

ANDREA MISTARO^(1*),
CRISTINA COLOMBI⁽²⁾,
ILARIA CORBUCCI⁽³⁾,
HENRI DIÉMOZ⁽⁴⁾,
IRENE DORILLO⁽⁵⁾,
GIANMARIA FORMENTON⁽⁶⁾,
MARA GALLETTI⁽³⁾,
TIZIANA MAGRI⁽⁴⁾,
CLAUDIA TARRICONE⁽⁴⁾,
ARIANNA TOLLOI⁽¹⁾

⁽¹⁾ ARPA Friuli Venezia Giulia,

⁽²⁾ ARPA Lombardia,

⁽³⁾ ARPA Umbria,

⁽⁴⁾ ARPA Valle d'Aosta,

⁽⁵⁾ ARPA Marche,

⁽⁶⁾ ARPA Veneto

^(*) andrea.mistaro@arpa.fvg.it

Valutazione degli effetti del *lockdown* sulla qualità dell'aria: professionalità e creatività analitica nelle Agenzie italiane

Riassunto - In questo articolo vengono riassunte: 1) le principali evidenze ambientali in merito alle variazioni di alcuni indicatori della qualità dell'aria rilevate durante il periodo di *lockdown* imposto al Paese nella primavera 2020 come misura di contrasto alla diffusione dell'epidemia di COVID-19; 2) le principali metodologie routinarie o allestite appositamente dalle singole Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente (ARPA) per lo studio degli effetti di questo fenomeno senza precedenti. Verranno descritti gli indicatori messi a punto dalle varie ARPA per studiare il fenomeno, e le loro variazioni tra il periodo di *lockdown* e i periodi di normale attività antropica. Verranno confrontate numericamente le variazioni rilevate nelle diverse regioni italiane per le concentrazioni atmosferiche di alcuni inquinanti, e verrà evidenziato come invece per altri parametri (tra cui il PM_{10}) non risultino altrettanto significativi miglioramenti, esaminando le ragioni di questi diversi comportamenti. I risultati portano a concludere che: 1) il comportamento, durante il *lockdown*, di alcuni composti chimici o indici conferma la loro affidabilità nel rilevare e quantificare l'impatto di alcune specifiche fonti di pressione ambientale; 2) per quanto concerne altri parametri più aspecifici (PM_{10}), in un contesto ambientale fortemente antropizzato e complesso, neppure il blocco di buona parte delle attività antropiche è sufficiente ad apportare un significativo miglioramento.

PAROLE CHIAVE: *lockdown*, qualità dell'aria, ARPA, PM_{10} , caratterizzazione chimica, *source apportionment*, rapporti diagnostici; PCA, PMF, metalli, IPA, levoglucosano, carbonio, NO_x , toluene

Evaluation of the effects of the lockdown period on the air quality: analytical expertise and inventiveness in the regional environmental protection agencies of Italy

Summary – In this article two topics will be addressed: 1) the most significant environmental evidences of the improvement of a number of air-quality indexes observed during the lockdown-period enforced in Italy in springtime 2020 as a contrasting measure to the COVID-19 outbreak; 2) the main techniques employed on an operational basis or specifically developed by the Regional Environmental Protection Agencies (ARPA) of Italy in order to study the effects of this unprecedented phenomenon. The indexes that have been used and/or developed by the ARPAs to study this phenomenon, and their quantitative changes between the lockdown-period and the periods of normal anthropic activity will be described. The variations detected in the different Italian regions concerning the atmospheric concentrations of some pollutants will be numerically compared; on the contrary, it will be stressed that no significant improvements have been detected for other parameters (among which, PM_{10}), and reasons will be adduced for those different behaviors. Our results lead to the following conclusions: 1) the behavior of some chemical compounds or indexes during the lockdown-period confirms their reliability in detecting and quantifying the impact of specific sources of anthropogenic pressure; 2) concerning other, more non-specific, parameters (PM_{10}), it becomes clear that in a highly anthropized and complex environmental context, not even the shutdown of a significant part of the anthropic activities is successful in achieving key environmental improvements.

Keywords: *lockdown*, air quality, ARPA, PM_{10} , chemical characterization, *source apportionment*, diagnostic ratios, PCA, PMF, metals, PAHs, levoglucosan, carbon, NO_x , toluene

INTRODUZIONE

Il lockdown imposto al Paese nei mesi di marzo e aprile 2020, come misura di contrasto alla diffusione dell'epidemia di COVID-19, a latere dei suoi tragici impatti a livello sanitario, sociale ed economico, ha rappresentato un esperimento scientifico senza precedenti per chi si occupa di qualità dell'aria: il conseguente quasi-azzeramento di alcune fonti di pressione sull'ambiente ha permesso di stimare l'impatto di quelle sorgenti sulla qualità dell'aria con un approccio, per la prima volta, non solo "algoritmico" (cioè di tipo modellistico, basato su un inventario emissioni, o basato su complesse tecniche di ripartizione dell'inquinamento totale nel contributo relativo delle diverse fonti) ma anche sperimentale: con opportuni strumenti di misura e di rielaborazione dati, è stato cioè possibile per la prima volta misurare l'impatto di una fonte di pressione (ad esempio: il traffico) come si farebbe in laboratorio, ovvero "spegnendo" temporaneamente quella sorgente di inquinamento e valutando, "per differenza", l'entità del miglioramento dei diversi parametri della qualità dell'aria a seguito di quello "spegnimento".

Le Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente (ARPA) delle diverse regioni italiane hanno reagito a questo evento straordinario ampliando entità e tipologia dei controlli, implementando gli strumenti migliori a loro disposizione (in molti casi messi a punto da loro stesse negli anni come contributo "volontario" aggiuntivo rispetto ai parametri cogenti) o sviluppando appositamente nuovi criteri di indagine adatti alle nuove necessità di esplorazione del "fenomeno" *lockdown*, oltre che proseguire i consueti monitoraggi ambientali cogenti. I risultati di questi monitoraggi sono stati presentati, oltre che in diversi report delle singole Agenzie, nella apposita sessione dedicata agli effetti del *lockdown* sulla qualità dell'aria in seno alla III edizione nazionale delle Giornate di studio e approfondimento interagenziale sulla caratterizzazione

chimica del particolato atmosferico, organizzate da ARPA FVG in collaborazione, quest'anno, con ARPA Marche.

In questo articolo si è cercato di offrire contemporaneamente un breve riassunto delle principali evidenze ambientali emerse, durante questo convegno, in merito a quello che definiremo "effetto *lockdown*" sulla qualità dell'aria, assieme ad una carrellata su alcune di queste tecniche non-convenzionali che le diverse Agenzie hanno deciso di adottare sapendo mettere in campo le risorse, le competenze e le professionalità per studiare nel modo più ampio e approfondito il fenomeno.

1. CONCENTRAZIONI DI INQUINANTI PRIMARI DA TRAFFICO VERSUS INQUINANTI SECONDARIE NON SPECIFICI: NO_x vs PM_{10}

I dati provenienti dalle reti di monitoraggio della qualità dell'aria delle diverse ARPA italiane hanno evidenziato che le restrizioni agli spostamenti imposte nei mesi di marzo e aprile 2020 hanno determinato in tutte le regioni una diminuzione delle concentrazioni in aria ambiente di molti inquinanti (si vedano ad es. la Fig. 1 e la Fig. 2), più rilevante presso le stazioni urbane di traffico (cfr. Tab. 1).

La Fig. 2, in particolare, mostra come le concentrazioni misurate di NO_2 a livello di Bacino Padano abbiano subito un calo di circa il 40% sulla media delle stazioni da traffico (contestualmente, l' NO ha raggiunto i minimi storici con un calo di circa il 60%), comportamento non evidenziato invece dal PM_{10} che ha fatto osservare una diminuzione del 19% sulla media delle stazioni da traffico e del 15% su quella delle stazioni di fondo del bacino [3]. In Fig. 3 e 4 sono riportati nel dettaglio quattro esempi di riduzione delle concentrazioni medie giornaliere di biossido di azoto in diverse città italiane.

Le concentrazioni medie di PM_{10} sono rimaste invece pressoché stazionarie (Fig. 2 a destra per quanto concerne il bacino padano). Il diverso grado di abbattimento degli inquinanti primari (come l' NO_x)

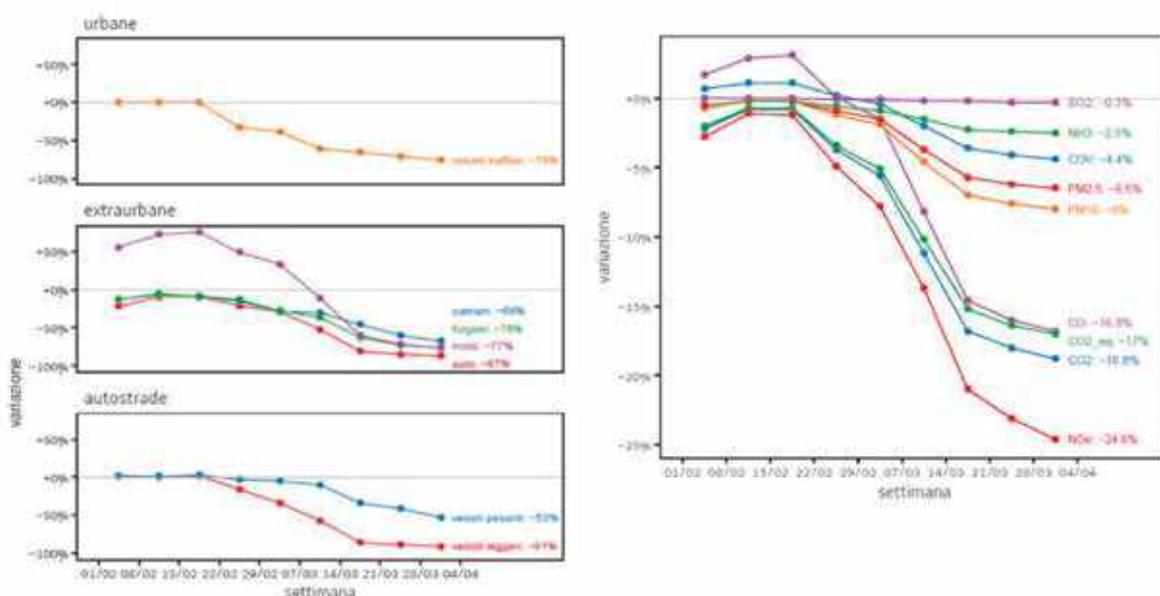


Fig. 1 - A sinistra, variazione del traffico stradale in Friuli-Venezia Giulia tra il 1° febbraio e il 31 marzo 2020 rispetto allo stesso periodo degli anni precedenti (dati misurati e stime [2]). A destra, variazione delle emissioni dei principali inquinanti stimata in base alla contestuale riduzione della mobilità (inventario delle emissioni INEMAR FVG - aggiornamento 2013). La maggior riduzione è stata stimata per gli ossidi di azoto (NO_x). Immagini tratte da [1].

e quelli di origine anche secondaria (come il PM₁₀) è particolarmente evidente in tutte le regioni in esame (cfr. Tab. 1); nel sito di fondo urbano della città di Aosta, ad esempio, ad una diminuzione del traffico veicolare dell'80% corrisponde un abbattimento del 65% per il monossido di azoto, a fronte di un mero abbattimento del 14% del PM₁₀ (variazione peraltro inferiore alla variabilità indotta dalla meteorologia e dall'incertezza strumentale, considerate le basse concentrazioni abituali di PM₁₀ nel sito in oggetto). Le motivazioni di questa apparente discrasia verranno approfondite più in dettaglio nel par. 3.

1.A Stima della qualità dell'aria 2020 "senza" il lockdown

La relazione tra emissioni e concentrazioni di inquinanti nell'atmosfera non è lineare ed è influenzata pesantemente dalle condizioni meteorologiche, oltre che

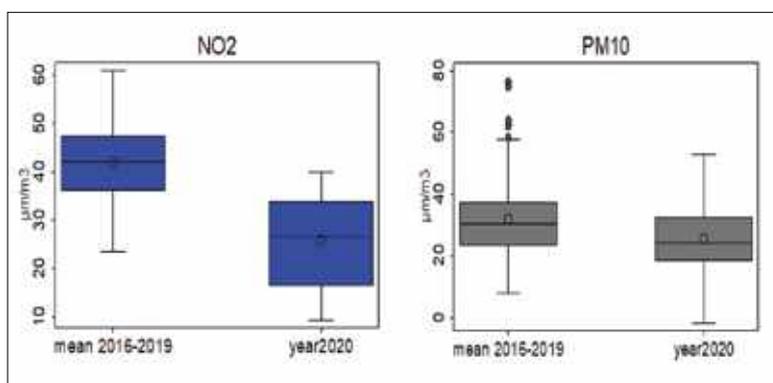


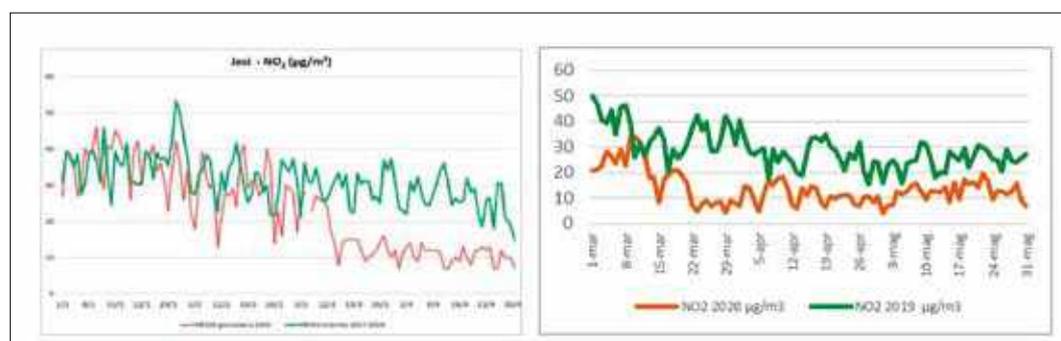
Fig. 2 - box-plot delle concentrazioni medie dei mesi di marzo e aprile di NO₂ (a sinistra) e PM₁₀ (a destra) per gli anni 2016-2019 e per il 2020, per l'intero Bacino Padano [3].

dalle reazioni chimiche che avvengono in atmosfera e che portano alla formazione di inquinanti secondari. Per considerare l'influenza della meteorologia sui dati di qualità dell'aria tradizionalmente sono impiegati modelli deterministici di chimica e trasporto (CTM) guidati da campi meteorologici e un inventario emissivo. Negli ultimi anni, tuttavia, si sono sempre più diffusi metodi statistici predittivi, come il modello *Random Forest* (RF)¹ [9]. Con questo strumento, ad esempio,

¹ Si tratta di un metodo di decisione ad albero che usa anche tecniche di ensemble. In sintesi, gli algoritmi RF fanno crescere molti alberi decisionali individuali da una serie di dati di addestramento, scelti a caso dalle osservazioni disponibili, ed il processo di campionamento e previsione viene ripetuto molte volte. La previsione finale è l'insieme (media) delle previsioni fornite da ogni singolo albero.

Tab. 1. Variazioni (diminuzioni percentuali, Δ) dei livelli di traffico, ossidi di azoto e PM_{10} durante il lockdown nelle diverse regioni italiane. Fonti: [1],[3],[4a,4b],[7],[8].

	stima Δ traffico	Δ NO_x	Δ PM_{10}	Periodo di riferimento	Tipologia stazione T.U. = traffico urb. F.U. = Fondo urb. I = Industriale	Metodologia di calcolo
ARPA Marche	/	-45% (NO_2) -27% (NO_2)	-9% -5%	Mar - Apr 2020	T.U. tutte le stazioni tranne quelle di fondo rurale	Variazione rispetto alla mediana del triennio precedente (2017-2019)
ARPA FVG	-76%	-76% (NO_2) -70% (NO_2)	-15% -14%	Feb - Mar 2020	T.U. (Udine) F.U. (Udine)	Variazione rispetto alla media del triennio precedente
ARPA Umbria	-56%	-50% (NO_2) -10% (NO_2)	-14% -10%	Mar - Mag 2020	T.U. F.U.	Variazione rispetto alla media relativa allo stesso periodo del quinquennio precedente
ARPA Valle d'Aosta	-80%	-65% (NO) -48% (NO_2) -54% (NO_x)	-14%	9 Mar - 3 Mag 2020	F.U.	Variazione rispetto al quinquennio precedente (2015-2019)
ARPA Lombardia	-90% per autovetture; -50% per veicoli pesanti	-58% (NO) -38% (NO_2)	-19%	Gen - Mar 2020	T.U. (Milano)	Variazione rispetto alla media del quadriennio precedente (2016-2019)
ARPA Veneto	tra -78% e -70% per autovetture; tra -70% e -38% per veicoli pesanti	tra -32% e -53% (NO_2)	tra -4% e -26%	24 Feb - 3 Mag 2020	F.U. (intera regione)	Variazione rispetto alla mediana giornaliera del quadriennio precedente (2016-2019)


Fig. 3 - Dati giornalieri di NO_2 registrati da ARPA Marche presso la stazione di Jesi (a sinistra) tra gennaio e aprile 2020 (linea rossa) a confronto con i dati medi del triennio precedente 2017-2019 (linea verde), e da ARPA Umbria a Terni (a destra) tra marzo e maggio 2020 (linea rossa) a confronto con l'analogo periodo 2019 (linea verde); immagini tratte da [4b] e [5].

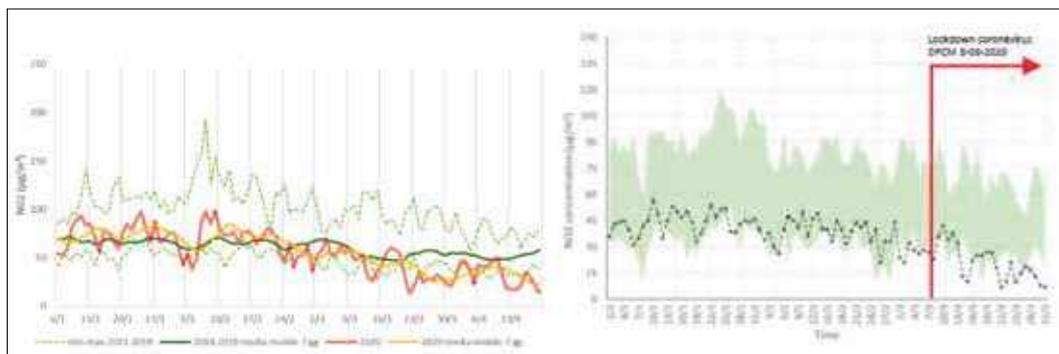


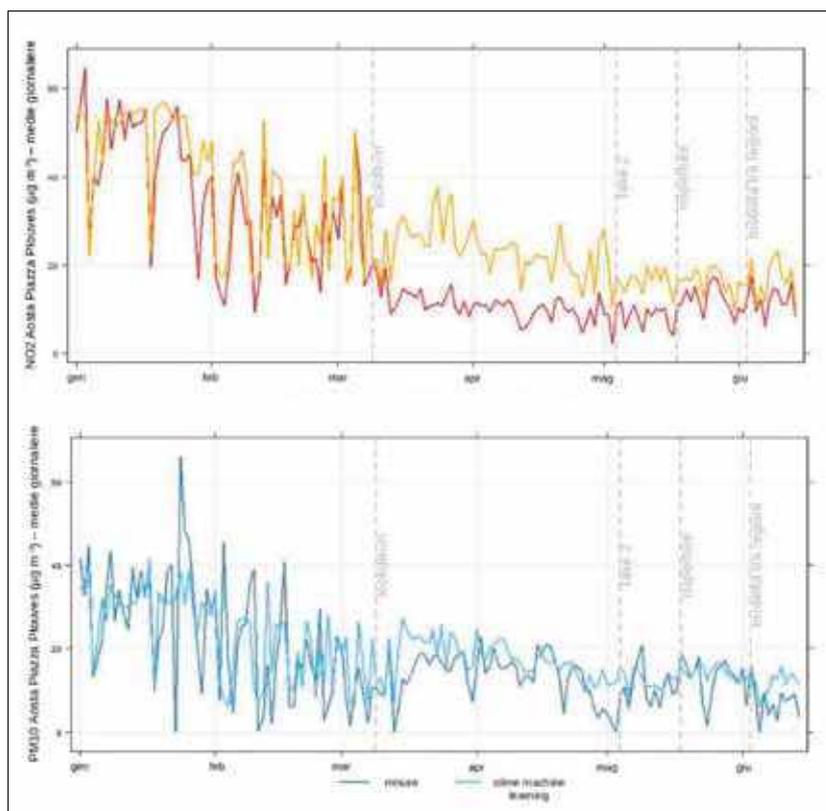
Fig. 4 - Medie giornaliere di NO_2 a Milano (a sin., media di 3 stazioni, linea rossa) e a Verona (a destra, in tratteggio grigio) dei primi mesi 2020 a confronto con lo stesso periodo degli anni 2011-2019 (Milano) o 2016-2019 (Verona). A partire dai primi giorni di marzo, le medie scendono spesso al di sotto del range di variazione delle annate precedenti (in tratteggio verde a sin., su sfondo grigio a destra). Immagini tratte da [3] e [6].

ARPA Valle d'Aosta ha stimato una “ricostruzione” di come sarebbe stata la qualità dell'aria nel 2020 nella regione in assenza del *lockdown* [10]: i dati² misurati dal 2015 al 2019 sono stati utilizzati per l'addestramento del modello e successivamente è stata effettuata la “previsione” per il 2020. I grafici in Fig. 5 riportano a titolo di esempio quanto ottenuto per il biossido di azoto (figura sopra) e per il PM_{10} (figura sotto): appare evidente come le due serie, misurata e predetta tenendo in considerazione la meteorologia, per l' NO_2 si discostino bruscamente in corrispondenza dell'inizio del *lockdown*, per poi riavvicinarsi progressivamente all'allentarsi delle misure di contenimento. Il confronto tra le due serie stima una riduzione dovuta alle misure di contenimento per le concentrazioni di biossido di azoto in aria variabile tra il 30% e il 50%, con il massimo nel mese di aprile.

Una analisi simile sul PM_{10} (Fig. 5, sotto) evidenzia una minor discrepanza tra modello statistico (senza riduzione delle emissioni) e misure reali.

1.B. Rapporto diagnostico NO_x/NO

Come visto nel paragrafo precedente, nei confronti degli effetti sulla qualità



dell'aria, il *lockdown* può venir considerato, a fianco degli eventi meteorologici, come un'ulteriore forzante [6], responsabile di un comprensibile abbassamento delle

Fig. 5 - Differenza tra gli andamenti temporali stimati (in colore chiaro) e misurati (in colore scuro) per le concentrazioni di NO_2 (fig. sopra) e PM_{10} (sotto) ad Aosta. Immagine tratta da [10].

² I dati sono stati inseriti nel modello con risoluzione giornaliera. Variabili esplicative meteorologiche incluse: modulo della velocità del vento, temperature dell'aria, umidità relativa, precipitazioni, radiazione solare totale, pressione atmosferica al suolo, gradiente termico (calcolato a partire dai dati di temperatura misurati in due stazioni poste a quote differenti, per descrivere gli effetti di inversione termica). Variabili esplicative temporali: il giorno giuliano (giorno dell'anno) e il giorno della settimana.

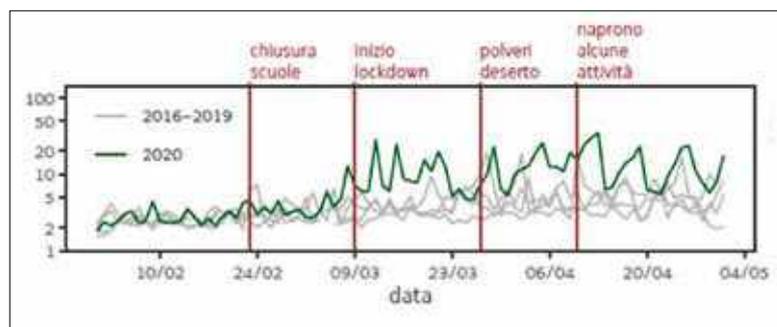


Fig. 6 - Andamento nel tempo del rapporto NO_x/NO (linea verde) presso la stazione di traffico urbano di Pordenone (mediane giornaliere): è evidente l'aumento del rapporto a partire dall'inizio del periodo di *lockdown*. Sullo sfondo, in grigio, sono riportati per confronto gli andamenti dello stesso rapporto nel quadriennio precedente. Immagine tratta da [1].

concentrazioni degli inquinanti in atmosfera al pari, ad esempio, di un aumento della ventosità. Di conseguenza, un abbassamento delle concentrazioni non è indizio sufficiente ad attribuire al *lockdown* il miglioramento della qualità dell'aria complessiva, in quanto potrebbe essersi teoricamente verificata una contestuale corresponsabilità di situazioni meteorologiche favorevoli. Per discernere tra gli effetti mitigatori di un evento meteorologico e quello del *lockdown*, quindi, uno strumento maggiormente affidabile è costituito dai rapporti diagnostici tra inquinanti. Mentre infatti un aumento della ventosità (ad esempio) è ragionevole che si ripercuota in maniera simile sulle concentrazioni dei diversi inquinanti, il rapporto tra le concentrazioni di due inquinanti, neutralizzando l'effetto di "diluizione" degli inquinanti in atmosfera dovuto alla forzante meteo, può mettere in luce eventuali "sbilanciamenti" tra i parametri chimici dovuti ad una diminuzione più marcata di determinate sorgenti di inquinamento rispetto ad altre, dovuta al variare dell'attività antropica durante il *lockdown*. È il caso, ad esempio, del rapporto diagnostico NO_x/NO .

Coerentemente alla sua natura di inquinante primario dovuto principalmente al traffico veicolare (e in particolare ai veicoli diesel), le diminuzioni delle concentrazioni atmosferiche di NO sono risultate più marcate di quelle degli altri ossidi di azoto (NO_x). Gli ossidi di azoto sono infatti emessi dagli scarichi delle autovetture prevalentemente sotto forma di monossido di azoto (NO); allontanandosi dalla sorgente (sia in termini di spazio che

di tempo) il monossido tende ad ossidarsi in atmosfera a NO_2 , facendo aumentare il rapporto NO_x/NO . In prossimità di stazioni da traffico, durante il *lockdown* il rapporto NO_x/NO calcolato in Friuli-Venezia Giulia ha quindi registrato un innalzamento, essendo pressoché venuta meno la sorgente principale di NO (Fig. 6) [1].

2. IDROCARBURI AROMATICI (BENZENE E TOLUENE)

Come noto, l'impatto del traffico veicolare può determinare emissioni di composti organici volatili (COV), ed in particolare modo del toluene. Nell'istogramma in Fig. 7 è riportato l'andamento quindicinale delle concentrazioni di benzene e toluene da marzo a maggio 2020 in due stazioni a Terni, una di traffico urbano (a sinistra) e una di fondo urbano (a destra) [5]. Nella stazione di traffico risulta evidente un significativo abbassamento delle concentrazioni di toluene (fino ad un massimo di circa il -60%) limitatamente al periodo delle misure contenitive (marzo-aprile), ed un successivo aumento delle concentrazioni a partire dalla prima metà di maggio parallelamente alla riduzione delle restrizioni alla circolazione; nella stazione di fondo urbano, viceversa, non direttamente interessata dalla sorgente traffico, l'andamento risente prevalentemente del fattore stagionale (le concentrazioni di questi inquinanti tendono a diminuire in primavera estate).

Come si può verificare anche dalla Fig. 7, il traffico veicolare risulta essere fonte di toluene in misura preponderante rispetto al benzene (in rapporto caratteristico T/B generalmente compreso tra 3:1 e 5:1 [11]). Nella stagione fredda, tuttavia, la combustione delle biomasse per il riscaldamento domestico determina anch'essa emissioni di COV, in questo caso con una preponderanza di benzene rispetto al toluene [12]. In un contesto urbano invernale si osserva quindi una commistione dei due fattori, determinando mediamente un rapporto T/B solitamente

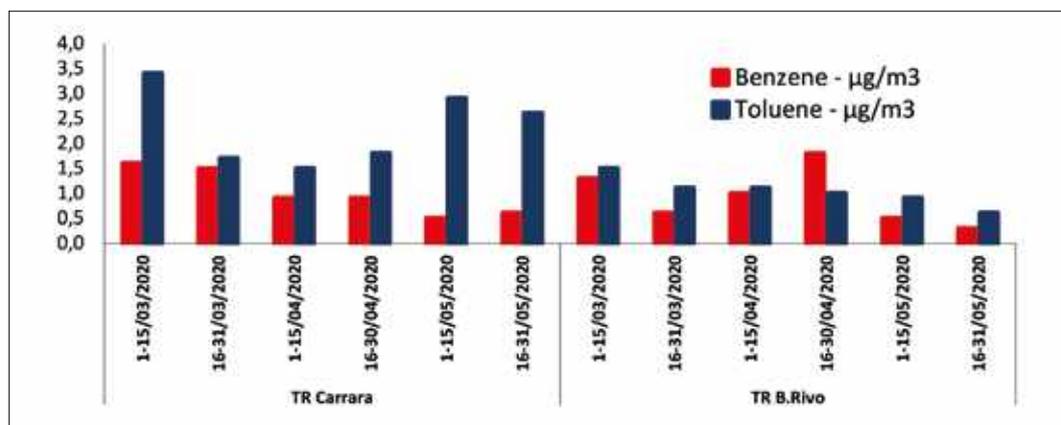


Fig. 7 - Andamento delle concentrazioni di benzene e toluene nel periodo marzo-maggio 2020 in due stazioni di monitoraggio a Terni: via Carrara (a sinistra, stazione di traffico urbano) e Borgo Rivo (a destra, fondo urbano). Immagine tratta da [5].

vicino all'unità. Come si evince dalla Fig. 8, l'andamento del rapporto T/B del 2020 in FVG presenta, durante il *lockdown*, un abbassamento dei valori rispetto agli anni precedenti, effetto della minore predominanza del fattore traffico, a favore del fattore *biomass burning* [1].

L'“effetto *lockdown*” sul rapporto T/B è particolarmente evidente confrontando stazioni di traffico con stazioni di fondo urbano. In Fig. 9 è riportato tale confronto nelle due stazioni di Terni già citate [5]. Nelle due settimane (1-15/3) antecedenti il *lockdown*, la stazione di traffico di via Carrara presenta un rapporto T/B doppio rispetto alla stazione di fondo urbano di Borgo Rivo, in linea con la media del quinquennio precedente; nel corso del mese, con la riduzione della sorgente traffico, tale rapporto si abbassa raggiungendo il valore tipico del fondo urbano, mentre dalla seconda metà del mese di aprile, con il riprendere di alcune attività, il valore risale parallelamente al traffico veicolare.

3. CONTRIBUTO DEI FENOMENI DI TRASPORTO AL PARTICOLATO ATMOSFERICO

È stato già evidenziato (par. 1) come le concentrazioni del PM_{10} durante il *lockdown* non siano diminuite in modo significativo, probabilmente a causa

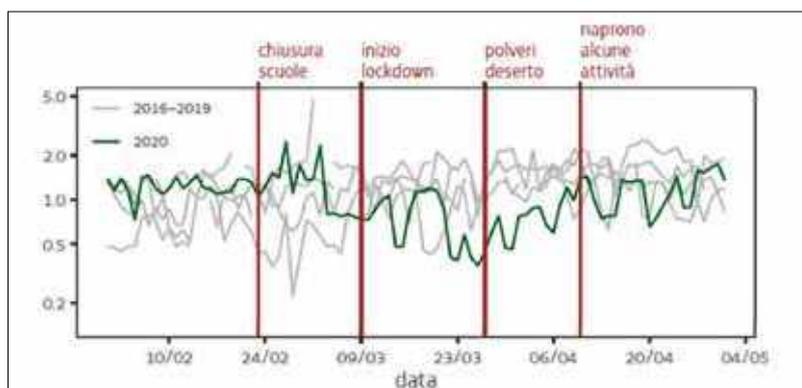


Fig. 8 - Andamento nel tempo del rapporto toluene/benzene presso la stazione di traffico urbano di Udine (mediane giornaliere): è evidente la diminuzione del rapporto verso valori inferiori ad 1 a partire dall'inizio del periodo di *lockdown*. Sullo sfondo, in grigio, sono riportati per confronto gli andamenti dello stesso rapporto nel quadriennio precedente. Immagine tratta da [1].

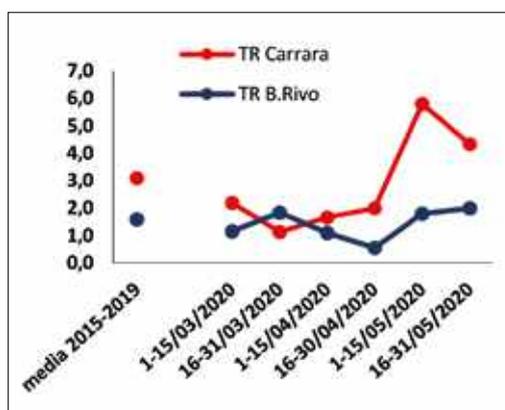


Fig. 9 - Andamento del rapporto toluene/benzene nel periodo marzo-maggio 2020 nelle due postazioni di Terni: Via Carrara (traffico urbano) e Borgo Rivo (fondo urbano). Immagine tratta da [5].

della presenza di altre fonti emissive in aggiunta al traffico veicolare, e del fatto che la formazione in atmosfera del particolato secondario non ha risentito in modo significativo delle limitazioni: in altri termini, non tutti i gas precursori hanno subito un abbattimento significativo (ad esempio, l'ammoniaca emessa dalle attività agricole è rimasta infatti pressoché costante [8]). A ciò si aggiunge il fatto che il trasporto a medio-lungo raggio del particolato rende il PM_{10} non sempre facilmente correlabile in maniera diretta all'impatto delle singole fonti locali. In altri termini, se è vero che il *lockdown* può rappresentare un esperimento di grandissimo interesse scientifico per comprendere gli impatti delle diverse sorgenti emissive sulla qualità dell'aria, per giungere a tale risultato è tuttavia di fondamentale importanza discriminare gli effetti delle sorgenti locali da quelle remote, ad esempio extra-regionali. Nei prossimi paragrafi verranno forniti alcuni esempi particolarmente significativi di avvezioni di particolato atmosferico a medio e lungo raggio.

3.A. Avvezioni a medio raggio

In Valle d'Aosta, il tema del trasporto di inquinanti è noto da tempo e di particolare interesse, considerati il delicato contesto ambientale, le scarse sorgenti emissive locali e la vicinanza con la Pianura Padana, dalla quale quotidianamente, nei giorni di bel tempo e debole circolazione sinottica, le brezze pianura-valle trasportano masse d'aria ricche di aerosol e altri inquinanti [13]. Tra le soluzioni adottate da ARPA Valle d'Aosta per quantificare il contributo "remoto" all'inquinamento atmosferico vi è l'utilizzo di strumentazione per il monitoraggio del profilo verticale dell'aerosol e delle sue proprietà ottiche e microfisiche sulla colonna atmosferica. Il dataset strumentale, supportato da tecniche di analisi numerica, consente quindi di monitorare l'atmosfera in tre dimensioni, una in più rispetto alle tradizionali reti "2D" dislocate al suolo.

Tra la strumentazione utilizzata allo scopo, vi sono i fotometri solari, ovvero "robot" dotati di un tubo collimatore in grado di orientarsi verso il sole: misurando l'irradianza in arrivo alla superficie a diverse lunghezze d'onda, è possibile valutare il carico di aerosol sospeso in atmosfera e la sua capacità di estinguere la radiazione solare. Tali proprietà, tuttavia, si riferiscono alla media su tutta la colonna atmosferica. Per ottenere, invece, un profilo verticale viene impiegato un *LiDAR-ceilometer*. Lo strumento, che opera in continuo, emette un fascio laser a impulsi a bassa intensità (a una lunghezza d'onda di circa 1 μm) diretto verso l'alto e ne registra la retrodiffusione, fino a 15 km di quota, ad opera delle goccioline d'acqua o dei cristalli di ghiaccio delle nubi oppure dell'aerosol, distinguendo diversi livelli verticali con una risoluzione di 15 m.

La Fig. 10 illustra una scansione dei profili verticali durante le ore di una giornata tipica. La scala di colori rappresenta l'intensità della retrodiffusione del raggio: in figura è visibile una mattinata relativamente "pulita", seguita, nel pomeriggio, dall'arrivo di uno strato di aerosol che si estende a più di 2000 m di quota. Alla sera, in presenza di umidità, le particelle di aerosol igroscopico all'interno dello strato fungono da nuclei di condensazione, contribuendo alla formazione di una nuvola attraverso la quale il fascio laser non è in grado di passare, lasciando l'ultima parte del grafico in bianco. Il monitoraggio verticale dell'atmosfera consente, dunque, di rivelare la presenza di strati atmosferici spessi e carichi di particelle, difficilmente di origine locale, in arrivo sopra il sito di misura. L'analisi delle retrotraiettorie (Fig. 11a) di queste masse d'aria rivelano la loro provenienza dalla Pianura Padana, come d'altra parte previsto anche dai modelli chimici di trasporto (Fig. 11b). In accordo con tale quadro conoscitivo, la caratterizzazione chimica e dimensionale del particolato a terra durante tali episodi di trasporto mostra alte concentrazioni di particolato secondario (nitrati, solfati e ammonio).

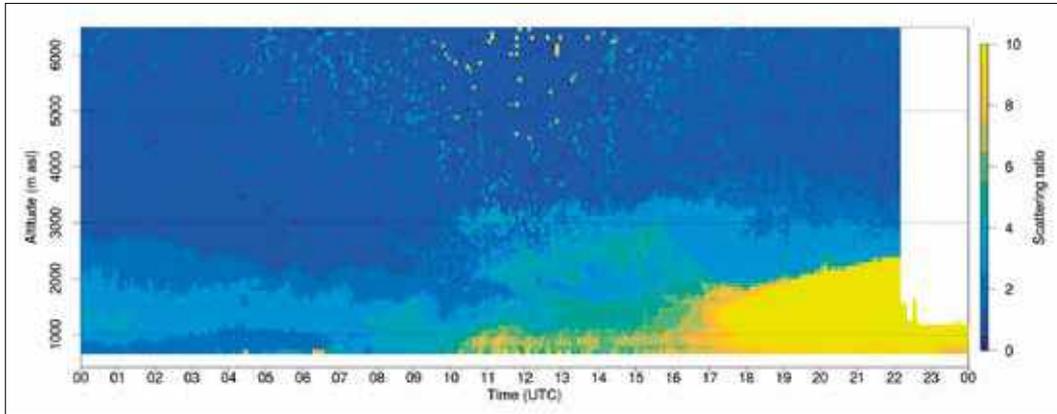


Fig. 10 - Profilo verticale del *backscattering* in una tipica giornata in Valle d'Aosta. L'asse delle ascisse rappresenta l'ora del giorno, le ordinate rappresentano la quota dove è avvenuta la retrodiffusione. L'intensità dell'eco (qui espressa in termini di *scattering ratio*, ovvero rapporto tra la retrodiffusione totale e la retrodiffusione prevista nel caso di sole molecole d'aria) è raffigurata con una scala di colori. Immagine tratta da [13].

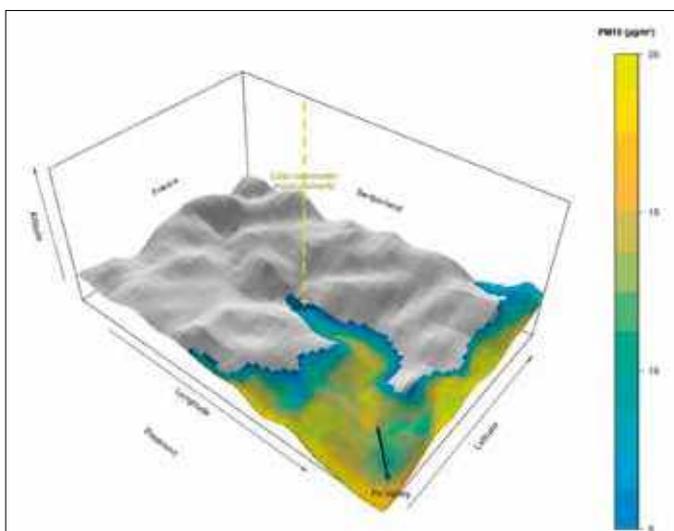
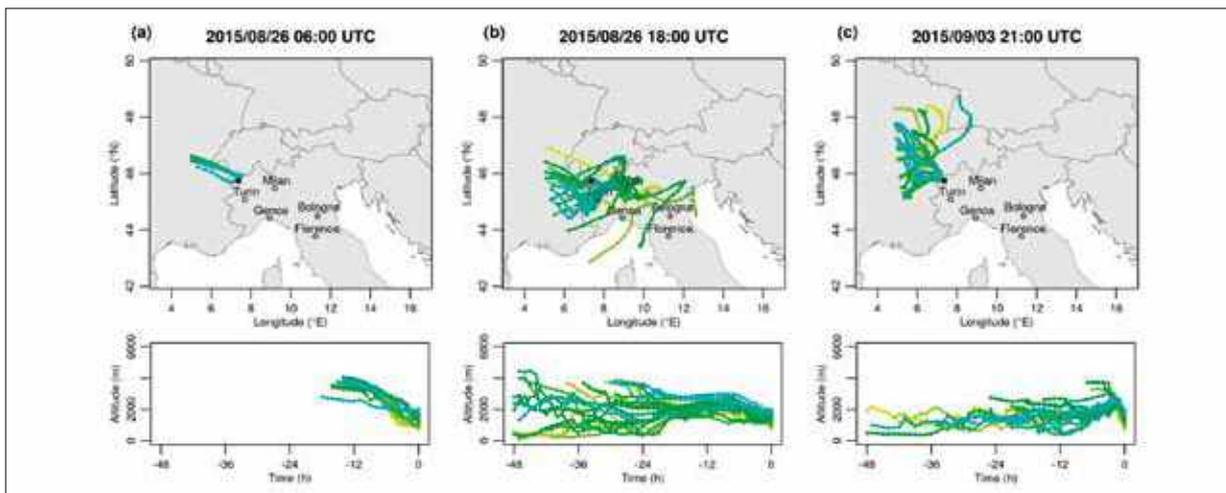


Fig. 11 - Retrotraiettorie (fig. sopra) in momenti diversi calcolate appena prima, durante e dopo (a, b, c) un episodio di trasporto dalla Pianura Padana alla Valle d'Aosta.

