

**Università di Roma “La Sapienza” – Dipartimento di Biologia Ambientale
Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto sull’Inquinamento Atmosferico**

MONITORAGGIO DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO NELL’AREA DI GUBBIO



RELAZIONE TECNICO – SCIENTIFICA

Università di Roma “La Sapienza” - Dipartimento di Biologia Ambientale

Responsabilità scientifica e coordinamento: S. Canepari

Gruppo di lavoro: L. Massimi (co-responsabile scientifico, elaborazione dati)
C. Tiraboschi (coordinamento fase analitica)
E. Vaccarella (fase analitica)

Consiglio Nazionale delle Ricerche – Istituto sull’Inquinamento Atmosferico

Responsabilità scientifica e coordinamento: C. Perrino

Gruppo di lavoro: M. Giusto (coordinamento tecnico, gestione strumentazione)
S. Pareti (analisi XRF)
E. Rantica (analisi IC)
T. Sargolini (coordinamento tecnico, analisi EC/OC)
L. Tofful (coordinamento fase analitica, elaborazione dati)

Indice

Attività previste	pag. 7
Siti e periodi di campionamento	pag. 7
Modalità di campionamento	pag. 9
Strumentazione e metodi di analisi	pag. 10
Metodo di interpretazione dei risultati	
Generalità	pag. 12
Macro-componenti del PM	pag. 14
Traccianti di sorgente e frazionamento chimico	pag. 15
Potenziale ossidativo	pag. 16
Risultati	
Concentrazione in massa del PM ₁₀	pag. 17
Macro-componenti e macro-sorgenti	pag. 19
Microelementi ed elementi in traccia	pag. 29
Potenziale ossidativo	pag. 37
Idrocarburi Policiclici Aromatici	pag. 41
Attribuzione del peso delle sorgenti mediante modelli statistici	pag. 43
Profili chimici	pag. 45
Mappe di concentrazione del PM ₁₀ e delle sue sorgenti	pag. 55
Mappe del potenziale ossidativo	pag. 61
Mappe degli Idrocarburi Policiclici Aromatici	pag. 63
Conclusioni	pag. 67

Attività previste

Il progetto prevedeva la valutazione della concentrazione e composizione chimica del particolato atmosferico nell'area di Gubbio durante un periodo di osservazione di 1 anno, utilizzando sistemi innovativi di campionamento che consentono di ottenere un'efficace rappresentazione spaziale del particolato proveniente da singole sorgenti emissive.

Operativamente, il progetto è stato strutturato nelle seguenti fasi:

- identificazione di 20 siti di monitoraggio, disposti in modo il più possibile uniforme nella piana, che comprendono siti posizionati nelle vicinanze delle principali sorgenti attese (cementifici, area urbana, aree sub-urbane con utilizzo prevalente di riscaldamento a legna) e in aree meno antropizzate;
- posizionamento, in ciascun sito, di due campionatori di particolato atmosferico equipaggiati con impattori che consentono il prelievo della frazione dimensionale PM₁₀ (particelle di dimensioni inferiori a 10 µm di diametro aerodinamico);
- effettuazione di 9 campionamenti della durata di 6 settimane ciascuno, per una durata totale di 1 anno;
- analisi chimica dei campioni raccolti;
- valutazione dei risultati ottenuti;
- realizzazione di mappe spaziali di concentrazione per le principali componenti del PM₁₀, che permettono una facile identificazione delle principali sorgenti emissive e una stima della capacità di diffusione sul territorio delle polveri prodotte da ciascuna sorgente.

Siti e periodi di campionamento

Per l'individuazione dei siti di campionamento, nel periodo maggio – ottobre 2021 sono stati effettuati alcuni sopralluoghi ed identificati 20 siti dotati delle caratteristiche idonee, sia per distanza dalle sorgenti che insistono sul territorio (prevalentemente traffico veicolare, abitato ed impianti industriali), sia per adeguatezza all'installazione dei campionatori.

Le coordinate geografiche e le caratteristiche dei singoli siti sono riportate nella Tabella I; la localizzazione dei siti è mostrata in Figura 1. I campionatori sono stati installati lungo una direttrice che si estende dalla frazione di Mocaiana, a Nord-Ovest, alla frazione di Branca, a Sud-Est, e che comprende l'abitato di Gubbio, diverse frazioni e località, e le aree circostanti i due impianti per la produzione del cemento.

Tabella I: Coordinate geografiche e caratteristiche dei 20 siti di misura

Sito	Latitudine	Longitudine	Caratteristiche
A - Mocaiana	43°22'50.3"N	12°29'51.8"E	Residenziale
B - Semonte	43°21'52.7"N	12°32'07.3"E	Residenziale
C - Cem. Barbetti	43°21'47.8"N	12°32'46.8"E	Traffico; cementeria
D - Arpa 3	43°21'32.6"N	12°33'26.5"E	Residenziale

E - Canne greche	43°21'04.7"N	12°32'36.0"E	Fondo rurale; attività agricole
F - Piscina	43°21'04.0"N	12°34'09.6"E	Traffico
G - Distributore	43°20'51.8"N	12°33'41.3"E	Traffico
H - Arpa 1	43°21'10.3"N	12°34'35.7"E	Traffico; residenziale
I - Fontanelle	43°19'53.1"N	12°32'29.2"E	Privato; fondo rurale; attività agricole
L - Prot. Civile Cipoll.	43°19'58.6"N	12°34'43.6"E	Fondo rurale
M - Palestra Cipolleto	43°19'06.6"N	12°34'25.9"E	Fondo rurale
N - Aldo Moro	43°20'43.3"N	12°35'10.1"E	Residenziale
O - C. S. Zappacenero	43°20'19.9"N	12°35'23.7"E	Traffico
P - San Marco (Padule)	43°18'24.0"N	12°36'19.0"E	Privato; fondo rurale; attività agricole
Q - Arpa 2 (Padule)	43°19'07.2"N	12°37'07.0"E	Residenziale
R - C. S. Padule	43°18'28.6"N	12°36'39.3"E	Traffico; attività produttive
S - Cem. Colacem	43°17'30.2"N	12°36'41.2"E	Privato; attività agricole; cementeria
T - Pro loco Torre	43°17'44.9"N	12°39'22.2"E	Fondo rurale
U - C. S. Branca	43°16'19.0"N	12°40'38.4"E	Fondo rurale
V - Sant'Ubaldo	43°21'22.6"N	12°35'04.0"E	Fondo

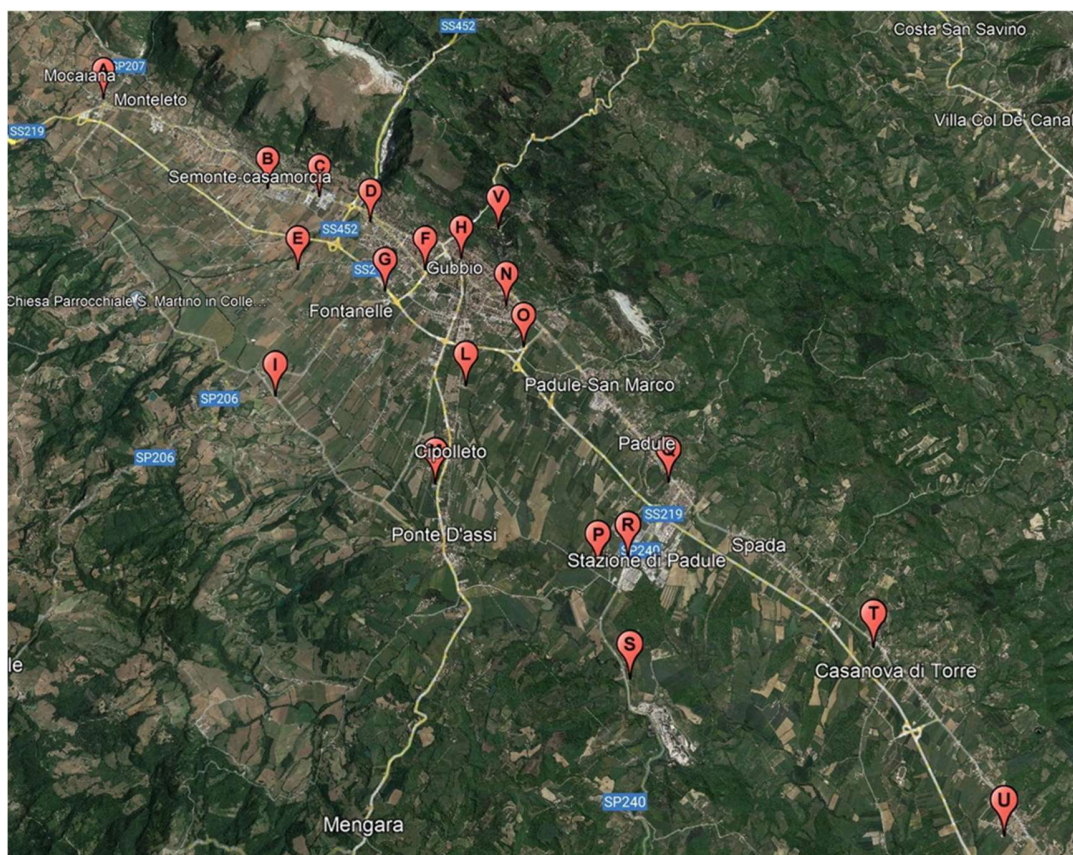


Figura 1: Localizzazione dei siti di campionamento

In Tabella II sono riportate le date di inizio e termine di ciascuno dei 9 periodi di campionamento. I periodi di campionamento. L'intervallo riportato per ciascun periodo tiene conto della non contemporaneità nelle attività di sostituzione delle membrane filtranti nei diversi siti.

Tabella II: Periodi di campionamento

Periodo	Inizio	Termine
I	13-14 ottobre 2021	23-25 novembre 2021
II	23-25 novembre 2021	3-5 gennaio 2022
III	3-5 gennaio 2022	15-17 febbraio 2022
IV	15-17 febbraio 2022	30-31 marzo 2022
V	30-31 marzo 2022	10-12 maggio
VI	10-12 maggio	22-23 giugno 2022
VII	22-23 giugno 2022	1-3 agosto 2022
VIII	1-3 agosto 2022	12-13 settembre 2022
IX	12-13 settembre 2022	24-26 ottobre 2022

Modalità di campionamento

Per consentire l'effettuazione di tutte le analisi chimiche previste sul materiale particellare, ad ogni sito di misura i campionamenti sono stati eseguiti, in contemporanea, su due membrane filtranti, in Teflon ed in quarzo da 47 mm di diametro. In 5 dei siti prescelti (elenco siti) è stato aggiunto un terzo campionatore destinato all'alloggiamento di un'ulteriore membrana in Teflon da destinare all'analisi degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).

Tutti i campionamenti sono stati effettuati mediante campionatori a bassissima portata Smart Sampler (FAI Instruments, Fontenuova - RM), operanti alla portata di 0.5 l/min ed equipaggiati con impattori per PM₁₀. L'utilizzo di questi dispositivi consente di effettuare campionamenti di lunga durata (1-2 mesi), e quindi di valutare, con costi relativamente contenuti, la qualità dell'aria a cui la popolazione risulta esposta nel lungo periodo (1 anno). Inoltre, le dimensioni contenute e la silenziosità di questi campionatori consentono la loro dislocazione in diverse aree del territorio sotto osservazione, il che, a sua volta, consente di realizzare mappe spaziali della concentrazione delle polveri e delle sue componenti chimiche. L'equivalenza tra i risultati ottenuti con questi campionatori e con i campionatori certificati presenti nelle centraline ARPA è stata dimostrata in uno studio recente [Catrambone, M., Canepari, S., Cerasa, M., Sargolini, T., Perrino, C. (2019). Performance evaluation of a very-low-volume sampler for atmospheric particulate matter. *Aerosol and Air Quality Research*, 19(10), 2160-2172].

Al termine della campagna di prelievo tutte le membrane filtranti sono state trasportate presso i

laboratori dell'Istituto sull'Inquinamento Atmosferico dove sono state conservate, alla temperatura di 5 °C, fino al momento delle analisi.

Strumentazione e metodi di analisi

Il programma delle misure prevedeva la determinazione sul PM₁₀ delle seguenti specie:

- Massa;
- Elementi (XRF): Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si, Ti;
- Ioni (IC): Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺;
- Frazione elementare solubile e insolubile (ICP-MS): As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Tl, U, V, W, Zn, Zr;
- Carbonio organico e carbonio elementare (TOA);
- Levoglucosano (HPAEC-PAD);
- IPA (Naftalene, Acenaftilene, Acenaftene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(j)fluorantene, Benzo(e)pirene, Benzo(a)pirene, Perilene, Dibenzo(ah)antracene, Benzo(ghi)perilene, Dibenzo(al)pirene, Dibenzo(ae)pirene, Dibenzo(ai)pirene, Dibenzo(ah)pirene) e Indeno(123cd)pirene sui campioni provenienti da 5 siti selezionati e sui campioni provenienti da tutti i siti relativi alle campagne III e VII.

Inoltre, sugli stessi campioni è stata eseguita la determinazione del potenziale ossidativo mediante tre diverse metodiche (diclorofluoresceina – DCFH; acido ascorbico – AA; ditiotrietolo – DTT).

La massa di polvere raccolta sulle membrane filtranti è stata determinata per gravimetria, utilizzando una bilancia di precisione automatizzata con divisione 1 µg. Al fine di ottenere una pesata riproducibile, sia prima che dopo il campionamento i filtri sono stati condizionati per 48 h alla temperatura di 20°C ed umidità relativa del 50%; per la correzione di eventuali derive strumentali sono stati utilizzati filtri-spia in alluminio.

Successivamente, la polvere raccolta sulle membrane in Teflon è stata sottoposta ad analisi in fluorescenza di raggi X a dispersione di energia (ED-XRF), utilizzando strumentazione precedentemente calibrata utilizzando campioni di materiale particellare atmosferico raccolto su membrane filtranti in Teflon del tutto analoghi a quelli risultanti dai campionamenti effettuati nell'ambito di questo studio. Con questo metodo, non distruttivo, sono stati quantificati i seguenti elementi: Al, Ca, Cl, Cr, Fe, K, Mg, Na, Si, S, Ti.

Dopo l'analisi XRF, le membrane sono state estratte in acqua deionizzata. Su una prima aliquota degli estratti è stata effettuata la determinazione del levoglucosano mediante cromatografia a scambio ionico ad alte prestazioni con rivelatore amperometrico (HPAEC-PAD); una seconda aliquota è stata sottoposta ad analisi per cromatografia ionica (IC) per la determinazione degli anioni (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻) e dei cationi (Na⁺, NH₄⁺, Mg⁺⁺, Ca⁺⁺); una terza aliquota è stata sottoposta a tre diversi saggi (acido ascorbico - AA; ditiotrietolo - DTT; diclorofluoresceina - DCFH) per la determinazione del potenziale ossidativo, per stimare la capacità del particolato atmosferico di indurre stress ossidativo negli organismi viventi; una quarta aliquota è stata filtrata (porosità: 0.45 µm) ed analizzata per la frazione solubile degli

elementi: As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Tl, U, V, W, Zn, Zr) mediante spettroscopia atomica al plasma accoppiato induttivamente con rivelazione di massa (ICP-MS). Successivamente, i residui presenti sull'originario filtro in Teflon e sulla membrana di filtrazione sono stati sottoposti a digestione acida in microonde con una miscela ossidante HNO₃:H₂O₂ 2:1; la soluzione è stata nuovamente filtrata a 0.45 µm e quindi analizzata mediante ICP-MS per la valutazione della frazione insolubile degli stessi elementi, ad eccezione del Cr (che non viene solubilizzato quantitativamente nelle condizioni adottate) e dello Zn (che presenta concentrazioni elevate nei supporti di campionamento). Questa metodica di frazionamento dei contributi di ogni singolo elemento in base al comportamento chimico-fisico facilita l'identificazione delle fonti di emissione ed agevola gli studi di attribuzione delle sorgenti [Canepari, S., Pietrodangelo, A., Perrino, C., Astolfi, M. L., Marzo, M. L. (2009). Enhancement of source traceability of atmospheric PM by elemental chemical fractionation. *Atmospheric Environment*, 43(31), 4754-4765; Massimi, L., Pietrodangelo, A., Frezzini, M. A., Ristorini, M., De Francesco, N., Sargolini, T., ... & Perrino, C. (2022). Effects of COVID-19 lockdown on PM10 composition and sources in the Rome Area (Italy) by elements' chemical fractionation-based source apportionment. *Atmospheric Research*, 266, 105970].

Una porzione (1.5 cm²) delle membrane in fibra di quarzo è stata prelevata mediante una fustella metallica ed il materiale particellare raccolto su di essa sottoposto ad analisi termo-ottica per la determinazione del contenuto di carbonio organico e carbonio elementare.

Lo schema riassuntivo del metodo utilizzato è riportato in Figura 2.

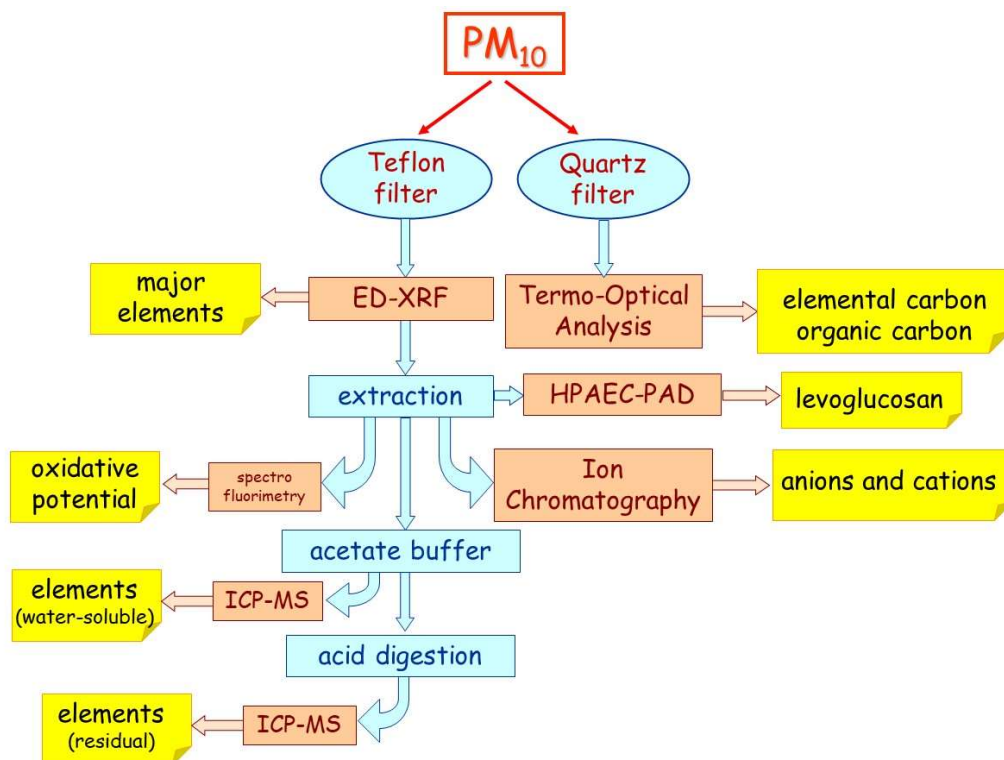


Figura 2: Schema del metodo utilizzato per l'analisi chimica dei campioni di PM₁₀.

I filtri aggiuntivi in Teflon destinati all'analisi degli IPA sono stati estratti mediante ultrasuoni con toluene, previa aggiunta di una soluzione standard di IPA deuterati. L'operazione è stata eseguita per tre volte, raccogliendo il solvente di estrazione nella stessa provetta. Dopo l'estrazione, i campioni sono stati ridotti a piccolo volume sotto flusso d'azoto e ripresi con solvente. La determinazione degli IPA è stata effettuata mediante gascromatografia con rivelazione di massa (GC-MS). L'analisi quantitativa è stata effettuata mediante il metodo dello standard interno. La stessa procedura analitica è stata applicata alla porzione restante dei filtri in quarzo utilizzati per l'analisi del carbonio organico ed elementare relativi ai campionamenti nei 20 siti nei periodi III (invernale) e VII (estivo). La determinazione analitica ha riguardato i principali IPA (Naftalene, Acenaftilene, Acenaftene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(j)fluorantene, Benzo(e)pirene, Benzo(a)pirene, Perilene, Dibenzo(ah)antracene, Benzo(ghi)perilene, Dibenzo(al)pirene, Dibenzo(ae)pirene, Dibenzo(ai)pirene, Dibenzo(ah)pirene) e Indeno(123cd)pirene. Tuttavia, occorre considerare che gli IPA a basso peso molecolare (due e tre anelli condensati: Naftalene, Acenaftilene, Acenaftene, Fluorene, Fenantrene, Antracene, Fluorantene) non vengono campionati in modo efficiente con le modalità di campionamento adottate in questo studio a causa della loro elevata volatilità. Nella relazione verranno quindi considerati a fini quantitativi solo gli IPA con più di tre anelli condensati (Pirene, Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(j)fluorantene, Benzo(e)pirene, Benzo(a)pirene, Perilene, Dibenzo(ah)antracene, Benzo(ghi)perilene, Dibenzo(al)pirene, Dibenzo(ae)pirene, Dibenzo(ai)pirene, Dibenzo(ah)pirene) e Indeno(123,cd)pirene).

Metodo di interpretazione dei risultati

Generalità

Il materiale particellare sospeso è un inquinante atmosferico di particolare complessità in quanto costituito da una miscela di particelle solide e/o liquide individualmente disperse in aria, che possono differire tra loro per dimensioni, forma, densità, carica elettrica, igroscopicità, composizione chimica, sorgenti, flussi emissivi ed effetti sulla salute e sull'ecosistema, e che possono interagire tra loro e con l'aria in cui sono sospese, modificando nel tempo la loro dimensione e la loro composizione chimica. A causa della particolare complessità di questo inquinante, è utile effettuare alcune classificazioni sia del PM stesso che delle sue sorgenti.

Una prima classificazione prende in considerazione la provenienza del PM e lo distingue in "naturale" ed "antropogenico". Il PM di origine naturale comprende quello prodotto dall'erosione del suolo, dal disseccamento dello spray marino, degli incendi spontanei e dalle eruzioni vulcaniche. Comprende inoltre un ampio settore, denominato "bioaerosol primario", che include le particelle rilasciate in aria dalla biosfera (frammenti di animali, principalmente insetti, frammenti di piante, pollini, spore ed ife fungine, batteri ed elementi vitali di vario tipo). Il PM di origine antropogenica deriva invece prevalentemente da sorgenti di tipo combustivo (traffico, riscaldamento domestico, impianti per la

produzione di energia) e di tipo industriale.

Una seconda classificazione prende in considerazione il meccanismo di formazione: le particelle che sono direttamente emesse in atmosfera dalle sorgenti vengono definite come “primarie” (ad esempio le emissioni vulcaniche o le emissioni da traffico), mentre quelle che si formano in atmosfera dalla trasformazione chimica di precursori in fase gassosa vengono definite come “secondarie” (fra queste, ad esempio, le particelle di solfato di ammonio, prodotte per ossidazione fotochimica del biossido di zolfo e successiva reazione con ammoniaca).

Una ulteriore classificazione prende in considerazione le dimensioni del PM, che possono variare da pochi nanometri (10^{-9} metri) ad alcune decine di micrometri (10^{-6} metri). Le dimensioni delle particelle sono strettamente legate alla loro modalità di formazione: quelle generate per via meccanica (abrasione ed erosione di superfici, fra cui la superficie terrestre) hanno diametro superiore ad $1\ \mu\text{m}$ (frazione grossolana), mentre quelle prodotte per nucleazione, condensazione o coagulazione oppure emesse da processi di combustione hanno diametro inferiore (frazione fine). Le particelle di origine naturale si trovano quindi quasi esclusivamente nella frazione grossolana, mentre quelle di derivazione antropogenica o di formazione secondaria sono prevalentemente contenute nella frazione fine. Nel PM_{10} , che comprende tutte le particelle aventi diametro aerodinamico inferiore a $10\ \mu\text{m}$ e quindi tutta la frazione fine e buona parte di quella grossolana, coesistono quindi particelle di diversa dimensione, sorgente e modalità di formazione.

La dimensione delle particelle influenza direttamente il tempo di residenza in atmosfera: le particelle grossolane hanno un tempo di residenza dell'ordine di minuti - ore in quanto sono rapidamente rimosse per sedimentazione (effetto della gravità), mentre le particelle fini possono persistere in atmosfera per periodi fino ad alcune settimane; le più piccole tra queste (particelle ultrafini, di diametro inferiore a $0.1\ \mu\text{m}$), tendono tuttavia ad essere rapidamente rimosse per coagulazione a formare particelle più grandi e la loro persistenza in atmosfera è quindi molto più breve. La durata della permanenza in atmosfera ha ovvie ripercussioni sulla distanza che la singola particella può percorrere a partire dal punto di emissione/formazione: le particelle fini possono essere trasportate dal vento anche a notevoli distanze dal punto di origine (centinaia - migliaia di chilometri), mentre quelle grossolane possono influenzare solo un'area di dimensioni limitate intorno al punto di generazione (distanza pari ad alcune centinaia di metri). Nel caso delle sabbie sahariane, sorgente massiva che inietta le particelle ad un'altezza anche di migliaia di metri dal suolo, il trasporto a lunga distanza riguarda, invece, anche particelle grossolane.

La dimensione delle particelle ha anche una influenza diretta sulle modalità di penetrazione all'interno dell'organismo umano: le particelle grossolane si fermano nella parte superiore delle vie aeree, ove possono comunque causare effetti nocivi, mentre quelle fini e ultrafini penetrano nella parte più profonda, non ciliata, dell'albero respiratorio, dove i processi di rimozione sono notevolmente ridotti e possono anche passare nel circolo sanguigno, venendo così trasportate in altri distretti dell'organismo.

Per quanto riguarda le sorgenti del PM, oltre alla classificazione in “naturali” ed “antropogeniche”, è possibile effettuare una differenziazione legata alla loro variazione spaziale e temporale. Dal punto di vista spaziale, le sorgenti di PM si possono distinguere in “locali” e “remote”; le sorgenti locali hanno un'influenza sul punto recettore che può coinvolgere il PM di tutte le dimensioni, mentre l'influenza delle sorgenti remote riguarda solo le particelle fini, in grado di percorrere lunghe distanze.

Dal punto di vista temporale, considerando un intervallo di 24 ore, è possibile distinguere fra

sorgenti “costanti”, la cui emissione non varia sensibilmente fra un giorno e l’altro (ad esempio stabilimenti industriali operanti in continuo, traffico veicolare), sorgenti “stagionali”, la cui emissione è sostanzialmente confinata in un determinato periodo dell’anno (ad esempio il riscaldamento domestico), e sorgenti “intermittenti”, attive solo sporadicamente. Fra queste sono da annoverare attività industriali a ciclo discontinuo, attività artigianali, attività agricole, combustioni illecite non controllate (es. fuochi a cielo aperto), fuochi d’artificio, trasporto di sabbia dalle aree desertiche, eruzioni vulcaniche ecc..

Per valutare le variazioni di concentrazione del materiale particellare ed il contributo delle diverse sorgenti è infine necessario, come per tutti gli inquinanti atmosferici, considerare il grado di rimescolamento della parte dell’atmosfera più vicina al suolo (strato limite), dove le specie inquinanti vengono emesse. A seconda delle condizioni meteorologiche, infatti, gli inquinanti emessi possono accumularsi negli strati più bassi dell’atmosfera oppure essere diluiti in uno strato molto più ampio, con ovvie conseguenze sulla loro concentrazione misurata a livello del suolo. La valutazione dei parametri meteorologici, ed in particolare del rimescolamento atmosferico, è quindi utile per differenziare le variazioni nella concentrazione degli inquinanti che dipendono da variazioni nell’intensità delle emissioni e quelle che dipendono, invece, da variazioni nelle capacità di accumulo in atmosfera.

La complessità del quadro generale finora tracciato chiarisce come l’identificazione delle sorgenti che contribuiscono al particolato atmosferico e la valutazione dell’intensità di tali contributi richiedano un approccio articolato. In questo studio è stato applicato un metodo basato sulla determinazione delle macro-componenti e la stima delle macro-sorgenti del PM, sull’identificazione di traccianti di sorgente il più possibile selettivi, sulla misura di alcuni micro-costituenti organici del PM che hanno una particolare nocività per la salute (IPA) e sulla determinazione del potenziale ossidativo; ciò ha richiesto l’utilizzo contemporaneo e sinergico di più tecniche analitiche, statistiche e di elaborazione dati.

Macro-componenti del PM

Il primo e fondamentale passo verso l’individuazione e la caratterizzazione delle sorgenti del PM consiste nell’analisi chimica dei suoi macro-componenti. Le specie chimiche che, nelle varie situazioni ambientali, costituiscono una frazione quantitativamente apprezzabile della massa del particolato atmosferico sono in numero limitato. Considerando come limite inferiore l’1% della massa del PM₁₀, le specie di interesse si limitano ad alcuni metalli (alluminio, silicio, ferro), ai principali anioni (cloruro, nitrato, solfato, carbonato) e cationi (sodio, ammonio, magnesio, calcio), al carbonio elementare ed al materiale organico considerato nel suo complesso. Benché i composti organici nel loro insieme costituiscano una percentuale importante del PM (30 - 60%), il numero delle singole specie presenti è dell’ordine delle centinaia - migliaia e nessuna di esse, considerata singolarmente, costituisce una frazione superiore all’1% della massa totale.

Una volta effettuata l’analisi completa dei macro-componenti del PM, è possibile effettuare una stima quantitativa dell’importanza delle cinque macro-sorgenti, pressoché ubiquitarie, del PM: *suolo, mare, formazione secondaria di specie inorganiche, combustione, biosfera* (specie organiche primarie e secondarie). Per ottenere questa stima, la concentrazione dei componenti rilasciati dal suolo (Al, Si, Fe, Ti, CO₃⁼, frazione non idrosolubile di Na, K, Mg e Ca) viene determinata in base ad un algoritmo che

tiene conto degli ossidi dei metalli. La concentrazione dell'aerosol marino è calcolata moltiplicando la concentrazione di cloruro di sodio per un fattore che tiene conto degli altri elementi presenti nel sale marino (SO_4^- , Mg^{++} , Ca^{++} , K^+). La concentrazione di inquinanti secondari inorganici è calcolata come la somma del solfato di origine non marina (nssSO_4^-), del nitrato e dell'ammonio. La concentrazione delle specie derivanti dai processi di combustione viene stimata sommando la concentrazione di carbonio elementare (EC) ad una uguale concentrazione di materiale organico (OM). Il principale processo di tipo combustivo che influenza la qualità dell'aria è, in genere, l'emissione da traffico autoveicolare, ed i principali studi riportati nella letteratura internazionale stimano che nelle emissioni veicolari il contributo dei composti organici del carbonio sia quantitativamente confrontabile a quello del carbonio elementare. Tuttavia, durante la stagione invernale è necessario tenere conto anche di emissioni dalla combustione derivante dall'uso di legna per il riscaldamento domestico, processo che rilascia sia carbonio elementare che specie organiche. La concentrazione delle specie organiche, che derivano da emissioni biogeniche e dalle successive trasformazioni in atmosfera, è data dalla quantità di materiale organico rimanente dopo il calcolo della frazione derivante dalla combustione. Durante la stagione invernale può essere anch'essa influenzata - e, in condizioni particolari, dominata - dalla combustione di biomasse per riscaldamento.

Questa metodica è stata applicata in precedenza a numerosissimi studi di valutazione del PM atmosferico e consente di ricostruire la composizione di oltre il 90% della massa di particolato raccolto (*mass closure*), con coefficienti di correlazione fra la massa determinata per via gravimetrica o per attenuazione beta e la somma delle determinazioni analitiche superiori allo 0.9.

