



**REGIONE
TOSCANA**



DETERMINAZIONE MORFOLOGICA E ISOTOPICA DEL PARTICOLATO PM_{2,5} IN TOSCANA

COORDINAMENTO SCIENTIFICO

DICCISM – UNIPI Prof. Ing. Leonardo Tognotti

COLLABORAZIONI

DICCISM UNIPI

Responsabile Scientifico Prof. Ing. Leonardo Tognotti

Collaboratori: Cristiana Suffredini, Valentina Bonuccelli, Silvia Verrilli

IGG-CNR

Responsabile Scientifico: Dott. Massimo Guidi

Collaboratori: Ilaria Minardi, Eleonora Bulleri

Aprile 2014



Sommario

IL PROGETTO PATOS2	3
DIMENSIONI E MORFOLOGIA DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO FINE IN TOSCANA	4
METODOLOGIA E STRUMENTAZIONE	5
IL CAMPIONAMENTO	5
L'ANALISI DELLE IMMAGINI	8
RISULTATI.....	10
CONCLUSIONI	24
BIBLIOGRAFIA CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA	25
CARATTERIZZAZIONE ISOTOPICA DEL PM2.5 RISULTATI DELLE ANALISI DEL CARBONIO 13	
PATOS2.....	26
PREMESSA.....	27
MODALITÀ E DURATA DEL CAMPIONAMENTO	27
METODOLOGIA DI ANALISI.....	28
CE/EA-IRMS (Carlo Erba/Elemental Analyzer - Isotope Ratio Mass Spectrometry).....	28
COLONNA DI OSSIDAZIONE E RIDUZIONE	29
STANDARD DI RIFERIMENTO	31
PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER L'ANALISI ISOTOPICA	31
RISULTATI.....	33
CONCLUSIONI	37
BIBLIOGRAFIA ISOTOPI.....	37



IL PROGETTO PATOS2

Il Progetto PaTOS2, promosso dalla Regione Toscana nell'anno 2008, come continuazione del precedente progetto PATOS1, si è posto come principale obiettivo l'approfondimento delle conoscenze relativamente alla frazione fine PM2.5, in virtù di quanto previsto dalla recente Direttiva 2008/50/CE, che ha spostato l'attenzione verso tale frazione dimensionale delle particelle, ritenute sulla base di studi tossicologici ed epidemiologici ritenute maggiormente pericolose per la salute umana rispetto alle particelle di dimensioni maggiori.

Il principale obiettivo dell'attività del Progetto PATOS 2, con gli stessi soggetti coinvolti nel precedente progetto, è appunto l'estensione della caratterizzazione del particolato in Toscana alla frazione dimensionale corrispondente al PM2.5.

L'obiettivo prioritario della ricerca è, dunque, rappresentato dalla caratterizzazione delle particelle fini, in termini di natura, composizione e concentrazione numerica, per l'individuazione di sorgenti naturali ed antropiche per il PM2.5. L'attenzione è posta particolarmente verso le sorgenti antropiche, riconducibili ai processi di combustione, ed in particolare alle emissioni da traffico veicolare, da impianti di riscaldamento e da attività industriali, principali responsabili dell'origine di queste particelle.



DIMENSIONI E MORFOLOGIA DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO FINE IN TOSCANA

Nell'ambito del Progetto PaTOS2, da parte del Dipartimento di Ingegneria Chimica Chimica Industriale e Scienza dei Materiali dell'Università di Pisa, sono state sviluppate e applicate metodiche analitiche per la caratterizzazione dimensionale e morfologica e chimico-fisica delle PM tramite l'analisi di campioni appositamente raccolti su filtro ed analizzati al microscopio a scansione elettronica SEM.

Per tali campioni è stato possibile ricostruire, attraverso tecniche di analisi delle immagini, la distribuzione dimensionale in volume, in superficie ed in numero delle polveri campionate. I risultati ottenuti sono stati utilizzati per valutare il contributo delle tre principali classi dimensionali alla concentrazione totale, la correlazione con i valori di concentrazione gravimetrica e con i principali parametri meteorologici, e l'applicazione di un criterio morfologico e dimensionale ha inoltre permesso di individuare il contributo delle principali sorgenti di emissione delle particelle analizzate.

I risultati così ottenuti sono utili sia per la comprensione della natura delle particelle raccolte nei diversi periodi dell'anno e nei siti di misura che come supporto per l'individuazione delle possibili sorgenti, in un'ottica di definizione di strategie di riduzione dei livelli di concentrazione in aria ambiente realmente efficaci.



METODOLOGIA E STRUMENTAZIONE

IL CAMPIONAMENTO

La linea di campionamento utilizzata in ambito del progetto PATOS è costituita da un campionatore a basso volume (LVS) TCR-TECORA, dotato di una testa di prelievo US-EPA per il campionamento di PM₁₀, con una portata di aspirazione di 16.7 litri/minuto.

La scelta di questo tipo di campionatore permette di ottenere informazioni consistenti sulle particelle, senza richiedere alcun trattamento fisico o chimico, prima dell'analisi [Grassi *et al.*, 2004].

La pompa di aspirazione crea una depressione all'interno del campionatore, al di sotto del filtro, determinando l'aspirazione di aria con portata costante.

La testa di campionamento è costituita da un impattore, ossia un dispositivo di separazione delle frazioni granulometriche del particolato per effetto inerziale: il flusso d'aria viene deviato alla fine di un apposito ugello, provocando la separazione delle particelle con dimensioni superiori ad un certo diametro aerodinamico, detto diametro di taglio.

La testa di prelievo determina quindi una selezione del taglio dimensionale delle particelle da analizzare, a sua volta legato alla velocità del flusso di aspirazione ed all'intensità della sua deviazione.

Per la raccolta del particolato sono stati utilizzati filtri in policarbonato tipo POLICARBONAT PC40 AOX di forma circolare e con diametro del filtro di $\varnothing 47$ mm e diametro dei pori di $\varnothing 0.4$ μm . Questo tipo di filtro è particolarmente indicato per questo tipo di applicazione, in relazione alla sua composizione chimica ed alla natura della superficie, che si presenta liscia ed omogenea, facendo sì che le particelle raccolte ed analizzate al microscopio a scansione elettronica siano facilmente riconoscibili. Il tempo di campionamento è stato impostato per aspirare un volume di aria variabile tra i 2 e 4 m³, variabile tra 2 e 4 hr, con aspirazione continua, oppure discontinua sull'arco delle 24 ore di un giorno o più giorni.

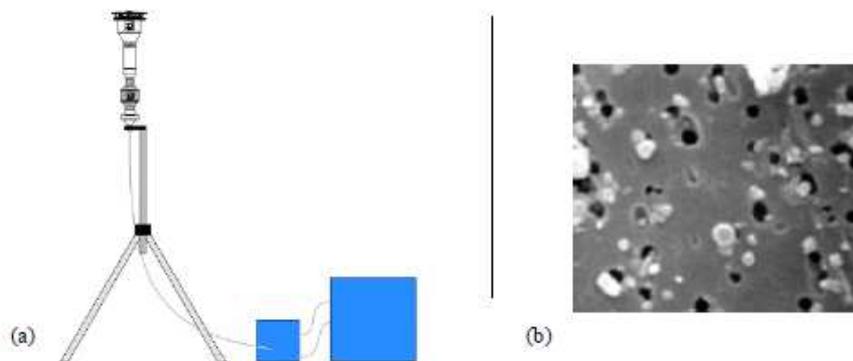


Figura 1 a) Campionatore a US-EPA PM10/PM2.5 e b) filtro in policarbonato con particolato raccolto

IL MICROSCOPIO A SCANSIONE ELETTRONICA (SEM-EDX)

Le tecniche di microscopia elettronica permettono di determinare parametri quali la dimensione, la morfologia e la composizione chimica di singole particelle [Ebert et al., 2004], informazioni di importanza fondamentale per la comprensione dei processi alla base della formazione e dei meccanismi di reazione degli aerosol atmosferici, così come l'individuazione e la ripartizione tra singole sorgenti.

Il microscopio elettronico a scansione (SEM) può essere sinteticamente definito come un laboratorio operante ad elevato livello di vuoto, nel quale il campione da analizzare viene fatto interagire con un fascio di elettroni ad alta energia. Dalle modificazioni indotte nella struttura atomica dal fascio elettronico incidente, è possibile ottenere una serie di segnali, che possono essere opportunamente rilevati ed utilizzati per la formazione di immagini relative alle caratteristiche morfologiche e di composizione chimico-fisica del campione.

I campioni di particolato atmosferico, raccolti in ambito del progetto PATOS2, sono stati sottoposti ad analisi al microscopio a scansione elettronica SEM JEOL modello 5600 LVS, disponibile presso il Dipartimento di Ingegneria Chimica, Chimica Industriale e Scienza dei Materiali dell'Università di Pisa, dotato di un catodo di tungsteno come sorgente di illuminazione del campione, rilevatori di elettroni secondari (SE) e retrodiffusi (BSE) ed un moderno sistema per il vuoto.

Per la determinazione dei parametri morfologici e dimensionali delle particelle, si è scelto di rivestire in oro il supporto destinato all'analisi dell'immagine, per favorire la conducibilità e non caricare elettricamente il campione.

Con questa apparecchiatura sono state dunque ricavate immagini digitali con risoluzione massima di 1280x960 pixel di porzioni dei filtri campionati, a quattro ingrandimenti (100X, 1000X, 5000X e 10000X), ciascuno dei quali permette di indagare le particelle ed ottenere un livello di informazione differente.



Figura 2 Il Microscopio a Scansione Elettronica disponibile presso il DCCISM dell'Università di Pisa.

Le immagini con ingrandimento 1000X, ad esempio, hanno una superficie di circa $1.23 \cdot 10^4$ micrometri quadri e danno informazioni rappresentative sul numero complessivo di particelle collezionate sull'intero filtro, essendo la densità di particelle sostanzialmente uniforme su tutta la superficie dello stesso.

Gli ingrandimenti 5000X e 10000X, invece, danno informazioni sulle popolazioni di particelle di dimensioni più piccole, fino a diametri di poche decine di nanometri.

Alle immagini così ottenute sono state applicate tecniche di analisi delle immagini, che hanno consentito di estrarre dalle immagini le caratteristiche dimensionali e morfologiche delle particelle analizzate.

Il microscopio a scansione elettronica utilizzato è accoppiato ad un rivelatore a spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray analysis), che sfrutta l'emissione di raggi X dal campione, per effetto dell'interazione del campione stesso con un flusso di elettroni ad alta energia.

Il rivelatore utilizzato è del tipo a dispersione di energia EDS, che, sfruttando l'interazione fra i raggi X emessi dal campione ed un cristallo di silicio, opportunamente drogato con litio e rivestito alle estremità con uno strato di oro e mantenuto sottovuoto, permette di ricavare informazioni circa la composizione elementare delle singole particelle.

Per la determinazione della composizione elementare delle PM sul filtro, tramite il sistema EDS (Oxford Inc.) montato sul SEM la ricopertura con un materiale metallico, diversamente da quanto effettuato in precedenza, non è utilizzabile, poiché questo influenzerebbe lo spettro di emissione e di conseguenza la determinazione analitica.

L'immagine viene ottenuta tramite elettroni retrodiffusi (BSE), ma, pur essendo la risoluzione spaziale ottenuta per immagini da elettroni retrodiffusi inferiore a quella ottenibile con gli elettroni secondari (SE), le immagini da elettroni retrodiffusi consentono di ottenere il cosiddetto

contrasto di fase, ossia la distribuzione spaziale delle varie fasi presenti nel campione.

Il risultato di tale analisi permette di ottenere la determinazione semi-quantitativa della composizione elementare di ogni singola particella, con una risoluzione nominale di $Z \cdot 5$, che corrisponde agli elementi: B, C, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Pb etc.

L'ANALISI DELLE IMMAGINI

Le tecniche di analisi delle immagini consistono in un insieme di metodi e strumenti che consentono di estrarre dalle immagini le caratteristiche quantitative degli oggetti presenti sull'immagine stessa, in questo caso delle particelle analizzate al microscopio a scansione elettronica.

Alle immagini ottenute al SEM in scala di grigio è stata applicata un'apposita procedura di analisi delle immagini, che ha permesso di riconoscere e separare le particelle dallo sfondo, sulla base dello studio degli istogrammi dei livelli di grigio delle immagini, e di misurarne i principali parametri dimensionali e morfologici utili alla caratterizzazione.

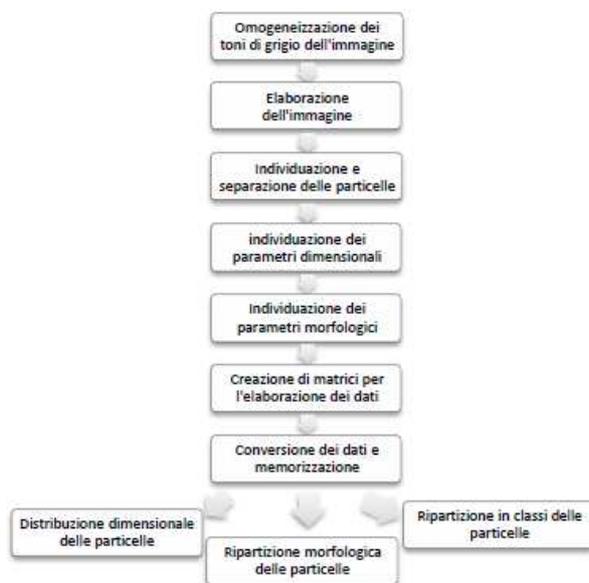


Figura 3 Procedura per l'analisi delle immagini sviluppata tramite software Matlab®.

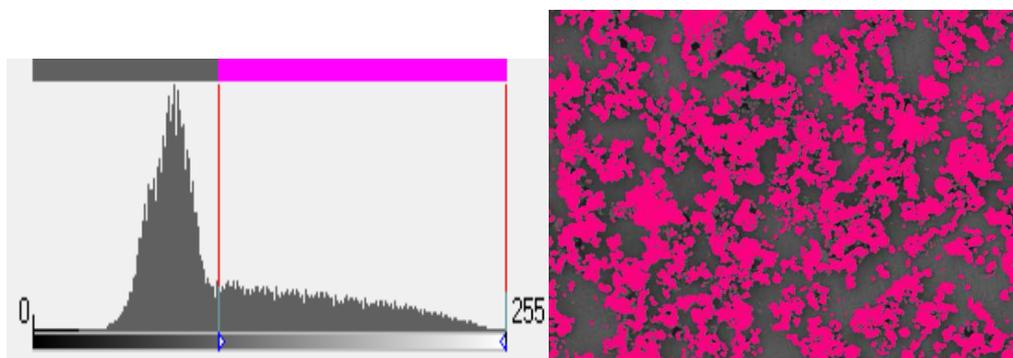


Figura 4 Scelta del tono di grigio per la segmentazione dell'immagine sulla base dell'istogramma dei livelli di grigio.



