NUOVI PARAMETRI, METODI DI MISURA E CRITERI COMUNI

PhD Maria Grazia Perrone – XEarPro Srl

mariagrazia.perrone@xearpro.com



- **Direttiva EU 2881/2024** : inquinanti regolamentati e inquinanti che destano nuove preoccupazioni (**nuovi parametri**)

- **Metodi di misura** (metodi di riferimento standardizzati ; misure equivalenti; diversi metodi di misurazione)

- **Supersiti di monitoraggio** (Art. 10)



NUOVI PARAMETRI

La direttiva **EU 2881/2024** introduce il monitoraggio di *«inquinanti che destano nuove preoccupazioni per favorire la comprensione scientifica dei loro effetti sulla salute umana e sull'ambiente, come raccomandato dall' OMS»:*

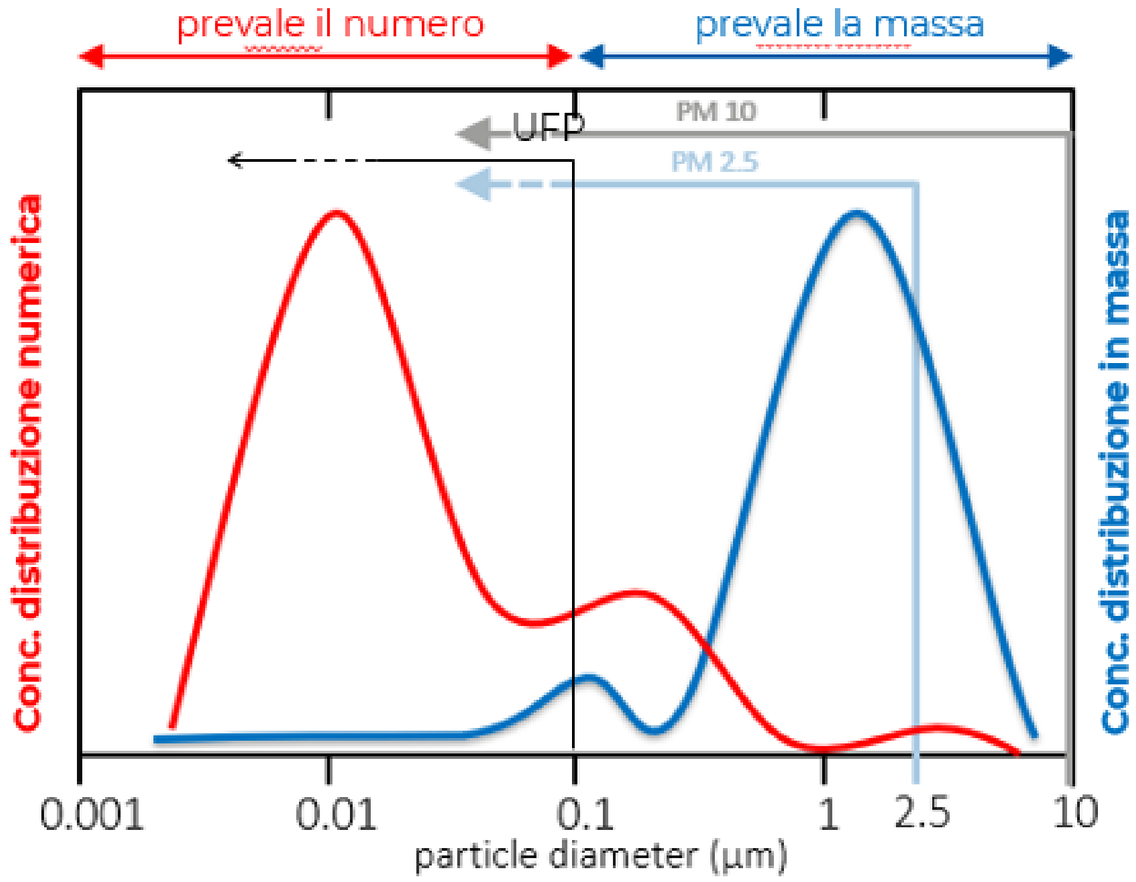
- **particolato ultrafine (UFP)**
- **black carbon (BC)**
- **ammoniaca (NH_3)**
- **potenziale ossidativo del particolato (OP del PM)**

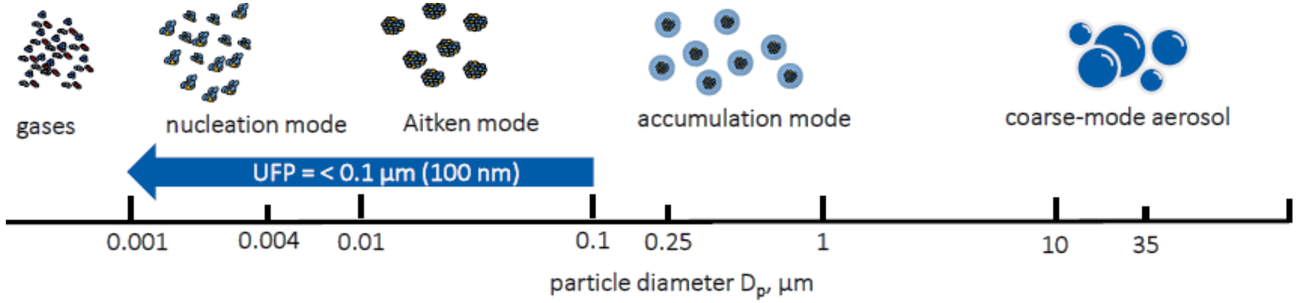
Al fine di garantire che le misurazioni siano sufficientemente rappresentative e comparabili in tutta Europa, è importante che vengano utilizzate tecniche di misurazione standardizzate e criteri comuni per il numero e l'ubicazione delle stazioni di misurazione:

es. progetto EU RI-URBANS «"Research Infrastructures Services Reinforcing Air Quality (AQ) Monitoring Capacities in European Urban & Industrial AreaS" https://riurbans.eu/

PARTICOLATO ULTRAFINE (UFP)

Definizione UFP: particelle aerodisperse < 100 nm (0,1 μm)





