

ALMA MATER STUDIORUM  
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE  
CLASSE LM – 71 – SCIENZE E TECNOLOGIE DELLA CHIMICA INDUSTRIALE

DIPARTIMENTO DI CHIMICA INDUSTRIALE E DEI MATERIALI

**INFLUENZA DELLA COMBUSTIONE DI  
BIOMASSE SULLA COMPOSIZIONE DEL  
PARTICOLATO ATMOSFERICO**

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

PRESENTATA DA:  
**SARA MARCHETTI**

RELATORE:  
Dott. Ivano Vassura

CORRELATORE:  
Dott.ssa Elisa Venturini

SESSIONE II  
ANNO ACCADEMICO 2010 – 2011



# SOMMARIO

---

<b>RIASSUNTO.....</b>	<b>5</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>7</b>
<b>SCOPO DELLA TESI.....</b>	<b>9</b>
<b>1. PARTICOLATO ATMOSFERICO .....</b>	<b>11</b>
1.1 CLASSIFICAZIONE .....	11
1.2 FORMAZIONE ED ACCRESCIMENTO.....	15
1.3 PROCESSI DI RIMOZIONE.....	16
1.4 COMPOSIZIONE CHIMICA .....	17
1.5 TOSSICITÀ .....	24
<b>2. PARTE SPERIMENTALE .....</b>	<b>27</b>
2.1 SITO E PERIODO DI CAMPIONAMENTO .....	27
2.2 CAMPIONAMENTO E DETERMINAZIONE DELLE PM.....	29
2.2.1 <i>Procedura di pesata dei filtri</i> .....	32
2.3 DIVISIONE DEI FILTRI .....	32
2.4 DETERMINAZIONE DEGLI IONI SOLUBILI .....	33
2.4.1 <i>Anioni</i> .....	34
2.4.2 <i>Cationi</i> .....	35
2.4.3 <i>Limiti di quantificazione</i> .....	36
2.5 DETERMINAZIONE DEL CARBONIO ORGANICO ED ELEMENTARE .....	37
2.6 DETERMINAZIONE DEGLI IPA.....	37
2.7 DETERMINAZIONE DEL LEVOGLUCOSANO .....	42
2.7.1 <i>Estrazione</i> .....	42
2.7.2 <i>Silanizzazione</i> .....	43
2.7.3 <i>Analisi</i> .....	45
2.7.4 <i>Determinazione del limite di quantificazione</i> .....	51
2.7.5 <i>Resa di estrazione</i> .....	51
2.7.6 <i>Test di precisione</i> .....	52
<b>3. DISCUSSIONE DEI DATI.....</b>	<b>53</b>
3.1 CONCENTRAZIONE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO .....	53
3.2 INFLUENZA DELLE CONDIZIONI METEO SULLE CONCENTRAZIONI DI PM.....	56
3.3 CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEL PARTICOLATO .....	60
3.3.1 <i>Ioni solubili</i> .....	60
3.3.2 <i>Componente carboniosa</i> .....	72
3.3.2.1 <i>CARBONIO ORGANICO ED ELEMENTARE</i> .....	73
3.3.2.2 <i>LEVOGLUCOSANO</i> .....	75
3.3.2.3 <i>IPA</i> .....	79
<b>4. CONCLUSIONI.....</b>	<b>83</b>
<b>ALLEGATO I.....</b>	<b>85</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>89</b>



## RIASSUNTO

---

Questo lavoro si è posto l'obiettivo di valutare l'effetto dei processi di combustione della biomassa sulla composizione chimica del particolato atmosferico. Sono state analizzate le polveri totali sospese (TSP) e le sotto-frazioni  $PM_{10}$  e  $PM_{2.5}$ . Il sito di campionamento è collocato in un'area suburbana costiera nella provincia di Rimini. L'area di studio è soggetta all'apporto di contaminanti derivanti dalle emissioni del traffico autoveicolare (urbano e della vicina autostrada A14) e di piccole attività industriali, tra cui la più importante è l'inceneritore di rifiuti solidi urbani.

Il campionamento è stato effettuato nei mesi marzo-aprile 2011. Durante questo periodo ricorre la tradizionale festa popolare delle "Focheracce" dove si bruciano enormi cataste di legna per salutare l'inverno ed accogliere la primavera. In corrispondenza proprio di questa giornata si registra in atmosfera un forte incremento della concentrazione di polveri accompagnato da una variazione nella loro composizione chimica. Il levoglucosano (LG), marker specifico dei processi di combustione della biomassa, mostra concentrazioni di un ordine più elevato rispetto a tutto il periodo di campionamento. Incrementi si registrano, più in generale, per tutti quei composti direttamente imputabili ai processi di combustione incompleta, come CO, CE ed IPA. Il campionamento in occasione dei fuochi ha inoltre evidenziato maggiori concentrazioni in atmosfera di potassio, magnesio, ammonio, nitrati e carbonati nella frazione TSP- $PM_{10}$ .

In conclusione, dai risultati della caratterizzazione chimica nelle diverse frazioni granulometriche delle polveri è possibile affermare che i processi di combustione della biomassa, hanno nell'area di studio un ruolo importante nel determinare il carico complessivo delle PM. La correlazione inversa tra temperatura atmosferica e concentrazione di levoglucosano induce a pensare che il contributo dovuto alla combustione di biomassa sulle PM sia imputabile al riscaldamento domestico.



## ABSTRACT

---

The aim of this work is to evaluate the effect of biomass burning on the chemical composition of atmospheric particulate matter. Total suspended particulate (TSP) and the sub-fractions  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  were analyzed. The sampling site is located in a city park, in the suburban area of the medium sized tourist town of Riccione (RN). It is influenced by several emission sources, such as the urban area, the A14 highway and by some industrial activities. Among these, the most important is a municipal solid waste incinerator.

The sampling campaign was performed from March to April 2011. In this period, the traditional popular celebration of “Focheracce” takes place. During this celebration, huge piles of wood are burned. It is a traditional way to welcome spring. In this day there is a strong increase of the atmospheric concentration of particulate and also its chemical composition is different. The concentration of levoglucosan, which is a specific marker of biomass burning, is one order of magnitude greater than during the whole sampling period. Generally, the concentration of all the compounds due to incomplete combustion process, such as OC, EC and PAHs, increases. In addition to this, the concentration of potassium, magnesium, ammonium, nitrates and carbonates increases in the range TSP- $PM_{10}$ .

In conclusion, the results of particulate’s chemical characterization in the different granulometric fractions show that biomass burning gives an important contribution to the total load of PM. The concentration of levoglucosan is in inverse proportion to the atmospheric temperature. For this reason, the contribution of biomass burning to the particulate seems due to domestic heating.



## SCOPO DELLA TESI

---

Il particolato atmosferico deriva da sorgenti naturali, come polvere del terreno sollevata dal vento, spray marino e vulcani, e da attività antropiche, in modo particolare da processi di combustione incompleta associati al traffico veicolare, alle attività industriali e alla produzione di energia elettrica. Sempre maggiore attenzione è focalizzata sui processi di combustione della biomassa per il riscaldamento domestico e per ridurre gli scarti dell'agricoltura e della potatura.

In questo lavoro di tesi, al fine di discriminare le diverse sorgenti di particolato atmosferico nella provincia di Rimini, si vuole effettuare una caratterizzazione chimico-fisica delle polveri totali sospese (TSP) e delle sotto-frazioni granulometriche di  $PM_{10}$  e  $PM_{2.5}$ . Il sito di campionamento, ubicato in un'area suburbana nei pressi della città di Riccione, risente della presenza della costa, del traffico cittadino ed autostradale e delle emissioni dell'inceneritore di RSU di Coriano. Al fine di evidenziare i markers della combustione di biomasse, il campionamento è stato effettuato tra marzo e aprile, periodo in cui si è tenuta la festa popolare delle "Focheracce" durante la quale si costruiscono enormi falò con rami, arbusti e vecchi tronchi.

Lo studio, attraverso l'analisi del levoglucosano, marker specifico dei processi di combustione della biomassa, vuole verificare come questi processi incidano sulla concentrazione di polveri in atmosfera, inoltre si vuole valutare come i processi di combustione varino la distribuzione delle specie chimiche presenti nelle diverse frazioni granulometriche.



# 1. PARTICOLATO ATMOSFERICO

La United States Environmental Protection Agency (US EPA), nel documento “Air Quality Criteria for Particulate Matter”<sup>1</sup>, pubblicato nel 2004, definisce il particolato atmosferico (PM) non come un singolo inquinante, ma come una miscela molto complessa di sostanze chimicamente e fisicamente differenti che esistono in forma di particelle discrete (gocce liquide o solidi) su un ampio intervallo di grandezza.

Le particelle sono confinate all'interno della troposfera e si estendono per un'altezza che va da poche centinaia di metri a qualche chilometro. Le loro dimensioni sono comprese tra i 2 nm e i 100  $\mu\text{m}$ <sup>1</sup>; per fornire un'idea comparativa con la vita quotidiana il range dimensionale equivale a quello tra una formica e una mongolfiera. Particelle con dimensioni superiori a 100  $\mu\text{m}$  sono rare in atmosfera poiché la loro massa è tale da farle depositare rapidamente al suolo. Le tipiche concentrazioni di particolato atmosferico variano da alcune decine ad alcune centinaia di  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  di aria.

Le proprietà chimiche e fisiche del particolato dipendono dal tipo di sorgente che lo ha generato e dalle trasformazioni che subisce durante la sua permanenza in atmosfera.

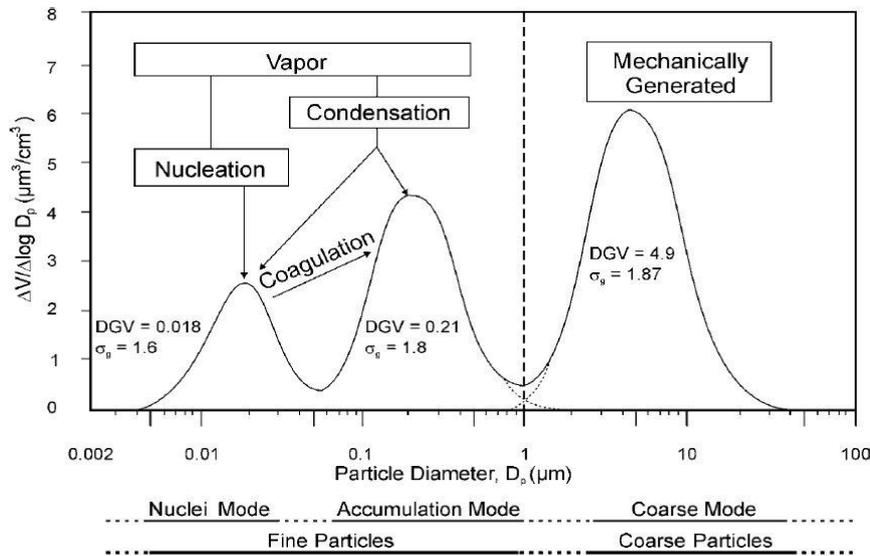
Sebbene poche delle particelle sospese in aria siano sferiche, è utile e convenzionale riferirsi a tutte le particelle come se lo fossero. In effetti, il diametro dei particolati è la loro principale proprietà.

## 1.1 CLASSIFICAZIONE

Esistono tre criteri per classificare il particolato atmosferico:

- **Classificazione Modale:** fa riferimento ai meccanismi di formazione delle particelle e alla loro reale distribuzione dimensionale. Fu proposta nel 1978 da Whitby<sup>2</sup> il quale definì due sottoclassi principali (*Figura 1.1*):
  - Coarse mode particles (particolato grossolano): di cui fanno parte le particelle con diametro maggiore di 1-3  $\mu\text{m}$  generate per mezzo di processi meccanici di degradazione di tipo naturale, come il vento o l'erosione.
  - Fine mode particles (particolato fine): classe a cui appartengono particelle con diametro minore di 1-3  $\mu\text{m}$ ; queste vengono emesse direttamente in atmosfera

dopo essere state generate per combustione o da processi che avvengono ad alta temperatura o per reazione chimica di precursori in fase gas.

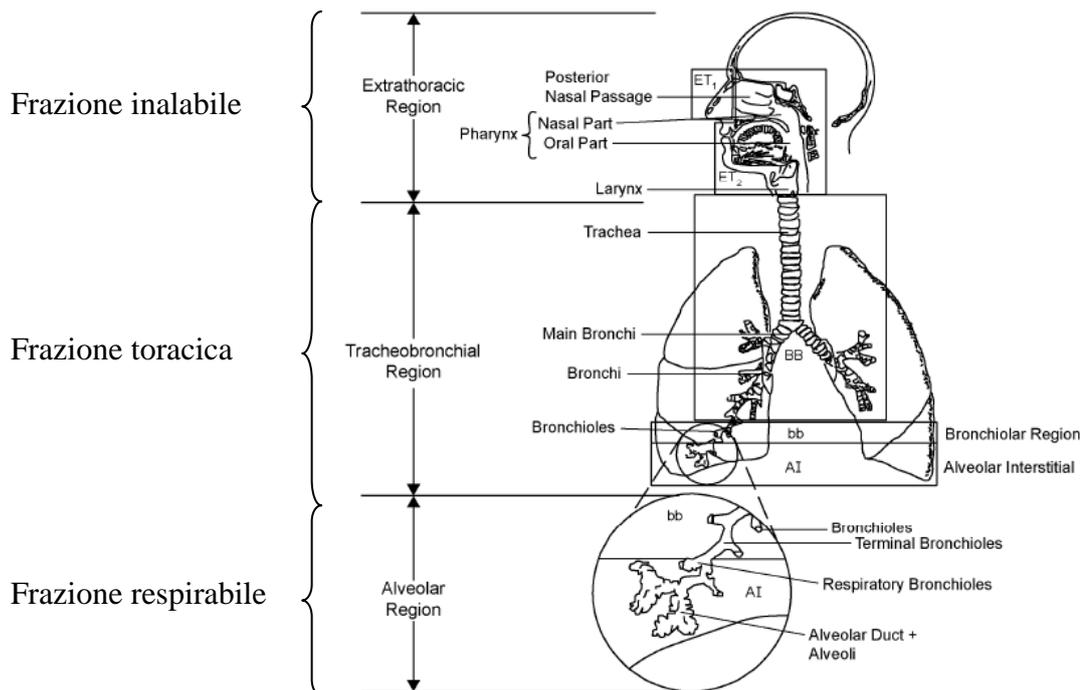


**Figura 1.1:** Distribuzione dimensionale del volume di particelle campionate in un'area trafficata, con meccanismi di formazione e accrescimento di ogni classe e sottoclasse<sup>1</sup>

- **Classificazione Dosimetrica:** basata sulla capacità delle particelle di penetrare in determinate regioni del tratto respiratorio in cui potrebbero provocare diverse patologie. E' il metodo che rappresenta il principale sistema di contatto degli organismi viventi con l'atmosfera ed è utilizzato per valutare l'interazione del particolato con l'uomo.

La USEPA ha adottato la seguente classificazione<sup>1</sup>, come mostrato in *Figura 1.2*:

- **Frazione inalabile:** costituita da particelle con diametro maggiore di 5,8 μm che penetrano nella regione extratoracica dell'apparato respiratorio, la quale include le vie aeree superiori (cavità orale, nasale e laringe)
- **Frazione toracica:** comprende particelle con diametro compreso tra 5,8 e 3,3 μm che arrivano a penetrare fino al tratto alveolo-bronchiale, costituito da trachea e bronchi primari.
- **Frazione respirabile:** comprende tutte le particelle con diametro inferiore a 3,3 μm che penetrano nella regione alveolare, tratto dell'apparato respiratorio in cui il sangue si lega all'ossigeno inspirato rilasciando anidride carbonica, costituito dai bronchi secondari e dagli alveoli.



**Figura 1.2:** Capacità di penetrazione delle particelle atmosferiche in base al loro diametro aerodinamico<sup>1</sup>

- Classificazione Cut Point:** fa riferimento a campionamenti selettivi, mediante un sistema di separazione ad impatto inerziale, attraverso cui è possibile raccogliere dall'atmosfera particelle aventi diametri aerodinamici al di sotto o all'interno di uno specifico range di dimensione aerodinamica, definita dal 50% "cut point size" (o taglio dimensionale). Ciò significa che le particelle con una certa dimensione vengono campionate con un'efficienza del 50%. Da qui i termini  $PM_{10}$  e  $PM_{2.5}$ , che definiscono le particelle aventi rispettivamente diametro aerodinamico minore o uguale a  $10\ \mu m$  e  $2,5\ \mu m$ , raccolte con un'efficienza del 50%: il 50% delle polveri con diametro pari a  $10$  e  $2,5\ \mu m$  viene campionato e il restante 50% viene rilasciato.

Le  $PM_{2.5}$  sono anche dette polveri respirabili perché possono penetrare nel tratto inferiore dell'apparato respiratorio e spesso in letteratura coincidono con le particelle della classe *Fine*. Questa classe dimensionale può costituire fino l'85% di tutto il  $PM_{10}$ <sup>3</sup>.

Anche le  $PM_{10}$  vengono dette respirabili, in quanto sono in grado di penetrare nel tratto superiore dell'apparato respiratorio<sup>4</sup>.

La frazione  $PM_{10-2.5}$  viene fatta coincidere con la classe delle particelle *Coarse* ed è considerata indicatore della frazione toracica (Figura 1.3).

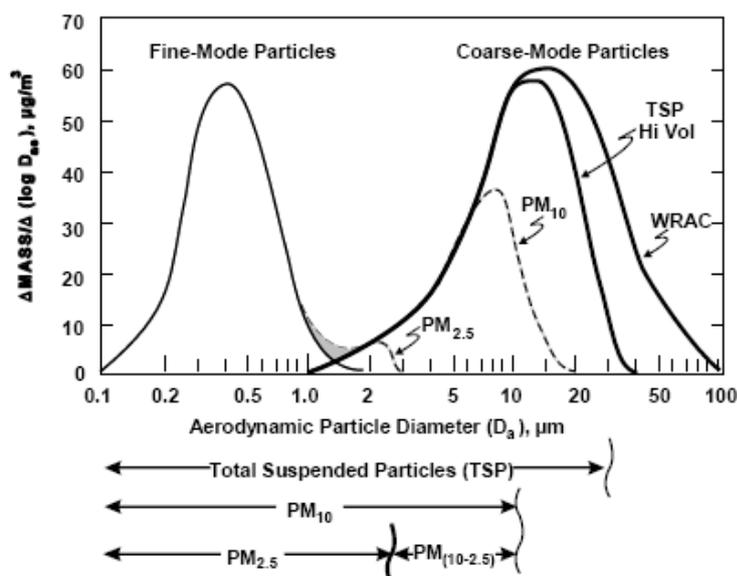


Figura 1.3: Distribuzione modale di massa di particelle campionate con diversi campionatori selettivi<sup>1</sup>

Inoltre il particolato atmosferico può essere classificato a seconda dell'origine in<sup>1</sup>:

- **particolato di origine naturale**, se si forma in seguito a trasformazione di materiale naturale (come polvere, terra, spray marino, pollini, spore, erosione di rocce) o se emesso direttamente da sorgenti naturali (esempio: polveri da eruzioni vulcaniche, incendi);
- **particolato di origine antropica**, se deriva dalle attività svolte dall'uomo o per emissione diretta (esempio: particelle da processi di combustione) o attraverso trasformazione chimica di precursori (quali NOx ).

Oppure in base ai processi di produzione in<sup>1</sup>:

- **particolato primario**, comprendente materiale emesso direttamente in atmosfera da fonti antropiche o naturali, sia in forma particellare che in forma di vapore, il quale rapidamente origina particelle per nucleazione e/o condensazione;
- **particolato secondario**, costituito da materiale che si forma solo in atmosfera come risultato della trasformazione chimica di precursori in fase gas.

Su scala globale le emissioni di PM di origine naturale sono maggiori rispetto a quelle di PM di origine antropica (2200-23500 Tg/y e 300-450 Tg/y rispettivamente)<sup>5</sup>, in quanto, tra le sorgenti naturali più significative, grazie alla loro estensione, si possono individuare i mari e gli oceani, che occupano il 70% della superficie del globo, e le aree continentali, che, invece, ricoprono il 30% della superficie terrestre e sono sottoposte ad erosione.

Considerando la granulometria, le particelle fini hanno origine soprattutto antropica e secondaria, mentre le particelle grossolane sono emesse prevalentemente da fonti naturali.

Se si considera una scala regionale o un'area ancora più limitata, come un'area urbana, il contributo delle sorgenti naturali può essere meno rilevante e possono predominare le sorgenti antropiche; fra queste il traffico veicolare e le industrie danno il maggior apporto di aerosol in atmosfera.

## 1.2 FORMAZIONE ED ACCRESCIMENTO

Il particolato si genera attraverso tre principali processi di formazione: per azione meccanica, per coagulazione e per nucleazione.

- **Azione meccanica:** comprende tutti quei processi che interessano le sorgenti continentali, quali erosione, urti e attrito tra superfici, i quali generano particelle di dimensioni minori rispetto a quelle del materiale di origine. Il particolato formato in questo modo è generalmente di tipo grossolano. È compreso nell'azione meccanica anche il *bubble bursting*, fenomeno che riguarda la superficie marina e che prevede la formazione, da parte delle onde prodotte dal vento, di numerose piccole gocce, le quali vengono sospese in atmosfera dove evaporano, originando così particelle solide (spray marino) ricche di cloruro di sodio, carbonati, solfati, ioduri<sup>6</sup>.

- **Coagulazione:** si riferisce alla formazione di una singola particella per collisione ed unione di due particelle più piccole che si muovono di moto Browniano. La collisione, tuttavia, non implica necessariamente la coagulazione. L'efficienza dell'urto e la velocità di coagulazione dipendono dal diametro delle particelle, dalla rapidità di spostamento e dalla loro concentrazione<sup>7</sup> e possono essere aumentate in presenza di effetti di tipo elettrico o gravitazionale<sup>8</sup>.

- **Nucleazione:** prevede la formazione di clusters di molecole da cui si originano nuove particelle attraverso l'agglomerazione di specie chimiche in fase vapore ed in condizioni di sovrassaturazione. La nucleazione prevede l'adesione di gas a bassa tensione di vapore su di una particella già formata in due stadi: il primo prevede l'instaurarsi dell'equilibrio tra fase gassosa e particellare con diffusione delle molecole gassose verso la superficie secca della particella stessa; il secondo stadio si basa

sull'adesione della molecola alla superficie secca della particella che così accresce il suo volume e le sue dimensioni. La nucleazione è inversamente proporzionale all'area superficiale delle particelle disponibili.

Dopo la formazione dei clusters, i quali crescono fino a raggiungere un raggio limite, si formano particelle molto fini di aerosol, che, grazie anche al contributo di sostanze organiche volatili, aumentano le proprie dimensioni fino a creare delle particelle solide che agiscono da nuclei di condensazione<sup>9</sup>.

### 1.3 PROCESSI DI RIMOZIONE

La concentrazione del particolato in atmosfera è determinata dall'equilibrio che si instaura tra i processi di immissione ed i processi di rimozione delle particelle. Fra questi ultimi la deposizione al suolo è certamente il fenomeno più rilevante.

La deposizione è determinata principalmente da due forze, quella di gravità e quella di Brown, che agiscono diversamente in base alla dimensione e alla densità delle particelle.

I processi di deposizione si riconducono a tre meccanismi principali<sup>10</sup>:

- **Deposizione secca:** è il meccanismo di rimozione più lento ma continuo nel tempo, limitato allo strato dell'atmosfera più basso, lo strato di rimescolamento, ed in grado di ricoprire in maniera omogenea tutte le superfici direttamente esposte. La deposizione secca risulta dalla combinazione di diversi fattori, quali temperatura, umidità, velocità del vento, tipo di superficie di esposizione, morfologia, densità, macro e micro rugosità, caratteristiche diffusive e contenuto di acqua del materiale in deposizione. In base alle dimensioni delle particelle il processo avviene secondo due diverse strade.

Le particelle più grossolane con diametro maggiore di 1  $\mu\text{m}$  tendono a sedimentare facilmente per effetto della forza di gravità (deposizione gravitazionale); le particelle più fini, con diametro inferiore a 0,1  $\mu\text{m}$ , vengono trasportate lontano dalla sorgente e depositate dai moti convettivi o turbolenti delle masse d'aria.

Le particelle comprese tra 0,1 e 1  $\mu\text{m}$ , per le loro dimensioni intermedie, permangono per tempi maggiori in atmosfera perché vengono rimosse più facilmente attraverso la deposizione umida o occulta che sono processi dipendenti dalle condizioni meteorologiche e perciò discontinui<sup>1</sup>.

- **Deposizione umida:** comprende i processi di rimozione del particolato per mezzo delle interazioni delle particelle con l'acqua presente in atmosfera e dipende perciò fortemente dall'entità della precipitazioni. La deposizione del particolato può avvenire attraverso tre meccanismi:

- *Rainout:* le particelle fungono da nuclei di condensazione per la formazione delle nubi; quindi la rimozione avviene attraverso la precipitazione delle gocce di pioggia contenenti le particelle stesse.
- *Washout:* le particelle presenti all'interno della nuvole sono rimosse attraverso l'impatto e l'incorporazione con idrometeore o neve.
- *Sweepout:* le particelle presenti al di sotto della base della nuvola sono rimosse per incorporazione da parte delle gocce di pioggia durante la caduta verso il suolo.

Questo meccanismo non provoca esclusivamente la deposizione delle particelle ma anche la rimozione di sostanze in fase gassosa per dissoluzione dei gas stessi nell'acqua.

- **Deposizione occulta:** è il processo di deposizione del particolato per mezzo di nebbie, foschie e nubi, basandosi sull'efficienza di impatto e di inclusione fra gocce e particelle. L'efficienza di impatto dipende dalle dimensioni delle particelle stesse, poiché maggiore è la dimensione più facile è l'impatto. Nubi e nebbia a contatto con la superficie provocano un aumento del tasso di deposizione delle particelle più piccole. La nebbia rimuove le particelle poiché le gocce, in base alla loro massa, sedimentano per effetto della gravità.

## 1.4 COMPOSIZIONE CHIMICA

Come già menzionato, la dimensione del particolato dipende dalla sorgente che lo ha originato. Dal momento che sorgenti differenti emettono specie chimiche diverse la composizione chimica è anche funzione delle classi dimensionali (*Tabella 1.1*). È inoltre influenzata dalla stagione e della collocazione geografica.

**Tabella 1.1:** Composizione del particolato atmosferico in base alle sorgenti emissive

	<b>Sorgenti</b>	<b>Specie chimiche</b>
<b>Particelle Grossolane</b> (diametro > 10 µm)	Origine crostale	Allumino-Silicati Carbonati e Solfati Al, Mg, Ca, Si, Fe
	Spray marino	Cloro, Sodio, Magnesio, Potassio, Zolfo
	Eruzioni vulcaniche	Al, Si, Fe, S, C
	Incendi	Carbonio organico Carbonio elementare Potassio, Zolfo
<b>Particelle fini</b> (diametro < 2.5 µm)	Emissioni antropogeniche (Traffico, Attività Industriali, Centrali termoelettriche, Gestione rifiuti)	Carbonio organico Carbonio elementare IPA, PCB, Metalli, Potassio, Zuccheri Anidri
	Particolato secondario	Nitrati, Solfati, Ammonio Composti organici ossidati

Le **particelle grossolane** derivano da fonti naturali, in particolare a seguito di processi meccanici (erosione, attriti, urti, abrasione tra superfici, evaporazione di spray marini) e fenomeni di risospensione da suoli e strade. La loro composizione elementare generalmente riflette quella della crosta terrestre ed è ricca di Al, Ca, Si e O sotto forma di silicati di alluminio (alcuni dei quali incorporano ioni calcio) oppure carbonati di calcio o altri sali simili<sup>11</sup>. Lo spray marino apporta, invece, sodio, cloro, potassio, magnesio e zolfo.