Le immagini ottenute al SEM per ognuno dei filtri sono state dunque elaborate tramite un apposita procedura di analisi delle immagini, tradotta in un software [Grassi et. al. 2004, Grassi et al. 2006], che ricreando le funzioni tipiche di un software commerciale per l'analisi delle immagini, permette di effettuare il conteggio di tutte le particelle raccolte sul filtro e di misurarne i parametri dimensionali di base: diametro medio, area e perimetro di ciascuna particella. Una volta creata la base di dati, il software permette di calcolare le distribuzioni dimensionali in numero, area e volume per ognuno dei campioni analizzati.

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

I risultati così ottenuti dall'analisi delle immagini sono stati elaborati al fine di ricostruire la distribuzione dimensionale delle particelle, in numero, in superficie ed in volume, e di classificare le particelle analizzate su base morfologica e dimensionale, anche ai fini dell'individuazione delle principali sorgenti.

A tale scopo è stata utilizzata una procedura appositamente sviluppata [Grassi et al., 2006], che sulla base di informazioni relative alla misura dei principali parametri dimensionali e morfologici delle particelle, permette di suddividerle in gruppi, ciascuno dei quali riconducibile ad una specifica sorgente di emissione.

	Deq.	Aspetto	Rotondità	Dimensione Frattale
Dust	> 3.36 μm	> 1.27	> 1.08	> 1.13
	< 7.90 μm	< 1.73	< 2.4	< 1.05
Biogenic	> 3.46 μm	> 0.93	> 0.83	> 1.05
	< 6.82 μm	< 2.86	< 4.07	< 1.13
Salt	< 6.16 μm	> 0.82	> 1.17	> 1.03
	> 4.0 μm	< 1.96	< 1.57	< 1.09
Soot Cluster	> 0.75 μm	> 1.14	> 0.81	> 1.06
	< 12.73 μm	< 2.02	< 4.25	< 1.24
Soot UF	< 1.19 μm	> 0.98	> 4.03	> 1.16
		< 3.36	< 11.7	< 1.26

Tabella 1 Matrice utilizzata per la classificazione delle particelle e l'individuazione delle sorgenti

L'analisi dell'immagine effettuata sulle particelle analizzate mediante il sistema SEM-EDX, inoltre, svolta con la stessa metodologia appena descritta, permette di determinare i parametri dimensionali e morfologici delle singole particelle, da accoppiare ai risultati relativi alla composizione elementare delle particelle analizzate, con la possibilità di ricavare importanti informazioni sulla natura delle stesse.



RISULTATI

A seguito dei risultati ottenuti dal Progetto della Regione Toscana PaTOS1 (autunno 2005 – autunno 2006), l'Amministrazione Regionale ha ritenuto utile proseguire questa attività, con gli stessi soggetti coinvolti nel precedente progetto, con l'obiettivo di approfondire le conoscenze acquisite per il PM10 anche sul PM2.5, proponendo il progetto PATOS2 (estate 2009-primavera 2010).

Mentre il precedente progetto aveva preso in esame sei siti dislocati sul territorio regionale, nel successivo progetto PATOS 2 i siti di campionamento sono stati limitati a tre, due dei quali già presenti nel progetto precedente. Questi ultimi sono stati ritenuti rappresentativi di differenti tipologie di zone, dove è presente una stazione di rilevamento facente parte di una rete pubblica e nei quali sono stati effettuati i campionamenti.

I tre siti in esame, con i corrispondenti periodi di campionamento, sono mostrati nella seguente tabella.

PROGETTO PATOS 2			
STAZIONE	SITO	TIPO STAZIONE	PERIODO DI CAMPIONAMENTO
FIRENZE	viale Antonio Gramsci	Urbana/Traffico	12/06/2009 - 22/06/2009
			23/10/2009 - 28/10/2009
			08/02/2010 - 15/02/2010
			29/03/2010 - 06/04/2010
FIRENZE	viale Ugo Bassi	Urbana/Fondo	30/10/2009 - 13/11/2009
			15/02/2010 - 22/02/2010
			03/05/2011 - 10/05/2011
LIVORNO	Villa Maurogordato	Periferica/Fondo	28/08/2009 - 04/09/2009
			07/12/2009 - 13/12/2009
			15/01/2010 - 22/01/2010
			23/06/2010 - 30/06/2010

Tabella 2 Siti e periodi di campionamento relativi al Progetto PATOS2

I campionamenti e le analisi svolti in ambito del progetto PATOS2, relativamente all'attività prevista per il DICCSM ai fini della caratterizzazione dimensionale e morfologica del particolato, hanno interessato periodi variabili da 7 a 15 giorni per ciascuna stagione nelle stazioni di Firenze Viale GRAMSCI, classificata come Urbana/Traffico, Firenze Viale BASSI, classificata come Urbana/Fondo e LIVORNO, Villa Maurogordato, classificata Periferica/Fondo.

Sono stati raccolti in totale 33 campioni e l'analisi effettuata attraverso la metodologia precedentemente descritta ha portato i risultati che saranno mostrati nei paragrafi successivi.

Distribuzioni dimensionali e numeriche

L'analisi delle immagini ai diversi ingrandimenti ha permesso di ricavare i parametri dimensionali delle particelle raccolte, dai quali è stato poi possibile ricostruire le distribuzioni dimensionali in volume, superficie e numero delle particelle.

Di seguito si mostrano i grafici relativi alle distribuzioni medie in volume, superficie e numero delle particelle nelle singole stagioni di campionamento per i tre siti esaminati.

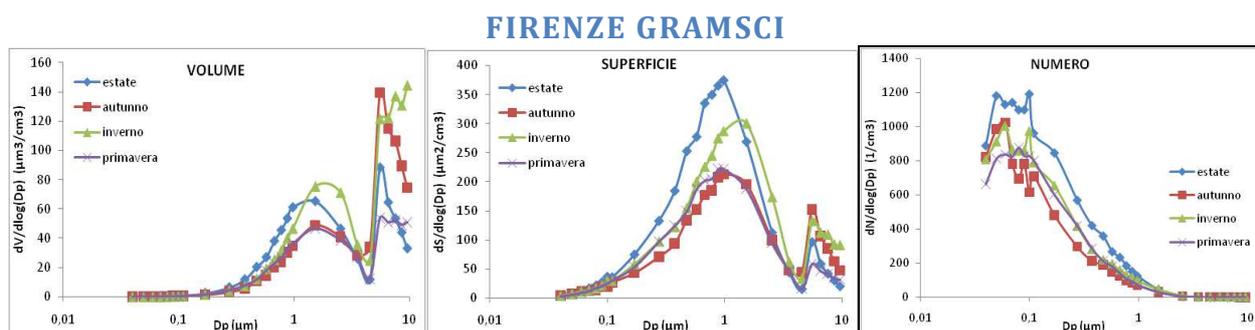


Figura 5 Distribuzioni medie in volume, superficie e numero sito di Firenze GRAMSCI.

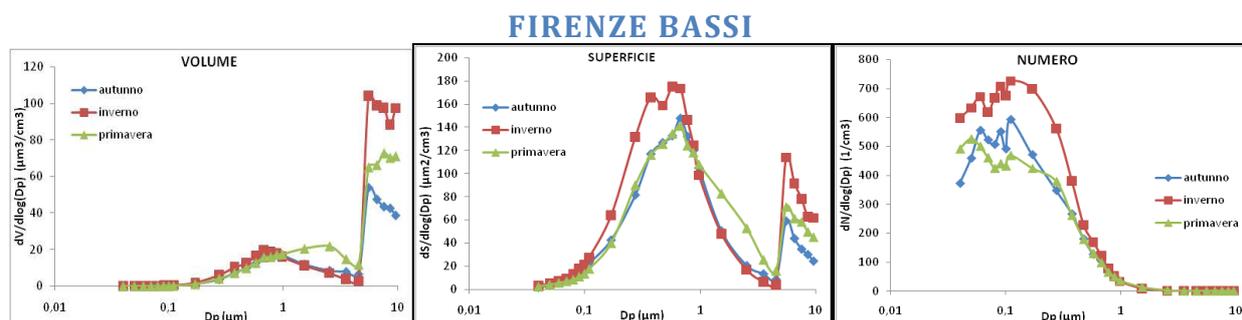


Figura 6 Distribuzioni medie in volume, superficie e numero sito di Firenze BASSI.

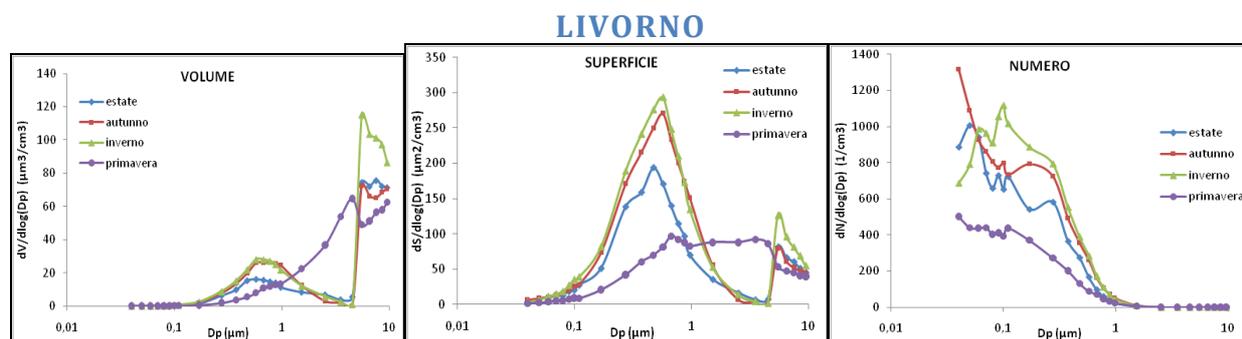


Figura 7 Distribuzioni medie in volume, superficie e numero sito di Livorno.

CONFRONTI FRA DISTRIBUZIONI MEDIE

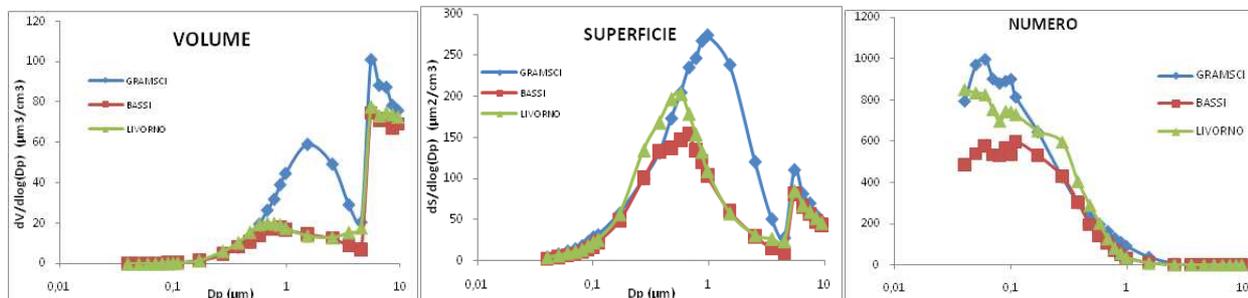


Figura 8 Distribuzioni medie in volume, superficie e numero di confronto.

Dall'osservazione delle distribuzioni medie in volume, superficie e numero per i tre siti emergono differenze ed analogie sia in termini di livelli di concentrazione di particelle che di andamenti delle distribuzioni. La distribuzione in volume, caratterizzata da un andamento bimodale, presenta valori di concentrazione nettamente più elevati per il sito di Firenze GRAMSCI rispetto alle altre stazioni, che invece presentano valori medi simili per l'intero intervallo dimensionale. La distribuzione in superficie, caratterizzata anch'essa dal tipico andamento bimodale, presenta ulteriormente valori di concentrazione più elevati nel sito di Firenze GRAMSCI, rispetto agli altri siti, e valori mediamente più bassi per il sito di Firenze BASSI, relativamente alla frazione ultra-fine ($D_p < 1 \mu\text{m}$), mentre per la frazione grossolana i livelli medi di concentrazione sono paragonabili per tutti e tre i siti. La distribuzione in numero delle particelle, infine, presenta valori di concentrazione mediamente più elevati per il sito di Firenze GRAMSCI, relativamente a particelle con D_p intorno a $0.1 \mu\text{m}$, e per il sito di LIVORNO per dimensioni maggiori.

Ripartizione in classi dimensionali

La definizione di particolato più frequentemente utilizzata, ossia quella prevista dalla normativa, prevede la distinzione di classi dimensionali comunemente identificate come PM₁₀, PM_{2.5} e PM₁, ossia le frazioni di materiale particolato aventi dimensioni rispettivamente inferiori a $10 \mu\text{m}$, $2.5 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$. Ciascuna delle tre classi dimensionali contribuisce in maniera diversa alla concentrazione di particolato rilevato, perciò dalla determinazione del contributo di ciascuna di queste alla concentrazione in volume totale si possono ricavare importanti informazioni. Nei grafici che seguono si riportano i contributi percentuali medi al volume delle tre classi dimensionali nei tre siti esaminati, espressi come contributo medio per ciascuna stagione.

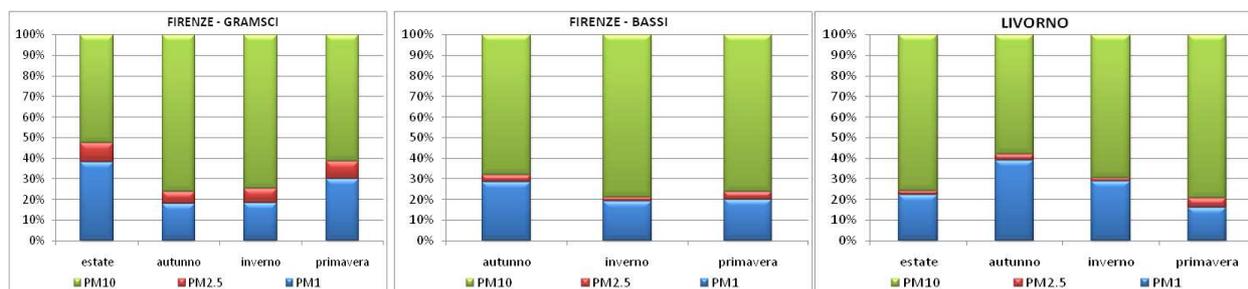


Figura 9 Ripartizione in classi dimensionali (% in volume). Firenze GRAMSCI, Firenze BASSI e LIVORNO.