A fianco: una ricostruzione 3D di uno di questi fenomeni di avvezione. Immagini tratte da [13].

3.B. Avvezioni a lungo raggio

Durante il *lockdown*, nei giorni compresi fra il 27 e 29 marzo 2020, nonostante fossero presenti dei venti piuttosto intensi che generalmente favoriscono la dispersione degli inquinanti, le stazioni di rilevamento della qualità dell'aria di molte regioni italiane hanno riscontrato un anomalo incremento delle concentrazioni di PM_{10} [8].

ARPA Veneto ha cercato di comprendere l'origine delle polveri rilevate utilizzando il modello *Hysplit* (*HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) [8]. Nei sette capoluoghi di provincia del Veneto, sono state fatte partire delle retrotraiettorie (back trajectories), della durata di 96 ore, a partire dalle ore 12:00UTC del 26 marzo alle ore 12:00UTC del 29 marzo. La Figura 12 mostra come, per la maggior parte, le masse d'aria si siano probabilmente originate nelle zone desertiche dell'area del Mar Caspio.

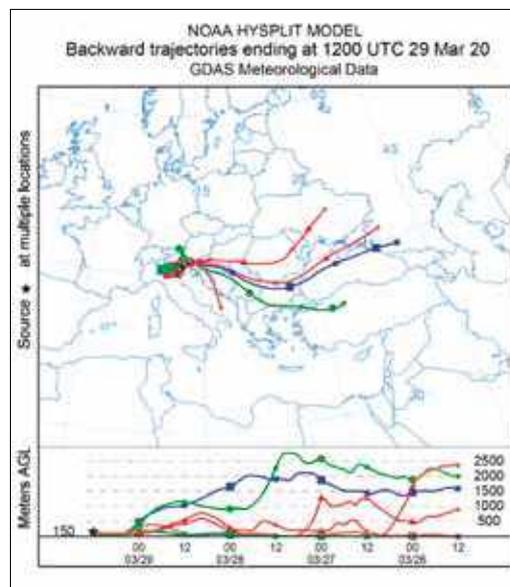


Fig. 12 - Back trajectories relative all'evento di trasporto di polveri caucasiche del 26-29 marzo 2020 [8]. Dati meteorologici di input: *Global Data Assimilation System (GDAS)*, usati dal *National Center for Environmental Prediction (NCEP)* nel modello *Global Forecast System (GFS)*. Modello: *Hysplit*. Software: *Hysplit web*.

4. CARATTERIZZAZIONE CHIMICO-FISICA DEL PM_{10}

Se l'abbassamento dei livelli complessivi di PM_{10} non è stato particolarmente significativo durante il *lockdown*, la speciazione chimica e/o dimensionale del particolato può invece aggiungere maggiore informazione allo studio del PM_{10} . Le tecniche di caratterizzazione chimica del particolato e di *source apportionment* (quantificazione del contributo delle sorgenti in base al profilo chimico dei costituenti del PM_{10}) sono state già descritte su numeri precedenti di questa rivista [14-16]; l'affiancamento dell'informazione sulla dimensione del particolato ottenuta, ad esempio, grazie a contatori ottici di particelle (OPC), permette di derivare ulteriori interessanti informazioni.

4.A. Caratterizzazione dimensionale del PM_{10}

Per quel che concerne la caratterizzazione dimensionale, posto che il rispolvero del sedime stradale prodotto dal passaggio degli automezzi può determinare a bordo strada un aumento del particolato grossolano, ARPA FVG ha valutato [1] l'effetto del *lockdown* calcolando il cosiddetto "fattore di arricchimento della frazione grossolana" (*Coarse Enrichment Factor - CEF*):

$$CEF = \frac{(PM_{10} - PM_{2.5})}{PM_{10}} \cdot 100$$

In Fig. 13 sono state messe a confronto due stazioni in FVG distanti fra loro pochi chilometri (e quindi soggette al medesimo regime meteorologico), una delle quali soggetta a traffico urbano, l'altra di fondo suburbano: la stazione da traffico riscontra valori di CEF sempre maggiori (a riprova dell'impatto del traffico veicolare), con l'eccezione del periodo da metà marzo a fine aprile, nel quale i valori si portano in linea a quelli della stazione di fondo.

ARPA Valle d'Aosta ha incluso

l'informazione sulle dimensioni del particolato nel novero delle variabili chimiche tradizionalmente considerate negli studi di *source apportionment*, ottenendo interessanti risultati aggiuntivi [8]. Partendo da 64 classi dimensionali, la riduzione della dimensionalità del dataset effettuata con la tecnica PMF ha permesso di individuare 4 “modi dimensionali” indipendenti, corrispondenti ai diametri modali di 0.2 μm , 0.5 μm , 2 μm e 10 μm . Si tratta di quattro insiemi di particelle caratterizzate da un andamento comune nel tempo (all'interno di ciascun “modo”, mentre gli andamenti tra modi diversi sono indipendenti nel tempo). L'inclusione delle misure da OPC nelle procedure di *source apportionment* ha un duplice obiettivo:

1. consentire un'interpretazione più chiara dei risultati che emergono dalla PMF chimica. Ad esempio, il modo microfisico a 0.2 μm risulta presente soprattutto nel modo chimico ricco di solfati (“*condensation mode*”); quello a 0.5 μm risulta associato ai nitrati (“*droplet mode*”); quello a 2 μm è attribuibile al particolato minerale di origine desertica; infine, quello a 10 μm è caratteristico del modo chimico associato ai materiali cristallini;
2. discriminare modi non separabili unicamente sulla base della caratterizzazione chimica: è il caso delle polveri minerali di origine remota (desertica), di dimensioni generalmente minori (2 μm), e il risollevarimento di origine locale, di dimensioni maggiori (10 μm).

I contributi dei modi durante il periodo di *lockdown* possono poi essere studiati e confrontati con gli stessi contributi stimati negli anni precedenti. Di particolare interesse è l'andamento dell'aerosol nel modo di accumulazione, soprattutto verso diametri piccoli (0.2 μm): in alcuni studi internazionali (e.g., [17]) è stato infatti riscontrato, durante i mesi di confinamento, un aumento di aerosol fine secondario, attribuito alla maggiore capacità ossidativa dell'atmosfera in assenza di rimozione da parte degli ossidi d'azoto.

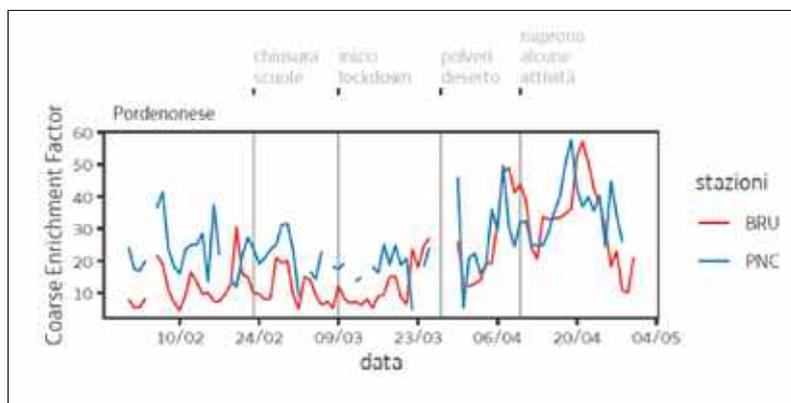


Fig. 13 - Andamento nel tempo del CEF (Coarse Enrichment Factor) presso la stazione di traffico urbano di Pordenone centro (PNC, curva blu) e presso la stazione di fondo suburbano di Brugnera (BRU, curva rossa). Immagine tratta da [1].

Anche in Valle d'Aosta si riscontra un aumento delle particelle fini da metà marzo a metà aprile, ma dal confronto con gli anni precedenti esso risulta solo leggermente maggiore [8]: tale aumento, infatti, è tipico del periodo di inizio primavera, quando l'intensità della radiazione solare torna sufficientemente alta da innescare i fenomeni di brezza dalla pianura alla valle [13].

4.B. Caratterizzazione chimica del PM_{10}

La composizione delle particelle aerodisperse può essere molto varia; come già anticipato, alla presenza di particelle primarie di vario tipo (organiche, minerali cristalline, metalliche, biologiche), in atmosfera si assiste alla formazione di particelle secondarie, sia organiche che inorganiche, a partire da precursori e inquinanti gassosi. Per meglio valutare gli effetti del *lockdown* sulla composizione del PM_{10} in Lombardia è stata elaborata [8] la “chiusura in massa” (ovvero: la determinazione chimica quantitativa complessiva dei componenti del PM_{10}) per la media dei mesi di marzo e aprile di tutti gli anni a partire dal 2013 per il sito di Milano-Pascal (MI-Pascal), una stazione di fondo urbano, scelto dal Ministero dell'Ambiente fra i supersiti di riferimento nazionali,

con un database storico di composizione del PM_{10} per tutte le specie a partire dal 2013. Da questa elaborazione si può osservare, ad esempio, che il carbonio elementare (EC) mantiene una variabilità limitata tra i vari anni sia in termini assoluti che relativi, scendendo però al minimo del 2% nel 2020. Viceversa, si rileva che il contenuto percentuale dei composti totalmente o parzialmente secondari risulta in aumento a partire dal 2018, passando da circa il 20% al 31-35% il nitrato d'ammonio e da circa il 15% al 19-23% il carbonio organico, trend osservato anche per il 2020 nonostante il *lockdown*.

Il *source apportionment* condotto su tale dataset attraverso l'applicazione della PMF5 (US-EPA) ha permesso la ricostruzione del contributo delle sorgenti al PM_{10} giorno per giorno dal 2013 al 2020 [8]; analizzando un database ristretto, ovvero composto dai soli periodi temporali 1° marzo - 31 maggio di ogni anno a partire dal 2013 fino al 2020 (ovvero nel periodo relativo all'effettiva sospensione delle attività) si evidenzia per il 2020 (Fig. 14 e Fig. 15) la netta diminuzione del contributo al PM_{10} del traffico veicolare. Si osserva anche un aumento delle componenti secondarie e della combustione di

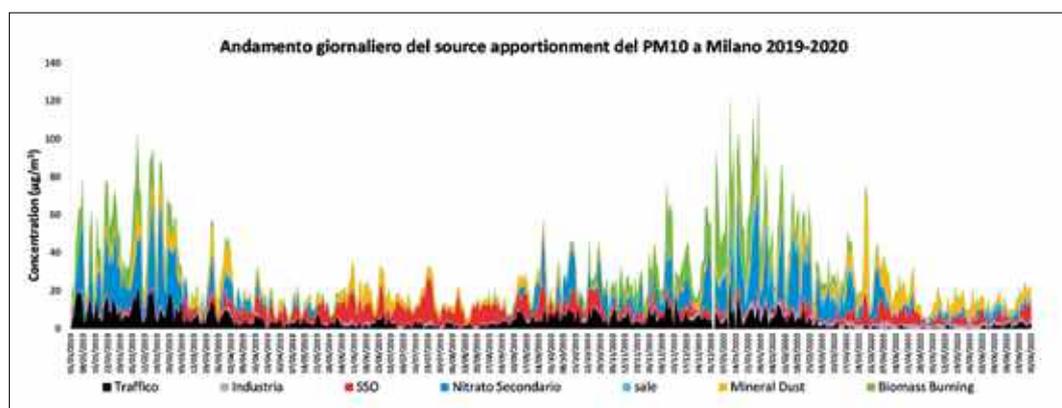


Fig. 14 - Andamento giornaliero del *source apportionment* del PM_{10} a Milano dal 1° gennaio 2019 al 30 giugno 2020 [8]; si evince in particolare, la diminuzione del contributo del traffico veicolare (in nero) durante il periodo di *lockdown*.

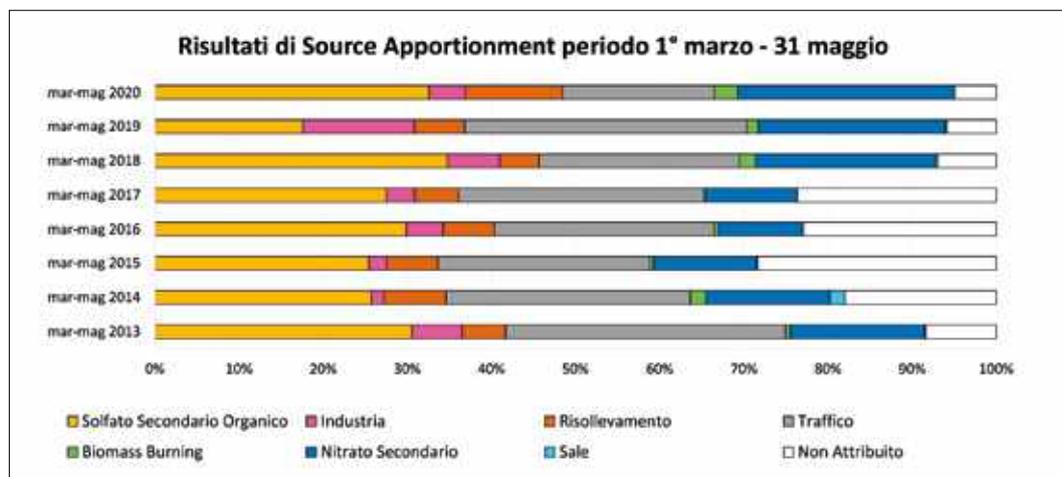


Fig. 15 - Contributo al PM_{10} delle diverse sorgenti (ricostruzione tramite *source apportionment*) nel periodo corrispondente al *lockdown* negli anni 2013-2020 a Milano [8]. Si evince, per il 2020, la netta diminuzione del contributo al PM_{10} del traffico veicolare (in grigio).

Tab. 2. Variazioni delle concentrazioni dei metalli nel PM₁₀ e del PM₁₀ medesimo in una stazione di fondo urbano di Udine. Si evidenzia la diminuzione molto evidente dei metalli assegnati dalla letteratura scientifica alla fonte prevalente “traffico”. Fonte: [1].

Periodo misura →	pre-lockdown	lockdown	variazione
Parametri:	(2-12/3/2020)	(14-24/3/2020)	Δ
Sb (ng/m ³)	0.7	0.5	-34%
Cu (ng/m ³)	5.6	3.0	-46%
Fe (ng/m ³)	185.3	158.8	-14%
Mn (ng/m ³)	8.5	9.0	+6%
Pb (ng/m ³)	3.1	3.1	-2%
PM ₁₀ (μg/m ³)	16.5	14.6	-12%

biomassa, che hanno contribuito alla non diminuzione delle concentrazioni di PM₁₀ del periodo in esame.

Nei paragrafi seguenti, si vedranno invece nel dettaglio alcuni esempi di informazioni utili tratte dall’analisi delle singole componenti chimiche del particolato, anche a prescindere dal loro uso combinato nelle tecniche di *source apportionment*.

4.C.1. Metalli “da traffico” e “industriali”

È noto dalla letteratura scientifica ([18-21]) che alcuni metalli aerodispersi sono più strettamente legati al traffico veicolare rispetto ad altri che invece possono avere diverse sorgenti, fra cui quella crostale/terrigena (sollevamento del suolo) o quella industriale. In particolare, risulta dalla letteratura che in ambiente urbano *outdoor* antimonio (Sb) e rame (Cu) derivino principalmente dall’usura dei freni. In Tab. 2 sono riportate le variazioni della concentrazione di alcuni metalli nel PM₁₀ in alcune stazioni di campionamento in FVG³: si evince che durante il *lockdown* si sia effettivamente riscontrata una riduzione di Sb e Cu aerodispersi ben più importante rispetto ad altri elementi indagati ed allo stesso PM₁₀ [1]. La stessa osservazione è particolarmente evidente nel grafico delle medie mensili delle

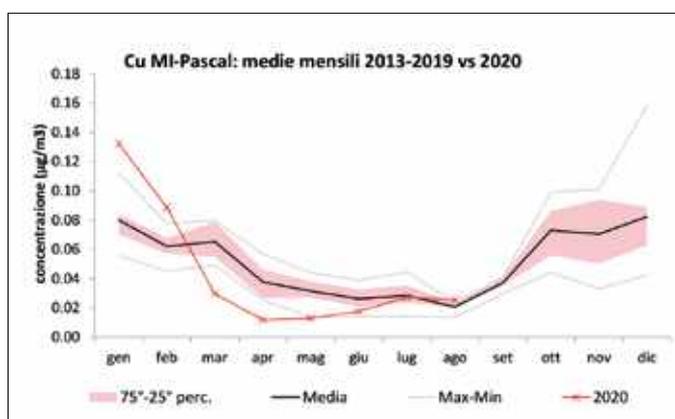


Fig. 16 - Concentrazioni medie mensili di Cu a Milano nel 2020 (in rosso) a confronto con la variabilità mensile dei dati a partire dal 2013 [8].

concentrazioni di rame sul PM₁₀ a Milano (Fig. 16) [8].

Come per gli altri parametri discussi fino ad ora, anche nel caso dei metalli l’introduzione dei rapporti tra due analiti permette di ricavare informazioni più sicure (affrancate cioè dall’influenza di eventuali fenomeni meteorologici) e/o diagnostiche sulle fonti. In questo caso, la normalizzazione delle concentrazioni dei metalli traccianti di traffico (Cu e Sb) ottenuta rapportandone la concentrazione a quella di un metallo crostale/terrigeno come l’alluminio (Al, presente negli alluminosilicati del suolo) consente di riportare le

³ Risultati simili sono stati ottenuti, durante il lockdown, anche in altre regioni tra cui l’Umbria (cfr. di seguito nell’articolo) e la città di Roma [22]; in questa città, analogo abbattimento delle concentrazioni è stato riscontrato anche per il molibdeno, anch’esso presente nelle mescole delle pastiglie dei freni.

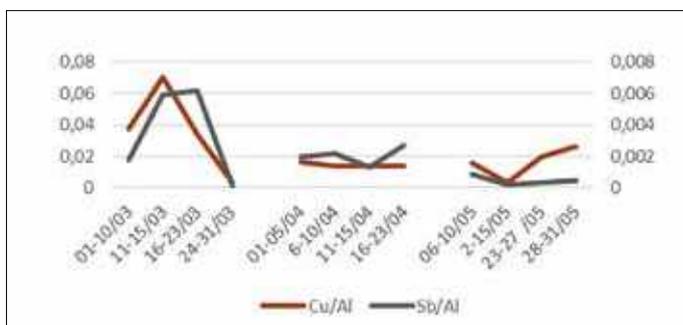


Fig. 17 - Andamento medio settimanale dei rapporti Cu/Al e Sb/Al nel PM₁₀ campionato a Perugia. Immagine tratta da [5].

concentrazioni di un metallo proveniente da un'attività antropica (soggetta sia alle forzanti meteorologiche che al *lockdown*) come il traffico, a quelle di un metallo crostale (che si suppone soggetto solamente alle forzanti meteorologiche). Dalla Fig. 17 si nota come anche e soprattutto dopo normalizzazione rispetto al metallo crostale risultino evidenti gli abbassamenti dei rapporti Cu/Al e Sb/Al registrati a Perugia a partire da metà marzo, e come i due rapporti risultino stabilizzati su valori bassi nel mese di aprile, con un successivo rialzo a partire dalla seconda metà di maggio, al termine del *lockdown* [5].

In determinati contesti territoriali, altri metalli risultano invece traccianti di impatti di tipo industriale, e i monitoraggi condotti durante i periodi di blocco di alcune attività produttive durante il *lockdown* hanno permesso di verificare l'affidabilità di questi traccianti [8].

In Fig. 18 sono riportati gli andamenti temporali delle concentrazioni di alcuni metalli (nichel, cromo e molibdeno) caratteristici dell'attività siderurgica campionati presso la stazione di rilevamento di Terni maggiormente sensibile alle ricadute dell'acciaieria [5]. La relazione tra l'attività dell'acciaieria e la concentrazione dei metalli "in ricaduta" nel PM₁₀ risulta evidente dai significativi abbassamenti delle concentrazioni, rispetto ai valori usuali, a partire dalla giornata immediatamente successiva al blocco dell'area a caldo e di parte dell'area a freddo (11 marzo – 5 aprile) e durante le

festività pasquali (12-13 aprile). Nei rimanenti periodi di attività le concentrazioni di detti metalli risalgono immediatamente a valori usuali. A questa relazione diretta ed immediata tra l'attività siderurgica e le concentrazioni di questi metalli non corrisponde una altrettanto evidente e pronta correlazione con le concentrazioni di PM₁₀ aerodisperso: questi metalli contribuiscono infatti solo per l'1-2% alla massa totale di PM₁₀, e quindi la loro incidenza in termini di pesata gravimetrica è del tutto ininfluenza. La diversa sorgente degli inquinanti (l'attività siderurgica per Ni, Cr, Mo, a fronte di molteplici sorgenti di PM₁₀) è dimostrata dalla scarsissima correlazione tra le concentrazioni, ad esempio, di Ni e di PM₁₀ ($R^2=0.02$) rispetto alla correlazione tra i metalli provenienti dalla stessa sorgente (ad esempio $R^2=0.56$ tra Ni e Cr) [8].

Anche nella piana di Aosta è presente uno stabilimento industriale di acciai speciali, le cui emissioni di polveri sono caratterizzate dalla presenza di metalli caratteristici [8]. Durante il periodo di *lockdown* (8 marzo - 14 aprile) l'attività produttiva dello stabilimento è stata completamente interrotta, con effetto evidente sui parametri della qualità dell'aria (riduzione netta di PM₁₀ in media del 26% nella competente stazione di misura). Osservando l'andamento del contributo industriale al PM₁₀ legato ai metalli caratteristici dell'attività siderurgica (molibdeno, nichel e cromo) (Fig. 19) è evidente un "crollo" durante il *lockdown*. Altri metalli meno specifici di questa attività produttiva, come piombo e cadmio (che sono contaminanti nel processo produttivo), presentano invece un contributo non nullo anche durante il *lockdown* neppure a fronte della chiusura completa dello stabilimento (in tale periodo, i dati della stazione industriale coincidono con le misure del fondo urbano nel periodo di chiusura dell'acciaieria). Lo spegnimento di sorgenti importanti come l'acciaieria ha quindi permesso di valutare il contributo di altre fonti alle concentrazioni di alcuni inquinanti [8].

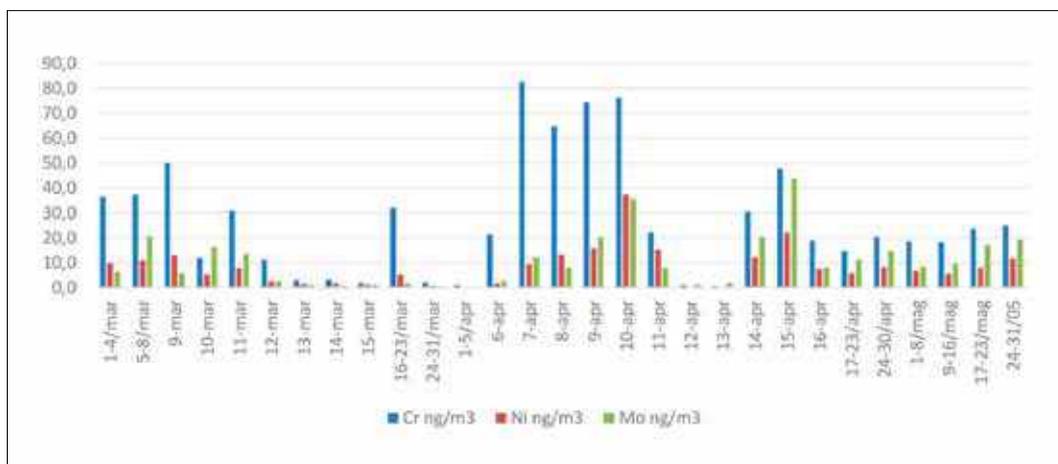


Fig. 18 - Andamento delle concentrazioni (in ng/m³) di alcuni metalli nel PM₁₀ campionato presso la postazione di Terni (via Carrara) tra marzo e maggio 2020. Risultano evidenti i significativi abbassamenti delle concentrazioni di Ni, Cr e Mo nei periodi di fermo dell'attività siderurgica dovuto al *lockdown* di marzo e nel breve periodo di blocco delle attività per le festività Pasquali (12-13 aprile); in tali periodi (con l'eccezione di un incremento del cromo nella settimana 16-23/3), le concentrazioni dei tre metalli si sono assestate su valori decisamente inferiori a quelli usuali fino alla riapertura dell'area a freddo (6 aprile) e successivamente, anche se in modo discontinuo, dell'area a caldo. Immagine tratta da [5].

4.C.2. Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

La determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nelle polveri viene eseguita in quanto, data la loro tossicità, la normativa richiede la valutazione del benzo(a)pirene (BaP) come *proxy* dell'intera famiglia di composti. Gli IPA trovano origine in tutti i processi di combustione imperfetta e quindi, in ambito urbano, possono provenire dai gas di scarico degli automezzi ma soprattutto, in inverno, dai fumi in uscita dei camini delle abitazioni (e in particolare nelle emissioni determinate dal riscaldamento domestico a biomassa). Poiché il *lockdown* è avvenuto in un periodo di transizione dall'inverno alla primavera, l'andamento delle concentrazioni di IPA nel tempo ha dimostrato in alcune regioni [8] una riduzione che potrebbe essere attribuita sia al graduale aumento di temperatura (e al conseguente minore impatto del riscaldamento domestico), sia alle restrizioni al traffico veicolare imposte dal *lockdown*.

In altre regioni, come ad esempio in Lombardia [8], la diminuzione del B(a)P

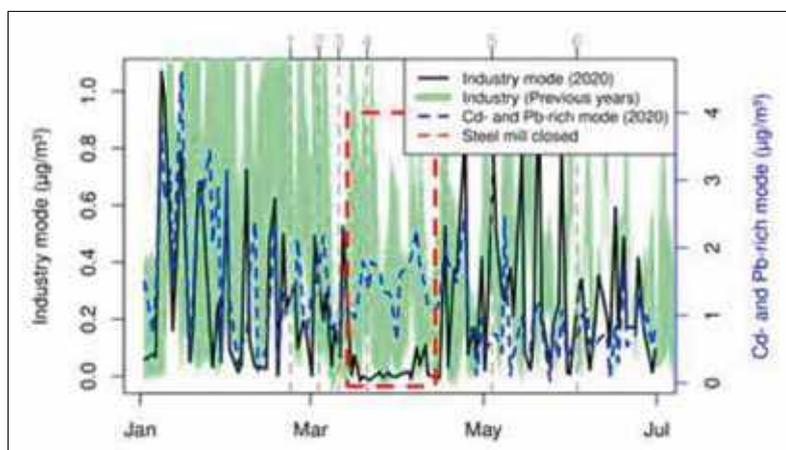


Fig. 19 - Andamento del contributo industriale al PM₁₀ stimato per il primo semestre 2020 nel centro della città di Aosta (linea nera) sulla base dei metalli caratteristici (Cr, Ni, Mo) dell'attività siderurgica, e contributo di un'altra sorgente (linea blu), ricca di Pb e Cd [8].

risulta invece non significativa rispetto agli anni precedenti (Fig. 20) e comunque difficilmente attribuibile all'“effetto *lockdown*” quanto piuttosto al consueto effetto stagionale dovuto all'aumento della temperatura, oltre che ad una commistione di diversi fattori: la diminuzione del traffico (Fig. 2, 14 e 15) e l'aumento dell'impatto della combustione di biomassa (Fig. 14 e

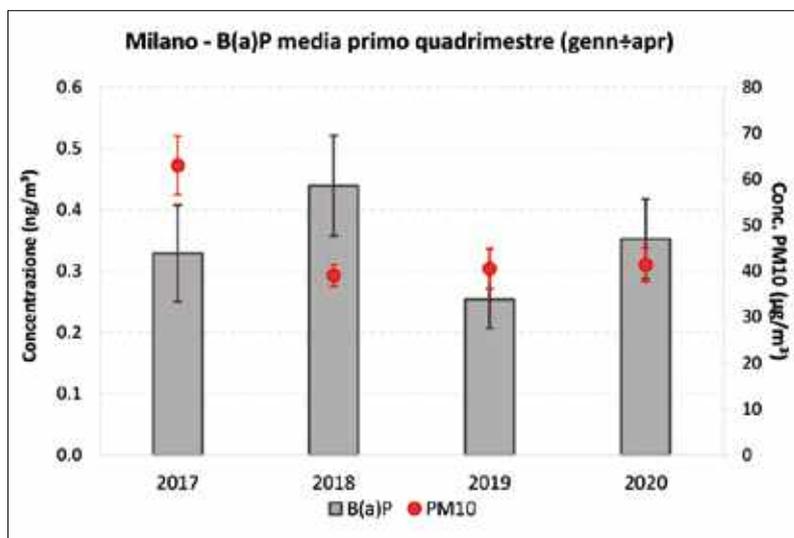


Fig. 20 - Concentrazioni medie di B(a)P del primo quadrimestre per gli anni dal 2017 al 2020 a Milano (in rosso la concentrazione nel periodo di PM10) [8].

15). In apparente contraddizione, in altre regioni ancora (ad es. Umbria [8]) durante il mese di marzo le concentrazioni di B(a)P sono invece aumentate, a causa del maggiore impatto del riscaldamento domestico dovuto alla maggiore permanenza nelle abitazioni durante il *lockdown*.

In questo contesto di difficile razionalizzazione, l'indagine degli IPA allargata anche a congeneri non comunemente ricercati ma rappresentativi di talune fonti ha dato indicazioni più interessanti. Molti studi [23] identificano il coronene quale *marker* del traffico veicolare mentre alcuni alchil-IPA (in particolare il retene), derivando dalla pirolisi di sostanze presenti nelle resine delle conifere, risultano rappresentativi della combustione di biomasse. È stato condotto uno studio sugli IPA nel PM₁₀ di tre stazioni della provincia di Udine molto diverse fra loro (un fondo urbano in pianura, un fondo urbano in montagna e un fondo suburbano in montagna) [1]. Come si evince dall'analisi delle componenti principali (PCA, Fig. 21) dei dati analitici, per le stazioni urbane, nel passaggio dal *pre-lockdown* al *lockdown* si può osservare il passaggio da una situazione caratterizzata da un pattern di congeneri IPA legata al traffico veicolare ad una

maggiormente caratterizzata da congeneri tipici della combustione di biomassa legnosa. L'effetto non è visibile nella stazione suburbana di montagna, dove l'impatto del traffico è in generale pressoché assente.

4.C.3. Levoglucosano e combustione di biomasse

I traccianti di riscaldamento domestico sono soggetti più di altri parametri della qualità dell'aria all'andamento stagionale; tra essi il levoglucosano (LGC, [24]) è *marker* specifico di combustione di biomassa ([25,26]). Tipicamente, nel periodo dell'anno in cui è avvenuto il *lockdown*, ci si dovrebbe attendere un decremento della concentrazione di tali traccianti, coerentemente con l'aumento delle temperature di fine inverno e inizio primavera. Nonostante ciò, in alcune regioni [8] si è notato come in marzo 2020 il consueto abbassamento del LGC dovuto all'avanzare della stagione sia stato almeno in parte contrastato dal maggior utilizzo del riscaldamento domestico dovuto alla maggior permanenza nelle abitazioni della popolazione in *lockdown* e/o in *smartworking*.

In alcune stazioni di misura dell'Umbria (Fig. 22), nonostante le temperature medie del periodo siano risultate comparabili tra il 2019 e il 2020, a marzo 2020 il decremento del LGC tra febbraio a marzo è risultato sensibilmente inferiore (Gubbio) rispetto al 2019, e in alcune stazioni (Città di Castello o Spoleto) le concentrazioni di questo *marker* sono risultate addirittura in leggero aumento, effetto che è stato giudicato sicuramente imputabile al maggior utilizzo di biomasse che il *lockdown* ha comportato; in alcune stazioni (ad esempio Spoleto), le concentrazioni di LGC di marzo 2020 sono risultate più che doppie rispetto a quelle del 2019. Nelle città di maggiori dimensioni come Terni e Perugia (ma anche Foligno) invece, dove probabilmente il riscaldamento a legna è meno diffuso o dove sono venute meno altre fonti (ad esempio i forni a legna delle pizzerie), gli effetti sono meno evidenti e si assiste ad un decremento delle concentrazioni tra febbraio e

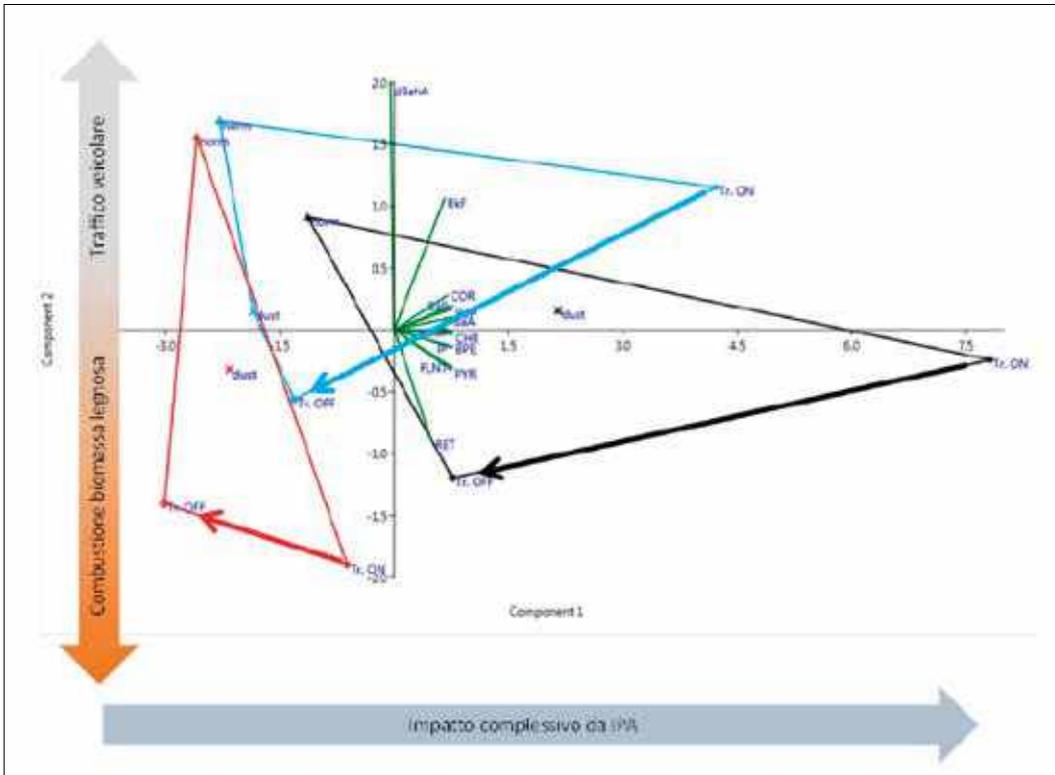


Fig. 21 - Principal Component Analysis dei dati di IPA di tre stazioni in Friuli: Udine (fondo urbano, pianura – in azzurro), Tolmezzo (fondo urbano, montagna – in nero) e Ugovizza (fondo suburbano, montagna – in rosso). A causa delle modeste concentrazioni attese, sono stati cumulati i campioni prelevati prima del *lockdown* (etichettati “Tr.ON”, campionati in presenza di traffico veicolare: 1-13 marzo), quelli prelevati durante il *lockdown* (“Tr.OFF”, 14-26 marzo) e i successivi campioni (“dust” e “norm”, per scorporare gli eventi di avvezione di polveri asiatiche). Nelle stazioni urbane, passando dal pre-*lockdown* al *lockdown* si osserva la transizione da una situazione più legata ai *loadings* (vettori verdi) caratteristici del traffico veicolare (coronene (COR)) ad una più legata a quelli tipici della combustione di biomassa (retene (RET) e IPA a 4 anelli (FLNT, PYR)). Immagine tratta da [1].

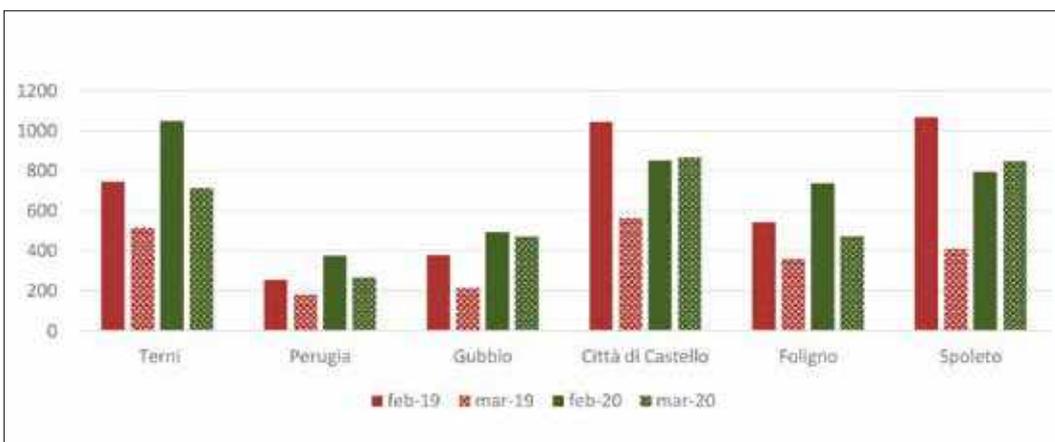


Fig. 22 - Confronto dei livelli di levoglucosano (ng/m^3) tra febbraio–marzo 2019 e febbraio–marzo 2020 in alcune stazioni di misura dell’Umbria. Essendo un prodotto della pirolisi della cellulosa, il LGC costituisce un *marker* sicuramente specifico di combustione di biomasse [26]. Immagine tratta da [5].

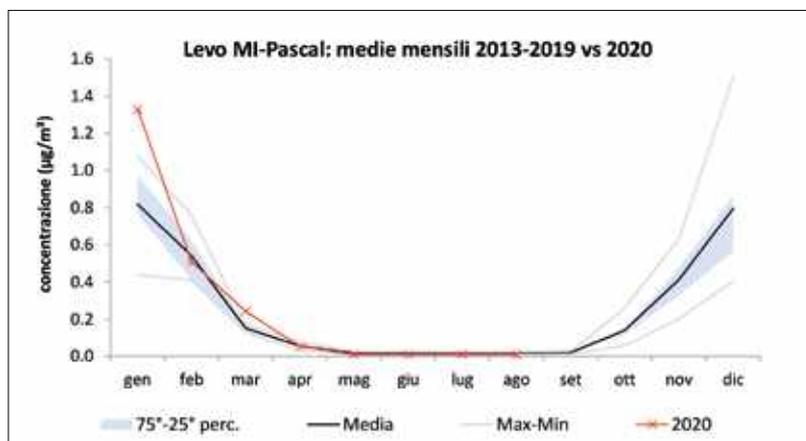


Fig. 23 - Concentrazioni medie mensili di levoglucosano a Milano nel 2020 (in rosso) a confronto con la variabilità mensile dei dati a partire dal 2013 [8].

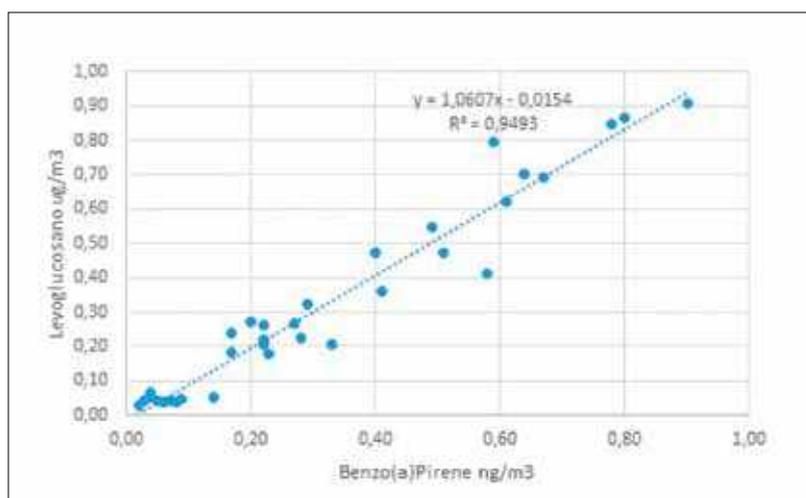


Fig. 24 - Correlazione tra benzo(a)pirene e levoglucosano in Umbria nel periodo marzo-maggio 2020 (medie mensili di tutti i punti della rete regionale di rilevamento ($R^2 = 0.943$)). Immagine tratta da [5].

marzo 2020, anche se le concentrazioni di marzo 2020 si assestano comunque a livelli maggiori di marzo 2019 [8].

Lo stesso effetto è stato osservato anche in Lombardia (Fig. 23) [8], dove le concentrazioni mensili di LGC a marzo 2020 risultano evidentemente superiori rispetto al trend degli anni precedenti (2013-2019).

In molte regioni (ad es. Umbria e Lombardia) si conferma come LGC e benzo(a)pirene (Fig. 24) siano strettamente correlati tra loro [8], a conferma della

comune origine e del fatto che in molti contesti la combustione di biomassa risulta la principale fonte di immissione in atmosfera di benzo(a)pirene, così come per altri inquinanti: è ormai assodato infatti che l'impatto della combustione di biomassa sulla qualità dell'aria non sia trascurabile, nonostante la percezione risulti spesso sottostimata dalla popolazione. Ad esempio, dall'inventario regionale delle sorgenti emittive delle Marche [27] risulta che anche su altri parametri meno specifici, come il PM_{10} , il contributo del macrosettore 2 (combustione non industriale) contribuisce al 66% del PM_{10} , mentre il trasporto su strada (macrosettore 7), come altri settori tradizionalmente considerati più inquinanti, contribuisce per un ben più modesto 12%.