Traccianti di sorgente e frazionamento chimico

Per una valutazione più precisa dell'impatto delle diverse sorgenti sulle polveri atmosferiche è utile riferirsi a particolari specie chimiche che possono essere considerate come "traccianti di sorgente". Questo metodo si basa sulla considerazione che ciascuna sorgente emissiva produce particelle con una particolare composizione chimica (profilo di sorgente) che costituisce quindi una sorta di impronta digitale della sorgente emissiva. Tanto maggiore sarà il numero di parametri chimici presenti nel profilo di sorgente (traccianti di sorgente emissiva), tanto più dettagliata sarà l'impronta digitale. La presenza nel profilo di specie chimiche altamente caratteristiche della sorgente (traccianti selettivi), aumenta notevolmente l'affidabilità dei risultati. Ad esempio, l'analisi del levoglucosano, uno zucchero che viene rilasciato in atmosfera durante la combustione della cellulosa, permette di tracciare in modo molto affidabile la combustione di biomasse. Purtroppo, l'applicazione di questi metodi di attribuzione delle sorgenti emissive è, in generale, limitata dal numero molto elevato di possibili sorgenti emissive, dalla scarsa selettività dei traccianti e dalla carenza di profili di sorgente affidabili.

In questo contesto, un valido aiuto può venire dall'analisi elementare, che consente di ottenere un elevato numero di parametri chimici con costi e tempi accettabili. Inoltre, la determinazione dei molti elementi dotati di tossicità costituisce un utile supporto per la valutazione degli effetti sulla salute. Il principale svantaggio dell'impiego dell'analisi elementare per gli studi di attribuzione delle sorgenti emissive del PM è costituito dalla scarsa selettività degli elementi come traccianti di sorgente, dovuta al fatto che ogni elemento può essere immesso in atmosfera da moltissime sorgenti diverse. Una possibile

soluzione consiste nella conoscenza delle specie chimiche in cui gli elementi sono presenti (speciazione), dato che sorgenti diverse generalmente emettono lo stesso elemento in forme chimiche diverse. I lavori di speciazione richiedono però tempi e costi analitici molto elevati e non trovano quindi applicazione pratica nelle campagne di monitoraggio.

Un'alternativa affidabile è costituita dall'impiego di metodi semplificati, che, senza effettuare una completa speciazione, frazionano il contenuto elementare totale sulla base della solubilità (frazionamento chimico). In particolare, il frazionamento chimico tra due sole frazioni, una solubile in soluzione acquosa ed una residua, risulta essere un buon compromesso tra costi, tempi analitici e quantità di informazioni ottenibili. L'applicazione di queste tecniche consente di migliorare la selettività degli elementi come traccianti di sorgente, poiché sfrutta le differenze di solubilità tra le specie chimiche prodotte dalle diverse sorgenti emissive. Occorre inoltre considerare che l'impatto sull'ambiente e sulla salute delle sostanze inquinanti è determinato anche dalla capacità dell'inquinante di interagire con i sistemi con i quali viene a contatto. Da questo punto di vista, le informazioni sulla solubilità elementare riflettono, anche se non in modo rigoroso, le caratteristiche di mobilità ambientale e di biodisponibilità delle forme chimiche in cui gli elementi si trovano.

Potenziale ossidativo

È ormai accertato che uno dei principali meccanismi di tossicità del particolato atmosferico consiste nella sua capacità di indurre stress ossidativo negli organismi viventi, ovvero di causare la rottura dell'equilibrio fisiologico fra produzione ed eliminazione di specie chimiche ossidanti, e lo spostamento di tale equilibrio verso uno stato ossidante, ovvero verso l'aumento delle specie reattive dell'ossigeno (ROS). Le sostanze ossidanti hanno anche un'origine endogena e sono coinvolte in numerosi meccanismi fisiologici, quali l'attivazione enzimatica, la difesa immunitaria e la trasmissione dei segnali biochimici fra le cellule. Tuttavia, una loro sovrapproduzione, dovuta, fra l'altro, all'esposizione agli inquinanti atmosferici, al fumo ed all'assunzione di alcool, può causare alterazioni del DNA, dei lipidi e delle proteine e indurre processi infiammatori, fenomeni che a loro volta possono essere cause di patologie anche gravi (neoplasie, malattie respiratorie e cardiovascolari, Alzheimer, Parkinson).

Il particolato atmosferico presenta, fra i suoi costituenti, numerose specie in grado di innescare la produzione di radicali liberi e causare stress ossidativo. Fra questi, i metalli adsorbiti sulle particelle, in particolare ferro e rame e, in generale, il particolato ad alto contenuto di carbonio. Complessivamente, le emissioni provenienti da fonti antropiche hanno una capacità ossidante superiore, a parità di concentrazione in massa, rispetto alle emissioni provenienti da fonti naturali, ed il particolato atmosferico originato dal traffico veicolare possiede una maggiore capacità di produzione di radicali liberi rispetto a quello proveniente da altre sorgenti. Il PM può determinare la formazione di ROS nell'organismo secondo due meccanismi principali: la deposizione nel sistema respiratorio degli ossidanti presenti sulla superficie o all'interno delle particelle e la stimolazione delle cellule da parte delle specie chimiche presenti nel PM a produrre ROS in eccesso.

La valutazione dello stress ossidativo indotto dal PM può essere efficacemente effettuata usando linee cellulari, ma questo approccio è lungo, costoso e di difficile applicazione a campagne di misura prolungate. Un'alternativa rapida e relativamente economica, che viene utilizzata sempre più

frequentemente, è costituita dalla misura del potenziale ossidativo (OP) mediante l'applicazione di dosaggi chimici acellulari in grado di stimare la capacità del particolato atmosferico di ossidare le molecole bersaglio. In questi test, il comportamento biologico viene simulato utilizzando composti chimici che vengono consumati in presenza del PM. I vantaggi di questo tipo di misura consistono prevalentemente nella loro semplice applicazione a campioni prelevati con metodi standardizzati, senza dover ricorrere all'impiego di esposizioni cellulari.

Per queste misure possono essere impiegati diversi procedimenti analitici. Quelli più diffusi sono i metodi dell'acido ascorbico (AA), del ditiotrietolo (DTT) e della diclorofluoresceina (DCFH). I primi due sono basati sulla misura della velocità di consumo dell'antiossidante (rispettivamente AA, naturalmente presente nel sistema respiratorio, e DTT, surrogato di antiossidanti naturali) in presenza di PM. Il metodo DCFH misura invece le specie reattive dell'ossigeno (ROS) adese alla superficie delle particelle, in termini di equivalenti di H₂O₂. Tutte le metodiche risentono della presenza di specie ossidanti e riducenti (redox attive) nel PM, ma diversi studi stanno dimostrando la non equivalenza delle tre metodiche, ciascuna delle quali risulta sensibile a particolari componenti delle polveri atmosferiche. Le migliaia di specie chimiche diverse, molte delle quali non ancora identificate, che costituiscono il PM possono infatti intervenire diversamente, anche con effetti sinergici, negli equilibri redox.

Allo stato attuale delle conoscenze, nessuno dei metodi per la misura dell'OP è stato riconosciuto come efficace nel misurare la tossicità complessiva del PM, stante i tanti possibili meccanismi di generazione dello stress ossidativo dovuto all'inalazione delle particelle atmosferiche. Tuttavia, molti studi hanno evidenziato, per ciascuno dei dosaggi, correlazioni con determinati marker di stress ossidativo all'interno dell'organismo, e l'affiancamento di diversi metodi di misura può quindi aiutare a definire in modo più completo le caratteristiche redox delle polveri.

Risultati

Concentrazione in massa del PM₁₀

In Figura 3 sono riportati gli andamenti della concentrazione del PM₁₀ registrati nel corso dell'anno (periodi I – IX) nei 20 siti di misura. Le concentrazioni spaziano all'interno dell'intervallo compreso fra 7 e 38 µg/m³ con una variabilità legata sia al periodo dell'anno che alle specificità dei singoli siti. Questi valori di concentrazione sono tipici di zone a bassa intensità abitativa dove non insistono sorgenti di particolare intensità e, per quanto riguarda la sola concentrazione in massa del PM₁₀, indicano l'assenza di particolari criticità.

La media dei valori misurati ai diversi siti durante i nove periodi, riportata in Figura 4, mostra che l'andamento della concentrazione del PM₁₀ durante l'anno di misura presenta una forma bimodale, con un primo massimo di concentrazione che si registra durante il periodo invernale (periodi III e IV, dall'inizio di gennaio alla fine di marzo) ed un secondo massimo relativo durante l'estate piena (periodo VII, dalla fine di giugno all'inizio di agosto). I valori minimi si registrano invece durante la primavera e

la tarda estate – autunno. Per l'interpretazione delle cause di questo andamento, abbastanza tipico alle latitudini del nostro Paese, è necessario considerare la composizione chimica del PM.

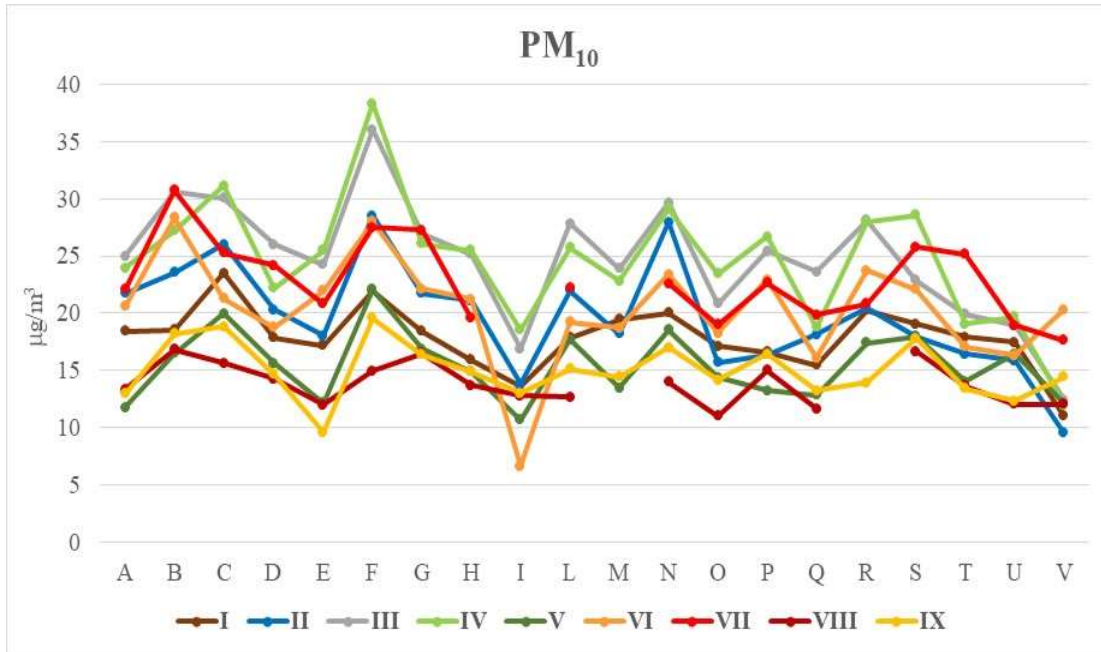


Figura 3: Concentrazione del PM₁₀ ai venti siti durante i nove periodi di misura.

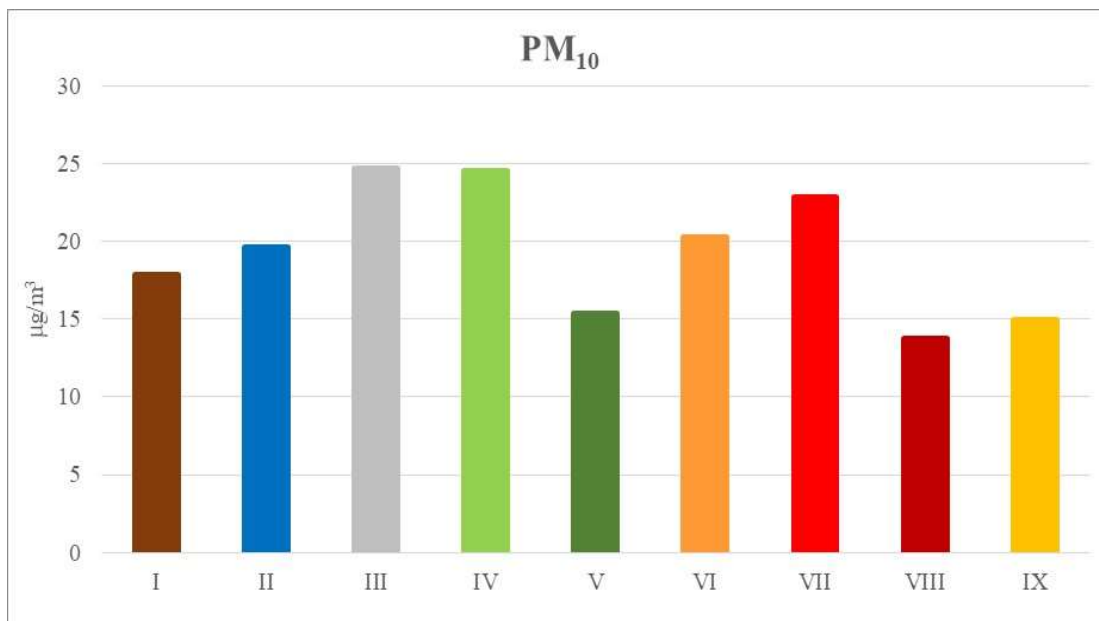


Figura 4: Concentrazione media del PM₁₀ sul territorio durante i nove periodi di misura.

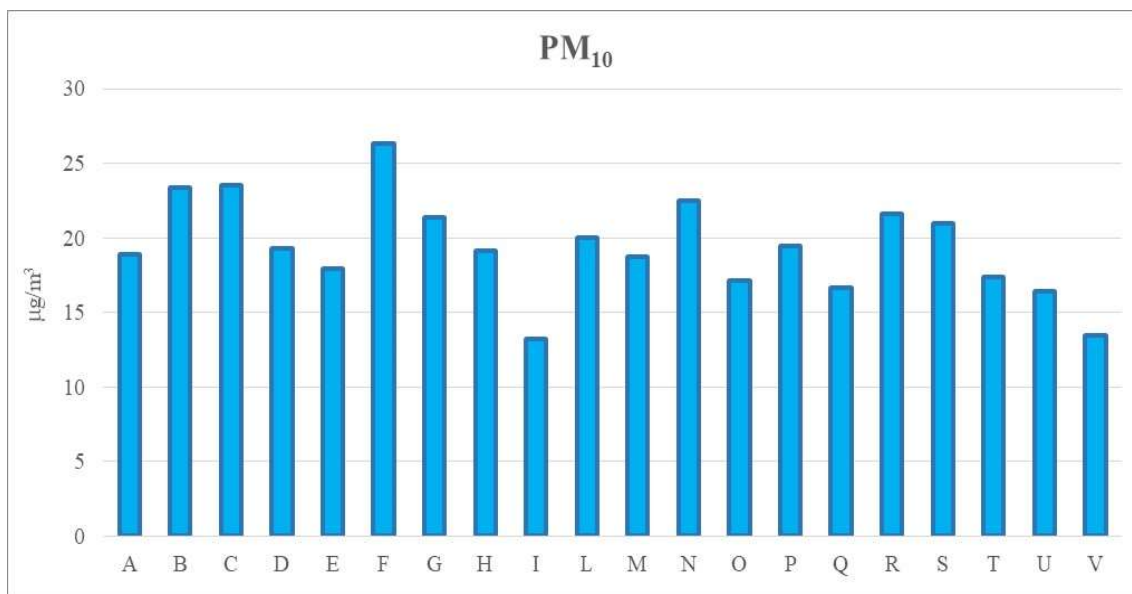


Figura 5: Concentrazione media del PM₁₀ ai venti siti durante l'anno di misura.

Calcolando invece la concentrazione media registrata durante l'intero anno di misura ai venti siti presi in esame, si ottiene il grafico riportato in Figura 5. La variabilità fra i siti è modesta, con valori compresi fra i 13.2 µg/m³ del sito I, posto in una zona agricola lontana dai centri abitati, e i 26.3 µg/m³ del sito F, posto nella zona urbana di Gubbio, nel parcheggio antistante la piscina e lo stadio comunale. Si può osservare (Figura 3) come queste differenze fra i siti rimangano sostanzialmente conservate durante tutto il periodo di misura.

Macro-componenti e macro-sorgenti

Per una prima valutazione dell'influenza delle sorgenti di particolato atmosferico nei vari siti e nei diversi periodi presi in esame, sono stati determinati i macro-componenti del PM e verificato il bilancio di massa (*mass closure*), ovvero la coincidenza fra la massa del PM determinata per gravimetria e quella risultante dalla somma delle singole determinazioni analitiche effettuate sui suoi macro-componenti.

In Figura 6 è mostrato il grafico di confronto fra massa gravimetrica e somma delle determinazioni chimiche per tutte le 180 serie di misure effettuate (20 siti, 9 periodi). I risultati sono soddisfacenti, in quanto le determinazioni chimiche hanno costituito, in media, il $103.2 \pm 12.1\%$ del dato di concentrazione gravimetrico. Questa buona chiusura del bilancio di massa assicura una buona qualità dell'insieme delle determinazioni analitiche effettuate e permette di formulare stime affidabili della forza delle diverse macro-sorgenti.

Oltre che con la determinazione gravimetrica effettuata nell'ambito del presente studio, per i siti D, H e Q la somma delle determinazioni chimiche può essere confrontata anche con i dati di concentrazione in massa forniti dalle centraline gestite da ARPA Umbria, poste negli stessi siti. I risultati del confronto,

riportati in Figura 7, sono molto buoni: le determinazioni chimiche hanno costituito, in media, il $99.4 \pm 6.5\%$ (sito H, ARPA 1), $97.1 \pm 6.2\%$ (sito Q, ARPA 2) e $96.7 \pm 11.2\%$ (sito D, ARPA 3) del dato di concentrazione di massa fornito da ARPA Umbria.

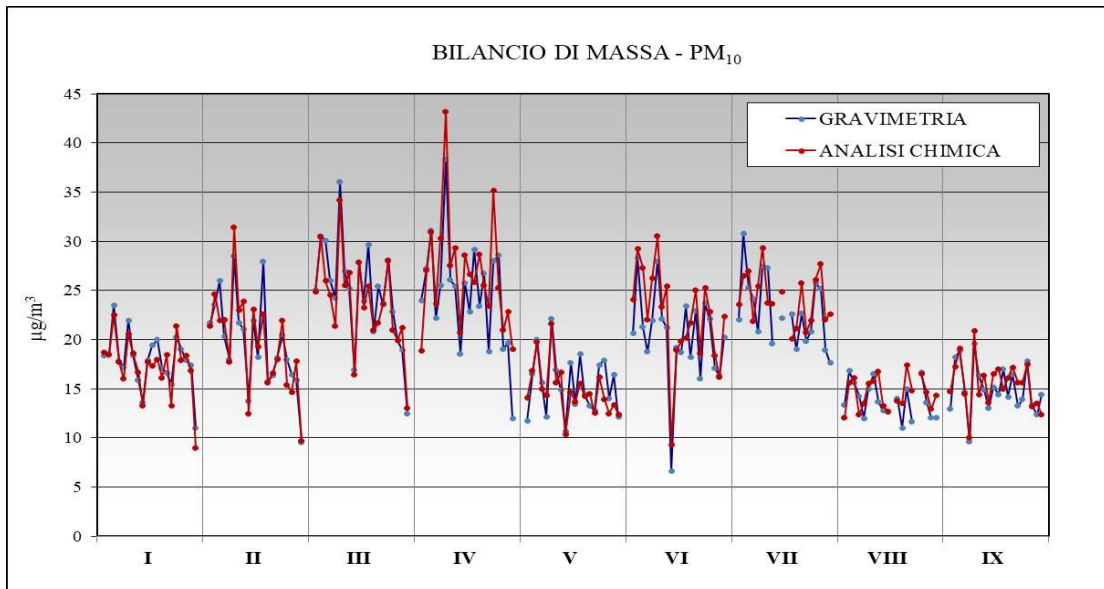


Figura 6: Confronto fra la determinazione gravimetrica della massa del PM_{10} e la somma delle determinazioni delle sue componenti chimiche.

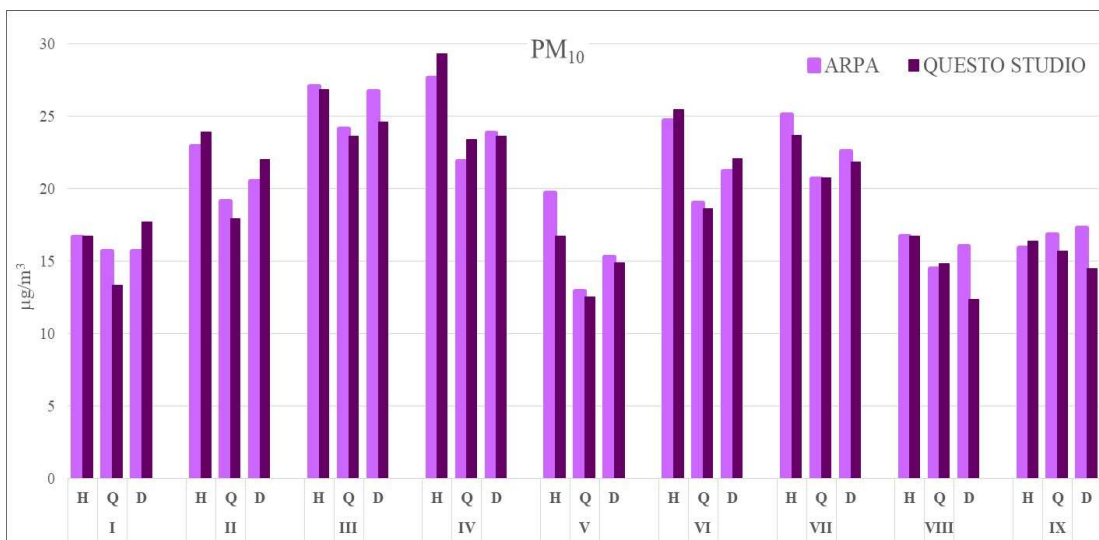


Figura 7: Confronto fra la concentrazione in massa misurata nelle centraline ARPA e la somma delle determinazioni delle componenti chimiche del PM_{10} (questo studio).

In Figura 8 sono riportati i contributi alla concentrazione del PM₁₀ da parte di ciascuna delle sue cinque macro-sorgenti principali delle polveri atmosferiche stimate a partire dai macro-componenti: *suolo*, *spray marino*, *specie inorganiche di formazione secondaria*, *specie organiche* e *processi combustivi*. Per ciascun periodo di misura sono forniti i dati relativi a ciascuno dei 20 siti esaminati. L'esame complessivo dei dati raccolti mostra una variabilità sia stagionale che territoriale dell'intensità delle macro-sorgenti.

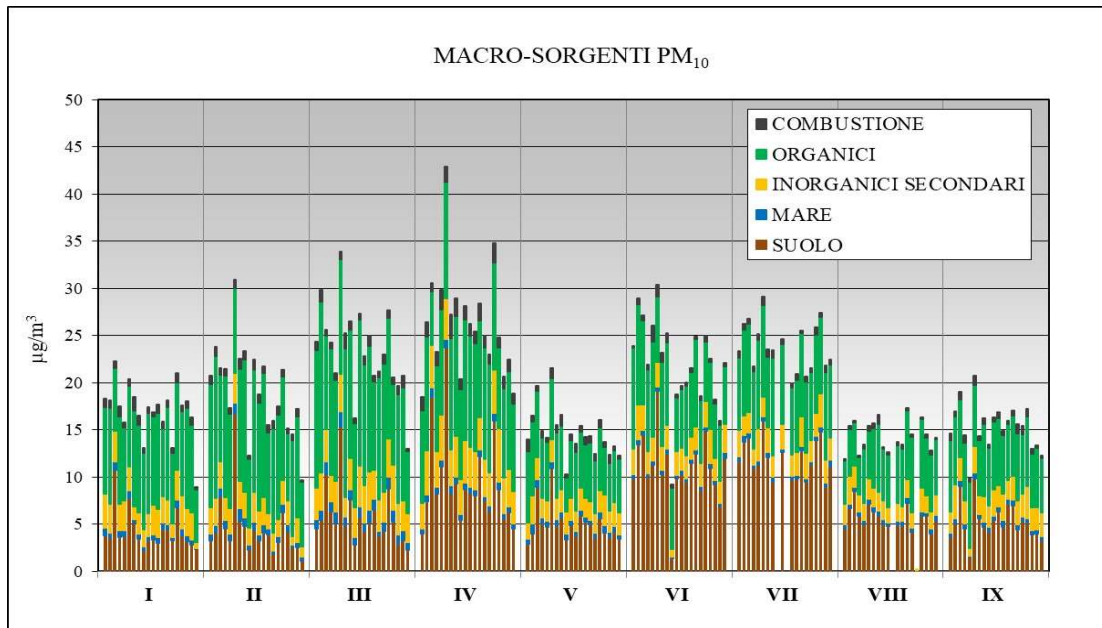


Figura 8: Intensità delle macro-sorgenti del PM₁₀ ai 20 siti durante i 9 periodi di misura.

Per quanto riguarda l'andamento stagionale, in Figura 9 è riportato l'accorpamento dei dati relativi ai 20 siti per ogni singola macro-sorgente. In questo caso, anziché le concentrazioni stimate per la macro-sorgente costituita dalle specie inorganiche secondarie, si è preferito mostrare separatamente l'andamento del nitrato e del solfato. Le concentrazioni del nitrato e del solfato di ammonio, i principali costituenti di questa macro-sorgente, presentano infatti andamenti molto diversi nel corso dell'anno.

La macro-sorgente *suolo* (pannello in alto a sinistra in Figura 9) comprende specie di provenienza crustale che sono generate sia da processi naturali (erosione di rocce e sollevamento da parte del vento di particelle di terreno e di polveri depositate a terra), sia da meccanismi antropogenici (risollevamento di polveri depositate a terra dovuto al passaggio degli autoveicoli, attività agricole). Questa macro-sorgente presenta in genere una spiccata stagionalità, in quanto il rilascio ed il risollevamento delle particelle di questo tipo è favorito dall'aridità del suolo e quindi è più intenso durante la stagione secca. Inoltre, a questa sorgente contribuiscono i fenomeni di trasporto di polveri da lunga distanza; particolarmente frequente nelle zone centro-meridionali del Paese è il trasporto di masse d'aria provenienti dalle aree desertiche del Nord Africa, che si presenta con maggiore frequenza durante il periodo della primavera e che è responsabile dell'iniezione negli strati superiori dell'atmosfera e successiva ricaduta al suolo di importanti quantità di polvere terrigena. I dati raccolti durante questo

studio mostrano variazioni stagionali nette, con incrementi sensibili durante la stagione secca (periodi VI e VII, dalla seconda decade di maggio all'inizio di agosto). L'incremento osservato durante il periodo IV (seconda metà di febbraio - marzo) è invece da attribuire agli episodi di trasporto di sabbie desertiche dalle zone del Nord Africa, che sono stati di particolare intensità nei giorni 17-18 marzo e, soprattutto, 26-31 marzo. La ricostruzione modellistica dei due episodi principali, come effettuata dal modello DREAMS8CAMS (disponibile al sito <https://dust.aemet.es/products/daily-dust-products>) è mostrata in Figura 10. Tipicamente, il suolo costituisce una delle principali sorgenti del PM₁₀; anche in questo studio il contributo medio è stato del 33%.

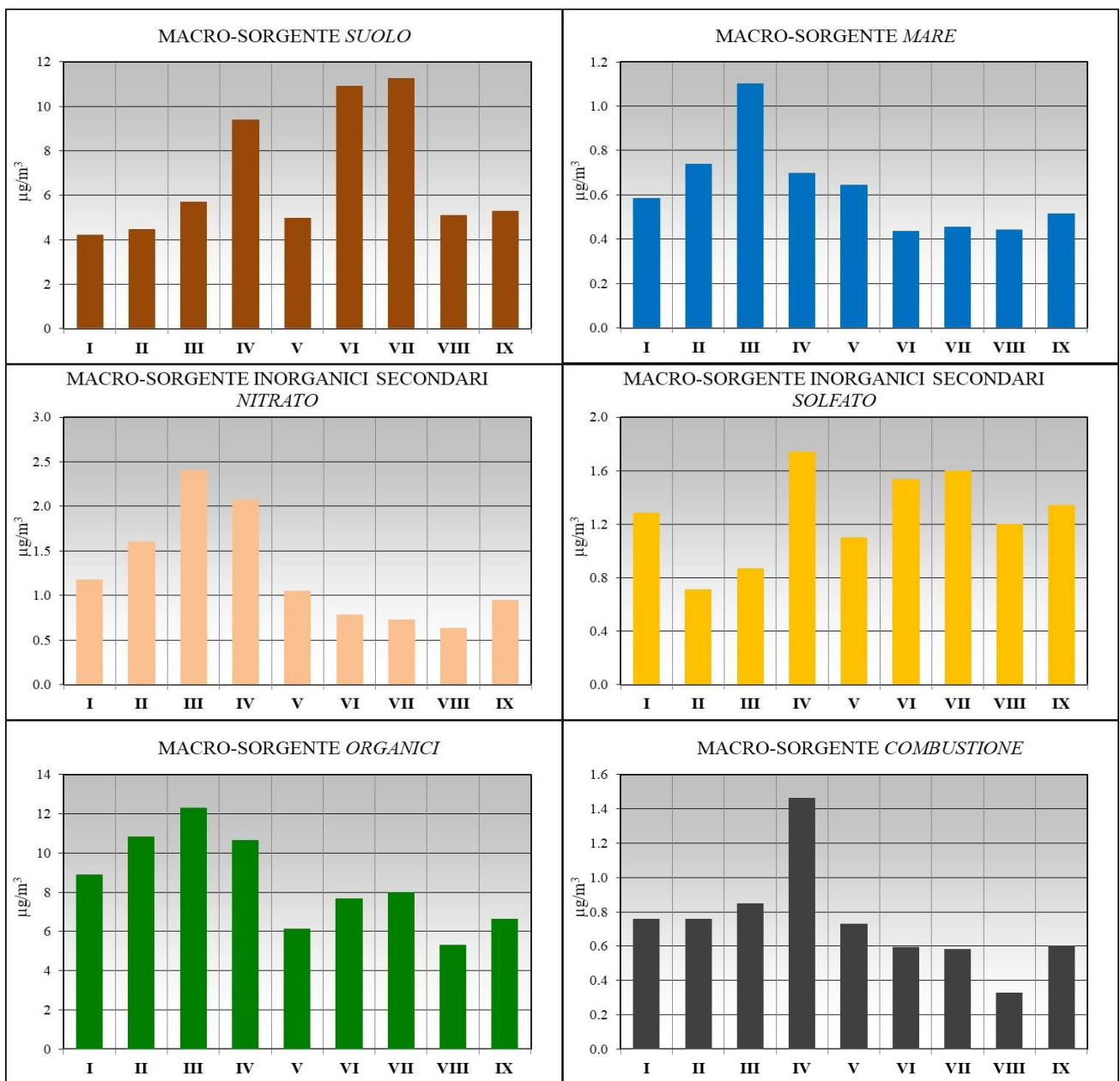


Figura 9: Andamento dell'intensità delle macro-sorgenti nel corso dei nove periodi presi in esame.