Per il sito di **Firenze GRAMSCI** in autunno ed in inverno risulta maggiore il contributo al volume della frazione grossolana PM10, mentre in estate ed in primavera risultano importanti i contributi sia della frazione ultrafine PM1 che di quella fine PM2.5.

Per il sito di **Firenze BASSI** in inverno e in primavera risulta maggiore il contributo al volume della frazione grossolana PM10, in autunno risulta importante il contributo della frazione ultrafine, mentre il contributo della frazione intermedia PM2.5 risulta trascurabile nelle tre stagioni.

Per il sito di **LIVORNO** in estate ed in primavera risultano significativi i contributi al volume della frazione grossolana PM10, mentre in autunno ed inverno i contributi della frazione ultrafine PM1 sono maggiori rispetto alle altre stagioni. Il contributo della frazione intermedia, corrispondente al PM2.5, risulta nelle quattro stagioni di campionamento pressoché trascurabile.

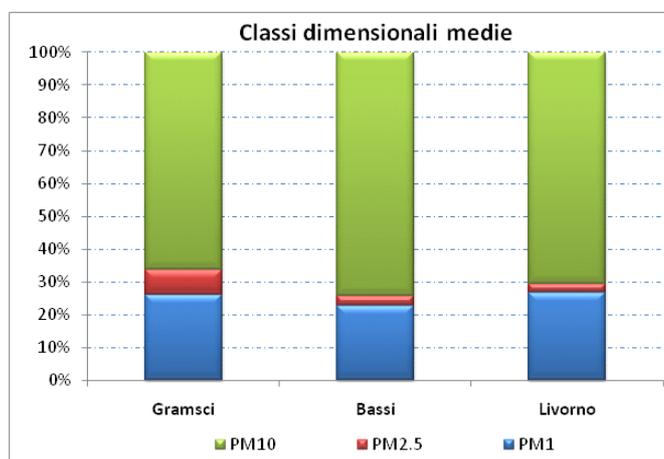


Figura 10 Ripartizione in classi dimensionali (% in volume). Confronto fra contributi medi nelle tre stazioni.

Dall'osservazione dei risultati relativi alla ripartizione in classi dimensionali delle particelle raccolte nei tre siti, emerge la prevalenza della frazione grossolana PM10 nel sito di Firenze Bassi rispetto alle altre stazioni, e quella della frazione ultrafine PM1 nei siti di Livorno e Firenze Gramsci. Il contributo relativo alla frazione fine PM2.5 è risultato pressoché trascurabile, ad eccezione del sito di Firenze Gramsci, dove rappresenta comunque un contributo limitato (8%).

Concentrazioni totali

L'elaborazione dei risultati ottenuti attraverso l'analisi delle immagini ha permesso di ricavare le concentrazioni in volume, superficie e numero delle particelle raccolte sui singoli campioni, individuare il contributo delle tre principali classi dimensionali al volume totale e correlare i risultati con le concentrazioni gravimetriche medie corrispondenti al periodo di campionamento dei singoli filtri, misurate dalle centraline per il rilevamento della Qualità dell'Aria, in corrispondenza delle quali sono stati effettuati i campionamenti.

Nelle seguenti tabelle sono mostrati i risultati relativi ai singoli campioni (a) ed i valori medi di concentrazione per i tre siti in esame (b).

FIRENZE GRAMSCI											
campione	data	volume	superficie	numero	PM10	PM1	PM2.5	PM10	% PM1	% PM2.5	% PM10
GE12	15/06-17/06	711,2552809	3397,183023	13301,2087	32	283,6924742	58,88756164	368,6752451	39,89%	8,28%	51,83%
GE13	17/06-19/06	883,8408033	3847,128199	13698,08861	34,34	314,7759149	88,22032788	480,8445605	35,61%	9,98%	54,40%
GE14	19/06-22/06	498,9300157	2394,974436	8679,706613	26,75	202,1804306	48,42060698	248,328978	40,52%	9,70%	49,77%
GE08	23/10-25/10	822,1140839	2234,133731	8156,367877	31,33	146,3606306	48,75227749	627,0011758	17,80%	5,93%	76,27%
GE09	26/10-28/10	5276,718273	16622,78809	89502,92121	56,33	1009,8595	45,50739188	4221,351381	19,14%	0,86%	80,00%
S104	8/02-10/02	1068,815794	3136,636052	7705,423137	50	210,0163422	96,90304911	761,8964022	19,65%	9,07%	71,28%
S103	10/02-12/02	1134,621249	3355,777267	13004,02415	43	222,4883544	86,4836475	825,6492468	19,61%	7,62%	72,77%
S105	12/02-15/02	965,6301584	2254,318302	7476,78609	69,75	143,4229507	43,30518447	778,9020233	14,85%	4,48%	80,66%
S26	29/03-31/03	863,7386958	2676,57391	11163,02654	39	191,2048986	44,6050048	627,9287924	22,14%	5,16%	72,70%
S27	31/03-2/04	467,9939267	2382,124962	9415,746102	34,5	192,8028326	52,86407994	222,3270124	41,20%	11,30%	47,51%
S28	2/04-6/04	301,0579896	1395,29502	5302,354603	29	106,5183456	42,08712009	152,4525239	35,38%	13,98%	50,64%
FIRENZE BASSI											
campione	data	volume	superficie	numero	PM10	PM1	PM2.5	PM10	% PM1	% PM2.5	% PM10
BS10	30/10-2/11	423,1818408	1679,204339	5681,792018	26	134,3778032	11,38563102	277,4184066	31,75%	2,69%	65,56%
BS11	2/11-4/11	574,2423195	2428,25946	11248,30425	19	190,4387499	17,6448375	366,158732	33,16%	3,07%	63,76%
BS12	4/11-11/11	304,7445791	975,3984079	5045,646999	15	70,64887661	9,536191623	224,5595108	23,18%	3,13%	73,69%
BS13	11/11-11/13	162,92993	404,9149444	866,6410268	48	22,78673027	9,322421846	130,8207779	13,99%	5,72%	80,29%
S23	15/02-17/02	788,2406974	2168,811077	8983,40327	28,67	141,8916932	8,792737815	637,5562663	18,00%	1,12%	80,88%
S24	17/02-19/02	616,5684491	1746,191212	7408,824403	20	113,4836464	9,425404848	493,6593978	18,41%	1,53%	80,07%
S25	19/02-22/02	494,8324506	1560,88985	6522,1745	23	109,8390778	15,37283206	369,6205407	22,20%	3,11%	74,70%
S29	3/05-5/05	718,9440707	1994,559367	7954,139579	14,67	123,656743	39,40889138	555,8784364	17,20%	5,48%	77,32%
S30	5/05-7/05	465,7861528	1448,010921	3399,242427	9,67	109,7096134	16,80704396	339,2694955	23,55%	3,61%	72,84%
S31	7/05-10/05	372,0255675	1148,648148	4815,708921	13,25	76,36916265	5,679545915	289,9768589	20,53%	1,53%	77,95%
LIVORNO MAUROGORDATO											
campione	data	volume	superficie	numero	PM10	PM1	PM2.5	PM10	% PM1	% PM2.5	% PM10
MG15	28/08-31/08	336,7675145	1294,877928	7545,610827	24	88,38501903	8,647605746	239,7348898	26,25%	2,57%	71,19%
MG16	31/08-2/09	639,3528019	1844,954173	8290,885962	21	117,9679617	8,826224043	512,5586162	18,45%	1,38%	80,17%
MG17	2/09-4/09	518,6738128	1717,859581	9671,73307	23	114,9682572	7,907214083	395,7983415	22,17%	1,52%	76,31%
S14	7/12-9/12	511,5763422	2068,756107	7893,378032	14	158,4189141	10,93687809	342,22055	30,97%	2,14%	66,90%
S15	9/12-11/12	220,5217317	1615,589916	13821,23595	12	131,5044365	9,406856566	79,61043868	59,63%	4,27%	36,10%
S16	11/12-13/12	871,5044649	2980,548746	9320,565828	10	230,7651985	17,02395011	623,7153162	26,48%	1,95%	71,57%
S17	15/01-18/01	547,5259733	2039,729271	9470,055631	15	150,9438987	8,934766528	933,7127398	27,57%	1,63%	70,80%
S18	18/01-20/01	389,5312007	1954,19988	10128,63025	11	150,8604241	5,851742196	620,968148	38,73%	1,50%	59,77%
S19	20/01-22/01	1179,885135	3502,976517	12989,2224	10	239,8474822	21,60753963	2084,170133	20,33%	1,83%	77,84%
S32	23/06-25/06	283,2519116	1023,707961	4725,010953	18	72,9726626	12,6965016	197,5827474	25,76%	4,48%	69,76%
S33	25/06-28/06	467,0345478	1151,750277	2403,427591	16	65,65774534	24,09688138	377,2799211	14,06%	5,16%	80,78%
S34	28/06-30/06	824,1326207	1592,82439	2779,287769	22	69,42621643	30,52180779	724,1845965	8,42%	3,70%	87,87%

Risultati relativi ai singoli campioni analizzati.

PATOS2	Num (1/cm3)	Area (µm2/cm3)	Vol (µm3/cm3)	PM10 (µg/m3)	% PM1	% PM2.5	% PM10	PM1	PM2.5	PM10
GRAMSCI	17036,878	3972,4485	1181,3378	40,545455	27,80%	7,85%	64,35%	274,84752	59,639659	846,85067
BASSI	6192,5877	1555,4888	492,14961	21,726	22,20%	3,10%	74,70%	109,32021	14,337554	368,49184
LIVORNO	8253,2537	1898,9812	565,81317	16,263333	26,57%	2,68%	70,75%	132,64318	13,871497	594,2947

b) risultati relativi alle medie per ciascun sito.



Dall'osservazione dei risultati relativi alle concentrazioni medie in volume, superficie e numero delle particelle campionate ed analizzate nelle tre stazioni, emergono importanti considerazioni riguardo alle differenze fra le stazioni.

Ad esempio, il sito di **Firenze GRAMSCI** presenta concentrazioni medie ed un contributo medio al volume della frazione fine PM_{2.5} superiori rispetto alle altre stazioni, seppur con una certa variabilità stagionale, con valori di concentrazione in volume più alti in autunno e inverno, ed in superficie ed in numero in estate ed inverno

Il sito di **Firenze BASSI**, presenta invece valori di concentrazione media in numero, superficie e volume mediamente inferiori alle altre due stazioni, ma concentrazioni in massa intermedie, ed un contributo medio della frazione grossolana PM₁₀ superiore alle altre. Dal punto di vista della variabilità stagionale delle concentrazioni, risultano valori più elevati in volume in inverno e primavera, con massimi invernali anche in superficie e numero.

Il sito di **LIVORNO**, infine, pur presentando valori medi di concentrazione intermedi rispetto alle altre stazioni, mostra un valore medio di concentrazione in massa più basso. I valori di concentrazione in volume sono più elevati in inverno, mentre quelli in superficie ed in numero risultano più elevati in autunno rispetto alle altre stagioni, con valori talvolta maggiori rispetto alle altre stazioni.

Influenza delle condizioni meteorologiche

Le variabili meteorologiche, come velocità e direzione del vento, intensità delle precipitazioni, umidità relativa e pressione atmosferica, possono contribuire ai livelli degli inquinanti rilevati in un'area, in particolare per le polveri aerodisperse. Queste variabili possono difatti regolare, ad esempio, la velocità con cui le particelle vengono trasportate e disperse in atmosfera, oppure determinare condizioni meteorologiche favorevoli all'accumulo di particolato in atmosfera o la deposizione al suolo di particelle e la loro rimozione.

Un esempio di elaborazione dei risultati ottenuti dall'analisi delle immagini delle particelle consiste nella valutazione di una possibile correlazione con le variabili meteorologiche, in particolare velocità e direzione del vento prevalente, che possono influenzare le concentrazioni di particelle presenti in atmosfera.

A tale scopo sono stati utilizzati i dati meteorologici ricavati dal database predisposto dal Consorzio LaMMa, che riporta i dati registrati a livello delle varie stazioni dislocate sul territorio regionale.

Sono state ricavate, dunque, le misure di velocità media e direzione del vento prevalente, nei giorni corrispondenti ai singoli campionamenti, ponendoli poi a confronto con i dati ricavati dalle elaborazioni delle immagini e con le misure di concentrazione gravimetrica di particolato.

Dai risultati delle elaborazioni è emerso che, mentre ad esempio per la stazione di Firenze Gramsci la velocità del vento ha un effetto inverso sulle concentrazioni, ossia un aumento

della velocità del vento produce una riduzione generale in concentrazione di particelle, per il sito di Livorno tale relazione è variabile in funzione della direzione del vento prevalente.

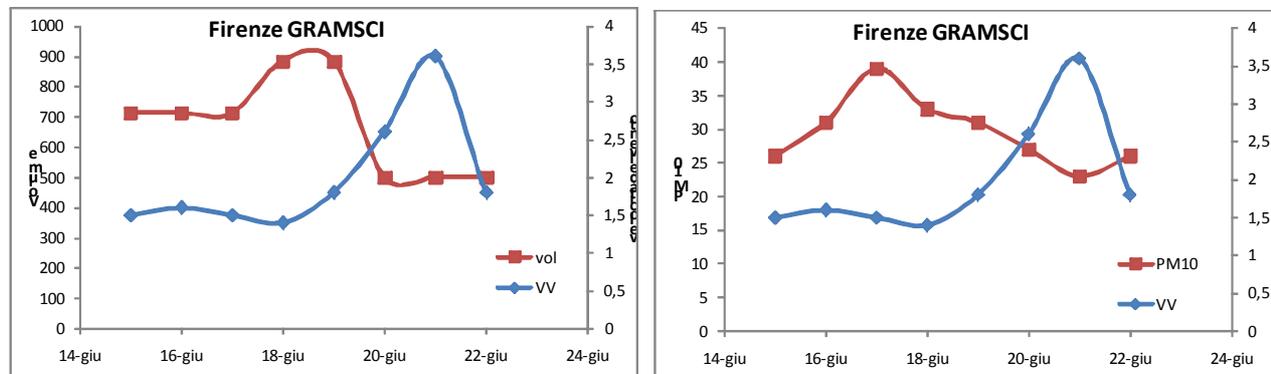


Figura 11 Esempio di confronto fra velocità del vento e concentrazione in volume (sx) e concentrazione gravimetrica (dx) (Firenze Gramsci).

