcati nel primo periodo, dal 16 al 23 giugno – escursioni tra $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – una drastica riduzione con valori prossimi a zero il 24 e 25 giugno, e di nuovo la presenza di picchi dal 26 al 30 giugno, per i tre siti. Nel sito di Grosseto vengono stimati generalmente valori più bassi rispetto a i valori di Firenze e Lucca, soprattutto tra il 16 e il 20 giugno.

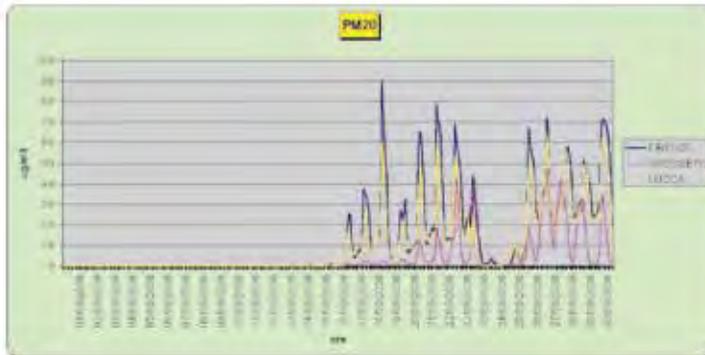


Fig. 23 - Grafico della serie temporale della concentrazione media oraria della somma di CCR1 e CCR2 nei siti recettori di Firenze, Grosseto e Lucca

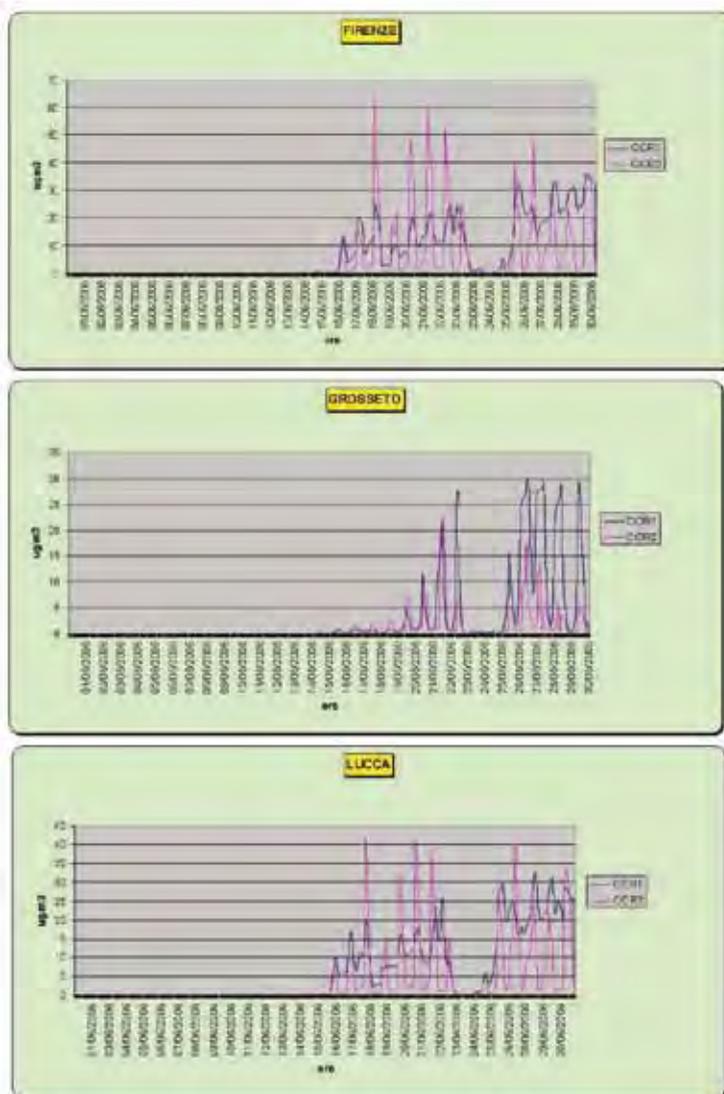


Fig. 24 - Grafici della serie temporale della concentrazione media oraria di CCR1 e CCR2 nei siti recettori di Firenze, Grosseto e Lucca

Nei grafici in fig. 24 sono contrapposti, sito per sito, l'andamento temporale delle due frazioni (1-2 mm; 2-20 mm). Nei siti di Firenze e Lucca le concentrazioni della frazione grossolana sono caratterizzate da picchi giornalieri marcati che passano da valori molto alti a valori prossimi a zero nell'arco di poche ore, mentre la concentrazione della frazione fine mostra picchi non molto alti che si staccano da un plateau. Nel sito di Grosseto, invece, le concentrazioni delle due frazioni hanno un andamento analogo, con picchi molto marcati, nei giorni 20-22 giugno, con valori più alti nella frazione fine rispetto alla frazione grossa nei giorni 23, 26-30 giugno. Confrontando l'andamento orario della concentrazione di polvere e dell'altezza dello strato di rimescolamento, Hmix, si osserva una notevole correlazione (fig.25): in realtà i picchi di concentrazione della frazione grossa anticipano di qualche ora i valori massimi di Hmix, raggiunti intorno alle ore 15. Questo fenomeno potrebbe essere spiegato considerando che la concentrazione maggiore della polvere minerale si trova al di sopra dello strato limite: quando, nell'arco della giornata, Hmix cresce e raggiunge quote dell'ordine di 1000 m o superiori le polveri entrano nello strato più vicino al suolo. La frazione più fine resta in sospensione per un tempo maggiore e si accumula (plateau), mentre la frazione grossolana si deposita più rapidamente, dando origine ad un andamento temporale delle concentrazioni molto simile a quello di Hmix, ma anticipato di qualche ora.

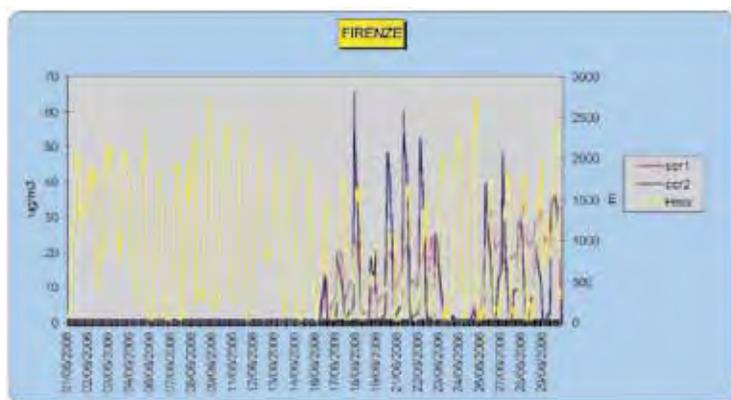


Fig. 25 - Grafico della serie temporale della concentrazione media oraria di CCR1 e CCR2 nel sito di Firenze e della corrispondente serie temporale di Hmix.

Il diverso comportamento del sito di Grosseto, e in particolare i valori più bassi di concentrazione, si potrebbero spiegare considerando che l'altezza di rimescolamento stimata dai modelli RAMS-CAMx è mediamente più bassa rispetto a quella stimata nei siti Firenze e Lucca, a causa della vicinanza del mare (le celle di calcolo sono 30x30 Km²). In alcuni giorni Hmix stimato raggiunge valori massimi dell'ordine di 500 m, limitando così l'intrusione di polvere dalle quote più alte allo strato vicino al suolo, come avviene nei due siti dell'entroterra. Anche i grafici che riproducono il profilo verticale della concentrazione di polvere, nelle due frazioni fine e grossa (fig. 22) mostrano che la concentrazione maggiore si trova a quote alte: la frazione grossolana presenta valori elevati (16-18 giugno) a quote tra 1000 e 5000 m, mentre la frazione fine, pur aumentando con la quota, mostra sempre valori più contenuti. Da notare come i profili verticali della concentrazione siano analoghi nei tre siti, che avvalorano l'ipotesi di un diverso comportamento delle concentrazioni nello strato più basso a causa di Hmix.

3.3 Confronto stime-misure

Per effettuare un confronto tra stime modellistiche e misure, i valori medi giornalieri di concentrazione di polvere minerale simulati sono stati riportati in grafico con le misure effettuate nell'ambito del progetto PATOS1.

In particolare, sono state prese in esame le misure su base giornaliera di PM_{10} effettuate dal 15 al 28 giugno nei tre siti, Firenze, Grosseto, Lucca. Oltre alle misure gravimetriche, i gruppi di ricerca di Fisica (Prof. Lucarelli) e di Chimica (Prof. Udusti) dell'Università di Firenze hanno utilizzato specifiche tecniche di analisi (es. tecnica PIXE, *Particle Induced X-ray Emission*) per rivelare gli elementi caratteristici della componente crostale (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr). Questi elementi possono essere utilizzati come indicatori nella quantificazione dell'impatto dovuto al trasporto di polvere sahariana; in particolare, l'analisi del cambiamento nei rapporti elementari permette di distinguere fra polvere crostale locale e polvere desertica trasportata [ref. Luc, Borbély et al. 2004]. Una volta identificato il periodo interessato dall'episodio di trasporto di polvere sahariana tramite l'analisi dei rapporti elementari, è stato stimato il contributo assoluto (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) al PM_{10} derivante dalla frazione crostale, sia locale che trasportata [Portarena S. 2006/2007]¹.

Nelle figure sono riportate, per i tre siti, le concentrazioni medie giornaliere stimate dal modello (PM_{20} -dust) contrapposte alle misure gravimetriche di PM_{10} (figg. 26, 28, 30) e al solo contributo crostale (indicato come CRU_{10} , frazione crostale del PM_{10} ; figg. 27, 29, 31).

Si tratta di un confronto solo qualitativo, dato che le stime modellistiche della polvere sahariana sono riferite alla frazione 1-20 μm , le misure gravimetriche al PM_{10} totale, mentre la stima della componente crostale del PM_{10} misurato è riferita sia al contributo locale che sahariano. Nei siti di Firenze e Lucca i valori simulati diventano significativi dal 16 giugno, con una crescita importante il 18, una diminuzione il 19 e una repentina crescita fino al 22, una rapida diminuzione il 23, valori quasi nulli il 24 e 25 e una successiva nuova crescita dal 26 fino al 30 giugno. I valori sono compresi tra 10 e 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a Firenze (escluso il valore 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ il 30 giugno, in cui non ci sono misure per il confronto) e tra 10 e 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a Lucca (analogamente il 30 giugno è stimato un valore di 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

A Grosseto invece i valori simulati, molto bassi fino al 20 giugno, mostrano due picchi, il primo il 22 giugno, seguito da una rapida discesa con valori prossimi a zero il 24 e il 25, e il secondo il 27 giugno; i valori sono generalmente più bassi rispetto agli altri siti, tra 5 e 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Per quanto riguarda le misure, il contributo crostale nei tre siti rappresenta circa la metà dei valori di concentrazione di PM_{10} totale e mostra, nei siti di Firenze e di Lucca, un andamento diverso, con una crescita fino al 22, una decrescita con valori bassi (23-25 a Firenze, 24-26 a Lucca), una nuova salita fino al 28 giugno. Nel PM_{10} totale, invece, non si evidenzia una diminuzione, anzi nel sito di Lucca si riscontra un aumento nei giorni 24 e 25 giugno. Nel sito di Grosseto le concentrazioni della componente crostale e del PM_{10} totale mostrano un andamento del tutto analogo, con un picco il 22 giugno, una marcata diminuzione il 24 e 25 giugno una rapida crescita fino al 28 giugno.

Il confronto stime-misure mostra un miglior accordo con la frazione crostale nei siti di Firenze e Lucca, soprattutto per la diminuzione del 24-25, che non si evidenzia nel PM_{10} totale. In questi due siti però la simulazione indica un picco il giorno 18, che non si riscontra nelle misure. A livello quantitativo, nei due siti dell'entroterra, si nota come la frazione PM_{20} della polvere desertica sia poco meno del doppio rispetto alle misure della componente crostale del PM_{10} , mentre a Grosseto le stime sono addirittura inferiori ai valori misurati. Non è nota però quale sia la frazione di polvere desertica nel PM_{20} rispetto a quella del PM_{10} , quindi possiamo solo constatare che l'ordine di grandezza della concentrazione di polvere sahariana simulata da modello è ragionevole.

In prospettiva, sarebbe utile confrontare la frazione fine simulata (1-2 μm) con la componente crostale del $PM_{2.5}$ (anche in questo caso non c'è una completa sovrapposizione).

1 Questa parte del lavoro è stata svolta interamente dall'Università di Firenze, per cui si omette una descrizione di dettaglio.

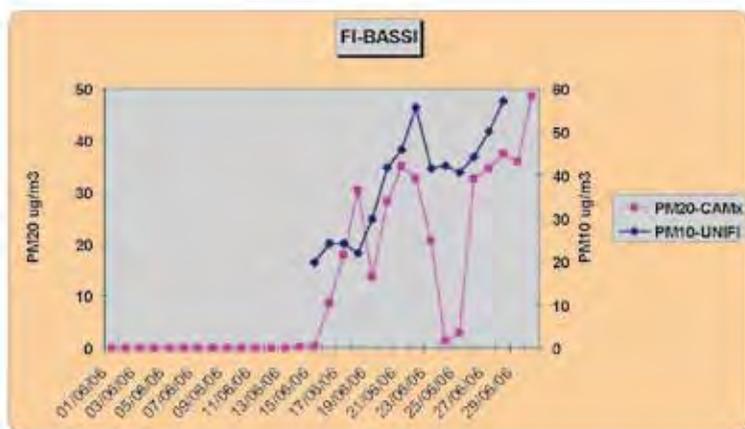


Fig. 26 - Grafico della concentrazione media giornaliera di polvere sahariana simulata da CAMx (PM20-dust) e del PM10 totale misurato nel sito recettore di Firenze.

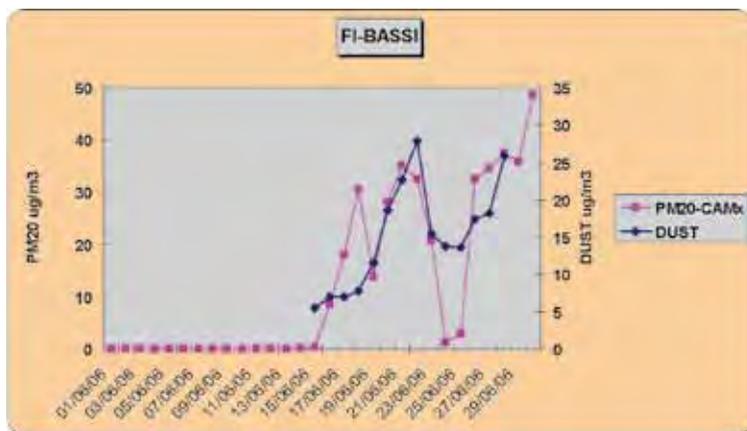


Fig. 27 - Grafico della concentrazione media giornaliera di polvere sahariana simulata da CAMx (PM20-dust) e della componente crostale del PM10 misurato nel sito recettore di Firenze.

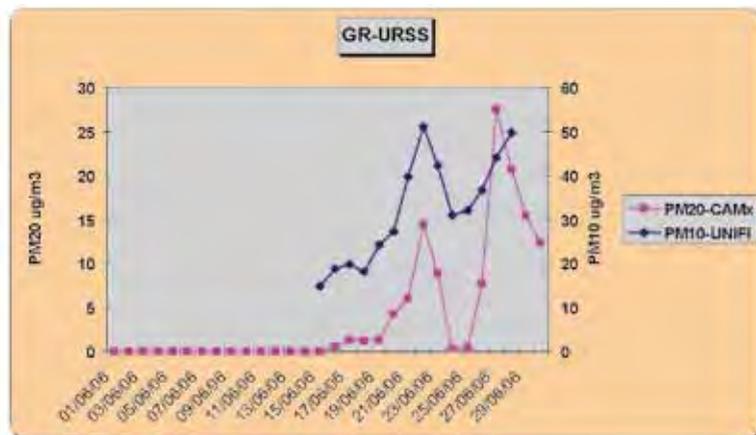


Fig. 28 - Grafico della concentrazione media giornaliera di polvere sahariana simulata da CAMx (PM20-dust) e del PM10 totale misurato nel sito recettore di Grosseto.

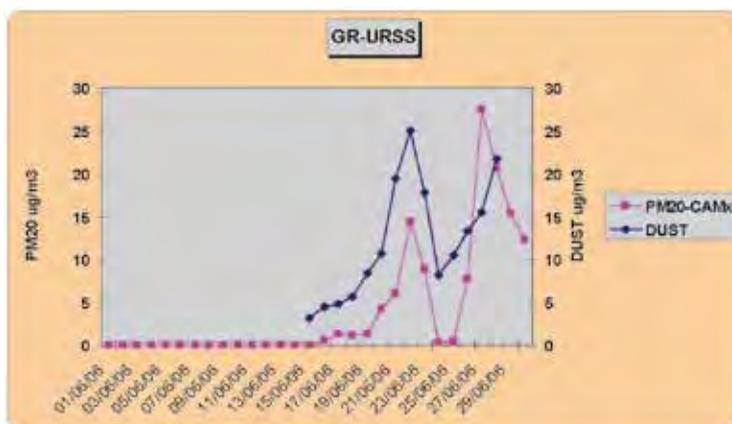


Fig. 29 - Grafico della concentrazione media giornaliera di polvere sahariana simulata da CAMx (PM20-dust) e della componente crostale del PM10 misurato nel sito recettore di Grosseto.

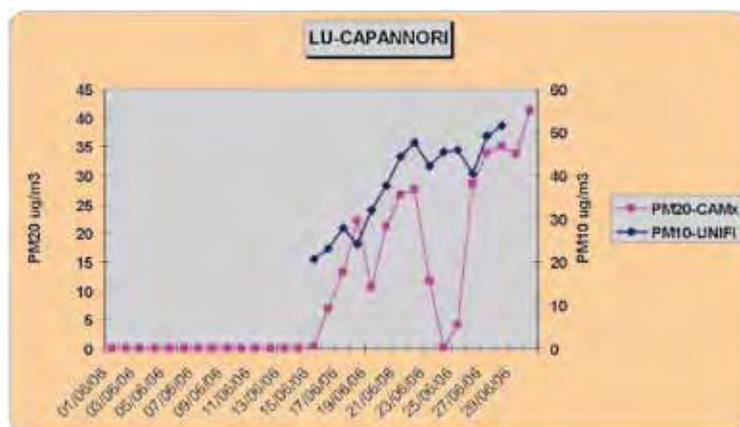


Fig. 30 - Grafico della concentrazione media giornaliera di polvere sahariana simulata da CAMx (PM20-dust) e del PM10 totale misurato nel sito recettore di Lucca.

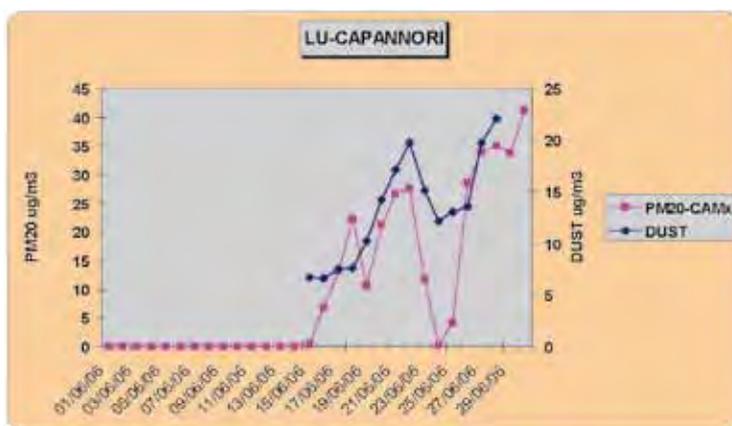


Fig. 31 - Grafico della concentrazione media giornaliera di polvere sahariana simulata da CAMx (PM20-dust) e della componente crostale del PM10 misurato nel sito recettore di Lucca.

In sintesi, il confronto stime-misure (in particolare con la componente crostale del PM₁₀) evidenzia un sostanziale buon accordo, con l'individuazione dei periodi caratterizzati da concentrazioni alte e della significativa diminuzione del 24-25 giugno.

Tuttavia, il modello sovrastima, nei siti di Firenze e Lucca, la concentrazione nei giorni 16, 17 e 18 giugno, mentre sottostima, per tutto l'evento, i valori relativi al sito di Grosseto. Una possibile spiegazione potrebbe riguardare la stima dell'altezza di rimescolamento che, nel caso dei siti

dell'entroterra potrebbe essere sovrastimata nel primo periodo, mentre nel sito costiero potrebbe essere sempre sottostimata, limitando così l'ingresso delle polveri trasportate sopra il boundary layer. Si deve ricordare che il modello meteorologico, data la notevole estensione del dominio di calcolo, ha una risoluzione di 60 Km (e una corrispondente descrizione dei livelli verticali), che, in prospettiva, potrebbe essere affinata introducendo una griglia di calcolo ad una risoluzione più alta solo nell'area target, ad esempio sull'Italia centrale. In questo modo potremmo ottenere una descrizione più dettagliata delle intrusioni di polvere sahariana nello strato più vicino al suolo.

Conclusioni

Scopo di questo studio è stato quello di valutare le potenzialità dell'approccio modellistico nella ricostruzione delle dinamiche evolutive della polvere minerale proveniente dal deserto. E' stato quindi implementato un sistema modellistico basato sulle stime prodotte dal modello meteorologico RAMS, dal modello emissivo DUSTEM e dal modello CAMx, con cui viene simulato il trasporto e la deposizione della polvere del deserto.

Il sistema modellistico RAMS-DUSTEM-CAMx è stato opportunamente configurato per stimare l'apporto di polvere minerale del deserto del Sahara sul bacino del Mediterraneo durante l'episodio che si è verificato nel mese di giugno del 2006.

I risultati ottenuti nelle simulazioni, relative alle classi dimensionali di particolato compreso tra 1 e 20 µm, sono costituiti dalla concentrazione e deposizioni su base oraria di polvere minerale, su un dominio di calcolo di 380x340 celle di 30 Km per 18 livelli verticali, da 10 m a 10500 m. In particolare, sono state discusse nel dettaglio le condizioni meteorologiche che sono all'origine del sollevamento, trasporto e deposizione della polvere desertica sul bacino del Mediterraneo. Inoltre è stata elaborata una sintesi dei risultati modellistici relativi alla stima della concentrazione e deposizione della polvere minerale sull'Europa, con particolare attenzione all'Italia e alla Toscana. Le analisi di dettaglio in tre siti recettori ed il confronto con le misure effettuate durante la campagna di PATOS1, oltre a completare il quadro, costituiscono una sorta di validazione dell'approccio modellistico adottato.

In sintesi, il confronto stime-misure evidenzia un sostanziale buon accordo, con l'individuazione dei periodi caratterizzati da concentrazioni alte e della significativa diminuzione del 24-25 giugno. Tuttavia, il modello in alcuni casi può sottostimare o sovrastimare. Una possibile spiegazione potrebbe riguardare la valutazione quantitativa dell'altezza di rimescolamento che, nel caso dei siti dell'entroterra potrebbe essere sovrastimata nel primo periodo (16-19 giugno), mentre nel sito costiero potrebbe essere sempre sottostimata, limitando così l'ingresso delle polveri trasportate sopra il boundary layer.

In prospettiva, il sistema modellistico potrebbe essere affinato introducendo una griglia di calcolo ad una risoluzione più alta solo nell'area target, ad esempio sull'Italia centrale. In questo modo potremmo ottenere una descrizione più dettagliata delle intrusioni di polvere sahariana nello strato più vicino al suolo.

Bibliografia

- Nickovic.S., Kallós G., Papadopoulos A., Kakaliagou O. (2001): A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere. *J. of Geophys. Res.*, 106, 18,113–18,129.
- Tegen I., Fung I. (1994): Modeling of mineral dust in the atmosphere: Sources, transport, and optical thickness. *J. Geophys. Res.*, (D11), 22897-22914.
- Fecan, F., B. Marticorena, and G. Bergametti, (1999): Parameterization of the increase of the Aeolian erosion threshold wind friction velocity due to soil moisture for arid and semi-arid area, *Annales Geophysicae*, 17, 149-157.
- Gillette D.A. (1981): Production of dust that may be carried great distances. In *Desert Dust: Origin, Characteristics, and Effect on Man*, edited by Pewe; Spec. Pap. Geol. Soc. Am. 186, 11-26.
- Gillette D.A. (1980): "Major Contributions of Natural Primary Continental Aerosols: Source Mechanisms", *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 338, pp. 348-358.
- Gong S.L., Zhang X.Y., Zhao T.L., Mckendry I.G., Jaffe D.A., Lu N.M. (2003): Characterization of soil dust aerosol in China and its transport/distribution during 2001 ACE-Asia, 2. Model Simulation and Validation. *J. Geophys. Res.* 108, 4262, doi:10.1029/2002JD002633.
- Marticorena B. and G. Bergametti, (1995): Modeling the atmospheric dust cycle: 1. Design of a soil derived dust emission scheme. *J. Geophys. Res.*, 100(D8), 16415-16430.
- Qian W., X. Tang, L. Quan, (2004): Regional characteristics of dust storms in China. *Elsevier*, doi:10.106/j.atmosenv.2004.05.038.
- Qian W., L. Quan, S. Shi, (2001): Variations of the Dust Storm in China and its Climatic Control. *J. of C.*, 15, 1216-1228
- Zhang, X. Y., R. Arimoto, and Z. S. An, (1997): Dust emission from Chinese desert sources linked to variations in atmospheric circulation. *Journal of Geophysical Research* 102 (D23): 28041–47.
- Bartholomé E., A. S. Belward (2005): GLC2000: a new approach to global land cover mapping from Earth observation data. *International Journal of Remote Sensing*, 26, 1959–1977.
- Pasqui M., L. Bottai, C. Busillo, F. Calastrini, G. Gualtieri, F. Guarnieri, P. Scalas, and L. Torriano, "Dust sandstorm dynamics analysis in Northern China by means of atmospheric, emission, dispersion modeling"; 87th AMS Annual Meeting, Ninth Conference on Atmospheric Chemistry; San Antonio, 2007.
- Bottai L., M. Pasqui C. Busillo, F. Calastrini, G. Gualtieri, F. Guarnieri, A. Taramelli, C. Small, M. Martinelli, "Dust sandstorm dynamics analysis in Northern China by means of atmospheric, emission, dispersion modeling"; EGU General Assembly 2008.
- Borbély-Kiss, I; Kiss, A. Z; Koltay, E.; Szabó, Gy; Bozó, L. (2004). *J. Aerosol Science*, 35, 1205-1224
- Portarena Silvia, Studio degli aerosol naturali tramite le tecniche IBA, Tesi di Laurea in Fisica, Università di Firenze, Relatore Franco Lucarelli, Anno Accademico 2006/2007.
- M. Chiari, F. Lucarelli, F. Mazzei, S. Nava, L. Paperetti, P. Prati, G. Valli, R. Vecchi, Characterization of airborne particulate matter in an industrial district near Florence by PIXE and PESA, X-Ray Spectrom. 2005; 34: 323–329, Published online 9 March 2005 in Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com). DOI: 10.1002/xrs.825.
- Vizy, E. K., and K. H. Cook, 2009: A mechanism for African monsoon breaks: Mediterranean cold air surges. *J. Geophys. Res.*, 114, D01104, doi:10.1029/2008JD010654.
- Kanamitsu, M., W. Ebisuzaki, J. Woollen, S. K. Yang, J. J. Hnilo, M. Fiorino, and G. L. Potter, 2002: NCEP-DOE AMIP-II Reanalysis (R-2). *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 83, 1631-1643

APPENDICE 2



Consorzio LaMMA

Laboratorio di Monitoraggio e Modellistica Ambientale per lo sviluppo sostenibile

Studio finalizzato all'individuazione dei parametri meteorologici in grado di influenzare in modo significativo i livelli di concentrazione di PM₁₀

Introduzione

1. Analisi delle serie storiche

- 1.1 La base-dati
- 1.2 Prime valutazioni sulla base-dati
- 1.3 Correlazioni ed analisi fattoriale

2. Individuazione degli indicatori meteorologici

- 2.1 I dati meteorologici

2.2 Correlazioni tra i dati meteorologici e le misure di PM₁₀

2.2.1 *Velocità del vento*

2.2.2 *Temperatura*

2.2.3 *Pioggia*

2.3 Valori-soglia per gli indicatori meteorologici

Conclusioni

Bibliografia

Introduzione

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

In questo studio, che si inquadra all'interno del progetto "PATOS", l'attenzione è incentrata sull'inquinamento dovuto al particolato fine, il PM₁₀, e lo scopo consiste nell'individuare, sulla base di misure rilevate nel corso di cinque anni, i parametri meteorologici che influenzano in modo più significativo l'accumulo o la dispersione di questo inquinante.