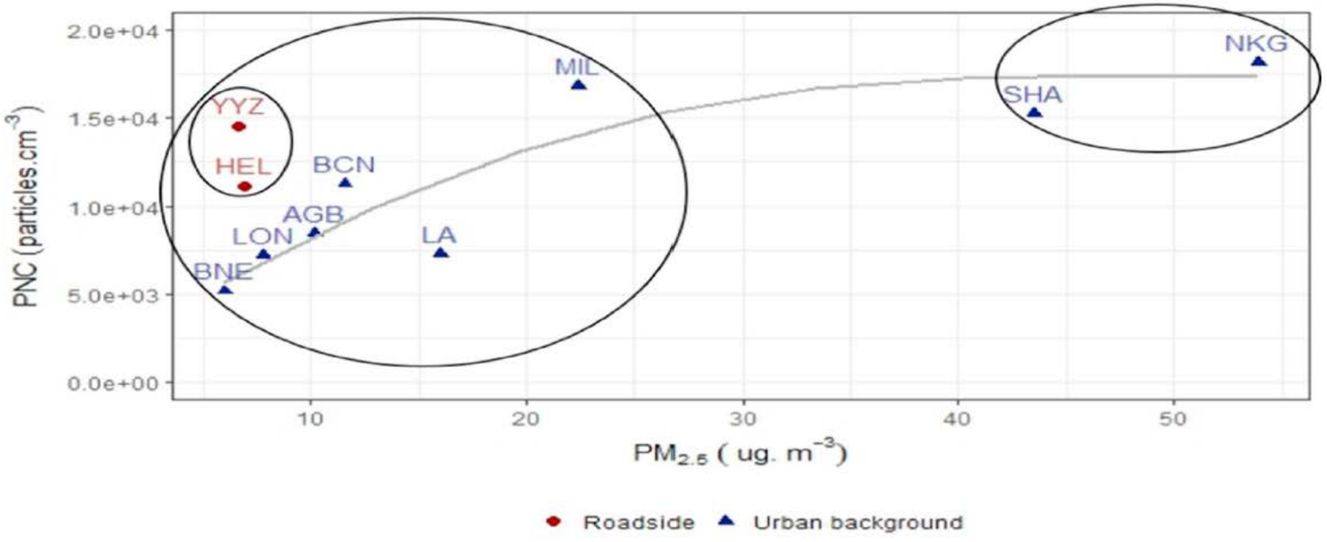
Sulla base degli attuali limiti definiti come concentrazioni di massa (μg m^{-3}):

! 1 particella di 10 μm comporterebbe lo stesso «rischio per la salute» di 8 milioni di particelle di 50 nm

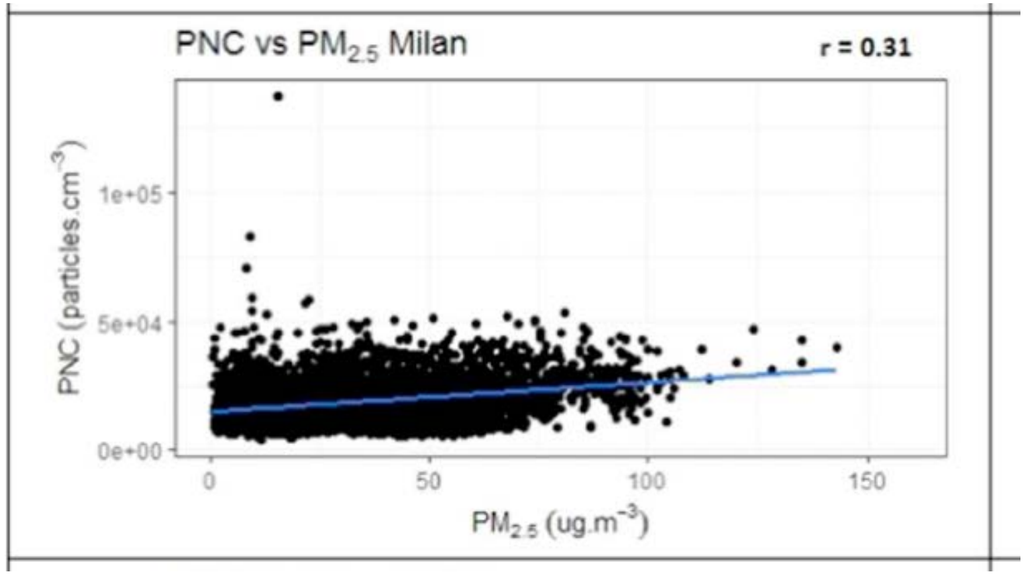
Unità di misura per le UFP: concentrazione in numero di particelle (n°/cm^3)

Le **concentrazioni di PM10 o PM2.5 (µg/m³)** e le **concentrazioni di UFP (n°/cm³)** non sono necessariamente rappresentative l'una dell'altra, e generalmente si osserva una **scarsa correlazione tra le due misure.**

Concentrazioni medie annuali di UFP (PNC) (n°/cm³) e PM2.5 (µg/m³) in 10 diverse città del mondo*: si osservano due cluster principali



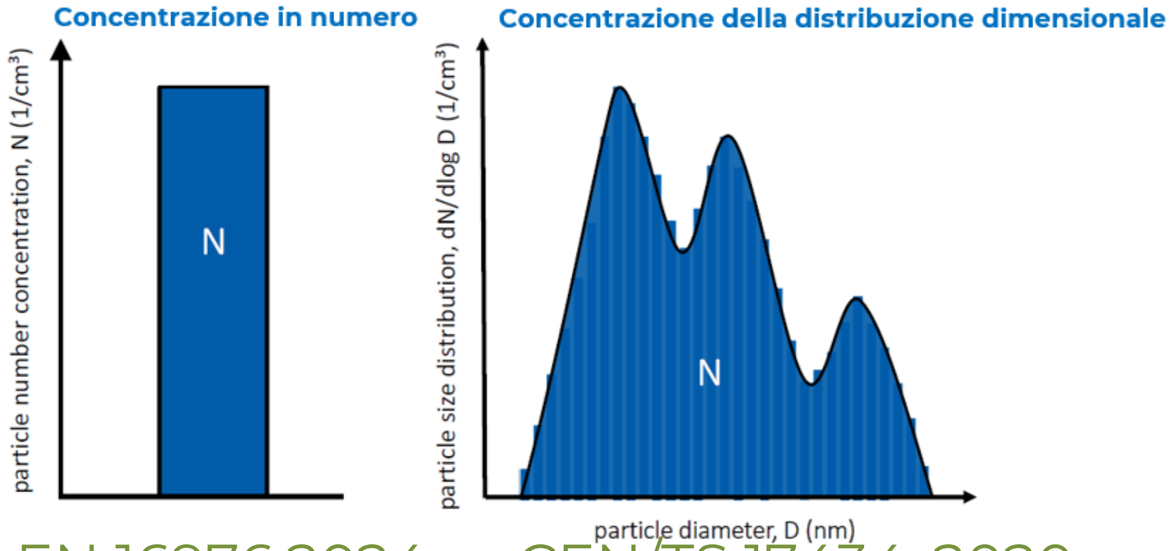
Correlazione concentrazioni orarie UFP (PNC) (n°/cm³) e PM2.5 (µg/m³) in un sito urbano (es. Milano, UB) *:



