

ATTIVITA' T.1.1

Ricognizione degli strumenti e dei metodi di misura

Prodotto T.1.1.1

Report di sintesi degli strumenti e dei metodi di misura

Partner Responsabile: UNICA

11.03.2021



AER NOSTRUM – Aria bene comune

<http://interreg-maritime.eu/web/aernostrum/progetto>

Attività T1.1 “Ricognizione degli strumenti e dei metodi di misura della qualità dell'aria”:

Responsabile:

UNICA - Università degli Studi di Cagliari - Via Università 1, 09142 Cagliari

www.unica.it/

Coordinatori UNICA: Marco Schintu, Marcello Campagna

Estensori del Report: Barbara Marras, Debora Todde, Natalia Montero, Marco Schintu

Ringraziamenti: tutti i partner (ARPAL, UNIGE, ARPAT, ARPAS, Qualitair Corse, ATMOSUD) per la trasmissione delle informazioni utili per la stesura del prodotto.

Indice

1. Introduzione.....	4
1.1. Inquadramento delle normative sull'inquinamento atmosferico	6
2. Configurazione e modalità di gestione delle reti di rilevamento della qualità dell'aria.....	9
2.1. Analizzatore SO ₂	12
2.2. Analizzatore NO, NO ₂ , NO _x	13
2.3. Analizzatore CO	13
2.4. Analizzatore O ₃	14
2.5. Analizzatore BTEX	15
2.6. Analizzatore PM ₁₀ e PM _{2.5}	15
3. Strumentazione da utilizzare nelle campagne di monitoraggio per aumentare la risoluzione spaziale e temporale delle misure	17
3.1. Smart Sensor.....	17
3.2. Contatori di particelle	18
3.3. Speciazione del particolato fine.....	20
3.4. Campionamento passivo dei contaminanti	20
3.4.1 Radiello.....	21
3.4.2 PUF-PAS (Polyurethane foam)	22
4. Confronto delle esperienze e scambio di buone pratiche	23
5. Risultato del confronto tra i partner.....	26
6. Bibliografia.....	28

1. Introduzione

Negli ultimi decenni sono stati compiuti significativi progressi in materia di controllo dell'inquinamento atmosferico grazie all'applicazione di rigorose misure di riduzione delle emissioni, come evidenziato nell'ultimo report dell'Agenzia europea dell'ambiente (EEA, 2020; "Air quality in Europe"), che presenta una panoramica e un'analisi della qualità dell'aria in Europa e include informazioni aggiornate al 2018, sulle emissioni e le concentrazioni di inquinanti atmosferici.

La valutazione dello stato della qualità dell'aria si basa principalmente sulle misurazioni dell'aria ambiente comunicate ufficialmente (dati riportati in tempo quasi reale dalle stazioni di monitoraggio in ciascun paese), insieme ai dati sulle emissioni antropiche e sulle tendenze che esse mostrano nel tempo. Altri dati utili alla valutazione si basano sulla modellizzazione (EEA, 2020)¹. Secondo questo documento, le popolazioni che vivono nei centri urbani dell'UE-28, in percentuale differenziale a seconda dell'inquinante (<1% SO₂; 4% PM_{2,5} e NO₂; 15% PM₁₀ e B(a)P; 34% O₃), sono esposte a concentrazioni superiori agli standard europei di qualità dell'aria.

I tentativi di ridurre le emissioni da fonti differenti (industriali, di produzione di energia, ecc.), hanno messo in evidenza il contributo del traffico marittimo alle emissioni antropiche totali (EEA, 2013)². I porti giocano un ruolo importante nello sviluppo sociale ed economico delle aree costiere, sia dal punto di vista commerciale che turistico. Il trasporto marittimo è una delle fonti di emissioni antropogeniche meno regolamentate (EEA, 2013)² e contribuisce significativamente alle emissioni di inquinanti atmosferici e al cambiamento climatico, soprattutto a causa della sua dipendenza dai combustibili fossili. Inquinanti atmosferici, come gli ossidi di zolfo (SO_x), ossidi di azoto (NO_x), particolato (PM₁₀ e PM_{2,5}) e ossido di carbonio (CO), vengono immessi nell'atmosfera come risultato diretto delle attività marittime. Per tale motivo, c'è una crescente preoccupazione circa l'impatto del trasporto marittimo e delle attività correlate sulla qualità dell'aria locale, con potenziali effetti sulla salute e sull'ambiente^{3,4}. Una descrizione dettagliata di questi impatti può essere trovata in EEA (2013) e Viana et al. (2014)⁵.

Diversi studi hanno rilevato che in Europa le emissioni delle navi possono avere importanti effetti sulla qualità dell'aria e sull'esposizione delle comunità costiere, in località con alti livelli di traffico navale, spesso situate vicino a centri urbani e industriali^{3,4,5,6,7,8,9,10,11,12}. Pandolfi et al. (2011) hanno mostrato il contributo diretto del trasporto marittimo all'aumento dei livelli di PM_{2,5}, PM₁₀ e solfato non marino (nssSO₄²⁻), nella baia di Algeiras (Spagna meridionale). Contini et al. (2011) hanno quantificato il contributo diretto del traffico navale nell'area urbana di Venezia e hanno osservato un contributo del 10% agli IPA in fase gassosa e dell'1-8% ai PM_{2,5} e PM₁₀, mentre Cesari et al. (2014), a Brindisi (Italia), hanno osservato un contributo primario delle navi

del 2,8% al $PM_{2,5}$ e un contributo secondario del 40% al solfato non marino totale (o l'11% dal $PM_{2,5}$), proveniente dalla combustione del carburante. Allo stesso modo, Ledoux et al. (2018), nel porto di Calais (Francia settentrionale), hanno stimato che l'impatto della navigazione sulle concentrazioni medie di SO_2 , NO , NO_2 e PM_{10} erano rispettivamente del 51%, 35%, 15% e 2%, dove i picchi di concentrazione di SO_2 e NO_x erano principalmente associati alle operazioni di manovra. Inoltre, come osservato da altri autori, è stata evidenziata la prevalenza di particelle ultrafini (fino al 40% nella categoria di 30-67 nm) nei pennacchi identificati e la necessità di comprendere i suoi potenziali effetti sulla salute. Anche le osservazioni di Gobbi et al. (2020) nel porto di Civitavecchia (Italia) vanno in questa direzione, indicando il contributo delle attività portuali (operazioni navali e di terra) all'aumento dei livelli di PM_{10} (33%), NO_2 (43%) e SO_2 (60%), ma soprattutto alle alte concentrazioni di particelle ultrafini non regolamentate, la cui influenza nell'aumento della mortalità in questa zona dovrebbe essere ulteriormente indagata attraverso studi epidemiologici. Quest'ultima ipotesi è stata dimostrata da Viana et al. (2020), che eseguirono valutazioni di impatto sulla salute in 8 città costiere del Mediterraneo (tra cui Barcellona, Atene, Brindisi, Venezia, Genova). È stato osservato che l'esposizione a lungo termine al $PM_{2,5}$ proveniente dalle navi è responsabile di morti premature, che potrebbero essere potenzialmente ridotte (fino al 15%) con l'entrata in vigore degli standard più rigorosi nel 2020, come la riduzione del contenuto di zolfo dei combustibili marini. L'uso di combustibili a basso tenore di zolfo potrebbe consentire di ridurre anche l'emissione di $PM_{2,5}$, migliorando la qualità dell'aria su scala locale, come riportato da Contini et al. (2015). Tuttavia, Merico et al. (2016) hanno osservato che il contributo primario del trasporto marittimo alle concentrazioni di massa (PM_1 e $PM_{2.5}$) era significativamente inferiore al contributo al PNC (Particle Number Concentration), confermando che la maggior parte delle particelle emesse erano di dimensioni ultrafini (anche per i carburanti a basso tenore di zolfo). Se ne deduce che le politiche future dovrebbero concentrarsi sul PNC e sullo sviluppo di una migliore logistica portuale per ridurre l'impatto della navigazione sulla qualità dell'aria delle aree costiere circostanti.

Sulla base delle informazioni disponibili, sembra evidente l'esigenza di ridurre le emissioni nel settore del traffico marittimo. Un'azione efficace per ridurre l'inquinamento atmosferico e il suo impatto richiede una buona comprensione delle sue cause, di come gli inquinanti sono trasportati e trasformati nell'atmosfera, di come la composizione chimica dell'atmosfera cambia nel tempo, e di come gli inquinanti impattano sugli esseri umani, sugli ecosistemi, sul clima e di conseguenza sulla società e sull'economia. Pertanto, l'approccio seguito nel progetto AER NOSTRUM consisterà nella realizzazione di un osservatorio transfrontaliero per il monitoraggio della qualità dell'aria nei porti, utilizzando un procedimento innovativo basato sul confronto fra gli strumenti impiegati, sull'analisi e l'implementazione dei modelli previsionali, sull'armonizzazione delle metodologie di indagine e sulla condivisione dei dati. In particolare, nel Prodotto T1.1.1, a partire dalle precedenti esperienze di collaborazione, si effettuerà un confronto fra i partner (i) sulla configurazione e modalità di gestione delle reti di rilevamento della qualità dell'aria nei diversi territori dello spazio Marittimo

e (ii) sulla diversa strumentazione da utilizzare nelle campagne di monitoraggio per aumentare la risoluzione spaziale e temporale delle misure (sensori stand-alone, smart sensors e attrezzatura a minor costo rispetto alla strumentazione delle reti di misura ufficiali, sia attiva, sia passiva), nel rispetto della normativa vigente e delle politiche ambientali europee. Questo approccio transfrontaliero al monitoraggio della qualità dell'aria delle aree portuali apporterà un miglioramento nella conoscenza delle fonti di inquinamento e della capacità di misurarle attraverso una rilevazione a maggiore risoluzione spaziale e temporale.

1.1. Inquadramento delle normative sull'inquinamento atmosferico

Negli ultimi anni diversi studi hanno evidenziato gli effetti e i costi dell'inquinamento atmosferico, portando alla pubblicazione di diverse linee guida internazionali, europee e nazionali per il controllo delle emissioni di inquinanti nell'aria¹ (vedi EEA 2020). Al fine di limitare l'inquinamento atmosferico, l'UE ha in atto politiche che limitano le singole fonti ma anche i valori totali nazionali delle emissioni in atmosfera dei principali inquinanti. Le direttive sulla qualità dell'aria ambiente^{13,14} (2004/107/CE e 2008/50/CE) insieme alla direttiva sugli obiettivi nazionali di riduzione delle emissioni¹⁵ (direttiva NEC; 2016/2284/EU), costituiscono il quadro normativo per la politica dell'UE in materia di inquinamento atmosferico.

Le direttive 2004/107/CE e la 2008/50/CE sono a livello europeo i documenti legislativi più importanti che forniscono i valori obiettivo e limite nell'aria per proteggere la salute umana e l'ambiente. Il fondamento comune di queste direttive è l'obbligo per gli Stati membri di valutare la qualità dell'aria in tutti i loro territori e di adottare e implementare piani per la qualità dell'aria, con l'obiettivo di migliorare lo stato di qualità dell'aria e di mantenerlo laddove sia già buono.