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 dati delle stazioni chimiche sono stati forniti dalla Regione Toscana, attraverso il sistema informativo SIRA, mentre i dati meteorologici, oltre a quelli misurati dalla stazione meteo del LaMMA, sono stati forniti da ARPAT e dall'Aeronautica Militare.

I risultati ottenuti potranno servire per ampliare il quadro conoscitivo del fenomeno rappresentato dall'inquinamento da PM₁₀; in particolare, potranno costituire una base per caratterizzare, dal punto di vista delle condizioni meteorologiche e della relativa capacità dispersiva dell'atmosfera, il periodo in cui si svolgerà la campagna di misura prevista dal progetto "PATOS".

1. Analisi delle serie storiche

Per effettuare in modo corretto le elaborazioni statistiche finalizzate ad individuare una relazione tra le condizioni meteorologiche e le concentrazioni di PM_{10} , è necessario procedere ad una analisi del campione di dati che verranno utilizzati.

Questa prima analisi ha lo scopo non solo di valutare la bontà del campione, ma soprattutto di evidenziare le similitudini tra le serie storiche misurate nelle diverse centraline, in modo da individuare sul territorio regionale delle aree omogenee.

In particolare, le seguenti analisi avranno lo scopo di determinare gruppi omogenei di stazioni, per i quali individuare i fattori meteorologici che determinano l'accumulo o la dispersione del PM_{10} .

1.1 La base-dati

La rete di monitoraggio della qualità dell'aria della regione Toscana è costituita da un numero consistente di stazioni di misura: in particolare, le stazioni che misurano PM_{10} sono circa 40. Nel corso dei cinque anni in esame questo numero è variato, passando dagli iniziali 25 siti di misura agli attuali 45. Il numero complessivo, relativo al periodo 2000-2004, è pari a 47 stazioni¹.

Questa continua variazione nel numero delle stazioni rappresenta una prima difficoltà che si incontra nella trattazione dei dati; inoltre la percentuale dei dati validi misurati nelle singole stazioni molto spesso è inferiore al 75%.

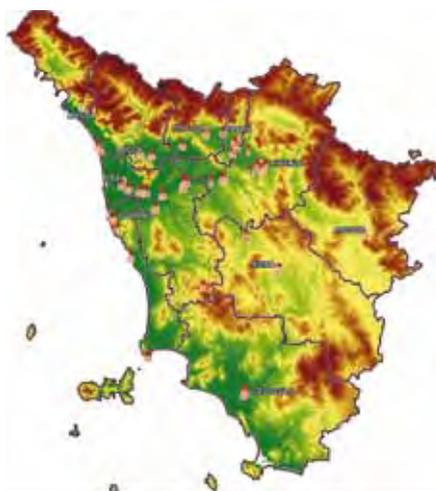
Tab. 1 – Tabella con n. stazioni e dati disponibili

Periodo	Numero stazioni	Numero stazioni con 75% dei dati validi
2000	25	15
2001	28	19
2002	39	26
2003	45	31
2004	45	34
2000-2004	47	15

Nella tabella precedente viene riportato, per ciascun anno e per l'intero periodo, il numero di stazioni presenti sul territorio ed il numero di queste che ha almeno il 75% di dati validi: si può notare che solo una parte delle stazioni soddisfa questa condizione. In effetti, se questa condizione fosse vincolante, solamente 15 stazioni potrebbero essere considerate: naturalmente, se si imponesse come ulteriore vincolo anche la presenza simultanea dei dati nelle 15 stazioni, il campione da analizzare si ridurrebbe ulteriormente, tanto da rendere impraticabile qualsiasi elaborazione statistica. Per questi motivi si è ritenuto opportuno utilizzare tutti i dati, pur nella consapevolezza che si opera con un campione non omogeneo.

Fig. 1 – Ubicazione delle centraline di monitoraggio del PM_{10} nella regione Toscana

Nella figura 1 è riportata la mappa del territorio regionale con l'indicazione della posizione delle centraline di monitoraggio, mentre nella tabella 2 sono indicate le principali caratteristiche delle stazioni stesse: per ciascuna centralina è riportato un numero identificativo, il nome, la località, la provincia, l'ubicazione, il tipo, le coordinate geografiche e la sigla identificativa che verrà utilizzata nelle seguenti elaborazioni.



1 Alcune stazioni, nel corso degli anni, sono state riallocate.

Tab. 2 – Elenco delle stazioni di misura del PM₁₀ nella regione Toscana

N°	NOME	LOCALITA'	PROVINCIA	UBICAZIONE	TIPO	X_UTM	Y_UTM	ID
1	Fi Bassi	Firenze	FI	v. Bassi	B	683896	4850571	FIBASSI
2	Fi Boboli	Firenze	FI	v. Boboli	A	680584	4847554	FIBOB
3	Fi Gramsci	Firenze	FI	v.le Gramsci	C	682669	4848861	FIGRA
4	Fi Mosse	Firenze	FI	v. Ponte alle Mosse	C	679057	4850389	FIMOSS
5	Fi Rosselli	Firenze	FI	v.le Rosselli	C	679991	4849138	FIROSS
6	Fi Scandicci	Scandicci	FI	v. Buozzi		676474	4847374	FISCAN
7	Fi Calenzano	Calenzano	FI	v. Boccaccio Loc. Settimello		674984	4857624	FICALEN
8	Fi Empoli Ridolfi	Empoli	FI	v. Ridolfi	C	656495	4842469	FIEMPO
9	Fi Montelupo Pratele	Montelupo F.	FI	v. del lavoro Loc. Pratele		661444	4843304	FIMPRA
10	Fi Montelupo Via Milani	Montelupo F.	FI	v. don Milani	B	662736	4844369	FIMMIL
11	Po Ferrucci	Prato	PO	v. Ferrucci	C	669003	4859829	POFER
12	Po Fontanelle	Prato	PO	v. Soffici-Fontanelle	B	666756	4856621	POFON
13	Po Roma	Prato	PO	v. Roma				POROM
14	Postrozi	Prato	PO	v. Strozzi		668194	4861634	POSTR
15	Pt Zamenhof	Pistoia	PT	v. Zamenhof		653584	4866054	PTZAM
16	Pt Merlini	Montecatini	PT	v. Merlini		641925	4860520	PTMER
17	Pt Montale	Montale	PT	v. Pacinotti		662364	4866774	PTMON
18	Ar Fiorentina	Arezzo	AR	v. Fiorentina				ARFIOR
19	Ar Repubblica	Arezzo	AR	p.za della Repubblica	C	732774	4816304	ARREP
20	Lu 1Viareggio	Viareggio	LU	largo Risorgimento		601234	4858314	LU2VIA
21	Lu 2Viareggio	Viareggio	LU	v. Maroncelli		599784	4860294	LU1VIA
22	Lu Capannori	Capannori	LU	v. Carlo Piaggia		626504	4855354	LUCAP
23	Lu Castracani		LU					
24	Lu Micheletto	Lucca	LU	p.za S. Micheletto		621524	4855634	LUMIC
25	Lu Passaglia	Lucca	LU	v. Passaglia		620937	4856532	LUPAS
26	Lu Tangenziale		LU					LUTAN
27	Pi Borghetto		PI					PIBOR
28	Pi Cascina	Cascina	PI	v. Tosco-emiliana		623974	4837484	PICASC
29	Pi Fazio	Pisa	PI	v. Conte Fazio		611834	4840824	PIFAZI
30	Pi Lari	Lari	PI	v. Toscana Loc. Perignano		628804	4829324	PILARI
31	Pi Montecerbolibis	Pomarance	PI	cimitero Loc. Montecerbol		652774	4790024	PIMCER
32	Pi Navacchio	Cascina	PI	v. Tosco-emiliana Loc. Navacchio		620905	4837884	PINAVA
33	Pi Oratoio	Pisa	PI	Campo Sportivo Loc. Oratoio		615354	4838994	PIORAT
34	Pi Sanromano	Montopoli v.A.	PI	v. Gramsci Loc. S. Romano		642384	4839424	PISRO
35	Pi Santacroce Coop	S. Croce s.A.	PI	v. del Concilio		642754	4841374	PISCCO
36	Pi Santacroce Serao	S. Croce s.A.	PI	p.za Matilde Serao		643954	4842524	PISCSE
37	Pi Scotto		PI					
38	Pi Pontedera	Pontedera	PI	v. della Misericordia		632164	4835904	PIPONT
39	Li Cotone	Piombino	LI	Cotone		624934	4755234	LICOTO
40	Li Gobetti	Livorno	LI	v. Gobetti		607234	4824544	LIGOB
41	Li Carducci	Livorno	LI	v.le Carducci	C	607104	4823324	LICARD
42	Li Veneto	Rosignano M.	LI	v. Veneto Loc. Rosignano Solvay		616324	4805034	LIVENE
43	Li M.Gordato	Livorno	LI	Villa Maurogordato		609874	4818464	LIMGO
44	Gr Urss	Grosseto	GR	v. URSS		673464	4738424	GRURSS
45	Gr Sonnino	Grosseto	GR	v.le Sonnino	C	672665	4736664	GRSON
46	Si Campidoglio	Poggibonsi	SI	largo Campidoglio		674224	4815134	SICAM
47	Si Dueponti	Siena	SI	Loc. Due Ponti		690569	4798750	SIDUEP

In sintesi, la base-dati che verrà utilizzata è costituita da misure di concentrazione media giornaliera di PM₁₀, rilevate da un totale di 47 centraline, nel corso del quinquennio 2000-2004; tuttavia, come si è visto, il campione di dati validi è ridotto, ma costituisce comunque una ragionevole base-dati per lo studio².

² I dati validi sono pari a 51309, e rappresentano circa il 60% del campione totale, costituito da misure giornaliere effettuate da 47 stazioni, nel corso di 5 anni.

1.2 Prime valutazioni sulla base-dati

Una prima elaborazione dei dati consiste nel determinare, per le serie di dati misurati in tutte le centraline, alcuni semplici indicatori statistici, sia su base annua che per l'intero periodo considerato.

Per una visualizzazione più immediata, nel grafico in figura 2 sono riportati, per ciascun anno, i valori medi annui misurati in ciascuna centralina.

L'analisi dei dati mostra una situazione molto diversificata: per quanto riguarda i valori medi annui si passa da valori inferiori a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in stazioni come Montecerboli (PI) o M. Gordato (LI), a valori anche superiori a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in stazioni come Rosselli (FI) o Carducci (LI).

In generale, come si può notare dal grafico in fig. 2, non si osserva nel corso dei cinque anni in esame nessun tipo di tendenza, relativa ad un aumento o ad una diminuzione generalizzata. In alcune stazioni - ad esempio quelle di Empoli, Calenzano, Scandicci, Ferrucci (PO), oltre a molte in provincia di Pisa ed in provincia di Livorno - i valori medi annui sono molto simili in ciascuno dei cinque anni, mentre in altri casi si verificano delle variazioni notevoli. Questo è il caso della stazione Rosselli (FI), arteria in cui nel periodo in esame sono stati effettuati lavori che hanno modificato in modo sostanziale l'assetto viario, il che ha determinato evidentemente delle apprezzabili variazioni nel valore delle concentrazioni di PM_{10} misurate.

Le notevoli differenze tra i valori di concentrazione media annua possono quindi, in alcuni casi, essere attribuiti a modifiche nell'area vicina alla centralina di misura (es. presenza di cantieri, modifiche della circolazione stradale, etc.), mentre in altri casi le differenze registrate sono probabilmente imputabili alla sostituzione o alla calibrazione del sistema di campionamento e misura automatico. In effetti, un ulteriore problema che si presenta nell'utilizzo di questa base-dati consiste nel fatto che le misure di PM_{10} non sono necessariamente effettuate con lo stesso tipo di strumentazione; inoltre, anche nel caso in cui gli strumenti di misura siano uguali, le misure non sono, a rigore, direttamente confrontabili, dal momento che non è stata effettuata una intercalibrazione all'interno della rete di monitoraggio.

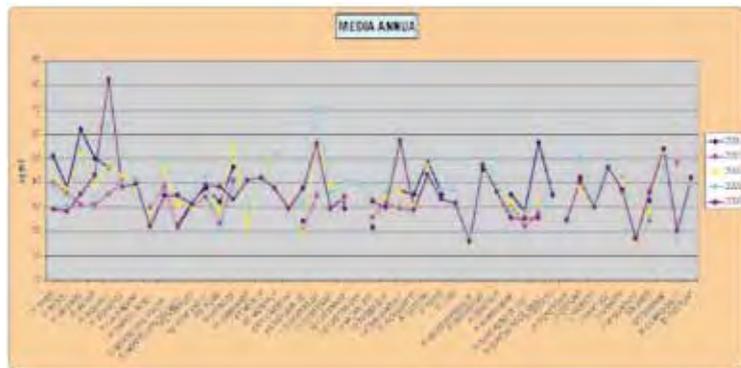
Senza una conoscenza della singola realtà territoriale e delle particolari problematiche presenti è difficile valutare la bontà dei dati e, soprattutto, non è possibile stabilire la reale rappresentatività territoriale della singola stazione.

A questo proposito citiamo due esempi, il caso di Arezzo e di Viareggio: in entrambe le aree cittadine sono presenti due centraline, vicine spazialmente ma molto differenti sia per i valori assoluti di concentrazione misurati, sia per l'andamento temporale delle serie storiche. Un altro esempio può essere rappresentato dalla centralina di Montale (PT), in cui vengono misurati dei valori di concentrazione molto alti - $54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2002, $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2003 - mentre il valore medio annuo si riduce drasticamente nel 2004 ($38 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

In questi casi non è possibile dedurre, senza conoscere ulteriori elementi, quale sia la causa di queste apparenti incongruenze.

Questa preliminare analisi del campione ha quindi evidenziato una serie di elementi che possono risultare problematici, in quanto rendono il campione non omogeneo:

- il numero di stazioni varia nel tempo (da 25 siti di misura del 2000 a 45 nel 2004);
- la percentuale di dati validi registrati in ciascuna centralina è spesso inferiore al 75%;
- le misure di PM_{10} non sono necessariamente effettuate con lo stesso tipo di strumentazione;
- nel periodo in esame non è stata effettuata una intercalibrazione all'interno della rete di monitoraggio;
- in alcuni casi si sono verificati dei cambiamenti sostanziali nelle aree circostanti alle stazioni (es. presenza di cantieri, modifiche della circolazione stradale, etc.).

Fig. 2 – Media annua relativa ai cinque anni 2000-2004, per ciascuna delle 47 stazioni

Lo scopo di questo lavoro, tuttavia, non consiste nell'attribuire una rappresentatività spaziale alle singole centraline, ma piuttosto nel determinare, se possibile, gruppi omogenei di stazioni, per i quali individuare i fattori meteorologici che determinano l'accumulo o la dispersione del PM_{10} . L'attenzione sarà incentrata non tanto sui valori assoluti di concentrazione registrati, quanto piuttosto sull'andamento temporale delle serie storiche, che dovrebbe mostrare l'esistenza di correlazioni con l'andamento temporale delle serie storiche delle variabili meteorologiche misurate nelle stazioni a terra, nel corso dei cinque anni in esame.

1.3 Correlazioni ed analisi fattoriale

Anche una semplice analisi "visiva" dell'andamento temporale delle serie storiche può essere di aiuto ad individuare analogie tra le misure effettuate nelle diverse centraline; riferendosi alle misure effettuate nell'arco dei cinque anni in esame nelle 47 centraline, si possono distinguere tipologie di andamenti temporali differenti.

Ad esempio, i valori rilevati in alcune stazioni mostrano un marcato aumento della concentrazione nel periodo invernale e una decisa diminuzione durante i mesi più caldi: è questo il caso di Calenzano, Scandicci, delle quattro stazioni in provincia di Prato e delle tre in provincia di Pistoia, di S. Romano, S. Croce etc. Un analogo comportamento si riscontra anche nelle centraline dell'area urbana di Firenze; tuttavia, nell'ultimo biennio, la mancanza di misure ad intervalli regolari – ogni due settimane³ - rende tale andamento meno evidente. Da notare, inoltre, come le serie storiche rilevate nelle tre centraline in provincia di Pistoia abbiano un andamento temporale molto simile.

In alcune stazioni più vicine alla costa – Montecerboli (PI), M.Gordato (LI), URSS (GR) -, invece, non si nota alcun andamento stagionale, e i valori di concentrazione sono pressappoco costanti; altre stazioni, in prossimità di aree industriali – Cotone (LI), Veneto (LI) – presentano picchi di concentrazione in tutto l'arco dell'anno.

Una prima distinzione, quindi, si può effettuare individuando le stazioni che presentano un andamento stagionale, più o meno marcato, e quelle che non mostrano questa caratteristica. Una analisi meno qualitativa, tuttavia, richiede l'applicazione di tecniche statistiche: in particolare in questo studio si propone l'analisi delle matrici di correlazione e la "Factor Analysis". Le seguenti elaborazioni sono state effettuate con il programma statistico SPSS [3].

La prima elaborazione consiste essenzialmente nella realizzazione della matrice di correlazione, relativa a tutto il campione di dati o a sottocampioni relativi ai cinque anni in esame.

L'analisi dei dati mostra che un numero molto alto di stazioni presenta coefficienti superiori alla soglia di 0.70, risultando quindi correlate tra loro.

³ Nelle centraline dell'area urbana fiorentina vengono effettuati alternativamente, circa ogni 15 giorni, campionamenti di PM_{10} e di $PM_{2.5}$.

Si distinguono essenzialmente due raggruppamenti, uno costituito da numerose stazioni del bacino Firenze, Prato, Pistoia, ma anche di aree più lontane, come Montale, Cascina, Pontedera, S. Romano, S. Croce, Borghetto, Arezzo (Fiorentina), ed alcune stazioni in provincia di Lucca; nel 2004 risulta correlata anche la stazione Due Ponti (SI). L'altro gruppo di stazioni fortemente correlate è invece costituito da Montecerboli (PI) e M. Gordato (LI) e, solo nel 2004, anche URSS (GR).

Per una immediata verifica a livello visivo, sono stati riportati gli andamenti delle serie storiche di alcuni gruppi di stazioni, limitate all'anno 2004, nelle figg. 3, 4, 5, 6.

Osservando il grafico in fig. 3, si può notare che il gruppo costituito dalle stazioni di Boboli (FI), Strozzoli (PO), Montale (PT), Fiorentina (AR), S. Croce Serao (PI), mostra andamenti temporali sorprendentemente simili, anche nel caso in cui i valori di concentrazione sono quantitativamente differenti. Analogo discorso vale per gli andamenti delle stazioni di Bassi (FI), Zamenhof (PT), Capannori (LU), Lari (PI), Pontedera (PI), riportati nel grafico in figura 5.

In figura 4, invece, il grafico relativo alle stazioni Montecerboli (PI), M. Gordato (LI) e URSS (GR) mostra andamenti del tutto diversi rispetto agli altri grafici, senza una differenza stagionale; da notare la straordinaria similitudine tra i valori registrati a Montecerboli e quelli di M. Gordato. Infine, in alcune stazioni di Pisa e Livorno – Cascina (PI), Navacchio (PI), Oratoio (PI), Gobetti (LI), Carducci (LI) -, il cui grafico è riportato in fig. 6, si nota un andamento stagionale non troppo pronunciato, soprattutto in alcune stazioni come Gobetti.

Fig. 3 – Confronto fra le serie storiche misurate in cinque stazioni nell'anno 2004

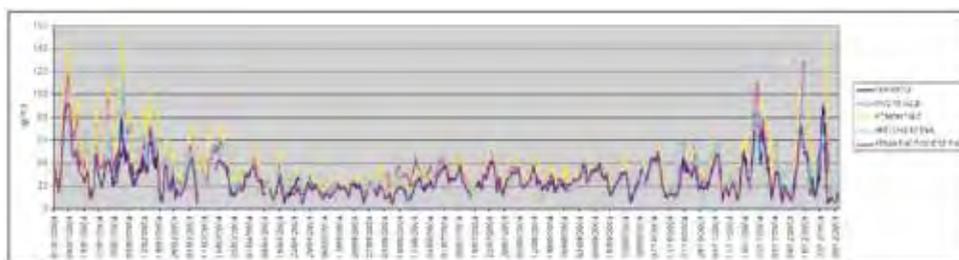


Fig. 4 – Confronto fra le serie storiche misurate in cinque stazioni nell'anno 2004

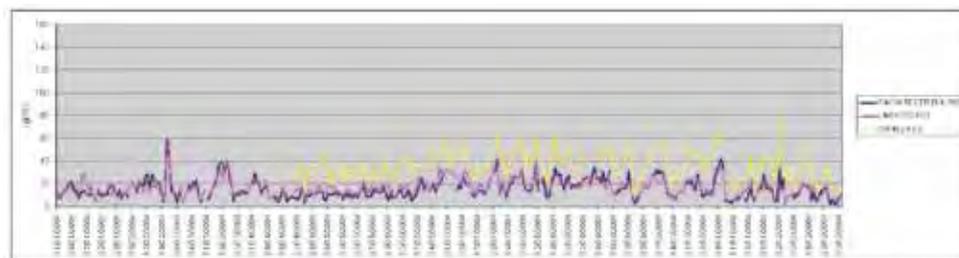


Fig. 5 – Confronto fra le serie storiche misurate in cinque stazioni nell'anno 2004

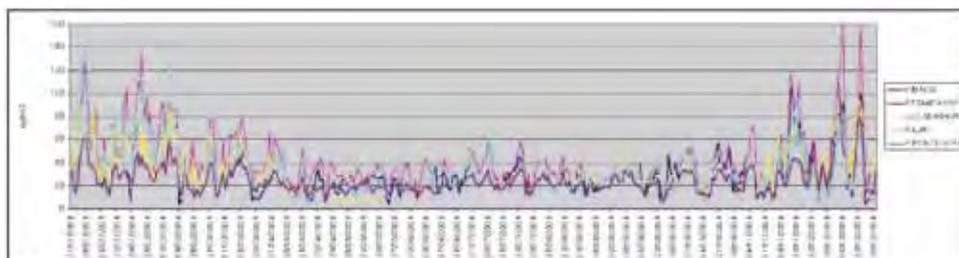
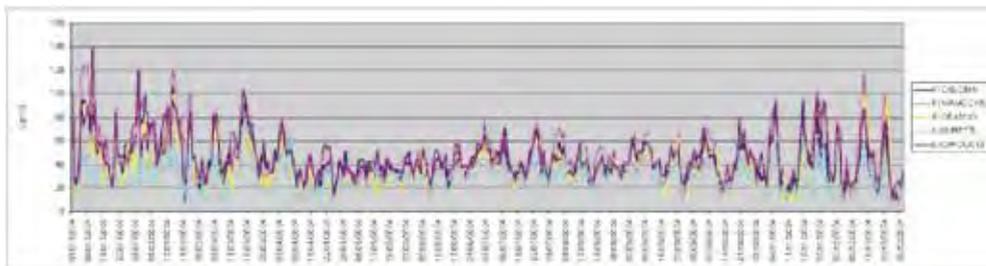


Fig. 6 – Confronto fra le serie storiche misurate in cinque stazioni nell'anno 2004

Anche da questa analisi sembrano emergere due comportamenti distinti, uno caratteristico delle stazioni dell'entroterra ed uno relativo alle stazioni che risentono dell'effetto del mare; inoltre alcune stazioni sembrano avere un comportamento intermedio.

In ultimo, è stata utilizzata una tecnica di analisi multivariata, la "Factor Analysis", per determinare anche con questo approccio una classificazione delle stazioni [1].

Questa tecnica statistica si basa sulla ricerca di fattori indipendenti [2], costituiti da una combinazione lineare delle variabili originarie (nel nostro caso le serie storiche misurate nelle stazioni), scelti col criterio di mettere meglio in evidenza, all'interno dell'insieme dei dati, le variazioni che potremmo definire "sistematiche", cioè non legate a fluttuazioni casuali. Se il numero dei fattori trovati è molto minore del numero delle variabili originarie, l'interpretazione complessiva dei dati risulta facilitata.

In pratica, nel nostro caso possiamo rappresentare l'insieme dei dati (le concentrazioni giornaliere di PM_{10} per ciascuna centralina) in una matrice di dimensioni $m \times p$, in cui le m righe rappresentano le concentrazioni giornaliere misurate nell'arco di cinque anni ($m = 1826$) e le p colonne le stazioni. Ogni riga della matrice si può rappresentare come un punto in uno spazio R^p , le cui componenti sono le concentrazioni misurate dalle varie stazioni. Ogni punto viene così a rappresentare il risultato complessivo della misura relativa ad un dato giorno, sull'intero territorio regionale.

Con le tecniche di analisi multivariata, in particolare con la "Factor Analysis", si cerca di individuare un sottospazio di dimensioni inferiori a p , con cui descrivere lo stesso insieme di dati esprimendo più efficacemente le "informazioni" in essi contenute. Molto schematicamente, la "compattazione" delle informazioni si ottiene operando una opportuna trasformazione ortogonale delle variabili originarie secondo la seguente procedura:

- i) le variabili originarie sono rinormalizzate in modo da avere tutte varianza unitaria;
- ii) si determina la direzione nello spazio R^p rispetto al quale sia massima la varianza dei dati, vale a dire la direzione che meglio descrive le variazioni sistematiche dei dati: questa direzione individua il primo asse del nuovo sistema ortogonale;
- iii) fra le direzioni ortogonali alla precedente, si determina quella a massima varianza, che si assume come secondo asse del nuovo sistema ortogonale, e così via rispettando sempre la condizione di ortogonalità rispetto a tutti gli assi precedenti.

