

La frazione fine del particolato aerodisperso: un inquinante di crescente rilevanza ambientale e sanitaria. Metodologie di raccolta e caratterizzazione delle singole particelle

Barbara DE BERARDIS e Luigi PAOLETTI

Laboratorio di Ultrastrutture, Istituto Superiore di Sanità, Roma

Riassunto. - Negli ultimi anni viene rivolta sempre maggiore attenzione alla frazione inalabile del particolato sospeso (PM10) per i suoi effetti sulla salute, sia acuti che cronici, evidenziati in molti studi epidemiologici effettuati in grandi città. Come conseguenza sono entrati in vigore, sia in Italia che all'estero, una serie di normative volte a salvaguardare la salute dei soggetti esposti a tale inquinante. In numerosi studi recenti viene ipotizzato che alcune proprietà chimico-fisiche delle particelle, come le dimensioni e la composizione, siano responsabili della tossicità del particolato. Al fine di caratterizzare da un punto vista chimico-fisico le singole particelle del PM10, sono state sviluppate appropriate metodiche di campionamento e opportune tecniche analitiche e metodiche di analisi statistica multivariata. I metodi di campionamento più utilizzati sono il metodo del filtro a membrana ed il campionamento mediante impattori inerziali. Le tecniche analitiche più efficaci per la caratterizzazione delle singole particelle sono la microscopia elettronica a scansione e la microanalisi con spettroscopia a dispersione di energia (SEM/EDX). La *cluster analysis* e la *principal factor analysis* rappresentano le tecniche di analisi statistica multivariata opportune per classificare le particelle che costituiscono il particolato ed individuare le componenti principali del PM10. Tali metodologie di raccolta e caratterizzazione delle singole particelle sono state utilizzate nelle indagini sull'inquinamento ambientale da PM10, condotte dall'Istituto Superiore di Sanità in varie situazioni ambientali.

Parole chiave: PM10, impattori inerziali, SEM/EDX, microscopia elettronica a scansione, microanalisi a raggi X, analisi statistica multivariata.

Summary (*The inhalable airborne particulate: a pollutant of increasing healthy and environmental significance. Sampling and characterisation of single particles.*) - Among the atmospheric pollutants detectable in the environment, the inhalable airborne particulate (PM10) is regarded with increasing care. Indeed a number of epidemiological studies support the correlation between both acute and chronic adverse health effects and the PM10 pollution in the urban environment. According to recent results the health effects could be related to the physico-chemical characteristics of the particulate itself. With the aim of characterising the individual particles, PM10 samples collected by multi-stage cascade impactor are examined by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray microanalysis with energy dispersion spectroscopy (EDS). The obtained data are analysed using multivariate statistical techniques (hierarchical clustering methods, principal factor analysis) to determine the components of the particulate. By these methods a series of studies was carried out by the Istituto Superiore di Sanità to investigate the PM10 pollution in several environmental situations.

Key words: PM10, particle fractionating sampler, scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, cluster analysis, principal factor analysis.

Introduzione

L'atmosfera urbana è caratterizzata dalla presenza di un insieme vasto ed eterogeneo, da un punto di vista chimico-fisico, di particelle aerodisperse di dimensioni comprese tra 0,005 e 100 μm , costituite essenzialmente da minerali della superficie terrestre, prodotti di combustione e di attività industriali, artigiane, domestiche, sali provenienti da aerosol marini, prodotti di reazione in atmosfera. Le quantità di materiale particellare riscontrabili nelle atmosfere urbane sono in genere dell'ordine di 50-250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [1].

Fra queste particelle viene considerata con sempre maggiore interesse per i suoi effetti sulla salute della popolazione esposta la frazione inalabile, ovvero la frazione granulometrica di diametro aerodinamico

minore di 10 μm (PM10). La frazione granulometrica del PM10 formata da particelle di diametro aerodinamico maggiore di 2,5 μm costituisce la frazione *coarse*, che una volta inalata può raggiungere l'apparato respiratorio superando il livello naso-faringeo, quella costituita da particelle con diametro aerodinamico minore di 2,5 μm (PM2,5) costituisce la frazione *fine*, che una volta inalata, è in grado di arrivare fino al livello degli alveoli polmonari.

La prima normativa sull'inquinamento atmosferico da particolato aerosospeso (tutte le normative ambientali citate in seguito sono raccolte in [2]) risale al decreto del 28 marzo 1983 del Presidente del Consiglio dei Ministri in cui venivano fissati i limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni ed i limiti massimi di esposizione relativi ad inquinanti dell'aria. Per le

particelle totali sospese (PTS) il limite massimo di accettabilità, valutato mediante la media delle concentrazioni medie su 24 ore osservate nell'arco di un anno era fissato a $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre il limite massimo di esposizione, valutato mediante il 95° percentile di tutte le concentrazioni medie su 24 ore osservate nell'arco di un anno, era fissato a $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In tale decreto era anche prescritta la metodica analitica da seguire per la determinazione della concentrazione ponderale del PTS.

Il decreto del Presidente della Repubblica del 24 maggio 1988, in seguito alle direttive CEE 80/779, 82/884, 84/360 e 85/209, concernenti norme in materia di qualità dell'aria relativamente a specifici agenti inquinanti, fissava delle regole ai fini della protezione della salute e dell'ambiente su tutto il territorio nazionale. Venivano definiti i "limiti massimi di accettabilità delle concentrazioni e di esposizione relativi ad inquinanti nell'ambiente esterno". Erano inoltre stabiliti i valori guida di qualità dell'aria "destinati alla prevenzione a lungo termine in materia di salute e protezione dell'ambiente e a costituire parametri di riferimento per l'istituzione di zone specifiche di protezione ambientale per le quali è necessaria una particolare tutela della qualità dell'aria". Per la determinazione delle concentrazioni delle particelle totali sospese era indicato il metodo dei "fumi neri" cioè la filtrazione di un volume noto di aria attraverso un filtro di carta e la misura mediante un riflettometro della riflettanza della macchia formata. Dall'indice di annerimento della macchia si determinava il valore della massa di fumo nero mediante opportune curve di taratura stabilite da un gruppo di lavoro dell'Organisation for Economic Co-operation and Development (OCSE). Il decreto del 24 maggio 1988 fissava, come valore guida delle particelle sospese, un valore medio delle concentrazioni, rilevate nell'arco delle 24 ore, compreso tra 100 e $150 \mu\text{g}$ fumo nero equivalente/ m^3 .

Infine nel decreto del 15 aprile 1994 del Ministro dell'Ambiente, nel quale il particolato PM10 viene indicato come uno degli inquinanti di interesse prioritario, sono definiti i criteri di individuazione degli stati di attenzione e di allarme in base ai quali adottare provvedimenti per prevenire episodi acuti di inquinamento atmosferico. Viene definito stato di allarme "una situazione di inquinamento atmosferico in grado di determinare una condizione di rischio ambientale e sanitario", mentre lo stato di attenzione rappresenta "una situazione che se persistente determina il rischio che si raggiunga lo stato di allarme". Vengono inoltre definiti livelli di attenzione e di allarme le concentrazioni degli inquinanti in corrispondenza delle quali si verificano lo stato di attenzione e di allarme.

I livelli di attenzione e di allarme per le particelle totali sospese sono stati fissati nel successivo decreto ministeriale del 25 novembre 1994, pari rispettivamente ad un valor medio giornaliero di 150 e $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ misurati in modo non automatico con metodo gravimetrico. Questi valori corrispondono ai valori fissati come standard di qualità nel precedente DPCM 28/3/1983.