**Il particolato fine (PM<sub>2,5</sub>)** è costituito generalmente dai prodotti dei processi di combustione incompleta e dal particolato secondario, mostrando una significativa influenza antropogenica. I componenti principali di questa frazione sono i composti organici, il carbonio elementare (soot), i solfati e i nitrati che si presentano comunemente in atmosfera come sali d'ammonio, il potassio originato con i processi di combustione di biomassa e i metalli in tracce<sup>11</sup>.

Le particelle di tipo primario sono presenti sia nella frazione fine che in quella grossolana, mentre le particelle di tipo secondario sono presenti, per la maggior parte, nella frazione fine.

Il particolato atmosferico mostra tipicamente gli stessi componenti in tutte le aree del mondo, anche se le proporzioni sono diverse<sup>12</sup>.

**Solfati:** gran parte dello zolfo presente naturalmente nell'aria è originato dal dimetilsolfuro,  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ , emesso dai mari e dagli oceani. Un prodotto secondario dell'ossidazione all'aria di quest'ultimo è il solfuro di carbonile (COS), un componente in traccia dell'atmosfera molto persistente. Il COS viene inoltre prodotto dall'ossidazione atmosferica del disolfuro di carbonio,  $\text{CS}_2$ , o immesso direttamente dalle emissioni degli oceani e della biomassa. Sale fino alla stratosfera dove viene ossidato producendo il naturale aerosol di solfati presenti a tali quote. Sia il dimetilsolfuro che il solfuro di idrogeno vengono ossidati all'aria, generando soprattutto biossido di zolfo,  $\text{SO}_2$ . Quest'ultimo è anche direttamente emesso in quantità elevate sia da fonti naturali, quali i vulcani, sia come inquinante prodotto da processi di combustione di carbone, dalla raffinazione e combustione del petrolio e suoi derivati, dalle centrali termoelettriche e dalle fonderie. Nell'aria esso viene ossidato ad acido solforico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e solfati in un periodo variabile da ore a giorni<sup>11</sup>. Questa trasformazione è più efficiente che per i nitrati e questo spiega i bassi tenori di  $\text{SO}_2$  attualmente rilevabili nelle stazioni di monitoraggio<sup>13</sup>.

**Nitrati:** si formano per ossidazione (via radicale OH) di  $\text{NO}_2$ , NO,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{NO}_3$ , emessi in forma gassosa soprattutto da sorgenti antropiche, quali i processi di combustione. Vengono generati sia nella chimica diurna, in competizione con i processi di formazione dell'ozono, sia nella chimica notturna, via radicale nitrico. E' tra i più importanti componenti secondari del  $\text{PM}_{2.5}$ .

**Ammonio:** deriva per lo più dalla salificazione dell'ammoniaca biogenica con acido solforico e nitrico, ma può essere dovuto anche all'utilizzo di fertilizzanti a base di ammonio e a sorgenti industriali.

**Elementi di degradazione crostale come ossidi di Alluminio, Silicio, Calcio, Titanio, Ferro ed altri ossidi metallici:** le concentrazioni sono diverse a seconda della geologia del suolo e dipendono dalle condizioni della superficie del suolo stesso, dal clima e dai processi di sospensione. Alcuni studi hanno mostrato che il 90% in massa del materiale di origine terrigeno si trova nella frazione grossolana<sup>4,14</sup>

**Elementi originati dallo spray marino quali  $\text{Na}^+$ , Cl<sup>-</sup>,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ :** generalmente occupano la frazione supermicronica o grossolana dell'aerosol. Il sodio è un elemento piuttosto conservativo e di origine relativamente meno ambigua rispetto ad altre specie

chimiche dell'aerosol atmosferico, per cui è molto utile al fine di valutare l'apporto della frazione marina<sup>13</sup>.

**Elementi in tracce, metalli e non metalli:** si formano molto rapidamente per nucleazione o condensazione durante i processi di combustione e in genere si presentano come ossidi, oppure in forma di cloruri per emissione da parte di inceneritori.

**Carbonio Elementare (EC):** costituisce la frazione di particolato carbonioso resistente all'ossidazione ad una temperatura al di sotto dei 400°C. Viene anche definito *Carbon Black (CB)* in base alle sue proprietà ottiche; possiede infatti una colorazione nera e mostra un forte potere assorbente della luce. E' costituito da particelle carboniose di origine primaria con struttura grafite esagonale contenenti nel reticolo piccole quantità di ossigeno, azoto e idrogeno. Le particelle, generate durante l'incompleta combustione di fossili e carburanti, tendono ad agglomerarsi in catene che assorbono la radiazione visiva e possono adsorbire altre specie. Le particelle carboniose rivestite superficialmente da sostanze organiche semivolatili prendono il nome di *soot*. Il soot è generato nei processi di combustione ad elevata temperatura con carenza di ossigeno e a diffusione limitata, condizioni che determinano la pirolisi degli idrocarburi.

**Carbonio Organico (OC):** rappresenta circa il 60-80% del carbonio presente ed è costituito da una miscela di idrocarburi e da composti ossigenati, quali, ad esempio, gli IPA e le diossine. L'aerosol organico ha sia un'origine primaria che secondaria; nel primo caso viene formato durante i processi di combustione ed emesso principalmente come particelle submicroniche, nel secondo caso può avere origine quando una molecola organica reagisce con OH, O<sub>3</sub> o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> per costituire prodotti semivolatili che si ripartiscono tra la fase gassosa e la fase aerosol.

- **Idrocarburi Policiclici Aromatici:** sono composti aromatici contenenti due o più anelli benzenici condensati tra loro in una configurazione planare. Sono dei comuni inquinanti dell'atmosfera generalmente persistenti perché caratterizzati da un basso grado di idrosolubilità e da una elevata capacità di aderire al materiale organico. Solitamente nell'aria sono presenti in proporzioni diverse a seconda delle sorgenti principali da cui derivano.

Gli IPA contenenti quattro anelli, o un numero inferiore, in genere rimangono in forma gassosa; dopo aver stazionato meno di 24 ore nell'aria esterna vengono degradati attraverso una sequenza di reazioni radicaliche che hanno inizio con

l'aggiunta di un radicale OH. Quelli con più di quattro anelli benzenici non permangono a lungo nell'atmosfera come molecole gassose; a causa della loro bassa tensione di vapore, tendono a condensarsi rapidamente sulla superficie delle particelle di fuliggine e cenere. Nel periodo invernale, anche gli IPA con 2-4 anelli aderiscono a tali particelle, dato che la loro tensione di vapore si riduce bruscamente con l'abbassarsi della temperatura.<sup>15</sup>

Gli IPA sono principalmente presenti su particelle con dimensioni inferiori al micron e possono penetrare nei polmoni mediante la respirazione. La loro concentrazione riscontrata in aria urbana ammonta ad alcuni nanogrammi per metro cubo (ng/m<sup>3</sup>). Tale concentrazione può raggiungere livelli dieci volte superiori negli ambienti molto inquinati.

Questi composti hanno sia un'origine antropica che naturale; tuttavia si può affermare che il contributo maggiore sia determinato da attività umane. Si possono successivamente suddividere in due categorie:

- *IPA pirogenici*, generati nei processi di combustione ad elevate temperature, le cui fonti di emissione sono il traffico autoveicolare, le produzioni industriali (carbon coke, nero fumo, alluminio), il riscaldamento domestico e la produzione di energia elettrica.
  - *IPA petrogenici*, presenti nel petrolio e nei suoi derivati ed emessi dalle movimentazioni di combustibili fossili (sversamenti accidentali di petrolio, attività portuali).
- **Levoglicosano (1,6-anidro-β-D-glucopiranosio)**: è uno zucchero anidro che deriva dalla pirolisi della cellulosa ed è identificato come marker specifico dei processi di combustione della biomassa, un processo troppo spesso utilizzato per ridurre gli scarti dell'agricoltura o la vegetazione in genere. La composizione chimica media di una biomassa ad alto fusto consiste, infatti, circa in un 25-30% di lignina e 75% di carboidrati, ovvero molecole di zucchero unite a formare lunghe catene polimeriche. I due carboidrati più importanti sono la cellulosa e l'emicellulosa che forniscono alle piante la loro resistenza. La cellulosa è un polisaccaride naturale che ha formula generale (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub> ed ha come unità base un anello di β-D-glucopiranosio. Ogni anello è ruotato di 180° rispetto al

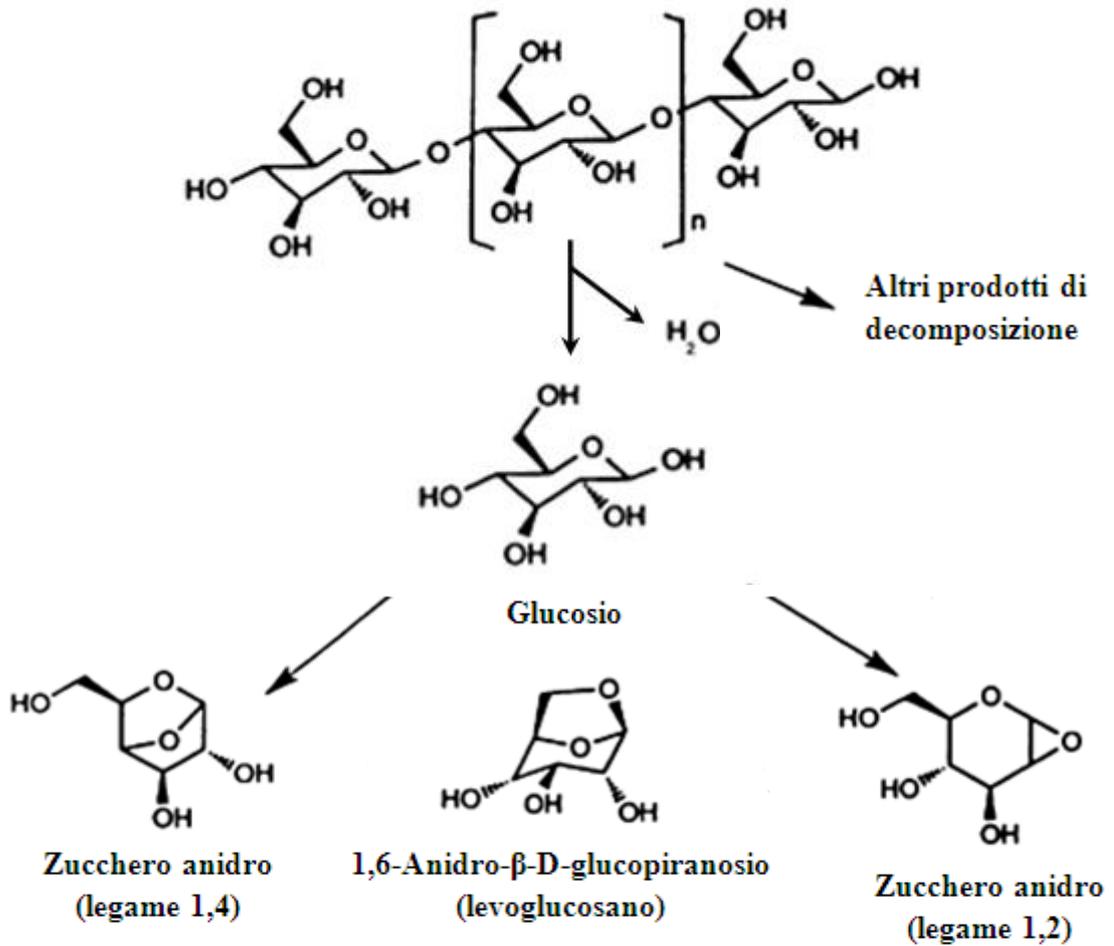
successivo pertanto l'unità ripetitiva è formata da due anelli contigui uniti con legami 1,4- $\beta$ -glicosidici.

La decomposizione della cellulosa a temperature  $<300^{\circ}\text{C}$ , comporta la depolimerizzazione, l'eliminazione di molecole d'acqua, la frammentazione e l'ossidazione fino a formare carbone. A temperature  $> 300^{\circ}\text{C}$  avviene la scissione dei legami tramite reazioni di transglicosilazione e di disproporzionamento che portano alla formazione di zuccheri anidri e prodotti volatili (*Figura 1.4*). Il secondo meccanismo è una sorgente specifica del levoglucosano (LG)<sup>16,17,18</sup>. Questo più nello specifico deriva dalla perdita di una molecola d'acqua con chiusura ad anello del glucosio, ottenuto per depolimerizzazione della cellulosa, formando una struttura biciclica. La reazione avviene tra il gruppo -OH presente sul C-6, che è più mobile ed ha la possibilità di reagire con l'ossidrile del carbonio emiacetalico. Poiché il glucosio è maggiormente presente in forma piranosa anche il levoglucosano mantiene questa struttura. Dalla decomposizione termica dell'emicellulosa derivano, invece, gli isomeri del levoglucosano, mannosano e galattosano.

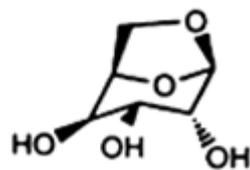
Il LG si trova esclusivamente nel particolato fine e presenta una buona stabilità fotochimica in atmosfera e in fase liquida.

La sua concentrazione misurata in aree diverse, è molto variabile e ciò è dovuto alle differenze nel tipo di legna utilizzata, ai diversi tipi di impianti di combustione e alla diversa natura del particolato stesso campionato in aria ambiente<sup>19</sup>. È quindi chiara l'importanza di avere a disposizione dati relativi alla realtà locale, o almeno nazionale.

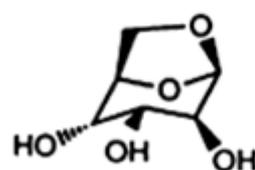
Cellulosa,  $n = 7-12 \times 10^3$  molecole di D-glucosio (monomero)



SOTTOPRODOTTI DELLA DECOMPOSIZIONE



1,6-Anidro- $\beta$ -D-galattopiranosio (galattosano)



1,6-Anidro- $\beta$ -D-mannopiranosio (mannosano)

Figura 1.4: Processo di formazione del levoglucosano<sup>20</sup>

**Materiale biologico:** è costituito da batteri, pollini, spore, cere cuticolari ed altri frammenti vegetali e animali.

## 1.5 TOSSICITÀ

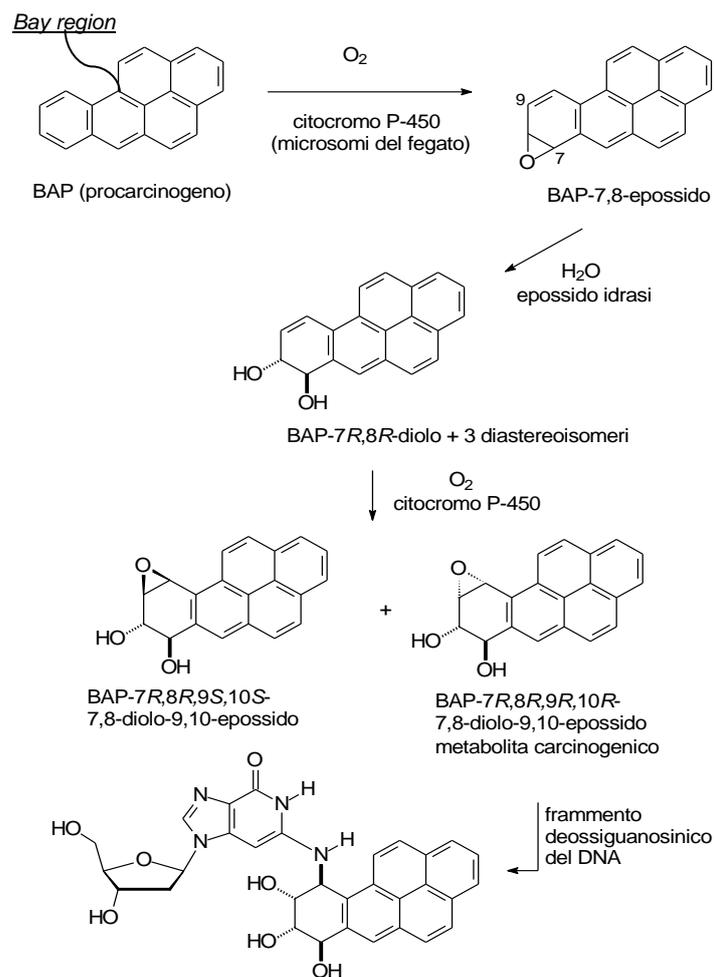
Oggi il particolato atmosferico viene collocato tra i principali fattori di rischio ambientale per la salute. La tossicità dell'aerosol atmosferico è legata soprattutto alla composizione chimica dello stesso ed alla capacità di assorbire sulla sua superficie sostanze tossiche, fenomeno che interessa soprattutto il particolato fine. Il fattore di maggior rilievo per lo studio degli effetti sulla salute risulta essere la dimensione delle particelle in quanto da essa dipende la capacità di penetrazione nelle vie respiratorie. Le polveri con diametro aerodinamico inferiore ai 2.5  $\mu\text{m}$ , dette polveri respirabili, sono capaci di attraversare tutto l'apparato respiratorio, raggiungere gli alveoli polmonari e adsorbirsi sulla superficie delle cellule, creando, di conseguenza, danni alla salute. Il  $\text{PM}_{10}$ , invece, anche se inalato viene efficacemente filtrato dal naso e difficilmente raggiunge i polmoni. Aumenti della concentrazione di  $\text{PM}_{10}$ , che si verificano solitamente nel breve periodo, comportano l'insorgenza di asma, tosse, bronchiti e infiammazioni polmonari che a loro volta provocano l'aumento del rischio di attacchi cardiaci o colpi apoplettici come conseguenza della maggiore coagulazione sanguigna. L'esposizione al  $\text{PM}_{2.5}$  nel lungo periodo, invece, comporta un incremento delle malattie ostruttive croniche, del cancro al polmone e di patologie cardio-respiratorie. Pertanto l'esposizione ad alte concentrazioni di particolato nel lungo periodo, soprattutto per quanto riguarda la frazione fine, causa una sostanziale riduzione dell'attesa di vita.

Tra i vari composti tossici presenti nel particolato atmosferico vi sono gli Idrocarburi Policiclici Aromatici, tra questi il benzo(a)pirene, il benzo(a)antracene e altri composti con 4-6 anelli sono classificati dall'Agenzia Internazionale di Ricerca sul Cancro (I.A.R.C.) come "probabili" o "possibili cancerogeni per l'uomo". Gli IPA di per sé non sono agenti cancerogeni, ma lo sono alcuni derivati, in cui essi vengono convertiti dall'organismo nel tentativo di renderli idrosolubili, e quindi più facilmente eliminabili.

Le posizioni relative degli anelli condensati degli IPA svolgono un ruolo importante nel determinare il livello di potenzialità cancerogena. Quelli che rappresentano gli agenti cancerogeni più potenti, possiedono una regione di recesso (*bay region*), formata da una ramificazione nella sequenza degli anelli benzenici: l'organizzazione degli atomi di carbonio nella regione recesso conferisce un alto grado di reattività biochimica agli IPA<sup>15</sup>.

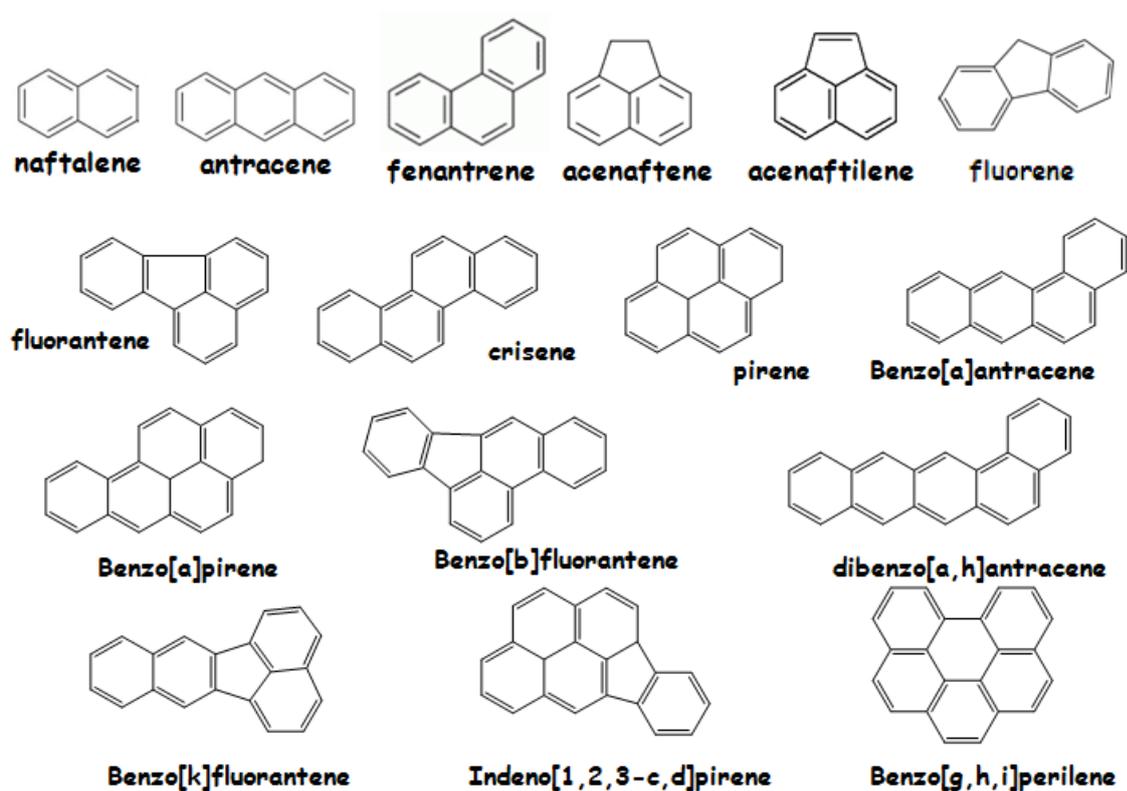
Il benzo(a)pirene dopo le modificazioni effettuate all'interno delle cellule da parte del citocroma p450 si trasforma in una molecola cancerogena, chiamata BPDE (benzo-a-pirene-7,8-diol-9,10-eossido, *Figura 1.5*). Il BPDE esplica la sua azione cancerogena legandosi al DNA formando, in questo modo, i cosiddetti "addotti del DNA", cioè delle molecole di DNA che portano legate in maniera irreversibile delle molecole di BPDE.

I BPDE possono avere due destini: legare il DNA oppure essere ulteriormente modificati da un altro enzima, che li rende innocui. Non tutti gli individui possiedono gli apparati per questa seconda relazione, quindi esistono persone maggiormente soggette all'accumulo di addotti del DNA in alcuni siti critici del nostro genoma (come a livello di oncogeni e oncosoppressori), portando a modificazioni importanti che possono manifestarsi con comportamenti anomali delle cellule. Una delle conseguenze più drammatiche è la trasformazione di una cellula normale in una cellula tumorale, che presenta la caratteristica di proliferare in maniera incontrollata e, nei casi più estremi, di spostarsi dalla propria sede e invadere altri tessuti.



**Figura 1.5: Metabolismo del Benzo(a)pirene<sup>68</sup>**

I risultati di queste ricerche hanno spinto le agenzie di regolamentazione di tutto il mondo, come l'US Environmental Protection Agency (EPA) ad approvare restrizioni legislative sul rilascio degli IPA nell'ambiente, in modo particolare per i 16 IPA più temuti per la salute umana (Figura 1.6).



*Figura 1.6: Le strutture dei 16 idrocarburi policiclici aromatici inseriti nella lista dei "priority pollutants" dell' EPA (Environmental Protection Agency).*

## 2. PARTE SPERIMENTALE

### 2.1 SITO E PERIODO DI CAMPIONAMENTO

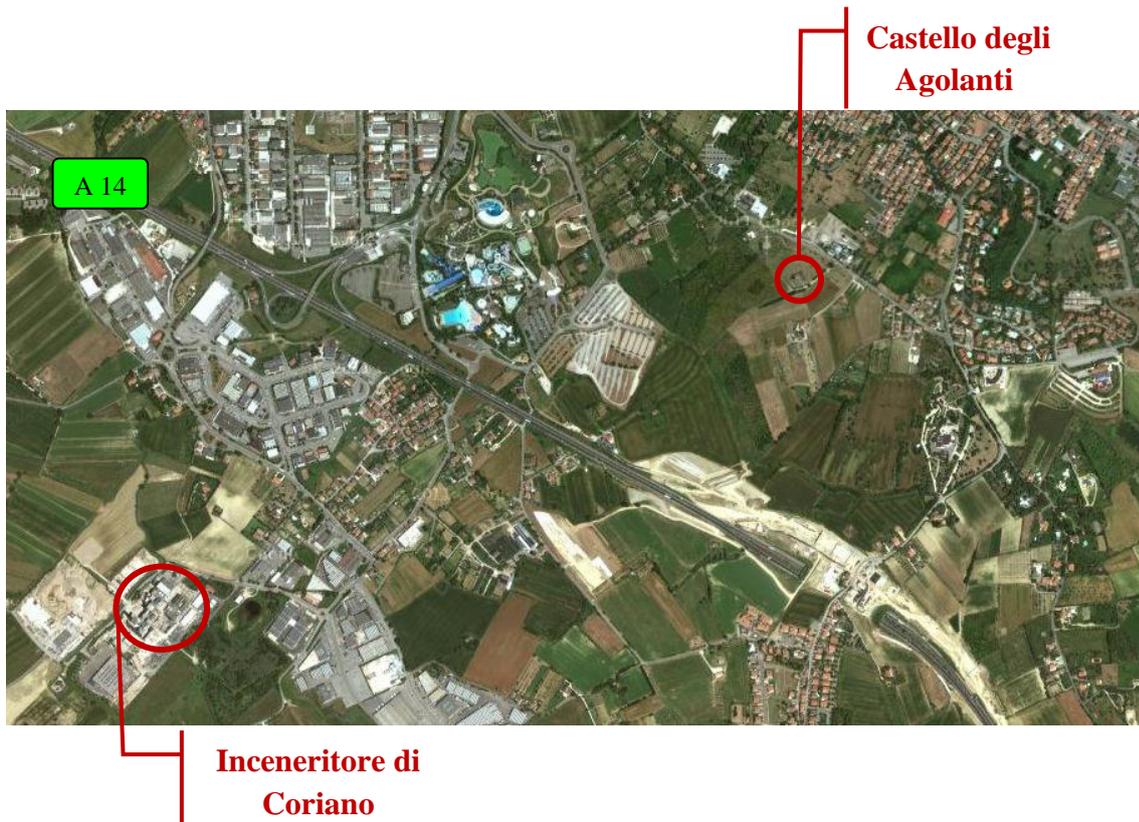
Il sito di campionamento, il Castello degli Agolanti (RN), è un sito suburbano prossimo all'area urbana di Riccione (*Figura 2.1*) e distante in linea d'aria, 0,8 km dall'autostrada A14, 1,8 km dalla costa e 1,8 km dall'inceneritore di Coriano, rientrando nella zona fortemente influenzata dalle ricadute atmosferiche delle emissioni dell'impianto (*Figura 2.2*).

I dati relativi alla direzione del vento in questa zona indicano che quelli prevalenti sono di provenienza Nord-Est, ossia brezze di mare con vento che spira dalla costa in direzione dell'entroterra, e Sud-Ovest, brezza di terra con vento che spira dall'entroterra in direzione della costa. Il sito, pertanto, si trova alternativamente sottovento all'autostrada e all'inceneritore oppure sottovento all'area cittadina.

Considerata la collocazione del sito, fonti di contaminazione e sorgenti di particolato possono essere il traffico veicolare, l'inceneritore, il mare e le attività antropiche della città.