La direttiva 2004/107/CE, sulla base dei dati scientifici disponibili, preso atto che l'arsenico, il cadmio, il nickel e alcuni idrocarburi policiclici aromatici sono agenti cancerogeni umani genotossici, che non esiste una soglia identificabile al di sotto della quale queste sostanze non comportano un rischio per salute umana e fissa valori obiettivo al fine di ridurre al minimo i loro effetti nocivi. Considera inoltre il benzo(a)pirene, come marker per il rischio cancerogeno degli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria. Tuttavia la direttiva riconosce che lo sviluppo di alcune attività economiche (ad esempio l'industria) rende impossibile il raggiungimento di livelli di questi inquinanti che non rappresentino un rischio per la salute o per l'ambiente.. Gli Stati membri devono dimostrare di aver adottato tutte le misure più idonee (esempio BAT, Best Available Technology), per assicurare che le concentrazioni di questi contaminanti nell'aria ambiente non superino i valori obiettivo e di aver identificato le aree di superamento e le fonti che contribuiscono a tale superamento.

Successivamente nel 2008 è stata pubblicata la direttiva 2008/50/CE, relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa, che fonde in un unico atto la direttiva quadro 96/62/EC¹⁶ e tre delle sue direttive derivate^{17,18,19} (99/30/CE, 2000/69/CE e 2002/3/CE). Questa direttiva fa riferimento alla valutazione

della qualità dell'aria ambiente con rispetto ai seguenti contaminanti, stabilendone i valori limite: il biossido di zolfo (SO₂), il biossido di azoto (NO₂), il particolato (PM₁₀ e PM_{2,5}), il piombo (Pb), il benzene (C₆H₆) e il monossido di carbonio (CO). Inoltre, fornisce i valori-obiettivo e obiettivi a lungo termine per l'ozono e raccomanda la misurazione di un elenco di composti organici volatili (ad. es. toluene, xylene) come precursori dell'ozono. Come osservato nel caso della direttiva 2004/107/CE, esistono anche soglie di valutazione inferiore e superiore per questi composti, che si utilizzano per classificare ciascuna zona e agglomerato. Questa classificazione deve essere rivalutata almeno ogni cinque anni o con maggiore frequenza nel caso ci siano cambiamenti significativi nelle attività che possono influenzare le concentrazioni di questi inquinanti.

Per quanto riguarda l'area transfrontaliera, il D.Lgs. n.155/2010²⁰, in Italia, e il decreto n.2010-1250²¹, in Francia, sono i principali testi che recepiscono le direttive 2004/107/CE e 2008/50/CE, istituendo un quadro normativo unitario in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria ambiente. Questi documenti (i) forniscono una metodologia di riferimento per la caratterizzazione delle zone, (ii) individuano l'elenco degli inquinanti per i quali è obbligatorio il monitoraggio e definiscono i suoi valori di riferimento e (iii) contengono la definizione di termini rilevanti per quanto riguarda la valutazione della qualità dell'aria, e che sono spiegati più dettagliatamente di seguito:

- **Valore limite:** livello fissato al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi per la salute umana o per l'ambiente nel suo complesso, che deve essere raggiunto entro un termine prestabilito e che non deve essere successivamente superato
- **Valore obiettivo:** livello fissato al fine di evitare, prevenire o ridurre effetti nocivi per la salute umana o per l'ambiente nel suo complesso, da conseguire, ove possibile, entro una data prestabilita
- **Livello critico:** livello fissato, oltre il quale possono sussistere effetti negativi diretti su recettori quali gli alberi, le altre piante o gli ecosistemi naturali, esclusi gli esseri umani
- **Soglia di allarme:** livello oltre il quale sussiste un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per la popolazione nel suo complesso ed il cui raggiungimento impone di adottare provvedimenti immediati
- **Soglia di informazione:** livello oltre il quale sussiste un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per alcuni gruppi particolarmente sensibili della popolazione nel suo complesso ed il cui raggiungimento impone di assicurare informazioni adeguate e tempestive.
- **Obiettivo a lungo termine:** livello da raggiungere nel lungo periodo mediante misure proporzionate

Gli "standard di qualità dell'aria ambiente" applicabili in Italia e in Francia, che provengono dal recepimento delle direttive europee, sono stati riassunti nella Tabella 1.

	SO ₂	CO	C ₆ H ₆	NO ₂	NO _x	O ₃	PM ₁₀	PM _{2,5}	Pb	As	Cd	Ni	B(a)P
Valore Limite (orario)	350 µg/m ³ da non superare più di 24 volte/anno			200 µg/m ³ da non superare più di 18 volte/anno									
Valore Limite (giorno)	125 µg/m ³ da non superare più di 3 volte/anno	10 mg/m ³ media massima giornaliera calcolata su 8 ore					50 µg/m ³ da non superare più di 35 volte/anno						
Valore Limite (anno)			5 µg/m ³	40 µg/m ³			40 µg/m ³	25 µg/m ³	0,5 µg/m ³				
Valore obiettivo						120 µg/m ³ media massima giornaliera, calcolata su 8 ore, da non superare più di 25 volte/anno come media su 3 anni		(*) 20 µg/m ³ (media annuale)		6 ng/m ³ (media annuale)	5 ng/m ³ (media annuale)	20 ng/m ³ (media annuale)	1 ng/m ³ (media annuale)
Livello critico	20 µg/m ³ (stagione invernale; 1° ottobre-31 marzo)				30 µg/m ³ (media annuale)								
Soglia di allarme	500 µg/m ³ misurata su 3 ore consecutive			400 µg/m ³ misurata su 3 ore consecutive (*) 200 µg/m ³ in caso di persistenza		240 µg/m ³ misurata su 3 ore consecutive	(*) 80 µg/m ³ (media giorno)						
Soglia di informazione	(*) 300 µg/m ³ (media oraria)			(*) 200 µg/m ³ (media oraria)		180 µg/m ³ (media oraria)	(*) 50 µg/m ³ (media giorno)						
Obiettivo lungo termine	(*) 50 µg/m ³ (media annuale)		(*) 2 µg/m ³ (media annuale)	(*) 40 µg/m ³ (media annuale)		(*) 120 µg/m ³ (massimo giornaliero della media su 8 ore per anno)	(*) 30 µg/m ³ (media annuale)	(*) 10 µg/m ³ (media annuale)	(*) 0,25 µg/m ³ (media annuale)				

Tabella 1: Standard di qualità dell'aria ambiente applicabili in Italia e in Francia. (*)indica valori che riguardano solo la Francia.

Per quanto riguarda il D. Lgs. n. 155/2010, l'ultima modifica corrisponde al DM 26 gennaio 2017²², che recepisce i contenuti della Direttiva 1480/2015²³ in materia di metodi di riferimento per la determinazione degli inquinanti, alla convalida dei dati e all'ubicazione dei punti di campionamento per la valutazione della qualità dell'aria ambiente. In Francia, tutte le disposizioni attualmente in vigore sono codificate nel Code de l'Environnement (Codice Ambientale) e l'ordinanza del 19 aprile 2017²⁴ sul sistema nazionale di monitoraggio della qualità dell'aria ambiente recepisce la Direttiva 1480/2015²³.

Nel 2015 e nel 2016 sono state pubblicate due direttive sulla limitazione delle emissioni originati da impianti di combustione (Direttiva 2015/2193)²⁵ e la riduzione delle emissioni nazionali di determinati inquinanti atmosferici (Direttiva 2016/2284)¹⁵, ma per il momento non sono stati proposti nuovi obiettivi di qualità dell'aria.

Oltre alle direttive precedentemente menzionate è importante sottolineare, per la sua grande rilevanza per il progetto AER NOSTRUM, la direttiva 2012/33/UE²⁶, codificata dalla direttiva 2016/802/UE²⁷, che mira a ridurre il tenore massimo di zolfo dei combustibili marini. Questa direttiva è stata recepita in Italia dal D.Lgs. 112/2014²⁸ e in Francia dall'ordinanza 2015/1736²⁹. Mira a ridurre il contenuto massimo di zolfo dei combustibili marittimi dal 3,50% allo 0,50% entro gennaio 2020 e, addizionalmente, nelle cosiddette SECA ("Sulphur Oxides Emissions Control Areas"; Baltico, Mare del Nord e Canale della Manica) dall'1% allo 0,10%, già nel 2015. Contenuti di zolfo più alti sono ancora possibili, ma solo se vengono installati a bordo dei sistemi di purificazione dei gas di scarico sostenibili. Inoltre, nell'ottobre 2016, l'Organizzazione marittima internazionale (IMO, in inglese) ha introdotto due nuove aree di controllo delle emissioni di NO_x: il Mar Baltico e il Mare del Nord. A partire dal 1° gennaio 2021, tutte le navi che passano attraverso queste aree devono utilizzare standard obbligatori definiti per i motori o tecnologie equivalenti di riduzione delle emissioni di NO_x per rispettare i livelli di emissione di NO_x più severi (riduzione delle emissioni di ossido di azoto di circa il 70% rispetto agli standard).

2. Configurazione e modalità di gestione delle reti di rilevamento della qualità dell'aria

Cinque partner di progetto sono i soggetti competenti per il monitoraggio della qualità dell'aria nei rispettivi territori a livello regionale. ARPAS, ARPAT, ARPAL, QUALITAIR CORSE e ATMOSUD hanno a disposizione una rete di stazioni fisse e mobili, distribuita sul territorio transfrontaliero, dove vengono campionati diversi inquinanti per ottenere la valutazione della qualità dell'aria sulla base dei criteri stabiliti dalle direttive europee e nazionali (vedasi sezione 1.1).

In Italia, il Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) nasce il 14 gennaio 2017 e fonde in una nuova identità le già presenti 21 agenzie ambientali regionali e provinciali (ARPA-APPA) e l'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA). L'ARPA-APPA gestiscono le reti di stazioni di misura e i dati ottenuti sono utilizzati per valutare la qualità dell'aria, ovvero per verificare se siano rispettati i valori limite e raggiunti gli obiettivi stabiliti, al fine di prevenire, eliminare o ridurre gli effetti avversi dell'inquinamento atmosferico per la salute umana e per l'ecosistema³⁰. La rete di monitoraggio della qualità dell'aria gestita dall'**ARPAS** è costituita dalle stazioni fisse di misura dislocate sul territorio della regione Sardegna, da due stazioni mobili per le campagne straordinarie e di un centro operativo, presso la direzione tecnico-scientifica, dove i dati vengono confluiti per l'acquisizione, la validazione, il controllo di qualità, la trasmissione e successivamente elaborati e resi fruibili agli ENTI preposti per la salvaguardia della salute e dell'ambiente (www.sardegnaambiente.it/). L'**ARPAT** gestisce la rete regionale di rilevamento della qualità dell'aria in Toscana, provvedendo al controllo e all'assicurazione della qualità dei dati prodotti e alla loro validazione, elaborando quotidianamente i dati provenienti dalla rete, gestendo campagne di monitoraggio straordinarie mirate allo studio di situazioni specifiche mediante gli auto laboratori e pubblicando la relazione annuale sulla qualità dell'aria (www.arpal.toscana.it). L'**ARPAL** gestisce le reti di monitoraggio della regione Liguria, controllando la qualità sui dati rilevati, acquisendo sul database i dati rilevati in modo non automatico ed elaborando i dati (www.arpal.liguria.it). I dati ottenuti per le ARPA vengono trasferiti al sistema informativo regionale ambientale (SIRA). L'ISPRA raccoglie i dati e le informazioni sulla qualità dell'aria provenienti da Regioni e Province Autonome e gestisce il flusso informativo e la divulgazione dei dati verso l'Europa (Sistema Informativo Nazionale Ambientale, SINA). Il SNPA supporta il Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare nel coordinamento nazionale delle attività di valutazione e della gestione della qualità dell'aria, rilascia le statistiche ufficiali a livello nazionale sui livelli degli inquinanti dell'aria e informa i cittadini sui valori delle concentrazioni rilevati³¹.