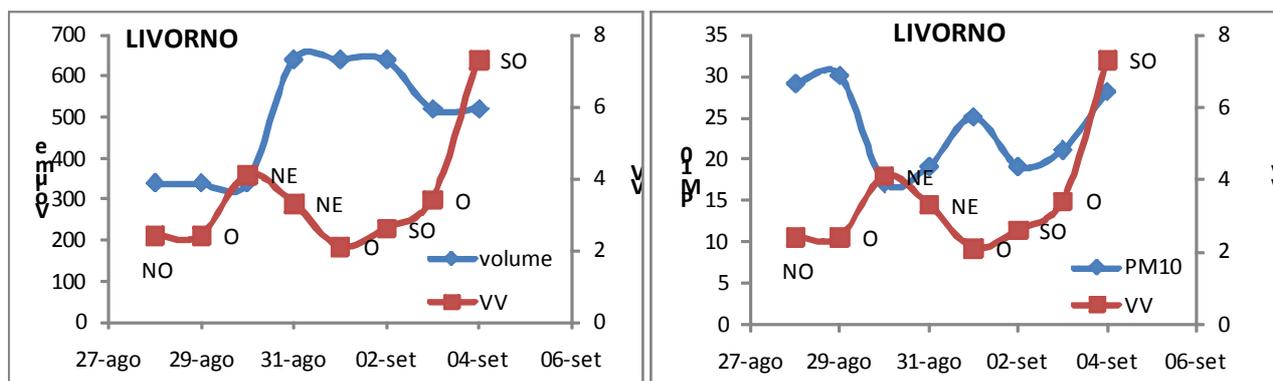


Figura 12 Esempio di confronto fra velocità del vento e concentrazione in volume (sx) e concentrazione gravimetrica (dx) (Livorno).

Osservando i grafici sovrastanti si nota un andamento opposto nei due parametri nella stazione di **Firenze GRAMSCI**: un aumento della velocità del vento, infatti, provoca in genere una riduzione della concentrazione in volume, con effetto di diluizione. Viceversa, una riduzione della velocità del vento favorisce l'aumento della concentrazione in volume di particelle.

Per quanto riguarda il sito di **LIVORNO**, inoltre, la relazione tra concentrazione in volume delle particelle e la velocità del vento assume un significato diverso al variare della direzione del vento prevalente. Difatti, per provenienza da NE ad una riduzione della velocità del vento corrisponde un aumento in volume, viceversa, per condizioni di vento proveniente da O-SO l'aumento di velocità del vento corrisponde a minime variazioni nella concentrazione in volume, come conseguenza dell'apporto di particelle di caratteristiche ed origine diversa.

Composizione elementare

L'elaborazione dei risultati ottenuti applicando la procedura per l'analisi delle immagini alle particelle analizzate attraverso il sistema SEM-EDX, accoppiati ai risultati relativi alla composizione elementare delle singole particelle analizzate, ha permesso di individuare la composizione percentuale media delle particelle campionate nei tre siti in esame, in funzione delle dimensioni delle particelle. Di seguito vengono mostrati i risultati relativi alla composizione percentuale di particelle campionate nei tre siti, in funzione delle dimensioni, ed il confronto fra la composizione media dei filtri campionati nei tre siti.

FIRENZE GRAMSCI

COMPOSIZIONE MEDIA FIRENZE GRAMSCI															
Dp (µm)	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cl	Fe	Br	Ba	Cu	Zn	Sn	Nb
Dp <1	0,000%	0,481%	1,442%	2,885%	1,923%	1,442%	2,404%	0,000%	1,923%	0,000%	0,481%	0,962%	0,000%	0,000%	0,000%
1 < Dp < 2.5	2,404%	4,327%	12,981%	18,269%	3,365%	2,404%	12,019%	0,000%	12,019%	0,481%	0,481%	4,327%	0,000%	0,000%	0,000%
2.5 < Dp < 10	0,481%	4,808%	9,615%	13,462%	0,962%	1,923%	8,654%	0,481%	9,615%	0,000%	0,481%	3,365%	0,962%	0,481%	0,481%

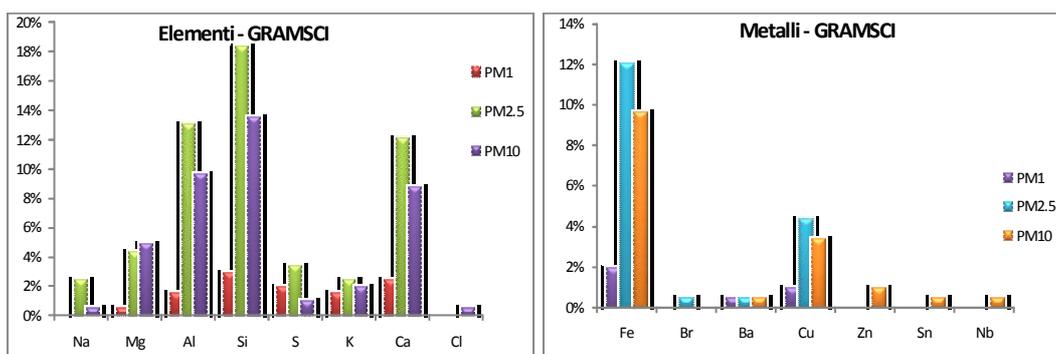


Figura 13 Risultati relativi alla composizione elementare media di particelle in funzione delle tre principali classi dimensionali – Firenze GRAMSCI.

FIRENZE BASSI

COMPOSIZIONE MEDIA FIRENZE BASSI								
Dp (µm)	Ca	Si	Mg	S	Al	K	Cu	Fe
Dp <1	3,333%	0,000%	0,000%	5,000%	0,000%	0,000%	0,000%	1,667%
1 < Dp < 2.5	16,667%	3,333%	0,000%	15,000%	1,667%	1,667%	0,000%	8,333%
2.5 < Dp < 10	15,000%	15,000%	8,333%	11,667%	11,667%	5,000%	1,667%	8,333%

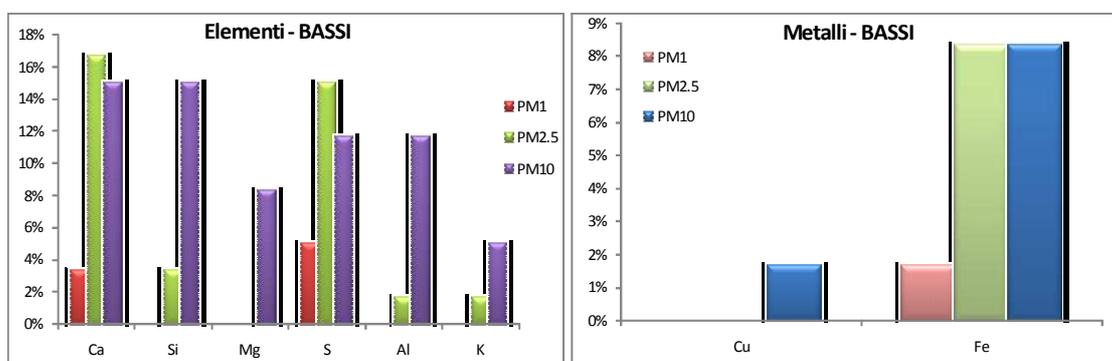


Figura 14 Risultati relativi alla composizione elementare media di particelle in funzione delle tre principali classi dimensionali – Firenze BASSI.

LIVORNO

COMPOSIZIONE MEDIA LIVORNO													
Dp (µm)	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Ti	Mn	Cu	V	Ni
Dp<1	0,462%	0,298%	1,933%	2,962%	1,442%	0,000%	0,365%	0,394%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%
1<Dp<2.5	3,308%	4,135%	21,865%	76,260%	17,048%	2,019%	15,846%	77,827%	1,202%	0,269%	5,808%	1,740%	0,894%
2.5<Dp<10	0,462%	6,337%	19,442%	71,577%	6,231%	2,519%	32,298%	12,038%	14,337%	0,000%	0,000%	0,000%	0,000%

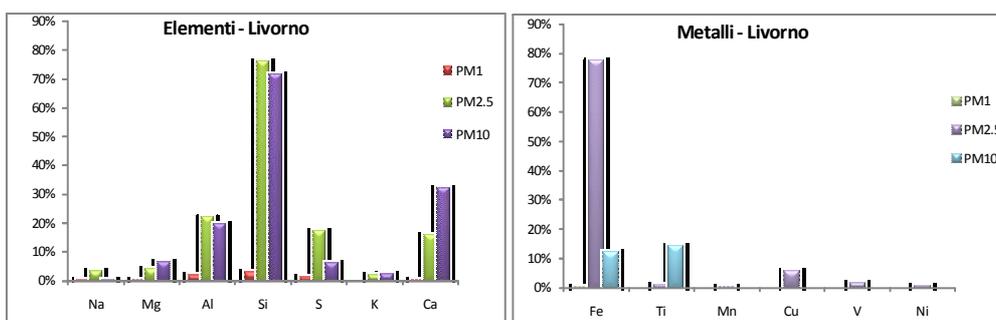


Figura 15 Risultati relativi alla composizione elementare media di particelle in funzione delle tre principali classi dimensionali – LIVORNO.

CONFRONTI

COMPOSIZIONE MEDIA IN ELEMENTI								
SITO	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cl
LIVORNO	11,54%	23,08%	50,00%	53,85%	29,81%	16,35%	25,00%	0,00%
GRAMSCI	2,86%	9,52%	23,81%	34,29%	6,19%	5,71%	22,86%	0,48%
BASSI	3,23%	4,84%	11,29%	20,97%	46,77%	33,87%	17,74%	1,61%

COMPOSIZIONE MEDIA IN METALLI											
SITO	Fe	Br	Ti	Ba	Mn	Cu	V	Ni	Nb	Zn	Sn
LIVORNO	45,19%	0,00%	1,92%	0,00%	0,96%	3,85%	0,96%	0,96%	0,00%	0,00%	0,00%
GRAMSCI	23,33%	0,48%	0,00%	1,43%	0,00%	8,57%	0,00%	0,00%	0,48%	0,95%	0,48%
BASSI	14,52%	1,61%	0,00%	0,00%	0,00%	1,61%	0,00%	0,00%	0,00%	1,61%	0,00%

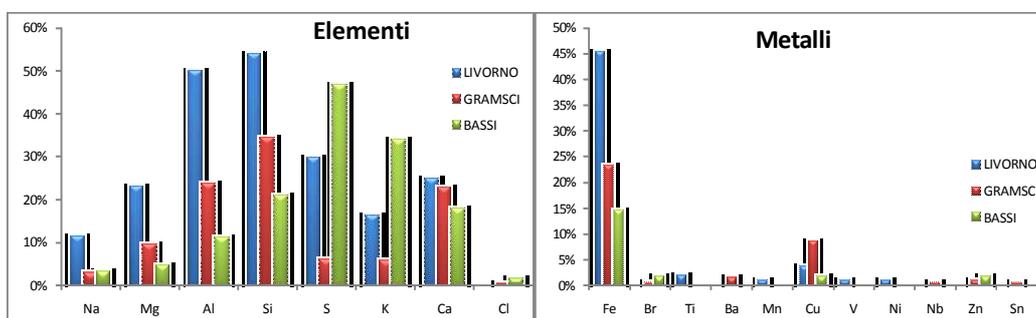


Figura 16 Confronto fra risultati relativi alla composizione elementare media di particelle campionate nei tre siti in esame.

Dal confronto fra composizione media percentuale dei filtri raccolti nei tre siti in esame emergono significative differenze in termini di elementi e metalli presenti.

Ad esempio, il sito di **LIVORNO** mostra contenuti medi percentuali in Na, Mg, Al, Si, Ca, Fe, Ti e Mn superiori rispetto agli altri siti, il sito di **Firenze GRAMSCI** presenta contenuti maggiori in

metalli quali Ba, Cu, Nb e Sn superiori rispetto agli altri siti e valori mediamente intermedi di composizione in elementi. Il sito di **Firenze BASSI**, infine, mostra concentrazioni di elementi mediamente inferiori rispetto agli altri siti, ad eccezione di S, K e Cl, ed anche di metalli, eccetto Br e Zn.

Caratterizzazione morfologica

L'utilizzo delle tecniche di analisi delle immagini, attraverso il software Image Pro Plus®, software commerciale per l'analisi delle immagini, permette di misurare non soltanto le dimensioni delle particelle, per ricavarne informazioni sulle distribuzioni dimensionali, ma anche i principali parametri morfologici delle particelle, fra cui la dimensione frattale e la rotondità. Quest'ultima è un parametro utile a valutare la somiglianza della particella ad un oggetto di forma circolare, ed è definita in funzione del rapporto fra il perimetro e l'area della particella ($RD=P^2/4\pi Area$). La dimensione frattale è un parametro importante, definito genericamente come misura della variazione del perimetro dell'oggetto al variare della scala di misurazione, in quanto permette di identificare particelle caratterizzate da una struttura frattale, riconducibili cioè ad accrescimento per coagulazione tipico di particelle di soot, emesse da processi di combustione e principalmente da traffico veicolare. La correlazione fra le misure dei due parametri morfologici e le dimensioni delle particelle permette di ricavare ulteriori informazioni sulla natura delle particelle, relativamente ai processi di formazione e trasformazione che esse hanno subito, e dunque utili all'identificazione delle principali sorgenti di emissione, dato che la dimensione e la forma delle particelle riflettono la tipologia delle sorgenti e dei processi che le hanno generate.

Sulla base di questi parametri è possibile identificare particelle caratterizzate da specifici valori dei parametri morfologici e dimensionali e riconducibili ad una specifica tipologia di sorgente, come mostrato nei grafici seguenti.