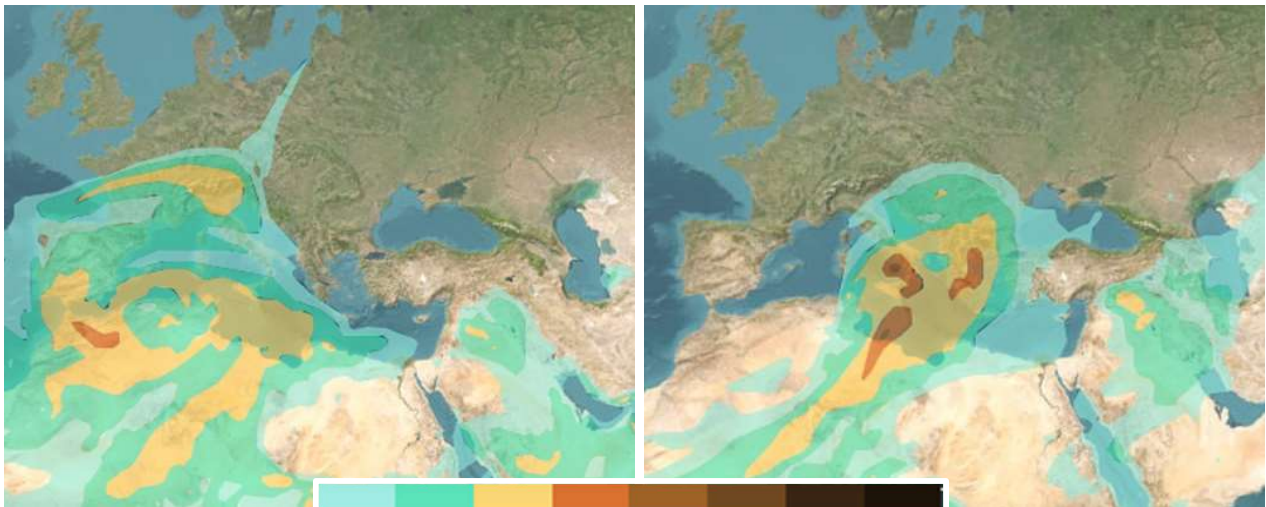


Figura 10: Ricostruzione modellistica degli eventi di trasporto di sabbie dal Nord Africa del 18 marzo (ore 12), a sinistra, e del 31 marzo (ore 6), a destra.

Le variazioni nel tempo della macro-sorgente *mare* seguono, in genere, una periodicità poco definita in quanto il trasporto dell'aerosol marino dipende, soprattutto nelle zone lontane dalla costa, dalla presenza di venti sostenuti nella direzione mare – entroterra. In genere, i venti di maggiore intensità sono più frequenti durante la stagione fredda e questo ha probabilmente determinato l'incremento della concentrazione della sorgente *mare* che si è verificato durante il periodo III (pannello superiore destro in Figura 9). È comunque da considerare che il contributo percentuale di questa sorgente al totale delle polveri è stato molto basso, in media dell'ordine del 3%.

Il nitrato ed il solfato (pannelli centrali in Figura 9) presentano andamenti molto diversi fra loro. Il nitrato è presente soprattutto sotto forma di sali di ammonio, di formazione secondaria e quindi contenuti esclusivamente nella frazione più fine delle polveri, ma anche come sali di sodio e di calcio, presenti nella frazione dimensionale più grossolana. La formazione dei sali di ammonio, mediante una serie di trasformazioni chimiche a partire dagli ossidi di azoto e dall'ammoniaca, è favorita dalle basse temperature e presenta quindi un massimo durante la stagione fredda (periodi II - IV). Il solfato di ammonio è invece di formazione fotochimica, a partire da biossido di zolfo ed ammoniaca, ed è quindi influenzato dall'intensità della luce; presenta infatti un incremento di concentrazione durante il periodo caldo (periodi VI e VII). L'incremento osservato durante il periodo IV può essere legato al trasporto di masse d'aria dal Nord Africa, che presentano spesso un'alta concentrazione di biossido di zolfo. Il contributo percentuale del nitrato e del solfato di ammonio, nel loro insieme, è stato pari al 14%.

La macro-sorgente *organici* comprende un elevatissimo numero di specie chimiche ed è influenzata da più sorgenti emmissive. Le principali fra queste sono il riscaldamento a biomasse, la produzione fotochimica di specie secondarie a partire dai composti organici volatili (VOC e B-VOC, questi ultimi di origine biologica), il bioaerosol. In conseguenza di ciò, i dati (pannello in basso a sinistra in Figura 9) presentano un andamento bimodale, con un massimo molto ampio durante la stagione fredda (periodi I - IV, metà ottobre - marzo), verosimilmente dovuto all'accensione dei riscaldamenti, ed un secondo massimo, più contenuto, durante i mesi più caldi (periodi VI e VII) probabilmente dovuto ai processi di

formazione fotochimica. Durante il periodo di osservazione, le polveri provenienti da questa macro-sorgente hanno costituito, in media, oltre il 44% del PM₁₀. È anche da considerare che durante la stagione fredda si verificano molto più frequentemente condizioni di stabilità atmosferica (ovvero di scarso rimescolamento degli strati dell'atmosfera più vicini al suolo), che causano un generale incremento della concentrazione di tutti gli inquinanti atmosferici; questo incremento è visibile soprattutto per le sorgenti che hanno un tasso di emissione sostanzialmente costante durante il corso dell'anno. È questo il caso della macro-sorgente *combustione*, che mostra un incremento durante il periodo freddo, dovuto sia alla più intensa stabilità atmosferica, sia ad un contributo della combustione di biomasse (pannello in basso a destra in Figura 9). Oltre alla combustione di biomasse, le specie comprese in questa macro-sorgente derivano anche dal traffico veicolare e dai processi industriali. I dati mostrano una netta diminuzione durante il periodo VIII, che comprende l'intero mese di agosto e la prima decade di settembre; in questo periodo il traffico veicolare e le attività industriali sono verosimilmente molto ridotte. Le specie di origine combustiva costituiscono, in media, solo il 4% del totale della massa del PM₁₀ ma sono di particolare interesse perché comprendono particelle di dimensioni molto piccole (generalmente inferiori ad 1 μm di diametro), e quindi in grado di penetrare in profondità all'interno del sistema respiratorio, e specie chimiche, quali gli IPA, per le quali è stata dimostrata nocività per la salute e, in alcuni casi, cancerogenicità.

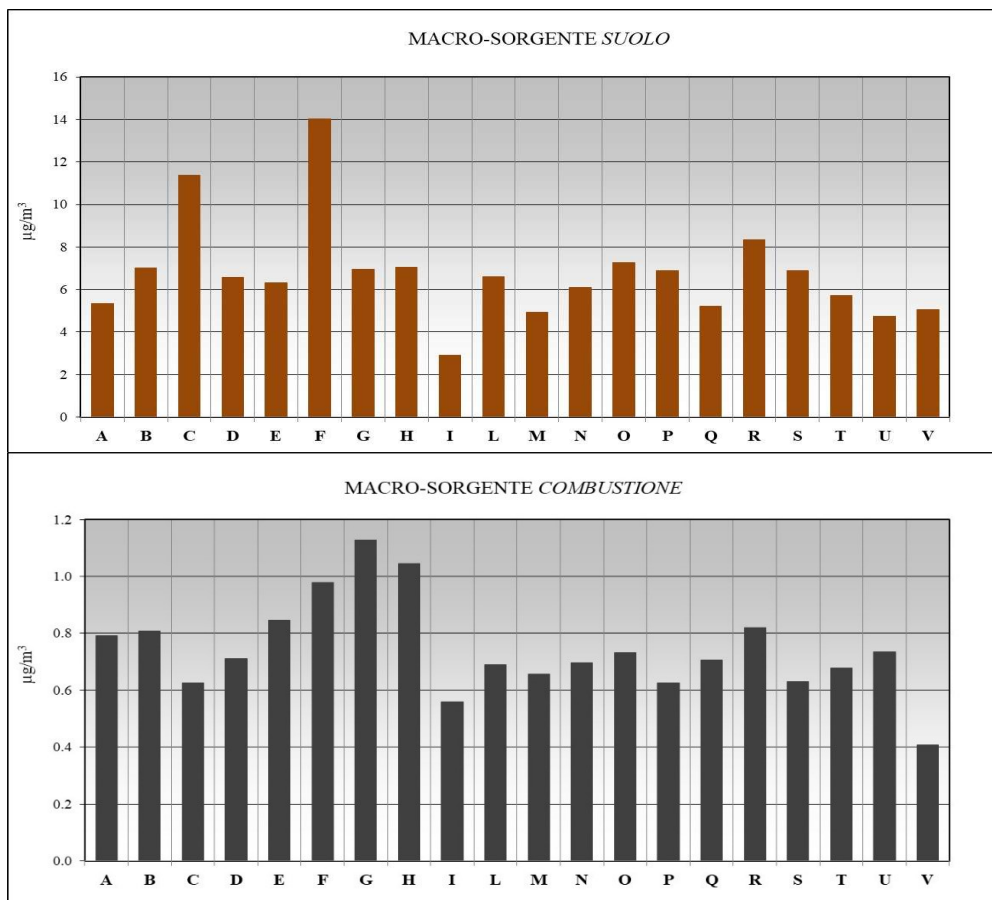


Figura 11: Variazioni nell'intensità delle macro-sorgenti *suolo* e *combustione* nei 20 siti di misura.

Oltre ad una variazione stagionale, le macro-componenti del PM_{10} hanno mostrato anche differenze fra i siti, che appaiono più nette per le sorgenti *suolo* e *combustione*. In Figura 11 è riportata la variazione nella concentrazione delle polveri provenienti da queste due macro-sorgenti nei 20 siti esaminati. Benché queste differenze possano essere apprezzate più facilmente dall'esame delle mappe spaziali, è tuttavia già possibile osservare che nel caso della macro-sorgente *suolo* la concentrazione di questo tipo di particelle è stata particolarmente elevata ai siti C ed F. Nel primo caso, il punto di prelievo è posto di fronte alla cemeniteria Barbetti, al di là della strada, (Figura 12 pannello superiore), e le concentrazioni risultano particolarmente influenzate dal Calcio, che, da solo, raggiunge una concentrazione compresa fra i 2.4 ed i 7.8 $\mu g/m^3$. Nel secondo caso, il sito di prelievo è all'interno del parcheggio, parzialmente non asfaltato, che serve sia la Piscina che lo Stadio Comunale, nelle vicinanze di campi da gioco non asfaltati e di lavori di demolizione in atto (Figura 12 pannello inferiore); è quindi soggetto ad un risollevarimento di materiali crustali dovuto sia al traffico, sia alle attività in essere.



Figura 12: Localizzazione dei siti C (in alto) ed F (in basso).

La concentrazione della sorgente *combustione* appare più elevata al già citato sito F ed ai siti G ed H, entrambi siti caratterizzati da traffico intenso (il sito G è presso il distributore sulla Statale 219, il sito H è nella centrale Piazza dei Quaranta Martiri).

Per valutare il contributo del riscaldamento a biomasse (*biomass burning*) alla concentrazione del PM₁₀, contributo che fa parte sia della macro-sorgente *combustione* che della macro-sorgente *organici*, è più utile studiare le variazioni della concentrazione del levoglucosano, tracciante specifico della combustione di legna. I dati, riportati in Figura 13 come concentrazione media di tutti i siti durante i singoli periodi (pannello superiore) e come variazioni ad ogni sito (pannello inferiore), mostrano che, come atteso, la concentrazione del tracciante mostra un nettissimo incremento durante il periodo freddo mentre è vicina ai limiti di rivelabilità durante i mesi caldi (periodi VI – VIII, da metà maggio a metà settembre). I siti che mostrano un incremento maggiore di questa componente delle polveri sono quelli identificati come residenziali in Tabella I, ed in particolare i siti B, N, L ed A. Particolarmente basso è invece il contributo di questa sorgente al sito di bianco posto presso la Basilica di Sant’Ubaldo.

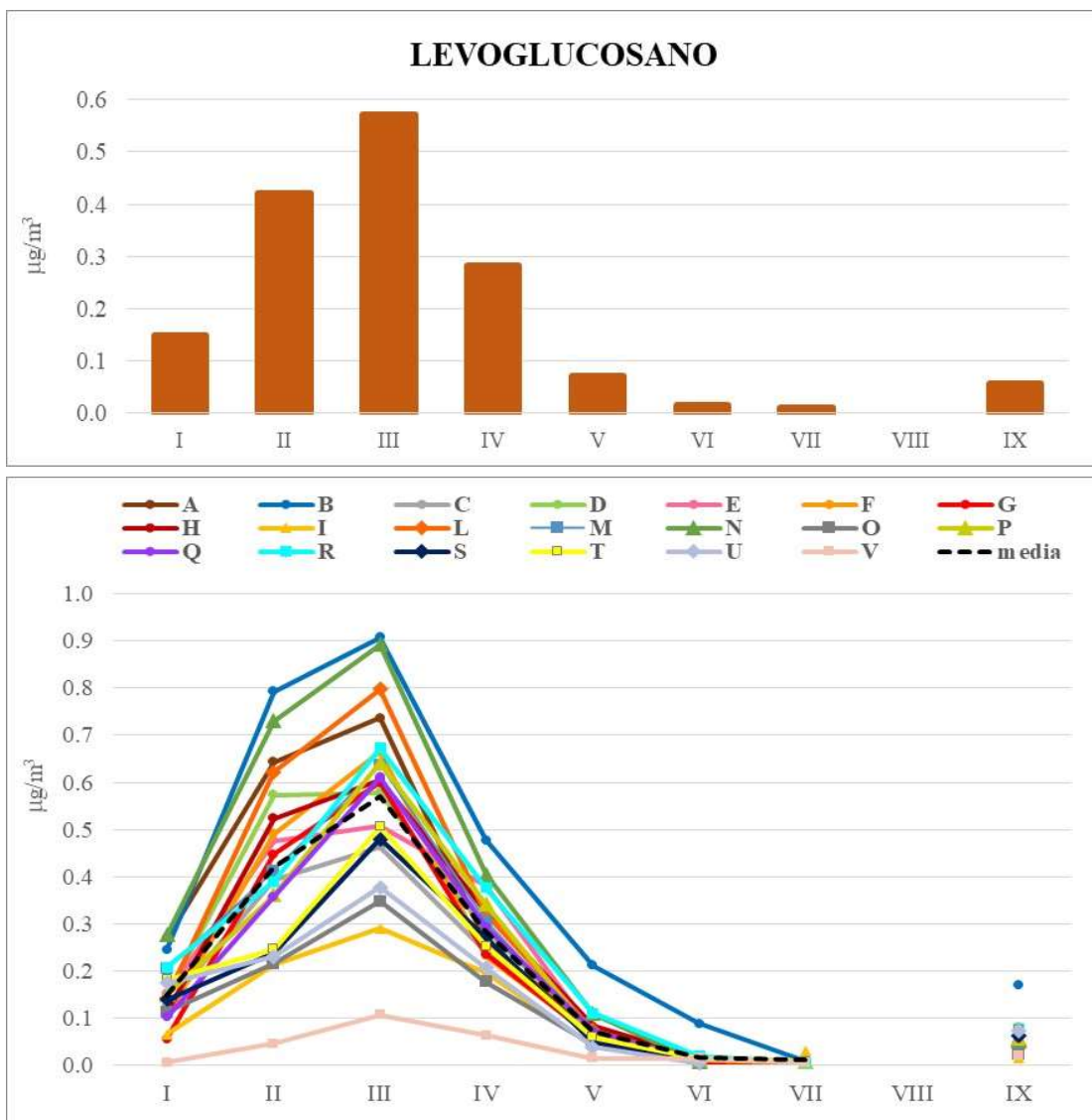


Figura 13: Concentrazione di levoglucosano durante i nove periodi di misura, espressa come media dei 20 siti (pannello superiore) e come siti singoli (pannello inferiore).

Complessivamente, la determinazione dei macro-componenti del PM₁₀ e la valutazione della forza delle macro-sorgenti restituisce un quadro del territorio con una discreta variabilità stagionale ed una modesta variabilità spaziale. Il grafico riassuntivo riportato in Figura 14 mostra l'andamento medio dell'intensità delle macro-sorgenti ai 20 siti in esame durante l'anno di indagine; sono stati messi in evidenza separatamente il nitrato, il solfato, l'ammonio.

L'andamento stagionale medio mostra, come già discusso per la concentrazione in massa (Figura 4), una forma bimodale, con un primo incremento durante il tardo autunno - inverno (periodi II - IV) ed un secondo incremento durante la tarda primavera - estate (periodi VI e VII). Il primo è sostanzialmente dovuto all'incremento del nitrato (causato dalla più frequente ed intensa stabilità atmosferica) e delle specie organiche derivanti dalla combustione di biomasse per riscaldamento domestico, a cui si somma, per il solo periodo IV, l'incremento delle specie di provenienza terrigena dovuto al trasporto di sabbie dal Nord Africa. L'incremento durante la stagione calda è invece attribuibile alla macro-sorgente *suolo*, che aumenta in intensità durante i periodi più secchi, e, in minima parte, al solfato, la cui concentrazione aumenta nei periodi di insolazione più accentuata.

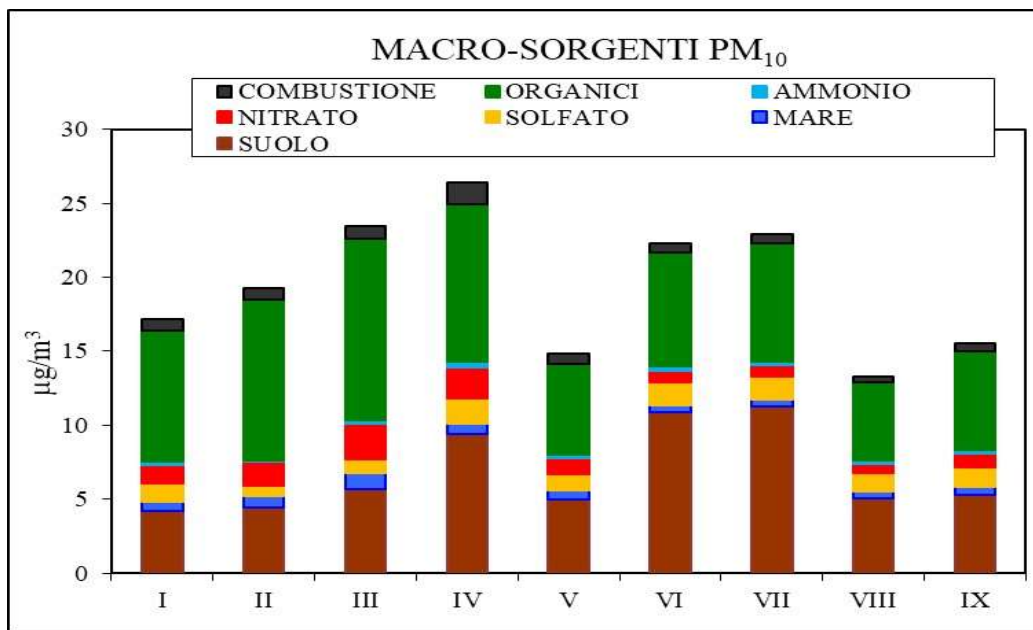


Figura 14: Intensità media sul territorio delle macro-sorgenti del PM₁₀ durante i 9 periodi di misura.

In Figura 15 è riportato nel dettaglio, per alcuni siti, l'intensità delle macro-sorgenti durante i nove periodi di misura e la composizione percentuale media. Rispetto al sito V (Sant'Ubaldo), che è stato scelto come sito di controllo per la sua collocazione lontano dalle sorgenti antropogeniche e che mostra, infatti, concentrazioni più basse degli altri siti e composizione in macro-sorgenti più bilanciata, la composizione del PM₁₀ ai tre siti prescelti come esempio mostra alcune caratteristiche peculiari. Il sito A (Mocaiana, residenziale) presenta concentrazioni modeste ma un contributo percentualmente più rilevante attribuibile alle specie organiche, plausibilmente legato agli effetti del *biomass burning*. Il sito

C (cementeria Barbetti) presenta concentrazioni più elevate dovute, sostanzialmente, al contributo delle specie di derivazione terrigena, che, in questo caso particolare, includono il contributo del risolleamento dei materiali contenenti Calcio prodotti dalla cementeria. Il sito G (distributore di carburante presso la SS 219) mostra concentrazioni intermedia fra i due precedenti, con un contributo maggiore per le emissioni da traffico veicolare.

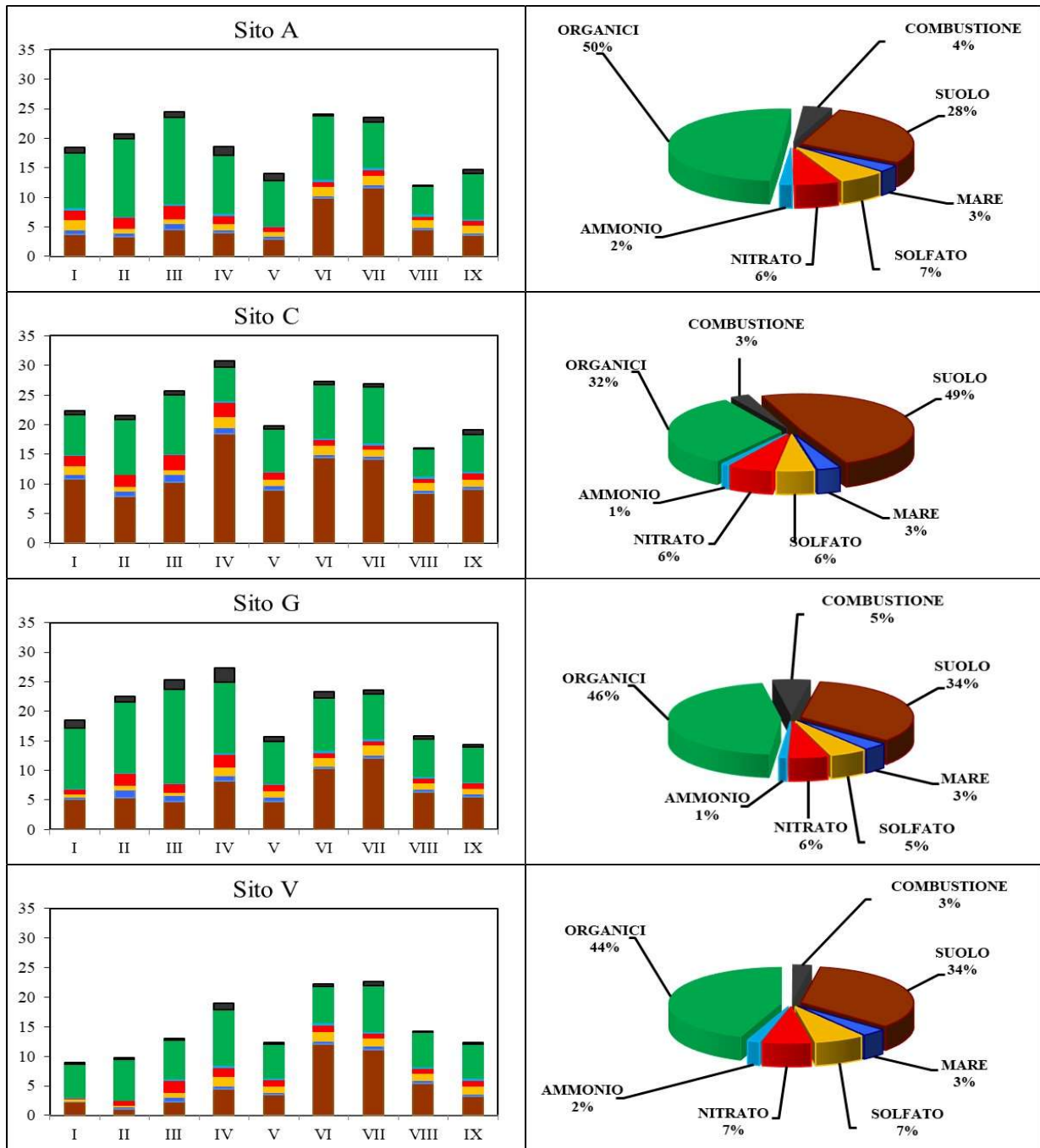


Figura 15: Composizione in macro-sorgenti durante i nove periodi di misura (a sinistra, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e composizione percentuale media in macro-sorgenti durante l'intero anno (a destra).

Microelementi ed elementi in traccia

Come accennato in precedenza, l'analisi dei microelementi e degli elementi in traccia è stata effettuata suddividendo i composti in base alla loro solubilità in acqua, allo scopo di ottenere informazioni sulla bio-accessibilità degli elementi potenzialmente tossici e di migliorare l'efficienza delle concentrazioni elementare per la tracciabilità delle sorgenti emissive. La concentrazione totale di ciascun elemento in ciascun campione può essere ottenuta sommando le concentrazioni relative alle due frazioni solubile ed insolubile.

Nella tabella III è riportata una statistica descrittiva (media aritmetica, mediana, decimo e novantesimo percentile) delle concentrazioni elementari (medie annuali) ai venti siti. La concentrazione di Se nella frazione insolubile è risultata inferiore a 0.1 ng/m³, limite inferiore di rilevabilità, e non è quindi riportata nella tabella.

Tabella III. Statistica descrittiva delle concentrazioni (ng/m³) di microelementi ed elementi in traccia nell'area di studio.

	Frazione solubile				Frazione insolubile				Totale			
	media	mediana	0,10%	0,90%	media	mediana	0,10%	0,90%	media	mediana	0,10%	0,90%
As	0,16	0,16	0,13	0,19	0,11	0,10	0,07	0,17	0,18	0,18	0,15	0,22
Ba	3,0	3,0	2,2	3,8	5,3	5,4	4,1	7,0	8,2	8,3	6,1	9,8
Bi	0,043	0,037	0,027	0,071	0,17	0,15	0,11	0,24	0,19	0,18	0,14	0,26
Cd	0,12	0,11	0,06	0,22	0,11	0,09	0,06	0,17	0,23	0,24	0,14	0,29
Ce	0,31	0,29	0,25	0,41	0,78	0,74	0,60	0,97	1,0	0,94	0,78	1,1
Co	0,33	0,30	0,25	0,51	0,59	0,59	0,44	0,72	0,91	0,90	0,70	1,2
Cr	0,19	0,19	0,17	0,21	-	-	-	-	-	-	-	-
Cs	0,010	0,010	0,008	0,014	0,016	0,015	0,014	0,021	0,026	0,025	0,021	0,032
Cu	1,6	1,6	1,3	1,8	1,6	1,7	1,2	2,0	3,2	3,2	2,6	4,1
La	0,038	0,035	0,032	0,049	0,10	0,09	0,08	0,13	0,13	0,12	0,10	0,16
Li	0,30	0,19	0,07	0,69	0,10	0,10	0,08	0,11	0,39	0,26	0,17	0,79
Mn	2,7	2,6	2,1	3,5	1,6	1,5	1,2	1,9	4,3	4,1	3,4	5,5
Mo	0,18	0,17	0,13	0,24	0,079	0,081	0,063	0,094	0,25	0,24	0,20	0,30
Ni	0,41	0,41	0,31	0,52	0,68	0,66	0,53	0,89	1,1	1,1	0,9	1,2
Pb	0,44	0,42	0,32	0,57	1,1	1,1	0,9	1,4	1,6	1,5	1,2	2,0
Rb	0,50	0,52	0,34	0,61	0,20	0,20	0,16	0,23	0,70	0,73	0,50	0,81
Sb	0,22	0,21	0,17	0,27	0,16	0,14	0,12	0,21	0,37	0,36	0,29	0,44
Se	0,21	0,20	0,16	0,25	-	-	-	-	-	-	-	-
Sn	0,13	0,13	0,10	0,15	0,43	0,42	0,32	0,55	0,55	0,53	0,45	0,68
Sr	2,0	2,0	1,3	2,4	0,83	0,80	0,68	1,02	2,8	2,9	2,0	3,6
Tl	0,036	0,030	0,021	0,049	0,033	0,035	0,019	0,047	0,066	0,061	0,038	0,085
U	0,0026	0,0023	0,0020	0,0034	0,0060	0,0061	0,0049	0,0071	0,0076	0,0075	0,0063	0,0090
V	0,39	0,38	0,33	0,47	0,19	0,17	0,13	0,30	0,25	0,24	0,21	0,34
W	0,010	0,009	0,008	0,016	0,024	0,022	0,017	0,031	0,026	0,024	0,020	0,034
Zn	16	15	12	22	-	-	-	-	-	-	-	-
Zr	0,022	0,020	0,016	0,033	0,15	0,15	0,13	0,20	0,18	0,17	0,14	0,22

I dati misurati mostrano in generale una scarsa variabilità dei dati nel territorio di studio (coerenza dei valori medi e mediani, piccole differenze tra il decimo e il novantesimo percentile), in accordo con la scarsa rilevanza di sorgenti puntuali di elevato impatto. A conferma di questa considerazione, nella Figura 16 (pannello in alto) sono riportate le composizioni elementari (sommatoria delle concentrazioni medie annuali dei singoli elementi) ai venti siti. Si può osservare come la distribuzione dei contributi dei singoli elementi resti pressoché inalterata. In accordo con quanto già osservato in precedenza, le

concentrazioni totali più basse sono state misurate ai siti I e V, entrambi posti in aree scarsamente urbanizzate.

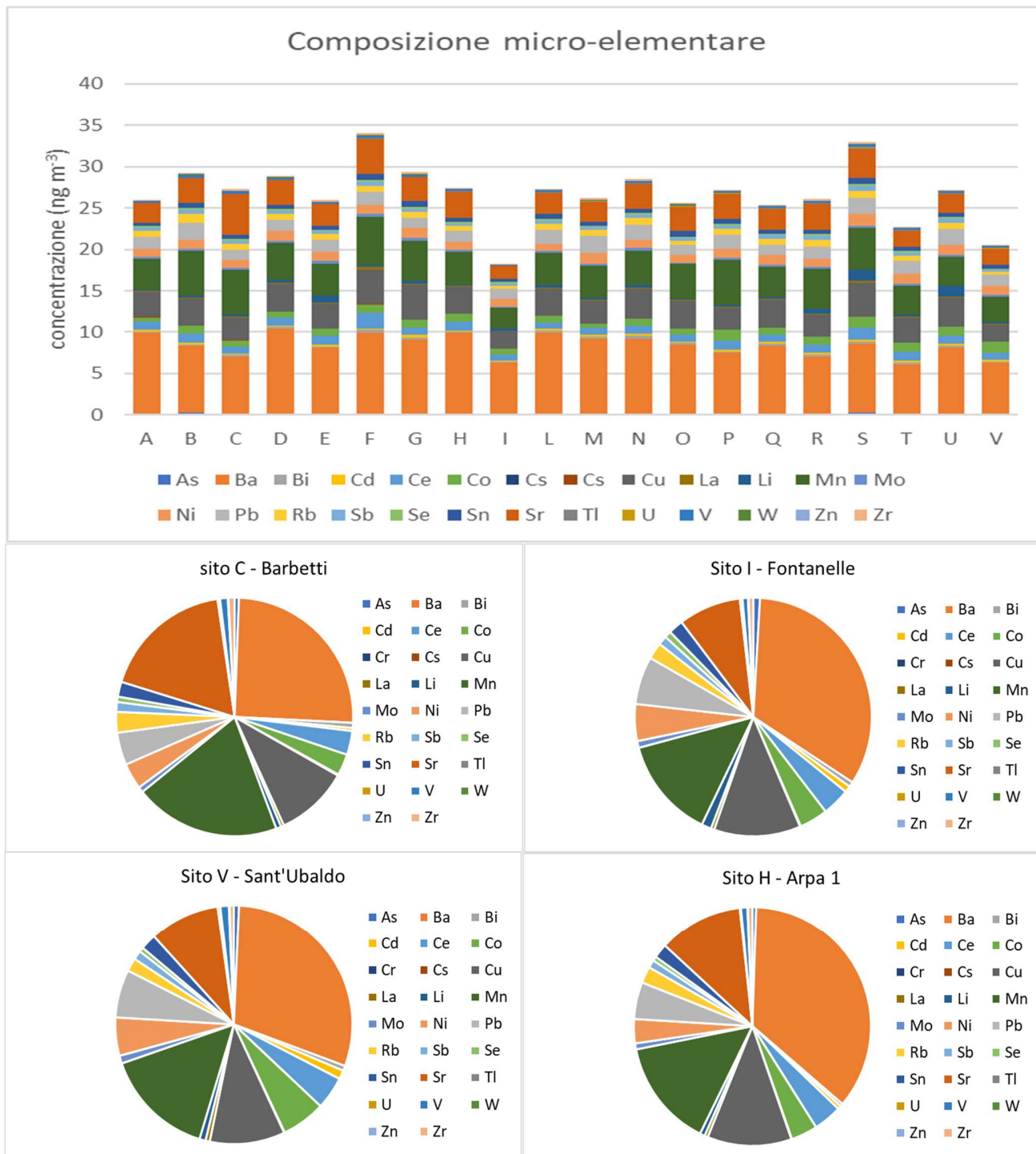


Figura 16: Composizione elementare ai diversi siti (pannello in alto) e composizione elementare percentuale ai siti C, I, V e H (pannelli in basso).