4.C.4. Carbonio

L'analisi della frazione carboniosa del particolato consente una speciazione tra il contributo di materiale carbonioso dovuto al traffico e quello dovuto alla combustione di biomassa.

In Lombardia, il *black carbon* (BC) viene misurato dal 2013 in tre postazioni milanesi (MI-Pascal, fondo urbano; MI-Senato, traffico urbano, soprattutto autoveicolare e mezzi commerciali leggeri; MI-Marche traffico urbano intenso sia leggero che pesante) e con diverse tecnologie valutate ed elaborate per consentire il confronto delle concentrazioni misurate tra postazioni differenti. Nei grafici di Fig. 25, si riporta, per i tre siti suddetti, il profilo orario del BC nel giorno tipo feriale relativo al mese di gennaio 2020 (a sinistra, quindi *pre-lockdown*) e al mese di marzo 2020 (a destra, in *lockdown*): il confronto con il profilo relativo agli stessi mesi di un anno precedente (2014, per eliminare la variabilità meteorologica) evidenzia un netto calo del BC misurato in marzo 2020 in tutte le stazioni di misura, compreso il sito caratterizzato da traffico intenso (MI-Marche) [8].

Il *source apportionment* "ottico" della componente carboniosa in una frazione legata ai combustibili fossili e una

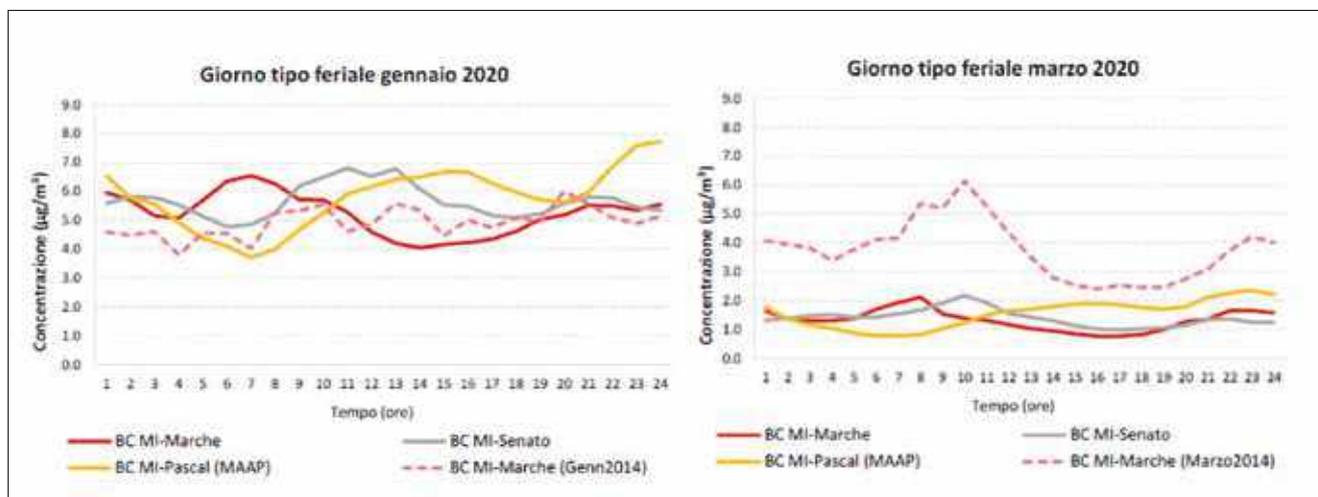


Fig. 25 - Giorno tipo feriale delle concentrazioni orarie di *black carbon* (BC) in tre siti milanesi (linee continue) a gennaio 2020 (sinistra) e a marzo 2020 (destra) [8]. L'analogo andamento delle concentrazioni orarie del 2014 è riportato come riferimento (linea tratteggiata): l'abbassamento dei valori di BC in marzo 2020 è evidente.

attribuita all'abbruciamento di biomassa viene condotto in base alle caratteristiche spettrali del PM_{10} . La frazione legata ai combustibili fossili, normalizzata rispetto alla concentrazione totale di BC, appare diminuire nella stazione di fondo urbano di Aosta in corrispondenza del periodo di *lockdown*, mentre parallelamente la frazione attribuita al "*biomass burning*" aumenta (Fig. 26) [8]; ciò in accordo con il minore volume di traffico registrato durante tale periodo e con l'ipotesi già menzionata di un maggior utilizzo di biomassa per la combustione residenziale (Fig. 27).

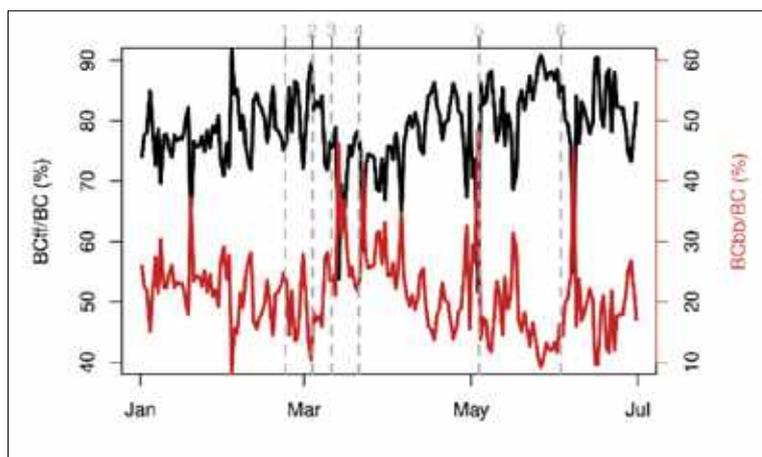


Fig. 26 - Andamento della componente carboniosa legata ai combustibili fossili (in nero) e di quella attribuita all'abbruciamento di biomassa (in rosso) nel primo semestre del 2020 nella stazione di fondo urbano di Aosta, normalizzate al BC totale [8].

CONCLUSIONI

Il confronto tra le evidenze dei miglioramenti rilevati nelle diverse regioni italiane in merito ad alcuni inquinanti di tipo primario ha permesso sia di valutare il range di miglioramento di alcuni parametri chimici a seguito del *lockdown* in diverse regioni italiane, sia di confermare conseguentemente l'utile ruolo di questi inquinanti come traccianti (quasi-)specifici nei confronti di alcune fonti di inquinamento. È il caso di inquinanti primari come l' NO_x (e, di riflesso, gli NO_x) per le emissioni da traffico di tipo "*exhaust*", del toluene per le emissioni legate ai

carburanti, o di quei metalli (ad es. il rame e l'antimonio) che, in contesto urbano, risultano dei buoni *proxy* della fonte traffico per le emissioni "*non-exhaust*" di tipo meccanico-abrasivo; altri metalli si sono invece confermati degli ottimi traccianti di attività industriali (ad es. cromo, nichel e molibdeno per le acciaierie). Altri traccianti legati a fonti di inquinamento che durante il *lockdown* hanno invece potenzialmente incrementato la loro

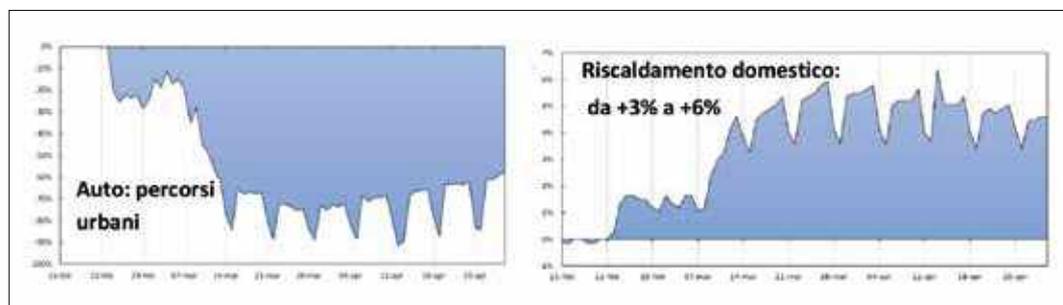


Fig. 27 - Diminuzione percentuale del traffico veicolare (a sinistra, -80-90%) e aumento percentuale del riscaldamento domestico (a destra, +3-6%) tra il 15 febbraio e il 25 aprile (Fonti: database Regione Lombardia, INEMAR, ANAS; [3])

pressione sull'ambiente, come (in alcune regioni) il riscaldamento domestico a legna, hanno manifestato talvolta un aumento dei loro valori ambientali.

Più ancora delle concentrazioni in atmosfera dei singoli inquinanti, si conferma il ruolo fondamentale e ben più robusto dei rapporti diagnostici tra inquinanti (es.: NO_x/NO_x, toluene/benzene, *Coarse Enrichment Factor*, rapporti tra metalli legati ad emissioni antropiche e metalli terrogeno-crosta), che permettono di svincolare il dato numerico di concentrazione (e, nel caso del *lockdown*, il suo abbassamento) dalle sue naturali variazioni dovute non a modifiche nella pressione antropica ma alla variabilità del contesto meteorologico (oscillazioni quotidiane o trend stagionale della temperatura, effetto della ventosità e della piovosità etc.).

Viceversa, per quanto riguarda la concentrazione delle polveri aerodisperse (PM₁₀) si conferma come questo parametro risulti altamente aspecifico e quindi non idoneo a valutare una singola fonte di pressione ambientale; non sorprende, quindi, che le concentrazioni atmosferiche di PM₁₀ non risultino essere significativamente migliorate durante il *lockdown*, a causa della sua natura di inquinante anche (o principalmente) secondario, e quindi una risultante di diverse e più complesse dinamiche di formazione in situ a partire da altri precursori di varia origine. Oltretutto, in aggiunta alla complessità delle dinamiche di formazione del particolato, anche i possibili fenomeni di trasporto di polveri a medio

e lungo raggio (come l'avvezione del PM dalla pianura padana alla Valle d'Aosta o il fenomeno di trasporto di polveri desertiche di origine trans-europea) rende questo parametro poco affidabile come *marker* e alquanto resiliente ad azioni mitigative che si concentrino su singole fonti di pressione anziché orientate ad un approccio di stampo più omnicomprensivo: risulta infatti evidente dai dati delle diverse Agenzie Regionali per la Protezione dell'Ambiente che, in un contesto ambientale fortemente emissivo e antropizzato, soggetto a fenomeni di ristagno delle masse d'aria e alla conseguente reattività in atmosfera degli inquinanti primari, nonché a fenomeni di trasporto o avvezione, neppure il blocco di una parte significativa delle attività antropiche (ed in particolare, il traffico veicolare) come quello avvenuto durante il *lockdown* sia sufficiente ad apportare un significativo miglioramento in merito alla concentrazione del PM₁₀ aerodisperso.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare il gran numero di colleghi che hanno collaborato direttamente o indirettamente alla produzione dei dati (campionamento, analisi chimiche, fisiche o chimico-fisiche) in tutte le sei Agenzie coinvolte, e che sarebbe troppo lungo citare integralmente. Si ringraziano inoltre in modo particolare, per il contributo alla rielaborazione dei dati, Edi Baiutti, Marco Bellini, Giovanni Bonafè, Francesco Montanari, Alessia Movia, Alessandra

Petrini, Fulvio Stel, Marco Visintin (ARPA FVG), Eleonora Cuccia e Umberto Dal Santo (ARPA Lombardia), Giorgio Catenacci, Annamaria Falgiani, Marco Salustri, Miriam Sileno (ARPA Marche), Marco Pompei (ARPA Umbria), Elena Innocente (ARPA Veneto).

NOTE BIBLIOGRAFICHE

- [1] ARPA FVG, Effetti sulla matrice ambientale ARIA delle azioni di contenimento del COVID-19 - Relazione tecnica, a cura di E. Baiutti, M. Bellini, G. Bonafè, A. Mistaro, F. Montanari, A. Movia, A. Petrini, F. Stel, A. Tolloi, M. Visintin (giugno 2020) http://www.arpa.fvg.it/export/sites/default/tema/aria/utilita/Documenti_e_presentazioni/tecnico_scientifiche_docs/Report_Lockdown_ARPAFVG_Approvato.pdf
- [2] Pepe, E., Bajardi, P., Gauvin, L., Privitera, F., Lake, B., Cattuto, C., and Tizzoni, M. COVID-19 outbreak response: a first assessment of mobility changes in Italy following national lockdown. medRxiv (2020)
- [3] AA.VV. Report COVID-19, Studio preliminare degli effetti delle misure COVID-19 sulle emissioni in atmosfera e sulla qualità dell'aria nel bacino padano, Progetto PrepAIR (Giugno 2020) https://www.lifeprepare.eu/wp-content/uploads/2020/06/COVIDQA-Prepair-19Giugno2020_final.pdf
- [4a] ARPA Marche, La qualità dell'aria nella Marche al tempo del Coronavirus (Aggiornamento al 31/03/2020), a cura della Direzione Tecnico Scientifica. <https://www.arpa.marche.it/notizie2020/535-09-04-2020-qualita-aria-coronavirus>
- [4b] ARPA Marche, La qualità dell'aria nella Marche al tempo del Coronavirus (Aggiornamento al 30/04/2020), a cura della Direzione Tecnico Scientifica. <https://www.arpa.marche.it/notizie2020/506-13-05-2020-covid-aria-aprile>
- [5] ARPA Umbria, Qualità dell'aria ed emergenza Covid-19 in Umbria: relazione finale, a cura di I. Corbucci, M. Galletti, M. Pompei, e collaboratori (luglio 2020) <http://www.arpa.umbria.it/articoli/qualita-dellaria-ed-emergenza-covid-19-in-umbria-r>
- [6] Pivato, A., Lockdown e particolato: quali lezioni possiamo imparare?, comunicazione orale alle Giornate di studio e approfondimento interagenziale "La caratterizzazione chimica del particolato atmosferico", III ed. nazionale (ARPA Marche – ARPA FVG, 19-20 novembre 2020)
- [7] ARPA Veneto, Analisi degli effetti sulla qualità dell'aria delle misure di contrasto all'emergenza COVID-19 in Veneto, Osservatorio Regionale Aria di Arpa Veneto (2020). https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/aria/file-e-allegati/documenti/relazioni-covid19/Report_COVID_effetti_lockdown_veneto_fase2.pdf/view
- [8] AA.VV., Comunicazioni orali dei relatori delle Agenzie Regionali della Protezione Ambiente alle Giornate di studio e approfondimento interagenziale "La caratterizzazione chimica del particolato atmosferico", III ed. nazionale (ARPA Marche – ARPA FVG, 19-20 novembre 2020), sessione "Confronto interregionale: evidenze dell' "effetto lockdown" sulla qualità dell'aria".
- [9] Grange, S. K., Carslaw, D. C., Lewis, A. C., Boleti, E., and Hueglin, C., Random forest meteorological normalisation models for Swiss PM₁₀ trend analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 6223–6239, <https://doi.org/10.5194/acp-18-6223-2018>, 2018.
- [10] ARPA VdA, Effetto delle misure di contenimento per il covid-19 sulla qualità dell'aria ad Aosta: confronto tra concentrazioni misurate e previste con un modello Random Forest, a cura di Tiziana Magri (giugno 2020), https://www.arpa.vda.it/images/stories/ARPA/news/2020/20200623_mobiliteC3%A0_e_coronavirus/report_prevqaemergenzacovid_web.pdf
- [11] Caselli, M., de Gennaro, G., Marzocca, A., Trizio, L., Tutino, M., Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy). *Chemosphere*, 81, 306-311 (2010)
- [12] Liu, Y., Shao, M., Fu, L. L., Lu, S. H., Chang, C. C., Wang, J. L., et al., Volatile organic compound (VOC) measurement in the Pearl River Delta (PRD) region, China. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 1531-1545 (2008a)
- [13] Diémoz, H. et al., Transport of Po Valley aerosol pollution to the northwestern Alps – Part 1: Phenomenology, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 3065–3095, 2019 (<https://doi.org/10.5194/acp-19-3065-2019>) & Diémoz, H. et al.,

- Transport of Po Valley aerosol pollution to the northwestern Alps – Part 2: Long-term impact on air quality, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 10129–10160, 2019 (<https://doi.org/10.5194/acp-19-10129-2019>)
- [14] Colombi C., La caratterizzazione chimica del PM in ARPA Lombardia: esperienze di Chemical Mass Balance, *Bollettino degli esperti ambientali (BEA) N.3/2018* (Elpo Ed., Como), https://issuu.com/ambienteinforma/docs/abstract_interventi.
- [15] Mistaro, A., L'analisi multivariata nella caratterizzazione chimica del particolato atmosferico: approccio generale e risultati dei casi di studio in Friuli Venezia Giulia. *Bollettino degli esperti ambientali (BEA) N.3/2018* (Elpo Ed., Como)
- [16] Scotto, F. Uso della Positive Matrix Factorization (PMF) ai fini del source apportionment, *Bollettino degli esperti ambientali (BEA) N.4/2019* (Elpo Ed., Como)BEA]
- [17] Huang et al., Enhanced secondary pollution offset reduction of primary emissions during COVID-19 lockdown in China, *National Science Review*, nwaal37 (2020), (<https://doi.org/10.1093/nsr/nwaal37>)
- [18] Denier van der Gon, H.A.C., Hulskotte, J.H.J., Visschedijk, A.J.H., Schaap, M., A revised estimate of copper emissions from road transport in UNECE-Europe and its impact on predicted copper concentrations. *Atmos. Environment*, 41, 8697–8710 (2007)
- [19] Gietl, J. K., Lawrence, R., Thorpe, A. J., Harrison, R. M., Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. *Atmos. Environment*, 44, 141–146 (2010)
- [20] Iijima, A., Sato, K., Yano, K., Kato, M., Kozawa, K., and Furuta, N. Emission factor for antimony in brake abrasion dusts as one of the major atmospheric antimony sources. *Environmental science & technology*, 42(8):2937–2942 (2008)
- [21] Iijima, A., Sato, K., Fujitani, Y., Fujimori, E., Saito, Y., Tanabe, K., Ohara, T., Kozawa, K., and Furuta, N., Clarification of the predominant emission sources of antimony in airborne particulate matter and estimation of their effects on the atmosphere in Japan. *Environmental chemistry*, 6(2):122–132, (2009)
- [22] Perrino, C., Il PM nel 2020: dai blocchi del traffico al lockdown, presentazione orale c/o IX convegno nazionale sul particolato atmosferico “PM 2020”, Lecce, 14 ottobre 2020
- [23] Stogiannidis, E., Laane, R. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities. *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 234:49-134 (2015).
- [24] Tolloi A., Cirillo R., D'odorico S., Roman Rioni A., Fumo A., Gava E., Martinuzzi I., Mistaro A., Il levoglucosano come strumento per la gestione della qualità dell'aria ambiente: prime evidenze in Friuli Venezia Giulia. *Bollettino degli esperti ambientali (BEA) N.3/2018* (Elpo Ed., Como)
- [25] Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F., Cass, G.R. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 32, 2, 173-182 (1999).
- [26] Elias, V.O., Simoneit, B.R.T., Cordeiro, R.C., Turcq B. Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in Carajás, amazônia: a comparison to the charcoal record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 2, 267-272 (2001)
- [27] Università Politecnica delle Marche, Dipartimento di ingegneria industriale e scienze matematiche, Gruppo di ricerca analisi ambientali in aria, Valutazione e quantificazione delle emissioni in atmosfera nella regione Marche, anno di riferimento 2016 (Aggiornamento giugno 2019) <https://www.regione.marche.it/Regione-Utile/Ambiente/Tutela-della-qualita-C3%A0-dellaria#Inventario-emissioni>

ARIANNA TOLLOI ^(1,*),
 ANNA ABATANGELO ⁽²⁾,
 TAZIO ASQUINI ⁽²⁾,
 EDI BAIUTTI ⁽¹⁾,
 MARCO BELLINI ⁽¹⁾,
 ANDREA MISTARO ⁽²⁾,
 FLAVIO MOIMAS ⁽¹⁾,
 FRANCESCO MONTANARI ⁽³⁾,
 ALESSIA MOVIA ⁽³⁾,
 ALESSANDRA PETRINI ⁽³⁾,
 FULVIO STEL ⁽¹⁾,
 MARCO VISINTIN ⁽¹⁾,
 GIOVANNI BONAFE ⁽³⁾

⁽¹⁾ ARPA FVG, S.O.S. Qualità dell'aria, Palmanova;

⁽²⁾ ARPA FVG, S.O.S. Laboratorio Acque Marino-Costiere e Qualità dell'Aria, Trieste;

⁽³⁾ ARPA FVG, Centro Regionale Modellistica Ambientale, Palmanova

(*) arianna.tolloi@arpa.fvg.it

Effetti del *lockdown* 2020 sulla qualità dell'aria in Friuli Venezia Giulia: rapporti diagnostici e speciazione chimica del particolato atmosferico

Riassunto - Il *lockdown* nazionale adottato fra marzo e aprile 2020 per contenere la diffusione del Covid-19 ha determinato il blocco di interi settori della società. In Friuli Venezia Giulia tali misure hanno agito soprattutto sui trasporti. In base ai dati ambientali misurati dalle stazioni della rete regionale della qualità dell'aria si è verificato, rispetto agli anni precedenti, un calo marcato delle concentrazioni di NO₂ e benzene e un calo più contenuto del PM₁₀. La riduzione dell'impatto del traffico è stata meglio rendicontata verificando l'andamento nel tempo di taluni rapporti diagnostici fra cui il rapporto NO_x/NO, il rapporto Toluene/Benzene e il fattore di arricchimento della frazione grossolana del particolato atmosferico. Dalla speciazione chimica del PM₁₀ si è potuto osservare un calo delle concentrazioni di rame e antimonio (provenienti dall'usura dei freni) e il passaggio da un *fingerprint* degli idrocarburi policiclici aromatici rappresentativo del traffico veicolare ad uno più rappresentativo del riscaldamento domestico.

Parole chiave: COVID-19, *lockdown*, traffico veicolare, qualità dell'aria, rapporti diagnostici.

2020 lockdown effects on air quality in Friuli Venezia Giulia region: diagnostic ratios and particulate matter chemical characterization.

Summary - The lockdown adopted in Italy between March and April 2020 in order to contain the Covid-19 diffusion had significant effects on several society sectors. In Friuli Venezia Giulia region these measures mainly affected transports. Data collected by regional air quality network during the 2020 lockdown showed a significant reduction in NO₂ and benzene concentrations and a smaller reduction in PM₁₀ concentration when compared with previous years. The reduction of traffic impact is better reported by verifying the trend of certain diagnostic ratios including NO_x/NO ratio, Toluene/Benzene ratio and the so-called Coarse Enrichment Factor related to aerosol size. PM₁₀ chemical characterization showed a decrease in copper and antimony concentrations (from brake wear) and a transition from a polycyclic aromatic hydrocarbon fingerprint representative of vehicular traffic to a fingerprint more representative of domestic heating.

Keywords: COVID-19, *lockdown*, vehicular traffic, air quality, diagnostic ratios.

INTRODUZIONE

Nei primi mesi del 2020 l'epidemia di COVID-19 ha coinvolto drammaticamente l'Italia. Per contenere il contagio, limitare l'impatto sul Sistema Sanitario Nazionale, ridurre i decessi, sono stati messi in atto provvedimenti su scala locale, regionale e nazionale. Tali provvedimenti hanno temporaneamente limitato la mobilità individuale e interrotto o ridotto alcune attività produttive e commerciali, determinando alcuni effetti sull'ambiente.

In Friuli Venezia Giulia, a fronte del *lockdown* nazionale adottato a partire dal 9 marzo 2020 che ha disposto la chiusura dei confini nazionali e la chiusura delle scuole, si sono osservati, nei giorni seguenti, la chiusura dei servizi pubblici (11/3), la chiusura di bar e ristoranti (12/3), la chiusura dei parchi pubblici e cimiteri (20/3), il divieto di spostamento tra comuni e la chiusura delle attività

produttive non essenziali (23/3). Fra aprile e maggio 2020 si è invece osservata una progressiva riapertura di tutte le attività.

Alcune stime sulla mobilità stradale elaborate calcolando la riduzione osservata in regione fra marzo e aprile 2020 rispetto allo stesso periodo degli anni precedenti hanno evidenziato una riduzione significativa del traffico veicolare [1]; il divario maggiore si è riscontrato a fine marzo con una riduzione pari a circa il 75% (valore mediato fra viabilità urbana, extraurbana ed autostradale). In base a questa evidenza è stata stimata la riduzione delle emissioni dei principali inquinanti nello stesso periodo di riferimento [2]. La riduzione maggiore è stata calcolata per gli ossidi di azoto NO_x (-25%); CO e CO_2 (-18%), particolato atmosferico (-7%), composti organici volatili COV (-4%), ammoniacca (-3%) e SO_2 (-0.3%) hanno evidenziato riduzioni via via meno consistenti. Ciò a fronte del fatto che, mentre gli ossidi di azoto sono prevalentemente emessi dagli scarichi degli automezzi, le polveri e i COV possono derivare in maniera consistente anche da altre fonti oltre al traffico stradale (ad esempio il riscaldamento domestico) ed altri inquinanti, come ammoniacca ed SO_2 , hanno prettamente origine diversa (attività agricole, centrali termoelettriche, altre attività produttive).

CASO DI STUDIO

In ambito urbano, lontano da fonti di inquinamento legate al settore agroalimentare e industriale, l'effetto più significativo del *lockdown* è coinciso con la drastica diminuzione della mobilità e la conseguente maggior permanenza dei cittadini nelle proprie abitazioni (maggiore uso del riscaldamento domestico). Si rammenta che, in concomitanza del *lockdown*, si è verificato il passaggio dalla stagione invernale a quella primaverile e ciò ha aggiunto un'ulteriore variabile al contesto indagato.

Per quantificare l'impatto sul comparto atmosferico che questa situazione può aver determinato, sono stati analizzati i



Fig. 1 - Rete regionale di rilevamento della qualità dell'aria di Arpa FVG. La regione è suddivisa in tre zone (montana, di pianura, triestina). I punti di misura qui riportati riguardano le stazioni urbane da traffico e le stazioni di fondo urbano e suburbano.

dati raccolti tra febbraio e maggio 2020 dalla rete di rilevamento della qualità dell'aria (RRQA) di Arpa FVG, con particolare focus sulle stazioni urbane di fondo e di traffico dislocate sull'intero territorio regionale (Fig. 1). Sono stati presi in considerazione gli inquinanti normalmente monitorati ai fini del D.Lgs. 155/2010 [3] ovvero ossidi di azoto, materiale particolato (PM₁₀ e PM_{2,5} ove possibile), ozono e benzene (a cui è abbinato il toluene). Questi parametri vengono normalmente misurati in continuo mediante la strumentazione di cabina che fornisce i dati con cadenza oraria o giornaliera. Inoltre sono anche stati valutati i dati riguardanti la speciazione chimica del PM₁₀ raccolto su filtro, anch'essa usualmente eseguita in ottemperanza della normativa che richiede il monitoraggio dei metalli (per legge As, Cd, Ni e Pb) e degli idrocarburi policiclici aromatici (per legge soltanto il benzo(a)pirene).

ANDAMENTO DELLE CONCENTRAZIONI DI INQUINANTI

Premesso che da diversi anni in Friuli Venezia Giulia non si riscontrano criticità rispetto alle concentrazioni degli inquinanti normati se non per quanto attiene alle polveri (solamente nella zona sud-occidentale della regione) e all'ozono (su tutta la regione esclusa la zona montana) [4], nei primi mesi del 2020 gli andamenti delle mediane giornaliere regionali di benzene C₆H₆, biossido di azoto NO₂, ozono O₃, polveri sottili PM₁₀ e PM_{2,5} mostrano alcuni scostamenti rispetto agli anni precedenti (Fig. 2).

Il benzene ha generalmente concentrazioni più basse rispetto agli anni 2016-2019 (Fig. 2, primo pannello), ma poiché questa tendenza è già evidente prima del *lockdown* e della chiusura delle scuole, è da attribuirsi ad una diminuzione delle emissioni che prescinde dalle azioni di contenimento.

Il biossido di azoto ha concentrazioni in linea con gli anni precedenti nelle prime settimane di febbraio (Fig. 2, secondo

pannello). Il calo progressivo che si osserva nei giorni 27 febbraio – 7 marzo potrebbe essere determinato sia dalla chiusura delle scuole sia dalle condizioni meteo favorevoli alla dispersione. Invece l'ulteriore calo nel periodo successivo, seppur accompagnato da fluttuazioni coerenti con le condizioni meteo, è da attribuire agli effetti del *lockdown*.

L'ozono, inquinante secondario di origine fotochimica, non risente in maniera evidente degli effetti del *lockdown*. Le concentrazioni di aprile, più alte degli anni precedenti (Fig. 2, terzo pannello), sono da attribuirsi alle temperature particolarmente miti di quelle settimane.

Le polveri PM₁₀ mostrano un vistoso picco di concentrazioni corrispondenti al trasporto a grande scala di polveri di origine desertica che ha interessato il Friuli Venezia Giulia nei giorni 27-29 marzo (Fig. 2, quarto pannello). Il picco è meno marcato per le polveri più sottili PM_{2,5} (Fig. 2, quinto pannello), segno che le polveri desertiche avevano una granulometria grossolana. Al di là di questo fattore confondente, non si notano particolari scostamenti rispetto agli anni precedenti.

RAPPORTI DIAGNOSTICI

Come già accennato, la variabile meteorologica (su cui è stata svolta opportuna indagine qui omessa [5]) può costituire un elemento confondente nell'individuazione degli effetti del *lockdown* sulla qualità dell'aria.

Un modo per aggirare questa interferenza è analizzare i rapporti tra concentrazioni di inquinanti. Infatti i fattori meteo che determinano la dispersione ovvero l'accumulo degli inquinanti agiscono per lo più in maniera "aspecifica", cioè senza distinguere tra inquinanti. Perciò in prima approssimazione ci si può aspettare che il rapporto tra le concentrazioni di alcuni inquinanti resti pressoché inalterato a prescindere dalla meteorologia. Dunque l'analisi dei rapporti tra concentrazioni di inquinanti consente di ridurre l'effetto confondente della meteorologia,

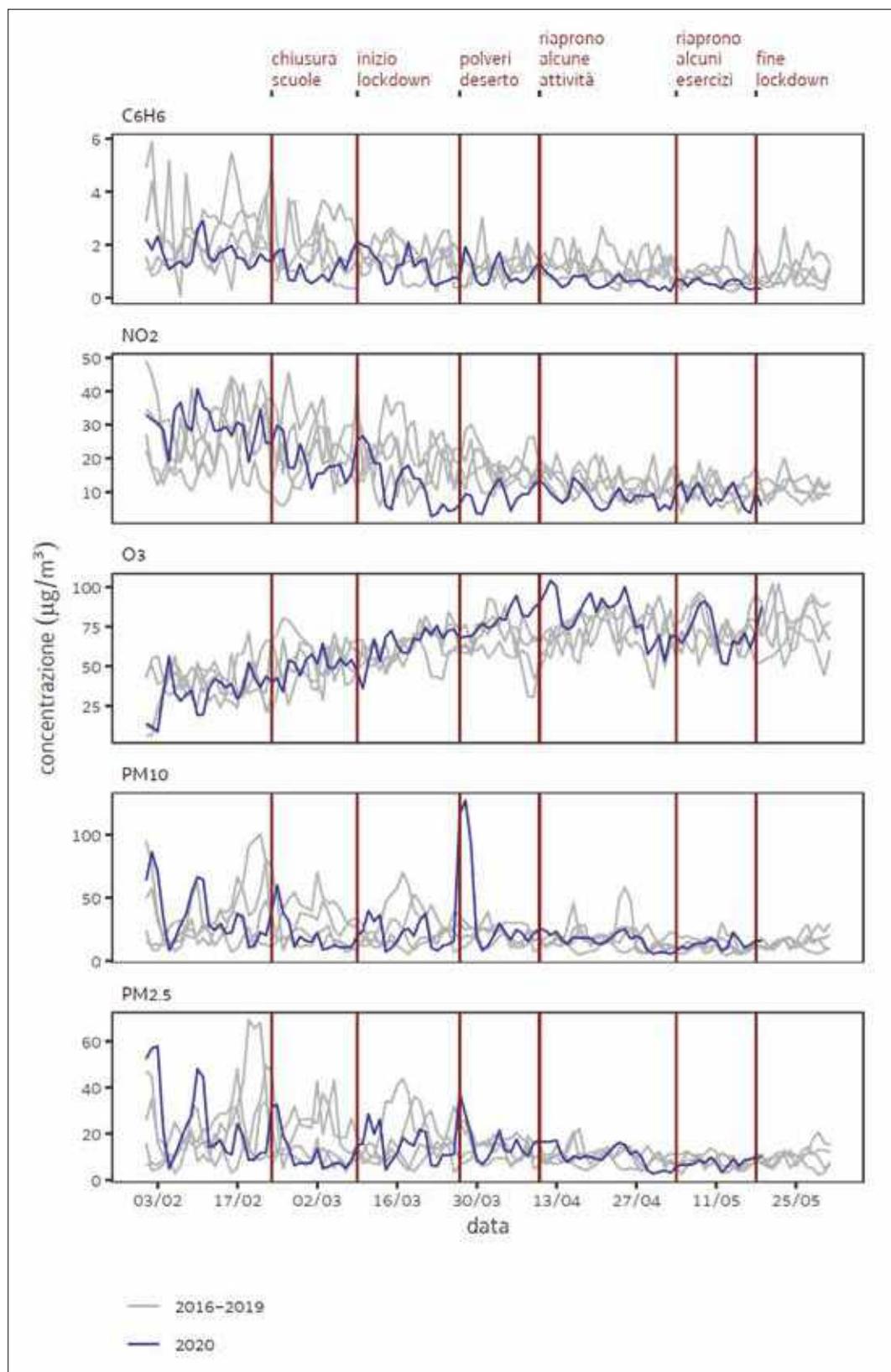


Fig. 2 - Andamenti delle medie regionali dei principali inquinanti atmosferici nel periodo febbraio-maggio. Confronto fra il 2020 e il quadriennio precedente.

focalizzandosi meglio sugli effetti delle variazioni delle emissioni.

Rapporto Toluene/Benzene

La letteratura scientifica riporta che le emissioni da traffico veicolare determinano valori del rapporto toluene/benzene superiori ad 1, mentre le emissioni da combustione di biomassa, biocombustibili e carbone determinano valori inferiori a 1 [6-9]. Dunque si è voluto verificare l'effetto del *lockdown* analizzando questo rapporto prima e durante l'attuazione delle azioni di limitazione alla mobilità individuale in base al confronto con gli anni precedenti. Prima dell'entrata in vigore delle misure di contenimento il rapporto toluene/benzene presentava valori generalmente compresi tra 1 e 2, mentre durante il *lockdown* tale rapporto, pur con alcune fluttuazioni, ha spesso raggiunto valori di 0.5 o anche inferiori (Fig. 3). Questa evidente variazione può essere in parte attribuita alla netta diminuzione dei flussi di traffico veicolare, in parte ad un probabile lieve aumento delle emissioni da combustione di biomassa per riscaldamento domestico. Temporanei aumenti del consumo di legna per il riscaldamento domestico sono probabilmente la causa delle analoghe diminuzioni del rapporto toluene/benzene osservate occasionalmente negli anni precedenti, durante settimane caratterizzate da temperature particolarmente rigide.

Rapporto NO_x/NO

Il rapporto diagnostico NO_x/NO è una grandezza adimensionale il cui valore dipende sia dalla distanza delle fonti emissive di ossidi di azoto sia dai fattori che influenzano la cinetica chimica dell'ossidazione dell'NO a NO_x durante il corso della giornata. Essendo la specie NO un inquinante primario emesso direttamente dal traffico veicolare, è stato indagato il rapporto NO_x/NO per poter individuare eventuali variazioni peculiari durante il periodo di *lockdown* rispetto agli andamenti degli anni precedenti, considerando sia stazioni da traffico

direttamente interessate dal blocco veicolare sia stazioni di fondo per confronto. In seguito al blocco infatti il flusso di traffico è diminuito drasticamente in regione pertanto ci si attende che la riduzione di una fonte importante di NO provochi un aumento contestuale del rapporto diagnostico NO_x/NO . La Fig. 4 riporta i giorni tipo del rapporto NO_x/NO calcolati su periodi di tre settimane ciascuno. Questa suddivisione consente di analizzare separatamente periodi abbastanza omogenei per condizioni meteorologiche e per grado di applicazione delle misure di contenimento del contagio. I grafici della prima colonna riportano l'andamento del giorno tipo prima del *lockdown*, la seconda si riferisce al periodo di sola chiusura delle scuole, le successive due colonne riportano gli andamenti durante il blocco, mentre l'ultima è riferita al periodo in cui il blocco viene parzialmente allentato. In condizioni normali (prima colonna in Fig. 4) il rapporto NO_x/NO presenta i valori minimi in corrispondenza dei picchi di traffico, la mattina e la sera, e i valori massimi nelle ore notturne, quando quasi tutto l'NO prodotto nella fase diurna viene ossidato a NO_x . Con l'attuazione del blocco (terza e quarta colonna) viene meno il minimo serale e in generale i valori del rapporto NO_x/NO aumentano, in alcune stazioni di traffico (Pordenone 14 marzo – 25 aprile, Gorizia 25 aprile – 1 maggio) discostandosi dagli andamenti degli anni precedenti.

Granulometria delle polveri

Le frazioni granulometriche il cui monitoraggio in aria ambiente è previsto per legge sono il PM_{10} (polveri con diametro aerodinamico inferiore ai 10 micron) e il $\text{PM}_{2.5}$ (polveri con diametro aerodinamico inferiore ai 2.5 micron); il PM-coarse corrisponde alla differenza fra le due classi precedenti ($\text{PM}_{10}-\text{PM}_{2.5}$, polveri con diametro aerodinamico compreso tra i 2.5 e i 10 micron). In questo studio si è partiti dall'ipotesi che, in ambito urbano, le stazioni da traffico possano presentare un aumento della frazione *coarse* a causa del passaggio

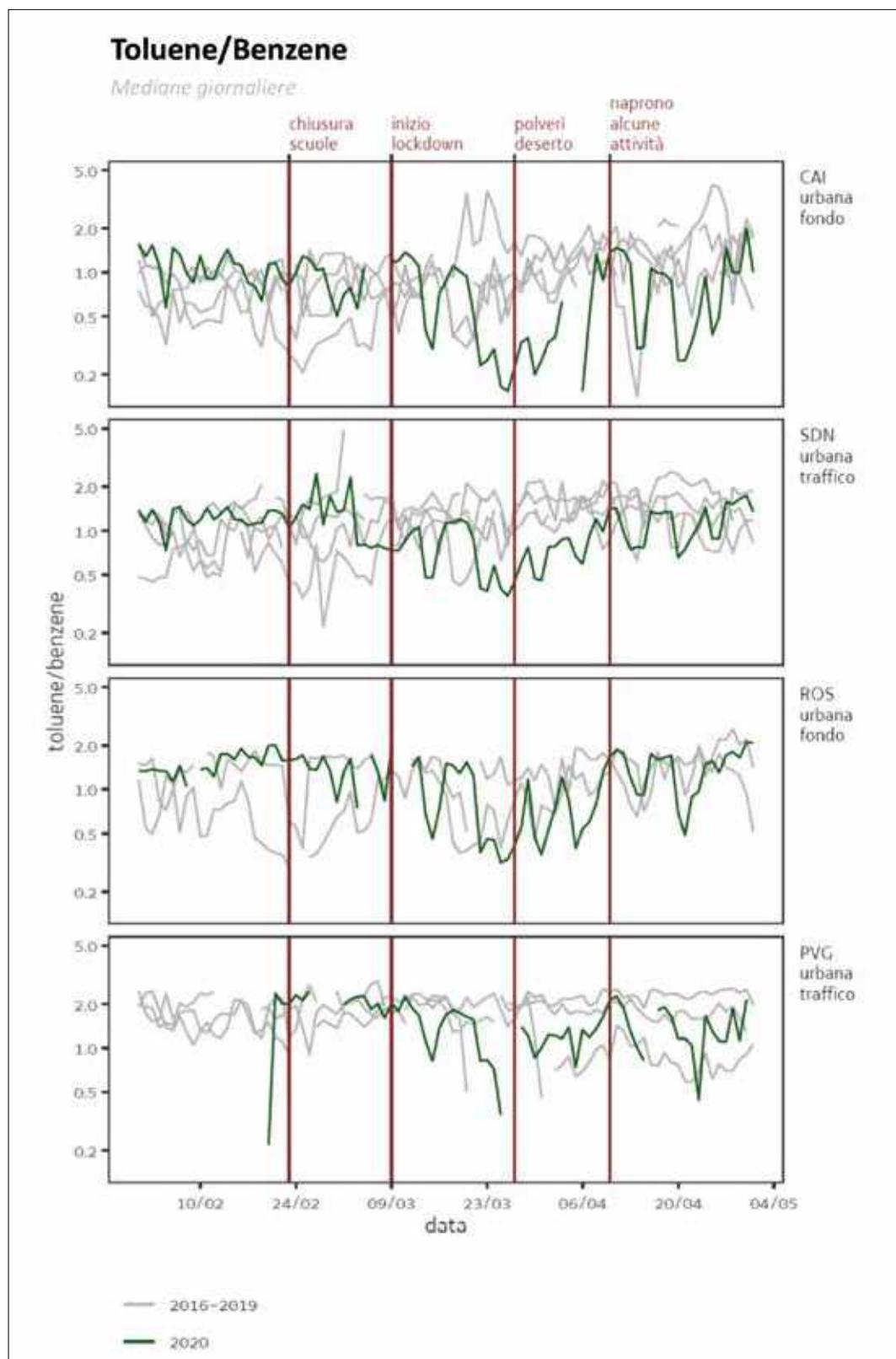


Fig. 3 - Andamento del rapporto toluene/benzene nel periodo febbraio-aprile 2020. Mediane giornaliere confrontate con gli anni precedenti. CAI e SDN sono due stazioni Udine; ROS e PVG sono due stazioni di Trieste.

