



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

UGO SCHIFF
DIPARTIMENTO
DI CHIMICA

PROGETTO PATOS2
Particolato Atmosferico in
TOScana fase 2



**Istituto Nazionale
di Fisica Nucleare**

**REGIONE
TOSCANA**



**COMPOSIZIONE CHIMICA E
DETERMINAZIONE DELLE PRINCIPALI
SORGENTI DI EMISSIONE DEL PARTICOLATO
PM2,5 IN TOSCANA**

Responsabile Scientifico: Franco Lucarelli

**Collaboratori: Silvia Nava, Roberto Udisti, Sivia Becagli,
Giulia Calzolari, Massimo Chiari, Martina Giannoni, Mirko
Severi, Rita Traversi, Alessandra Cincinelli, Tania
Martellini**

Maggio 2014

Indice

1. PREMESSA

2. METODOLOGIE DI RACCOLTA E ANALISI DEL PARTICOLATO

2.1 Campionamento

2.2 Analisi gravimetrica e composizionale dei campioni raccolti

2.3 Elaborazione dei dati

3. RISULTATI

3.1 Concentrazioni in massa del PM2.5

3.2 Composizione chimica del PM2.5

3.3 Elementi normati

3.4 Identificazione delle sorgenti

3.5 Dati ad elevata risoluzione temporale e con suddivisione in classi dimensionali

4. CONCLUSIONI

1. PREMESSA

Questo progetto si è focalizzato sullo studio delle sorgenti del particolato atmosferico nella frazione PM2.5, tramite la loro individuazione e la quantificazione del loro contributo alle concentrazioni di particolato in tre siti di diversa tipologia a Firenze e Livorno. Le informazioni sulle sorgenti sono fondamentali per elaborare corrette ed efficaci strategie di abbattimento dell'inquinamento tramite azioni sulle sorgenti non naturali di maggiore importanza per i quantitativi e/o per la pericolosità degli inquinanti emessi.

Nel dettaglio, la metodologia scientifica adottata si è basata essenzialmente su tre azioni:

- Il particolato è stato raccolto in diversi siti, a Firenze e a Livorno, con diversi tipi di campionatori, in modo da ottenere sia campioni di PM2.5 su base giornaliera che campioni elevata risoluzione temporale (oraria) e con suddivisione in classi dimensionale.
- L'analisi dei campioni raccolti con diverse tecniche chimiche e fisiche ha permesso di ricostruire la composizione dell'aerosol in tutti i giorni di campionamento, determinando la concentrazione di oltre 70 specie elementali/chimiche, fra cui quelle di inquinanti maggiormente dannosi per la salute (sottoposti a normativa) e quelle di importanti traccianti delle diverse sorgenti del particolato.
- L'elaborazione di questi dati tramite opportuni metodi di analisi multivariata ha infine permesso di identificare le principali sorgenti e di quantificarne il contributo. Per ottenere questo risultato è stato utilizzato il modello a recettore Positive Matrix Factorization (PMF), seguendo un approccio in linea con quanto riportato nel rapporto tecnico "European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models", recentemente pubblicato dal Joint Research Center (http://sourceapportionment.jrc.ec.europa.eu/Docu/EU_guide_on_SA.pdf).

2. METODOLOGIE DI RACCOLTA E ANALISI DEL PARTICOLATO

2.1 Campionamento

La campagna di campionamento si è svolta da Marzo 2009 ad Aprile 2010, per la durata di oltre un anno. Il particolato è stato raccolto in siti di campionamento rappresentativi di diverse tipologie ambientali presenti in Toscana (Figura 2.1):

- Livorno – Villa Maurogordato (LMG): stazione periferica fondo
- Firenze – Via Ugo Bassi (FIB): stazione urbana fondo
- Firenze – Viale Gramsci (FIG): stazione urbana traffico

Figura 2.1 – I siti di campionamento



LMG



FIB



FIG

Il sito di campionamento di Livorno è localizzato all'interno del grande giardino di Villa Mauro Gordato, che da circa trent'anni è diventato un parco pubblico. Si tratta di un'area non direttamente interessata da sorgenti di tipo antropico, in quanto distante sia da zone industriali che da arterie stradali ad alto traffico veicolare.

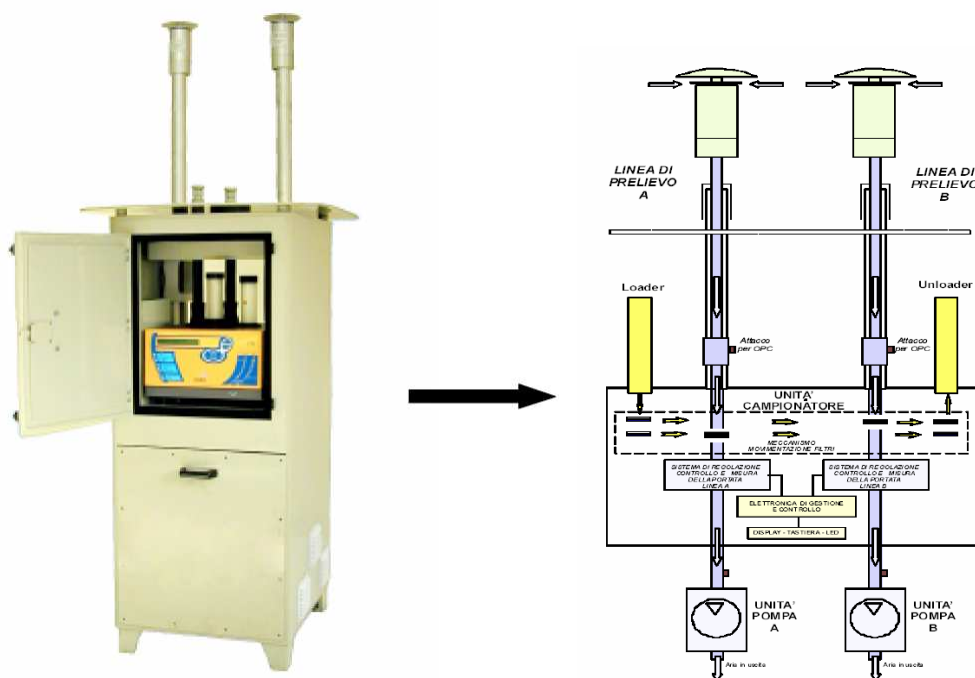
Il sito di campionamento di Via U. Bassi a Firenze è localizzato all'interno di un giardino piuttosto grande, inserito in un'area separata dalla strada da un muretto e da una cancellata alta; la strada su cui si affaccia è una via secondaria residenziale scarsamente trafficata: proprio queste caratteristiche, e la distanza dalle arterie centrali ad alto traffico autoveicolare, rendono il sito rappresentativo del fondo urbano di Firenze.

Il sito di campionamento di Viale A. Gramsci è invece localizzato sui Viali di circonvallazione di Firenze, lungo una delle arterie principali per la circolazione del traffico fiorentino. Il Viale è costeggiato da ambo i lati da alti edifici relativamente alti, che possono essere causa del cosiddetto "effetto canyon". Il sito è prospiciente ad una fermata dell'autobus e ad un semaforo; alle spalle del campionatore è situato un garage-autofficina e, lungo tutto il viale, sono disposti parcheggi per le auto. Proprio per queste caratteristiche, il sito è classificato come urbano-traffico.

Campionamento su base giornaliera

Il PM2.5 è stata raccolto, su base giornaliera, sia su filtri in fibra di quarzo che in Teflon (diametro 47 mm), utilizzando il campionatore a basso volume (2,3 m³/h) FAI Instruments Mod. Hydra Dual Sampler (Figura 2.2), avente un sistema automatico e sequenziale di campionamento che opera contemporaneamente su due linee di prelievo. Le teste di prelievo impiegate sono a norma EN12341 (portata 2,3 m³/h) e funzionano in base al principio dell'impatto inerziale. I campioni in Teflon sono stati campionati a giorni alterni, i campioni in quarzo tutti i giorni.

Figura 2.2 – Il campionatore FAI-Hydra (foto e rappresentazione schematica)



Campionamento ad elevata risoluzione temporale

Nella maggior parte dei casi la composizione del particolato viene studiata su base giornaliera. Tuttavia l'impatto di molte sorgenti di aerosol può variare su una scala temporale di poche ore o anche meno (si pensi a brevi emissioni industriali o ai "picchi" del traffico nelle ore di punta). Di conseguenza, lo studio degli andamenti delle concentrazioni degli elementi con alta risoluzione temporale può essere di grande aiuto nell'identificazione delle sorgenti.

Per questo motivo, sono state effettuate, per periodi più limitati, delle analisi del particolato ad elevata risoluzione temporale, utilizzando un particolare campionatore continuo a due stadi del tipo 'streaker' (PIXE International Corporation). Questo dispositivo raccoglie le frazioni fine (diametro aerodinamico $D_{ae} < 2.5 \mu\text{m}$) e grossa ($2.5 < D_{ae} < 10 \mu\text{m}$) del particolato,

simultaneamente su due supporti, mantenuti in continua rotazione, producendo dei depositi a forma di strisce (streaks) circolari. L'analisi di questi depositi, "punto per punto", tramite la tecnica PIXE, permette di determinare le concentrazioni di tutti gli elementi con numero atomico $Z > 10$ con risoluzione temporale oraria.

I campioni sono stati raccolti a Settembre 2009 (1 settimana) e a Gennaio 2010 (2 settimane), simultaneamente nei siti FIB e FIG, e a Giugno 2010 (1 settimana) nel sito LMG.

Campionamento con separazione in classi dimensionali

Nei siti FIB e FIG sono stati effettuati dei campionamenti giornalieri (2 per ciascun sito) con impattore multistadio (SDI-Dekati a 12-stadi) a fine Settembre e inizio Ottobre 2009.

Questo campionatore permette di raccogliere il particolato separandolo in 11 classi dimensionali, in un intervallo che spazia da circa 40 nm a 10 μm . L'analisi PIXE dei diversi stadi di raccolta permette quindi di ottenere la concentrazione dei diversi elementi in funzione delle dimensioni delle particelle in cui questi si trovano.

Questa informazione risulta particolarmente utile dal punto di vista sanitario in quanto il livello di penetrazione delle polveri all'interno dell'apparato respiratorio è strettamente connesso alle dimensioni: uno stesso elemento/composto presente in particelle più piccole (che penetrano più profondamente) o in particelle più grossolane (che si fermano all'altezza delle prime vie aeree) ha quindi un diverso impatto sulla salute.

Le distribuzioni dimensionali delle concentrazioni degli elementi sono inoltre di grande aiuto nell'identificazione delle sorgenti: uno stesso elemento può infatti essere prodotto da diverse sorgenti e l'informazione aggiuntiva sulla dimensione delle particelle può dirimere questa ambiguità di associazione.