**Figura 2.1:** L'area di studio comprende la zona tra Riccione e Coriano. Il punto A individua il sito di campionamento: il Castello degli Agolanti



*Figura 2.2: Dettaglio dell'area intorno al Castello degli Agolanti*

Ogni anno nella zona, come in tutta la Romagna in genere, la vigilia di San Giuseppe (18 marzo), santo protettore dei falegnami, si rievocano culti tipici del mondo pagano che si effettuavano nel passato per la fine dell'inverno. In quell'occasione, infatti, si bruciavano i residui del raccolto sui campi, ed enormi cataste di legna venivano accese ai margini delle piazze (*Figura 2.3*). Tale periodo veniva dedicato quindi, con processioni rituali e fuochi di purificazione, alla celebrazione della rinascita della natura. Come mostrato nel film *"Amarcord"* di Federico Fellini, la festa nella città di Rimini è stata sempre accolta con gran fervore; si scendeva nelle piazze portando vecchi mobili, cassette e fascine per la tradizionale "fogarazza" della sagra della primavera. Nel film si vede anche che viene



portato in piazza il pupazzo della "Sega Vecchia", accompagnato dalla banda musicale, che viene bruciato sul falò. Perciò nella sera del 18 marzo vengono accesi falò, chiamati in dialetto "Focheracce", per dare l'addio definitivo all'inverno e accogliere la primavera.

*Figura 2.3: "Focheracce" alla Festa di San Giuseppe*

Considerato che i processi di combustione da biomassa influenzano notevolmente l'apporto di particolato in atmosfera e sono anche una nota sorgente di gas ad effetto serra<sup>21</sup>, si è pensato che includere questo singolare evento nel periodo di campionamento potesse essere rilevante anche per lo studio del levoglucosano, marker specifico di questi processi. Tale per cui si è svolto un campionamento continuativo dal 9 marzo all'8 aprile 2011 per periodi di 48 ore, ottenendo 13 campioni per ogni frazione di polvere analizzata.

## 2.2 CAMPIONAMENTO E DETERMINAZIONE DELLE PM

I metodi di riferimento per il campionamento e la misurazione del particolato atmosferico, come previsto dal D.M. 60/2002<sup>2</sup>, sono la norma UNI EN 12341<sup>22</sup> e l'UNI EN 14907<sup>23</sup> rispettivamente per il PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>.

Il principio di misurazione si basa sulla raccolta del particolato su di un'apposita membrana filtrante e sulla determinazione della sua massa per via gravimetrica, ossia effettuando la differenza tra il peso del filtro opportunamente condizionato dopo e prima il prelievo delle particelle.

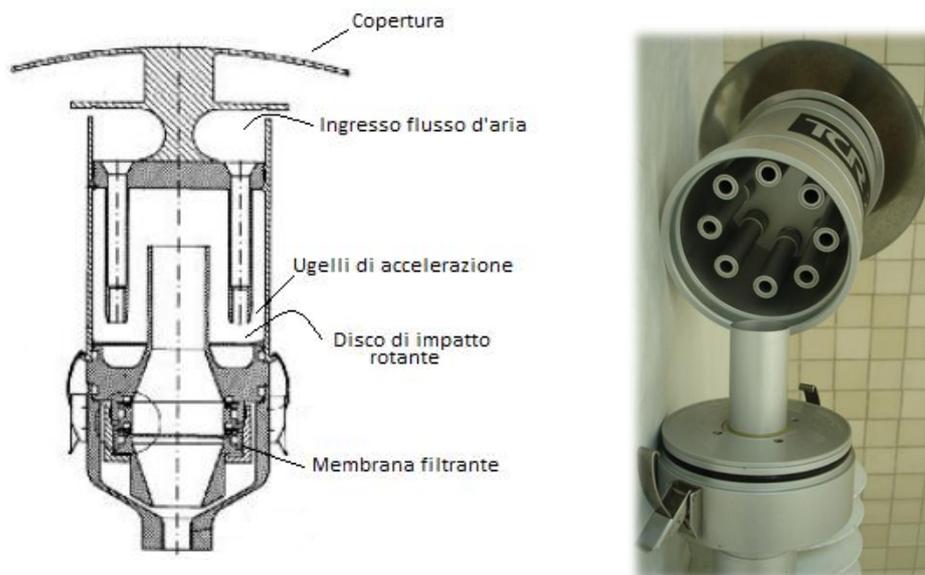
Gli strumenti utilizzati per i campionamenti delle PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> sono due Skypost PM medio volume della TCR TECORA mentre per le TSP si è impiegato un campionatore ECHO alto volume sempre della TECORA, riportati in *Figura 2.4*.



**Figura 2.4:** A sinistra il campionatore Skypost usato per il prelievo del PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub> e a destra il campionatore ECHO HiVol per il campionamento delle polveri totali sospese.

I sistemi di campionamento prevedono l'aspirazione di aria con una portata volumetrica costante in ingresso.

Gli Skypost sono dotati di due diverse teste di campionamento ad impatto inerziale che permettono di campionare le particelle, dall'ambiente circostante, con diametro aerodinamico inferiore o uguale a 10 o 2.5  $\mu\text{m}$  con un'efficienza del 50%. Il campionatore convoglia il flusso di aria aspirato attraverso otto ugelli di accelerazione e quindi diretto contro un disco d'impatto rotante, ricoperto di oli minerali a bassa volatilità. In funzione del diametro di taglio scelto per il campionamento ( $\text{PM}_{10}$  o  $\text{PM}_{2.5}$ ), le particelle di diametro superiore a quello fissato entrano in collisione con il disco d'impatto e vengono qui trattenute; le particelle della frazione di interesse, invece, raggiungono la membrana filtrante sulla quale si depositano. Al fine di preservare l'integrità della membrana e la rappresentatività del campione, la testa possiede una copertura per la protezione da precipitazioni, insetti ed altri corpi estranei (*Figura 2.5*).



*Figura 2.5: Schema generale di una testa di campionamento*

Per il campionamento delle polveri totali sospese non è prevista una testa di campionamento ma l'aria viene aspirata attraverso un tetto di protezione e le polveri adsorbite direttamente sul filtro, in quanto non è necessaria la selezione di particelle con specifiche dimensioni.

La data e l'ora di inizio del campionamento, sono programmati dall'operatore. La durata del campionamento ha un'accuratezza di  $\pm 1$  minuto. Il volume totale di aria campionata, espresso in  $\text{Nm}^3$  ( $0^\circ\text{C}$  e  $101325 \text{ Pa}$ ), è calcolato direttamente dallo strumento

considerando il flusso di aspirazione, la durata del campionamento ed i valori di temperatura e pressione ambiente misurati per mezzo di appositi sensori.

In questa campagna gli Skypost hanno operato ad una portata di 38,33 L/min, con filtri in fibra di quarzo di marca MUNKTELL che possiedono un diametro di 47 mm, mentre l'ECHO HiVol ha operato ad una portata di 200 L/min con gli stessi filtri ma con diametro di 102 mm. Le caratteristiche tecniche dei campionatori sono riportate in *Tabella 2.1*.

*Tabella 2.1: Caratteristiche tecniche dei campionatori*

	<b>Skypost PM</b>	<b>ECHO HiVol</b>
<b>Tipo di pompa utilizzata</b>	Rotativa a secco a tenuta di vuoto, portata 3 m <sup>3</sup> /h	Soffiante a tre stadi con motore senza spazzole
<b>Campo d'impiego</b>	Da 0.5 a 30 l/min	Da 100 a 600 l/min
<b>Misura del flusso</b>	Elettronica, precisione migliore di +/- 2 %, Risoluzione 0.1 l/min	Elettronica, Risoluzione 0.01 l/min
<b>Controllo del flusso</b>	Regolazione automatica a controllo elettronico	Regolazione automatica a controllo elettronico
<b>Misura volumetrica</b>	Con contatore volumetrico a secco. Precisione +/- 2 % da 0.016 a 3 m <sub>3</sub> /h	Con misuratore di portata ad orificio calibrato ed integrazione elettronica
<b>Circuito di raffreddamento</b>	A ventilazione forzata	A ventilazione forzata termostata
<b>Sensori di pressione</b>		
<b>Trasduttori di pressione assoluta</b>		
Campo di misura	0 ÷ 103.5 KPa	20 ÷ 110 KPa
Temperatura d'impiego	Compensati 0 ÷ +50°C Campo -40 ÷ +85°C Deriva 0.06 % /°C F.S.O.	Compensati 0 ÷ +50°C Campo -20 ÷ +85°C
Linearità e precisione	+/- 1.8 % F.S./0~50°C	+/- 0.25 % F.S.O.
Tempo di risposta	> 2 ms	1 ms
<b>Sensori di temperatura</b>		
<b>Termoresistenze tipo Pt100</b>		
Norma	DIN IEC 751 Classe B 1983	DIN IEC 751 Classe B 1983
Campo di misura	-30 ÷ +500°C	-30 ÷ +500°C
Precisione	0.5°C (-30 ÷ +50°C) 0.8°C (+50 ÷ +100°C) 1.2°C (> 100°C)	0.5°C (-30 ÷ +50°C) 0.8°C (+50 ÷ +100°C) 1.2°C (> 100°C)
<b>Contenitore</b>	In alluminio rivestita di poliestere ed acciaio inossidabile Dimensioni: 305x350x400 Peso: 13 Kg	In lega leggera anodizzata Dimensioni: 440x340x850 Peso: 16 Kg Senza modulo di campionamento
<b>Alimentazione e consumi</b>	220 Vac 50 H 1.3 A	220 Vac 50 Hz 6 A max

### 2.2.1 Procedura di pesata dei filtri

La determinazione della massa di particolato raccolta viene effettuata per via gravimetrica secondo quanto indicato nel D.M. 60/2002<sup>2</sup>, ossia per differenza fra il peso del filtro dopo e prima il campionamento (*Figura 2.6*). Si eseguono tre pesate con deviazione standard tra esse non superiore ai 10 µg mediante l'uso di una bilancia analitica avente sensibilità di  $\pm 0,00001$  g (modello Kern 770-GS-GJ).

Secondo quanto riportato dalla metodica di riferimento<sup>2</sup> i filtri devono essere condizionati per 48 ore in un'apposita camera di condizionamento, mantenuta alla temperatura di  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  e con un'umidità relativa del  $50 \pm 5\%$ , pre e post campionamento. Non avendo a disposizione una camera climatica, l'operazione di condizionamento è stata portata avanti in un essiccatore in cui la temperatura è compresa tra 20 e 25 °C e l'umidità relativa è di circa il 40%. Il contenuto minore di umidità può causare un errore in difetto nel calcolo della massa di particolato, poiché varia la quantità di acqua assorbita dai sali igroscopici eventualmente contenuti nel campione.

Le frazioni dei filtri destinati all'analisi degli IPA sono state conservate in frigorifero ed al buio, avvolte in fogli di alluminio per evitare la degradazione fotochimica<sup>24,25</sup>.



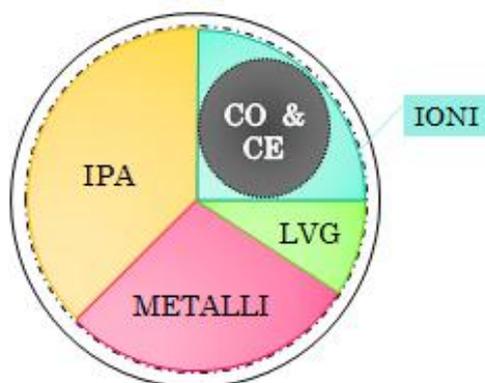
*Figura 2.6: Filtro bianco e filtri di PM<sub>10</sub> campionati in giorni diversi*

### 2.3 DIVISIONE DEI FILTRI

I filtri campionati sono stati destinati all'analisi di specie chimiche differenti, che richiedono un diverso processo di estrazione degli stessi. Pertanto è stato importante stabilire, sulla base dei range di concentrazione presunti degli analiti e dei limiti di quantificazione dei metodi analitici adottati, come suddividere i vari filtri campionati.

In *Figura 2.7* è indicata la ripartizione standard che è stata effettuata su tutti i filtri, la quale segue il seguente schema:

- $\frac{1}{4}$  per gli ioni ed il carbonio organico ed elementare;
- $\frac{1}{8}$  per il levoglucosano;
- $\frac{3}{8}$  per gli idrocarburi policiclici aromatici;
- $\frac{1}{4}$  per i metalli (frazione conservata per analisi future).



**Figura 2.7:** Suddivisione del filtro per le varie analisi

La % di PM in ogni sottocampione è stata calcolata tramite il rapporto dei pesi (effettuando le pesate come descritto in precedenza). Fa eccezione la frazione prelevata per la determinazione del C organico e C elementare il cui prelievo è stato effettuato con una fustella (Figura 2.8) e la determinazione della quantità di polveri si è ricavata dal rapporto delle aree.



**Figura 2.8:** Fustella per il CO e CE

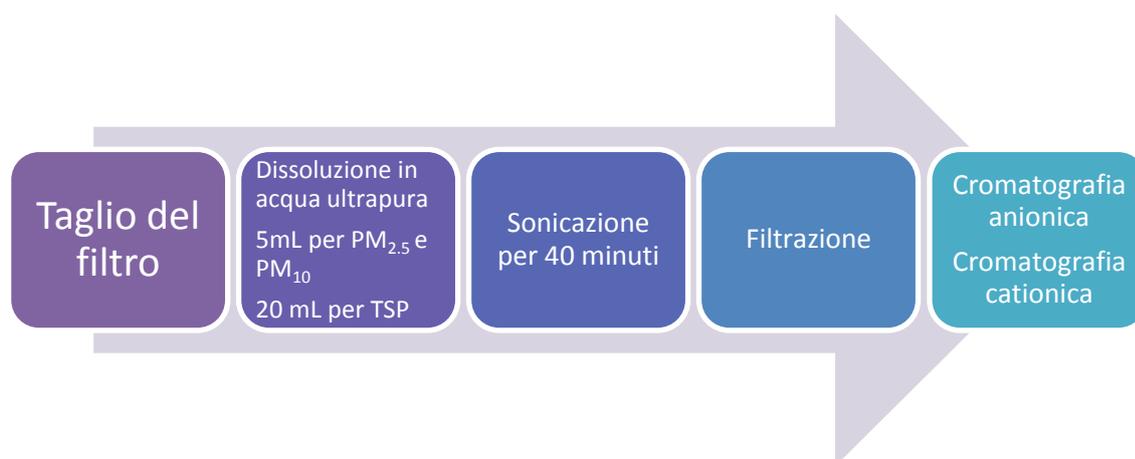
## 2.4 DETERMINAZIONE DEGLI IONI SOLUBILI



La determinazione di anioni e cationi solubili si effettua dopo aver sottoposto il campione di particolato ad estrazione. L' estrazione degli ioni solubili è stata eseguita in un bagno ad ultrasuoni (modello Elmasonic S 60 H), per 40 minuti a temperatura ambiente, dopo aver aggiunto 5 mL di acqua bidistillata alle frazioni di PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> e 20 mL alla porzione di filtro delle TSP. La soluzione risultante viene filtrata tramite filtri con membrana inorganica per siringa (Anotop 10 IC, 0.2 µm 10 mm, Whatman) ed analizzata in cromatografia ionica (Metrohm modello 761 Compact IC, Figura 2.9) con detector a conducibilità.

**Figura 2.9:** Cromatografo ionico

Tale procedura è riassunta nello *Schema 2.1*.



*Schema 2.1: Sequenza di operazioni per l'analisi degli ioni solubili*

### 2.4.1 Anioni

Gli anioni analizzati sono  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . La colonna impiegata per la loro determinazione è del modello Metrosep A supp 4, 250 x 4 mm e la fase stazionaria con cui è impaccata è costituita da polietere chetone (PEEK), derivatizzato con gruppi ammonio. L'eluente è una soluzione acquosa 1,7 mM di  $\text{NaHCO}_3$ , 1,8 mM di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con il 2% di acetone; la soluzione rigenerante, invece, contiene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  20 mM + il 2% di acetone e la soluzione di lavaggio colonna  $\text{H}_2\text{O}$  ultrapura + il 2% di acetone. Il flusso ha una velocità di 1,50 mL/min.

Le concentrazioni degli standard impiegati, le rette di calibrazione ed un esempio tipico di cromatogramma sono riportate in *Tabella 2.2*, *2.3* ed in *Figura 2.10*.

*Tabella 2.2: concentrazione degli standard per cromatografia anionica (mg/L)*

STD	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
1	20,00	2,00	1,00	10,00	20,00
2	14,29	1,43	0,71	7,15	14,29
3	10,00	2,00	0,50	5,00	10,00
4	4,00	0,40	0,20	2,00	4,00
5	1,00	0,10	0,05	0,50	1,00
6	0,20	0,02	0,01	0,10	0,20

*Tabella 2.3: rette di calibrazione*

Ione	Retta	$R^2$
$\text{Br}^-$	$y = 4,75 x$	0,9997
$\text{Cl}^-$	$y = 11,96 x$	0,9997
$\text{NO}_2^-$	$y = 7,33 x$	0,9995
$\text{NO}_3^-$	$y = 6,17 x$	0,9997
$\text{SO}_4^{2-}$	$y = 7,79 x$	0,9998

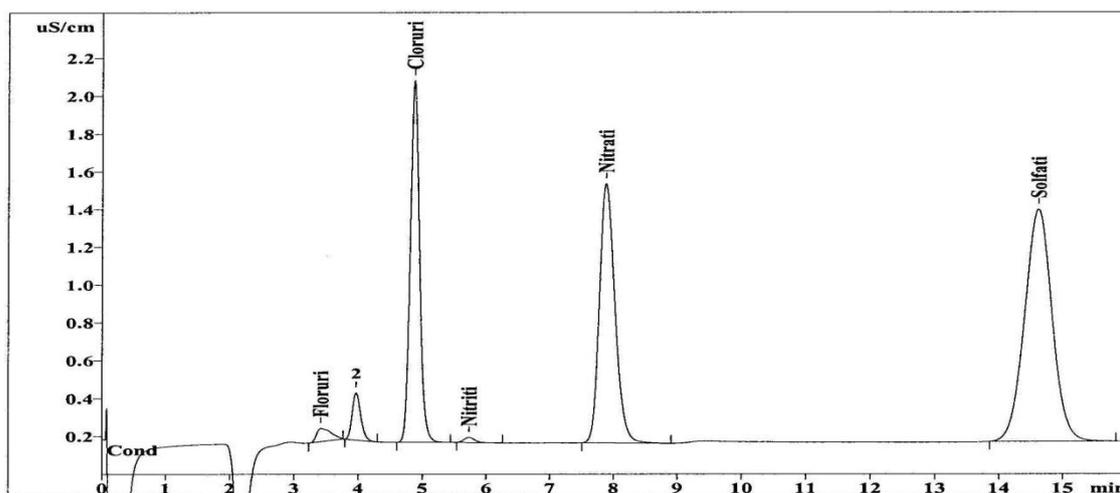


Figura 2.10: Tipico cromatogramma ottenuto dall'analisi degli anioni

### 2.4.2 Cationi

I cationi analizzati, invece, sono  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ . La colonna impiegata in questo caso è del modello Metrosep C2/150, 150 x 4 mm, anch'essa impaccata con PEEK derivatizzato con gruppi solfonio. L'eluente è costituito da una soluzione acquosa 4 mM di acido tartarico e 1 mM di acido dipicolinico, con un flusso di 1,5 mL/min.

Le concentrazioni degli standard impiegati, le rette di calibrazione ed un esempio tipico di cromatogramma sono riportate in Tabella 2.4, 2.5 ed in Figura 2.11.

Tabella 2.4: concentrazione degli standard per cromatografia cationica (mg/L)

STD	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$
1	20,00	4,00	2,00	20,00	2,00
2	14,29	2,86	1,43	14,29	1,43
3	10,00	2,00	1,00	10,00	1,00
4	4,00	0,80	0,40	4,00	0,40
5	2,00	0,10	0,05	0,10	0,05

Tabella 2.5: rette di calibrazione

Ione	Retta	$R^2$
$\text{Na}^+$	$y = 8,40 x$	0,9997
$\text{NH}_4^+$	$y = 8,35 x$	0,9995
$\text{K}^+$	$y = 4,15 x$	0,9994
$\text{Ca}^{2+}$	$y = 7,22 x$	0,9998
$\text{Mg}^{2+}$	$y = 13,86 x$	0,9996

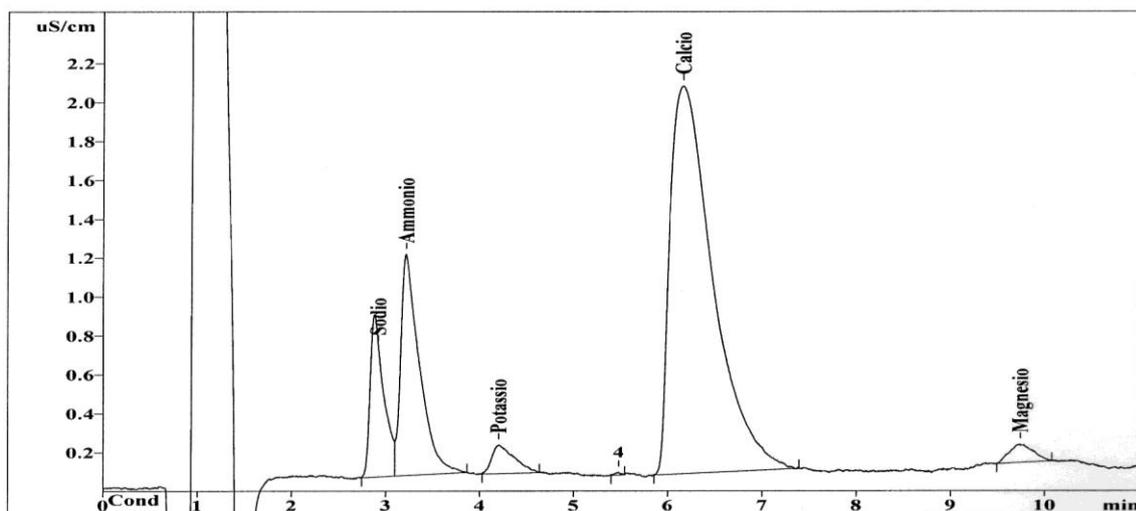


Figura 2.11: Tipico cromatogramma ottenuto dall'analisi dei cationi

### 2.4.3 Limiti di quantificazione

Per garantire la precisione e l'accuratezza dei risultati ottenuti dalle analisi è necessario conoscere il limite di quantificazione (LOQ) per ogni ione (Tabella 2.6). Tale limite corrisponde alla minima quantità di analita che può essere determinata quantitativamente con accettabile precisione ed esattezza nelle condizioni sperimentali del metodo. I bianchi, in cromatografia ionica, non mostrano alcun segnale, quindi, il LOQ viene fatto coincidere con la concentrazione di analita che presenta un coefficiente di variazione intorno al 10%<sup>26</sup>. Si dimezza via via lo standard a concentrazione più bassa per ogni ione ed ogni analisi viene ripetuta tre volte; il limite di quantificazione viene fissato uguale all'ultima concentrazione che presenta una deviazione standard tra le tre letture entro un 10% di errore.

Tabella 2.6: limiti di quantificazione degli ioni solubili analizzati (mg/L)

CATIONI		ANIONI	
<b>Sodio</b>	0,0009	<b>Bromuri</b>	0,02
<b>Potassio</b>	0,007	<b>Cloruri</b>	0,01
<b>Ammonio</b>	0,05	<b>Nitriti</b>	0,02
<b>Calcio</b>	0,05	<b>Nitrati</b>	0,05
<b>Magnesio</b>	0,005	<b>Solfati</b>	0,05

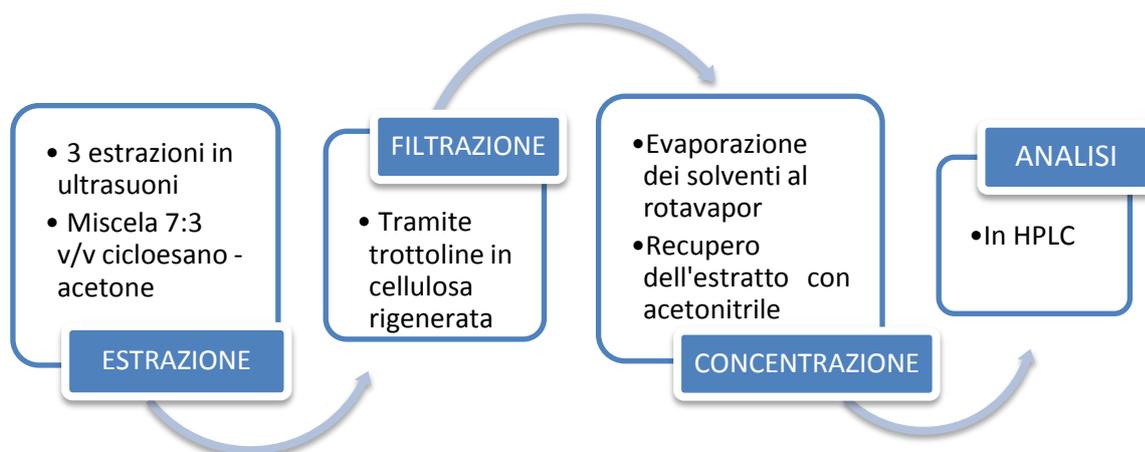
## 2.5 DETERMINAZIONE DEL CARBONIO ORGANICO ED ELEMENTARE

L'analisi del Carbonio Organico ed Elementare viene eseguita dal Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università "Bicocca" di Milano. E' stata utilizzata la tecnica TOT (Thermal Optical Transmittance method) tramite lo strumento "Sunset Carbon Analyzer Instrument" per determinare la concentrazione in massa di CO e CE in un'aliquota di filtro con area pari ad 1 cm<sup>2</sup>. L'analisi procede in due fasi: nella prima il carbonio è volatilizzato in atmosfera di elio attraverso quattro step di temperatura; nella seconda il carbonio che rimane sul filtro viene riscaldato in una miscela di ossigeno ed elio utilizzando sei step di temperatura. Il carbonio che si sviluppa dal filtro viene ossidato ad anidride carbonica e poi ridotto a metano per essere misurato con un rilevatore a ionizzazione di fiamma (FID). Questo laboratorio ha messo a punto un algoritmo matematico al fine di estrapolare il carbonio carbonatico (CC) che con questa tecnica viene generalmente conteggiato nel carbonio organico<sup>50</sup>. Dal CC è stato possibile ricavare la concentrazione dei carbonati nel particolato.

## 2.6 DETERMINAZIONE DEGLI IPA

La determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici si effettua dopo aver sottoposto il campione di particolato ad estrazione. La metodica di analisi prevede tre estrazioni dei filtri con 10 mL di una miscela 7:3 v/v cicloesano-acetone (Cicloesano: grado per HPLC, >99,7%, Sigma Aldrich. Acetone: grado per HPLC, >99,8%, Sigma Aldrich) in bagno ad ultrasuoni (modello Elmasonic S 60 H), la prima volta per 30 minuti e le due successive per 10, a temperatura ambiente. Prima di procedere con la prima estrazione, si esegue uno spike di 50 µl di standard interno 6-metil-crisene 1 mg/L (Absolute Standards, Inc.) sulla soluzione estraente, come indicato dalla metodica ISO 16362. Gli estratti vengono filtrati tramite trottoline in cellulosa rigenerata (Econofilter 0,20 µm, 25 mm, Agilent Technologies) preconizionate con una soluzione avente la stessa composizione della miscela di estrazione. Vengono prima filtrati i primi 20 mL estratti, quindi i successivi 10, ed infine il filtro viene lavato con circa 2 mL di soluzione cicloesano-acetone 7:3 v/v. I campioni vengono portati a secco al rotavapor (ITA RV 10 basic, VWR) e l'estratto viene recuperato con 1 mL di acetonitrile (grado per HPLC, >99,9%, Sigma Aldrich).

La procedura è riassunta nello *Schema 2.2*.



*Schema 2.2: Procedura per la determinazione degli IPA*



*Figura 2.12: HPLC*

L'analisi degli IPA viene effettuata mediante cromatografia liquida in fase inversa e lo strumento impiegato è l'HPLC Agilent 1200 Series (Agilent Technologies, controllato dal software Agilent Chemstation, *Figura 2.12*), con detector a fluorescenza ed a serie di diodi.