La sostanziale costanza della composizione elementare in tutta l'area di studio può essere ancora meglio visualizzata nei grafici riportati nei pannelli inferiori di Figura 16, in cui sono posti a confronto, in termini di composizione percentuale, i risultati relativi a siti potenzialmente soggetti ad un diverso impatto di sorgenti locali: i siti I e V (di fondo); il sito H (centro urbano) e il sito C (nelle immediate vicinanze del cementificio Barbetti). Come si può notare, la distribuzione percentuale delle concentrazioni elementari subisce piccole variazioni solo al sito C, dove Sr e Mn, riportati rispettivamente in arancione scuro e verde scuro, hanno un peso relativo leggermente superiore. Entrambi gli elementi hanno un'origine prevalentemente terrigena e sono quindi presumibilmente associati al risollevarimento di polvere di cemento depositata al suolo.

Le concentrazioni degli elementi normati (As, Cd, Ni e Pb) sono molto al di sotto dei valori soglia indicati nel D.Lgs. 155/2010 e, precedentemente, nel D.Lgs. 152/07. In particolare, le concentrazioni totali medie di As, Cd e Ni (pari rispettivamente a 0.18 ng/m³, 0.23 ng/m³ e 1.1 ng/m³) sono circa 20 volte inferiori al valore obiettivo (pari rispettivamente a 6 ng/m³, 5 ng/m³ e 20 ng/m³). Per il Pb, le concentrazioni sono invece circa 300 volte al di sotto del valore limite (1.6 ng/m³ rispetto a 500 ng/m³). Anche per i restanti elementi, le concentrazioni sono ridotte e comparabili con quelle relative ad aree scarsamente urbanizzate.

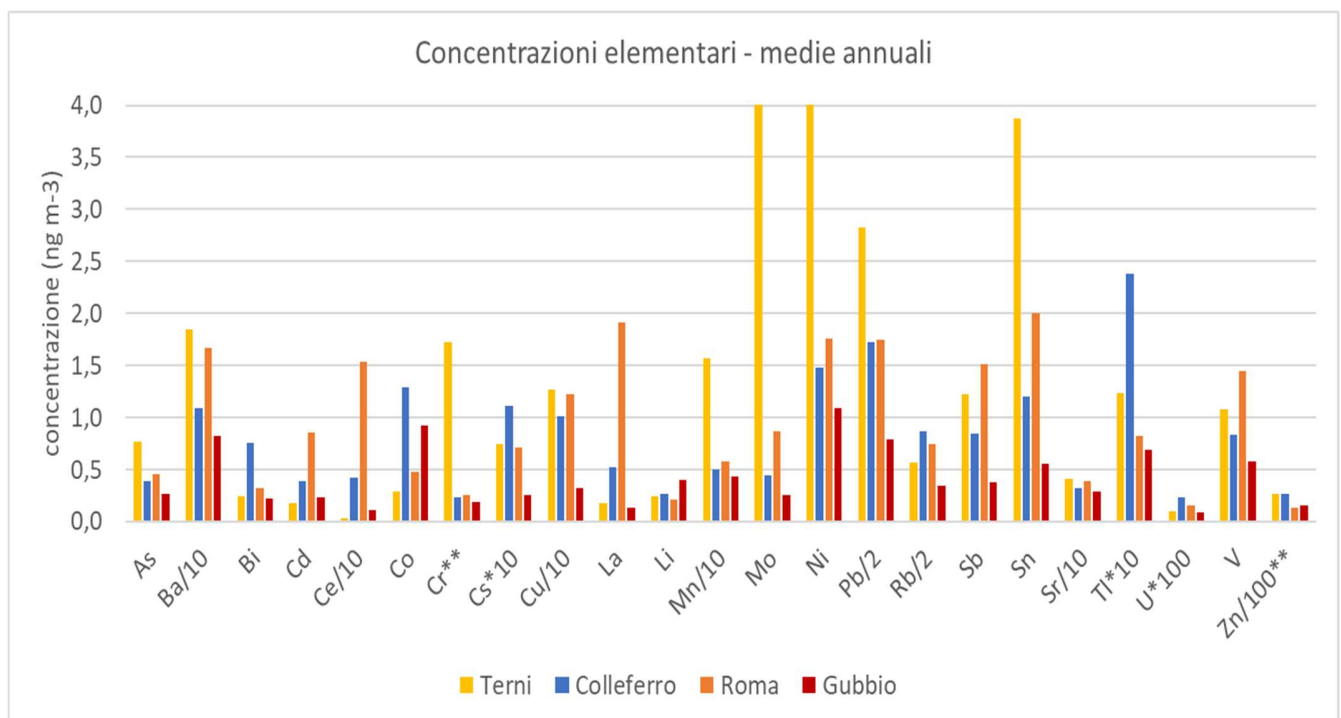


Figura 17: Confronto delle concentrazioni totali di microelementi ed elementi in traccia in diverse aree di studio. Tutti i dati sono stati ottenuti come media annuale in un'area estesa.

Ad alcuni elementi è stato applicato un fattore moltiplicativo, indicato nelle etichette.

Le concentrazioni di Cr e Zn sono relative alla sola frazione solubile.

In Figura 17 è riportato un confronto tra le concentrazioni elementari totali misurate in questo studio e quelle misurate, con il medesimo approccio di campionamento ed analitico, nell'area urbana di Roma, a Colleferro (piccolo centro residenziale a sud di Roma sul quale insiste un Cementificio) e nell'area urbana di Terni (limitrofa ad un polo industriale di produzione di acciaio). Nel grafico, alla concentrazione di alcuni elementi, come indicato nelle etichette dell'asse, è stato applicato un fattore moltiplicativo, in modo da poter riportare tutti gli elementi su una stessa scala. Le concentrazioni di Mo e Ni (elementi contenuti nell'acciaio) a Terni superano la scala riportata e sono pari, rispettivamente, a 10 e 13 ng/m³. Come si può osservare, con la sola eccezione del Co (di origine terrigena), le concentrazioni riscontrate nell'area eugubina sono le più basse, a conferma di un generale basso impatto delle sorgenti locali.

Le percentuali di solubilità, riportate nella Figura 18, riflettono le specie chimiche in cui ciascun elemento è presente. In generale, ciascuna sorgente emissiva può introdurre in atmosfera gli stessi elementi come specie chimiche differenti e l'osservazione delle percentuali di solubilità è quindi di aiuto nell'identificazione delle sorgenti emissive. In generale, particelle prodotte per via combustiva (ad esempio da traffico veicolare, da sorgenti industriali o dalla combustione di biomasse) tendono a contenere gli elementi in forma maggiormente solubile rispetto a quelle prodotte per via abrasivo-meccanica (come, ad esempio, le particelle di suolo o quelle legate all'abrasione di freni, copertoni ed asfalto). Ad eccezione di As, Li, Mn, Mo, Rb Sr e V, le percentuali di solubilità sono pari o inferiori al 50%, indicando in generale uno scarso impatto di sorgenti combustive antropiche e una bio-accessibilità elementare generalmente contenuta.

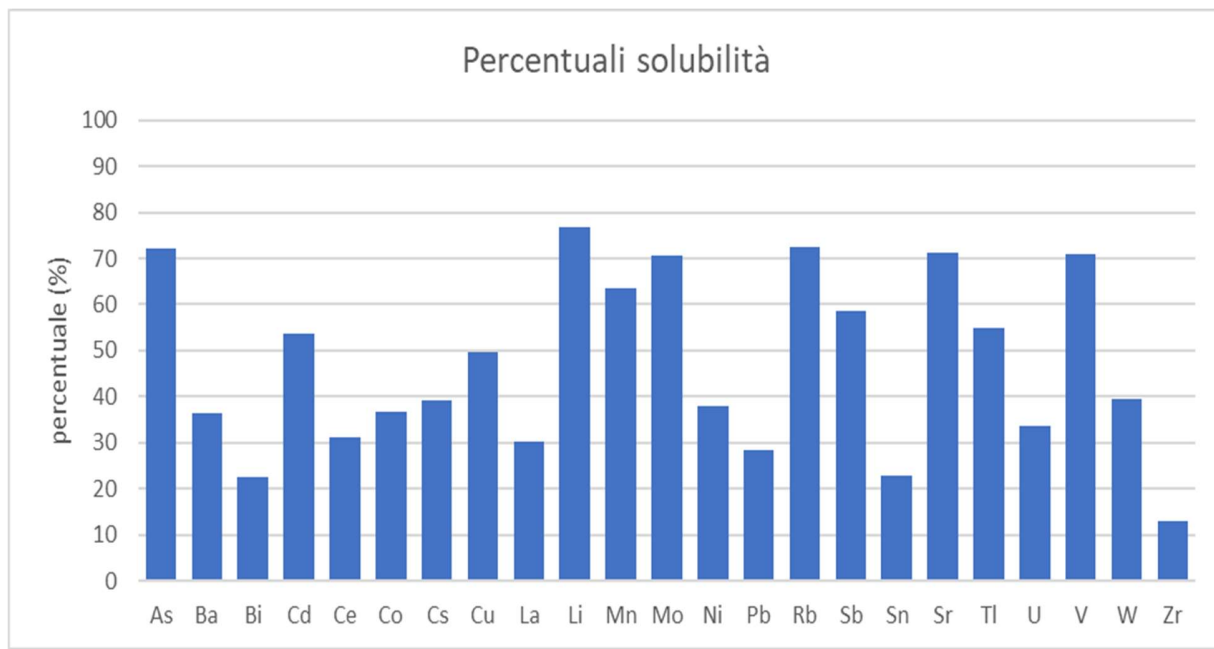


Figura 18: Percentuali di solubilità di microelementi ed elementi in traccia (media di tutti campioni).

Non sono riportati Cr, Se e Zn, per i quali la determinazione analitica è disponibile solo per la frazione solubile.

Tabella IV. Concentrazioni elementari (media 20 siti, frazione solubile, ng/m³) durante i nove periodi di campionamento.

	Periodi								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
As	0,19	0,12	0,31	0,10	0,06	0,19	0,15	0,15	0,15
Ba	3,0	6,6	3,3	4,6	2,3	1,2	1,8	1,8	2,0
Bi	0,009	0,206	0,036	0,030	0,015	0,009	0,018	0,018	0,050
Cd	0,15	0,16	0,35	0,09	0,08	0,03	0,05	0,05	0,12
Ce	0,13	0,12	0,22	0,16	0,17	0,42	0,49	0,49	0,41
Co	0,11	0,12	0,34	0,15	0,12	0,15	1,19	1,19	0,39
Cr	0,23	0,19	0,14	0,20	0,22	0,22	0,16	0,22	0,16
Cs	0,015	0,016	0,026	0,011	0,006	0,006	0,004	0,004	0,006
Cu	1,6	2,3	2,7	1,0	0,9	1,1	1,3	1,3	1,8
La	0,016	0,016	0,025	0,019	0,019	0,043	0,062	0,062	0,060
Li	0,04	0,05	1,32	0,78	0,40	0,03	0,03	0,03	0,04
Mn	2,8	2,5	4,6	2,3	1,7	3,2	2,3	2,3	2,2
Mo	0,17	0,19	0,33	0,27	0,22	0,12	0,07	0,07	0,16
Ni	0,22	0,22	0,56	0,22	0,39	0,36	0,41	0,41	0,73
Pb	0,68	0,47	0,96	0,51	0,27	0,18	0,21	0,21	0,38
Rb	0,65	0,96	1,45	0,45	0,24	0,17	0,15	0,15	0,21
Sb	0,26	0,20	0,29	0,19	0,13	0,18	0,13	0,13	0,26
Se	0,24	0,13	0,29	0,08	0,16	0,25	0,25	0,25	0,27
Sn	0,09	0,06	0,14	0,08	0,09	0,15	0,15	0,15	0,23
Sr	1,4	3,2	2,6	2,0	1,5	2,3	1,4	1,4	1,6
Tl	0,023	0,042	0,117	0,019	0,011	0,024	0,015	0,015	0,013
U	<0,001	<0,001	<0,001	0,0020	0,0017	0,0023	0,0018	0,0018	0,0024
V	0,25	0,32	0,45	0,50	0,52	0,54	0,30	0,30	0,28
W	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,009	0,007	0,007	0,014
Zn	15	8,2	49	10	15	8	10	10	12
Zr	0,032	0,005	0,025	0,014	0,010	0,028	0,021	0,021	0,045

Le concentrazioni medie ai venti siti in ciascun periodo di campionamento sono riassunte nelle Tabelle IV (frazione solubile) e V (frazione insolubile). La variabilità stagionale delle concentrazioni è, almeno per alcuni elementi, più rilevante di quella territoriale. Ciò indica la presenza di sorgenti a carattere stagionale di impatto non trascurabile. E' interessante segnalare l'aumento molto significativo (circa un ordine di grandezza) della concentrazione di Bi (sia nella frazione solubile che in quella insolubile) nel secondo periodo di campionamento. Il Bi, solitamente presente nel PM₁₀ a concentrazioni estremamente basse, viene utilizzato nei fuochi artificiali per ottenere effetti di brillantezza, e la sua concentrazione ha quindi risentito delle emissioni avvenute nella notte di Capodanno, inclusa nel secondo periodo di misura. E' anche interessante osservare che la concentrazione riportata è mediata su un periodo di 6 settimane, mentre l'emissione da fuochi artificiali è durata solo qualche ora. La concentrazione del Bi durante la notte di Capodanno deve quindi aver raggiunto concentrazioni circa 200 volte superiori a quelle riportate in tabella. Gli altri elementi contenuti nelle polveri prodotte dall'esplosione dei fuochi artificiali (come Ba, Cr, Cu and Sr) non hanno mostrato aumenti significativi di concentrazione nel periodo II, a causa delle più elevate concentrazioni di fondo.

Tabella V. Concentrazioni elementari (media 20 siti, frazione insolubile, ng/m³) durante i nove periodi di campionamento.

	Periodi								
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
As	0,07	0,15	0,10	0,07	0,19	0,09	0,08	0,08	0,07
Ba	6,2	5,5	3,5	10,7	9,5	3,1	3,0	3,0	4,9
Bi	0,050	0,833	0,043	0,058	0,108	0,029	0,261	0,261	0,133
Cd	0,05	0,12	0,07	0,12	0,30	0,02	0,16	0,16	0,06
Ce	0,42	0,58	0,35	0,66	0,63	0,75	0,56	0,56	1,00
Co	0,17	0,27	0,06	0,27	0,42	0,22	0,43	0,43	3,05
Cs	0,008	0,011	0,007	0,014	0,013	0,017	0,025	0,025	0,020
Cu	1,2	3,2	2,0	1,4	1,2	1,0	1,0	1,0	2,1
La	0,047	0,072	0,048	0,080	0,073	0,094	0,089	0,089	0,124
Li	0,04	0,05	0,02	0,08	0,12	0,08	0,05	0,05	0,26
Mn	1,4	1,9	1,0	1,8	1,4	1,6	0,8	0,8	2,5
Mo	0,12	0,16	0,06	0,08	0,05	0,04	0,04	0,04	0,10
Ni	0,53	1,10	0,60	0,81	0,79	0,53	0,31	0,31	0,68
Pb	1,37	1,85	1,04	1,63	0,90	0,68	0,57	0,57	1,30
Rb	0,13	0,21	0,09	0,20	0,18	0,22	0,11	0,11	0,28
Sb	0,18	0,23	0,11	0,17	0,10	0,08	0,20	0,20	0,17
Se	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Sn	0,62	0,77	0,37	0,44	0,31	0,21	0,28	0,28	0,60
Sr	0,6	1,2	0,8	1,1	0,9	0,5	0,3	0,3	0,9
Tl	0,004	0,026	0,013	0,018	0,067	0,006	0,107	0,107	0,009
U	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,0051	0,0157	0,0157	0,0067
V	0,10	0,16	0,13	0,15	0,14	0,17	0,12	0,12	0,20
W	0,039	0,025	0,020	0,042	0,020	0,014	0,035	0,035	0,019
Zr	0,218	0,173	0,103	0,173	0,124	0,141	0,103	0,103	0,198

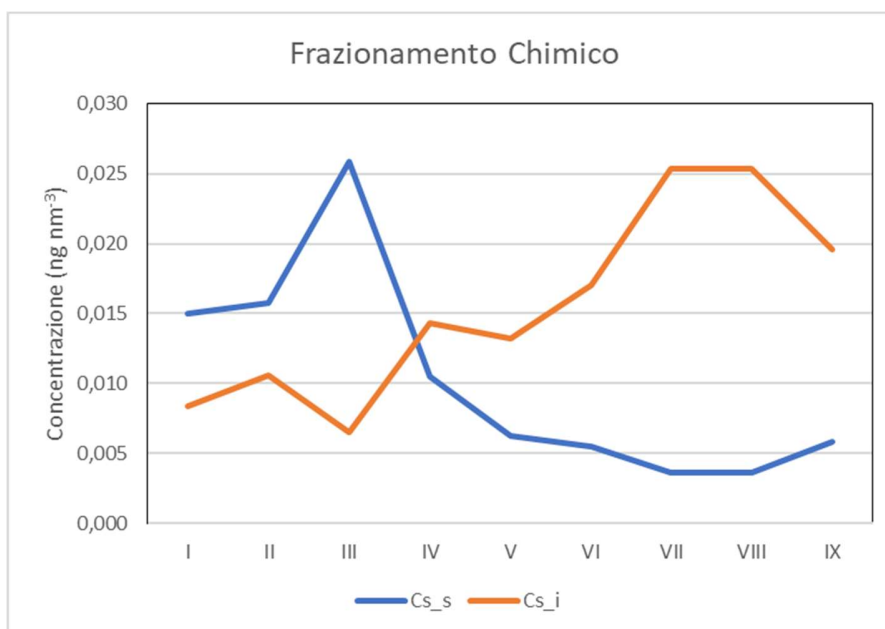


Figura 19: Variabilità stagionale delle concentrazioni di Cs nelle frazioni solubile (Cs_s) e insolubile (Cs_i)

Nella Figura 19 sono riportate le concentrazioni medie del Cs nelle due frazioni solubile ed insolubile durante i diversi periodi di misura. Si può osservare come le concentrazioni di questo elemento nella frazione solubile siano nettamente più elevate nel periodo invernale, mentre le concentrazioni dello stesso elemento nella frazione insolubile siano più elevate nel periodo estivo. Questo esempio chiarisce piuttosto bene l'utilità della metodica di frazionamento per solubilità adottata in questo studio. La frazione solubile del Cs è infatti prevalentemente associata alla combustione di biomasse per il riscaldamento domestico, attiva solo nel periodo freddo, mentre la sua frazione insolubile è associata all'abrasione e al sollevamento di suolo, più attiva nei periodi estivi a causa della maggiore aridità. La determinazione della concentrazione totale di Cs non avrebbe consentito di tracciare separatamente queste due diverse sorgenti, entrambe responsabili del rilascio di Cs.

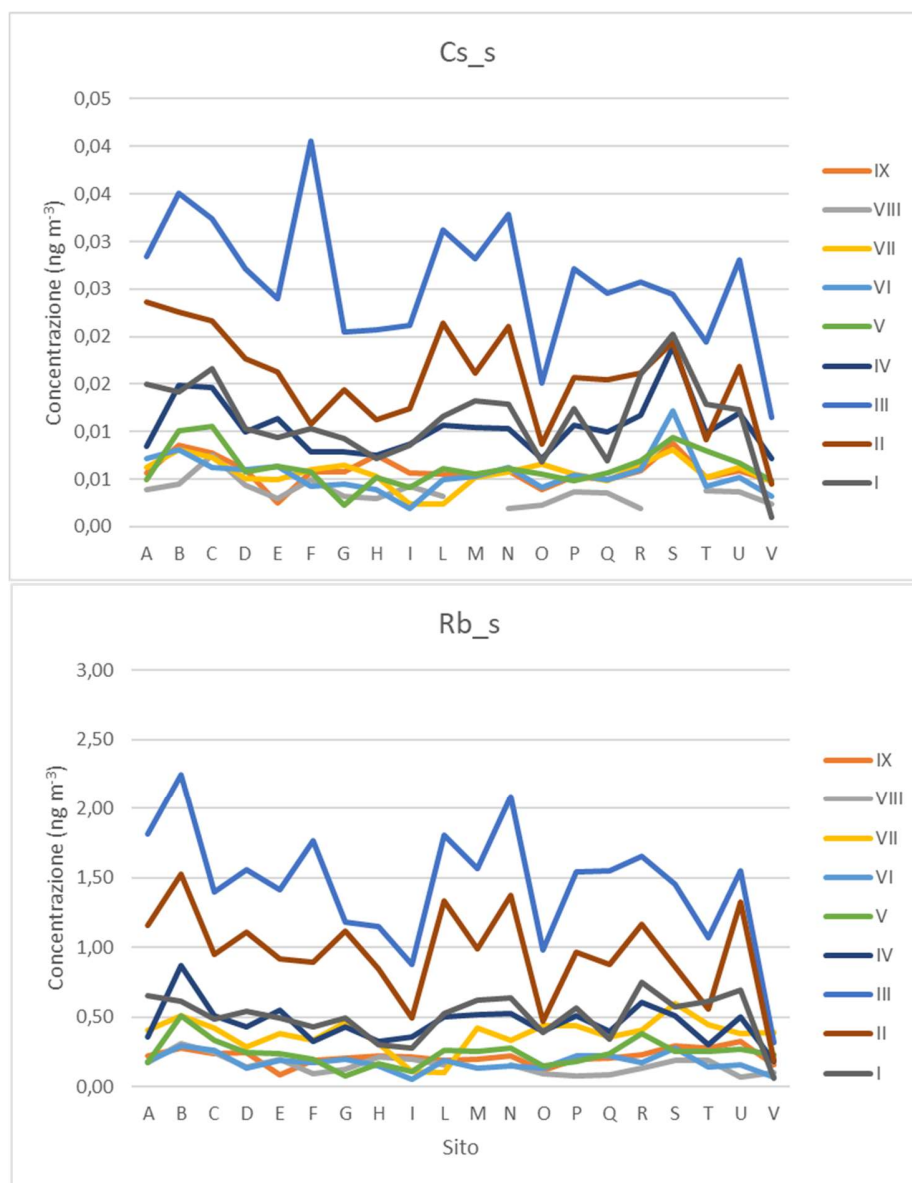


Figura 20: Concentrazioni di Cs e Rb nella frazione solubile (tutti i campioni)

Ulteriori informazioni sull'utilizzo dell'analisi elementare per tracciare le sorgenti emissive possono essere ottenute dall'osservazione dettagliata delle variazioni delle concentrazioni nello spazio e nel tempo. Se infatti una data sorgente emissiva rilascia particelle contenenti diversi elementi, qualunque variazione (nel tempo e/o nello spazio) della sua intensità si dovrà riflettere nella variazione delle concentrazioni di tutti gli elementi presenti nelle particelle emesse (covarianza). A titolo di esempio, in Figura 20 sono riportate le concentrazioni di Cs e Rb (frazione solubile) relative all'intero studio: i due elementi presentano variazioni di concentrazione molto simili sia tra i periodi di misura sia tra i siti di campionamento e ciò indica che, per entrambi, la maggior parte della concentrazione misurata dipende dalla medesima sorgente. In questo caso, come vedremo, tale sorgente corrisponde al riscaldamento domestico a biomasse.

Osservando però in dettaglio i grafici di Figura 20 si possono notare alcune differenze negli andamenti spaziali e temporali delle concentrazioni dei due elementi, soprattutto ai siti C, F e S. Tali variazioni sono più facilmente identificabili in Figura 21, in cui sono rappresentate le concentrazioni medie annuali dei due elementi ai diversi siti. La riduzione della covarianza dei due traccianti indica la presenza di una seconda sorgente, più ricca in Cs_s che in Rb_s, particolarmente attiva ai siti C, F e S. L'identificazione di questa sorgente può essere tentata osservando le concentrazioni di altri traccianti. In Figura 22 sono ad esempio riportate le concentrazioni medie annuali di Cs_i e Tl_s ai vari siti. Le concentrazioni di Cs_i presentano dei massimi relativi molto evidenti ai siti C, F e S, che indicano la presenza di sorgenti fortemente localizzate in prossimità di punti di campionamento. Come già anticipato, il Cs_i è prevalentemente di origine crustale e i siti C, F e S sono già stati indicati come particolarmente influenzati dal sollevamento di questa tipologia di polvere, nella quale, evidentemente, una piccola parte di Cs è presente in forma solubile.

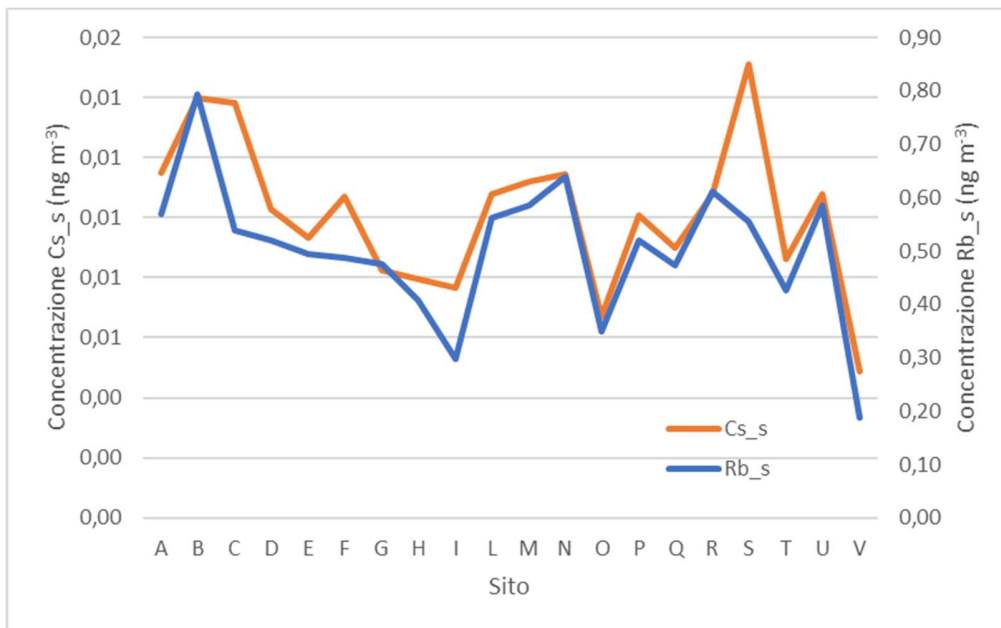


Figura 21: Concentrazioni (media annuale) di Cs e Rb nella frazione solubile

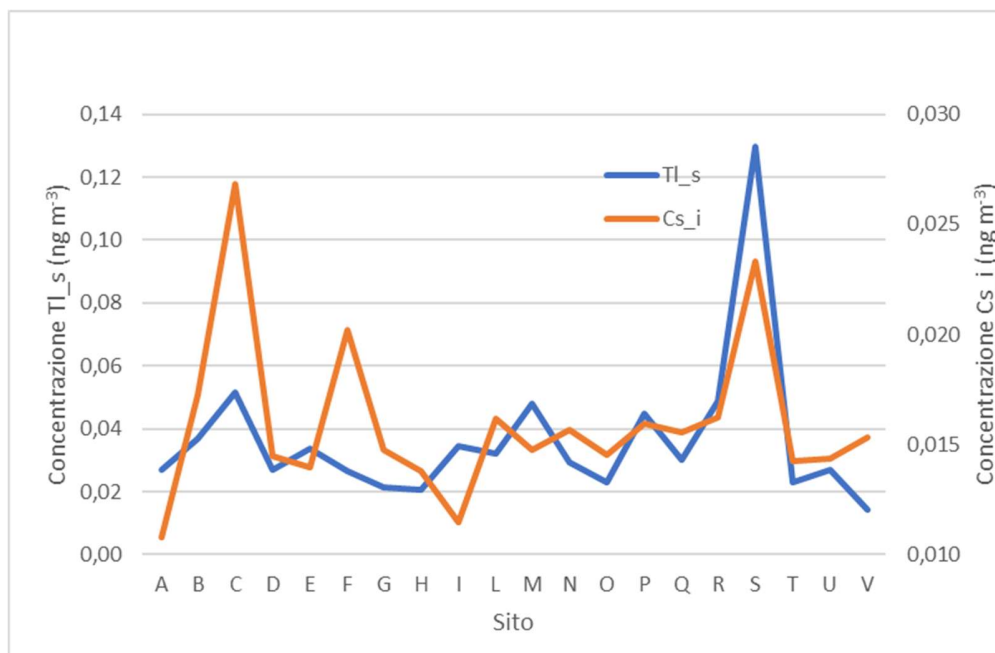


Figura 22: Concentrazioni (media annuale) di Cs nella frazione insolubile e di Tl nella frazione solubile ai vari siti di campionamento.

Come mostrato in Figura 22 anche il Tl_s presenta un evidente massimo di concentrazione, fortemente localizzato al sito S; aumenti delle concentrazioni allo stesso sito sono presenti anche per Sb, Se, Sn, V, W e Zr, sempre nella frazione solubile. Le specie solubili di questi elementi sono solitamente associate ad emissioni di tipo antropico/industriale ed è possibile che la vicina discarica sia, almeno in parte, responsabile di questa tipologia di emissione.

Potenziale ossidativo

Un quadro riassuntivo dei risultati ottenuti mediante l'applicazione dei tre metodi di misura del potenziale ossidativo è riportato nella Tabella VI.

Tabella VI. Statistica descrittiva dei valori di potenziale ossidativo (medie annuali ai vari siti) nell'area di studio.

	UoM	media	mediana	0,10%	0,90%
DCHF	nmol H ₂ O ₂ m ⁻³	0,09	0,08	0,05	0,16
AA	nmol AA min ⁻¹ m ⁻³	0,91	0,90	0,69	1,24
DTT	nmol DTT min ⁻¹ m ⁻³	1,2	1,2	1,0	1,4

In generale, i valori misurati sono compatibili con quelli attesi in un contesto scarsamente antropizzato. La variabilità inter-sito delle medie annuali è molto ridotta nel caso del metodo DTT, che,

ricordiamo, misura la velocità di ossidazione in presenza del PM dell'antiossidante sintetico ditiotrietolo, scelto come modello rappresentativo del sistema naturale NAD/NADH, coinvolto negli equilibri ossidoriduttivi a livello cellulare. Questa è una prima indicazione di come la risposta di questo dosaggio dipenda principalmente da sorgenti abbastanza diffuse in tutto il territorio studiato. La variabilità tra i siti è leggermente superiore per i valori ottenuti con il metodo AA (velocità di ossidazione in presenza di PM dell'acido ascorbico, antiossidante naturalmente presente nelle mucose delle alte vie respiratorie) e ancora più accentuata per il dosaggio mediante DCHF, che risponde alla concentrazione di specie reattive dell'ossigeno (ROS) adese alle particelle. Entrambi questi dosaggi sono quindi influenzati, anche se in misura diversa, da emissioni a carattere locale.