2.2 Analisi gravimetrica e composizionale dei campioni raccolti

Campioni giornalieri

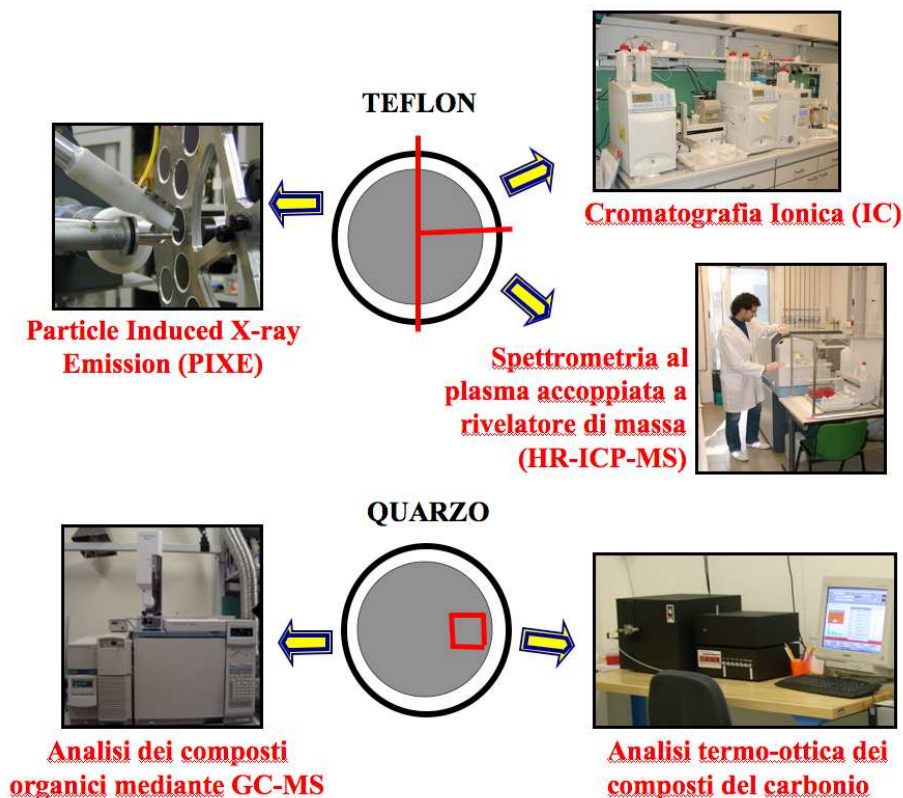
I filtri in Teflon sono stati pesati con una bilancia analitica (sensibilità pari a ± 0.001 mg), dopo un periodo di condizionamento di 24 ore a temperatura e umidità controllate (temperatura 20 ± 1 °C, umidità relativa $50 \pm 5\%$). Un cannoncino elettronico è stato inoltre utilizzato per eliminare effetti elettrostatici. La concentrazione del PM_{2.5}, espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, è stata calcolata dividendo la massa del particolato raccolto per il volume di aria campionata nelle 24 ore.

Dopo la pesata, i filtri in Teflon sono stati tagliati in tre parti (Figura 2.3).

Su una metà del filtro è stata condotta l'analisi elementare con la tecnica PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*) per la determinazione di tutti gli elementi a numero atomico $Z > 10$. Dato che questa tecnica non è distruttiva, la parte dei filtri analizzata con tale metodologia è stata conservata per possibili ulteriori indagini.

Figura 2.3 - Suddivisione dei campioni giornalieri di PM_{2.5} raccolti su filtri in Teflon e

fibra di quarzo per l'analisi con diverse tecniche analitiche complementari



Sui due rimanenti quarti di ogni filtro sono state effettuate analisi del contenuto ionico solubile mediante cromatografia ionica e del contenuto di selezionati metalli con spettrofotometria di emissione atomica con atomizzazione al plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES). Le analisi di cromatografia ionica, condotte su estratto acquoso di $\frac{1}{4}$ di ogni filtro di Teflon, hanno permesso la determinazione di anioni inorganici, cationi inorganici e selezionati anioni organici. Le analisi dei metalli, realizzate secondo le procedure previste dalle norme EN-14902 (ICP-AES - attacco di $\frac{1}{4}$ di filtro con $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ in forno a micro-onde), sono state effettuate su un terzo dei campioni in teflon raccolti (1 filtro su 3).

Una piccola porzione del filtro in Quarzo è stata analizzata per la determinazione della concentrazione del carbonio totale (TC, Total Carbon), elementale (EC, Elemental Carbon) e organico (OC, Organic Carbon) con analizzatore termo-ottico Sunset.

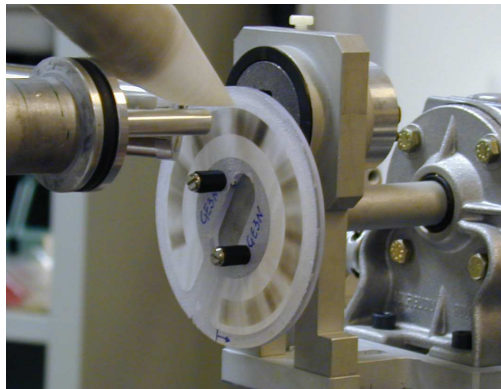
La restante porzione di filtro è stata analizzata per la determinazione degli idrocarburi alifatici lineari (n-alcani) e degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) mediante gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS).

Per quanto riguarda l'analisi dei microinquinanti organici, come inizialmente previsto, è stato spesso necessario accorpare due filtri per aumentare la quantità di particolato analizzato e migliorare la significatività delle misure di IPA e n-alcani; questa operazione è stata necessaria, in particolare, per buona parte dei campioni relativi al sito periferico fondo di Livorno – Villa Maurogordato.

Campioni a risoluzione temporale oraria e con separazione dimensionale

I campioni raccolti con il campionatore Streaker e con l'impattore multistadio Dekati sono stati analizzati con la tecnica PIXE (Figura 2.4) per ottenere le concentrazioni degli elementi a $Z > 10$ con suddivisione in classi dimensionali e con elevata risoluzione temporale (1h).

Figura 2.4 – Set-up esterno per misure PIXE su campioni di particolato raccolti con campionatore Streaker (laboratorio LABEC-INFN). Il campione (in questo caso un filtro di Nuclepore, su cui è ben visibile la striscia di particolato campionato) è montato su un motore passo-passo che consente di cambiare automaticamente la posizione di misura. L'analisi “punto per punto” di questi depositi, con un fascio di ioni collimato, permette di determinare le concentrazioni elementari con risoluzione temporale oraria.



2.3 Elaborazione dei dati

L'analisi di tutti i campioni con diverse tecniche chimiche e fisiche ha permesso di ottenere una caratterizzazione dettagliata della composizione del PM_{2.5}.

In particolare, è stato possibile ottenere una chiusura della massa di particolato, ovvero ricostruire una frazione di massa prossima all'unità (rispetto alla massa totale determinata per via gravimetrica) dalla somma dei contributi in peso delle specie chimiche misurate e delle principali componenti maggioritarie che compongono il particolato atmosferico:

- **POM** (Particulate Organic Matter): composti organici del carbonio;
- **EC** (carbonio elementare): carbonio in forma grafitea;
- **Secondari inorganici**: somma di Solfati, Nitrati e Ammonio;
- **Crostone**: componente minerale prodotta dall'erosione della crosta terrestre;
- **Marino**: aerosol prodotto dallo spray marino e trasportato a lunga distanza.

Il POM è stato calcolato a partire dalla concentrazione misurata del carbonio organico (OC), tramite l'applicazione di fattori moltiplicativi che permettono di tenere conto degli altri elementi

leggeri (H, O e N) presenti nel particolato organico, secondo quanto riportato in letteratura per ogni tipologia di stazione. La componente crostale è stata ottenuta come somma delle concentrazioni degli elementi tipici della crosta terrestre considerati come ossidi (T.A. Cahill, Aerosol Collection and Compositional Analysis for Improve, NPS Annual Report 1995).

Mentre le componenti EC, Crostale e Marino sono esclusivamente di origine primaria (vengono cioè prodotte direttamente in forma particellare), il POM può essere sia primario che secondario. Utilizzando il rapporto POM/EC è possibile dare una stima della componente organica secondaria (POM_{sec}), seguendo l'approccio proposto da Turpin and Huntzicker (Atmospheric Environment, 1995). In questo modo si è potuto dare una stima della ripartizione del PM_{2.5} nei tre principali gruppi:

- **Aerosol secondario:** POM_{sec} + secondari inorganici;
- **Aerosol primario naturale:** crostale + marino;
- **Aerosol primario antropico:** EC + $POM_{primario}$

Identificazione delle sorgenti tramite utilizzo di modelli a recettore

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

Per ottenere questi risultati, i dati ricavati dal campionamento e dall'analisi chimico-fisica di numerosi campioni di PM (raccolti in siti rappresentativi e su lunghi intervalli temporali) devono essere elaborati tramite opportune tecniche di analisi multivariata, dette "modelli a recettore".

Mentre i modelli "orientati alla sorgente" calcolano le concentrazioni degli inquinanti in atmosfera a partire dalla meteorologia e dai dati noti sulle emissioni, i modelli "orientati al recettore" determinano il contributo delle sorgenti a partire dalle concentrazioni realmente misurate nel sito di campionamento (detto appunto sito "recettore"). La composizione del particolato campionato è considerata come una combinazione delle composizioni del particolato emesso dalle diverse sorgenti, con pesi che cambiano da campione a campione, per tener conto del diverso impatto che le sorgenti possono avere nel tempo. In altri termini, le concentrazioni misurate dei diversi elementi/composti sono interpretate come somma di diversi "fattori", i cui "pesi/contributi" variano da campione a campione, mentre il loro "profilo chimico" viene mantenuto costante. Le informazioni note sulle sorgenti possono essere in alcuni casi inserite nel modello (per esempio è possibile mettere dei vincoli sul profilo chimico dei fattori) insieme ai dati misurati di composizione del PM. Il modello fornisce in uscita i profili ed i pesi dei diversi fattori: i primi consentono di interpretare i fattori in termini di reali sorgenti presenti sul territorio, i secondi permettono di determinarne l'impatto.

I dati raccolti in questa campagna sono stati analizzati tramite **PMF (Positive Matrix Factorisation)**, il modello attualmente più accreditato ed utilizzato a livello internazionale (ad

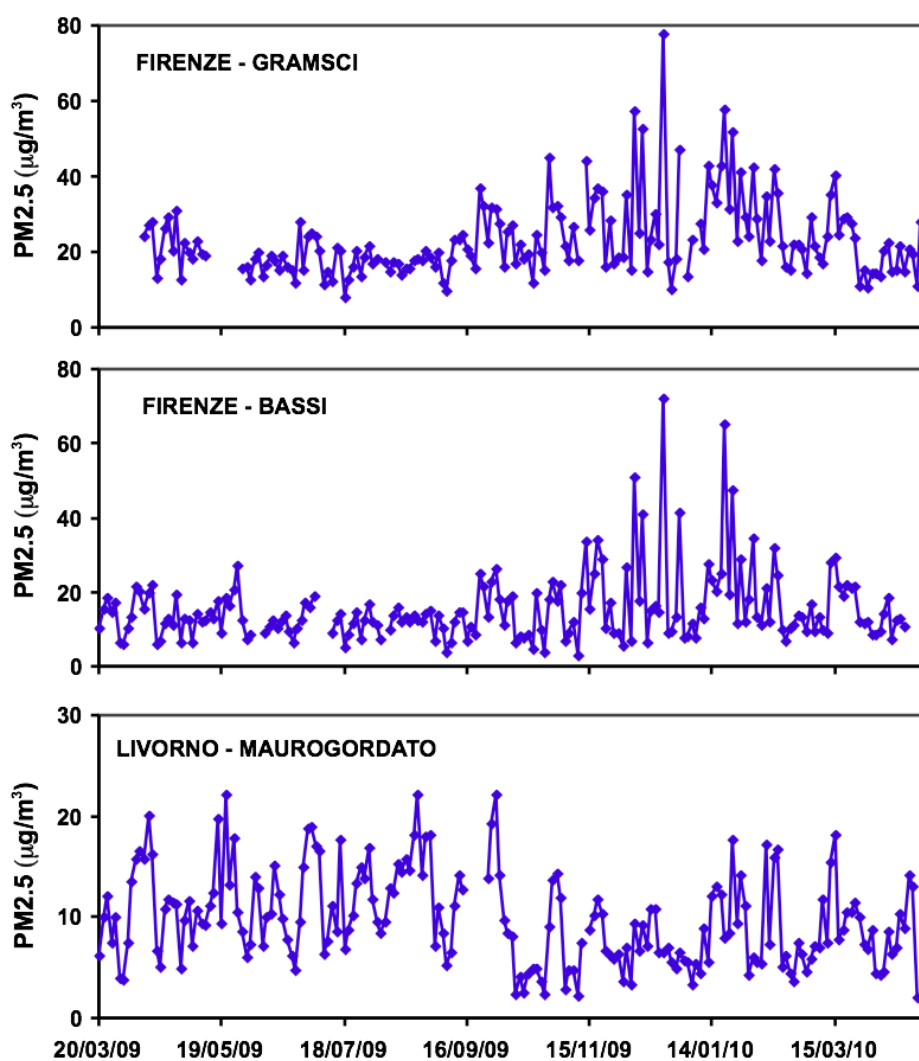
es. da EPA, l'agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti), seguendo un approccio in linea con quanto riportato nel rapporto tecnico "European Guide on Air Pollution Source Apportionment with Receptor Models", recentemente pubblicato dal Joint Research Center (http://sourceapportionment.jrc.ec.europa.eu/Docu/EU_guide_on_SA.pdf).