La colonna impiegata per la loro determinazione è del modello ZORBAX reverse phase Eclipse PAH, 4.6 mm x 150 mm, 3.5  $\mu\text{m}$  (Agilent Technologies). Le condizioni utilizzate per l'analisi sono quelle riportate nel metodo dell' "Agilent Technologies" relativo all'uso

di questa colonna<sup>27</sup>. La fase mobile utilizzata è costituita da acqua ed acetonitrile con flusso di 1.5 mL/min ed il gradiente utilizzato è quello riportato in *Tabella 2.7*.

*Tabella 2.7: Gradiente di fase mobile*

<b>Tempo (min)</b>	<b>CH<sub>3</sub>CN (%)</b>	<b>H<sub>2</sub>O (%)</b>
0	50	50
2	50	50
22	100	0
28	100	0

Dei 16 IPA considerati inquinanti prioritari dall'US EPA si è focalizzata l'attenzione sui più pesanti e più tossici: Fluorantene (Flu), Pirene (Pir), Benzo(a)Antracene (BaA), Crisene (Cri), Benzo(b)Fluorantene (BbF), Benzo(k)Fluorantene (BkF), Benzo(a)Pirene (BaP), Dibenzo(a,h)Antracene (DahA), Benzo(g,h,i)terilene (BghiP), Indeno(1,2,3-c,d)pirene (IcdP).

Dal momento che questi composti presentano la caratteristica di essere fluorescenti, come detector è stato utilizzato il rivelatore a fluorescenza. Questa è una tecnica più sensibile dell'ultravioletto ed inoltre permette di selezionare solo alcuni composti, per cui si registrano cromatogrammi con meno picchi. Il gradiente di fluorescenza utilizzato è riportato in *Tabella 2.8*. In *Tabella 2.9* sono, invece, riportate le lunghezze d'onda d'eccitazione e di emissione per ogni composto.

*Tabella 2.8: Gradiente di fluorescenza*

<b>Tempo (min)</b>	<b>λ eccitazione (nm)</b>	<b>λ emissione (nm)</b>
0	220	330
7	210	330
9	250	380
11	235	460
12	235	390
13	270	410
20.2	270	415
22.4	250	490

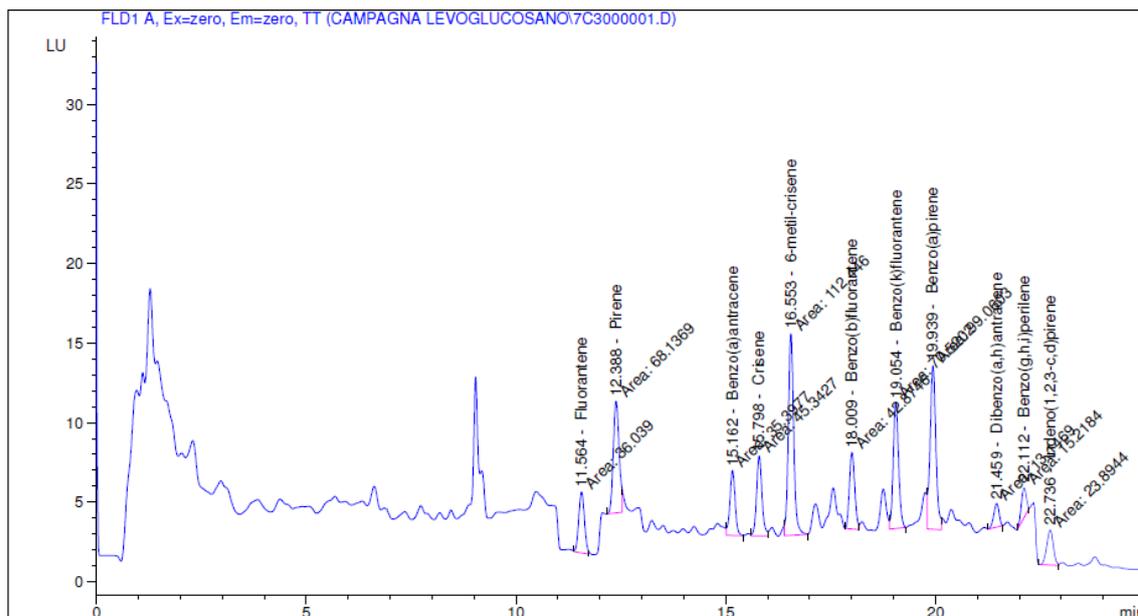
*Tabella 2.9: lunghezze d'onda di eccitazione e di assorbimento*

	$\lambda$ assorbimento (nm)	$\lambda$ emissione (nm)
<b>Fluorantene</b>	235	390
<b>Pirene</b>	270	410
<b>Benzo(a)antracene</b>	270	410
<b>Crisene</b>	270	410
<b>Benzo(b)fluorantene</b>	270	410
<b>Benzo(k)fluorantene</b>	270	410
<b>Benzo(a)pirene</b>	270	410
<b>Dibenzo(a,h)antracene</b>	270	415
<b>Benzo(g,h,i)perilene</b>	270	415
<b>Indeno(1,2,3-c,d)pirene</b>	250	490

Per la calibrazione sono stati utilizzati standard da 5, 10, 20, 50 e 100  $\mu\text{g/L}$ , contenenti ognuno 50  $\mu\text{g/L}$  di standard interno. L'analisi dei vari campioni è stata eseguita in giorni diversi, con diverse curve di calibrazione. In *Tabella 2.10* vengono riportate le curve di calibrazione relative ai campioni 1C3, 2C3, 7C3 e 13C3. Un tipico cromatogramma ottenuto per l'analisi degli IPA è riportato in *Figura 2.13*.

*Tabella 2.10: curve di calibrazione*

<b>IPA</b>	<b>Retta</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>Fluorantene</b>	$y = 0.563496x$	0,99988
<b>Pirene</b>	$y = 0.911221x$	0,99995
<b>Benzo(a)antracene</b>	$y = 1.39342x$	0,99981
<b>Crisene</b>	$y = 0.733403x$	0,99985
<b>Benzo(b)fluorantene</b>	$y = 0.431853x$	0,99985
<b>Benzo(k)fluorantene</b>	$y = 2.05504x$	0,99990
<b>Benzo(a)pirene</b>	$y = 1.82279$	0,99973
<b>Dibenzo(a,h)antracene</b>	$y = 0.409499x$	0,99978
<b>Benzo(g,h,i)perilene</b>	$y = 0.297375x$	0,99973
<b>Indeno(1,2,3-c,d)pirene</b>	$y = 0.281066x$	0,99970



**Figura 2.13:** Esempio di cromatogramma ottenuto per l'analisi degli IPA

La fluorescenza è una tecnica estremamente sensibile, per questo motivo è stato sempre possibile rilevare gli IPA. Maggiori problemi derivano dal fatto che avvengono alcune contaminazioni in fase di preparazione del campione. Andando a determinare concentrazioni molto basse, queste contaminazioni potrebbero essere non trascurabili. I dati del bianco filtri, riportati in *Tabella 2.11*. Le concentrazioni degli IPA determinate nel particolato presentano sempre un valore maggiore di 10 volte il valore medio del bianco, tranne per il Flu, Pir, BaA, Cri, DahA, nel campione 3 per la PM<sub>2,5</sub> e Pir e BaA nel campione 8 per le TSP. Quindi, ai fini dello studio, si è ritenuto trascurabile il bianco filtri.

**Tabella 2.11:** Valori del bianco filtri per ogni IPA ( $\mu\text{g/L}$ )

IPA	Bianco (n=4)
<b>Fluorantene</b>	0,64
<b>Pirene</b>	0,96
<b>Benzo(a)antracene</b>	0,23
<b>Crisene</b>	0,49
<b>Benzo(b)fluorantene</b>	0,31
<b>Benzo(k)fluorantene</b>	0,27
<b>Benzo(a)pirene</b>	0,25
<b>Dibenzo(a,h)antracene</b>	0,39
<b>Benzo(g,h,i)perilene</b>	0,47
<b>Indeno(1,2,3-c,d)pirene</b>	0,44

## 2.7 DETERMINAZIONE DEL LEVOGLUCOSANO

### 2.7.1 Estrazione

Questo tipo di analisi viene svolto per la prima volta dal gruppo di ricerca con questo lavoro di tesi, pertanto in un primo momento ci si è concentrati sulla scelta della metodica di estrazione. La metodica di riferimento è la seguente<sup>28</sup>:

- $\frac{1}{6}$  di filtro viene tagliato, pesato, addizionato con una quantità nota di standard di recupero (methyl- $\beta$ -L-arabinopiranoside, 2-4  $\mu$ g) ed estratto due volte per 20 minuti con 15 mL di CH<sub>3</sub>CN (o metanolo), sotto agitazione ad ultrasuoni in provettoni sigillati Pyrex da 100 mL.
- Ogni estratto viene filtrato per mezzo di una siringa da 5 ml dotata di un filtro in teflon con porosità di 0,2  $\mu$ m, in un vial conico da 100 mL.
- Gli estratti sono essiccati al rotavapor con un bagno ad acqua a 40°C.
- Il residuo è ridisciolti con 0,5 mL di CH<sub>3</sub>CN e trasferito in un vial di vetro da 4 mL.

Dopo diverse prove, si è deciso di apportare alcune modifiche alla metodica:

- $\frac{1}{8}$  di filtro viene tagliato, pesato e inserito in un vial con chiusura a vite con 15 mL di CH<sub>3</sub>OH (grado per HPLC, >99,9%, Sigma Aldrich).
- L'estrazione si effettua in un bagno ad ultrasuoni (modello Elmasonic S 60 H) a temperatura ambiente per 30 minuti. Per le TSP si effettua una seconda estrazione con 10 mL di CH<sub>3</sub>OH e 20 minuti in ultrasuoni.
- L'estratto viene filtrato tramite siringa in vetro (Hamilton – 5 mL), dotata di una trottolina in nylon da 0,22  $\mu$  (Cameo 25NS, STEFBIO) preconditionata con metanolo, e il filtrato viene raccolto in un pallone. Si effettuano due lavaggi dei vials e della siringa con circa 5 mL di metanolo.
- Il solvente viene evaporato al rotavapor (ITA RV 10 basic, VWR) tenendo la temperatura del bagno ad acqua a circa 40°C.
- Il residuo è ridisciolti in 0.5 mL di CH<sub>3</sub>CN (grado per HPLC, >99,9%, Sigma Aldrich) e trasferito in un matraccio da 1 mL.

L'estrazione in ultrasuoni è stata allungata di 10 minuti rispetto alla metodica di riferimento perché si è deciso di eliminare per i filtri delle PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> la seconda

estrazione, in quanto più del 95% del composto viene estratto al primo step. Per i filtri alto volume delle TSP la seconda estrazione è, invece, necessaria al fine di ottimizzare le rese di estrazione. Lo standard di recupero non è stato utilizzato perché le prove di recupero, come riportato in seguito, hanno fornito buoni risultati.

### 2.7.2 Silanizzazione

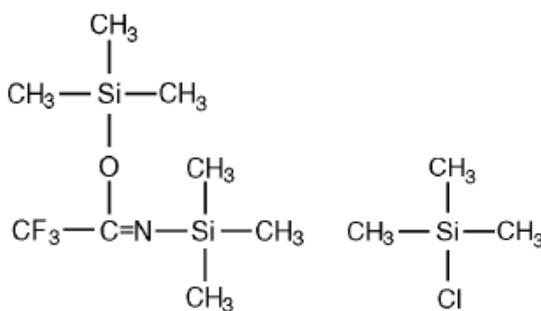
L'unica grande limitazione della tecnica analitica impiegata per la determinazione del levoglucosano è rappresentata dal fatto che l'analita deve poter essere vaporizzato per via termica in un intervallo compreso tra la temperatura ambiente e i 350°C circa.

La derivatizzazione è un processo che permette di modificare chimicamente un composto (es. altobollente) al fine di ottenere una nuova molecola, le cui proprietà chimico-fisiche sono compatibili con l'analisi. Una tipica reazione di derivatizzazione è la silanizzazione che permette, come nel caso del levoglucosano ( $T_{eb}$  384°C), di aumentare la volatilità della molecola trasformando i gruppi ossidrilici nei rispettivi trimetilsilil eteri.

Dato che i reattivi reagiscono con  $H_2O$ , è necessario usare solventi anidri e la piridina è, generalmente, il solvente più utilizzato.

Il procedimento prevede<sup>28</sup>:

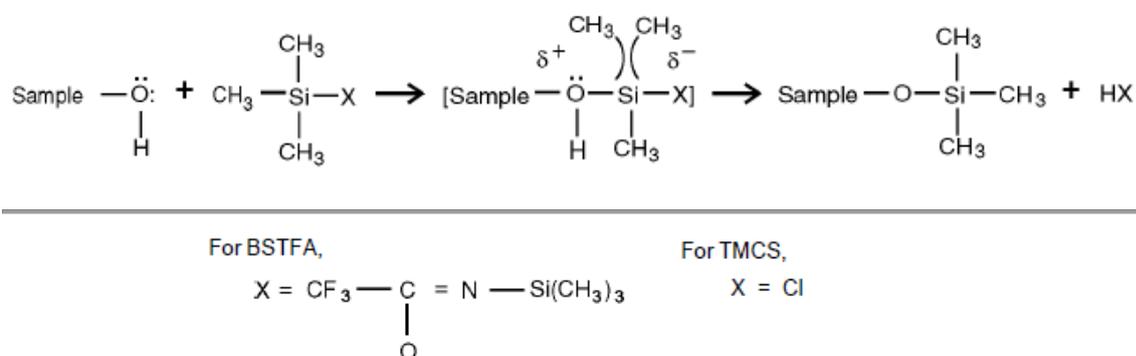
- Aggiunta alla soluzione di  $CH_3CN$  20  $\mu L$  di piridina (Piridina Anidra, massimo 0,0075%  $H_2O$ , >99,5%, Carlo Erba Reagenti) e 100  $\mu L$  di soluzione silanizzante (bis(trimetilsilil)trifluoroacetamide (BSTFA, Merck KGaA, *Figura 2.14*) più l'1% di trimetilclorosilano (TMCS, Carlo Erba Reagenti, *Figura 2.15*)).
- Silanizzazione in stufa (BINDER) a 60°C per 2 ore.
- Raffreddamento della soluzione e aggiunta di 100  $\mu L$  di standard interno (113  $\mu g/mL$  di 2-fluorobifenile in  $CH_3CN$ ) prima dell'analisi in GC-MS.



*Figura 2.14: BSTFA*

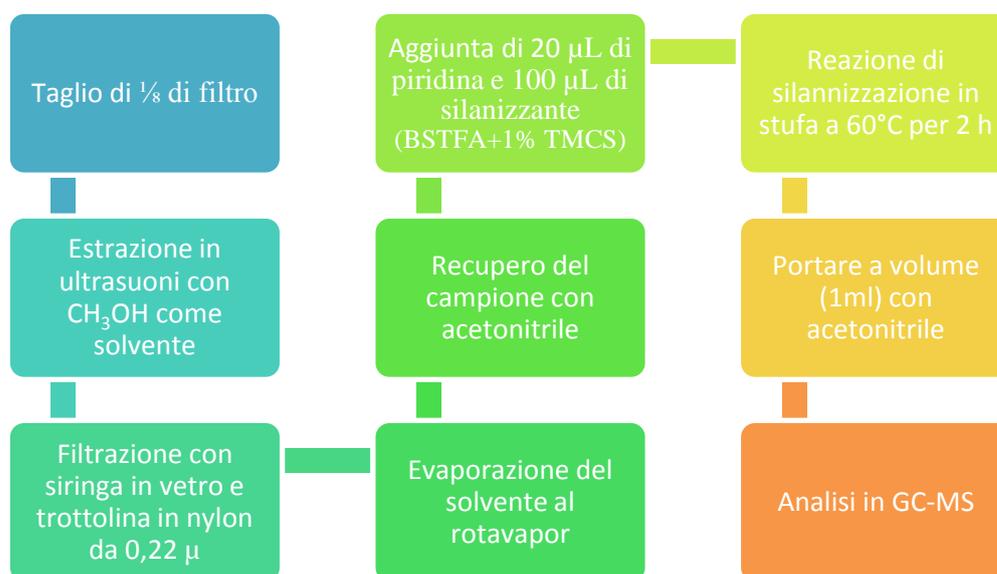
*Figura 2.15: TMCS*

La reazione di silanizzazione (*Figura 2.16*) è una sostituzione nucleofila,  $SN_2$ , in cui il nucleofilo (OH) attacca l'atomo di silicio simultaneamente alla rottura del legame tra quest'ultimo e il gruppo uscente (X), producendo uno stato di transizione bimolecolare. Il gruppo uscente deve possedere una bassa basicità, la capacità di stabilizzare la carica negativa nello stato di transizione e non avere la tendenza a dare retrodonazione,  $\pi(p-d)$ , con l'atomo di silicio. Lo stato di transizione è reversibile, ma la derivatizzazione giunge a completamento se la basicità del gruppo uscente supera quella del gruppo che lo sostituisce. Il TMCS è un catalizzatore della silanizzazione che addizionato ad altri reagenti sililanti aumenta la loro reattività, nello specifico fa aumentare la forza donatrice del BSTFA<sup>29,30</sup>.



**Figura 2.16:** Reazione di silanizzazione

La procedura utilizzata differisce dalla metodica di riferimento perché non viene usato lo standard interno. Dopo la reazione di silanizzazione, quindi, la soluzione viene portata ad 1 mL con acetonitrile.



**Schema 2.3:** Metodica per l'analisi del levoglucosano

### 2.7.3 Analisi

Terminata la preparazione del campione (*Schema 2.3*), il levoglucosano viene determinato tramite gascromatografia accoppiata con uno spettrometro di massa (GC-MS). Lo strumento impiegato è un GCMS-QP2010 Series (Shimadzu, controllato dal software GCMSsolution Version 2.53 SU3, *Figura 2.17*).

Lo strumento è dotato di un autocampionatore (AOC – 20i, Auto-Inject) che introduce in modo automatico il campione all'interno del gascromatografo, fornendo una migliore riproducibilità ed un'ottimizzazione dei tempi. Un'aliquota di 1  $\mu\text{L}$  viene introdotta nell'iniettore che opera in modalità *split* (*Figura 2.18*). Questo tipo di iniezione si usa quando il campione, a causa della sua alta concentrazione, potrebbe saturare la risposta del detector e quindi falsare la risposta dell'analisi. Il campione viene portato in colonna (Rtx®-5MS, 5% difenile e 95% dimetil-polissilossano, 30 m di lunghezza, 0,25 mm di diametro interno, 0,25  $\mu\text{m}$  di spessore, RESTEK, *Figura 2.19 e 2.20*) dal gas di trasporto, elio con una purezza pari al 100%.



*Figura 2.17: GC – MS*

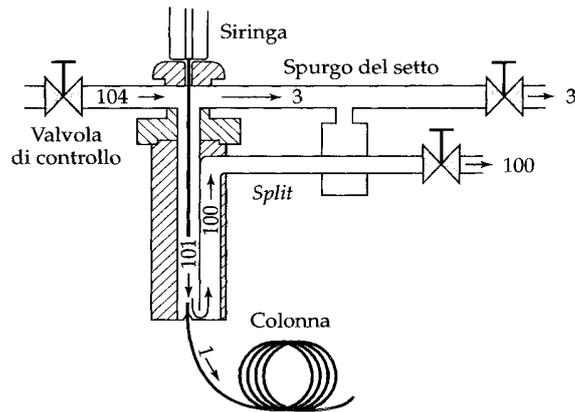


Figura 2.18: Iniezione split

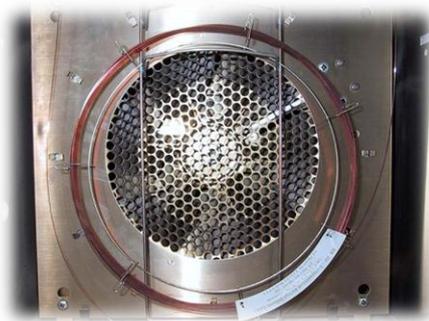


Figura 2.19: Colonna cromatografica

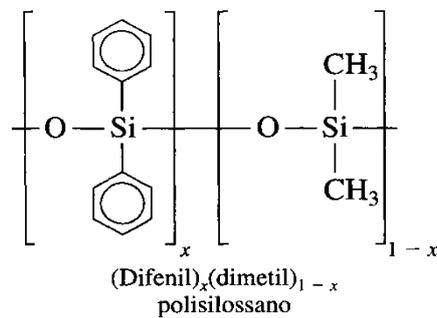


Figura 2.20: Fase stazionaria della colonna

Una variabile su cui si agisce per migliorare la separazione è la temperatura della colonna, che può essere tenuta costante o fatta variare secondo un gradiente desiderato. La metodica di riferimento prevede questa programmata di temperatura<sup>28</sup> (Tabella 2.12):

Tabella 2.12: Programmata di temperatura della metodica di riferimento

<b>T<sub>INIETTORE</sub></b>	260°C
<b>T<sub>INIZIALE FORNO</sub></b>	100°C
<b>T<sub>DEL GRADIENTE</sub></b>	100 - 300°C a 18°C al minuto

Dopo varie prove su dei campioni di filtro si è ottimizzata la programmata come segue (Tabella 2.13), ottenendo un tempo di analisi di 13,60 minuti:

Tabella 2.13: Modifica della programmata di temperatura della metodica di riferimento

<b>T<sub>INIETTORE</sub></b>	260°C
<b>T<sub>INIZIALE FORNO</sub></b>	100°C
<b>T<sub>DEL GRADIENTE</sub></b>	100 - 200°C a 10°C al minuto 200 -300°C a 50°C al minuto

Altri parametri operativi sono:

- P<sub>COLONNA</sub>: 29,9 KPa
- FLUSSO<sub>TOTALE</sub>: 6,4 mL/min
- FLUSSO<sub>COLONNA</sub>: 0,57 mL/min
- VELOCITÀ LINEARE: 29,0 cm/sec
- FLUSSO DEL PURGE: 3,0 mL/min
- RAPPORTO SPLIT: 5,0

Il rilevatore utilizzato è uno spettrometro di massa con analizzatore a quadrupolo.

L'acquisizione dei dati in spettroscopia di massa può avvenire in due modalità: *full scan* o *sim*. In modalità *full scan* avviene l'acquisizione del segnale relativo a tutti gli ioni del campione, generati nella camera di ionizzazione, nel range di valori m/z selezionati per l'analisi. In questo modo si ottiene l'intero spettro di massa, ovvero l'impronta digitale della molecola in esame.

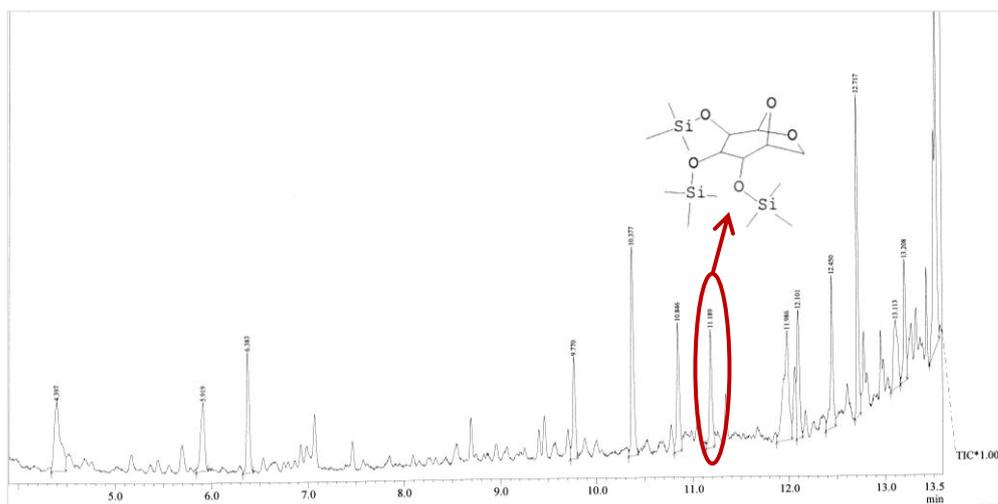
In modalità *sim* (*Selected Ion Monitoring*) si possono selezionare ed acquisire pochi ioni caratteristici della molecola di interesse portando ad un miglioramento della sensibilità nella rivelazione del composto. Questo è dovuto ad una diminuzione del segnale di fondo e, di conseguenza, ad un aumento del rapporto segnale/rumore.

La messa a punto dell'acquisizione dei dati è stata perfezionata a partire dalla modalità *full scan* nel range di valori m/z da 45 a 380, considerando che la massa molecolare del tris(trimetilsilil)-levoglucosano è 378.

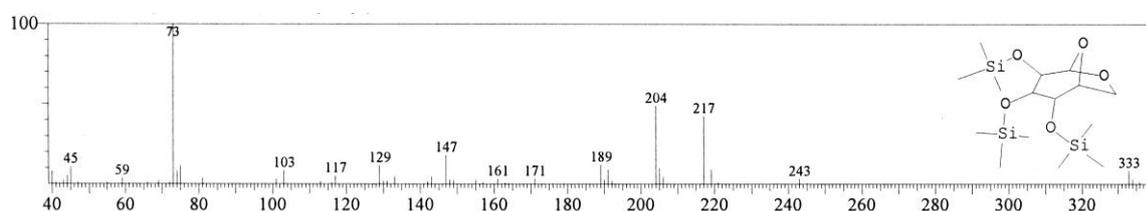
I parametri di impostazione della massa, in modalità *scan*, sono:

- T SORGENTE DI IONIZZAZIONE: 200°C
- T INTERFACCIA: 210°C
- ELIMINAZIONE SOLVENTE: 3 min
- TEMPO INIZIO: 3,90 min
- TEMPO FINE: 13,60 min
- TEMPO SCANSIONE: 0,20 sec
- m/z INIZIO-FINE: 45-380

I dati acquisiti in un'analisi GC-MS consistono in una serie di spettri di massa registrati sequenzialmente. L'abbondanza dei vari ioni in ogni spettro può essere sommata e fornire il cromatogramma della corrente ionica totale (TIC, Total Ion Current), il cui aspetto è del tutto analogo a quello ottenuto mediante un qualsiasi altro rilevatore (*Figura 2.21*). Dal cromatogramma si è riusciti ad identificare il picco del tris(trimetilsilil)-levoglucosano, per mezzo dello spettro di massa (*Figura 2.22*) relativo al picco, alla buona corrispondenza con la libreria del software (NIST08 LIBRARY, NIST/EPA/NIH, Mass Spectral Database) e dal confronto con dati di letteratura<sup>20,28,31,32</sup>.



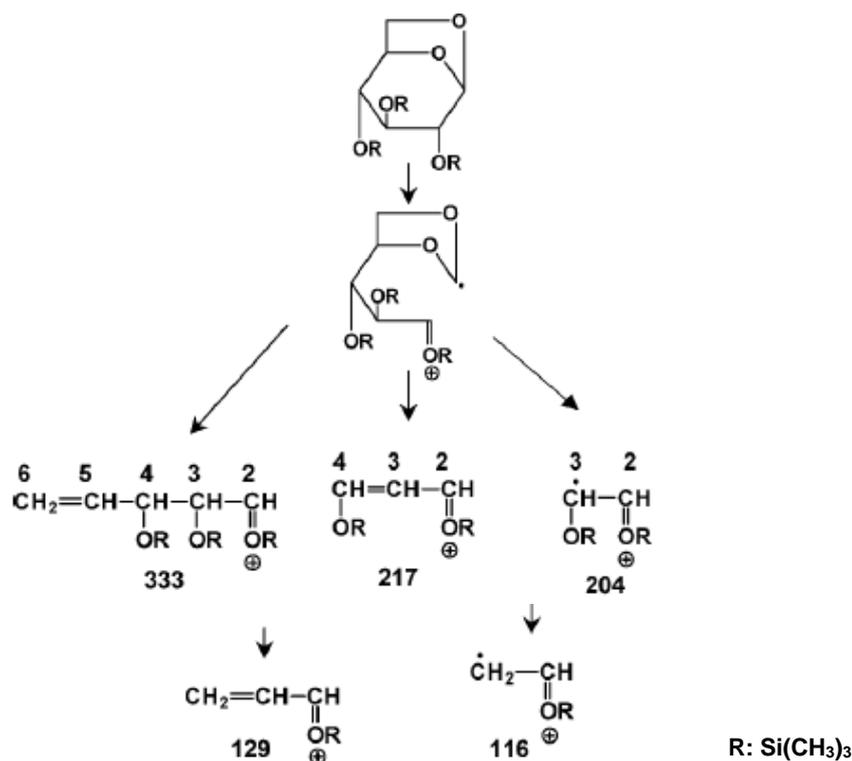
**Figura 2.21:** Cromatogramma in SCAN



**Figura 2.22:** Spettro di massa del tris(trimetilsilil)-levoglucosano

Il levoglucosano, così come tutti gli zuccheri, non presenta nello spettro di massa lo ione molecolare, essendo una molecola poco stabile e, quindi, facilmente frammentabile. I processi di frammentazione in spettroscopia di massa degli zuccheri trimetilsililati sono stati ricostruiti in studi di letteratura<sup>32,33</sup>. Due ioni caratteristici molto intensi sono quelli a  $m/z$  204 e 217. La produzione dello ione a  $m/z$  204 richiede una circolazione degli elettroni nell'anello, favorita dalla struttura ciclica a 6 atomi di carbonio, quindi specifico delle strutture piranose, mentre lo ione a  $m/z$  217 è proprio delle forme furanose anche se può comparire con un'intensità minore nei piranosidi.