La procedura si arresta quando la varianza totale evidenziata dagli assi precedentemente assunti è una percentuale sufficientemente elevata di quella complessiva nello spazio di partenza R^p . Si sottolinea che c'è un notevole margine di arbitrarietà in questa decisione; in genere, si considera che il sottospazio rappresenti sufficientemente bene il complesso dei dati dello spazio di partenza, quando la varianza residua è confrontabile con quella associata alle incertezze casuali nei dati originali.

Ogni nuovo asse è individuato da una combinazione lineare delle varie stazioni⁴, che costituisce appunto il "fattore" cercato. Ciascuno dei fattori individuati contiene tutte le variabili originarie con un "peso" che rappresenta il grado di associazione a quel fattore. Ogni fattore è caratteriz-

4 Con stazione si intende l'insieme delle misure effettuate nella stazione stessa nel corso del periodo in esame.

zato da un certo numero di stazioni che in esso hanno un peso elevato e che risultano quindi fortemente correlate fra di loro. Una data stazione comunque può risultare associata anche a più di un fattore. I risultati ottenuti con questa tecnica statistica sono riportati nella tabella 3. Non è stato possibile utilizzare tutte le 47 stazioni, visto che in alcune la mancanza di una grossa percentuale di dati rende inapplicabile questo tipo di analisi.

In sintesi, sono state effettuate due prove per 32 stazioni; la prima ha individuato due fattori – spiegando una percentuale di varianza pari all'82% -, la seconda ha determinato tre fattori, spiegando l'86.6% della varianza.

Il primo fattore mostra molte stazioni fortemente correlate: oltre alle centraline delle provincie di Firenze, Prato e Pistoia, sono correlate con un peso elevato anche stazioni di aree più lontane, come Fiorentina (AR), Campidoglio (SI), Capannori (LU), Borghetto (PI), Cascina (PI), Navacchio (PI), Oratoio (PI), S. Romano (PI), S. Croce (PI), Gobetti (LI).

Il secondo fattore è correlato al gruppo di stazioni rappresentate da Montecerboli (PI), M. Gordato (LI), URSS (GR) e, in misura minore, da Cotone (LI).

Tab. 3 – Factor Analysis: prove relative all'individuazione di due o tre fattori. Le misure analizzate sono relative a 32 centraline, nel periodo 2000-2004

NOME STAZIONE	FATTORE 1	FATTORE 2	FATTORE 1	FATTORE 2	FATTORE 3
Fi Bassi	0.93	0.10	0.94	0.09	-0.07
Fi Boboli	0.96	0.13	0.96	0.10	0.03
Fi Mosse	0.88	-0.32	0.86	-0.36	0.06
Fi Scandicci	0.94	0.17	0.96	0.15	-0.02
Fi Calenzano	0.95	0.16	0.94	0.10	0.18
Fi Empoli Ridolfi	0.94	0.27	0.94	0.22	0.16
Fi Montelupo Via Milani	0.92	0.30	0.93	0.27	0.07
Po Ferrucci	0.92	0.27	0.92	0.20	0.21
Po Roma	0.97	0.18	0.98	0.16	0.00
Postrozi	0.96	0.19	0.97	0.16	0.03
Pt Zamenhof	0.95	0.15	0.96	0.12	0.02
Pt Merlini	0.95	0.09	0.95	0.07	0.00
Pt Montale	0.96	0.21	0.97	0.18	0.00
Ar Fiorentina	0.92	0.31	0.93	0.26	0.15
Ar Repubblica	0.56	-0.21	0.50	-0.34	0.58
Lu 1Viareggio	0.01	0.47	-0.01	0.39	0.44
Lu 2Viareggio	0.69	0.45	0.68	0.37	0.37
Lu Capannori	0.93	0.19	0.92	0.12	0.21
Pi Borghetto	0.95	0.18	0.95	0.14	0.11
Pi Cascina	0.74	0.48	0.74	0.42	0.26
Pi Montecerbolibis	0.16	0.89	0.19	0.89	0.09
Pi Navacchio	0.89	0.43	0.90	0.39	0.12
Pi Oratoio	0.78	0.47	0.80	0.44	0.09
Pi Sanromano	0.95	0.22	0.96	0.19	0.06
Pi Santacroce Coop	0.93	0.31	0.93	0.25	0.18
Pi Santacroce Serao	0.95	0.26	0.96	0.21	0.10
Li Cotone	0.03	0.72	0.08	0.76	-0.15
Li Gobetti	0.71	0.53	0.72	0.50	0.09
Li Veneto	0.07	0.34	0.01	0.18	0.87
Li M.Gordato	0.10	0.96	0.13	0.94	0.17
Gr Urss	0.28	0.85	0.30	0.82	0.21
SI Campidoglio	0.85	-0.09	0.84	-0.14	0.13

L'analisi con tre fattori non differisce nell'individuazione dei primi due, mentre associa il terzo fattore alla sola stazione Veneto (LI), aggiungendo quindi uno scarso apporto informativo.

Si distinguono, quindi, due fattori principali, dove il primo è rappresentato dal gruppo di stazioni caratterizzate da un andamento stagionale molto marcato – con una forte differenza nei valori di concentrazione misurati nel semestre freddo e in quello caldo – ed il secondo è individuato dalle stazioni in cui l'andamento stagionale non è evidente.

Si può ipotizzare che le stazioni del secondo gruppo risentano dell'effetto del mare, visto che si trovano tutte in prossimità della costa; tuttavia non è vero il contrario, cioè non tutte le stazioni sulla costa mostrano serie temporali simili. Le stazioni dell'entroterra invece fanno parte del primo gruppo, cioè sono rappresentate dal primo fattore. Si individua un terzo gruppo di stazioni, quelle ubicate in prossimità della costa, che hanno un alto coefficiente nel primo fattore - Viareggio 2, Cascina, Navacchio, Oratoio e Gobetti – e che hanno comunque un coefficiente significativo nel secondo fattore, indice di un comportamento intermedio tra i due fattori.

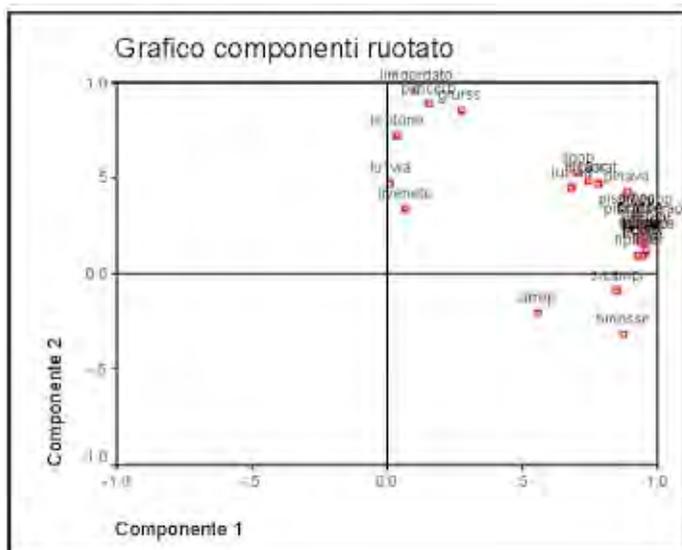


Fig. 7 – Grafico relativo all'analisi fattoriale con due fattori

Grafico componenti ruotato

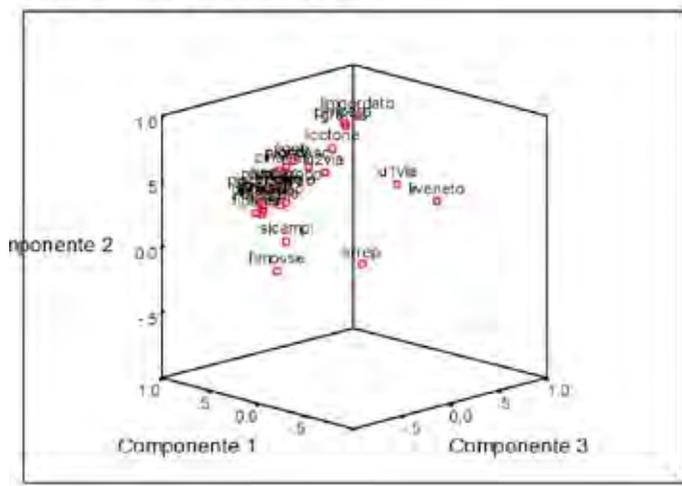


Fig. 8 – Grafico relativo all'analisi fattoriale con tre fattori

Nelle figure precedenti sono riportati anche i grafici, associati alla analisi fattoriale con due fattori (fig. 7) e con tre fattori (fig.8).

I risultati di tutte le analisi svolte sembrano quindi individuare due comportamenti principali, il primo caratterizzato da un forte andamento stagionale, il secondo relativo ad un andamento pressoché costante: al primo tipo appartengono tutte le stazioni dell'entroterra, al secondo tipo tre stazioni sulla costa. Un terzo gruppo di stazioni – ubicate comunque in prossimità della costa – mostrano un comportamento intermedio. Resta fuori da questo quadro un numero limitato di stazioni, che non possono essere accomunate a nessuno dei tre gruppi.

In ogni caso, il risultato più sorprendente consiste nella possibilità di individuare tre gruppi, 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 PM_{10} .

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 emmissive locali.

2. Individuazione degli indicatori meteorologici

In questo capitolo verranno evidenziate le correlazioni tra alcuni parametri meteorologici – velocità del vento, temperatura, pioggia cumulata – ed i valori di concentrazione di PM_{10} .

Anche in questo caso, la difficoltà principale consiste nel reperimento di dati meteo validi sull'intero periodo in esame, il quinquennio 2000-2004. Lo scopo del lavoro è quello di individuare i parametri meteorologici – mediati anch'essi su base giornaliera, in modo da essere direttamente correlabili con le misure di PM_{10} – che abbiano una influenza determinante sull'andamento temporale delle serie storiche registrate nelle centraline di monitoraggio della qualità dell'aria.

Dopo una prima scelta della base-dati meteorologica, sono state effettuate le correlazioni tra parametri meteo e misure di PM_{10} , tramite le matrici di correlazione. 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; tali valori possono aiutare a discriminare fra condizioni meteo favorevoli o sfavorevoli all'accumulo degli inquinanti in atmosfera.

2.1 I dati meteorologici

Il reperimento di dati meteorologici misurati con continuità sul territorio regionale nel periodo in esame si è rivelato piuttosto difficoltoso. Limitatamente all'anno 2002, sono state reperite le misure di velocità e direzione del vento e temperatura effettuate in sei stazioni: Ximeniano (FI), Baciacavallo (PO), Porcari (LU), De Sanctis (LI), della rete meteo gestita da ARPAT; Pisa, di proprietà dell'Aeronautica Militare; ed infine la stazione di proprietà del LaMMA, presso Capalle (FI). I dati delle stazioni di Pisa e del LaMMA risultano gli unici utilizzabili, dato che coprono l'intero periodo in esame e, inoltre, comprendono anche i valori di pioggia cumulata su base giornaliera. In realtà, la stazione del LaMMA nel mese di aprile 2003 è stata spostata, a seguito del cambiamento della sede del laboratorio, da Capalle a Sesto Fiorentino: si tratta comunque di due aree molto vicine e quindi si è deciso di utilizzare questi dati – realtivi a velocità del vento, temperatura e pioggia⁵ – per l'intero periodo.

I dati relativi all'anno 2002, per le sei stazioni, sono stati utilizzati per valutare le differenze che si riscontrano sul territorio: per questo sono state elaborate le matrici di correlazione per le medie giornaliere di temperatura e di velocità del vento (tabb. 4 - 5 e 6). Si può notare che i valori di temperatura media giornaliera sono molto correlati in tutte le stazioni, con fattori superiori a 0.95: in effetti, si può intuire come gli scarti tra i valori misurati siano piccoli sul territorio regionale.

5 Il parametro più critico è sicuramente la direzione del vento, che in questo studio non viene utilizzato.

Per quanto riguarda i valori medi su base giornaliera di velocità del vento, si notano invece delle differenze, evidenziando una alta correlazione tra le stazioni più vicine: Ximeniano, Bacia-cavallo e LaMMA presentano fattori di correlazione dell'ordine di 0.85; De Sanctis e Pisa sono anch'esse correlate tra loro, mentre Porcari non risulta correlata con nessuno dei due gruppi.

Tab. 4 – Matrice di correlazione per i valori di velocità del vento media nelle stazioni Ximeniano, Baciacavallo, Porcari, De Sanctis, LaMMA, Pisa, nell'anno 2002

vento	ximeniano	cavallo	porcari	desanctis	lamma	pisa
ximeniano	1.00	0.84	0.59	0.71	0.85	0.57
cavallo	0.84	1.00	0.41	0.73	0.91	0.58
porcari	0.59	0.41	1.00	0.52	0.36	0.61
desanctis	0.71	0.73	0.52	1.00	0.71	0.82
lamma	0.85	0.91	0.36	0.71	1.00	0.52
pisa	0.57	0.58	0.61	0.82	0.52	1.00

Tab. 5 – Matrice di correlazione per i valori di temperatura media nelle stazioni Ximeniano, Baciacavallo, De Sanctis, LaMMA, Pisa, nell'anno 2002

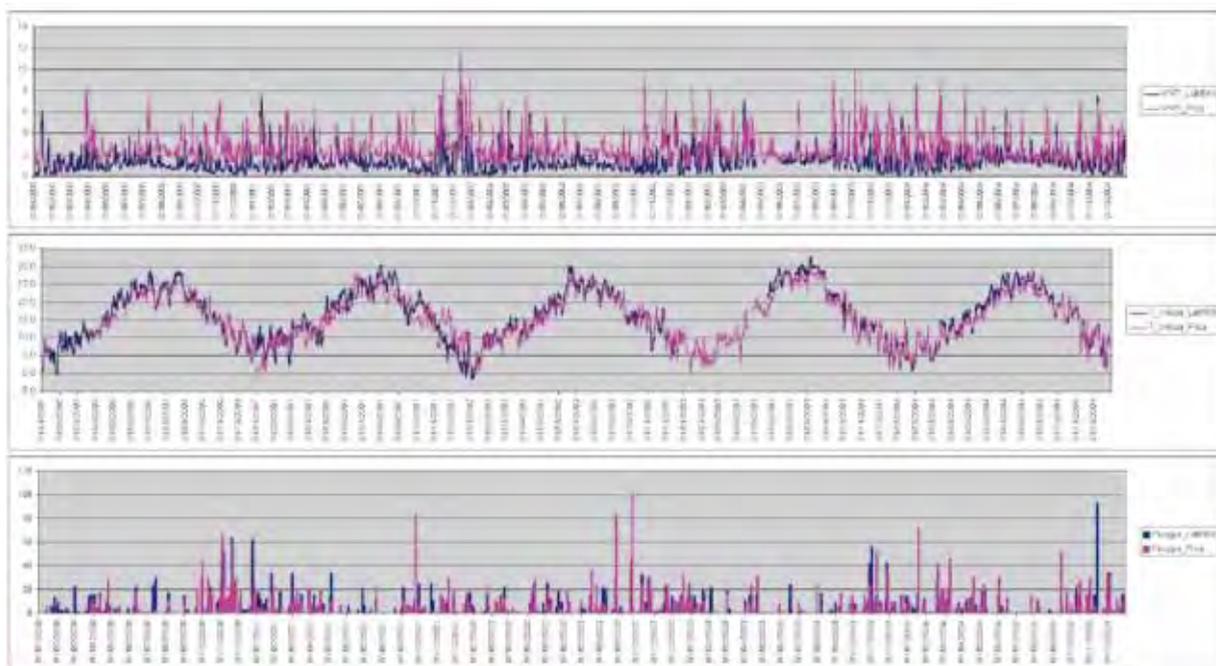
temperatura	ximeniano	cavallo	desanctis	lamma	pisa
ximeniano	1.00	0.97	0.98	1.00	0.98
cavallo	0.97	1.00	0.96	0.97	0.96
desanctis	0.98	0.96	1.00	0.98	0.97
lamma	1.00	0.97	0.98	1.00	0.98
pisa	0.98	0.96	0.97	0.98	1.00

Tab. 6 – Matrice di correlazione per i valori di vento, temperatura e pioggia nelle stazioni LaMMA e Pisa, nel periodo 2000-2004

	Vento LaMMA	Vento Pisa	T media LaMMA	T media Pisa	Pioggia LaMMA	Pioggia Pisa
Vento LaMMA	1.00	0.52	\	\	\	\
Vento Pisa	0.25	1.00	\	\	\	\
T media LaMMA	\	\	1.00	0.94	\	\
T media Pisa	\	\	0.94	1.00	\	\
Pioggia LaMMA	\	\	\	\	1.00	0.61
Pioggia Pisa	\	\	\	\	0.61	1.00

Per completezza, sono state determinate le correlazioni tra i valori misurati nella stazione di Pisa e del LaMMA, nel corso dei cinque anni in esame, per i valori medi di vento, di temperatura e di pioggia. Si confermano, anche per l'intero periodo, i valori di correlazione per la temperatura (0.94) e per la velocità del vento (0.52); i dati di pioggia mostrano un fattore di correlazione pari a 0.61.

Fig. 9 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di velocità media giornaliera del vento, della temperatura e della pioggia cumulata, misurati nella stazione LaMMA e nella stazione dell'Aeronautica Militare presso l'aeroporto di Pisa, nel periodo 2000-2004



Nei grafici in figura 9 sono riportati gli andamenti temporali dei valori di velocità media giornaliera del vento, della temperatura e della pioggia cumulata, misurati nella stazione LaMMA e nella stazione di Pisa, nel periodo 2000-2004.

Anche da questi grafici si può notare chiaramente la forte correlazione tra i valori di temperatura registrati nelle due stazioni. Per quanto riguarda i valori di vento, si nota che in alcuni casi gli eventi caratterizzati da venti di velocità sostenuta sono presenti contemporaneamente in entrambe le stazioni; nella stazione di Pisa, comunque, i valori della velocità sono generalmente superiori rispetto a quelli registrati nella stazione del LaMMA. Il grafico relativo alla pioggia cumulata mostra che gli eventi di pioggia sono generalmente presenti negli stessi giorni nelle due stazioni, ma che i valori quantitativi possono essere anche marcatamente diversi.

2.2 Correlazioni tra i dati meteorologici e le misure di PM_{10}

Per effettuare le correlazioni con le misure di concentrazione di PM_{10} , sono stati determinati i valori di velocità media del vento (VVP_24), di temperatura media (T_{media_24}), minima (T_{MIN_24}) e massima (T_{MAX_24}) su base giornaliera, nonché i valori di pioggia cumulata giornaliera (RAIN_mm); inoltre, è stato individuato un ulteriore parametro – indicato in seguito come “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.

Tali valori, elaborati sulla base dei dati misurati nella stazione LaMMA e in quella di Pisa, correlati con i valori di concentrazione di PM_{10} misurati nelle 47 stazioni presenti in Toscana, sono riportati nelle tabelle 7, 8 e 9.

Tab. 7 – Coefficienti di correlazione tra i valori di PM_{10} misurati nelle stazioni di monitoraggio ed alcuni parametri meteorologici relativi alla stazione LaMMA nel periodo 2000-2004: velocità del vento, temperatura media minima e massima giornaliera, pioggia cumulata giornaliera e pioggia cumulata giornaliera correlata ai valori di PM_{10} registrati il giorno successivo all'evento di pioggia

	VVP_24	T_media_24	T_MIN_24	T_MAX_24	RAIN_MM	g.d.RAIN_MM
FIBASSI	-0.38	-0.06	-0.10	0.00	-0.17	-0.24
FIBOB	-0.40	-0.22	-0.25	-0.17	-0.18	-0.23
FIGRAM	-0.33	-0.14	-0.17	-0.08	-0.18	-0.18
FIMOSSE	-0.43	-0.44	-0.43	-0.41	-0.10	-0.11
FIROS	-0.24	0.07	0.08	0.05	-0.10	-0.11
FISCAN	-0.46	-0.30	-0.31	-0.25	-0.10	-0.18
FICALENZ	-0.46	-0.25	-0.29	-0.20	-0.18	-0.21
FIEMPO	-0.44	-0.18	-0.22	-0.13	-0.15	-0.16
FIMPRAT	-0.36	0.26	0.21	0.30	-0.25	-0.30
FIMMIL	-0.29	-0.03	-0.05	0.00	-0.21	-0.23
POFER	-0.34	-0.24	-0.24	-0.22	-0.10	-0.15
POFONT	-0.40	-0.32	-0.31	-0.29	-0.07	-0.17
POROMA	-0.43	-0.33	-0.33	-0.31	-0.07	-0.12
POSTRO	-0.30	-0.35	-0.36	-0.31	-0.08	-0.11
PTZAM	-0.39	-0.45	-0.46	-0.42	-0.11	-0.14
PTMER	-0.46	-0.40	-0.45	-0.32	-0.21	-0.19
PTMONT	-0.44	-0.41	-0.43	-0.35	-0.13	-0.19
ARFIOR	-0.57	-0.30	-0.30	-0.25	-0.15	-0.20
ARREP	-0.20	-0.08	-0.06	-0.09	-0.06	-0.08
LU1VIA	-0.07	-0.19	-0.16	-0.20	-0.10	-0.10
LU2VIA	-0.21	0.02	-0.02	0.07	-0.20	-0.16
LUCAP	-0.23	-0.32	-0.37	-0.27	-0.21	-0.21
LUCAST	-0.21	-0.49	-0.52	-0.47	-0.16	-0.18
LUMIC	-0.20	-0.23	-0.26	-0.19	-0.11	-0.15
LUPAS	-0.24	-0.46	-0.48	-0.41	-0.12	-0.20
LUTANG	-0.16	-0.34	-0.34	-0.32	-0.13	-0.15
PIBOR	-0.38	-0.33	-0.39	-0.25	-0.24	-0.18
PICASC	-0.39	-0.05	-0.12	0.02	-0.26	-0.21
PIFAZIO	-0.41	-0.21	-0.26	-0.14	-0.26	-0.22
PILARI	-0.45	-0.39	-0.40	-0.34	-0.15	-0.21
PIMCERB	-0.11	0.44	0.42	0.45	-0.17	-0.26
PINAVA	-0.40	-0.14	-0.17	-0.09	-0.21	-0.19
PIORAT	-0.39	-0.01	-0.05	0.04	-0.19	-0.27
PISROM	-0.41	-0.25	-0.32	-0.18	-0.24	-0.24
PISCCOOP	-0.37	-0.15	-0.19	-0.10	-0.21	-0.20
PISC SER	-0.35	-0.24	-0.28	-0.17	-0.18	-0.19
PISCOTTO	-0.30	-0.26	-0.30	-0.21	-0.24	-0.27
PIPONTE	-0.51	-0.30	-0.32	-0.24	-0.18	-0.19
LICOTONE	-0.10	0.23	0.24	0.22	-0.04	-0.19
LIGOB	-0.21	0.31	0.23	0.36	-0.29	-0.27
LICARD	-0.31	-0.08	-0.14	-0.02	-0.24	-0.14
LIVENETO	0.26	0.11	0.12	0.11	-0.14	-0.14
LIMGOR	-0.10	0.51	0.47	0.53	-0.18	-0.24
GRURSS	-0.14	-0.01	-0.02	0.02	0.00	-0.06
GRSON	-0.19	-0.05	-0.06	-0.04	-0.03	0.00
SICAMPI	-0.20	-0.39	-0.42	-0.34	-0.06	-0.06
SIDPONT	-0.34	-0.32	-0.30	-0.29	-0.04	-0.10

Tab. 8 – Coefficienti di correlazione tra i valori di PM_{10} misurati nelle stazioni di monitoraggio ed alcuni parametri meteorologici relativi alla stazione di Pisa nel periodo 2000-2004: velocità del vento, temperatura media minima e massima giornaliera, pioggia cumulata giornaliera e pioggia cumulata giornaliera correlata ai valori di PM_{10} registrati il giorno successivo all'evento di pioggia

	VVP_24	T_media_24	T_MIN_24	T_MAX_24	RAIN_MM	g.d.RAIN_MM
FIBASSI	-0.25	-0.02	-0.05	0.01	-0.14	-0.24
FIBOB	-0.24	-0.17	-0.16	-0.15	-0.15	-0.23
FIGRAM	-0.26	-0.16	-0.20	-0.10	-0.15	-0.18
FIMOSSE	-0.26	-0.33	-0.31	-0.31	-0.08	-0.11
FIROS	-0.21	0.09	0.09	0.09	-0.05	-0.11
FISCAN	-0.24	-0.27	-0.25	-0.24	-0.06	-0.18
FICALENZ	-0.26	-0.22	-0.24	-0.17	-0.19	-0.21
FIEMPO	-0.24	-0.18	-0.18	-0.15	-0.16	-0.16
FIMPRAT	-0.27	0.06	0.00	0.13	-0.28	-0.30
FIMMIL	-0.22	-0.05	-0.07	-0.01	-0.23	-0.23
POFER	-0.18	-0.21	-0.20	-0.19	-0.08	-0.15
POFONT	-0.19	-0.27	-0.24	-0.26	-0.05	-0.17
POROMA	-0.20	-0.30	-0.27	-0.28	-0.06	-0.12
POSTRO	-0.10	-0.33	-0.31	-0.30	-0.07	-0.11
PTZAM	-0.19	-0.38	-0.36	-0.36	-0.10	-0.14
PTMER	-0.28	-0.35	-0.37	-0.28	-0.20	-0.19
PTMONT	-0.18	-0.37	-0.37	-0.33	-0.13	-0.19
ARFIOR	-0.30	-0.25	-0.23	-0.20	-0.14	-0.20
ARREP	-0.20	-0.10	-0.08	-0.09	-0.06	-0.08
LU1VIA	-0.10	-0.27	-0.26	-0.24	-0.09	-0.10
LU2VIA	-0.09	0.00	-0.03	0.06	-0.23	-0.16
LUCAP	-0.22	-0.41	-0.43	-0.34	-0.19	-0.21
LUCAST	-0.11	-0.41	-0.40	-0.37	-0.17	-0.18
LUMIC	-0.18	-0.35	-0.37	-0.28	-0.10	-0.15
LUPAS	-0.09	-0.47	-0.47	-0.41	-0.13	-0.20
LUTANG	-0.18	-0.35	-0.35	-0.30	-0.12	-0.15
PIBOR	-0.34	-0.29	-0.31	-0.23	-0.22	-0.18
PICASC	-0.37	-0.02	-0.06	0.04	-0.27	-0.21
PIFAZIO	-0.37	-0.20	-0.24	-0.10	-0.30	-0.22
PILARI	-0.21	-0.33	-0.31	-0.30	-0.17	-0.21
PIMCERB	-0.15	0.39	0.36	0.42	-0.21	-0.26
PINAVA	-0.36	-0.16	-0.17	-0.11	-0.21	-0.19
PIORAT	-0.30	-0.10	-0.13	-0.03	-0.22	-0.27
PISROM	-0.31	-0.22	-0.24	-0.17	-0.22	-0.24
PISCCOOP	-0.29	-0.14	-0.16	-0.08	-0.19	-0.20
PISCSEB	-0.24	-0.16	-0.17	-0.12	-0.16	-0.19
PISCOTTO	-0.32	-0.08	-0.10	-0.03	-0.27	-0.27
PIPONTE	-0.31	-0.28	-0.28	-0.21	-0.19	-0.19
LICOTONE	0.01	0.19	0.18	0.21	-0.08	-0.19
LIGOB	-0.23	0.25	0.18	0.33	-0.30	-0.27
LICARD	-0.35	-0.16	-0.21	-0.07	-0.23	-0.14
LIVENETO	0.27	-0.03	-0.04	0.01	-0.18	-0.14
LIMGOR	-0.13	0.47	0.42	0.50	-0.20	-0.24
GRURSS	-0.14	0.01	0.01	0.03	0.02	-0.06
GRSON	-0.14	0.01	0.01	0.02	-0.07	0.00
SICAMPI	0.01	-0.27	-0.22	-0.29	-0.08	-0.06
SIDPONT	-0.08	-0.21	-0.16	-0.22	-0.08	-0.10