In Francia, sulla base dei requisiti stabiliti sulla legge LAURE (legge sull'aria e l'uso razionale dell'energia) e nel Codice dell'ambiente (articoli da L. 221-1 a L. 221-6), si prevede il monitoraggio della qualità dell'aria a livello nazionale e l'informazione del pubblico. Queste due azioni sono attuate attraverso il sistema nazionale di monitoraggio della qualità dell'aria, che è sostenuto da tre soggetti, che collaborano all'interno del comitato direttivo del monitoraggio della qualità dell'aria (CPS): il Ministero dell'Ambiente, associazioni per il monitoraggio della qualità dell'aria (AASQA, Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air) e il laboratorio centrale di monitoraggio della qualità dell'aria (LCSQA).

Le AASQA sono presenti in ogni regione amministrativa della Francia metropolitana e d'oltremare e le sue attività, tra le altre, includono, (i) controllare la qualità dell'aria attraverso misurazioni, modellazioni e inventari, (ii) informare e sensibilizzare la popolazione e (iii) sostenere gli agenti locali. Queste AASQA costituiscono la rete nazionale ATMO Francia (dal 2000) e partecipano al programma nazionale di

monitoraggio della qualità dell'aria. Ad oggi ci sono 19 associazioni approvate dal Ministero della Transizione Ecologica e Solidale in tutta la Francia, tra cui Qualitair Corse in Corsica e AtmoSud in Provenza-Alpi-Costa Azzurra (PACA). Come parte del sistema francese di monitoraggio della qualità dell'aria, gli AASQA controllano gli inquinanti normati nell'aria esterna. Le misurazioni sono utilizzate per confrontarle con i valori obiettivo e limiti fissati dalla legislazione francese e per calcolare e comunicare al pubblico gli indici di qualità dell'aria (IQA; ad es. indice ATMO).

Il calcolo dell'indice ATMO per agglomerati con più di 100.000 abitanti, era basato sulle concentrazioni nell'aria di quattro inquinanti regolamentari, biossido di zolfo (SO₂), biossido di azoto (NO₂), ozono (O₃) e particelle sospese con un diametro inferiore a 10 µm (PM₁₀), ma dal 1° gennaio 2021 si è inclusa anche la misurazione delle particelle sospese (PM_{2,5}). Ad ogni inquinante viene assegnato un giudizio (qualificatore), a seconda della sua concentrazione (molto buono, buono, medio, mediocre, negativo, molto negativo). La zona in esame si identifica in base al qualificatore peggiore risultante dall'analisi. L'indice ATMO fornisce informazioni sintetiche sulla qualità generale dell'aria di fondo di un territorio, ma non è destinato a caratterizzare la qualità dell'aria nelle immediate vicinanze di fonti di inquinamento fisse o mobili e soprattutto, non sostituisce l'informazione specifica fornita al pubblico, in particolare nelle situazioni di superamento delle soglie regolamentari di inquinamento.

In quanto alle reti di rilevamento della qualità dell'aria, **Qualitair Corse** (<http://www.qualitaircorse.org/>) sorveglia la qualità dell'aria su tutta la Corsica, mediante l'uso di stazioni fisse o mobili che permettono di misurare in continuo gli inquinanti normati. Qualitair Corse dispone di diverse stazioni fisse, distribuite in tutta la Corsica, classificate come urbane, periurbane e rurali e rappresentative del traffico e dell'attività industriale. Alcune sono stazioni di fondo e altre sono stazioni specifiche per misurare le emissioni di quella particolare attività. Tutte le stazioni sono collegate al server centrale e permettono il monitoraggio in diretta dell'inquinamento in diversi punti dell'isola. Inoltre, le concentrazioni osservate e l'IQA sono pubblicate in un portale specifico (open data). **AtmoSud** (<http://www.atmosud.org>) invece è responsabile della sorveglianza della qualità dell'aria nell'area Provenza-Alpi-Costa Azzurra (PACA). Come Qualitair Corse, AtmoSud realizza la valutazione della qualità dell'aria attraverso diverse stazioni fisse (divise tra le stazioni di fondo e quelle specifiche per misurare le emissioni associate a quella attività) e mobili. Per quanto riguarda le stazioni fisse, sono classificate come fondo/periurbana, industriale/periurbana, traffico/periurbana, fondo/rurale, fondo/urbana, industriale/urbana, traffico/rurale, traffico/urbana e osservazione specifica. Oltre agli inquinanti normati, AtmoSud misura le particelle ultrafini. Come nel caso di Qualitair Corse, i dati sulla qualità dell'aria sono pubblicati in un portale specifico (open data).

Gli inquinanti misurati nelle reti di rilevamento in Italia e Francia sono i seguenti: biossido di zolfo (SO₂), ossidi di azoto (NO_x-NO-NO₂), monossido di carbonio (CO), ozono (O₃), benzene, toluene, etilbenzene, xileni

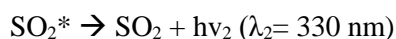
(BTEX); particolato con diametri inferiore a 10 e a 2,5 μm (PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$). Per altri inquinanti, come ad esempio Piombo, Arsenico, Cadmio, Nichel, IPA, ecc., rilevanti da un punto di vista igienico-sanitario e ambientale, può essere effettuata la misura in loco o in un laboratorio chimico appositamente attrezzato. Di seguito vengono riportati i metodi di riferimento per la misura di ciascun inquinante, o quelli riconosciuti come metodi equivalenti, e le diverse strumentazioni utilizzate dai Partner del progetto.

2.1. Analizzatore SO_2

Il metodo di riferimento per la misura del biossido di zolfo è descritto nella norma EN 14212:2005 “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di biossido di zolfo mediante fluorescenza ultravioletta” (Allegato VI, Direttiva 2008/50/CE). Il principio di misura della fluorescenza UV si basa sull’emissione di luce dalle molecole di SO_2 eccitate da radiazione UV quando ritornano al loro stato fondamentale. Questa reazione si basa su due passaggi. Nel primo step il campione viene irradiato da una luce UV avente lunghezza d’onda di 214 nm, le molecole di SO_2 assorbono tale radiazione e passano dal loro stato fondamentale ad uno stato eccitato.:



Nel secondo step, parte di queste molecole ritornano allo stato fondamentale con emissione di radiazioni UV a una lunghezza d’onda di 330 nm:



L’intensità della radiazione emessa è direttamente correlata alla concentrazione di SO_2 ³².

Gli strumenti utilizzati dai partner per la misura del SO_2 , basati tutti sul metodo di riferimento sopra descritto, sono: API T100 e API 100E della Teledyne (Figura 1a) e lo strumento 43i della Thermo Scientific³³ (Figura 1b).

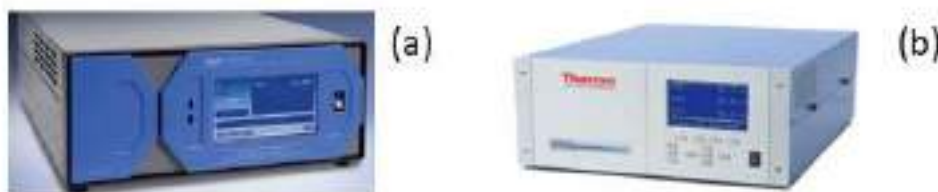
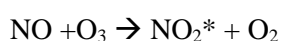


Figura 1. Strumenti per la determinazione del SO_2 : a) API T100/ API 100E e b) 43i

2.2. Analizzatore NO, NO₂, NO_x

Il metodo di riferimento per la misura del biossido di azoto (NO₂) e degli ossidi di azoto (NO_x) è descritto nella norma EN 14211:2005 “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di azoto e monossido di azoto mediante chemiluminescenza” (Allegato VI, Direttiva 2008/50/CE). Il principio di misura si basa sull’emissione di luce durante la reazione del monossido di azoto con l’ozono, rilevando la chemiluminescenza che si verifica. Questa reazione avviene in due fasi: nel primo step avviene la reazione tra NO e O₃, per formare NO₂ e O₂, in cui parte delle molecole di NO₂ si trova in uno stato eccitato:



Nel secondo step, la molecola di NO₂ ritorna al suo stato fondamentale liberando energia con una lunghezza d’onda compresa tra 600 e 3000 nm, con un picco massimo a 1200 nm:



Poiché il NO₂ presente nel campione non reagisce con l’ozono viene ridotto a NO mediante un convertitore catalitico a base di molibdeno, in questo modo può essere inviato alla cella di reazione dove subisce la reazione di chemiluminescenza. Il NO₂ convertito a NO, assieme al NO presente nel campione, viene indicato come NO_x. La concentrazione del NO₂ si ottiene per differenza tra NO_x e NO³⁴.

Gli strumenti utilizzati dai partner per la misura del biossido di azoto e degli ossidi di azoto, basati tutti sul metodo di riferimento sopra descritto, sono: API T200 e API 200E della Teledyne (Figura 2a) e lo strumento 42i della Thermo Scientific³⁵ (Figura 2b).

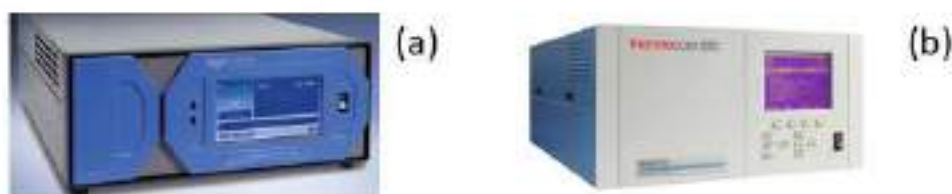


Figura 2. Strumenti per la determinazione di NO, NO₂ ed NO_x: a) API T200/ API 200E e b) 42i

2.3. Analizzatore CO

Il metodo di riferimento per la misura del monossido di carbonio è descritto nella norma UNI EN 14626:2005 “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di monossido di carbonio mediante spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva” (Allegato VI, Direttiva 2008/50/CE). Il

principio si basa sull'assorbimento delle radiazioni IR, nella lunghezza d'onda di $4.7 \mu\text{m}^{36}$, da parte delle molecole di CO, con variazione della loro intensità che è proporzionale alla concentrazione di CO in accordo con la legge di Lambert-Beer. Lo strumento utilizzato dai partner per la determinazione del CO è l'API 300E della Teledyne³⁷ (Figura 3)



Figura 3. Strumento per la determinazione del CO: API 300E

2.4. Analizzatore O₃

Il metodo di riferimento per la misura dell'ozono è descritto nella norma EN 14625:2005 "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di ozono mediante fotometria ultravioletta" (Allegato VI, Direttiva 2008/50/CE). Il principio si basa sull'assorbimento di una radiazione UV monocromatica (253.7 nm) da parte delle molecole di ozono presenti nel campione. La radiazione UV in uscita dalla cella viene convertito in un segnale elettrico misurabile ed è correlabile alla concentrazione di ozono³⁸. Lo strumento utilizzato dai partner per la determinazione dell'ozono è l'API 400E della Teledyne (Figura 4).