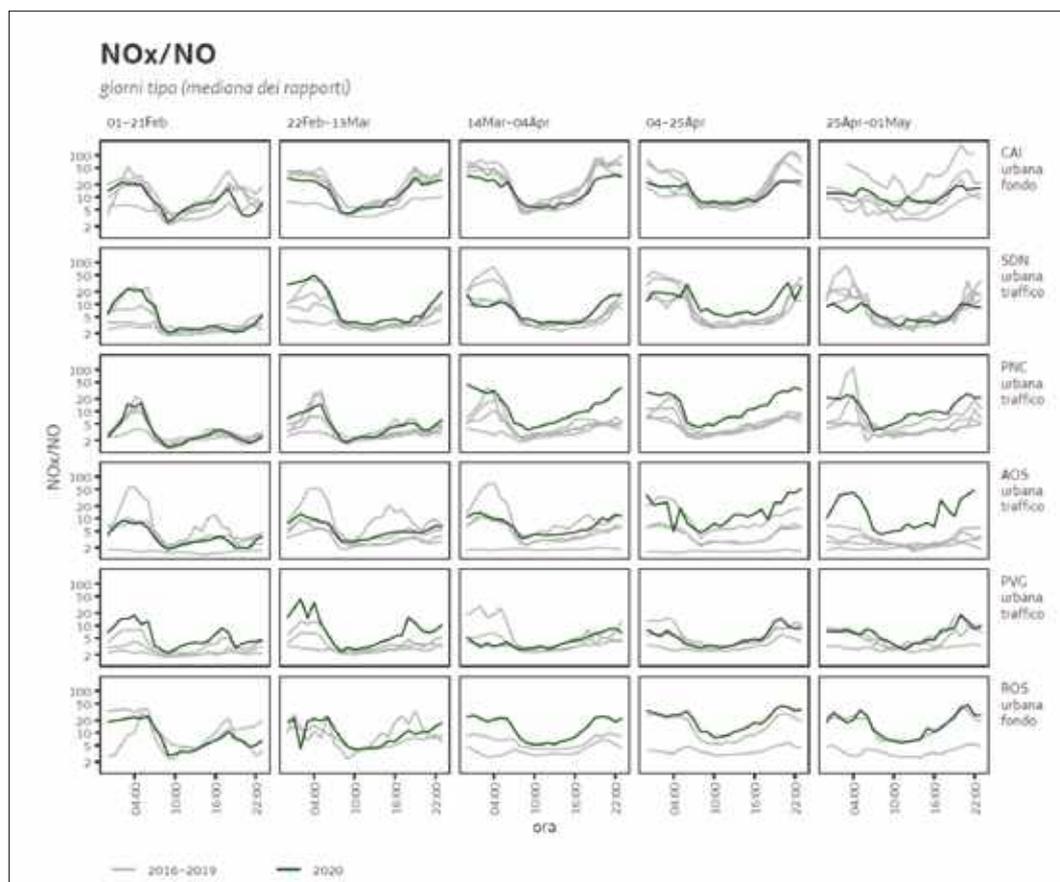


Fig. 4 - Giorni tipo del rapporto NO_x/NO calcolati ogni tre settimane nel periodo febbraio-aprile 2020, confrontati con gli anni precedenti. CAI e SDN (Udine); PNC (Pordenone); AOS (Gorizia); PVG e ROS (Trieste).

degli automezzi che determinano il rispolvero del sedime stradale; perciò si è voluto verificare il cosiddetto coefficiente di arricchimento percentuale della frazione *coarse* (CEF, *Coarse Enrichment Factor*):

$$CEF = \frac{(PM_{10} - PM_{2.5})}{PM_{10}} \cdot 100$$

Si sono presi in esame due punti di misura interessati da sorgenti emissive significativamente diverse (nello specifico una stazione da traffico e una di fondo) ma anche spazialmente vicini e dunque soggetti alle stesse condizioni meteo in modo da annullare l'effetto confondente delle variabili meteorologiche. Lo studio in oggetto ha riguardato siti di misura distanti pochi chilometri: la stazione di Pordenone centro (urbana da traffico) e la stazione di

Brugnera (suburbana di fondo). Il periodo di misura considerato va dal 24 gennaio al 22 maggio 2020 comprendente pertanto una fase precedente al *lockdown*, il *lockdown* stesso e una fase successiva al blocco. Dall'insieme di dati analizzati sono stati esclusi i giorni 27-29 marzo perché disturbati da episodi di ricaduta di polveri grossolane provenienti dai deserti asiatici. Inoltre dall'analisi sono escluse le giornate con $PM_{2.5}$ inferiore a $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, cioè con concentrazioni di polveri molto basse. In Fig. 5 si nota un progressivo aumento del CEF nel corso del periodo, in parte attribuibile al graduale venir meno di una rilevante fonte emissiva di particolato fine, la combustione di legna negli impianti di riscaldamento domestici. Ciò che è interessante rilevare è lo scarto tra la stazione di traffico e la stazione di fondo. Prima

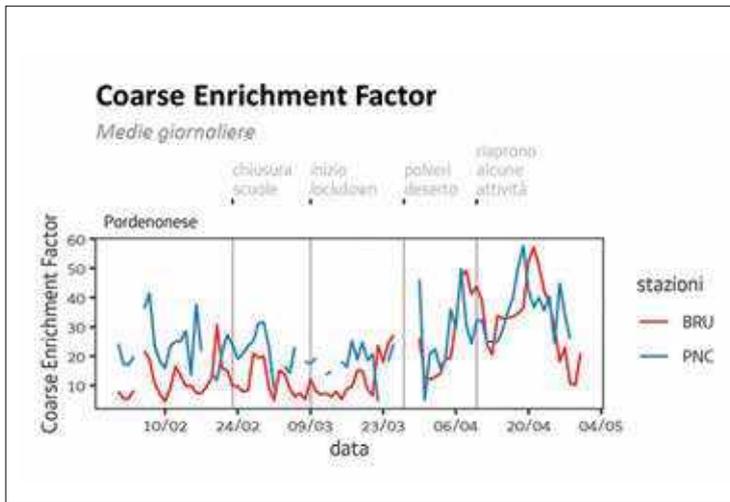


Fig. 5 - Andamento del CEF nel periodo febbraio-maggio 2020 in due stazioni dell'area pordenonese (medie giornaliere). Brungera (stazione di fondo suburbano) = BRU; Pordenone centro (stazione urbana da traffico) = PNC.

del blocco in prossimità delle strade si registra un CEF sistematicamente più alto, cioè un maggior contributo della frazione grossolana. Durante il lockdown invece il CEF nelle due stazioni è molto simile, segno che è venuto meno quel contributo alla concentrazione di polveri sottili, importante ma limitato alle aree più urbanizzate e trafficate.

CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DELLE POLVERI SOTTILI

Come previsto dalla normativa vigente il particolato atmosferico raccolto in alcune stazioni della rete regionale di qualità dell'aria viene correntemente caratterizzato dal punto di vista chimico. In particolare la normativa prevede il monitoraggio di As, Cd, Ni e Pb e del benzo(a)pirene ai fini della tutela della salute umana; ad essi Arpa FVG associa anche altri parametri, indagabili con le medesime tecniche analitiche (altri metalli ed altri idrocarburi policiclici aromatici), che possono apportare informazioni supplementari di carattere ambientale (individuazione delle fonti di inquinamento).

Metalli nel PM₁₀

È noto dalla letteratura scientifica che alcuni metalli aerodispersi sono più strettamente legati al traffico veicolare, rispetto ad altri metalli che invece possono avere varie origini tra cui quella terrigena; in

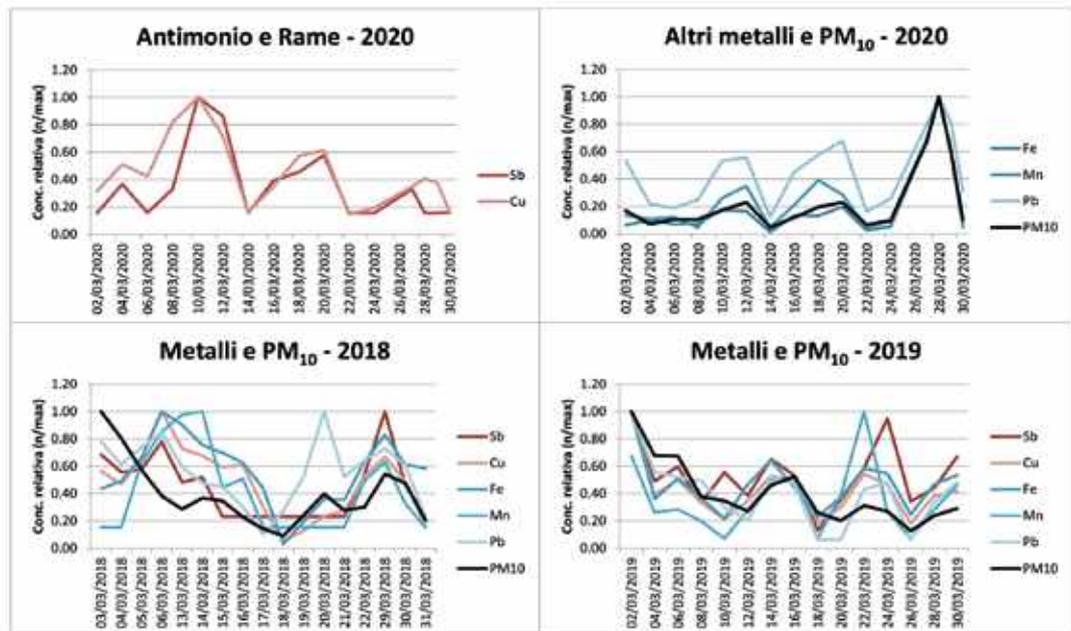


Fig. 6. Concentrazioni relative (riscalate al massimo del periodo) di PM₁₀ e metalli in esso contenuti rilevate in marzo a Udine. Sopra, a sinistra antimonio e rame, a destra ferro, manganese, piombo e PM₁₀ nell'anno 2020. Sotto, per confronto, a sinistra le concentrazioni degli stessi parametri nel marzo 2018, a destra nel marzo 2019.

particolare antimonio Sb e rame Cu derivano dall'usura dei freni [10-13]. Per questo motivo, per l'indagine sul *lockdown*, si è scelto di valutare anche l'andamento delle concentrazioni dei metalli in aria ambiente. Per il presente studio sono stati elaborati i dati della stazione di fondo urbano di Udine di marzo 2020 e confrontati coi dati raccolti nello stesso periodo nei due anni precedenti. Va innanzitutto detto che in ambito urbano le concentrazioni dei metalli normati si attestano da anni a un ordine di grandezza al disotto dei rispettivi limiti di legge. Fra tutti i metalli analizzati si è deciso di trattare solamente quelli ben determinabili dal punto di vista analitico (almeno metà dei dati quantificabile) e/o che denotassero correlazioni evidenti nella matrice di correlazione (qui non riportata). I metalli selezionati sono stati antimonio Sb e rame Cu (fra loro ben correlati e indicativi del traffico veicolare) nonché ferro Fe, manganese Mn e piombo Pb (fra loro ben correlati e a loro volta ben correlati col PM_{10}). Le concentrazioni medie in aria ambiente calcolate nel periodo pre-*lockdown* (2-12 marzo 2020, 6 campioni) e nel periodo di *lockdown* (14-26 marzo 2020, 6 campioni) sono riportate in Tab. 1. Come si può osservare nell'ultima colonna della tabella, la diminuzione percentuale più drastica si è riscontrata proprio per Sb e Cu.

Tab. 1. Concentrazioni medie di metalli nel PM_{10} , e del PM_{10} stesso, rilevate a Udine nel marzo 2020 prima e durante il *lockdown*. Nell'ultima colonna la variazione percentuale del secondo periodo rispetto al primo.

concentrazione	pre- <i>lockdown</i>	<i>lockdown</i>	variazione
Sb (ng/m ³)	0.70	0.46	-34%
Cu (ng/m ³)	5.58	3.00	-46%
Fe (ng/m ³)	185.25	158.79	-14%
Mn(ng/m ³)	8.49	8.96	+6%
Pb (ng/m ³)	3.14	3.09	-2%
PM_{10} (µg/m ³)	16.50	14.58	-12%

In Fig. 6 si osserva il trend nel mese di marzo 2020 per quanto riguarda Sb e Cu (grafico in alto sinistra) e Fe, Mn, Pb e PM_{10} (grafico in alto a destra). Le concentrazioni sono state "riscalate" per singolo parametro (concentrazione n-esima su concentrazione massima) così da poter apprezzare simultaneamente gli andamenti di tutti i parametri. Come si può osservare, Sb e Cu presentano un andamento decrescente dall'inizio del mese in poi che non si osserva per gli altri metalli, che invece procedono all'unisono con le concentrazioni di PM_{10} (nei giorni 27-28-29 marzo si è avuto il fenomeno delle sabbie desertiche molto ben evidente nel grafico di destra). I picchi maggiori in entrambi i grafici, si verificano in concomitanza delle maggiori concentrazioni di polvere ma il trend è comunque diverso nei due casi. Sempre in Fig. 6 si osserva invece che nel 2018 (grafico in basso a sinistra) e nel 2019 (in basso a destra) antimonio e rame presentano un trend che non si discosta da quello degli altri metalli.

Idrocarburi policiclici aromatici nel PM_{10}

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) originano da processi di combustione fra cui si rammentano il traffico veicolare e il riscaldamento domestico. In regione, attualmente, il benzo(a)pirene, l'unico IPA normato, non presenta superamenti anche se i valori medi annui si collocano in prossimità dei riferimenti normativi [4].

Nel presente studio si è voluto ricercare anche per questi inquinanti un eventuale effetto del *lockdown*, per quanto l'analisi non si prospettasse di facile lettura; infatti gli impatti del blocco, già di per sé contrastanti (la riduzione del traffico e la permanenza nelle proprie abitazioni sono due facce della stessa medaglia), sono stati a loro volta influenzati dalla transizione stagionale avvenuta proprio durante il periodo indagato. Sono state prese in considerazione tre stazioni della RRQA: in pianura la stazione di fondo urbano di Udine (CAI), nella zona montana



Fig. 7 - Concentrazioni in atmosfera (in ng/m^3) dei tre IPA benzo(a)pirene, retene e coronene, nei siti di Udine (CAI), Tolmezzo (TOL) e Ugovizza (UGO).

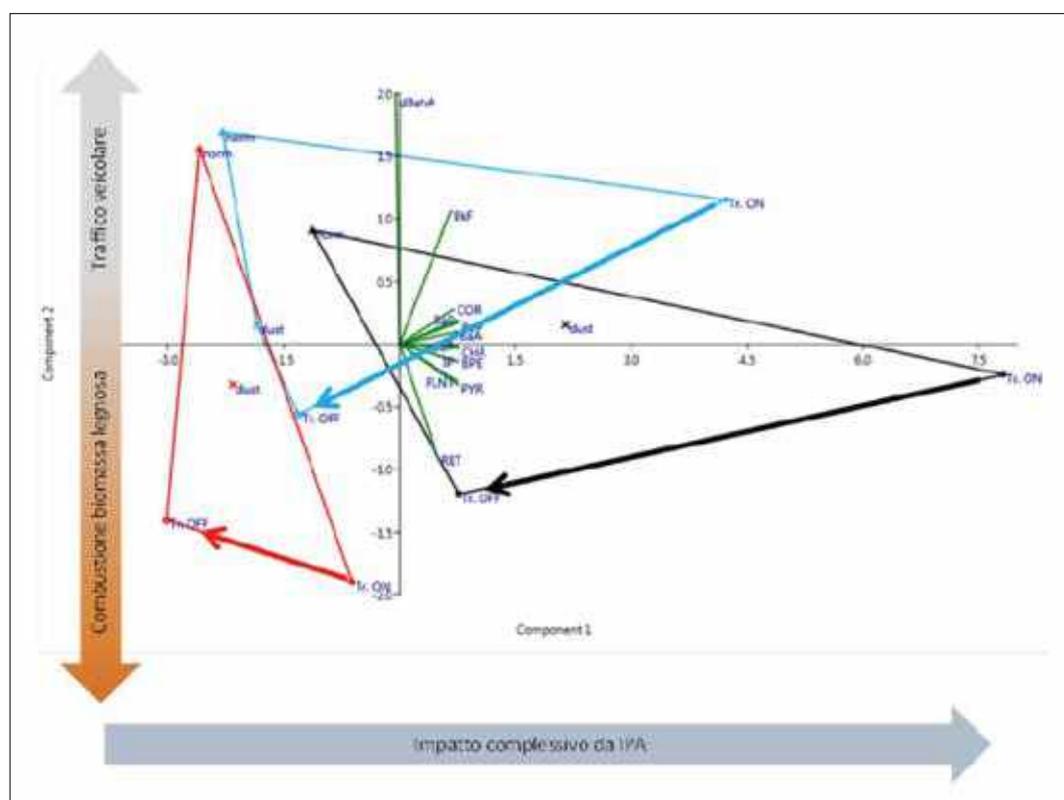


Fig. 8 - PCA degli IPA a Udine (azzurro), Tolmezzo (nero) e Ugovizza (rosso). I vettori in verde rappresentano le proiezioni degli assi relativi alle variabili chimiche originali (*loadings*). Le etichette blu individuano i quattro periodi di campionamento: "tr ON" 1-13/3, "tr OFF" 14-26/3, "dust" 27-29/3, "norm" 30-31/3. Le frecce individuano la transizione da pre-lockdown a lockdown.

la stazione di fondo urbano di Tolmezzo (TOL) e quella suburbana di Ugovizza (UGO). I campioni raccolti nel mese di marzo sono stati cumulati e suddivisi come segue: periodo pre-lockdown (1-13 marzo), periodo del lockdown (14-26 marzo), giorni interessati dal fenomeno di trasporto di polveri desertiche (27-29 marzo) e giorni successivi (30 e 31 marzo).

In Fig. 7 vengono riportati gli andamenti nel tempo presso i tre siti di misura di tre degli 11 congeneri analizzati: il benzo(a)pirene in quanto unico IPA normato (valore obiettivo posto a $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ come media annua), il retene che alcuni studi indicano come *marker* della combustione di biomasse resinose [14] e il coronene che alcuni studi indicano come possibile

marker del traffico veicolare [15,16]. Il retene risulta sostanzialmente assente nella stazione urbana di Udine, mentre gli altri composti, ampiamente presenti nel sito, paiono risentire del *lockdown*. Le concentrazioni di benzo(a)pirene e coronene sono sostanzialmente dimezzate (rispetto ai primi 13 giorni del mese) nelle stazioni urbane mentre in quella di Ugovizza l'entità del decremento è minore, a testimonianza del minore impatto della fonte traffico su quel sito.

Per mettere ulteriormente in luce queste evidenze, si è realizzata un'analisi multivariata, tenendo in considerazione contemporaneamente tutti i congeneri IPA analizzati. Si è condotta un'Analisi delle Componenti Principali PCA [17] riportando nel piano delle prime due Componenti Principali sia la proiezione dei campioni che quella delle variabili chimiche originali: si ottiene cioè il *biplo*t riportato in Fig. 8. Poiché i *loadings* di quasi tutti i congeneri IPA sono orientati verso i due quadranti di destra (cioè sul verso positivo della PC1), mentre quello del retene ("RET" nel grafico), risulta orientato verso il basso, a differenza della maggior parte degli altri congeneri, è possibile identificare la PC1 (asse orizzontale) come una componente che rende conto la generale intensità dell'impatto degli IPA, e la PC2 come una componente che discrimina tra la fonte traffico e la fonte da combustione di biomassa (*biomass burning*). Dunque i campioni a maggior impatto complessivo da IPA si collocano a destra nel grafico, quelli a minor impatto da IPA a sinistra; i campioni a prevalente fonte traffico si collocano in alto, mentre quelli a prevalente fonte *biomass burning* si collocano in basso. La transizione dal periodo pre-*lockdown* ("tr ON" nel *biplo*t) al periodo di *lockdown* ("tr OFF") è differente per le tre stazioni: a Udine si registra un netto spostamento dalla zona ad alto impatto di IPA di origine traffico a quella a basso impatto di IPA; anche a Tolmezzo il *lockdown* determina una netta attenuazione dell'impatto da IPA, ma rispetto a Udine il contributo della combustione di

legna è più marcato, e durante il blocco risulta prevalente; infine a Ugovizza l'impatto degli IPA è molto minore, soprattutto ascrivibile alla combustione di biomassa legnosa, e non significativamente alterato dal *lockdown*.

CONCLUSIONI

I provvedimenti di confinamento e di limitazione della mobilità, messi in atto a livello locale, regionale e nazionale per contenere la diffusione del COVID-19, hanno determinato una riduzione dei flussi di traffico di oltre il 70% rispetto alle condizioni normali nelle ultime settimane di marzo 2020. Ciò ha prodotto alcuni effetti sulla matrice ambientale aria. Le stime modellistiche hanno rendicontato riduzioni importanti soprattutto per gli ossidi di azoto (-25%); decisamente minori sono risultate le riduzioni delle emissioni delle polveri sottili (circa -8%) e dei composti organici volatili (circa -4%). In base ai dati misurati dalla rete di rilevamento della qualità dell'aria del Friuli Venezia Giulia è stato calcolato un calo delle concentrazioni di biossido di azoto pari a circa il 40% rispetto agli anni precedenti che sostanzialmente ha anticipato di tre o quattro settimane la consueta diminuzione delle concentrazioni che si osserva in primavera. Simili sono state le evidenze riscontrate per il benzene. Le polveri sottili hanno presentato un calo decisamente meno rilevante (pari o inferiore al 10%) e fluttuazioni più marcate, determinate dalla meteorologia e da un evento di trasporto di polveri desertiche tra il 27 e il 29 marzo. L'ozono - inquinante prettamente secondario, fortemente legato alla radiazione solare e dunque molto variabile tra un anno e l'altro - non ha mostrato variazioni rilevanti rispetto agli anni precedenti. L'analisi condotta sui rapporti tra le concentrazioni di inquinanti ha consentito di ridurre l'effetto confondente della meteorologia e ha messo così in luce alcuni fenomeni interessanti. Il rapporto toluene/benzene - buon indicatore dell'origine prevalente delle emissioni

locali di questi composti organici volatili - nelle settimane della serrata è calato vistosamente, seppur con ampie fluttuazioni, da valori tipici del traffico veicolare a valori caratteristici della combustione di legna. A fine aprile - in corrispondenza del mitigarsi delle temperature e dell'allenarsi delle misure di contenimento - tale indicatore è tornato a livelli più consueti. L'analisi del rapporto NO_x/NO - il cui valore dipende sia dalla distanza delle fonti emissive sia dalla cinetica chimica - mostra che per gli ossidi di azoto gli effetti del *lockdown* si sono manifestati soprattutto in prossimità delle strade. Analogamente, l'analisi granulometrica delle polveri sottili evidenzia il venir meno durante la serrata della risospensione di polveri grossolane, indotta dal transito di veicoli e usualmente registrata dalle stazioni di bordo strada. L'analisi del contenuto di alcuni metalli nelle polveri sottili evidenzia un significativo calo di antimONIO e rame, originati prevalentemente dall'usura dei freni dei veicoli. Anche sul contenuto di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nel PM_{10} le azioni di contenimento del contagio hanno prodotto effetti misurabili. Agendo in particolare sul traffico, hanno determinato la riduzione degli IPA associati ai trasporti, facendo così risaltare quelli principalmente legati alla combustione domestica.

In estrema sintesi, utilizzando peculiari approcci analitici e matematici, è stato possibile evidenziare taluni effetti sulla matrice aria dovuti alla drastica riduzione dei trasporti durante il *lockdown*. Ciò detto, la qualità dell'aria, già mediamente buona per quanto attiene al Friuli Venezia Giulia, in questo periodo non ha subito sostanziali miglioramenti rispetto alla condizione abituale, specialmente per quanto riguarda il materiale particolato. Tutto ciò dimostra che, oggigiorno, l'impatto del traffico veicolare, a fronte del rinnovo del parco circolante, determina solo in parte la qualità dell'aria in ambito urbano e sono altre le fonti di inquinamento - come il riscaldamento domestico - che impattano su quei parametri non ancora pienamente rispettosi dei limiti di legge.

RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato possibile anche grazie al progetto europeo LIFE-PREPAIR (LIFE15 IPE IT013, www.lifeprepare.eu) che opera per la qualità dell'aria nel Nord Italia e in Slovenia.

NOTE BIBLIOGRAFICHE

- [1] Pepe, E., Bajardi, P., Gauvin, L., Privitera, F., Lake, B., Cattuto, C., and Tizzoni, M. COVID-19 outbreak response: a first assessment of mobility changes in Italy following national lockdown. medRxiv (2020).
- [2] http://www.arpa.fvg.it/cms/tema/aria/presioni/Catasto_emissioni/catasto.html
- [3] DECRETO LEGISLATIVO 13 agosto 2010, n. 155 Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa. <https://www.gazzettaufficiale.it/>
- [4] AA. VV. Relazione annuale sulla qualità dell'aria 2019 - ARPA FVG. http://www.arpa.fvg.it/export/sites/default/tema/aria/utilita/Documenti_e_presentazioni/tecnico_scientifiche_docs/Relazione_qa_2019_FVG.pdf
- [5] Baiutti, E., Bellini, M., Bonafè, G., Mistaro, A., Montanari, F., Movia, A., Petrini, A., Stel, F., Tolloi, A., Visintin, M. Effetti sulla matrice ambientale ARIA delle azioni di contenimento del COVID-19. Relazione tecnica (ARPA FVG, giugno 2020) http://www.arpa.fvg.it/export/sites/default/tema/aria/utilita/Documenti_e_presentazioni/tecnico_scientifiche_docs/Report_Lockdown_ARPAFVG_Approvato.pdf
- [6] Zhang, Z., Zhang, Y., Wang, X., Lü, S., Huang, Z., Huang, X., Yang, W., Wang, Y., and Zhang, Q. Spatiotemporal patterns and source implications of aromatic hydrocarbons at six rural sites across China's developed coastal regions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 121(11):6669–6687 (2016).
- [7] Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., and Hansel, A. Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: urban and rural winter measurements during the

- DAURE campaign. Atmospheric chemistry and physics, 13(8):4291–4306 (2013).
- [8] Liu, Y., Shao, M., Fu, L. L., Lu, S. H., Chang, C. C., Wang, J. L., et al., Volatile organic compound (VOC) measurement in the Pearl River Delta (PRD) region, China. Atmos. Chem. Phys., 8, 1531–1545 (2008a).
- [9] Caselli, M., de Gennaro, G., Marzocca, A., Trizio, L., Tutino, M., Assessment of the impact of the vehicular traffic on BTEX concentration in ring roads in urban areas of Bari (Italy). Chemosphere, 81, 306–311 (2010).
- [10] Iijima, A., Sato, K., Fujitani, Y., Fujimori, E., Saito, Y., Tanabe, K., Ohara, T., Kozawa, K., and Furuta, N. Clarification of the predominant emission sources of antimony in airborne particulate matter and estimation of their effects on the atmosphere in Japan. Environmental chemistry, 6(2):122–132 (2009).
- [1] Iijima, A., Sato, K., Yano, K., Kato, M., Kozawa, K., and Furuta, N. Emission factor for antimony in brake abrasion dusts as one of the major atmospheric antimony sources. Environmental science & technology, 42(8):2937–2942 (2008).
- [12] Denier van der Gon, H.A.C., Hulskotte, J.H.J., Visschedijk, A.J.H., Schaap, M., A revised estimate of copper emissions from road transport in UNECE-Europe and its impact on predicted copper concentrations. Atmos. Environment, 41, 8697–8710 (2007).
- [13] Gietl, J. K., Lawrence, R., Thorpe, A. J., Harrison, R. M., Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. Atmos. Environment, 44, 141–146 (2010).
- [14] Stogiannidis, E., Laane, R. Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities. Reviews of environmental contamination and toxicology, 234:49–134 (2015).
- [15] Larsen, R.K., Baker, J.E. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. Environ. Sci. Technol., 37:1873–1881 (2003).
- [16] Alam, M.S., Delgado-Saborit, J.M., Stark, C., Harrison, R.M. Using atmospheric measurement of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity. Atmospheric Environment, 77: 24–35 (2013).
- [17] Wold, S., Albano, C., Dunn, W., Edlund, U., Esbensen, K., Geladi, P., Hellberg, S., Johansson, E., Lindberg, W., and Sjöström, M. Multivariate data analysis in chemistry. Chemometrics, 17–95, Springer (1984).

MARA GALLETTI (*),
ANDREA PILERI

Arpa Umbria

(*) m.galletti@arpa.umbria.it

Monitoraggio in aria ambiente di PCDD, PCDF e PCB nella regione Umbria

Riassunto - In questo articolo verranno esaminati i dati relativi al monitoraggio di PCDD/PCDF e PCB nella matrice aria, campionata in alcuni punti della rete di monitoraggio della Qualità dell'aria (QA) della regione Umbria, da 10 anni a questa parte. I dati di qualità dell'aria verranno messi in relazione a quelli rilevati nelle sorgenti emmissive più significative per questo tipo di contaminanti. Verrà fatto un breve accenno anche ad un sistema di monitoraggio alternativo con licheni sperimentato da un gruppo di ricerca dell'Università di Roma "La Sapienza" al quale ha partecipato anche ARPA Umbria fornendo il supporto analitico. I dati esaminati, in linea con altri dati di letteratura rilevati a livello nazionale, mostrano un andamento decrescente nel tempo, giustificabile con le migliori tecnologie messe in campo a livello di emissioni che hanno ridotto sensibilmente i livelli di questi contaminanti negli effluenti gassosi sia diffusi che convogliati. Lo studio del biomonitoraggio con licheni ha restituito un quadro rispondente a quello delineato con il monitoraggio tradizionale confermandone l'affidabilità come strumento semplice e poco costoso per sondare la distribuzione spaziale di POPs anche in aree molto vaste.

Parole chiave: PCDD/PCDF, PCB, PM_{10} , deposizioni atmosferiche.

Atmospheric monitoring of PCDD/PCDF and PCB in a region of central Italy (Umbria).

Summary - This article will examine the data relating to the monitoring of PCDD/PCDFs and PCBs in the air matrix sampled in some points of the Air Quality (QA) monitoring network of the Umbria region, referring to a time span of about 10 years. The data will be related to those detected in the most significant emission sources for this type of contaminants. A brief mention will also be made of an alternative monitoring system with lichens tested by a research group of the University of Rome "La Sapienza" in which ARPA Umbria also participated, providing analytical support. The data examined, in line with other literature data collected at national level, show a decreasing trend over time. This trend could be explained by the best technologies implemented in terms of emissions which have significantly reduced the levels of these contaminants in both diffused and conveyed gaseous effluents. The study of biomonitoring with lichens has returned a picture that corresponds to that outlined with traditional monitoring, confirming its reliability as a simple and inexpensive tool for probing the spatial distribution of POPs even in very large areas.

Keywords: PCDD/PCDF, PCB, PM_{10} , atmospheric deposition

INTRODUZIONE

Diossine PCDD (PoliCloroDibenzo-Diossine), Furani PCDF (PoliCloroDibenzoFurani) e PCB (PoliCloroBifenili) fanno parte di una classe specifica di composti chiamati POPs (Persistent Organic Pollutants) aventi le seguenti caratteristiche in comune:

- elevata stabilità chimica, fisica e biologica, una volta immessi nell'ambiente possono rimanerci per anni ed essere trasportati anche a grande distanza rispetto al loro punto di emissione
- elevata lipofilità, tendono ad accumularsi nei tessuti grassi dando luogo a fenomeni di bioconcentrazione e bioaccumulo negli organismi viventi
- elevata tossicità sia acuta che cronica.

Le PCDD/PCDF raccolgono un gruppo di 210 composti aromatici policlorurati a struttura planare, di questi solo 17 congeneri destano particolare attenzione dal punto di vista tossicologico, quelli le cui molecole contengono da 4 a 8 atomi di cloro nelle posizioni 2,3,7,8.

I PCB costituiscono un ulteriore gruppo di 209 congeneri, dei quali 12 presentano proprietà tossicologiche molto simili alle diossine e sono pertanto definiti PCB "diossina-simili" [1].

PCDD/PCDF e PCB pur avendo molte caratteristiche in comune hanno origini molto diverse (Tab.1)

A causa della loro stabilità e persistenza, questi inquinanti, una volta immessi nell'ambiente tendono ad accumularsi dapprima nella parte organica di suoli e sedimenti [2] e successivamente nella catena alimentare concentrandosi in organismi ed alimenti specie se con elevato contenuto lipidico [3].

La principale via d'ingresso di tali contaminanti nell'uomo è rappresentata dall'ingestione (95%) mentre la via inalatoria conta soltanto per un 5% [4]. Nonostante ciò il loro monitoraggio nei vari comparti ambientali è estremamente importante, specie nella matrice aria che rappresenta la prima via di ingresso delle diossine in ambiente ed il mezzo attraverso il quale vengono trasportate in aree anche lontane rispetto al punto di emissione.

Di POPs si è occupata la UE con il regolamento CE 850/2004 [5] che, con l'obiettivo di tutelare la salute umana e l'ambiente, partendo dal principio di precauzione, ha introdotto limitazioni/divieti di produzione e commercializzazione di una lista di sostanze tra cui i PCB, mentre per i PCDD/PCDF, la cui emissione è del tutto indesiderata, sono stati proposti piani di azione per la riduzione e il controllo delle loro emissioni. Per tali sostanze sono stati quindi avviati piani di controllo e monitoraggio volti a verificarne i livelli nei vari comparti ambientali e seguirne il loro andamento nel tempo.

Tab.1. Principali fonti di emissione di PCDD/PCDF e PCB.

Principali fonti di PCDD/PCDF	Principali fonti di PCB
Incenerimento rifiuti	Fluidi dielettrici per condensatori e trasformatori
Fonderie, lavorazioni metallurgiche	Fluidi idraulici o come trasferimento di calore
Riscaldamento domestico specialmente se alimentato a biomasse	Additivi: PVC, inchiostri, preservanti del legno, lubrificanti, vernici etc.
Incendi e fuochi all'aperto	
Specifici processi industriali	
Prodotti involontariamente e rilasciati in ambiente prevalentemente attraverso le emissioni in atmosfera	Prodotti intenzionalmente e poi rilasciati in ambiente in modo accidentale o volontario per smaltimento inappropriato

In questo ambito, anche la regione Umbria ha attivato una serie di controlli sui livelli di PCDD/PCDF e PCB sia in termini di emissioni che di ricaduta ambientale, dapprima affidando le analisi a dei laboratori esterni fino a sviluppare nel 2008, questa linea di attività all'interno del proprio laboratorio nel sito di Terni. Attualmente ARPA Umbria dispone per la misura di tali contaminanti di un triplo quadrupolo (GC-MS/MS) e di una massa magnetica ad alta risoluzione (DFS) con i quali esegue la ricerca di PCDD/PCDF e PCB-dl in tutte le matrici ambientali e recentemente anche in quelle alimentari.

I primi controlli inerenti alle diossine in Umbria risalgono al 2003 e sono relativi al SIN Papigno, ci sono state poi campagne conoscitive che hanno riguardato espressamente il Polo di incenerimento dei rifiuti di Maratta ed il Polo Siderurgico di Prisciano, entrambi collocati nella Conca Ternana [6].

A luglio 2009 a seguito di un incendio di un capannone in cui era stoccata una notevole quantità di rifiuti plastici, venne avviata un'importante attività di monitoraggio dei POPs che ha riguardato matrici ambientali ma anche foraggi, alimenti di origine animale (IZS) e matrici biologiche (studio ISS su siero di donne nullipare). L'interpretazione dei dati, resa difficoltosa dalla mancanza di conoscenza sui valori di fondo di questi contaminanti nei vari comparti ambientali, mise comunque in evidenza l'elevata criticità ambientale della Conca Ternana anche per questo tipo di inquinanti.

La criticità riscontrata a seguito dell'incendio di Vascigliano unitamente alla possibilità di poter effettuare i controlli all'interno dalla propria struttura hanno fatto sì che venisse predisposto un controllo sistematico di tali contaminanti in tutte le principali sorgenti di emissione e nelle varie matrici ambientali.

Nel presente lavoro vengono raccolti ed elaborati i dati relativi indicativamente agli ultimi 10 anni di monitoraggio atmosferico di PCDD/PCDF e PCB della regione Umbria. L'attenzione verrà

focalizzata su una particolare area della regione: La Conca Ternana, segnata da oltre un secolo di intensa attività industriale.

Poiché PCDD/PCDF e PCB, sono presenti in ambiente in miscele molto complesse con caratteristico tossicologiche anche molto diverse tra congeneri e congeneri, ad eccezione di alcuni casi specifici, tutte le valutazioni che seguiranno verranno effettuate sulle concentrazioni espresse con indice complessivo di tossicità equivalente (TEQ) che rappresenta la somma delle concentrazioni dei singoli congeneri normalizzate per i singoli fattori di tossicità equivalente (TEF) calcolato rispetto alla 2378TCDD a cui viene attribuito un TEF di 1 [7].

LA RETE DI MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA IN UMBRIA



Fig. 1. Rete di monitoraggio di qualità dell'aria in Umbria [8].

La rete di monitoraggio della qualità dell'aria della regione Umbria conta 25 stazioni fisse: 14 Urbane, 9 Industriali e 2 rurali di fondo, dislocate sul territorio regionale così come rappresentato in Fig. 1. In 13 stazioni, oltre al monitoraggio in



Fig. 2. Mappa della Conca Ternana

continuo di NO_x , CO , O_3 , PM etc, viene effettuata la caratterizzazione chimica del particolato atmosferico per accertare il rispetto dei parametri riportati nel DLgs 155/2020 (As, Pb, Ni, Cd e Benzo[a]Pirene).

Al fine di ricavare informazioni aggiuntive sulla qualità dell'aria anche in relazione alle specifiche sorgenti di emissione, oltre ai parametri indicati nel Decreto, ne vengono determinati altri tra cui PCDD/PCDF e PCB.

Oltre al particolato sospeso, in 8 delle 25 centraline, sono posizionati anche dei deposimetri per il monitoraggio delle polveri sedimentabili sulle quali vengono determinati, oltre a metalli ed IPA, anche PCDD/PCDF e PCB.

Come anche detto nell'introduzione, l'attenzione verrà focalizzata sull'area della Conca Ternana ad elevata criticità ambientale. In questo territorio, caratterizzato da una orografia e meteorologia poco favorevole alla dispersione degli inquinanti, troviamo inseriti in pieno contesto urbano, un polo siderurgico per la produzione di acciai speciali, un polo chimico e un polo per l'incenerimento dei rifiuti. Nella Fig. 2 viene riportata una mappa

della Conca Ternana in cui sono evidenziati in rosso i poli industriali più significativi, in particolare per quanto riguarda le emissioni di PCDD/PCDF e PCB prenderemo in considerazione il polo incenerimento rifiuti (Terni Maratta) e il polo siderurgico (Terni Prisciano).

Nel presente lavoro tenteremo di mettere in relazione le PCDD/PCDF e PCB negli effluenti gassosi convogliati (emissioni) con quanto misurato in ambiente nella matrice aria (immissioni).

Dal punto di vista normativo dobbiamo fare una distinzione tra le emissioni e le immissioni infatti mentre le prime devono rispondere ad una normativa ben specifica (D.Lgs 152/2006 e s.m.i.) per le seconde non esistono normative di riferimento o limiti di legge nazionali ma solo valori guida proposti da alcuni stati membri dell'Unione Europea e sviluppati sulla base della valutazione del rischio per la popolazione esposta.

Poiché l'obiettivo di questa relazione non è l'analisi dei dati rispetto ai limiti emissivi, ma solo il loro confronto con quanto ritrovato in atmosfera, a titolo di esempio verranno riportati dati relativi ad alcuni controlli svolti in due degli

impianti ritenuti più significativi per ciò che riguarda le emissioni di PCDD/PCDF:

- Camino E52 (Forno5) Acciai Speciali Terni AST
- Camino E1 Termovalorizzatore ACEA (E1) (pulper da cartiera)

E' importante ricordare che:

- in entrambi gli impianti sono presenti sistemi di abbattimento dei microinquinanti organici con carboni attivi
- in entrambi gli impianti sono stati installati dal 2013, sistemi di campionamento in continuo di microinquinanti (DECS).

Nei grafici che seguono vengono rappresentati i livelli di concentrazione di PCDD/PCDF e in alcuni casi di PCB, rilevati nel corso dei controlli effettuati da ARPA sui flussi gassosi convogliati dei camini sopra riportati.

I livelli di PCDD/PCDF negli effluenti gassosi del termovalorizzatore (Fig. 3), si sono mantenuti sempre su valori prossimi agli $0.01 \text{ ng-I-TEQ/Nm}^3$ quindi ben al di sotto del limite di emissione fissato a $0.1 \text{ ng-I-TEQ/Nm}^3$, questo limite da giugno 2019 è stato ridotto a $0,05 \text{ ng I-TEQ/Nm}^3$. Ad aprile 2019 a seguito di un prelievo con campionatore isocinetico automatico di lungo periodo (DECS) e successiva analisi dell'aliquota filtro+resina, viene registrato un innalzamento dei livelli di PCDD/PCDF, dato successivamente confermato dal controllo ufficiale di ARPA. Da qui sono scaturite una serie di verifiche per capire le cause di tale innalzamento sulla base delle quali ACEA ha attivato delle azioni correttive che hanno riportato i livelli delle diossine verso valori maggiormente cautelativi.

In termini di portata volumetrica, le emissioni in atmosfera del polo siderurgico risultano essere di gran lunga più importanti rispetto a quelle del termovalorizzatore, nonostante ciò il limite emissivo consentito per le PCDD/PCDF fino al 2018 era di $0.4 \text{ ng-I-TEQ/Nm}^3$.

Nel 2016 l'introduzione di sistemi di abbattimento dei microinquinanti organici con iniezione di carboni attivi ha consentito di ridurre notevolmente il livello di questi inquinanti nei flussi gassosi convogliati (Fig. 4.) e quindi a Gennaio 2019 il limite emissivo per tutti i camini di AST è stato ridotto a $0,1 \text{ ng(I-TEQ)/Nm}^3$.