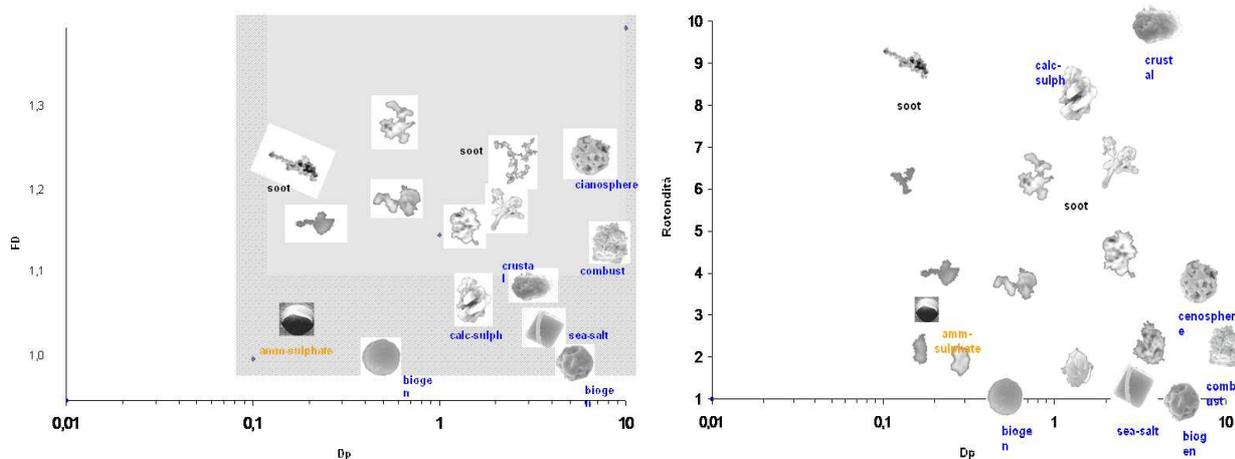


Figura 17 Esempi di particelle caratteristiche per combinazioni di valori di dimensione frattale FD (sx) e Rotondità (dx) e dimensioni

Dall'osservazione dei grafici si può chiaramente vedere come variano le tipologie di particelle e le caratteristiche al variare dei valori dei parametri: le particelle in basso presentano valori di dimensione frattale e rotondità ridotti e sono caratterizzate da forme generalmente regolari, derivanti principalmente da sorgenti naturali, che danno luogo a particelle di sali, particelle biologiche e particelle cristalline; le particelle più in alto nel diagramma, invece, sono caratterizzate da dimensione frattale e rotondità più elevata, caratteristica tipica delle particelle prodotte per combustione, dalla tipica struttura determinata per coagulazione e di forma irregolare e frastagliata.

L'applicazione delle tecniche di analisi delle immagini, precedentemente descritte, alle immagini ottenute attraverso il sistema SEM-EDX delle singole particelle, permette di misurarne i principali parametri dimensionali e morfologici, fra cui le misure di dimensione frattale e rotondità.

La correlazione fra le misure dei due principali parametri morfologici e la dimensione delle particelle permette di ricavare informazioni utili sulla natura delle particelle stesse, in quanto la forma e la dimensione di queste riflettono la tipologia dei processi di formazione e trasformazione che esse hanno subito tra l'emissione ed il campionamento.

Di seguito si riportano i risultati ottenuti attraverso la misurazione dei due parametri morfologici e della dimensione delle particelle analizzate in filtri campionati nei tre siti in esame.

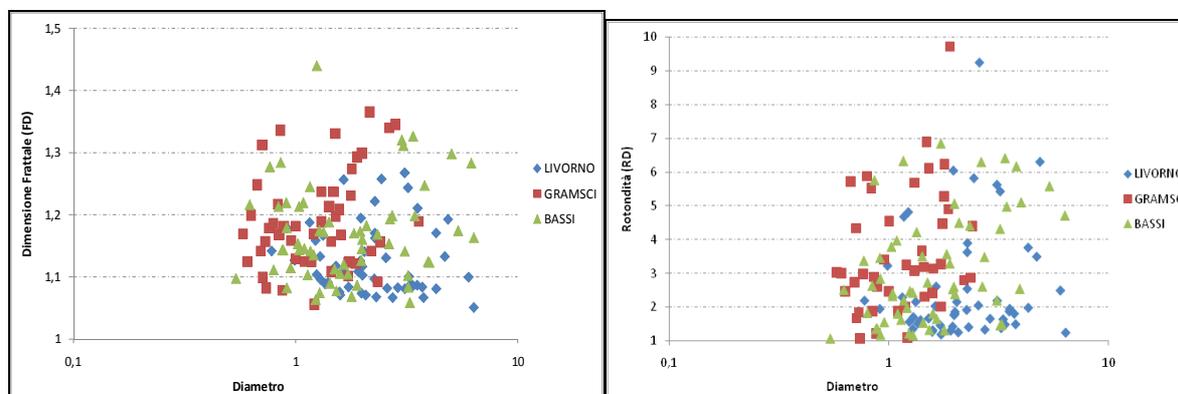


Figura 18 Correlazione fra misura della Dimensione Frattale FD (sx) e Rotondità RD (dx) con la dimensione delle particelle.

I risultati ottenuti permettono di ricavare informazioni sulla tipologia di particelle presenti nei tre siti in esame, sulla base delle misure di dimensioni e forma delle particelle stesse.

Il sito di **Firenze GRAMSCI** mostra, ad esempio, particelle caratterizzate da dimensioni mediamente inferiori alle altre stazioni, a cui corrispondono valori di dimensione frattale e rotondità riconducibili a particelle di *Soot*, sia Ultrafini che come *Clusters*.

Il sito di **Firenze BASSI** presenta una forte variabilità nelle misure dei due parametri morfologici, che si riflette nella variabilità di tipologie di particelle: vi sono sia particelle di *Soot*, caratterizzate da valori di FD e RD elevati ma dimensioni inferiori, sia particelle di origine naturale, come Sali, particelle cristalline e biologiche, di dimensioni maggiori ma valori più bassi dei parametri morfologici.

Il sito di **LIVORNO**, infine, presenta valori di dimensione frattale e rotondità mediamente inferiori rispetto agli altri siti ma dimensioni mediamente superiori, indice di una forte presenza di particelle di origine naturale.

Le osservazioni ricavate dalla correlazione fra i parametri morfologici e dimensionali possono essere ulteriormente confermate dalla relazione fra la misura dei due parametri morfologici delle particelle.

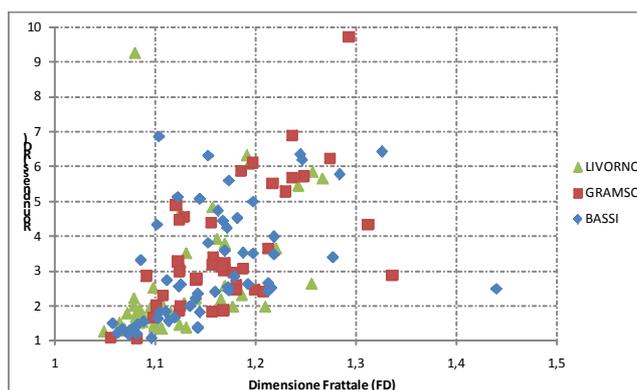


Figura 19 Relazione fra dimensione frattale (FD) e Rotondità (RD) delle particelle.

Le particelle campionate presso il sito di **LIVORNO** mostrano valori mediamente più bassi per i due parametri morfologici rispetto alle altre stazioni, indicando la presenza di particelle di origine prevalentemente naturale, come sali, polveri terrigene e particelle biologiche.

Le particelle campionate a **Firenze GRAMSCI** mostrano valori mediamente elevati nei due parametri, con forte presenza di particelle di *Soot*, mentre quelle campionate a **Firenze BASSI** presentano sia valori tipici di particelle di sali, polveri terrigene e particelle biologiche, che di *Soot*, presenti prevalentemente sottoforma di aggregati.

La caratterizzazione morfologica e dimensionale delle singole particelle ha permesso di confrontare particelle campionate nei tre siti con caratteristiche differenti ed aggiungere importanti informazioni utili all'individuazione delle principali sorgenti di emissione, oltre ai processi di formazione e trasformazione che le particelle hanno subito.

Ripartizione fra sorgenti di emissione

L'applicazione di un criterio dimensionale e morfologico ai risultati ottenuti dall'analisi delle immagini, ha permesso di classificare le particelle analizzate e suddividerle in cinque classi, ciascuna delle quali corrispondente ad una specifica tipologia di sorgente. Sulla base di tali risultati sono stati stimati i contributi percentuali al volume totale delle particelle delle singole tipologie di sorgente.

Le particelle appartenenti ad una stessa classe presentano valori dei principali parametri morfologici e dimensionali compresi all'interno di un intervallo di valori, caratteristico per ciascuna tipologia di sorgente. I valori dei parametri dimensionali e morfologici caratteristici

per ciascuna sorgente sono stati ricavati sfruttando un database di particelle disponibile, permettendo di costruire una matrice di interpretazione.

	Deq.	Aspetto	Rotondità	Dimensione Frattale
Dust	> 3.36 μm < 7.90 μm	> 1.27 < 1.73	> 1.08 < 2.4	> 1.13 < 1.05
Biogenic	> 3.46 μm < 6.82 μm	> 0.93 < 2.86	> 0.83 < 4.07	> 1.05 < 1.13
Salt	< 6.16 μm > 4.0 μm	> 0.82 < 1.96	> 1.17 < 1.57	> 1.03 < 1.09
Soot Cluster	> 0.75 μm < 12.73 μm	> 1.14 < 2.02	> 0.81 < 4.25	> 1.06 < 1.24
Soot UF	< 1.19 μm	> 0.98 < 3.36	> 4.03 < 11.7	> 1.16 < 1.26

Matrice di interpretazione su base dimensionale e morfologica.

Di seguito si mostrano i grafici relativi al contributo delle cinque tipologie di sorgente al volume totale, espresso come valore medio per ciascuna delle stagioni di campionamento.

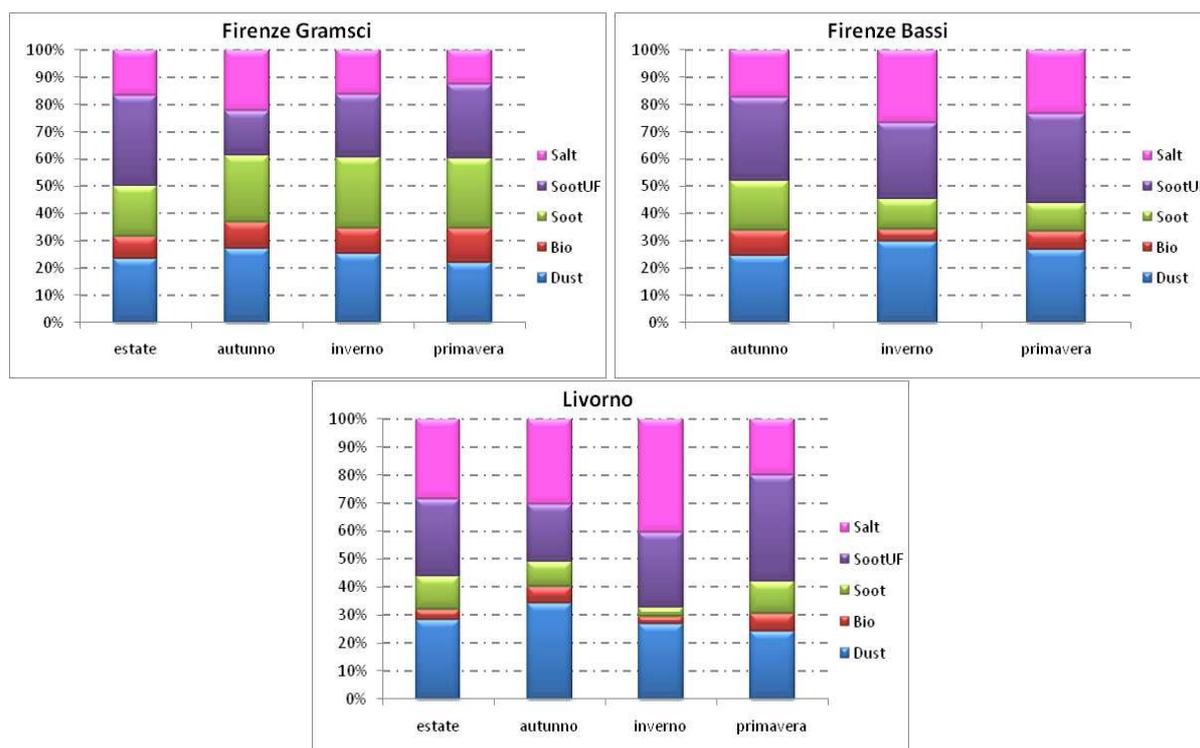


Figura 20 Contributi medi percentuali in volume delle cinque tipologie di sorgente. Firenze GRAMSCI, Firenze BASSI e LIVORNO.

Nel sito di **Firenze GRAMSCI** la classe corrispondente ai Sali presenta un contributo maggiore in autunno, mentre le classi Soot e SootUF contribuiscono maggiormente al volume in estate e primavera; in primavera è inoltre importante l'apporto di particelle biologiche (Bio), mentre il contributo delle polveri naturali (Dust) è importante sia in autunno che in inverno.

Nel sito di **Firenze BASSI** la classe corrispondente ai Sali presenta un contributo maggiore in inverno, così come le polveri terrigene (Dust); le particelle corrispondenti alla categoria Soot



prevalgono in autunno rispetto alle altre stagioni, mentre quelle di SootUF sono importanti in primavera. In autunno e in primavera il contributo delle particelle biologiche (Bio) risulta mediamente più elevato rispetto all'inverno, probabilmente legato alla presenza di alberi e specie vegetali nelle vicinanze del sito di campionamento.

Nel sito di **LIVORNO** le particelle corrispondenti ai Sali contribuiscono in maniera maggiore al volume totale in inverno rispetto alle altre stazioni; le particelle di Soot e SootUF sono prevalenti in primavera ed estate rispetto alle altre stagioni; in autunno e primavera risulta rilevante il contributo di particelle di origine biologica (Bio), mentre le polveri naturali (Dust) mostrano un contributo maggiore in autunno.

I risultati così ottenuti attraverso l'applicazione del criterio morfologico e dimensionale precedentemente descritto hanno permesso di rilevare importanti differenze fra le particelle campionate nei tre siti di indagine:

- nel sito di **Firenze GRAMSCI** vi è un contributo relativo alle particelle appartenenti alla categoria Soot (23,6%) e BIOGNIC (9,96%) maggiore rispetto agli altri siti;
- nel sito di **Firenze BASSI** vi è un contributo relativo alle particelle appartenenti alla categoria Soot UltraFine (30,4%) superiore rispetto agli altri siti, e contributi intermedi per le altre categorie di sorgenti;
- nel sito di **LIVORNO** vi è una prevalenza di particelle appartenenti alle categoria dei SALI (29,9%) e delle DUST, ossia le polveri terrigene (28,3%), con contributo superiore rispetto agli altri siti delle sorgenti di tipo naturale.