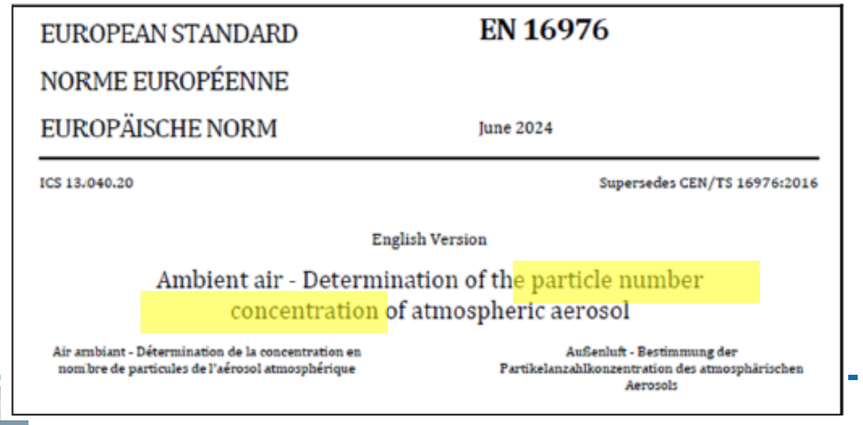
*Env Int (2019) Lorelei de Jesus A., et al;
«Ultrafine particles and PM2.5 in the air of ciites around the world : are they representative of each other?

Metriche per la misura delle UFP:

- Concentrazione numerica totale N (1/cm^3)
- Concentrazione della distribuzione dimensionale dN/dlog D (1/cm^3)



Metodi di riferimento: UNI EN 16976:2024 CEN/TS 17434: 2020


EUROPEAN STANDARD **EN 16976**

NORME EUROPÉENNE

EUROPÄISCHE NORM June 2024

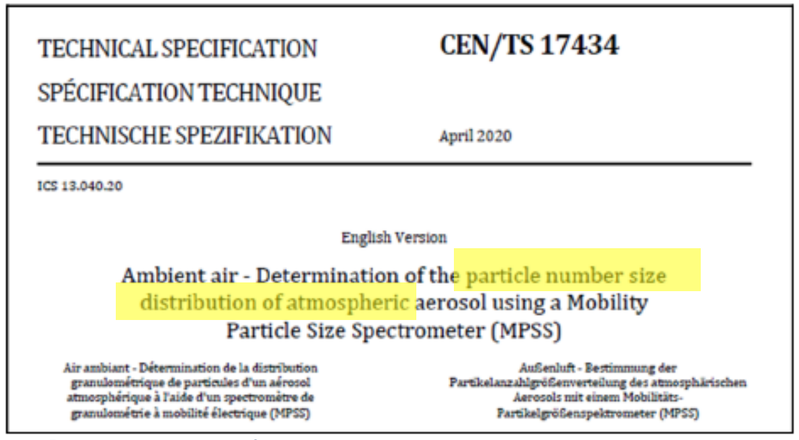
ICS 13.040.20 Supersedes CEN/TS 16976:2016

English Version

Ambient air - Determination of the particle number concentration of atmospheric aerosol

Air ambiant - Détermination de la concentration en nombre de particules de l'aérosol atmosphérique

Außenluft - Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration des atmosphärischen Aerosols


TECHNICAL SPECIFICATION **CEN/TS 17434**

SPÉCIFICATION TECHNIQUE

TECHNISCHE SPEZIFIKATION April 2020

ICS 13.040.20

English Version

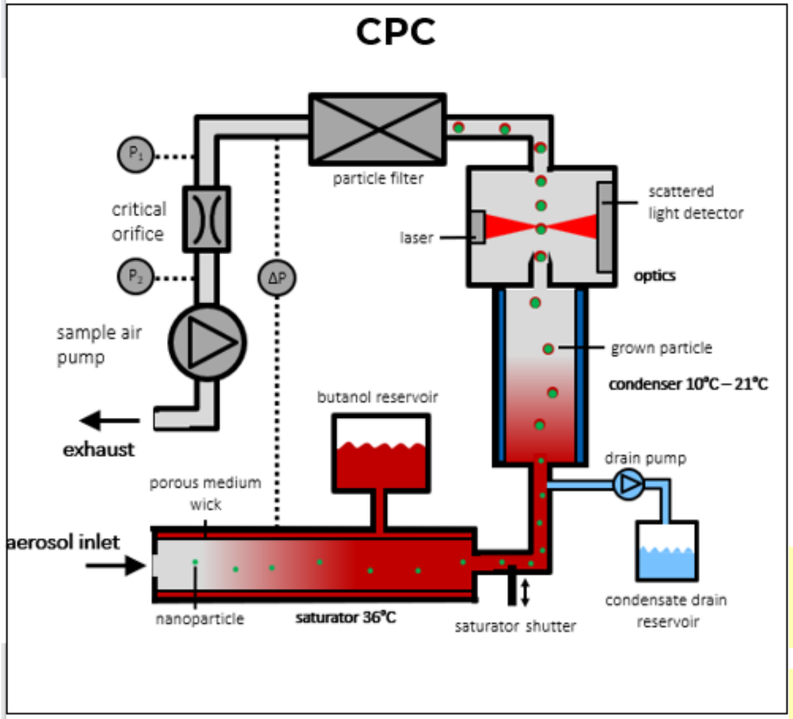
Ambient air - Determination of the particle number size distribution of atmospheric aerosol using a Mobility Particle Size Spectrometer (MPSS)