L'attuale normativa nazionale fissa come obiettivo di qualità, nelle aree urbane con una popolazione superiore a 150 000 abitanti, per la frazione inalabile del particolato sospeso (PM10), un valore medio annuale di $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ fino al 31/12/1998, mentre a partire dal 1/1/1999 un valore medio di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nell'arco di tempo che va dall'inizio degli anni '80 alla metà degli anni '90 si può sinteticamente dire che la normativa nazionale è passata dalla definizione di limiti per il PTS all'indicazione di obiettivi di qualità per il PM10 seguendo, forse con un certo ritardo, l'evoluzione delle conoscenze scientifiche sul rischio sanitario associato al particolato inalabile (Tab. 1).

E' interessante un confronto fra la normativa nazionale e gli standard federali di qualità dell'aria degli Stati Uniti relativi al PM10. Tali standard di qualità prevedono un limite per il valor medio annuale di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ed un limite per il valor medio su un periodo di 24 ore di $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [3]. Dal 1996 sono stati inoltre adottati dei nuovi standard di qualità per il PM2,5: la concentrazione giornaliera valutata sulle 24 ore non deve superare i $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e la concentrazione media su base annuale non deve superare i $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Obiettivo del presente contributo, oltre a quello di fornire una sintetica rassegna dei più recenti dati relativi agli effetti sulla salute del PM10, è quello di illustrare i metodi di campionamento, le tecniche analitiche e le metodiche di analisi statistica multivariata che consentono di caratterizzare e classificare le singole particelle che costituiscono la frazione inalabile dell'aerosol.

Infine verranno esposti i metodi di approccio alla problematica seguiti dall'Istituto Superiore di Sanità ed illustrati esempi di risultati.

Effetti sulla salute del PM10

Effetti sulla salute sia acuti che cronici derivanti dall'inquinamento costituito dal particolato aerodisperso nelle grandi città sono stati evidenziati in molti studi epidemiologici.

Studi recenti [4], relativi a città europee ed americane sugli effetti acuti connessi all'esposizione al PM10, hanno mostrato come ad un aumento della concentrazione della frazione granulometrica del particolato di diametro aerodinamico minore di $10 \mu\text{m}$ corrisponda un aumento dei ricoveri ospedalieri per cause respiratorie, un aggravamento dei sintomi negli ammalati di asma bronchiale ed un aumento della mortalità per cause cardiorespiratorie [5].

Nel comune di Roma [6], nel periodo 1992-95, incrementi delle polveri di $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sono risultati associati ad un aumento della mortalità giornaliera pari allo 0,4%; studi americani indicano per la stessa variazione della polverosità un aumento della mortalità giornaliera compresa tra lo 0,5 e l'1,6% [7, 8].

Tabella 1. - Evoluzione della normativa nazionale sull'inquinamento atmosferico da particolato

Anno	Inquinante	Valori limite
1983	Particolato totale sospeso	150-300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (limite massimo di accettabilità e di esposizione)
1988	Particolato totale sospeso	100-150 μg fumo nero equivalente/ m^3 (valori guida di qualità dell'aria)
1994	Particolato totale sospeso	150-300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (livelli di attenzione e di allarme)
1996	PM10	60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (obiettivo di qualità)
1999	PM10	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (obiettivo di qualità)

Risultati statisticamente significativi relativi alla mortalità in seguito all'esposizione al particolato sospeso sono stati registrati anche in altre città europee, come Atene [9], Barcellona [10], Milano [11], Londra [12], Lione [13], Valencia [14] e Amsterdam [15].

Le attuali conoscenze sul potenziale rischio cancerogeno per l'uomo dovuto all'esposizione al particolato, derivano da studi di epidemiologia ambientale e di cancerogenesi sperimentale su animali e da saggi biologici a breve termine, quali test di genotossicità, mutagenesi e trasformazione cellulare [16].

Si è riscontrata un'elevata attività mutagena nell'aria urbana di tutte le città del mondo e risulta crescente la preoccupazione per un possibile effetto cancerogeno sulla popolazione in seguito all'esposizione da particolato urbano. E' infatti noto da molto tempo che estratti della componente organica da particolato urbano possono indurre cancro alla pelle in animali da esperimento [17-19] e risultano mutageni nel test *Salmonella/microsomi* (test di Ames) [20]. Alcuni studi di genotossicità *in vitro* sul particolato, effettuati in cellule di mammifero, hanno evidenziato l'induzione di *sister chromatide exchanges* (SCE) in linfociti di sangue periferico umano [21], in cellule di Hamster Cinese [22] e in cellule di midollo osseo e di milza di topo [23].

Inoltre in alcuni studi è stato mostrato come l'esposizione ad aria urbana abbia provocato la formazione di addotti multipli al DNA, sia nel DNA batterico che nel DNA della pelle e del polmone del topo [24]. Infine estratti della componente organica da particolato sono risultati positivi anche in saggi di trasformazione cellulare in cellule di mammifero.

Uno studio dell'US Environmental Protection Agency (USEPA) sui tumori "ambientali" negli Stati Uniti [25] stima che il 35% dei casi di tumore polmonare "urbano" attribuibili all'inquinamento atmosferico sia imputabile all'inquinamento da particolato.

Non sono tuttavia note né le dimensioni, né l'esatta specie di particelle in grado di produrre tali effetti sulla salute; inoltre i dati oggi a disposizione non permettono

ancora di avanzare ipotesi certe sui meccanismi mediante i quali possono insorgere tali effetti [26]. Numerose ipotesi correnti sui possibili meccanismi in grado di spiegare la tossicità del particolato fanno riferimento a proprietà chimiche delle particelle.

Secondo alcuni le particelle ultrafini possono provocare seri effetti sulla salute a causa della loro alta abbondanza e della loro capacità di penetrare nei polmoni. Altri invece suggeriscono che particelle ultrafini ($< 0,1 \mu\text{m}$), veicolanti acidi forti, possono provocare danni al tessuto polmonare a causa della loro acidità. Infine alcuni ricercatori avanzano l'ipotesi che i metalli presenti in tracce sulla superficie delle particelle ultrafini che penetrano nei polmoni possono catalizzare la formazione di ossidanti dentro il polmone, causando danni al tessuto.

Appare quindi evidente l'importanza di caratterizzare da un punto di vista chimico-fisico le singole particelle che costituiscono la frazione inalabile del particolato (PM10).

Campionamento e caratterizzazione delle singole particelle del PM10

La caratterizzazione cristallografica delle singole particelle del PM10 è oggi possibile essenzialmente mediante tecniche di microscopia elettronica analitica (MEA); le metodiche di campionamento da adottarsi dovranno essere pertanto compatibili con le procedure e le tecniche di preparazione dei campioni per la MEA. I metodi adatti a tal fine sono essenzialmente due: il metodo del filtro a membrana che permette di raccogliere direttamente il particolato su un supporto adatto alla successiva analisi mediante MEA ed il campionamento mediante impattori inerziali.

Metodo del filtro a membrana

La raccolta del particolato su un filtro a membrana è il metodo più semplice per determinare la concentrazione del particolato e la sua composizione.

Il sistema di campionamento mediante filtri a membrana è costituito da una testa di prelievo (portafiltro) con diametro di 25 o 47 mm, in cui viene inserito il filtro, una pompa ed un flussimetro.