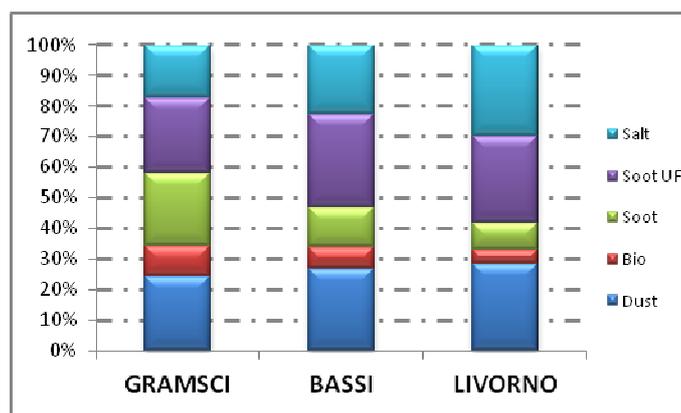


Figura 21 Ripartizione fra sorgenti di emissione: confronto fra medie per i tre siti.

CONCLUSIONI

Dai risultati ottenuti nel corso delle campagne di PATOS2 emerge una forte variabilità di concentrazioni e di caratteristiche delle particelle raccolte nei tre siti di campionamento, riconducibile alla differente tipologia di stazione. Ad esempio, per il sito di **Firenze GRAMSCI** è emersa una forte presenza di particelle da traffico e valori di concentrazione superiori rispetto agli altri siti. Per il sito di **Firenze BASSI** sono state rivelate particelle di origine sia da traffico che da altre sorgenti, a conferma della caratteristica di fondo urbano della stazione stessa. Per il sito di **LIVORNO**, infine, è emersa una forte presenza di particelle di aerosol marino, la cui presenza è fortemente influenzata dalla vicinanza con il mare e dalle condizioni meteorologiche locali.

Tali risultati sono stati confermati dai risultati della ripartizione fra sorgenti di emissione, ottenuta sulla base del criterio dimensionale e morfologico precedentemente descritto.

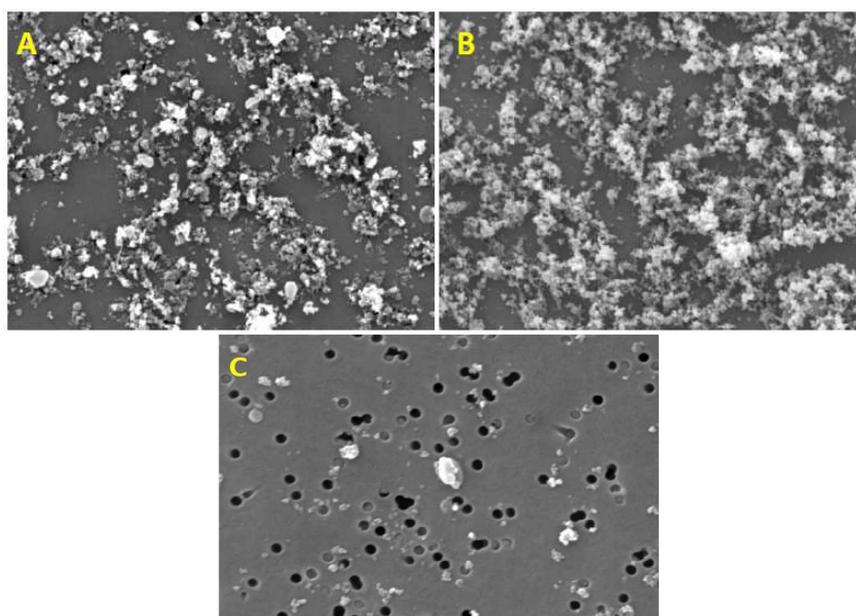


Figura 22 Esempio di immagini ottenute da filtri campionati nei tre siti PATOS2: Firenze BASSI (A); Firenze GRAMSCI (B); LIVORNO (C).

L'applicazione della metodologia descritta ha permesso di fornire una caratterizzazione del particolato atmosferico raccolto durante le campagne del progetto PATOS2, ottenendo importanti informazioni circa le caratteristiche dimensionali e morfologiche delle particelle raccolte. I risultati così ottenuti hanno permesso di evidenziare differenze relative alle principali sorgenti di emissione, responsabili della prevalenza di specifiche categorie di particelle nei tre siti analizzati.

L'analisi delle immagini ha permesso, in particolare, di indagare al livello dimensionale corrispondente alle particelle fini, ritenute responsabili di maggiori effetti negativi sulla



salute, anche grazie alla scelta del livello di grigio per la segmentazione delle immagini, in modo da poter identificare le singole particelle che compongono gli aggregati.

L'analisi morfologica delle particelle ha permesso inoltre di aggiungere informazioni sulle PM, che, confrontate con i risultati delle determinazioni chimico-fisiche di laboratorio e ai risultati dei modelli previsionali, possono fornire un valido sostegno alle decisioni relative alla messa in atto di strategie di riduzione dei livelli di concentrazione realmente efficaci.

BIBLIOGRAFIA CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA

- C. Grassi, L. Tognotti, (2006) **“Morphological Characterization of PM10 for Source Apportionment”**, oral presentation, IAC 2006 10-15 September, St. Paul Minnesota USA.
- De Miranda et al. (2002), **Characterization of aerosol particles in Sao Paulo Metropolitan Area. Atmospheric Environment 36, 345-352.**
- Grassi C. Narducci P., Tognotti L. (2004), **“Characterization of Atmospheric Particulate Matter by Sem-Eds”**, 13th World Clean Air and Environmental Protection Congress, London, UK.
- Grassi C., P. Narducci, L. Tognotti, (2006) **“Particulate matter dimensional and morphological characterization by 3d image analysis”**. oral Presentation 15th IUAPPA conference Air Pollution and Environmental Health Paris 6-8 September 2006 Lille, France.
- Li Xu et al. (2001) **The Composition of individual aerosol particle in troposphere and stratosphere over Xianghe, China. Atmospheric Environment 35, 3145-3153.**
- Putaud J.-P. et al., (2002), **“A European Aerosol Phenomenology – physical and chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe”**, EUR 20411 EN.
- Raes et al. (2000), **“Formation and cycling of aerosols in the global troposphere”**, *Atm. Env.*, 34, 25, 26 2000, 4215-4240.
- Thipse et al. (2002) **Morphology and composition of the flying ash particles produced in incineration of MSW. Fuel Processing Technology 75 173-184.**



CARATTERIZZAZIONE ISOTOPICA DEL PM2.5 RISULTATI DELLE ANALISI DEL CARBONIO 13 PATOS2

Nell'ambito del Progetto PaTOS2, da parte dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse del CNR di Pisa in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Chimica Chimica Industriale e Scienza dei Materiali dell'Università di Pisa, sono state sviluppate e applicate metodiche analitiche per la caratterizzazione isotopica del carbonio presente nel particolato PM2.5 al fine di aggiungere importanti informazioni relative alla tipologia e possibile individuazione delle componenti emissive che ne hanno determinato la composizione.

PREMESSA

Come è noto l'aerosol è una miscela di composti pertanto il segnale isotopico del particolato dipenderà dal contributo relativo delle diverse sorgenti emissive..

In figura 23 è riportato un diagramma che mostra il segnale isotopico di diverse tipologie di emissioni campionate a Città del Messico, come si osserva il range nel quale trovano posizione i segnali della maggior parte dei contaminanti è piuttosto ristretto ($-22 < \delta^{13}\text{C}(\text{‰}) < -30$), pertanto anche variazioni dell'ordine di 0.5 ‰ possono fornire informazioni discriminanti sull'origine del particolato campionato.

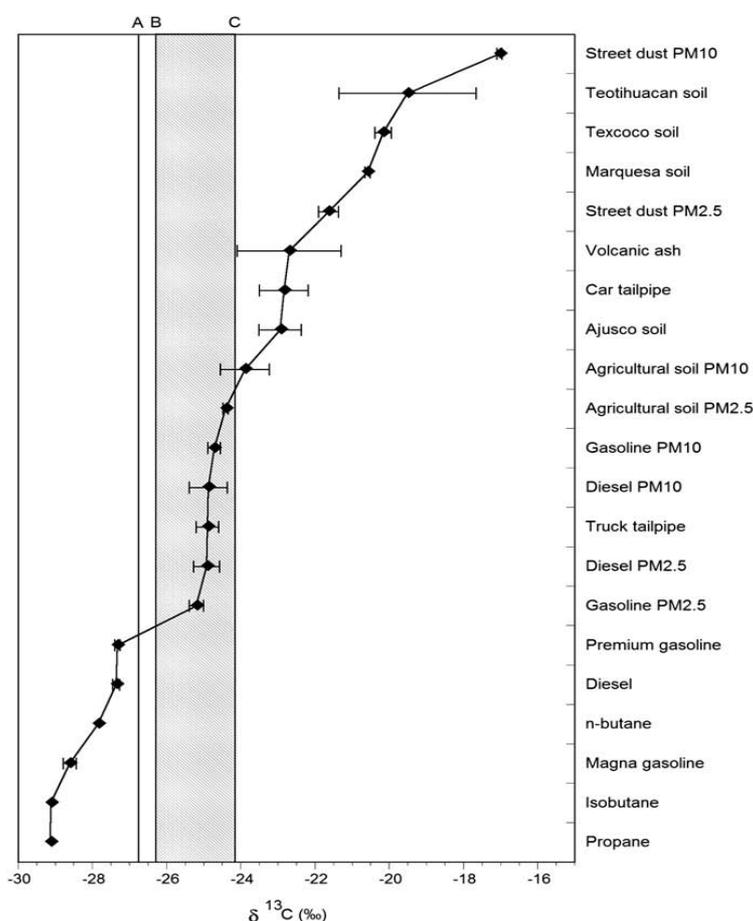


Figura 23 Valori di C13 per diverse tipologie di emissioni (Lopez-Veneroni 2009)

Lo scopo dell'analisi del C13 è riconoscere l'impronta delle differenti sorgenti emissive che contribuiscono alle PM2.5 per riuscire, integrando le analisi isotopiche con tutte le informazioni disponibili, a quantificarne il contributo.

MODALITÀ E DURATA DEL CAMPIONAMENTO

Il campionamento, l'analisi e l'elaborazione dei dati isotopici sono stati effettuati dall'Istituto di Geoscienze e Georisorse – CNR di Pisa, che dispone di un laboratorio attrezzato per effettuare analisi isotopiche del carbonio.



Il campionamento ha interessato i tre siti Livorno Maurogordato, Firenze Gramsci e Firenze Bassi (Tabella 1) dove sono stati prelevati in totale n. 36 campioni. Per ciascuna postazione sono stati raccolti n.12 campioni nel periodo compreso tra maggio 2009 e giugno 2010: sono stata effettuati n. 4 campionamenti della durata di una settimana durante la quale sono stati prelevati n. 3 filtri (n.1 filtro ogni 48 hr, ad eccezione del filtro del fine settimana sul quale è stato raccolto il particolato campionato in 72 hr), prelievi sono stati effettuati con campionatori portatili muniti di teste EPA.

Postazione	Anno 2009	Anno 2009	Anno 2010	Anno 2010
Firenze Bassi	22/05-29/05	30/10-13/11	15/02-22/02	3/05-10/05
Firenze Gramsci	12/06-22/06	21/10-28/10	08/02-15/02	29/03-06/04
Livorno Maurogordato	28/08-04/09	7/12-13/12	15/01-22/01	23/06-30/06

Tabella 3 Tempi di campionamento

METODOLOGIA DI ANALISI

CE/EA-IRMS (Carlo Erba/Elemental Analyzer - Isotope Ratio Mass Spectrometry)

Il sistema di analisi dei rapporti isotopici (CE/EA-IRMS, Carlo Erba/Elemental Analyzer-Isotope Ratio Mass Spectrometry), è costituito da una interfaccia di combustione (Thermo Finnigan, EA-1108), connessa ad uno spettrometro di massa attraverso una colonna cromatografica e un sistema di capillari (Brand,1996). L'analizzatore elementare è uno strumento finalizzato alla determinazione della percentuale in peso del carbonio totale, idrogeno, azoto, zolfo e ossigeno, presente in campioni organici ed inorganici. Il principio operativo su cui si basa l'analizzatore elementare è una completa ed istantanea ossidazione dei campioni (flash combustion), che converte tutte le sostanze organiche ed inorganiche in prodotti di combustione.

La tecnica prevede la possibilità di impostare lo strumento per una determinazione CHN (carbonio, idrogeno, azoto) o per una determinazione CHNS (carbonio, idrogeno, azoto, zolfo). Per la determinazione dei rapporti isotopici del carbonio lo strumento è impostato in modalita' CHN.

La combustione dei campioni avviene ad una temperatura di 1020°C all'interno di una colonna di quarzo contenente materiale ossidante. Un flusso addizionale di ossigeno e' introdotto insieme al campione al fine di ottenere la combustione totale del campione.

In serie alla colonna di ossidazione si trova una colonna di riduzione mantenuta ad una temperatura di 650°C, utile a ridurre gli ossidi di azoto a N₂ gassoso, senza che venga ridotto il biossido di carbonio.

Una trappola contenente anidrone, e' posizionata dopo la colonna di riduzione al fine di ritenere l'H₂O prodotta durante la combustione.

La CO₂ prodotta nella combustione, è condotta da un gas inerte di trasporto (He) verso la colonna cromatografica (n° 26008200, PQS-CHN), situata in un forno mantenuto ad una temperatura di 40°C, in cui avviene la separazione dei vari elementi presenti nel gas.

A questo punto, il gas è diretto verso lo spettrometro di massa (Thermo Finnigan-Delta Plus XP) attraverso un sistema di capillari. I capillari introducono nel vuoto dello spettrometro di massa, piccole quantita' di gas tali da non permettere un frazionamento isotopico, che potrebbe eccedere le differenze da determinare.



Le dimensioni dei capillari, sono scelte in modo che la composizione isotopica del gas iniettato non subisca frazionamento nel corso di una misura.