PCDD/PCDF E PCB NELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE

Con il termine di deposizione atmosferica si intende l'insieme di i processi chimico-fisici attraverso i quali le sostanze inquinanti, presenti nell'aria sotto forma di particelle, aerosol o gas, passano al suolo, ai vegetali, ai corpi idrici e ad altri tipi di superfici. I processi di deposizione comprendono le "deposizioni umide" che avvengono attraverso le precipitazioni atmosferiche (pioggia, neve, nebbia) e le "deposizioni secche" che avvengono per azione della sedimentazione gravitazionale. Il loro monitoraggio risulta estremamente utile per valutare il trasferimento degli inquinanti dall'atmosfera ad altri comparti ambientali, nel caso delle PCDD/PCDF questa modalità di immissione nell'ambiente rappresenta uno dei principali meccanismi di contaminazione della catena alimentare. Per questo motivo, il monitoraggio di microinquinanti organici nelle deposizioni atmosferiche riveste particolare importanza nella valutazione dell'impatto sull'ambiente delle emissioni di PCDD/PCDF da parte delle varie sorgenti [9].

Non esistendo una normativa specifica o limiti di legge nazionale per PCDD/PCDF in atmosfera, alcuni stati dell'unione europea, hanno proposto valori guida sviluppati a partire dai valori di «dose tollerabile giornaliera». Considerando una dose tollerabile giornaliera variabile da 1 a 4 pg TEQ/Kg di peso corporeo (dati OMS), si è arrivati a definire i seguenti valori guida per le deposizioni atmosferiche (Tab. 2).



Fig. 3. Concentrazioni di PCDD/PCDF in ng-I-TEQ/Nm³ relativi al camino E1 del termovalorizzatore ACEA.

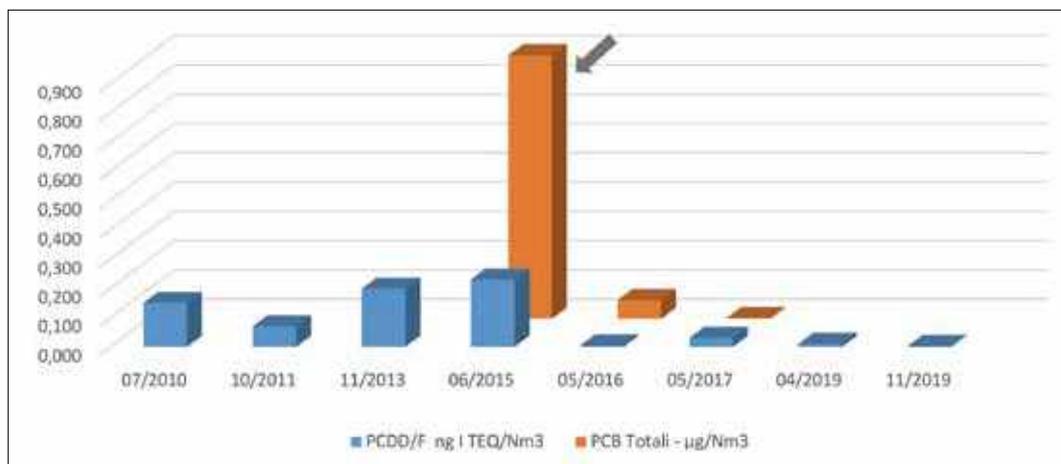


Fig. 4. Concentrazioni di PCDD/F in ng-I-TEQ/Nm³ e PCB µg/Nm³ relativi al camino E52 di AST.

Tab. 2. Valori guida per PCDD/PCDF e PCB-dl nelle deposizioni atmosferiche [10].

Assunzione giornaliera di PCDD/PCDF Kg TEQ/Kg pc	Deposizione su base annua (pgTEQ/m2d)	Deposizione su base mensile (pgTEQ/m2d)
4	14	27
3	10	20
1	3,4	6,8
2	8,2	21

Nella Fig. 5 vengono riportate le concentrazioni medie rilevate nelle deposizioni della regione Umbria aggregate per tipologia di stazione. Possiamo notare come le concentrazioni di diossine non

sembrano risentire in modo significativo della presenza di insediamenti urbani e/o industriali a differenza dei PCB che sembrano strettamente collegati all'attività industriale.

Anche prendendo a riferimento l'area della Conca Ternana con tutte le sue criticità, I dati rilevati in Umbria rientrano perfettamente nei valori guida riportati in Tab. 2 e sono allineati con quelli misurati in altri siti nazionali (Tab. 3).

Nei grafici raccolti in Fig. 6, viene valutato l'andamento temporale di PCDD/PCDF nelle deposizioni atmosferiche. Per alcuni punti della rete abbiamo collezionato dati già dal 2013, ma per omogeneità di trattamento abbiamo riportato

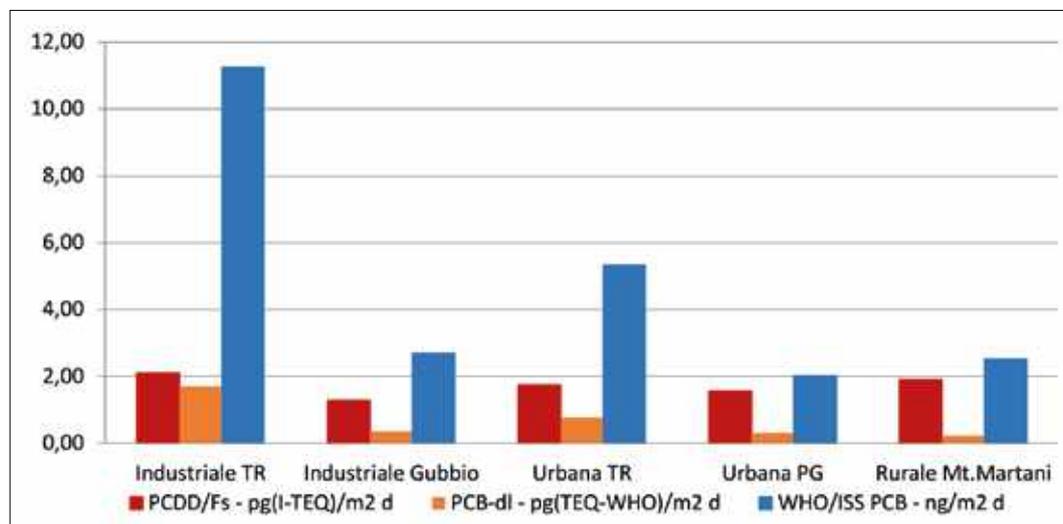


Fig. 5. Istogramma delle concentrazioni di PCDD/PCDF e PCB nelle deposizioni atmosferiche della regione Umbria.

Tab. 3. Concentrazione di PCDD/PCDF nelle deposizioni di altri siti nazionali [11].

Area Rurale (Mantova)	1.29-2.71
Area Urbana/Industriale con inceneritore (Mantova)	2.10-5.13
Area Industriale (Porto Marghera)	15-2767
Area Urbana con inceneritori (Regione Veneto)	10-337
Area Urbana con inceneritore (Rimini)	0.75-3.7
Area urbana con inceneritore (San Nicola di Melfi)	2.33-4.47
Area Industriale Taranto	6.7-42
Area Urbana-Industriale con Acciaieria e Inceneritore (Terni)	0.5-4.0
Area rurale Umbria (Mt. Martani)	

solo quelli dal 2017 ad oggi. I dati sono stati inseriti come concentrazioni medie trimestrali.

Per tutti i punti considerati osserviamo un andamento decrescente nel tempo. Il sito di Prisciano, le cui concentrazioni di PCDD/PCDF e PCB sono generalmente superiori agli altri punti della rete, registra anche il maggior decremento per le PCDD/PCDF.

PCDD/PCDF E PCB NEL PM₁₀

Anche per il particolato fine PM₁₀ non sono stati definiti limiti di legge ma solo valori guida. In Italia la Commissione Tossicologica Consultiva Nazionale ha

espresso un limite massimo ammissibile per PCDD/F in aria ambiente di 40 fgI-TEQ/m³ e di 120 fg I-TEQ/m³ in ambienti di lavoro. La Commissione tedesca(LAI), considerata la bassa assunzione inalatoria di PCDD/F, ha proposto un limite di 150 fg WHO-TEQ/m³ della somma PCDD/PCDF+PCBdl [11].

Nell'istogramma di Fig. 7 vengono riportate le concentrazioni medie di PCDD/PCDF e PCB fin qui rilevate nel PM₁₀ della regione Umbria, I dati sono stati aggregati per tipologia di stazione. Possiamo notare come anche per il PM₁₀ le concentrazioni di diossine non sembrano risentire in modo significativo della presenza di insediamenti urbani e/o industriali e anche la concentrazione di PCB non è strettamente collegata all'attività industriale. I dati medi rilevati sono ben al di sotto dei valori guida e ben allineati con quelli di altri siti nazionali ed europei (Tab. 4).

Nei diagrammi di Fig. 8 vengono riportati gli andamenti temporali di PCDD/PCDF e PCB nel PM₁₀ di alcuni punti della rete. I dati, riferiti a campioni trimestrali corrispondenti indicativamente ai periodi stagionali autunno, inverno, primavera ed estate, mostrano soprattutto per le diossine, nelle stazioni di fondo

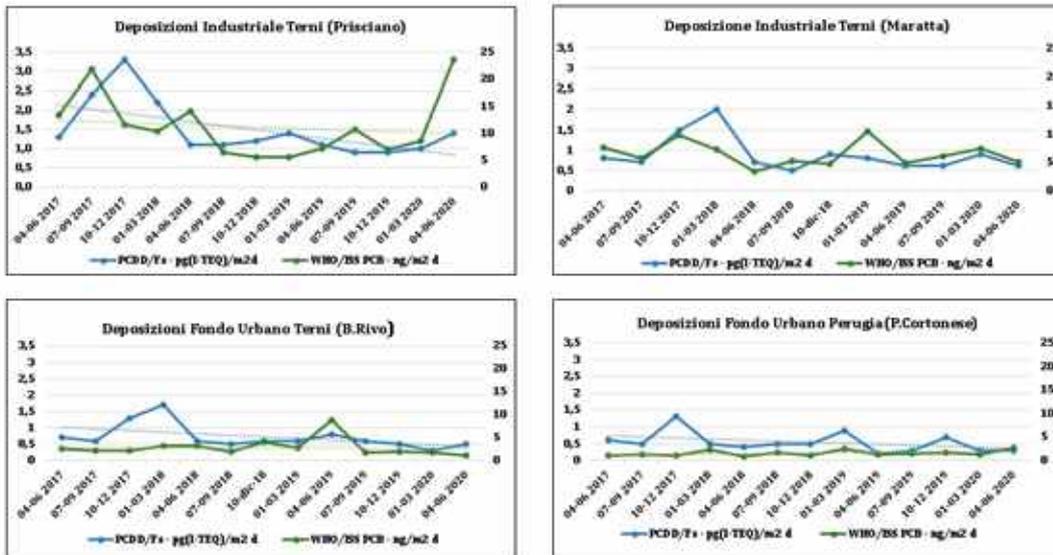


Fig. 6. Andamento temporale delle concentrazioni di PCDD/PCDF e PCB in alcune delle deposizioni atmosferiche della rete regione umbra.

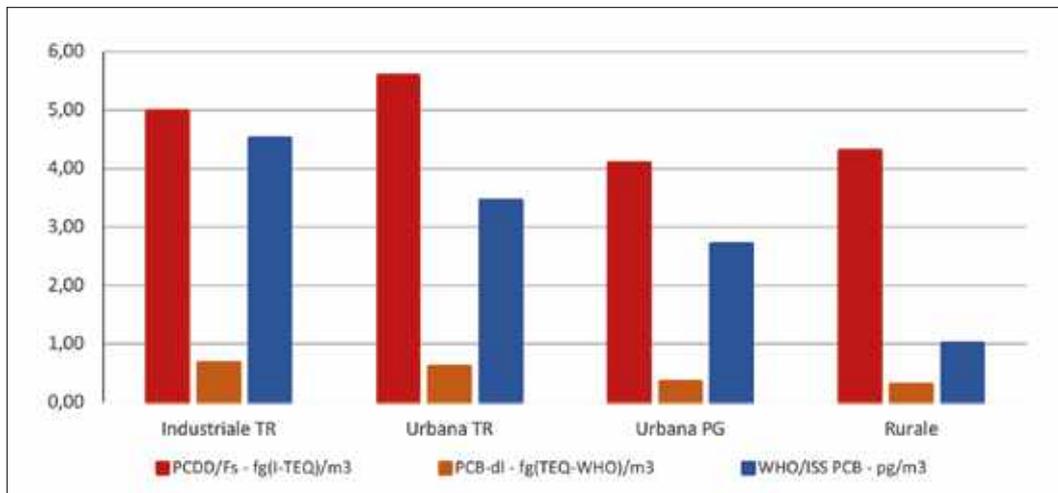


Fig. 7. Istogramma delle concentrazioni di PCDD/PCDF e PCB nel PM₁₀ della regione Umbria.

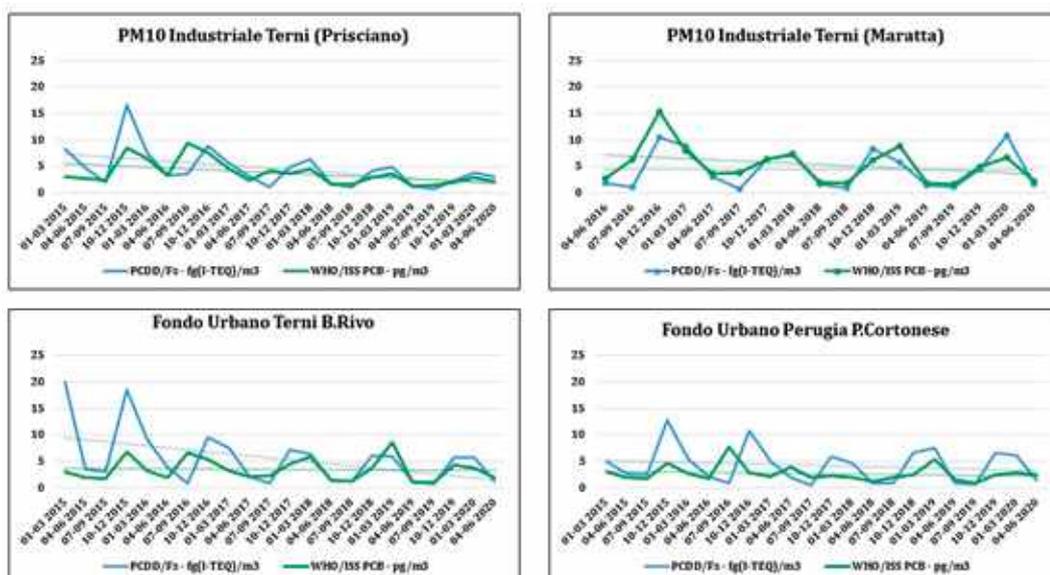
urbano, un andamento tipico stagionale con dei picchi invernali riconducibili alla minore circolazione atmosferica e al contributo della sorgente riscaldamento domestico.

Anche per questa matrice possiamo osservare un decremento temporale in tutte le stazioni e ciò potrebbe essere imputato ad una serie di interventi messi in campo negli ultimi anni soprattutto nell'area della Conca Ternana. In tale area,

l'apertura di una procedura di infrazione con la UE per i superamenti di PM₁₀, ha imposto una serie di interventi finalizzati alla riduzione degli stessi attraverso: limitazioni del traffico, limitazioni nell'utilizzo di sistemi di riscaldamento a biomasse poco efficienti (caminetti e stufe a pellet di vecchia generazione) 5 giorni su 7 nei periodi invernali, divieto di fuochi all'aperto, oltre ad una serie di incentivi per il rinnovo del parco macchine e per

Tab. 4. Confronto delle concentrazioni di PCDD/PCDF in fg-I-TEQ/m³ nel PM₁₀ della regione Umbria con altri siti nazionali ed europei [12, 13, 14 e 15].

	Tipo stazione	Periodo di campionamento	PCDD/PCDF fg-I-TEQ/m ³
Mantova	Remota	--	1.9-6.3
Mantova	Rurale	estate	4.4
Mantova	Rurale	inverno	195
Mantova	Urbana/industriale	estate	5-6.2
Mantova	Urbana/industriale	inverno	62-75
Roma	Urbana	inverno	48-87
Roma	Fondo urbano	Annuale	11-38
Italia centrale	Remota	Annuale	3.0(WHO)
Terni	Fondo urbano	estate	0.7-3.0
Terni	Fondo urbano	inverno	5.7-29
Terni	Urbana/industriale	estate	0.6-3.7
Terni	Urbana/industriale	inverno	3-23
Perugia	Urbana	estate	0.6-2.5
Perugia	Urbana	inverno	5-10.8
Svizzera	Urbana	Annuale	0.2-54
Olanda	Urbana	Annuale	4-99
United Kingdom	Urbana	Annuale	1-108
Germania	Urbana	Annuale	49


Fig. 8. Andamento temporale delle concentrazioni di PCDD/PCDF e PCB nel PM₁₀ relativo ad alcuni dei punti della rete regionale umbra della QA.

impianti domestici a biomasse di nuova generazione. Non dobbiamo inoltre dimenticare che un maggior controllo reso possibile dall'installazione di sistemi di campionamento in continuo (DECS) e il miglioramento dei sistemi di abbattimento dei microinquinanti organici a carboni attivi sugli effluenti gassosi più significativi, hanno ridotto notevolmente i livelli di tali contaminanti negli effluenti stessi.

CONFRONTO DEI PROFILI DI PCDD/PCDF E PCB

Nella Fig. 9 vengono messi a confronto i profili dei congeneri negli effluenti gassosi relativi al camino E1 del termovalorizzatore e al camino E52 di AST. I due profili sono ben riconoscibili in quanto le emissioni di AST sono caratterizzate da PCDF a basso grado di clorurazione mentre il termovalorizzatore risulta ricco di PCDD ad alto grado di clorurazione e ciò è in accordo con altri profili ricavati dalla letteratura [16,17]. In tutti i grafici che seguiranno i profili sono stati ottenuti calcolando la percentuale di ogni singolo congenere rispetto alla somma totale degli stessi.

Questi profili sono stati confrontati con quelli delle PCDD/PCDF misurati rispettivamente nel PM_{10} e nelle deposizioni atmosferiche campionate nelle centraline più prossime ai rispettivi impianti. Le diverse condizioni/modalità di campionamento dei flussi gassosi convogliati rispetto all'aria ambiente, potrebbero giustificare almeno in parte la diversità dei profili nel PM_{10} (Fig. 10), inoltre, l'emissione di fumi caldi ad alta quota determina il trasporto anche a lunga distanza e un rimescolamento con altre possibili sorgenti di combustione prima della ricaduta al suolo, per cui il profilo delle PCDD/PCDF nel PM_{10} è difficilmente riconducibile ad una particolare sorgente.

Stesse considerazioni valgono per i profili delle PCDD/PCDF nelle deposizioni atmosferiche (Fig. 11).

Considerazioni del tutto analoghe possono essere fatte per i PCB (Fig. 12, 13 e 14).

In termini di profili di PCDD/PCDF in relazione alle sorgenti di emissioni una risposta migliore la forniscono i licheni. Nel grafico di Fig. 15 vengono riportati i profili di PCDD/PCDF misurati nei licheni (*Evernia(E.) prunastri*), trapiantati in prossimità dei due impianti industriali

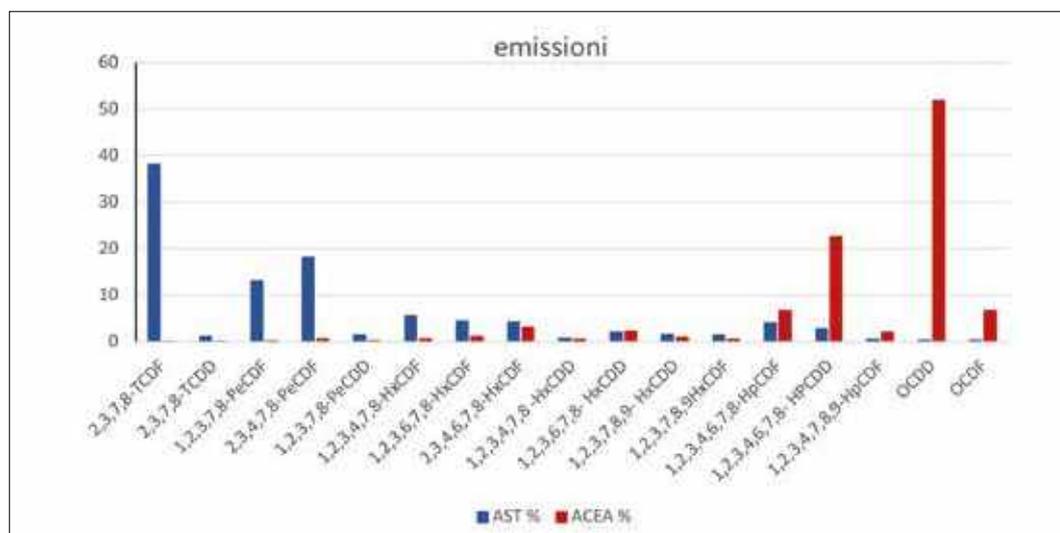


Fig. 9. Profili delle PCDD/PCDF nelle due emissioni: camino E1 termovalorizzatore ACEA e camino E52 AST.

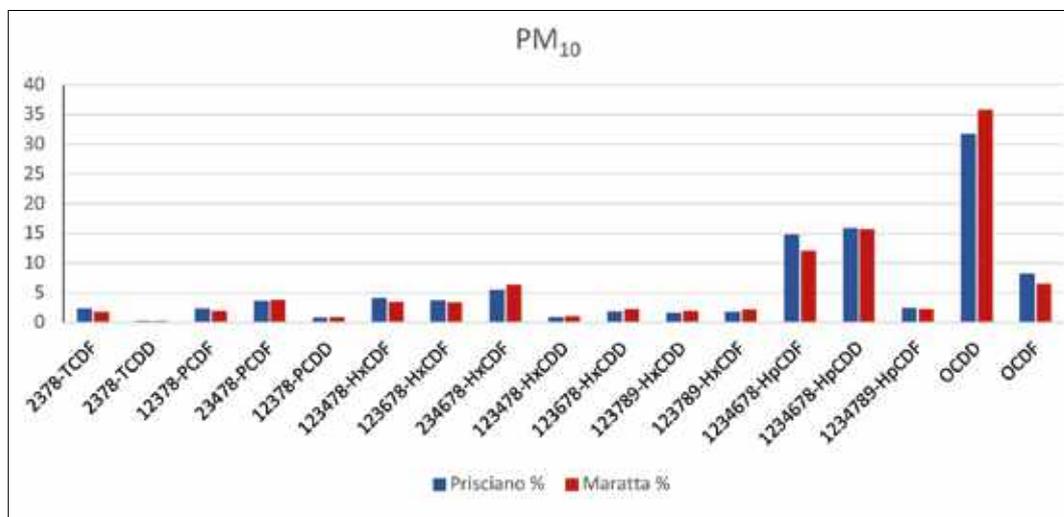


Fig. 10. Profili delle PCDD/PCDF nel PM₁₀ campionato nei siti industriali di Maratta e Prisciano.

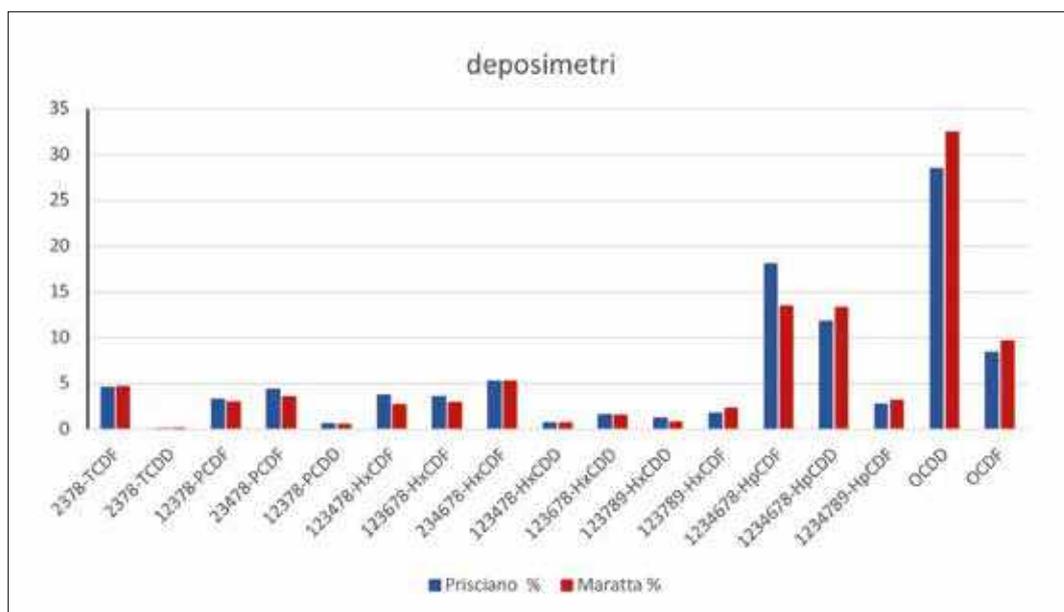


Fig. 11. Profili delle PCDD/PCDF nelle deposizioni campionate nei siti industriali di Maratta e Prisciano.

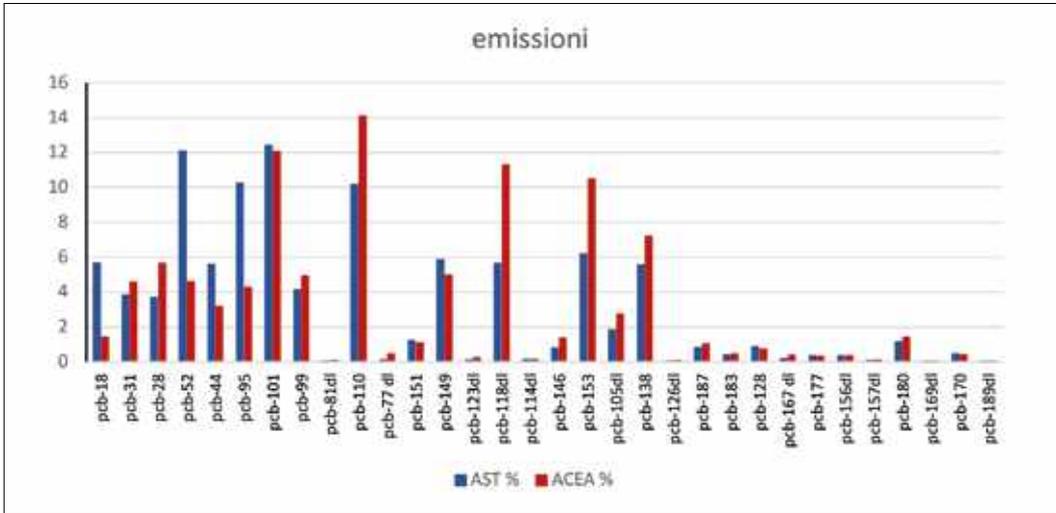


Fig. 12. Profili dei PCB nelle due emissioni: camino E1 termovalorizzatore ACEA e camino E52 AST.

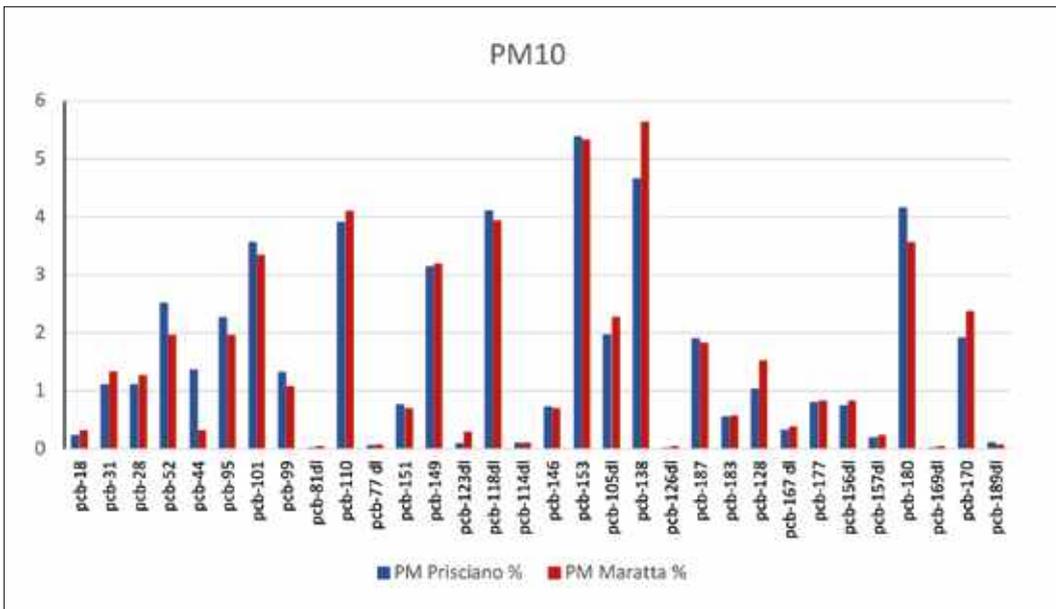


Fig. 13. Profili dei PCB nel PM₁₀ campionato nei due siti industriali di Maratta e Prisciano.

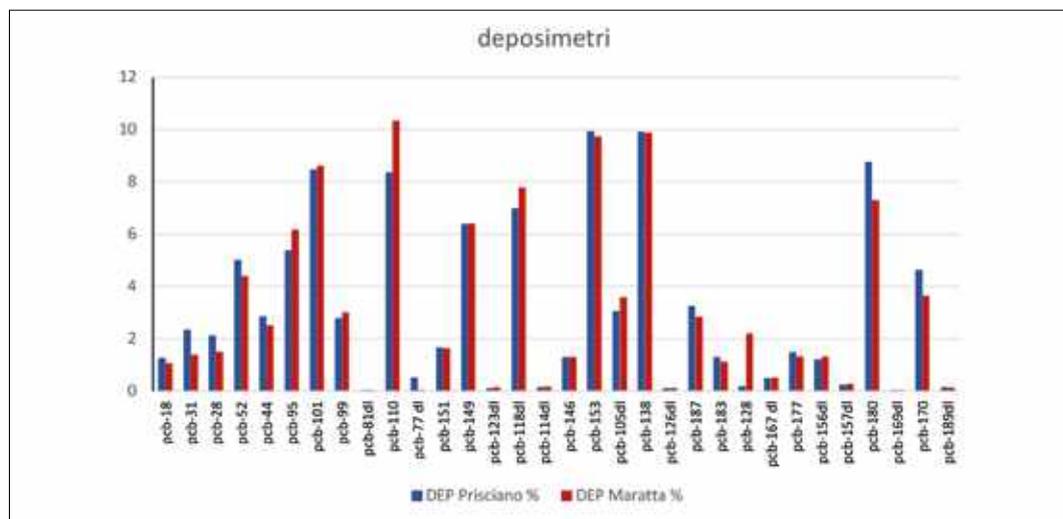


Fig. 14. Profili dei PCB nelle deposizioni campionate nei due siti industriali di Maratta e Prisciano.

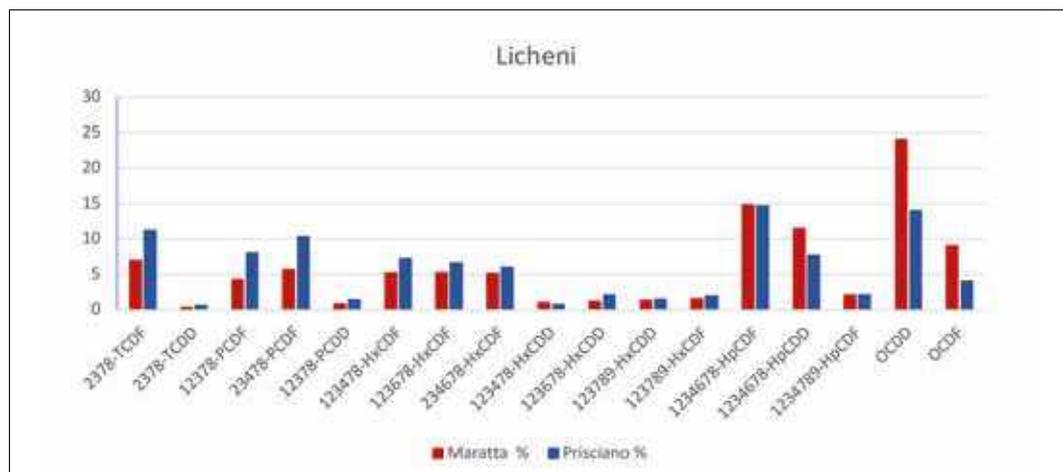


Fig. 15. Profili delle PCDD/PCDF nei licheni trapiantati in due punti della rete di biomonitoraggio con licheni nella conca ternana.

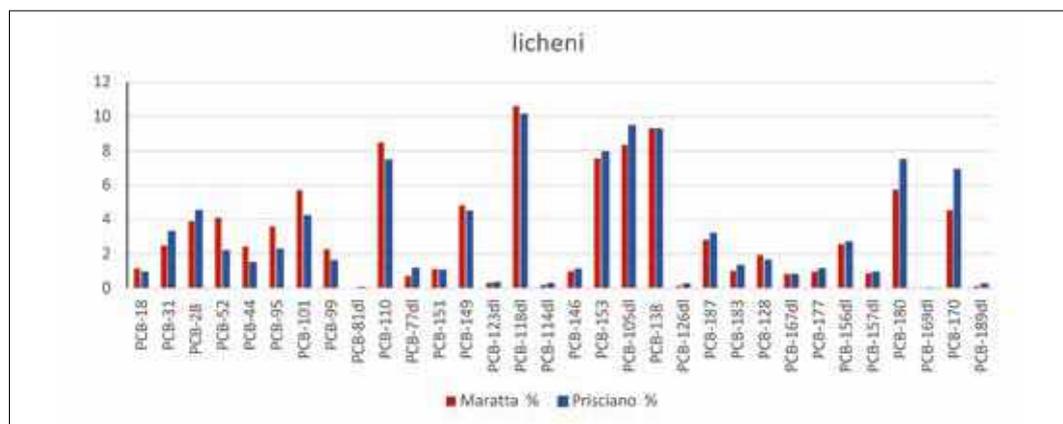


Fig. 16. Profili dei PCB nei licheni trapiantati in due punti della rete di biomonitoraggio con licheni nella conca ternana.

oltre che in altri 21 punti della Conca Ternana. Lo studio condotto dall'Università "La Sapienza di Roma" ha avuto tra gli obiettivi quello di testare questa tipologia di licheni come sistemi di biomonitoraggio atmosferico per i microinquinanti organici.

I risultati ottenuti hanno confermato l'affidabilità dell'utilizzo di questo particolare lichene come strumento di biomonitoraggio per stimare la distribuzione spaziale dei POPs [18].

CONCLUSIONI

L'atmosfera costituisce un importante veicolo di trasporto di sostanze sia naturali che antropiche a breve e a lunga distanza. Le sostanze una volta emesse in atmosfera vi permangono per periodi più o meno lunghi in relazione alla loro quota/temperatura di emissione, alla granulometria, alla reattività, alla meteorologia etc., da essa vengono rimosse per deposizione secca e umida entrando così nei vari comparti ambientali, dando luogo talvolta a fenomeni di accumulo. E' il caso specifico dei POPs e quindi di PCDD/PCDF e PCB considerati in questo articolo e per i quali abbiamo riassunto i risultati di circa 10 anni di monitoraggio nelle emissioni ed immissioni in atmosfera della regione Umbria.

Il monitoraggio di PCDD/PCDF e PCB nella matrice aria sia in termini di emissione che immissioni ha restituito valori confortanti rispetto ai relativi limiti di legge o valori guida e con un trend in continuo miglioramento:

- per quanto riguarda le emissioni, nei due casi presi in considerazione, il monitoraggio in continuo mediante DECS e l'introduzione di sistemi di abbattimento aggiuntivi (iniezione di carboni attivi) ha prodotto una notevole riduzione di questi inquinanti negli effluenti gassosi tanto da consentire un adeguamento dei limiti autorizzativi.
- Il monitoraggio di PCDD/PCDF nelle immissioni (polveri sedimentabili e

sospese), ha mostrato un trend in diminuzione con concentrazioni medie ben al di sotto dei valori guida ed in linea con altri dati di letteratura. L'andamento temporale riscontrato è comune a molte altre realtà italiane ed europee ed è frutto di una serie di azioni messe in campo a livello locale e globale con l'intento di ridurre le emissioni di POPs per quanto possibile [19, 20].

Nel caso delle diossine, soprattutto nel PM_{10} , si evidenzia una netta stagionalità con picchi invernali riconducibili alla minore circolazione atmosferica e al contributo aggiuntivo della sorgente riscaldamento domestico specie se alimentato a biomasse [13, 14].

- L'analisi dei profili dei congeneri molto specifica per le due tipologie di emissioni considerate, risulta di fatto poco utile ai fini dell'attribuzione delle possibili sorgenti al particolato che si misura in atmosfera ambiente. In generale sia nel PM_{10} che nei deposimetri si osserva una prevalenza dei congeneri con alto grado di clorurazione, in particolare OCDD, rispetto al totale dei congeneri analizzati il che, come risulta dalla letteratura [21, 22], è tipico delle impronte di generici processi di combustione a cui concorrono una molteplicità di sorgenti quali traffico, riscaldamento domestico, emissioni dell'area industriale, nessuna nettamente prevalente sulle altre.
- Lo studio del biomonitoraggio con licheni ha restituito un quadro rispondente a quello delineato con il monitoraggio tradizionale per cui in futuro potrebbe essere impiegato per eseguire in modo semplice ed economico indagini sulla distribuzione spaziale dei POPs in aree anche molto vaste.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori desiderano ringraziare tutti i colleghi che hanno collaborato direttamente o indirettamente alla produzione dei dati, in particolare: Il Direttore del laboratorio Dr.ssa D. Bartoli, il Servizio

campionamento emissioni Dr. G. De Luca; il Servizio rete monitoraggio qualità dell'aria Dr. M. Pompei.

NOTE BIBLIOGRAFICHE

- [1] Pubblicazione APAT, Diossine Furani e PCB, http://www.salute.gov.it/imgs/C_17_publicazioni_821_allegato.pdf
- [2] Bacci, E., Cerejeira, M.J., Gacci, C., Chemello, G., Calamari, D. and Vighi, M., Chlorinated dioxins: volatilization from soil and bioconcentration in plant leaves, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 48, 401-408 (1992).
- [3] Travis, C. and Arms, A.D. Bioconcentration of organics in beef, milk and vegetation, *Environ. Sci. Technol.*, 122, 271-274 (1988).
- [4] Pizzin, G., Bentley, S., Diossine, Furane, PCB e alimenti di origine animale: stato dell'arte, *Ann. Fac. Med. Vet. di Parma*, Vol. XXVI, 247-264 (2006).
- [5] Regolamento CE 850/2004 <http://data.europa.eu/eli/reg/2004/850/oj>
- [6] Relazione ARPA Umbria, Diossine e PCB, Attività svolta da ARPA nel periodo 2003-2010. <http://www.arpa.umbria.it/resources/documenti/aria/RICERCA%20DIOSSINE.pdf>
- [7] Frederick W. Kutz, Donald G. Barnes, David P. Bottimore, Helmut Greim, Erich W. Bretthauer, The international toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds, *Chemosphere*, 20, 751-757 (1990).
- [8] La rete di monitoraggio della qualità dell'aria della regione Umbria. (<https://www.arpa.umbria.it/monitoraggi/aria/Default.aspx>)
- [9] Heike Kaupp, Michael S McLachlan, Atmospheric particle size distributions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their implications for wet and dry deposition, *Atmospheric Environment*, 33, 85-95 (1998).
- [10] L. Van Lieshout, M. Desmedt, E. Roekens, R. De Fré, R. Van Cleuvenbergen, M. Wevers, Deposition of dioxins in Flanders (Belgium) and a proposition for guide values, *Atmospheric Environment*, Volume 35, Supplement 1, S83-S90 (2001).
- [11] Viviano G., Mazzoli P., Settimo G., Microinquinanti organici e inorganici nel Comune di Mantova: studio dei livelli ambientali, *Rapporti ISTISAN* 06/43.
- [12] Edoardo Menichini, Nicola Iacovella, Fabio Monfredini, Luigi Turrio-Baldassarri, Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome, *Chemosphere*, Volume 69, Issue 3, 422-434 (2007)
- [13] R. Biancotto, L. Vianello, C. Zemello, Microinquinanti organici in Provincia di Venezia Livelli in aria ambiente ed emissioni in atmosfera, (2009). https://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/dap-veneziana/aria/Indagine_diossine.pdf
- [14] Luca Zagolin, Giovanna Marson, Salvatore Patti, Livelli e tossicità di diossine, furani e PCB dioxin like in aria ambiente nel Veneto, *Ingegneria dell'Ambiente* Vol. 5 n. 3, (2018).
- [15] Lohmann R., Jones K.C. Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes, *The Science of the Total Environment*, 219, 53-81, (1998).
- [16] Yu BW, Jin GZ, Moon YH, Kim MK, Kyoung JD, Chang YS. Emission of PCDD/Fs and dioxin-like PCBs from metallurgy industries in S. Korea. *Chemosphere*. 2006 Jan;62(3):494-501. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.04.031. Epub 2005 Jun 6. PMID: 15939459.
- [17] The inventory of sources of dioxin in the United States, EPA/600/P-98/002Aa
- [18] Massimi L., Castellani F., Protano C., Conti M.E., Antonucci A., Frezzini M.A., Galletti M., Mele G., Pileri A., Ristorini M., Vitali M., Canepari S., Lichen transplants for high spatial resolution biomonitoring of Persistent Organic pollutants (POPs) in a multi-source polluted area of Central Italy, *Ecological Indicators*, Ecological Indicators 120(2021)106921.
- [19] Kevin B. White, Jiří Kalina, Martin Scheringer, Petra Přibylková, Petr Kukučka, Jiří Kohoutek, Roman Prokeš, and Jana Klánová, Temporal Trends of Persistent Organic Pollutants across Africa after a Decade of MONET Passive Air Sampling, *Environmental Science & Technology Article ASAP*, DOI: 10.1021/acs.est.0c03575, (2020).

