



Dipartimento Provinciale ARPAV di Venezia
Via Lissa, 6
30174 Venezia Mestre Italy
Tel. +39 041 5445511
Fax +39 041 5445500
e-mail: dapve@arpa.veneto.it

Studio pilota sulla caratterizzazione del PM₁₀ in provincia di Venezia



R. Biancotto, M. Piovesan, S. Pistollato, M. Rosa, C. Zemello

Dicembre 2007

INDICE

1. Premessa.....	3
2. Introduzione	5
2.1 Il particolato atmosferico	5
2.2 Caratterizzazione chimica del particolato atmosferico	6
2.3. Associazioni tra costituenti del PM ₁₀ e sorgenti	6
2.3.1 Gli ioni inorganici	6
2.3.2 Il carbonio totale (TC).....	7
2.3.3 Principali elementi chimici	8
3. Materiali e metodi	9
4. Risultati, analisi e valutazioni	12
4.1. Composizione media del PM ₁₀ : componente carboniosa e componente inorganica secondaria	19
4.2. Analisi delle correlazioni tra concentrazione di PM ₁₀ e sue componenti	21
4.3. Analisi dei fattori principali	26
4.4. Studio dell'evoluzione della speciazione del PM ₁₀ al variare delle condizioni meteorologiche	29
4.5. Approfondimento sulla differenziazione delle specie carboniose	35
4.5.1 Il carbonio nel PM _{2,5}	38
4.6. Analisi con microscopio a scansione (SEM) del PM ₁₀ campionato su filtri ad alto volume in condizioni di atmosfera "pulita"	40
5. Conclusioni	45
Riferimenti bibliografici	47

Hanno collaborato alla realizzazione del presente studio:

- progettazione, elaborazione e valutazione dei dati: M. Rosa, M. Piovesan, S. Pistollato, C. Zemello;
- campionamento e gestione rete monitoraggio: E. Tarabotti, L. Bonaldi, M. Bordignon, A. Boscolo, L. Coraluppi;
- analisi di laboratorio ed approfondimenti sul TC: E. Aimo, R. De Lorenzo, S. Ficotto, G. Formenton, M. Gerotto, A. Giarnio, B. Libralesso, M. Marchiori, G. Monari, M. Palonta, N. Rado;
- analisi mediante SEM: C. Martinelli, G. Bertoni, R. Lucchese (DAP Verona)
- supervisione e validazione: R. Biancotto (Direttore DAP Venezia)

Il presente Rapporto può essere riprodotto solo integralmente; l'utilizzo parziale richiede l'approvazione scritta del Dipartimento ARPAV Provinciale e la citazione della fonte stessa.

1. Premessa

Il Dipartimento ARPAV Provinciale di Venezia, nell'ambito delle attività promosse al fine di ampliare la conoscenza delle fonti di pressione presenti nel proprio territorio in relazione allo stato della matrice "aria", ha ritenuto importante compiere alcuni approfondimenti circa la caratterizzazione del particolato atmosferico, con l'obiettivo finale di collegarlo alle possibili sorgenti, antropogeniche e non.

A questo proposito, grazie anche al contributo del Comune di Venezia, è stato intrapreso un progetto con l'obiettivo finale di associare il PM_{10} misurato alle possibili fonti di provenienza, non tralasciando la duplice origine, primaria e secondaria, del particolato, e di avviare così un processo conoscitivo in grado di supportare le Amministrazioni pubbliche nel difficile compito di proporre ed attivare azioni utili al risanamento dell'atmosfera.

Nello specifico, lo studio pilota era teso a determinare la composizione del PM_{10} , stimando il peso relativo degli inquinanti primari, direttamente emessi dalle sorgenti, e degli inquinanti secondari, derivanti dalle complesse reazioni chimiche che avvengono in atmosfera; per questo scopo sono stati realizzati campionamenti contemporanei di PM_{10} su filtro, ad alto e basso volume, in situazioni meteorologiche peculiari, in varie posizioni del territorio provinciale considerate rappresentative di un sito di traffico "hot spot", di uno industriale, di una situazione di background rurale e di una realtà urbana.

Accanto alla determinazione ponderale del particolato atmosferico inalabile, gli inquinanti analizzati sul PM_{10} campionato sono stati gli anioni ed i cationi (solfati, nitrati, ammonio, ...), i metalli (As, Cd, Pb, Ni, Hg, Cu, Mn, Zn, V), il Carbonio Totale, gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (Benzo(a)Antracene - BaA, Benzo(b)Fluorantene - BbF, Benzo(k)Fluorantene - BkF, Crisene - Cry, Dibenzo(ah)Antracene - DbahA, Benzo(ghi)Perilene - BghiP, Benzo(a)pirene - BaP).

Alle analisi elencate è stato possibile affiancare, per valutazioni sulla variabilità bioraria delle polveri, le determinazioni automatiche di PM_{10} realizzate nel sito "hot spot" di traffico, in parallelo allo strumentazione sequenziale, e nella stazione storica di traffico urbano di via Circonvallazione a Mestre. I filtri campionati ad alto volume sono stati anche analizzati mediante microscopia elettronica a scansione (SEM).

Allo scopo di ottenere una prima valutazione dell'importanza delle varie fonti di emissione su scala provinciale nella formazione del PM_{10} nell'area veneziana, i risultati sperimentali ottenuti con il presente studio sono infine stati utilizzati dall'Osservatorio Regionale Aria di ARPAV, in un lavoro parallelo, per la validazione di applicazioni modellistiche (CAMx) che hanno stimato le concentrazioni di PM_{10} in atmosfera, nelle posizioni di interesse sopra citate, tenendo conto della contemporanea presenza di tutte le sorgenti emissive, ovvero riducendo opportunamente alcuni settori di emissione (quali quello industriale o quello del traffico), in modo da valutarne l'importanza relativa (studi di scenario).

A questo proposito va ribadito quanto già altre volte sottolineato e cioè che tutte le sorgenti emissive presenti nel territorio contribuiscono ad immettere gli inquinanti nel "box" dell'area

Padana, idealmente confinato sulla verticale dall'altezza dello strato di rimescolamento (con la sola eccezione delle situazioni di notevole stabilità atmosferica, caratterizzate da inversioni termiche a quote molto basse, per le quali l'emissione inquinante da parte di alcune sorgenti industriali può avvenire al di sopra di tale quota).

Questo studio pilota, realizzato con risorse decisamente limitate, si inserisce coerentemente su un filone di ricerche specialistiche in corso in alcune realtà nazionali, sia sotto il profilo metodologico che dei risultati ottenuti e può costituire la base di possibili sviluppi su scala regionale.

2. Introduzione

2.1 Il particolato atmosferico

Per aerosol o particolato atmosferico (PM) si intende un'insieme di particelle solide e liquide disperse nell'atmosfera, la cui dimensione può variare tra 0.1 μm e 100 μm ; la frazione di materiale particolato sospeso in aria ambiente che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale particolato di diametro aerodinamico inferiore a 10 μm , con una efficienza di campionamento pari al 50%, viene indicata come PM_{10} (art. 2, comma b, DM 60/02).

Il particolato atmosferico è un inquinante che ha origine sia primaria che secondaria: nel primo caso deriva dall'emissione diretta della sorgente in atmosfera, nel secondo da precursori gassosi che, dopo aver subito delle reazioni in atmosfera, passano in fase solida (es. sali) o liquida (es. per condensazione) andando a formare le particelle.

Le sorgenti di particolato sono sia naturali che antropiche. Le principali fonti naturali di particolato primario sono l'erosione e la disgregazione di suolo e rocce (particolato "crostale"), l'aerosol marino, i pollini ed i residui vegetali o animali, l'attività vulcanica, gli incendi boschivi. Il particolato secondario naturale è costituito da particelle che si originano in seguito all'ossidazione di sostanze quali il biossido di zolfo e l'acido solfidrico emessi dai vulcani e dagli incendi, gli ossidi di azoto e l'ammoniaca liberati dai terreni, alcuni idrocarburi (terpeni) rilasciati dalla vegetazione. Le più importanti fonti antropiche sono: traffico veicolare (comprendente l'emissione diretta dovuta sia agli scarichi del motore che all'usura dei pneumatici, dei freni, della frizione, del manto stradale e indiretta, di risospensione di polveri, causata dalla turbolenza generata dal moto del veicolo), emissioni prodotte da altri macchinari e veicoli (attrezzature edili, agricole, aeroplani, treni, navi..), combustione di combustibili fossili (centrali termoelettriche, riscaldamento civile), attività produttive (cementifici, fonderie, miniere, cave), trattamento di prodotti del legno, smaltimento dei rifiuti, combustione di residui agricoli, erosione eolica di campi coltivati, cantieri edili (demolizioni, movimento terra). Precursori di particolato secondario possono anche derivare da processi di combustione (biossido di zolfo, ossidi di azoto e idrocarburi), da allevamenti e processi anaerobici (acido solfidrico e ammoniaca) e da discariche (terpeni).

Il particolato grossolano è tutto primario, mentre il particolato fine è costituito da secondario e da una porzione di particolato dovuto alla combustione.

La grandezza delle particelle determina il tempo di permanenza nell'atmosfera. Mentre la sedimentazione e le precipitazioni eliminano le PM_{10} dall'atmosfera nel giro di poche ore dall'emissione, le $\text{PM}_{2,5}$ possono restare per giorni o addirittura per settimane. Per lo stesso principio, queste particelle possono essere trasportate per lunghe distanze.

I costituenti grossolani del PM hanno breve tempo di vita in atmosfera; per questo i loro effetti tendono ad essere localizzati.

Il trasporto e la trasformazione dei precursori può avvenire su distanze di centinaia di chilometri, è pertanto difficile identificare una singola sorgente di secondari.

2.2 Caratterizzazione chimica del particolato atmosferico

Sebbene il particolato atmosferico abbia una composizione chimica molto eterogenea, è principalmente costituito da alcune specie, raccolte in tre classi:

- ioni inorganici (F^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-});
- componente carboniosa;
- elementi crostali (cioè appartenenti alla crosta terrestre), aerosol marini, acqua.

I principali costituenti in massa del PM_{10} sono gli ioni inorganici (in predominanza solfati, nitrati, ammonio, sodio, cloruri), il carbonio totale (comprendente il carbonio organico OC ed il carbonio elementare EC) e altro materiale organico; molti elementi sono presenti nel particolato solo in tracce.

2.3. Associazioni tra costituenti del PM_{10} e sorgenti

2.3.1 Gli ioni inorganici

I principali ioni inorganici di origine secondaria sono gli ioni ammonio (NH_4^+), solfati (SO_4^{2-}), nitrati (NO_3^-); questi sono principalmente dovuti alle reazioni di acido solforico ed acido nitrico con composti basici come l'ammoniaca (NH_3) con la produzione di sali quali il nitrato d'ammonio ed il solfato d'ammonio o con altri cationi di metalli alcalini o alcalino-terrosi.

Precursori di particolato secondario sono:

- gli ossidi di zolfo (SO_x), le cui principali sorgenti sono i processi di combustione di carbone e petrolio contenenti zolfo, e quindi gli impianti di produzione energetica, gli impianti di riscaldamento a gasolio, alcuni processi industriali e in minor misura il traffico veicolare (in particolare diesel); negli anni passati, il contributo alla concentrazione di questo inquinante legato al traffico veicolare è stato molto superiore ai livelli attuali, in quanto venivano impiegati carburanti ad elevato tenore di zolfo. Di minor importanza sono le emissioni da sorgenti naturali dovute a emissioni vulcaniche e da decomposizione di organismi marini.
- gli ossidi di azoto (NO_x), che si formano principalmente a seguito della combustione di combustibili fossili ad alta temperatura (traffico autoveicolare, processi di produzione di energia e calore, riscaldamento domestico, attività industriali, ecc.).
- l'ammoniaca (NH_3), che deriva soprattutto da attività microbica dei microrganismi del suolo e di organismi marini, si può formare anche per fenomeni di riduzione degli ossidi di azoto; viene prodotta industrialmente ed utilizzata come fertilizzante in agricoltura, viene emessa dagli allevamenti di bestiame e, su scala locale urbana, con i gas di scarico delle automobili catalizzate, deriva da decadimento di rifiuti e, in misura minore, da lavorazione di carbone e ammoniaca.

Gli ioni inorganici di origine primaria sono:

- cloruri (Cl^-), la cui sorgente naturale principale è l'aerosol marino, mentre le sorgenti antropiche sono le emissioni da inceneritori di rifiuti (la combustione della plastica che

forma cloruri volatili) e la combustione di carbone (si producono dall'acido cloridrico emesso).

- sodio (Na^+), proveniente da aerosol marino ed in parte dal suolo.
- calcio (Ca^{2+}), principalmente di origine terrigena, derivante dall'erosione meccanica e dal trasporto di particelle del suolo da parte del vento; proveniente inoltre da attività di agricoltura, dalle eruzioni vulcaniche, dagli incendi forestali, dalla combustione dei carburanti, della legna o della torba e da processi industriali (tra quest'ultimi la maggiore sorgente di calcio è l'industria del cemento).
- magnesio (Mg^{2+}), come il calcio ed il potassio è un importante nutriente per le piante; principalmente di origine terrigena. La combustione di biomassa è una delle principali sorgenti di magnesio e potassio. In piccolissima parte il magnesio proviene anche dall'aerosol marino.
- potassio (K^+), rappresenta uno dei maggiori componenti della crosta terrestre; la maggiore sorgente antropica è legata alle pratiche agricole di concimazione. La combustione di biomassa è una delle principali sorgenti di magnesio e potassio.
- solfati (SO_4^{2-}), tra i maggiori costituenti di particolato primario per le centrali elettriche alimentate a carbone e petrolio, per gli impianti di produzione del vetro e del cemento. In minima parte sono dovuti ad aerosol marino. Comunque i solfati sono prevalentemente di origine secondaria.

Tuttavia questi ioni inorganici primari sono molto meno rilevanti in massa rispetto agli ioni inorganici secondari.

2.3.2 Il carbonio totale (TC)

La componente carboniosa del particolato atmosferico, che rappresenta una delle componenti maggiori della massa totale delle polveri sottili, include tre differenti tipologie di carbonio: OC (organic carbon), EC (elemental carbon) e CC (carbonatic carbon).

La frazione principale del carbonio totale è il carbonio organico (OC) che ne rappresenta circa il 70-80%; può essere emesso come particolato primario da vegetazione, suolo, fitoplancton, incendi ovvero da molteplici attività antropiche, principalmente nei processi di combustione (benzina, biomasse, ecc.), oppure si può formare indirettamente come particelle secondarie dalla reazione tra specie volatili che si condensano in particolato.

Mediamente è la specie dominante nei fumi di scarico dei mezzi di trasporto; le abbondanze relative di carbonio organico sono trascurabili nel caso di centrali elettriche alimentate sia a carbone che a petrolio.

I composti organici di maggior interesse sanitario sono gli Idrocarburi Policiclici Aromatici. Alte concentrazioni di IPA sono presenti nella fuliggine generata dalla combustione di biomassa e carbone e dagli scarichi di mezzi diesel e a benzina.

Il carbonio elementare (EC), detto anche Black Carbon o fuliggine, è un inquinante primario legato soprattutto alla combustione incompleta di combustibili fossili (carbone), alle emissioni dai veicoli diesel e pirolisi della biomassa durante la combustione e si presenta con una struttura grafitica.

La percentuale della frazione di carbonio elementare è variabile e dipende dalla prossimità delle fonti di produzione.

Mediamente è la specie dominante nei fumi di scarico dei veicoli diesel; le abbondanze relative di carbonio elementare sono basse nel caso di centrali elettriche alimentate sia a carbone che a petrolio.

Il carbonio elementare costituisce un appropriato indicatore degli inquinanti primari nell'atmosfera.

La componente di carbonati (CC) rappresenta al massimo il 5% del carbonio totale ed è costituita da composti di origine tipicamente crostale.

2.3.3 Principali elementi chimici

Nel particolato si trova anche una grande varietà di elementi, con una ripartizione percentuale molto diversa tra particelle di differente natura o provenienza. Le fonti più probabili di alcuni elementi sono le seguenti:

- alluminio, ferro, calcio, silicio, titanio: suolo, rocce (elementi crostali); alluminio, ferro e titanio sono presenti nell'aerosol marino. Il ferro proviene anche dalla produzione di leghe ferrose. I componenti principali delle ceneri volanti dei processi di combustione sono ossidi di alluminio, calcio, ferro e silicio. Silicio e alluminio sono tra i maggiori costituenti di particolato primario per le centrali elettriche alimentate a carbone.
- altri elementi presenti nelle ceneri volanti di combustione sono carbonio elementare, magnesio, zolfo, titanio, fosforo, potassio e sodio;
- sodio, cloro, magnesio, zolfo: aerosol marino;
- bromo, piombo, zinco, rame, zolfo: elementi emessi da diverse attività industriali; lo zinco viene emesso anche nella combustione di legno. Lo zolfo si ritrova come elemento emesso da veicoli diesel;
- zinco, cadmio: vengono utilizzati come additivi per plastiche e gomme e pertanto vengono emessi nella combustione di queste sostanze;
- piombo: combustione di combustibili ricchi in piombo o rifiuti che lo contengono; il piombo dalle emissioni autoveicolari risulta quasi completamente eliminato dall'impiego della benzina "verde";
- selenio: presente nel particolato primario delle centrali elettriche alimentate a carbone;
- vanadio, zinco, nichel: elementi in tracce presenti nel particolato primario delle centrali elettriche alimentate a petrolio; il vanadio viene emesso anche dai veicoli diesel;
- nichel, vanadio, manganese, rame: sono spesso emessi in processi di fusione.

3. Materiali e metodi

Sono stati realizzati campionamenti di PM_{10} ad alto e basso volume nelle posizioni evidenziate in Figura 1.

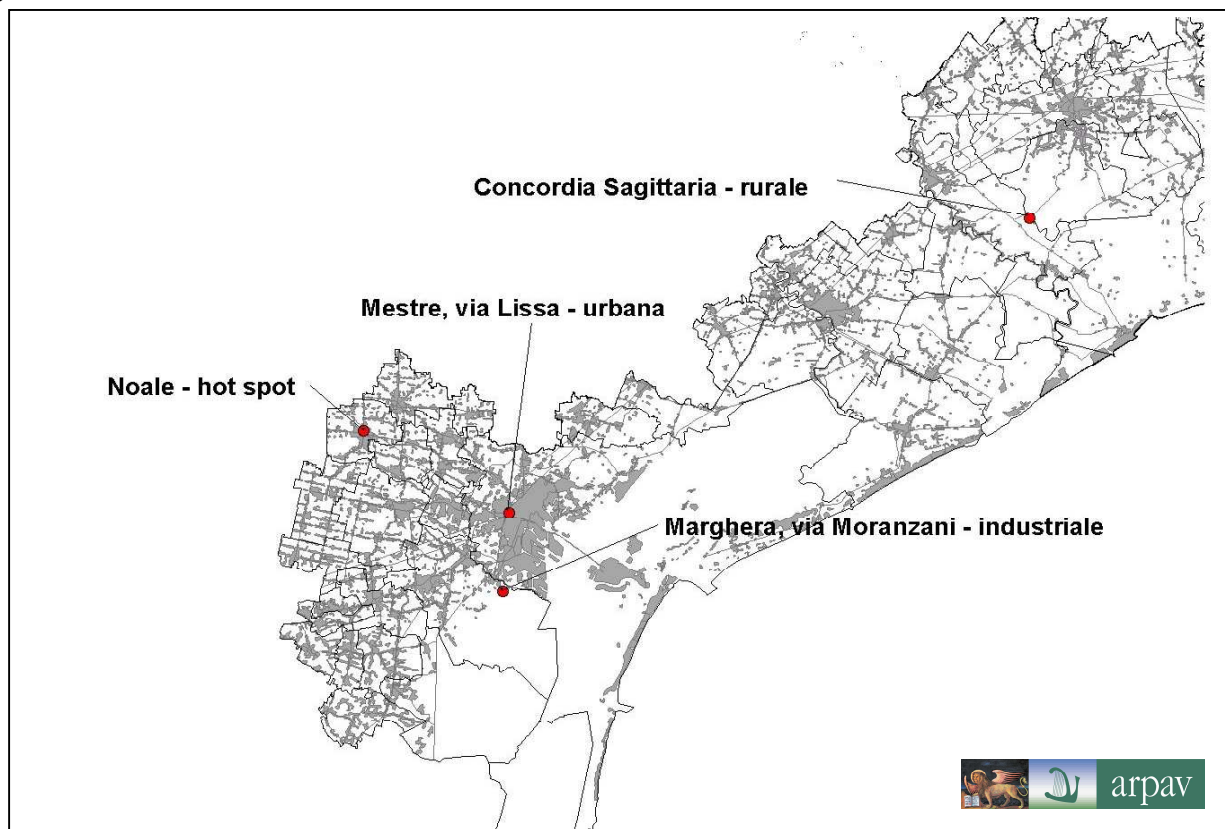


Figura 1: posizioni di monitoraggio per la speciazione del PM_{10}

Sono state considerate la stazione “hot spot” di Noale, la stazione industriale di Moranzani (c/o postazione di Ente Zona Industriale), la stazione rurale di Concordia Sagittaria e la stazione urbana di via Lissa. La stazione “Moranzani EZI” è stata preferita per installare i campionatori ARPAV alla stazione “Malcontenta”, appartenente alla rete di monitoraggio della qualità dell’aria ARPAV, in quanto più lontana dal traffico e individuata dal modello Spray a particelle, utilizzato dall’Ente Zona Industriale, come la posizione di massima ricaduta industriale in condizioni di instabilità atmosferica.

La stazione di monitoraggio di Noale è collocata in prossimità di un incrocio con elevato passaggio di veicoli e circondata da edifici (*street canyon*); in queste condizioni la naturale ventilazione è particolarmente ridotta e si possono raggiungere concentrazioni molto elevate di inquinanti atmosferici (*hot spot*).

La situazione meteorologica che ha dato il via ai campionamenti ad alto volume è stata quella immediatamente successiva ad un evento di pulizia dell’atmosfera (precipitazione importante, passaggio di un fronte di aria pulita, ecc.). Sono state campionate inoltre a basso volume anche situazioni di “saturazione” dell’atmosfera e intermedie. Il periodo di esecuzione dei campionamenti

(21/02/2006 – 1/04/2006) non ha però consentito di analizzare situazioni di stabilità atmosferica estremamente marcate, come quelle che si verificano in pieno inverno.