Tab. 9 – Coefficienti di correlazione tra i valori di PM_{10} misurati nelle stazioni di monitoraggio e la temperatura media relativa alle stazioni del LaMMA e di Pisa nel periodo 2000-2004, su base stagionale: sono stati separati i dati relativi ai semestri freddi (ottobre-marzo), da quelli misurati nei semestri caldi (aprile-settembre)

	T_media_LaMMA		T_media_Pisa	
	inverno	estate	inverno	estate
FIBASSI	-0.17	0.32	-0.12	0.27
FIBOB	-0.20	0.34	-0.11	0.27
FIGRAM	-0.13	0.10	-0.21	0.07
FIMOSSE	-0.30	-0.19	-0.16	-0.20
FIROS	0.03	0.24	0.05	0.27
FISCAN	-0.19	0.29	-0.13	0.24
FICALENZ	-0.23	0.40	-0.16	0.36
FIEMPO	-0.11	0.17	-0.09	0.14
FIMPRAT	0.24	0.41	-0.04	0.33
FIMMIL	-0.11	0.47	-0.12	0.36
POFER	-0.22	0.27	-0.18	0.26
POFONT	-0.23	0.12	-0.12	0.09
POROMA	-0.19	0.01	-0.14	-0.01
POSTRO	-0.18	-0.04	-0.15	-0.07
PTZAM	-0.34	0.03	-0.18	-0.01
PTMER	-0.45	0.31	-0.36	0.31
PTMONT	-0.38	0.30	-0.29	0.27
ARFIOR	-0.15	0.36	-0.08	0.34
ARREP	0.04	0.14	-0.01	0.07
LU1VIA	-0.14	0.39	-0.28	0.35
LU2VIA	-0.16	0.25	-0.22	0.23
LUCAP	-0.35	0.38	-0.44	0.27
LUCAST	-0.47	-0.16	-0.39	0.09
LUMIC	-0.35	0.14	-0.44	0.06
LUPAS	-0.38	0.21	-0.40	0.12
LUTANG	-0.40	0.28	-0.42	0.20
PIBOR	-0.28	0.18	-0.24	0.14
PICASC	-0.13	0.42	-0.13	0.32
PIFAZIO	-0.18	0.41	-0.22	0.31
PILARI	-0.31	0.34	-0.22	0.34
PIMCERB	0.28	0.61	0.19	0.55
PINAVA	-0.10	0.38	-0.14	0.31
PIORAT	-0.10	0.48	-0.17	0.42
PISROM	-0.30	0.39	-0.24	0.33
PISCCOOP	-0.16	0.35	-0.14	0.30
PISCER	-0.27	0.27	-0.18	0.25
PISCOTTO	-0.37	0.50	-0.36	0.46
PIPONTE	-0.21	0.44	-0.19	0.42
LICOTONE	0.34	0.34	0.24	0.25
LIGOB	0.17	0.45	0.08	0.41
LICARD	0.01	0.22	-0.12	0.19
LIVENETO	0.05	0.29	-0.16	0.28
LIMGOR	0.39	0.58	0.30	0.52
GRURSS	-0.02	0.02	0.04	0.02
GRSON	0.11	0.34	0.12	0.46
SICAMPI	-0.21	-0.16	0.02	-0.15

2.2.1 Velocità del vento

Osservando la tabella 7, in cui sono riportati i coefficienti di correlazione con i dati meteo misurati nella stazione LaMMA, si può notare che quasi tutte le stazioni di Firenze, Prato, Pistoia e Pisa (con l'eccezione di Montecerboli) sono anticorrelate rispetto ai valori di velocità media di vento, presentando coefficienti inferiori a -0.30.

Anche dall'osservazione dei grafici riportati nella figura 10 – andamento dei valori di velocità media giornaliera del vento, misurati nella stazione LaMMA, e delle concentrazioni di PM₁₀ registrate nella stazione Bassi (FI), nell'anno 2002 – e nella figura 12 – andamento dei valori di velocità media giornaliera del vento, misurati nella stazione LaMMA, e delle concentrazioni di PM₁₀ registrate nella stazione Roma (PO), nel periodo 2000-2004 – risulta evidente l'anticorrelazione tra gli eventi in cui si registra un vento sostenuto e la diminuzione dei valori di concentrazione di PM₁₀. In particolare, questa tendenza risulta più chiaramente visibile in figura 10, dove sono riportati gli andamenti di un solo anno: si noti l'episodio verificatosi nei giorni intorno all'8 dicembre 2002, in cui ad un forte vento corrisponde una drastica riduzione delle concentrazioni di PM₁₀. Che esista una relazione tra la presenza di vento sostenuto e persistente – la velocità del vento è una media giornaliera – e la diminuzione della concentrazione di inquinanti in aree prossime alla stazione meteo è ben noto: meno evidente è invece l'analoga relazione che lega l'evento meteo e la diminuzione delle concentrazioni in aree distanti dalla stazione meteo di riferimento, come risulta dai coefficienti di correlazione in tabella 7.

Come è stato evidenziato nel precedente capitolo, le misure di concentrazione misurate in un gruppo di centraline, caratterizzate da un marcato andamento stagionale, presentano un andamento temporale molto simile: questo comportamento è probabilmente imputabile alla forte dipendenza che esiste tra le condizioni meteo a scala sinottica e l'accumulo o la dispersione degli inquinanti in aria. Le misure registrate nello stesso gruppo di centraline risultano adesso anticorrelate rispetto ai valori di velocità media del vento misurate presso la stazione LaMMA: è quindi probabile che il parametro meteorologico individuato sia rappresentativo di una condizione, vento forte e persistente, che si verifica alla scala sinottica.

Se consideriamo invece i coefficienti riportati in tabella 8 – determinati utilizzando i dati meteo misurati a Pisa – notiamo che le stazioni anticorrelate sono quelle nella provincia di Pisa (ad eccezione di Montecerboli), mentre i coefficienti relativi alle stazioni dell'entroterra sono inferiori, in valore assoluto, a 0.30. La stazione LaMMA, quindi, caratterizza meglio gli episodi di interesse, rispetto alla stazione presso Pisa, più rappresentativa della zona costiera.

In sintesi, dall'analisi dei coefficienti di correlazione e dall'osservazione dei grafici che riportano l'andamento della velocità del vento e delle concentrazioni inquinanti, 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”⁶ risulta quindi caratterizzante delle condizioni meteo anche a scala sinottica: può essere utile, inoltre, individuare per questo parametro dei valori-soglia, come verrà illustrato nel paragrafo 2.3.

2.2.2 Temperatura

I valori dei coefficienti di correlazione tra le concentrazioni di PM₁₀ ed i valori di temperatura media giornaliera, relativi ad entrambe le stazioni in esame – nelle tabelle 7 e 8 – evidenziano di nuovo un diverso comportamento delle centraline di un primo gruppo, costituito essenzialmente da quelle localizzate nell'entroterra, e da un secondo gruppo, costituito dalle stazioni Montecerboli (PI), M. Gordato (LI) e Gobetti (LI).

Il primo gruppo, caratterizzato da un forte andamento stagionale, mostra una marcata anticorrelazione tra i valori di concentrazione e di temperatura, evidenza che risulta anche dal grafico in figura 14: in queste stazioni, infatti, si registrano valori di concentrazione decisamente più alti nel semestre freddo rispetto ai valori registrati nel semestre caldo.

6 In questo caso l'indicatore è ricavato dai dati misurati presso il LaMMA.

Il secondo gruppo, invece, mostra un andamento delle concentrazioni correlato con quello delle temperature, come risulta anche osservando che in queste stazioni i valori di concentrazione rilevati in inverno sono mediamente inferiori rispetto a quelli misurati in estate.

Le relazioni tra temperatura e concentrazioni di PM_{10} non si esauriscono con queste considerazioni evidenti. Ad una più attenta analisi, osservando gli stessi coefficienti di correlazione effettuati su base stagionale⁷, come riportato nella tabella 9, 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 confermano 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.

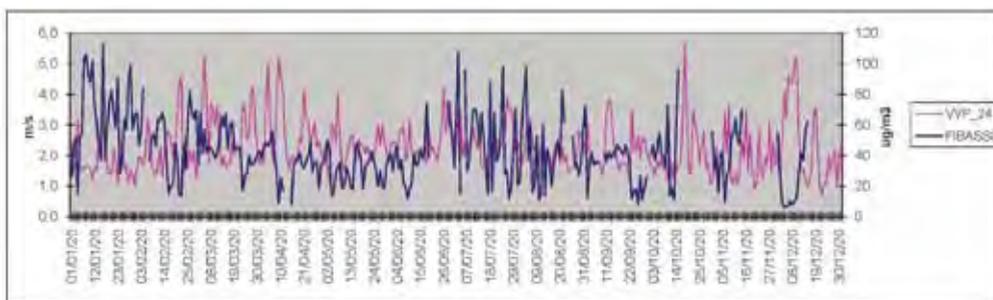
Per le stazioni del secondo gruppo non si riscontrano differenze nei periodi invernale ed estivo: esiste sempre una evidente correlazione tra i dati di concentrazione e di temperatura; si sottolinea comunque che, trattandosi di misure di concentrazione rilevate in aree influenzate dal mare, la causa 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. In entrambi i casi, comunque, si tratta di semplici ipotesi, che potrebbero essere confermate o smentite nell'ambito della campagna di misure ed analisi prevista dal progetto "PATOS".

2.2.3 Pioggia

I valori di pioggia cumulata su base giornaliera, misurati presso il LaMMA e presso Pisa, sono stati correlati con i dati di concentrazione rilevati dalle centraline; inoltre, come già segnalato, è stato individuato un ulteriore parametro 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.

In effetti, anche dall'osservazione dei grafici riportati nelle figg. 11, 13, 17, si può notare come, in alcuni casi, le concentrazioni diminuiscano in maniera evidente il giorno successivo all'evento di pioggia.

Fig. 10 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di velocità media giornaliera del vento, misurati nella stazione LaMMA, e delle concentrazioni di PM_{10} registrate nella stazione Bassi (FI), nell'anno 2002



⁷ cioè separando i dati relativi ai semestri freddi (ottobre-marzo), da quelli misurati nei semestri caldi (aprile-settembre).

Fig. 11 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di pioggia cumulata giornaliera, misurati nella stazione LaMMA, e delle concentrazioni di PM_{10} registrate nella stazione Bassi (FI), nell'anno 2002

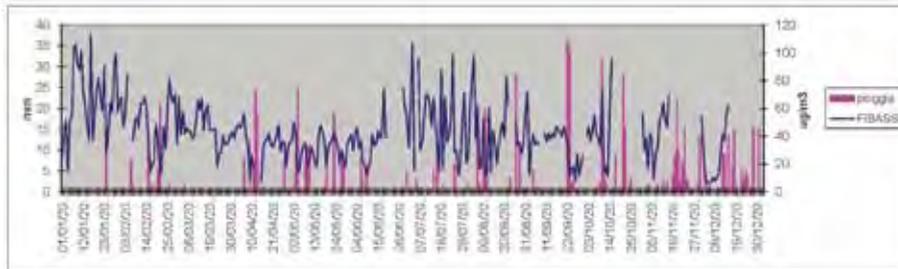


Fig. 12 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di velocità media giornaliera del vento, misurati nella stazione LaMMA, e delle concentrazioni di PM_{10} registrate nella stazione Roma (PO), nel periodo 2000-2004

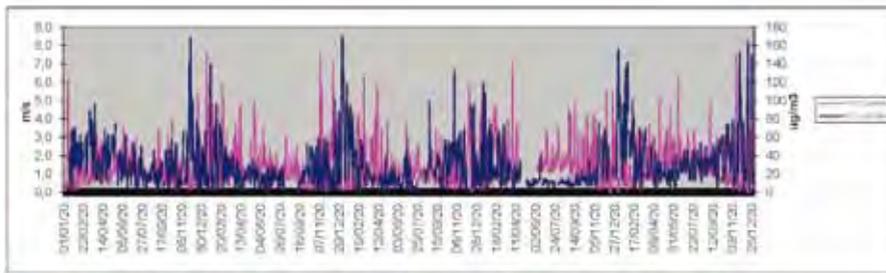


Fig. 13 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di pioggia cumulata giornaliera, misurati nella stazione LaMMA, e delle concentrazioni di PM_{10} registrate nella stazione Roma (PO), nel periodo 2000-2004

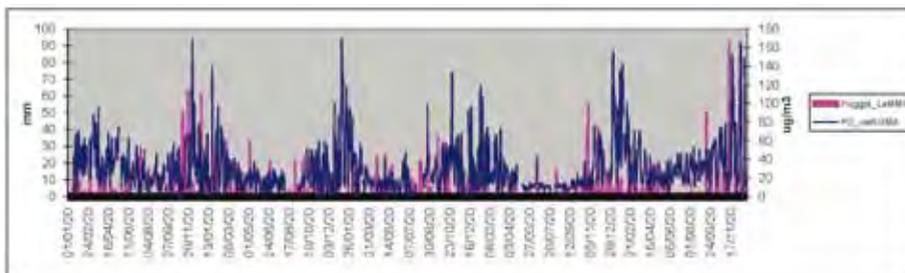


Fig. 14 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di temperatura media giornaliera, misurati nella stazione LaMMA, e delle concentrazioni di PM_{10} registrate nella stazione Roma (PO), nel periodo 2000-2004

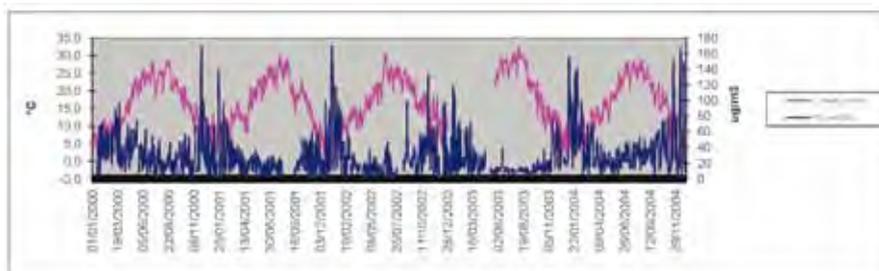


Fig. 15 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di temperatura media giornaliera, misurati nella stazione di Pisa, e delle concentrazioni di PM_{10} registrate nella stazione M. Gordato (LI), nel periodo 2000-2004

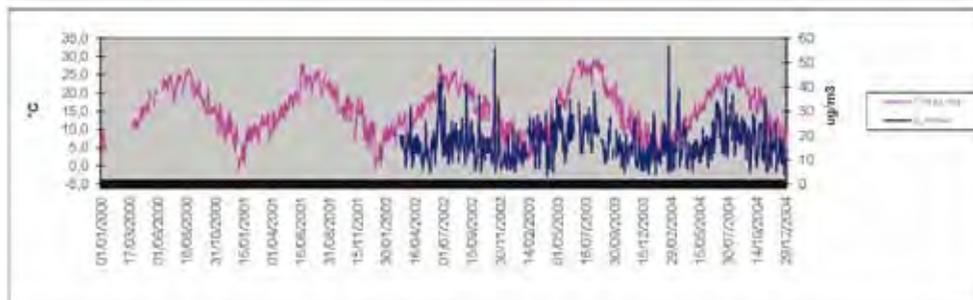


Fig. 16 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di velocità media giornaliera del vento, misurati nella stazione di Pisa, e delle concentrazioni di PM_{10} registrate nella stazione M. Gordato (LI), nel periodo 2000-2004

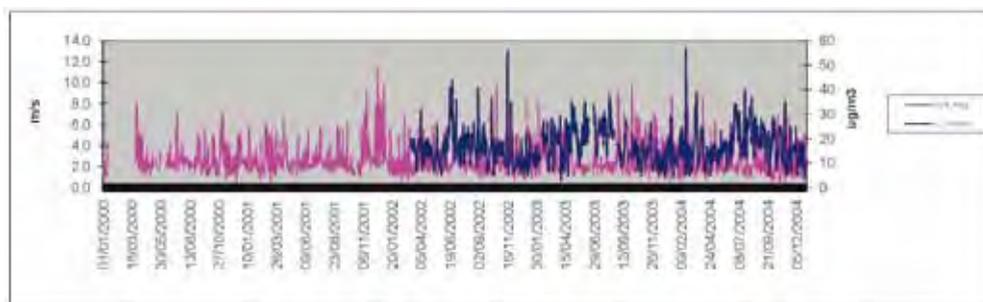
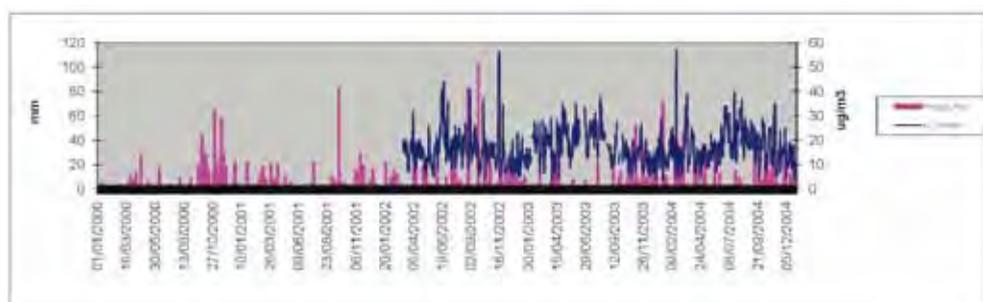


Fig. 17 – Grafici relativi all'andamento temporale dei valori di pioggia cumulata giornaliera, misurati nella stazione di Pisa, e delle concentrazioni di PM_{10} registrate nella stazione M. Gordato (LI), nel periodo 2000-2004



Dai grafici si nota inoltre che solo gli eventi di pioggia con intensità superiore ad una determinata soglia – ad esempio 10 mm – hanno un effetto, nello stesso giorno o nel giorno successivo, 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, questo parametro deve essere valutato sulla base di dati rilevati in zone vicine o comunque rappresentative delle aree in cui si trovano le centraline di monitoraggio.

Questi indicatori, "RAIN_mm" e "g.d.RAIN_mm", risultano dai coefficienti riportati nelle tabelle 7 e 8 debolmente anticorrelati con le misure di PM_{10} .

Anche in questo caso, come per la velocità media del vento, verranno individuati nel prossimo paragrafo dei valori-soglia.

2.3 Valori-soglia per gli indicatori meteorologici

Come ulteriore approfondimento, verranno individuati alcuni valori-soglia, in particolare per la velocità media del vento (VVP_24) e per la pioggia cumulata ("RAIN_mm" e "g.d.RAIN_mm"), che possono aiutare a discriminare fra condizioni meteo favorevoli e condizioni sfavorevoli all'accumulo degli inquinanti in atmosfera.

La scelta delle soglie è soltanto indicativa, in quanto dipende dalla stazione meteo di riferimento: in effetti, per le due stazioni in esame, viene proposta una stessa soglia per l'evento di pioggia – 10 mm -, mentre, relativamente alla velocità del vento, si sono scelti 4 m/s per i dati misurati nella stazione LaMMA e 6 m/s per i dati registrati a Pisa, dove mediamente si riscontrano valori più alti.

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 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – in corrispondenza di condizioni in cui i valori degli indicatori meteorologici siano superiori a tali soglie.

Una immediata visualizzazione si può ottenere osservando i grafici riportati nelle figg. 18-23, in cui sull'asse X sono riportati i valori del vento e sull'asse Y i valori di concentrazione registrati in alcune centraline, nell'arco dell'intero periodo 2000-2004. Per motivi di sintesi, sono stati riportati solo i grafici relativi alle stazioni di Boboli (FI) (fig. 18), Ferrucci (PO) (fig. 19), Montale (PT) (fig. 20), con i dati meteo rilevati dalla stazione LaMMA, ed i grafici relativi a S. Romano (PI) (fig. 21), Navacchio (PI) (fig. 22) e Carducci (LI) (fig. 23), con i dati meteo rilevati dalla stazione di Pisa.

Fig. 18 – Grafico relativo alla distribuzione dei valori di concentrazione di PM_{10} nella stazione Boboli (FI) in funzione della velocità del vento misurato presso la stazione del LaMMA, nel periodo 2000-2004

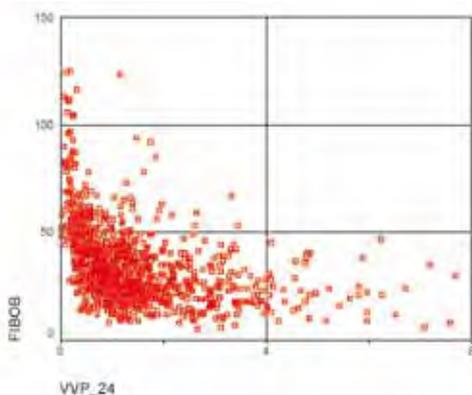


Fig. 19 – Grafico relativo alla distribuzione dei valori di concentrazione di PM_{10} nella stazione Ferrucci (PO) in funzione della velocità del vento misurato presso la stazione del LaMMA, nel periodo 2000-2004

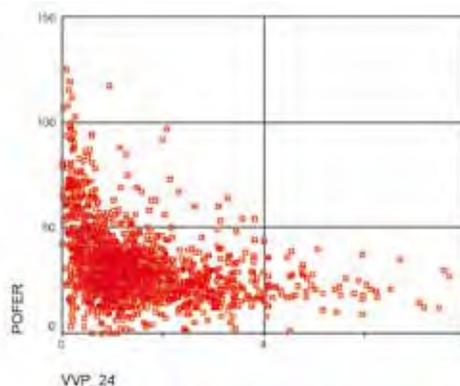


Fig. 20 – Grafico relativo alla distribuzione dei valori di concentrazione di PM_{10} nella stazione Montale (PT) in funzione della velocità del vento misurato presso la stazione del LaMA, nel periodo 2000-2004

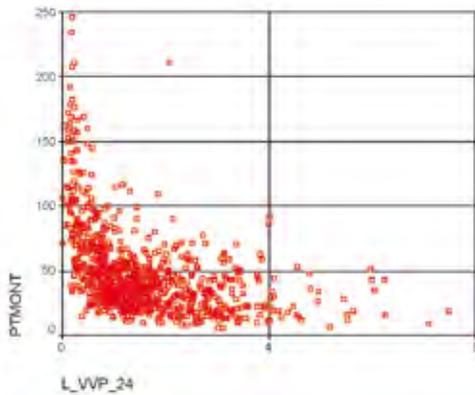


Fig. 21 – Grafico relativo alla distribuzione dei valori di concentrazione di PM_{10} nella stazione S.Romano (PI) in funzione della velocità del vento misurato presso la stazione di Pisa, nel periodo 2000-2004

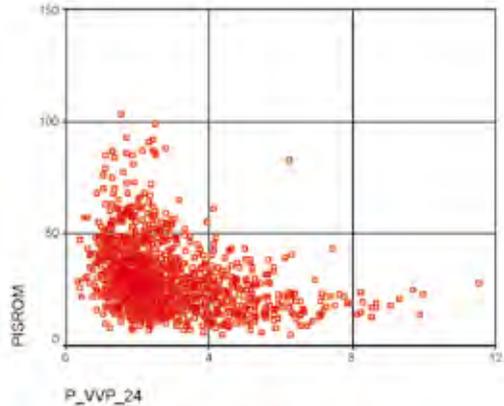


Fig. 22 – Grafico relativo alla distribuzione dei valori di concentrazione di PM_{10} nella stazione Navacchio (PI) in funzione della velocità del vento misurato presso la stazione di Pisa, nel periodo 2000-2004

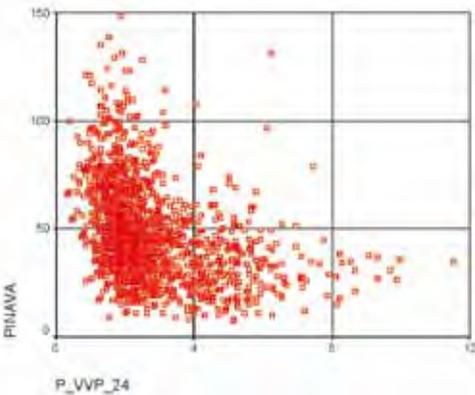
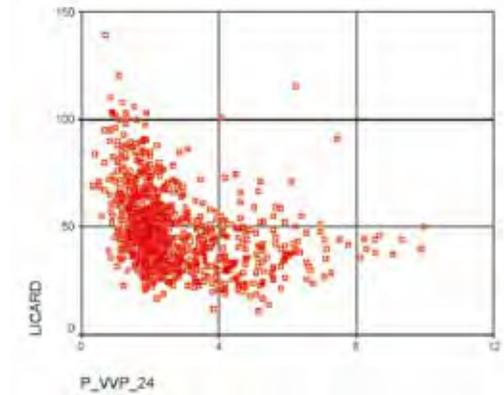


Fig. 23 – Grafico relativo alla distribuzione dei valori di concentrazione di PM_{10} nella stazione Carducci (LI) in funzione della velocità del vento misurato presso la stazione di Pisa, nel periodo 2000-2004



Tab. 10 – Per ciascuna centralina sono riportati il numero dei superamenti del valore di 50 µg/m³ per l'intero periodo 2000-2005, il numero dei superamenti in presenza di vento con valori superiori alla soglia 4 m/s, in presenza di pioggia superiore alla soglia 10 mm, nello stesso giorno o nel giorno successivo. I dati meteo sono stati rilevati presso la stazione del LaMMA

LAMMA	totale	VV>4 m/s	rain>10 mm	g.d.rain>10 mm
FIBASSI	413	6	17	8
FIBOB	162	0	5	5
FIGRAM	358	4	7	10
FIMOSSE	212	1	10	12
FIROS	399	7	24	27
FISCAN	298	4	20	12
FICALENZ	183	3	6	7
FIEMPO	71	1	1	3
FIMPRAT	208	4	2	4
FIMMIL	117	2	5	1
POFER	187	0	8	6
POFONT	329	2	13	12
POROMA	253	0	13	10
POSTRO	423	11	18	20
PTZAM	146	0	5	2
PTMER	249	3	6	7
PTMONT	311	3	13	10
ARFIOR	34	0	0	1
ARREP	77	0	8	7
LU1VIA	550	19	27	34
LU2VIA	92	3	4	5
LUCAP	212	6	6	8
LUCAST	49	3	3	1
LUMIC	117	5	7	5
LUPAS	119	4	5	2
LUTANG	454	13	24	23
PIBOR	188	1	2	4
PICASC	661	4	13	21
PIFAZIO	159	0	3	4
PILARI	77	0	0	1
PIMCERB	3	0	2	1
PINAVA	668	9	20	24
PIORAT	199	4	9	3
PISROM	179	0	2	3
PISCCOOP	82	0	2	2
PISCER	270	2	7	4
PISCOTTO	68	0	1	1
PIPONTE	16	0	1	1
LICOTONE	418	13	26	11
LIGOB	67	1	2	3
LICARD	410	11	13	21
LIVENETO	211	20	11	13
LIMGOR	3	0	1	1
GRURSS	157	4	13	10
GRSON	235	9	16	22
SICAMPI	96	1	5	8
SIDPONT	160	4	15	11

Tab. 11 – Per ciascuna centralina sono riportati il numero dei superamenti del valore di 50 µg/m³ per l'intero periodo 2000-2005, il numero dei superamenti in presenza di vento con valori superiori alla soglia 6 m/s, in presenza di pioggia superiore alla soglia 10 mm, nello stesso giorno o nel giorno successivo. I dati meteo sono stati rilevati presso la stazione di Pisa

PISA	totale	VV>6 m/s	rain>10 mm	g.d.rain>10 mm
FIBASSI	413	0	14	6
FIBOB	162	0	7	7
FIGRAM	358	0	6	14
FIMOSSE	212	1	4	7
FIROS	399	4	24	33
FISCAN	298	0	15	12
FICALENZ	183	0	3	5
FIEMPO	71	0	1	2
FIMPRAT	208	1	0	2
FIMMIL	117	1	1	0
POFER	187	0	7	5
POFONT	329	1	15	11
POROMA	253	0	9	8
POSTRO	423	0	17	19
PTZAM	146	0	3	3
PTMER	249	1	3	9
PTMONT	311	1	7	14
ARFIOR	34	0	1	1
ARREP	77	2	3	2
LU1VIA	550	8	23	30
LU2VIA	92	3	1	2
LUCAP	212	1	2	6
LUCAST	49	0	1	1
LUMIC	117	0	6	3
LUPAS	119	0	6	2
LUTANG	454	4	14	21
PIBOR	188	1	1	1
PICASC	661	3	5	19
PIFAZIO	159	1	0	1
PILARI	77	1	1	1
PIMCERB	3	1	0	0
PINAVA	668	2	11	21
PIORAT	199	1	4	2
PISROM	179	0	1	4
PISCCOOP	82	0	2	1
PISCER	270	0	5	5
PISCOTTO	68	0	1	1
PIPONTE	16	0	1	0
LICOTONE	418	5	16	8
LIGOB	67	3	0	0
LICARD	410	2	10	22
LIVENETO	211	7	3	8
LIMGOR	3	0	0	0
GRUSS	157	0	11	12
GRSON	235	6	13	20
SICAMPI	96	0	6	6
SIDPONT	160	3	7	11

I risultati completi dell'applicazione delle soglie sono riportati nelle tabelle 10 (riferita a dati meteo della stazione LaMMA) e 11 (riferita a dati meteo della stazione di Pisa), in cui per tutte le centraline sono indicati il numero dei superamenti del valore di 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per l'intero periodo, il numero dei superamenti in presenza di vento con valori superiori alla soglia, e in presenza di pioggia superiore alla soglia, nello stesso giorno o nel giorno successivo.