Figura 4. Strumento utilizzato per la determinazione dell'ozono: API 400E

2.5. Analizzatore BTEX

Il metodo di riferimento per la misura del benzene è descritto nella norma EN 14662:2005, parti 1, 2, 3 “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione delle concentrazioni di benzene” (Allegato VI, Direttiva 2008/50/CE). Il principio si basa sul campionamento e analisi del benzene in aria mediante campionamento per pompaggio, desorbimento termico e gascromatografia capillare (parte 1), campionamento per pompaggio seguito da desorbimento con solvente e gascromatografia (parte 2), campionamento per pompaggio automatizzato con gascromatografia in situ (parte 3). Gli strumenti utilizzati dai partner, per la determinazione del benzene e in grado di misurare le concentrazioni di toluene, etilbenzene e xilene, sono: Chromatotec Airtoxic dell’Airmotec³⁹ (Figura 5a) e lo strumento Syntech Spectras-GC955 (Figura 5b) della Synspec⁴⁰.



Figura 5. Strumenti per la determinazione dei BTEX: a) Chromatotec Airtoxic e b) Syntech Spectras-GC955

2.6. Analizzatore PM₁₀ e PM_{2,5}

I metodi di riferimento per la misura delle concentrazioni del PM₁₀ e PM_{2,5} sono descritti nella norma EN 12341:1999 “Qualità dell’aria ambiente. Procedura di prova in campo per dimostrare l’equivalenza di riferimento dei metodi di campionamento per la frazione di PM10 del materiale particolato” e nella norma EN 14907:2005 “Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato di misurazione gravimetrico per la determinazione della frazione di massa PM 2,5 del particolato in sospensione” (Allegato VI, Direttiva 2008/50/CE). Tali metodi di riferimento prevedono un campionamento a portata costante dell’aria ambiente attraverso una testa di prelievo specifica per la classe di particolato e successiva determinazione gravimetrica del particolato depositato sui filtri. Inoltre, questi ultimi possono essere successivamente sottoposti ad analisi per ricercare il benzo(a)pirene (EN 15549:2008) e i metalli pesanti (EN 14902:2005) presenti nelle particelle.

Generalmente le reti di monitoraggio non utilizzano tali metodi di riferimento ufficiali, ma applicano sistemi di misurazione automatici (AMS) basati sull'utilizzo di microbilance ad oscillazione, di attenuazione dei raggi beta o di metodi ottici (EN 16450:2017). Questi strumenti permettono di eseguire l'intero processo di misurazione in situ e in modo completamente automatizzato e il loro utilizzo è possibile previa dimostrazione dell'equivalenza col metodo di riferimento⁴¹. Gli strumenti utilizzati dai partner sono: (1) lo strumento Leckel (Figura 6a), che permette la quantificazione del PM mediante metodo gravimetrico (EN 12341:2014)⁴²; (2) il TEOM (Figura 6b) è uno strumento progettato dalla Thermo Scientific per poter misurare in tempo reale le frazioni di PM. È costituito da una microbilancia oscillante e da una tecnologia a microonde che permette di ottenere la misura in tempo reale^{43,44}; (3) il FIDAS 200 (Figura 6c) è uno strumento progettato da Palas per la misura in tempo reale delle frazioni di PM. Si tratta di un analizzatore ottico ad alta risoluzione che permette di classificare in continuo la distribuzione dimensionale del particolato⁴⁵; (4) lo strumento Swam dual channel-FAI (Figura 6d), progettato da FAI Instruments, per il campionamento e la misurazione del materiale particolato (PM) sospeso in atmosfera. Si tratta di un sistema automatico che utilizza due linee di prelievo indipendenti in modo da poter avere un monitoraggio in contemporanea di due frazioni di materiale particolato (es. PM_{2,5} e PM₁₀). I campioni si accumulano su delle membrane filtranti, aventi diametro 47 mm, e successivamente è possibile procedere con la misura di massa del particolato attraverso la tecnica dell'assorbimento della radiazione beta emessa da una sorgente ¹⁴C^{46,47}.

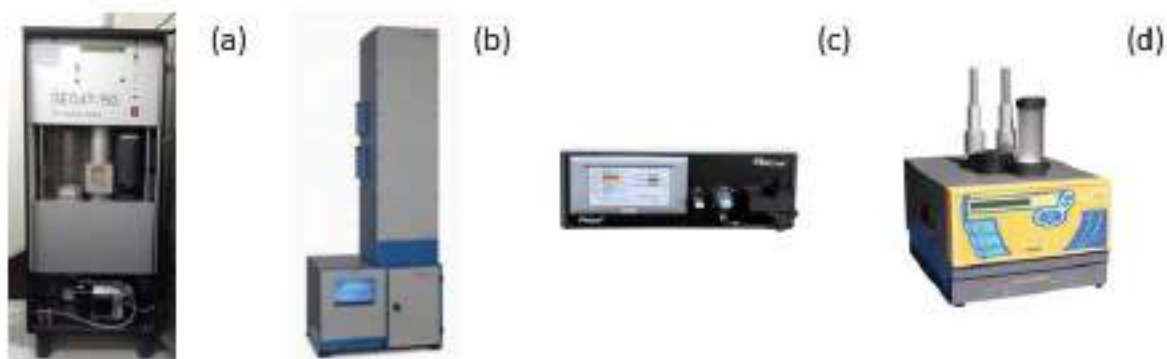


Figura 6. Strumenti per la determinazione del PM: a) Leckel; b) TEOM; c) FIDAS 200 e d) Swam dual channel

3. Strumentazione da utilizzare nelle campagne di monitoraggio per aumentare la risoluzione spaziale e temporale delle misure

Pur capitalizzando le esperienze e i risultati già acquisiti in altri studi, il progetto AER NOSTRUM propone un approccio innovativo dove si propone l'inclusione di diversi sensori – stand-alone, smart sensor e attrezzatura a minor costo – nelle campagne di monitoraggio per aumentare la risoluzione spaziale e temporale dei dati ottenuti attraverso la strumentazione delle reti di misura ufficiali. Gli strumenti proposti dai Partner sono gli Smart Sensor, i contatori di particelle (OPC, SMPS + C e l'ELPI), e i campionatori passivi (PUF-PAS e Radiello). Di seguito è riportata una spiegazione più dettagliata di questi sensori.

3.1. Smart Sensors

Gli Smart Sensors proposti per la misura del PM₁₀, PM_{2.5}, NO₂ ed SO₂ si basano alcuni sul metodo ottico e altri sul metodo gravimetrico. Per la determinazione del PM₁₀ e del PM_{2.5} sono stati impiegati entrambi i metodi: il sensore Qbit basato sul metodo ottico e gli smart sampler FAI basati sul metodo gravimetrico. Mentre per la determinazione del NO₂ e del SO₂ è stato utilizzato il Sens-it basato sul metodo ottico.

Il sensore Qbit (Figura 7a), realizzato da ACROTEC srl, è costituito da una cella ottica e una scheda elettronica che esegue l'elaborazione della misura e la trasmette ad una unità di controllo (PC, tablet o smartphone). Questi sensori necessitano di alimentazione da rete e si basano sulla rivelazione della luce diffusa da un fascio laser collimato in una cella di interazione⁴⁸. Il FAI Smart Sample⁴⁹ (Figura 7b) possiede piccole dimensioni (19 x 24 cm) e lavora con una bassa portata di lavoro (0.5 l/min). È costituito da un piccolo pannello solare con una batteria ricaricabile, di un dispositivo per la protezione dalla pioggia e una card SD sulla quale vengono registrati i dati (orario di inizio e fine campionamento, volume campionato, andamento della pressione atmosferica e dell'umidità). Opera su membrana filtrante (filtri 37 mm) e si possono valutare gli andamenti della concentrazione del PM su lunghi periodi (1-2 mesi). La determinazione della concentrazione del particolato avviene in laboratorio ed è data dalla differenza del filtro prima e dopo il campionamento, rapportata al volume di aria aspirata. È possibile effettuare speciazioni sui filtri per ulteriore caratterizzazione del particolato (ad es. metalli). C'è un analogo Smart Sampler che si distingue da questo appena descritto per (i) l'utilizzo di filtri da 47 mm, ottenendo una portata di campionamento di 2 l/min, (ii) possedere un modulo di comunicazione real-time dei dati di campionamento e (iii) presentare un sistema portafiltro che ovvia a delle problematiche riscontrate, con il precedente Smart Sampler, in particolari condizioni ambientali (i.e., a causa dell'elevata umidità abbinata all'aerosol marino il supporto filtrante in quarzo o vetro tendeva ad aderire agli

o'ring, danneggiandosi, ciò è stato risolto impiegando supporti filtranti in teflon). Il FAI con portata di 0,5 l/min necessita di campagne di lungo periodo, almeno 30 giorni, per far sì che sul filtro venga raccolta una quantità di particolato sufficiente per una determinazione gravimetrica da effettuare successivamente in laboratorio. Questo tempo è ridotto a 10 giorni nel caso del FAI con portata di 2 l/min, anche a seconda delle caratteristiche di polverosità del sito. Il SENS-IT (figura 7c) realizzato da ACROTEC srl è un dispositivo compatto che necessita di alimentazione da rete e permette il monitoraggio di CO, NO₂, O₃, C₆H₆ e CH₄. Il principio di funzionamento si basa sull'utilizzo di un film spesso di un ossido metallico semiconduttore (TF-MOS) come superficie attiva del sensore. Mentre per il monitoraggio di SO₂, H₂S, NH₃, CO₂ e VOC il principio di funzionamento si basa sulla tecnologia elettrochimica tradizionale (EC) o a infrarossi (IR)⁵⁰.



Figura 7. Smart Sensor: a) Sensore Qbit; b) FAI Smart Sampler; c) SENS-IT

3.2. Contatori di particelle

La direttiva europea 2008/50/CE riguardo al materiale particolato richiede la misura della sola concentrazione in massa delle frazioni del PM₁₀ e del PM_{2.5}. Non vi sono indicazioni sul particolato submicronico, che contribuisce poco alla massa del particolato monitorato ma il suo apporto acquista maggior importanza se anziché considerare la massa si considera il numero di particelle. Infatti, le particelle più piccole hanno un diametro che non incide significativamente alla massa ma la loro numerosità potrebbe essere elevata e potenzialmente pericolosa per la salute umana. È quindi importante determinare le concentrazioni numeriche e le distribuzioni dimensionali (come la numerosità delle particelle si distribuisce a seconda del loro diametro) delle particelle fini (diametro inferiore a 1 μm) e ultrafini (diametro inferiore a 0.1 μm). A tal proposito vi sono diversi strumenti impiegati per il conteggio del numero di particelle fini e/o ultrafini e in grado quindi di studiarne la distribuzione dimensionale. I partner propongono l'utilizzo di contatori di particelle basati sulla misura del diametro ottico⁵¹, di mobilità⁵² e aerodinamico⁵³ delle particelle. In particolar modo si propongono l'OPC (Optical Particle Counter), il SMPS+C (Scanning Mobility Particle Sizer + CPC) e l'ELPI (Electrical Low Pressure Impactor).