I campionamenti ad alto volume (500 litri/min ossia 30 m³/h), della durata di quattro ore, puntano a “fotografare” la situazione sulla scala delle ore subito dopo l’evento di pulizia dell’atmosfera, fase in cui non ci si attende una presenza preponderante di inquinanti secondari e il rimescolamento atmosferico non ha ancora reso omogeneo il livello di inquinamento nelle varie stazioni di monitoraggio. I campionamenti giornalieri a basso volume (38,33 litri/min ossia 2,3 m³/h) sono stati realizzati per seguire il fenomeno sulla scala dei giorni.

I campionamenti ad alto volume sono stati attivati da remoto via GSM in situazione propizia, mentre quelli a basso volume sono stati mantenuti per un periodo di circa un mese, contenente i brevi periodi di campionamento ad alto volume.

Oltre al PM₁₀ campionato sul filtro, gli inquinanti analizzati sul PM₁₀ sono stati gli anioni ed i cationi (Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, F⁻, Cl⁻, K⁺, Na⁺), i metalli (As, Cd, Pb, Ni, Hg, Cu, Mn, Zn, V), il carbonio totale (TC), gli IPA (Benzo(a)Antracene - BaA, Benzo(b)Fluorantene – BbF, Benzo(k)Fluorantene – BkF, Crisene – Cry, Dibenzo(ah)Antracene – DbahA, Benzo(ghi)Perilene – BghiP, Benzo(a)pirene – BaP). Tra gli inquinanti citati, quelli che maggiormente contribuiscono alla massa di PM₁₀ e quindi alla sua concentrazione sono anioni, cationi e carbonio.

Oltre alle analisi elencate è stato possibile utilizzare, per valutazioni sulla variabilità bioraria delle polveri, le determinazioni automatiche di PM₁₀ realizzate a Noale, in parallelo alla strumentazione sequenziale, e a Mestre in via Circonvallazione.

Alcuni filtri, campionati ad alto volume, sono stati anche analizzati mediante microscopia elettronica a scansione (SEM - Scanning Electron Microscope). Le caratteristiche principali di questa tecnica sono riportate al paragrafo 4.6.

La Figura 2 illustra un prospetto dei campionamenti eseguiti nei vari siti.

Schema dei campionamenti effettuati	Urbana (Via Lissa)	“Hot spot” (Noale)	Industriale (Moranzani-EZI)	Rurale (Concordia Sagittaria)
Analizzatore aut. PM ₁₀ scala bioraria	No	Si	No	No
Gravimetrico PM ₁₀ b. v. per anioni e cationi	Si	Si	Si	Si
Gravimetrico PM ₁₀ b. v. per carbonio totale	Si	Si	No	Si
Gravimetrico PM ₁₀ a. v. per anioni e cationi, metalli, IPA, SEM (quartatura)	Si	Si	Si	Si
Gravimetrico PTS a. v. per C tot	Si	Si	Si	Si

Figura 2: prospetto dei campionamenti eseguiti nei vari siti (b.v.: basso volume, a.v.: alto volume, aut: automatico)

Sostanza	Filtro utilizzato	Metodo analitico
PM₁₀	Fibra di vetro / Nitrato di cellulosa / Teflon	Gravimetrico
IPA	Nitrato di cellulosa	Cromatografia Liquida ad Alta Prestazione (HPLC)
Metalli	Nitrato di cellulosa	Spettrometria di Massa con Plasma ad accoppiamento Induttivo (ICP-MS)
Carbonio Totale	Fibra di vetro	Analisi Termica combinata con Spettrofotometro ad Infrarosso (TA/ND-IR)
Anioni/Cationi	Nitrato di cellulosa / Teflon	Cromatografia Ionica (CI)

Figura 3: materiali e metodi analitici utilizzati

4. Risultati, analisi e valutazioni

Le determinazioni di PM₁₀ (Figura 4) raggiungono i valori più elevati nel sito “hot spot” (Noale), seguono quelli rilevati presso la stazione urbana (Lissa), che sono simili a quelli ottenuti sottovento alla zona industriale (Moranzani); i valori più bassi sono quelli del sito rurale di background (Concordia Sagittaria).

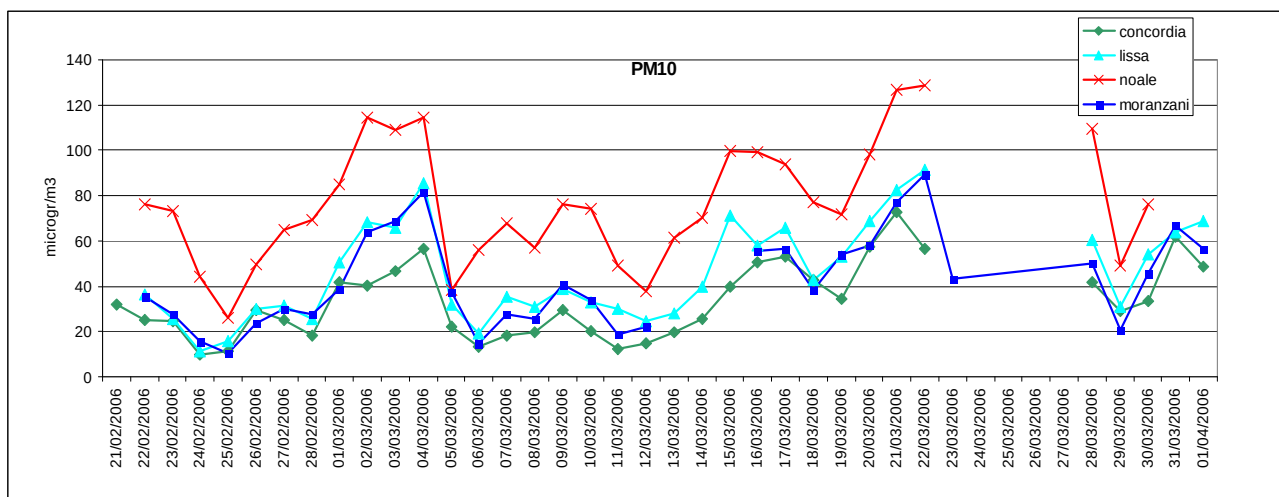


Figura 4: valori giornalieri di PM₁₀

L'andamento della concentrazione di PM₁₀ è stato confrontato con l'andamento dei principali parametri meteorologici (pioggia e vento). Questi dati meteo sono stati ricavati dalle stazioni del Centro Meteorologico di Teolo più prossime alle stazioni di monitoraggio in esame.

Quando le condizioni meteorologiche (pioggia e vento in Figura 5) puliscono l'atmosfera, le concentrazioni di PM₁₀ sono minime e i valori nei vari siti si avvicinano, tranne nel sito di traffico “hot spot” che segue l'andamento degli altri siti con valori assoluti molto più elevati. In Figura 4 si noti che il valore di PM₁₀ giornaliero scende difficilmente sotto i 10 µg/m³ anche nel sito rurale.

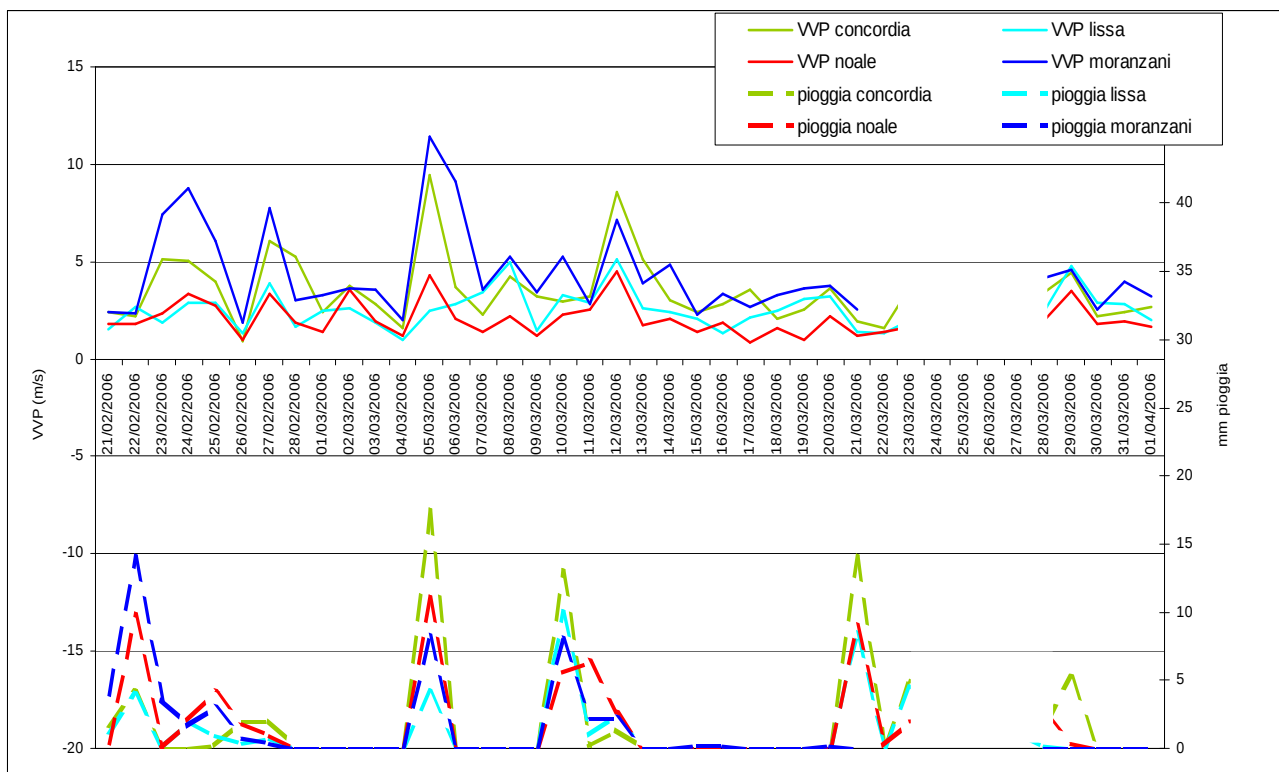


Figura 5: andamento della pioggia e dell'intensità del vento (VVP, velocità del vento prevalente)

In generale la speciazione di anioni e cationi sul PM₁₀ giornaliero nei siti studiati evidenzia andamenti analoghi e valori abbastanza simili per la maggior parte degli inquinanti analizzati (Figura 6, Figura 7 e Figura 8). Da sottolineare le elevate concentrazioni raggiunte il giorno 02/03/2006 a causa della situazione di “saturazione” atmosferica.

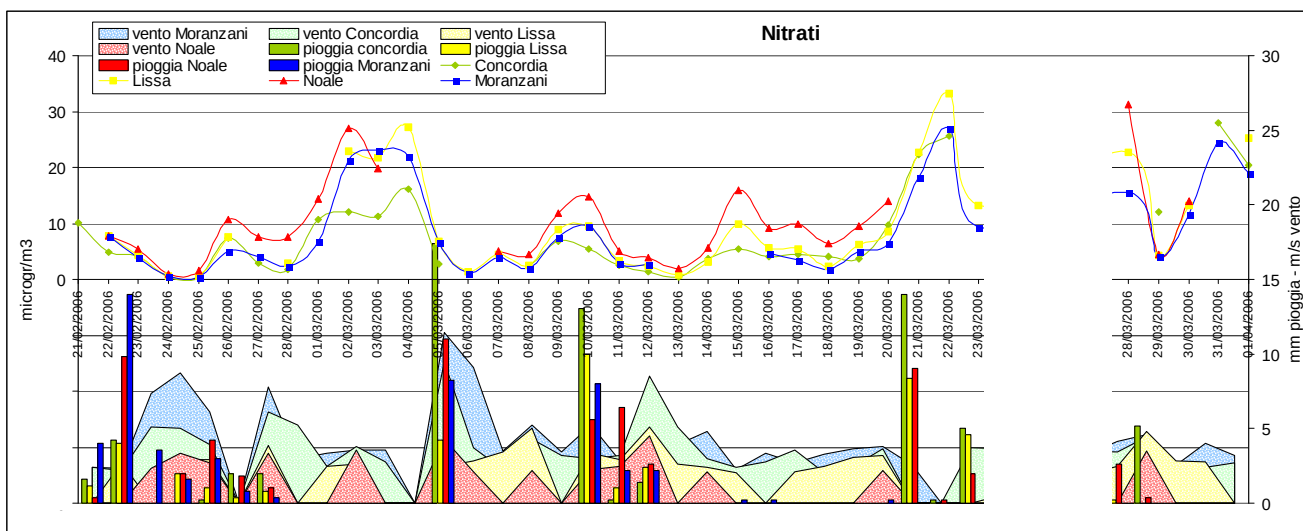


Figura 6: nitrati determinati sul PM₁₀

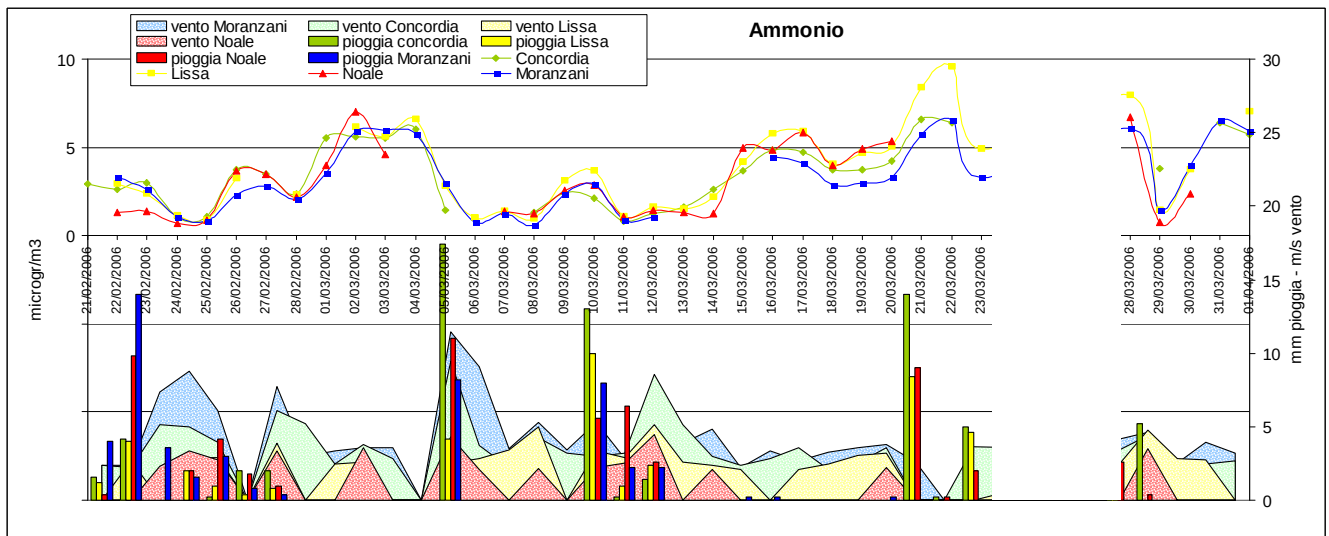


Figura 7: ammonio determinato sul PM_{10}

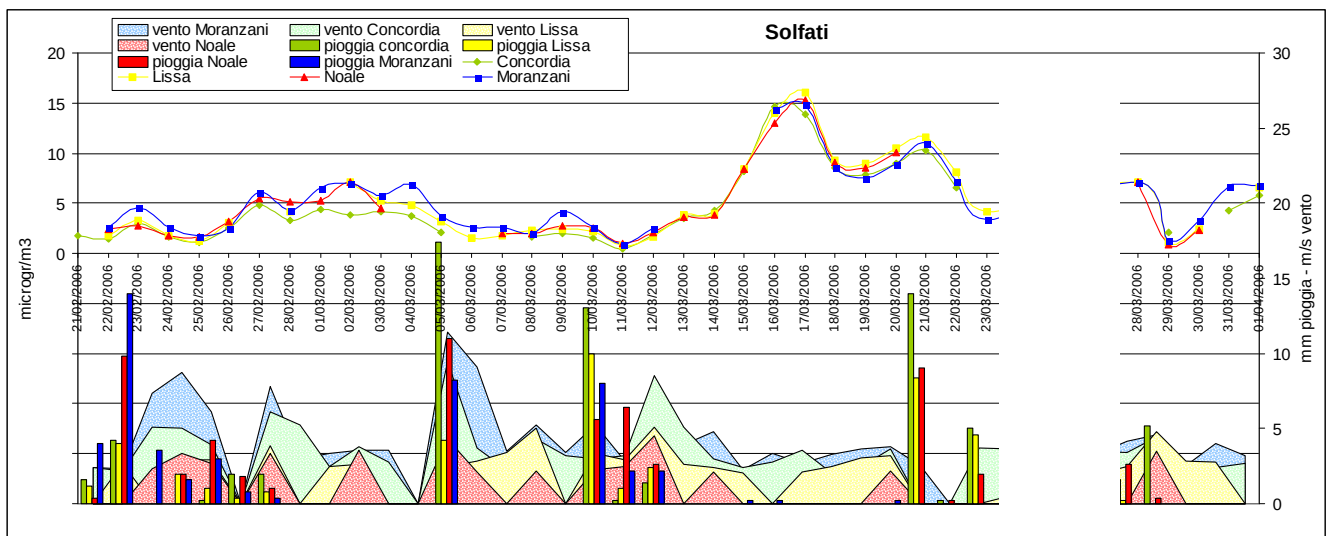


Figura 8: solfati determinati sul PM_{10}

Ci sono comunque inquinanti che si differenziano come il carbonio totale, il magnesio e il calcio (Figura 9, Figura 10, Figura 11).

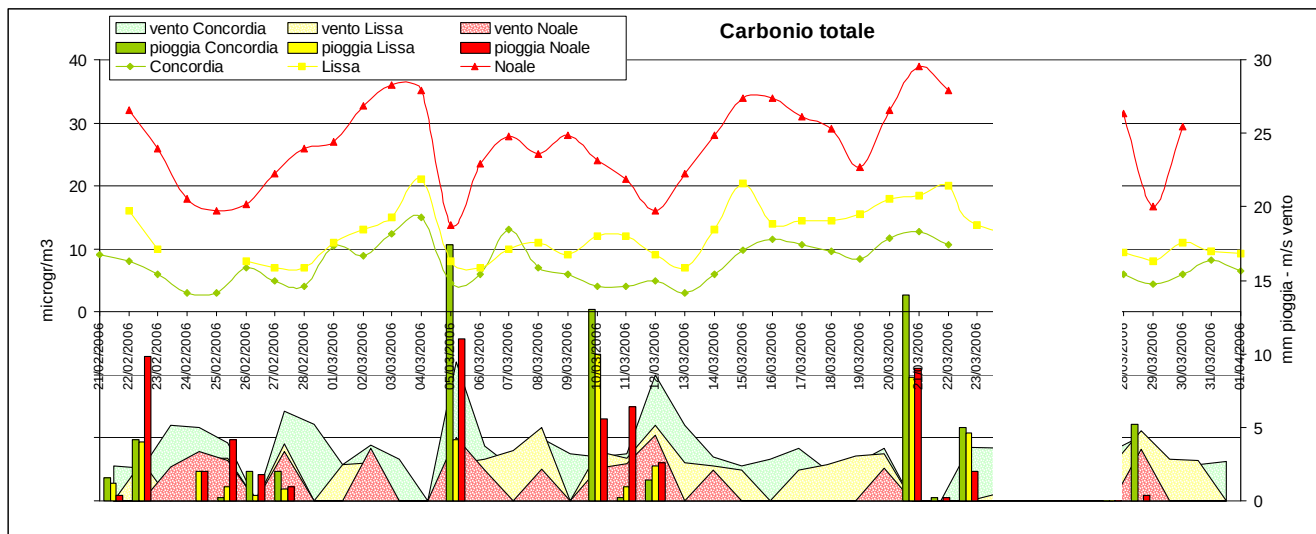


Figura 9: carbonio totale determinato sul PM_{10}

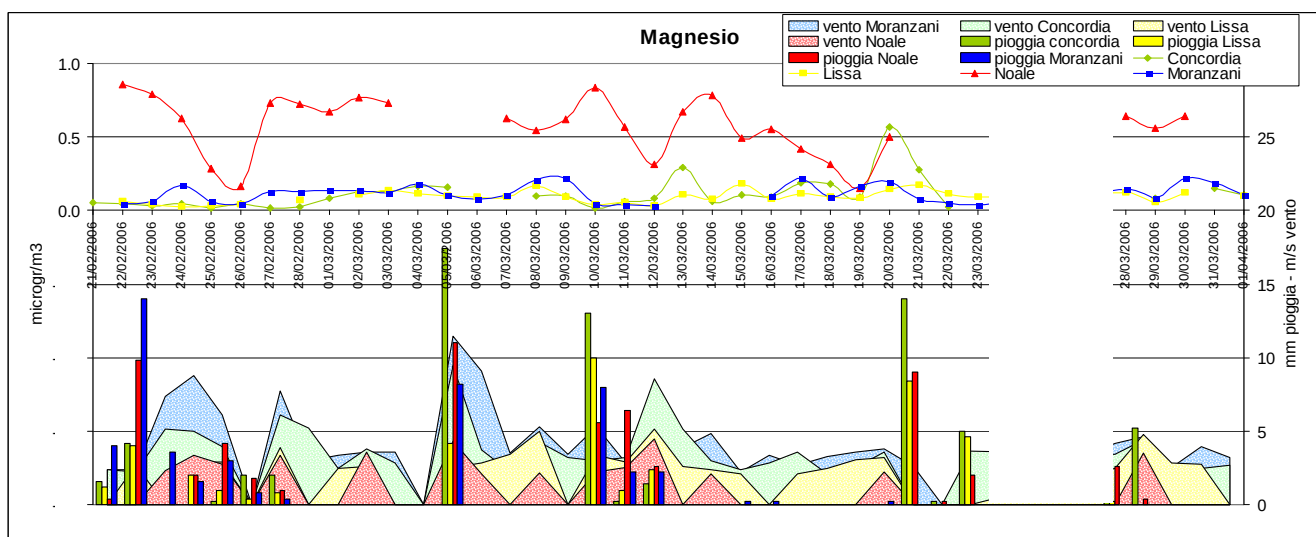


Figura 10: magnesio determinato sul PM_{10}

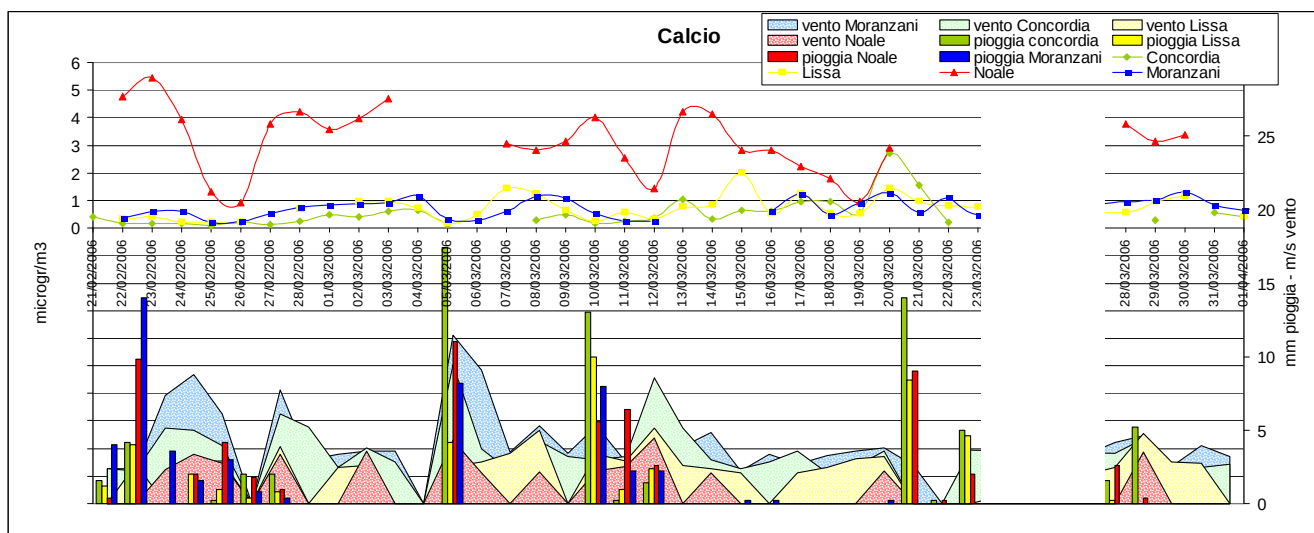


Figura 11: calcio determinato sul PM_{10}

A fronte di differenze notevolissime sui valori assoluti di PM_{10} nel sito di traffico, rispetto agli altri siti, alcune sostanze che compongono il PM_{10} sono praticamente equidistribuite in tutti i siti. Ciò che sostanzialmente differenzia, in termini ponderali, il sito di traffico dagli altri siti, sono: il carbonio totale, i nitrati (più bassi solo nel sito di background) ed il residuo incognito¹.