Air ambiant - Détermination de la distribution granulométrique de particules d'un aérosol atmosphérique à l'aide d'un spectromètre de granulométrie à mobilité électrique (MPSS)

Außenluft - Bestimmung der Partikelanzahlgrößenverteilung des atmosphärischen Aerosols mit einem Mobilitäts-Partikelgrößenspektrometer (MPSS)

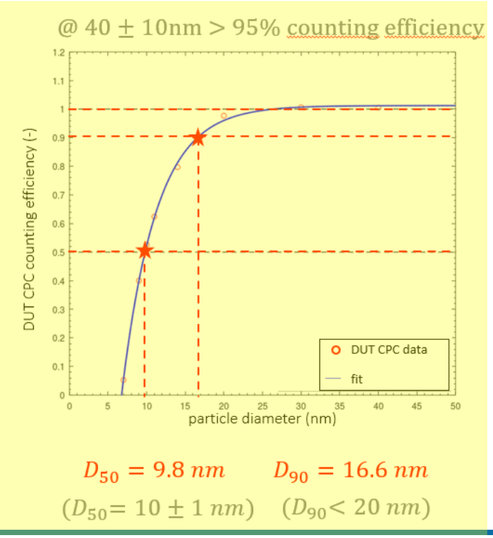
Metodo di riferimento:

UNI EN 16976:2024 – UFP come concentrazione numerica totale N (1/cm³)



- Strumento: Contatore di particelle a condensazione (**CPC**)
- Liquido di condensa: *n*-butanol
- CPC a flusso tot (tutto il flusso in camera di misura)
- Conteggio della singola particella
- Aerosol di calibrazione: particelle di Argento (Ag)
- D_{50} = 10 ± 1 nm
- D_{90} ≤ 20 nm
- @ 40 ± 10nm > 95% dell'efficienza di conteggio
- Misura T e RH all'ingresso dell'aria
- Linea camp deumidificata (Nafion ®): RH ≤ 40%

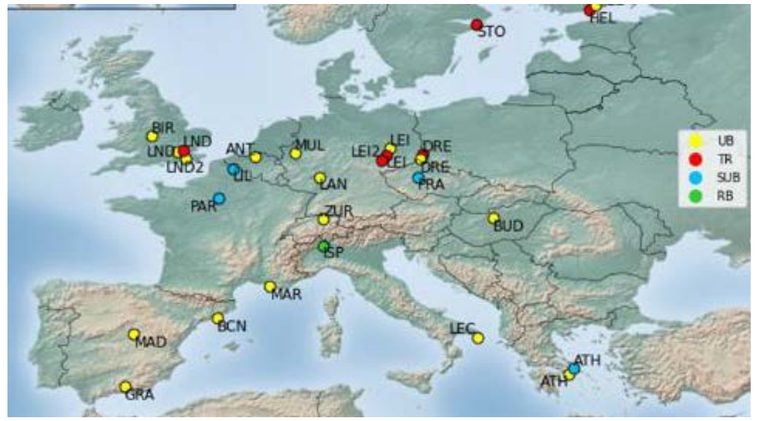
ISO 27891:2015



$D_{50} = 9.8\ nm$ $D_{90} = 16.6\ nm$

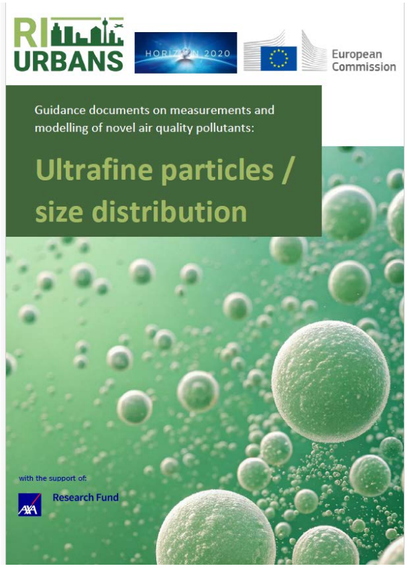
$(D_{50} = 10 \pm 1\ nm)$ $(D_{90} < 20\ nm)$

Overview concentrazioni UFP in Europa (§):



29 siti (2017-2019)

- Il trend spaziale delle conc di UFP è: **TR > UB > SUB** , con concentrazioni **maggiori nel Sud Europa**
- **Elevate concentrazioni in Pianura Padana** dove RB equivale a UB di altri siti del Sud Europa
- Il maggiore contributo deriva dal **traffico** nelle **aree urbane**
- **In alcuni siti** il contributo delle sorgenti **aeroporti, trasporto marittimo, centrali elettriche e industria** può essere significativo
- **Trend temporale** (2009 -19) **in diminuzione** nella maggior parte delle città Europee, con l'introduzione dei filtri antiparticolato diesel (DPF) dal 2011 (EURO 5/V) e 2015 (EURO 6/VI). Più evidente per le **frazioni Aitken** e **Accumulation**, **molto meno per la frazione più fine** (**Nucleation Mode** N10-25), probabilmente per una minore efficienza dei DPF e contributo prevalente dei veicoli a benzina.