3. RISULTATI

3.1 Concentrazioni in massa del PM2.5

In Figura 3.1 sono mostrati gli andamenti temporali delle concentrazioni giornaliere del PM2.5 nei tre siti di campionamento.

Figura 3.1 – Concentrazioni giornaliere di PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)



In tabella 3.1 sono riportate le concentrazioni medie, e le deviazioni standard, relative ad un periodo di campionamento di un anno (dal 20 marzo 2009 al 19 marzo 2010 per FIB e LMG, dall'11 aprile 2009 al 10 aprile 2010 per FIG).

Tabella 3.1 – Media e deviazione standard della concentrazione del PM2.5 nei tre siti di campionamento.

Sito di campionamento	Concentrazione media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Deviazione standard ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Firenze-Gramsci (FIG)	23.4	10.4
Firenze-Bassi (FIB)	15.5	9.8
Livorno Maurogordato (LMG)	10.0	4.7

Come era ragionevole aspettarsi, le concentrazioni più alte sono state misurate nella stazione urbana-traffico (FIG), i valori più bassi sono quelli relativi alla stazione di Livorno (LMG), mentre una situazione intermedia si riscontra nel sito urbano-fondo (FIB).

Come è possibile osservare dai grafici, nei siti di campionamento di Firenze i valori più elevati, con picchi che raggiungono il valore di $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, si registrano nel periodo invernale. Questo comportamento può essere spiegato sia dalla presenza di sorgenti non presenti nel periodo primaverile-estivo, come ad esempio il riscaldamento domestico, sia dalle diverse condizioni meteorologiche. E' infatti noto come nell'area fiorentina le condizioni di maggiore stabilità atmosferica, con ridotta altezza dello strato di rimescolamento e scarsa dispersione degli inquinanti, si verificano proprio durante i mesi più freddi. Nel sito di Livorno le concentrazioni sono decisamente più basse, con valori mediamente più alti nel periodo primaverile-estivo.

3.2 Composizione chimica del PM2.5

In tabella 3.2 sono riportate, per i tre siti di campionamento, le concentrazioni medie delle componenti maggioritarie presenti nel PM2.5 (particolato organico, carbonio elementale, secondari inorganici, crostale e marino) ed i loro contributi percentuali alla concentrazione del PM2.5. Nelle Figure 3.2-3.7 sono riportate le medie dei contributi assoluti e percentuali delle componenti maggioritarie nelle diverse stagioni (i relativi dati numerici sono riportati in Appendice nelle Tabelle 1 e 2).

Come si può osservare dai dati riportati nelle tabelle e nei grafici, la componente maggioritaria è quella carboniosa (POM + EC), seguita dai secondari inorganici, mentre i contributi delle componenti crostale e marina risultano relativamente modesti.

Dal confronto dei tre siti, notiamo come il contributo del carbonio elementale sia particolarmente alto nel sito di traffico (FIG), dove raggiunge circa il 20% della massa del PM2.5. Questa componente è infatti prodotta dai processi di combustione incompleta ed è considerata tracciante caratteristico delle emissioni veicolari.

La percentuale di POM è particolarmente elevata nei siti FIG e FIB nel periodo autunno-inverno, quando anche i valori di PM2.5 sono maggiori. Questo può essere dovuto sia ad un aumento delle emissioni (impianti di riscaldamento) che all'instaurarsi di condizioni meteorologiche favorevoli all'accumulo del particolato, come accennato sopra (diminuzione dell'altezza dello strato di rimescolamento). Le concentrazioni atmosferiche di POM, ed anche il loro contributo percentuale, diminuiscono andando dalla primavera all'estate.

Tabella 3.2 – Concentrazioni medie e contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM2.5 nei tre siti di campionamento

FIRENZE GRAMSCI	Concentrazioni medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percentuale sulla massa del PM2.5 (%)
POM	10.9	45
EC	4.8	20
SECONDARI INORGANICI	4.4	18
CROSTALE	1.6	6.5
MARINO	0.2	0.6
ALTRO	2.2	9.3

FIRENZE BASSI	Concentrazioni medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percentuale sulla massa del PM2.5 (%)
POM	7.4	48
EC	1.3	8.1
SECONDARI INORGANICI	3.7	24
CROSTALE	1.0	6.6
MARINO	0.1	0.8
ALTRO	2.0	13

LIVORNO MAUROGORDATO	Concentrazioni medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Percentuale sulla massa del PM2.5 (%)
POM	4.1	41
EC	0.41	4.0
SECONDARI INORGANICI	3.2	32
CROSTALE	0.56	5.6
MARINO	0.15	1.5
ALTRO	1.7	17

Figura 3.2 – FIRENZE-GRAMSCI: contributi medi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle componenti maggioritarie del PM2.5 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento

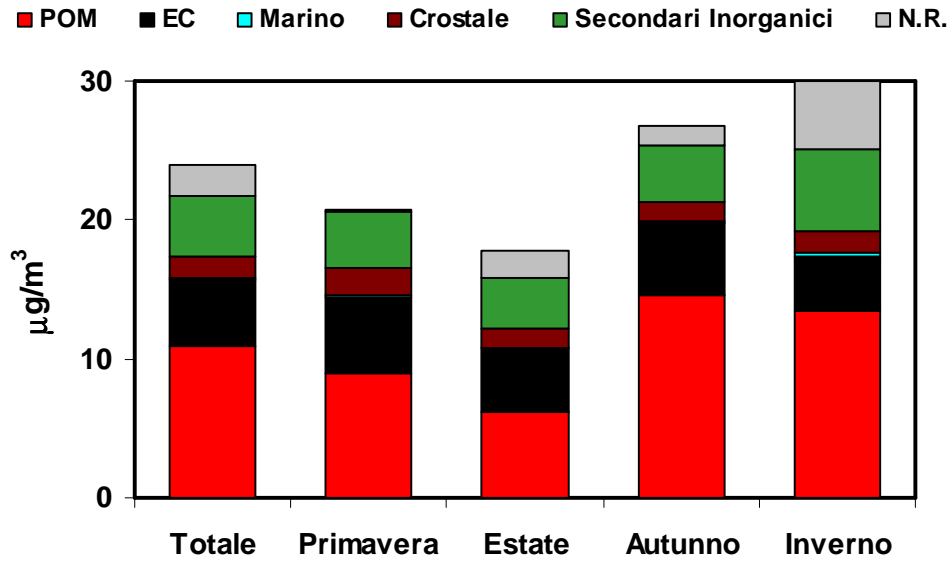


Figura 3.3 – FIRENZE-GRAMSCI: contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM2.5 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento

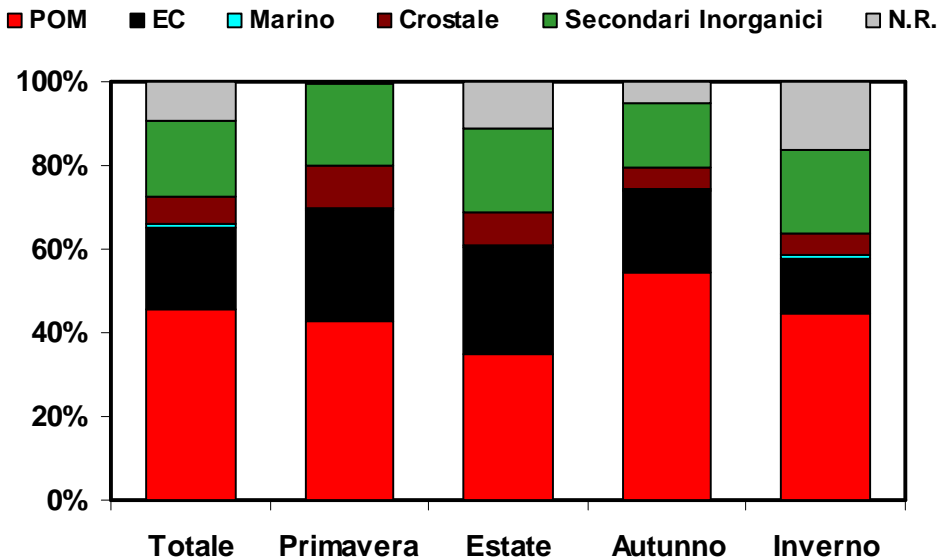


Figura 3.4 – FIRENZE-BASSI: contributi medi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle componenti maggioritarie del PM2.5 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento

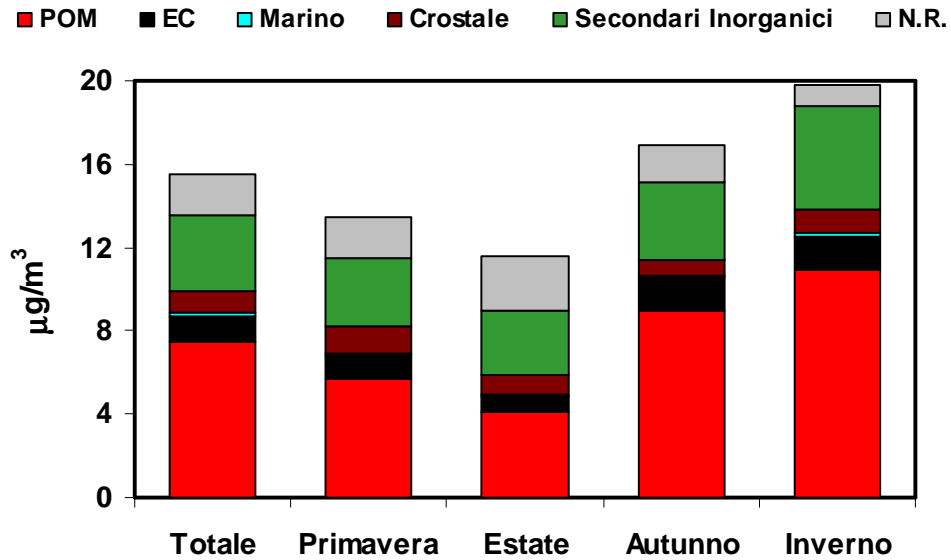


Figura 3.5 – FIRENZE-BASSI: contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM2.5 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento

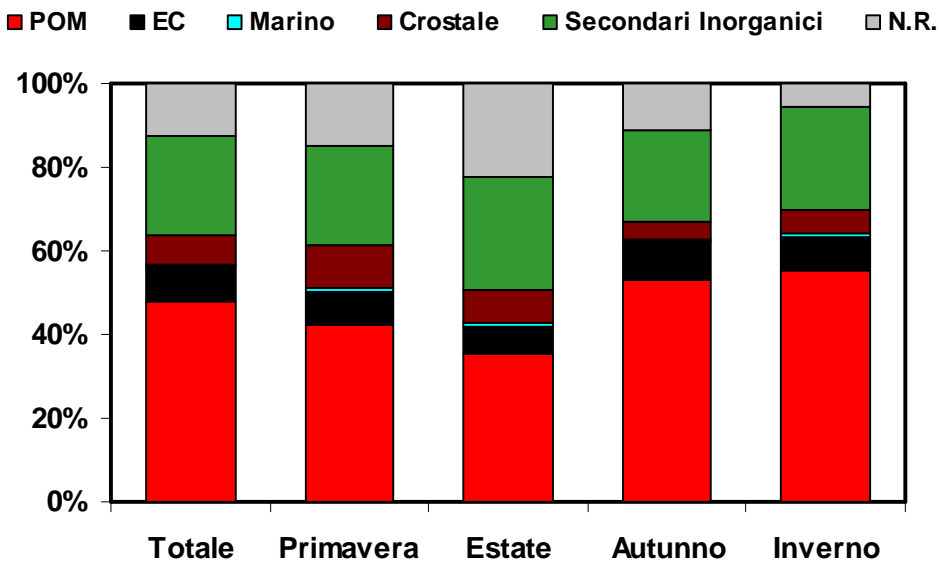


Figura 3.6 – LIVORNO MAUROGORDATO: contributi medi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle componenti maggioritarie del PM2.5 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento

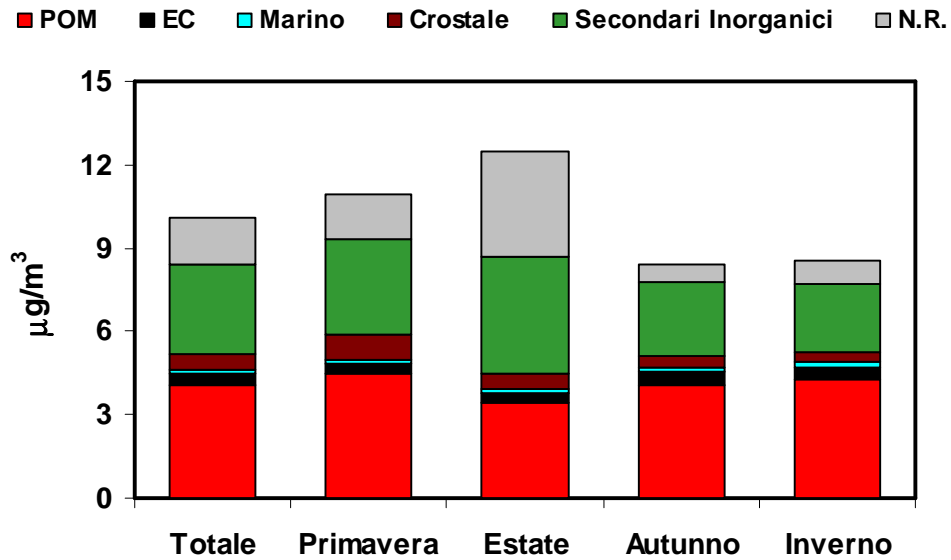
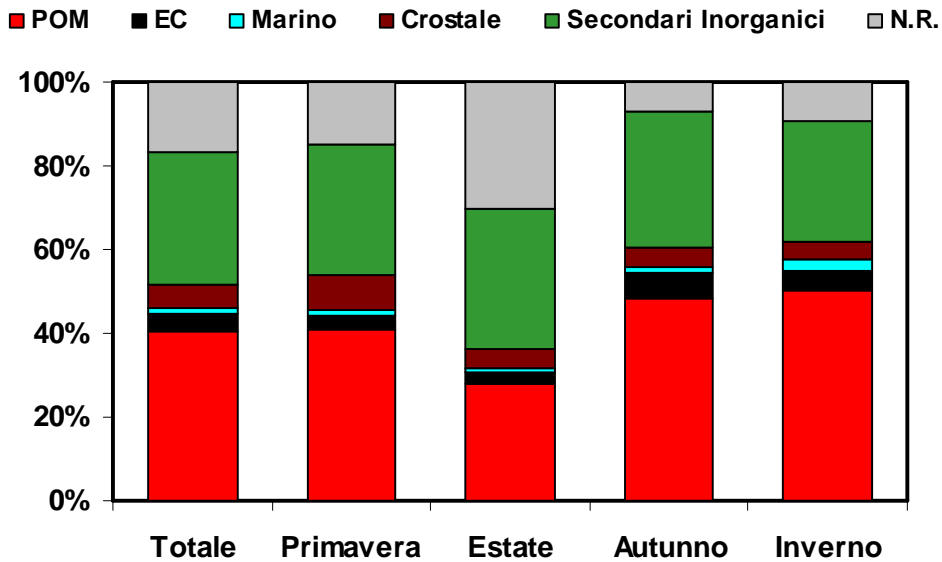
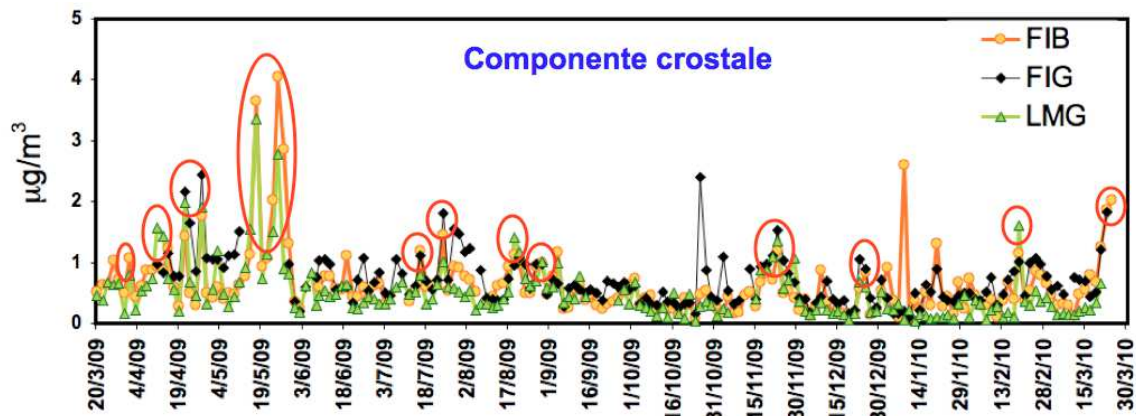


Figura 3.7 – LIVORNO MAUROGORDATO: contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM2.5 nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento



La componente crostale dà in generale un contributo modesto in tutte le stagioni, con valori leggermente più alti in primavera. Ricordiamo che questa componente, calcolata a partire dalle concentrazioni degli elementi caratteristici del suolo, rappresenta sia la polvere crostale di origine locale che quella trasportata su lungo raggio a partire da regioni desertiche, quali il Sahara. In Figura 3.8 è riportato l'andamento temporale di questa componente nei tre siti di campionamento: in rosso sono evidenziati gli episodi di probabile origine sahariana, ovvero i giorni caratterizzati da un aumento simultaneo di tutti gli elementi tipici della crosta terrestre, contemporaneamente nei diversi siti di campionamento, e da traiettorie delle masse d'aria provenienti dal Sahara (calcoli effettuati col modello di trasporto HYSPLIT del NOAA Air Resource Laboratory). Come è possibile osservare, nell'arco dell'anno sono stati individuati 14 episodi di questo tipo (32 giorni su 180 giorni di campionamento); mentre la concentrazione della componente crostale al di fuori di questi eventi è generalmente sempre inferiore al $\mu\text{g}/\text{m}^3$, durante gli episodi più intensi (15-17 e 23-27 Maggio) essa raggiunge livelli relativamente elevati, fino a circa $3\text{-}4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (corrispondenti a circa il 20% del $\text{PM}_{2.5}$). Nonostante le polveri di origine desertica si trovino prevalentemente nella frazione grossa del PM_{10} , questi risultati mostrano come il loro contributo sia ben osservabile anche nel $\text{PM}_{2.5}$.

Figura 3.8 – Andamento temporale della componente crostale nei 3 siti di campionamento: in rosso sono evidenziati gli episodi di probabile origine sahariana.



Nei siti di campionamento di Firenze lo spray marino dà un contributo sporadico in occasione di eventi di trasporto di masse d'aria dal Tirreno, in concomitanza di forti venti che abbassano le concentrazioni di PM in atmosfera. Durante quattro di questi episodi, la concentrazione della componente marina ha superato i $500 \text{ ng}/\text{m}^3$ (rimanendo comunque minore di $1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Dato che episodi significativi di trasporto di spray marino non sono molto frequenti a Firenze (e che il contributo più importante di questa componente si trova nella frazione superiore a $2.5 \mu\text{m}$) le concentrazioni medie, annuali e stagionali risultano decisamente modeste. Un contributo maggiore è stato osservato, come ragionevole, a Livorno, dove gli episodi con concentrazione superiore a $500 \text{ ng}/\text{m}^3$ sono una decina e si raggiungono valori massimi di circa $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

In Figura 3.9 sono mostrate le concentrazioni dei singoli costituenti (solfati, nitrati e ammonio) della componente “secondario inorganico”, mediate nelle diverse stagioni e per l’intero periodo di campionamento (i relativi valori numerici sono riportati in Appendice in Tabella 3).