Il filtro a membrana è costituito da una matrice polimerica rigida, omogenea e continua, con porosità determinata al momento della fabbricazione. Esistono diversi tipi di filtri che vengono usati per il campionamento dell'aerosol. I più utilizzati sono in Teflon, cellulosa, fibra di vetro, policarbonato ed acetato/nitrato di cellulosa.

La scelta del filtro dipende dalla specie chimica da analizzare e dal metodo analitico che si intende seguire. I filtri più opportuni per l'analisi mediante microscopia elettronica analitica delle singole particelle del PM10 sono i filtri in policarbonato a causa della loro superficie estremamente liscia e piana. Essi sono dei filtri a membrana ad impronta di nucleazione e risultano particolarmente adatti per tutte quelle analisi in cui si deve analizzare il campione depositato sulla superficie della membrana. Ciò offre particolari vantaggi nelle analisi mediante microscopia elettronica dei contaminanti particellari. Risultano inoltre non-igroscopici e ciò consente una riduzione dei tempi di analisi per la determinazione della concentrazione ponderale del particolato.

I filtri in policarbonato generalmente usati sono filtri con porosità compresa tra 3 e 0,2 μm . Le membrane con porosità $> 1,2 \mu\text{m}$ sono trasparenti, mentre quelle con porosità compresa tra 0,2 e 0,8 μm sono traslucide.

La testa di prelievo, posta ad un'altezza di 1-2 m dal suolo e fissata con la bocca di prelievo rivolta verso il basso, viene collegata ad una centralina munita di una pompa a membrana, un flussimetro, un indicatore della temperatura dell'aria aspirata, un contatore volumetrico a secco. Il flusso dell'aria aspirata varia in genere tra 2 e 20 l/min. Regolando la pompa ad un flusso di circa 4 l/min è possibile raccogliere particelle maggiori di 1 μm con un'efficienza $> 87\%$ su filtri con porosità di 3 μm e particelle minori di 1 μm con un'efficienza del 99% su filtri con porosità di 0,2 μm [27].

Impattori inerziali

Gli impattori inerziali vengono usati per classificare le singole particelle del particolato aerosospeso in base al loro diametro aerodinamico. In questi dispositivi le particelle vengono separate dal flusso d'aria che viene campionata a causa della loro inerzia. Il flusso d'aria viene fatto passare attraverso un orifizio in cui le particelle aerosospese vengono accelerate. All'uscita dell'orifizio le linee di flusso dell'aria vengono bruscamente deviate cosicché le particelle maggiori di un certo diametro aerodinamico (diametro di *cut-off* dell'impattore) escono dalle linee di flusso e urtano su una superficie di raccolta dell'impattore, mentre le particelle più piccole seguono le linee di flusso. Gli

impattori a cascata presentano una serie di tali stadi che consentono di frazionare il particolato in diversi intervalli di dimensione [28, 29]. Il sistema è progettato in maniera tale che le dimensioni degli orifizi diventano progressivamente più piccole a partire dal primo stadio fino all'ultimo. La velocità dell'aerosol risulta più bassa nel primo stadio in cui vengono separate le particelle più grandi, mentre quelle più piccole passano negli stadi successivi.

Questi impattori sono generalmente muniti di un preseparatoro che raccoglie le particelle di diametro aerodinamico maggiore di 10 μm e vengono collegati ad una pompa a vuoto regolata ad un flusso opportuno. Mediante gli impattori a cascata possono essere intrappolate particelle di dimensioni comprese tra 10 e 0,4 μm .

Per raccogliere particelle di granulometria più piccola occorre utilizzare impattori con stadi a bassa pressione (0,05-0,4 $\times 10^5$ Pa) ed impattori con microorifizi. Negli impattori a bassa pressione una progressiva diminuzione della pressione tra stadio e stadio determina un aumento del libero cammino medio delle particelle e la loro selezione in base ai fenomeni di impatto. In questo modo si riesce a selezionare particelle fino a dimensioni dell'ordine della decina di nm.

Gli impattori a microorifizi riducono il diametro di *cut-off* dell'impattore accelerando le particelle attraverso orifizi di piccolo diametro. Essi operano a pressioni più vicine a quella atmosferica (0,7-0,9 $\times 10^5$ Pa) e consentono di ottenere diametri di taglio dell'ordine di 0,1 μm utilizzando orifizi compresi tra 40 e 200 μm di diametro.

Le principali limitazioni degli impattori inerziali convenzionali sono le seguenti: 1) le particelle possono rimbalzare dalla superficie di raccolta in seguito all'impatto; 2) le particelle raccolte possono rientrare; 3) le perdite sulle pareti tra gli stadi dell'impattore possono essere considerevoli; 4) le particelle molto grandi possono rompersi in seguito all'urto sulla superficie di raccolta specie ad alte velocità di impatto.

Per ridurre il problema del rimbalzo delle particelle, le lastre di raccolta dell'impattore vengono generalmente ingrassate con acido oleico o con altro materiale adesivo. Tali sistemi però non risultano compatibili con le tecniche di microscopia elettronica analitica.

Una soluzione ai problemi sopra citati associati agli impattori inerziali convenzionali può essere ricorrere agli impattori inerziali "virtuali" [30]. Anche questi impattori classificano le particelle in base al loro diametro aerodinamico. In questi dispositivi un orifizio accelera l'aria carica di particelle verso una sonda di raccolta, di dimensioni leggermente maggiori dell'orifizio.

Le particelle minori di un certo diametro aerodinamico (diametro di *cut-off* dell'impattore virtuale) seguono le linee di flusso dell'aria deviate all'uscita dell'orifizio, mentre le particelle con diametro aerodinamico maggiore del diametro di *cut-off*, a causa

della loro inerzia, entrano in una sonda di raccolta. La limitazione della maggior parte degli impattori virtuali consiste nel fatto che una piccola frazione di particelle fini penetra nella sonda di raccolta della frazione *coarse* ed inoltre le curve di taglio degli impattori virtuali sono meno nette di quelle degli impattori convenzionali.

Il dicotomo è l'impattore virtuale più largamente usato; tale dispositivo possiede un diametro di *cut-off* di 2,5 μm e, munito di un preseparatore che isola la frazione granulometrica maggiore di 10 μm , divide la frazione respirabile del particolato sospeso nelle due frazioni *coarse* e *fine* su due appositi filtri.

La microscopia elettronica analitica

Il microscopio elettronico a scansione

Diversi strumenti microanalitici, come microscopi elettronici e microsonde elettroniche e laser, possono essere utilizzate per l'analisi delle singole particelle.

La microscopia elettronica a scansione, unita alla microanalisi a raggi X a dispersione d'energia (SEM/EDX), è la tecnica più versatile e largamente usata. Il microscopio elettronico a scansione (SEM) infatti, equipaggiato con uno spettrometro a raggi X a dispersione di energia è adatto, oltre che per studi morfologici, anche per analisi qualitative e semiquantitative.

Il SEM è costituito da:

- 1) una sorgente di elettroni (filamenti di tungsteno o cristalli di LaB_6);
- 2) un sistema di focalizzazione degli elettroni sul campione sotto forma di un fascio sottile (lenti elettromagnetiche);
- 3) un sistema di deflessione del fascio e di spostamento ortogonale con movimento alternativo lungo linee parallele (bobine e generatore di scansione);
- 4) sistemi di rivelazione dei segnali emessi dal campione;
- 5) un sistema per la formazione dell'immagine utilizzando l'intensità dei segnali per modulare la luminosità dello spot elettronico di un CRT.