Il contatore ottico OPC (Figura 8a), esegue il conteggio del numero di particelle per ciascuna frazione granulometrica che successivamente viene trasformato in concentrazione mediante un apposito algoritmo. Permette di effettuare la scansione del PM su diverse classi granulometriche, restituendo oltre al PM_{10} anche il $PM_{2.5}$ e il PM_1 . Le classi granulometriche sono 15 e vanno da un minimo di $0.3 \mu m$ fino a $20 \mu m$. Esso fornisce un dettaglio temporale al minuto e questo permette di avere un andamento giornaliero utile per mettere in relazione gli inquinanti con i fenomeni che li generano. Il principio di funzionamento si basa su un fascio di luce laser che investe il campione d'aria e un diodo che rileva la luce diffusa dalle particelle che attraversano il raggio; ogni impulso rilevato corrisponde al passaggio di una particella e l'intensità dell'impulso è proporzionale alla dimensione della particella^{54,55}.

Il contatore di particelle SMPS + C (Figura 8b), è uno spettrometro che si basa sulla misura del diametro di mobilità delle particelle per poter determinare la concentrazione in numero e la distribuzione di particelle in un range che va da 10 nm a $1 \mu m$. Il sistema è costituito da un analizzatore di mobilità differenziale (DMA) che permette di effettuare la classificazione dimensionale e un contatore di particelle a condensazione (CPC)⁵⁶ che determina il numero di particelle.

L'ELPI⁵⁷ (Figura 8c), viene utilizzato per la misura (i) delle dimensioni delle particelle, (ii) della distribuzione dimensionale e (iii) della concentrazione in numero, per particelle di dimensioni comprese tra 6 nm e $10 \mu m$. Possiede una robusta struttura che lo rende adatto al suo utilizzo anche in condizioni ambientali difficili. Lo strumento è costituito da tre componenti principali: un impattore a cascata, un caricatore a diodi unipolari e un elettrometro multicanale. Il caricatore viene utilizzato per caricare le particelle campionate, queste vengono poi introdotte nell'impattore a cascata il quale classifica gli aerosol in 14 frazioni dimensionali in base al loro diametro aerodinamico. Ognuna di queste frazioni viene quindi isolata. L'elettrometro multicanale viene utilizzato per misurare simultaneamente le cariche raccolte da ogni fase. Infine, i segnali di corrente vengono relazionati alla concentrazione delle particelle a diverse dimensioni⁵⁸.



Figura 8. Esempi di contatori di particelle: a) OPC; b) SMPS + C; c) ELPI

3.3. Speciazione del particolato fine

È possibile conoscere la composizione del particolato fine (range aerosol 40 nm - 1µm) in tempo reale determinando la concentrazione di solfato, nitrato, ammonio, cloruro e composti organici. Lo strumento utilizzato dai partner per tale determinazione è l'ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor)⁵⁹, uno spettrometro di massa realizzato da Aerodyne. L'aerosol campionato passa attraverso una lente aerodinamica situata in una camera a vuoto, che focalizza il fascio di particelle verso un ionizzatore, a impatto di elettroni, il quale ionizza il materiale precedentemente vaporizzato. Gli ioni formati vengono quindi analizzati mediante lo spettrometro di massa a quadrupolo, che fornisce la caratterizzazione chimica del materiale particolato^{60,61}.



Figura 9. ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor)

3.4. Campionamento passivo dei contaminanti

Il campionamento passivo (diffusivo) è una tecnica utile per il monitoraggio degli inquinanti ambientali, a causa della preconcentrazione dei composti chimici, il suo costo moderato e la sua relativa facilità d'uso. Questi fattori permettono il loro utilizzo in studi ambientali, su larga scala, per la determinazione degli inquinanti nell'aria ambiente, ma anche per la valutazione dell'esposizione professionale⁶². Nell'aria ambiente le concentrazioni dei composti organici volatili (COV) sono di solito basse, spesso a livelli di mg m³ o addirittura ng m³. Il campionamento tradizionale, basato sul campionamento attivo dell'aria di una o poche ore, rappresenta i livelli degli inquinanti con una scala temporale limitata e costi relativamente elevati. Inoltre, l'utilizzo di pompe, che possono essere rumorose e grandi, richiedono l'uso di elettricità e di una persona

addestrata per essere azionate⁶³. Invece, il campionamento passivo che impiega tempi di campionamento più lunghi, permette di misurare i composti presenti in basse concentrazioni e pertanto, di ottenere una migliore descrizione della composizione media dell'aria ambiente con costi più moderati, aumentando la risoluzione spaziale e temporale delle misure. Nell'ambito del progetto, si prevede di utilizzare due tecniche di campionamento passivo: 1) Radiello per la determinazione di SO_x, NO_x e BTEX (benzene-toluene-etilbenzene-xilene) e 2) PUF-PAS (Polyurethane foam - passive air sampler) per la determinazione di idrocarburi policiclici aromatici (IPA). I campionatori passivi saranno utilizzati per periodi variabili da una a due/tre settimane (ad es. Radiello) sino a due mesi (PUF-PAS). Ci sono un gran numero di applicazioni con i Radiello pubblicate nel corso degli anni, dove sono stati monitorati vari inquinanti^{64,65,66,67}. L'Unione Europea ha anche approvato una metodologia [BS EN 14662-4, 2005]⁶⁸ in cui i campionatori Radiello vengono utilizzati per raccogliere campioni d'aria come riferimento rispetto ad altre tecniche passive. Similmente, i PUF-PAS sono stati ampiamente utilizzati in attività di monitoraggio su larga scala, come la rete GAPS (Global Atmospheric Passive Sampling) (Environment and Climate Change Canada), reti di monitoraggio regionali come MONET in Europa e in Africa (RECETOX, Masaryk University), così come i singoli casi studio in diverse località^{69,70,71,72,73}.

Di seguito sono descritti nel dettaglio i campionatori passivi che si prevede di utilizzare in questo progetto.

3.4.1 Radiello

Il tipo di campionatore passivo Radiello® è un sistema dotato di simmetria radiale al cui interno viene inserita una cartuccia adsorbente specifica a seconda dell'inquinante di interesse. Il campionatore Radiello®, sviluppato nel 1996⁷⁴ consiste in una cartuccia cilindrica coassiale a rete in acciaio inossidabile (lunga 60 mm, con fori da 100 mesh) riempita con un adsorbente (circa 530 mg) alloggiato in un corpo diffusivo cilindrico in policarbonato e polietilene microporoso (lunghezza 50 mm e diametro 16 mm)⁷⁵ (Figura 10a e b). Dopo l'esposizione la cartuccia viene trasferita nella provetta di acciaio inossidabile, pronta per la successiva analisi al desorbitor termico (TD) e GC. I volumi di campionamento per il Radiello sono stati pubblicati per un certo numero di composti, e sono tipicamente nell'intervallo di 20-30 mL min⁻¹^{76,77}. Gli analiti raccolti vengono desorbiti con TD, riscaldando i tubi in un flusso di gas inerte, che viene successivamente portato al GC in due fasi, compresa una fase di preconcentrazione. Nella prima fase, i composti vengono desorbiti dall'adsorbente su cui sono stati raccolti. Nella seconda fase tutto il campione desorbito (o almeno la maggior parte) viene trasportato alla colonna cromatografica, con il risultato di una sensibilità molto più alta rispetto al desorbimento con solvente.

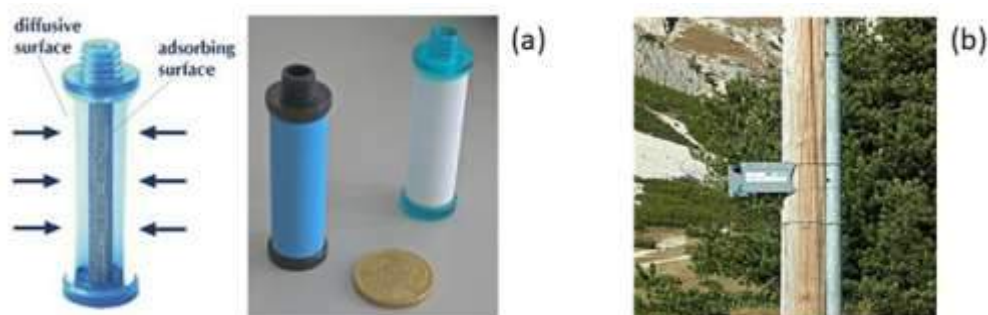


Figura 10. a) Campionatori passivi Radiello ed b) esempio di esposizione all'aperto⁷⁸

3.4.2 PUF-PAS (Polyurethane foam)

I campionatori passivi dell'aria PUF-PAS (Figura 11a)⁷⁹ sono tipicamente di 14 cm di diametro e 1,35 cm di spessore. Hanno una superficie di 365 cm², una massa di 4,40 g, un volume di 207 cm³, una densità di 0,0213 g cm⁻³ e uno spessore effettivo di 0,567 cm, rispettivamente⁸⁰. I dischi PUF-PAS campionano nell'intervallo di 2,5-5 m³ al giorno quando operano in modalità cinetica. Ovviamente, il tempo per raggiungere l'equilibrio dipende dal composto. Vengono posizionati all'aperto in camere protette (Figura 11b) fatte di acciaio inossidabile⁸¹.

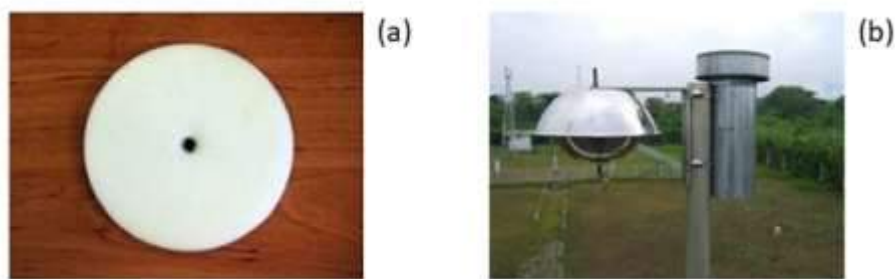


Figura 11. a) Campionatore passivo PUF-PAS e b) sistema di esposizione all'aperto

La campana superiore e quella inferiore in acciaio sono messe insieme in modo da permettere ancora la circolazione dell'aria all'interno della camera. La camera protegge i mezzi di campionamento dalla deposizione secca e umida e dalla radiazione solare UV, e smorza le alte velocità del vento, che possono influenzare il tasso di assorbimento misurato dei composti target. Con adeguati limiti di rilevamento strumentale e bassi livelli di bianco, gli IPA possono essere rilevati, dopo periodi di esposizione di settimane nell'aria ambiente. Per esempio, un tempo di distribuzione di 6-8 settimane produrrà l'equivalente di 150-200 m³ di aria campionata.