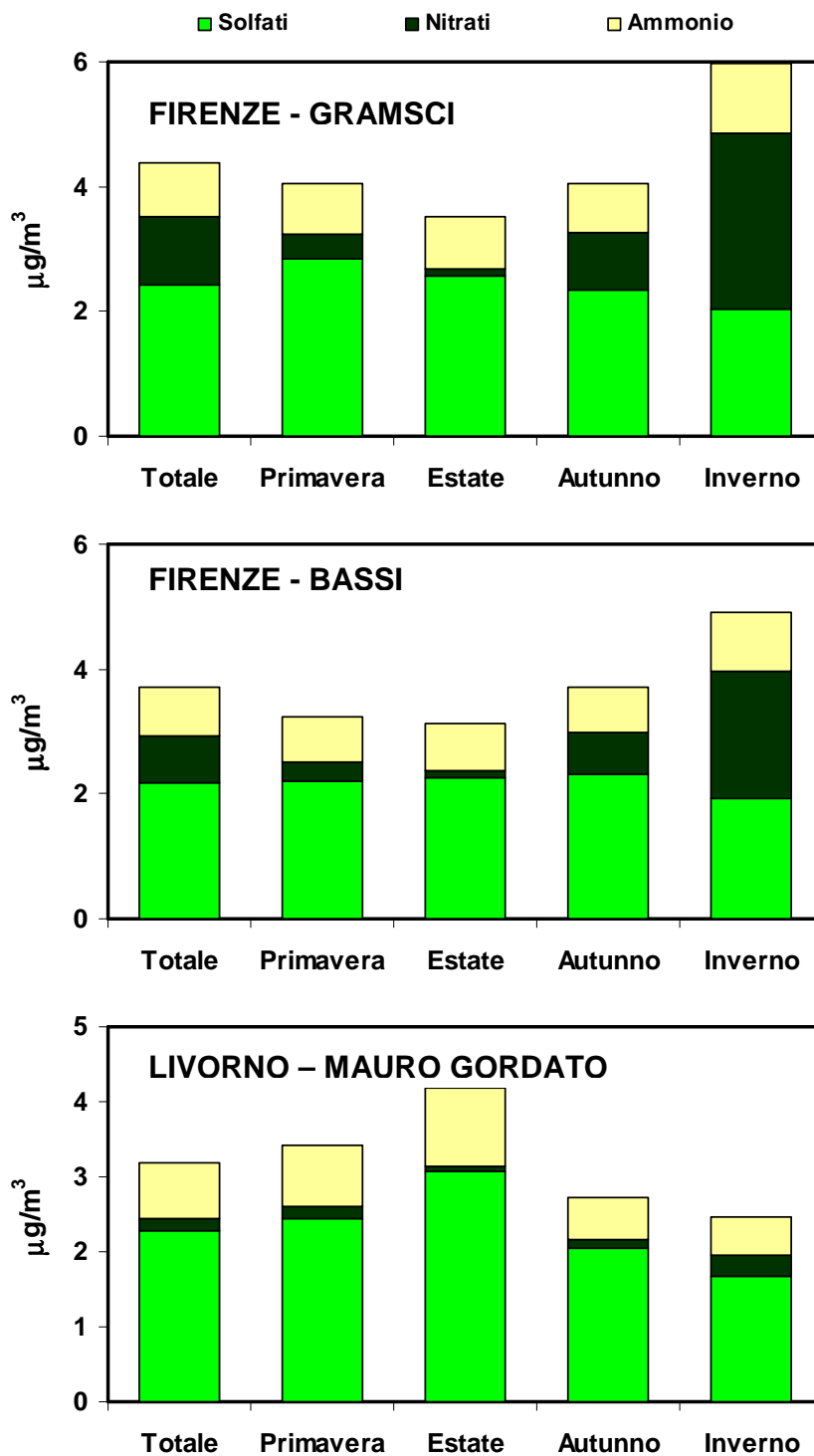
Come è possibile osservare, i nitrati mostrano una forte stagionalità, con valori più elevati in inverno, mentre le concentrazioni dei solfati sono maggiori nei mesi più caldi. La stagionalità dei nitrati può essere spiegata dalla presenza della sorgente riscaldamento in inverno (aumento delle emissioni dei precursori gassosi dei nitrati) e dalle condizioni meteorologiche (minore dispersione degli inquinanti di tipo locale in inverno e maggiore volatilità in estate). L’aumento dei solfati in estate può essere spiegato dalla maggiore efficienza di ossidazione fotochimica di SO₂ a solfato e dalle migliori condizioni di circolazione atmosferica su scala regionale; quest’ultime favoriscono, ad esempio, il trasporto di SO₂ e solfati da impianti termo-elettrici lontani dalla città sino ai siti di campionamento di Firenze.

In tabella 3.3 sono mostrati i risultati della stima dei contributi percentuali al PM2.5 delle componenti primarie e secondarie. Come è possibile osservare, la percentuale del contributo primario naturale è circa il 7% in tutti i siti di campionamento. La percentuale della componente primaria antropica è particolarmente elevata nel sito FIG (38%), dove, come abbiamo visto, circa il 20% del PM2.5 è costituito da carbonio elementale prodotto per emissione diretta del traffico veicolare. La componente secondaria fornisce un contributo decisamente importante (46-49%) in tutti i siti.

Tabella 3.3 –Percentuale dei contributi medi delle componenti primarie e secondarie alla concentrazione del PM2.5.

Sito di campionamento	Primario naturale	Primario antropico	Secondario	Non ricostruito
Firenze-Gramsci (FIG)	7 %	38 %	46 %	9 %
Firenze-Bassi (FIB)	7 %	31 %	49 %	13 %
Livorno Maurogordato (LMG)	7 %	30 %	46 %	17 %

Figura 3.9 – Concentrazioni medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (ammonio, nitrati e solfati) nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento.



3.3 Elementi normati

I metalli “normati” Pb, As, Cd e Ni sono stati determinati seguendo il procedimento analitico previsto dalla normativa UNI EN 14902 del 2005.

Sebbene non esistono limiti di riferimento per la concentrazione di questi inquinanti nel PM2.5 (ma solamente nel PM10), è noto che tali metalli risultano prevalentemente distribuiti nella frazione più fine del particolato (si veda ad esempio la distribuzione dimensionale del Pb in Figura 3.15), per cui la loro determinazione nel PM2.5 risulta comunque di rilevante importanza.

Dalle analisi effettuate, le concentrazioni di questi metalli nel PM2.5 sono risultate sempre ampiamente inferiori ai valori limite in tutti i siti di campionamento. Solo un campione nel sito di Firenze Bassi ha mostrato una concentrazione di Ni superiore al valore obiettivo di 20 ng m⁻³.

Anche il benzo(a)pirene è regolamentato dalla normativa vigente solamente per quanto riguarda il PM10, riportiamo comunque in Tabella 3.4 una sintesi dei valori misurati per questo inquinante.

Tabella 3.4 - Concentrazioni medie e massime del Benzo(a)Pirene (B(a)P).

<i>Stazione di monitoraggio</i>	<i>Media B(a)P (ng/m³)</i>	<i>Max. B(a)P (ng/m³)</i>
<i>Livorno - Mauro Gordato</i>	0.098	0.719
<i>Firenze - Bassi</i>	0.262	1.847
<i>Firenze - Gramsci</i>	0.588	2.746

3.4 Identificazione delle sorgenti

L'applicazione della tecnica di analisi multivariata PMF ha permesso di identificare le principali sorgenti del PM2.5. Questi risultati sono stati ottenuti utilizzando il codice EPA PMF3.0. I dati in ingresso sono stati trattati secondo la procedura descritta in Polissar et al. (Journal of Geophysical Research 1998); le uscite del programma sono state analizzate al variare del numero dei fattori e per diversi parametri di rotazione (ogni run è stato effettuato con 20 diverse inizializzazioni random). La matrice dei profili e quella dei contributi sono state normalizzate utilizzando le concentrazioni in massa del PM2.5 tramite il metodo della regressione lineare multipla. I fattori sono stati quindi interpretati in termini di categorie di sorgenti sulla base degli elementi traccianti e dei profili.

In tutti i siti sono state identificate le seguenti sorgenti: “traffico”, “combustione di biomasse”, “solfati secondari”, “nitrati secondari”, “polvere crostale” e “spray marino”; nei siti di Firenze, FIB e FIG, è stato identificato anche un contributo “polvere urbana”, mentre nel sito di Livorno LMG è stata individuata una sorgente legata alla combustione di olii pesanti, “combustione olii”.

Le caratteristiche e il contributo di queste sorgenti nei diversi siti e nelle diverse stagioni sono descritti in dettaglio nel seguito.

I risultati del “source apportionment” sono rappresentati nelle Figure 3.10-3.12 (i relativi valori numerici sono riportati in Appendice nelle Tabelle 4 e 5).

In figura 3.10 sono riportati i contributi percentuali delle sorgenti identificate, mediati su tutto il periodo di campionamento; in Figura 3.11 i contributi assoluti ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) mediati nelle diverse stagioni, su tutto il periodo di campionamento e durante i giorni in cui c'è stato superamento del limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sulla concentrazione del PM10. Ricordando che non sono definiti valori limite giornalieri per il PM2.5, i giorni di superamento del limite sul PM10 sono stati in qualche modo considerati rappresentativi dei momenti di maggiore inquinamento e per questo risulta importante valutare il peso delle sorgenti mediato su di essi. Fra i giorni di campionamento di questa campagna di studio (ricordiamo che il campionamento è stato a giorni alterni) i casi di superamento sono stati 45 a FIG, 12 a FIB e nessuno a LMG

In Figura 3.12 sono riportati i contributi assoluti medi ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) delle sorgenti di maggior peso (“traffico”, “combustione di biomasse”, “solfati secondari” e “nitrati secondari”) per i tre siti, nelle diverse stagioni, su tutto il periodo di campionamento e durante i giorni in cui c'è stato superamento del limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sulla concentrazione del PM10. Mentre le Figure 3.10-3.11 permettono di visualizzare come la massa del PM2.5 sia ripartita fra le diverse sorgenti, i grafici di Figura 3.12 consentono di confrontare più facilmente il contributo di una determinata sorgente nei diversi siti e nelle diverse stagioni.

Figura 3.10 – Contributi percentuali delle diverse sorgenti al PM2.5 (media su tutto il periodo di campionamento).

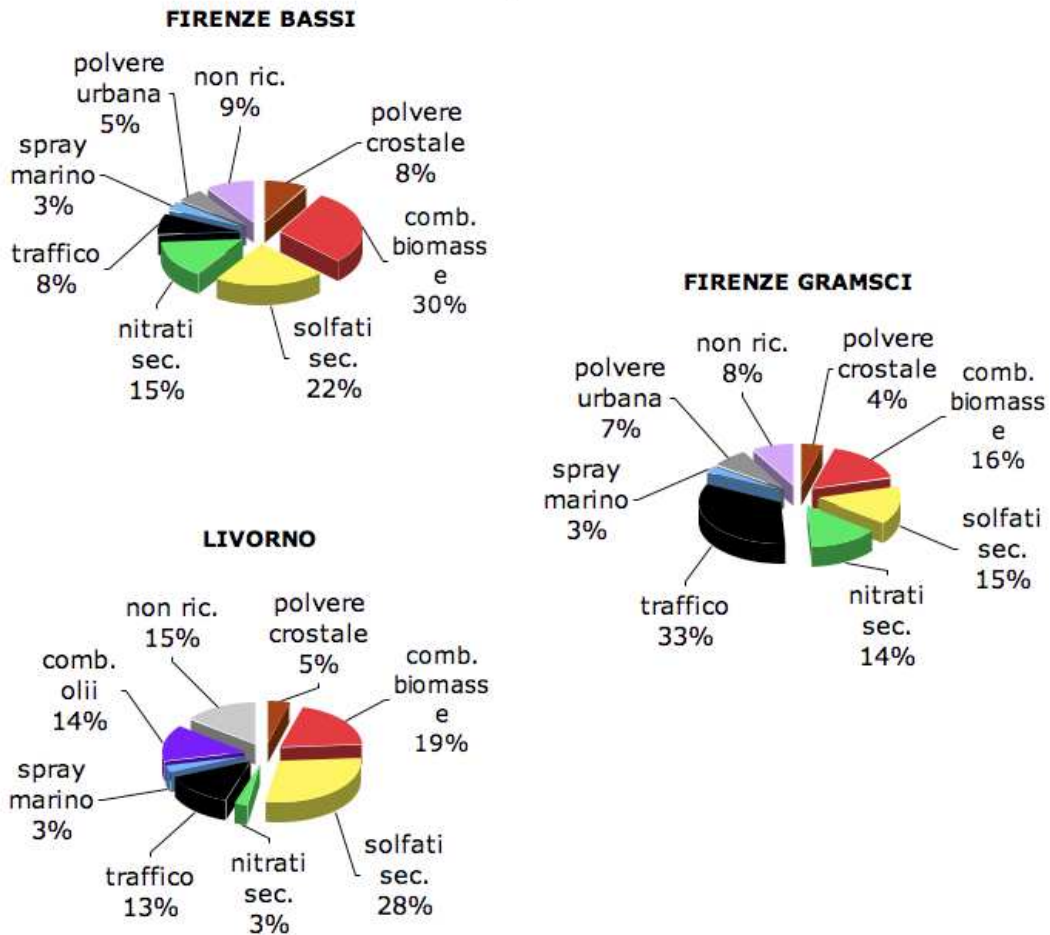


Figura 3.11 – Contributi assoluti delle sorgenti al PM2.5, nelle diverse stagioni, su tutto il periodo di campionamento e durante i giorni di superamento del limite di 50 µg/m³ sulla concentrazione del PM10 (nel caso di LMG questo dato non è presente in quanto non ci sono stati superamenti; si noti anche la diversa scala verticale nel grafico di Livorno).