§Progetto EU RI-URBANS Service Tool ST1 – UFP
https://riurbans.eu/wp-content/uploads/2025/04/ST1.pdf

BLACK CARBON (BC)

Definizione **Black carbon (BC)** = *"aerosol carboniosi misurati mediante assorbimento della luce" (EU 2881/2024)*

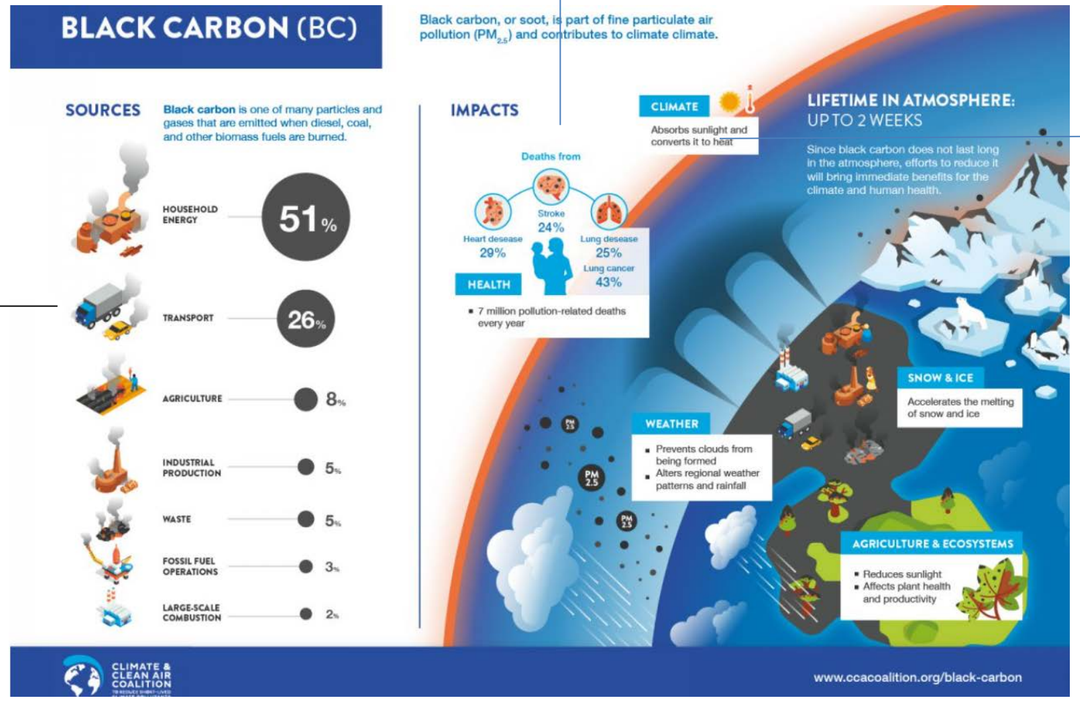
Effetti sulla salute: le emissioni diesel, contenenti BC e altri inquinanti, sono classificate **composto cancerogeno Gruppo 1** (IARC International Association for Research on Cancer, 2012)



Chain-like soot aggregate
(Li et al. 2024)



Sorgente: processi di combustione: in EU e North USA **> 70% da emissioni diesel**



Ref: Climate and Clean Air Coalition (CCAC)- UNEP convened initiative
https://www.ccacoalition.org/short-lived-climate-pollutants/black-carbon

Effetti sul clima: **assorbe la radiazione solare** e la converte in calore; **altera l'albedo superficiale**; **riduce la formazione di nuvole**; **impatta sugli ecosistemi** (salute e produttività delle piante)



BC e metodi di misura:

ancora in parte aperta la definizione di un accordo sulla terminologia, che comprenda tutti gli aspetti relativi alle definizioni, metodi di misura e alle incertezze del BC

Concentrazione massica di BC = $\mu g/m^3$

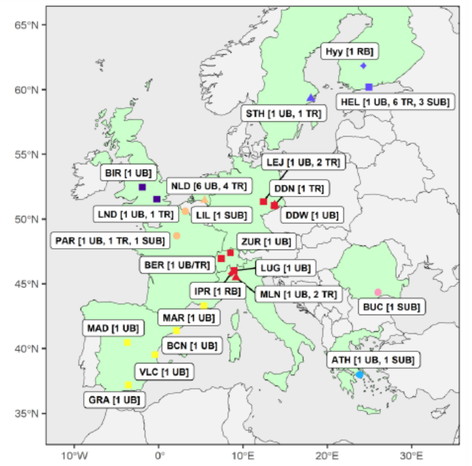
A seconda del metodo di misura:
Carbonio elementare (EC) (analisi termo-ottica, TOT)
Carbonio nero equivalente (eBC) (assorbimento ottico, FAP)
Carbonio nero refrattario (rBC) (incandescenza indotta, LII)

Iniziative in corso per standardizzazione delle conc. massiche di BC mediante metodi automatici:

- Gruppo di lavoro **WG35** del CEN/TC/264
  CEN/TR 18076:2024 Ambient air –Equivalence of automatic measurements of EC and OC in PM
- Progetto **StanBC** (2024-26) del Partenariato europeo sulla metrologia
  Standardization of BC Aerosol Metrics for Air Quality and Climate Modelling, https://stanbc.com/
- **ACTRIS** eBC working group
  (https://www.actris-ecac.eu/particle-light-absorption.html)

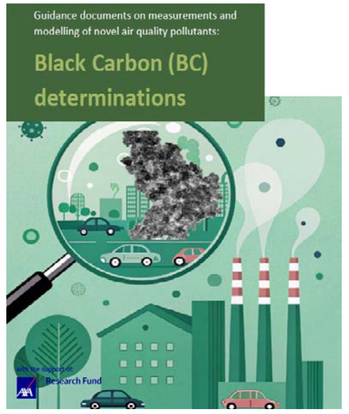
Overview concentrazioni BC in Europa (*):

- Significativo trend spaziale delle concentrazioni di eBC: **TR > UB > SUB> RB,** con concentrazioni **maggiori nel Sud Europa**
  - **Elevate concentrazioni osservate in Pianura Padana** anche in siti **RB**
- Significativo trend stagionale: **inverno > estate**



eBC; 50 siti (2017-2019)

- Il **traffico** è la **principale sorgente in area urbana** (eBC_{LF} fino a 88% di eBC); **in alcune città** può essere significativo il contributo da combustibili solidi (principalmente **riscaldamento domestico, a legna o carbone**) (eBC_{SF} fino a 26-39% di eBC)
- **Trend temporale** (2009 -19) eBC **in diminuzione significativa** in tutti i siti, in particolare **siti TR** e per **eBC_{LF}** (**sorgente traffico**, dal 2011 (EURO 5/V) ; **eBC_{SF}** (**riscaldamento domestico**) **costante o in leggero incremento in alcuni siti.**