In *Figura 2.23* è riportato lo schema che riassume i cammini di frammentazione per impatto elettronico del tris(trimetilsilil)-levoglucosano.



**Figura 2.23:** Ioni frammento del tris(trimetilsilil)-levoglucosano<sup>32</sup>

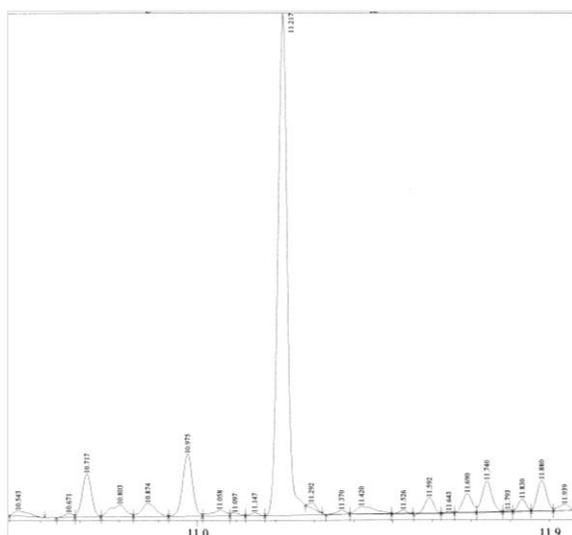
Altri ioni frammento sono:

- 73: Si<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- 103: CH<sub>2</sub>=O<sup>+</sup>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>
- 117: O=CHCH<sub>2</sub>OSi<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 129: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiC<sup>+</sup>HCH=CH<sub>2</sub>
- 147: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>
- 191: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCH=O<sup>+</sup>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Il levoglucosano eluisce a 11,2 minuti. In possesso di queste informazioni si è messa a punto la metodica di analisi in *sim*, focalizzando l'attenzione sugli ioni frammento caratteristici del composto derivatizzato: m/z 204 e 217 (Figura 2.24).

I parametri di impostazione della massa, in modalità *sim*, sono:

- |                               |           |                    |           |
|-------------------------------|-----------|--------------------|-----------|
| • T SORGENTE DI IONIZZAZIONE: | 200°C     | • TEMPO FINE:      | 12,00 min |
| • T INTERFACCIA:              | 210°C     | • TEMPO SCANSIONE: | 0,20 sec  |
| • ELIMINAZIONE SOLVENTE:      | 3 min     | • m/z :            | 204 e 217 |
| • TEMPO INIZIO:               | 10,50 min |                    |           |



**Figura 2.24:** Cromatogramma in SIM

In modalità *sim*, al fine di garantire che il picco selezionato fosse il levoglucosano ci si è basati sul rapporto tra lo ione target (204) e lo ione di riferimento (217): se quest'ultimo risulta essere almeno il 30% dello ione caratteristico, il picco viene identificato come levoglucosano.

Per l'analisi quantitativa sono state create tre curve di calibrazione valide in differenti range di concentrazione; mantenendo lo strumento condizioni stabili nel tempo, non si è resa necessaria la costruzione giornaliera di nuove curve di calibrazione. Tuttavia all'inizio di ogni giornata si è effettuata la lettura di uno standard di controllo. Avendo notato variazioni della composizione della miscela nei giorni seguenti all'estrazione si è effettuata nella stessa giornata sia l'estrazione che l'analisi GC-MS. Gli standard sono stati preparati a partire dal (-)-1,6-Anidro-β-D-glucopiranosio (Merck Schuchardt OHG, for synthesis, 1 g); in *Tabella 2.14* sono riportati gli standard e le rette di calibrazione.

**Tabella 2.14:** Rette di calibrazione per la determinazione del levoglucosano

STANDARD	CONCENTRAZIONE (mg/L)
1	0,10
2	0,26
3	0,52
4	1,04
5	2,40
6	3,20
7	4,00
8	8,00
9	16,00

}

$y = 20249x \quad R^2 = 0,9982 \quad \text{Range 1}$

}

$y = 23314x \quad R^2 = 0,9995 \quad \text{Range 2}$

}

$y = 30066x \quad R^2 = 0,9997 \quad \text{Range 3}$

Anche sugli standard è stata effettuata la reazione di silanizzazione, seguendo lo stesso procedimento descritto nel *Paragrafo 2.7.2*.

#### *2.7.4 Determinazione del limite di quantificazione*

Il limite di quantificazione misura la capacità di eseguire una misurazione quantitativa e si definisce come la minima quantità di analita che può essere quantificata con un certo livello di confidenza. A seconda dei testi consultati si trovano diverse definizioni per la sua determinazione. In questo caso il limite di quantificazione (LOQ) è stato determinato come la concentrazione di analita misurata con una precisione corrispondente a una deviazione standard residua (RSD) intorno al 10%<sup>26</sup>.

Il limite di quantificazione è stato determinato iniettando per tre volte standard a concentrazione decrescente. Il LOQ ottenuto è pari a 5 µg/L, molto al di sotto delle concentrazioni di levoglucosano determinate in aria ambiente.

#### *2.7.5 Resa di estrazione*

Per capire quanto la metodica di estrazione e la silanizzazione siano valide si è proceduto alla determinazione della resa di estrazione.

La prova è stata eseguita su un filtro bianco (diametro 47 mm), suddiviso in 6 parti uguali. Su ogni sesto sono stati addizionati goccia a goccia 100 µL di STD di LG a 10,4 mg/L. Si è poi proceduto all'estrazione e all'analisi degli estratti, come descritto in precedenza. Dalla media dei valori ottenuti è stata calcolata la resa di estrazione riportata in *Tabella 2.15*.

*Tabella 2.15: Risultati della prova di recupero*

	<b>Area LVG</b>	<b>Conc LG (mg/L)</b>	<b>% di Recupero</b>
<b>B1</b>	20182	0,74	71
<b>B2</b>	22192	0,83	80
<b>B3</b>	26353	0,89	86
<b>B4</b>	27238	0,89	86
<b>B5</b>	25284	0,89	86
<b>B6</b>	24340	0,80	80
	<b>MEDIA</b>		81
	<b>DEV ST</b>		6
	<b>DEV ST %</b>		7

Si è ottenuto un recupero dell'81 ± 6 %, risultato molto soddisfacente.

### 2.7.6 Test di precisione

Si vuole verificare la precisione della tecnica di determinazione del levoglucosano nel particolato. Con precisione si indica l'accordo, ovvero la vicinanza reciproca, tra i risultati di più misure replicate<sup>34</sup>.

Questa prova viene effettuata su un filtro in fibra di quarzo di PM<sub>10</sub> (diametro 47 mm) campionato con campionatore medio volume per 48 ore. Il filtro viene diviso in 6 parti opportunamente pesate, estratte ed analizzate. La concentrazione media in aria di levoglucosano in ogni sesto di campione dovrebbe essere la stessa. Il risultato permette di verificare la precisione del metodo. In *Tabella 2.16* sono riportati i risultati della prova.

*Tabella 2.16: Riepilogo dei dati per il test di precisione*

	<b>Area LVG</b>	<b>Conc LG (mg/L)</b>	<b>Conc LG Aria (ug/Nm<sup>3</sup>)</b>
<b>F1</b>	17471	0,54	<b>0,028</b>
<b>F2</b>	16533	0,54	<b>0,028</b>
<b>F3</b>	19720	0,65	<b>0,031</b>
<b>F4</b>	16231	0,50	<b>0,030</b>
<b>F5</b>	18275	0,58	<b>0,031</b>
<b>F6</b>	17306	0,48	<b>0,029</b>

<b>MEDIA</b>	<b>0,029</b>
<b>DEV ST</b>	<b>0,001</b>
<b>DEV ST %</b>	<b>5</b>

La tecnica di determinazione del levoglucosano ha una buona precisione; l'errore, calcolato su sei prove, è inferiore al 10%.

Sulla base dei soddisfacenti risultati di riproducibilità, forniti da queste due prove, si è deciso di non utilizzare né lo standard di recupero né lo standard interno.

### 3. DISCUSSIONE DEI DATI

#### 3.1 CONCENTRAZIONE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Al fine di una migliore comparazione dei dati di concentrazione delle varie frazioni di PM in atmosfera, i risultati sono stati espressi in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  (T 0°C, P 1 atm) (Tabella 3.1).

Tabella 3.1: concentrazioni medie di PM per la campagna Marzo-Aprile 2011

Serie	Periodo campionamento	PM2.5	PM10	TSP
		$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$		
1	9-11 marzo 2011	33	42	43
2	11-13 marzo 2011	42	54	61
3	14-16 marzo 2011	35	45	/*
4	16-18 marzo 2011	15	23	26
5	18-20 marzo 2011	54	65	76
6	21-23 marzo 2011	30	37	45
7	23-25 marzo 2011	28	36	44
8	25-27 marzo 2011	19	23	30
9	28-30 marzo 2011	19	27	30
10	30 marzo - 1 aprile 2011	24	31	38
11	1-3 aprile 2011	27	34	40
12	4-6 aprile 2011	11	19	31
13	6-8 aprile 2011	12	20	37
	<b>MEDIA</b>	<b>27</b>	<b>35</b>	<b>42</b>
	<b>MEDIANA</b>	<b>27</b>	<b>34</b>	<b>39</b>
	<b>MEDIA GEOMETRICA</b>	<b>24</b>	<b>33</b>	<b>40</b>

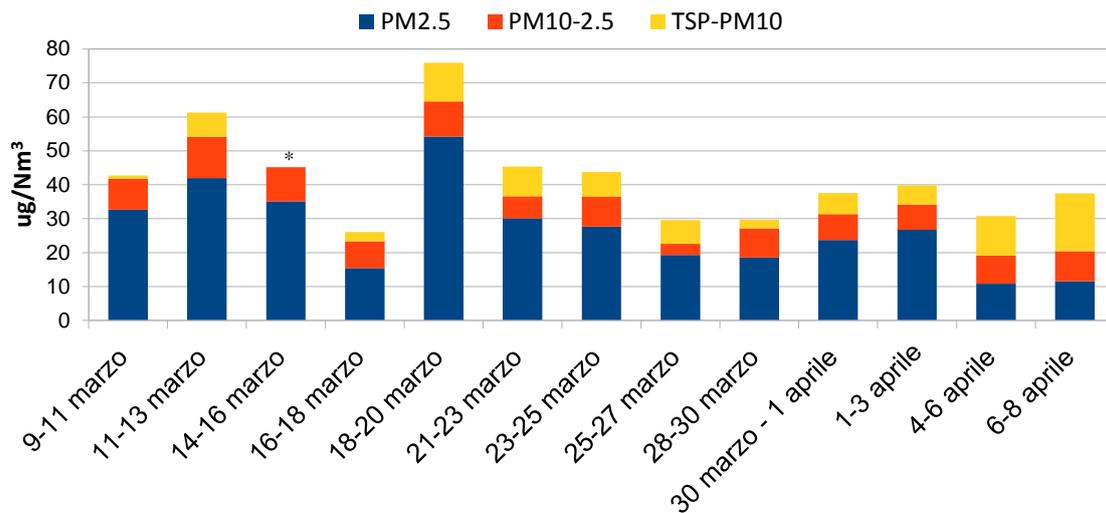
\*Il campionatore alto volume per la Serie 3, che doveva campionare le polveri totali, non è entrato in funzione, quindi, per questa serie disponiamo solo dei dati delle  $\text{PM}_{2.5}$  e  $\text{PM}_{10}$ .

Le concentrazioni medie nel periodo di campionamento sono 25, 34 e 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  rispettivamente per  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{10}$  e TSP. Pur essendo rappresentative di un limitato periodo di campionamento, non risultano particolarmente elevate se comparate con i valori standard di qualità dell'aria. In specifico per il  $\text{PM}_{10}$  il D.M. n.60 del 2 aprile 2002<sup>2</sup> impone dal 1 gennaio 2005 valori limite nelle 24 ore pari a 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  da non superare più di 35 volte l'anno e il limite annuale del valore medio pari a 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Mentre per il  $\text{PM}_{2.5}$  la direttiva 2008/50/CE, fissa dal 1 gennaio 2010 un valore obiettivo annuale di 25  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  che diventerà un valore limite a partire dal 1 gennaio 2015 per arrivare a 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  al 1 gennaio 2020.

In *Tabella 3.2* sono riportati a titolo indicativo alcuni valori ambientali di particolato atmosferico. Come si vede a Riccione i dati sono in linea con quelli di alcuni siti urbani italiani ed europei, ma più contenuti rispetto a grandi città come Roma e Milano, e nettamente inferiori alle concentrazioni di particolato registrate nelle metropoli cinesi che sono fino a 11 volte superiori ai limiti europei.

*Tabella 3.2: Dati di concentrazione del particolato atmosferico in alcune città italiane*

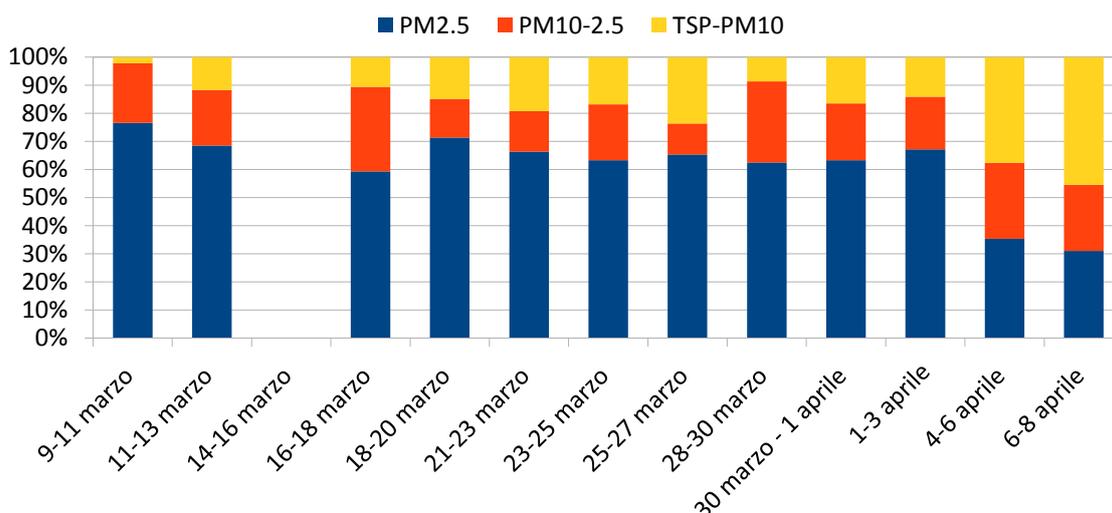
<b>Località</b>	<b>Sito</b>	<b>PM<sub>2.5</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>PM<sub>10</sub> (µg/m<sup>3</sup>)</b>
<b>Riccione – Agolanti</b>	<b>Sub-Urbano</b>	<b>25</b>	<b>34</b>
Genova <sup>35</sup>	Urbano (Marzo)	25	51
Bologna <sup>36</sup>	Urbano (Anno)	35	40
Roma <sup>37</sup>	Urbano(Inverno)		14-140
Palermo <sup>38</sup>	Sub-Urbano (Inverno)		16
	Urbano (Inverno)	23	34
	Traffico (Inverno)	34	46
Milano <sup>39</sup>	Urbano (Inverno)	66	87
	Urbano (Estate)	27	42
Ghent (Belgio) <sup>40</sup>	Urbano (Inverno)	25	29
Barcellona (Spagna) <sup>40</sup>	Urbano (Inverno)	26	34
Metropolitan area of Porto Alegre (Brasile) <sup>41</sup>	Urbano	15	
	Rurale	7	
Baoji (Cina) <sup>42</sup>	Traffico (Inverno)		461
	Urbano (Primavera)		556
	Rurale (Inverno)		308
	Rurale (Primavera)		296
Hong-Kong (Cina) <sup>43</sup>			79
Shanghai (Cina) <sup>44</sup>			152



**Grafico 3.1:** Composizione del particolato atmosferico nel periodo di campionamento.

\* Nel 14-16 marzo manca la frazione TSP-PM<sub>10</sub>

Come è possibile vedere dal *Grafico 3.1*, la concentrazione delle polveri aumenta notevolmente in corrispondenza del campionamento del 18-20 marzo, in cui si registra il valore più alto delle serie. La sera del 18 sono state accese le tradizionali “Focheracce” ed è, quindi, presumibile che l’incremento del 200% di polveri dal campionamento del 16-18 a quello del 18-20 sia in buona parte imputabile alla combustione di biomasse. Spostandoci sempre più verso il periodo di aprile la concentrazione di polveri tende a diminuire.



**Grafico 3.2:** Composizione relativa del particolato atmosferico nel periodo di campionamento.

Guardando la distribuzione dimensionale del particolato PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10-2.5</sub> e TSP-PM<sub>10</sub>, (*Grafico 3.2*), è possibile osservare che per tutto il mese di marzo le polveri sono

composte principalmente da particolato fine che costituisce mediamente il 66% del particolato. La frazione coarse comporta il 20% del totale mentre solo il 13% è imputabile alla frazione di polveri con diametro aerodinamico superiore a 10 µm. Diversa la composizione registrata negli ultimi 2 campionamenti effettuati nel periodo di aprile, dove la frazione grossolana costituisce ben il 42% del particolato mentre la frazione più fine solo il 33%.

Per quanto riguarda la Serie 5 (18-20 marzo), che include i campioni interessati dalle “Focheracce”, si registra un incremento della frazione fine e delle polveri totali sospese rispetto ai campionamenti contigui.

### **3.2 INFLUENZA DELLE CONDIZIONI METEO SULLE CONCENTRAZIONI DI PM**

Importante è il confronto delle concentrazioni di PM con le condizioni meteorologiche perché sono in grado di influenzarle, regolando i processi di trasporto, deposizione, trasformazione chimica e diluizione degli inquinanti aerodispersi.

I dati meteo relativi al periodo di campionamento sono stati forniti dall’Ente ARPA – Servizio meteorologico dell’Emilia Romagna, facendo riferimento alla stazione di Mulazzano, situata a 5 km dal sito di campionamento<sup>45</sup>. Fanno eccezione i dati riferiti al biossido di azoto e ozono che fanno riferimento al sito Marecchia (Parco XXV Aprile)<sup>46</sup>.

I parametri di maggiore interesse considerati sono riepilogati nella *Tabella 3.3*.

**Tabella 3.3:** Riepilogo dati meteorologici

Serie	Data	Giorni	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>	TSP	VV	DV	UI	T	P	PPT	NOx	O <sub>3</sub>
			ug/Nm <sup>3</sup>	ug/Nm <sup>3</sup>	ug/Nm <sup>3</sup>	m/s		%	°C	hPa	mm	ug/m <sup>3</sup>	ug/m <sup>3</sup>
1	9-11	Me-Gio-Ve	33	42	43	1,7	Ovest	47	7	1000	0,0	93	89
2	11-13	Ve-Sa-Do	42	54	61	2,3	Sud-Ovest	62	9	997	0,0	96	87
3	14-16	Lu-Ma-Me	35	45		2,3	Est	93	10	994	17,0	66	60
4	16-18	Me-Gio-Ve	15	23	26	3,8	Sud, S-O, Ovest	74	12	984	3,4	68	63
5	18-20	Ve-Sa-Do	54	65	76	3,9	Nord-Est, Est	68	10	997	0,0	42	67
6	21-23	Lu-Ma-Me	30	37	45	3,4	Ovest, Nord-Est	59	8	1010	0,0	85	90
7	23-25	Me-Gio-Ve	28	36	44	2,0	Ovest	34	13	1008	0,0	106	91
8	25-27	Ve-Sa-Do	19	23	30	4,6	Sud-Ovest	44	14	994	0,0	69	90
9	28-30	Lu-Ma-Me	19	27	30	2,3	Ovest, Nord-Ovest	73	11	992	4,6	78	74
10	30-1	Me-Gio-Ve	24	31	38	2,3	Sud-Ovest, Ovest	45	14	998	0,0	104	94
11	1-3	Ve-Sa-Do	27	34	40	1,9	Est, Sud-Ovest	41	18	997	0,0	110	104
12	4-6	Lu-Ma-Me	11	19	31	2,5	Nord-Est, Ovest	41	14	999	2,6	83	78
13	6-8	Me-Gio-Ve	12	20	37	2,2	Ovest, Est	39	19	1000	0,0	111	89

**Legenda:**  
 VV: Velocità Vento  
 DV: Direzione del Vento  
 UI: Umidità istantanea  
 T: Temperatura  
 P: Pressione  
 PPT: Precipitazioni

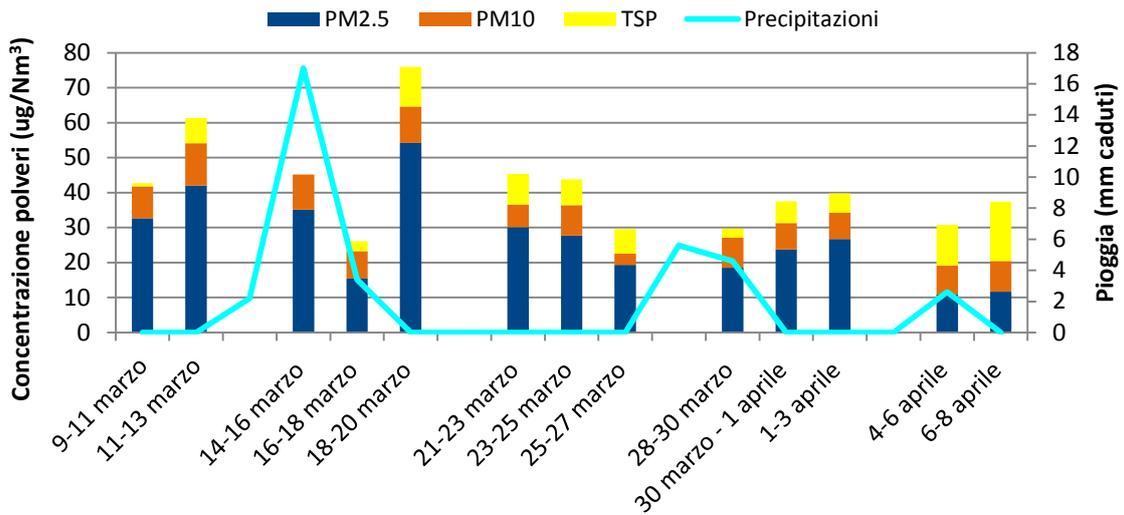


Grafico 3.3: Andamento della concentrazione delle PM e della piovosità nel periodo di studio

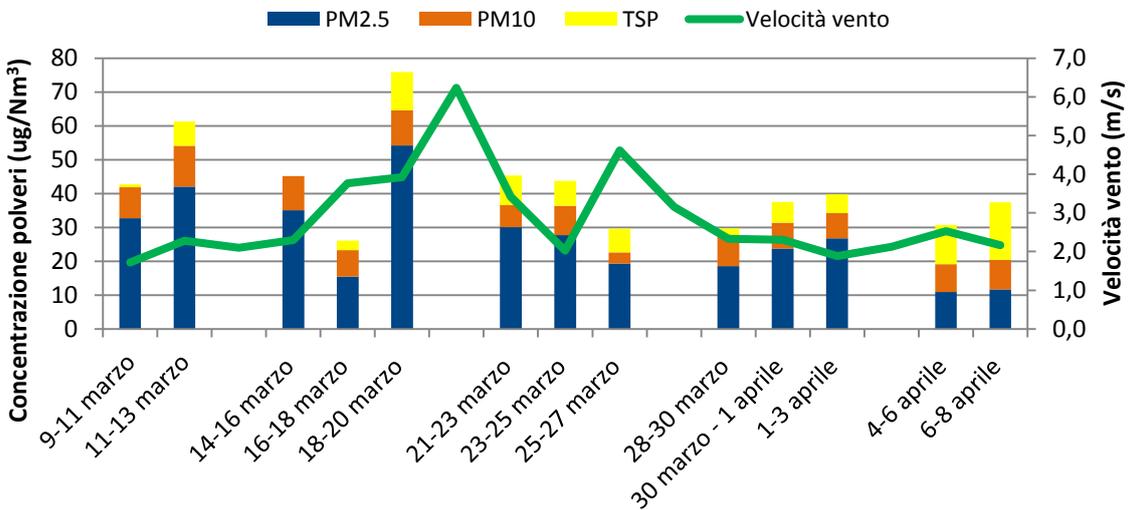


Grafico 3.4: Andamento della concentrazione delle PM e della velocità del vento nel periodo di studio

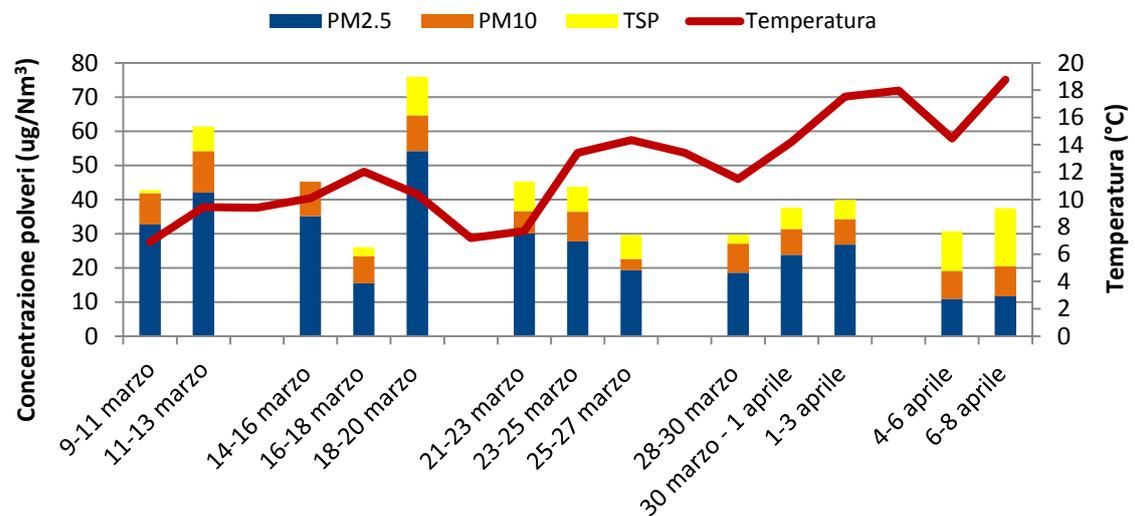


Grafico 3.5: Andamento della concentrazione delle PM e della temperatura nel periodo di studio

La presenza di pioggia o di altre *precipitazioni* umide comporta un abbattimento del particolato con conseguente diminuzione della sua concentrazione a causa dell'inglobamento delle particelle nelle gocce stesse. In molti casi la diminuzione di concentrazione delle polveri risulta maggiore nel giorno successivo a quello di pioggia rispetto al giorno di pioggia stesso, quando piove verso la fine della giornata oppure al verificarsi di più giorni di precipitazioni in sequenza<sup>8</sup>.