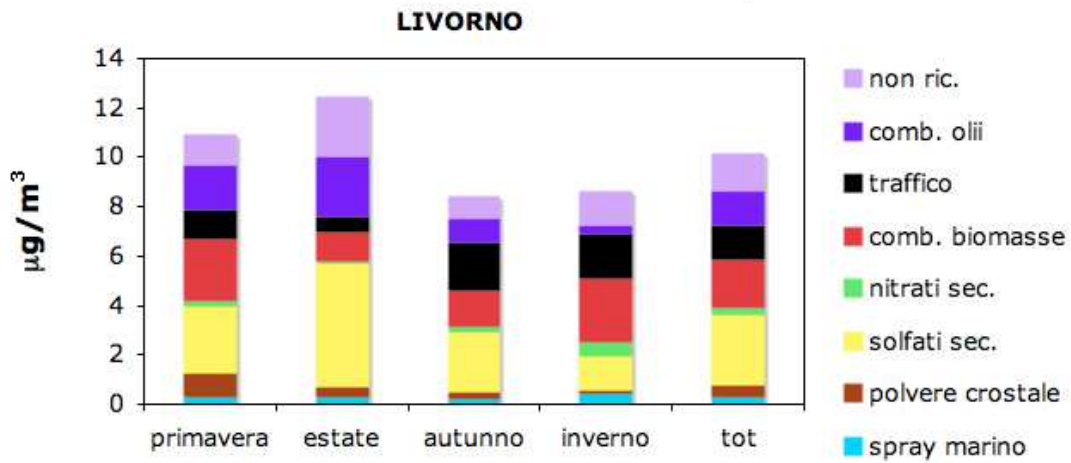
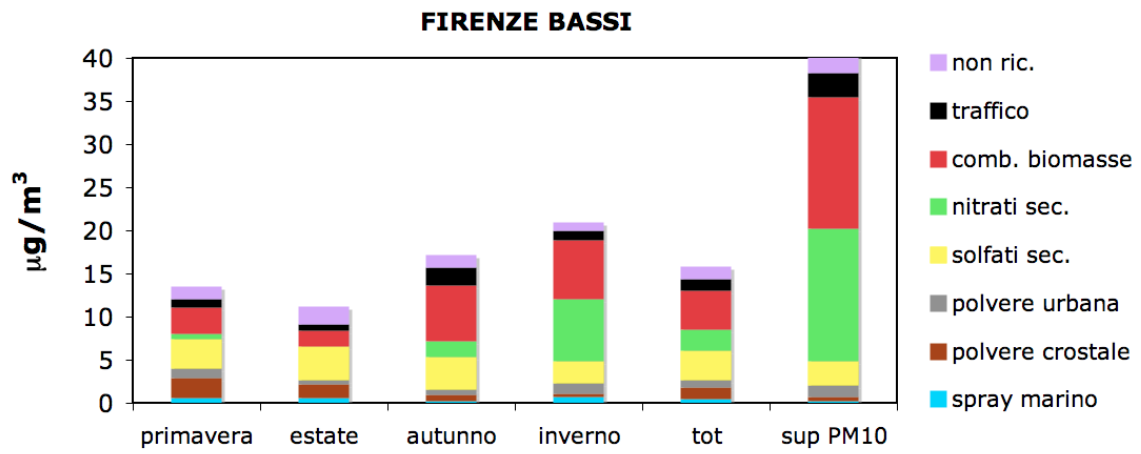
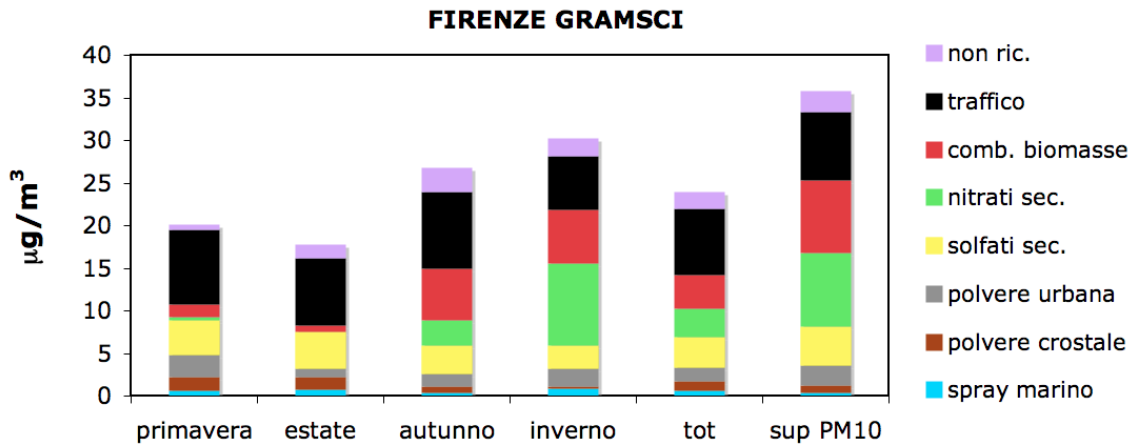
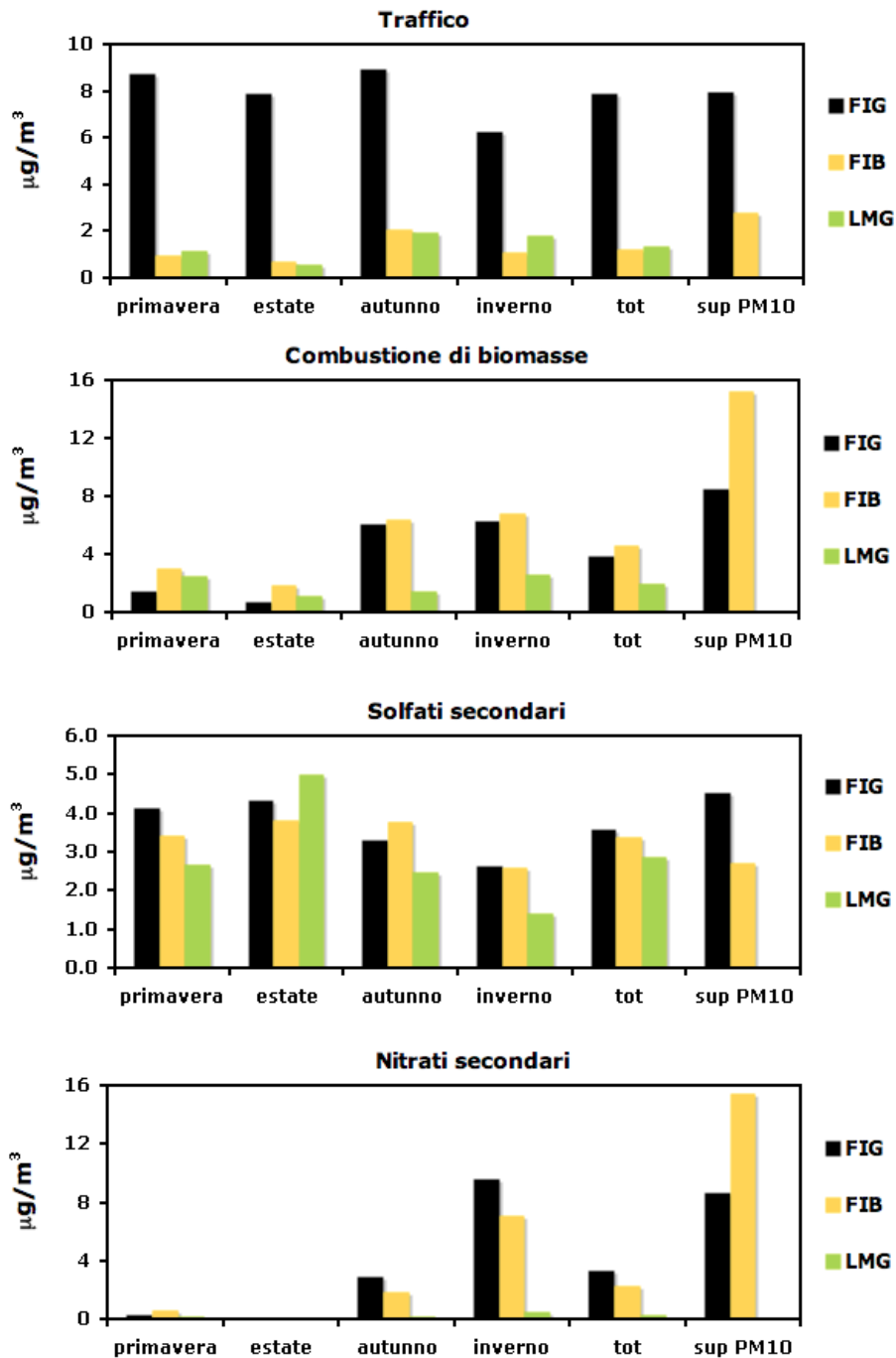


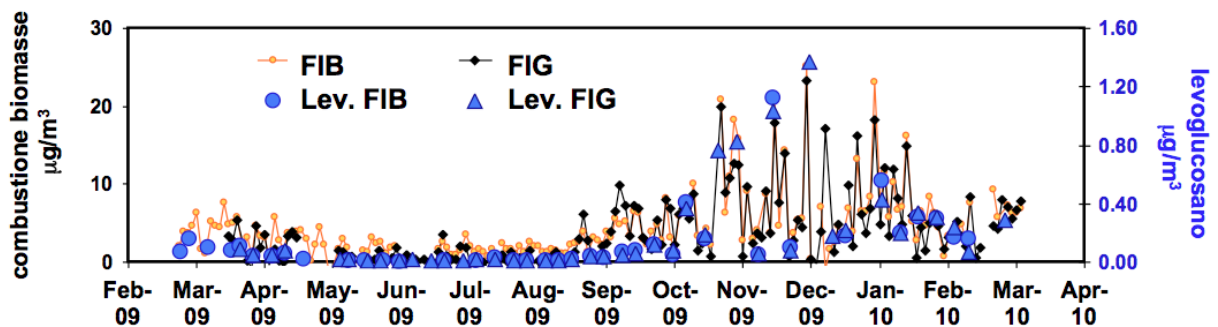
Figura 3.12 – Concentrazioni medie delle sorgenti che maggiormente contribuiscono al PM2.5, nelle diverse stagioni, su tutto il periodo di campionamento e durante i giorni di superamento del limite di 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sulla concentrazione del PM10 (nel caso di LMG questo dato non è presente in quanto non ci sono stati superamenti di tale limite).