Il carbonio totale è composto da carbonio elementare (componente primaria, si tratta della fuliggine) e da composti inorganici ed organici che sono in parte primari e in parte secondari; il carbonio totale è massimo nel sito di Noale e si associa alla sorgente traffico.

Analizzando la composizione percentuale media dei singoli componenti nei differenti siti, riportata in Tabella 1, si nota un comportamento differente solo per il sito di traffico che presenta una composizione percentuale del PM_{10} mediamente “più ricca” di carbonio totale e di calcio e magnesio, mentre risulta “più povera” di nitrati, solfati, sodio e ammonio (anche se in valore assoluto la concentrazione di nitrati è maggiore).

¹ L'incognito è la componente del PM_{10} che non è stato possibile determinare analiticamente ed è costituita prevalentemente da silicati, acqua, ossigeno componente di ossidi, ossalati e acetati, altri composti organici ed altri elementi di origine crostale, quali ferro ed alluminio.

Composizione percentuale media	Cloruri	Nitrati	Solfati	Sodio	Ammonio	Potassio	Magnesio	Calcio	Carbonio totale
Sito rurale	1.2	20.1	12.9	1.2	10.2	0.9	0.3	1.5	24.9
Sito urbano	0.9	18.2	10.7	1.1	8.0	0.7	0.2	1.7	27.1
Sito "hot spot"	0.7	12.5	6.3	0.5	3.9	0.5	0.8	4.6	36.4
Sito industriale	1.3	18.1	12.9	1.1	7.6	0.6	0.3	1.9	-

Tabella 1: composizione percentuale media di alcuni inquinanti determinati sul PM₁₀

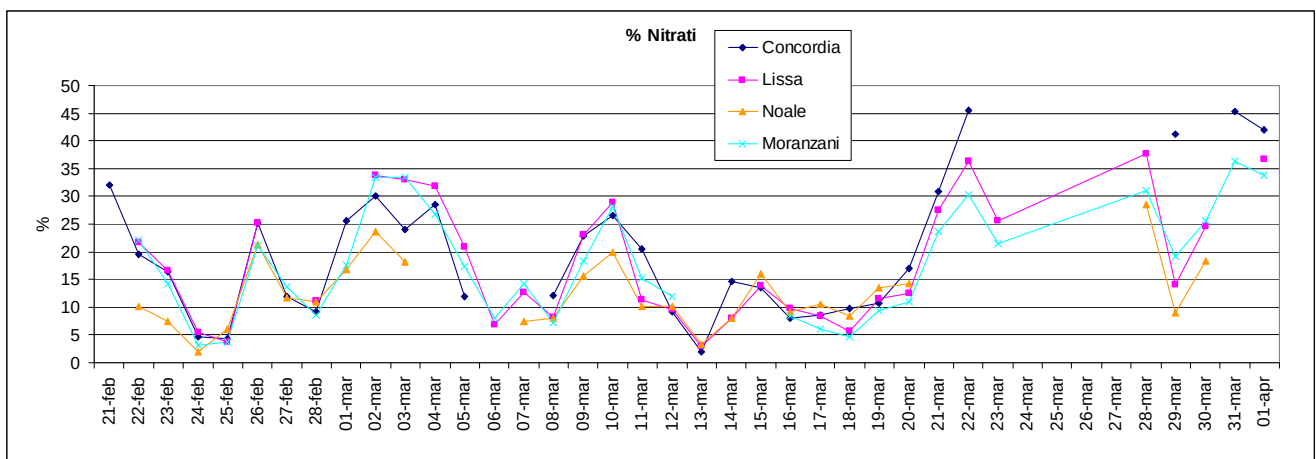


Figura 12: valore percentuale dei nitrati determinati sul PM₁₀

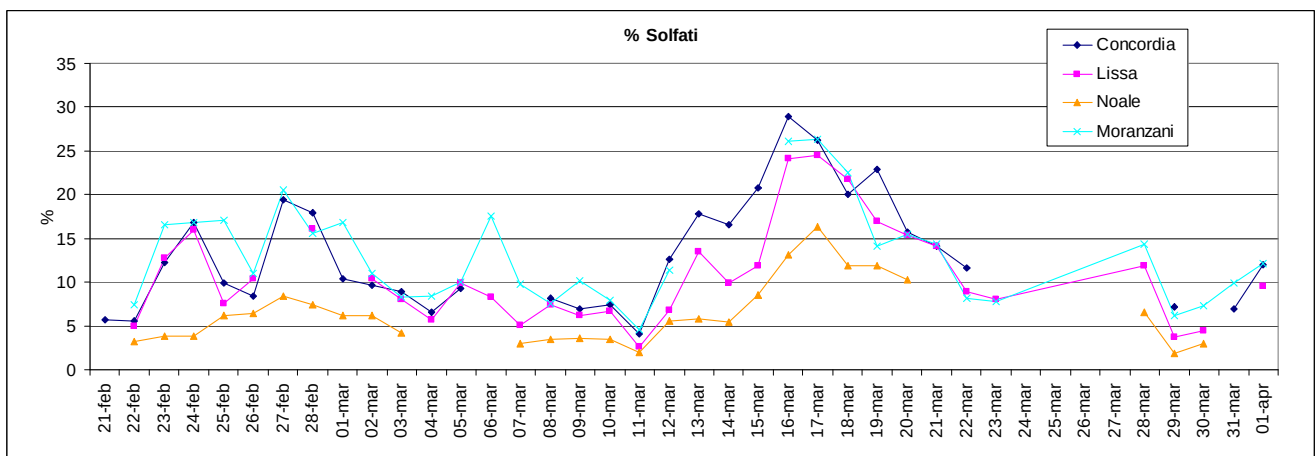


Figura 13: valore percentuale dei solfati determinati sul PM₁₀

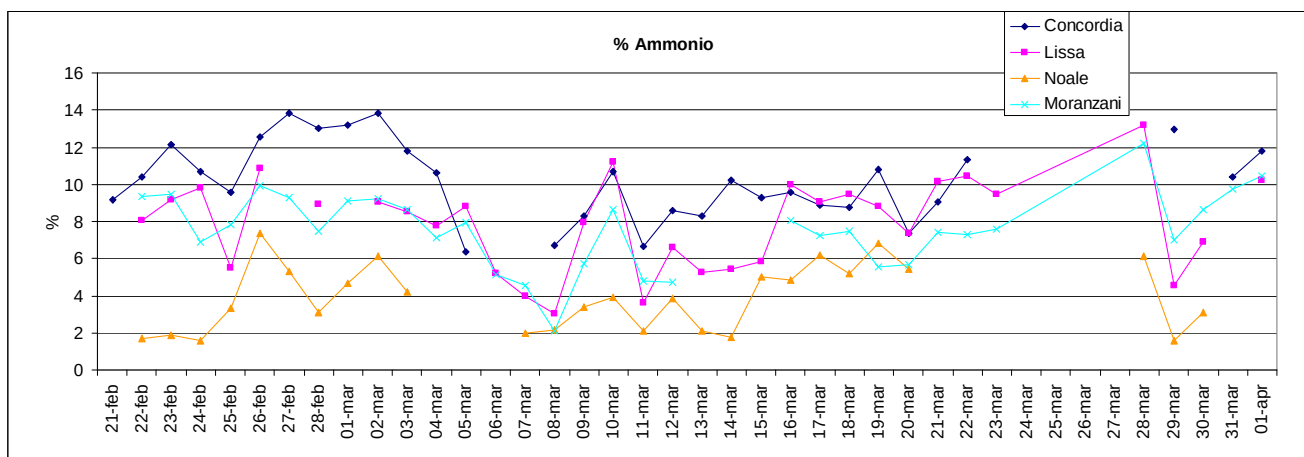


Figura 14: valore percentuale di ammonio determinato sul PM_{10}

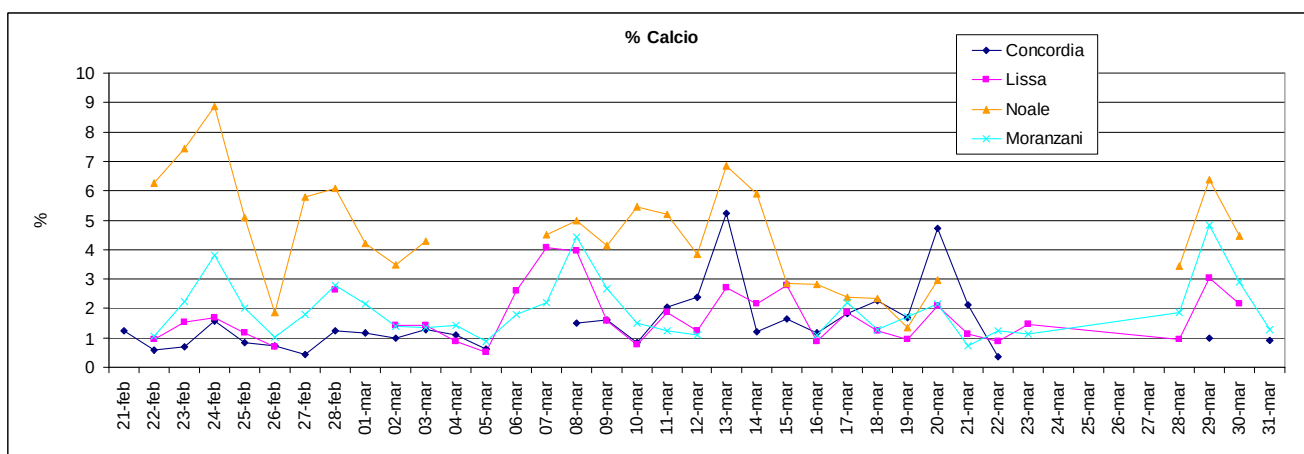


Figura 15: valore percentuale di calcio determinato sul PM_{10}

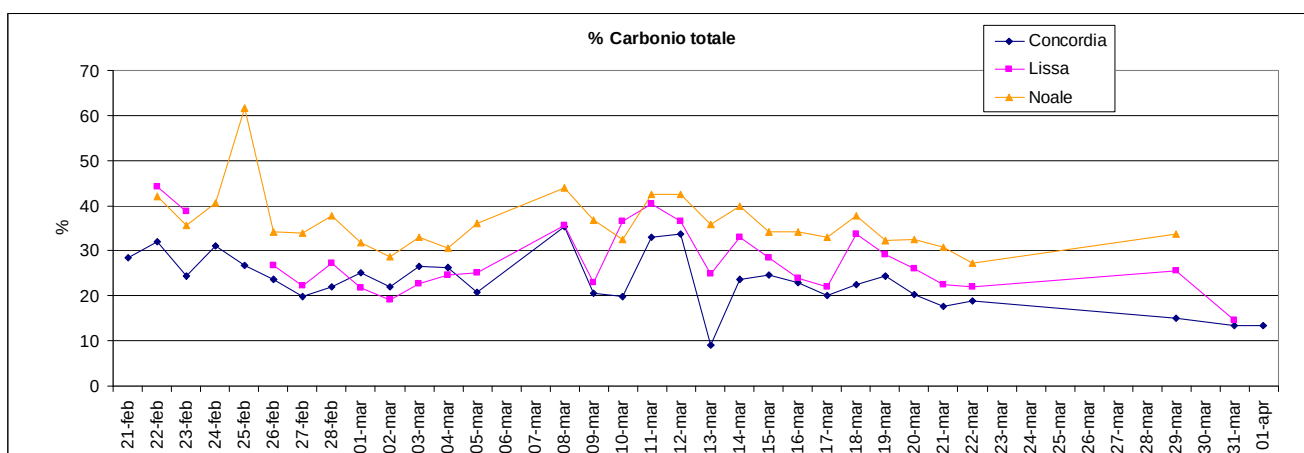


Figura 16: valore percentuale di carbonio totale determinato sul PM_{10}

4.1. Composizione media del PM_{10} : componente carboniosa e componente inorganica secondaria

Mediamente, durante il periodo di campionamento (21/02/2006 – 01/04/2006), la percentuale complessiva di nitrati, solfati e ammonio (secondari) sulla massa totale del PM_{10} misurato (Tabella 2) è stata pari a 43% presso il sito rurale, 39% presso il sito di ricaduta industriale, 37% presso il sito urbano e 23% presso il sito “hot spot”.

Ciò risulta in accordo con quanto riportato nel “*Progetto Regionale PATOS: Il PM_{10} in Toscana*”, nel quale la componente inorganica secondaria è risultata pari al 15-30% del PM_{10} [7] ed in accordo anche con il “*Progetto PUMI: Il Particolato fine nell’atmosfera Urbana Milanese*”, nel quale questa componente è mediamente pari al 33% [8].

Relativamente al carbonio totale, durante il periodo di campionamento la percentuale è stata mediamente pari al 25% presso il sito rurale, 27% presso il sito urbano e 36% presso il sito “hot spot” (Tabella 3).

Nel *Progetto PATOS* la componente carboniosa, o carbonio totale, è risultata mediamente pari a 45-60% della massa di PM_{10} misurato (autunno-inverno) [7] e nel *Progetto PUMI* questa componente è compresa tra il 29% ed il 54% del PM_{10} , mediamente 45% [8].

% Inorganico secondario	Minimo	Media	Massimo
Stazione rurale	17	43	69
Stazione industriale	17	39	58
Stazione urbana	17	37	63
Stazione hot spot	7	23	41

Tabella 2: statistiche della percentuale complessiva di nitrati, solfati ed ammonio nei diversi siti di monitoraggio

% Carbonio totale	Minimo	Media	Massimo
Stazione rurale	9	25	71
Stazione urbana	15	27	44
Stazione hot spot	27	36	62

Tabella 3: statistiche della percentuale di carbonio totale nei diversi siti di monitoraggio

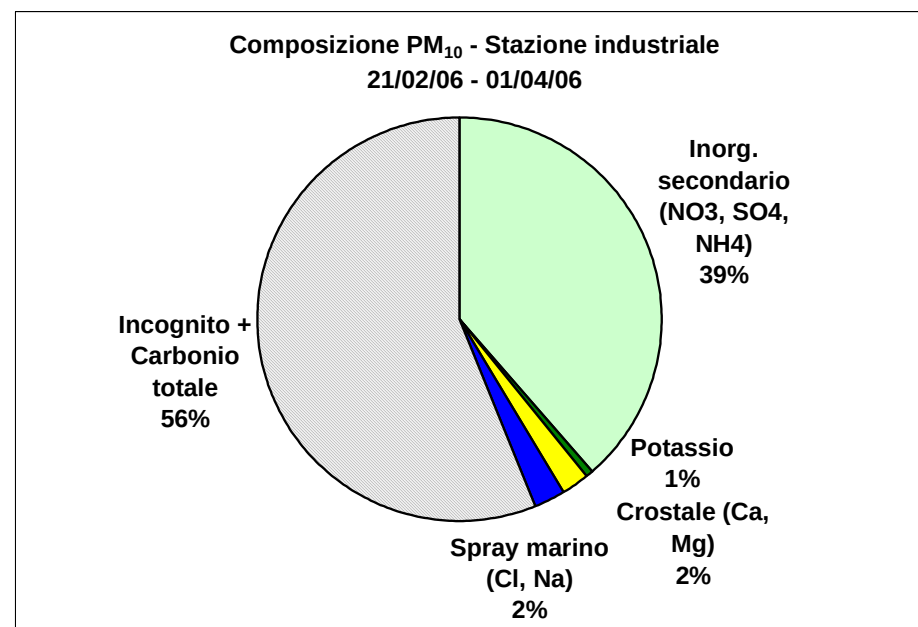
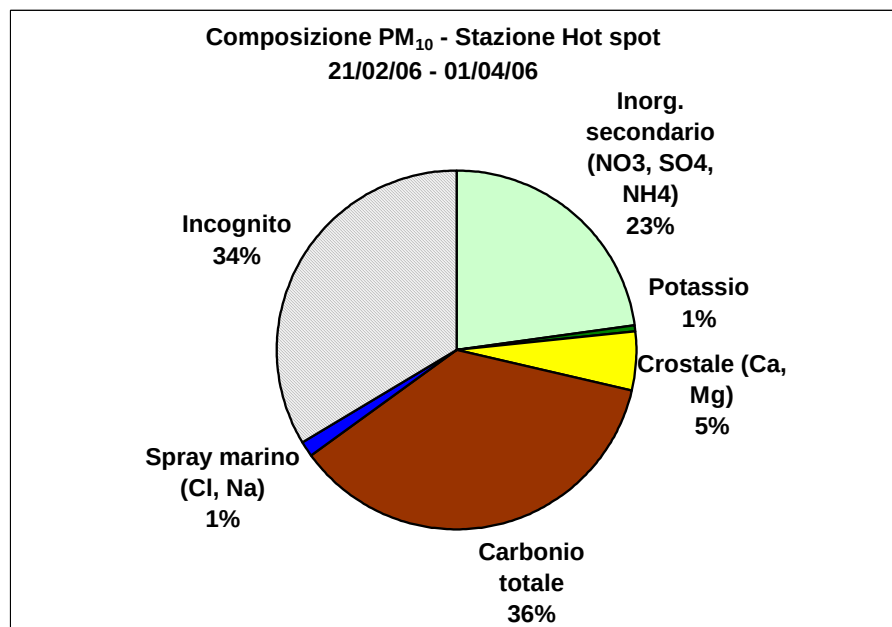
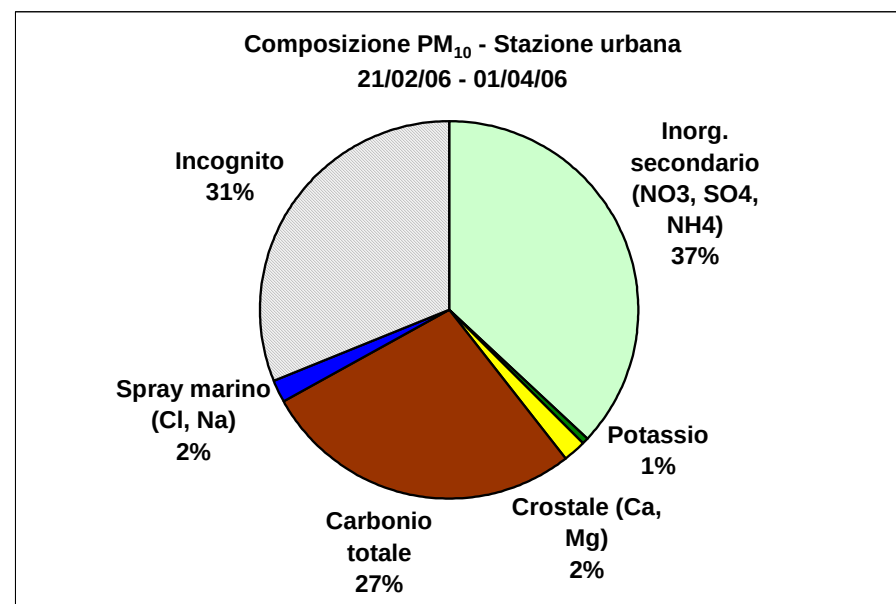
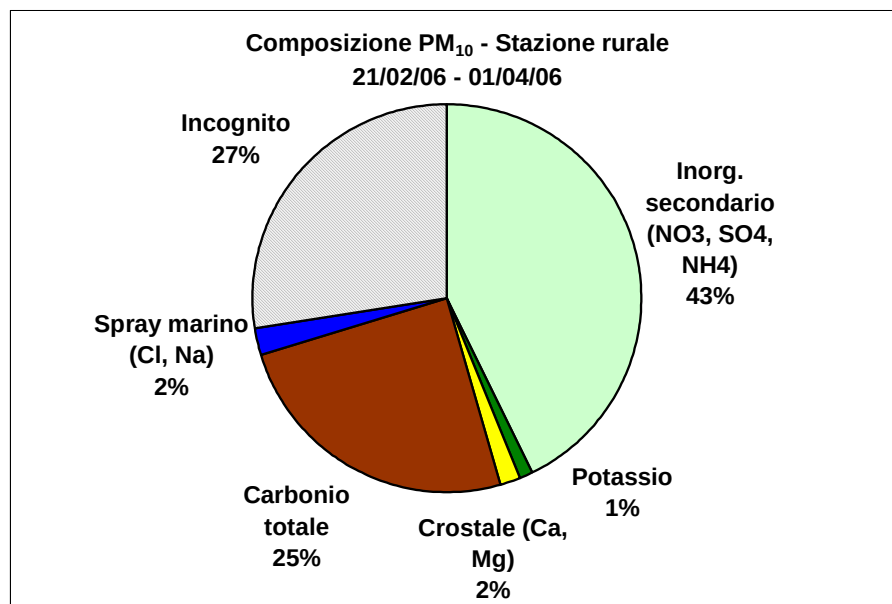


Figura 17: ripartizione percentuale media del PM₁₀ nei diversi siti (21/02/06 ÷ 01/04/07). Con riferimento al paragrafo 4.5 si può stimare che circa il 30% del carbonio totale sia carbonio elementare (primario).