- [20] Jiří Kalina, Kevin B. White, Martin Scheringer, Petra Pribylova, Petr Kukucka, Ondrej Audy and Jana Klanova, Comparability of long-term temporal trends of POPs from co-located active and passive air monitoring networks in Europe. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 21, 1132 (2019).
- [21] Mi, H.H., Wu, Z.S., Lin, L.F., Lai, Y.C., Lee, Y.Y., Wang, L.C., Chang-Chien, G.P., Atmospheric Dry Deposition of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins/Dibenzofurans (PCDD/Fs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Southern Taiwan. *Aerosol Air Qual. Res.* 12, 1016–1029, (2012).
- [22] A Buekens, E Cornelis, H Huang, T Dewettinck, Fingerprints of dioxin from thermal industrial processes, *Chemosphere*, Volume 40, Issues 9–11, 1021-1024 (2000).

ANNA DE MARTINI^(*),
GIUSEPPE DE STEFANI,
ELEONORA CUCCIA
LAURA CARROCCIO,
VORNE GIANELLE

ARPA Lombardia

(*) a.demartini@arpalombardia.it

Studio dell'impatto della combustione della legna sui livelli di particolato e di Benzo(a)pirene a Bormio, località montana delle Alpi Retiche

Riassunto - ARPA Lombardia ha svolto a Bormio in Alta Valtellina a 1225 m s.l.m. una campagna di rilevamento del PM₁₀ e del benzo(a)pirene, dal 5 ottobre 2017 al 30 aprile 2018 in due siti per approfondire l'impatto della combustione da legna. A fronte di concentrazioni di PM₁₀ minori rispetto a quelle degli altri siti regionali, il B(a)P rilevato è tra i più elevati della Lombardia. La stima della media annuale di B(a)P ha confermato la differenza tra i siti, evidenziando la certezza del superamento del limite per la stazione nel centro storico e una probabilità del 27% per quello in zona residenziale. Attraverso l'applicazione di tecniche di source apportionment (PMF5) è stato ricostruito il contributo delle diverse sorgenti. Nei due siti si sono ottenuti risultati confrontabili, con un significativo contributo della sorgente Combustione di Biomassa, i cui profili mostrano come più dell'90% della varianza degli IPA è associata a questa sorgente.

Parole Chiave: PM₁₀, benzo(a)pirene, combustione legna, levoglucosano.

Impact of wood combustion on particulate matter and benzo(a)pyrene in Bormio, a town in the Rhaetian Alps

Summary - ARPA Lombardia has done a PM₁₀ and benzo(a)pyrene measurement campaign in Bormio, in Alta Valtellina at 1225 m s.l.m., from 5th October 2017 till 30th April 2018, in two sites, to study wood combustion impact. In spite of very low PM₁₀ concentrations, B(a)P measurements are among the highest of Lombardy. The estimated B(a)P annual mean values have confirmed the difference in the two sites, showing a clear limit exceeding for the old town site and a 27% probability for the one in the residential area. By applying source apportionment techniques (PMF5), the contribution of the different sources has been reconstructed. Comparable results have been found in the two sites, with a significant contribution of the biomass burning source, whose profiles show that more than 90% of PAH variance is due to this source.

Keywords: PM₁₀, benzo(a)pyrene, wood combustion, levoglucosan.

INTRODUZIONE

Bormio, in provincia di Sondrio, è una località ad elevata vocazione turistica situata alla quota di 1225 m s.l.m. in alta Valtellina. Il comune consta di 4160 abitanti (dato ISTAT 2019) e si estende per una superficie di 41.44 km². Nell'abitato di Bormio è presente una stazione della rete di rilevamento della qualità dell'aria (RRQA) che monitora con continuità oltre che gli inquinanti gassosi normati (NO₂, O₃, SO₂, CO e Benzene) anche le frazioni PM₁₀ e PM_{2.5} del particolato sospeso. È da oltre un decennio che le concentrazioni di PM₁₀ rispettano i limiti di legge previsti dal Decreto Legislativo 155 del 2010; anche per il PM_{2.5}, che a Bormio è rilevato dal 2017, si registra il rispetto della normativa [1].

Tuttavia, avendo effettuato dal 2013 ad oggi diverse campagne per la determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) nel PM₁₀, si è evidenziato che nonostante le concentrazioni di massa medie annuali del PM₁₀ siano tra le più basse tra quelle registrate in Regione Lombardia, le concentrazioni in particolare di Benzo(a)pirene (B(a)P) nel periodo invernale si attestano invece tra le più elevate, con concentrazioni medie giornaliere che talvolta superano 10 ng/m³. Le stime effettuate indicano con elevata probabilità il mancato rispetto del limite di legge sulla media annuale di questo inquinante (1 ng/m³).

Con questo lavoro si è voluto indagare se il sito della stazione della RRQA di Bormio fosse davvero rappresentativo della qualità dell'aria dell'abitato oppure fosse influenzato da qualche particolare sorgente locale di B(a)P nei pressi della postazione di misura. Inoltre, si è voluto stimare quantitativamente il contributo delle possibili sorgenti di IPA attraverso l'applicazione di una delle tecniche di porzionamento delle sorgenti (source

apportionment - SA) oramai consolidata e che fa uso dell'algoritmo di fattorizzazione a elementi positivi prodotta e reso disponibile dall'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente degli Stati Uniti (PMF5 dell'US-EPA) [2].

MATERIALI E METODI

La campagna di monitoraggio è stata effettuata dal 5 ottobre 2017 al 30 aprile 2018 in due siti di misura (Fig. 1); presso la stazione della qualità dell'aria di Bormio e presso il vicino impianto termale. La misura giornaliera del PM₁₀ è stata effettuata, in entrambi i siti, mediante campionatori sequenziali dotati di apposita testa di prelievo per tale frazione (flusso di prelievo 2.3 m³/h). La concentrazione in massa giornaliera del particolato atmosferico, raccolto su filtri in Teflon (PTFE), è stata determinata mediante metodo gravimetrico, descritto nella norma UNI EN 1234:2014 e indicato come riferimento dalla legislazione vigente [3].

Sui campioni di PM₁₀ raccolti sono state condotte specifiche analisi in laboratorio per la determinazione della componente elementale, degli IPA e del levoglucosano.

Mediante lo spettrometro a raggi X di fluorescenza (ED-XRF - Energy Dispersive X-Ray Fluorescence, Panalytical Epsilon 5) è stato possibile determinare la concentrazione dei seguenti elementi con numero atomico $Z > 11$ ¹: alluminio (Al), silicio (Si), zolfo (S), cloro (Cl), potassio (K), calcio (Ca), titanio (Ti), cromo (Cr), manganese (Mn), ferro (Fe), nichel (Ni), rame (Cu), zinco (Zn), bromo (Br), rubidio (Rb), piombo (Pb), vanadio (V). La determinazione degli IPA è stata effettuata mediante cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC) con detector UV-VIS. Il levoglucosano, uno zucchero anidro che si forma a seguito della decomposizione termica della cellulosa durante

¹ Z è il numero atomico, che indica il numero di protoni all'interno di un atomo. Lo spettrometro a fluorescenza X utilizzato permette una quantificazione attendibile, in tempi ragionevoli, di elementi con $Z > 11$.



Fig. 1. Siti di misura.

la sua combustione, viene determinato in Cromatografia Ionica (IC, Metrohm-881 Compact IC pro) mediante l'utilizzo di un detector amperometrico (IC-PAD, Metrohm). I campioni di PM_{10} analizzati in cromatografia ionica sono stati estratti con acqua demineralizzata in bagno a ultrasuoni per un'ora.

CONTESTO TERRITORIALE

La stazione della qualità dell'aria di Bormio fa parte del Piano di Valutazione regionale della qualità dell'aria (PdV) [3] (Fig. 2). Il sito è all'interno del centro storico costituito da piccole abitazioni in legno e pietra, ma anche da antichi e imponenti palazzi. Per valutare la rappresentatività su tutto il territorio comunale delle misure effettuate nella stazione fissa, è stato individuato un secondo punto di campionamento in un ampio prato nella zona residenziale, in prossimità delle Terme di Bormio, al confine del centro storico e ad una distanza di circa 500 metri in direzione Nord-Ovest rispetto alla stazione RRQA (Fig. 3).

Al fine di individuare le possibili sorgenti emissive locali, è stato utilizzato

l'inventario regionale delle emissioni INEMAR 2017 (INventario EMissioni ARia) [4], dal quale si è ricavata la stima delle principali fonti sul territorio comunale, rilevando la netta differenza rispetto alla Regione Lombardia: la maggiore incidenza del macrosettore Combustione non industriale, che nel caso di Bormio significa per lo più combustione di biomassa, sul carico emissivo totale per il PM_{10} e soprattutto per il B(a)P (Fig. 4). La risospensione della polvere del suolo dovuta al macrosettore Trasporto è l'altra fonte prevalente del particolato.

Tuttavia, l'inventario costituisce un mero "database anagrafico" delle sorgenti presenti sul territorio con relativa stima delle quantità emesse; esso non tiene conto dell'interazione che le sostanze possono avere con l'atmosfera, ma anche della meteorologia e dell'orografia del territorio entrambi fortemente caratterizzanti il comune di Bormio.

I livelli di concentrazione degli inquinanti atmosferici misurati in un sito dipendono, infatti, dalla quantità e dalle modalità di emissione degli stessi nell'area oggetto dello studio. Nondimeno, le condizioni meteorologiche influiscono sia



Fig. 2. Sito di misura di Bormio stazione RRQA

Fig. 3. Sito di misura di Bormio Terme.

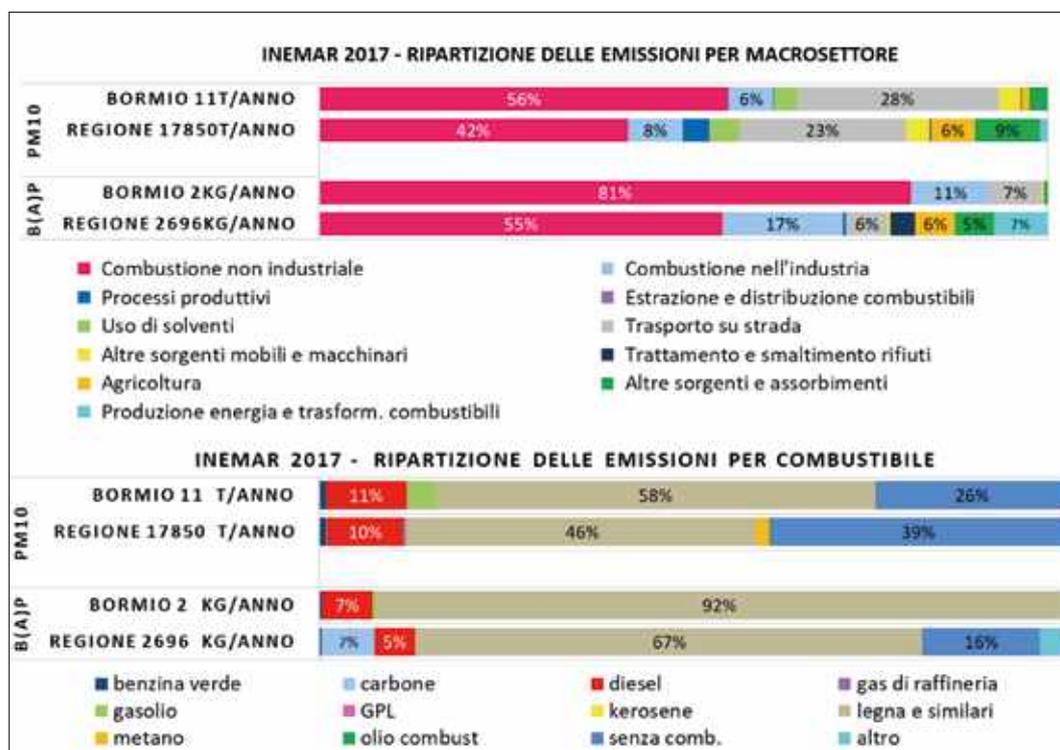


Fig. 4. INEMAR 2017 - Stima delle emissioni di PM₁₀ e B(a)P ripartite per macrosettore e per combustibile.

sulla dispersione o accumulo degli inquinanti sia sulla loro formazione, attraverso processi chimici e fisici, in atmosfera.

Le condizioni meteorologiche di Bormio durante la campagna di monitoraggio hanno favorito la dispersione degli inquinanti: la stagione invernale è stata caratterizzata da un profilo anemologico dinamico con medie giornaliere quasi sempre

maggiori di 1 m/s e precipitazioni scarse, spesso a carattere nevoso tra dicembre e febbraio, che hanno comportato un accumulo complessivo di neve di 85 cm.

La rosa del vento in Figura 5, rilevata presso la stazione meteo dell'eliporto, mostra come a Bormio, durante la campagna di misura, il vento abbia soffiato in prevalenza da Nord-Ovest, ovvero dalla

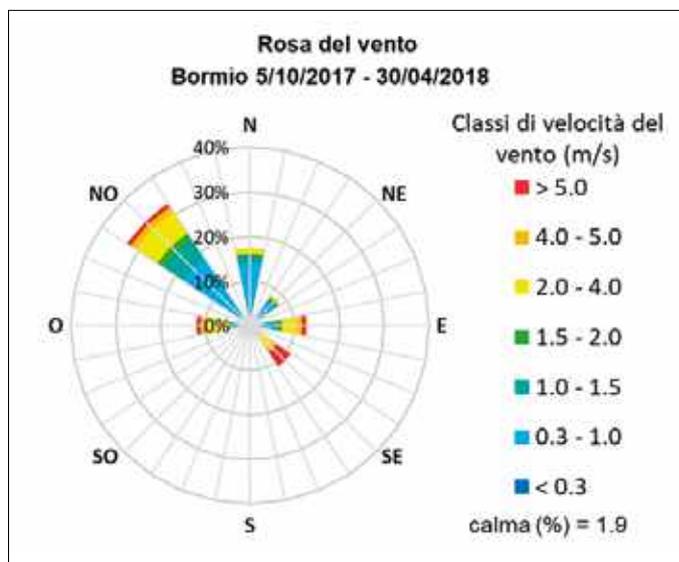


Fig. 5. Rosa del vento a Bormio

Valdidentro. Con minore frequenza sono stati registrati venti da Ovest, Est e Sud-Est con velocità medie orarie, nella maggior parte dei casi, maggiori di 2 m/s. I venti provenienti da Nord e Nord-Est sono stati, invece, principalmente di debole intensità.

Tutto ciò, unito alla persistenza di temperature medie invernali rigide, quasi sempre sotto lo 0°C, che ha determinato l'aumento delle emissioni dovute al riscaldamento domestico, è importato per contestualizzare i risultati della campagna di monitoraggio.

RISULTATI

La campagna di misura a Bormio si è realizzata con il campionamento giornaliero del PM_{10} presente in aria. Si è considerata come stagione di interesse, quella fredda indicata con invernale, il periodo da ottobre 2017 ad aprile 2018, per un campionamento di oltre sei mesi, su due posizioni di misura.

Le concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} determinate nei due siti di Bormio risultano essere ben correlate (coefficiente $R^2=0.93$) (Fig. 6).

La normativa [3] prevede un valore limite sulla media giornaliera di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 35 volte all'anno. Nella campagna di monitoraggio a Bormio della durata di 206 giorni nel sito stazione RRQA e 186 giorni nel sito Bormio Terme, non si è verificato alcun superamento di questo limite. Per una valutazione dei livelli di PM_{10} , si sono confrontate le misure di Bormio con quelle di Sondrio (Tab. 1): i dati della località alpina sono decisamente inferiori rispetto a quelli del capoluogo della provincia, tra i più bassi di tutta la regione Lombardia, in gran parte del periodo di monitoraggio.

A differenza dei comuni situati nel fondovalle ed in Pianura Padana, dove la stabilità atmosferica tipica della stagione invernale può portare a periodi di accumulo degli inquinanti, a Bormio si osservano periodiche situazioni nelle quali, per l'azione del vento, si ha la rimozione e

Tab. 1. Dati statistici del PM_{10} a Bormio e Sondrio.

Statistica dei valori di PM_{10} dal 5 ottobre 2017 al 30 aprile 2018	Bormio stazione RRQA	Bormio Terme	Sondrio
	PM10 media periodo [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	14	14
Deviazione standard della media [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	8	9	13
PM10 massima concentrazione giornaliera [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	45	46	73
Numero di giorni di superamento del limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$	0	0	17
Rendimento percentuale	99%	89%	99%

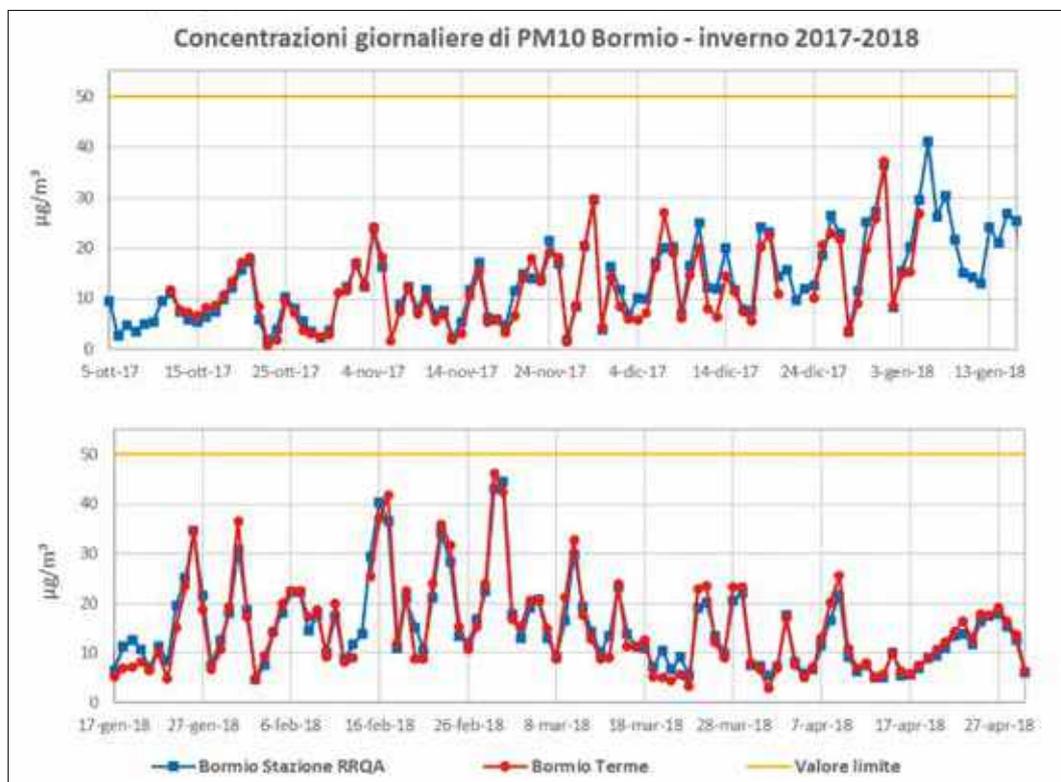


Fig. 6. Medie giornaliere di PM_{10} a Bormio nei due siti di misura.

dispersione degli inquinanti, con particolare riferimento al PM_{10} .

Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) nel PM_{10}

Per una migliore comprensione dei fenomeni legati alla formazione del PM_{10} , non è sufficiente la sua quantificazione (concentrazione di massa), ma è utile un'analisi chimica dello stesso. Per questo motivo è stata determinata una componente chimica del PM_{10} , rilevante per quanto concerne il rischio per la salute umana, costituita dagli IPA.

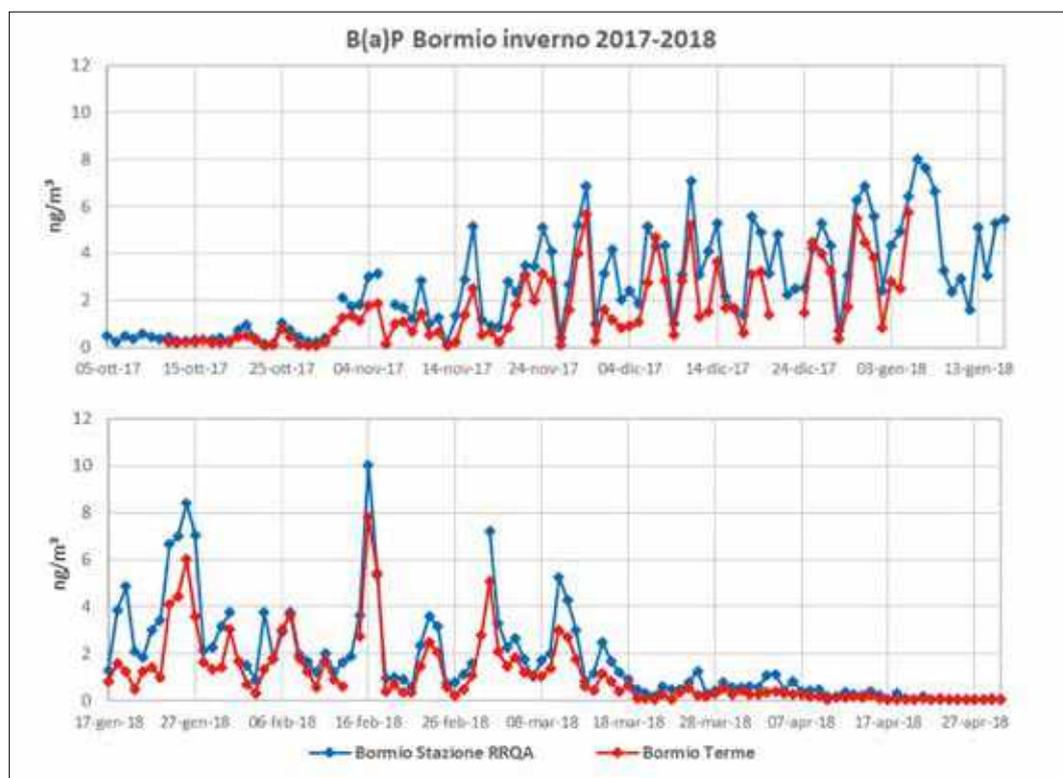
Gli IPA si producono durante i processi non ottimali di combustione (combustione incompleta). La loro determinazione è quindi fondamentale sia nella valutazione della quantità sia nella qualità delle combustioni. Tra gli idrocarburi policiclici aromatici misurati, la normativa indica un valore obiettivo per la salvaguardia della salute umana per il B(a)P, pari a 1 ng/m^3

come concentrazione media annuale [3]. In Fig. 7 sono riportati gli andamenti temporali del B(a)P determinati a Bormio nei due siti di misura. Da una prima analisi emerge che vi è un analogo andamento tra le concentrazioni medie giornaliere di B(a)P misurate nei due siti. D'altra parte, si osservano valori più elevati presso la stazione fissa della RRQA (Tab. 2).

Il confronto tra i valori di PM_{10} e di B(a)P rilevati presso la stazione RRQA (Fig. 8), come anche nel sito di Bormio Terme, evidenzia due periodi distinti: in entrambi i siti da novembre 2017 alla prima metà di marzo 2018, si osserva una significativa corrispondenza tra i valori medi giornalieri di PM_{10} e di B(a)P: quest'ultimo aumenta o diminuisce in analogia con il PM_{10} (sette settore viola del grafico). Questo periodo coincide con il periodo più freddo della campagna di monitoraggio. Non vi è invece corrispondenza nella prima parte (ottobre 2017) e

Tab. 2. Dati statistici del B(a)P a Bormio.

Statistica dei valori di Benzo(a)pirene dal 5 ottobre 2017 al 30 aprile 2018	Bormio stazione RRQA	Bormio Terme
B(a)P media periodo [ng/m ³]	2.2	1.3
Deviazione standard della media [ng/m ³]	2.1	1.5
B(a)P massima concentrazione giornaliera [ng/m ³]	10.0	7.8
Rendimento percentuale	98%	89%


Fig. 7. Medie giornaliere di B(a)P a Bormio nei due siti di misura.

nell'ultima parte del monitoraggio (dalla seconda metà di marzo a tutto aprile 2018) (settori verdi del grafico). In questi periodi le temperature a Bormio sono state sensibilmente maggiori rispetto a quelle registrate nella parte centrale dell'inverno e questo ha determinato una diminuzione di alcune fonti di emissione.

Il B(a)P è un inquinante tipicamente emesso nelle combustioni e questa corrispondenza con il PM₁₀ nel periodo 1°

novembre - 15 marzo, indica nella sorgente combustione una delle principali cause dell'inquinamento invernale a Bormio.

Dal confronto delle concentrazioni di B(a)P di Bormio e del resto della Regione, emerge che i valori di B(a)P a Bormio sono più alti (linea blu in Fig. 9) rispetto alla mediana di quelli misurati sull'intero territorio regionale (linea rossa).

Per la corretta valutazione dei livelli di concentrazione di B(a)P riscontrati a

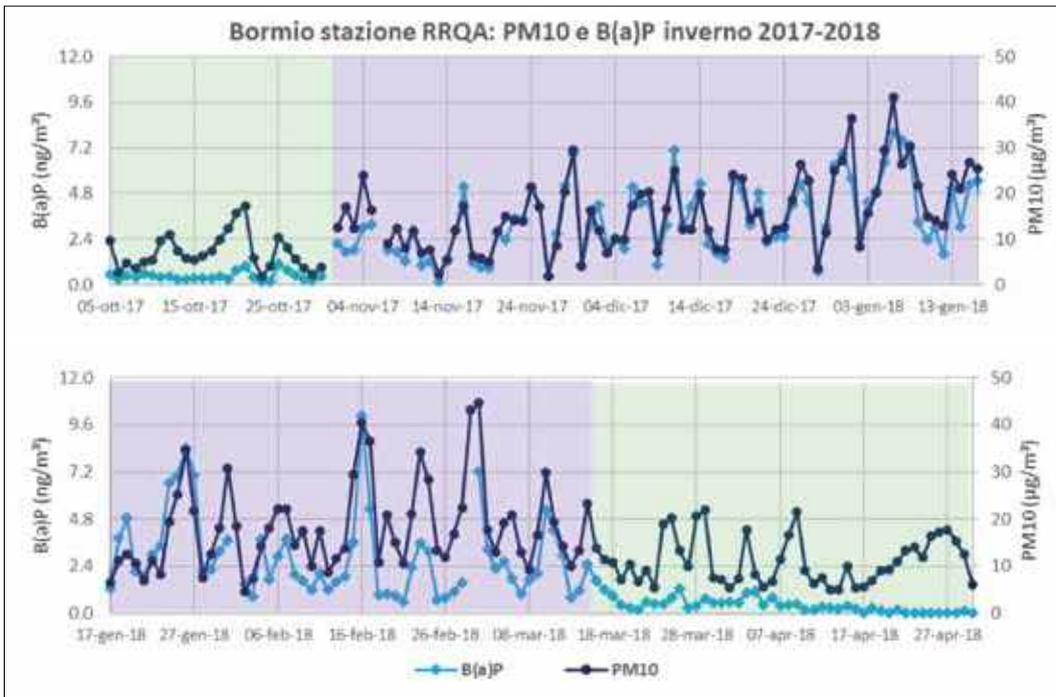


Fig. 8. Confronto PM₁₀ e B(a)P a Bormio stazione RRQA.

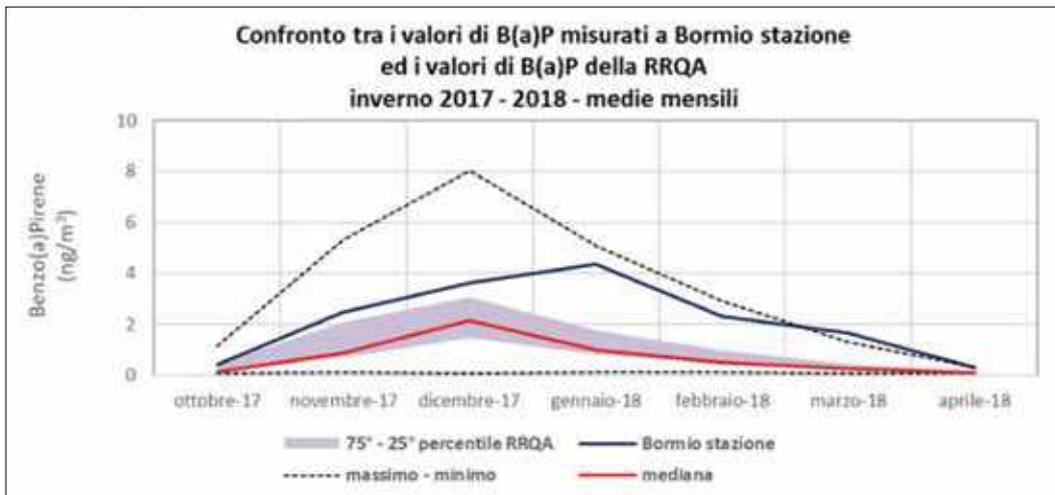


Fig. 9. Confronto delle medie mensili del B(a)P Bormio e B(a)P RRQA.

Bormio, è stata stimata la media annuale riferita all'anno 2017, considerando le acquisizioni della campagna di misura. Questa modalità di stima risulta rappresentativa dal momento che è stata effettuata sulla base dei valori rilevati in un periodo (stagione invernale) in cui questo inquinante risulta particolarmente

incidente a causa della presenza delle sue fonti emmissive. Rapportando per i 14 siti appartenenti alla RRQA della Lombardia il valore della concentrazione media annuale 2017 di B(a)P alla concentrazione media calcolata sui giorni della campagna di misura di Bormio, si è determinata la retta di interpolazione mediante

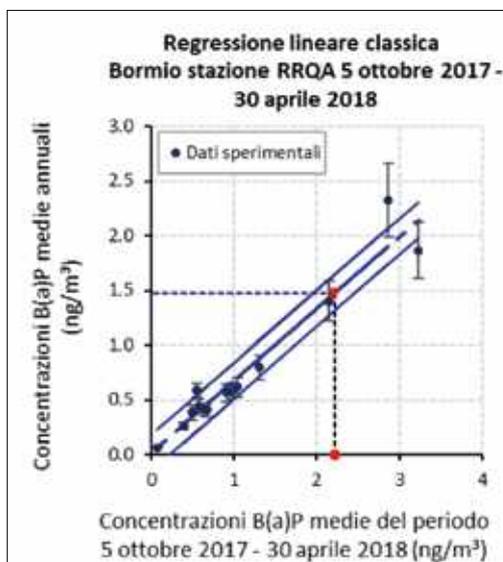


Fig. 10.

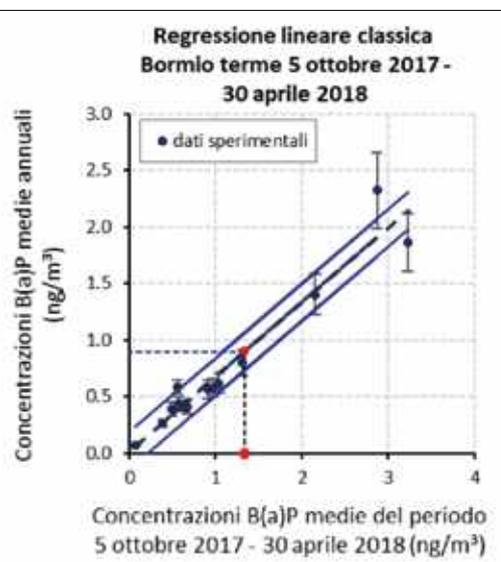


Fig. 11.

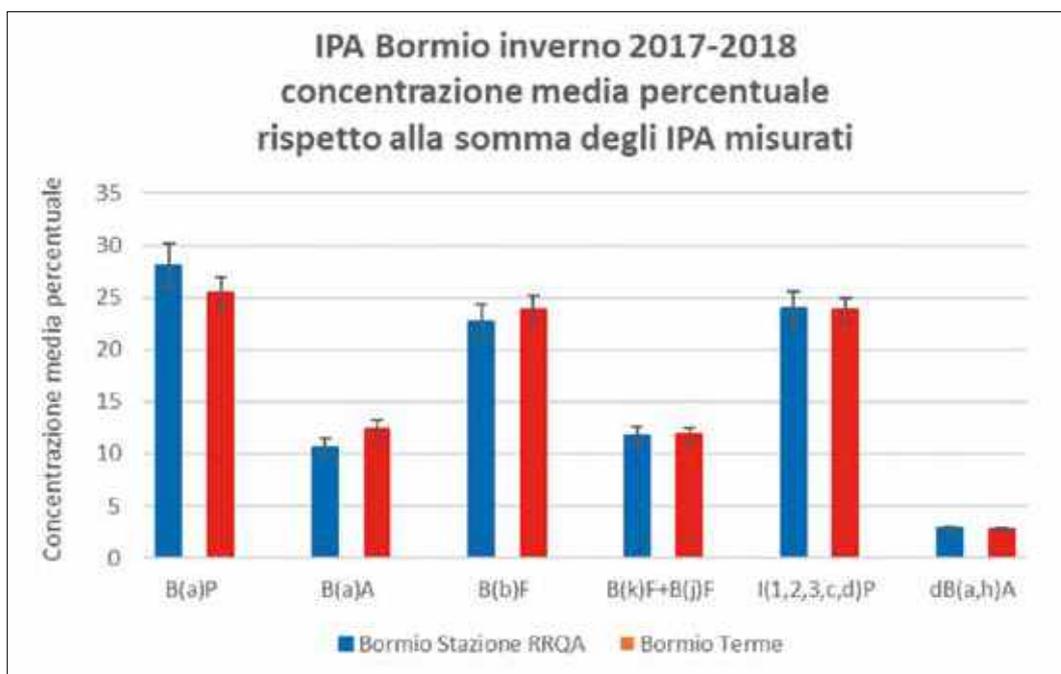


Fig. 12. IPA nei due siti di Bormio. Concentrazione media percentuale. L'errore indicato è riferito alla deviazione standard della media.

regressione lineare classica. Il coefficiente di correlazione $R^2=0.94$ indica una correlazione altamente significativa. Ciò ha permesso la stima della concentrazione media annuale per Bormio stazione RRQA (Fig. 10), per l'anno 2017, che è

risultata pari a 1.48 ng/m^3 con una incertezza di 0.17 ng/m^3 che indica il superamento del valore limite.

Le misure di B(a)P dell'altro sito di campionamento, Bormio Terme (Fig. 11), hanno determinato una concentrazione

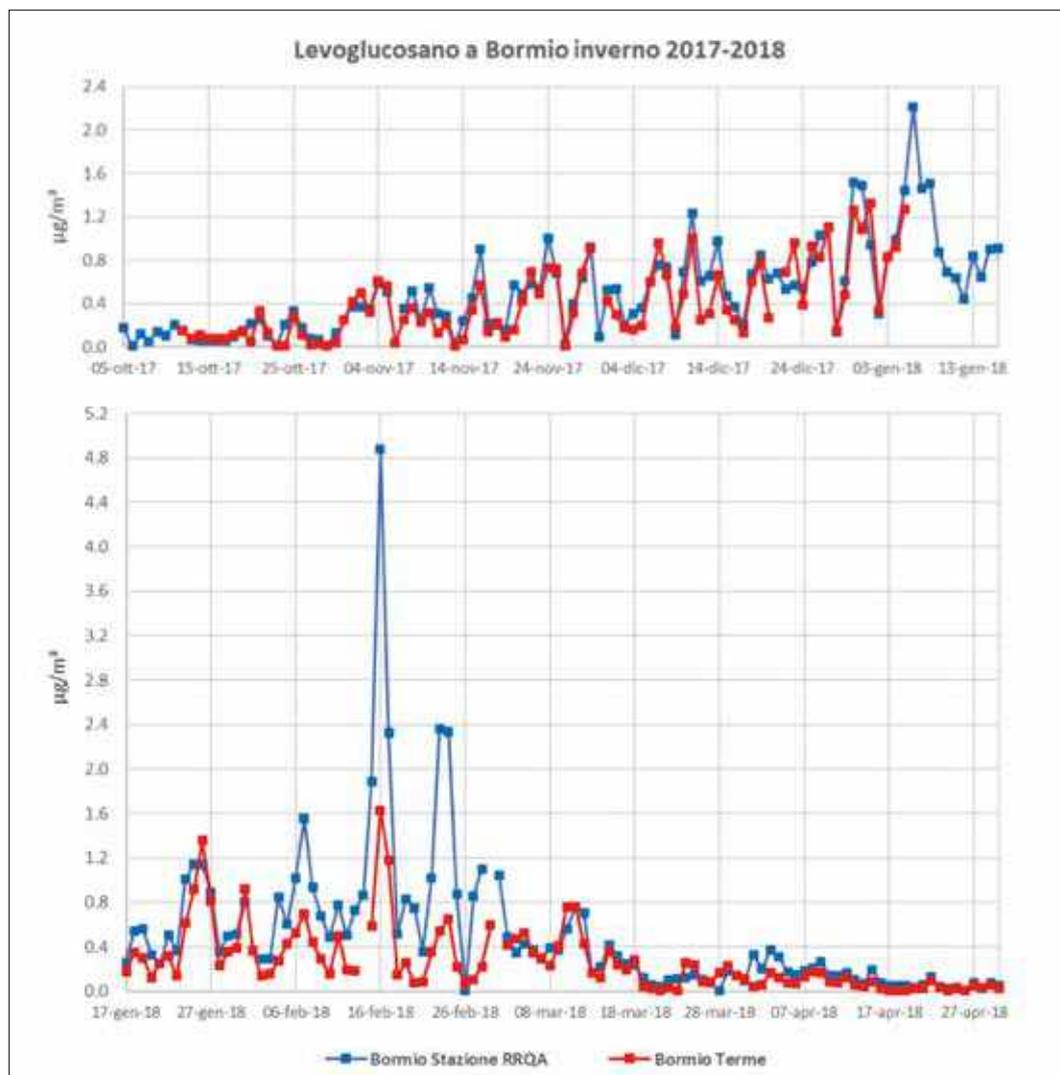


Fig. 13. Levoglucosano a Bormio nei due siti di misura.

media annuale di 0.90 ng/m^3 con la stessa incertezza del caso precedente; da ciò segue una probabilità del 27% per il superamento del valore limite nell'anno 2017.

Seguendo le indicazioni della normativa [3], al fine di verificare la costanza dei rapporti nel tempo e nello spazio tra il benzo(a)pirene e gli altri Idrocarburi Policiclici Aromatici di rilevanza tossicologica, l'analisi degli IPA nel PM_{10} ha riguardato anche la determinazione delle concentrazioni di benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(j)fluorantene, indeno(1,2,3,c,d)pirene e dBenzo(a,h)antracene. In Fig. 12

sono riportati i valori di concentrazione media, espressi come percentuale rispetto la somma degli IPA misurati, nei due siti di misura. Le differenze tra i valori di Bormio stazione RRQA e Bormio Terme risultano statisticamente irrilevanti. Ciò indica che nei due siti stiamo trattando la stessa tipologia di sorgente emissiva.

Levoglucosano nel PM_{10}

Il levoglucosano contenuto nel PM_{10} è uno zucchero che rappresenta un traccian-te specifico della combustione della legna (biomassa) perché si forma a seguito della decomposizione termica della cellulosa

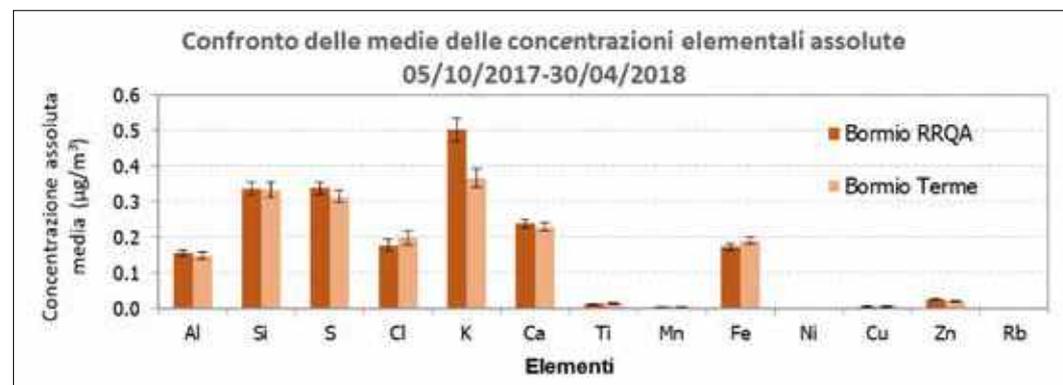
Tab. 3. Dati statistici invernali del levoglucosano a Bormio e Milano.

Statistica dei valori di Levoglucosano nel periodo 1 novembre 2017 al 15 marzo 2018	Bormio stazione RRQA	Bormio Terme	Milano via Pascal
Levoglucosano media periodo [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	0.7	0.5	0.7
Rapporto Levoglucosano-PM10 media percentuale del periodo	4%	3%	1.5%

Tab. 4. Statistiche essenziali degli elementi rilevati nei due siti.