4. Confronto delle esperienze e scambio di buone pratiche

L'obiettivo principale del Prodotto T1.1.1 è quello di realizzare un confronto fra i Partner, basato sulle loro esperienze precedenti, al fine di scambiare e stabilire buone pratiche per l'inserimento di sensori aggiuntivi (stand-alone, smart sensor e attrezzatura a minor costo) nelle campagne di monitoraggio, che permettano di ottenere una maggiore risoluzione spaziale e temporale delle misure. A seguito di questa prima fase di confronto, verranno definite e realizzate le campagne di monitoraggio nei diversi siti di studio (Attività T1.2). Come precedentemente spiegato, cinque Partner di progetto sono i soggetti competenti per il monitoraggio della qualità dell'aria nei rispettivi territori a livello regionale e quindi hanno una vasta esperienza nella realizzazione di campagne di monitoraggio della qualità dell'aria con strumentazione certificata e sensori aggiuntivi. Le campagne precedentemente condotte da questi Partner e quelle che saranno organizzate nel quadro del progetto AER NOSTRUM sono descritte più in dettaglio qui di seguito.

ARPAL ha utilizzato nel passato smart sensors del tipo Qbit e FAI per la misurazione del PM_{10} e del $PM_{2,5}$ e del tipo SENS-IT per il NO_2 e il SO_2 . Per quanto riguarda il sensore Qbit, e il SENS-IT sono stati impiegati presso l'area limitrofa alla zona di attracco delle navi da crociera a La Spezia (sperimentazione iniziata a fine 2019 ed attualmente in corso). Per quanto riguarda il FAI, quello con una portata di 0,5 l/min è stato usato in aree limitrofe al cantiere dell'ex ponte Morandi a Genova (maggio-dicembre 2019), mentre quello con una portata di 2 l/min è stato utilizzato nel corso dell'interconfronto ISPRA IC48 PM_{10} (febbraio 2020). Sulla base della sperimentazione previamente condotta, ARPAL ha indicato che l'analisi dei 7 mesi di dati orari dei due smart sensor (Qbit e SENS-IT) e della strumentazione fiduciaria hanno permesso di produrre valori in output che presentano una forte correlazione con i dati della RQA. ARPAL precisa inoltre che la sperimentazione ha già una solida rappresentatività temporale con copertura di 3 stagioni su 4, e che i due smart sensor hanno evidenziato, per i parametri PM_{10} e NO_2 , un'ottima correlazione sui valori orari, evidenziando pertanto un'ottima riproducibilità della misura. Mentre per la determinazione di SO_2 la sperimentazione condotta non ha portato a risultati soddisfacenti (i.e., valori molto bassi rispetto ai limiti normativi) e per tal ragione ARPAL ha ipotizzato di non implementare questa misura nell'ambito del progetto. Nel caso del FAI con portata di 2 l/min, in circa un mese di sperimentazione, si è evidenziata, sia per il PM_{10} che per il $PM_{2,5}$, un'ottima correlazione con le misure ottenute attraverso campionatori che impiegano la metodica di riferimento. Pertanto, sulla base delle conoscenze acquisite dalle esperienze precedenti, ARPAL propone la misura degli inquinanti normati attraverso strumenti standardizzati e l'utilizzo degli Smart Sensor per la determinazione del PM_{10} utilizzando il metodo ottico (Sensore Qbit) e gravimetrico (FAI Smart Sampler HSR 2 l/min), prevedendo inoltre di sperimentare nuovi strumenti basati sulla combinazione di entrambi i metodi in un unico componente (in fase di ultimi test prima del rilascio sul mercato). ARPAL propone infine di determinare il biossido di azoto con il metodo ottico SENS-IT. Per garantire la qualità delle misure ottenute da questi sensori, la strumentazione

low-cost sarà comunque affiancata da campionamenti "tradizionali", localizzandoli in alcune postazioni della rete di misura ufficiale.

ARPAT, dal 2017 conduce campagne di monitoraggio nel porto di Livorno, in convenzione con l'AdsP, mediante l'utilizzo di auto laboratori. Gli inquinanti monitorati sono il particolato (PM_{10} , $PM_{2,5}$), SO_2 , BTEX, CO e NO_x ⁸². In alcune campagne sono stati anche misurati il B(a)P (e 7 altri IPA) e i metalli (As, Cd, Ni, Pb e V). I metodi di misura utilizzati sono i metodi di riferimento stabiliti nel D.M. 26.01.2017. Oltre all'uso di questi sensori, per il PM ARPAT propone la misura della distribuzione dimensionale (i) delle particelle con OPC (da 0,3 a 20 μm) e (ii) delle nanoparticelle (10 nm-1 μm) tramite lo SMPS+C. ARPAT ha utilizzato in varie campagne il contatore ottico OPC affiancato a uno strumento basato sul metodo di riferimento EN 12341/2014, per poter eseguire un confronto tra i dati di PM ottenuti da entrambi⁸³. In una precedente campagna (dic 2016-dic 2017) sulla qualità dell'aria nel comune di Porcari risultati hanno evidenziato che l'OPC forniva dati comparabili al metodo di misura di riferimento, ad eccezione del periodo estivo nel quale si è evidenziato uno scostamento riconducibile a una minor percentuale della frazione di $PM_{2,5}$ ⁸⁴. Tuttavia, questo studio ha confermato che la stima delle frazioni più fini fino al $PM_{2,5}$ può essere considerata attendibile anche in estate e che l'OPC permette di analizzare il profilo giornaliero del particolato e la composizione granulometrica. Per quanto riguarda il SMPS+C, è stato precedentemente utilizzato nel progetto PATOS2 (Particolato Atmosferico in TOScana fase 2). Questo studio si è concentrato sulla distribuzione dimensionale e composizione chimica del particolato nanometrico, misurato in 4 siti del territorio toscano (Montale, Livorno, Sesto F, Prato), influenzati da sorgenti diverse e aventi problematiche specifiche. L'uso del SMPS+C ha permesso la valutazione del ciclo giornaliero delle concentrazioni e di stabilire le relazioni con fattori climatici e sorgenti emmissive. ARPAT misurerà il particolato (PM_{10} , $PM_{2,5}$), SO_2 , BTEX, CO e NO_x e anche il B(a)P (e 7 altri IPA) e i metalli (As, Cd, Ni, Pb e V) in alcune campagne. Questi dati saranno integrati con le informazioni supplementari ottenute, per il PM, tramite l'OPC e SMPS+C, che permetteranno di ottenere ulteriori informazioni sulla distribuzione del PM e avere una maggiore risoluzione temporale, e con campagne con campionatori passivi per la determinazione di sostanze organiche volatili. I dati delle campagne saranno integrati con i dati delle stazioni fisse presenti nella città di Livorno nelle vicinanze del porto.

ARPAS ha precedentemente condotto campagne di monitoraggio della qualità dell'aria nei porti della Sardegna utilizzando unità mobili. Queste campagne sono state realizzate (i) nel 2011, nei porti del nord Sardegna (Porto Torres, Olbia e Golfo Aranci), per il progetto "Green Port" e nel 2013 nei porti di Cagliari e Oristano. Gli inquinanti monitorati sono stati il benzene, CO, NO_x , O_3 , PM (PM_{10} e $PM_{2,5}$) e SO_2 . I metodi di misura utilizzati sono i metodi di riferimento riportati nel D. Lgs. 155/2010 (allegato VI), aggiornati secondo il D.M. 26.01.2017. Oltre alla misura di questi inquinanti, ARPAS prevede il monitoraggio di metalli (Cd, Hg, Ni e Pb) e IPA (B(a)P e altri) nei porti della Sardegna (Cagliari e potenzialmente anche Olbia), con l'ausilio di una stazione mobile. I dati verranno confrontati con quelli ottenuti da UNICA, sotto descritti.

UNICA, in collaborazione con ARPAS, effettuerà un confronto tra le tecniche riconosciute dalle normative e la misura della distribuzione dimensionale e spaziale delle particelle attraverso sensori specifici (ELPI e potenzialmente anche il sensore portatile tipo DiscMini). Valuterà inoltre la concentrazione degli inquinanti nell'aria attraverso campionatori passivi (Radiello e PUF-PAS). UNICA ha precedentemente utilizzato, nell'ambito del progetto MONICOAST (EU Jerico-Next), i campionatori passivi per la valutazione degli inquinanti organici nell'aria nel Mar Egeo, in stazioni esposte a diverse emissioni. Peraltro, riguardo agli strumenti per la valutazione del PM e dell'esposizione personale alle particelle ultrafini e agli inquinanti, l'esperienza di UNICA proviene (i) dalla partecipazione al Programma CCM (Ministero della Salute Italiano, 2013) e (ii) dagli studi basati sulla determinazione della distribuzione dimensionale, della concentrazione delle particelle emesse nell'ambiente, e dell'esposizione personale dovuta alle attività aeroportuali, militari e specifiche a una fonderia di acciaio. Pertanto, sulla base delle esperienze precedenti, ARPAS e UNICA propongono (i) il monitoraggio nell'aria del benzene, CO, NO_x, O₃, PM₁₀, PM_{2,5}, SO₂, metalli (Cd, Hg, Ni e Pb) e IPA (B(a)P e altri) attraverso l'uso di strumenti normati (stazioni mobili), (ii) il campionamento passivo per la determinazione di SO_x, NO_x, BTX e gli IPA, (iii) l'ELPI (6 nm-10 µm, interessante anche per misurare eventuali metalli) e potenzialmente il sensore DiscMini (particelle di 10-300 nm) per la misura delle particelle e (iv) il monitoraggio biologico dell'esposizione personale. Il confronto continuo dei dati acquisiti con gli strumenti standardizzati e le rilevazioni di UNICA permetterà di ottenere dati rappresentativi della qualità dell'aria nelle aree di studio.