La direzione del *vento* è utile per individuare la provenienza delle masse d'aria e, di conseguenza, per discriminare le possibili sorgenti di PM. Maggiore è la velocità del vento e quindi la sua turbolenza, minori saranno le concentrazioni di particelle, grazie alla loro migliore dispersione. Il vento, oltre alla *temperatura*, è un parametro meteorologico fondamentale per definire l'altezza dello strato limite di rimescolamento.

Nel presente studio si riscontrano tre eventi di pioggia (*Grafico 3.3*), anche se il più significativo risulta essere quello del 14-16 marzo a cui corrisponde un notevole calo della concentrazione di polveri atmosferiche nel campionamento successivo del 16-18 marzo. Per quanto riguarda il vento (*Grafico 3.4*), in media non si registrano velocità particolarmente elevate; si evidenziano, però, venti moderati in corrispondenza dei giorni 20-21 e 25-27 marzo con conseguente diminuzione del particolato. La temperatura mostra un andamento crescente durante tutto il periodo, a cui è associato un trend generale di diminuzione delle polveri in atmosfera (*Grafico 3.5*). Questo effetto di diluizione può dipendere da un aumento dello strato limite di rimescolamento che è massimo in estate e in primavera quando aumenta il gradiente termico verticale rispetto al gradiente termico adiabatico. In inverno, invece, il gradiente termico verticale è minore o inverso rispetto al gradiente termico adiabatico e questa inversione genera una netta riduzione dello strato limite di rimescolamento che impedisce la dispersione degli inquinanti e causa condizioni di stabilità atmosferica.

Le direzioni prevalenti del vento nella zona di campionamento sono Ovest, Sud-Ovest, ovvero brezza di terra che comporta l'influenza dell'inceneritore e dell'autostrada, ed Est, Nord-Est, ovvero brezza di mare che trasporta i composti derivanti dal mare e dalla città.

### 3.3 CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DEL PARTICOLATO

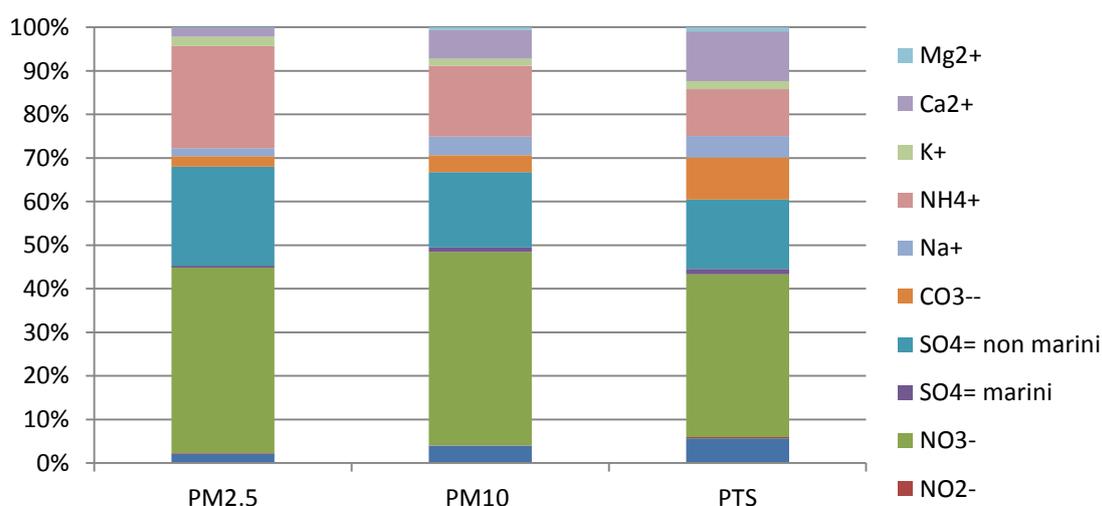
La caratterizzazione chimica del particolato campionato riguarda la determinazione degli ioni solubili, del carbonio organico ed elementare, del levoglucosano e degli idrocarburi policiclici aromatici.

#### 3.3.1 Ioni solubili

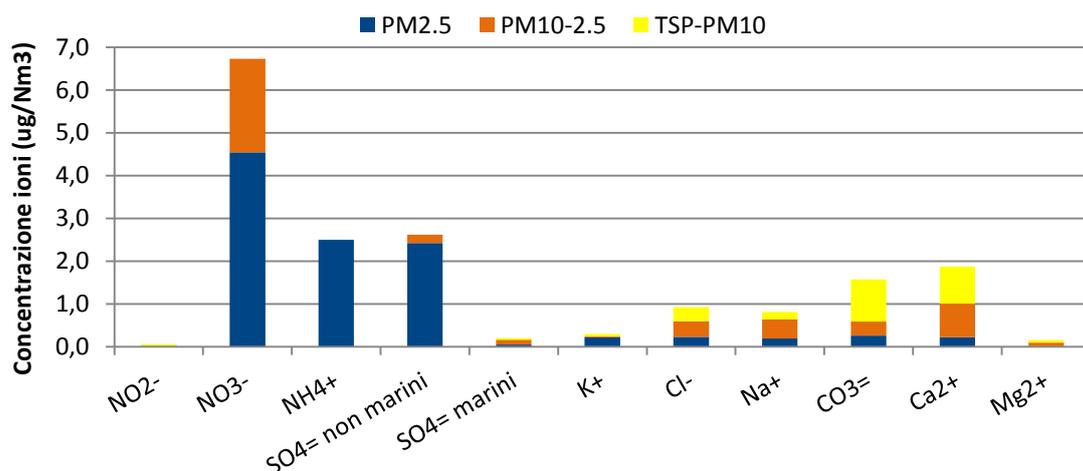
Al fine di ottenere informazioni per identificare l'origine primaria o secondaria delle PM si è determinato il contenuto degli anioni e cationi solubili principali, quali ioni cloruro, bromuro, nitrato, nitrito, solfato, carbonato, e ioni sodio, potassio, calcio, magnesio e ammonio.

Le concentrazioni medie sulle 48 ore degli ioni analizzati sono riportate in *Tabelle I* in Allegato I.

Nel *Grafico 3.6* sono riportate in sintesi le composizioni medie registrate nel PM<sub>2.5,10</sub> e totale. Gran parte del carico ionico è dato dalla presenza di nitrati e di solfati. Questi ultimi vengono suddivisi in solfati marini ( $\text{SO}_4^{\text{m}}$ ) e non marini ( $\text{SO}_4^{\text{n.m.}}$ ) sulla base del rapporto  $\text{SO}_4^{\text{m}}/\text{Na}^+$  caratteristico dell'acqua di mare, pari a 0,252. Per differenza tra i solfati totali e quelli marini si è determinato il contributo non riconducibile allo spray marino che rappresenta circa il 94% dei solfati totali. Quindi la maggior parte del carico salino è imputabile al particolato secondario ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ).



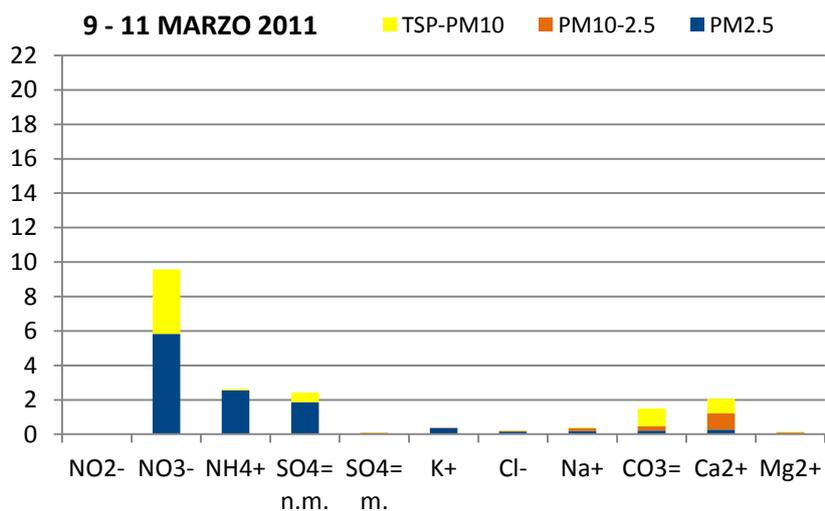
*Grafico 3.6: Composizione media relativa degli ioni nelle varie frazioni di particolato*

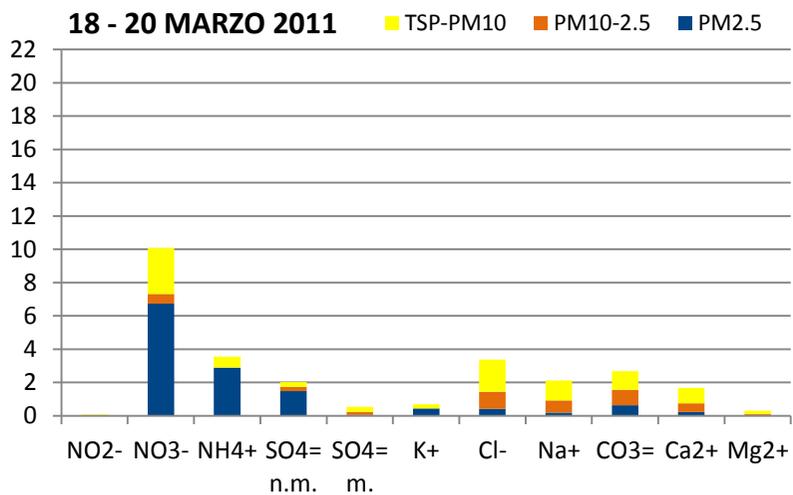
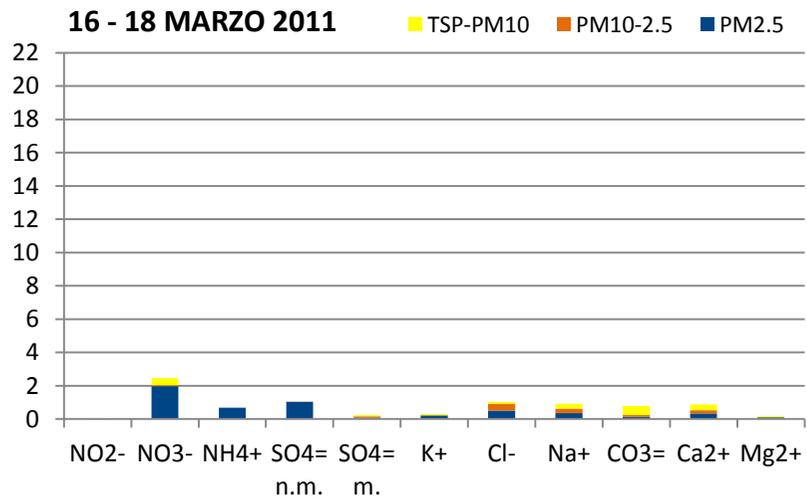
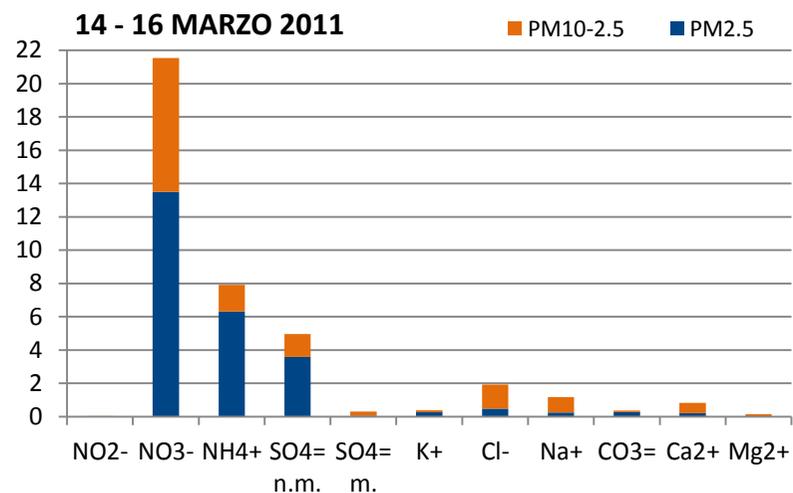
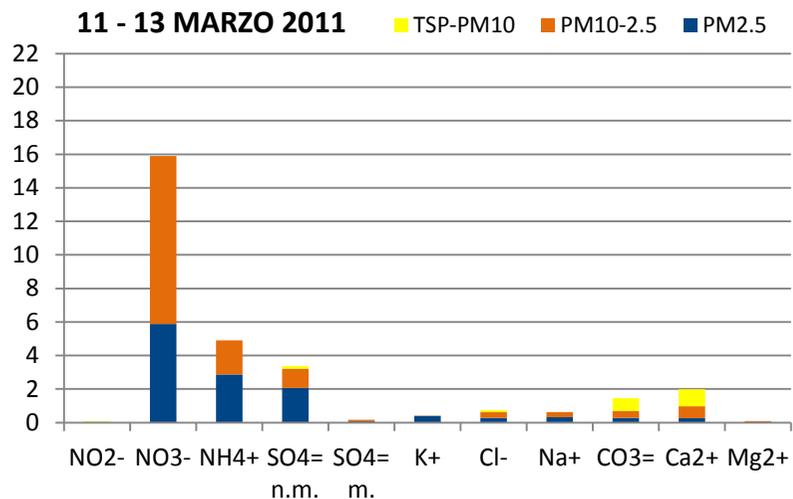


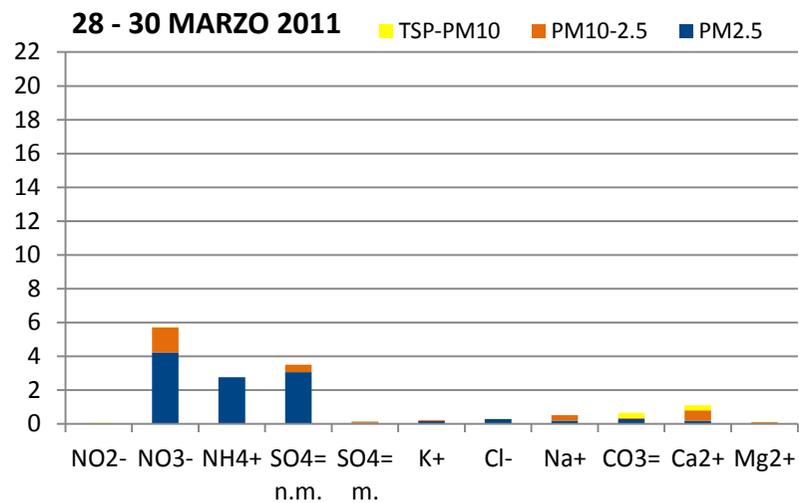
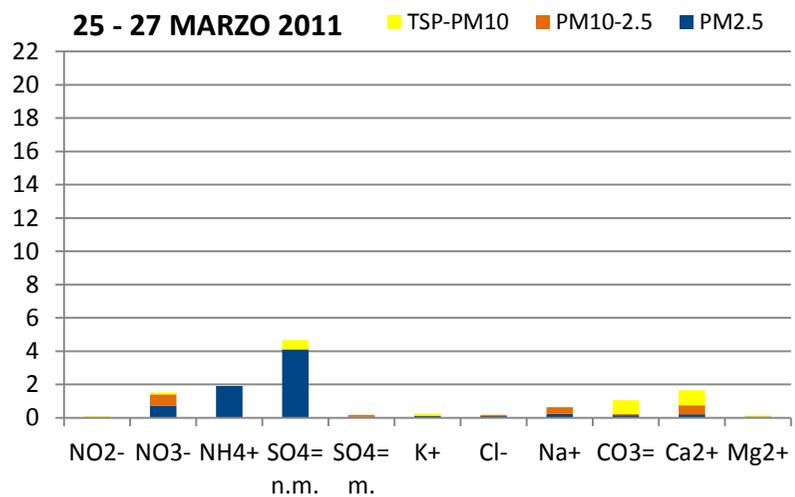
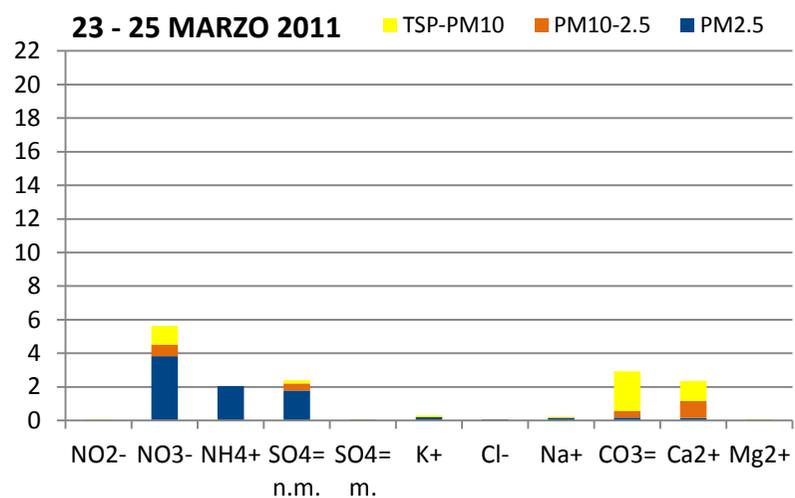
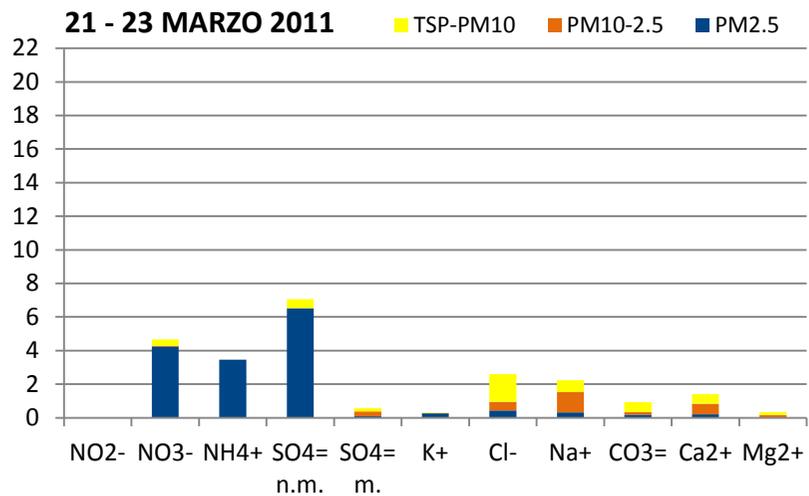
**Grafico 3.7:** Distribuzione degli ioni nelle varie frazioni di particolato

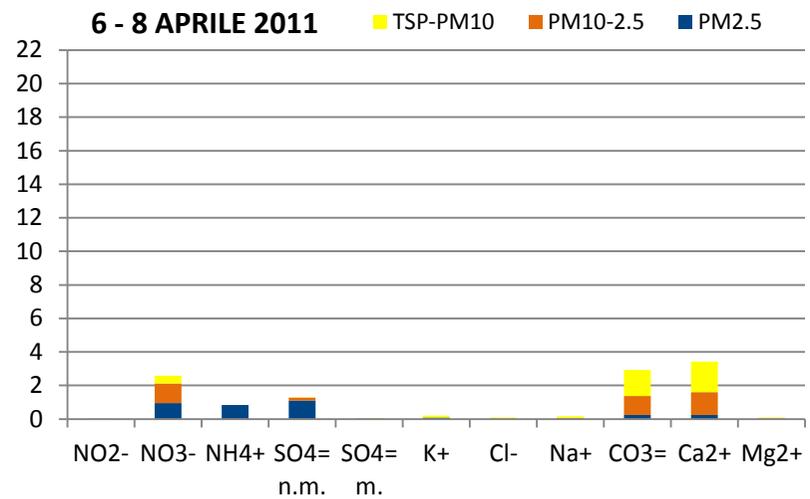
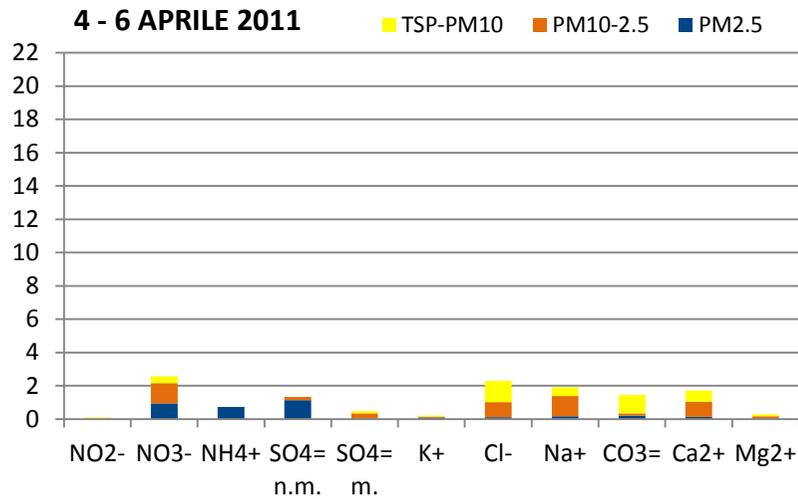
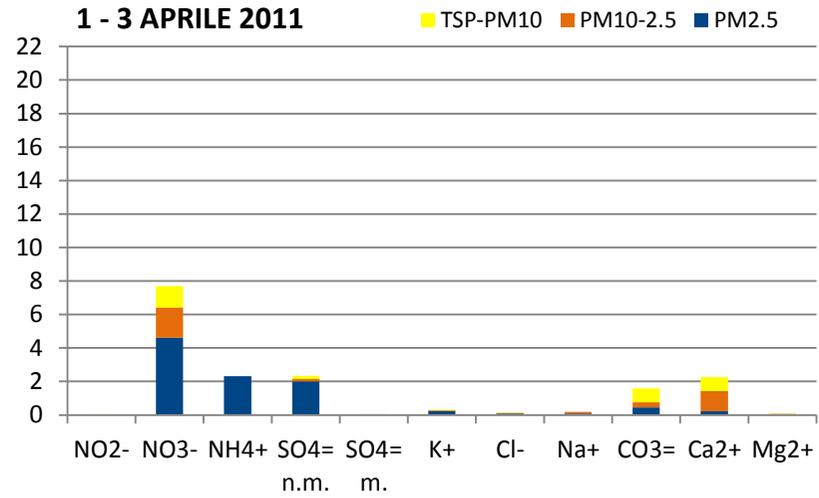
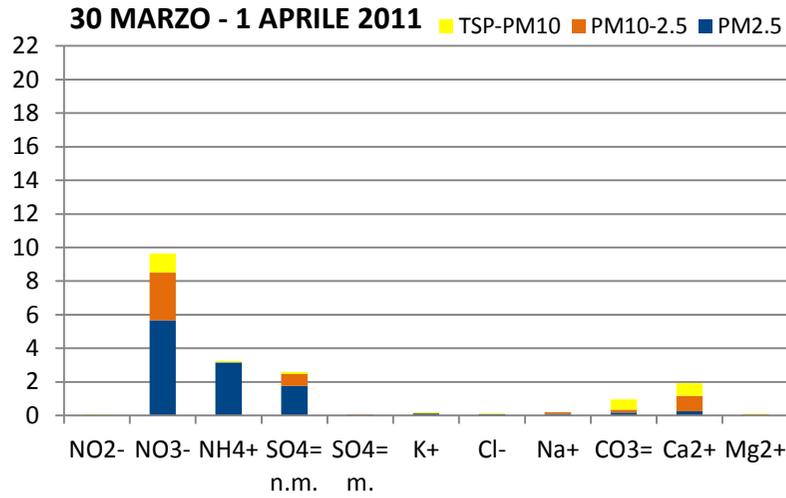
Tali Sali sono principalmente presenti nel particolato fine (PM<sub>2,5</sub>) e sono attribuibili essenzialmente ad un'origine secondaria per trasformazione di SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub> in atmosfera (SIA)<sup>21</sup> (Grafico 3.6 e 3.7).

Le frazioni più grossolane di PM<sub>10-2,5</sub> e TSP-PM<sub>10</sub>, sono in buona parte costituite da calcio, magnesio e carbonati derivanti dalla componente terrigena, e da sodio e cloro originati dallo spray marino.



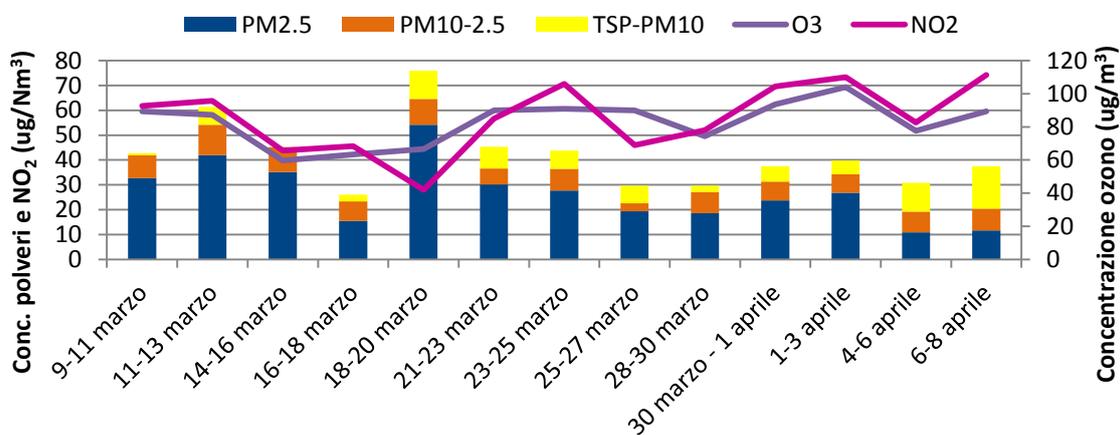






*Grafici 3.8: Distribuzione degli ioni per ogni serie nelle varie frazioni di particolato*

La distribuzione relativa nei singoli campionamenti della frazione solubile (*Grafici 3.8*) è piuttosto variabile, soprattutto per quanto riguarda specie chimiche attribuibili a sorgenti primarie quali sodio e cloro (spray marino), calcio e carbonati (contributo terrigeno). La componente secondaria denota sempre una quantità più elevata di concentrazione rispetto agli altri ioni, con una presenza di nitrati generalmente maggiore dei solfati non marini ad eccezione dei campionamenti nei giorni 21-23 e 25-27 marzo. A tale inversione non si è riusciti a dare una giustificazione sulla base dei dati raccolti. I fattori che potrebbero influire sulla concentrazione dei  $\text{NO}_3^-$ , quali la concentrazione degli  $\text{NO}_x$ , le condizioni meteo e l'attività fotochimica (formazione di  $\text{O}_3$ ) non mostrano particolari variazioni in tali giornate (*Grafico 3.9*).



**Grafico 3.9:** Andamento della concentrazione delle PM e dell'ozono nel periodo di studio

Un importante apporto di spray marino, evidenziato dall'incremento di cloruri e di ione sodio soprattutto nella frazione  $\text{TSP-PM}_{2.5}$ , si registra principalmente in 4 campionamenti, dal 14 al 23 marzo, e in quello del 4-6 aprile. Sono campionamenti tutti caratterizzati da venti provenienti da Est\_Nord-Est con velocità (o velocità massime) superiori alla media (*Grafici 3.10*). Fa eccezione il campionamento del 16-18 marzo in cui il vento spira soprattutto da terra. C'è comunque da considerare che questo campionamento è stato effettuato a seguito di un periodo di elevato apporto di spray marino in atmosfera che potrebbe quindi essere presente nelle masse d'aria dell'entroterra.