Una volta che il gas si trova all'interno dello spettrometro di massa, avviene l'analisi dei rapporti isotopici. Il valore del $\delta^{13}\text{C}(\text{‰})$ che otteniamo è determinato in relazione allo standard di riferimento PDB ("Pee Dee Belemite" CaCO_3), secondo la formula (Brand,1996):

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

Dove, $R = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$.

Le notazioni δ e l'unità per mille ‰, sono utilizzate per esprimere nel modo migliore le piccole differenze delle abbondanze isotopiche.

Le notazioni δ e l'unità per mille ‰, sono utilizzate per esprimere nel modo migliore le piccole differenze delle abbondanze isotopiche.

La scelta di avere un valore in relazione a standard di riferimento è stata fatta per semplificare la trattazione matematica dei risultati.

Nello spettrometro di massa è introdotto un ulteriore flusso di CO_2 , che è utilizzato come gas di riferimento per l'analisi isotopica del carbonio; mentre un flusso di He si aggiunge a quello della linea di trasporto del campione in modo da avere una maggiore diluizione del campione stesso, ottenendo così una quantità sufficientemente piccola da poter essere analizzata

I flussi di entrambe i gas sono iniettati in modalità automatica nello spettrometro di massa attraverso l'uso di un apposito strumento (CONFLO-III, Thermo Finnigan) pilotato dal software ISODAT-NT.

COLONNA DI OSSIDAZIONE E RIDUZIONE

La colonna di ossidazione, consiste in un tubo di quarzo di altezza 450 mm e di diametro 18,5 mm contenente materiale ossidante. Il materiale ossidante è stato inserito nella colonna in laboratorio, nel modo indicato in figura 24. La parte superiore della colonna è libera, che permette l'introduzione dei campioni che devono essere combustibili.

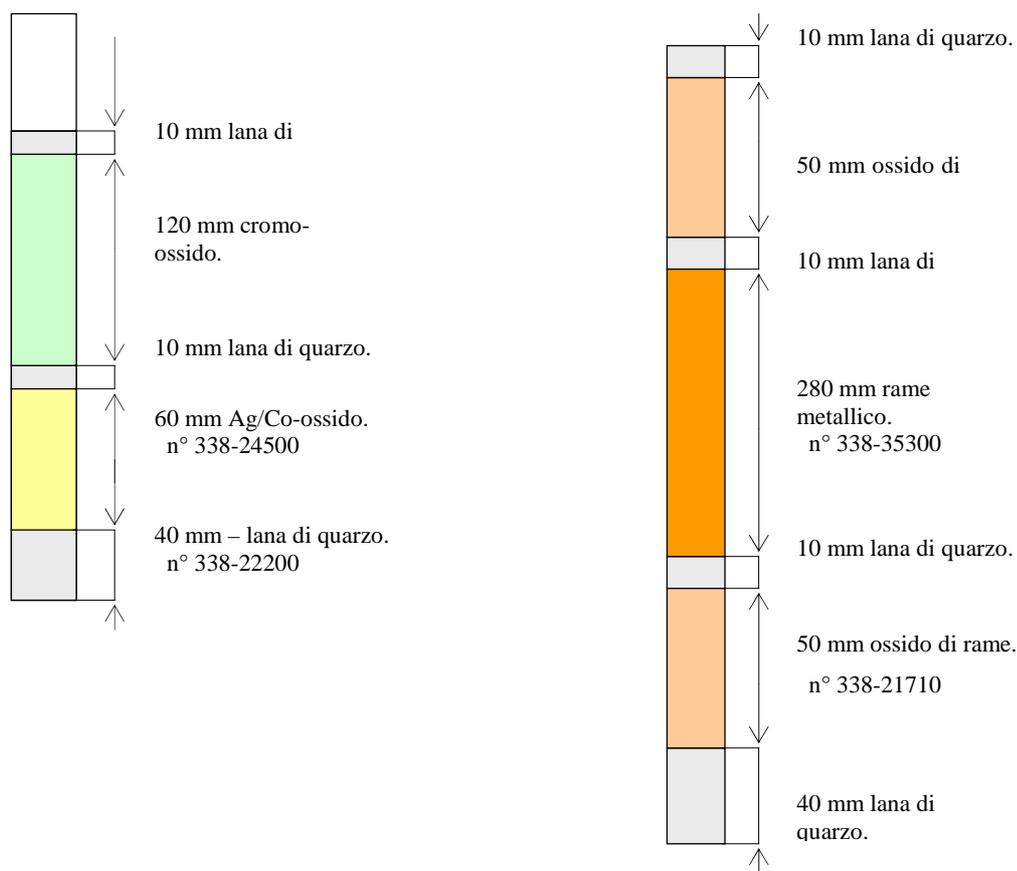


Figura 24 Colonna di ossidazione e riduzione

La scelta di inserire in laboratorio il materiale ossidante nella colonna di quarzo, permette di avere i comburenti introdotti non eccessivamente compattati, avendo un buon flusso dei gas che passano in colonna, rischio che si può avere in colonne già impaccate. La colonna di riduzione non è stata impaccata in laboratorio ed in figura 24 se ne riporta la composizione. Ogni volta che sono inserite nuove colonne di ossidazione e di riduzione, è importante effettuare una prova di tenuta del vuoto del sistema, a temperatura di standby e a temperatura operativa. Le due prove sono effettuate in flusso di He, interrompendo la linea del flusso stesso in prossimità dell'uscita del gas dalla colonna di riduzione.

Interrotto il flusso, si agisce sul regolatore di pressione presente sull'analizzatore elementare, in modo da innalzare il flusso di He rispetto al valore operativo. Dopo circa 60 secondi, tempo necessario affinché le due colonne si riempiono uniformemente di He, il flusso di He è azzerato. Se il sistema tiene il vuoto, non si verificherà nessuna variazione del valore del flusso precedentemente impostato. Nel caso si osservi una netta diminuzione del valore del flusso di He, è necessario compiere un controllo di tutta la linea di flusso andando ad individuare la causa di perdita del vuoto. Le motivazioni per cui il sistema non tiene il vuoto, sono riconducibili spesso ad una scarsa pulizia, o ad una rottura delle guarnizioni presenti sulla linea di flusso. Verificato che il sistema tiene il vuoto, il flusso di He è impostato al valore operativo di 122 ± 2 ml/min. L'operazione è fatta adoperando un flussimetro che è collegato in serie al sistema, dopo la colonna di riduzione.

STANDARD DI RIFERIMENTO

Come standard di riferimento per le analisi del $\delta^{13}\text{C}$ (‰), sono stati utilizzati grafite pura, fogli di polietilene e saccarosio. Per quanto concerne il polietilene ed il saccarosio, i valori di $\delta^{13}\text{C}$ (‰) sono indicati nel Rapporto di Investigazione del National Institute of Standard & Technology del 3 Febbraio 1993:

- Fogli di polietilene (PEF1): $\delta^{13}\text{C}$ (‰) = $-31,77 \pm 0,08\%$, (Reference Material 8540);
- Saccarosio (sucrose ANU): $\delta^{13}\text{C}$ (‰) = $-10,47 \pm 0,13\%$, (Reference Material 8542).

La grafite è stata analizzata in laboratorio, ottenendo un valore medio di $-25,96 \pm 0,20\%$.

La grafite analizzata in laboratorio, è utilizzata come standard di riferimento in quanto ha una riproducibilità che rientra nella riproducibilità dello spettrometro di massa.

Gli standard, sono utili in questo sistema di analisi per verificare l'efficienza di conversione di un campione solido nel corrispondente gas da analizzare.

La riproducibilità di uno stesso standard indica che il sistema è efficiente nel convertire il solido in gas, mentre una cattiva riproducibilità indica un'inefficienza del sistema di conversione, che corrisponde alla completa usura dei prodotti consumabili presenti nelle rispettive colonne di ossidazione e riduzione.

L'utilizzo di più standard di riferimento, permettono di avere una calibrazione del sistema di misura su un ampio intervallo di valori di $\delta^{13}\text{C}$ (‰).

PREPARAZIONE DEI CAMPIONI PER L'ANALISI ISOTOPICA

Per poter effettuare le analisi isotopiche sui filtri di quarzo contenenti materiale particolato, questi sono tagliati in piccole porzioni di peso variabile tra 0.5 e 2 mg (repliche), ed inseriti in capsule di stagno, che hanno la funzione di catalizzare la combustione (Figura 25).

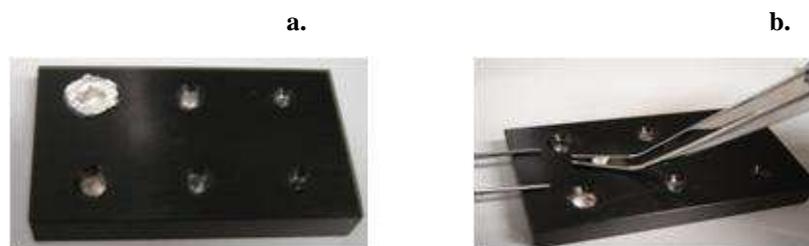


Figura 25 Capsule di stagno per solidi.

La preparazione dei campioni è fatta secondo la seguente procedura.

Una capsula di stagno, è aperta (Figura 25-a) e pesata utilizzando una bilancia analitica (Sartorius M2P, max. 220 g e sensibilità pari a $\pm 0,01$ mg). Dopo aver azzerato la bilancia, una piccola porzione di filtro, tagliata con un bisturi, è inserita nella capsula, e quindi pesata.

Successivamente, la capsula è chiusa (Figura 25-b) in modo da formare una piccola sfera ben compatta che è inserita in un contenitore di plastica etichettato, su cui è riportato il codice del campione ed il peso.



PROGETTO PATOS2

Particolato Atmosferico in TOScana – fase 2

Tutto il procedimento è eseguito con l'utilizzo di pinze, bisturi e superfici ben pulite in modo da non contaminare i campioni con carbonio.
Allo stesso modo vengono preparati gli standard di riferimento da analizzare.

RISULTATI

I dati di $\delta^{13}\text{C}$ ottenuti per ciascuna postazione sono stati elaborati per cercare di ottenere informazioni circa la tipologia di sorgenti che insistono sull'aria di campionamento e laddove queste sono già chiare, vedi Firenze Gramsci (stazione da traffico urbano), per identificarne il segnale isotopico. In figura 26 è riportato l'andamento stagionale del segnale isotopico per ciascuna postazione.

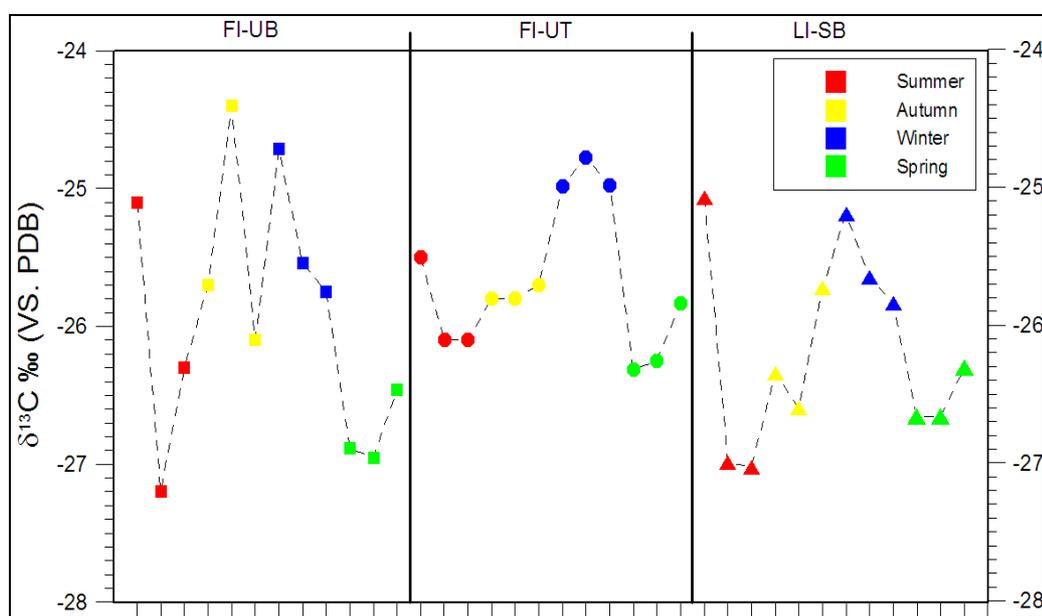


Figura 26 Andamento stagionale del segnale isotopico per ciascun sito di campionamento

In Figura 27 è riportato l'andamento della mediana dei valori di $\delta^{13}\text{C}$ per ciascuna postazione. Si ricorda che per ciascuna stazione sono stati analizzati n. 12 campioni in un periodo compreso tra giugno 2009 – giugno 2010.

Il grafico, oltre a mostrare l'andamento della mediana, riporta anche il 25-esimo e 75-esimo percentile, in questo modo è possibile ottenere informazioni sulla dispersione del segnale isotopico.

Dall'analisi del grafico Box-Whisker (Figura 6) si osserva che:

- la postazione Firenze Bassi mostra maggior variabilità del segnale isotopico e un valore di mediana di circa -26;
- la postazione Firenze Gramsci mostra il valore di mediana più positivo (circa -25.7) e la minor dispersione del valore di $\delta^{13}\text{C}$;
- la postazione Livorno Maurogordato mostra il valore di mediana più negativo se paragonato ai risultati ottenuti negli altri siti di campionamento.