QUALITAIR CORSE ha realizzato in passato campagne di campionamento nei porti di Bastia (2017) e Ajaccio (2018). Pertanto, sulla base delle conoscenze acquisite, Qualitair Corse propone la misurazione di diversi inquinanti mediante l'uso di stazioni fisse e mobili dotate di sensori automatici. Questo studio sarà realizzato nei porti di Bastia e Ajaccio e la scala di applicazione includerà la parte interna del porto e la parte esterna fino a 1 km. L'obiettivo principale di queste campagne sarà calibrare il modello digitale che verrà costruito attorno a questi due porti, su una griglia di circa 2,5 km x 2,5 km. Per validare la modellazione, infatti, è necessario confrontare, su un massimo di punti, ma anche temporalmente, i dati provenienti dal modello con quelli misurati in situ. A tal fine, si prevede di utilizzare le due stazioni fisse della rete di monitoraggio permanente per ciascuno dei porti di Bastia e Ajaccio: un sito urbano dove saranno misurati il PM (PM₁₀/PM_{2,5}/PM₁ (+ conteggio di particelle [0,18-18 µm]), NO₂, SO₂ e le condizioni meteorologiche (DV, VV, TC, PA, HR) e un sito di traffico dove saranno misurati il PM₁₀, NO₂, SO₂ e le condizioni meteorologiche (DV, VV). Inoltre, si utilizzeranno un mezzo mobile, di tipo urbano o portuale, dove si misureranno il PM (PM₁₀/PM_{2,5}/PM₁ (+ conteggio), NO₂, SO₂, diverse misurazioni meteorologiche (TC, PA, HR, DV e VV) e un sistema di misurazione PUF (tipo CPC/SMPS). Infine, ci sarà un sito di riferimento, ubicato nel porto, dove saranno misurati il PM (PM₁₀, PM_{2,5} e PM₁ + conteggio) e il NO₂ /SO₂, mediante un microsensore. Qualitair Corse acquisirà un contatore di particelle fini e un contatore di particelle ultrafini per completare la sua flotta

di analizzatori al fine di eseguire questa campagna di misurazione. Inoltre, completerà il suo gruppo di strumenti con due o anche tre stazioni meteorologiche complete, in modo da fornire al modello dei dati meteorologici in tempo reale, e poter simulare meglio la dispersione degli inquinanti atmosferici. Al fine di avere un massimo di punti di misura (PM₁₀, PM_{2,5}, NO₂ e SO₂), in tempo reale (dinamica temporale), Qualitair Corse acquisirà una rete di microsensori che verranno installati nell'area modellata e ad altezze diverse negli edifici vicino al porto. Come per gli altri gruppi, i risultati ottenuti con i microsensori saranno confrontati con le misure regolamentate, per garantire la qualità e la rappresentatività dei dati ottenuti.

ATMOSUD ha realizzato in passato campagne di campionamento nei porti di Marsiglia (2012, 2013, 2019, 2020), Nizza (2014, 2017, 2018) e Tolone (2020, 2021). Ha anche partecipato ai progetti europei APICE, CAIMAN, SCIPPER e PAREA. Pertanto, sulla base delle conoscenze acquisite, propone la misurazione di NO_x, NO₂, NO, SO₂, PM₁₀ e PM_{2,5} mediante l'uso di stazioni mobili dotate di sensori automatici (metodi di riferimento e metodi equivalenti). AtmoSud ha a disposizione il laboratorio mobile Massalya (settembre 2021, Università di Marsiglia- LCE) che sarà equipaggiato con diversa attrezzatura (ad. es. HR-ToF-AMS, PTR-MS-ToF, contatore di particelle, ecc.) per la misura di differenti inquinanti (ad. es. COV, particelle, carbonio, ecc.). Peraltro, nel caso del PM (PM₁₀ e PM_{2,5}), si terrà conto sia della concentrazione che del conteggio, e per questo scopo saranno utilizzati sia un contatore di particelle (tipo Grimm) che microsensori (modello da definire in base ai risultati di studi nazionali/europei). Queste informazioni saranno completate da parametri meteorologici rilevanti (TC, PA, RH, DV, radiazione, ecc.). Questo studio sarà realizzato nei porti di Tolone e La Seyne e la scala di applicazione includerà la parte interna del porto e la parte esterna fino a 1 km, con una dimensione di studio di 3 x 3 km e misure 3 D, che rappresentano 40 m (la risoluzione e la dimensione del modello, da discutere in futuro). Saranno selezionate diverse stazioni, una sarà dedicata alla misurazione di multi-inquinanti (PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁, NO_x e SO₂), 3 o 4 stazioni saranno per la misurazione del PM (il numero da definire), 3 punti saranno stabiliti per il conteggio del PM (tipo micro-sensore) a diverse altezze (3D) e sensori di tipo VAISALA saranno utilizzati per misurare le condizioni meteorologiche. Grazie alle precedenti esperienze si è identificata la difficoltà di modellare le PM basandosi solo sul conteggio e quindi in questa sperimentazione, i dati di conteggio e concentrazione (microsensori) saranno accoppiati. Come per gli altri gruppi, i risultati ottenuti con i microsensori e il contatore di particelle saranno confrontati con le misure regolamentate, per garantire la qualità e la rappresentatività dei dati ottenuti.

5. Risultato del confronto tra i partner

Sulla base delle informazioni raccolte e degli incontri precedentemente svolti, si è deciso che:

- saranno stabiliti obiettivi comuni per tutta l'area transfrontaliera, poiché i dati ottenuti dai diversi partner dovranno alimentare i modelli ad alta risoluzione che saranno applicati nel progetto. I parametri monitorati complessivamente saranno: SO_x, NO_x, PM (PM₁₀, PM_{2,5} e PM₁), CO, O₃, metalli, IPA

(idrocarburi policiclici aromatici) e BTX (benzene-toluene-xilene). Il vantaggio fondamentale dell'utilizzo di una metodologia comune è la possibilità di confrontare i risultati, di avere input comuni per i modelli e la possibilità di valutare i parametri negli stessi periodi. Inoltre per quanto riguarda i modelli, sulla base delle precedenti esperienze dei partner, è stato deciso che le indagini più approfondite si concentreranno soprattutto sul particolato fine, il SO₂ e il NO₂. Si è anche evidenziata l'importanza di misurare il CO₂, come richiesto da molte direttive e dagli studi sui cambiamenti climatici. Il potenziale effetto del particolato sottile sulla salute umana rende la sua misurazione particolarmente importante.

- i partner incaricati della valutazione della qualità dell'aria dispongono già di strumenti standardizzati per la misurazione dei composti di interesse. Oltre a questi metteranno a disposizione del progetto strumenti accessori, che aumenteranno la risoluzione spaziale e temporale delle misure. Questo approccio garantirà la qualità dei dati e la loro affidabilità, oltre che indagini più approfondite.

- sulla base di quanto esposto, appare impossibile utilizzare dappertutto gli stessi metodi e gli stessi strumenti. Pertanto, ogni partner avrà la possibilità di utilizzare sensori aggiuntivi (stand-alone, smart sensor e attrezzatura a minor costo), purché siano utilizzati in combinazione con misure tradizionali (stazioni fisse o mobili) che confluiscono su una base comune (la legislazione francese e italiana sulla qualità dell'aria).

6. Bibliografia

- [1] EEA (2020) Air Quality in Europe - 2020 Report. European Environment Agency report n. 09/2020
- [2] EEA (2013) Air quality in Europe - 2013 Report. European Environment Agency, Copenhagen, Denmark
- [3] Merico E., Donateo A., Gambaro A., Cesari D., Gregoris E., Barbaro E., Dinoi A., Giovanelli G., Masieri S., Contini D. (2016) Influence of in-port ships emissions to gaseous atmospheric pollutants and to particulate matter of different sizes in a Mediterranean harbour in Italy. *Atmos. Environ.* 139, 1-10.
- [4] Sorte S., Rodrigues V., Borrego C., Monteiro A. (2020) Impact of harbour activities on local air quality: A review. *Environmental Pollution* 257, 113542.
- [5] Viana M., Hammingh P., Colette A., Querol X, Degraeuwe., B., de Vlieger I., and van Aardenne J. (2014) Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in Europe. *Atmos. Environ.* 90, 96–105.
- [6] Pandolfi M., Gonzalez-Castanedo Y., Alastuey A., de la Rosa J.D., Mantilla E., de la Campa A.S., Querol X., Pey J., Amato F., Moreno T. (2011) Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 18, 260-269
- [7] Contini D., Gambaro A., Belosi F., De Pieri S., Cairns W.R.L., Donateo A., Zanotto E., Citron M. (2011) The direct influence of ship traffic on atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀ and PAH in Venice. *J. Environ. Manag.* 92, 2119-2129
- [8] Cesari, D., Genga, A., Ielpo, P., Siciliano, M., Mascolo, G., Grasso, F.M., Contini, D., (2014). Source apportionment of PM_{2.5} in the harbour-industrial area of Brindisi (Italy): identification and estimation of the contribution of in-port ship emissions. *Sci. Total Environ.* 497-498, 392-400
- [9] Ledoux F., Roche C., Cazier F., Beaugard C., Courcot D. (2018) Influence of ship emissions on NO_x, SO₂, O₃ and PM concentrations in a North-Sea harbor in France. *J. Environ. Sci.* 71, 56-66
- [10] Gobbi G.P., Di Liberto L., Barnaba F. (2020) Impact of port emissions on EU-regulated and non-regulated air quality indicators: The case of Civitavecchia (Italy). *Science of the Total Environment* 719, 134984
- [11] Viana M., Rizza V., Tobías A., Carr E., Corbett J., Sofiev M., Karanasiou A., Buonanno G., Fann N. (2020) Estimated health impacts from maritime transport in the Mediterranean region and benefits from the use of cleaner fuels. *Environment International* 138, 105670
- [12] Contini D., Gambaro A., Donateo A., Cescon, P. Cesari D., Merico E., Belosi F., Citron M. (2015) Inter-annual trend of the primary contribution of ship emissions to PM_{2.5} concentrations in Venice (Italy): efficiency of emissions mitigation strategies. *Atmos. Environ.* 102, 183-190

[13] DIRETTIVA 2004/107/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 15 dicembre 2004 concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nickel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente.

[14] DIRETTIVA 2008/50/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 21 maggio 2008 relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa.

[15] DIRETTIVA (UE) 2016/2284 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 14 dicembre 2016 concernente la riduzione delle emissioni nazionali di determinati inquinanti atmosferici, che modifica la direttiva 2003/35/CE e abroga la direttiva 2001/81/CE.

[16] DIRETTIVA 96/62/CE DEL CONSIGLIO del 27 settembre 1996 in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria ambiente.

[17] DIRETTIVA 1999/30/CE DEL CONSIGLIO del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo.

[18] DIRETTIVA 2000/69/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 16 novembre 2000 concernente i valori limite per il benzene ed il monossido di carbonio nell'aria ambiente.

[19] DIRETTIVA 2002/3/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 12 febbraio 2002 relativa all'ozono nell'aria.

[20] Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n.155 "Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa".

[21] Décret n° 2010-1250 du 21 octobre 2010 relatif à la qualité de l'air.

[22] Decreto 26 gennaio 2017 Attuazione della direttiva (UE) 2015/1480 del 28 agosto 2015, che modifica taluni allegati delle direttive 2004/107/CE e 2008/50/CE nelle parti relative ai metodi di riferimento, alla convalida dei dati e all'ubicazione dei punti di campionamento per la valutazione della qualità dell'aria ambiente.

[23] DIRETTIVA (UE) 2015/1480 DELLA COMMISSIONE del 28 agosto 2015 che modifica vari allegati delle direttive 2004/107/CE e 2008/50/CE del Parlamento europeo e del Consiglio recanti le disposizioni relative ai metodi di riferimento, alla convalida dei dati e all'ubicazione dei punti di campionamento per la valutazione della qualità dell'aria ambiente.

[24] Arrêté du 19 avril 2017 relatif au dispositif national de surveillance de la qualité de l'air ambiant.

[25] Direttiva (UE) 2015/2193 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 25 novembre 2015, relativa alla limitazione delle emissioni nell'atmosfera di taluni inquinanti originati da impianti di combustione medi.