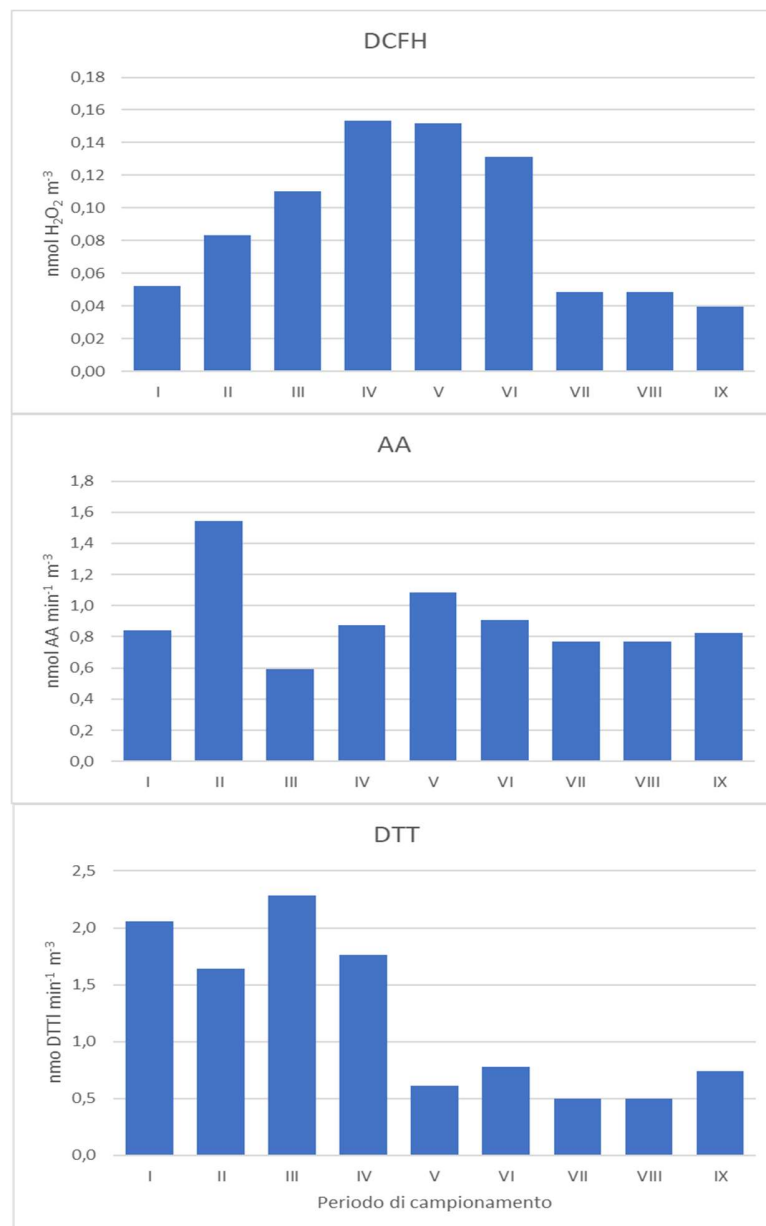


Figura 23: Potenziale ossidativo (media siti) nei vari periodi di campionamento.

Nella Figura 23 sono riportati i valori misurati (media dei venti siti) nei nove periodi di campionamento. Si può osservare la diversa stagionalità dei risultati ottenuti con i tre metodi, che conferma la loro non equivalenza. A questo proposito è bene ricordare che, nonostante la valutazione del potenziale ossidativo sia considerata una metrica molto più efficace della sola concentrazione di massa del PM nelle valutazioni degli effetti sulla salute, non ci sono ancora sufficienti conoscenze scientifiche per determinare in modo certo quali meccanismi siano rappresentati dai singoli dosaggi e quanto rappresentativi essi siano rispetto alla generazione di stress ossidativo in organismi viventi.

Il dosaggio del DCHF indica un potenziale ossidativo del PM₁₀ maggiore nel periodo primaverile, con una stagionalità che non sembra associata a nessuna delle variabili chimiche finora discusse. In generale, il periodo primaverile è caratterizzato da una scarsa stabilità atmosferica e dalla frequente presenza di movimenti avvertiti delle masse d'aria, cosa che comporta una scarsa tendenza all'accumulo di inquinanti aerodispersi e all'invecchiamento delle polveri aerodisperse. I valori ottenuti con il metodo DTT sono invece decisamente più elevati nel periodo più freddo, in accordo con un'influenza non trascurabile del riscaldamento domestico a biomasse, già evidenziata in altri studi. Il potenziale ossidativo misurato con il metodo AA non mostra una chiara stagionalità, ma presenta un evidente massimo nel secondo periodo di misura.

Ulteriori informazioni possono essere ricavate da un'analisi di dettaglio dell'intero set di dati, rappresentato graficamente nella Figura 24.

Nel caso del DCHF (Figura 24, pannello in alto) si possono osservare dei picchi di concentrazione fortemente localizzati ai siti C, F, H, O e R che si ripetono in quasi tutti i periodi di misura. In questo caso, è evidente l'effetto predominante di una sorgente fortemente localizzata, comune ai cinque siti. Osservando la micro-localizzazione dei punti di campionamento, tutti questi siti sono accumulati da una estrema prossimità a strade discretamente trafficate. Un recente studio ha evidenziato un'associazione tra la presenza di nanoparticelle carboniose neo-prodotte, la presenza di ROS e l'attivazione di meccanismi di stress ossidativo in linee cellulari. Queste nanoparticelle (di dimensioni dell'ordine di qualche nanometro) sono tipicamente prodotte dalla combustione nei motori diesel e sono molto numerose, ma, a causa delle dimensioni così ridotte, influiscono pochissimo sulla concentrazione in massa del PM. Per questo motivo, esse sono difficilmente identificabili mediante le comuni tecniche analitiche applicate al PM, che rispondono alle concentrazioni in massa. Una volta generate, in tempi molto brevi subiscono trasformazioni chimico/fisiche che le portano a ricoprirsi di specie organiche e ad associarsi a formare particelle di maggiori dimensioni (dell'ordine di centinaia di nanometri). Queste trasformazioni sembrano portare ad una forte riduzione della concentrazione di ROS adesi alle particelle e ad un'attenuazione della loro capacità di attivazione di meccanismi di stress ossidativo nelle linee cellulari. L'aumento dei valori nel periodo primaverile, in condizioni sfavorevoli all'invecchiamento delle polveri, e l'incremento dei valori misurati nei punti di campionamento più vicini alle emissioni veicolari sembrano confermare queste ipotesi.

I valori ottenuti con il metodo AA (Figura 24, pannello centrale) non mostrano una particolare sistematicità della variabilità tra i siti, anche se ai siti più urbanizzati sono stati tendenzialmente misurati valori più alti. Questa osservazione sarebbe in accordo con una certa sensibilità di questo metodo alle emissioni non combustive da traffico veicolare (usura di freni e parti meccaniche), già osservata in vari studi. Durante il periodo di misura II, i valori sono risultati notevolmente difformi rispetto a quelli relativi

ai restanti periodi. Confrontando l'andamento dei valori con le concentrazioni di Bi (Figura 25), come già detto in grado di tracciare con grande sensibilità l'immissione di PM da parte dei fuochi artificiali, è lecito ipotizzare che anche il dosaggio dell'AA abbia una notevole sensibilità verso questa sorgente. E' bene ricordare nuovamente che i valori riportati sono mediati sull'intera durata del campionamento, mentre l'evento emissivo è durato solo qualche ora.

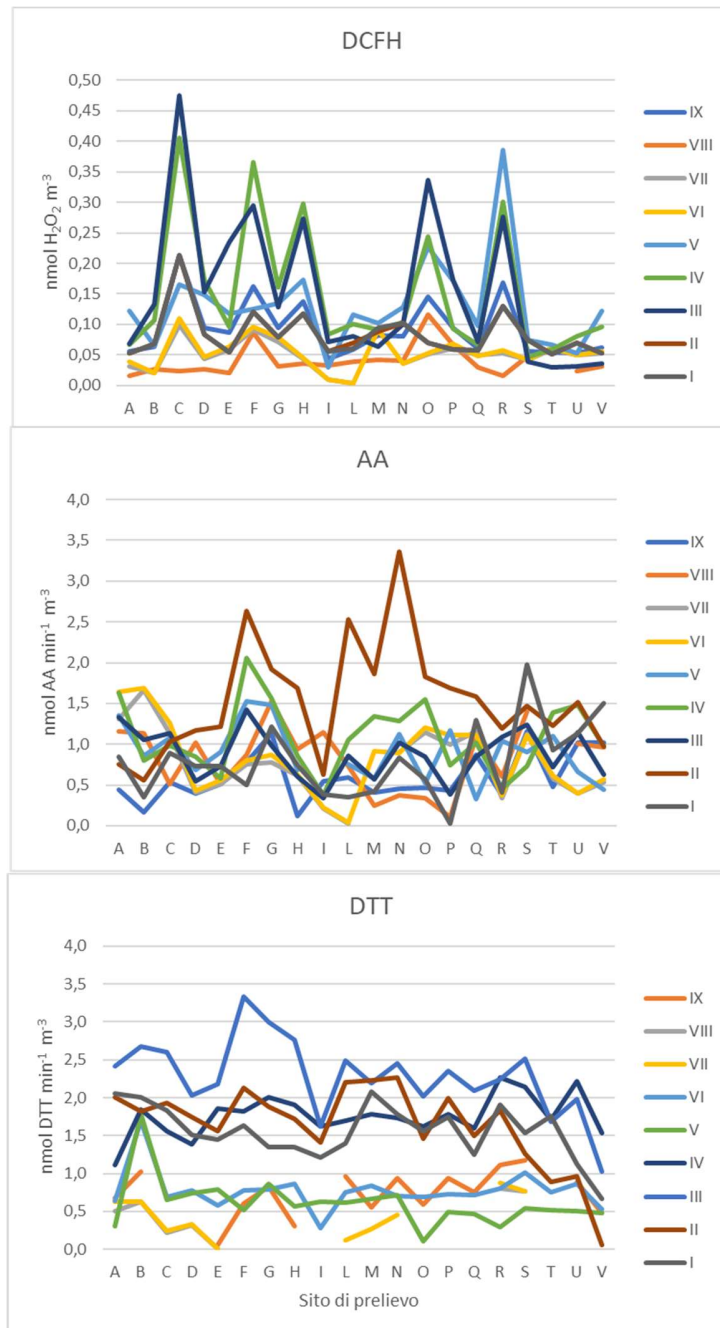


Figura 24: Valori del potenziale ossidativo misurato mediante i metodi DCHF, AA e DTT (tutti i dati)

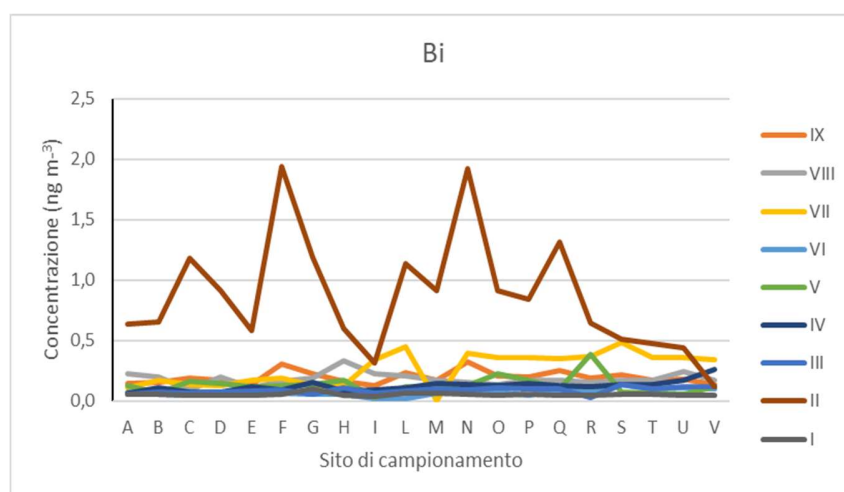


Figura 25: Concentrazione totale di Bi (tutti i dati)

Anche nel caso dei valori di potenziale ossidativo misurati mediante il metodo del DTT (Figura 24, pannello inferiore) non si osservano particolari sistematicità nelle variazioni tra i siti, confermando la dipendenza di questi valori da sorgenti ben distribuite sul territorio. Come già osservato, è invece significativa la differenza tra i periodi di misura, imputabile alla sensibilità del metodo ad una sorgente attiva solo nei mesi più freddi.

Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Come anticipato, le analisi degli IPA sono state effettuate in tutti i periodi di campionamento solo ai cinque siti G, H, O, S e V. Ricordiamo inoltre che il metodo di campionamento utilizzato è soggetto alla perdita per evaporazione delle specie a più basso peso molecolare, per le quali non sono quindi disponibili dati quantitativi. Le specie a due e tre anelli aromatici condensati sono quindi state escluse dalla valutazione.

Le concentrazioni di tutte le specie sono risultate inferiori ai limiti di rilevabilità, pari a 0.04 ng/m³, nei periodi VI, VII, VIII e IX. Nelle Tabelle VII e VIII sono riportate, rispettivamente, le concentrazioni degli IPA misurati come medie dei cinque siti di campionamento nei periodi di misura da I a V, e come medie di tali periodi di campionamento in ciascun sito. In queste medie, i valori al di sotto del limite di rilevabilità sono stati posti, come da convenzione, ad un valore pari alla metà del limite stesso (0.02 ng/m³). Come si può osservare, tutte le concentrazioni sono molto basse e, in particolare, il Benzo(a)pirene, unico IPA normato, è presente a concentrazioni massime pari a meno di un decimo del valore obiettivo (1 ng/m³). I valori più bassi sono stati riscontrati, per tutte le specie misurate, nel periodo V, oltre il quale, come già anticipato, tutte le concentrazioni sono risultate inferiori al limite di rilevabilità. Ciò indica chiaramente l'influenza di una sorgente stagionale, presumibilmente dovuta alla combustione di biomasse per il riscaldamento domestico. La variabilità tra i siti è abbastanza pronunciata, pur tenendo presente la grande incertezza analitica nella determinazione di valori così bassi, e, per tutti composti, presenta valori minimi al sito di fondo di Sant'Ubaldo (sito V).

Tabella VII. Concentrazioni degli IPA (numero anelli condensati >3)
 nei diversi periodi di campionamento (medie dei siti G, H, O, S, V).
 Tutte le concentrazioni sono risultate inferiori a 0.04 ng m⁻³ nei periodi VI, VII, VIII e IX.

	Periodo di campionamento				
	I ng m-3	II ng m-3	III ng m-3	IV ng m-3	V ng m-3
Benz(a)antracene	0,05	0,05	<0,04	0,04	<0,04
Benzo(a)pirene	0,08	0,07	0,08	0,06	<0,04
Benzo(b)fluorantene	0,17	0,14	0,17	0,11	<0,04
Benzo(e)pirene	0,11	0,09	0,09	0,06	<0,04
Benzo(ghi)perilene	0,15	0,18	0,21	0,13	<0,04
Benzo(j)fluorantene	0,04	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Benzo(k)fluorantene	0,05	<0,04	<0,04	<0,04	<0,04
Crisene	0,11	0,10	0,10	0,09	<0,04
Dibenz(ah)antracene	0,10	0,09	0,10	<0,04	<0,04
Dibenzo(ae)pirene	0,28	0,22	0,24	<0,04	<0,04
Dibenzo(ai)pirene	0,05	0,05	0,05	<0,04	<0,04
Dibenzo(al)pirene	0,07	0,22	0,40	0,32	0,26
Fluorantene	0,10	0,08	0,09	0,17	0,06
Indeno(123cd)pirene	0,10	0,12	0,16	0,09	<0,04
Perilene	0,11	0,08	0,09	<0,04	<0,04
Pirene	0,15	0,13	0,16	0,27	0,11

Tabella VIII. Concentrazioni degli IPA (numero anelli condensati >3)
 ai diversi siti di campionamento (medie dei periodi di campionamento I, II, III, IV e V).
 Tutte le concentrazioni sono risultate inferiori a 0.04 ng m⁻³ nei periodi VI, VII, VIII e IX.

	Sito di campionamento				
	G ng m-3	H ng m-3	O ng m-3	S ng m-3	V ng m-3
Benz(a)antracene	<0,04	0,04	0,05	0,05	<0,04
Benzo(a)pirene	0,06	0,07	0,10	0,08	<0,04
Benzo(b)fluorantene	0,09	0,13	0,22	0,16	<0,04
Benzo(e)pirene	0,05	0,07	0,14	0,10	<0,04
Benzo(ghi)perilene	0,12	0,20	0,21	0,15	<0,04
Benzo(j)fluorantene	<0,04	<0,04	<0,04	0,04	<0,04
Benzo(k)fluorantene	<0,04	<0,04	0,05	0,05	<0,04
Crisene	0,07	0,07	0,15	0,11	<0,04
Dibenz(ah)antracene	<0,04	<0,04	0,14	0,13	<0,04
Dibenzo(ae)pirene	<0,04	<0,04	0,36	0,35	<0,04
Dibenzo(ai)pirene	<0,04	<0,04	0,06	0,06	<0,04
Dibenzo(al)pirene	0,13	0,27	0,10	0,10	0,10
Fluorantene	0,09	0,10	0,13	0,11	0,08
Indeno(123cd)pirene	0,08	0,12	0,13	0,09	<0,04
Perilene	<0,04	<0,04	0,13	0,13	<0,04
Pirene	0,15	0,14	0,21	0,17	0,14

Attribuzione del peso delle sorgenti mediante modelli statistici

Come visto nei paragrafi precedenti, l'analisi di dettaglio delle concentrazioni di macro e microcomponenti chimici del PM₁₀ permette di ottenere un quadro abbastanza esaustivo della tipologia di polvere, consentendo anche, nel caso dei micro-traccianti, di identificare sorgenti a bassa intensità, responsabili del rilascio di concentrazioni di PM molto basse.

Un approccio alternativo, ben affermato nella comunità scientifica, consiste nell'applicazione alle banche dati di caratterizzazione chimica di avanzati modelli statistici al recettore, in grado di stimare il profilo chimico delle principali sorgenti emmissive e il loro contributo quantitativo alla concentrazione di massa del PM. La differenza principale tra l'approccio di *mass balance* e calcolo della macro-sorgenti e l'applicazione di questi modelli sta nel fatto che nel caso delle macro-sorgenti la suddivisione della concentrazione totale del PM viene fatta sulla base della composizione chimica della polvere, mentre l'applicazione dei modelli statistici raggruppa le varie componenti chimiche in modo agnostico, solo sulla base dell'analisi della loro covarianza. E' bene considerare che, essendo basata esclusivamente sulla composizione chimica (analizzata con metodiche robuste e validate), i risultati in termini di peso della determinazione delle macro-sorgenti hanno bassi margini di errore, mentre i risultati dell'analisi statistica sono stime che richiedono vari controlli circa la robustezza delle informazioni ottenute. Tuttavia, l'utilizzo di metodi statistici può essere di grandissimo aiuto nella stima dei benefici che si potrebbero trarre eliminando o riducendo l'emissione da parte di particolari sorgenti emmissive. Infatti, una data sorgente emmissiva può emettere diverse tipologie chimiche di polvere; nel primo caso le varie tipologie sono suddivise tra le varie macro-sorgenti, mentre nel secondo esse vengono accorpate tra loro per stimare il peso complessivo della sorgente sul PM. Al contrario, particelle che hanno una composizione chimica simile, ma che sono rilasciate da sorgenti differenti, vengono accorpate nella stessa macro-sorgente e suddivise tra le varie sorgenti dal modello statistico. A causa delle così diverse basi teoriche che li contraddistinguono, non sempre è facile, o addirittura possibile, confrontare tra loro i risultati ottenuti mediante questi due approcci.

I dati di caratterizzazione chimica del PM₁₀ acquisiti ai 20 siti nell'area di Gubbio nei 9 periodi di campionamento (180 campioni in totale) sono stati elaborati mediante analisi statistica multivariata per tracciare i profili chimici e valutare il contributo alla concentrazione di massa del PM₁₀ di specifiche sorgenti emmissive individuate nell'area di studio durante l'intero periodo di monitoraggio. In particolare, è stato applicato un modello a recettore basato sulla fattorizzazione a matrice positiva (PMF) [Paatero, P., Tapper, U. 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5, 111-126] utilizzando il software open source EPA-PMF v5.0. La PMF è un modello che sfrutta la variabilità intrinseca nel database delle immissioni al recettore per stimare sia il contributo in massa sul PM, sia la composizione chimica delle emissioni provenienti dalle sorgenti identificate. La PMF consente di escludere dall'elaborazione alcune specie chimiche (variabili) presenti nel database. Infatti, se due variabili sono fortemente correlate tra loro, e lo scarto dalla linearità può essere considerato "rumore", allora le due variabili portano la stessa informazione e una delle due può essere trascurata.

L'analisi multivariata dei dati mediante PMF è stata effettuata su un dataset comprendente 180 campioni e 22 variabili chimiche (selezionate tra le oltre 100 variabili analizzate, sulla base del loro

rapporto “concentrazione/rumore di fondo” e della loro documentata selettività nel tracciare diverse sorgenti emissive). Gli IPA non sono stati inclusi nell’elaborazione a causa della minore copertura territoriale delle misure.

L’elaborazione ha consentito di tracciare profili chimici di sorgente molto robusti, individuando il contributo al PM₁₀ nell’intera area di studio di 5 sorgenti emissive di PM₁₀:

- 1 sorgente stagionale locale legata alla combustione di legna o pellet per il riscaldamento domestico (“Riscaldamento domestico”), comprendente sia materiale organico che inorganico;
- 1 sorgente locale legata al traffico (“Traffico”) comprendente sia la componente del PM emessa da fenomeni combustivi che quella rilasciata da fenomeni meccanico-abrasivi degli impianti frenanti dei veicoli e da risollevarimento di polvere stradale al passaggio dei veicoli;
- 2 sorgenti associate alla polvere di suolo (di origine crustale e probabilmente in parte riconducibile alle attività del cementificio): “Suolo 1”, con composizione chimica tipica di materiale terrigeno costituito prevalentemente da frammenti di rocce silicatiche (ricca in macro-elementi come Al, Si e Fe) di origine sia locale sia remota (e.g. incursioni di polveri da regioni desertiche del Nord Africa), e “Suolo 2”, con composizione chimica riconducibile a materiale crustale più ricco in Ca⁺⁺ (maggiormente attribuibile a polvere rilasciata dalle attività del cementificio) di origine prevalentemente locale;
- 1 sorgente di PM di origine secondaria e/o proveniente da sorgenti remote, diffuso omogeneamente nell’intera area di studio e con scarsa variabilità spaziale poiché privo di contributi emissivi locali, denominato particolato atmosferico “di fondo” (“Background”). A questa sorgente appartengono specie inorganiche di formazione secondaria tipicamente presenti in atmosfera come solfato e nitrato di ammonio, specie presenti nel PM di origine marina come Na⁺ e Mg⁺ e composti contenenti carbonio organico (OC) e elementare (EC) non rilasciati da specifiche sorgenti emissive locali.

La robustezza della soluzione ottenuta è confermata dalla buona ricostruzione modellistica delle concentrazioni di PM₁₀ misurate, come mostrato nella Figura 26.

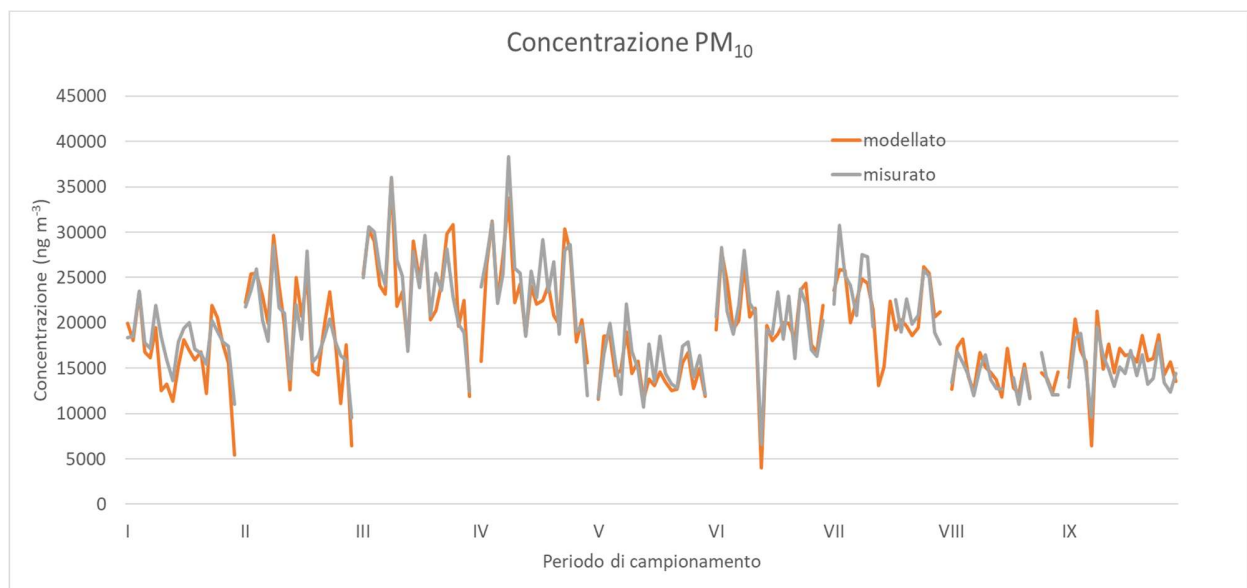


Figura 26. Confronto tra le concentrazioni di PM₁₀ misurate e ricostruite dal modello PMF.

In queste elaborazioni statistiche sono stati inseriti anche i valori del potenziale ossidativo, nel tentativo di individuare quali sorgenti emmissive possano essere responsabili dei valori misurati. Occorre comunque evidenziare come i valori di potenziale ossidativo, a differenza di tutte le altre variabili chimiche considerate, non rispondano linearmente alle concentrazioni di massa, poiché i valori ottenuti dipendono da effetti sinergici e/o competitivi dei diversi equilibri redox coinvolti. La stima del peso delle sorgenti risulta in questo caso molto meno affidabile di quella relativa al PM e ai restanti parametri chimici.

Profili chimici

Nella Figura 27 è riportato il peso relativo (media dell'intero set di dati) delle 5 sorgenti identificate sulla concentrazione di massa del PM₁₀ e sulle sue componenti chimiche. Si può notare come le sorgenti identificate abbiano contribuito in modo pressoché equivalente alla concentrazione totale di PM₁₀ e come ciascuno dei parametri chimici abbia avuto un contributo, più o meno rilevante, da diverse sorgenti emmissive.

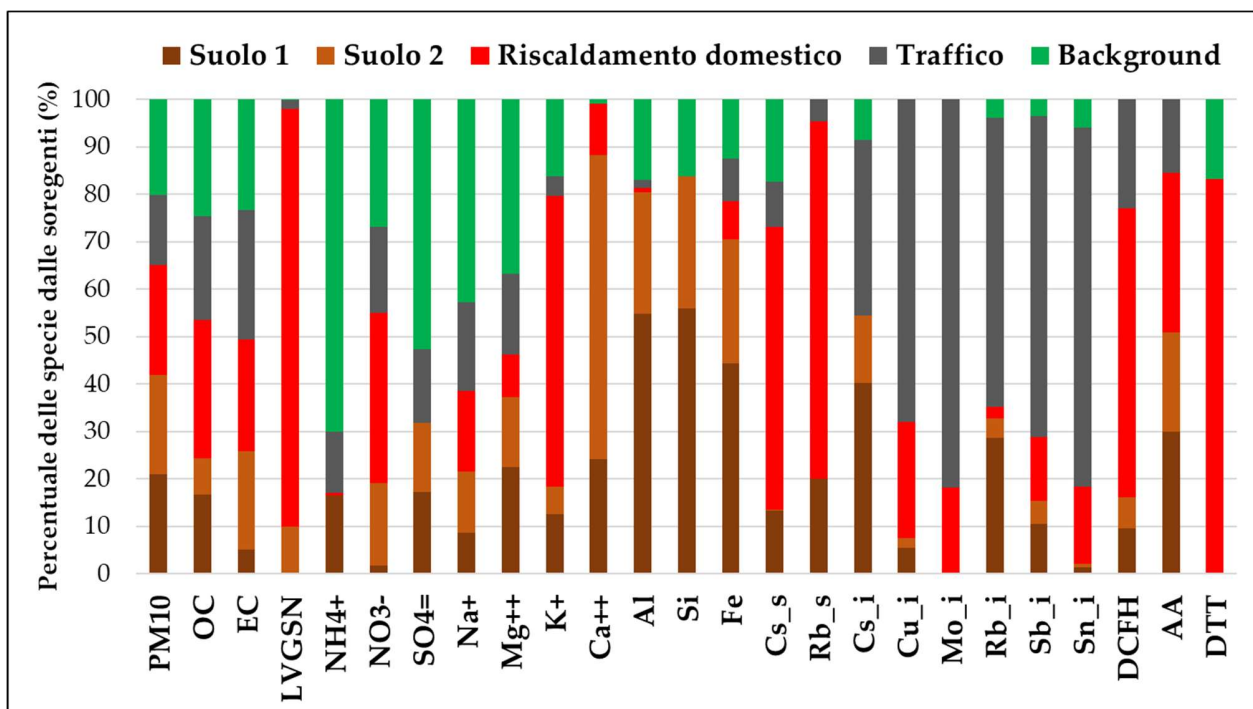


Figura 27. Percentuale media della concentrazione di massa del PM₁₀ e delle sue componenti chimiche rilasciate dalle 5 sorgenti emmissive individuate e del potenziale ossidativo ad esse associato.

Il profilo chimico di ciascuna sorgente emmissiva e la percentuale del potenziale ossidativo (misurato mediante i saggi del DCFH, AA e DTT) ad essa associato sono riportati nelle Figure 28 – 32

(media di tutti i campioni). In questi grafici, la concentrazione del PM₁₀ e delle specie chimiche derivante da ciascuna sorgente è rappresentata dagli istogrammi (in scala logaritmica, sull'asse primario a sinistra), mentre la percentuale di ciascuna variabile associata alla sorgente è rappresentata dai quadrati gialli (asse secondario, sulla destra del grafico).

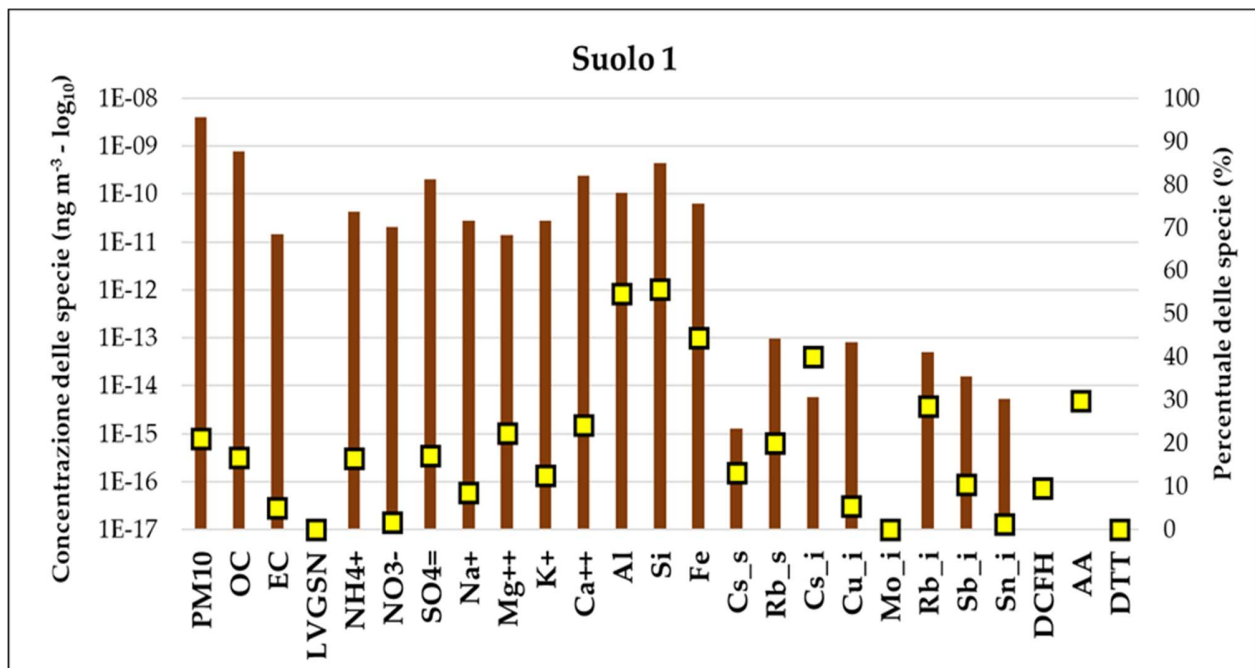


Figura 28. Profilo chimico dalla sorgente: “Suolo 1”.