Tab. 12 – Per ciascuna stazione meteo – LaMMA e Pisa - sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento o alla pioggia, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale. I dati sono riferiti al periodo 2000-2004

	Valore soglia	N valori	> soglia	%
VVP LaMMA	>4m/s	1776	67	3.8
Pioggia LaMMA	>10mm	1770	145	8.2
VVP Pisa	>6m/s	1636	61	3.7
Pioggia Pisa	>4mm	1543	125	8.1

Infine, in tabella 12 sono riportati il numero totale di valori relativi alla velocità del vento o alla pioggia, misurati nel quinquennio nelle due stazioni in esame, il numero dei valori superiori alle soglie proposte ed il relativo valore percentuale. Si noti che le soglie introdotte determinano una percentuale di eventi sopra-soglia analoga nelle due stazioni di riferimento.

Conclusioni

Lo scopo di questo studio, incentrato sull'inquinamento da PM_{10} , è stato quello di individuare, sulla base di misure rilevate nel corso di cinque anni, i parametri meteorologici che influenzano in modo più significativo l'accumulo o la dispersione di questo inquinante.

Il lavoro ha richiesto una prima analisi della base-dati costituita dalle misure di PM_{10} rilevate sull'intero territorio regionale dalla rete di monitoraggio gestita da ARPAT, e messe a disposizione dalla Regione Toscana, attraverso il sistema informativo SIRA.

I risultati, ottenuti elaborando le matrici di correlazione ed applicando la Factor Analysis alle serie storiche delle concentrazioni di PM_{10} 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. Resta fuori da questo quadro un numero limitato di stazioni, che non possono essere accomunate a nessuno dei tre gruppi. In ogni caso, il risultato più sorprendente consiste nella possibilità di individuare tre gruppi, 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 PM_{10} . 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.

Nella seconda parte del lavoro sono 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 scelte le serie storiche dei dati misurati presso le sede del LaMMA e presso l'aeroporto di Pisa - 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 – pre-

senza di valori di concentrazione di PM_{10} superiori a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ – 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 si registrano valori di concentrazione decisamente più alti nel semestre freddo rispetto ai valori registrati nel semestre caldo, mentre nel secondo gruppo 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 confermano 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. In entrambi i casi, comunque, si tratta di semplici ipotesi, che potrebbero essere confermate o smentite nell'ambito della campagna di misure ed analisi prevista dal progetto "PATOS".

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 prima analisi conoscitiva potrà costituire una base per caratterizzare, dal punto di vista delle condizioni meteorologiche e della relativa capacità dispersiva dell'atmosfera, il periodo in cui si svolgerà la campagna di misura prevista dal progetto "PATOS".

Bibliografia

Mardia K.V., Kent J.T. (1979): *Multivariate Analysis* – Accademy Press.

Morineau A., Lebart L., Fenelon J.P. (1979): *Traitement des données statistiques* – Dunod.

SPSS Base 11.0 (2001): *Statistical software* – www.spss.com.

APPENDICE 3



UNIVERSITÀ DI PISA
 DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA MECCANICA,
 NUCLEARE E DELLA PRODUZIONE
 DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA, CHIMICA INDUSTRIALE E SCIENZE DEI MATERIALI

Verifica dei risultati di modellistica per il PMO con i dati sperimentali nell'ambito del progetto PATOS

PREMESSA

1. IL SISTEMA MODELLISTICO
2. CONFIGURAZIONE DEL CODICE
3. RISULTATI
4. CONCLUSIONI
5. RIFERIMENTI

ALLEGATO 1 - Confronto tra i valori giornalieri delle varie componenti il PM10

ALLEGATO 2 - Simulazione della composizione atmosferica ad alta risoluzione sull'Italia con CHIMERE (CE-TEMPS- Dip. Fisica Università degli Studi dell'Aquila)

PREMESSA

La descrizione, attraverso modelli numerici, del trasporto, della dispersione e delle trasformazioni delle particelle in aria ambiente è diventato uno strumento accettato per la definizione della qualità dell'aria tramite la direttiva 96/62/EC, recepita nell'ordinamento italiano dal DM 60 dell'aprile 2002. Le tecniche di modellistica ambientale sono un importante strumento di aiuto per la valutazione della qualità dell'aria e rappresentano uno strumento fondamentale per la definizione di piani e programmi di miglioramento e mantenimento della qualità dell'aria. Ad oggi sono disponibili, seppur in continua evoluzione, codici di calcolo numerici avanzati che trattano i complessi processi sopra citati, come la formazione di specie condensabili, la ripartizione di queste tra gas e particelle e l'evoluzione chimica e fisica degli aerosol, inclusa la determinazione della granulometria delle particelle stesse.

L'approccio alla fenomenologia della presenza del particolato¹ in aria ambiente è riconducibile ad una descrizione delle emissioni da sorgente primaria e verifica della concentrazione in aria in conseguenza del contributo spesso determinante di particelle di origine secondaria, dovute a fenomeni che interessano il trasporto, la dispersione e la formazione-trasformazione delle particelle in aria. Tali fenomeni sono descrivibili soltanto tramite complessi processi di microfisica [1], relativi all'interazione tra le emissioni di particelle da sorgenti primarie, le emissioni di precursori gassosi e l'atmosfera stessa. In questo ambito, giocano un ruolo determinante le reazioni chimiche, sia in fase omogenea, sia in fase eterogenea, che legano le citate emissioni con la chimica dell'atmosfera attraverso innumerevoli meccanismi e cammini di reazione [2], e che, in particolare per i composti organici, non sono ancora del tutto noti.

Lo studio dei fenomeni di dispersione, formazione e trasformazione di inquinanti al fine di valutare l'inquinamento ambientale atmosferico e stabilire strategie di risanamento necessita quindi di un complesso ed integrato lavoro di ricerca per la realizzazione e messa a punto di una modellistica adeguata. La complessità e la differente natura delle variabili in gioco implicano un approccio sistematico e l'utilizzo di strumenti modellistici e di calcolo appropriati al livello di dettaglio necessario per tenere in conto la fotochimica e la chimica degli aerosols ed in fase gassosa.

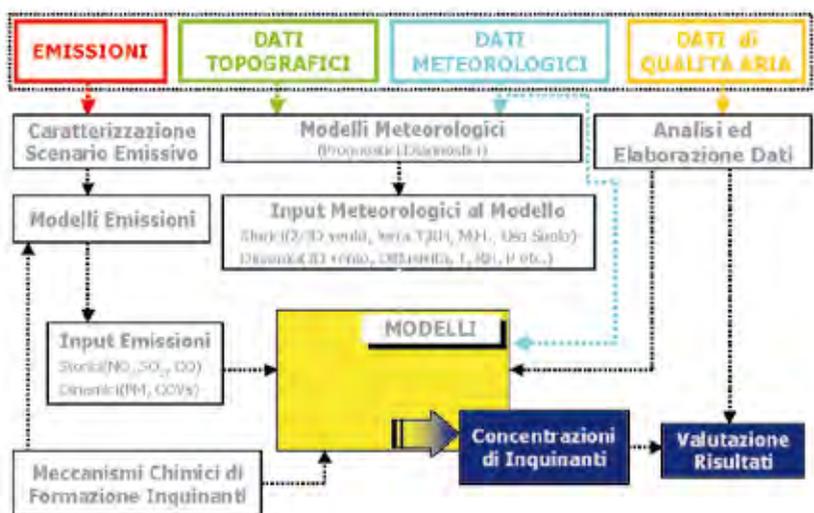
1 **Aerosol:** gas nel quale è sospesa una fase solida e/o una fase liquida.

Materiale Particellare o Particolato Aerodisperso: parte solida dell'aerosol.

PM_x: concentrazione in massa di particelle con diametro aerodinamico medio minore di $x \mu\text{m}$

Lo schema di **Figura 1** riporta sinteticamente l'approccio metodologico per la definizione e l'implementazione del sistema modellistico per la gestione della qualità dell'aria, implementato e concretizzato in questo contesto nell'applicazione del codice CAMx [3] sul dominio della Toscana. Il codice CAMx nell'anno 2004, è stato inserito nella lista dei codici di fotochimica, accreditati dal US-EPA, e applicato su molteplici scenari anche europei [4] per la descrizione dell'inquinamento da ozono e particolato, nonché per la formulazione di strategie di programmazione di interventi di risanamento.

Fig. 1 – Approccio metodologico di un sistema modellistico per la gestione della qualità dell'aria



Il presente documento è redatto nell'ambito delle attività relative alle convenzioni stipulate tra Regione Toscana, il Dipartimento di Ingegneria Meccanica, Nucleare e della Produzione (DIMNP) e il Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali (DIC-CISM) dell'Università di Pisa, in riferimento al progetto sul Particolato Atmosferico in Toscana (PATOS) per quanto attiene alla parte relativa a: "MODELLI PER LA QUALITÀ DELL'ARIA", e contiene la verifica dei risultati dell'applicazione del codice CAMx per la valutazione delle concentrazioni di PM10, su un dominio comprendente la Regione Toscana

I risultati riportati sono il frutto di una serie di applicazioni e modifiche successive delle impostazioni del codice di calcolo volte a migliorarne le prestazioni, allo scopo di ottenere un codice di dispersione calibrato, per lo studio del particolato, in vista del suo futuro utilizzo per il progetto PATOS2.

L'attività ha previsto una prima fase in cui sono state simulate circa due settimane di ottobre 2005, ottenendo risultati ritenuti accettabili, ma con modifiche da apportare alla configurazione del codice, come riportato in dettaglio nei documenti REGTOS DIMNP/DICCSMNT 01(06) [10] e REGTOS – DIMNPNT 01(09) [9].

Ulteriori fasi successive hanno incluso un'indagine sui dati di input per l'individuazione di possibili fonti di discrepanza con i dati misurati; ponendo l'attenzione sulle sorgenti emissive che hanno portato alle conclusioni descritte nel documento REGTOS – DIMNP NT 01(10) [8]), alle condizioni al contorno e alla valutazione dei parametri meteorologici, cioè ai principali parametri di input usati nella simulazione.

Alcuni tra questi input sono stati modificati, come i dati di sorgente e il dettaglio dei parametri meteo e hanno portato leggere variazioni nei risultati; diverso è stato il discorso per le condizioni al contorno e iniziali, che sono state elaborate a partire da differenti codici europei, arrivando alle conclusioni stilate nel documento REGTOS – DIMNP/DICCSM NT 01 (11) [12].

Dopo le modifiche apportate, è stato simulato oltre al periodo di autunno 2005 anche un periodo di primavera-estate 2006 in modo da avere un ampio range di confronto e successivamente l'intero anno 2006, per poter comprendere i periodi dei campionamenti sperimentali del progetto. L'analisi dei risultati ha mostrato complessivamente risultati abbastanza coerenti con quelli osservati dalle centraline di rilevamento, anche se in alcuni periodi sottostimati, a conferma del fatto che il modello risulta essere un valido mezzo per la stima della concentrazione di PM di diversa origine. Il codice CAMx così configurato si propone quindi come strumento per la gestione del territorio in relazione alla valutazione degli episodi acuti di inquinamento e per la pianificazione delle azioni di contenimento delle emissioni in aria ambiente.

1. IL SISTEMA MODELLISTICO

Il codice utilizzato in questo studio è **CAMx (Comprehensive Air quality Model with eXtensions**, versione 4.03, sviluppato da ENVIRON, California, 2004): è un modello tridimensionale che simula l'emissione, la dispersione, la trasformazione, il trasporto e la rimozione di inquinanti gassosi e di particolato in atmosfera su scale che vanno dall'urbano al globale. Caratteristiche principali sono quelle di essere un modello fotochimico euleriano a griglia che implementa meccanismi semplificati di fotochimica atmosferica, centrati sul ciclo $\text{NO}_x - \text{O}_3$ considerando la presenza di composti organici volatili e radicali liberi; è dotato inoltre di un modulo per la chimica del particolato; risolve l'equazione generale di trasporto e trasformazione per ogni specie chimica (equazione di continuità), riferendosi ad un sistema fisso di coordinate, suddividendo il dominio spaziale della simulazione in una griglia tridimensionale

L'equazione fondamentale su cui si basa CAMx e gli altri modelli di dispersione di natura euleriana, deriva dal principio di conservazione della materia. L'equazione di continuità euleriana descrive la dipendenza temporale delle concentrazioni medie delle specie in ogni volume di cella della griglia come somma di tutti i processi fisici e chimici che operano su quel volume. I vari termini dell'equazione rappresentano la variazione di concentrazione nel tempo di una singola specie all'interno di ogni singola cella del dominio dovuta rispettivamente a:

- trasporto orizzontale e trasporto verticale, che seguono il campo di vento;
- diffusione orizzontale e verticale dovute alla turbolenza;
- cinetica chimica, che dipende dal meccanismo chimico scelto;
- emissione delle sorgenti presenti;
- rimozione dovuta a fenomeni di deposizione a secco e a umido.

Fig. 2 - Approccio 3D di CAMx : equazione fondamentale e schematizzazione della suddivisione del dominio

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla_H \cdot \Gamma_H c_i + \left[\frac{\partial(c_i \eta)}{\partial z} - c_i \frac{\partial \eta}{\partial z} \right] + \nabla \cdot \rho K \nabla (c_i / \rho)$$

$$= \frac{\partial c_i}{\partial t} \Big|_{\text{chimica}} + \frac{\partial c_i}{\partial t} \Big|_{\text{diffusione}} + \frac{\partial c_i}{\partial t} \Big|_{\text{rimozione}}$$

a)

b)

Il codice implementa anche meccanismi chimici di tipo ridotto, che rappresentano uno schema semplificato rispetto ai meccanismi espliciti, che invece tengono conto di un gran numero di reazioni, descrivendo in modo molto più dettagliato la chimica "reale". Tali meccanismi con un numero di reazioni non molto elevato e raggruppando le specie coinvolte in categorie (lumping), descrivono in maniera semplificata la chimica e fotochimica dell'atmosfera.

Quello che si ottiene ad ogni passo temporale è la concentrazione di ogni specie in ogni punto della griglia, rappresentativa delle concentrazioni medie all'interno delle singole celle.

2. CONFIGURAZIONE DEL CODICE

L'obiettivo del presente lavoro è quello di implementare un metodo validato per lo studio dell'inquinamento su scala regionale attraverso l'applicazione del modello CAMx su uno scenario comprendente la Regione Toscana. Per effettuare simulazioni di questo tipo è necessario fornire al modello una grande quantità di dati, con un sufficiente livello di dettaglio, e disporre di dati misurati per la valutazione dei risultati.

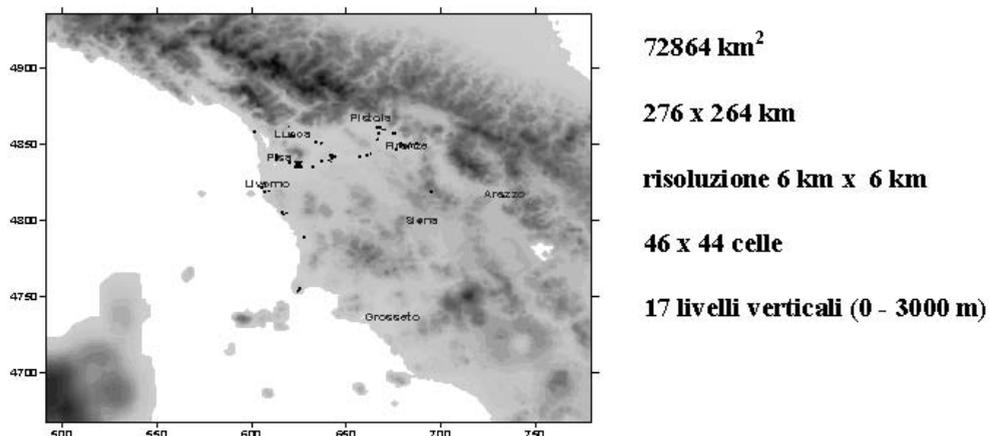
Di seguito è riportata una descrizione sintetica della configurazione del codice di calcolo adottata, relativamente ai dati in ingresso necessari alle simulazioni per la valutazione delle concentrazioni di PM in aria ambiente. I dati necessari da implementare al codice sono:

- Dati territoriali;
- Dati meteorologici;
- Condizioni iniziali e al contorno;
- Inventario delle emissioni;
- Parametri chimici e fotochimici.

Dati Territoriali

Il dominio su cui sono state effettuate le simulazioni comprende tutta la Regione Toscana, zone limitrofe e parte della Corsica.

Fig. 3 - Caratteristiche del dominio studiato



Dati Meteorologici (MM5) pre-processati con CALMET

I dati meteorologici sono stati elaborati a partire da quelli ottenuti da MM5, un modello prognostico non idrostatico sviluppato da NCAR (*National Center for Atmospheric Research della Pennsylvania University*). Il modello è operativo su un ampio dominio di calcolo che copre tutta l'Europa occidentale.

Per ogni punto griglia fornisce informazioni relative a campi di vento, temperatura ed umidità relativa, oltre a numerose altre variabili utili per una corretta caratterizzazione meteorologica dell'area e per la definizione dei parametri di turbolenza.

Per il periodo ottobre-dicembre 2005 i dati disponibili hanno una risoluzione minore (12kmx12km), mentre quelli relativi all'anno 2006 sono più dettagliati (1.3kmx1.3km). I dati sono stati utilizzati per la ricostruzione dei campi tridimensionali meteorologici tramite il processore diagnostico CALMET e successivamente elaborati per la determinazione delle variabili necessarie per il funzionamento di CAMx.

Condizioni iniziali ed al contorno

Nel presente studio sono stati utilizzati dati provenienti dal modello CHIMERE (Cetemps-Università dell'Aquila). Tali dati derivano da simulazioni svolte su domini a larga scala con una risoluzione spaziale di 30 km e sono relativi a 78 specie di inquinanti suddivise in gas e aerosol per il periodo di ottobre-dicembre 2005, mentre hanno una risoluzione più elevata (circa 15 km) e 254 specie per il periodo relativo all'anno 2006. Dal momento che in entrambi i periodi il dominio considerato corrisponde ad un sottoinsieme del dominio operativo di CHIMERE, e in questo caso i valori di concentrazione risulterebbero costanti su tutta la zona, è stato necessario fare un lavoro di associazioni di celle. L'elaborazione per CAMx ha richiesto ulteriori accorgimenti; infatti non tutte le specie considerate nel codice CHIMERE si ritrovano in CAMx (34 gas +15 aerosol) e per le specie presenti non esiste sempre una relazione diretta. È stato necessario quindi rielaborare i dati in modo da far corrispondere la numerazione delle specie presenti, mentre per le specie che venivano richieste in CAMx ma non presenti nei dati di output di CHIMERE è stata fatta un'associazione secondo caratteristiche chimiche e fisiche simili.

Inventario delle emissioni

I dati di emissione sono stati elaborati (per le emissioni puntuali, diffuse e lineari) partendo da quelli forniti dall'inventario delle emissioni della Regione Toscana (IRSE 2005). Ai fini delle simulazioni, è stato necessario effettuare una disaggregazione spaziale sulla maglia regolare predisposta ed una disaggregazione temporale per riportare i dati da base annuale a base oraria, con il risultato di ottenere un'emissione costante su celle di 6 km x 6 km variabile a livello orario.

Parametri chimici e fotochimici

L'applicazione del modello per la valutazione della dispersione di particolato atmosferico (soprattutto di origine secondaria) necessita di disporre dei dati di un numero elevato di parametri chimici e fotochimici, che regolano l'evoluzione di tutte le reazioni in gioco. In CAMx i dati chimici e fotochimici vengono sostanzialmente implementati con files che contengono tutti i parametri che governano le reazioni chimiche, dai valori di albedo, di ozono e di torbidità dell'atmosfera a quelli relativi al contenuto di acqua nelle nuvole, parametro questo molto importante per le reazioni in fase acquosa e per la rimozione ad umido. Il file della chimica utilizzato per la simulazioni in questo studio, coinvolge il meccanismo chimico "Mech3 plus aerosols", che comprende:

- **Chemistry parameter:** contiene l'elenco di tutte le specie in gioco con alcune proprietà come costante di Henry e velocità di diffusione, i riferimenti alle reazioni coinvolte con i relativi parametri, la specificazione delle reazioni fotolitiche primarie e secondarie e dei fattori di scala.
- **Photolysis rates:** riporta i valori delle velocità di fotolisi per le reazioni primarie indicate nel file della chimica sopra descritto, in funzione di cinque variabili: *albedo*, *colonna di ozono*, *torbidità atmosferica*, *altezza e zenith*. Solitamente si ottiene da opportuni codici di calcolo come, in questo studio, il Tropospheric Ultraviolet and Visible (TUV) Radiation Model [5].
- **Albedo/ozone/haze:** indica per ogni cella i valori di albedo, colonna di ozono e torbidità atmosferica. È connesso al file precedente in quanto i valori vengono definiti secondo classi di appartenenza facenti riferimento al file delle costanti di fotolisi. I valori di ozono e torbidità dell'atmosfera provengono da rilevazioni satellitari della NASA [6] attribuiti ad ogni cella, mentre i valori di albedo vengono stabiliti in base alla copertura del suolo caratteristica del land-use.
- **Cloud/rain:** contiene il campo tridimensionale di alcuni parametri delle nuvole, come i contenuti medi per ogni strato di acqua e di precipitazioni e la colonna integrata di assorbimento ottico; dà indicazione sul contenuto di acqua presente nelle nubi, ed è fondamentale per il meccanismo di deposizione umida.

Con tale configurazione, sono stati simulati i periodi di campionamento di PATOS1, ottobre 2005-settembre 2006, per il quale sono stati confrontati i risultati del modello con i valori osservati di PM10 nelle stazioni di qualità dell'aria della rete regionale scelte per il progetto. È stata studiata in particolare la composizione del PM10, facendo una stima delle percentuali delle varie componenti (solfati, nitrati, organico, crostale naturale, etc.) che lo costituiscono e il rapporto PM2.5/PM10, confrontando i risultati con quelli derivanti dalle campagne sperimentali.

Nella Tabella 1 seguente è riportata la configurazione delle simulazioni effettuate.