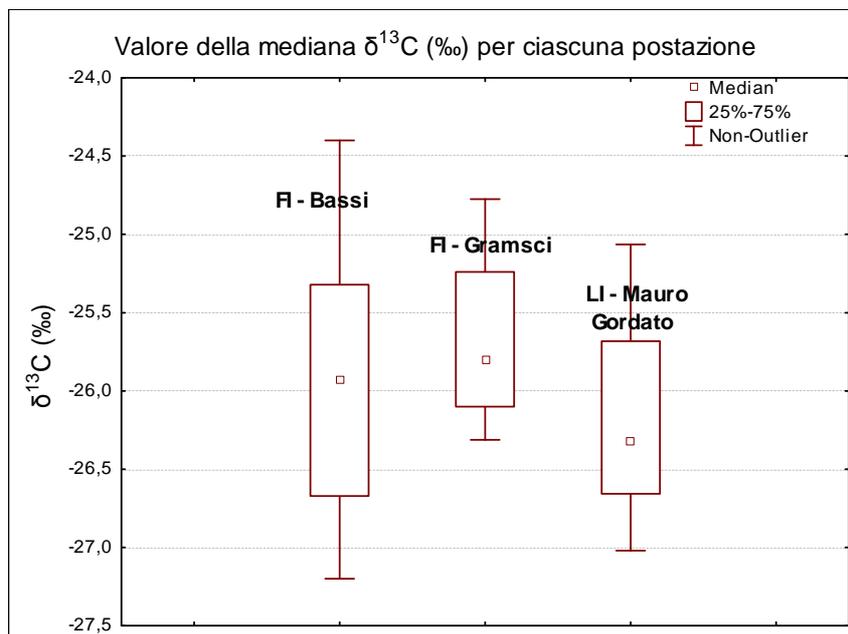


Figura 27 Andamento della mediana del $\delta^{13}\text{C}$ (‰) nelle postazioni di campionamento

La Figura 28 integra le informazioni di Figura 27 mostrando l'andamento del valor medio del $\delta^{13}\text{C}$ suddiviso per stazione e per stagionalità. In generale si osserva che l'andamento stagionale del valor medio è il medesimo in tutte le stazioni di campionamento: il segnale isotopico diventa più positivo nei mesi più freddi, raggiungendo un picco nella stagione invernale, mentre nei mesi estivi e primaverili il segnale è più negativo.

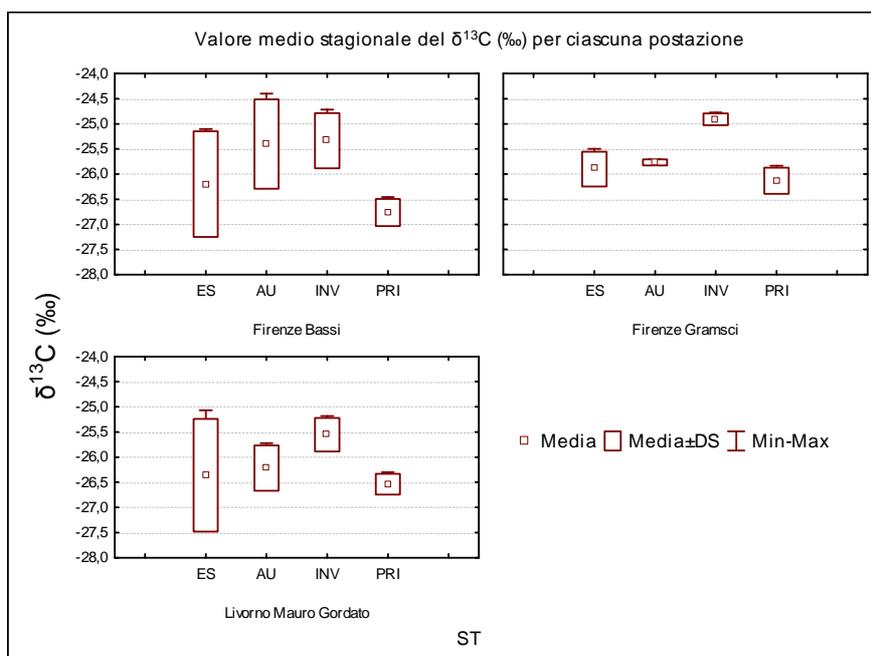


Figura 28 Valore medio stagionale del $\delta^{13}\text{C}$ (‰) nelle postazioni di campionamento

Inoltre si conferma quanto osservato per l'analisi della mediana del valore di $\delta^{13}\text{C}$, ovvero:

- la stazione di Gramsci mostra una minore deviazione standard del segnale isotopico rispetto alle altre postazioni per ciascun periodo di campionamento;
- la postazione di Firenze Bassi mostra la deviazione standard maggiore specialmente per i valori di $\delta^{13}\text{C}$ riguardanti il periodo estivo;
- anche in Livorno Maurogordato la deviazione standard maggiore si registra nel periodo estivo ed i mesi più caldi, comprendendo quindi anche i campioni prelevati in primavera, mostrano valori di $\delta^{13}\text{C}$ più negativi.

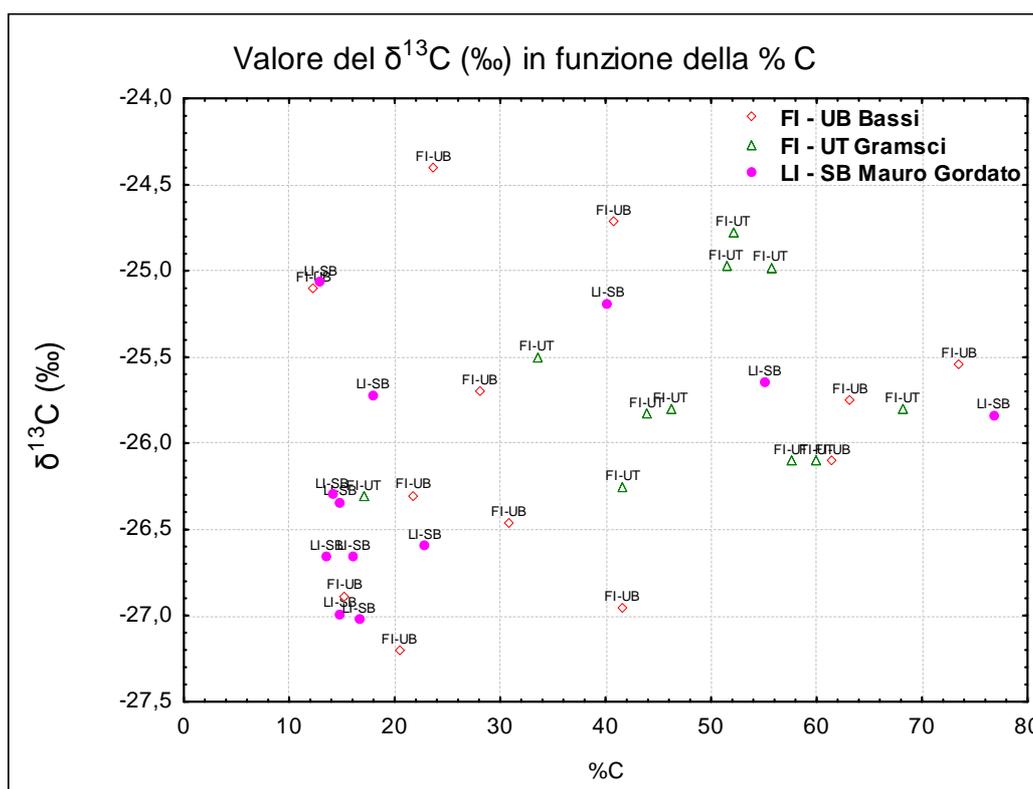


Figura 29 Correlazione tra $\delta^{13}\text{C}$ (‰) e percentuale di carbonio % C

La Figura 29 mostra l'andamento del segnale isotopico di ciascun campione in funzione della percentuale di carbonio (% C) misurata su ciascun filtro. Nel grafico sono evidenziate con simboli differenti le postazioni di campionamento.

Per quanto riguarda la postazione di Livorno Maurogordato, stazione di fondo periferico e situata a Villa Maurogordato (Montenero) è possibile osservare che:

- presenta valori di $\delta^{13}\text{C}$ più negativi rispetto alle altre stazioni e con una concentrazione percentuale di carbonio minore;
- si osserva che, in generale i valori di $\delta^{13}\text{C}$ diventano più positivo con l'aumentare della concentrazione percentuale di carbonio.

Per quando riguarda la stazione Firenze Gramsci il segnale isotopico $\delta^{13}\text{C}$ mostra una variabilità minore con la percentuale di carbonio. Come si osserva dal grafico i valori sono nella maggior parte dei casi compresi nell'intervallo $-26.5 < \delta^{13}\text{C} < -25.5$, fanno eccezione tre

campioni che registrano valori più negativi e che sono stati campionati tutti nel periodo invernale e nella medesima settimana..

La postazione Firenze Bassi, fondo urbano, mostra una variabilità maggiore sia per quanto riguarda il segnale isotopico sia per il la percentuale in peso di carbonio.

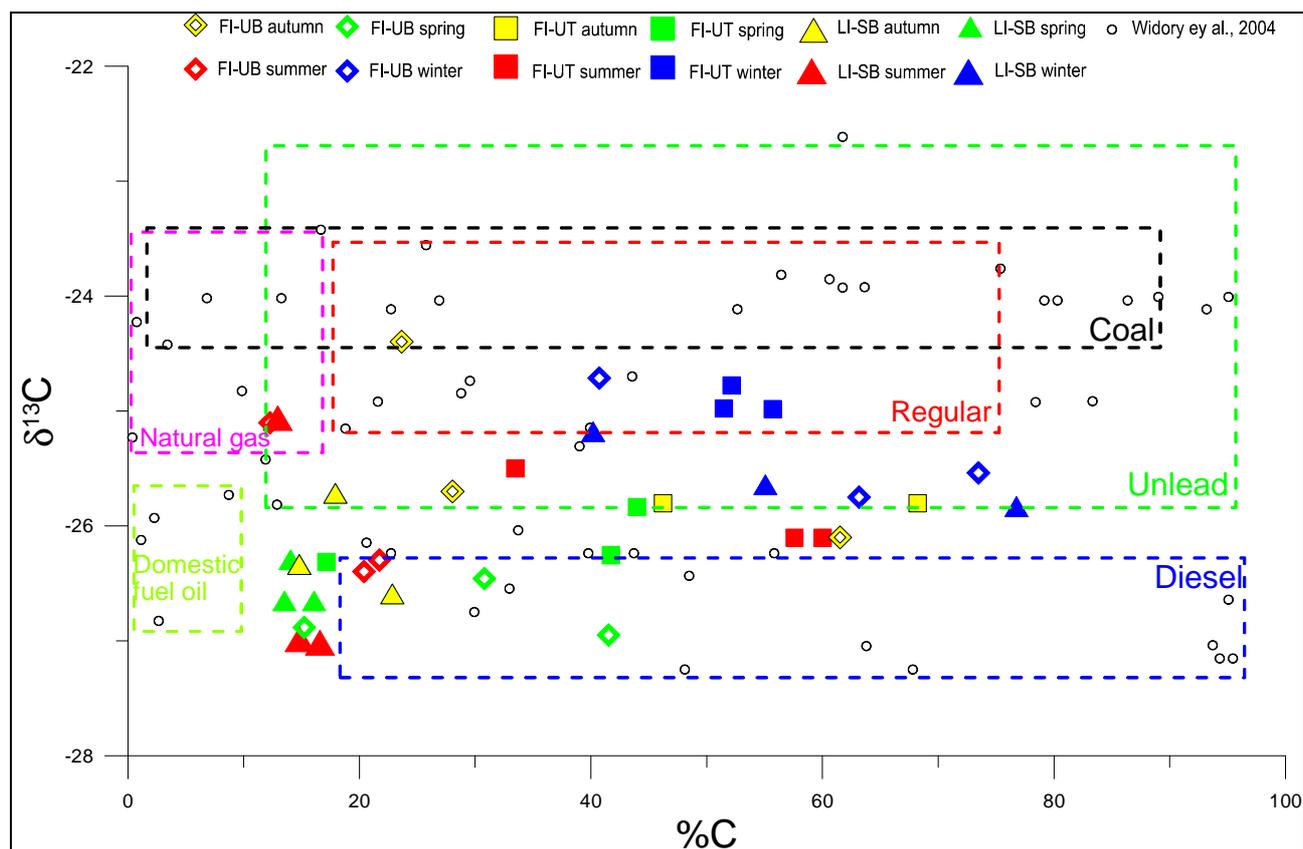


Figura 30 Raffronto tra i dati dei campioni di Patos2 e dati di correlazione tra $\delta^{13}C$ (‰) e percentuale di carbonio % C per tipologie di emissioni caratterizzate in letteratura.



CONCLUSIONI

La caratterizzazione del PM_{2.5} è stata effettuata per le tre postazioni selezionate per il Progetto Patos2, due delle quali sono collocate a Firenze, rispettivamente una stazione da traffico ed un fondo urbano, mentre l'altra si trova a Livorno, sulla collina di Montenero, ed è classificata come fondo periferico.

I risultati delle analisi isotopiche mostrano che la stazione da traffico registra un segnale isotopico ben identificato e compreso tra $-25.5 < \delta^{13}\text{C} < -26.5$ e non risente, se non in piccola misura, del cambiamento stagionale. Infatti si nota un segnale isotopico leggermente più positivo in inverno e questo potrebbe essere dovuto al contributo del riscaldamento domestico. Tale apporto è riconoscibile anche nella stazione di fondo urbano. E' noto che le polveri derivate dalla combustione di metano mostrano valori di $\delta^{13}\text{C}$ intorno a -24 , infatti durante i mesi invernali il particolato campionato risulta più positivo nei rispetto ai valori misurati nei mesi primaverili ed estivi. I valori più negativi registrati nella postazione Firenze Bassi nei mesi primaverili, potrebbero essere giustificati dalla presenza di pollini e spore che nei mesi di maggio ed aprile raggiungono le concentrazioni più alte in atmosfera.

Per quanto riguarda Livorno Maurogordato è possibile che la postazione risenta delle emissioni che provengono dalle sorgenti industriali del Comune di Livorno, tale considerazione è dovuta al fatto che si sono registrati, specie nei mesi estivi (campionamento di fine agosto), valori di $\delta^{13}\text{C}$ paragonabili alle polveri provenienti dalla combustione di olii pesanti, mentre nel periodo invernale, dove le condizioni dispersive dell'atmosfera sono minori, la postazione potrebbe risentire del contributo del traffico proveniente dalla città registrando valori di $\delta^{13}\text{C}$ più positivi e più simili al segnale isotopico delle benzine e dei diesel.

BIBLIOGRAFIA ISOTOPI

Hope Jahren A., "The carbon stable isotope composition of pollen", *Review of Palaeobotany & Palynology* 132, pp. 291-313, 2004

Lopez-Veneroni, "The stable carbon isotope composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City Metropolitan air", *Atmospheric Environment* 43, pp. 4491-4502, 2009

Widory D., Roy S., Le Moullec Y, Gaspels G., Cocherie A., Guerrot C "...", *Atmospheric Environment* 38, pp. 953-961, 2004

Vogel J.C., "Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis", in: J.R. Ehleringer, A.E. Hall and G.D. Farquhar (Eds.) *Stable Isotopes and Plant Carbon – Water Relations*, Academic Press, San Diego, CA: 29-38, 1993