La sorgente “Suolo 1” (Figura 28) costituisce in media, durante l’intero periodo di misura, il 21% del totale della concentrazione in massa del PM₁₀ ed è rappresentata principalmente da Al, Si, Fe (che sono le componenti chimiche più abbondanti emesse da questa fonte) e dalla frazione insolubile di Cs e Rb. Tutte queste specie presentano percentuali della concentrazione associate a questa sorgente emissiva superiori al 30% e possono essere considerate traccianti delle polveri crustali [Perrino, C., Catrambone, M., Canepari, S. 2020. Chemical composition of PM₁₀ in 16 urban, industrial and background sites in Italy. *Atmosphere*, 11(5), 479]. Il rapporto Al/Si rientra nell'intervallo del rapporto Al/Si dei profili presenti per le polveri minerali in SPECIEUROPE, archivio europeo dei profili chimici di sorgenti di PM [Pernigotti, D., Belis, C. A., Spano, L. 2016. SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles. *Atmospheric Pollution Research*, 7(2), 307-314]. Anche il rapporto Cs/Rb nella frazione insolubile rientra nell'intervallo dei profili presenti in SPECIEUROPE per le polveri crustali nel PM₁₀ [Massimi, L., Pietrodangelo, A., Frezzini, M. A., Ristorini, M., De Francesco, N., Sargolini, T., Amoroso, A., Di Giosa, A., Perrino, C. 2022. Effects of COVID-19 lockdown on PM10 composition and sources in the Rome Area (Italy) by elements' chemical fractionation-based source apportionment. *Atmospheric Research*, 266, 105970].

Dalla Figura 28 si può anche osservare che la polvere di suolo sembra contribuire in misura minima al potenziale ossidativo delle polveri misurato mediante i saggi del DCFH e del DTT, mentre sembra fornire un contributo pari a circa il 30% al potenziale ossidativo misurato mediante il saggio del AA, solitamente più sensibile a polveri di dimensioni grossolane risollevate dal manto stradale (i.e. polvere crustale e da abrasione meccanica degli impianti frenanti dei veicoli). Tuttavia, bisogna di nuovo sottolineare che più del 50% del contributo al potenziale ossidativo misurato mediante i metodi del DCFH e del AA non viene ricostruito mediante l'analisi PMF e che quindi le percentuali di associazione dei valori ottenuti alle diverse sorgenti emissive di PM₁₀ non sono da considerarsi pienamente rappresentative.

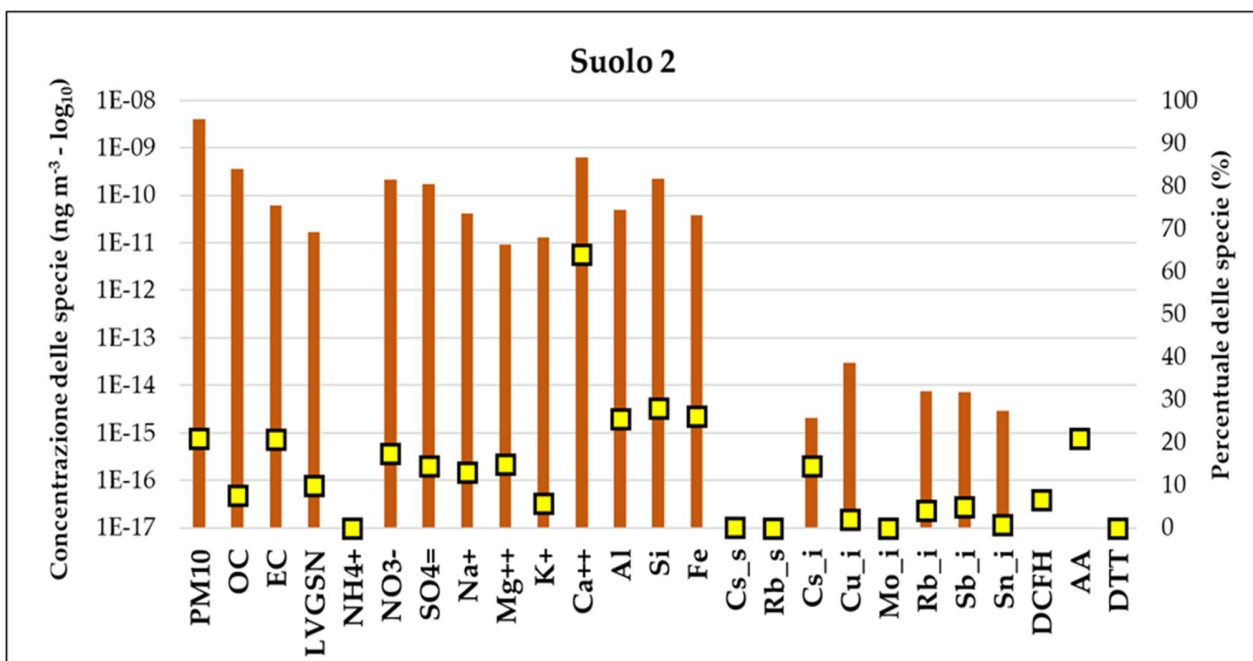


Figura 29. Profilo chimico dalla sorgente: “Suolo 2”.

La seconda sorgente di materiale crustale individuata, “Suolo 2”, contribuisce in media per il 21% al totale della concentrazione in massa del PM₁₀ (Figura 29). Sommando tra loro le due sorgenti di suolo si ottiene un peso complessivo pari al 42% della concentrazione di massa totale di PM, confermando di fatto quanto ottenuto dallo studio delle macro-sorgenti discusso nei paragrafi precedenti. La specie più abbondante che descrive la fonte “Suolo 2” è lo ione Ca⁺⁺, la cui concentrazione totale è associata a questa sorgente per il 64%. Altre specie discretamente abbondanti sono Al, Si e Fe, che sono associate a questa sorgente in percentuali maggiori del 25%. Date le elevate percentuali di Ca⁺⁺ in questo profilo chimico, questa sorgente emissiva sembrerebbe essere, rispetto alla componente “Suolo 1”, maggiormente associata alle attività del cementificio, che prevedono la lavorazione e il trasporto di materiale crustale ricco in Ca⁺⁺.

Infine, dalla Figura 29 è possibile notare come i composti contenenti carbonio elementare (EC) nel PM₁₀ siano associati per ben il 21% a questa sorgente emissiva, suggerendo il possibile rilascio di questi composti da processi combustivi locali (come il traffico pesante ed il risollevarimento di polveri stradali depositate al suolo ad esso connesso), probabilmente anch'essi legati alle attività del cementificio.

Il potenziale ossidativo misurato mediante il metodo del AA è associato alle polveri emesse da questa sorgente di suolo per il 20%, mentre gli altri saggi di potenziale ossidativo non sembrano risentire minimamente di questa componente di PM.

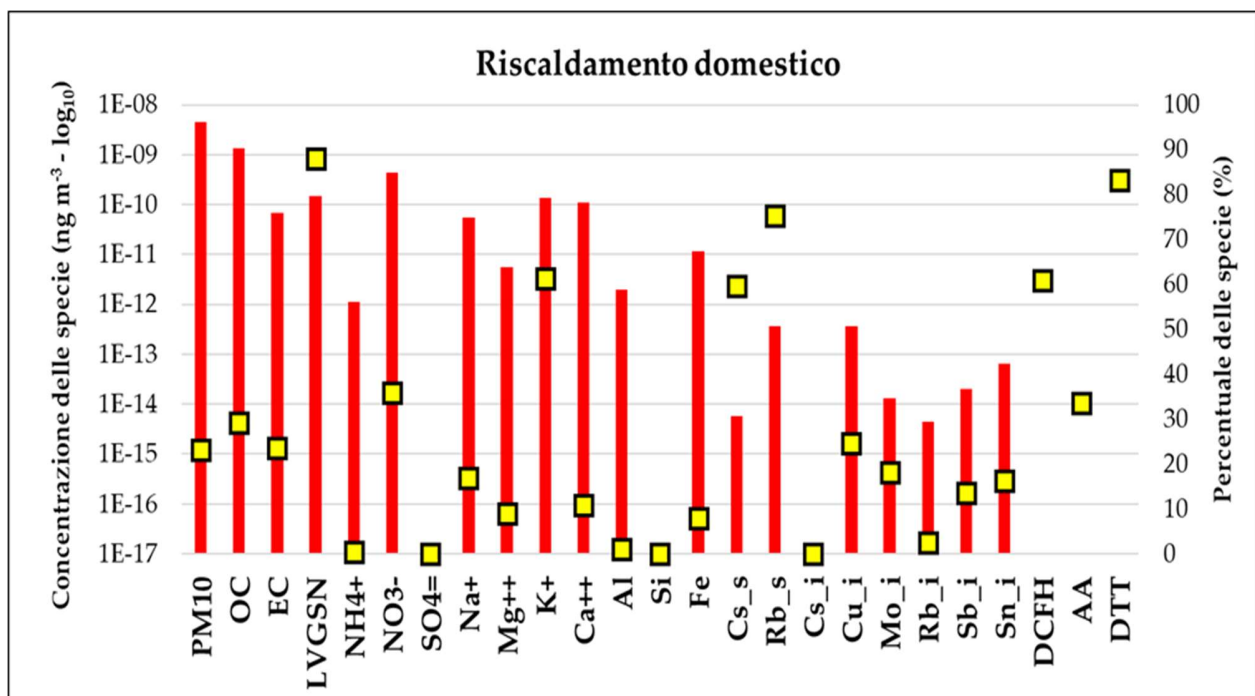


Figura 30. Profilo chimico dalla sorgente: “Riscaldamento domestico”.

La sorgente emissiva “Riscaldamento domestico” (Figura 30) contribuisce in media per il 23% al totale della concentrazione in massa del PM₁₀ durante l’intero periodo di monitoraggio ed è descritta principalmente da OC, EC, LVGSN, K⁺, NO₃⁻ e da Cs e Rb nella frazione solubile. La concentrazione di queste specie è associata al PM₁₀ emesso da questa sorgente rispettivamente per il 29%, 24%, 88%, 36%, 61%, 60% e 75%. Dagli istogrammi in Figura 25 è possibile notare come OC, EC, LVGSN, NO₃⁻ e K⁺ siano le specie più abbondanti, in termini di concentrazione di massa, in questo profilo chimico. Sia LVGSN che K⁺ sono ampiamente riconosciuti come traccianti selettivi della combustione di biomasse [Liu, B., Wu, J., Zhang, J., Wang, L., Yang, J., Liang, D., Dai, Q., Bi, X., Feng, Y., Zhang, Y., Zhang, Q. 2017. Characterization and source apportionment of PM_{2.5} based on error estimation from EPA PMF 5.0 model at a medium city in China. *Environmental Pollution*, 222, 10-22.]. I rapporti EC/OC, LVGSN/OC e K⁺/LVGSN osservati nel profilo “Riscaldamento domestico” rientrano nell’intervallo dei

profili disponibili in SPECIEUROPE. Diversamente dalle specie sopracitate, Cs e Rb sono presenti nel PM₁₀ in concentrazioni molto basse; tuttavia, questi due elementi nella loro frazione solubile sono stati in precedenza identificati come traccianti altamente selettivi della combustione di legna o pellet per il riscaldamento domestico. Anche se poco utilizzato per l'identificazione di questa sorgente, il rapporto Cs/Rb nella frazione solubile rientra all'interno dei profili di combustione di biomasse della SPECIEUROPE. Vale la pena ricordare che, mentre Cs e Rb nella frazione solubile sono tra le specie più rappresentative del PM rilasciato dalla combustione di biomasse, la loro concentrazione nella frazione residua è principalmente associata alle sorgenti “Suolo 1”, “Suolo 2” e “Traffico” (Figure 28, 29 e 31). Come già evidenziato, ciò dimostra l'efficacia della procedura di frazionamento chimico nell'aumentare la selettività degli elementi come traccianti di sorgente. E' inoltre utile sottolineare che in questo profilo sono presenti percentuali non trascurabili di alcuni elementi potenzialmente tossici (Sn, Mo, Sb tra quelli considerati come variabili nell'elaborazione).

Questa sorgente emissiva sembra essere particolarmente attiva nel determinare il potenziale ossidativo del PM₁₀ misurato mediante i saggi del DCFH e del DTT, che viene associato ad essa rispettivamente per il 61% e per l'83%. Questi risultati sono perfettamente in linea con diverse evidenze scientifiche in letteratura e suggeriscono che la capacità ossidante delle polveri e le possibili ripercussioni sulla salute siano fortemente associate al PM rilasciato dalla combustione della legna o di altre biomasse per il riscaldamento domestico, la cui emissione contiene elevate concentrazioni di composti tossici organici ed inorganici.

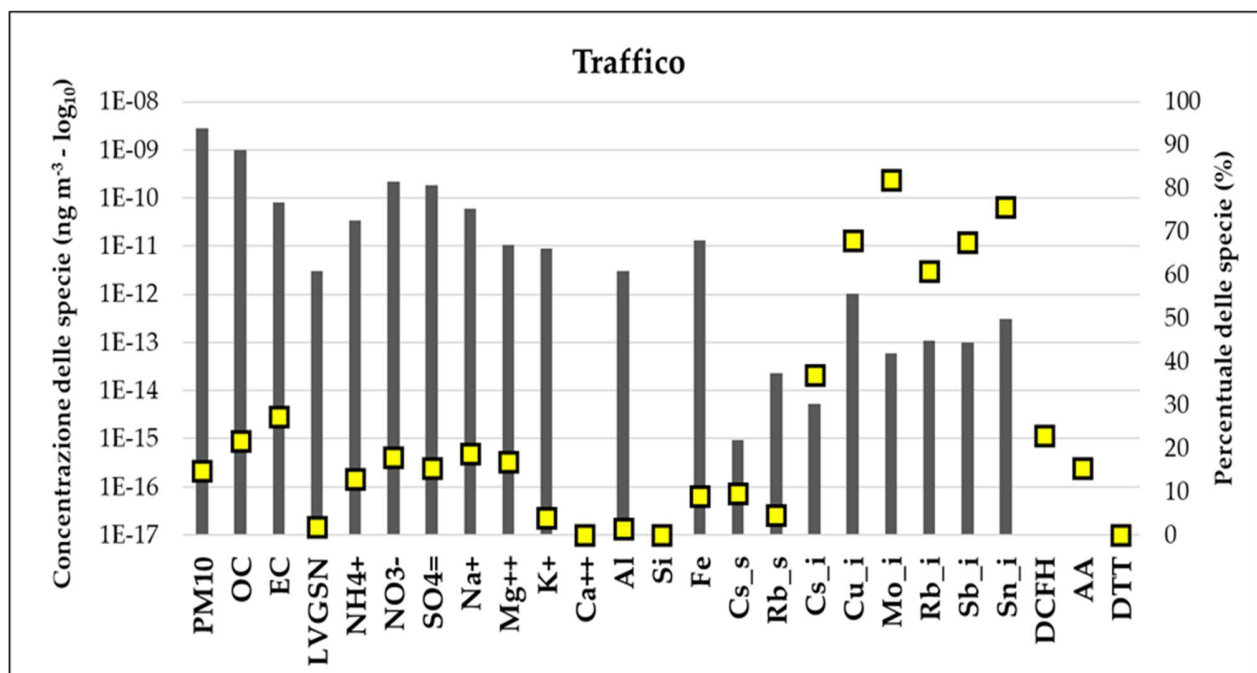


Figura 31. Profilo chimico dalla sorgente: “Traffico”.

Le specie più abbondanti che descrivono la sorgente “Traffico” sono il carbonio organico e il carbonio elementare (Figura 31), mentre le percentuali più elevate delle diverse specie in questo profilo chimico sono state riscontrate per l'EC, emesso dai processi combustivi dei veicoli, e per diversi elementi

presenti nella frazione insolubile del PM₁₀, rilasciati dall'abrasione meccanica degli impianti frenanti dei veicoli e dalla risospensione di polveri dei freni e di suolo dal manto stradale: Cs, Cu, Mo, Rb, Sb e Sn. I rapporti EC/OC sono paragonabili all'intervallo di variabilità dei profili di traffico determinati nelle città italiane negli ultimi anni, riportati in SPECIEROPE. Va notato che in questa sorgente è inclusa anche la componente non combustiva (abrasione freni e parti meccaniche, risollevarimento di polvere stradale) del PM emessa dal traffico veicolare. Il modello PMF non è stato in grado di disaggregarla dalla parte combustiva a causa dell'indisponibilità di traccianti selettivi per l'emissione da scarico, mentre sono stati utilizzati numerosi traccianti non combustivi rilasciati dall'abrasione dei freni dei veicoli (Cu, Mo, Sb e Sn insolubili). La percentuale di EC rilasciato dai processi combustivi dei veicoli è pari al 27% mentre quella di Cs, Cu, Mo, Rb, Sb e Sn (frazione insolubile), rilasciati dal risollevarimento di polvere stradale, varia dal 37% al 82%.

Questa sorgente sembra contribuire per più del 20% al potenziale ossidativo del PM₁₀ misurato mediante il saggio del DCFH e per il 15% al potenziale ossidativo misurato mediante il metodo del AA, mentre nessuna associazione è stata rilevata tra la sorgente "Traffico" e il potenziale ossidativo misurato attraverso il saggio del DTT.

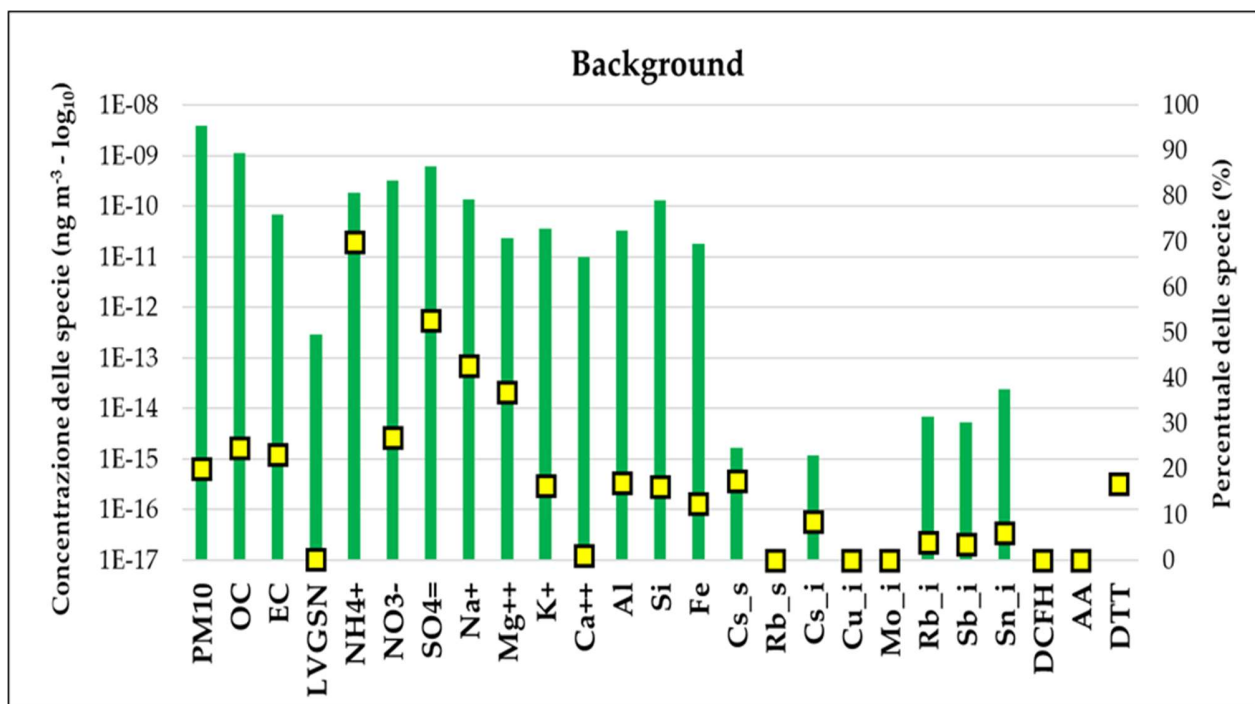


Figura 32. Profilo chimico dalla sorgente: "Background".

Infine, nel profilo chimico del PM "di fondo", ovvero la parte di PM₁₀ diffusa omogeneamente nell'intera area di studio e sostanzialmente priva di contributi locali ("Background"), troviamo il PM di origine secondaria e/o proveniente da sorgenti remote (Figura 32). Infatti, a questa sorgente sono associate specie inorganiche di formazione secondaria tipicamente presenti in atmosfera (come solfato e

nitrate di ammonio), specie presenti nel PM di origine marina (come gli ioni Na^+ e Mg^{++}) e composti contenenti carbonio organico ed elementare, non rilasciati da specifiche sorgenti emissive locali. Il 20% del totale della concentrazione in massa del PM_{10} è associato a questa sorgente.

Il PM inorganico di origine secondaria è descritto dalle abbondanze dominanti del solfato e nitrato di ammonio. Questo profilo chimico, infatti, presenta percentuali di NH_4^+ pari al 70% e di NO_3^- e SO_4^{2-} pari, rispettivamente, al 27% e al 53%. La formazione di solfato e nitrato di ammonio è favorita dalle emissioni di precursori gassosi derivanti dai flussi di traffico veicolare, dall'uso intensivo della combustione di legna e di altre biomasse e dalle attività agricole e colturali intensive che emettono ammoniaca. I rapporti diagnostici $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ presentano valori all'interno dei profili di solfato e nitrato di ammonio presenti in SPECIEUROPE e questi ioni possono essere quindi confermati come traccianti specifici dell'aerosol inorganico secondario.

Per quanto riguarda il PM rilasciato dallo spray marino troviamo nel profilo chimico del PM_{10} di "Background" abbondanze dominanti di Na^+ e Mg^{++} , tipiche del PM contenente sale marino. Infatti, gli ioni Na^+ e Mg^{++} sono tra le specie conche presentano la maggiore percentuale di associazione a questo profilo (rispettivamente pari al 43% e al 37%), accordo con la loro presenza nell'acqua di mare e nell'aerosol marino trasportato nell'entroterra da fenomeni avvevativi. Il rapporto diagnostico $\text{Na}^+/\text{Mg}^{++}$ rientra pienamente nell'intervallo dei profili per l'aerosol marino disponibili in SPECIEUROPE.

Dalla Figura 32 si può inoltre notare come questo profilo chimico contenga percentuali discretamente elevate di macro-componenti del PM, come il carbonio organico (25%) e il carbonio elementare (23%), che non sono associate né al PM inorganico di origine secondaria né allo spray marino. La covarianza con le restanti componenti di questa sorgente è prevedibilmente dovuta alla loro uniforme distribuzione spaziale e all'assenza di sorgenti locali rilevanti.

Questa componente di PM di fondo sembra contribuire in misura ridotta al potenziale ossidativo del particolato atmosferico; solamente il potenziale ossidativo misurato tramite il metodo del DTT presenta una certa associazione (18%) con il PM di "Background".

Come si può osservare dalla Figura 33, la concentrazione in massa di PM_{10} (rappresentata come sommatoria dei diversi contributi emissivi) presenta, nel suo complesso, variazioni relativamente ridotte tra i diversi periodi di misura, mentre il contributo di ciascuna sorgente emissiva presenta variazioni stagionali notevoli.

In generale, la concentrazione in massa del PM_{10} è piuttosto bassa durante l'intero periodo di monitoraggio (costantemente inferiore a $25 \mu\text{g m}^{-3}$, come media tra i siti) e con valori medi annuali intorno ai $19 \mu\text{g m}^{-3}$. È interessante notare come l'andamento della concentrazione in massa ricostruito mediante la PMF (Figura 33) sia del tutto sovrapponibile a quello restituito dalla valutazione delle macro-sorgenti, riportato in Figura 14, che presenta analoghe variazioni stagionali. Concentrazioni in massa più elevate sono state registrate nei mesi più freddi a causa del maggiore contributo della combustione di biomasse per il riscaldamento domestico e della maggiore stabilità atmosferica invernale che porta a un accumulo degli inquinanti in atmosfera e all'aumento delle concentrazioni di massa del PM_{10} . Tuttavia, concentrazioni di massa paragonabili a quelle invernali sono state riscontrate anche nel periodo estivo, in particolar modo nel periodo da maggio a ottobre 2022, a causa del maggiore contributo al PM_{10} della sorgente "Suolo 1" caratterizzata da composizione chimica tipica di materiale terrigeno silicatico, risollevato maggiormente nel periodo più caldo e secco.

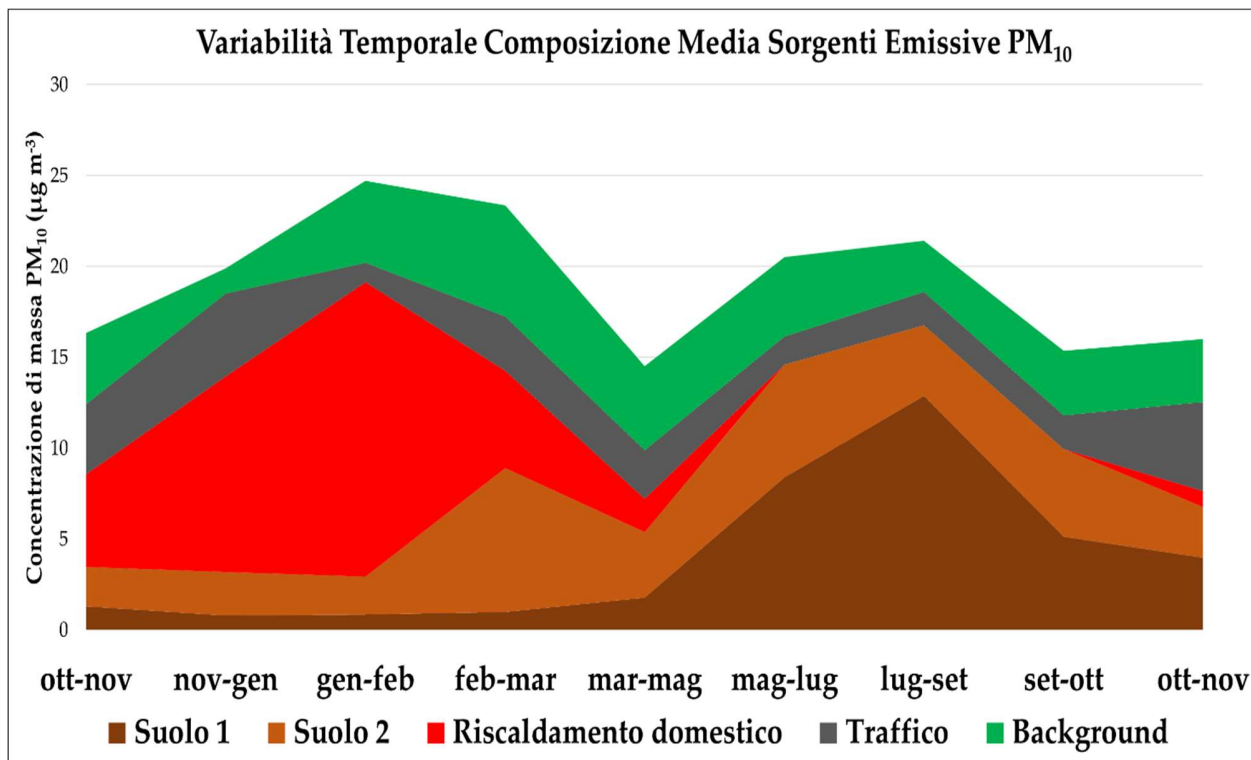


Figura 33. Variabilità del contributo al PM₁₀ delle 5 sorgenti emissive specifiche individuate durante i 9 periodi di misura.

I dati in Figura 33 mostrano che il contributo medio da “Riscaldamento domestico” alla concentrazione di massa totale di PM₁₀ varia da 9 µg m⁻³ nel periodo invernale da ottobre 2021 a marzo 2022 fino a meno di 1 µg m⁻³ nel periodo da marzo a novembre 2022, in cui l’utilizzo del riscaldamento domestico è pressoché nullo. Al contrario, il contributo medio al PM₁₀ della sorgente “Suolo 1” varia da 1 µg m⁻³ nel periodo invernale da ottobre 2021 a marzo 2022 fino a 6 µg m⁻³ nel periodo da marzo a novembre 2022.

Il contributo medio della sorgente “Suolo 2” è invece piuttosto costante durante l’intero periodo di misura e si attesta intorno ai 4 µg m⁻³ sia d’inverno che d’estate. Ciò conferma che si tratta di una sorgente emissiva con un prevalente contributo locale. Quindi, è probabile che questa componente di PM₁₀ sia maggiormente legata alle attività del cementificio che rilasciano polveri ricche in Ca⁺⁺, trasportate e risollevate dalle principali arterie stradali durante l’intero periodo di monitoraggio. L’aumento del contributo di questa sorgente durante il IV periodo di misura, stimabile in 4-5 µg m⁻³, è da imputarsi agli episodi di avvezione di polvere desertica occorsi nel mese di marzo, già documentati in precedenza (Figura 10).

Anche il contributo medio al totale della concentrazione in massa del PM₁₀ da parte della sorgente “Traffico” risulta essere piuttosto costante durante i 9 periodi di misura, e pari a circa 3 µg m⁻³, sia d’inverno che d’estate.

Il PM di “Background” di origine secondaria e/o proveniente da regioni remote contribuisce al PM₁₀ in media con 4 µg m⁻³ durante l’intero periodo di monitoraggio e presenta scarsa variabilità temporale. Infatti, i fenomeni avvevivi di trasporto di sale marino avvengono in tutti i periodi dell’anno, mentre le diverse specie inorganiche di origine secondaria contribuiscono complessivamente in egual modo alla concentrazione di massa di PM₁₀ nei periodi estivi ed invernali (come già osservato in precedenza, il solfato di ammonio è prevalentemente presente nei mesi più caldi, mentre il nitrato di ammonio è maggiormente presente nei mesi invernali).