Tab. 1 - Configurazione delle simulazioni

DOMINIO	
▪ Localizzazione	Regione Toscana con parte della Corsica
▪ Numero di punti griglia	46 x 44 x 17
▪ Risoluzione spaziale	6km x 6km
▪ Coordinate origine del dominio (sud-ovest)	Lat. 4668000 Long. 498000 (coordinate UTM plane fuso 32)
DATI METEOROLOGICI	Modello meteorologico prognostico MM5+CALMET
SCENARIO EMISSIVO:	
▪ Sorgenti puntuali	Fonte IRSE (2005)
▪ Sorgenti diffuse	Fonte IRSE (2005)
▪ Sorgenti lineari	Fonte IRSE (2005)
▪ Condizioni iniziali e al contorno	Dati modello CHIMERE Ottobre - dicembre 2005 - 30km x 30 km - 78 specie Anno 2006 -15km x 15 km - 254 specie
INQUINANTI TRATTATI	49 specie con reazioni chimiche e fotochimiche (34 specie gas +15 specie aerosol)
PERIODO DI SIMULAZIONE	ottobre-dicembre 2005 e anno 2006

3. RISULTATI

L'analisi dei risultati derivanti dall'applicazione del codice con la configurazione sopra descritta, ha visto due differenti approcci:

- confronto degli andamenti giornalieri del PM10 con i dati misurati dalle centraline della Rete Regionale di monitoraggio della Qualità dell'Aria scelte nel progetto e con i dati sperimentali derivanti dalle campagne di monitoraggio.
- confronto con i valori sperimentali derivanti dalle analisi chimiche sui filtri derivanti dalle campagne di monitoraggio del progetto PATOS, per la validazione dei risultati relativi alle varie componenti del particolato

Nella Tabella sono riportate le caratteristiche principali delle Stazioni di Qualità dell'Aria (QA) della Toscana, scelte nell'ambito del progetto PATOS e i cui dati sperimentali e misurati sono stati presi in esame per i confronti con i valori stimati dal codice CAMx

Tab. 2 - Caratteristiche delle Stazioni di Qualità dell'Aria della Toscana scelte per PATOS1 prese in esame per i confronti con i valori predetti dal codice di dispersione CAMx

NOME	COMUNE	LAT. [GB fuso 32]	LONG. [GB fuso 32]	TIPO ZONA	TIPO STAZIONE
AR-VIA FIORENTINA	AREZZO	1731601	4817124	URBANA	TRAFFICO
FI-BASSI	FIRENZE	1684020	4850623	URBANA	FONDO
GR-VIA URSS	GROSSETO	1673306	4738317	URBANA	FONDO
LI-VILLA MAUROGORDATO	LIVORNO	1608890	4818661	PERIFERICA	FONDO
LU-CAPANNORI	CAPANNORI	1626471	4855300	URBANA	FONDO
PO-STROZZI	PRATO	1668157	4861075	URBANA	TRAFFICO

Al fine di confrontare i vari contributi è stato necessario associare alle specie presenti in CAMx le corrispondenti componenti derivanti dalle analisi, secondo lo schema riportato di seguito (Tab. 3).

Tab. 3 - Specie aerosoliche considerate da CAMx e corrispondenza nelle specie derivanti dalle analisi chimiche

Componenti Particolato	Specie CAMx	Tipologia	Corrispondenza Analisi Chimiche
NITRATI	PN03	nitrati	Frazione inorganica di origine secondaria Corrisp: NO₃⁻ + NO₂⁻
SOLFATI	PS04	solforati	Frazione inorganica di origine secondaria Corrisp: SO₄²⁻
AMMONIO	PNH4	ammonio	Frazione inorganica di origine secondaria Corrisp: NH₄⁺
ORGANICO	POA	particolato organico primario	Frazione organica di origine secondaria Corrisp: OC
	SOA1	particolato organico secondario	
	SOA2	particolato organico secondario	
	SOA3	particolato organico secondario	
	SOA4	particolato organico secondario	
PRIMARIO	PEC	carbonio elementare primario	Frazione PM _{2,5} di origine primaria Corrisp: EC+ Elementi+Met Pesanti Frazione PM _{2,5-10} di origine primaria Corrisp: Elementi origine crostale (Si, Al, Ca)
	FPRM	altro particolato primario < 2.5 µm	
	FCRS	particolato naturale fine	
	CPRM	altro particolato primario > 2.5 µm e < 10 µm	
	CCRS	particolato naturale grosso	

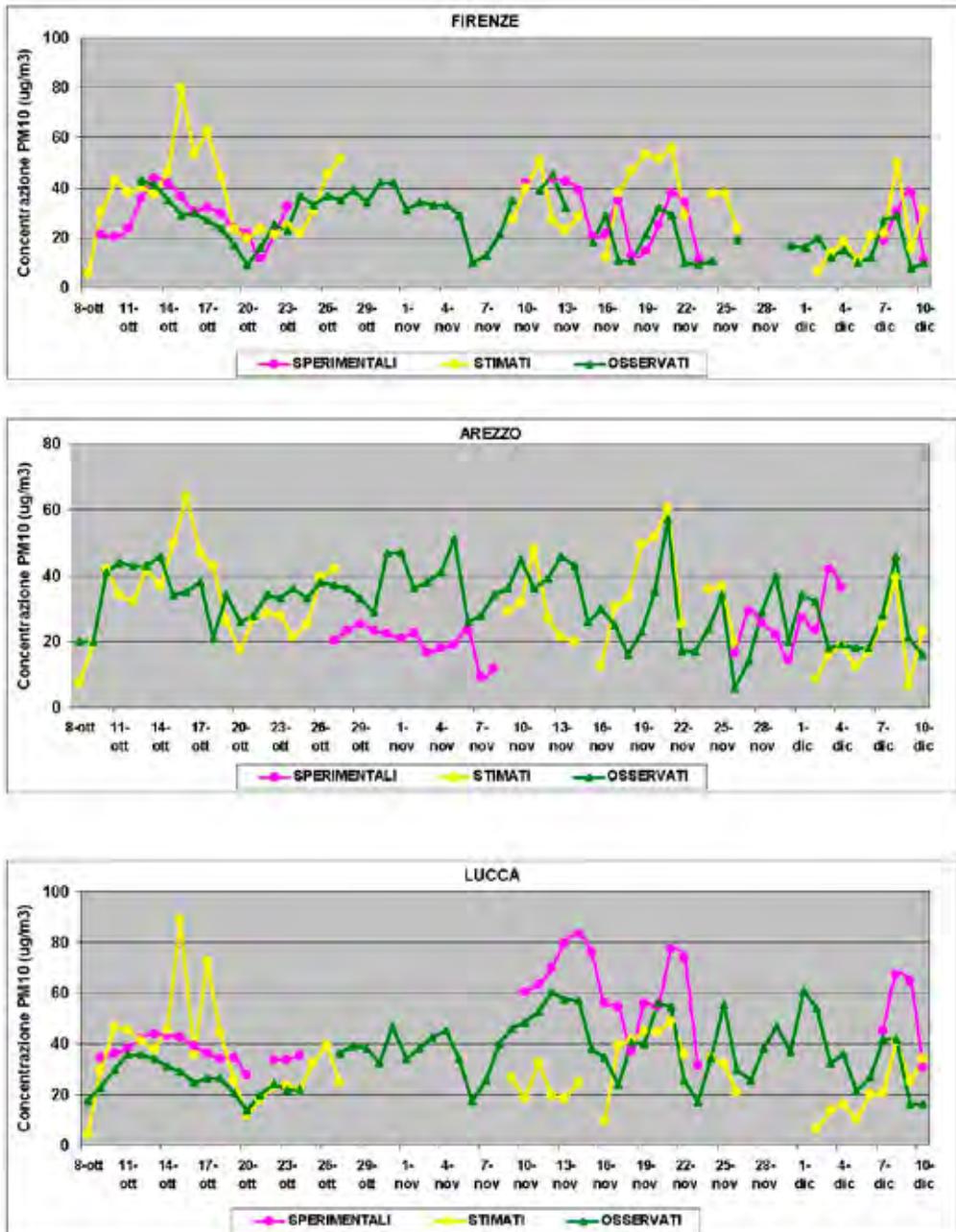
Si riportano le considerazioni sui risultati, in riferimento all'intero periodo della campagna di PATOS1 (settembre 2005-settembre 2006) suddivisi in ottobre - dicembre 2005 e gennaio- ottobre 2006 dal momento che le configurazioni delle simulazioni nei due periodi differisce nella disponibilità e risoluzione dei dati di condizioni al contorno, sia per quanto riguarda il confronto con gli andamenti temporali sia per l'analisi della composizione del particolato.

OTTOBRE – DICEMBRE 2005

Il periodo simulato inizia il giorno 8 ottobre e termina il 10 dicembre, non è continuo per la mancata disponibilità di dati di input.

Di seguito si usano le seguenti abbreviazioni: **obs = osservato** per i valori misurati dalle centraline di qualità dell'aria della rete regionale, **spr= sperimentale** per indicare i dati derivanti dalle campagne di monitoraggio all'interno del progetto PATOS e **stm = stimati** per i dati derivanti dalle simulazioni con CAMx.

Fig. 4 - Confronto andamenti giornalieri PM10 nel periodo ottobre-dicembre 2005



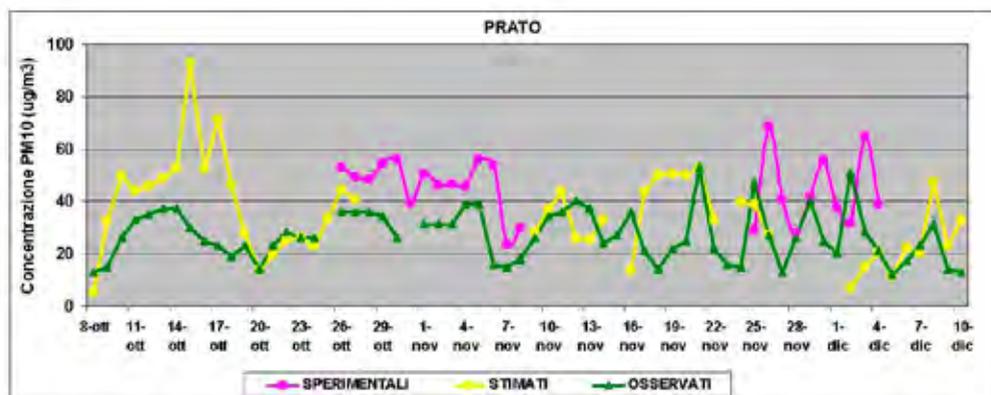
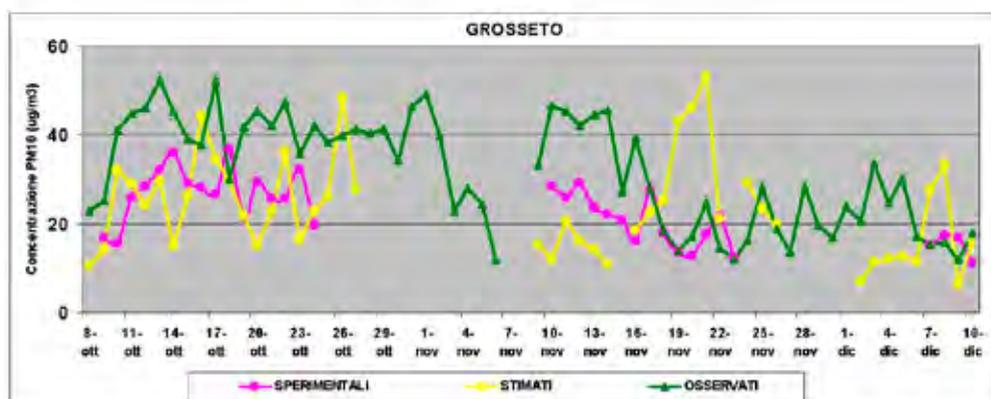
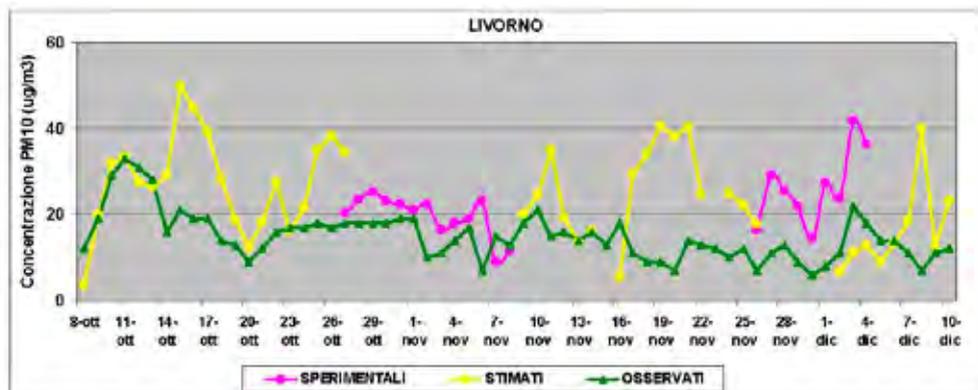
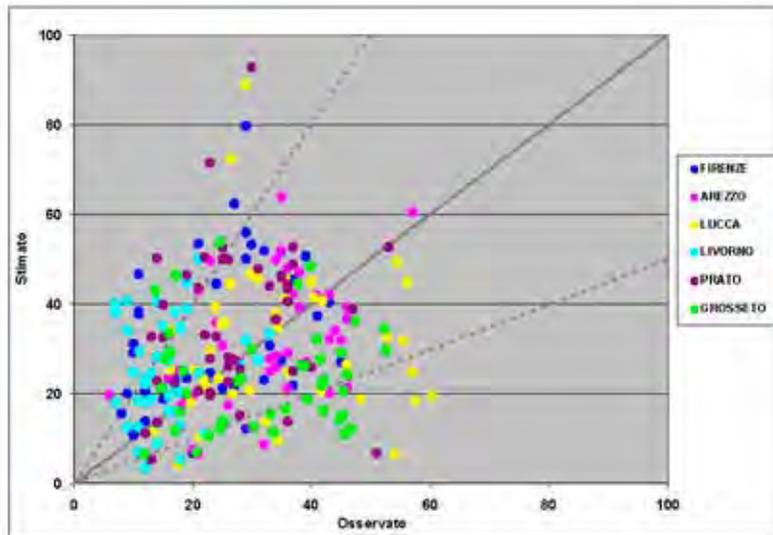


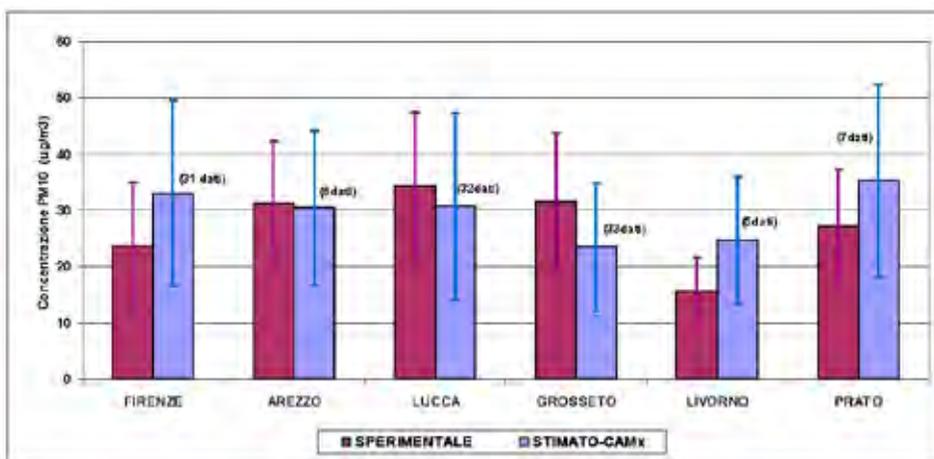
Fig. 5 - Media giornaliera PM10 stimato vs osservati, ottobre-dicembre 2005 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



I grafici mostrano che per questo periodo autunnale, i risultati del modello sembrano seguire abbastanza bene l'andamento dei dati misurati, sebbene si noti una tendenza alla sovrastima dei valori di concentrazione del particolato per alcune zone e per alcuni periodi ed una sotto-stima per altri.

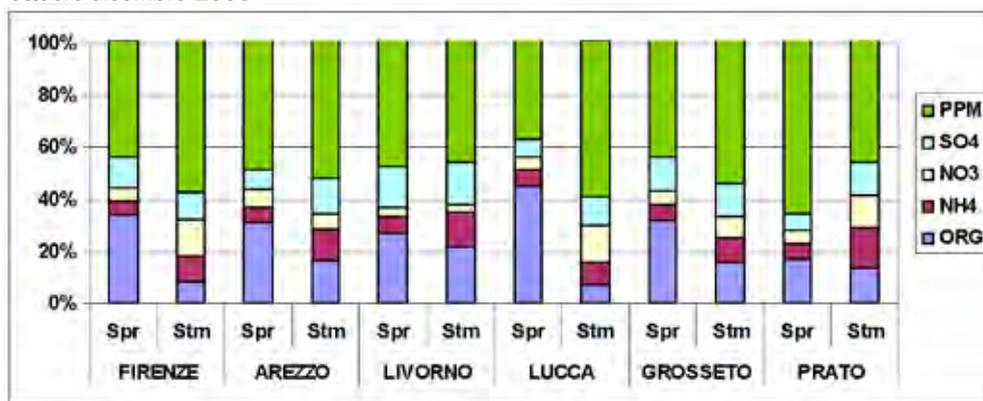
Per quanto riguarda il confronto con le medie stimate e quelle derivanti dai dati sperimentali, facenti riferimento al periodo di campionamento PATOS, si ottiene il grafico sottostante in cui si evidenziano valori sovrastimati per le centraline di Firenze, Livorno e Prato e sottostimate per le altre, con errori che vanno da un -26% di Grosseto ad un + 58% di Livorno. Nel confronto dei dati stimati con quelli sperimentali si deve tenere in considerazione che per il periodo autunnale simulato, i dati sperimentali a disposizione coincidenti con quelli della simulazione su cui sono stati fatte le analisi riportate, sono in numero limitato.

Fig. 6 - Confronto fra valori medi di PM10 stimati vs sperimentali nel periodo ottobre-dicembre 2005 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



Sono stati confrontati i risultati stimati dal modello con i valori osservati derivanti dalle analisi chimiche effettuate sui filtri; in particolare tale analisi ha studiato la composizione del PM10, prendendo in considerazione le varie componenti (solfati, nitrati, organico, elementi, etc.) che lo costituiscono e il rapporto tra PM2.5 e PM10 che attualmente viene preso in sempre maggiore considerazione; i risultati sono riassunti in percentuale nel grafico seguente come media per l'intero periodo studiato, mentre il dettaglio giornaliero delle componenti il particolato viene riportato nell'**Allegato 1**.

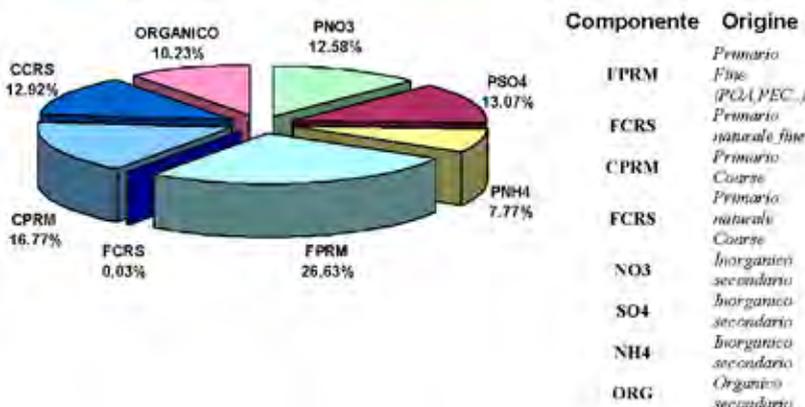
Fig. 7 - Composizioni percentuali delle componenti del particolato Sperimentali vs Stimati, ottobre-dicembre 2005



Come si nota dai grafici, per tutte le centraline, la simulazione tende a sottostimare i valori in percentuale della componente organica secondaria ed a sovrastimare la parte inorganica, in modo particolare i nitrati, mentre presenta percentuali abbastanza coerenti per la componente primaria. È stato stimato anche il rapporto percentuale PM2.5 / PM10, ottenendo valori compresi tra 65 % della zona di Firenze e 74 % di Grosseto, in linea con quelli riportati in letteratura [7]. Considerando la media delle composizioni percentuali è stato possibile stimare la composizione percentuale media del PM10 sulla Toscana. Si presentano valori del 57% di particolato primario inorganico e organico (27% fine, 30% coarse), 13% solfati, 8% ammonio, 12% nitrati e 10% organico secondario.

Il rapporto PM2.5/PM10 risulta in media pari al 70% per il periodo autunnale.

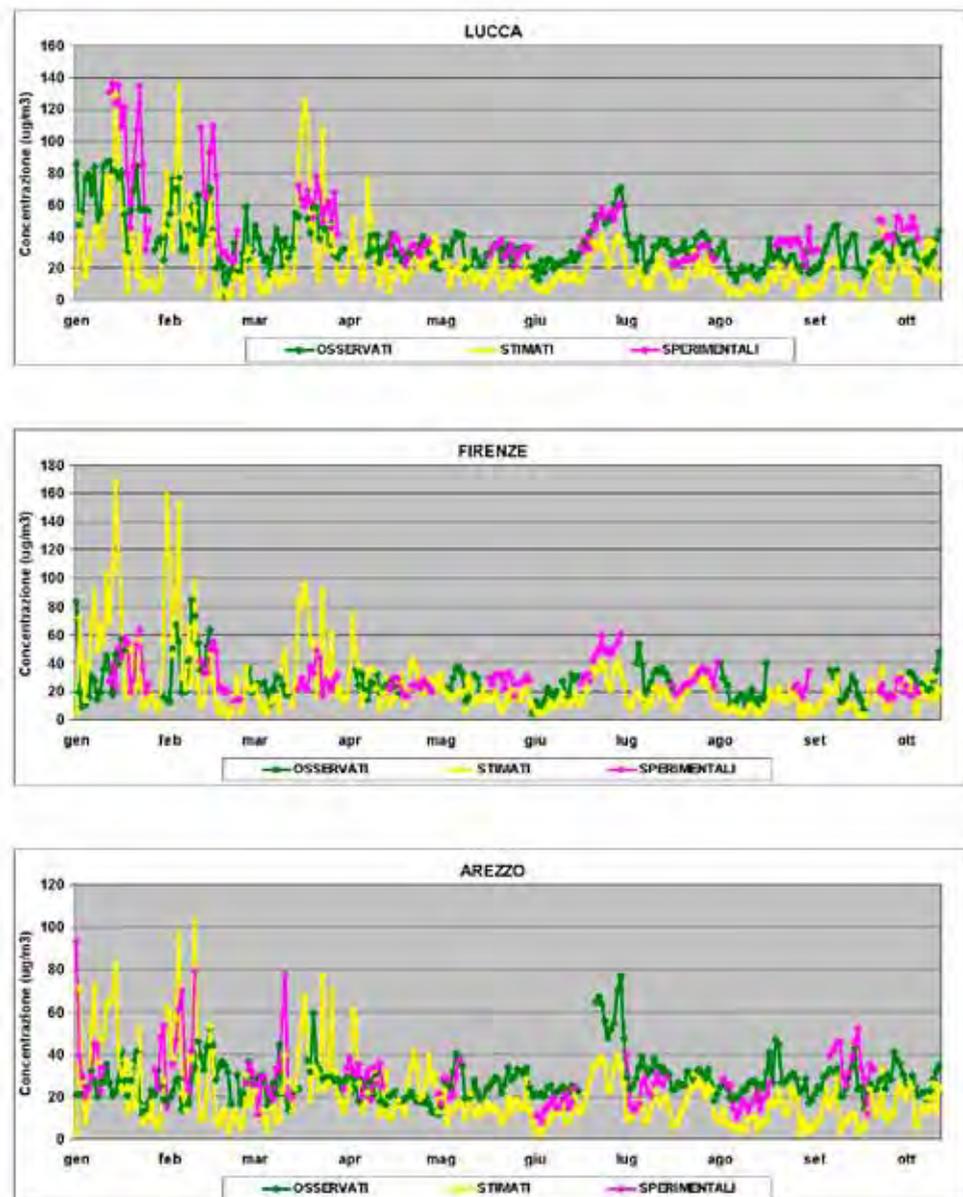
Fig. 8 - Valori percentuali medi stimati delle componenti primarie del particolato sulla Toscana, ottobre-dicembre 2005



GENNAIO – OTTOBRE 2006

Con una differente configurazione del codice per quanto riguarda la risoluzione delle condizioni al contorno utilizzate come spiegato nei paragrafi precedenti, è stato simulato il periodo che va da gennaio fino ai primi di ottobre, periodo in cui è terminata la prima campagna del progetto. L'analisi dei risultati ottenuti dall' applicazione del codice CAMx, ha mostrato complessivamente risultati coerenti con quelli osservati dalle centraline e con i dati sperimentali, anche se si nota una tendenza del codice a sovrastimare in alcuni casi i valori della concentrazione soprattutto nella stagione invernale, ed a sottostimare i valori per la stagione estiva.