I parametri fondamentali della sorgente e del fascio elettronico sono riportati nelle Tab. 2 e 3.

Dall'interazione degli elettroni primari del fascio con il campione derivano vari effetti, tra cui l'emissione di elettroni secondari e retrodiffusi, raggi X caratteristici e spettro X continuo.

L'immagine del campione viene formata modulando l'intensità del pennello elettronico di un CRT mediante il segnale proveniente dal rivelatore di elettroni secondari o dal rivelatore di elettroni retrodiffusi. Nelle immagini ad elettroni secondari il segnale dipende dal numero atomico Z nel campione o dall'angolo di incidenza del fascio sul campione (effetto topografico). L'effetto topografico è prevalente in genere rispetto a quello dovuto alle variazioni di composizione ed il contrasto

Tabella 2. - Parametri fondamentali della sorgente del microscopio elettronico a scansione

Sorgente	Brillanza	Durata	ΔE (dispersione in energia)
Tungsteno	$10^5 \text{ A/cm}^2\text{sr}$	40-100 h	3 eV
LaB_6	$10^6 \text{ A/cm}^2\text{sr}$	200-1000 h	1 eV
<i>Field emission</i>	$10^8 \text{ A/cm}^2\text{sr}$	> 1000 h	0,3 eV

Tabella 3. - Parametri fondamentali del fascio elettronico del microscopio elettronico a scansione

Apertura angolare	0,001-0,02 rad
<i>Probe size</i>	5 nm-1 μm
Energia degli elettroni	1-40 KeV
Intensità di corrente della sorgente	50-100 μA
<i>Probe current</i>	10-0,001 nA

nelle immagine ad elettroni secondari è essenzialmente regolato dalle caratteristiche superficiali del campione. Nelle immagini ad elettroni retrodiffusi il contrasto invece è determinato dal coefficiente di retrodiffusione. In tale tipo di immagini ambedue le componenti, topografica e compositiva, sono importanti.

La microanalisi a raggi X

La sonda elettronica incidente sul campione può provocare oltre all'emissione di elettroni secondari e retrodiffusi anche la ionizzazione di un atomo del campione e la conseguente transizione radiante in cui vengono emessi fotoni costituenti le linee caratteristiche dello spettro a raggi X, che riporta l'atomo al suo stato fondamentale. Poiché le lunghezze d'onda e quindi le energie delle linee emesse sono caratteristiche degli atomi che emettono tali fotoni e poiché la loro intensità dipende dalle concentrazioni degli elementi emettenti, lo spettro di emissione dei raggi X può essere utilizzato per effettuare una microanalisi quali-quantitativa sul campione in esame. L'analisi qualitativa prevede l'identificazione delle linee caratteristiche emesse dal campione, mentre l'analisi quantitativa, il confronto delle intensità di tali linee con quelle di uno standard di riferimento, in modo da determinare la concentrazione degli elementi rilevati nel campione.

Il vantaggio principale della tecnica SEM/EDX rispetto alle altre tecniche analitiche consiste nella determinazione simultanea della morfologia e della composizione chimica delle singole particelle costituenti il particolato [31].

Bisogna tuttavia tener presente che per particelle con dimensioni massime di alcuni micron, cioè più piccole in molti casi del volume di diffusione degli elettroni e con complesse geometrie, molto distanti dall'ideale campione liscio e piano, vi sono effetti sui risultati dell'analisi quantitativa che possono portare a sovrastimare o a sottostimare le concentrazioni degli elementi componenti [32].

Altre metodiche analitiche

Per caratterizzare particelle al di sotto del micron bisogna utilizzare la microscopia elettronica a trasmissione (TEM) o a scansione e trasmissione (STEM). Quest'ultimo tipo di microscopia fornisce immagini di particelle al di sotto di 5 nm di diametro. Utilizzando tecniche di diffrazione è possibile ottenere informazioni sulla struttura cristallina delle particelle. Questo tipo di informazione può essere utile per valutare la potenziale pericolosità del particolato, dal momento che particelle come la silice e l'amianto esplicano la loro azione dannosa proprio a causa della loro natura rispettivamente cristallina e fibrosa.

Per effettuare lo studio delle proprietà di superficie del particolato la tecnica analitica più opportuna è la microscopia ad elettroni Auger a scansione (SAM). Essa consente di determinare su scala submicrometrica le concentrazioni elementari presenti sulla superficie delle particelle con risoluzioni spaziali dell'ordine di 10 nm.

Tutti questi tipi di studio morfologico, composizionale e superficiale del particolato aerosospeso consentono di ottenere i dati necessari all'individuazione delle sorgenti e delle trasformazioni subite durante la permanenza nell'atmosfera.

Metodi di classificazione

Per classificare le particelle che costituiscono il particolato ed individuare le componenti principali del PM10 l'insieme dei dati ottenuto dall'analisi delle singole particelle viene elaborato mediante metodi di analisi statistica multivariata come la *cluster analysis* e la *principal factor analysis* [33]. Ad ogni particella viene associato un vettore $\vec{X}_i = (X_{i1}, X_{i2}, \dots, X_{iN})$ le cui componenti rappresentano le concentrazioni atomiche degli elementi costituenti la particella.

L'obiettivo della *cluster analysis* è di classificare insieme oggetti sulla base di una misura di somiglianza. Il criterio di somiglianza normalmente scelto è la misura della distanza euclidea nello spazio degli elementi chimici costituenti le particelle:

$$D_{kl} = \sum_{j=1}^N \sqrt{(X_{kj} - X_{lj})^2}$$

dove k ed l sono due generiche particelle e j corrisponde all'elemento chimico considerato.

Possono essere adottati altri tipi di distanza per raggruppare gli oggetti: il quadrato della distanza euclidea, la *city-block (Manhattan) distance*, la *Chebychev distance* e la *power distance*. Utilizzando il criterio del quadrato della distanza euclidea si attribuisce progressivamente un peso maggiore agli oggetti che sono più lontani. La *city-block distance* è invece definita nel seguente modo:

$$D_{kl} = \sum_{j=1}^N |X_{kj} - X_{lj}|$$

Questa misura di distanza consente di ottenere risultati simili alla misura della distanza euclidea, tuttavia in questo caso l'effetto di singole grandi differenze è attenuato.

La *Chebychev distance* è invece calcolata nel seguente modo:

$$D_{kl} = \text{Max} |X_{kj} - X_{lj}|$$

La *power distance* è così definita:

$$D_{kl} = \left(\sum_{j=1}^N |X_{kj} - X_{lj}|^p \right)^{1/r}$$

dove p ed r sono dei parametri definiti dall'utente. Questa misura di distanza può essere utile nel caso in cui si vuole aumentare o diminuire il peso dei fattori più grandi che figurano nell'espressione della distanza. Ponendo p ed r uguali a 2 questa distanza coincide con la distanza euclidea.

Si possono adottare due metodi fondamentali di classificazione: la *hierarchical cluster analysis* e la *nonhierarchical cluster analysis*.

Nella *hierarchical cluster analysis* le classificazioni delle particelle vengono fatte in maniera tale che raggruppamenti piccoli sono inclusi via via in raggruppamenti più grandi, utilizzando proprio le misure di distanza.

Il risultato di questo metodo di classificazione è un albero gerarchico in cui i *clusters* di particelle sono organizzati sulla base di distanze crescenti.

Gli algoritmi della *nonhierarchical cluster analysis* invece dividono gli oggetti in un numero k fissato di *clusters* in maniera da minimizzare la variabilità all'interno dei *clusters* e massimizzare la variabilità tra i *clusters*.