La sorgente legata al traffico veicolare, composta prevalentemente da OC ed EC (e caratterizzata da specifici elementi traccianti, quali EC, Fe, Cu e Zn), dà dei contributi molto elevati nella stazione urbana-traffico FIG (in media $7.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, corrispondenti al 33% del $\text{PM}_{2.5}$). Come era ragionevole aspettarsi, il peso di questa sorgente risulta decisamente più basso nel sito urbano-fondo FIB e nel sito di Livorno LMG ($\sim 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

La sorgente “combustione di biomasse”, composta principalmente da OC ed EC (e caratterizzata da traccianti quali K, Cl, Zn, Br e Pb), dà viceversa un contributo assoluto confrontabile nei due siti fiorentini: $3.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (16% del $\text{PM}_{2.5}$) a FIG e $4.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (29% del $\text{PM}_{2.5}$) a FIB. L’andamento temporale (Figura 3.13), assolutamente analogo nei due siti, è caratterizzato da una forte stagionalità, con valori molto elevati durante l’inverno (oltre i $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$), e praticamente nulli in estate. In Figura sono anche riportate le concentrazioni del levoglucosano (determinato in un numero ristretto di campioni e quindi non direttamente inseribile nella PMF), noto tracciante della combustione di biomasse: come si può vedere la correlazione con l’andamento della sorgente è molto buono. E’ interessante notare come il peso di questa sorgente sia particolarmente elevato durante i giorni di superamento del limite giornaliero del PM_{10} (la differenza che si osserva in questo caso fra FIG e FIB è dovuta al fatto che i giorni di superamento non sono gli stessi per i due siti). Rispetto ai siti fiorentini, il contributo di questa sorgente risulta decisamente minore a LMG.

Figura 3.13 – Andamento temporale dalla sorgente “combustione di biomasse” nei due siti di Firenze (FIG e FIB). Per confronto sono riportate le concentrazioni di Levoglucosano (misurate su un numero ridotto di campioni), tracciante specifico di questo tipo di emissioni.



Il fattore “solfati secondari”, composto principalmente da solfato e ammonio, ma, in minor misura, anche da composti organici (POM secondario), è da associarsi alla componente secondaria regionale del particolato, principalmente legata ai solfati. Questi ultimi sono infatti dei composti secondari che si formano in atmosfera a partire dal biossido di zolfo (a sua volta prevalentemente emesso da impianti termo-elettrici per la produzione di energia) e subiscono una veloce distribuzione sul territorio regionale. L’andamento stagionale di questa sorgente, caratterizzato da valori più alti in estate, è confrontabile nei tre siti, così come il contributo medio

assoluto: 3.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (15% del PM2.5) a FIG, 3.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (22% del PM2.5) a FIB e 2.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (28% del PM2.5) a LMG.

Il fattore “nitrati secondari”, composto principalmente da nitrati e ammonio, ma anche da composti organici (POM secondario), è da associarsi ad una componente secondaria di origine prevalentemente locale. I nitrati sono infatti principalmente prodotti dall’ossidazione in atmosfera degli ossidi di azoto, a loro volta prodotti prevalentemente da processi di combustione locali, fra cui il riscaldamento e il traffico. Anche questa sorgente mostra un andamento simile nei due siti di Firenze, ma con differenze apprezzabili nei contributi assoluti: 3.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (14% del PM2.5) a FIG e 2.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (15% del PM2.5) a FIB, probabilmente dovute al maggior contributo da traffico in FIG. Decisamente minori le concentrazioni a LMG: in media 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3% del PM2.5). In tutti i siti, l’andamento temporale è comunque caratterizzato da una forte stagionalità, con più alti durante l’inverno, e praticamente nulli in estate. Come già osservato nel paragrafo 3.2 a proposito dei composti secondari, questa stagionalità può essere spiegata sia dalla presenza della sorgente riscaldamento durante i mesi più freddi sia dalle condizioni meteorologiche (maggiore dispersione degli inquinanti locali e maggiore volatilità dei nitrati durante l’estate). È importante notare il contributo elevato di questa sorgente durante i giorni di superamento del limite sul PM10.

Le due sorgenti “polvere crostale” e “polvere urbana risolleata” sono composte prevalentemente da elementi di origine crostale (Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe). Mentre per la prima i rapporti fra questi elementi sono molto simili a quelli tipici della crosta terrestre, per la seconda si osserva un arricchimento di Ca e Fe, oltre ad una maggiore contaminazione di EC, OC, solfati e nitrati. Come accennato, mentre a Firenze sono state identificate entrambe queste sorgenti, a Livorno è stata identificata una sola sorgente di tipo crostale. L’andamento della sorgente “polvere crostale” risulta molto correlato e con valori assoluti molto simili nei due siti di Firenze (circa 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in media), con picchi di breve durata in corrispondenza di episodi di trasporto di masse d’aria dal Sahara, che risultano presenti anche nell’andamento della sorgente individuata a Livorno (si veda la discussione nel paragrafo 3.2). L’andamento della sorgente “polvere risolleata” è invece molto diverso nei due siti fiorentini, con valori più alti nel sito di traffico (in media: 1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a FIG e 0.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a FIB). Sulla base di questi risultati sembra ragionevole associare la prima sorgente ad un contributo crostale-minerale “pulito” probabilmente trasportato da fuori città, che include anche i contributi di tipo sahariano (che impattano simultaneamente su tutto il territorio regionale), e la seconda ad un crostale di tipo “urbano”, probabilmente legato al risolleamento locale da traffico, contaminato con Ca, Fe ed EC, elementi che possono derivare dall’usura di freni, pneumatici e asfalto (il Ca può essere anche associato a materiali di tipo edilizio).

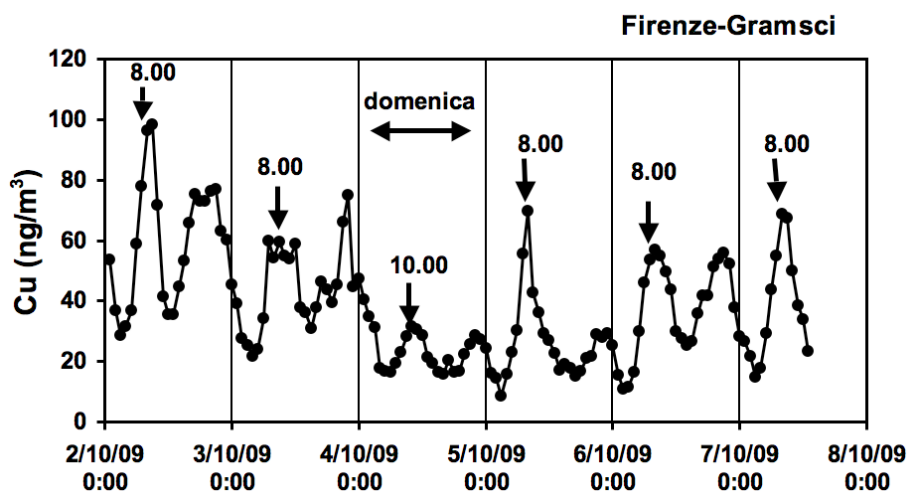
La sorgente “spray marino”, caratterizzata principalmente da Na, Mg e Cl, risulta contaminata da OC, nitrati e solfati, ed impoverita di Cl (rispetto alla composizione del sale marino); come noto da letteratura, questo può essere causato da reazioni eterogenee, che avvengono durante il trasporto, fra il cloruro di sodio presente nel particolato e gli acidi nitrico e solforico presenti in atmosfera. L’andamento di questa sorgente è caratterizzato da picchi simultanei nei diversi siti, in corrispondenza dell’arrivo di masse d’aria dal mare. Il contributo medio è in ogni caso modesto (circa 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Come accennato in precedenza, nel sito di Livorno è stata individuata una sorgente “combustione di olii”, composta prevalentemente da OC e solfati, e caratterizzata dalla presenza di traccianti specifici della combustione di olii pesanti quali il V e Ni. Questa sorgente è probabilmente legata alle emissioni delle navi ed in generale alle attività portuali, nonché agli impianti industriali presenti nella zona del porto. Il suo contributo medio al PM2.5 a LMG è circa il 14%.

3.5 Dati ad elevata risoluzione temporale e con suddivisione in classi dimensionali

I dati a risoluzione oraria sono stati di aiuto nell’identificazione delle sorgenti, soprattutto per confermare la validità delle associazioni fattore-sorgente effettuate sulla base della presenza di determinati elementi traccianti. A titolo di esempio in Figura 3.14 mostriamo l’andamento temporale della concentrazione del Cu a FIG: come è possibile osservare, sono ben visibili diversi picchi durante le ore di punta, e una significativa riduzione durante la Domenica (con spostamento del picco mattutino dalle 8:00 alle 10:00). Questo tipo di informazione conferma la validità dell’utilizzo del Cu come tracciante della sorgente traffico nei siti di studio (in generale questo metallo può essere prodotto anche da attività industriali). Considerazioni analoghe possono essere fatte per il K, utilizzato come tracciante della combustione di biomasse.

Figura 3.14 – Andamento orario della concentrazione del Cu nella frazione fine a Firenze-Gramsci. Le linee verticali della griglia cadono in corrispondenza della mezzanotte.



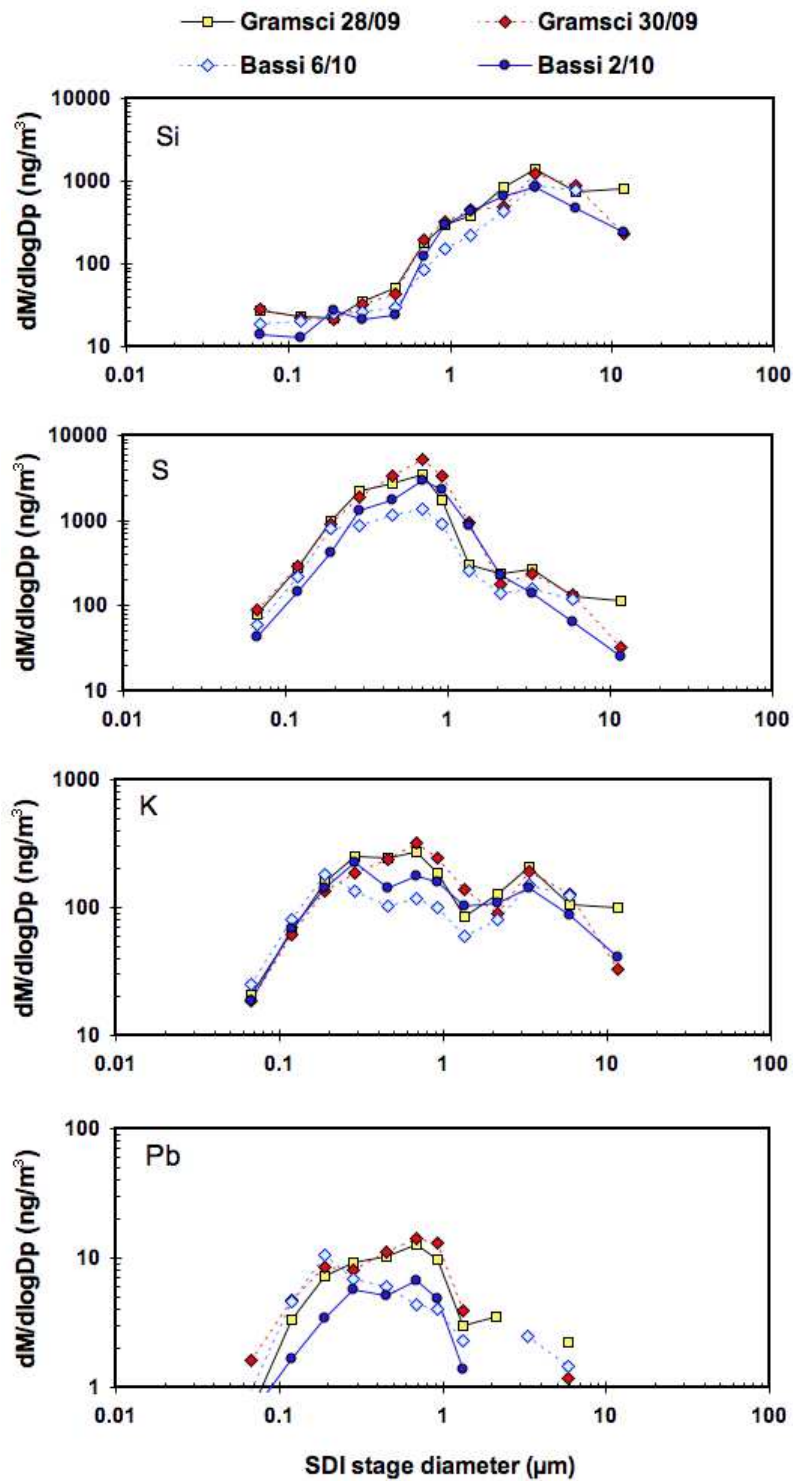
Ulteriore supporto a queste analisi è stato fornito dalle misure della composizione del particolato con suddivisione in classi dimensionali. In Figura 3.15 mostriamo a titolo di esempio le distribuzioni di alcuni elementi, misurate nei siti di Firenze Gramsci (FIG) e Bassi (FIB).