4.2. Analisi delle correlazioni tra concentrazione di PM_{10} e sue componenti

Per ogni sito di monitoraggio sono state calcolate le correlazioni (coefficiente di correlazione lineare di Pearson, R) e le rette di regressione lineare (Figura 18÷Figura 21) tra i valori assoluti degli inquinanti determinati sul PM_{10} e quest'ultimo. Le migliori correlazioni sono mostrate dal carbonio totale (a componente primaria e secondaria), dall'ammonio e dai nitrati (entrambi secondari). Questi inquinanti crescono al crescere del PM_{10} sul quale vengono determinati.

R sui valori assoluti	Sito rurale	Sito urbano	Sito hot spot	Sito industriale
Nitrati	0.77	0.82	0.81	0.85
Ammonio	0.91	0.90	0.82	0.91
Carbonio totale	0.84	0.80	0.92	-
Solfati	0.70	0.67	0.65	0.67
Potassio	0.58	0.73	0.71	0.68
Calcio	0.62	0.42	0.36	0.56
Cloruri	0.14	0.18	0.10	0.34
Sodio	0.13	0.09	0.04	0.08
Magnesio	0.55	0.64	0.33	0.28

Tabella 4: correlazioni tra inquinanti e PM_{10} fissato il sito; in rosso: coefficiente di correlazione maggiore di 0.75

R sulle percentuali	Sito rurale	Sito urbano	Sito hot spot	Sito industriale
Nitrati	0.48	0.55	0.59	0.60
Ammonio	0.06	0.40	0.46	0.25
Carbonio totale	-0.50	-0.61	-0.71	-
Solfati	0.21	0.23	0.37	-0.04
Potassio	-0.38	-0.31	-0.09	-0.63
Calcio	0.18	-0.33	-0.42	-0.41
Cloruri	-0.15	-0.28	-0.42	-0.34
Sodio	-0.27	-0.54	-0.49	-0.57
Magnesio	0.01	-0.40	-0.52	-0.51

Tabella 5: correlazioni tra i valori percentuali degli inquinanti e PM_{10} fissato il sito

Nelle Figura 18a ÷ Figura 20a si nota che il coefficiente angolare della retta di regressione lineare tra concentrazione di PM_{10} e nitrati è praticamente lo stesso a Mestre – via Lissa, Concordia (0.35) e Moranzani (0.33), mentre l'incremento di nitrati al crescere del PM_{10} è meno intenso a Noale (0.26), dove è invece maggiore il coefficiente angolare della retta di regressione tra concentrazione di PM_{10} e carbonio totale (0.24 a Noale contro rispettivamente 0.16 e 0.17 a Lissa e Concordia).

Ciò, ancora una volta, ad evidenziare come, all'aumentare delle concentrazioni di polveri PM_{10} , queste si arricchiscano più rapidamente di nitrati (secondari) piuttosto che di carbonio totale (che contiene anche il primario) a Lissa e Concordia, mentre a Noale le polveri si arricchiscono con la stessa velocità sia di nitrati che di carbonio totale.

La speciazione delle polveri consente di confermare che il sito di Noale è influenzato maggiormente dalla sorgente di carbonio totale (traffico) rispetto agli altri siti.

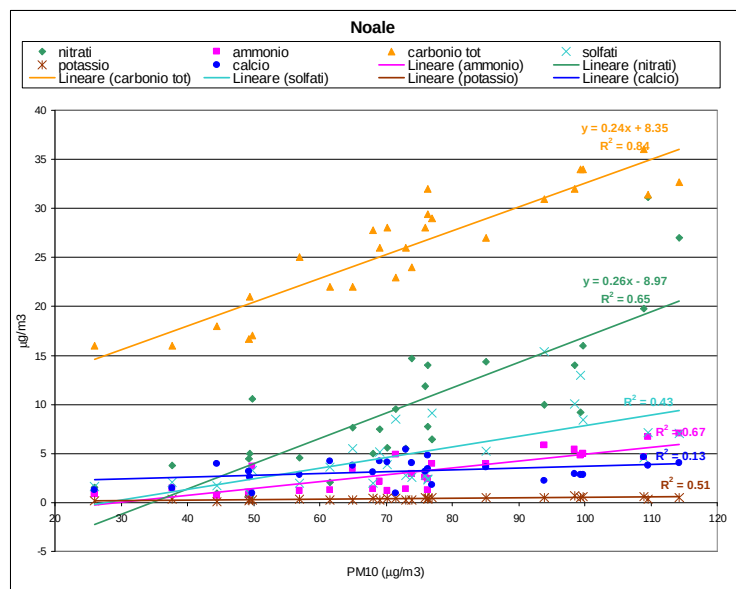
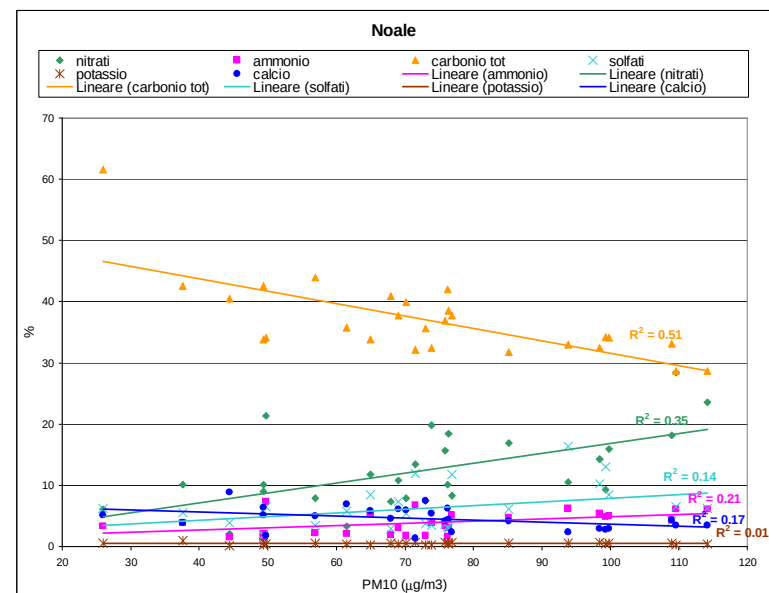


Figura 18 a: rette di regressione lineare tra PM_{10} e sue componenti nel sito di traffico



b: rette di regressione lineare tra PM_{10} e valori percentuali delle sue componenti nel sito di traffico

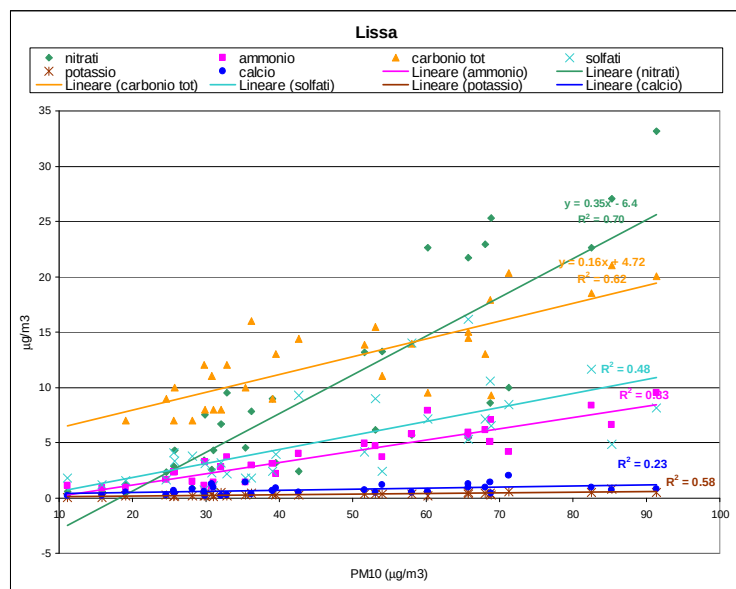
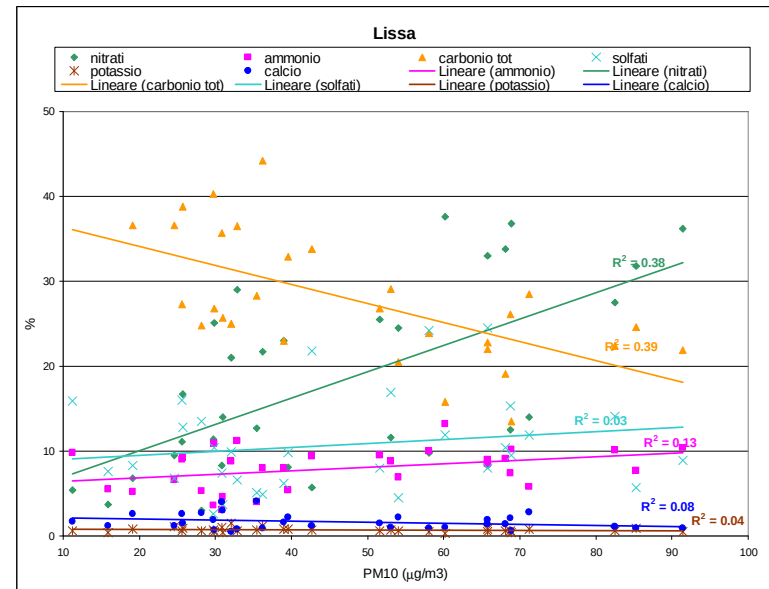


Figura 19 a: rette di regressione lineare tra PM_{10} e sue componenti nel sito urbano



b: rette di regressione lineare tra PM_{10} e valori percentuali delle sue componenti nel sito urbano

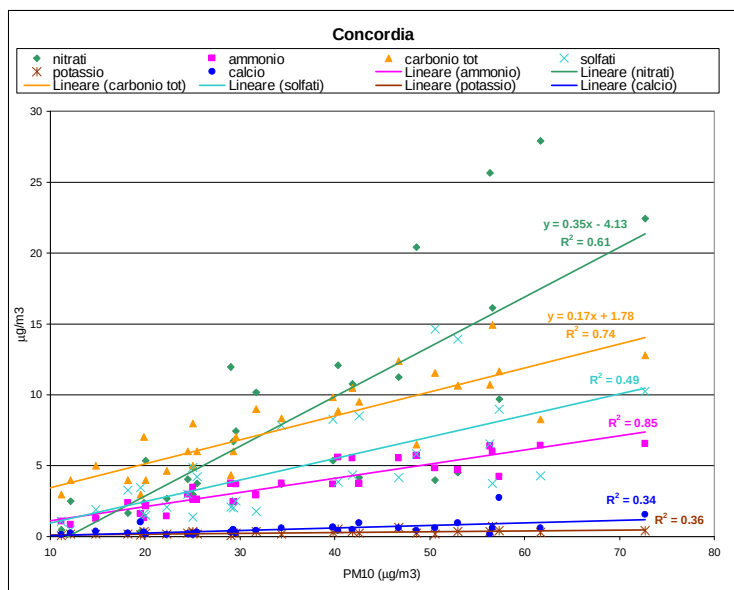
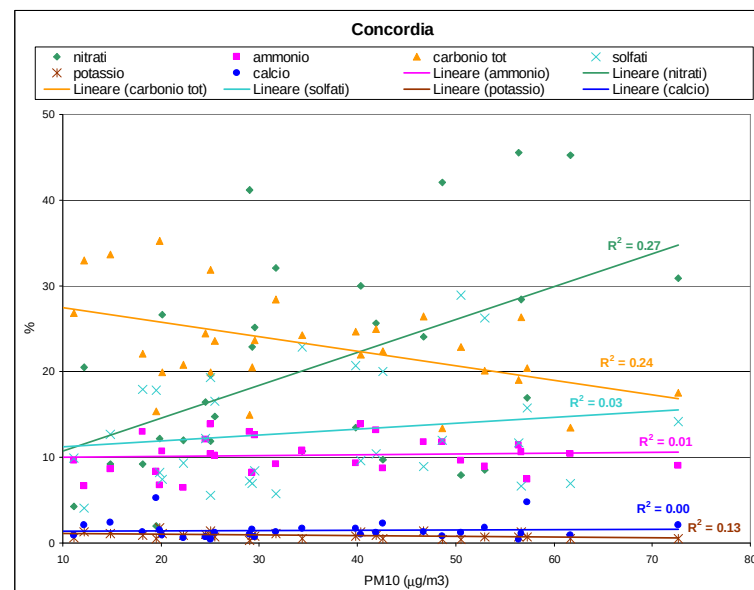


Figura 20 a: rette di regressione lineare tra PM_{10} e sue componenti nel sito di background



b: rette di regressione lineare tra PM_{10} e valori percentuali delle sue componenti nel sito di background

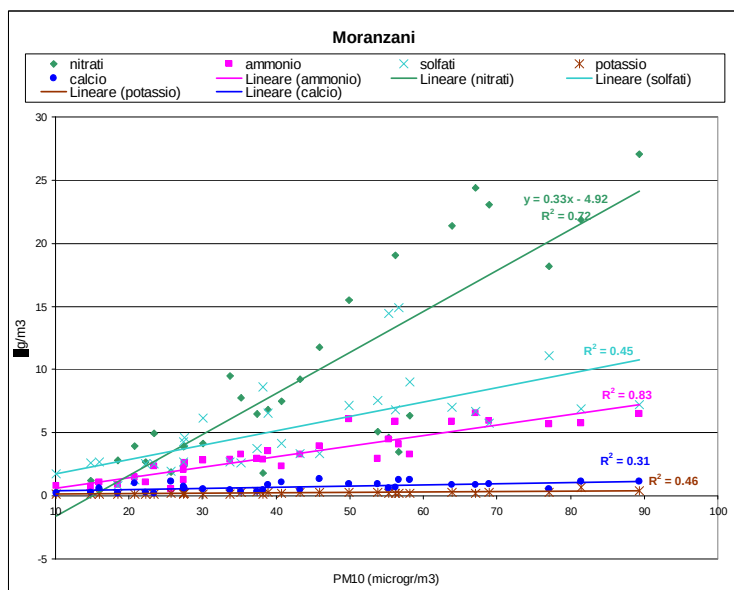
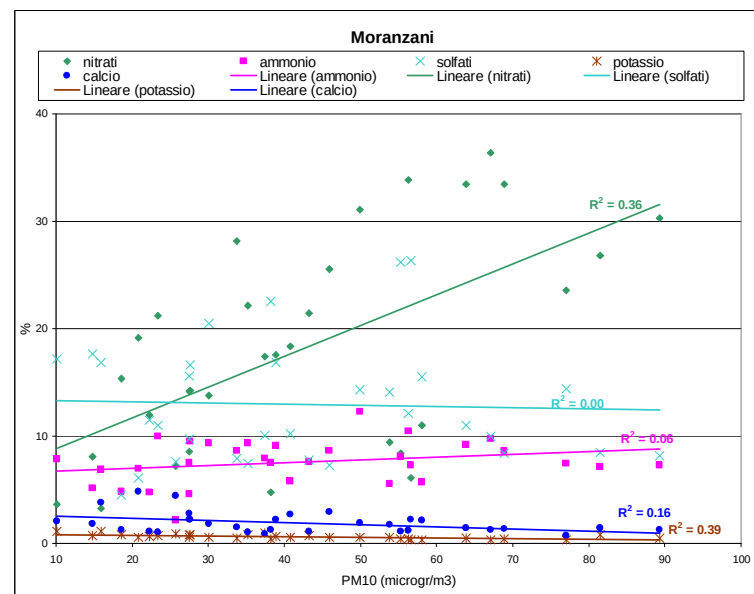


Figura 21 a: rette di regressione lineare tra PM_{10} e sue componenti nel sito industriale



b: rette di regressione lineare tra PM_{10} e valori percentuali delle sue componenti nel sito industriale

Lo studio delle regressioni lineari tra i valori percentuali degli inquinanti rispetto al PM_{10} non evidenzia differenze significative tra i siti. In tutti i siti il carbonio totale diminuisce in percentuale al crescere del PM_{10} (Figura 18b ÷ Figura 20b), mentre la percentuale degli altri inquinanti cresce o resta costante al crescere del PM_{10} : questo potrebbe significare che il carbonio totale è composto prevalentemente da carbonio primario e come tale è influenzato dalla situazione meteorologica in misura diversa da altri inquinanti secondari (ad esempio i nitrati).

La diminuzione della percentuale di carbonio totale è associabile ad un arricchimento complessivo di composti di origine secondaria nei giorni di maggior inquinamento da PM_{10} , pur se al crescere della concentrazione di particolato aumenta anche quella del carbonio totale.

Altri elementi, invece, come calcio e potassio, si mantengono percentualmente costanti al crescere del PM_{10} .

I differenti andamenti delle percentuali dei vari inquinanti specati sul PM_{10} al crescere di quest'ultimo, mettono in evidenza come sia variabile la composizione del PM_{10} in differenti regimi meteorologici e di concentrazione: in pratica non tutti i giorni si ottiene la stessa ripartizione percentuale nella speciazione del PM_{10} .

Lo studio delle correlazioni tra siti fissato l'inquinante ha evidenziato che i siti sono molto correlati per alcuni inquinanti e per altri assolutamente no.

In generale solfati e ammonio correlano molto bene tutti i siti; anche i nitrati correlano bene (pur con alcune differenze); da ultimo anche il carbonio totale, ma con valori di correlazione più bassi (Figura 22 e Figura 23). Sodio e cloruri correlano debolmente tutti i siti tranne quello di traffico.

Lo studio della correlazione tra siti potrebbe evidenziare le differenti condizioni di sorgente caratteristiche dei vari luoghi; gli inquinanti per i quali i siti non risultano correlati (es. calcio, magnesio e potassio, ma anche sodio e cloruri) sono i più tipici di un determinato sito: generalmente il sito meno correlato è quello di traffico (più calcio e magnesio e meno sodio e cloruri rispetto agli altri siti).

Va ricordato che la principale sorgente naturale di sodio e cloruri è l'aerosol marino, quindi è comprensibile che influenzi meno Noale, sito più lontano dalla costa.

D'altro canto calcio, magnesio e potassio sono principalmente di origine terrigena, cioè derivanti dall'erosione meccanica e dal trasporto di particelle di suolo da parte del vento (cfr. paragrafo 2.3).

Il calcio e, in misura minore, il Mg sono tipici elementi crostali: la loro abbondanza nel particolato è determinata dalla risospensione (es. risollevarimento in un canyon trafficato) [6].

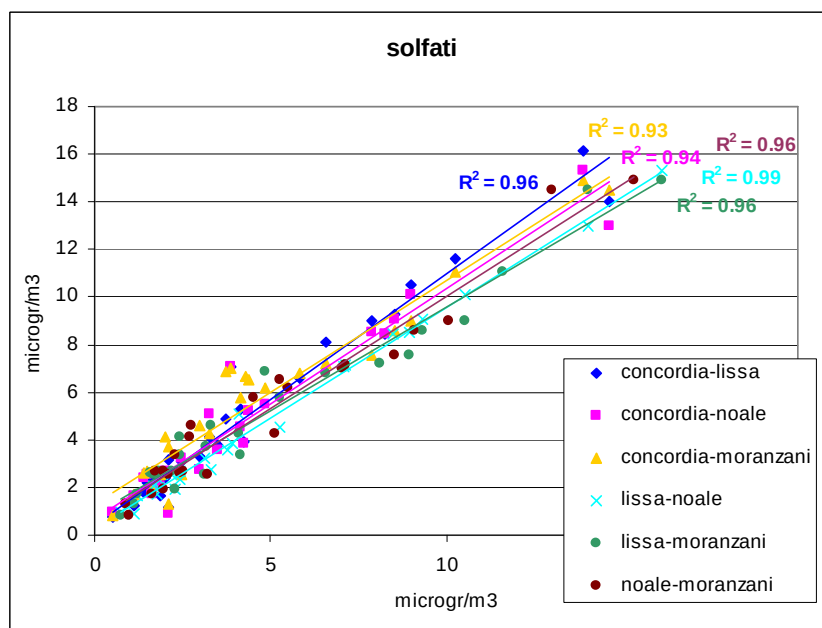


Figura 22: correlazioni tra siti sulla base dei dati di solfati

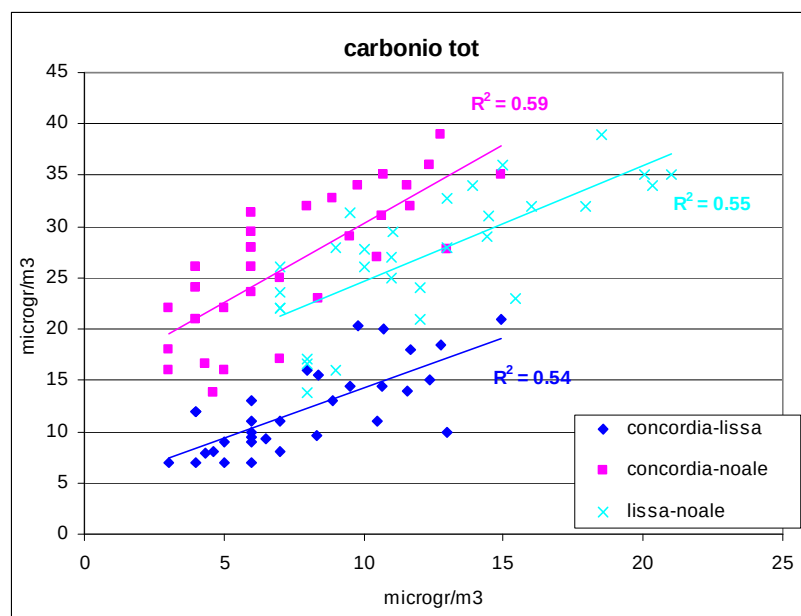


Figura 23: correlazioni tra siti sulla base dei dati di carbonio totale

4.3. Analisi dei fattori principali

Se gli andamenti temporali delle concentrazioni in aria di due sostanze sono sensibilmente correlati (coefficiente di correlazione prossimo a 1), significa che questi elementi sono probabilmente soggetti agli stessi processi di produzione e/o di trasporto. L'osservazione degli andamenti e le regressioni fra coppie di essi possono quindi dare un'indicazione sulle sorgenti del particolato, anche se risultano insufficienti per un'interpretazione complessiva e sintetica dei dati.