La *principal factor analysis* consente di ridurre il considerevole numero di variabili (concentrazioni atomiche degli elementi costituenti le particelle) ad alcuni fattori, "combinazioni" di variabili, adeguati a rappresentare le componenti maggiormente rilevanti nell'insieme del particolato analizzato.

Per stimare il numero di fattori che rappresentano adeguatamente le componenti più significative del particolato aerosospeso generalmente viene utilizzato il

criterio di Kaiser che consiste nel considerare solo quei fattori le cui varianze, chiamate autovalori, sono maggiori di 1. Una volta fissati tali fattori, le variabili di partenza vengono espresse come combinazioni lineari dei fattori estratti. I coefficienti delle combinazioni lineari, i *factor loadings*, rappresentano le correlazioni tra i fattori estratti e le variabili.

Recenti risultati sulla composizione del PM10

Le più recenti ricerche sul PM10 presenti nella letteratura scientifica hanno come obiettivo la determinazione dei livelli di concentrazione ambientale delle diverse frazioni granulometriche, in particolare PM10 e PM2,5, e la caratterizzazione chimico-fisica delle componenti principali del particolato stesso.

J.R. Brook *et al.* in Canada [34], ma anche R.A. Eldred *et al.* [35] e J.C. Chow *et al.* in [3] California riscontrarono concentrazioni di PM10 più elevate durante l'inverno, dovute alla maggiore quantità di particolato fine (diametro aerodinamico < 2,5 µm) rilevata nell'aria in tale stagione.

J. Brook trovò che, facendo una media su tutti i siti, il 49% del PM10 era costituito di particelle fini. Inoltre il rapporto PM2,5/PM10 variava in maniera considerevole da una stazione di campionamento ad un'altra; tale rapporto era compreso tra 0,38 e 0,59 nei siti urbani e tra 0,60 e 0,65 nei siti rurali.

Stabili inoltre che le variazioni giornaliere del PM10 sono correlate in misura maggiore con la frazione *fine* che con quella *coarse* (diametro aerodinamico > 2,5 µm).

J.C. Chow ha condotto uno studio sulla composizione del PM10 e PM2,5 in sei località situate nella Valle di San Joaquin in California: tre località erano di tipo urbano-commerciale, una rappresentava un'area industriale, un'altra un'area agricola, mentre l'ultima stazione di campionamento non era influenzata in modo particolare da alcuna sorgente di emissione. In tutti e sei i siti vennero raccolti sia il PM2,5 che il PM10. Per il campionamento del PM2,5 fu utilizzato un ciclone separatore, regolato ad un flusso di 113 l/min, per rimuovere le particelle di diametro aerodinamico maggiore di 2,5 µm. Il flusso d'aria all'uscita del ciclone fu diviso in cinque canali: il primo canale serviva per il campionamento del carbonio organico ed elementale, il secondo per le specie ioniche solubili (nitrati, solfati, ammonio, sodio, potassio), il terzo presentava un *denuder* per raccogliere i nitrati su filtri in fibra di vetro, il quarto serviva per la determinazione degli elementi in tracce ed infine il quinto canale, fornito di un *bypass*, consentiva alla componente PM2,5 di fluire ad un flusso totale di 110 l/min attraverso il ciclone. Il campionamento del PM10 avveniva in maniera analoga, eccetto per il fatto che veniva usato un campionatore a medio volume Sierra-Andersen per rimuovere le particelle di diametro

aerodinamico superiore a 10 µm. Furono analizzati 50 campioni per il PM10 e 35 per il PM2,5; la composizione del particolato venne determinata mediante analisi per fluorescenza di raggi X (XRF). J.C. Chow trovò che la frazione *coarse* dominava le concentrazioni elevate del PM10 nel periodo estivo in tutti i siti di campionamento, mentre la frazione *fine* dominava nel periodo invernale.

In base ai risultati dell'analisi chimica della composizione del particolato inalabile e delle frazioni *coarse* e *fine* di esso J. Brook, R.A. Eldred e J.C. Chow conclusero che la frazione *coarse* era dominata da minerali, derivanti dall'erosione delle rocce, mentre la frazione *fine* dal carbonio organico ed elementale, nitrati e solfati.

Il carbonio elementale deriva principalmente dall'emissione diretta di particelle, in seguito a processi di combustione, mentre il carbonio organico può derivare sia dalle emissioni primarie che dalle trasformazioni atmosferiche di gas organici.

J.C. Chow trovò concentrazioni di carbonio totale (elementale ed organico) più elevate nei siti urbani che in quelli rurali ed inoltre osservò che la quantità di carbonio nei siti urbani era maggiore nei mesi invernali.

L.S. Hughes [26] effettuò uno studio di caratterizzazione chimico-fisica del particolato ultrafine nella città di Pasadena, vicino Los Angeles. Per il campionamento del particolato ultrafine venne usato un ciclone separatore per intrappolare le particelle di diametro aerodinamico maggiore di 1,8 µm ed un impattore a cascata che consentiva di raccogliere le particelle di dimensioni comprese tra 0,056 e 1,8 µm. L'autore trovò che il numero di particelle ultrafini (diametro aerodinamico < 0,1 µm), in un campione di particolato di 24 ore, era molto elevato (pari a $1,3 \cdot 10^4 \pm 8,9 \cdot 10^3$ particelle/cm³), ma che il contributo da parte di queste particelle alla concentrazione ponderale del particolato era piccolo. La concentrazione di particelle ultrafini, di diametro aerodinamico tra 0,056 e 0,07 µm risultò compresa tra 0,60 e 1,17 µg/m³.

Trovò inoltre che particelle di dimensioni comprese tra 0,1 e 0,3 µm erano largamente carboniose e che le particelle nel range ultrafine erano costituite per il 46-62% di carbonio elementale più composti organici. Risultò invece basso il contenuto di solfati nella frazione ultrafine, mentre il metallo presente in maggiore quantità in tale frazione granulometrica risultò essere il ferro.

H. Van Malderen, R. Van Grieken *et al.* [36] svolsero invece uno studio di caratterizzazione chimico-fisica delle singole particelle dell'aerosol del lago di Baikal, in Siberia. Il particolato fu raccolto usando filtri in policarbonato di 47 mm di diametro con pori di 0,4 µm, posti in un portafiltri collegato ad una pompa da vuoto operante ad un flusso di 50 l/min. Vennero analizzate più di 20 000 particelle mediante microscopia elettronica a scansione e microanalisi a raggi X. L'insieme di dati ottenuto fu elaborato usando tecniche multivariate come la *principal factor analysis* e la *cluster analysis*.

Gli autori classificarono il particolato in 11 *clusters* di composizione chimica differente.

Il primo *cluster* raggruppava particelle organiche, come pollini, spore, ma anche particelle che derivavano dalla combustione di combustibile fossile. Gli autori osservarono che la presenza di quest'ultimo tipo di particelle diventava particolarmente elevata nelle aree urbane.

Il secondo *cluster* era costituito da particelle ricche di Si che probabilmente derivavano dall'erosione delle rocce. Sempre dal fenomeno di erosione derivavano le particelle ricche di Ca e quelle di alluminosilicati (composti da Al, Si, K, Ca, Fe ed in minor quantità da Ti e Mn).