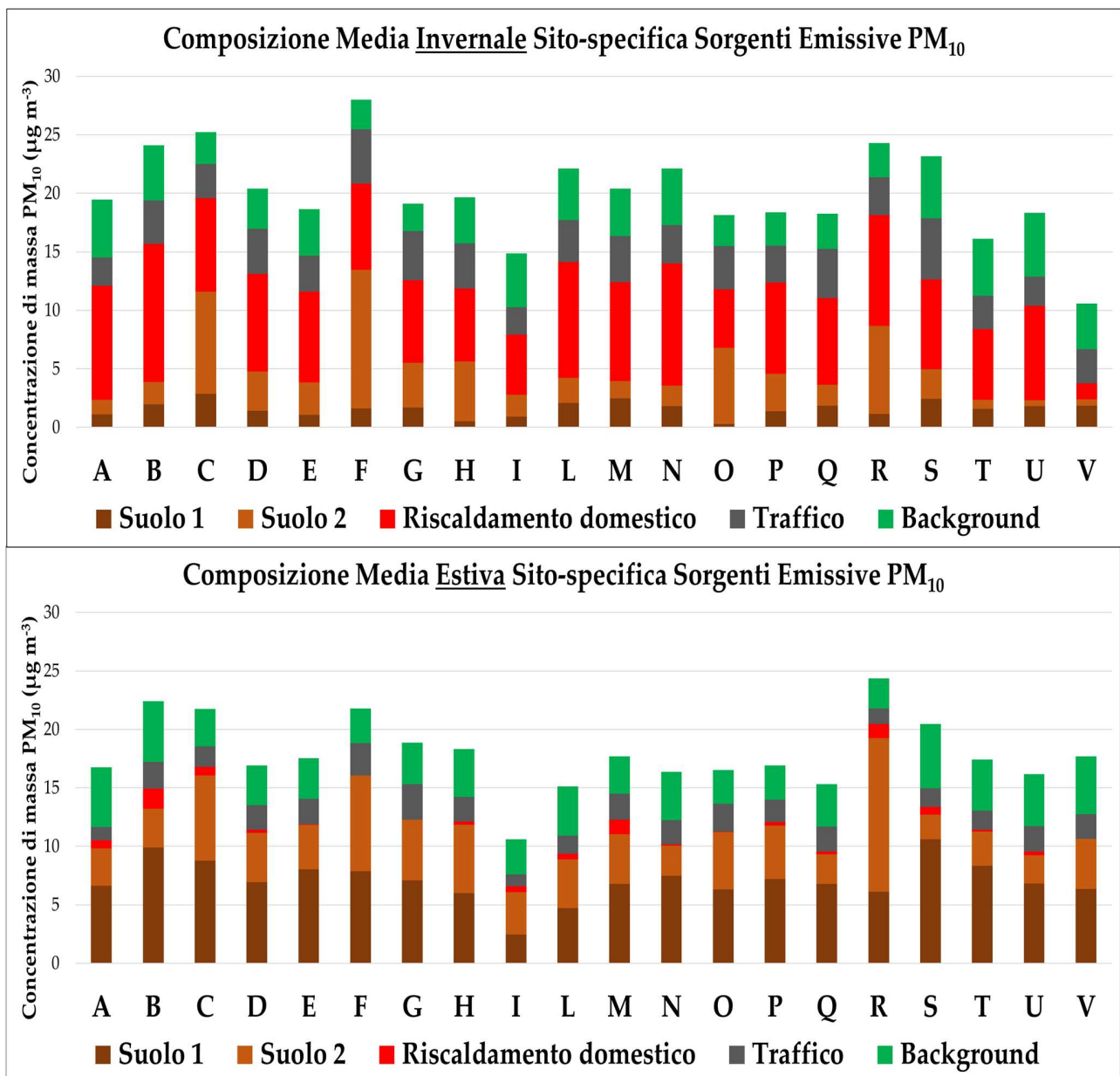


Figura 34. Contributo medio al PM₁₀ delle 5 sorgenti specifiche individuate in ciascun sito nell’area di Gubbio durante il periodo di misura invernale ed estivo.

Per quanto riguarda la variabilità spaziale nelle stagioni invernale ed estiva (Figura 34), la concentrazione invernale media del PM₁₀ varia da 11 µg m⁻³ al sito di fondo V (“Sant’Ubaldo”) fino a 28 µg m⁻³ al sito da traffico F (“Piscina”), con valori medi intorno ai 20 µg m⁻³. Nel periodo estivo le concentrazioni variano da 11 µg m⁻³ al sito di fondo rurale I (“Fontanelle”) fino a 24 µg m⁻³ al sito da traffico e attività produttive R (“C. S. Padule”), con concentrazioni di massa medie intorno ai 18 µg m⁻³. I dati mostrano quindi che la variabilità delle concentrazioni ai diversi siti di misura è abbastanza significativa sia durante l’inverno che in estate.

La sorgente di “Background” e la sorgente “Traffico” contribuiscono mediamente al PM₁₀ in inverno rispettivamente per 4 e 3 µg m⁻³ e in estate per 4 e 2 µg m⁻³, con variabilità spaziale molto bassa. Infatti, come già osservato, la componente di PM da “Background” non presenta sorgenti di PM locali ma contraddistingue il PM₁₀ diffuso omogeneamente nell’intera area di studio. Il contributo al PM₁₀ della sorgente “Traffico” è in generale piuttosto scarso e abbastanza uniforme in tutto il territorio, con variazioni da 2 a 4 µg m⁻³ in inverno e da 1 a 3 µg m⁻³ in estate.

La sorgente “Suolo 1” mostra un contributo al PM₁₀ con variabilità tra i siti modesta nel periodo invernale (da 1 a 3 µg m⁻³) mentre la variabilità spaziale è decisamente più elevata nel periodo estivo (da 2 a 11 µg m⁻³), a causa della diversa distanza dei siti di misura dalle principali arterie stradali, nelle quali il passaggio dei veicoli favorisce, soprattutto in estate, il risollevarsi di materiale crustale dal manto stradale arido.

I dati in Figura 34 mostrano come la sorgente “Riscaldamento domestico” presenti una discreta variabilità spaziale, a causa della diversa distanza dei siti di misura da località residenziali in cui vengono utilizzati sistemi di combustione di biomasse (e.g. camini a legna, stufe a pellet ecc.) per il riscaldamento. Per questa sorgente emissiva, i contributi medi al PM₁₀ variano in inverno da 1 µg m⁻³ al sito di fondo V fino a 12 µg m⁻³ al sito B (“Semonte”), che si trova in un’area residenziale in cui vengono utilizzati per il riscaldamento domestico prevalentemente impianti di questo tipo.

La sorgente “Suolo 2” è la sorgente emissiva che presenta la maggiore variabilità dei contributi al PM₁₀ tra i siti, con contributi maggiori ai siti C (sito da traffico nelle vicinanze della cementeria “Cem. Barbetti”) e F (sito da traffico “Piscina”) in inverno (rispettivamente 9 e 12 µg m⁻³), e C, F e R (sito da traffico e attività produttive “C. S. Padule”) in estate (rispettivamente 7, 8 e 13 µg m⁻³); i contributi minori si trovano ai siti residenziali e di fondo rurale (i.e. A, B, I, L, M, N, Q, S, T, U e V), a maggiore distanza dalle arterie stradali.

In generale, la concentrazione in massa del PM₁₀ presenta i valori più elevati (> 22 µg m⁻³) ai siti B, C, F e R sia nel periodo di monitoraggio invernale, sia in quello estivo. Tuttavia, nel periodo invernale il maggiore contributo alla concentrazione di massa totale del PM₁₀ ai siti B e R proviene dalla sorgente “Riscaldamento domestico”, con contributi medi rispettivamente pari a 12 e 9 µg m⁻³, mentre ai siti C e F esso è associato alla sorgente “Suolo 2”, che contribuisce al PM₁₀ rispettivamente per 9 e 12 µg m⁻³. Al contrario, nel periodo estivo, data l’assenza del contributo da “Riscaldamento domestico”, il maggiore contributo al PM₁₀ ai siti in B, C, F e R, in cui sono state registrate le concentrazioni in massa più elevate, proviene dalle sorgenti “Suolo 1” (ai siti B e C) e “Suolo 2” (ai siti F e R).

In conclusione, nell’area di Gubbio il contributo medio complessivo della polvere di suolo (“Suolo 1” + “Suolo 2”) è piuttosto elevato (5 µg m⁻³ in inverno e 12 µg m⁻³ in estate) e presenta una

elevata variabilità spaziale, soprattutto per quanto riguarda la sorgente “Suolo 2”, più influenzata da sorgenti fortemente localizzate.

Il contributo medio delle diverse sorgenti emissive alla concentrazione totale del PM₁₀ durante l'intero periodo di misura è riportato in Figura 35.

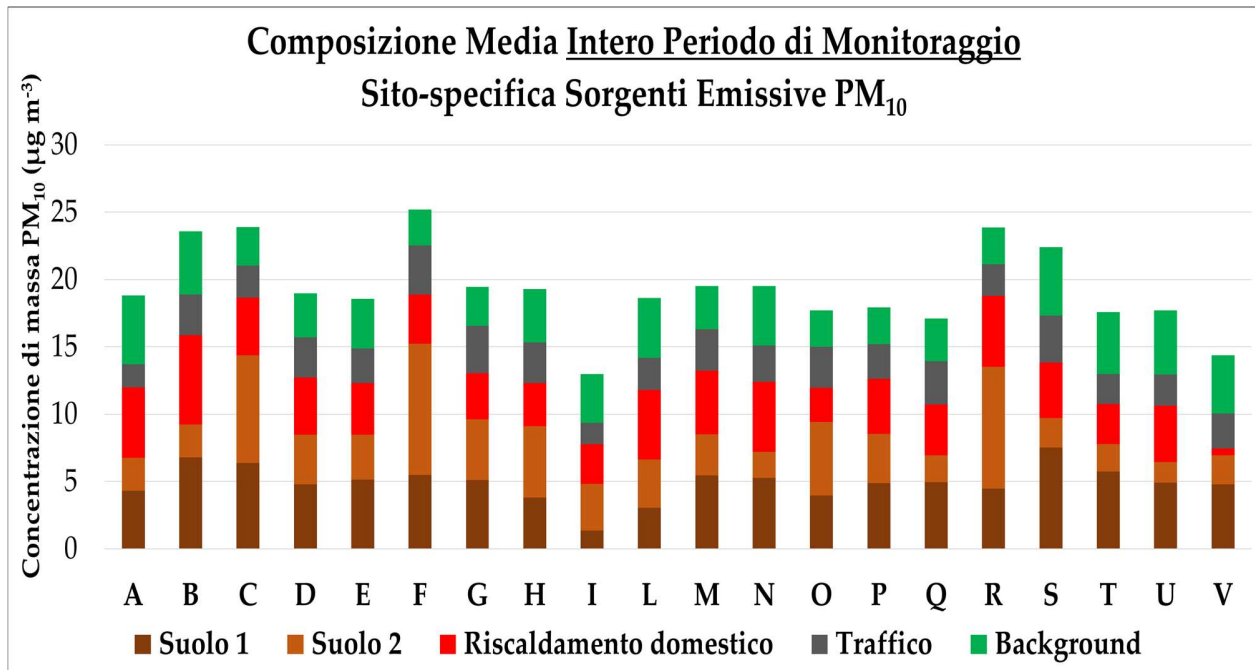


Figura 35. Contributo medio al PM₁₀ delle 5 sorgenti specifiche individuate in ciascun sito nell'area di Gubbio durante i 9 periodi di misura.

Mappe di concentrazione del PM₁₀ e delle sue sorgenti

Per valutare l'impatto delle 5 sorgenti specifiche di PM₁₀ nell'intera area di studio e localizzare il contributo medio al PM₁₀ delle sorgenti emissive individuate, sono state realizzate delle mappe di isoconcentrazione della massa totale di PM₁₀ e dei contributi in massa delle singole sorgenti emissive, riportate nelle Figure 36-41. Tali mappe sono state realizzate attraverso l'interpolazione a distanza inversa ponderata (IDW) delle concentrazioni di massa medie e dei contributi medi al PM₁₀ di ogni sorgente emissiva determinati ai 20 siti di misura durante l'intero periodo di monitoraggio, utilizzando l'applicazione ArcMap 10.3.1 del software ArcGis Desktop (ESRI, Redlands, CA, USA). Nel metodo di interpolazione IDW, il valore dei punti non esaminati viene calcolato pesando i punti in cui sono state effettuate le determinazioni in modo tale che l'influenza di un punto su un altro diminuisca in base alla distanza dal nuovo punto stimato. La tecnica dell'IDW presenta alcune criticità: innanzi tutto, i punti di massimo e minimo della superficie interpolata possono trovarsi unicamente in corrispondenza di punti campione, determinando vertici e depressioni in prossimità dei siti di campionamento. Inoltre, l'affidabilità del risultato dell'interpolazione diminuisce in presenza di un ridotto numero di punti di osservazione e, come in questo caso, di una loro distribuzione irregolare sul territorio. Tuttavia, le mappe

forniscono un utile strumento per comprendere con maggiore immediatezza le informazioni sopra discusse.

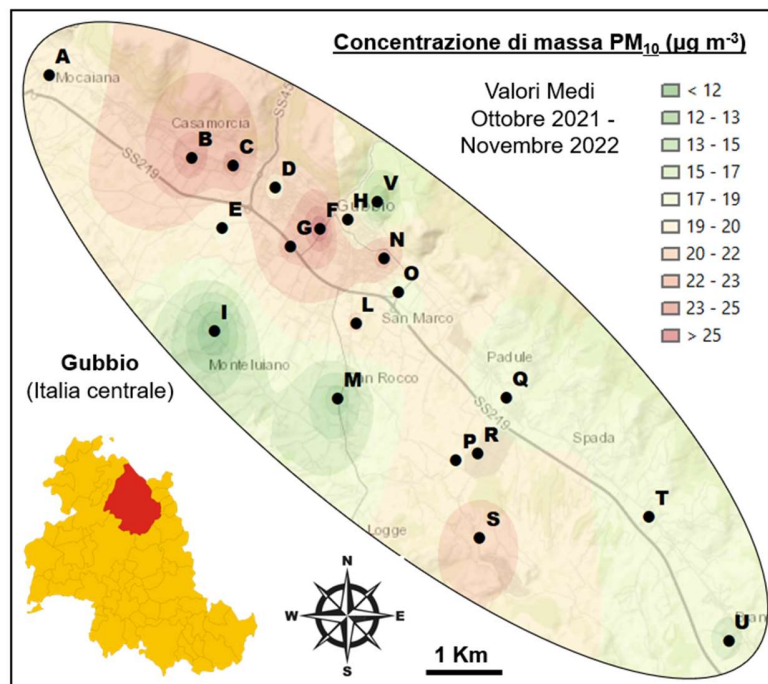


Figura 36. Mappatura spaziale della concentrazione di massa di PM₁₀ (media durante i 9 periodi di misura) nell'intera area di studio.

La Figura 36 riporta la mappatura spaziale delle concentrazioni del PM₁₀ (media annuale); si può facilmente visualizzare come le concentrazioni maggiori siano state misurate lungo la strada provinciale, nella zona a nord-ovest della mappa, e nell'area di Padule, aree in cui il traffico veicolare e, più in particolare, il transito di mezzi pesanti è più intenso.

In Figura 37 è riportata la mappa spaziale della macro-sorgente "Suolo" (calcolata come descritto alle pagine 14-15), che, come già più volte sottolineato, è la più abbondante e arriva a costituire fino a circa il 50% della concentrazione totale di PM₁₀. Ricordiamo che questa macro-componente è costituita da polveri crustali, chimicamente molto simili tra loro e caratterizzate da dimensioni grossolane, che conferiscono loro una scarsa capacità di diffondersi sul territorio e di penetrare nel sistema respiratorio. A causa del suo profilo chimico e dimensionale, questo contributo non è in genere ritenuto responsabile di effetti importanti sulla salute. L'immissione in atmosfera di questo tipo di polveri può essere attribuita a diversi processi, tra i quali la naturale erosione del suolo ad opera dei venti, il trasporto di masse d'aria da regioni desertiche, l'attività agricola e il transito di veicoli (sia automobili, sia mezzi pesanti) che risospingono particelle di suolo (di origine naturale e antropica) precedentemente depositate sul manto stradale. Come si può osservare, le concentrazioni maggiori si trovano lungo la strada provinciale e nell'area di Padule (caratterizzate da transito intenso di automobili e mezzi pesanti), con massimi relativi nell'area immediatamente circostante il cementificio Barbeti, dove era atteso un risollevarimento di materiali cementizi depositati al suolo, e in corrispondenza dei siti F ed R, posti in aree di parcheggio parzialmente ricoperte da brecciolino.

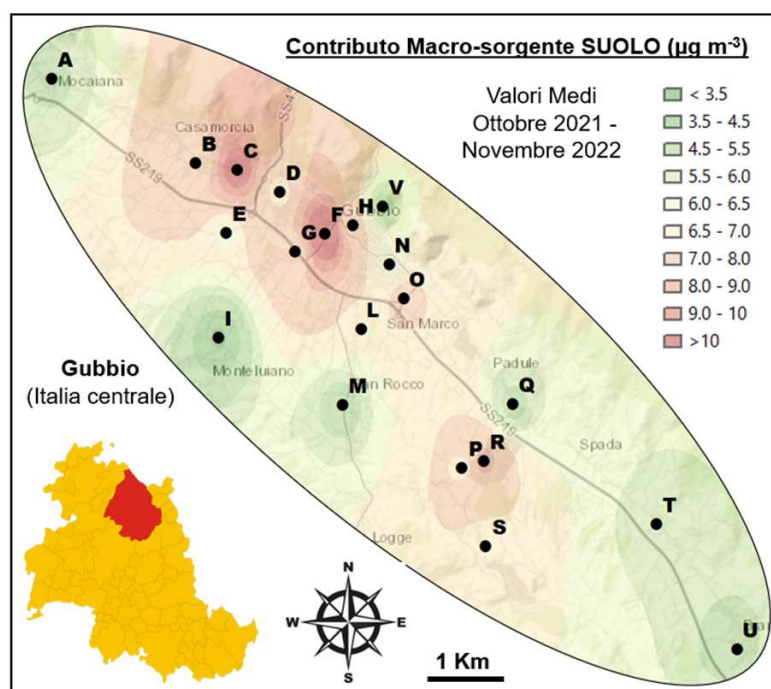


Figura 37. Mappatura spaziale del contributo medio della macro-sorgente “Suolo” alla concentrazione del PM₁₀ durante i 9 periodi di misura nell’intera area di Gubbio.

L’applicazione di metodi statistici di attribuzione delle sorgenti emissive (PMF) suddivide queste polveri di tipo crustale tra tre diverse sorgenti (“Suolo 1”, “Suolo” 2 e “Traffico”), in funzione di profili chimici leggermente diversi (diverse abbondanze dello ione Ca²⁺) e delle diverse dinamiche di immissione.

La distribuzione spaziale della sorgente “Suolo 1” (Figura 38) è piuttosto simile a quella del PM₁₀: il transito di veicoli e di mezzi pesanti provoca infatti il sollevamento di polveri naturali di suolo depositate sul manto stradale. La somiglianza delle due distribuzioni spaziali indica la rilevanza di questa sorgente nella modulazione delle concentrazioni di PM₁₀ sul territorio. Le differenze principali si possono osservare nelle aree intorno ai punti di campionamento M, S e T, nelle quali l’aumento della concentrazione della componente “Suolo 1” è più evidente di quella del PM₁₀. Date le caratteristiche di questi tre siti, questa discrepanza è probabilmente associata ad attività agricole di movimento terra nelle vicinanze dei punti di campionamento.

Occorre nuovamente ricordare che, tipicamente, le polveri crustali, immesse mediante processi abrasivo/meccanici, ricadono nella frazione dimensionale maggiore del PM₁₀, più soggetta all’azione gravitazionale. Ciò implica che, rispetto alle polveri di dimensioni inferiori, esse hanno una minore tendenza a diffondere nel territorio circostante e si depositano a breve distanza dal luogo di emissione (inquinamento locale). Ciò è ancora più evidente nella distribuzione spaziale della componente “Suolo 2”, riportata nella figura 39, il cui contributo è fortemente localizzato ai siti C, F e R. Come discusso in precedenza, questa componente ha una composizione chimica diversa da quella del “Suolo 1” ed è molto probabilmente direttamente influenzata dai materiali cementizi. L’incremento del contributo di questa sorgente al sito C, posto nelle immediate vicinanze del Cementificio Barbetti, è giustificato dalle

lavorazioni dell’impianto e dal transito di mezzi pesanti per l’approvvigionamento e la distribuzione dei materiali. Ai siti F e R tale incremento è invece probabilmente giustificato dalla copertura con materiali cementizi delle aree carrabili in cui sono stati posizionati i campionatori.

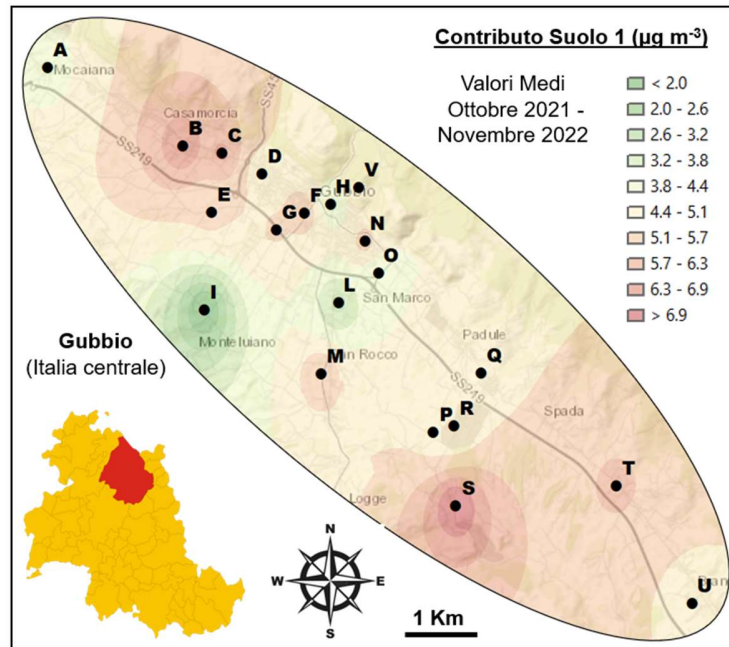


Figura 38. Mappatura spaziale del contributo medio della sorgente “Suolo 1” alla concentrazione del PM_{10} durante i 9 periodi di misura nell’intera area di Gubbio.

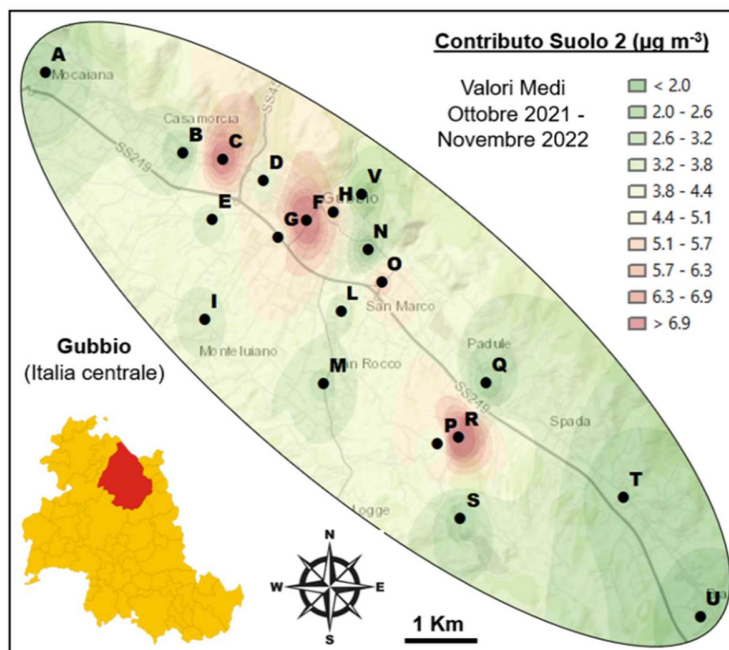


Figura 39. Mappatura spaziale del contributo medio della sorgente “Suolo 2” alla concentrazione del PM_{10} durante i 9 periodi di misura nell’intera area di Gubbio.

Il contributo al PM_{10} associato al traffico veicolare, la cui distribuzione spaziale è riportata in Figura 40, come atteso, è localizzata principalmente nelle aree più urbanizzate e lungo tutta la strada provinciale. Questo contributo, che, ricordiamo, comprende anche l'emissione non combustiva legata all'abrasione di freni, copertoni e asfalto e il risollevarsi di polveri cristalline ad opera del transito dei veicoli, è meno sensibile al traffico pesante ed è determinata principalmente dal numero di automobili in transito, dalla loro velocità e dalla necessità di utilizzo dei freni. Gli incrementi di concentrazione di questo contributo ai siti S e M, difficili da giustificare in termini di traffico veicolare, sono probabilmente da imputare a particelle di suolo di composizione chimica simile a quelle depositate sul manto stradale, rilasciate da attività agricole ed erroneamente conteggiate dal modello in questo contributo.

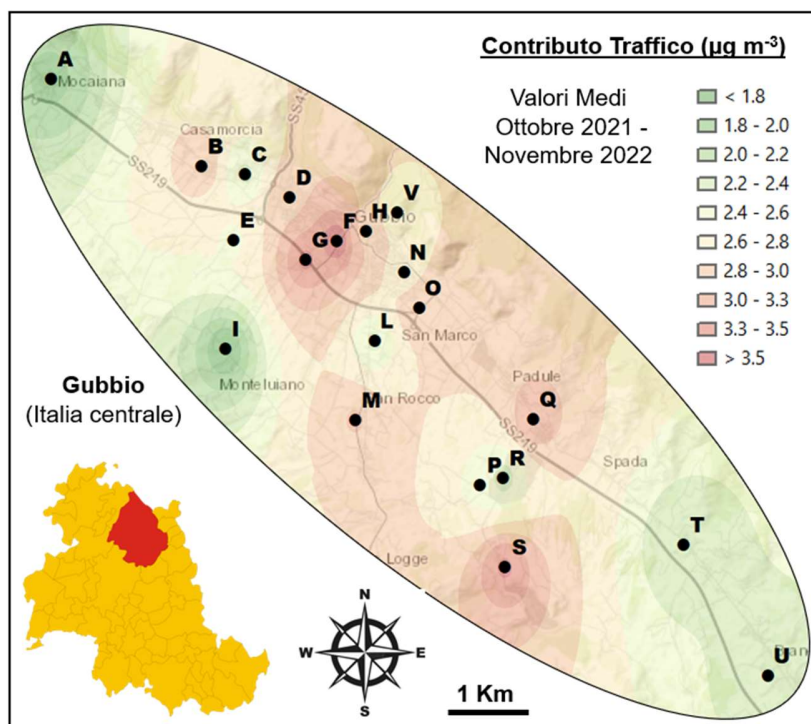


Figura 40. Mappatura spaziale del contributo medio della sorgente “Traffico” alla concentrazione del PM_{10} durante i 9 periodi di misura nell’intera area di Gubbio.

In Figura 41 è riportata la distribuzione spaziale del contributo associato al riscaldamento domestico a biomasse. Si può innanzi tutto osservare come questo contributo risulti maggiormente disperso nel territorio. Le polveri prodotte dalla combustione hanno infatti piccole dimensioni (inferiori a circa $1 \mu\text{m}$), che conferiscono loro una capacità di deposizione al suolo per azione della gravità molto ridotta rispetto alle polveri di dimensioni maggiori (come quelle rilasciate dal suolo). Ciò consente un tempo di permanenza in atmosfera più prolungato e quindi una maggiore tendenza alla diffusione spaziale. Si può comunque osservare come le aree più impattate da questa sorgente siano quelle più residenziali, nelle quali è più probabile l’impiego di camini e di riscaldamento domestico a legna.

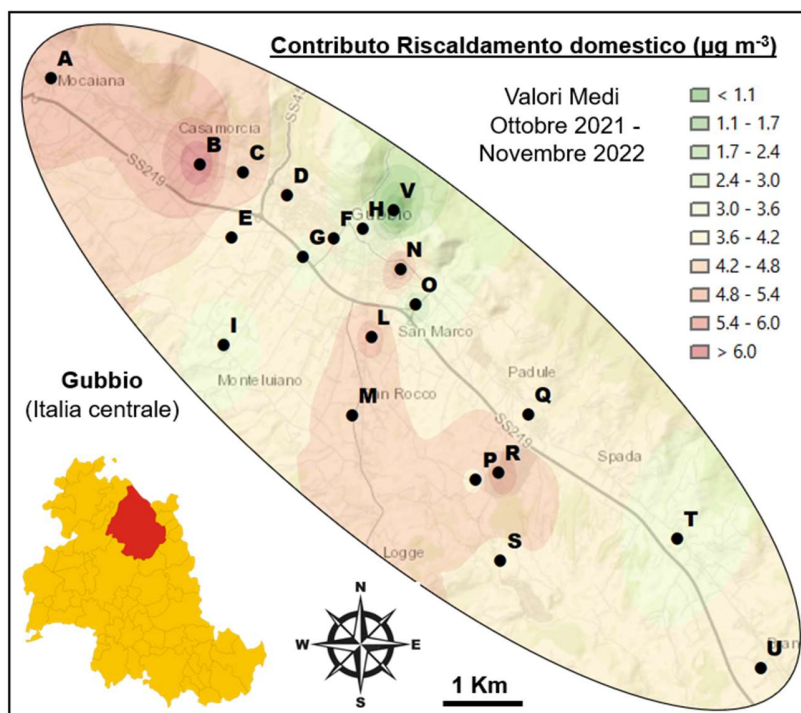


Figura 41. Mappatura spaziale del contributo medio della sorgente “Riscaldamento domestico” alla concentrazione del PM_{10} durante i 9 periodi di misura nell’intera area di Gubbio.

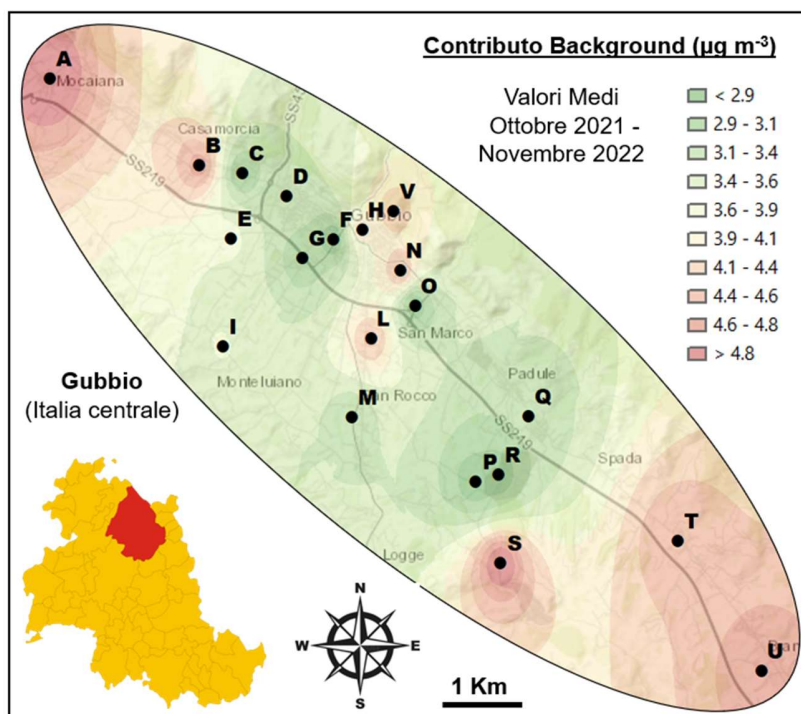


Figura 42. Mappatura spaziale del contributo medio della sorgente “Background” alla concentrazione di massa di PM_{10} durante i 9 periodi di misura nell’intera area di Gubbio.

Nel caso della sorgente “Background” la resa grafica della mappa spaziale (Figura 42) è meno intuitiva; questo contributo presenta infatti concentrazioni piuttosto omogenee in tutto il territorio nonostante la presenza di aree a differente colorazione sulla mappa. La scala cromatica utilizzata dal software, riportata in alto a destra nel grafico, suddivide le colorazioni in intervalli molto ristretti e per questo motivo concentrazioni molto simili appaiono nella figura con colorazioni diverse. In ogni caso si può osservare una certa tendenza all’aumento delle concentrazioni di questo contributo nelle zone più estreme dell’area di studio, nelle quali le altre sorgenti risultano poco attive, e nelle quali è possibile un relativo aumento del contributo secondario inorganico a causa di emissioni di ammoniaca da attività agricole e/o allevamenti di bestiame.