Per cercare di individuare le differenti fonti prevalenti nei vari siti è necessario ricorrere all'utilizzo di tecniche statistiche di analisi multivariata, tra cui l'Analisi dei Fattori Principali (PCA), che spiega la varianza del PM_{10} in funzione della sua speciazione. L'obiettivo principale è quello di rappresentare il contenuto informativo di p variabili mediante k nuove variabili, con k minore di p . Le nuove k variabili 'sintetiche' si chiamano fattori e sono combinazioni lineari delle variabili originali, costruite in modo da essere fra loro scorrelate e quindi adatte per rappresentare sorgenti indipendenti del particolato. Viceversa, le variabili che appartengono allo stesso fattore sono fra loro correlate e associabili alla stessa sorgente.

Ciascuno dei fattori individuati contiene gli elementi con un certo 'peso', che ne rappresenta il grado di correlazione a quel fattore, e gli elementi con un peso elevato in uno stesso fattore risultano fortemente correlati tra loro. Un certo elemento può ovviamente 'comparire' in più di un fattore. Dal tipo di elementi con peso elevato in un fattore è quindi possibile associare quest'ultimo ad una specifica sorgente di particolato, in base a quanto noto in letteratura sulla composizione dell'aerosol derivante dalle varie sorgenti ed in base alla conoscenza della realtà locale. Si possono ad esempio distinguere: la sorgente associata alla polvere trasportata o sollevata dal vento, proveniente principalmente dall'erosione del suolo, la sorgente traffico veicolare, la sorgente legata alla combustione di oli combustibili (principalmente per uso industriale) e la sorgente aerosol marino trasportato dal vento; infine, alcune attività industriali possono essere caratterizzate dalla presenza di elementi specifici.

E' stata effettuata l'analisi delle componenti principali normalizzando le serie di dati rispetto alla media e utilizzando il metodo con "rotazione varimax"²; sono stati scelti 4 fattori perché permettono di spiegare il 90% della varianza totale.

² Mentre la PCA semplice raggruppa nel primo fattore tutte le variabili principali che influenzano maggiormente la variabilità del PM_{10} ed i fattori successivi sono via via meno importanti, la versione con rotazione, applicata al caso in esame, fa in modo che l'importanza dei vari fattori sia invece confrontabile.

	Stz. Rurale		Stz. Urbana		Stz. Hot spot		Stz. Industriale	
	% varianza totale	variabili	% varianza totale	variabili	% varianza totale	variabili	% varianza totale	variabili
Fattore 1	26.1%	ammonio, nitrati - solfati carbonio totale	26.9%	ammonio, nitrati, solfati	28.1%	potassio, solfati, carbonio tot - ammonio	29.4%	nitrati, ammonio - potassio
Fattore 2	25.8%	calcio, magnesio - solfati	21.2%	calcio, magnesio	27.0%	calcio, magnesio - sodio	24.0%	sodio, cloruri - potassio
Fattore 3	22.9%	sodio, cloruri	21.1%	sodio, cloruri	18.9%	nitrati, ammonio	22.5%	magnesio, calcio
Fattore 4	16.8%	potassio - carbonio totale	20.8%	potassio, carbonio totale - cloruri	17.1%	cloruri, sodio	14.5%	solfati - ammonio

Tabella 6: analisi dei fattori principali; in grassetto: variabili con peso fattoriale maggiore per quel determinato fattore

L'analisi dei fattori principali evidenzia quanto segue:

- accoppiamento nelle componenti principali di calcio con magnesio, sodio con cloruri, ammonio con nitrati, ammonio con solfati e potassio con carbonio; *questo corrisponde alle differenti principali origini degli ioni: calcio e magnesio di origine terrigena, sodio e cloruri di origine marina e nitrati ed ammonio o solfati ed ammonio di origine secondaria, carbonio e potassio direttamente da combustioni.*
- in quasi tutti i siti (tranne quello di traffico) il fattore che spiega la maggior frazione della varianza totale è composto principalmente da ammonio e nitrati; *il secondario è predominante.*
- nel sito di traffico il fattore che spiega la maggior frazione di varianza totale è composto principalmente da potassio, carbonio totale e solfati, mentre il fattore composto da ammonio e nitrati spiega meno del 20 % della varianza totale; *in questo caso i secondari non sono preponderanti.*
- nel sito urbano ed in quello “hot spot” di traffico, i solfati ricadono nel fattore 1, in quello rurale i solfati contribuiscono in maniera minoritaria sia al fattore 1 che al 2 (che d'altra parte spiegano circa la stessa percentuale di varianza totale); nel caso del sito sottovento al polo industriale, i solfati da soli costituiscono un fattore che spiega il 14.5% della varianza totale; *ciò potrebbe essere associato al fatto che in questo caso vi sia una sorgente di solfati non strettamente legata al secondario e che per questo motivo i solfati non vengano accorpati ad ammonio e nitrati.*

L'analisi delle componenti principali tra siti evidenzia se i siti siano statisticamente differenziabili sulla base di qualche inquinante o gruppo di inquinanti (i fattori principali non sono dissimili da quelli visti). Il sito che più si differenzia è ancora quello di Noale in base al fattore principale 2 (magnesio e calcio) ³.

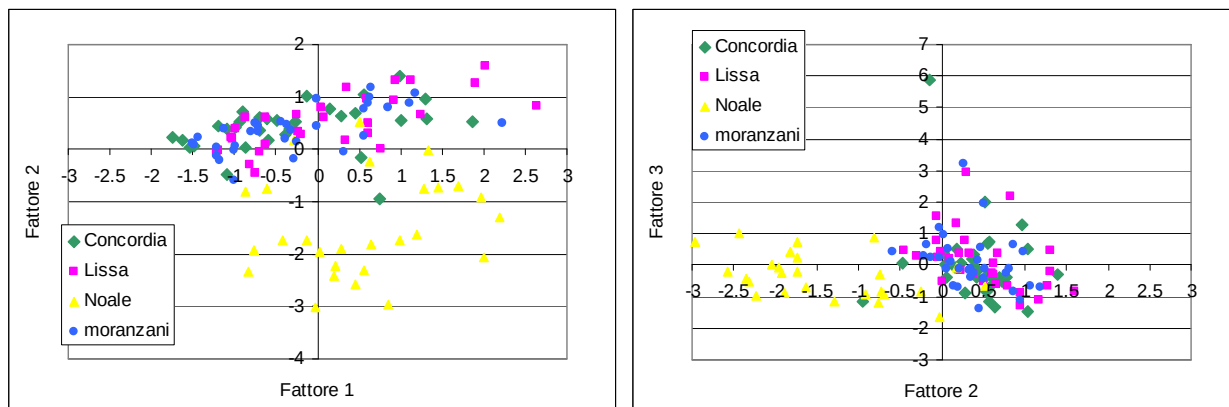


Figura 24: il fattore principale 2 differenzia il sito di traffico

³ In questo caso l'analisi fattoriale è stata condotta solo sui tre siti in cui è stato misurato anche il carbonio totale (via Lissa, Concordia Sagittaria e Noale); il sito che più si differenzia è il sito di traffico, e in questo caso anche il carbonio totale si inserisce nel fattore principale 2, assieme a magnesio e calcio.

4.4. Studio dell'evoluzione della speciazione del PM₁₀ al variare delle condizioni meteorologiche

La Figura 25 illustra in successione alcuni grafici a “torta” che descrivono la speciazione del PM₁₀ al crescere dei valori assoluti del PM₁₀ nel sito di background e di traffico, a partire da una atmosfera “pulita” ad una “satura”: si noti come diminuisca progressivamente la percentuale di carbonio totale (che contiene anche il termine primario, probabilmente preponderante) e aumenti la percentuale di nitrato (secondario).

In atmosfera “pulita” la speciazione dei due siti è molto diversa soprattutto per la percentuale di carbonio totale; in saturazione si assomiglia di più.

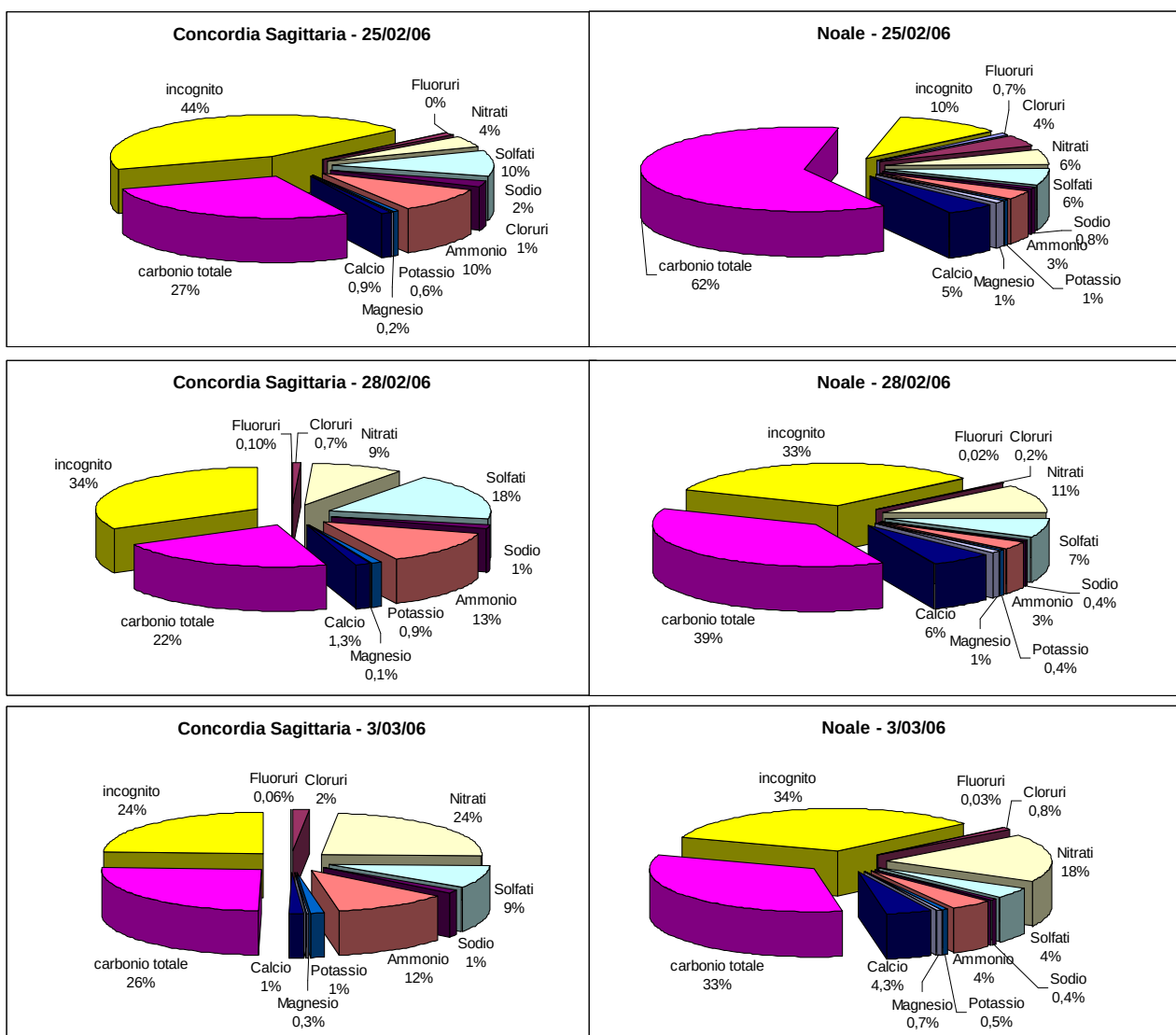


Figura 25: evoluzione temporale delle torte di speciazione del PM₁₀ a partire da una atmosfera “pulita” ad una “satura”

La Tabella 7 illustra la somma percentuale degli inquinanti primari (fluoruri, cloruri, sodio, calcio, potassio, magnesio) e secondari (nitrati, solfati, ammonio), ad eccezione del carbonio totale che è sia primario che secondario e naturalmente dell'incognito.

Durante l'evoluzione meteorologica dall'atmosfera "pulita" a quella satura, in tutti i siti il rapporto anioni e cationi secondari/primari cresce durante la "rampa" (tranne dal 28 febbraio al 3 marzo nel sito di background). Si fa presente che questo rapporto secondari/primari fornisce un'informazione parziale, in quanto sono esclusi il carbonio totale, che può avere origine sia primaria che secondaria, e l'incognito, che potrebbero far cambiare di molto la ripartizione ottenuta.

Data	Sito	somma percentuale nitrati, solfati, ammonio (secondari)*	somma percentuale altri anioni/cationi (primari)*	rapporto anioni e cationi secondari/primari
25-feb-06 Pulizia	Concordia	24.1	4.7	5.1
	Mestre	16.6	3.7	4.4
	Noale	15.6	11.7	1.3
	Marghera	29.0	10.4	2.8
28-feb-06 Rampa	Concordia	40.5	4.4	9.3
	Mestre	35.6	5.1	6.9
	Noale	21.4	8.1	2.6
	Marghera	32.2	5.8	5.6
3-mar-06 Stabilità	Concordia	44.6	5.6	8.0
	Mestre	49.4	4.1	12.0
	Noale	26.5	6.7	3.9
	Marghera	50.3	3.4	14.9

* senza carbonio totale che può avere origine sia primaria che secondaria e senza incognito.

Tabella 7: somma percentuale degli anioni e cationi specati sul PM₁₀

La Figura 26 focalizza la condizione di atmosfera satura (concentrazioni di PM₁₀ di circa 110 µg/m³). Le torte del sito urbano e di quello rurale sono molto simili. Il sito di traffico è diverso soprattutto a causa della maggior percentuale di carbonio totale (che contiene il primario), calcio ed incognito, e della minor percentuale di inquinanti di origine secondaria.

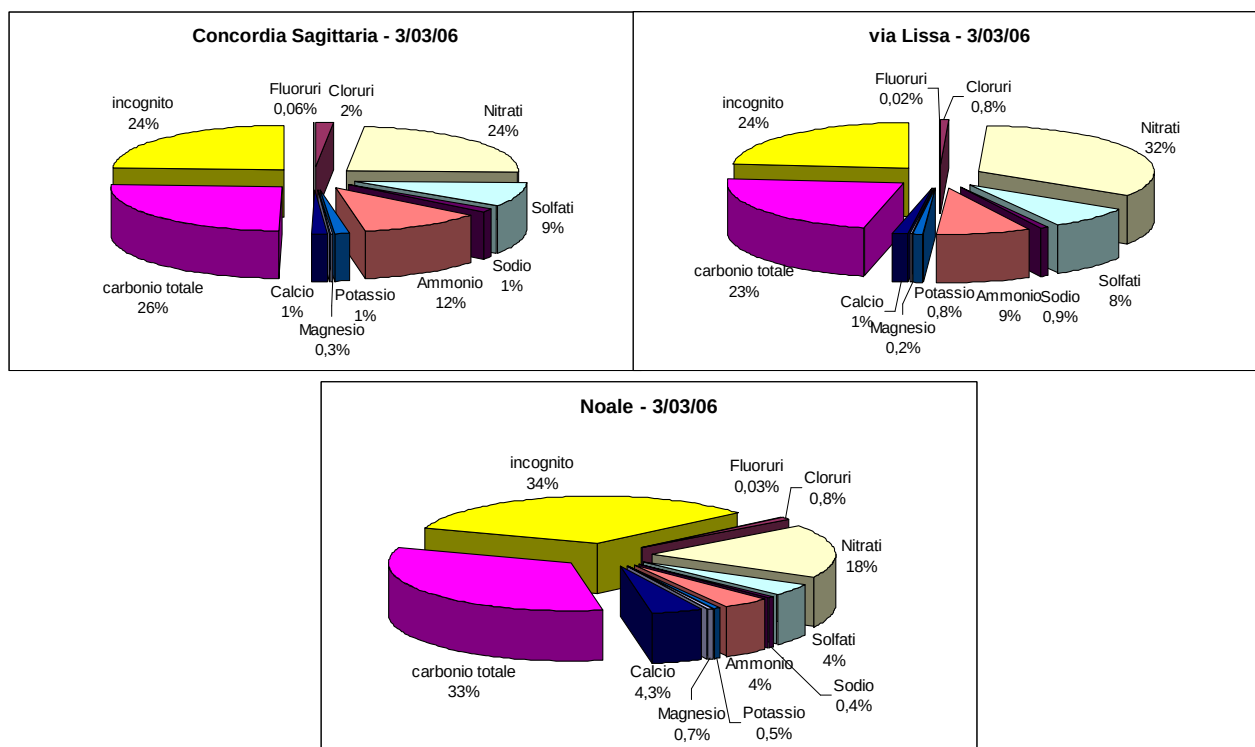


Figura 26: torte di speciazione del PM₁₀ in atmosfera satura

La Figura 27 focalizza la condizione di atmosfera “pulita” (concentrazione di PM_{10} inferiore a $20 \mu g/m^3$, tranne che nel sito di traffico). In questo caso le torte di speciazione del PM_{10} sono invece molto diverse, infatti dovrebbe prevalere il contributo delle sorgenti locali, e i nitrati (secondari) sono bassi ovunque.

Nel sito di traffico si osserva una percentuale di carbonio totale estremamente elevata (62%), la percentuale di calcio leggermente superiore a quella degli altri siti (5% contro 1-2%) e l’incognito molto contenuto (10%).

Nel sito industriale la percentuale di solfati risulta superiore a quella degli altri siti (17% contro 6-10%).

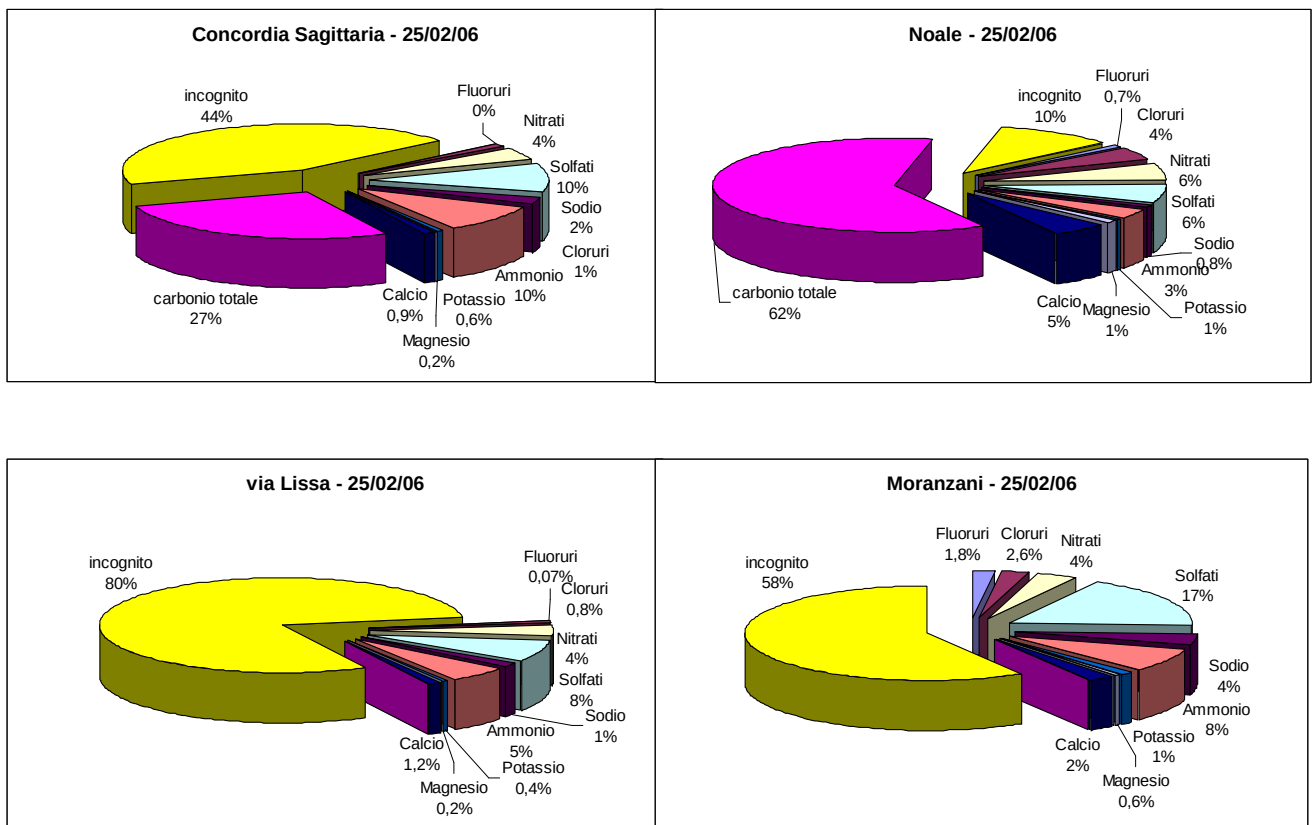


Figura 27: torte di speciazione del PM_{10} in atmosfera “pulita”. I dati di concentrazione di carbonio totale del giorno 25/02/06 in via Lissa e in via Moranzani non sono disponibili, in questi casi il carbonio totale è compreso nell’incognito

Le Figura 28 ÷ Figura 30 riportano i risultati della speciazione del PM₁₀ campionato su filtri ad alto volume il 6 Marzo 2006 dopo un evento di pulizia dell'atmosfera (vedi Figura 4): in queste condizioni dovrebbe prevalere il contributo delle sorgenti locali.