Gli alluminosilicati rappresentavano il gruppo più significativo dell'aerosol dal momento che essi costituivano una frazione compresa tra il 30 ed il 70% della composizione complessiva del particolato. Erano inoltre stati individuati *clusters* di particelle ricche di S, solfati di Ca, Fe, Al, P, K, Cl, Ti, e particelle contenenti metalli pesanti come Zn e Pb ed in minor quantità Cr.

Mediante i risultati della *cluster analysis* e della *principal factor analysis* Van Malderen concluse che nell'aerosol del lago di Baikal era possibile individuare quattro sorgenti, la prima naturale, dovuta ai fenomeni di erosione, la seconda legata ad attività industriali ed umane, da cui derivavano i metalli pesanti, una terza da cui derivavano i fosfati ed infine una quarta legata alle particelle ricche di Cr rilevate nel particolato. Uno studio analogo [37] fu effettuato sempre da H. Van Malderen e R. Van Grieken *et al.* in due località della Siberia Centrale: una città relativamente piccola, situata all'incrocio di due ferrovie, e l'Università di Noyosibirsk, nel villaggio di Kejuchi, posta su una collina circondata da foreste. Furono analizzati più di 120 campioni mediante microscopia elettronica e microanalisi a raggi X. Mediante la *hierarchical cluster analysis* vennero identificati nove maggiori tipi di particelle: particelle di alluminosilicati e di quarzo, solfati di calcio, particelle contenenti P, Cl, S, K, particelle ricche di Fe, particelle contenenti Pb e Zn, particelle ricche di S e particelle ricche di Ti. I due autori riuscirono ad individuare diverse sorgenti dell'aerosol della Siberia mediante la *principal factor analysis* e giunsero alla conclusione che i complessi industriali della vecchia Unione Sovietica fornissero un contributo rilevante all'inquinamento dell'Artico.

L.A. De Bock *et al.* [38] svolsero uno studio di caratterizzazione delle singole particelle dell'aerosol campionato all'esterno e all'interno del Museo Correr, a Venezia, al fine di individuare le sorgenti del particolato all'interno del museo. Il campionamento venne effettuato mediante un impattore a cascata in grado di raccogliere particelle di diametro aerodinamico compreso tra 20 e 0,5 μm . L'insieme di dati ottenuto analizzando i campioni mediante microscopia elettronica a scansione e microanalisi a raggi X venne elaborato utilizzando la

hierarchical cluster analysis e la *factor analysis*, consentendo di classificare il particolato in diversi tipi di particelle ed individuarne le sorgenti.

Uno studio analogo fu effettuato sull'aerosol di Phoenix, in Arizona, da K.A. Katrinak *et al.* [39]. In ogni periodo di campionamento venne approssimativamente raccolto 1 m³/h di aria attraverso due filtri in policarbonato con pori di 8 e 0,2 μm rispettivamente. Vennero analizzati mediante microscopia elettronica a scansione e microanalisi a raggi X undici campioni per la frazione *fine* e quattro per la frazione *coarse* del particolato. K.A. Katrinak trovò che il particolato di Phoenix era costituito prevalentemente da particelle minerali che derivavano dall'erosione del suolo e da particelle carboniose. I minerali rappresentavano il *cluster* più significativo della frazione *coarse* dell'aerosol, mentre la frazione *fine* era dominata dalle particelle carboniose, che rappresentavano oltre la metà della massa totale del particolato, da nitrati e solfati. I metalli rilevati nell'aerosol erano principalmente particelle ricche di Fe, Si, Mg, Al, che derivavano probabilmente dalle emissioni delle fonderie e particelle di Zn, Pb e Cu.

Gli autori del lavoro conclusero che il particolato fine di Phoenix derivava da sorgenti industriali, ma che il traffico autoveicolare costituiva la maggiore sorgente delle particelle carboniose.

Indagini sull'inquinamento ambientale da PM10 condotte dall'Istituto Superiore di Sanità

Adottando le metodologie analitiche precedentemente descritte, diversi studi volti a caratterizzare dal punto di vista chimico-fisico la frazione inalabile del particolato aerosospeso sono stati svolti presso il Laboratorio di Ultrastrutture dell'Istituto Superiore di Sanità [40].

Di seguito sono riportati i principali risultati ottenuti nelle indagini per caratterizzare la frazione inalabile del particolato sospeso in tre situazioni ambientali di particolare interesse: all'interno di una galleria autostradale, in un laboratorio sotterraneo ed in un'area urbana con media intensità di traffico autoveicolare nella città di Roma.

Studio all'interno di una galleria autostradale

Durante il periodo estate-autunno del 1996 sono state effettuate tre campagne di campionamento all'interno del traforo del Gran Sasso, lungo 10 km. Il piedistallo del massiccio, sotto cui si snoda il tunnel, è costituito da dolomie e calcari triassici a cui segue una potente serie calcareo-dolomitica alla base e calcareo-marnosa verso l'alto. Di fatto il rilievo è costituito da formazioni prevalentemente calcaree, solo in parte calcareo-dolomitiche.

La postazione di campionamento è stata fissata in una rientranza della galleria autostradale profonda 6,5 m, ad una distanza di circa 4 km dall'uscita della galleria.

Il periodo di campionamento della frazione respirabile del particolato sospeso è stato di 24 ore al fine di monitorare il traffico autoveicolare nell'arco di una giornata. Utilizzando le tecniche d'analisi e di elaborazione dei dati precedentemente descritte sono stati individuati 5 principali tipi (*clusters*) di particelle: carbonati, particelle ricche di Si, solfati, cloruri, composti metallici (Al, Ti, Zn, Ni, Cr, Pb).

La componente più abbondante è risultata costituita dai carbonati di Ca e Mg, provenienti evidentemente dalle rocce calcareo-dolomitiche costituenti il massiccio del Gran Sasso, che si diffondono all'interno della galleria mediante il sistema di ventilazione che immette aria prelevata dall'esterno.

La seconda componente era rappresentata dalle particelle ricche di Si. Questo gruppo comprendeva particelle composte solo da Si e O (silice), alluminosilicati (Si, Al, K e Si, Al, Fe) e particelle ricche di Si e Ca. Le particelle ricche di Si e Ca derivavano probabilmente dall'erosione di manufatti in cemento, mentre le particelle di alluminosilicati dalle rocce del massiccio del Gran Sasso.

La terza componente del PM10 all'interno del traforo del Gran Sasso era rappresentata dai cloruri di Na e K derivanti probabilmente dai materiali usati per la manutenzione del fondo autostradale.

Il *cluster* dei solfati comprendeva principalmente i solfati di calcio (derivanti probabilmente da alterazioni delle rocce calcaree per effetto dei composti sulfurei presenti nell'atmosfera) ed i solfati di Ba (derivanti presumibilmente dall'usura dei pneumatici sull'asfalto).

Infine la quinta componente era rappresentata dai composti metallici. Questo *cluster* era costituito da particelle di Al, Ti, Zn, Ni, Cr e Pb che risultano praticamente assenti nelle frazioni granulometriche più grossolane, mentre presentano un'abbondanza compresa tra il 10 ed il 12% nelle due frazioni granulometriche più grossolane.

Studio all'interno di un laboratorio sotterraneo

Il secondo studio di caratterizzazione chimico-fisica delle particelle del PM10 è stato effettuato all'interno del Laboratorio dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN) del Gran Sasso, situato al centro dell'omonimo tunnel autostadale.

Il Laboratorio, ricavato sotto una copertura minima di 1300 m di roccia, è costituito da tre sale principali, collegate da un sistema di corridoi, affacciate ad un cunicolo di svincolo dal tunnel autostradale, per un volume complessivo di circa 100 000 m³.