[26] DIRETTIVA 2012/33/UE DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO del 21 novembre 2012 che modifica la direttiva 1999/32/CE del Consiglio relativa al tenore di zolfo dei combustibili per uso marittimo.

[27] DIRETTIVA (UE) 2016/802 DEL PARLAMENTO EUROPEO E DEL CONSIGLIO dell'11 maggio 2016 relativa alla riduzione del tenore di zolfo di alcuni combustibili liquidi.

[28] DECRETO LEGISLATIVO 16 luglio 2014, n. 112 Attuazione della direttiva 2012/33/UE che modifica la direttiva 1999/32/CE relativa al tenore di zolfo dei combustibili per uso marino.

[29] Ordonnance n° 2015-1736 du 24 décembre 2015 portant transposition de la directive 2012/33/UE du 21 novembre 2012 modifiant la directive 1999/32/CE en ce qui concerne la teneur en soufre des combustibles marins.

[30] <https://www.snpambiente.it/category/temi/aria/qualita-dellaria/>

[31] La qualità dell'aria in Italia. Edizione 2020. SNPA, Rapporti 17/2020, Roma, 1 dicembre 2020

[32] User Manual Model T100 UV Fluorescence SO2 Analyzer. (2019). <http://www.teledyne-api.com/>

[33] <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/43I#/43I>

[34] <http://www.teledyne-api.com/prod/Downloads/T200%20Manual%20-%20006858.pdf>

[35] <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/42I#/42I>

[36] <http://www.arpalazio.net/main/aria/doc/RQA/manuali/M300E.pdf>

[37] <http://www.teledyne-api.com/products/carbon-compound-instruments/t300>

[38] <https://p-a.it/images/pdf/Analizzatore%20di%20O3%20Teledyne-API%20modello%20T400.pdf>

[39] <http://mlu.eu/chromatotec-airtoxic-btx-pid/>

[40] <https://www.et.co.uk/assets/resources/files/gc955-601-btex-vs-1.5-product-datasheet.pdf>

[41] Linee guida per le attività di assicurazione/controllo qualità (QA/QC) per le reti di monitoraggio per la qualità dell'aria ambiente, ai sensi del D.Lgs. 155/2010 come modificato dal D.Lgs. 250/2012

[42] <https://www.et.co.uk/assets/resources/datasheets/seq47-50-product-datasheet.pdf>

[43] <https://www.thermofisher.com/document-connect/document-connect.html?url=https%3A%2F%2Fassets.thermofisher.com%2FTFS-Assets%2FCAD%2FSpecification-Sheets%2FD19416.pdf&title=U3BIY2lmaWNhdGlvb1B0aGVldDogQW1iaWVudCBQYXJ0aWN1bGF0ZSBNb25pdG9yIFRFT00gMTQwNQ==>

- [44] https://www.thermofisher.com/document-connect/document-connect.html?url=https%3A%2F%2Fassets.thermofisher.com%2FTFSAAssets%2FLSG%2Fmanuals%2FEP_MTEOM1405Manual.pdf&title=VEVPTSAxNDA1IEFtYmllbnQgUGFydGljdWxhdGUgT3BlcmF0b3ImIz M5O3MgTWFudWFs
- [45] https://www.orion-srl.it/wp-content/uploads/2019/03/Palas-brochure_A4_FIDAS_08-05-2017_DRUCK_EN_ES_0.pdf
- [46] <https://p-a.it/images/pdf/Campionatore-misuratore%20di%20polveri%20a%20%20due%20canali%20FAI%20Instruments%20modello%20SWAM%205a%20Dual%20Channel.pdf>
- [47] http://www.arpalazio.net/main/aria/doc/RQA/manuali/MANUALE_bicanale_IT_rev19.pdf
- [48] <http://www.qbit-optronics.com/it/index.php/sensori-polveri-sottili/>
- [49] Catrambone M., Canepari S., Cerasa M., Sargolini T., Perrino C., (2019) Performance evaluation of a very-low-volume sampler for atmospheric particulate matter. *Aerosol and air quality research* 19, 2160-2172
- [50] <http://www.unitec-srl.com/site/wp-content/uploads/2015/04/SENS-IT-Datasheet.pdf>
- [51] Ferrari S., Trentini A., Poluzzi V. (2017) Aerosol atmosferico, nuovi strumenti di misurazione. *Ecoscienza* Numero 3.
- [52] Chen B.T., Schwegler-Berry D., Cumpston A., Cumpston J., Friend S., Stone S., and Keane M. (2016) Performance of a scanning mobility particle sizer in measuring diverse types of airborne nanoparticles: multi-walled carbon nanotubes, welding fumes, and titanium dioxide spray. *J Occup Environ Hyg.* 13(7), 501–518
- [53] Kero I., Naess M. K., Tranell G. (2015) Particle size distributions of particulate emissions from the ferroalloy industry evaluated by electrical low pressure impactor (ELPI). *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* (12), 37–44.
- [54] Andreini B.P., (2018) Campagna di monitoraggio del particolato e del biossido di azoto nel Comune di Porcari. Settore Centro Regionale per la tutela della qualità dell'aria (ARPAT).
- [55] <https://www.xearpro.it/wp-content/uploads/2019/10/grimm-11d-EN-xearpro.pdf>
- [56] <https://xearpro.it/partner/grimm-aerosol/smeps-scanning-mobility-particle-sizer/>
- [57] <https://www.cnr.it/it/mobilita-breve-durata/da-cnr-a-universita-istituzioni-ricerca-estere/relazione/2011-36/rapporto-short-term-2011-donateo.pdf>
- [58] Marjamaki M., Keskinen J., Chen D., and Pui D.Y.H (1999) Performance evaluation of the electrical low-pressure impactor (ELPI). *J. Aerosol Sci.* 31(2), 249-261

- [59] http://www.qualitaircorse.org/admin/files/598/20180226_PortBastia2017.pdf
- [60] Ng N. L., Herndon S. C., Trimborn A., Canagaratna M. R., Croteau P. L., Onasch T. B., Sueper D., Worsnop D. R., Zhang Q., Sun Y. L. & Jayne J. T. (2011) An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol. *Aerosol Science and Technology* 45(7), 780-794
- [61] https://www.arm.gov/publications/tech_reports/handbooks/acsm_handbook.pdf
- [62] Bohlin P., Jones K.C. and Strandberg B. (2007) Occupational and indoor air exposure to persistent organic pollutants: A review of passive sampling techniques and needs. *J. Environ. Monit.* 9, 501–509
- [63] Greenwood R., Mills G., & Vrana B. (Eds.) (2007) Passive sampling techniques in environmental monitoring. (48 ed.) *Comprehensive Analytical Chemistry* No. 48. Elsevier.
- [64] Prati M.V., Costagliola M.A., Quaranta F., Murena F. (2015) Assessment of ambient air quality in the port of Naples. *Journal of the Air & Waste Management Association* 65(8), 970-979
- [65] Murena F., Prati M.V., Quaranta F. (2018) Assessment of the impact of ship emissions on the air quality in Naples. *Maritime Transportation and Harvesting of Sea Resources* – Guedes Soares & Teixeira (Eds)© 2018 Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-0-8153-7993-5
- [66] Pérez N., and Pey J. (2011) APICE intensive air pollution monitoring campaign at the port of Barcelona. http://www.apiceproject.eu/img_web/pagine/files/Long%20monitoring%20campaign%20APICE.pdf
- [67] Mason J. B., Fujita E. M., Campbell D. E., and Zielinska B. (2011) Evaluation of Passive Samplers for Assessment of Community Exposure to Toxic Air Contaminants and Related Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 45, 2243–2249
- [68] European Committee for Standardization, Ambient air quality. Standard method for measurement of benzene concentrations. Diffusive sampling followed by thermal desorption and gas chromatography, BS EN 14662-4, 2005.
- [69] Halse A.K., Schlabach M., Sweetman A.J., Jones K.C., Breivik K. (2012) Using passive air samplers to assess local sources versus long range atmospheric transport of POPs. *J. Environ. Monit.* 14, 2580–2590
- [70] Jaward F.M., Farrar N.J., Harner T., Sweetman A.J. and Jones K.C. (2004) Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe. *Environ. Sci. Technol.* 38, 34-41
- [71] Bohlin P., Jones K.C., Tovalin H. and Strandberg B. (2008) Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers. *Atmospheric Environment* 42, 7234–7241

- [72] Pozo K., Harner T., Lee S.C., Sinha R.K., Sengupta B., Loewen M., Geethalakshmi V., Kannan K., Volpi V. (2011) Assessing seasonal and spatial trends of persistent organic pollutants (POPs) in Indian agricultural regions using PUF disk passive air samplers. *Environ. Pollut.* 159, 646–653
- [73] Bohlin-Nizzetto P., Melymuk L., White K.B., Kalina J., Madadi V.O., Adu-Kumi S., Prokes R., Pribylova P., Klanova J. (2020) Field- and model-based calibration of polyurethane foam passive air samplers in different climate regions highlights differences in sampler uptake performance. *Atmospheric Environment* 238, 117742
- [74] Cocheo V., Boaretto C., Sacco P. (1996) High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption. *American Industrial Hygiene Association Journal* 57, 897-904
- [75] <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/analytical/radiello-air-sampler/diffusive-sampling-system.html>
- [76] Strandberg B., Sunesson A.-L., Olsson K., Levin J.-O., Ljungqvist G., Sundgren M., Sallsten G. and Barregard L. (2005) Evaluation of two types of diffusive samplers and adsorbents for measuring 1,3-butadiene and benzene in air. *Atmos. Environ.* 29, 4101–4110
- [77] Markes International Limited, Thermal desorption technical support, Note 42. <http://www.markes.com>
- [78] Rosa M., Iuzzolino C. PROGETTO AMBIENTE E SALUTE - ANNO 2013-2014 - Monitoraggio della qualità dell'aria in 12 comuni della provincia di Treviso MONITORAGGIO CON CAMPIONATORI PASSIVI BTEX, NO_x, O₃
- [79] <https://www.environmental-expert.com/products/polyurethane-foam-filter-puf-519651>
- [80] Shoeib M. and Harner T. (2002) Characterization and Comparison of Three Passive Air Samplers for Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4142-4151
- [81] <https://www.ec.gc.ca/rs-mn/default.asp?lang=En&n=6AA18234-1>
- [82] Andreini B.P. (2019) Il monitoraggio della qualità dell'aria nell'area portuale di Livorno . Seminario nazionale SNPA "Verso una gestione sostenibile delle attività portuali"- Ancona,
- [83] Bini E., Cecconi T., Collaveri C., Stefanelli M., Andreini B.P. (2016) Monitoraggio del particolato nelle pianure interne della Toscana e studio della distribuzione delle frazioni dimensionali. Congresso Nazionale AIDII – Lucca
- [84] <http://www.arpat.toscana.it/documentazione/catalogo-pubblicazioni-arpat/approfondimenti-aria/campagna-di-monitoraggio-del-particolato-e-del-biossido-di-azoto-nel-comune-di-porcari-lu-anni-2016-2017>.