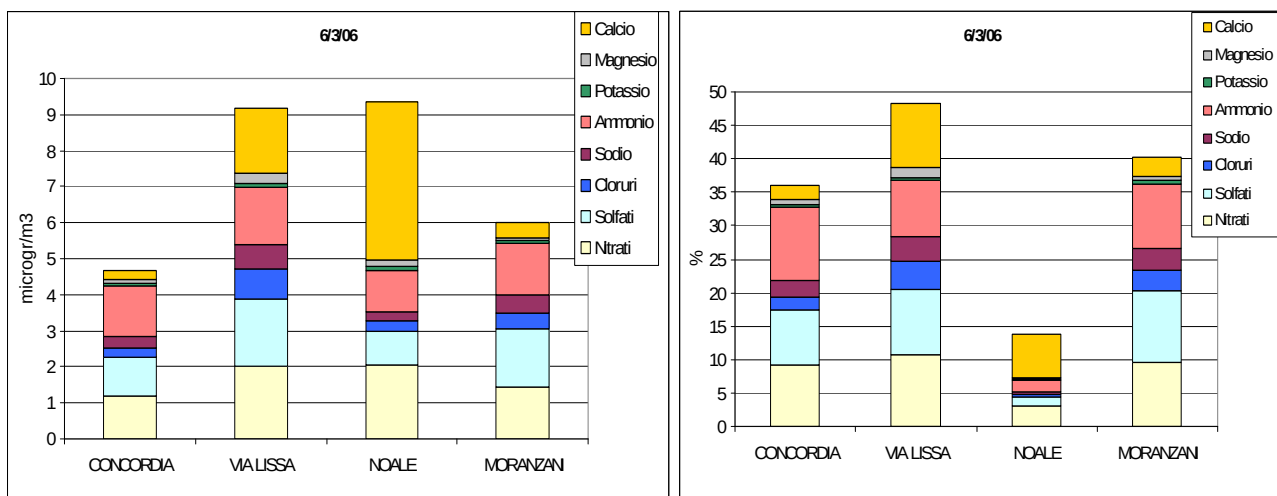


Figura 28: speciazione dei filtri ad alto volume di PM₁₀ – anioni e cationi

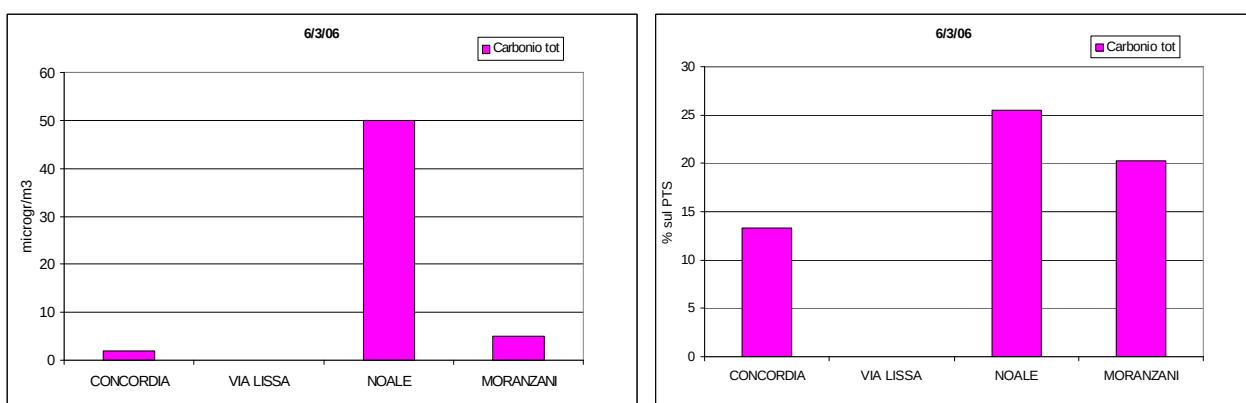


Figura 29: speciazione dei filtri ad alto volume di PM₁₀ - carbonio totale. Il giorno 6 marzo il dato di concentrazione in via Lissa non è disponibile.

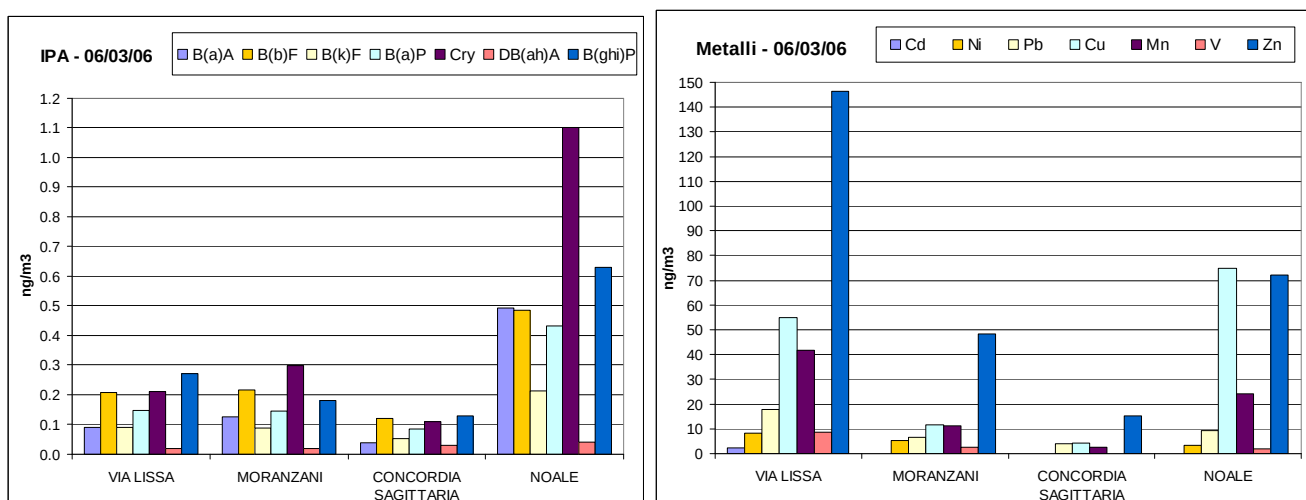


Figura 30: speciazione dei filtri ad alto volume di PM₁₀ – metalli e idrocarburi policiclici aromatici

Si osserva che:

- Il sito di traffico è caratterizzato da valori percentuali di nitrati, solfati ed ammonio inferiori a quelli degli altri siti, mentre i valori di carbonio totale e IPA, tra cui il B(g,h,i)P, sono più elevati.
- I valori di B(g,h,i)P sono massimi nel sito di traffico, a seguire, nell'ordine, nel sito urbano, in quello industriale e in quello rurale, a conferma che questo IPA potrebbe essere assunto a tracciante della sorgente traffico.
- Il sito rurale presenta i valori più bassi di carbonio totale e IPA; in quest'ultimo gli IPA non differiscono significativamente da quelli urbani.
- Il sito urbano presenta valori piuttosto elevati di calcio (forse a causa di sorgenti locali, quali movimentazione di materiale edile) e di metalli (in particolare manganese, zinco e piombo, forse a causa della notevole vicinanza con la ferrovia in un tratto in cui i treni frenano regolarmente); i metalli assumono qui i valori massimi, ad eccezione del rame (massimo presso il sito di traffico).

In accordo con l'analisi delle correlazioni tra inquinanti e PM₁₀ misurato su filtri a basso volume (paragrafo 4.2), la speciazione del PM₁₀ campionato su filtri ad alto volume rileva i valori di calcio e di magnesio più elevati nel sito urbano ed in quello di traffico, in particolare la concentrazione di calcio nel sito di traffico. Inoltre i valori di sodio e cloruri risultano inferiori a Concordia Sagittaria e Noale, siti più lontani dalla linea di costa.

La Figura 31 riporta sulla sinistra la composizione percentuale del PM₁₀ campionato ad alto volume il giorno 6 marzo 2006 dalle 10:00 alle 14:00 (il contributo percentuale in massa di IPA e metalli è trascurabile: minore di 0.004% e minore di 0.2%, rispettivamente); si osservi come l'unica composizione sensibilmente diversa sia quella del sito di traffico e come l'incognito, che contiene in questo caso anche il carbonio totale, rappresenti quasi il 90 % della massa di particolato.

Sulla destra della Figura 31 è riportata la percentuale di carbonio totale nelle Polveri Totali Sospese campionate ad alto volume nello stesso giorno, stessa ora e stesso sito, per avere un'indicazione di quanto incognito nel PM₁₀ possa essere effettivamente carbonio totale, fatte le dovute proporzioni tra PTS e PM₁₀.

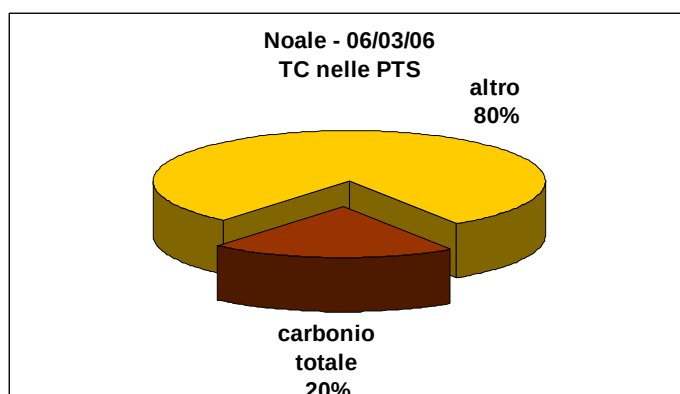
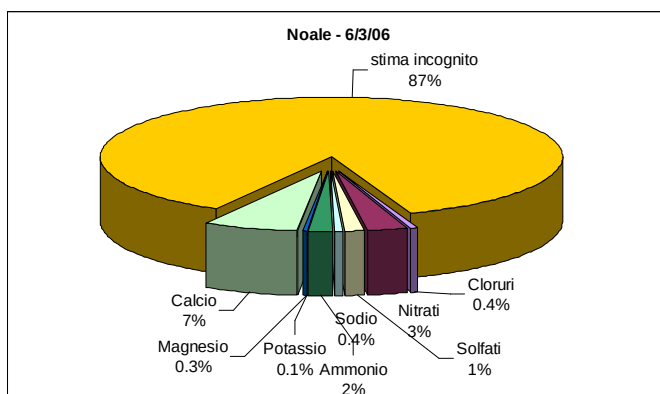
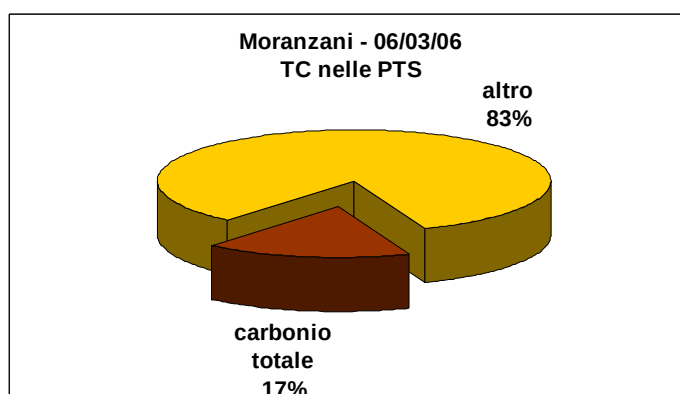
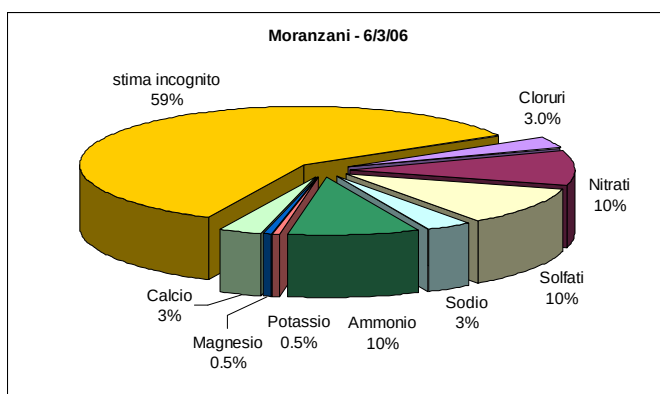
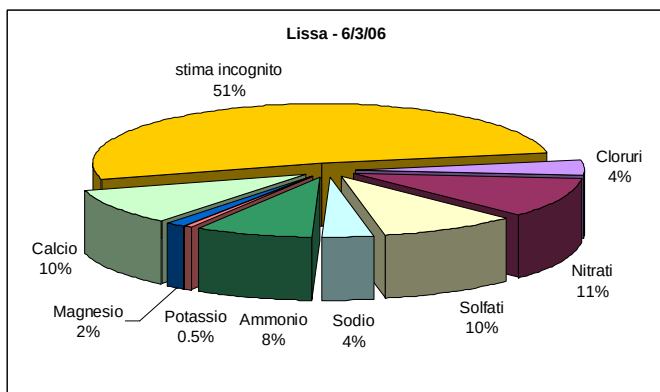
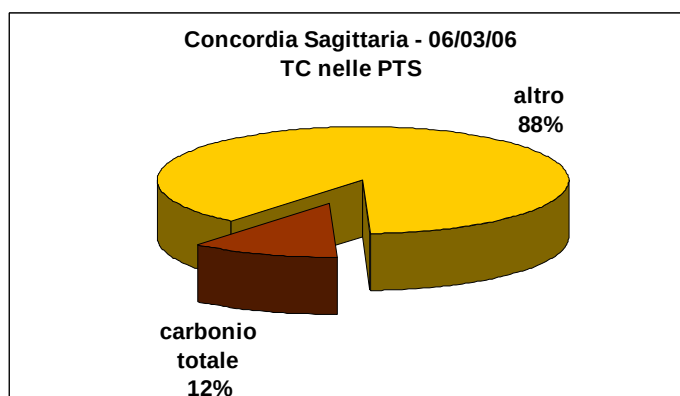
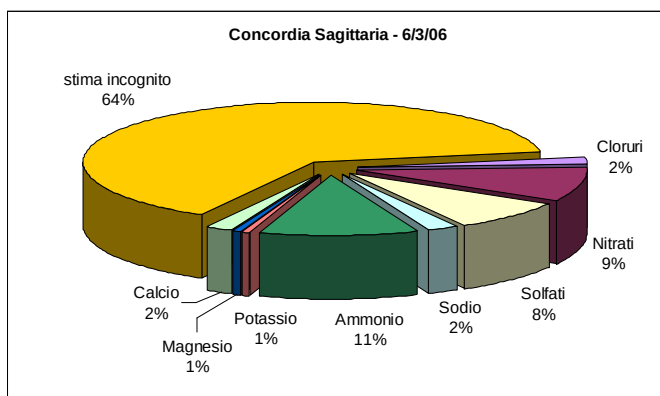


Figura 31: a sinistra speciazione dei filtri ad alto volume di PM_{10} – anioni e cationi; dato che il carbonio totale è stato campionato sulle Polveri Totali Sospese e non sul PM_{10} , nella torta di speciazione del PM_{10} è stato inserito nella parte incognita. A destra speciazione dei filtri ad alto volume di PTS – carbonio totale; il dato di carbonio totale del 06/03/06 di via Lissa non è disponibile.

4.5. Approfondimento sulla differenziazione delle specie carboniose

Si è considerato importante poter distinguere nel TC la componente organica, elementare e inorganica.

A settembre - ottobre 2006 e febbraio 2007 presso il sito rurale, urbano ed industriale sono stati ottenuti i primi dati inerenti alle frazioni EC e OC nelle PM_{10} .

Inoltre nei mesi di luglio - agosto 2006 e gennaio 2007 due campagne di rilevamento per l'analisi del carbonio totale nelle $PM_{2,5}$ nelle stazioni industriale ed urbana hanno permesso di definire una certa correlazione tra le due località in termini di inquinanti dell'aria e di valutare il TC presente nella frazione $PM_{2,5}$.

Il EC viene emesso da processi di combustione incompleta di materiale organico ed è di origine primaria, quindi può essere considerato un buon tracciante per le emissioni generate da combustione, tra cui gli scarichi veicolari. Anche il carbonio organico deriva in parte direttamente da varie sorgenti di emissione (scarico veicolare, combustione carburanti,...), tuttavia è pure formato in atmosfera attraverso reazioni che coinvolgono specie organiche in fase gassosa. Non esistono metodi diretti per misurare OC primario e secondario, ma esistono dei modelli matematici che permettono, da misure di EC e OC, di effettuare una stima utilizzando EC come tracciante per OC primario.

Dalle misure eseguite si osservano valori un po' più alti di TC/EC in coincidenza delle giornate con maggior concentrazione di PM_{10} , dovuta ad una superiore componente secondaria negli episodi di inquinamento.

In studi effettuati su particolato ultrafine sono state riscontrate differenze significative di EC ed OC durante l'inverno. Inoltre elevati rapporti di OC/EC individuano la formazione di aerosol atmosferico secondario.

Come in lavori di caratterizzazione chimico - fisica del particolato atmosferico nelle classi dimensionali tra 10 e 4 μm nella città di Bologna, anche in questo approfondimento dello studio sono stati verificati valori maggiori di OC in inverno rispetto l'estate, legati alla bassa temperatura atmosferica che favorisce i processi di condensazione, adsorbimento ed assorbimento dei composti organici semi volatili emessi in fase gas ed in parte all'utilizzo di riscaldamento domestico.

La separazione del carbonio elementare ed organico può essere eseguita con varie tecniche analitiche sfruttando differenti proprietà ottiche, termiche o chimiche delle particelle. In questo studio si è deciso di procedere nel seguente modo. Sono state raccolte le PM_{10} su filtri in fibra di vetro da 150 mm privi di leganti organici, mediante l'utilizzo di pompe HV nelle 24 ore, con una media di circa 700 m^3 d'aria aspirati. I filtri sono stati preventivamente preparati in modo da raccogliere 4 quadranti esattamente uguali di polvere, come in Figura 32.

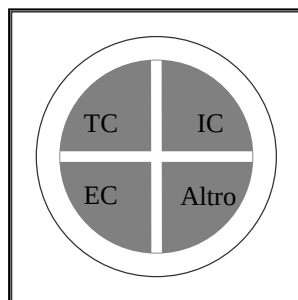


Figura 32: suddivisione del filtro per la caratterizzazione delle frazioni carboniose

Un quarto di filtro è stato utilizzato per l'analisi del carbonio totale, un altro quarto è stato riscaldato a 360°C in muffola per 45 minuti, per allontanare i composti organici; quindi è stato letto il carbonio residuo. In un altro quarto di filtro è stata eseguita l'analisi del carbonio inorganico (IC), dopo acidificazione con H_3PO_4 . Con la quarta parte di filtro rimanente sono state realizzate delle misure di ripetibilità.

In questo modo si è valutato:

- TC;
- IC, il cui contributo alle polveri è risultato trascurabile;
- EC = lettura TC dopo allontanamento OC, e sottratto valore IC (praticamente nullo);
- OC = TC - EC - IC.

Nella Tabella 8, sono riportati i valori ottenuti per una serie di campionamenti effettuati nella stazione urbana nei giorni dal 26 settembre al 4 ottobre 2006 e dal 12 al 24 febbraio 2007. Si tratta di prelievi effettuati nelle 24 ore, con campionatori ad alto volume su filtri in fibra di quarzo senza leganti organici.

I valori inerenti al carbonio inorganico, risultano pressoché trascurabili.

Il rapporto TC/EC è utilizzato nello studio delle caratteristiche di emissione e trasformazione delle specie carboniose.

E' stata effettuata una disamina di contributi in letteratura sul rapporto TC/EC e la formazione di aerosol organici di origine secondaria nelle aree urbane e suburbane: valori di questo rapporto superiori a 2 evidenziano la formazione di aerosol secondario.

Nei dati riscontrati per il campionamento del sito urbano si trovano valori che oscillano da 1,65 a 2,03 in settembre - ottobre e valori più elevati nel periodo invernale (febbraio) da 2,84 a 4,25. Si può osservare che i rapporti maggiori si hanno in coincidenza delle giornate con maggior PM₁₀, quando l'atmosfera è in uno stato di maggiore stabilità.

Data inizio	PM ₁₀	TC %	TC	EC %	EC	OC	IC %	OC%
	µg/m ³		µg/m ³		µg/m ³	µg/m ³		
26/09/06	40	29,32	12	17,18	7	5	n.r	12,14
27/09/06	54	28,98	16	14,64	8	8	0,11	14,34
28/09/06	69	30,42	21	15,13	10	10	0,08	15,29
02/10/06	56	21,58	12	10,65	6	6	0,04	10,93
03/10/06	54	18,82	10	10,65	6	4	n.r.	8,17
04/10/06	38	28,58	11	17,30	7	4	n.r.	11,28
12/02/07	55	17,72	10	5,96	3	6	n.r.	11,76
13/02/07	88	23,14	20	6,87	6	14	n.r.	16,27
14/02/07	92	24,23	22	7,36	7	16	n.r.	16,87
15/02/07	84	34,14	29	8,34	7	22	n.r.	25,80
19/02/07	109	31,05	34	7,31	8	26	n.r.	23,74
20/02/07	89	27,74	25	8,10	7	18	n.r.	19,64
21/02/07	97	18,79	18	6,62	6	12	n.r.	12,17

Tabella 8: valori di TC, IC, OC e EC per le PM₁₀ di Mestre; settembre-ottobre 2006 e febbraio 2007.

Quindi il carbonio elementare è circa il 25-50% del carbonio totale e all'aumento delle concentrazioni di PM₁₀ aumenta il rapporto TC/EC, cioè si riduce la frazione carboniosa di origine primaria rispetto al totale. Ciò è in accordo con quanto osservato al paragrafo 4.4 relativamente all'aumento della componente inorganica secondaria all'aumentare del PM₁₀.