Fra la galleria ed il laboratorio è mantenuto un gradiente di pressione di circa 50 Pa (più alta nel laboratorio per impedire la diffusione, dal tunnel al laboratorio, dei gas di scarico del traffico autoveicolare).

La stazione di campionamento era posta nel cunicolo di svincolo del Laboratorio dell'INFN, separato dalla galleria autostradale da porte di accesso. Sono state effettuate tre campagne di misura ciascuna della durata di 24 ore. I risultati della *hierarchical cluster analysis* e della *principal factor analysis* hanno permesso di individuare cinque componenti principali (*clusters*) del PM10: carbonati, particelle ricche di Si, cloruri, composti metallici e ossidi di ferro.

La componente più abbondante è risultata quella dei carbonati, seguita dal *cluster* delle particelle ricche di Si, in cui prevalevano i silicati "naturali" (Si, Al, K e Si, Al, Fe) derivanti dalle rocce che costituiscono la parte settentrionale del massiccio del Gran Sasso, sotto cui è realizzato il Laboratorio dell'INFN. Nella parte settentrionale del massiccio si trovano infatti terreni marnosi, contenenti più del 20% di argilla e formazioni argilloso-arenacee costituite da granuli di quarzofeldspato e mica, cementati da una matrice argillosa o silicea.

La presenza di una sorgente di particolato all'interno del laboratorio dell'INFN, identificata verosimilmente nelle imponenti strutture in ferro ed in acciaio costituenti le attrezzature e le strumentazioni del laboratorio, era suggerita dalla presenza di particolato ricco in Fe (classificato come ossido di Fe). Tale componente oscillava tra il 2 ed il 22% del particolato totale.

Infine all'interno del laboratorio sotterraneo il *cluster* dei composti metallici (Al, Ti, Zn, Ni, Cr, La, Ce) risultava distribuito uniformemente su tutte le classi granulometriche con un'abbondanza compresa tra il 2 ed il 10%.

Studio in un'area urbana

La terza indagine si è posta l'obiettivo di caratterizzare le particelle del PM10 in un'area semicentrale a media intensità di traffico autoveicolare della città di Roma.

Sono state effettuate due campagne di misura, una nel periodo primaverile, l'altra nel periodo estivo. Il periodo di campionamento è stato fissato in 72 ore.

Sono stati individuati otto tipi di particelle. Il primo gruppo è rappresentato dalle particelle ricche di carbonio, il secondo dai carbonati, il terzo dai solfati, il quarto dalle particelle di silice, il quinto dai silicati naturali ed artificiali (feldspati e feldspatoidi, argille, inosilicati, silicati vetrosi), il sesto dalle particelle ricche di Fe, il settimo dalle particelle metalliche (Al, Ti, Zn, Cr, Ni, Pb, Cu) ed infine l'ottavo dalle particelle ricche di cloruri di sodio.

Le particelle ricche di carbonio derivano probabilmente dal traffico autoveicolare e risultano presenti in misura considerevole soprattutto nelle frazioni

granulometriche più fini, minori di 2,5 µm, dove raggiungono un'abbondanza superiore al 60%. Tra le particelle ultrafini, minori di 1,0 µm, la percentuale di queste particelle supera il 90%. La percentuale di particelle di carbonio che veicolano acidi forti (H₂SO₄, HCl) adsorbiti sulla superficie, evidenziati come aree con elevata concentrazione di anioni S e Cl, aumenta al diminuire della granulometria del particolato.

Anche le particelle appartenenti ai *clusters* dei composti metallici e degli ossidi di Fe, che risultano presenti in misura maggiore nella frazione granulometrica compresa tra 2,1 e 1,1 µm, derivano probabilmente dal traffico veicolare.

Le particelle di carbonati e di silicati, maggiormente presenti nelle frazioni granulometriche più grossolane, derivano dall'erosione del suolo e di edifici.

Conclusioni

Il PM10 è stato ormai riconosciuto come uno dei fattori dell'inquinamento atmosferico più rilevanti per gli effetti sulla salute delle popolazioni esposte. In conseguenza di ciò la legislazione nazionale da alcuni anni comprende norme che tendono a limitare l'entità dell'esposizione a tale inquinante. E' evidente come il contenuto delle norme si vada continuamente aggiornando e modificando in funzione delle conoscenze scientifiche che si vanno accumulando su questo problema. Studi epidemiologici hanno ormai accertato che la concentrazione ponderale del particolato totale non è un buon parametro per valutare il rischio per la salute della popolazione esposta e che effetti acuti e cronici sono stati evidenziati a livelli di inquinamento da PM10 compatibili con le attuali normative. I dati epidemiologici e tossicologici oggi disponibili sembrano indicare che per tentare di spiegare la tossicità della frazione inalabile del particolato sospeso è necessario caratterizzare da un punto di vista chimico-fisico le singole particelle del PM10. Lo studio chimico-fisico delle singole particelle prevede la determinazione della loro morfologia, composizione chimica e granulometria. Per raggiungere tale obiettivo le tecniche analitiche più efficaci sono la microscopia elettronica analitica e la microanalisi a raggi X. I dati ottenuti possono essere elaborati mediante analisi statistiche multivariate che consentono di individuare le principali componenti del PM10 e le sorgenti del particolato.

Ringraziamenti

Il presente lavoro è stato svolto nell'ambito del sottoprogetto: "Valutazione dei livelli di esposizione a microinquinanti ad alta rilevanza tossicologica nelle aree urbane" del progetto triennale per la tutela dell'ambiente finanziato dal Ministero dell'Ambiente.

Ricevuto il 13 gennaio 1999.

Accettato il 25 maggio 1999.