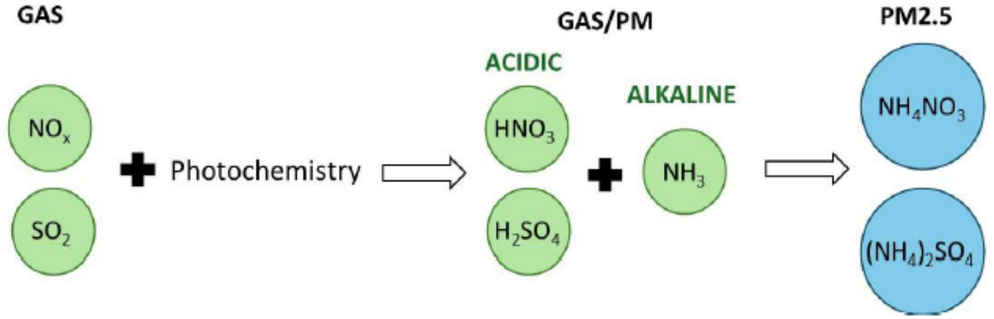
*Progetto EU RI-URBANS Service Tool ST2– BC
https://riurbans.eu/wp-content/uploads/2025/04/ST2.pdf

AMMONIACA (NH_3)

Sorgenti di NH_3: in Europa **l'agricoltura è la principale sorgente** (**94%**; EU-27: 2020) (EEA, 2022)

Effetti sulla qualità dell'aria: l' NH_3 è un inquinante gassoso (alcalino) con **impatta in modo significativo sulla formazione di PM secondario** e sugli **ecosistemi**.

NH_3 e formazione di particolato secondario#



EU 2881/2024: richiede misure di NH_3 in supersiti rurali, e le raccomanda per supersiti urbani.
Misure di NH_3 imp. per valutare gli effetti delle politiche di AQ per l'abbattimento delle concentrazioni di PM2.5 in siti urbani (dove NH_3 è fattore limitate per la formazione di PM2.5 secondario)

Per NH_3 **non sono definiti standard di qualità dell'aria in EU**; alcuni Stati hanno adottato **soglie per la protezione della vegetazione** (WHO 270 $\mu g/m^3$ media giornaliera; UNECE CLe: 1 $\mu g/m^3$ per i licheni (ecosistemi) ; 3 $\mu g/m^3$ per le piante superiori, media annuale)

NH_3 e metodi di misura:

Non c'è (ancora) un metodo automatico standardizzato; vengono utilizzate diverse tecniche (*offline* e *online*) per determinare le concentrazioni di NH_3 in aria, con diverse capacità di risoluzione spaziale e temporale delle misure.

❑ **Metodi *offline*** (campionamento + analisi offline in laboratorio)

- Campionatori passivi (UNI EN 17346: 2020)
- Campionatori attivi es. denuder, filter pack: rif. EMEP, 2014; US EPA, 1999)

Limitata risoluzione temporale (ore; settimane; per analisi long-term)
Elevata risoluzione spaziale (bassi costi di campionamento)

❑ **Metodi *online***

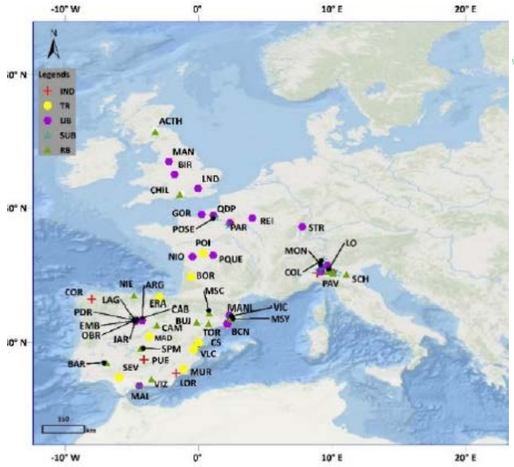
- *Near-real-time (NRT)*
- *Real-time (RT),* diverse tecniche spettroscopiche [#] :
  - Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)
  - Quantum Cascade Laser Absorption Spectroscopy (QCLAS)
  - Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)
  - Off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS)
  - Optical-Feedback Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy (OF-CEAS)
  - Open-Path Fourier Transform Infrared Systems (FTIR)
  - Photoacoustic spectroscopy (PAS)
  - Chemiluminescence spectroscopy (CLD)

Misure in continuo ad elevata risoluzione temporale (per lo studio delle sorgenti e in particolare per fornire informazioni sui processi atmosferici ai modelli)

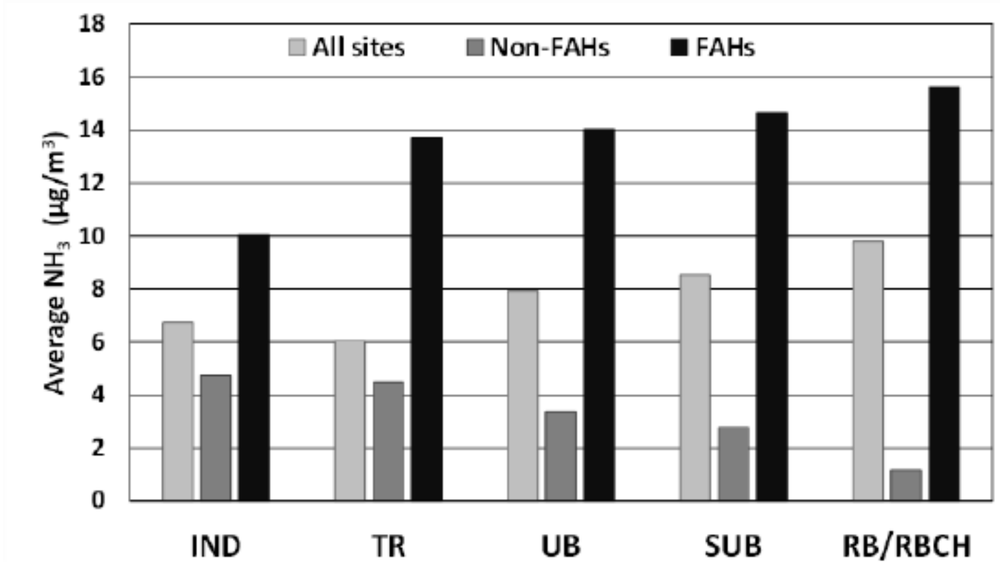
Overview concentrazioni NH_3 in Europa [(#)]:

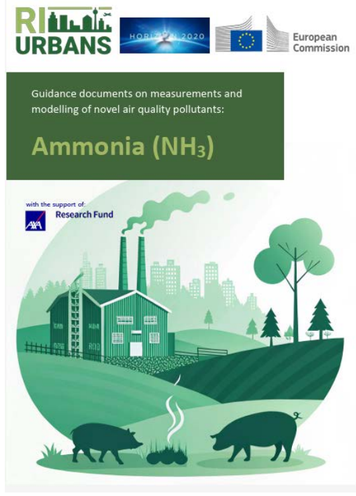
- In siti non hotspot per il contributo delle sorgenti agricole/allevamento (**Non-FAHs**): **IND** e **TR > UB** e **SUB** > **RB**, principalmente per il contributo del traffico e altre fonti (es. rifiuti e reti fognarie)

- In **siti hotspot per il contributo delle sorgenti agricole/allevamento** (**FAHs**): elevate concentrazioni in tutti i siti, > 10 μg/m³



69 siti EU;
28 siti in aree hotspot agricole/allevamento (FAH_s *farming/agricolture hotspot*)





[#]Progetto EU RI-URBANS Service Tool ST6– NH3
https://riurbans.eu/wp-content/uploads/2025/07/ST6.pdf

POTENZIALE OSSIDATIVO DEL PM

Gli effetti sulla salute attribuibili al PM sono noti, ma complessi e diversificati:

- dipendono da diverse proprietà del PM (composizione chimica, morfologia e dimensione delle particelle, solubilità…): non è possibile monitorarle tutte, e le diverse interazioni
- il PM agisce attraverso diversi meccanismi, quali stress ossidativo e infiammazione, alterazioni genomiche, alterazioni epigenetiche….

Definizione **Potenziale Ossidativo PM** = la misura della capacità del particolato di ossidare potenziali molecole bersaglio *(EU 2881/2024)*

Potenziale Ossidativo del PM (OP del PM) come **indicatore complessivo** che associa la tossicità delle particelle ad una valutazione dello stress ossidativo



OP del PM e metodi di misura:

Non c'è (ancora) un metodo standardizzato; utilizzati differenti metodi mediante test cellulari o acelullari che prevedono l'uso di diversi antiossidanti/surrogati (molecole target). Metodi non (ancora) armonizzati, che usano diversi protocolli, rendendo complicato il confronto tra diversi risultati di OP

OP del PM rappresenta la capacità del PM di innescare reazioni ossidative o di generare specie reattive dell'ossigeno (ROS *reactive oxigen species*) in un mezzo biologico. Diversi metodi:

- ❑ **Test cellulari**
- ❑ **Test acellulari**

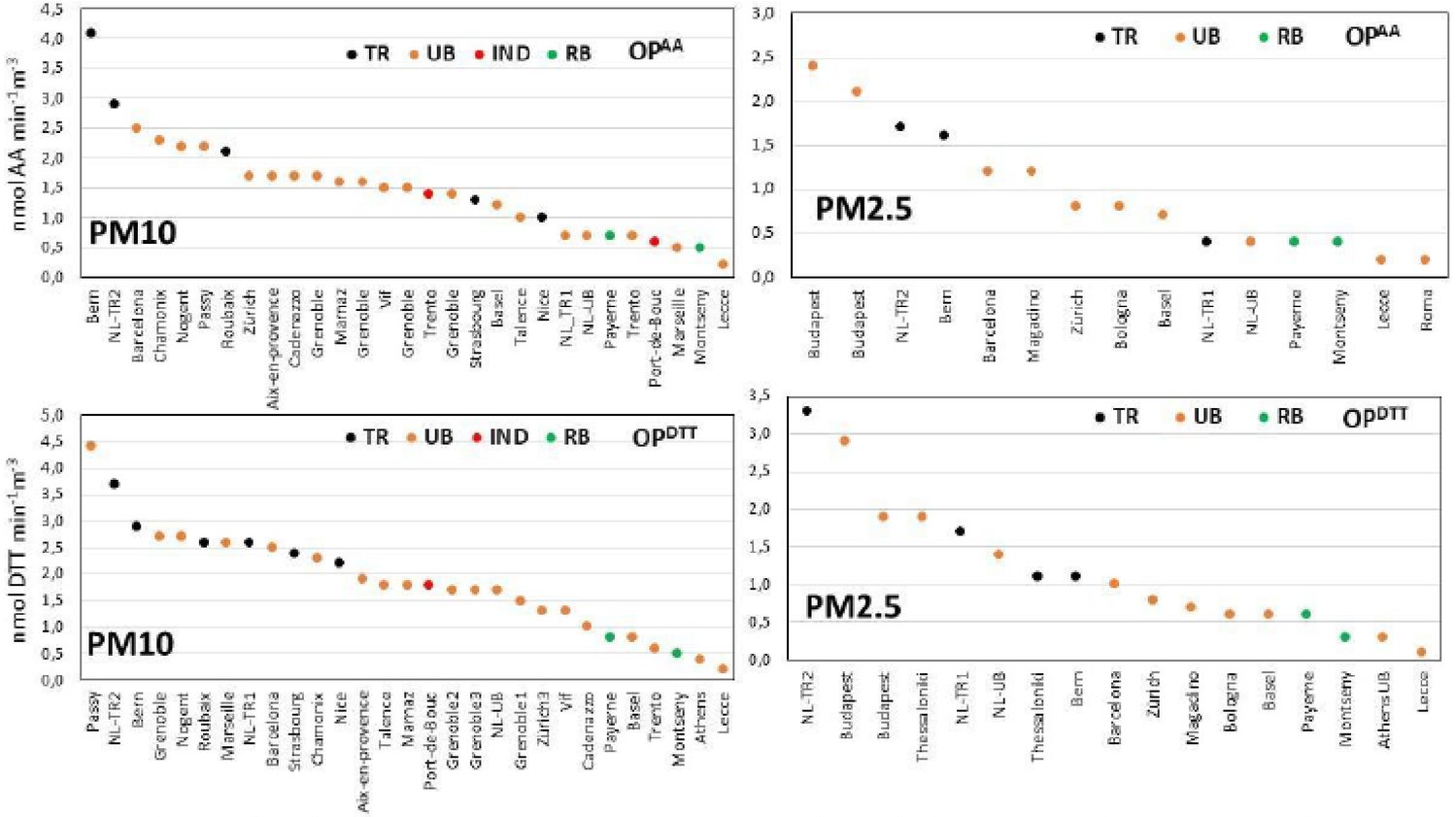
- **Uso di antiossidanti polmonari o loro surrogati** (es. DDT, AA, GSH, UA, DHFC); **$OP_{anti\text{-}ox}$:** tasso di perdita degli antiossidanti che fornisce una stima dell' OP del PM (**depletion OP assay**) (**OP_{DDT}, OP_{AA}, OP_{GSH}, O_{PUA}, OP_{DHFC}**)
- **Misura della formazione di ROS (radicali ossidrilici OH·)** (**D_{CFH}, OP_{OH}**)