Fig. 9 - Confronto andamenti giornalieri PM10 nel periodo gennaio-ottobre 2006 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



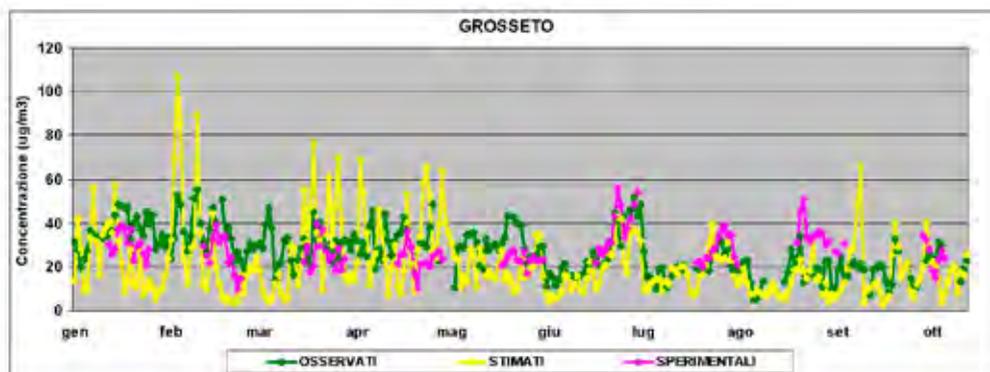
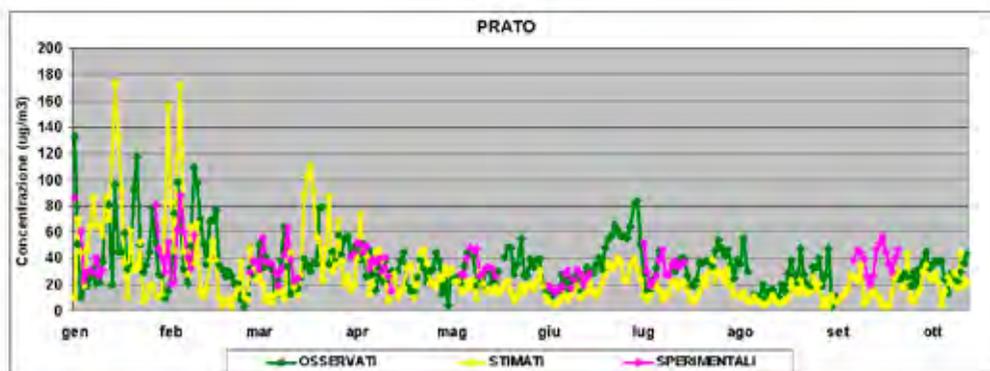
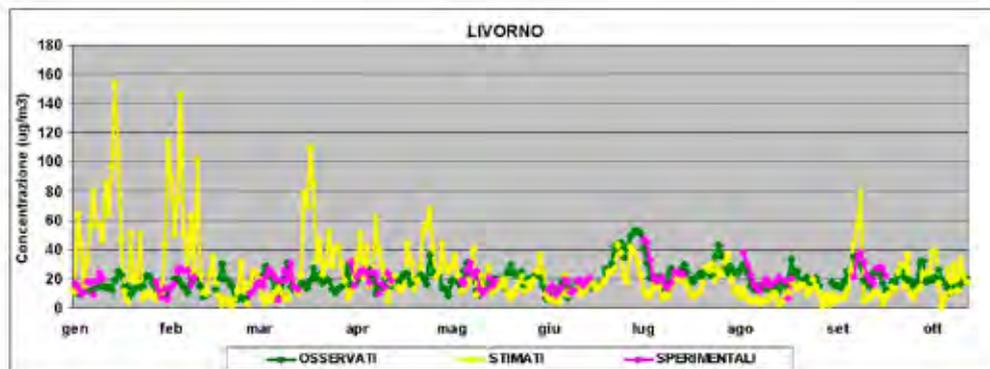
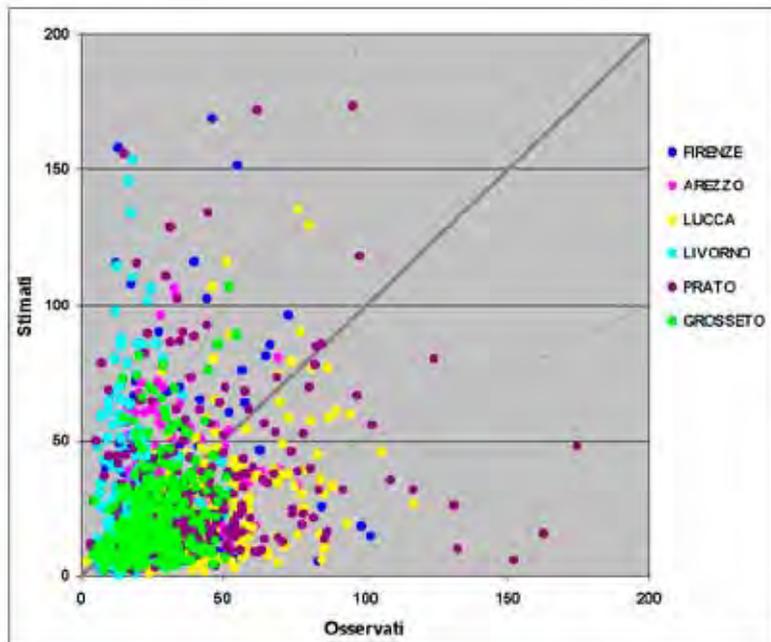
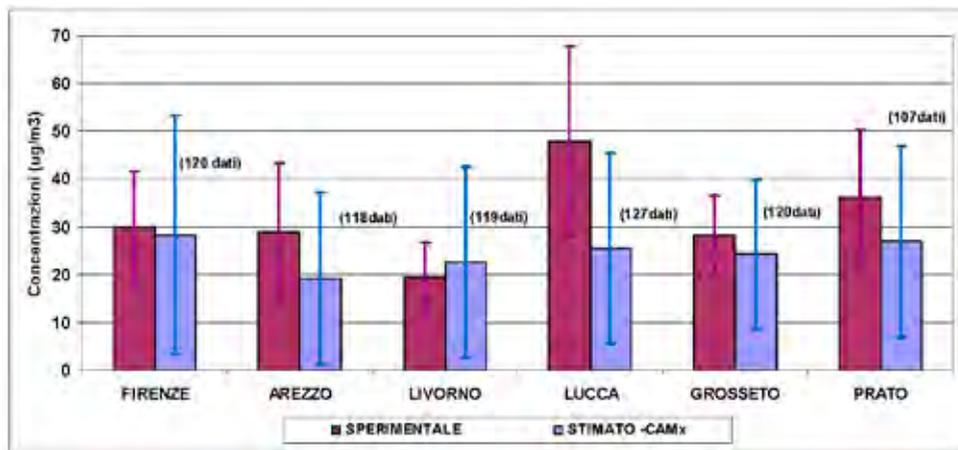


Fig. 10 - Media giornaliera PM10 stimati vs osservati, gennaio-ottobre 2006 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



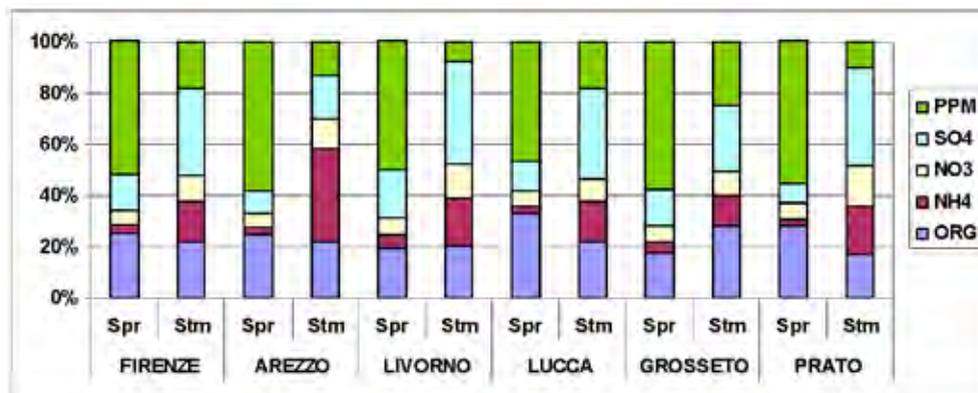
Da un esame più approfondito, si può notare che il codice stima abbastanza correttamente gli andamenti giornalieri del periodo maggio-ottobre per quasi tutte le tipologie di stazioni, con tendenza alla sottostima dei valori medi, mentre per i periodi invernali il codice tende a sovrastimare gli andamenti giornalieri, in modo particolarmente evidente per alcuni giorni e per alcune stazioni. Per quanto riguarda il confronto fra i dati stimati e quelli derivanti dai dati sperimentali, facenti riferimento al periodo di campionamento PATOS1, si ottiene il grafico sottostante in cui si evidenzia la tendenza del codice, per tutte le stazioni tranne Livorno, di sottostimare i valori della concentrazione di particolato con variazioni comprese tra -5% per Firenze e -47% per Lucca. Per il confronto con i dati derivanti dal campionamento, si deve tenere presente che i dati giornalieri a disposizione coprono circa un 25% del totale del periodo campionato.

Fig. 11 - Confronto sperimentale vs stimato dei valori medi di PM10 nel periodo gennaio-ottobre 2006 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



Per quanto riguarda la composizione del particolato si ottengono i grafici di confronto di Figura 11 basati sui dati sperimentali disponibili, in cui si nota quanto esposto sopra: il codice stima abbastanza correttamente la componente organica, sovrastima la componente inorganica, soprattutto per quanto riguarda i solfati e la componente ammoniacale e sottostima di gran lunga la componente primaria.

Fig. 12 - Media giornaliera PM10 stimati vs osservati, gennaio-ottobre 2006



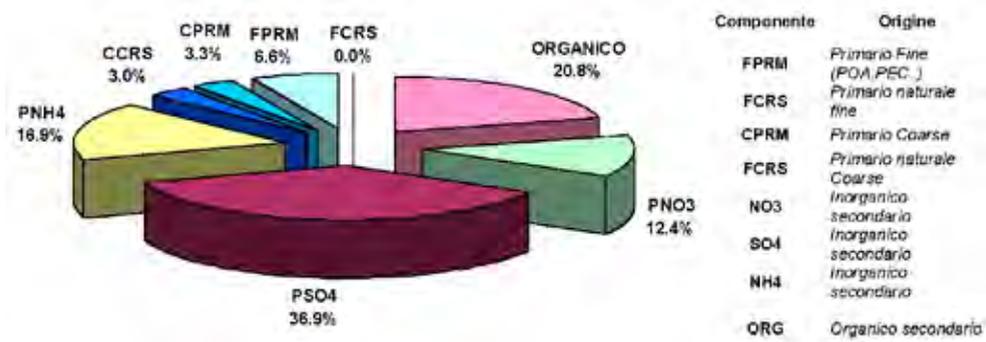
Il dettaglio giornaliero delle componenti il particolato viene riportato nell'Allegato 1, in cui si nota che il particolato primario è presente soprattutto nei mesi primaverili ed estivi, mesi in cui sono bassi i valori di componenti organici. Solfati, ammonio e nitrati sono preponderanti nei mesi autunnali ed invernali.

È stato stimato anche il rapporto percentuale PM2.5 / PM10, ottenendo valori tra 89 % della zona di Firenze, Lucca e Arezzo e 97 % di Livorno. Tali valori così alti sono dovuti alla sovrastima della parte inorganica componente fondamentale del PM2.5.

Considerando la media delle composizioni percentuali è stato possibile stimare la composizione percentuale media del PM10 sulla Toscana, riportata in Figura 43, dove sono rappresentate le percentuali medie annue delle componenti il PM10. Si nota che è rilevante in percentuale la componente inorganica, superiore al 50% mentre è sottostimata la componente primaria, pari solo a circa il 14%

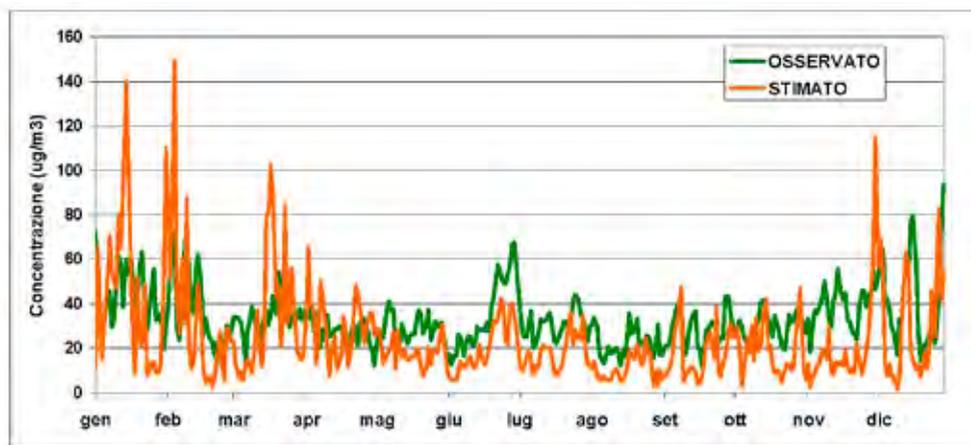
Il rapporto percentuale medio stimato tra PM2.5/PM10 risulta maggiore del 90% per il periodo gennaio-ottobre 2006.

Fig. 13 - Valori percentuali medie delle componenti primarie del particolato in Toscana



In linea con i risultati derivanti dalle simulazioni dell'intero anno 2006 fatte dal centro Cetemps dell'Università dell'Aquila, riportati in **Allegato 2**, si riporta nella **Figura 14** l'andamento della concentrazione media giornaliera di PM10 relativo all'intera Toscana, ottenuto sulla base di tutti i dati estratti dal codice (86 stazioni) e misurati dalle centraline di qualità dell'aria (15 stazioni). La media annuale stimata su tutta la Toscana è pari a 24.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ mentre quella misurata è pari a 33.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, il codice quindi sottostima per circa il 28% il valore ricavato dalle misure.

Fig. 14 - Confronto medie giornaliere PM10- Valore Medio sulla Toscana ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



4. CONCLUSIONI

L'analisi dei risultati ottenuti dall'applicazione del codice CAMx per la stima delle concentrazioni di PM10, per la maggior parte delle zone studiate, ha mostrato complessivamente risultati abbastanza coerenti con quelli osservati dalle centraline, confermando che il modello risulta essere un valido mezzo per la stima della concentrazione di PM di diversa origine. Di seguito si riportano in sintesi le varie conclusioni.

1. relativamente agli andamenti giornalieri della concentrazione di PM10, i valori stimati seguono abbastanza bene quelli osservati per quasi tutte le centraline di qualità dell'aria;
2. si notano delle sovrastime nei periodi autunnali e invernali delle concentrazioni di PM10, soprattutto in giorni precisi. E' altresì riscontrabile una generale sottostima delle concentrazioni di PM10 per i periodi estivi;
3. l'andamento delle concentrazioni stimate è in linea con i risultati delle simulazioni effettuate dal centro CETEMPS dell'Università dell'Aquila;
4. I dati medi di PM10 per la stagione autunnale, come già detto, risultano in generale sovrastimati: analizzando i dati giornalieri si notano dei picchi di concentrazione in alcuni giorni da imputarsi forse alle condizioni meteo o ad una sovrastima delle condizioni al contorno. Si evidenziano valori medi sovrastimati per le centraline di Firenze, Livorno e Prato e sottostimati per le altre, con errori che vanno da un -26% di Grosseto ad un + 58% di Livorno.

5. L'analisi della composizione del particolato ha visto per la stagione autunnale, una sottostima della componente organica secondaria e una sovrastima di quella inorganica, mentre risultano confrontabili le percentuali di primario.
6. i valori medi annui delle concentrazioni di PM10, stimati dal codice, mostrano una differenza rispetto a quelli misurati dalle centraline che varia dal 5% al 47%, in generale per difetto per quanto riguarda il periodo del 2006,.
7. per quanto riguarda la composizione del particolato, la componente primaria prevale nei periodi estivi e primaverili, mentre in quelli invernali è preponderante la componente inorganica, in modo particolare i solfati. La componente organica è praticamente costante per tutto l'anno e pari a circa il 20% sulla media annuale;
8. per le simulazioni riferite al campionamento nell'anno 2006 il codice stima abbastanza correttamente la componente organica secondaria, sovrastima la componente inorganica, soprattutto per quanto riguarda i solfati e la componente ammoniacale; il codice però sottostima in misura notevole la componente primaria.

Il codice CAMx così configurato si propone quindi come strumento abbastanza valido, sebbene con incertezze relative alla modellazione, per la gestione del territorio in relazione alla valutazione degli episodi acuti di inquinamento e per la pianificazione delle azioni di contenimento delle emissioni in aria ambiente.

Si prevede in futuro l'applicazione del codice così configurato o con eventuali modifiche riguardanti il dettaglio dei dati di input, per un confronto con i dati derivanti dai campionamenti facenti parte del progetto PATOS2 centrato sul PM2.5.

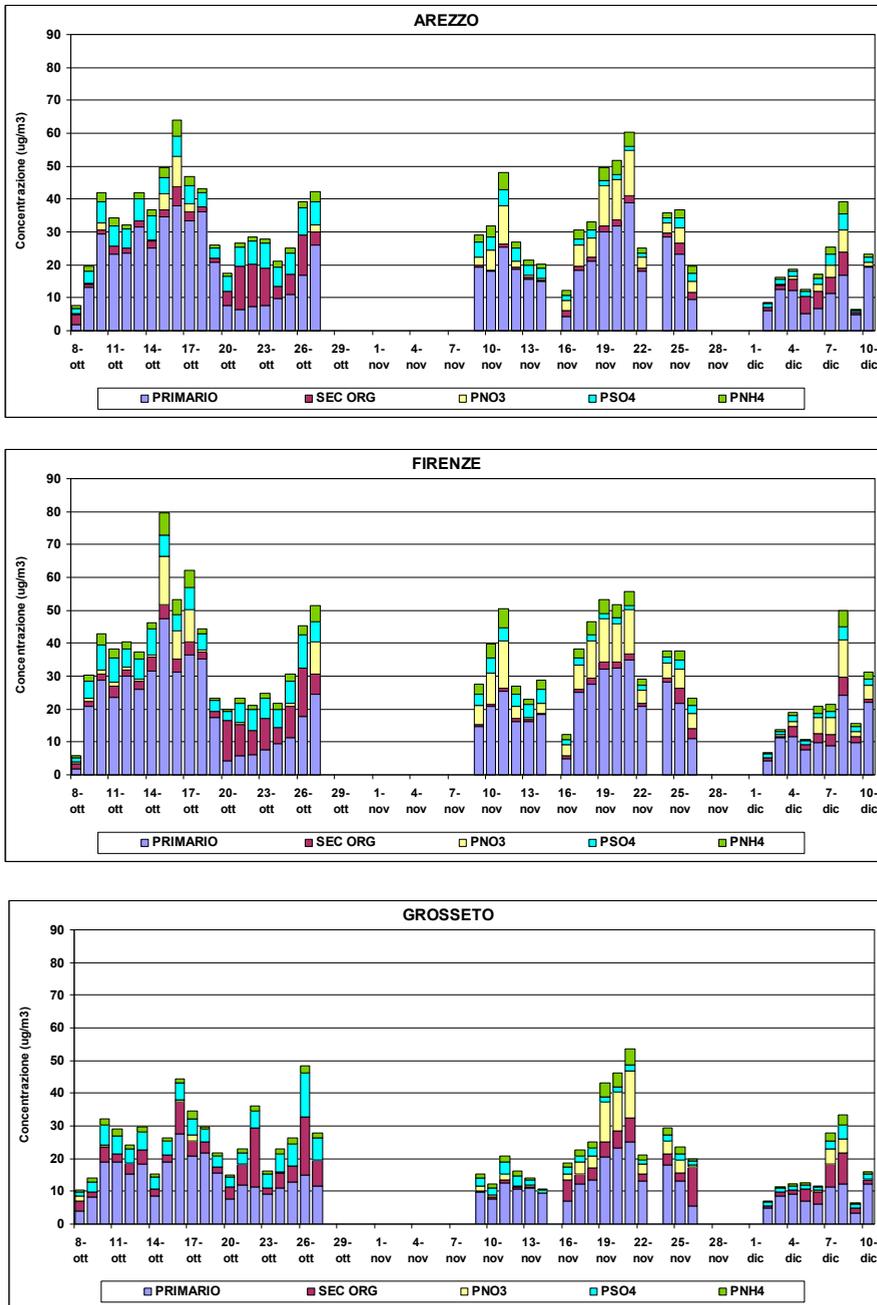
Bibliografia

- Raes et al. 2000, Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmospheric Environment*, Volume 34, Issue 25, 26 July 2000, Pages 4215-4240
- Pun e Seigneur 1999, Understanding particulate matter formation in the California San Joaquin Valley: conceptual model and data needs, *Atmospheric Environment*, Volume 33, Issue 29, December 1999, Pages 4865-4875
- CAMx Environ Corp.
- CITY DELTA web site: <http://rea.ei.jrc.it/netshare/thunis/citydelta/>
- Tropospheric Ultraviolet and Visible (TUV) Radiation Model - Chemical Processes and Regional Modeling Group Atmospheric Chemistry Division 3450 Mitchell Lane Boulder, CO 80301
- Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) Database – NASA/GSFC
- Jean-P. Putaud et al., A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe - *Atmospheric Environment*, Volume 38, Issue 16, May 2004, Pages 2579-2595
- S. Verrilli, M. Mazzini; "Prima fase di approfondimento della verifica dei risultati di modellistica per il PM10 con i dati sperimentali nell'ambito del progetto sul Particolato Atmosferico in TOScana (PATOS)", REGTOS DIMNP NT01 (10); Aprile 2010.
- C. Grassi, S. Verrilli, M. Mazzini; "Attività dell'Università di Pisa per la verifica dei risultati di modellistica per il PM10 con i dati sperimentali nell'ambito del progetto sul Particolato Atmosferico in TOScana (PATOS)", REGTOS DIMNP NT01 (09); Maggio 2009.
- C. Grassi, M. Mazzini, I. Ciucci, L. Tognotti, Attività dell'Università di Pisa sulla modellistica per la valutazione del PM10 nell'ambito del progetto sul Particolato Atmosferico in TOScana (PATOS), REGTOS – DIMNP&DICCSM NT 01(06)
- CHIMERE- CETEMPS (Centro di Eccellenza di Telerilevamento E Modellistica numerica per la Previsione di eventi Severi - Università degli Studi dell'Aquila); www.cetemps.aquila.infn.it
- S. Verrilli, C. Leroy, I. Ciucci, L. Tognotti, M. Mazzini "Verifica dei risultati di modellistica per il PM10 con i dati sperimentali nell'ambito del progetto PATOS" REGTOS – DIMNP/DICCSM NT 01 (11)

ALLEGATO 1 – Dettaglio della Componenti del PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), per le centraline analizzate

▪ **OTTOBRE-DICEMBRE 2005**

Fig. A1 - Andamento giornaliero delle componenti del PM10 stimate - ottobre-dicembre 2005 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



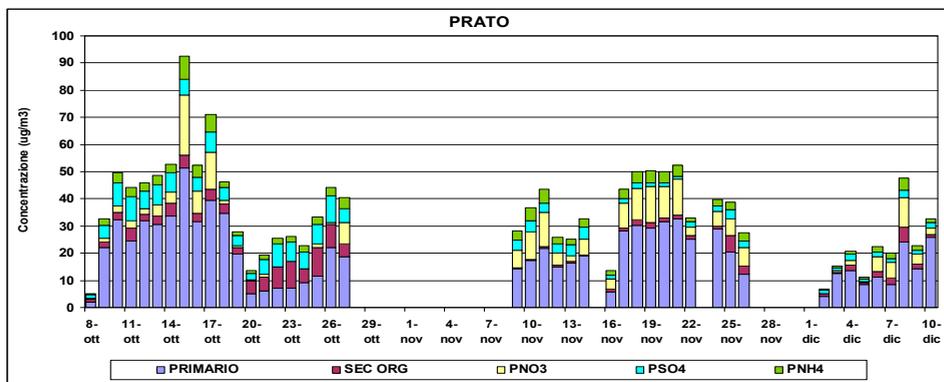
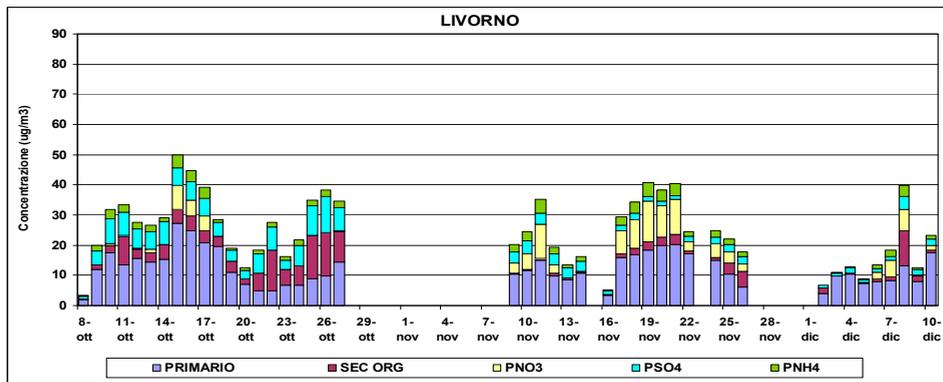
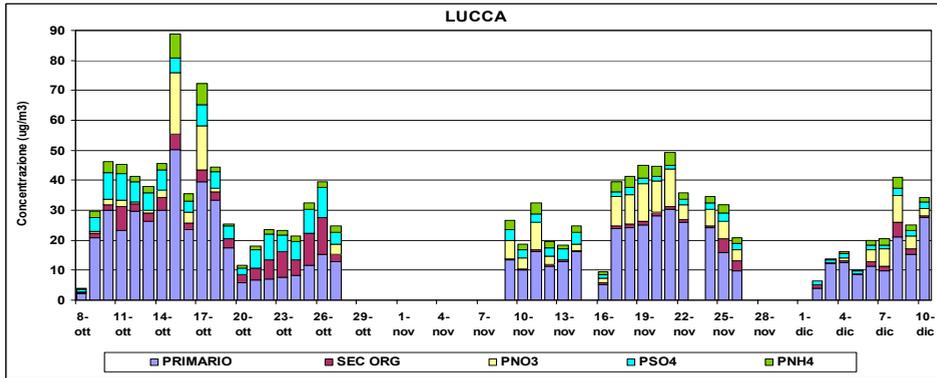
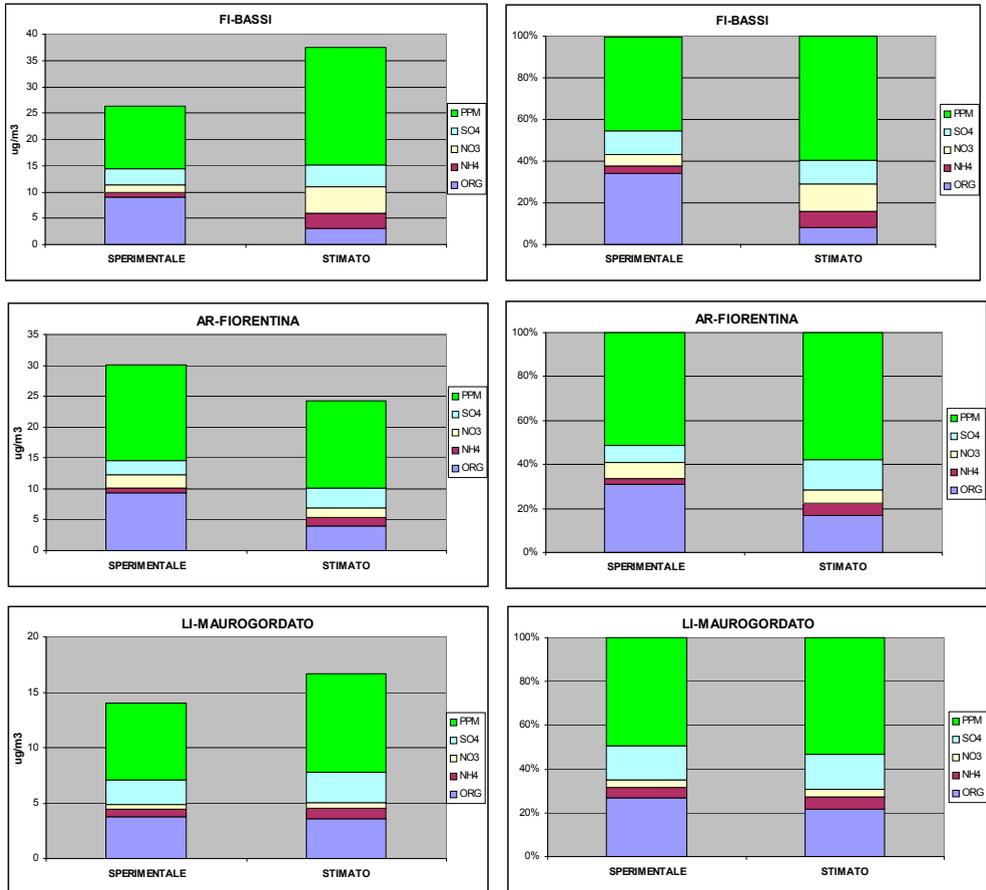
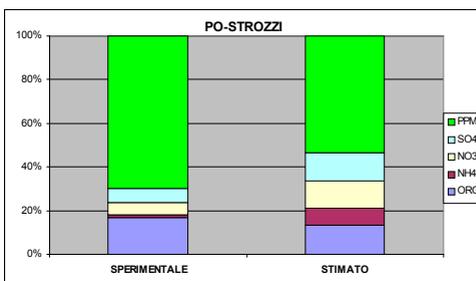
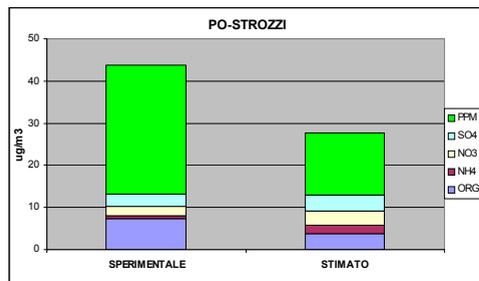
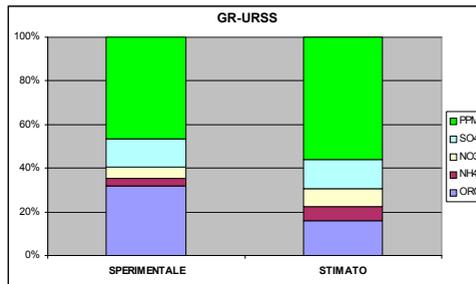
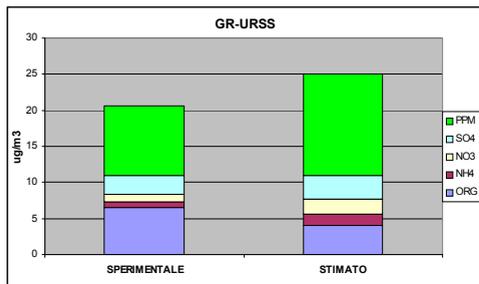
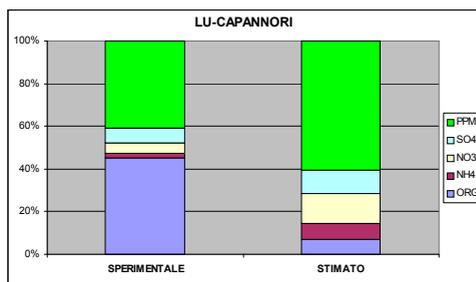
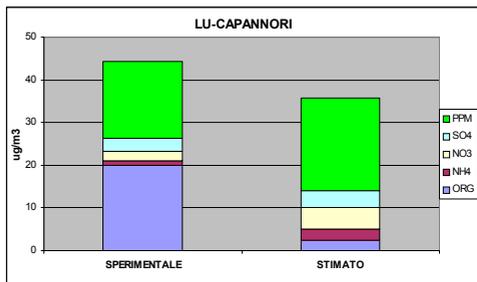