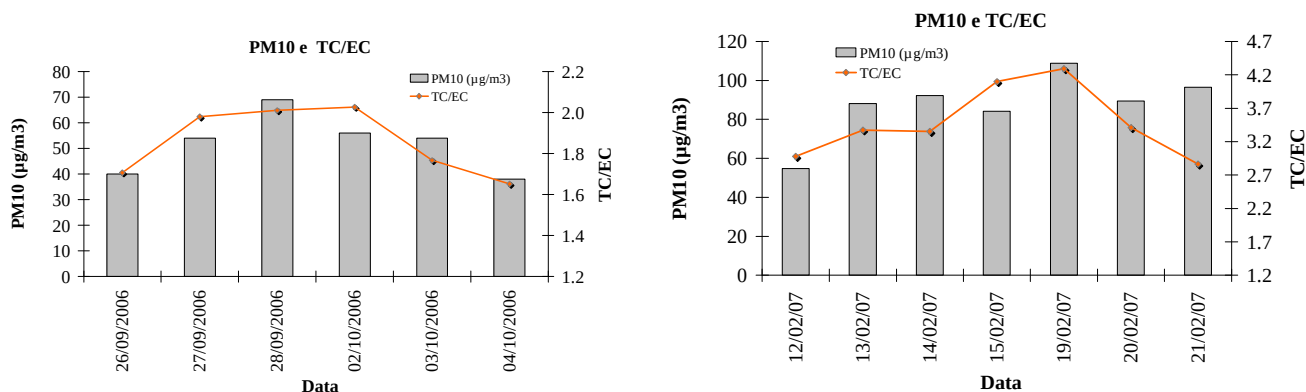


Figura 33: grafico PM₁₀ e TC/EC (Mestre via Lissa); settembre-ottobre 2006 e febbraio 2007.

4.5.1 Il carbonio nel PM_{2,5}

Accanto alla caratterizzazione del carbonio del PM₁₀, si sono eseguite alcune misure preliminari di individuazione del carbonio totale su particolato più fine, cioè sul PM_{2,5}.

Nel periodo dal 7 luglio al 5 agosto 2006 e dal 3 al 31 gennaio 2007, sono state raccolte le PM_{2,5} presso la stazione urbana e quella industriale, la prima solitamente sopra vento rispetto alla zona industriale di Porto Marghera, la seconda in zona di ricaduta industriale.

Nel periodo estivo il TC nelle PM_{2,5} è risultato mediamente 6 µg/m³, con una percentuale in massa di 26,7% per il sito urbano, mentre per il sito industriale è 5 µg/m³ con una percentuale in massa del 21%. Nel periodo invernale il TC nelle PM_{2,5} è risultato mediamente 28 µg/m³, con percentuale 35,3% per il sito urbano, mentre per Malcontenta è 26 µg/m³, con percentuale 34%.

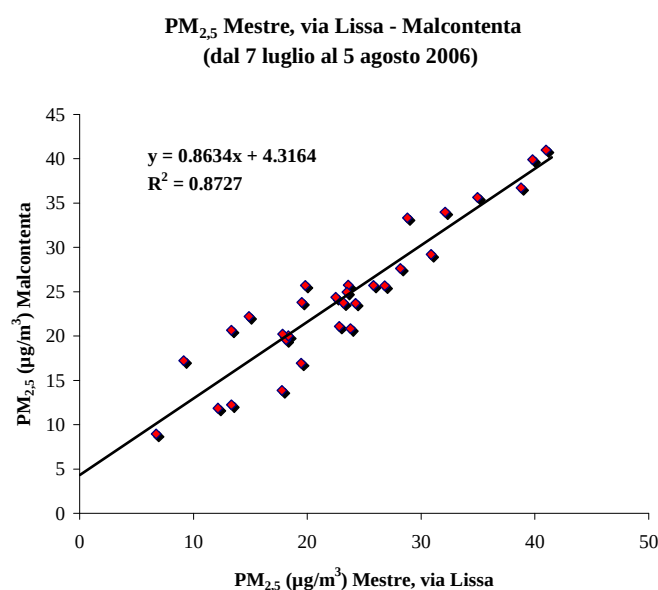


Figura 34: retta di regressione lineare della concentrazione di PM_{2,5} misurata presso la stazioni industriale rispetto a quella misurata presso la stazione urbana, analizzate dal 7 luglio al 5 agosto 2006.

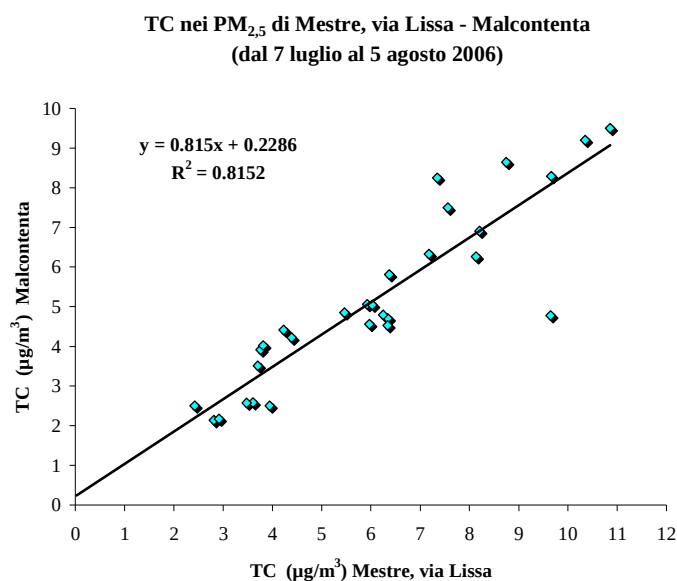


Figura 35: retta di regressione lineare della concentrazione TC nelle PM_{2,5} misurata presso la stazioni industriale rispetto a quella misurata presso la stazione urbana, analizzate dal 7 luglio al 5 agosto 2006.

Ciò che risalta ad una prima osservazione è una certa analogia tra i dati delle due stazioni. Durante l'estate, la retta di regressione con i valori di $PM_{2,5}$ della stazione urbana ed industriale ha un coefficiente di correlazione R pari a 0,93 e con i valori di TC R è 0,90. Migliori risultati si sono ottenuti in inverno, con R pari a 0,98 sia per $PM_{2,5}$ che per TC.

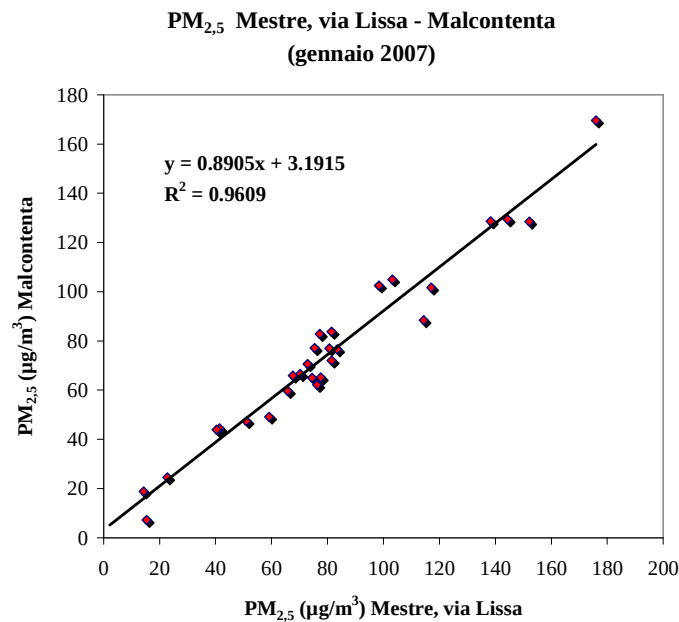


Figura 36: retta di regressione lineare della concentrazione di $PM_{2,5}$ misurata presso la stazioni industriale rispetto a quella misurata presso la stazione urbana, analizzate a gennaio 2007.

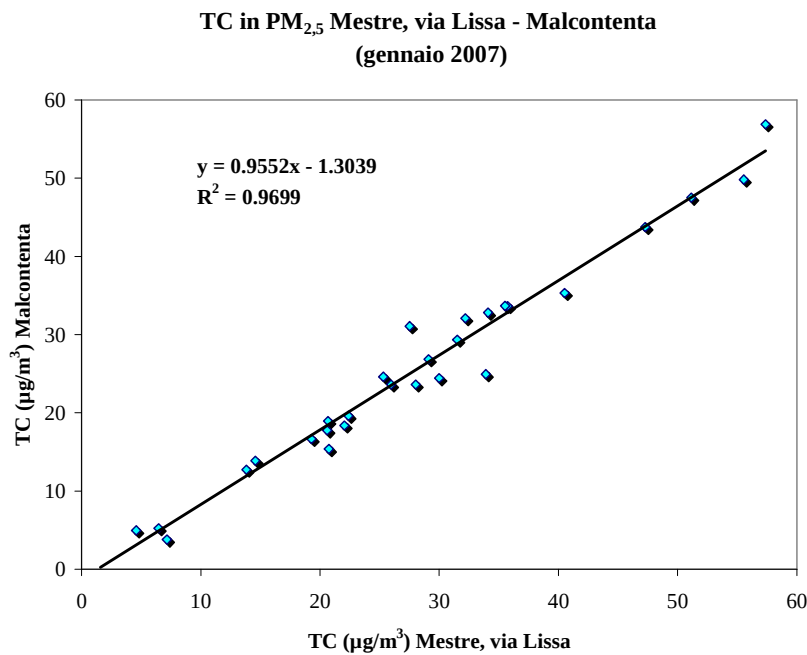


Figura 37: retta di regressione lineare della concentrazione TC nelle $PM_{2,5}$ misurata presso la stazioni industriale rispetto a quella misurata presso la stazione urbana, analizzate a gennaio 2007.

4.6. Analisi con microscopio a scansione (SEM) del PM_{10} campionato su filtri ad alto volume in condizioni di atmosfera “pulita”

Il PM_{10} campionato su filtro ad alto volume, subito dopo l’evento di pulizia dell’atmosfera, è stato analizzato anche mediante microscopio elettronico a scansione (SEM - Scanning Electron Microscope), con potere di risoluzione intorno ai 5 nm, in grado di dare informazioni puntuali sugli elementi componenti mediante microanalisi a dispersione di energia.

Le figure (da Figura 38 a Figura 45) riportano le immagini dei vari filtri, a più basso e più elevato potere di ingrandimento, evidenziando differenze più marcate proprio relativamente al sito di traffico “hot spot”.

La Tabella 9 illustra la sintesi di quanto rilevato per i filtri campionati il 6 marzo 2006.

SITO RURALE	SITO URBANO	SITO DI TRAFFICO	SITO SOTTOVENTO AL POLO INDUSTRIALE
Campione poco carico (pulito). Presenza di qualche granulo di Si e di composti di Al e Ca. Presenza di qualche particella e sfera di Fe.	Filtro non molto carico di particelle. Nella zona “sporca” del filtro si nota una buona concentrazione di microsfere di carbonio (da traffico). Si notano diversi granuli di composti di S e Ba.	Campione molto carico di particelle. La trama del filtro è completamente ricoperta da particelle carboniose – aggregati di microsfere di carbonio (< 10 μ m) – provenienza combustione motori autoveicoli. Presenza di molte particelle con Fe e di Fe. Presenza di particelle di Ba e di composti di S e Ba.	Filtro poco carico – poche particelle, la maggior parte di composti di Cl e Na.

Tabella 9: sintesi dell’analisi SEM dei campioni di PM_{10} ad alto volume

Inoltre dall’analisi al microscopio elettronico a scansione si nota che:

- presso il sito rurale gli spettri mostrano con molta frequenza la presenza di potassio, è abbastanza elevata la frequenza di ferro e si nota la presenza di titanio: tutti elementi di origine terrigena.
- presso il sito urbano si nota la presenza di molibdeno e di zinco, oltre a diversi granuli di zolfo e bario associati: la presenza di più particelle di solfato di bario potrebbe essere collegata alla vicina presenza di attività produttive che impiegano vernici, ovvero essere associata all’usura dei freni di veicoli commerciali pesanti [6].
- presso il sito di traffico gli spettri presentano con molta frequenza ferro e rame, sempre abbinato al ferro; abbastanza elevata la frequenza di zolfo; non tutti gli elementi rilevati sono direttamente riconducibili al traffico.
- presso il sito sottovento alla zona industriale si nota elevata frequenza di fluoro, elevata frequenza di zolfo, presenza di manganese; elevata frequenza di elementi come fluoro e di solfati permette di associare il campione a sorgenti industriali (si veda la particella con zolfo, in Figura 45, con forma sferica tipica di formazione per fusione ad elevate temperature).

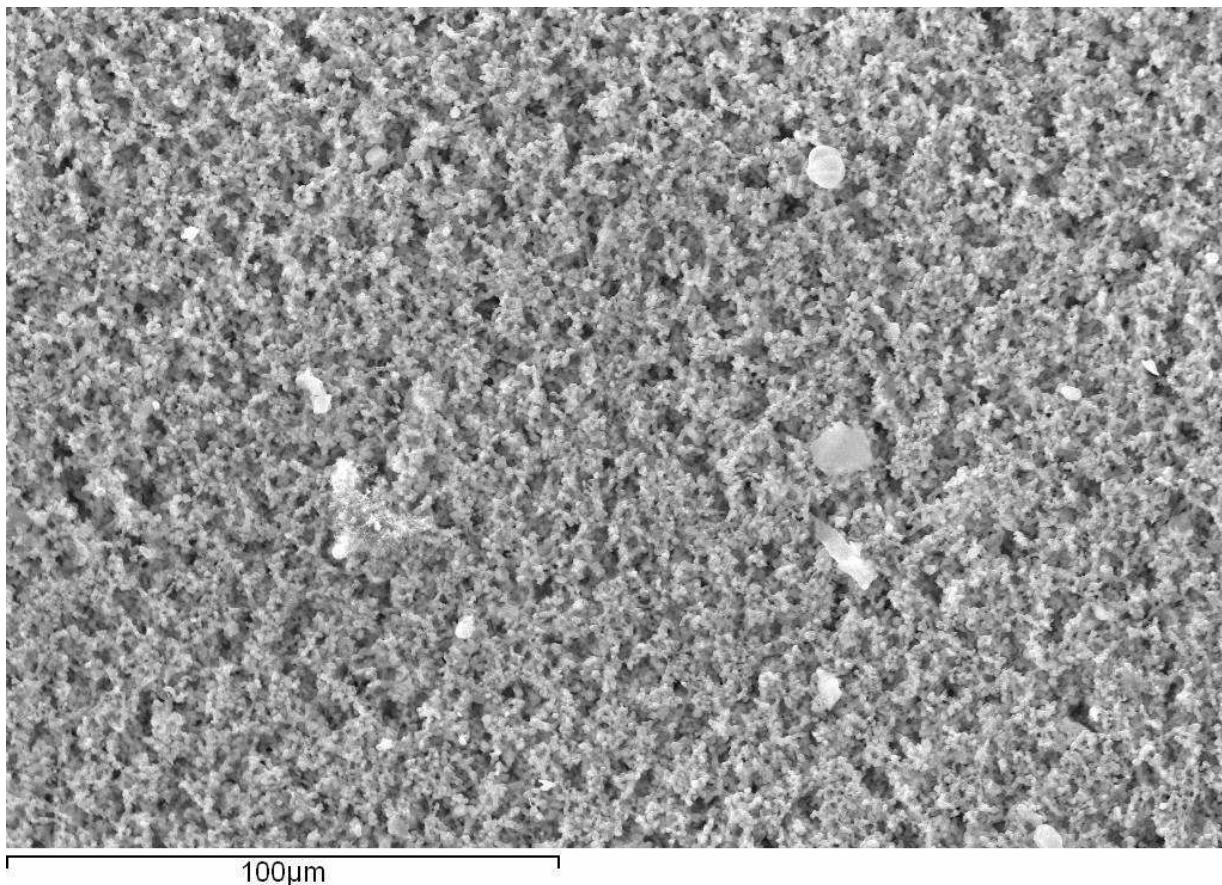


Figura 38: ingrandimento 1700X dell'immagine SEM del filtro campionato presso il sito di background (Concordia Sagittaria) dopo un evento di pulizia atmosferica

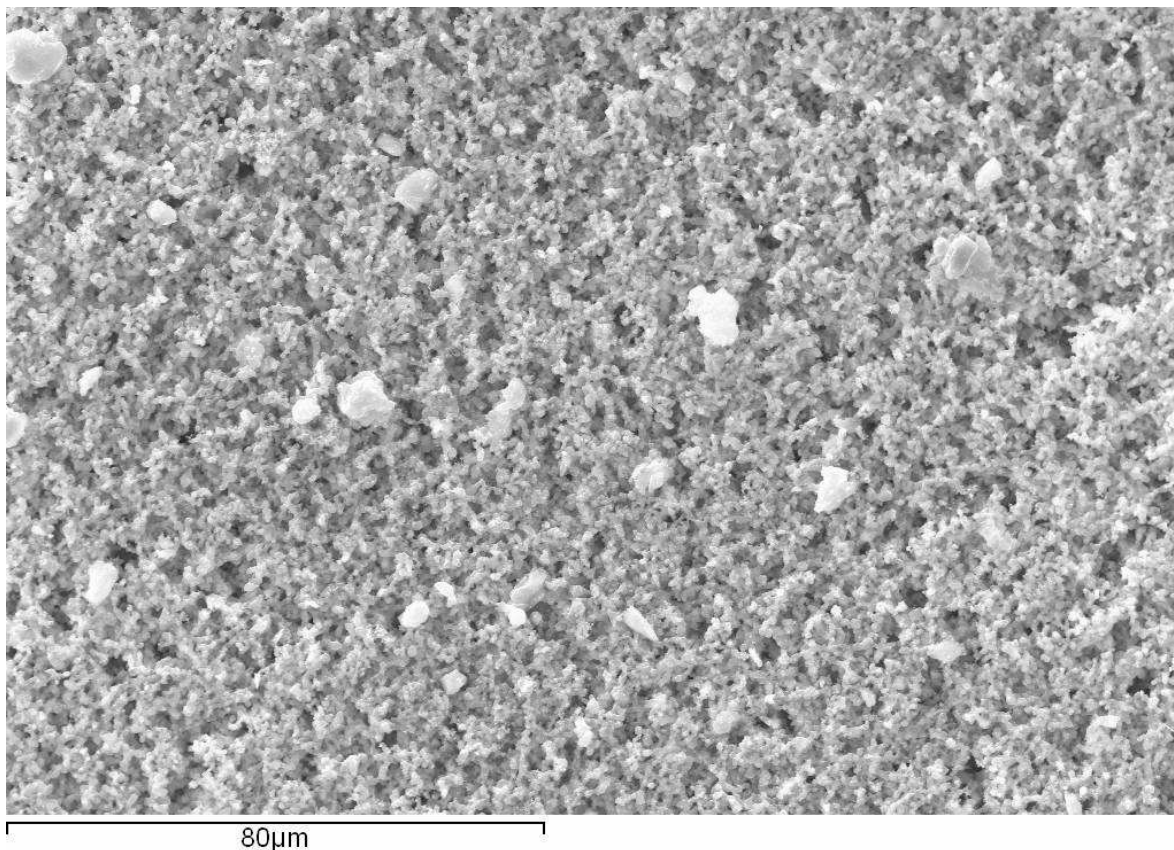


Figura 39: ingrandimento 2100X dell'immagine SEM del filtro campionato presso il sito urbano (Lissa) dopo un evento di pulizia atmosferica

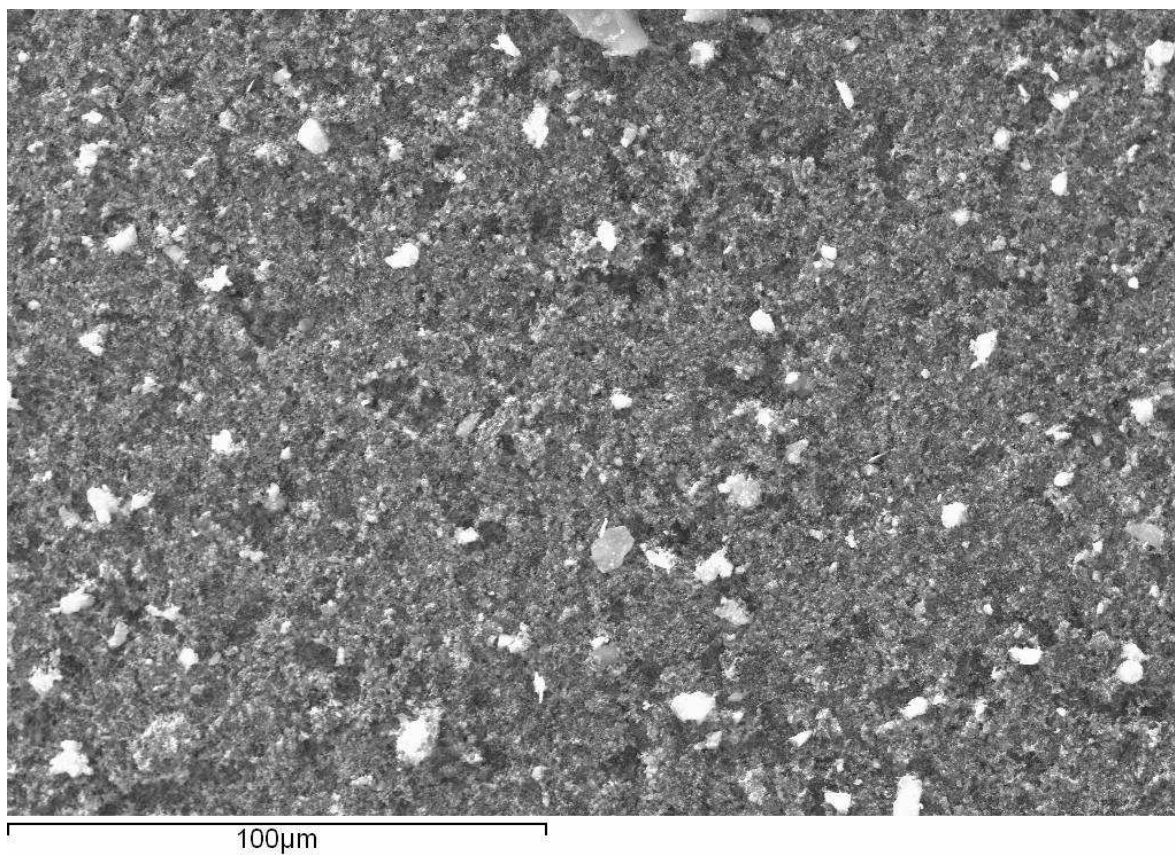


Figura 40: ingrandimento 1700X dell'immagine SEM del filtro campionato presso il sito di traffico (Noale) dopo un evento di pulizia atmosferica