Il rapporto  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  nelle particelle totali sospese si avvicina a quello teorico presente in acqua di mare (0,56) soprattutto nelle serie campionate quando il vento spira proprio

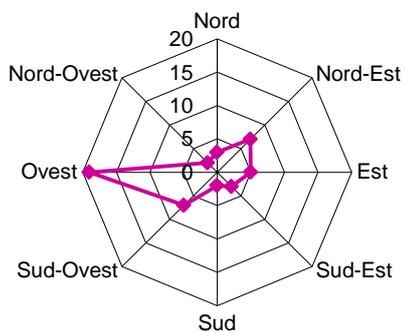
dalla direzione mare (*Tabella 3.4*); si denota, invece, un forte eccesso di sodio quando la direzione principale del vento proviene dall'entroterra. Questo è spiegato dal fatto che, nel periodo invernale, spesso si rileva un deficit del cloro rispetto al sodio, condizione nota come "chlorine depletion". Il motivo di questo deficit viene attribuito alle reazioni tra specie acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{HNO}_3$ ) non completamente neutralizzate dall'ammoniaca, unica sostanza basica di qualche rilievo atmosferico. In questa situazione sulle particelle di aerosol atmosferico si hanno reazioni tra gli acidi ed il cloruro di sodio con la produzione di HCl, molto volatile, che può pertanto abbandonare le particelle sotto forma di vapore con il risultato di produrre nel particolato combinazioni del tipo  $\text{NaNO}_3$  o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ <sup>13,38,47</sup>. La presenza di questi sali viene confermata dal fatto che i nitrati non risiedono, come per l'ammonio, solo nella frazione più fine ma il loro contributo è riscontrato anche nelle due frazioni più grossolane.

**Tabella 3.4:** Rapporto  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  (TSP) in relazione alla direzione del vento

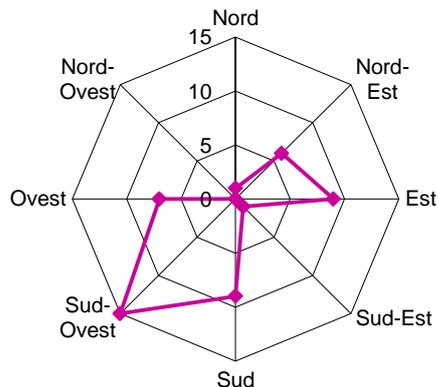
Serie	Data	Giorni	DV	$\text{Na}^+/\text{Cl}^-$
1	9-11	Me-Gio-Ve	Ovest	1,89
2	11-13	Ve-Sa-Do	Sud-Ovest	0,84
3	14-16	Lu-Ma-Me	Est	*0,61
4	16-18	Me-Gio-Ve	Sud, S-O, Ovest	0,90
5	18-20	Ve-Sa-Do	Nord-Est, Est	0,63
6	21-23	Lu-Ma-Me	Ovest, Nord-Est	0,86
7	23-25	Me-Gio-Ve	Ovest	3,32
8	25-27	Ve-Sa-Do	Sud-Ovest	3,02
9	28-30	Lu-Ma-Me	Ovest, Nord-Ovest	1,67
10	30-1	Me-Gio-Ve	Sud-Ovest, Ovest	1,29
11	1-3	Ve-Sa-Do	Est, Sud-Ovest	0,73
12	4-6	Lu-Ma-Me	Nord-Est, Ovest	0,83
13	6-8	Me-Gio-Ve	Ovest, Est	1,78

\*Questo dato viene riferito alle  $\text{PM}_{10}$  perché di questa serie non si dispone della frazione grossolana

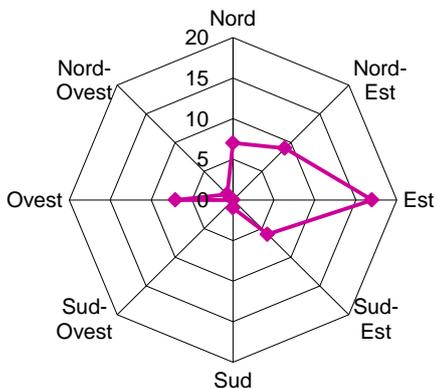
**Direzione Vento 9-11 Marzo**



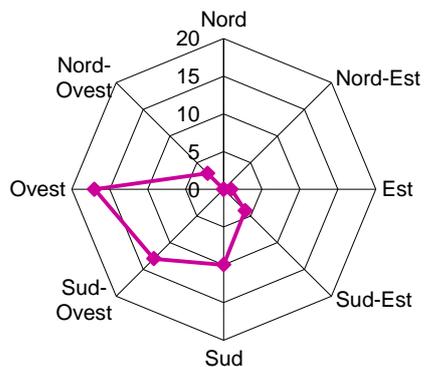
**Direzione Vento 11-13 Marzo**



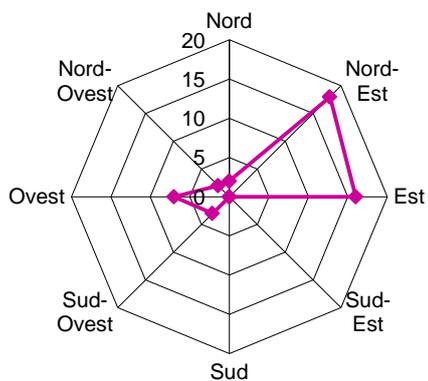
**Direzione Vento 14-16 Marzo**



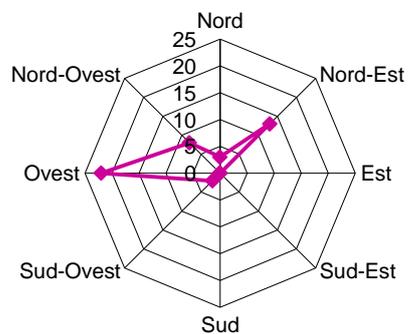
**Direzione Vento 16-18 Marzo**



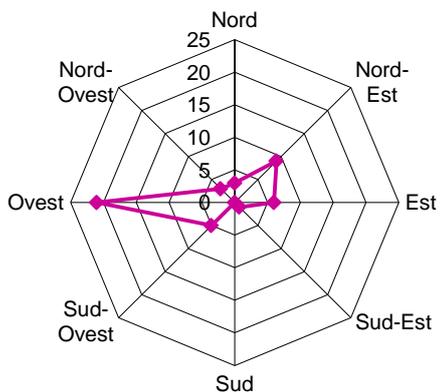
**Direzione vento 18-20 Marzo**



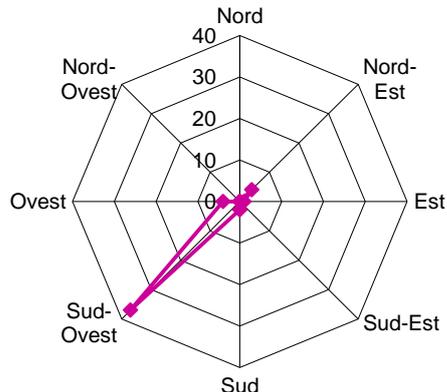
**Direzione vento 21-23 Marzo**



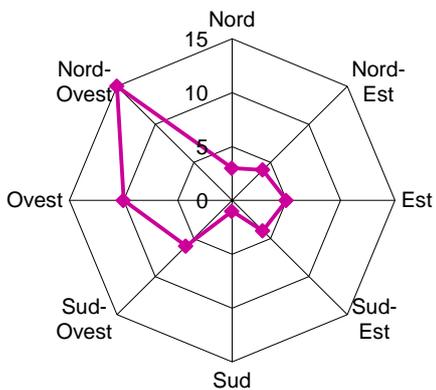
**Direzione vento 23-25 Marzo**



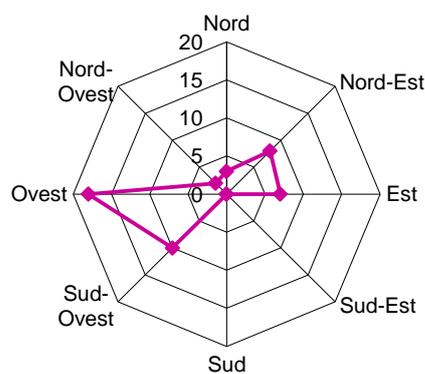
**Direzione vento 25-27 Marzo**



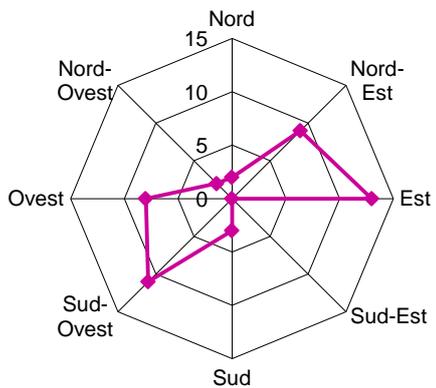
**Direzione vento 28-30 Marzo**



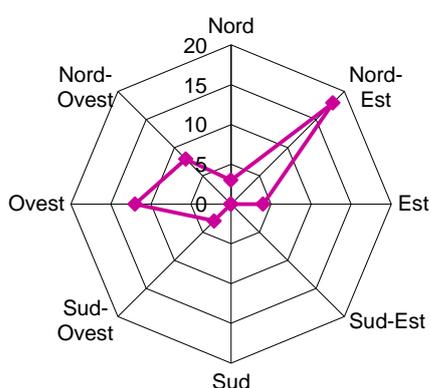
**Direzione vento 30 Marzo-1 Aprile**

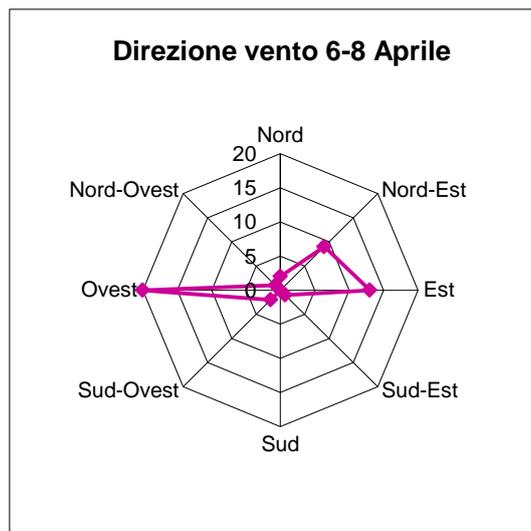


**Direzione vento 1-4 Aprile**



**Direzione vento 4-6 Aprile**





**Grafico 3.10:** Direzione e frequenza di provenienza del vento nei vari giorni di campionamento

Tra gli altri ioni importante per il nostro studio è la distribuzione del potassio. Sebbene in parte possa avere un'origine geochimica (è associato alla componente terrigena dell'aerosol) e in parte derivare dallo spray marino si attribuisce la sua presenza soprattutto alla combustione di biomasse, ossia legna e residui vegetali utilizzati nel riscaldamento domestico, nella combustione incontrollata in agricoltura e dagli inceneritori<sup>13</sup> in cui vengono conferiti, tra gli altri rifiuti, residui di potatura e residui organici naturali.

Il contributo di questo elemento da spray marino è inferiore al 10%. Molto più importante sembra essere, invece, l'origine da combustione come indica la sua distribuzione soprattutto nella frazione più fine. In corrispondenza dei fuochi di San Giuseppe se ne registra un incremento in atmosfera, di circa il doppio.

Le correlazioni degli ioni solubili nelle tre frazioni di PM analizzate individuano relazioni significative nella frazione fine, con una probabilità maggiore del 99,9%, tra  $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^-$ ,  $\text{Mg}^{2+} - \text{Na}^+$  e  $\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^-$  (Tabella 3.5). Spostandoci verso la frazione coarse compaiono le correlazioni tra  $\text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{\text{= n.m.}}$ ,  $\text{K}^+ - \text{NH}_4^+$  e  $\text{K}^+ - \text{NO}_3^-$  (Tabella 3.6); mentre per la frazione più grossolana si evidenzia una relazione tra gli elementi tipici delle sorgenti naturali,  $\text{Ca}^{2+} - \text{CO}_3^{\text{=}}$  (Tabella 3.7). Non sono stati considerati i solfati marini perché derivando da una relazione con il sodio mostrerebbero le sue stesse correlazioni.

**Tabella 3.5:** Correlazione degli ioni solubili nel PM<sub>2,5</sub>\*

PM2.5	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> n.m.	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
Cl <sup>-</sup>	1,00	0,20	0,53	0,34	0,17	0,85	0,40	0,65	0,18	0,99	-0,05
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		1,00	-0,02	0,30	0,96	-0,04	-0,12	0,80	-0,09	0,41	-0,33
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			1,00	0,27	0,45	0,30	0,82	0,71	0,16	-0,44	0,25
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> n.m.				1,00	-0,10	0,42	0,70	0,18	-0,14	-0,79	-0,31
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>					1,00	-0,15	0,33	0,52	-0,05	-0,50	0,46
Na <sup>+</sup>						1,00	0,30	0,53	0,06	0,97	-0,14
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>							1,00	0,51	-0,01	-0,76	0,03
K <sup>+</sup>								1,00	0,38	0,45	0,45
Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup>									1,00	0,49	0,14
Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup>										1,00	-0,27
H <sup>+</sup>											1,00

**Tabella 3.6:** Correlazione degli ioni solubili nel PM<sub>10</sub>\*

PM10	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> n.m.	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
Cl <sup>-</sup>	1,00	0,33	0,29	0,20	-0,21	0,91	0,28	0,53	-0,68	0,78	-0,27
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		1,00	-0,11	-0,77	0,39	0,08	-0,55	0,13	0,56	0,48	0,49
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			1,00	0,48	0,23	0,13	0,84	0,78	0,09	0,22	-0,14
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> n.m.				1,00	-0,29	0,37	0,80	0,39	-0,18	0,37	-0,42
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>					1,00	-0,43	-0,04	0,23	0,52	-0,27	0,65
Na <sup>+</sup>						1,00	0,31	0,43	-0,71	0,86	-0,34
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>							1,00	0,77	-0,11	0,33	-0,25
K <sup>+</sup>								1,00	-0,12	0,50	0,01
Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup>									1,00	-0,29	0,32
Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup>										1,00	-0,24
H <sup>+</sup>											1,00

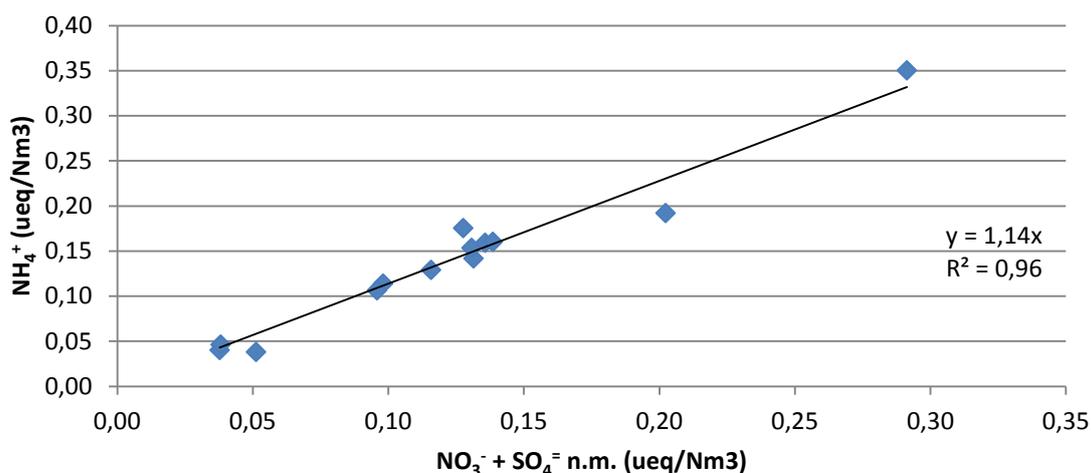
**Tabella 3.7:** Correlazione degli ioni solubili nel TSP\*

TSP	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> n.m.	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>
Cl <sup>-</sup>	1,00	0,19	0,02	-0,04	-0,18	0,94	0,06	0,43	-0,52	0,86	-0,09
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>		1,00	-0,48	-0,13	0,25	0,44	-0,39	0,04	-0,09	0,22	0,03
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			1,00	0,23	0,15	-0,15	0,77	0,58	0,17	-0,13	0,55
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup> n.m.				1,00	-0,28	0,04	0,73	0,22	-0,05	0,02	-0,14
CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>					1,00	-0,18	-0,16	0,44	0,79	-0,04	0,57
Na <sup>+</sup>						1,00	0,01	0,36	-0,56	0,86	-0,13
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>							1,00	0,57	-0,09	-0,01	0,26
K <sup>+</sup>								1,00	0,08	0,34	0,66
Ca <sub>2</sub> <sup>+</sup>									1,00	-0,30	0,28
Mg <sub>2</sub> <sup>+</sup>										1,00	-0,29
H <sup>+</sup>											1,00

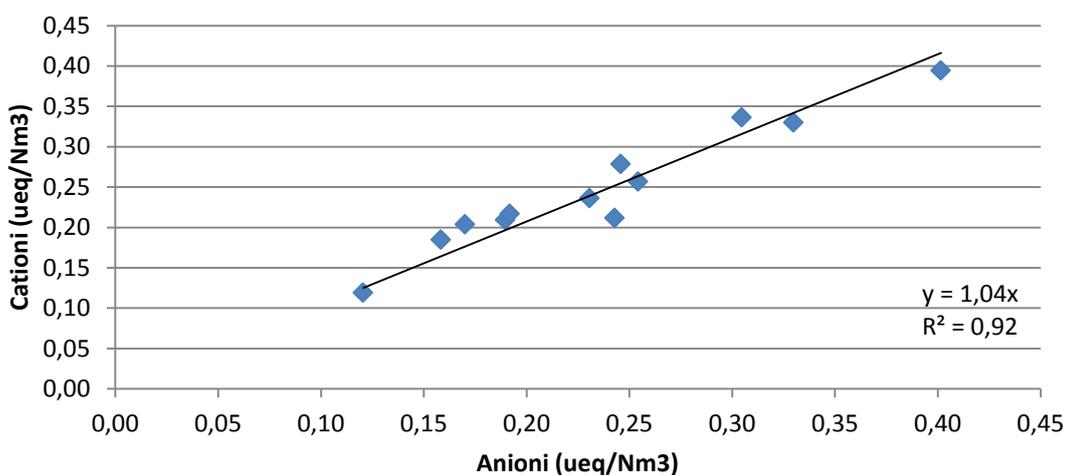
\* Per avere una distribuzione normale le correlazioni tra i dati sono state effettuate sui relativi logaritmi. I valori evidenziati in rosso mostrano una significatività maggiore del 99,9% e quelli in giallo maggiore del 99,0%.

In *Grafico 3.11* si può osservare la relazione tra  $\text{SO}_4^{2-}$  non marini,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  (contro-catione) che conferma che le coppie ioniche principali nelle polveri sono  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Il bilancio ionico può essere valutato dal diagramma di correlazione lineare tra le somme degli equivalenti anionici e cationici (*Grafico 3.12*). Il coefficiente angolare si avvicina molto all'unità, provando che le specie determinate sono bilanciate tra di loro e costituiscono la maggior parte delle specie ioniche solubili del particolato atmosferico.



**Grafico 3.11:** Confronto fra gli equivalenti del SIA nella frazione fine durante il periodo di campionamento



**Grafico 3.12:** Correlazione tra gli equivalenti di tutte le specie chimiche anioni e cationiche nelle TSP rilevate nel periodo di campionamento

### 3.3.2 Componente carboniosa

Si riportano in *Tabella 3.8* i dati riassuntivi della componente carboniosa del particolato atmosferico.

*Tabella 3.8: Dati della componente carboniosa espressi in  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  tranne per gli IPA riportati in  $\text{ng}/\text{Nm}^3$*

SERIE	GIORNI	PM2.5					PM10					TSP					IPA
		CO	CE	CO/CE	LG	%LG	CO	CE	CO/CE	LG	%LG	CO	CE	CO/CE	LG	%LG	
1	9-11	4,0	0,37	11	0,316	3,5%	4,1	0,63	6,6	0,317	3,4%	4,9	0,69	7,1	0,294	2,7%	2,5
2	11-13	5,7	0,35	17	0,403	3,1%	5,3	0,84	6,31	0,376	3,1%	6,9	0,75	9,3	0,339	2,2%	1,8
3	14-16	2,9	0,34	8,5	0,243	3,7%	2,7	0,79	3,4	0,233	3,9%						1,0*
4	16-18	1,7	0,46	3,8	0,235	6,1%	2,1	0,51	4,0	0,214	4,6%	3,7	0,63	5,8	0,219	2,7%	1,2
5	18-20	10	0,72	14	1,074	4,6%	9,6	0,99	9,8	0,897	4,1%	12	1,15	10,4	0,829	3,1%	11
6	21-23	3,9	0,30	13	0,327	3,7%	3,5	0,61	5,7	0,212	2,7%	4,4	0,68	6,6	0,263	2,6%	5,1
7	23-25	3,7	0,27	14	0,183	2,2%	3,8	0,56	6,7	0,184	2,2%	5,1	0,77	6,7	0,157	1,4%	1,7
8	25-27	2,0	0,12	17	0,093	2,1%	1,9	0,20	9,3	0,082	1,9%	3,7	0,59	6,2	0,053	0,6%	0,66
9	28-30	2,7	0,38	7,1	0,159	2,6%	2,5	0,69	3,6	0,152	2,7%	3,0	0,75	4,0	0,131	1,9%	1,3
10	30-1	2,9	0,30	9,8	0,123	1,9%	2,8	0,64	4,3	0,123	2,0%	3,1	0,68	4,6	0,112	1,6%	1,0
11	1-3	4,3	0,51	8,3	0,183	1,9%	4,5	0,72	6,2	0,185	1,8%	4,8	0,87	5,5	0,172	1,6%	1,4
12	4-6	1,8	0,27	6,8	0,059	1,4%	1,9	0,43	4,5	0,078	1,8%	3,2	0,48	6,6	0,058	0,8%	0,75
13	6-8	2,3	0,58	4,0	0,070	1,3%	2,4	0,70	3,4	0,068	1,3%	3,9	1,08	3,6	0,058	0,7%	0,68
<b>Media</b>		<b>3,7</b>	<b>0,38</b>	<b>10</b>	<b>0,267</b>	<b>2,9%</b>	<b>3,6</b>	<b>0,64</b>	<b>5,7</b>	<b>0,240</b>	<b>2,7%</b>	<b>4,9</b>	<b>0,76</b>	<b>6,4</b>	<b>0,224</b>	<b>1,8%</b>	<b>2,3</b>

\* I dati degli IPA della serie 3 sono riferiti alla frazione di polveri 2.5, a differenza di tutti gli altri determinati nella frazione totale.  
Le % di LG sono riferite al CO: prima si è determinato il C del levoglucosano secondo l'equazione:

$$C_{LG} = [LG] * \frac{PM_{C-LG}}{PM_{LG}} \quad C_{LG} = [LG] * \frac{72}{162} \quad \% LG_{CO} = \frac{C_{LG}}{CO} * 100$$

### 3.3.2.1 Carbonio Organico ed Elementare

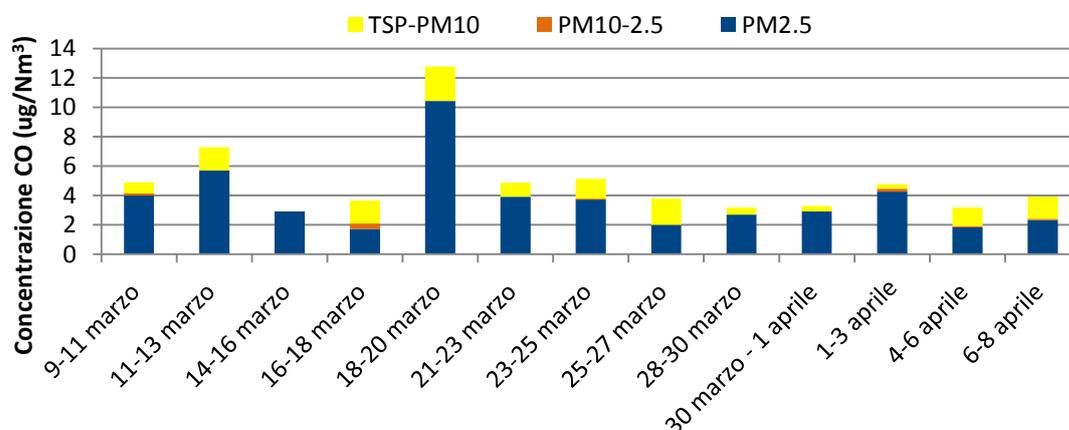
**Tabella 3.9:** Concentrazioni tipiche di CO e CE in aree a diversa influenza antropica<sup>5</sup>.

LOCALITA'	SITO	PM2.5			PM10			TSP		
		CO	CE	CO/CE	CO	CE	CO/CE	CO	CE	CO/CE
Svizzera <sup>48</sup>	Cittadino	5,4	4,2	1,3	6,4	5,6	1,1			
	Suburbano	3,2	1,6	2,0	3,4	1,8	1,9			
	Rurale	1,1	0,4	2,8	1,2	0,6	2			
Spagna <sup>49</sup> - Maiorca	Suburbano	2,9	0,5	5,8	2,9	0,5	5,8			
Italia <sup>50</sup> - Salento	Urbano	5,6	1,5	3,7				6,9	1,9	3,6
Italia - Riccione	Suburbano	3,7	0,4	10	3,6	0,6	5,7	4,9	0,8	6,4

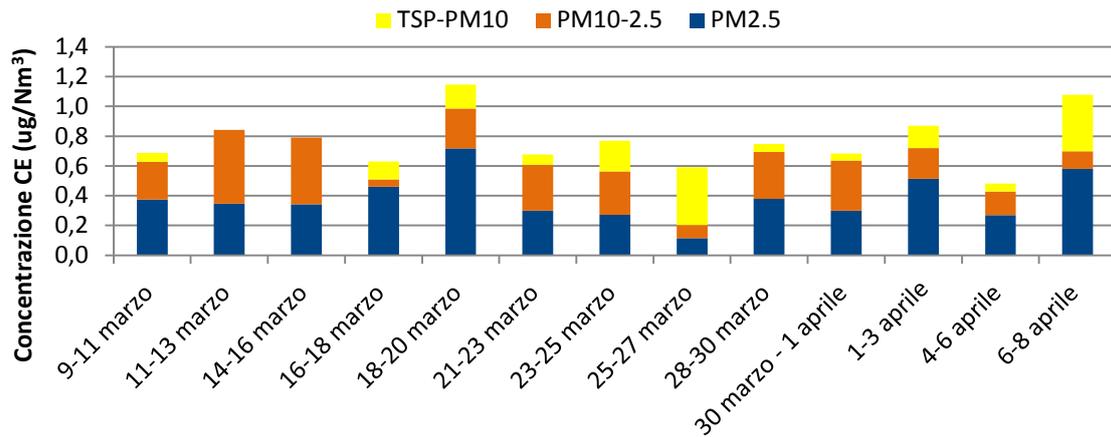
Le concentrazioni di Carbonio Elementare e Carbonio Organico determinate al Castello degli Agolanti nel periodo marzo – aprile 2011 rientrano tra i valori generalmente presenti in aree suburbane tipiche delle zone europee.

Il CO rappresenta il 91%(PM<sub>2.5</sub>), l'85%(PM<sub>10</sub>) e l'87%(TSP) del carbonio totale rientrando nel range del 60-80% riportato in letteratura<sup>8</sup>.

La distribuzione del CO e CE nelle varie frazioni di aerosol è differente (Grafico 3.13 e 3.14); più nello specifico il CO si ripartisce in media per un 75% nella frazione PM<sub>2.5</sub> e per un 24% nella frazione TSP-PM<sub>10</sub> mentre il CE risiede in media per il 49% nella frazione fine, per il 33% nella frazione coarse ed il restante 18% nella frazioni più grossolana. Questa ripartizione è coerente con i loro principali processi di formazione: il CE è essenzialmente un inquinante primario, mentre il CO ha sia un'origine primaria che secondaria, da questo la sua abbondanza nella frazione<sup>51</sup>.