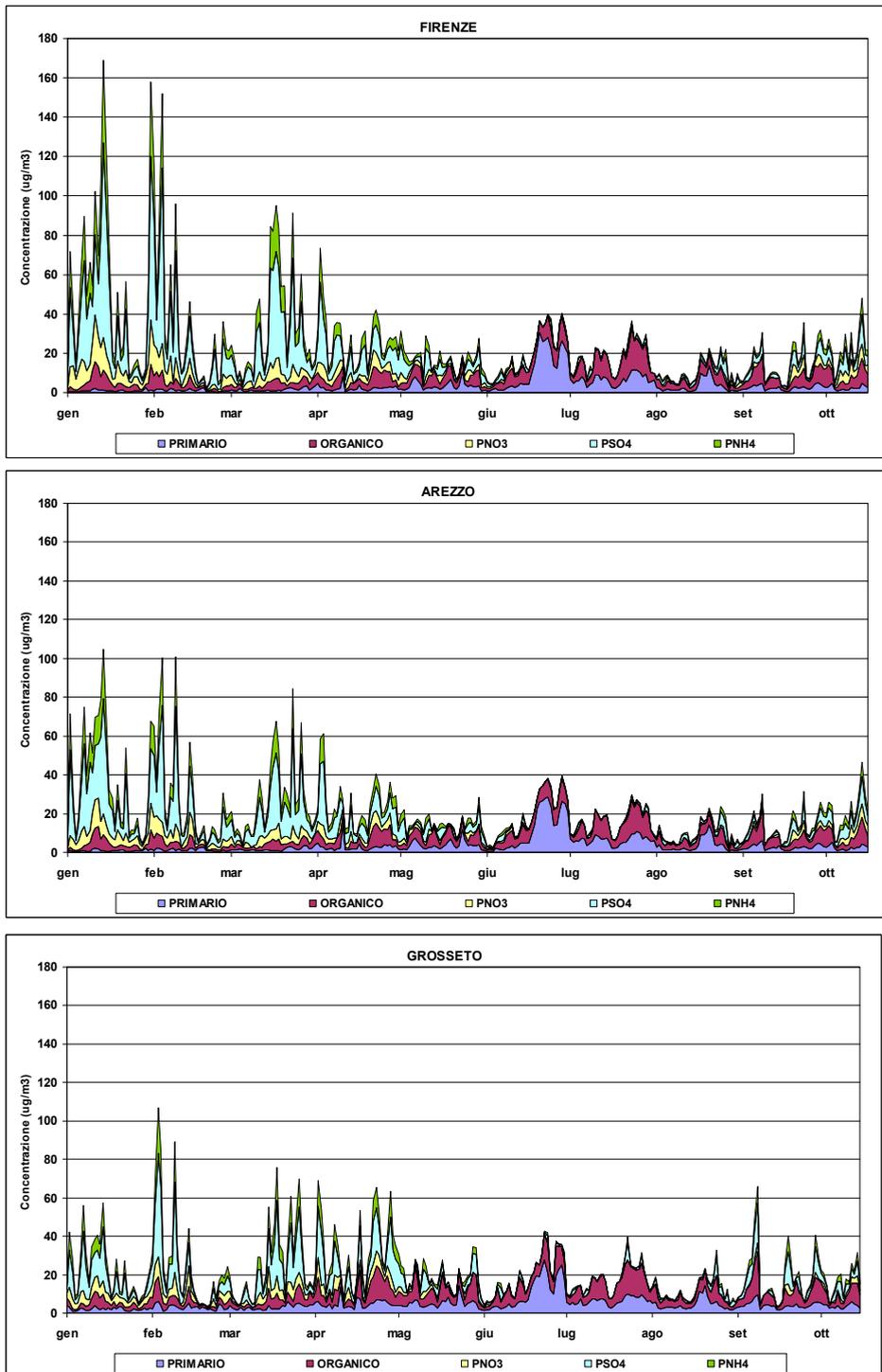
Fig. A2 - Confronto sperimentale vs stimato delle varie componenti il PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) per le centraline analizzate, in concentrazione e in percentuale - ottobre-dicembre 2005





▪ GENNAIO-OTTOBRE 2006

Fig. A3 - Andamento giornaliero delle componenti del PM10 stimate - gennaio-ottobre 2006



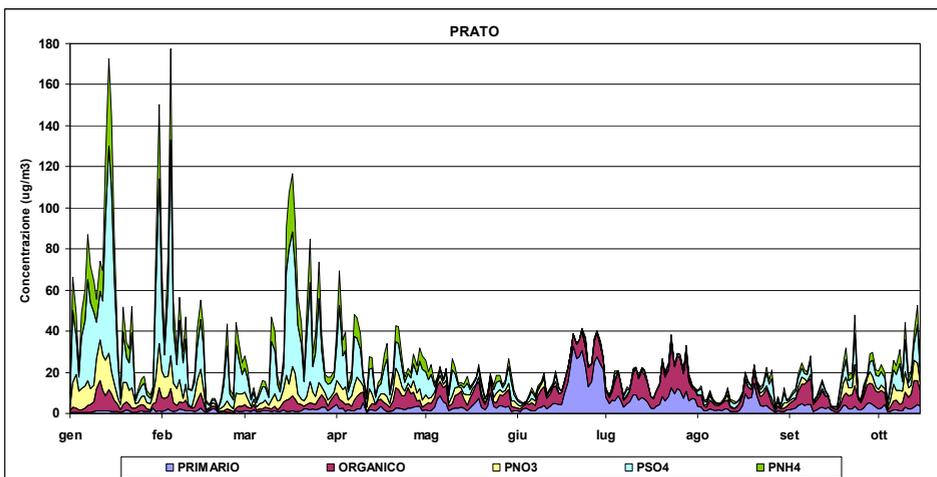
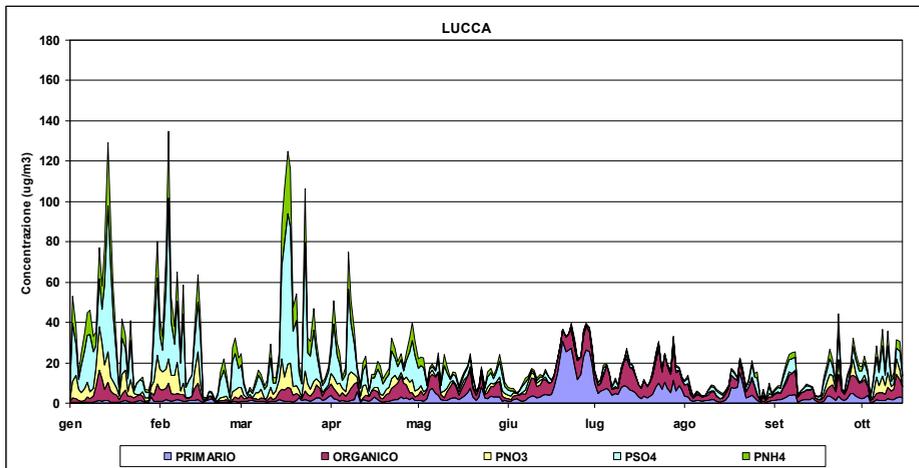
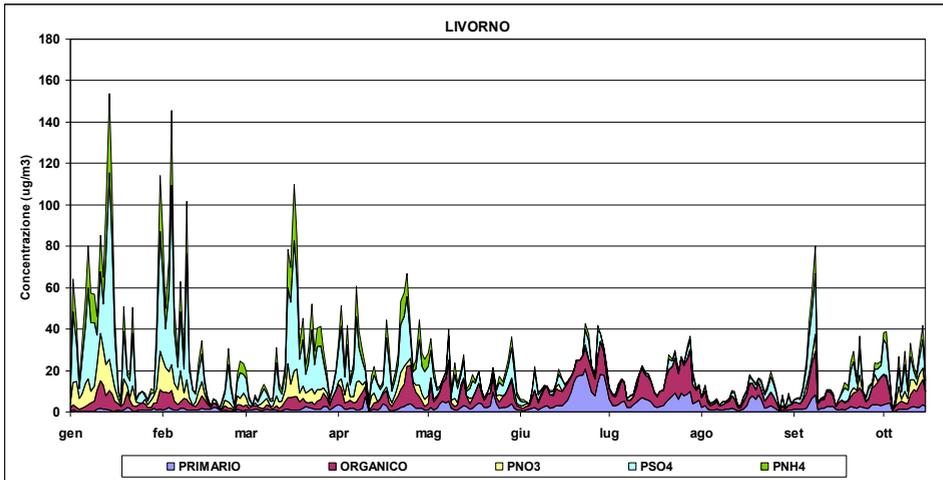
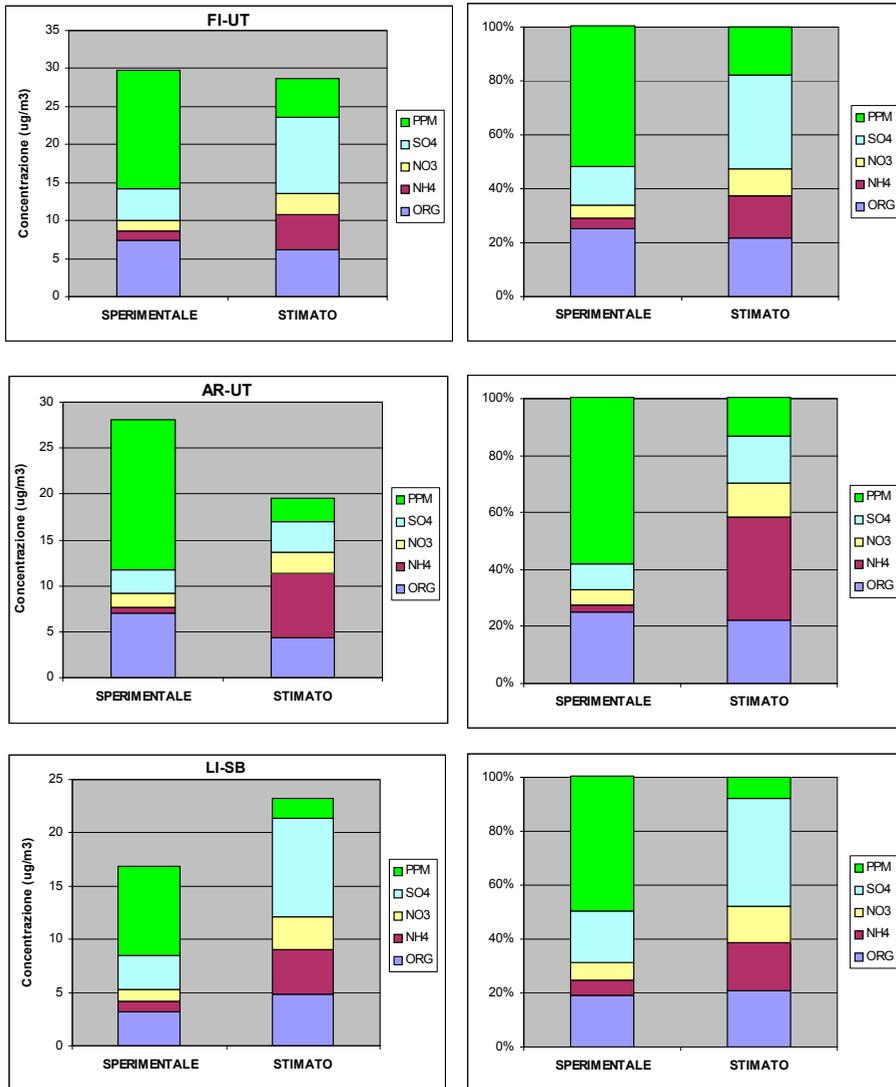
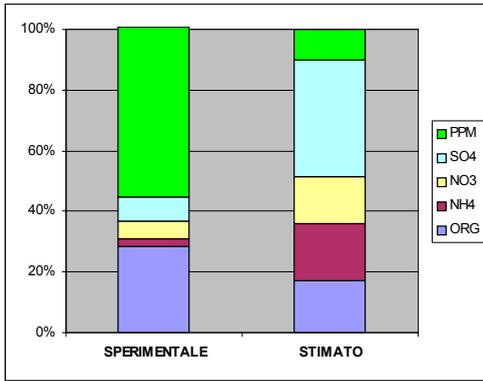
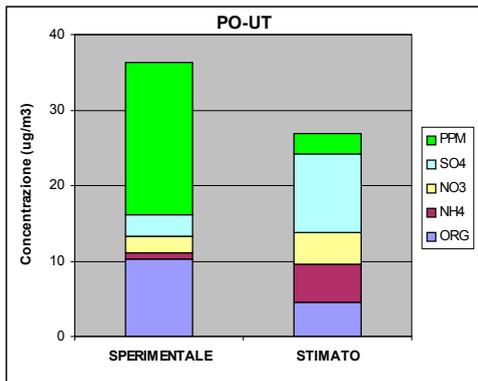
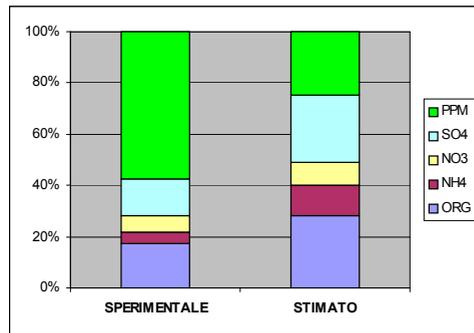
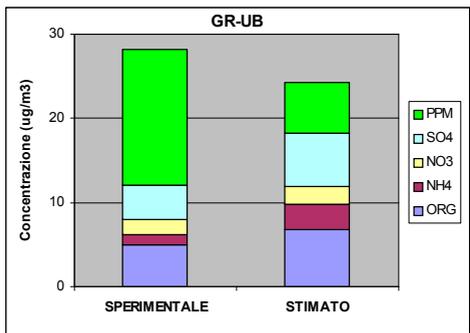
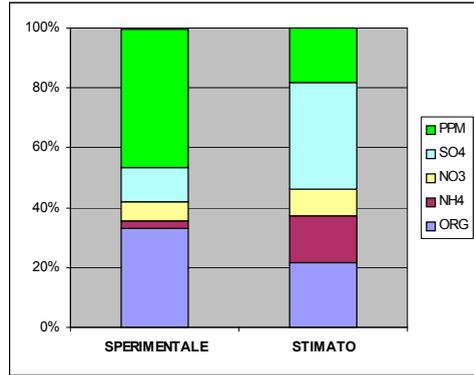
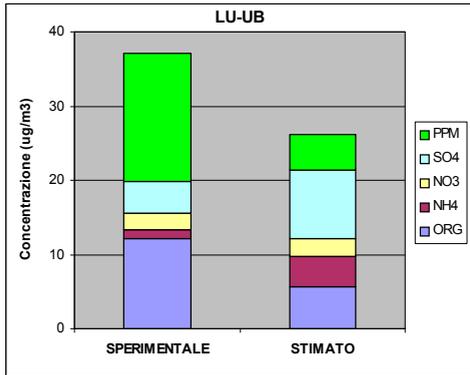


Fig. A4 - Confronto sperimentale vs stimato delle varie componenti il PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) per le centraline analizzate, in concentrazione e in percentuale – gennaio-ottobre 2006

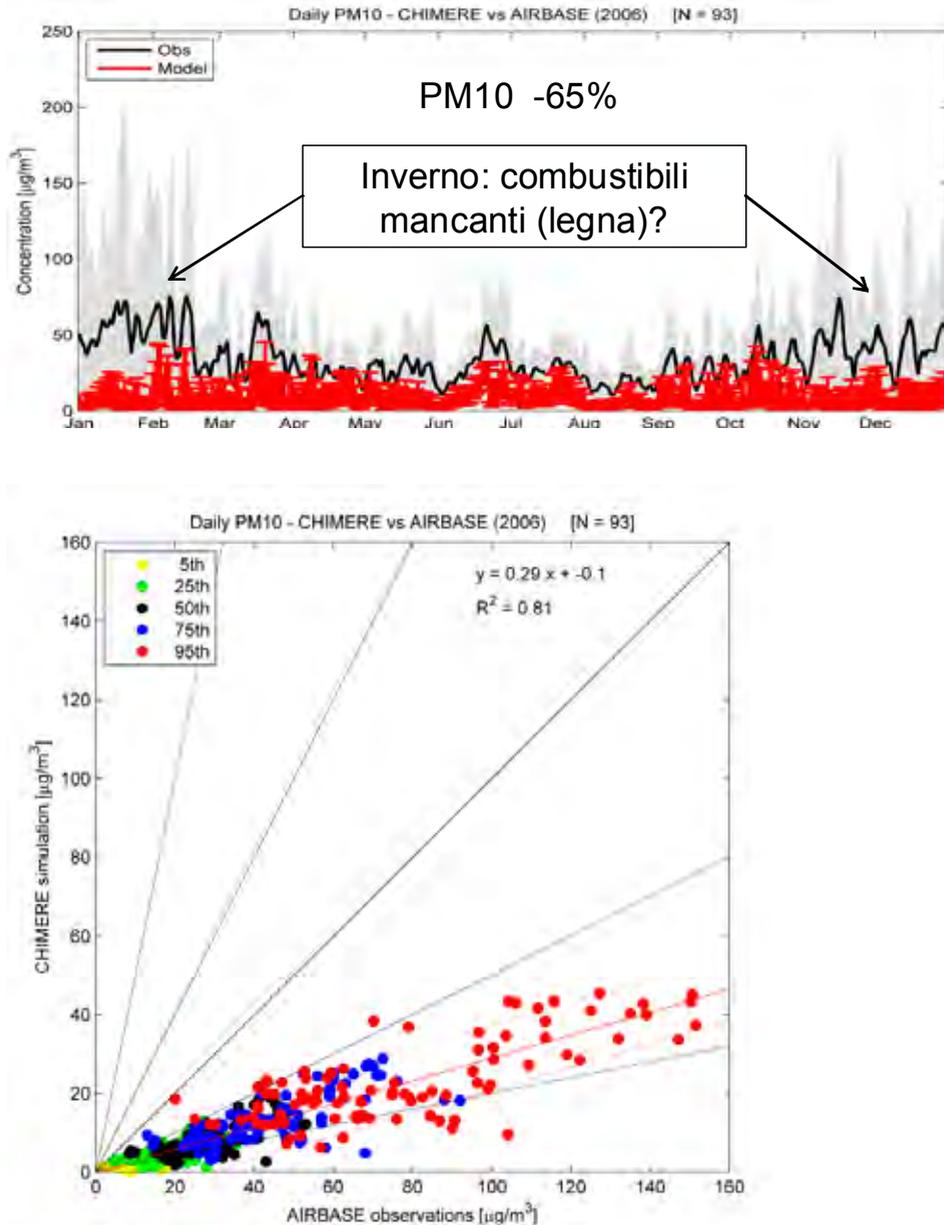




ALLEGATO 2 - SIMULAZIONE DELLA COMPOSIZIONE ATMOSFERICA AD ALTA RISOLUZIONE SULL'ITALIA CON CHIMERE: CONFRONTO CON MISURE AIRBASE PER L'ANNO 2006²

PM10

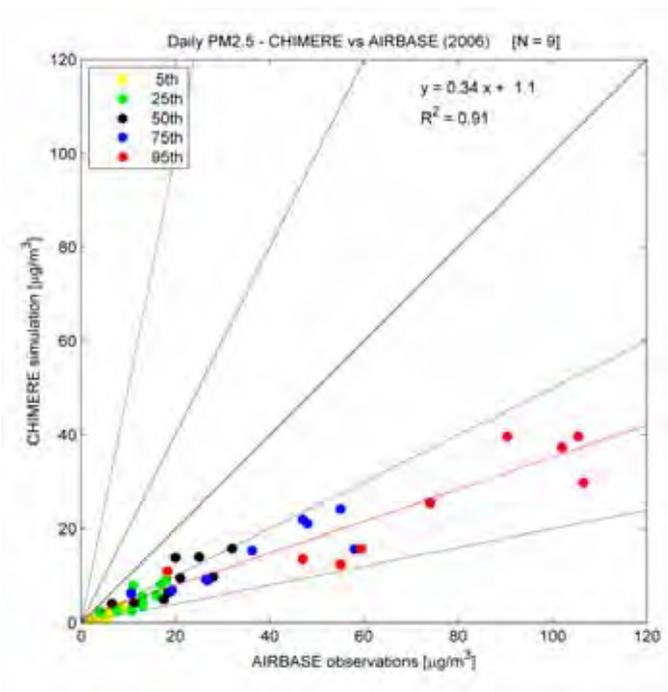
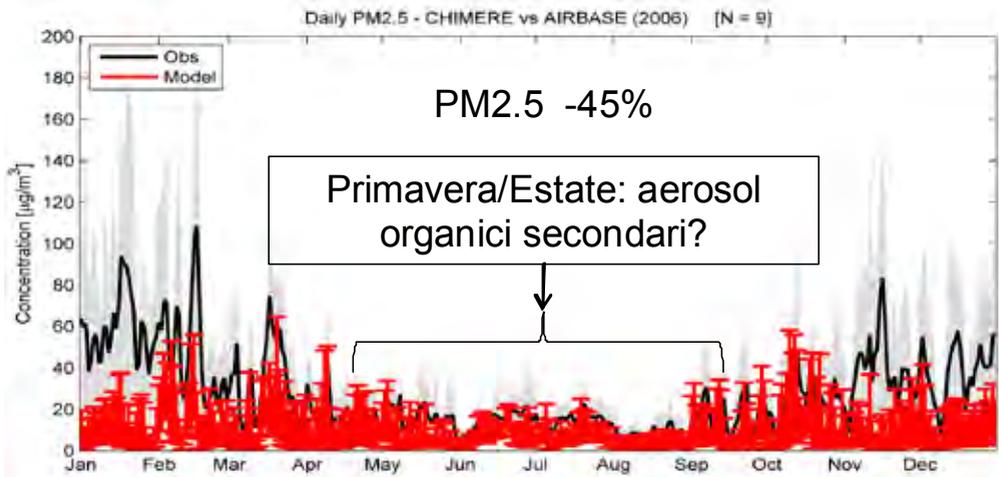
Fig. A5 - Simulazione composizione e confronto tra CHIMERE vs AIRBASE per il PM10 – anno 2006



² Studio effettuato da Gabriele Curci -CETEMPS- Dip. Fisica - Università degli Studi dell'Aquila -Marzo 2011 - Email: gabriele.curci@aquila.infn.it

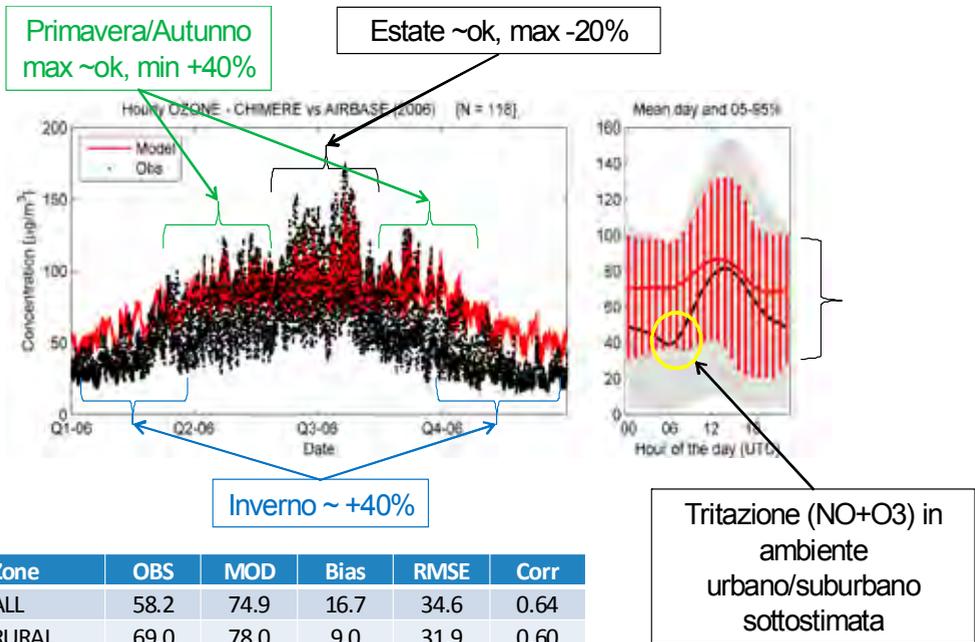
PM2.5

Fig. A6 - Simulazione composizione e confronto tra CHIMERE vs AIRBASE per il PM2.5 – anno 2006



OZONO

Fig. A7 - Simulazione composizione e confronto tra CHIMERE vs AIRBASE per l'ozono – anno 2006



Zone	OBS	MOD	Bias	RMSE	Corr
ALL	58.2	74.9	16.7	34.6	0.64
RURAL	69.0	78.0	9.0	31.9	0.60
SUBURBAN	56.6	74.5	17.9	35.0	0.65
URBAN	52.2	73.1	20.9	36.0	0.67