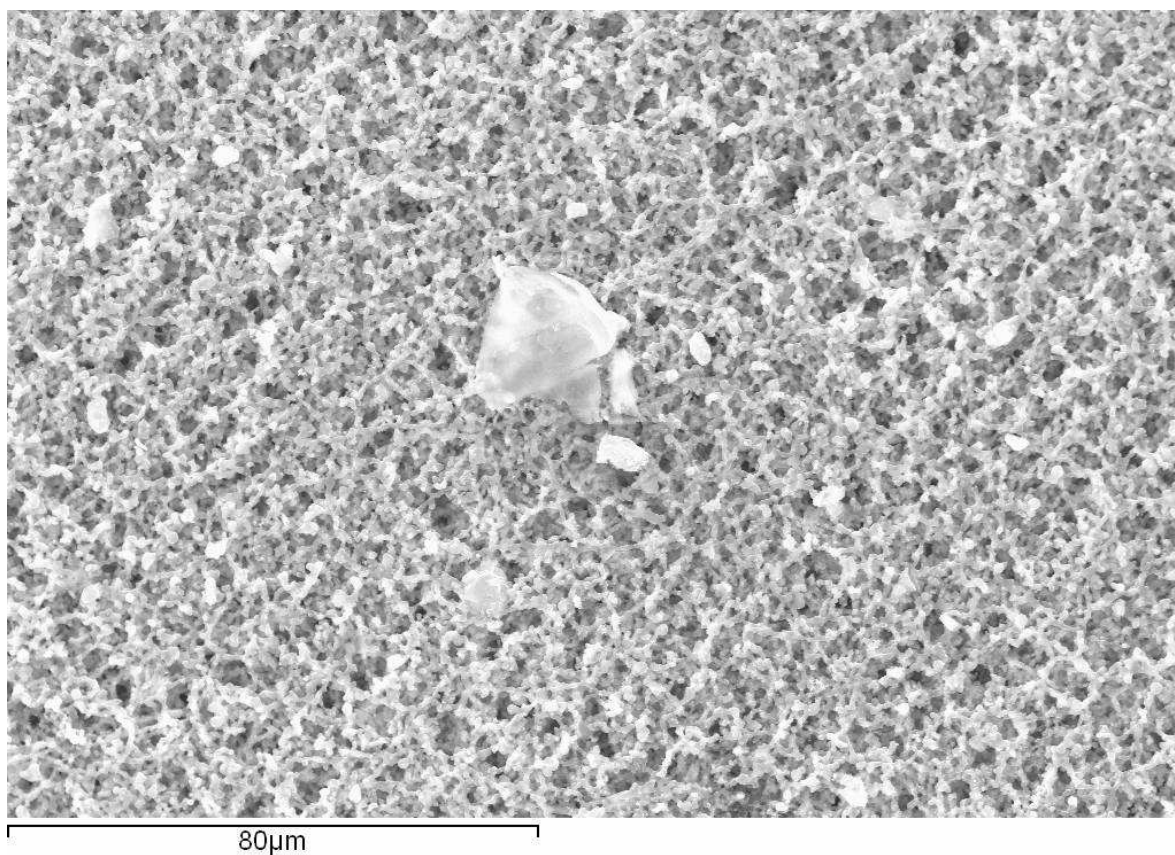


Figura 41: ingrandimento 2100X dell'immagine SEM del filtro campionato presso il sito industriale (Moranzani) dopo un evento di pulizia atmosferica

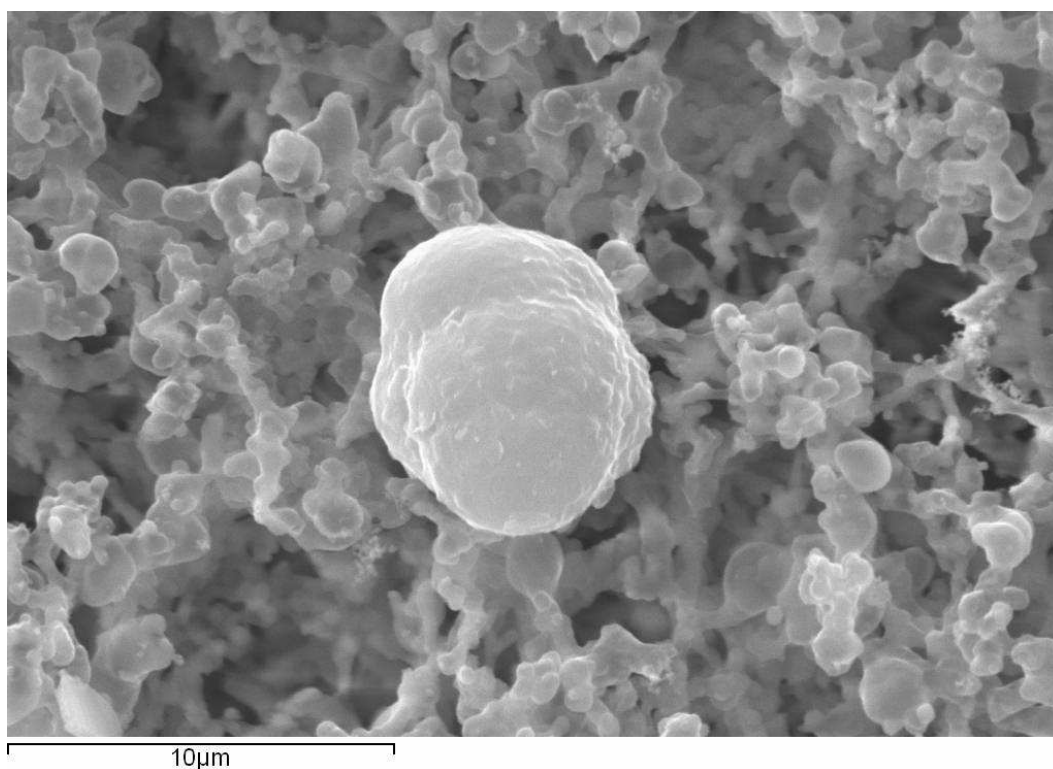


Figura 42: ingrandimento 14000x dell'immagine SEM del filtro campionato presso il sito di background (Concordia) dopo un evento di pulizia atmosferica

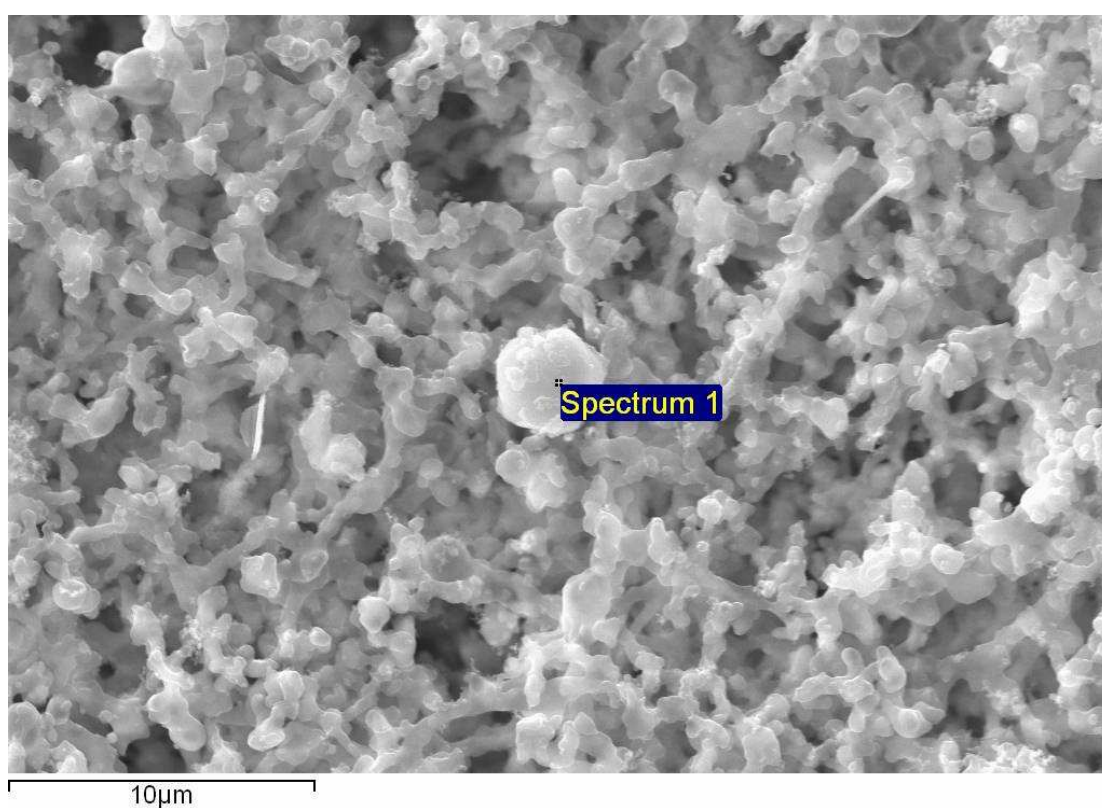


Figura 43: ingrandimento 10300x dell'immagine SEM del filtro campionato presso il sito urbano (Lissa) dopo un evento di pulizia atmosferica

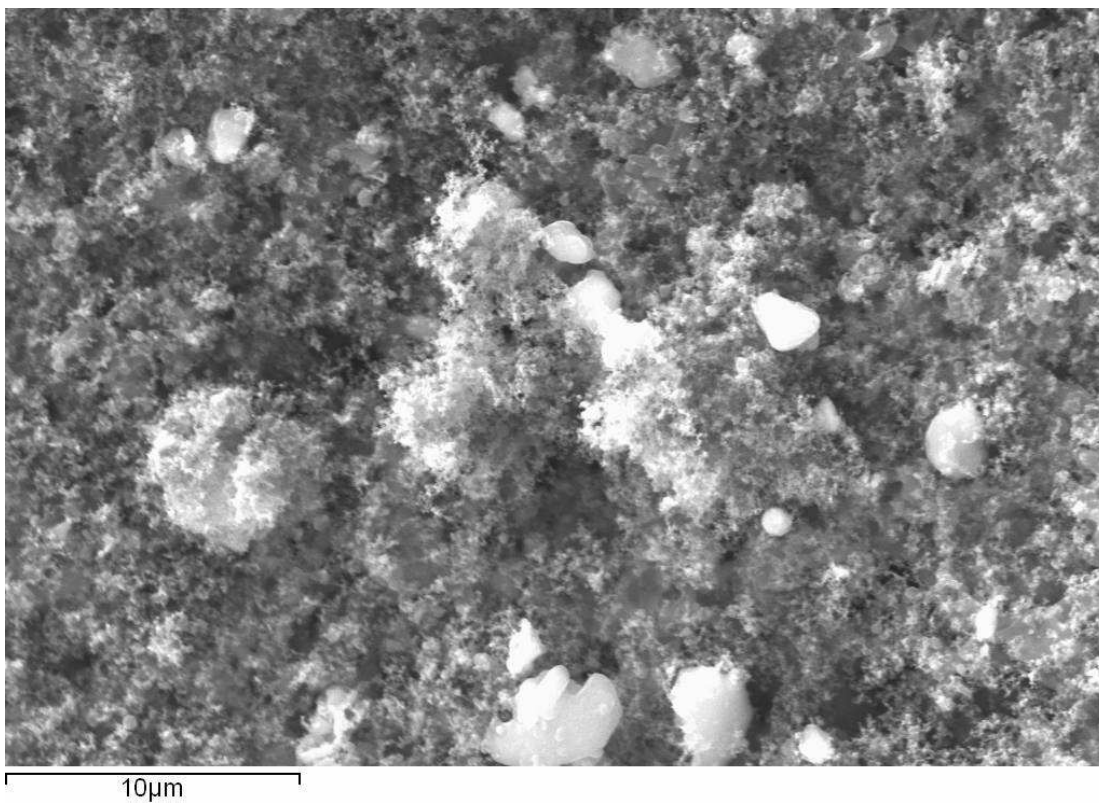


Figura 44: ingrandimento 10000x dell'immagine SEM del filtro campionato presso il sito di traffico (Noale) dopo un evento di pulizia atmosferica

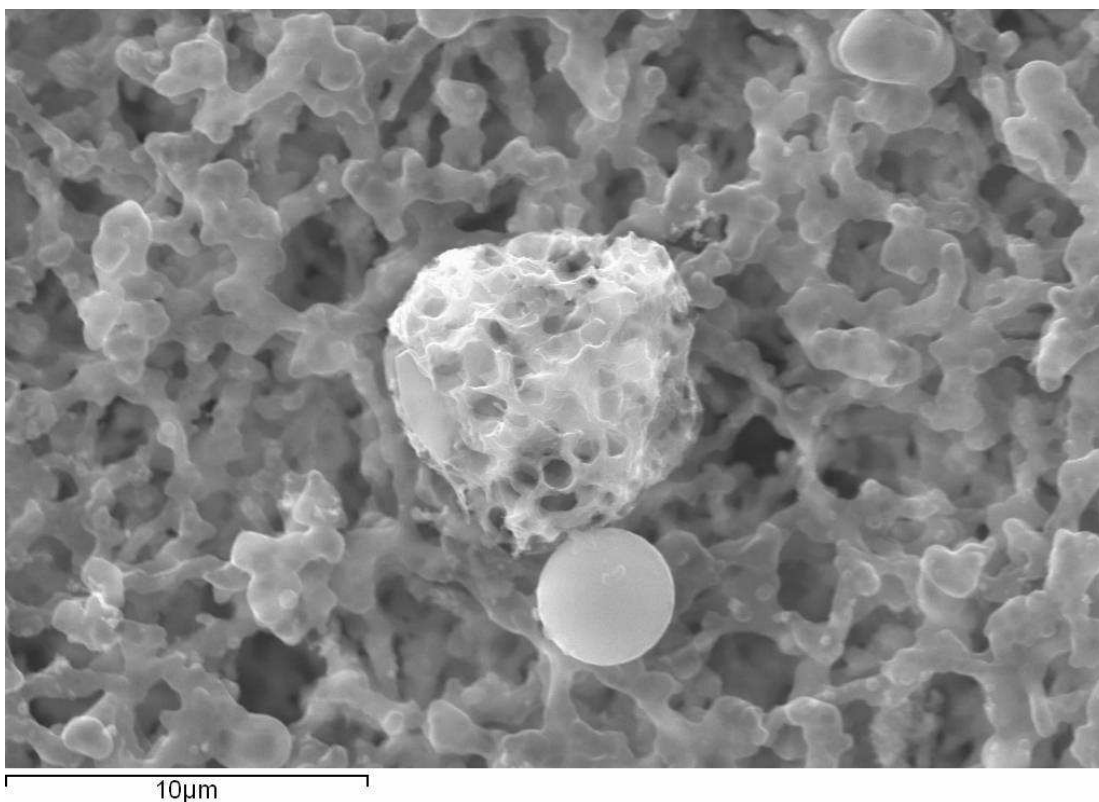


Figura 45: ingrandimento 12200x dell'immagine SEM del filtro campionato presso il sito industriale (Moranzani) dopo un evento di pulizia atmosferica

5. Conclusioni

- Il presente studio pilota ha permesso di avviare un importante processo conoscitivo relativamente al rapporto fra caratteristiche dell'inquinamento e possibili fonti, valutando inoltre il peso relativo dell'inquinamento primario, direttamente emesso dalle sorgenti, e dell'inquinamento secondario;
- le analisi eseguite hanno confermato quanto noto in letteratura e cioè che i principali costituenti in massa del PM₁₀ sono gli ioni inorganici (soprattutto solfati, nitrati, ammonio, sodio e cloruri) ed il carbonio totale;
- presso tutti i siti i valori di PM₁₀ sono assai simili, ad eccezione del sito di traffico “hot spot”, situato in un canyon urbano, presso il quale il PM₁₀, pur seguendo l'andamento tipico degli altri siti determinato dalle condizioni meteo-climatiche, è più elevato di alcune decine di µg/m³ (mediamente 50% in più), a causa del maggior contributo di inquinanti primari, come il carbonio; i valori più bassi sono quelli del sito di background rurale;
- anche quando le condizioni meteorologiche puliscono l'atmosfera, le concentrazioni di PM₁₀, seppur minime, scendono difficilmente al di sotto dei 10 µg/m³, anche nel sito di background rurale;
- in generale, la speciazione di anioni e cationi sul PM₁₀ giornaliero nei siti studiati evidenzia andamenti analoghi nel tempo e valori abbastanza simili per la maggior parte degli inquinanti analizzati; ci sono comunque inquinanti, come il carbonio totale, il magnesio ed il calcio, che si differenziano, raggiungendo nel sito di traffico valori più elevati;
- la componente inorganica secondaria costituisce una frazione piuttosto variabile, in funzione delle condizioni meteo-climatiche, della massa totale del PM₁₀ misurato: mediamente rappresenta il 23-43% a seconda del sito (Progetto PATOS: 15-30%; Progetto PUMI: mediamente 33%);
- anche la componente carboniosa (Carbonio Totale) della massa totale del PM₁₀ misurato presenta un'ampia variabilità “temporale”: mediamente rappresenta il 25-36% a seconda del sito (Progetto PATOS: 45-60%; Progetto PUMI: 29-54%, mediamente 45%);
- nel sito urbano ed in quello rurale, all'aumentare della concentrazione di polveri PM₁₀, queste si arricchiscono più rapidamente di nitrati (secondari) piuttosto che di carbonio totale (che contiene anche il primario); questo potrebbe significare che il carbonio totale è composto prevalentemente da carbonio elementare primario e come tale è influenzato dalla situazione meteorologica in misura diversa da altri inquinanti secondari come per esempio i

nitrati. Diversamente, nel sito di traffico all'aumentare della concentrazione di polveri PM_{10} , queste si arricchiscono contemporaneamente sia di nitrati che di carbonio.

- l'analisi dei fattori principali ha confermato quanto sopra, evidenziando che il sito di traffico "hot spot" si differenzia dagli altri per gli ioni di origine principalmente terrigena (magnesio e calcio), oltre che per il carbonio totale; essa ha inoltre evidenziato la presenza, presso il sito sottovento al polo industriale, di una sorgente di solfati non strettamente legata al secondario (proprio per questo motivo, in questo sito, i solfati non risultano accorpati ad ammonio e nitrati);
- presso tutti i siti la componente inorganica secondaria è assai rilevante e cresce man mano che l'atmosfera evolve da una condizione di instabilità ad una di stabilità atmosferica;
- durante l'evoluzione meteorologica dall'atmosfera "pulita" a quella "satura", in tutti i siti il rapporto anioni e cationi secondari/primari cresce progressivamente; inoltre, le speciazioni ricavate in siti differenti in una condizione di atmosfera "pulita", abbastanza diverse perché legate al contributo delle sorgenti locali prevalenti, diventano via via sempre più simili man mano che l'atmosfera si satura (al crescere dei valori assoluti di PM_{10} , la percentuale di carbonio totale (che contiene anche il termine primario) diminuisce, mentre aumenta la percentuale di nitrato (secondario));
- l'osservazione delle torte di speciazione in condizione di atmosfera "pulita" è utile per individuare le sorgenti locali prevalenti (ad es., nel sito industriale la percentuale di solfati risulta superiore a quella degli altri siti, mentre nel sito di traffico prevale la componente carboniosa); anche i risultati della speciazione del PM_{10} campionato su filtri ad alto volume in condizioni di atmosfera "pulita" e l'analisi degli stessi filtri al microscopio elettronico a scansione hanno confermato la diversità attesa tra siti: nel sito di traffico prevalgono carbonio totale e IPA, tra cui il Benzo(g,h,i)perilene; il sito urbano presenta valori abbastanza elevati di calcio (forse a causa di sorgenti locali di movimentazione di materiale edile) e di metalli (forse a causa della notevole vicinanza con la ferrovia);
- alcune misure preliminari per l'individuazione del carbonio totale sul particolato più fine, cioè sul $PM_{2,5}$, effettuate in corrispondenza del sito industriale e di quello urbano, hanno evidenziato una buona correlazione fra le due stazioni (peraltro già evidenziata dalle analisi sul PM_{10});
- lo studio di alcuni inquinanti considerati traccianti del traffico, come il Benzo(g,h,i)perilene, ha evidenziato che effettivamente i valori più elevati degli stessi si riscontrano presso il sito "hot spot" [10].

Riferimenti bibliografici

1. Final Draft Second Position Paper on Particulate Matter, CAFE Working Group on Particulate Matter, December 20th, 2004.
2. L. Lepore, D. Brocco, P. Avino Ann Ist Super Sanità 2003;39(3):365-369.
3. R. Ceccarini, Tesi di laurea specialistica “Determinazione di specie inorganiche nel PM10 campionato nell'area di Piombino”.Università di Pisa.
4. C. Verdicchio, Tesi di laurea “Caratterizzazione chimico fisica del particolato atmosferico”. Università di Pisa.
5. E. Bernardi, Tesi di dottorato “Chimica delle deposizioni secche ed umide: interazioni con matrici ambientali e materiali” Università di Bologna.
6. John Sternbeck, Åke Sjödin, Kenth Andréasson, *Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies*, Atmospheric Environment 36 (2002) 4735-4744.
7. Atti del Workshop “Progetto Regionale PATOS: Il PM10 in Toscana”, Regione Toscana, Firenze 26/03/07.
8. Relazione sintetica finale del “Progetto PUMI: Il Particolato fine nell’atmosfera Urbana Milanese”, ARPA Lombardia, Fondazione Lombardia per l’Ambiente, Marzo 2003.
9. G. Formenton, B. Libralesso, *Caratterizzazione chimica del particolato atmosferico di Venezia: la determinazione del carbonio*, Il Bollettino UNIDEA n°2/2007 pag. 28-35.
10. Atti del 2° Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico PM2006 Firenze, 11-13 settembre 2006.