Come è possibile osservare, il Si, così come Al, Ca, Ti, Fe, Sr (non mostrati in figura), risulta più abbondante nelle particelle di dimensioni maggiori (con diametri superiori al micron), in accordo con l’origine prevalentemente crostale di questi elementi.

Al contrario, lo S si trova prevalentemente nelle particelle sub-micrometriche (moda di accumulazione), risultato coerente con l'origine secondaria di questo elemento, presente nell'aerosol sotto forma di ione solfato (formato a partire da precursori gassosi).

Il K mostra una distribuzione bimodale, ovvero si trova sia nelle particelle più grossolane (con diametri superiori al micron) che nelle particelle più piccole (diametri inferiori al micron). La presenza di una moda submicrometrica conferma come questo elemento non abbia una sola origine crostale, ma riceva viceversa un contributo importante anche dalla combustione di biomasse. Anche altri elementi presenti nel profilo di questa sorgente (Cl, Zn, Br e Pb) risultano avere una moda submicrometrica.

Figura 3.15 – Distribuzioni dimensionali di Si, S, K e Pb misurate nelle stazioni di Firenze Gramsci (FIG) e Bassi (FIB) il 28/09/09, il 30/09/09, il 2/10/09 e il 6/10/09.



APPENDICE

Tabella 1 – Concentrazioni medie delle componenti maggioritarie del PM2.5 nelle diverse stagioni, per i tre siti di campionamento

FIRENZE GRAMSCI	Concentrazione media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Primavera	Estate	Autunno	Inverno
POM	8.9	6.2	14.6	13.4
EC	5.5	4.5	5.3	4.0
SECONDARI INORGANICI	4.1	3.5	4.0	6.0
CROSTALE	2.1	1.4	1.4	1.5
MARINO	0.1	0.1	0.1	0.2
ALTRO	0.1	2.0	1.4	4.9

FIRENZE BASSI	Concentrazione media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Primavera	Estate	Autunno	Inverno
POM	5.7	4.1	9.0	11.0
EC	1.1	0.7	1.6	1.6
SECONDARI INORGANICI	3.3	3.1	3.7	4.9
CROSTALE	1.4	0.9	0.7	1.1
MARINO	0.1	0.1	0.1	0.2
ALTRO	2.0	2.6	1.9	1.1

LIVORNO MG	Concentrazione media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Primavera	Estate	Autunno	Inverno
POM	4.5	3.5	4.1	4.3
EC	0.4	0.3	0.5	0.4
SECONDARI INORGANICI	3.4	4.3	2.7	2.5
CROSTALE	0.9	0.6	0.4	0.3
MARINO	0.1	0.1	0.1	0.2
ALTRO	1.6	3.8	0.6	0.8

Tabella 2 – Contributi percentuali delle componenti maggioritarie del PM2.5 nelle diverse stagioni, per i tre siti di campionamento.

FIRENZE GRAMSCI	Contributo percentuale al PM2.5 (%)			
	Primavera	Estate	Autunno	Inverno
POM	43	35	54	45
EC	27	25	20	13
SECONDARI INORGANICI	20	20	15	20
CROSTALE	10	7.8	5.3	5.1
MARINO	0.6	0.6	0.5	0.9
ALTRO	0.6	11	5.3	16

FIRENZE BASSI	Contributo percentuale al PM2.5 (%)			
	Primavera	Estate	Autunno	Inverno
POM	42	36	53	55
EC	8.0	6.3	9.6	7.9
SECONDARI INORGANICI	24	27	22	25
CROSTALE	10	8	4.2	5.7
MARINO	0.8	0.9	0.5	1.0
ALTRO	15	22	11	5.6

LIVORNO MG	Contributo percentuale al PM2.5 (%)			
	Primavera	Estate	Autunno	Inverno
POM	41	28	49	50
EC	3.4	2.7	5.8	5.1
SECONDARI INORGANICI	31	34	32	29
CROSTALE	8.2	4.6	4.9	4.0
MARINO	1.3	1.0	1.4	2.6
ALTRO	15	30	7.0	9.4

Tabella 3 – Concentrazioni medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) dei componenti dell'aerosol secondario inorganico (ammonio, nitrati e solfati) nelle stagioni e in tutto il periodo di campionamento.

FIRENZE GRAMSCI	Concentrazione media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Totale	Primavera	Estate	Autunno	Inverno
SOLFATI	2.42	2.84	2.57	2.34	2.03
NITRATI	1.09	0.39	0.12	0.92	2.83
AMMONIO	0.88	0.82	0.84	0.78	1.10

FIRENZE BASSI	Concentrazione media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Totale	Primavera	Estate	Autunno	Inverno
SOLFATI	2.18	2.20	2.27	2.33	1.93
NITRATI	0.77	0.32	0.10	0.66	2.05
AMMONIO	0.78	0.73	0.75	0.72	0.93

LIVORNO MG	Concentrazione media ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
	Totale	Primavera	Estate	Autunno	Inverno
SOLFATI	2.29	2.45	3.07	2.04	1.67
NITRATI	0.16	0.16	0.08	0.12	0.28
AMMONIO	0.73	0.79	1.03	0.57	0.52

Tabella 4 – Contributi assoluti delle sorgenti identificate al PM_{2.5}, mediati su tutto il periodo, nelle diverse stagioni e durante i giorni di superamento del limite di 50 µg/m³ sulla concentrazione del PM₁₀ (nel caso di LMG questo dato non è presente in quanto non ci sono stati superamenti; si noti anche la diversa scala verticale nel grafico di Livorno).

FIRENZE GRAMSCI	Concentrazione media (µg/m ³)					
	Primavera	Estate	Autunno	Inverno	Totale	Sup PM10
Traffico	8.8	7.9	9.0	6.2	7.9	8.0
Combustione biomasse	1.5	0.7	6.1	6.3	3.9	8.5
Solfati secondari	4.1	4.3	3.3	2.6	3.6	4.5
Nitrati secondari	0.3	0.0	3.0	9.7	3.3	8.7
Polvere crostale	1.7	1.5	0.7	0.3	1.0	0.9
Polvere urbana	2.5	1.0	1.5	2.2	1.7	2.4
Spray marino	0.6	0.7	0.4	0.8	0.6	0.4
Non ricostruito	0.6	1.6	2.9	2.1	2.0	2.5

FIRENZE BASSI	Concentrazione media (µg/m ³)					
	Primavera	Estate	Autunno	Inverno	Totale	Sup PM10
Traffico	1.0	0.7	2.1	1.1	1.3	2.8
Combustione biomasse	3.0	1.9	6.4	6.8	4.6	15.2
Solfati secondari	3.4	3.8	3.8	2.6	3.4	2.7
Nitrati secondari	0.6	0.0	1.9	7.2	2.4	15.4
Polvere crostale	2.4	1.6	0.6	0.4	1.3	0.5
Polvere urbana	1.0	0.5	0.6	1.2	0.9	1.4
Spray marino	0.6	0.6	0.3	0.7	0.5	0.2
Non ricostruito	1.4	2.1	1.4	1.0	1.5	3.3

LIVORNO MG	Concentrazione media (µg/m ³)					
	Primavera	Estate	Autunno	Inverno	Totale	Sup PM10
Traffico	1.2	0.6	2.0	1.8	1.4	-
Combustione biomasse	2.5	1.2	1.4	2.6	2.0	-
Solfati secondari	2.7	5.0	2.5	1.4	2.9	-
Nitrati secondari	0.2	0.1	0.2	0.5	0.3	-
Polvere crostale	1.0	0.4	0.3	0.1	0.5	-
Spray marino	0.3	0.3	0.2	0.4	0.3	-
Combustione olii	1.8	2.5	1.0	0.3	1.4	-
Non ricostruito	1.2	2.4	0.9	1.4	1.5	-

Tabella 5 – Contributi percentuali delle sorgenti identificate al PM2.5, mediati su tutto il periodo, nelle diverse stagioni e durante i giorni di superamento del limite di 50 µg/m³ sulla concentrazione del PM10 (nel caso di LMG questo dato non è presente in quanto non ci sono stati superamenti; si noti anche la diversa scala verticale nel grafico di Livorno).

FIRENZE GRAMSCI	Contributo percentuale al PM2.5 (%)					
	Primavera	Estate	Autunno	Inverno	Totale	Sup PM10
Traffico	44	44	34	21	33	22
Combustione biomasse	7	4	23	21	16	24
Solfati secondari	21	24	12	9	15	13
Nitrati secondari	1	0	11	32	14	24
Polvere crostale	8	9	3	1	4	3
Polvere urbana	13	6	5	7	7	7
Spray marino	3	4	2	3	3	1
Non ricostruito	3	9	11	7	8	7

FIRENZE BASSI	Contributo percentuale al PM2.5 (%)					
	Primavera	Estate	Autunno	Inverno	Totale	Sup PM10
Traffico	7	6	12	5	8	7
Combustione biomasse	23	17	37	32	29	37
Solfati secondari	26	34	22	12	22	7
Nitrati secondari	5	0	11	34	15	37
Polvere crostale	18	14	4	2	8	1
Polvere urbana	7	5	4	6	5	3
Spray marino	4	6	2	3	3	0
Non ricostruito	11	18	8	5	9	8

LIVORNO MG	Contributo percentuale al PM2.5 (%)					
	Primavera	Estate	Autunno	Inverno	Totale	Sup PM10
Traffico	11	5	23	21	13	-
Combustione biomasse	23	10	17	30	19	-
Solfati secondari	25	40	29	16	28	-
Nitrati secondari	2	1	2	6	3	-
Polvere crostale	9	3	3	1	5	-
Spray marino	2	2	3	5	3	-
Combustione olii	17	20	12	4	14	-
Non ricostruito	11	19	10	16	15	-