Bormio RRQA	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Rb
media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.16	0.34	0.34	0.18	0.50	0.24	0.01	0.01	0.17	0.001	0.01	0.02	0.002
dev.st.media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00004	0.001	0.001	0.0001
max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.63	1.25	1.85	2.14	4.99	0.83	0.05	0.02	0.61	0.005	0.15	0.09	0.01
rendimento (%)	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98

Bormio Terme	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Rb
media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.15	0.33	0.32	0.20	0.37	0.23	0.01	0.004	0.19	0.001	0.01	0.02	0.001
dev.st.media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.01	0.001	0.0002	0.01	0.00004	0.001	0.001	0.0001
max ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.67	1.37	1.67	1.54	3.35	1.11	0.08	0.01	0.74	0.005	0.20	0.07	0.01
rendimento (%)	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93


Fig. 14. Confronto delle medie delle concentrazioni elementari assolute nella fase invernale della campagna.

durante la sua combustione. A causa del consumo di legna per il riscaldamento residenziale, la concentrazione di levoglucosano è in genere alta durante i mesi invernali, mentre rimane al di sotto dei limiti di rilevabilità strumentale durante i mesi estivi. In Fig. 13 sono riportati gli andamenti delle concentrazioni medie giornaliere di levoglucosano determinati a Bormio nei due siti di misura della campagna invernale, che risultano essere generalmente confrontabili, a parte alcuni episodi nel mese di febbraio.

Le osservazioni fatte sopra per i valori di PM_{10} e di B(a)P valgono anche nel

confronto tra PM_{10} e levoglucosano. Anche in questo caso si individuano due periodi distinti: in entrambi i siti, da novembre 2017 alla prima metà di marzo 2018, si osserva una corrispondenza tra i valori medi giornalieri di PM_{10} e il levoglucosano. Questa corrispondenza è invece ridotta o non si osserva nella prima parte (ottobre 2017) e nell'ultima parte (dal 15 marzo in poi) del periodo di monitoraggio.

Per valutare la frazione di polveri sottili presenti in aria a Bormio dovuta all'utilizzo della legna, sono da considerare, nel PM_{10} , sia i valori assoluti sia i valori percentuali di levoglucosano. La

concentrazione media di levoglucosano ed il rapporto percentuale levoglucosano-PM₁₀ nel periodo dal 1° novembre 2017 al 15 marzo 2018 nei due siti di misura di Bormio e nella stazione di Milano via Pascal sono indicati in Tab. 3.

I valori misurati a Bormio, in entrambi i siti, rilevano una considerevole influenza della combustione della biomassa legnosa sulla qualità dell'aria.

Il confronto fra Bormio e Milano mostra una equivalenza nei valori medi misurati nel periodo critico e, viceversa, una caratterizzazione di Bormio nella percentuale di levoglucosano nel PM₁₀ con il 4% e 3% nei due siti di Bormio rispetto all'1.5% di Milano. La situazione rilevata a Bormio è analoga a quanto osservato anche in altri siti alpini italiani [5]. La percentuale di levoglucosano presente nelle polveri sottili a Milano è raffrontabile con un contributo al PM₁₀ del 24% da parte della combustione delle biomasse nel periodo invernale. I valori della percentuale di levoglucosano a Bormio indicano un contributo alla massa del PM₁₀, dovuto all'utilizzo della legna, ben maggiore.

Gli elementi nel PM₁₀

I filtri campionati, con i quali è stata determinata la concentrazione di massa del PM₁₀, sono stati sottoposti a spettrometria XRF per individuare la presenza e la relativa concentrazione degli elementi. Dai dati raccolti a Bormio elementi quali P, V, Br, Cr e Pb sono stati, nella gran parte dei campioni analizzati, al disotto del limite di rilevabilità strumentale (lmr) in entrambi i siti.

Nella Tab. 4 sono riportate alcune statistiche essenziali degli elementi. Tra tutti

gli elementi rilevati, gli unici per i quali è definito dalla normativa un valore medio annuale che non deve essere superato sono il piombo, con un valore limite di 0.500 µg/m³ e il nichel con un valore obiettivo di 0.020 µg/m³ [3]. Tali valori sono ampiamente rispettati in entrambi i siti.

Gli elementi risultati frequentemente al di sotto del proprio lmr non sono stati utilizzati nelle successive elaborazioni.

Le medie delle concentrazioni elementali di entrambi i siti insieme alla deviazione standard di ciascuna media, non risultano differenti significativamente nei due siti, se non per il potassio.

Per avere una indicazione di quanto le concentrazioni dei diversi elementi presenti nel particolato atmosferico risultino alterate per la presenza di emissioni antropiche, sono stati calcolati i fattori di arricchimento che esprimono quanto un elemento in aria, risulti arricchito rispetto alla sua naturale concentrazione nel terreno. Il FA è il rapporto tra la concentrazione in aria di un elemento e quella dell'elemento di riferimento diviso l'analogo rapporto tra le concentrazioni nel suolo dell'elemento considerato e l'elemento di riferimento [6]:

$$FA = \frac{[C_{LARIA}]/[C_{TeLARIA}]}{[C_{ISUOLO}]/[C_{refSUOLO}]}$$

Il FA è stato calcolato usando come riferimento il Silicio (considerato avente unica sorgente il terreno), utilizzando la composizione elementale del suolo media. In Tab. 5 sono riportati i fattori di arricchimento per i due siti, calcolati

Tab. 5. Confronto tra siti dei Fattori di Arricchimento.

5 ottobre 2017- 30 aprile 2018	Fattori di arricchimento												
	Al [#]	Si [#]	S [#]	Cl [#]	K [#]	Ca [#]	Ti [#]	Mn [#]	Fe [#]	Ni [#]	Cu [#]	Zn [#]	Rb [#]
Bormio RRQA	2	1	165	548	43	2	3	6	3	12	22	73	23
Bormio Terme	2	1	138	526	28	2	3	4	4	13	37	49	15

utilizzando come riferimento le concentrazioni determinate nel suolo dell'area di Milano, non avendo a disposizione misure locali.

Dalla tabella è possibile evidenziare che i fattori di arricchimento nei due siti risultano simili in ordine di grandezza, con FA elevati per S e Cl; lo zolfo prende parte nella formazione di particolato secondario inorganico, in particolare di solfato d'ammonio; il cloro ha varie origini sia naturali che antropiche legate ad attività industriali e nel periodo invernale può essere un indicatore non specifico della combustione da legna, oltre ad essere

dovuto allo spargimento del sale per lo scioglimento del ghiaccio nelle strade. Gli elementi come Al, Si, Ca, Ti, Mn e Fe presentano FA prossimi all'unità confermando quindi una chiara origine naturale (o perlomeno crostale), mentre i fattori di arricchimento di K, Ni, Cu, Zn, e Rb suggeriscono la presenza di sorgenti di natura mista, sia antropica che naturale, riconducibili a processi di combustione, per esempio della legna.

Il potassio è un tracciante non specifico delle combustioni di biomasse, ma in assenza di esse ha natura terrigena. Per ricercarne le sorgenti antropiche durante il periodo invernale, è stata calcolata la correlazione tra il levoglucosano e la frazione di origine antropica del potassio calcolata come

$$K_{\text{terr}} = \frac{K}{\text{FA}} \quad K_{\text{no terr}} = K - K_{\text{terr}}$$

La buona correlazione tra il potassio non terrigeno ed il levoglucosano a Bormio, nei due siti (Figure 15 e 16), evidenzia la presenza di combustioni di biomasse nel periodo invernale.

Quanto supposto fin qui circa le possibili sorgenti del particolato trova conferma nell'analisi a cluster mostrata nelle Fig. 17 e 18 tra le concentrazioni elementari assolute, benzo(a)pirene ed il levoglucosano.

Dalle figure precedenti, risulta chiaramente identificato il cluster della combustione di biomassa, in quanto contiene il levoglucosano che ben correla con la componente antropica del potassio e con il B(a)P. Anche la correlazione con il rubidio e lo zinco è riconducibile allo stesso tipo di sorgente. Un altro cluster formato da Al, Si, Ti, Fe e Ca, ma anche Mn a Bormio Terme, descrive la componente terrigena, legata quindi alla risospensione. Nichel e rame individuano la componente da traffico legata all'usura delle parti meccaniche degli automezzi. Rimangono separati dal resto, e pertanto hanno fonti emissive diverse, lo zolfo, che come già detto

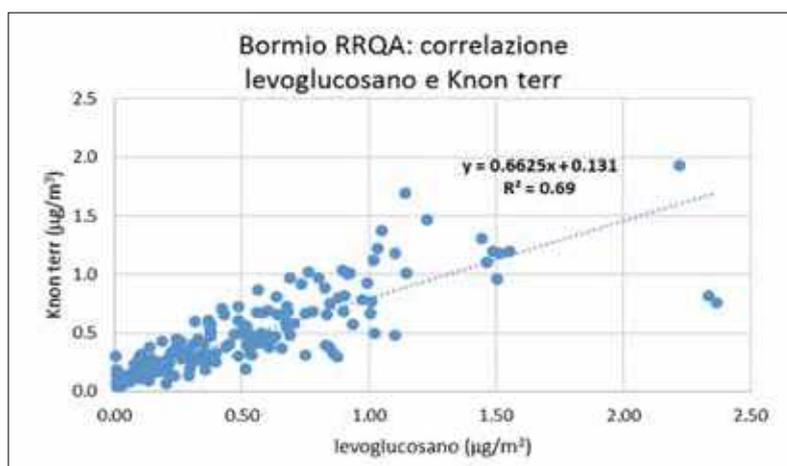


Fig. 15. Correlazione tra la componente non terrigena del potassio e il levoglucosano a Bormio RRQA.

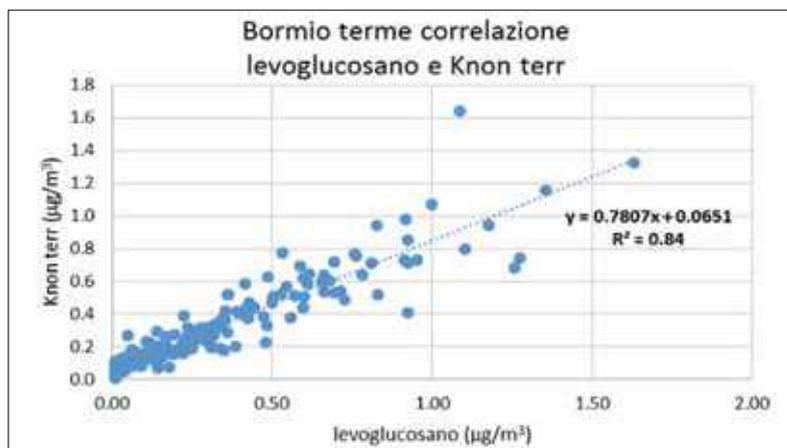


Fig. 16. Correlazione tra la componente non terrigena del potassio e il levoglucosano a Bormio Terme.

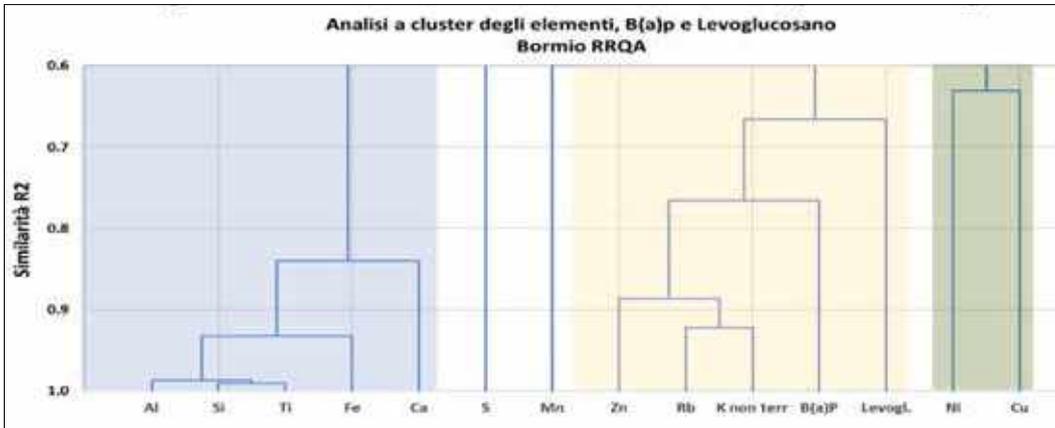


Fig. 17. Analisi a cluster delle medie delle concentrazioni elementari assolute, del B(A)P e del levoglucosano rilevate a Bormio RRQA.

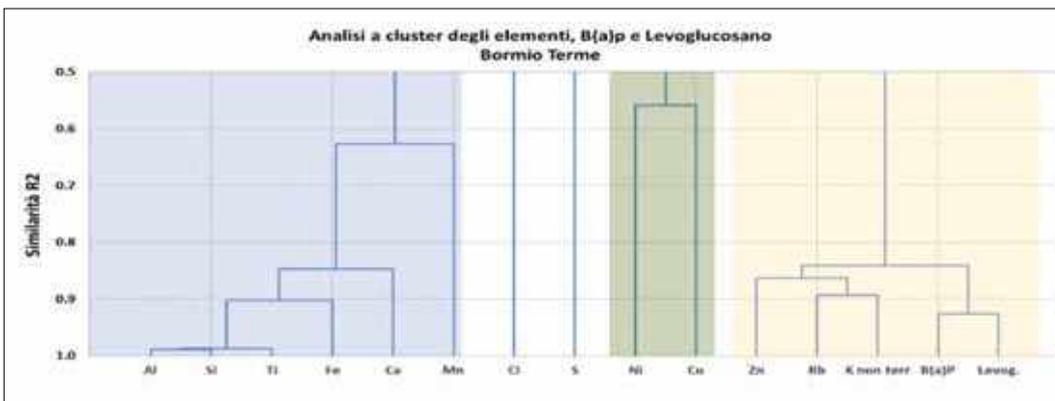
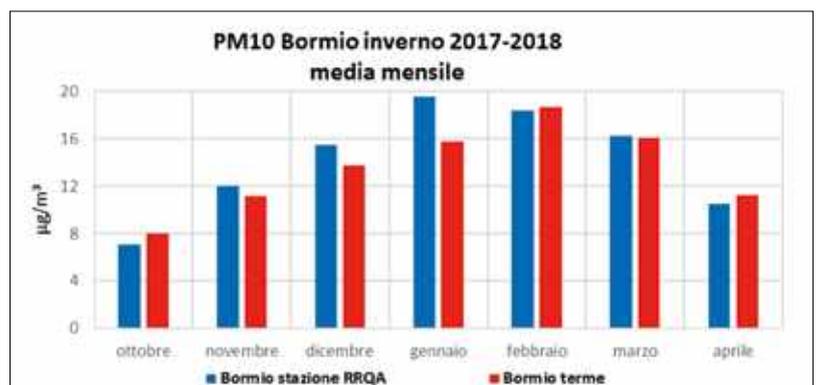


Fig. 18. Analisi a cluster delle medie delle concentrazioni elementari assolute, del B(A)P e del levoglucosano rilevate a Bormio Terme.

ha natura secondaria, ed il cloro che ha origini varie sia naturali che antropiche. Tutto ciò è concorde con quanto è risultato dalle correlazioni precedentemente viste ed è un'ulteriore evidenza di come le emissioni di B(a)P a Bormio siano da attribuirsi principalmente alle combustioni di biomassa. Inoltre, dal dendrogramma è possibile rilevare quanto dedotto precedentemente dall'analisi dei fattori FA, e cioè che Al, Si, Ca, Ti, Fe e Mn hanno come sorgente prevalente la risospensione (natura terrigena), mentre tutti gli altri elementi hanno diverse sorgenti antropiche o formazione prettamente secondaria, come lo zolfo.



Confronto tra i dati dei due siti di misura

Il campionamento nei due siti di Bormio stazione RRQA e Bormio Terme è stato effettuato con l'intento di

Fig. 19. PM₁₀ nei due siti di Bormio.

Fig. 20. Benzo(a)pirene nei due siti di Bormio.

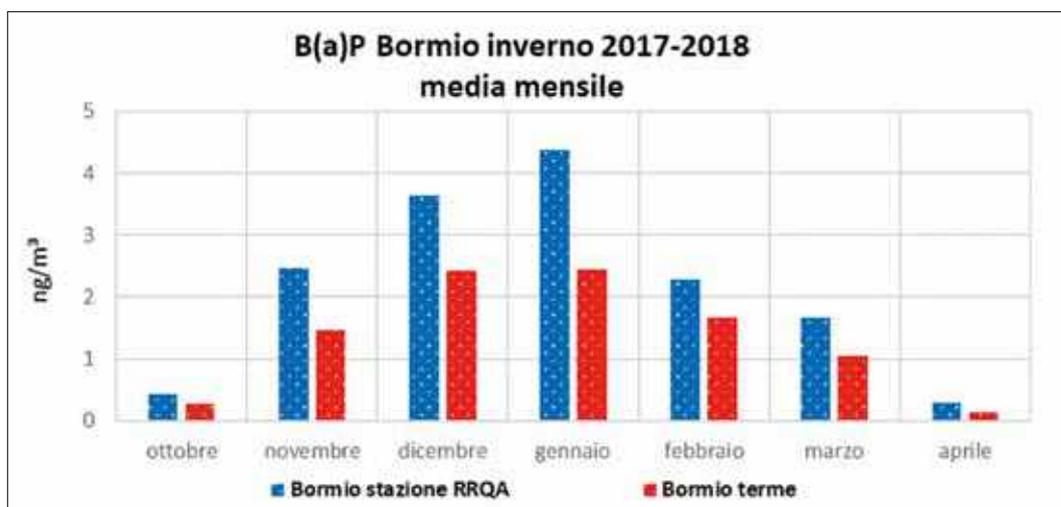


Fig. 21. Levoglucosano nei due siti di Bormio.

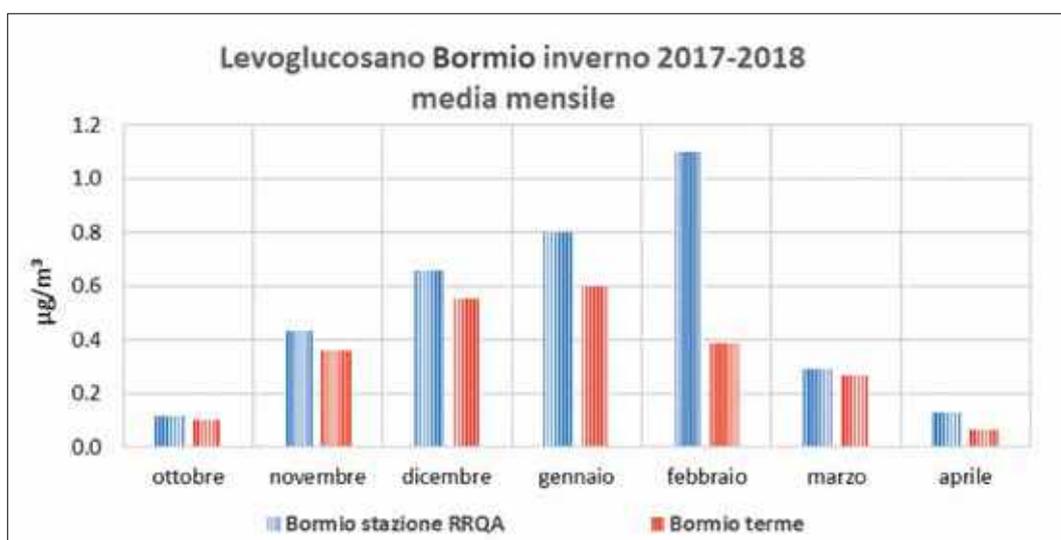
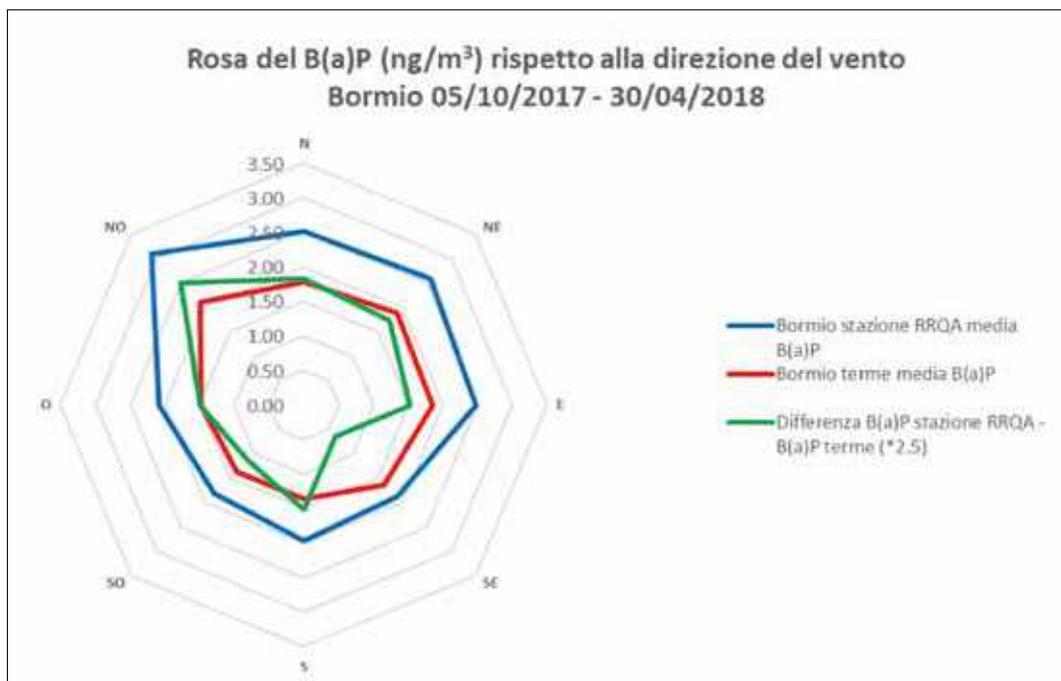


Fig. 22. Rosa dell'inquinamento relativa al B(a)P.



individuare l'omogeneità o meno dell'inquinamento atmosferico, su una più ampia frazione del territorio comunale.

I valori di PM_{10} , levoglucosano e, in maniera più marcata, benzo(a)pirene nel sito di Bormio RRQA nel centro storico sono risultati superiori rispetto a quelli rilevati presso il sito di Bormio Terme nella zona periferica della città (Fig. 19, 20 e 21). I valori più alti, in particolare, di levoglucosano, essendo un tracciante della combustione della legna, indicano una maggiore influenza delle combustioni di biomassa nella parte di territorio comunale valutata con la cabina fissa della RRQA. Nondimeno, l'analisi delle concentrazioni di B(a)P in funzione della direzione del vento (Rosa del B(a)P Fig. 22) mostra come la maggior differenza nei valori dei due siti di questo inquinante atmosferico si abbia quando il vento proviene da nord-ovest. In questa situazione (vedi Figura 1, posizione dei siti di misura) il punto di campionamento di Bormio stazione RRQA risulta sottovento ad una porzione di abitato superiore rispetto al punto di campionamento di Bormio Terme; quest'ultimo sito presenta quindi una tendenza a rilevare concentrazioni inferiori rispetto al sito del centro storico.

Analisi di source apportionment del PM_{10}

Come esposto nei capitoli precedenti, i dataset di speciazione chimica, raccolti nei due siti di Bormio sono composti da elementi, IPA e Levoglucosano. Questi dataset sono stati ulteriormente elaborati attraverso l'applicazione di tecniche di source apportionment. Queste tecniche permettono una valutazione anche quantitativa del contributo delle sorgenti, primarie e secondarie, alle concentrazioni di PM rilevate.

L'analisi si basa su dati ambientali (concentrazione delle diverse specie nel PM) misurati nel punto recettore per risalire, sotto la basilare ipotesi di conservazione della massa, al numero, alla tipologia ed al contributo delle diverse sorgenti di emissione che determinano

la situazione ambientale osservata [7].

L'equazione di base sottostante l'algoritmo di calcolo è la seguente:

$$C_{ij} = \sum a_{ik} S_{kj} N_k = 1$$

Dove C_{ij} è la concentrazione della i -esima specie nel j -esimo campione, a_{ik} è la frazione di massa della specie i -esima emessa dalla k -esima sorgente, S_{kj} è il contributo della k -esima sorgente al j -esimo campione e N_k è il numero delle sorgenti.

Il modello a recettore multivariato applicato in questa campagna è la PMF, nella sua ultima released (versione PMF5), sviluppato dall'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente Americana (U.S. Environmental Protection Agency). Il modello è accessibile liberamente dal sito internet dell'EPA [8].

Generalmente l'analisi PMF viene applicata a database di speciazione chimica completa, cioè database che contengono informazioni sulle componenti del PM_{10} (in particolare frazione carboniosa, frazione ionica e frazione elementare). A Bormio sono stati misurati "solo" gli elementi, gli IPA e il levoglucosano e non sono quindi disponibili informazioni sul comportamento della frazione carboniosa e della frazione ionica.

In questa campagna il maggior interesse è però volto alla sorgente Combustione di Biomassa, che ha come tracciante univoco il levoglucosano. Questo permette di separare in modo solido questa sorgente dalle altre che concorrono alla formazione del PM_{10} .

Per verificare la possibilità di evidenziare il contributo della Combustione di Biomassa a partire dalla misura della frazione elementare e del levoglucosano nel PM_{10} , alcuni test sono stati effettuati su un database in cui fosse disponibile la speciazione completa. Tale database è stato analizzato prima nel suo complesso ("Speciazione completa") e poi considerando solo gli elementi, il levoglucosano e gli IPA ("Speciazione parziale"), come nel caso della campagna in oggetto, in modo

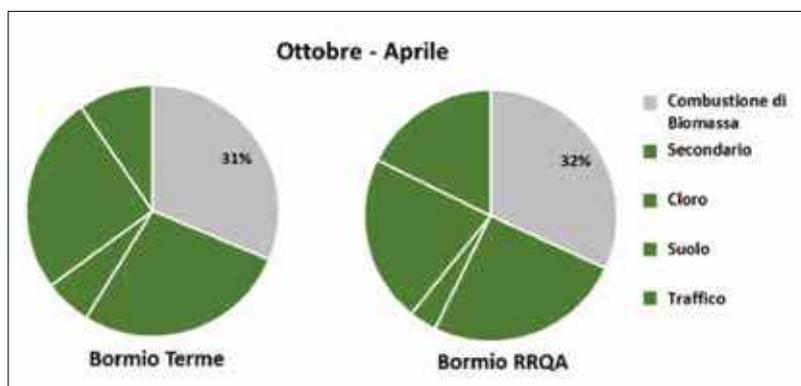


Fig. 23. Apporzionamento del PM₁₀ ricostruito a Bormio Terme e a Bormio RRQA (12 ottobre 2017 – 30 aprile 2018).

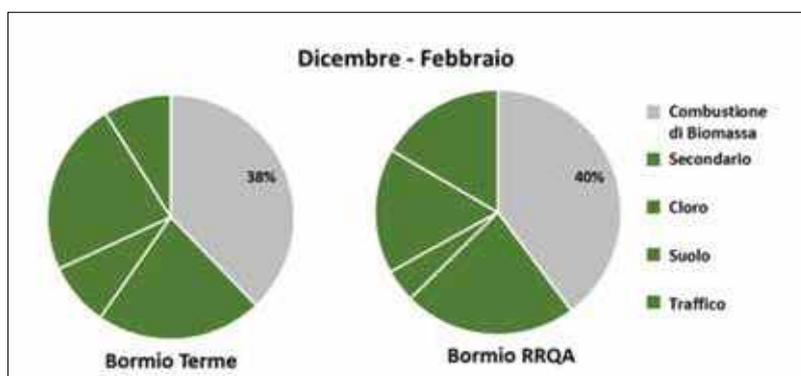


Fig. 24. Apporzionamento del PM₁₀ ricostruito a Bormio Terme e a Bormio RRQA (1° dicembre 2017 – 28 febbraio 2018).

da valutare eventuali differenze tra i due approcci.

Come database di test è stato utilizzato il database di Milano – via Pascal composto dalla componente elementale con numero atomico $Z > 11$ (misurata con la tecnica spettrometria a raggi X di fluorescenza a dispersione di energia - ED-XRF), dalla componente ionica (misurata in cromatografia Ionica), dalla componente carboniosa (misurata con la tecnica TOR/TOT) e dagli IPA (misurati con la tecnica GC/MS) nel PM₁₀. Per il test è stato utilizzato il periodo corrispondente alla campagna di Bormio.

L'applicazione della PMF al database di speciazione completa mostra sostanzialmente l'identificazione di sette fattori, cui sono state assegnate le seguenti categorie di sorgenti: Traffico Exhaust,

Traffico non Exhaust, Solfato Secondario, Cloro, Combustione di Biomassa, Suolo (ovvero la componente naturale della risospensione di polvere dal suolo) e Nitrate Secondario.

Il database di speciazione chimica completa è stato ri-sottoposto ad una seconda analisi PMF nella quale è stato ridotto il numero di fattori fino a 4, in modo da studiare la stabilità del fattore Combustione di Biomassa. Nella soluzione a 4 fattori, il contributo della Combustione di Biomassa risulta ancora coerente con quanto trovato nell'analisi precedente nella quale sono stati presi in considerazione 7 fattori.

Le altre sorgenti risolte nella soluzione a 7 fattori si riuniscono, in questa seconda analisi a 4 fattori, in un primo "macrofattore" nominato "secondario" che raggruppa solfato secondario e nitrato secondario ed un secondo "macrofattore" che raggruppa il risollevarimento di polvere dal suolo ed il traffico (contributo primario). Il Cloro rimane invece separato. Sommando i contributi in massa delle diverse sorgenti risolte nell'analisi a 7 fattori, ritroviamo la massa dei "macrofattori" ottenuti nella soluzione a 4 fattori.

L'analisi PMF è stata quindi applicata nuovamente al database parziale di Milano – Via Pascal, utilizzando le stesse e sole specie chimiche misurate a Bormio (componente elementale, IPA e levoglucosano); sono stati identificati quattro fattori, cui sono stati assegnati i seguenti nomi: Combustione di Biomassa, Secondario, Cloro e Suolo + Traffico. Il contributo della sorgente Combustione di Biomassa ottenuto utilizzando solo la speciazione parziale è risultato ancora confrontabile con quanto ottenuto utilizzando la speciazione completa.

Avendo quindi verificato che l'analisi PMF applicata ad un database di speciazione chimica non completa è solida per quanto riguarda la determinazione della componente Combustione di Biomassa tracciata essenzialmente dal levoglucosano, l'analisi PMF è stata applicata ai dati raccolti a Bormio nei due siti.

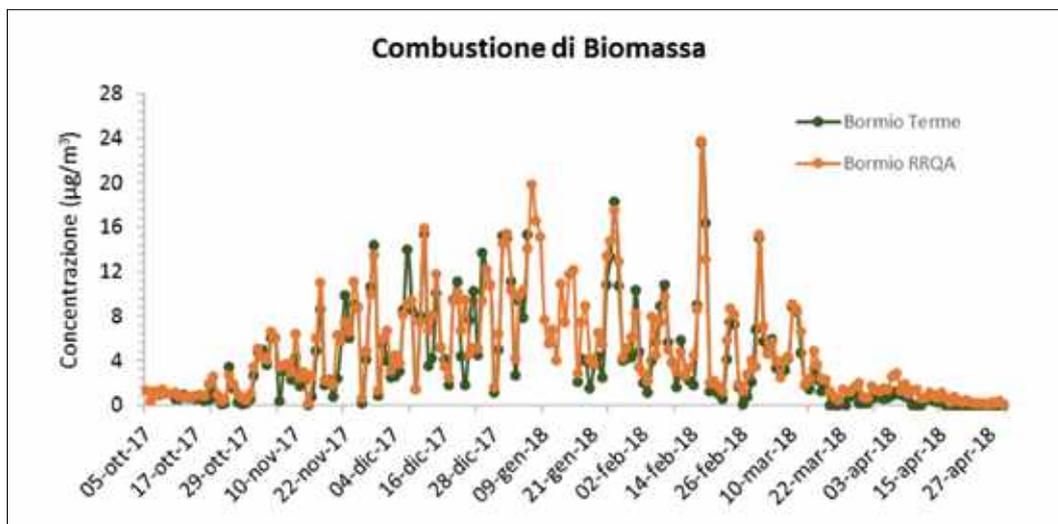


Fig. 25. Contributo giornaliero al PM_{10} della sorgente Combustione di Biomassa nei due siti della campagna (Bormio Terme e Bormio RRQA).

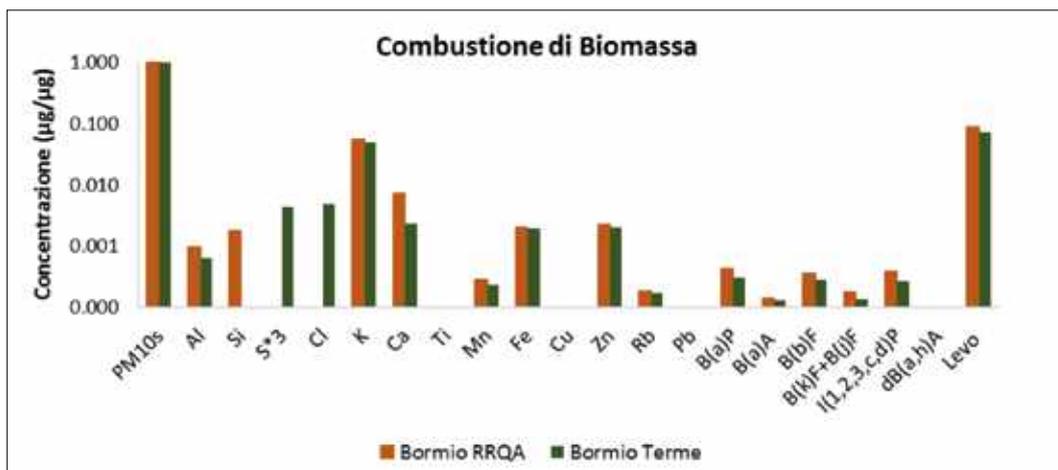


Fig. 26. Profilo della sorgente Combustione di Biomassa nei due siti della campagna (Bormio terme e Bormio RRQA).

In entrambi i siti della campagna di Bormio sono stati identificati il fattore Combustione di Biomassa, il Traffico, la componente secondaria, il Suolo, ed il Cloro. In Fig. 23 è mostrato il contributo della combustione di biomassa al PM_{10} nei due siti della campagna, nell'intero periodo della Campagna (12 ottobre 2017–30 aprile 2018). Il contributo della Combustione della Biomassa risulta confrontabile nei due siti. In Fig. 24 è mostrato il contributo della combustione della

biomassa come media sul solo trimestre invernale (1° dicembre 2017 – 28 febbraio 2018) pari al 38% e 40% nei due siti di misura. Si nota quindi un aumento del contributo di tale sorgente alla massa del PM_{10} nel periodo centrale dell'inverno.

In Fig. 25 è mostrato l'andamento giornaliero della sorgente Combustione di Biomassa. Tale sorgente presenta un contributo confrontabile nei due siti sia in termini di media sul periodo ($4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a Bormio RRQA e $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a

Bormio Terme), sia in termini di andamento giornaliero.

Per completezza in Fig. 26 è mostrato il profilo del fattore riconosciuto come Combustione di Biomassa nei due siti della campagna. Anche i due profili sono confrontabili.

In entrambi i siti più dell'90% della varianza spiegata degli IPA considerati è associata alla sorgente combustione di biomassa. Questi sembrano quindi associati principalmente alla combustione della legna e non al traffico veicolare a Bormio nel periodo invernale.

CONCLUSIONI

La quantificazione e l'analisi delle polveri fini presenti in atmosfera nei due punti di campionamento di Bormio nella stagione invernale ottobre 2017 – aprile 2018 hanno mostrato una situazione articolata.

La concentrazione di PM_{10} è modulata dalla capacità o meno dell'atmosfera di disperdere questo inquinante attraverso l'azione del vento. Bormio a 1225 metri s.l.m. risente positivamente di venti in quota che spesso non si propagano nel fondovalle Valtellinese ed in Pianura Padana.

Il PM_{10} non ha mai superato, nel periodo di studio, il valore limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ della concentrazione media giornaliera stabilita dalla normativa ed ha avuto, negli oltre sei mesi di campionamento, un valore medio di $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'analisi chimica del particolato atmosferico raccolto ha permesso, tra l'altro, l'analisi di un importante componente del PM_{10} , il benzo(a)pirene, un idrocarburo per il quale è definito dalla normativa un valore obiettivo per la salvaguardia della salute umana di $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ da non superare con la concentrazione media annuale. La stima della media per l'anno 2017 del B(a)P è stata superiore o prossima al valore obiettivo nei due siti ($1.5 \text{ ng}/\text{m}^3$ nel sito di misura di Bormio stazione RRQA e di $0.9 \text{ ng}/\text{m}^3$ nel sito di Bormio Terme).

Il B(a)P viene rilasciato quando si

è in presenza di una cattiva combustione (combustione incompleta), ad esempio nelle caldaie per il riscaldamento domestico che utilizzano combustibili poco raffinati, nelle stufe e nei camini a legna, oltre che dal traffico veicolare.

Il levoglucosano, tracciante specifico della combustione della biomassa, ha avuto valori in buona corrispondenza con il PM_{10} nel periodo più freddo della campagna di misura. La concentrazione e la percentuale di levoglucosano presenti nel PM_{10} indicano la considerevole influenza dell'utilizzo della legna all'inquinamento da polveri sottili nell'aria di Bormio.

Questa valutazione è supportata quantitativamente dall'applicazione delle tecniche modellistiche di Source Apportionment e conferma le stime dell'inventario sulle emissioni INEMAR.

L'analisi di sensibilità dei risultati della PMF effettuata su un Dbase ridotto in termini di specie monitorate è stata provata a partire da un dataset completo e via via ridotto in termini specie, mantenendo però il tracciante specifico della sorgente di interesse: le combustioni di biomassa. Il contributo per questa sorgente si è mantenuto stabile. Pertanto, i risultati del SA sul sito di Bormio appaiono solidi per la sorgente di maggior interesse: Combustioni di biomassa.

La differenza tra i valori di PM_{10} , B(a)P e levoglucosano tra i due siti di campionamento con Bormio stazione RRQA più inquinato di Bormio Terme, si giustifica dal fatto che il sito di Bormio Terme è spesso sopravvento ad una porzione di territorio comunale urbanizzato.

Il sito della stazione della RRQA si conferma quindi rappresentativo ai fini dell'esposizione degli abitanti di Bormio rispetto al sito più periferico.

NOTE BIBLIOGRAFICHE

- [1] De Martini A. Carroccio L. Rapporto sulla qualità dell'aria della provincia di Sondrio – anno 2019. 2020. Pubblicazione sul sito di ARPA Lombardia: <https://www.arpalom->

bardia.it/qariafiles/RelazioniAnnuali/RQA_SO_2019.pdf

- [2] De Stefani G., De Martini A., Cuccia E. Campagna di approfondimento sulla qualità dell'aria nella stagione invernale – comune di Bormio. 2018 Pubblicazione sul sito di ARPA Lombardia: https://www.arpalombardia.it/Pages/Aria/Relazioni-e-valutazioni/Relazioni-stazioni_mobili.aspx?sez=rm&page=rm&provincia=SO&anno=2019
- [3] D.lgs. 155/2010. Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria pulita in Europa. Gazzetta Ufficiale n. 216 del 15/09/2010 – supplemento Ordinario 217.
- [4] Inventario delle emissioni della Lombardia - INEMAR: <http://www.arpalombardia.it/Pages/Aria/Inventario.aspx>
- [5] Pession G., Tombolato I. Emissioni di inquinanti dalla combustione di biomassa legnosa. Report finale. Aprile 2013. Pubblicazione Regione Valle d'Aosta - ARPA Valle d'Aosta
- [6] Eldred R., Cahill T., Feeney P.J. Particulate monitoring at US National Parks using PIXE. 1987. NUCL INSTRUM METH B 22, p. 289–295.
- [7] Hopke P.K. A guide to positive matrix factorization. 2000. Pubblicazione EPA.
- [8] PMF5 software and User Guide. Pubblicazione EPA: <http://www.epa.gov/ttn/scram/receptorindex.htm>.

ALESSANDRO DI MENNO
DI BUCCHIANICO (*),
RAFFAELA GADDI
ISPRA

(* alessandro.dimenno@isprambiente.it)

Il contributo naturale al particolato atmosferico: la valutazione della componente biologica e abiologica dell'aerosol

Riassunto – Questo lavoro presenta le principali attività svolte dall'Istituto Nazionale per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) sul tema della valutazione del contributo naturale alla composizione del particolato sospeso.

In particolare, viene spiegato l'approccio di standardizzazione per la dimostrazione e la sottrazione dei superamenti attribuibili a fonti naturali ai sensi della direttiva 2008/50/CE sulla qualità dell'aria ambiente. Vengono inoltre discusse le attività di studio e valutazione della presenza in aria di pollini allergenici e spore fungine, condotte da POLLnet, la rete di monitoraggio aerobiologico delle Agenzie regionali e provinciali del SNPA.

Parole chiave: materiale particolato, sorgenti naturali, monitoraggio pollinico, inquinamento atmosferico

The natural contribution to atmospheric particulate matter: evaluation of on the biological and abiological component of the aerosol

Summary – This work presents the main activities carried out by the Italian National Institute for Environmental Protection and Research (ISPRA) on the topic of evaluating the natural contribution to the composition of suspended particulate matter.

In particular, the standardization approach for the demonstration and subtraction of exceedances attributable to natural sources under the Directive 2008/50 | EC on ambient air quality is explained. The study activities and the evaluation of the presence of suspended allergenic pollens and fungal spores, conducted by POLLnet, the aerobiological monitoring network of the regional and provincial Agency of SNPA, are also discussed.

Keywords: particulate matter, natural sources, pollen monitoring, air pollution

1. INTRODUZIONE

In un periodo come questo, in cui le nostre abitudini, le nostre paure, le nostre vite sono sconvolte da una particella biologica, è interessante affrontare il tema del contributo naturale al particolato atmosferico. Per farlo si può partire da un evento di 200 anni fa.

È il 1815, in Europa è in corso il Congresso di Vienna, a giugno Napoleone verrà definitivamente sconfitto a Waterloo; l'Italia non esiste ancora, è divisa in regni, ducati e stato pontificio. La rivoluzione industriale (la prima) è in corso solo in Inghilterra, nel resto d'Europa le attività produttive sono più vicine a quelle del medioevo che a quelle dei giorni nostri. Charles Darwin è un bambino di 6 anni.