Metriche per la misura dell' OP del PM:

- Normalizzato rispetto alla massa di PM (OPm = nmolAnti-Ox min^{-1} μg^{-1}) «nocività» del PM
- Normalizzato in volume aria (OPv = nmolAnti-Ox min^{-1} m^{-3}) esposizione della popolazione a composti ossidanti

Overview OP del PM in Europa [°]:

- OPv: valori maggiori in siti **TR** e **città con un contributo elevato della sorgente combustione di biomassa**, in particolare perché **OP**(OP_{AA} e OP_{DTT}) **risponde alle specie organiche da combustione biomassa e metalli presenti nel PM**



Livelli di OPv (OP_{AA} e OP_{DTT}) in siti urbani europei°



°Progetto EU RI-URBANS Service Tool ST4– OP
https://riurbans.eu/wp-content/uploads/2025/10/ST4.pdf

SUPERSITI DI MONITORAGGIO

Direttiva EU 2881/2024 (Allegato VII)

Inquinanti da monitorare in SITI DI FONDO URBANO (Tab.1)

Inquinante	Tipo di misurazione
PM_{10}, $PM_{2,5}$, UFP, BC	Misurazioni in siti fissi
NO_2, O_3	Misurazioni in siti fissi
SO_2, CO	Misurazioni indicative o in siti fissi
Distribuzione granulometrica dell'UFP	Misurazioni indicative o in siti fissi
Benzo(a)pirene, altri idrocarburi policiclici aromatici (IPA), se del caso (1)	Misurazioni indicative o in siti fissi
Deposizione totale (2) di benzo(a)pirene e altri idrocarburi policiclici aromatici (IPA), se del caso	Misurazioni indicative o in siti fissi
Arsenico, cadmio, piombo e nichel	Misurazioni indicative o in siti fissi
Deposizione totale (2) di arsenico, cadmio, piombo, nichel e mercurio	Misurazioni indicative o in siti fissi
Benzene	Misurazioni indicative o in siti fissi
Composizione chimica del $PM_{2,5}$ conformemente alla sezione 2	Misurazioni indicative o in siti fissi

UFP, BC, distribuzione granulometrica UFP

Inquinanti da monitorare in SITI DI FONDO RURALE (Tab.2)

Inquinante	Tipo di misurazione
PM_{10}, $PM_{2,5}$, UFP, BC	Misurazioni in siti fissi
NO_2, O_3 e ammoniaca	Misurazioni in siti fissi
SO_2, CO	Misurazioni indicative o in siti fissi
Deposizione totale di benzo(a)pirene e altri idrocarburi policiclici aromatici (IPA), se del caso	Misurazioni indicative o in siti fissi
Deposizione totale di arsenico, cadmio, piombo, nichel e mercurio	Misurazioni indicative o in siti fissi
Benzo(a)pirene, altri idrocarburi policiclici aromatici (IPA), se del caso (1)	Misurazioni indicative o in siti fissi
Arsenico, cadmio, piombo e nichel	Misurazioni indicative o in siti fissi
Composizione chimica del $PM_{2,5}$ conformemente alla sezione 2	Misurazioni indicative o in siti fissi
Mercurio gassoso totale	Misurazioni indicative o in siti fissi

UFP, BC, NH_3

«siti fissi»: per almeno 1 anno civile

«misurazioni indicative»: intervalli regolari nel corso di 1 anno; obiettivi di qualità dei dati meno stringenti

Inquinanti di cui si raccomanda la misurazione nei supersiti di monitoraggio nei siti di fondo urbano e nei siti di fondo rurale se non contemplati dai requisiti delle tabelle 1 e 2 (Tabella 3)

Inquinante	Tipo di misurazione
Distribuzione granulometrica dell'UFP	Misurazioni indicative o in siti fissi
Potenziale ossidativo del particolato	Misurazioni indicative o in siti fissi
Ammoniaca	Misurazioni indicative o in siti fissi
Levoglucosano da misurare come parte della composizione chimica del $PM_{2,5}$	Misurazioni indicative o in siti fissi
Mercurio gassoso totale	Misurazioni indicative o in siti fissi
Mercurio divalente particolato e gassoso	Misurazioni indicative o in siti fissi
Acido nitrico	Misurazioni indicative o in siti fissi

Distribuzione granulometrica UFP, Potenziale Ossidativo del PM, NH_3

CONCLUSIONI

- La nuova **Direttiva EU 2881/2024** prevede l'istituzione, da parte di ciascuno Stato Membro, dei **supersiti di monitoraggio**, al fine di studiare alcuni inquinanti (es. **nuovi parametri: UFP, BC, NH_3, OP del PM**), sui quali le conoscenze non sono ancora abbastanza approfondite da prevedere appositi valori limite.

- Sulla base di tali studi la Commissione Europea potrà decidere di rivedere la Direttiva nel prossimo futuro

- (ancora) in corso in alcuni casi: armonizzazione dei metodi di misura, definizione di un metodo di riferimento standard

Grazie per l’attenzione!