Mappe del potenziale ossidativo

Le mappe di distribuzione spaziale del potenziale ossidativo misurato mediante i tre metodi impiegati in questo studio sono riportate nelle Figure 43-45. Vale la pena di sottolineare nuovamente come la risposta di questi tre dosaggi ai medesimi campioni di PM sia molto ben differenziata, nonostante ciascuno di loro rappresenti, seppure con modalità diverse, la capacità del PM di attivare meccanismi ossidativi.

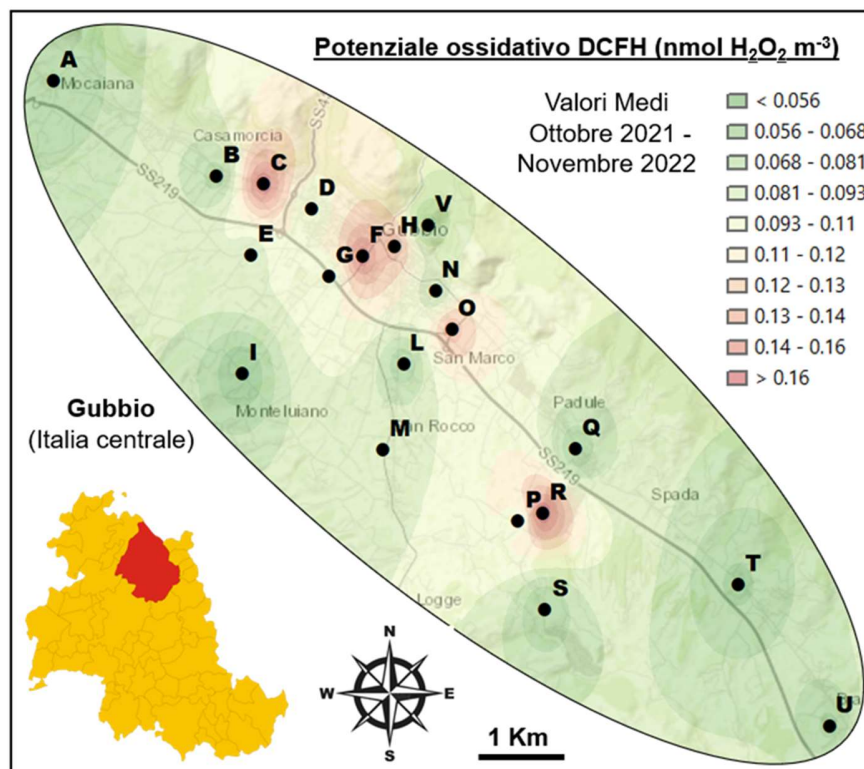


Figura 43. Mappatura spaziale dei valori medi di potenziale ossidativo misurato mediante il metodo del DCFH durante i 9 periodi di misura nell’intera area di Gubbio.

Nel caso del dosaggio DCHF (Figura 43), si è già discussa la forte localizzazione spaziale dei valori misurati e la probabile attribuzione di questo comportamento alla presenza di un numero elevato di particelle carboniose di piccolissime dimensioni appena emesse dalla combustione di motori, soprattutto alimentati a diesel. Come già osservato, le concentrazioni massime sono state misurate in campioni prelevati nelle immediate vicinanze dello scorrimento veicolare, in condizioni cioè in cui le particelle appena emesse non hanno ancora avuto il tempo di sottostare alle trasformazioni chimico/fisiche che abbattano le concentrazioni di ROS. Questa ipotesi, che necessita comunque di ulteriori approfondimenti, sarebbe di rilievo per la valutazione degli effetti sulla salute delle emissioni da traffico veicolare.

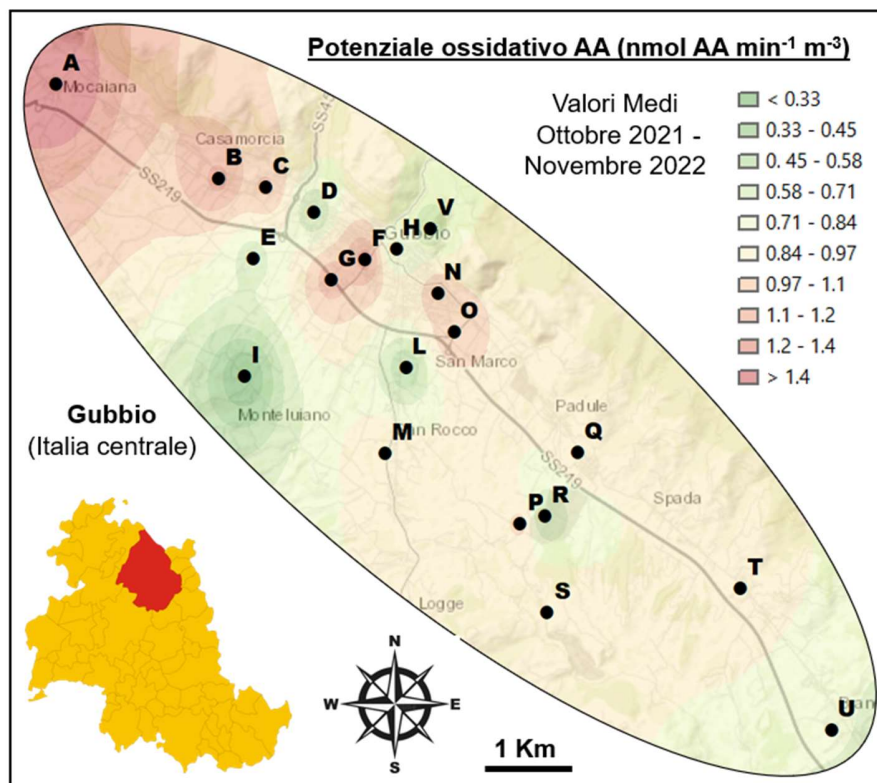


Figura 44. Mappatura spaziale dei valori medi di potenziale ossidativo misurato mediante il metodo del AA durante i 9 periodi di misura nell'intera area di Gubbio.

La distribuzione spaziale del potenziale ossidativo misurato mediante il metodo AA (Figura 44) indica una maggiore omogeneità nel territorio, con una tendenza all'incremento dei valori lungo l'asse della strada provinciale. Questo risultato conferma quanto riportato in altri studi di letteratura, che indicano una notevole sensibilità di questo dosaggio alle emissioni da traffico veicolare e, più in particolare, alla componente non combustiva derivante dall'abrasione di freni e parti meccaniche.

Per quanto riguarda i risultati del metodo DTT, la cui distribuzione spaziale è riportata nella Figura 45, i valori del potenziale ossidativo sono piuttosto omogenei in tutto il territorio considerato. Si può comunque sottolineare come la variabilità territoriale dei dati sia molto simile a quella della componente "Riscaldamento domestico" mostrata in Figura 41, a conferma della forte associazione tra i risultati con questo dosaggio e le emissioni dovute alla combustione di biomasse. È bene evidenziare

che, nonostante siano ancora necessari approfondimenti sulla sua capacità di prevedere gli effetti di stress ossidativo in sistemi viventi, questo è al momento il metodo più accreditato in letteratura per la previsione delle capacità ossidanti del PM a livello biologico.

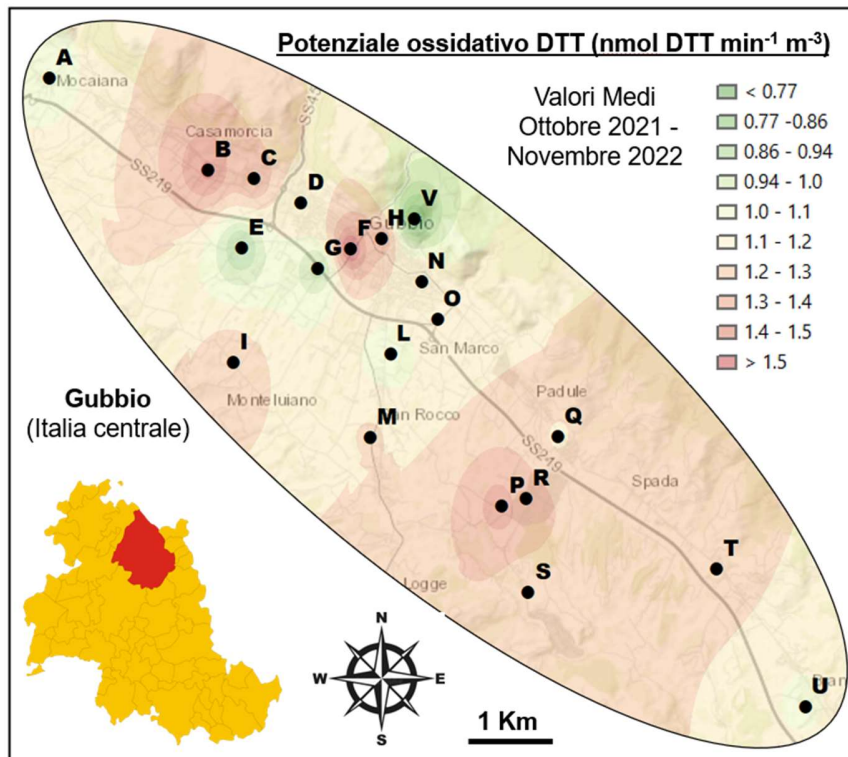


Figura 45. Mappatura spaziale dei valori medi di potenziale ossidativo misurato mediante il metodo del DTT durante i 9 periodi di misura nell'intera area di Gubbio.

Mappe degli Idrocarburi Policiclici Aromatici

In aggiunta alle determinazioni degli IPA effettuate durante l'intero periodo di monitoraggio ai siti selezionati G, H, O, S e V, già discusse in precedenza, queste specie sono state determinate in tutti i campioni raccolti nei periodi III (invernale) e VII (estivo), in modo da poter avere informazioni sulla distribuzione spaziale delle concentrazioni. Durante il periodo estivo le concentrazioni sono risultate costantemente al di sotto dei limiti di rilevabilità, mentre l'analisi dei campioni raccolti nel periodo invernale hanno permesso di ottenere alcune informazioni aggiuntive sull'origine di questi composti.

In Figura 46 è riportata la mappa spaziale delle concentrazioni di benzo(a)pirene, composto cancerogeno per il quale il D.Lgs. 155/2010 stabilisce il valore obiettivo (media annuale) di 1 ng/m³. E' bene innanzi tutto sottolineare che tale valore non viene raggiunto in nessuno dei siti, neppure nel periodo invernale di massima concentrazione. Confrontando la Figura 46 con quella relativa alle emissioni da combustione di biomasse (Figura 41), si può facilmente verificare la notevole somiglianza delle due distribuzioni spaziali. Ciò, insieme alla forte stagionalità delle concentrazioni, indica il riscaldamento domestico a biomasse come la principale sorgente di benzo(a)pirene nell'intera area di studio.

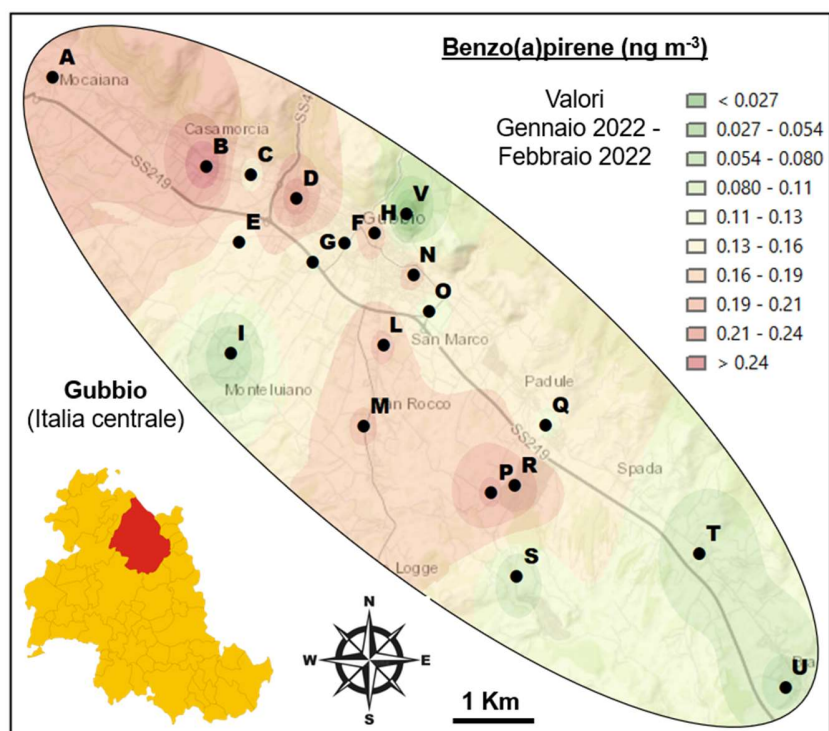


Figura 46. Mappatura spaziale della concentrazione del benzo(a)pirene nel PM_{10} durante il periodo di misura gennaio-febbraio 2022 nell'intera area di Gubbio.

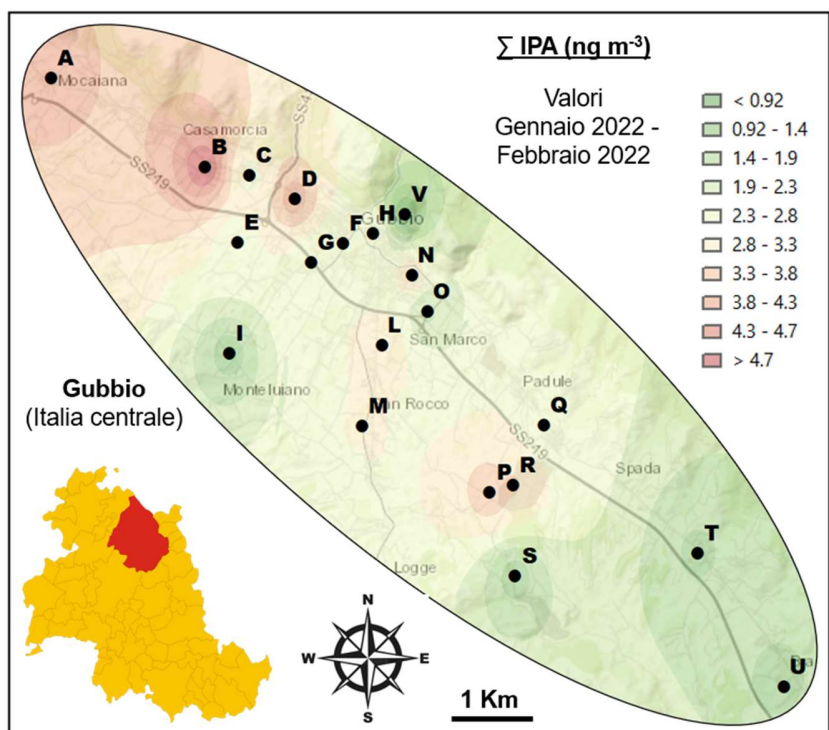


Figura 47. Mappatura spaziale della sommatoria della concentrazione degli IPA (>tre anelli aromatici) nel PM_{10} durante il periodo di misura gennaio-febbraio 2022 nell'intera area di Gubbio.

In Figura 47 è riportata la distribuzione spaziale della concentrazione totale di IPA, ottenuta come sommatoria delle concentrazioni di tutte le specie determinate. Come già evidenziato in precedenza sono state escluse le specie con meno di tre anelli aromatici condensati a causa della loro elevata volatilità.

Le due mappe presentano molte analogie e, anche in questo caso, la sorgente emissiva predominante è da individuare nell'utilizzo di biomasse per il riscaldamento. Per approfondire il possibile apporto da altre sorgenti su alcune delle specie misurate, è stata effettuata un'analisi multivariata dei dati (analisi delle componenti principali – PCA), i cui risultati sono riportati nelle Figure 48 e 49. In Figura 48 sono riportate le specie analizzate, accorpate sul piano in funzione della somiglianza della loro variabilità spaziale (Loading plot). Si può notare come fluorantene, pirene, benzo(a)antracene e, in misura minore, crisene siano posti sul piano ad una certa distanza dal gruppo composto da tutti gli altri IPA. Le concentrazioni di questi composti presentano quindi una variabilità spaziale leggermente diversa rispetto alle altre specie. Come già ricordato, tutte le specie emesse da una stessa sorgente hanno la medesima variabilità, sia nel tempo sia nello spazio. Per i quattro composti indicati è quindi probabile che, oltre alla combustione di biomasse comune a tutti gli IPA, sia attiva almeno un'altra sorgente emissiva. Nella Figura 49 sono riportati i siti di misura, raggruppati nello spazio in funzione della somiglianza del profilo chimico e alla concentrazione delle specie misurate (score plot). Rispetto al centro del grafico, i siti più a sinistra sono quelli in cui le concentrazioni sono più basse. Spostandosi verso destra sono riportati i siti con concentrazioni più elevate, mentre spostandosi verso l'alto si trovano i siti in cui la concentrazione delle quattro specie precedentemente indicate è relativamente più alta.

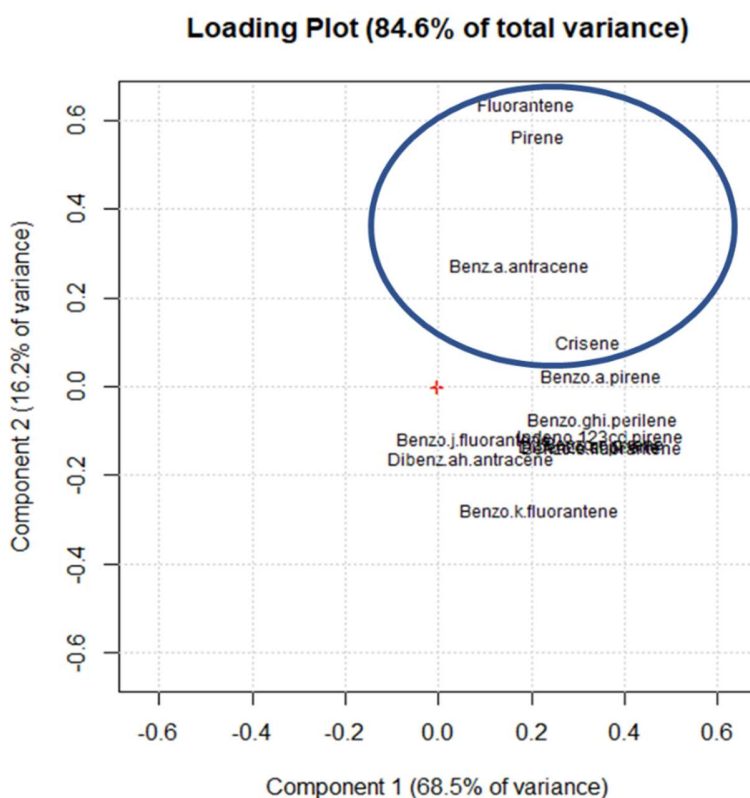


Figura 48. Loading plot degli IPA determinati nel periodo di monitoraggio III.

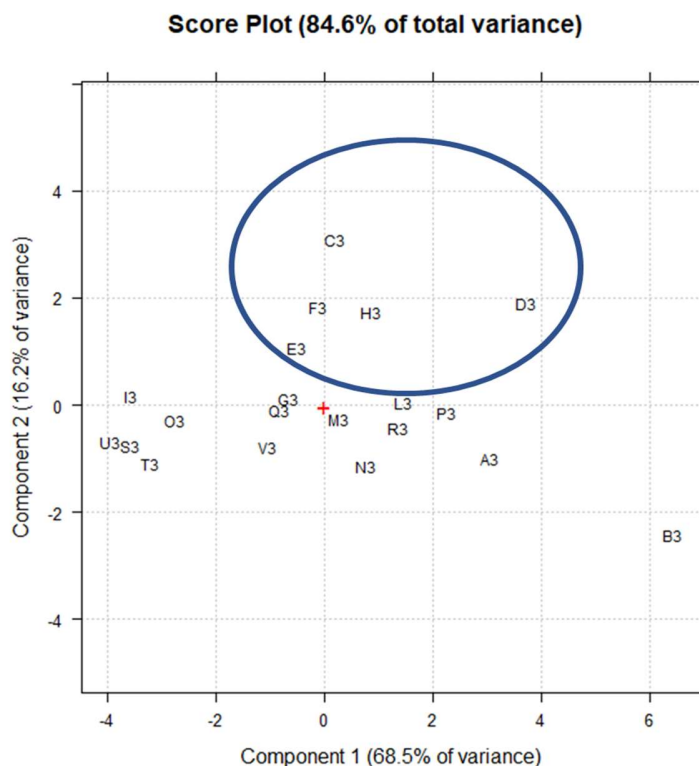


Figura 49. Score plot dei siti di misura - periodo di monitoraggio III.

In sostanza, i risultati della PCA suggeriscono la presenza di una sorgente, di peso non predominante, che apporta piccole quantità di fluorantene, pirene, benzo(a)antracene e crisene, particolarmente attiva (e quindi vicina) ai siti C, F, H, D ed E. Fluorantene, pirene, benzo(a)antracene e crisene sono tutti IPA a quattro anelli condensati e costituiscono la frazione più “leggera” degli IPA determinabili sulle polveri atmosferiche, mentre i siti C, F, H, D ed E sono tutti abbastanza vicini al cementificio. Si può quindi ipotizzare un rilascio di IPA “leggeri” associato alle emissioni dell’impianto. Occorre sottolineare che queste possibili emissioni avrebbero comunque un impatto molto ridotto sulla concentrazione del PM e di tutte le altre specie misurate in questo studio, tanto da non essere individuabili con nessuno dei due metodi di attribuzione delle sorgenti utilizzati in questo studio.

Questa ipotesi sembra tuttavia confermata dalla distribuzione spaziale del naftalene, idrocarburo molto volatile costituito da due soli anelli aromatici, riportata nella Figura 50. Premesso che, come già più volte ricordato, la procedura analitica applicata non è idonea all’analisi del naftalene a causa della sua elevata volatilità, l’errore (perdita per volatilità) dovrebbe essere in buona misura sistematico in tutti i campioni, prelevati simultaneamente (stessa temperatura) e con lo stesso sistema di campionamento. Anche gli altri IPA leggeri (3 anelli aromatici condensati) per i quali non è possibile una determinazione quantitativa mostrano una variabilità territoriale simile a quella del naftalene.

Queste speculazioni meritano ulteriori conferme mediate campagne mirate e metodi di campionamento più adeguati.

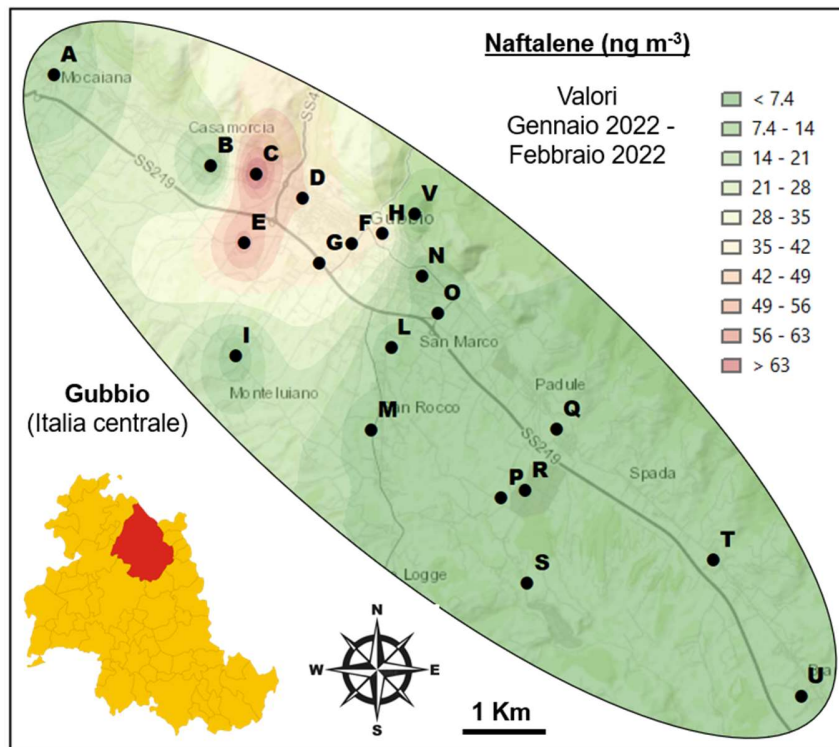


Figura 49. Mappatura spaziale della concentrazione del naftalene nel PM₁₀ durante il III periodo di misura (gennaio-febbraio 2022) nell'intera area di Gubbio. N.B: Data l'elevata volatilità del naftalene, i dati hanno un grande margine di errore ed hanno un carattere qualitativo.

CONCLUSIONI

Lo studio, che ha avuto la durata di un anno solare e ha riguardato 20 siti di misura distribuiti sull'intero territorio eugubino e più di 100 variabili chimiche (per un totale di oltre 20000 determinazioni analitiche), ha avuto lo scopo di integrare le misure regolarmente svolte da ARPA Umbria, che si ringrazia per il prezioso supporto logistico, supportando e ampliando i risultati del monitoraggio istituzionale della qualità dell'aria nel territorio eugubino.

Rispetto all'approccio convenzionale di monitoraggio del PM₁₀, questo studio si è differenziato per l'impiego di sistemi di campionamento di ultimissima generazione, che hanno consentito di effettuare simultaneamente campionamenti di lungo periodo a tutti i siti, scelti in modo da rappresentare i diversi livelli di antropizzazione del territorio. Il numero di parametri chimici analizzati è stato inoltre esteso a comprendere tutte le specie più abbondanti, in modo da ricostruire chimicamente l'intera massa del particolato, e numerosi traccianti di sorgente, in modo da procedere ad uno studio di dettaglio delle sorgenti emissive presenti. Mediante l'elaborazione dei dati ottenuti è infine stato possibile stimare le concentrazioni immesse dalle diverse sorgenti anche in punti non direttamente interessati dai campionamenti.

I risultati dello studio dimostrano in generale un basso impatto dell'inquinamento da particolato atmosferico. La concentrazione media annuale del PM₁₀ si attesta al di sotto di 20 µg/m³ in tutti i siti, restando quindi ben al di sotto del limite di 40 µg/m³ imposto, come media annuale, dal D.Lgs. 155/2010. Come per il PM₁₀, le concentrazioni dei composti normati sono molto al di sotto delle soglie indicate dal D.Lgs. 155/2010: le concentrazioni di As, Cd e Ni sono pari a meno di un ventesimo del valore obiettivo, la concentrazione benzo(a)pirene nel periodo invernale, in cui si osservano le concentrazioni più elevate, è più di dieci volte al di sotto del valore obiettivo e la concentrazione di Pb è circa 300 volte sotto il limite.

Una buona parte del PM₁₀ (circa il 30-40%, su base annua e a tutti i siti) è costituito da polvere crustale, che comprende particelle di origine naturale sospese dai venti, particelle sollevate dal suolo a causa del transito di autoveicoli e mezzi pesanti ed un contributo probabilmente associato ad attività di produzione ed utilizzo di cemento. Le polveri crustali sono particolarmente abbondanti nei mesi estivi, più aridi, durante i quali arrivano a costituire più della metà della concentrazione di PM₁₀.

Il contributo specifico direttamente imputabile a materiali cementizi è fortemente localizzato nelle immediate vicinanze dell'impianto industriale "Barbetti" e in aree dove il cemento è stato utilizzato sulla superficie carrabile. E' importante sottolineare che le caratteristiche dimensionali di queste polveri ne ostacolano la permanenza in sospensione e la diffusione spaziale, rendendo questi contributi molto localizzati. Questa tipologia di particelle, inoltre, sia come composizione chimica sia come capacità di penetrazione nelle vie respiratorie, è generalmente associata a scarsi effetti sulla salute.

Nel periodo invernale, una frazione consistente (fino a circa il 50%) del PM₁₀ è dovuta all'impiego di biomasse per il riscaldamento domestico. Al contrario delle polveri crustali, le polveri emesse da questa sorgente sono in grado di penetrare più a fondo nel sistema respiratorio e contengono specie chimiche potenzialmente dannose per la salute. Il riscaldamento domestico a biomasse sembra infatti essere responsabile della maggior parte delle concentrazioni di benzo(a)pirene presenti e, in generale, di tutti gli Idrocarburi Policiclici Aromatici quantificati. All'utilizzo di biomasse per il riscaldamento domestico sembra inoltre associata una frazione molto rilevante del potenziale ossidativo misurato mediante il metodo del DTT, attualmente considerato in letteratura come il più rappresentativo per stimare gli effetti di generazione di stress ossidativo dovuti all'inalazione di PM.

Altri contributi al PM₁₀ provengono da un fondo non attribuibile a specifiche sorgenti presenti sul territorio (pari a circa il 20% del PM) e dal traffico veicolare, responsabile di circa il 15% della concentrazione di PM₁₀. Entrambi i contributi presentano una variabilità stagionale molto ridotta, ma sono caratterizzati da una diversa distribuzione spaziale. Il contributo di fondo, poco influenzato dalle sorgenti presenti sul territorio, è distribuito in modo abbastanza uniforme. Il contributo del traffico è invece maggiore nelle aree più urbanizzate e in prossimità delle strade a maggiore scorrimento. Esso comprende sia le emissioni di tipo combustivo, costituite prevalentemente da agglomerati di nanoparticelle carboniose rilasciate da motori di autoveicoli e mezzi pesanti alimentati a diesel, sia contributi non emissivi, legati all'abrasione di freni, copertoni e asfalto e al risollevarsi di polveri depositate sul manto stradale. Nelle immediate vicinanze di strade a discreto scorrimento, nelle quali è lecito ipotizzare un elevato numero di particelle carboniose di piccolissime dimensioni appena emesse da veicoli alimentati a diesel, sono state misurate concentrazioni più elevate di composti reattivi dell'ossigeno (ROS), specie considerate in grado di attivare processi di stress ossidativo nei sistemi biologici.

Mediante l'utilizzo di micro-traccianti, è stato possibile identificare alcune altre sorgenti locali, il cui impatto sulle concentrazioni di PM₁₀ è stato però talmente ridotto da non poter essere stimato dai due

diversi metodi di attribuzione delle sorgenti emissive (*mass balance*/macro-sorgenti e PMF) impiegati in questo studio. Nel secondo periodo di campionamento, che ha compreso la notte di Capodanno, l'esplosione di fuochi artificiali ha portato ad un discreto aumento del potenziale ossidativo misurato con il metodo dell'Acido Ascorbico. Data la durata molto limitata dell'evento emissivo e il prolungato periodo di campionamento in cui è mediata la misura, è lecito ipotizzare un effetto acuto sulla salute umana tutt'altro che trascurabile da parte di questa sorgente occasionale.

Si è inoltre osservato un relativo aumento della concentrazione di alcuni microelementi tipicamente di origine industriale (Sb, Se, Sn, V, W, Zr e Tl, nella frazione solubile) nell'area di Padule, sulla quale insistono diverse attività produttive e in cui è posizionato il polo di smaltimento di rifiuti. Occorre comunque sottolineare che le concentrazioni elementari, anche in quest'area, sono risultate molto contenute. Lo studio non ha potuto verificare l'eventuale influenza del cementificio Colacem, non operativo nel periodo di campionamento.

In futuro, potrebbe essere utile verificare il possibile contributo di tipo industriale nell'area Nord-Ovest alle concentrazioni di Idrocarburi Policiclici Aromatici a basso numero di anelli condensati, per i quali la metodica analitica adottata in questo studio non ha consentito di ottenere dati quantitativi accurati.

Roma, 10 maggio 2023

CNR – Istituto Inquinamento Atmosferico
Dott.ssa Cinzia Perrino



Sapienza Università – Dip. Biologia Ambientale
Prof.ssa Silvia Canepari



Dr. Lorenzo Massimi