Quell'anno, dall'altra parte del mondo, in Indonesia, erutta il vulcano Tambora, l'emissione di polveri e di ceneri è tale da spargersi nei mesi successivi in tutta l'atmosfera terrestre. Nell'anno successivo, il 1816, il clima cambia, i raccolti vengono danneggiati, nevicata a maggio, le persone, letteralmente, muoiono di fame. Molti italiani emigrano in America ma lì trovano che, per lo stesso motivo, gli americani si stanno spostando nel West. Il 1816 è ricordato come l'anno senza estate, una catastrofe ambientale che ha cambiato la storia recente, causata da un evento emissivo di particolato naturale.

Il particolato atmosferico, che con i suoi superamenti del valore limite è il tema costante delle discussioni sull'inquinamento atmosferico nelle aree urbane, è infatti composto da una miscela complessa e variabile di costituenti chimici che vanno considerati singolarmente. Alcuni hanno origine antropica, altri naturale.

In breve, le principali caratteristiche variabili del particolato possono essere riassunte da questi quattro punti:

- Dimensioni variabili su 5 ordini di grandezza (da circa 0,002 a 100 μm in diametro aerodinamico);
- Diversità di forma e composizione;

- Variabilità del tempo trascorso dal momento del rilascio alla deposizione;
- Le particelle di aerosol possono trasformarsi sia immediatamente dopo l'emissione, sia durante la loro vita in sospensione, con profonde modificazioni della struttura fisica e chimica originaria.

Questi aspetti, nei fatti, limitano la significatività della misura della concentrazione di massa di PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$, importantissima per il suo valore storico di conoscenza, per la ricostruzione degli andamenti sul lungo periodo ma che non è in grado di evidenziare la natura complessa dei campioni prelevati.

Se noi, ad esempio, poniamo su un piano cartesiano la scomposizione nelle due frazioni granulometriche principali del materiale particolato: la frazione *coarse* e la frazione *fine* (v. Fig. 1) si vede chiaramente come a parità di concentrazione di massa le due componenti possono essere molto diverse e dare come risultato la stessa concentrazione di massa misurata, che è il valore che viene confrontato col limite di legge.

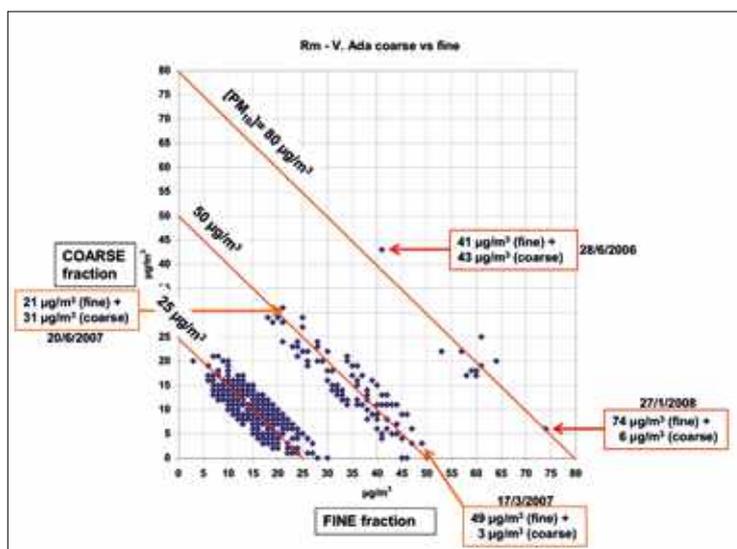


Fig. 1. Rappresentazione delle frazioni *Coarse* e *fine* in una serie di dati di PM_{10} di una stazione di Fondo Urbano (V. Ada, Roma).

Questa differenza di composizione in massa riflette la differente natura e una differente origine delle particelle campionate nelle stazioni di monitoraggio.

2. LA COMPONENTE NATURALE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Un elenco, non esaustivo, dei principali contributi naturali al particolato atmosferico può essere il seguente [1]:

- Trasporto di particelle naturali da regioni aride: le polveri di origine desertica possono avere un forte impatto sulla visibilità atmosferica e la composizione dell'aerosol, nonché sui livelli di PM. La polvere sahariana può contribuire più del 60% per il totale PM₁₀ nei paesi del Mediterraneo nel corso di un evento di forte inquinamento da polveri. Ciò può portare a superamenti della concentrazione media giornaliera di 50 µg/m³. Sebbene questi eventi vengano rilevati con una frequenza molto più elevata nel dominio del Mediterraneo, anche l'Europa centrale e settentrionale ne sono sporadicamente influenzate. Questo trasporto a lunga distanza di particelle minerali è avviato da massicci processi di risospensione nelle zone aride in Nord Africa. Eventi naturali con livelli elevati di PM₁₀ sono più frequenti nei periodi primaverili ed estivi. Le particelle di polveri sahariane possono rappresentare una frazione sia del PM₁₀ che del PM_{2,5}.
- Spray marino: l'aerosol marino si caratterizza in base alla sua origine e si distingue per due differenti tipologie una di origine primaria, principalmente sale marino (una frazione delle particelle di zolfo organico primario), e una di origine secondaria, costituita principalmente da solfato di sale marino e materia organica, entrambi prodotti mediante conversione da gas a particelle. Il sale è quantitativamente un importante contributo per la massa dell'aerosol marino.
- Eruzioni vulcaniche, attività sismica e geotermica: gli eventi vulcanici,

sismici e geotermici possono sporadicamente causare livelli elevati di PM₁₀. In Europa ciò è dovuto principalmente ad alcune isole dell'area mediterranea e all'Islanda. La cenere fine può rappresentare un'importante fonte locale. I vulcani emettono anche SO₂, che contribuisce alla formazione di particelle secondarie.

- Incendi boschivi (di origine naturale): gli incendi boschivi sono per lo più provocati dagli esseri umani (oltre il 90% secondo l'EEA). È molto difficile dimostrare che un incendio boschivo non è stato provocato dagli esseri umani. Gli incendi boschivi possono influenzare i livelli di PM e una combustione incompleta può causare il rilascio di quantità notevoli di CO. Soprattutto nelle regioni aride, le calde condizioni estive con forti venti possono aumentare notevolmente l'incendio, facendo sì che i pennacchi viaggino su lunghe distanze.
- Risospensione: diversi processi su superfici dure causano risospensione di polveri che può contribuire in modo significativo al carico di particelle trasportate dall'aria. Le particelle risospese possono essere di origine sia naturale che antropica e il fenomeno può essere causato da azioni sia naturali che umane, la turbolenza atmosferica è principalmente causata dal passaggio dei veicoli. L'abrasione del manto stradale e il degrado dei pneumatici sono fonti comuni di particolato risospeso.
- Particelle biologiche primarie: le particelle di Aerosol Biologico Primarie (*Primary biological aerosol particles*, PBAP) comprendono materiale che originariamente deriva da processi biologici senza variazione della composizione chimica del materiale. Includono singole unità come pollini, spore, batteri e virus, nonché materiale frazionato come detriti vegetali. Pollini e spore possono essere presenti nell'atmosfera in quantità molto grandi. La distribuzione spaziale dei PBAP dipende fortemente dalle condizioni

atmosferiche di trasporto; nelle aree urbane è prevalente la formazione di particelle più piccole come l'aerosol batterico, mentre le regioni rurali forniscono una grande quantità di pollini e spore. Sebbene il PBAP non mostri una chiara tendenza stagionale, alcune singole specie, come il polline primaverile, hanno il proprio andamento stagionale.

I pollini sono tipicamente di dimensioni pari o superiori a $10\ \mu\text{m}$, mentre le spore, i batteri e i virus sono estremamente piccoli ma spesso abbondanti in concentrazioni elevate. Il contributo ai livelli di massa del PM_{10} è limitato nel periodo invernale e può costituire il 5% del PM_{10} nell'aria ambiente nei periodi in cui la vegetazione è particolarmente attiva.

- Aerosol biogenici organici secondari: gli aerosol secondari sono formati da complesse reazioni chimiche alle quali contribuiscono sia i VOC biogenici che i VOC antropogenici. I VOC emessi dalla vegetazione e i loro prodotti di degradazione contribuiscono alla frazione organica dell'aerosol secondario. L'interazione più importante dei VOC biogenici è con composti che possono avere sia origine antropica che naturale (NO_x e O_3).

L'Aerosol Organico Secondario (SOA) formato dall'ossidazione dei VOC è una frazione comune del PM e può essere importante in particolare durante il periodo estivo nelle aree verdi.

Tra tutte queste diverse sorgenti, la SNPA si occupa in modo sistematico in particolare del trasporto di particelle naturali da regioni aride e delle particelle biologiche primarie.

3. IL TRASPORTO DI PARTICELLE NATURALI DA REGIONI ARIDE

Il trasporto di particolato atmosferico da zone aride del pianeta è, a livello globale, la più abbondante sorgente naturale di particolato, dopo lo spray marino. Esso

ha un impatto sul clima [2], sull'inquinamento atmosferico, in particolare sui livelli di particolato atmosferico e conseguentemente sulla salute umana e sugli ecosistemi.

Nell'area del Mediterraneo, il particolato proveniente da zone aride del continente africano è stimato in $10^5 - 10^6$ kT ogni anno [3]. In letteratura sono ampiamente descritti gli scenari meteorologici che causano il trasporto di grandi masse d'aria, arricchite di particolato per il passaggio sulle regioni desertiche africane verso l'area del Mediterraneo ed anche, attraverso l'oceano Atlantico, verso l'area caraibica e gli Stati Uniti.

L'impatto sulla qualità dell'aria ambiente, favorito nel bacino mediterraneo dai lunghi tempi di residenza del particolato in atmosfera per lo scarso grado di precipitazioni atmosferiche, può essere notevole: come già detto, nel corso di un forte evento di trasporto, il 60% e anche più del PM_{10} totale nell'area del Mediterraneo può essere dovuto all'*African dust* [4].

L'*African dust*, oltre a provocare l'innalzamento dei livelli delle concentrazioni di PM_{10} , ha effetti sulla composizione granulometrica e chimica del particolato. Essendo composto di particelle con dimensioni comprese nell'intervallo 1-25 μm , l'*African dust* influenza sia la frazione *coarse* (PM_{10} - $\text{PM}_{2.5}$) che la frazione *fine* ($\text{PM}_{2.5}$) con un contributo maggiore sulla frazione *coarse* [5, 6]. In particolare, uno studio eseguito in Spagna indica che il maggior contributo dell'*African dust* è nelle frazioni di particolato con diametro aerodinamico equivalente compreso tra 2-3 μm e 5-7.5 μm [7].

L'*African dust* è costituito principalmente da silicati e carbonati (la composizione precisa dipende dalla regione di origine); di conseguenza alcuni metodi di quantificazione del contributo dell'*African dust*, oltre che metodi di validazione come quella prevista nelle linee guida europee, si basano sulla determinazione di Ca, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K, Mg, Si, ione carbonato nel particolato.

Un recente studio [8], svolto

nell'ambito del progetto Life MED-PARTICLES¹ e basato su analisi di particolato raccolto dal 2001 al 2011 nel bacino del Mediterraneo (19 siti di fondo localizzati nella penisola iberica, nella Francia meridionale, in Italia, in Bulgaria, in Grecia, a Creta e Cipro), descrive l'impatto del trasporto di particolato dalle zone desertiche africane sul PM₁₀ nel bacino mediterraneo. Di seguito si riportano i principali risultati dello studio che, utilizzando per la stima dell'*African dust* il metodo riportato nelle linee guida europee e già sviluppato da alcuni autori del lavoro, conferma e arricchisce le informazioni provenienti dalle numerose indagini già effettuate sull'area mediterranea.

Innanzitutto lo studio conferma un gradiente positivo da nord a sud dei giorni di evento di *African dust*: in un anno i giorni di evento contribuiscono in misura pari al 17-18 % nel Nord del bacino (Centro e Nord-Est Spagna, Sud-Est Francia, Nord Italia) e del 30-37% nella parte meridionale (37% e 34% rispettivamente in Sicilia e Cipro). Frequenze intermedie e simili tra loro sono state registrate nel Sud della penisola iberica, in Italia Centrale e nel Nord della Grecia.

L'impatto dell'*African dust* è considerevolmente più elevato nella parte orientale rispetto a quella occidentale; le più elevate concentrazioni medie annuali di *African dust*, dell'ordine di 7 – 8 µg/m³, si registrano infatti ad Est (rispettivamente a Creta e Cipro) e le più basse, di circa 1 µg/m³, nella Spagna NE, in Francia SE e nel Nord Italia. L'*African dust* è quindi una componente dominante nel Sud Est della Spagna, a Creta e Cipro (35-43% del PM₁₀); è rilevante nel Sud Ovest e Centro della Spagna, Sardegna, Sicilia e nella Grecia meridionale (19-25% del PM₁₀) ed è meno importante nella parte Nord del bacino e nei siti prossimi a grandi aree urbane (6-10% del PM₁₀).

L'impatto dell'*African dust* nell'area del Mediterraneo è presente lungo tutto

l'anno; ad occidente l'impatto è più alto nei mesi tra maggio e ottobre e in marzo; ad Est, l'impatto maggiore è tra i mesi di novembre e maggio. La parte centro-meridionale del Mediterraneo, dove si distende la penisola italiana, è un'area di transizione tra Est e Ovest del Mediterraneo, dove l'*African dust* non mostra una stagionalità caratteristica, anche se un impatto debolmente maggiore è presente durante l'estate. A Sud Ovest l'*African dust* rappresenta il 50% di massa di PM₁₀ in estate e il 10% in inverno; a Sud Est rappresenta anche l'80% di massa di PM₁₀ nel periodo febbraio-aprile (il 10% in estate); al Centro Sud, in estate il 35-50% del PM₁₀ è mediamente attribuito all'*African dust*. Un trend simile si ripete nella parte Nord del bacino ma con contributi minori.

Gli eventi estremi, quelli cioè con un contributo di *African dust* > 100 µg/m³ non sono molto frequenti nel bacino mediterraneo; la loro frequenza è comunque più elevata nella parte Sud Est (2-5% dei giorni di evento). Eventi intensi-moderati (30-99 µg/m³) sono presenti in tutto il bacino mediterraneo con una frequenza decrescente da sud a nord: il 15-25%, il 10-15% e il 5-10% degli eventi sono intensi-moderati rispettivamente al Sud, al Centro e al Nord. Episodi a bassa intensità (1-10 µg/m³) prevalgono nella parte Nord del Mediterraneo centrale e occidentale.

La differenza che si osserva tra la parte occidentale e orientale del bacino mediterraneo dipende da differenti modalità di generazione e di meccanismi di trasporto delle masse d'aria. Ad occidente, a causa di un complicato meccanismo di trasporto, anche per la presenza della barriera rappresentata dalla catena montuosa dell'Atlante (2500 km di estensione e 4000 m di altitudine), le masse d'aria viaggiano ad elevate altitudini. Ad Est del Mediterraneo il trasporto delle masse d'aria, indotto da movimenti ciclonici, è più semplice e avviene a livello di superficie, anche se

¹ Vedi nota 3

lo scenario può presentarsi più complesso per l'aggiunta di masse d'aria che si canalizzano a Sud della catena dell'Atlante generando brevi e intensi episodi e per l'aggiunta, in estate, di masse d'aria che, a causa di forti moti convettivi nelle regioni sorgenti, si dispiegano ad elevate altitudini (nella parte più orientale del Mediterraneo, gli elevati livelli di *African dust* registrati a Cipro sono determinati anche dai contributi provenienti dal Negev e dai deserti del Medio-Oriente).

Generalmente non c'è chiara relazione tra l'intensità e la frequenza degli eventi, ad eccezione che nella parte orientale del Mediterraneo dove i due parametri mostrano un andamento simile. L'area centro occidentale del Mediterraneo presenta gli eventi più intensi nei mesi di febbraio-marzo e ottobre-novembre.

Per quanto riguarda la variabilità interannuale, in generale nell'area centrale e meridionale del bacino mediterraneo (Centro e Sud Spagna, Italia centrale e Sicilia, Grecia e Cipro) non si osserva alcun trend del contributo relativo all'*African dust*. Un trend decrescente del contributo dell'*African dust*, è invece evidente a partire dal 2006 nella parte Nord Ovest del bacino mediterraneo.

Episodi particolarmente intensi sono stati registrati nel 2004, con picchi di *African dust* di $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Sud Spagna 150), $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Grecia) e $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (febbraio, Sicilia). Nel 2008 eventi particolarmente intensi sono stati registrati a Cipro con un contributo di $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durato 12 giorni.

Numerosi sono gli studi che analizzano i fenomeni di intrusione di particolato di origine africana nel nostro paese e che ne stimano quantitativamente il contributo ai livelli di PM_{10} . Le indagini, i cui risultati sono coerenti con quanto già descritto per l'intero bacino mediterraneo,

sono generalmente riferite a limitati periodi di tempo o ad aree limitate o a pochi punti di campionamento distribuiti lungo tutta la penisola [9]. Molti sono gli studi realizzati sull'isola di Lampedusa che, per la sua posizione geografica al centro del Mediterraneo meridionale, rappresenta una sorta di sito "sentinella" per i fenomeni di trasporto di *African dust* nella nostra penisola [24-29]. L'identificazione e la quantificazione dell'*African dust* sono ottenuti attraverso l'applicazione del metodo europeo [10, 11] o attraverso l'uso integrato di diversi strumenti modellistici, dati satellitari e misure chimico-fisiche puntuali [12, 15, 16, 19-22, 30]. Molte indagini sono state realizzate, o sono in corso di realizzazione, nell'ambito di ampi progetti come, il progetto PATOS² della regione Toscana, il progetto Life DIAPASON³, il progetto Life AIRUSE⁴ e il già citato progetto Life MED-PARTICLES⁵. I risultati più recenti sul tema "*African dust*" sono stati oggetto di presentazioni al 7th *International Workshop on Sand/Duststorms and Associated Dustfall*⁶ (Frascati, RM, 2-4 dicembre 2013) e alla più recente *International Conference on ATMOSPHERIC DUST*⁷ (Castellaneta Marina, TA, 1-6 giugno 2014).

4. LE ATTIVITÀ DELL'ISPRA E DELLE AGENZIE PER LA VALUTAZIONE DEL TRASPORTO DI PARTICELLE NATURALI DA REGIONI ARIDE

Il tema del trasporto di materiale particolato da lunga distanza alle concentrazioni rilevate dalle stazioni di monitoraggio del PM_{10} è stato affrontato per la prima volta negli anni '90, su spinta di alcuni paesi del Sud Europa come la Spagna che avevano notato un contributo sistematico alle alte concentrazioni registrate

² <http://servizi.regione.toscana.it/aria/index.php?idDocumento=18348>

³ http://www.diapason-life.eu/index.php?option=com_content&view=article&id=127&Itemid=628&lang=it

⁴ <http://airuse.eu/it/news/>

⁵ Vedi nota 7

⁶ <http://dustworkshop2013.enea.it/index.php>

⁷ <http://www.dust2014.org/>

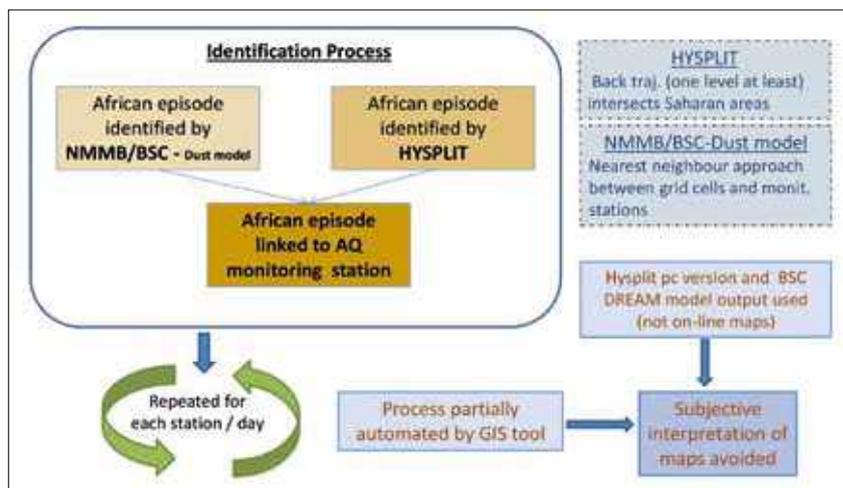


Fig. 2. Schema del metodo seguito da ISPRA per l'identificazione degli episodi di intrusione di polvere sahariana.

dalle reti di monitoraggio urbane, che poteva portare a frequenti superamenti del limite di legge giornaliero che non potevano essere gestiti (e quindi ridotti) da politiche ambientali di controllo e riduzione delle emissioni antropiche.

La discussione che ne seguì portò negli anni successivi a normative e linee guida che affrontavano, in modo sempre più definito, questo fenomeno. Già nella Direttiva Comunitaria 1999/30/EC si parlava di contributo sahariano al PM_{10} e della possibilità di sottrarlo alle concentrazioni giornaliere. Questa opzione è stata ribadita e definita meglio nella successiva direttiva quadro 2008/50/EC e nel 2011 sono state pubblicate delle linee guida europee per la dimostrazione e la sottrazione dei superamenti attribuibili a fonti naturali ai sensi della direttiva 2008/50/EC (EC SEC (2011) 208 (18/2/2011) Guidelines).

Queste linee guida rappresentano, da allora, la base comune da seguire per identificare e quantificare il contributo al PM_{10} di polveri desertiche e sono pensate per essere semplici e facilmente applicabili dagli enti tecnici di tutti i paesi europei, anche quelli dotati di minori mezzi strumentali. Hanno, di conseguenza, il limite di non definire nel dettaglio tutti i passaggi operati e lasciano aperte alcune possibilità di scelta che, se non standardizzate, possono ridurre la reale confrontabilità dei risultati.

Il metodo indicato può essere sintetiz-

zato da quattro passaggi fondamentali:

1. Identificazione degli episodi di intrusione di polvere sahariana;
2. selezione delle stazioni di riferimento regionali di fondo;
3. quantificazione del contributo delle polveri sahariane nelle stazioni di riferimento e la concentrazione giornaliera di PM_{10} nelle stazioni appartenenti alle zone regionali in superamento dei limiti di legge;
4. sottrazione dei superamenti imputabili a fonti naturali ai sensi della Direttiva 2008/50/EC.

Su questa base l'ISPRA ha definito, su mandato del Ministero dell'Ambiente, una proposta di sistematizzazione di quei punti delle linee guida lasciati aperti alla libera interpretazione degli utenti, come la fase di identificazione degli episodi di intrusione per la quale è stato scelto un sistema basato sulla combinazione di risultati di due modelli: l'*NMMB/BSC Dust model* e *HYSPLIT back-trajectories model* (v. Fig. 2).

Sulla base del modello *HYSPLIT* è stato realizzato un tool in ambiente GIS che individua su celle $30 \times 30 \text{ km}^2$ le traiettorie che partendo dalle aree desertiche del continente africano intercetteranno le celle contenenti le stazioni di monitoraggio del PM_{10} delle reti regionali italiane.

È stata poi affrontata la selezione delle stazioni di riferimento regionali di fondo, vero punto debole delle Linee Guida europee, perché non viene indicato chiaramente un criterio di scelta, ma il testo raccomanda semplicemente di scegliere fra le stazioni rurali di fondo quella che, caso per caso, sia rappresentativa del fenomeno registrato nei punti di misura in superamento del limite (tipicamente urbani, di traffico).

Questa incertezza ha portato, negli anni, diverse regioni a seguire scelte autonome con una conseguentemente ridotta confrontabilità dei risultati.

È stato quindi definito un criterio di similarità che permettesse una selezione

Fig. 3. Differenti stime degli eventi di intrusione in base alla scelta della stazione di riferimento.

Italy 2012						
Region	Station in exceedance	Type	% of confirmed events at candidate reference stations		Selected reference station	Spread
			min	Max		
Piedmont (Northwest Italy)	D'Annunzio (AL)	UT	66%	97%	Vinchio - San Michele (RB)	31%
	Distance from CRS (km)		Baceno - Alpe Devero (RB)	Dernice - Costa (RB)		
Tuscany (Central Italy)	FERRUCCI (PO)	UT	74%	98%	PT-MONTALE (RB)	24%
	Distance from CRS (km)		AR-CASA STABBI (RB) 68	PT-MONTALE (RB) 9		
Sicily (Southern and insular Italy)	PORTO EMPEDOCLE (AG)	UI	78%	100%	Marina di Ragusa (SB)	22%
	Distance from CRS (km)		Ternica Milazzo (SB) 182	AG VALLE DEI TEMPLI (SB) 6		

univoca della stazione di riferimento per una data area, questo criterio è basato sui seguenti punti:

1. definizione della massima sovrapposizione tra i giorni di evento individuati nella Candidate Reference Station (CRS) e nella stazione urbana (US) che supera il valore limite giornaliero EC;
2. calcolo della massima correlazione tra le serie di dati del CRS e gli Stati Uniti considerati;
3. calcolo della distanza minima tra la stazione CRS e US;
4. calcolo della minima differenza di elevazione tra CRS e US;
5. selezione delle stazioni con la massima copertura dei dati;
6. calcolo della minima distanza interquartile.

Sulla base di questi criteri è sempre possibile calcolare un Indice di Rappresentatività (RI) associato alla stazione di fondo candidata sulla cui base è possibile scegliere, in modo univoco, la stazione di fondo da utilizzare per il processo di identificazione e quantificazione.

Una diversa scelta della stazione di riferimento cambierebbe in modo significativo la valutazione finale del contributo sahariano al numero di giorni di superamento del valore limite europeo e se la rappresentatività spaziale della stazione di riferimento scelta fosse bassa, il numero reale di episodi risulterebbe, inevitabilmente, sotto o sovrastimato.

Sulla base dei dati delle reti regionali è possibile calcolare che una scelta della

stazione di riferimento non basata su criteri obiettivi può portare a una discrepanza nel riconoscimento degli eventi di intrusione superiore al 30% (v. Fig. 3).

Riguardo alla quantificazione del contributo delle polveri sahariane alla concentrazione giornaliera di PM_{10} nelle stazioni in superamento dei limiti di legge, le Linee Guida lasciano aperta la possibilità di definire in autonomia il valore di percentile da adottare per la stima della concentrazione media in assenza di eventi di intrusione.

Su questo punto si è scelto, in via cautelativa, di adottare sempre il 50° percentile, considerato che valori più bassi avrebbero portato a frequenti sovrastime.

La valutazione del contributo di origine sahariana alle concentrazioni di PM_{10} in Italia, per un periodo di 6 anni [12], ma questa esperienza ha successivamente costituito la base di un nuovo progetto ancora in corso nell'ambito dell'accordo tra Agenzia Spaziale Italiana e ISPRA che renderà disponibile a tutte le Agenzie Ambientali un sistema automatizzato e standardizzato per l'identificazione e la quantificazione del contributo naturale al materiale particolato PM_{10} .

5. PARTICELLE BIOLOGICHE PRIMARIE

Il contributo delle particelle di origine biologica al materiale particolato è spesso meno considerato rispetto alle componenti di origine antropica e naturali inorganiche. Eppure questa componente riveste una notevole importanza

nella determinazione di una buona qualità dell'aria, perché queste particelle, in particolare pollini e spore fungine che concorrono in modo significativo alla massa totale dell'aerosol atmosferico, interagiscono con la meteorologia e con gli altri inquinanti di origine antropica secondo uno sistema ciclico che può essere sintetizzato dai seguenti passaggi principali [13]:

1. Le piante emettono gas nell'atmosfera che influenzano la qualità dell'aria e possono causare particolato e formazione di nubi.
2. Le piante e i funghi producono pollini e spore che possono influire sulla salute umana.
3. Il calore e la luce del sole influenzano la produzione di polline. La pioggia e l'umidità causano il rilascio di particelle subpolliniche. Il clima influenza la dispersione e la trasformazione di entrambi gli inquinanti chimici e biologici.
4. Onde di calore o di freddo insieme ad alte concentrazioni di inquinanti possono avere effetti sinergici sulla salute umana.
5. L'ozono troposferico è formato da ossidi di azoto e idrocarburi e ha in parte origini biogeniche attraverso reazioni fotochimiche.
6. Gli inquinanti gassosi possono influenzare le piante e il polline e aumentare gli effetti allergenici.
7. Gli inquinanti chimici e biologici influenzano congiuntamente la salute degli esseri umani, gli inquinanti chimici possono agire come adiuvanti e incrementare le reazioni allergiche.
8. Le particelle da inquinamento chimico e bioaerosol possono causare formazione di nubi e influenzare la meteorologia.

L'interazione tra pollini e spore fungine e gli inquinanti antropogenici porta ad aggravare gli effetti sulla salute umana che le varie specie allergeniche di per sé provocano.

L'interrelazione tra inquinanti atmosferici e pollini allergenici nell'indurre allergia respiratoria è basata sull'evidenza che l'inquinamento atmosferico può interagire con i pollini, portando ad un aumento nel rilascio di antigeni con allergicità modificata. L'inquinamento atmosferico può interagire con le particelle che trasportano allergeni delle piante. Queste particelle sono in grado di raggiungere le vie aeree periferiche con l'aria inalata e indurre l'asma nei soggetti sensibili. Gli inquinanti atmosferici, in particolare l'ozono, il materiale particolato e il biossido di zolfo, hanno un effetto infiammatorio sulle vie aeree dei soggetti sensibili, provocando un aumento della permeabilità, una più facile penetrazione degli allergeni pollinici nelle mucose e una maggiore interazione con le cellule del sistema immunitario. Studi scientifici mostrano che soggetti predisposti presentano un'aumentata reattività delle vie respiratorie indotta dall'inquinamento atmosferico e una maggiore reattività bronchiale agli allergeni pollinici inalati.

Alcuni inquinanti atmosferici sembrano avere un effetto immunologico adiuvante sulla sintesi delle immunoglobuline E (IgE) in soggetti atopici, in particolare le particelle originate dai motori diesel che possono interagire in atmosfera con i pollini [14].

I principali meccanismi di aumento della risposta a allergeni pollinici dovuti a inquinanti atmosferici sono:

1. Aumento della permeabilità epiteliale;
2. Infiammazione delle vie aeree indotta da inquinanti atmosferici che innesca la successiva risposta agli allergeni;
3. Accresciuto stress ossidativo nelle vie aeree di soggetti sensibili.

In aggiunta, studi recenti hanno mostrato come gli inquinanti antropici possono interagire con i granuli pollinici, rompendoli e favorendo il rilascio degli allergeni in essi contenuti [15], o anche che sui granuli pollinici di grandi dimensioni rimangano adese nanoparticelle di origine antropica favorendone il trasporto.



Fig. 4. La rete di monitoraggio aerobiologico POLLnet e le stazioni del Centro di monitoraggio aerobiologico e ambientale dell'Università di Roma Tor Vergata (Fonte: Elaborazione ISPRA su dati POLLnet e Università di Tor Vergata).

	assente/ molto basso	basso	medio	alto	
POLLINI					
Aceracee	0 - 1	>1 - 20	>20 - 40	>40	Aceraceae
Amarantacee	0 - 0,1	>0,1 - 5	>5 - 25	>25	Amaranthaceae*
Betulacee	0 - 0,5	>0,5 - 16	>16 - 50	>50	Betulaceae*
Ontano	0 - 0,5	>0,5 - 16	>16 - 50	>50	Alnus
Betula	0 - 0,5	>0,5 - 16	>16 - 50	>50	Betula
Compositae	0 - 0,1	>0,1 - 5	>5 - 25	>25	Compositae
Ambrosia	0 - 0,1	>0,1 - 5	>5 - 25	>25	Ambrosia
Assenzio	0 - 0,1	>0,1 - 5	>5 - 25	>25	Artemisia
Corylacee	0 - 0,5	>0,5 - 16	>16 - 50	>50	Corylaceae*
Carpino bianco/orientale	0 - 0,5	>0,5 - 16	>16 - 50	>50	Carpinus
Nocciolo	0 - 0,5	>0,5 - 16	>16 - 50	>50	Corylus avellana
Carpino nero	0 - 0,5	>0,5 - 16	>16 - 50	>50	Ostrya carpinifolia
Cupressacee/Taxacee	0 - 4	>4 - 30	>30 - 90	>90	Cupressaceae/Taxaceae
Fagacee	0 - 1	>1 - 20	>20 - 40	>40	Fagaceae
Castagno	0 - 1	>1 - 20	>20 - 40	>40	Castanea sativa
Faggio	0 - 1	>1 - 20	>20 - 40	>40	Fagus sylvatica
Quercia	0 - 1	>1 - 20	>20 - 40	>40	Quercus
Gramineae	0 - 0,5	>0,5 - 10	>10 - 30	>30	Gramineae
Moracee	0 - 2	>2 - 20	>20 - 70	>70	Moraceae
Gelso da carta	0 - 2	>2 - 20	>20 - 70	>70	Broussonetia
Gelso	0 - 2	>2 - 20	>20 - 70	>70	Morus
Oleacee	0 - 0,5	>0,5 - 5	>5 - 25	>25	Oleaceae
Frassino	0 - 0,5	>0,5 - 5	>5 - 25	>25	Fraxinus
Frassino comune	0 - 0,5	>0,5 - 5	>5 - 25	>25	Fraxinus excelsior
Orniello	0 - 0,5	>0,5 - 5	>5 - 25	>25	Fraxinus ornus
Olivo	0 - 0,5	>0,5 - 5	>5 - 25	>25	Olea
Pinacee	0 - 1	>1 - 15	>15 - 50	>50	Pinaceae
Plantaginaceae	0 - 0,1	>0,1 - 0,4	>0,4 - 2	>2	Plantaginaceae
Platanacee	0 - 1	>1 - 20	>20 - 40	>40	Platanaceae
Polygonacee	0 - 1	>1 - 5	>5 - 10	>10	Polygonaceae
Salicaceae	0 - 1	>1 - 20	>20 - 40	>40	Salicaceae
Pioppo	0 - 1	>1 - 20	>20 - 40	>40	Populus
Salice	0 - 1	>1 - 20	>20 - 40	>40	Salix
Ulmacee	0 - 1	>1 - 20	>20 - 40	>40	Ulmaceae
Olmo	0 - 1	>1 - 20	>20 - 40	>40	Ulmus
Urticacee	0 - 2	>2 - 20	>20 - 70	>70	Urticaceae
SPORE FUNGINE					
Alternaria	0 - 1	>1 - 10	>10 - 100	>100	Alternaria

Fig. 5. Valori di riferimento delle concentrazioni polliniche e di sporulazione della rete POLLnet (http://www.pollnet.it/valori_di_riferimento_it.asp).

7. LE ATTIVITÀ DELL'ISPRA E DELLE AGENZIE PER LA VALUTAZIONE DELLE PARTICELLE BIOLOGICHE PRIMARIE

Sullo studio e il monitoraggio dei pollini allergenici e le spore fungine è attiva da oltre venti anni la rete per il monitoraggio aerobiologico dell'SNPA denominata POLLnet.

A questa rete partecipano 19 delle 21 Agenzie costituenti il Sistema con 62 stazioni di monitoraggio attualmente attive (v. Fig. 4). Fino a tutto il 2019 è stata operativa la stazione Vercelli (VC1), mentre tra la fine del 2019 e il 2020 sono state aperte le stazioni di Ancona (AN1), Trapani (TP2) e Cagliari (CA7). Nel 2021 è prevista l'apertura della stazione di Siracusa (SR2).

Per ciascuna stazione, per tutto l'anno solare, vengono emessi bollettini settimanali con le concentrazioni in atmosfera e le tendenze a breve termine dei principali pollini allergenici e spore fungine.

Il campo di attività della rete POLLnet è il monitoraggio e lo studio, in tutti i suoi molteplici aspetti, della componente biologica del particolato aerodisperso presente in atmosfera. Grazie a questo approccio multidisciplinare l'informazione prodotta è utile a perseguire più obiettivi:

- In campo ambientale a integrare il monitoraggio della qualità dell'aria, alla stima della biodiversità di specie vegetali, alla rilevazione di fenomeni legati ai cambiamenti climatici;
- In campo sanitario a produrre informazioni di estrema utilità nella diagnostica, nella clinica, nella terapia, nella ricerca e nella prevenzione di patologie allergiche respiratorie.

Ulteriori impieghi sono previsti anche in ambito agronomico e nella tutela dei beni artistici. L'attività di POLLnet è inoltre aperta alla ricerca e all'innovazione tecnologica ed è quindi suscettibile di vedere ulteriormente accresciute nel tempo la completezza e qualità dell'informazione prodotta con conseguenti nuove valenze in campi ora non coinvolti.

Al momento non aderiscono alla rete POLLnet le regioni Lombardia e Lazio. Conseguentemente in questa, come in precedenti pubblicazioni SNPA, i dati della Lombardia non sono rappresentati, mentre gli indicatori aerobiologici per Roma e il Lazio sono stati messi a disposizione dal Centro di monitoraggio aerobiologico e ambientale dell'Università di Roma Tor Vergata (<http://polline.uniroma2.it>) (v. Fig. 4).

In assenza di standard di riferimento sanitari o normativi, per le oltre trenta famiglie e generi che vengono monitorati dagli operatori della rete, sono stati definiti dei valori di riferimento delle concentrazioni rilevate che forniscono una chiave d'interpretazione dei valori rilevati quotidianamente (v. Fig. 5).

La rete POLLnet pubblica settimanalmente sul proprio sito i bollettini pollinici delle principali specie allergeniche rilevati nelle sue stazioni.

Oltre a questa attività di servizio, la rete POLLnet porta avanti con regolarità studi di approfondimento e progetti di ricerca che riguardano lo sviluppo di modelli previsionali, la spazializzazione delle concentrazioni di particolari taxa, l'aggiornamento dei calendari pollinici e gli effetti dei cambiamenti climatici sugli osservabili aerobiologici.

8. NOTE BIBLIOGRAFICHE

- [1] European Commission, LG EC SEC(2011) 208 (18/2/2011) Guidelines for demonstration and subtraction of exceedances attributable to natural sources under the Directive 2008/50/EC on ambient air quality and cleaner air for Europe.
- [2] IPCC 2013. Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Working Group I: the Physical Science Basis of Climate Change. Summary for Policymakers. Available at <http://www.climatechange2013.org/report/>
- [3] Prospero, J.M., Barret, K., Church, T., Dentener, F., Duce, R.A., Galloway, H., Levy II, H., Moody, J., Quinn, P., 1996. Atmospheric deposition of nutrients to the North

- Atlantic basin. *Biogeochemistry* 35, 27-73.
- [4] Marelli L. 2007 "Contribution of natural sources to air pollution levels in the EU – A technical basis for the development of guidance for the Member States." Available at http://ies.jrc.ec.europa.eu/uploads/fileadmin/Documentation/Reports/Emissions_and_Health/EUR_2006-2007/EUR_22779.pdf
- [5] X. Querol, A. Alastuey, C.R. Ruiz, B. Artinano, H.C. Hansson, R.M. Harrison, E. Buringh, H.M. ten Brink, M. Lutz, P. Bruckmann, P. Straehl, J. Schneider, 2004. Speciation and origin of PM_{10} and $PM_{2.5}$ in selected European cities. *Atmospheric Environment* 38, 6547-6555.
- [6] G.P. Gobbi, G. Ciolli, A. Marconi, G. Cattani, V. Malvestuto, F. Barnaba, F. Angelini, M. Inglessis, 2006. Relating Saharan Dust to Particulate Matter Amounts in the City of Rome (Italy), a Four-Year Study. *Chemical Engineering Transactions* 10, 375-380.
- [7] J. Nicolas, E. Yubero, N. Galindo, J. Gimenez, R. Castaner, A. Carratala, J. Crespo, C. Pastor, 2009. Characterization of events by aerosol mass size distributions. *Journal of Environmental Monitoring* 11, 394-399.
- [8] J. Pey, X. Querol, A. Alastuey, F. Forastiere and M. Stafoggia, 2013. African dust outbreaks over the Mediterranean Basin during 2001-2011: PM_{10} concentrations, phenomenology and trends, and its relation with synoptic and mesoscale meteorology. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 1395-1410.
- [9] G.P. Gobbi, F. Barnaba, L. Ammannato, 2007. Estimating the impact of Saharan dust on the year 2001 PM_{10} record of Rome, Italy. *Atmospheric Environment* 41, 261-275.
- [10] L. Matassoni, G. Pratesi, D. Centioli, F. Cardoni, P. Malesani, A.M. Caricchia, A. Di Menno di Bucchianico, 2009. Saharan dust episodes in Italy: influence on PM_{10} daily limit value (DLV) exceedances and the related synoptic. *Journal of Environmental Monitoring* 11, 1586-1594.
- [11] A. Pederzoli, M. Mircea, S. Finardi, A. Di Sarra, G. Zanini, 2010. Quantification of Saharan dust contribution to PM_{10} over Italy during 2003-2005. *Atmospheric Environment* 44, 4181-4190.
- [12] Valutazione del contributo di origine sahariana alle concentrazioni di PM_{10} misurate nelle stazioni di monitoraggio della qualità dell'aria in Italia, negli anni 2007-2012 (Stefano Crocetti, Alessandro Di Menno di Bucchianico, Alessandra Gaeta, Gianluca Leone, Ernesto Taurino). ISPRA-MATTM Report [2014].
- [13] Klein T, Kukkonen J, Dahl A, Bossioli E, Baklanov A, Vik AF, Agnew P, Karatzas KD, Sofiev M. Interactions of physical, chemical, and biological weather calling for an integrated approach to assessment, forecasting, and communication of air quality. *Ambio*. 2012 Dec;41(8):851-64.
- [14] D'Amato G, Cecchi L, Bonini S, Nunes C, Annesi-Maesano I, Behrendt H, Liccardi G, Popov T, van Cauwenberge P. Allergenic pollen and pollen allergy in Europe. *Allergy*. 2007 Sep;62(9):976-90.
- [15] Roberta Aina, Riccardo Asero, Emanuele Bellotto, Alessandra Ghiani, Sandra Citterio. L'inquinamento ambientale incrementa le allergopatie: fantasia o realtà? *Not Allergol*, 2012.