BIBLIOGRAFIA

1. PAOLETTI, L., FUSELLI, S., PACELLI, E., VIVIANO, G. & ZIEMACKI, G. 1987. *Inquinamento in ambienti di vita e di lavoro: esperienze e linee di intervento*. Acta Medica, Edizioni e Congressi, Milano.
2. CERQUIGLINI MONTERIOLO, S. & VIVIANO, G. 1994. *Inquinamento dell'aria. Normativa ambiente e sicurezza*. EPC Editoria professionale, Roma.
3. CHOW, J.C., WATSON, J.G., LOWENTHAL, D.H., SOLOMON, P. A., MAGLIANO, K.L., ZIMAN, S.D. & RICHARDS, L.W. 1993. PM10 and PM2.5 composition in California's Joaquin Valley. *Aerosol Sci. Technol.* **18**: 105-128.
4. BISANTI, L. 1995. L'inquinamento atmosferico urbano e la mortalità: una rassegna della letteratura. *Epidemiologia e prevenzione* **19**: 13-21.
5. CHURG, A. & BRAUER, M. 1997. Human lung parenchyma retains PM2.5. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* **155**: 2109-2111.
6. MICHELOZZI, P., FORASTIERE, F., FUSCO, D., ANCONA, C. & PERUCCI, C.A. 1997. Inquinamento e mortalità giornaliera a Roma 1992-1995. Progetto Salute. *Notiziario del sistema informativo socio-sanitario e dell'Osservatorio epidemiologico della regione Lazio* **39**: 9-85.
7. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1996. *Air quality criteria for particulate matter*. vol. 3. USEPA, Office of Research and Development, Washington, DC (EPA/600/P-95/001 cF).
8. SCHWARTZ, J. 1994. Air pollution and daily mortality: a review and meta analysis. *Environ. Res.* **64**: 36-52.
9. TOULUMI, G., POCOCK, S. J., KATSOUYANNI, K. & TRICOPOULOS, D. 1994. Short-term effects of air pollution on daily mortality in Athens: a time-series analysis. *Int. J. Epidemiol.* **23**: 957-967.
10. SUNYER, J., CASTELLSAGUE, J., SAEZ, M., TOBIAS, A. & ANTO, J.M. 1996. Air pollution and mortality in Barcelona. *Epidemiol. Comm. Health* **50**(suppl. 1): s76-80.
11. VIGOTTI, M. A., ROSSI, G., ZANOBBETTI, A., BENVENUTI, A., REPETTO, F., BISANTI, L., GIANELLE, V., LAVECCHIA, C. & AZZOLINI, L. 1995. Air pollution and daily mortality among Milan residents, 1980-89. Preliminary results. *Epidemiol. Prev.* **19**: 85-89.
12. ANDERSON, H.R., PONCE DE LEON, A., BLAND, J.M. & STRACHAN, D.P. 1996. Air pollution and daily mortality in London: 1987-92. *Br. Med. J.* **312**: 665-669.
13. ZMIROU, D., BARUMANDZADEH, T., BALDUCCI, F., RITTER, P., LAHAM, G. & GHILARDI, J. P. 1996. Short-term effects of air pollution on mortality in the city of Lyon, France, 1985-90. *J. Epidemiol. Comm. Health* **50**(suppl. 1): s30-35.
14. BALLESTER, F., CORELLA, D., PEREZ-HOYOS, S. & HERVAS, A. 1996. Air pollution and mortality in Valencia, Spain: a study using the APHEA methodology. *J. Epidemiol. Comm. Health* **50**: 527-533.
15. VERHOEFF, A. P., HOEK, G., SCHWARTZ, J. & VAN WIJNEN, J.H. 1996. Air pollution and daily mortality in Amsterdam. *Epidemiology* **7**: 225-230.
16. CLONFERO, E. 1997. Genotossicologia del particolato urbano. *La medicina del lavoro* **88**(1): 13-23.

17. EPSTEIN, S.S., FIYI, K. & ASAHINA, S. 1979. Carcinogenicity of composite organic extract of urban particulate atmospheric pollutants following subcutaneous injection in infant mice. *Environ. Res.* **19**: 163-176.
18. HUEPER, W.C., KOTIN, P., & TABOR, E.C. 1962. Carcinogenic bioassay on air pollutants. *Arch. Pathol.* **74**: 89-116.
19. LEITHER, J. & SHEAR, M.J. 1942. Production of tumors in mice with tars from city air dusts. *J. Natl. Cancer Inst.* **3**: 167-174.
20. NARDINI, B. & CLONFERO, E. 1992. Mutagens in urban air particulate. *Mutagenesis* **7**: 2-10.
21. KRISHNA, G., NATH, J. & ONG, T. 1984. Correlative genotoxicity studies of airborne particles in *Salmonella typhimurium* and cultured human lymphocytes. *Environ. Mutagen.* **6**: 485-492.
22. ALINK, G.M., SMITH, H.A. & VAN HOUTD, J.J. 1983. Mutagenic activity of airborne particulate at non-industrial locations. *Mutat. Res.* **116**: 21-34.
23. KRISHNA, G., NATH, J., SOLER, L. & ONG, T. 1986. Comparative *in vivo* and *in vitro* genotoxicity studies of airborne particle extract in mice. *Mutat. Res.* **171**: 157-163.
24. LEWTAS, J. & GALLAGHER, J. 1990. Complex mixtures of urban air pollution: identification and comparative assessment of mutagenic and tumorigenic chemicals and emission sources. In: *Complex mixtures and cancer risk*. H. Vainio, M. Sorsa & J. Mc Michael (Eds). International Agency for Research on Cancer, Lyon (IARC Sci. Publ., 104). p. 252-260.
25. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1990. *Cancer risk from outdoor exposure to air toxins*. USEPA Office of Air Quality Planning and Standards, Washington, DC (EPA-450/2-89).
26. HUGHES, L.S., CASS, G. R., GONE, J., AMES, M. & OLMEZ, I. 1998. Physical and chemical characterization of atmospheric ultrafine particles in the Los Angeles area. *Environ. Sci. Technol.* **32**(9): 1153-1161.
27. SPURNY, K.R. 1986. *Physical and chemical characterization of individual airborne particles*. Ellis Horwood, Chichester.
28. ANDERSEN, A.A. 1966. Sampler for respiratory health hazard assessment. *AIHA Journal* **27**: March-April.
29. FRIEDRICH, K.H. & BEHRENDT, H. 1993. Preliminary results of ambient measurement with a multistage impactor. *Arch. Environ. Contamin. Toxicol.* **25**: 405-410.
30. KOUTRAKIS, P. & SIOUTAS, C. 1996. Physico-chemical properties and measurements of ambient particles. In: *Particles in our air: concentration and health effects*. R. Wilson & J. Spengler (Eds). Harvard University Press, Harvard. p. 15-38.
31. FRUHSTORFER, P. & NIESSNER, R. 1994. Identification and classification of airborne soot particle using an automated SEM/EDX. *Mikrochim. Acta* **113**: 239-250.
32. GOLDSTEIN, J.I., NEWBURY, D. E., ECCHLIN, P., JOY, D. C., ROMIG JR., A.D., LYMAN, C.E., FIORI, C. & LIFSHIN, E. 1992. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Plenum Press, New York and London.
33. MASSART, D.L. & KAUFMAN, L. 1983. *The interpretation of analytical chemical data by use of cluster analysis*. John Wiley, New York.
34. BROOK, J.R., DANN, T.F. & BURNETT, R.T. 1997. The relationship among TSP, PM10, PM2.5 and inorganic constituent of atmospheric particulate matter at multiple canadian locations. *J. Air & Waste Manag. Assoc.* **47**: 2-19.
35. ELDRED, R.A., CAHILL, T.A. & FLOCCINI, R.G. 1997. Composition of PM2.5 and PM10 aerosol in the improve network. *J. Air & Waste Manag. Assoc.* **47**: 194-203.
36. VAN MALDEREN, H., VAN GRIEKEN, R., KHODZHER, T., OBOLKIN, V. & POTEMKIN, V. 1996. Composition of individual aerosol particles above Lake Baikal, Siberia. *Atmos. Environ.* **30**(9): 1453-1465.
37. VAN MALDEREN, H., VAN GRIEKEN, R., BUFETOV, N.V. & KOUTZENOGII, K.P. 1996. Chemical characterization of individual aerosol particles in central Siberia. *Environ. Sci. Technol.* **30**: 312-321.
38. DE BOCK, L.A., VAN GRIEKEN, R.E., CAMUFFO, D. & GRIME, G.W. 1996. Microanalysis of museum aerosols to elucidate the soiling of paintings: case of Correr Museum, Venice, Italy. *Environ. Sci. Technol.* **30**: 3341-3350.
39. KATRINAK, K.A., ANDERSON, J.R. & BUSECK, P.R. 1995. Individual particles types in the aerosol of Phoenix, Arizona. *Environ. Sci. Technol.* **29**: 321-329.
40. PAOLETTI, L., DIOCIUTI, M., DE BERARDIS, B., SANTUCCI, S., LOZZI, L. & PICOZZI, P. 1999. Characterisation of aerosol individual particles in a controlled underground area. *Atmos. Environ.* **33**(22): 3603-3611.