**Grafico 3.13:** Distribuzione di CO nelle frazioni PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10-2.5</sub> e TSP-PM<sub>10</sub> in tutto il periodo di campionamento. Nel 14-16 marzo mancano i dati relativi alla frazione TSP-PM<sub>10</sub>

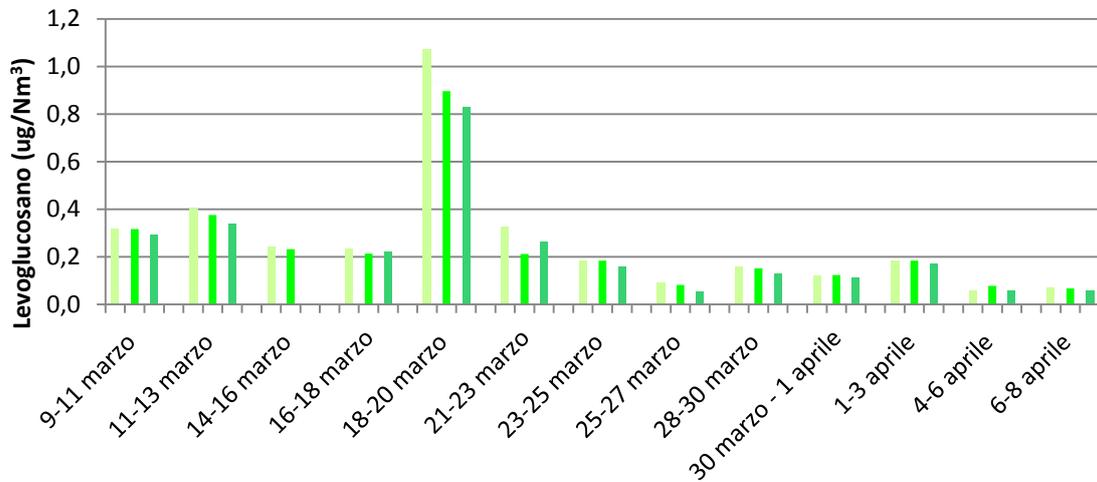


**Grafico 3.14:** Distribuzione di CE nelle frazioni  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10-2.5}$  e  $TSP-PM_{10}$  in tutto il periodo di campionamento. Nel 14-16 marzo mancano i dati relativi alla frazione  $TSP-PM_{10}$

Il rapporto CO/CE varia a seconda delle zone; in area urbana presenta valori molto bassi (Los Angeles 1.6, New York 1.4, Santiago Cile 1.4, China 1.5)<sup>52</sup> mentre nelle zone rurali questi rapporti tendono ad aumentare (Crater Lake 12.4, Carus 6.5, Sauvie 4.1)<sup>52</sup>. I bassi rapporti di CO/CE nelle zone urbane e suburbane indicano che c'è una forte influenza dalle emissioni dei processi di combustione derivanti dal petrolio mentre nelle aree remote, dove questi rapporti sono molto più elevati (valori medi circa pari a 30)<sup>18</sup>, sono da considerarsi trascurabili le influenze dei processi di combustione sia del petrolio che delle biomasse.

I dati relativi al sito di campionamento Castello degli Agolanti sono simili ai rapporti riscontrati nelle aree suburbane/rurali ma molto lontane da quelli tipici cittadini. Il trend generale del rapporto CO/CE tende a diminuire durante il periodo di campionamento dovuto al minor effetto dei processi di combustione delle biomasse in vista della primavera.

### 3.3.2.2 Levoglucosano



**Grafico 3.15:** Concentrazioni di LG nelle frazioni  $PM_{2.5}$ ,  $PM_{10}$  e TSP per tutto il periodo di campionamento

Il levoglucosano, la cui presenza è strettamente associata ai processi di combustione delle biomasse, è pressoché tutto contenuto nella frazione più sottile ( $PM_{2.5}$ )<sup>53</sup>, come si può osservare nel *Grafico 3.15* e dai valori di correlazione in *Tabella 3.10*. Alcune serie di dati presentano una maggiore concentrazione di LG nelle  $PM_{2.5}$  piuttosto che nelle poveri totali; è, quindi, probabile che il materiale grossolano, in qualche modo, vada a degradare o a creare artefatti in fase di campionamento, o può disturbare durante la fase di estrazione. Anche se non è chiaro che cosa comporti queste minor rese analitiche, dallo studio dei cromatogrammi abbiamo potuto escludere effetti interferenti nella silanizzazione del campione, infatti non si riscontrano picchi di LG non silanizzato o silanizzato parzialmente.

**Tabella 3.10:** Correlazioni tra levoglucosano e PM nelle frazioni di polveri

	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>	TSP
<b>LVG</b> $PM_{2.5}$	0,87		
<b>LVG</b> $PM_{10}$		0,92	
<b>LVG</b> $TSP$			0,78

Il dato che emerge è la stretta correlazione tra i processi di combustione e lo sviluppo di levoglucosano; infatti nei giorni 18-20 marzo, interessati dalle “Focheracce”, si registra un picco di levoglucosano con un incremento del 500% rispetto all’intero periodo di

campionamento (*Grafico 3.15*). Quindi l'aumento di polveri registrate tra il 18 e il 20 marzo può essere correlato ai fuochi, ed il potassio, CO e CE possono contribuire in modo importante sulla quantità totale delle polveri presenti in atmosfera.

Le concentrazioni ambientali medie sono comparabili con i dati invernali, di alcune città europee, pubblicati in letteratura (*Tabella 3.11*).

**Tabella 3.11:** Concentrazioni di LG ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) riportate in letteratura a confronto con quelle dello studio ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ )\*

Località	Sito	Periodo	PM <sub>10</sub>
<b>Riccione (Italia)</b>	<b>Sub-Urbano</b>	<b>Inverno</b>	<b>0,240*</b>
Baoji (Cina) <sup>42</sup>		Inverno	0,90
		Primavera	0,26
Ghent (Belgio) <sup>54</sup>		Inverno	0,42
		Primavera	0,19
Valencia (Spagna) <sup>21</sup>	Sub-Urbano	Estate-Autunno	0,07
Vienna (Austria) <sup>55</sup>	Traffico intenso	Inverno	0,24
		Primavera	0,06
		Estate	0,04
		Autunno	0,30
		Inverno/Estate	6,1
	Sub Urbano	Inverno	0,22
		Primavera	0,05
		Estate	0,03
		Autunno	0,20
		Inverno/Estate	8,2
Regioni Alpine (Italia) <sup>56</sup>	Urbano	Inverno	0,096 -1,90
		Estate	0,009-0,03

Il levoglucosano presenta cicli annuali con elevate concentrazioni nella stagione fredda e basse in quella calda (*Tabella 3.11*). La concentrazione media invernale è circa 6-8 volte superiore a quella estiva e i rapporti inverno/estate sono più pronunciati in siti rurali che in siti urbani o zone ad altro traffico<sup>55</sup>. Anche se lo studio non è rappresentativo di un intero anno è possibile confermare che con l'aumento delle temperature e il passaggio dall'inverno alla primavera la concentrazione di levoglucosano in atmosfera tende a calare notevolmente (*Tabella 3.8*).

Il contributo medio del levoglucosano al carbonio organico è pari al 2,7% nelle PM<sub>10</sub> e questo dato è in linea con quanto rilevato in uno studio simile nella città di Vienna, il quale riporta che durante la stagione fredda i valori sono intorno al 2-3%, mentre nella stagione calda sono in media di mezzo punto percentuale più bassi<sup>55</sup>. Importante, quindi, risulta essere il contributo derivante dalla combustione di biomassa sul carbonio organico; questo è evidenziato anche dai significativi coefficienti di correlazione tra LG e CO in tutte le frazioni di particolato (*Tabella 3.13*).

Il potassio, è un altro tracciante dei processi di combustione della biomassa, in quanto, al contrario di altri elementi, ha un'origine meno ubiquitaria. Nel giorno delle "Focheracce" si registra un incremento della sua concentrazione in atmosfera e, più in generale, lo ione correla in modo significativo sia con il levoglucosano che con il CO nel particolato analizzato (*Tabella 3.12*). Il rapporto tra queste due specie nel PM<sub>2.5</sub> (1,05) rientra nei valori riscontrati dallo studio austriaco, di cui sopra, dove il K<sup>+</sup>/LG è compreso nel range tra 0,6-1,1 nella stagione fredda<sup>55</sup>.

Oltre al potassio, anche altri elementi come Na, Cl, Ca, Mg, N, P e S costituiscono il materiale inorganico della biomassa e vengono ritrovati sotto forma di sali, ossidi, idrossidi o carbonati nelle ceneri della combustione<sup>57</sup>. Infatti, nelle giornate tra il 18-20 marzo si evidenziano anche incrementi di NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>=</sup>, nella frazione TSP-PM<sub>2.5</sub>. I cloruri e lo ione sodio, a differenza degli altri ioni, sono difficilmente imputabili al processo di combustione della biomassa, considerata la vicinanza con la costa e la predominanza, in quei giorni, delle brezze di mare.

**Tabella 3.12:** Correlazione tra levoglucosano e prodotti della combustione nelle tre frazioni di polveri\*

<b>PM2.5</b>	<b>K+</b>	<b>OC</b>	<b>EC</b>	<b>LG</b>	<b>PM10</b>	<b>K+</b>	<b>OC</b>	<b>EC</b>	<b>LVG</b>
K+	1,00	0,77	0,42	0,94	K+	1,00	0,74	0,59	0,85
OC		1,00	0,46	0,84	OC		1,00	0,67	0,86
EC			1,00	0,45	EC			1,00	0,62
LG				1,00	LVG				1,00

TSP	K <sup>+</sup>	OC	EC	LG
K <sup>+</sup>	1,00	0,97	0,52	0,83
OC		1,00	0,62	0,80
EC			1,00	0,43
LG				1,00

\* Per avere una distribuzione normale le correlazioni tra i dati sono state effettuate sui relativi logaritmi. I valori evidenziati in rosso mostrano una significatività maggiore del 99,9% e quelli in giallo maggiore del 99,0%.

Tra i metodi per identificare il tipo di biomassa coinvolta nei processi di combustione in letteratura<sup>58,59</sup> si riporta l'utilizzo del rapporto LG/CT. Nel presente studio il rapporto nelle PM<sub>2.5</sub> mostra un valore pari a 0,06 riconducibile alla combustione di legno derivante dal pino (Tabella 3.13) ed è plausibile con il tipo di vegetazione presente in queste zone.

**Tabella 3.13:** Rapporti levoglucosano/Carbonio Totale di alcune biomasse nella stagione invernale<sup>58,59</sup>

Combustibile	LG/CT
Pino Ponderosa	0,066
Pino bianco	0,037
Quercia Nera	0,227
Quercia Bianca	0,097
Abete	0,257
Cedro	0,008
Cicuta	0,091
Pioppo	0,185

Tra le sorgenti possibili di LG nell'ambiente oltre alla combustione di biomasse libere o negli impianti di riscaldamento domestico abbiamo anche voluto valutare il possibile contributo dell'impianto di incenerimento di RSU di Coriano (Rimini), che dista solo 2 Km dall'area di campionamento. Infatti nei rifiuti solidi urbani il contenuto di cellulosa è molto elevato, basti pensare che circa il 25% è costituito da carta. In collaborazione con l'ente gestore dell'impianto (HERA spa) si è quindi proceduto all'analisi di 2 campioni di PM prelevate al camino. Il primo campionamento ha prelevato un volume di aria pari a 0,55 m<sup>3</sup> mentre il secondo pari a 2,22 m<sup>3</sup>. Le analisi effettuate indicano che il LG è emesso a concentrazioni non rilevabili, cioè inferiori a 2 ng/m<sup>3</sup> per il primo campione e 0,5 ng/m<sup>3</sup> per il secondo.

In conclusione il contributo dell'impianto di incenerimento alle emissioni di levoglucosano in aria ambiente è trascurabile, essendo le emissioni di 2 ordini di grandezza inferiori rispetto alle concentrazioni rilevate in aria.

### 3.3.2.3 IPA

Un altro prodotto dei processi di combustione sono gli idrocarburi policiclici aromatici. Gli IPA determinati sono i composti a 4, 5 e 6 anelli considerati inquinanti prioritari dall'US EPA: Fluorantene (Flu), Pirene (Pir), Benzo(a)Antracene (BaA), Crisene (Cri), Benzo(b)Fluorantene (BbF), Benzo(k)Fluorantene (BkF), Benzo(a)Pirene (BaP), Dibenzo(a,h)Antracene (DahA), Benzo(g,h,i)terilene (BghiP), Indeno(1,2,3-c,d)pirene (IcdP). I composti con 2 o 3 anelli, che presentano una tensione di vapore relativamente alta, si trovano in atmosfera prevalentemente in fase gassosa, per questo non sono stati determinati.

In primo luogo è stata valutata la distribuzione degli IPA nelle tre frazioni per le serie del 16-18 e 18-20 marzo ("Focheracce") (Grafico 3.16 e 3.17). I risultati indicano che questi contaminanti risiedono interamente nel particolato più fine, il PM<sub>2.5</sub>. Per questo motivo si è deciso, per tutte le altre serie, di analizzare solo la frazione più grossolana (TSP) per la quale si dispone di una quantità maggiore di filtro. Per la serie 3 di cui non si dispone delle TSP si è analizzata la frazione PM<sub>2.5</sub>; quindi tutti i dati del giorno 14-16 marzo fanno riferimento alla frazione fine. Le concentrazioni medie sulle 48 ore degli IPA analizzati sono riportate in *Tabella II* nell'Allegato I.

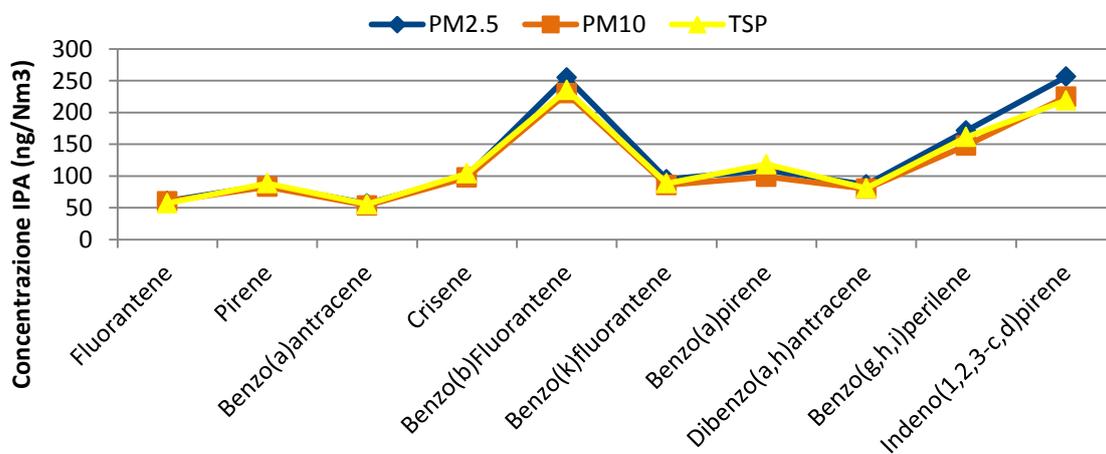


Grafico 3.16: Concentrazione degli IPA nella serie 4 del 16-18 marzo

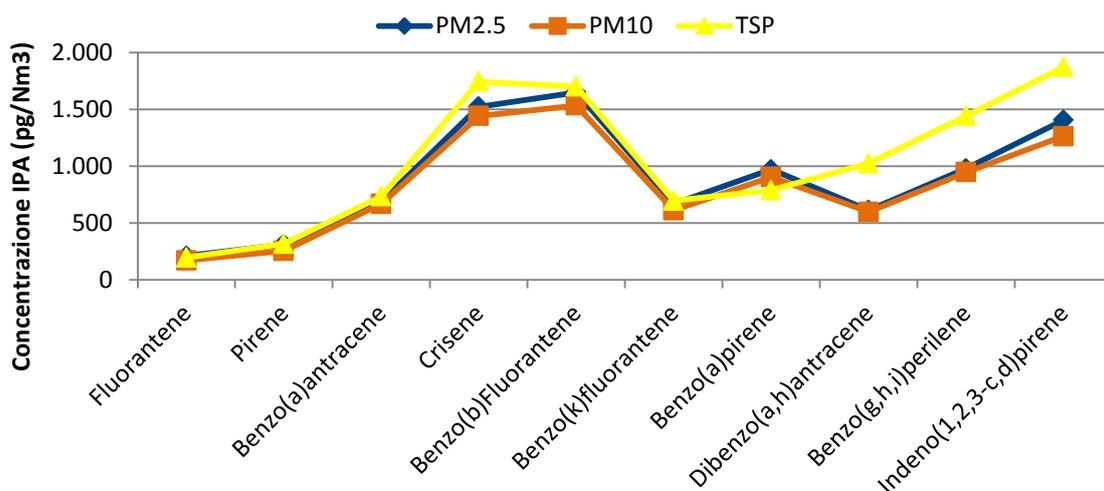


Grafico 3.17: Concentrazione degli IPA nella serie 5 del 18-20 marzo, giorno delle "Fogheracce"

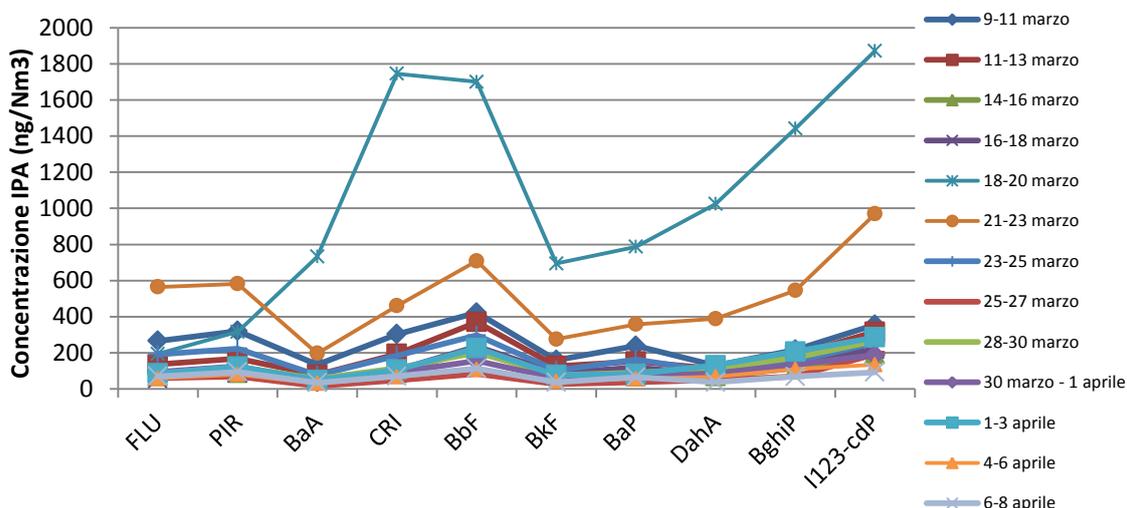


Grafico 3.18: Concentrazione degli IPA durante tutto il periodo di campionamento

In corrispondenza del giorno delle "Fogheracce", oltre ad aumentare la concentrazione di carbonio organico, elementare e di levoglucosano, si registra anche un incremento di quasi il 900% di IPA rispetto al giorno prima e del 650% considerando la media degli altri giorni. Inoltre il profilo di questi composti tende a cambiare tra il 18-20 marzo e le altre giornate (Grafico 3.18). Il profilo generalmente registrato è quello tipico di aree urbane, dove la fonte principale di IPA è il traffico veicolare<sup>8,60,61</sup>. In corrispondenza dei fuochi, invece, la concentrazione di tutti i composti aumenta, in particolar modo quella del Crisene, mentre fluorantene e pirene, gli IPA generalmente correlati alla combustione di biomassa<sup>18,62,63</sup>, hanno una concentrazione analoga alle altre giornate di

campionamento. Il diverso profilo registrato indica una diversa origine degli IPA in atmosfera. Questo viene confermato anche dai valori dei coefficienti di correlazione di Pearson tra le varie giornate di campionamento. Le correlazioni sono significative tra tutte le giornate del periodo tranne che per il giorno 18-20 marzo (*Tabella 3.15*).

Uno dei metodi più utilizzati per discriminare la fonte degli IPA è l'utilizzo di rapporti tra le concentrazioni di determinati composti della miscela. In letteratura ne sono riportati una gran varietà<sup>64,65,66</sup>. Tra questi il rapporto indeno(1,2,3-c,d)pirene/(indeno(1,2,3-c,d)pirene + benzo(g,h,i)perilene) sembra quello più affidabile al fine di discriminare l'origine degli IPA<sup>67</sup>. Se tale valore è minore di 0,2 viene indicata una fonte petrogenica, altrimenti pirogenica. Inoltre se il rapporto è compreso tra 0,2 e 0,5 gli IPA derivano con elevata probabilità dalla combustione di combustibile liquido fossile, quali benzine o petrolio. Nel nostro studio i valori di tale rapporto sono sempre pari a 0,6, ad indicare che le fonti sono di origine pirogenica. Gli IPA mostrano correlazioni significative anche con carbonio organico, levoglucosano e potassio, ma non con il carbonio elementare (*Tabella 3.14*).

Più in generale non si è rilevata alcuna correlazione tra la componente organica e quella inorganica.

**Tabella 3.14:** Correlazioni tra gli IPA e gli altri prodotti delle combustione di biomasse\*

TSP	K <sup>+</sup>	OC	CE	LG	IPA
K <sup>+</sup>	1,00	0,97	0,52	0,83	0,83
OC		1,00	0,62	0,80	0,78
CE			1,00	0,43	0,43
LG				1,00	0,90
IPA					1,00

**Tabella 3.15:** Correlazione di tutti gli IPA tra le varie giornate\*

IPA	9-11	11-13	14-16	16-18	18-20	21-23	23-25	25-27	28-30	30-1	1-3	4-6	6-8
9-11	1,00	0,88	0,76	0,64	0,15	0,82	0,98	0,73	0,69	0,78	0,61	0,70	0,97
11-13		1,00	0,97	0,91	0,51	0,86	0,89	0,83	0,90	0,88	0,86	0,86	0,87
14-16			1,00	0,92	0,57	0,83	0,79	0,83	0,93	0,87	0,91	0,87	0,76
16-18				1,00	0,73	0,69	0,66	0,71	0,89	0,77	0,87	0,82	0,67
18-20					1,00	0,21	0,13	0,28	0,56	0,32	0,55	0,44	0,13
21-23						1,00	0,89	0,98	0,91	0,97	0,88	0,93	0,87
23-25							1,00	0,81	0,75	0,85	0,69	0,78	0,98
25-27								1,00	0,93	0,97	0,91	0,94	0,78
28-30									1,00	0,96	0,99	0,98	0,75
30-1										1,00	0,95	0,98	0,84
1-3											1,00	0,98	0,69
4-6												1,00	0,78
6-8													1,00

\* Per avere una distribuzione normale le correlazioni tra i dati sono state effettuate sui relativi logaritmi. I valori evidenziati in rosso mostrano una significatività maggiore del 99,9% e quelli in giallo maggiore del 99,0%.

## 4. CONCLUSIONI

Le concentrazioni di particolato atmosferico registrate nel periodo di campionamento nell'area della città di Riccione sono al di sotto dei limiti imposti dalla normativa, per cui l'area di studio non presenta elevati carichi di PM.

Nel mese di marzo le polveri sono principalmente costituite da particelle con diametro aerodinamico minore di 2.5  $\mu\text{m}$ , mentre in aprile si registra un forte calo delle particelle fini, che passano dal 66 al 33%, con conseguente aumento della frazione più grossolana.

Dall'analisi delle frazioni granulometriche  $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{10-2.5}$  e  $\text{TSP-PM}_{10}$  si evidenzia una composizione molto diversa l'una dall'altra dovuto alla presenza di sorgenti di particolato differenti nella zona.

Le  $\text{PM}_{2.5}$  ricche di solfati, nitrati, ammonio, potassio, carbonio elementare e carbonio organico (quindi idrocarburi policiclici aromatici e levoglucosano) sono prettamente di origine antropica; infatti, questi composti derivano direttamente o indirettamente da processi di combustione incompleta. La frazione coarse e il particolato più grossolano ricche di carbonati, calcio, magnesio, sodio e cloro sono, invece, originate principalmente da sorgenti naturali, quali lo spray marino, l'erosione dei materiali cristallini ed il risollevarimento del terreno.

La festa di San Giuseppe, con la tradizionale combustione delle "Focheracce", si rileva essere un'importante sorgente di particolato in atmosfera, confermato dagli incrementi di concentrazione, in particolar modo delle  $\text{PM}_{2.5}$  e delle polveri totali sospese, registrati proprio in corrispondenza del 18-20 marzo.

In queste giornate le PM si sono maggiormente arricchite di CO (quindi LG e IPA), CE,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^-$ . Il levoglucosano, il potassio e gli idrocarburi policiclici aromatici si confermano, pertanto, indicatori dei processi di combustione della biomassa. Lo ione  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  si riscontrano in questo campione, a differenza di quanto riportato in letteratura e negli altri campioni, anche nella frazione più grossolana. E' presumibile che vi sia un apporto associato alle ceneri di combustione.

Per quanto riguarda il possibile contributo di LG emesso dall'impianto d'incenerimento di RSU di Coriano, distante solo 2 Km dal sito di campionamento, si è verificato che è del tutto trascurabile.

La presenza di levoglucosano in tutti i campioni e la sua correlazione inversa con la temperatura, indicano che le concentrazioni riscontrate in aria ambiente sono dovute al riscaldamento domestico.

Questo lavoro ha fornito, quindi, un insieme di informazioni utili che potranno essere impiegate in studi futuri. Sulla base della concentrazione dei markers specifici, sarà possibile stimare il contributo relativo al carico di polveri in atmosfera del processo di combustione di biomasse.

# ALLEGATO I

Non vengono, però, mostrati i valori per i bromuri in quanto sempre al di sotto del limite di quantificazione ( $<0,01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) tranne per il campione 5C3, ossia quello relativo alle TSP nel giorno delle “Focheracce”, con valore pari a  $0,01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ .

**Tabella I:** Concentrazioni degli ioni solubili ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) nella campagna di campionamento Marzo-Aprile 2011

Filtro	Data	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	ANIONI	CATIONI	IONI	AN/CAT
			$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$	
1C1	9-11mar11	0,16	0,020	5,8	1,9	0,21	0,19	2,6	0,35	0,26	0,005	8,1	3,4	11	0,83
1C2	9-11mar11	0,19	0,020	5,6	1,7	0,47	0,35	2,0	0,39	1,2	0,11	8,0	4,1	12	0,70
1C3	9-11mar11	0,20	0,043	9,4	2,2	1,5	0,38	2,1	0,31	2,1	0,14	13	5,0	18	0,99
2C1	11-13mar11	0,28	0,020	5,9	2,1	0,29	0,32	2,9	0,40	0,26	0,005	8,6	3,9	12	0,79
2C2	11-13mar11	0,63	0,0095	16	3,4	0,71	0,63	4,9	0,42	0,97	0,094	21	7,0	28	1,0
2C3	11-13mar11	0,73	0,057	12	3,5	1,5	0,62	3,3	0,39	2,0	0,088	17	6,4	24	1,0
3C1	14-16mar11	0,48	0,004	14	3,7	0,26	0,24	6,3	0,26	0,20	0,001	18	7,0	25	0,84
3C2	14-16mar11	1,9	0,006	22	5,3	0,36	1,2	7,9	0,39	0,83	0,14	29	10	40	0,95
3C3	14-16mar11														
4C1	16-18mar11	0,50	0,021	2,0	1,1	0,14	0,35	0,69	0,22	0,33	0,10	3,8	1,7	5,4	0,88
4C2	16-18mar11	0,91	0,020	2,0	1,2	0,23	0,63	0,41	0,14	0,53	0,061	4,4	1,8	6,2	1,1
4C3	16-18mar11	1,0	0,021	2,5	1,2	0,77	0,92	0,32	0,21	0,88	0,13	5,5	2,5	8,0	1,0
5C1	18-20mar11	0,42	0,020	6,7	1,5	0,62	0,19	2,9	0,43	0,22	0,005	9,3	3,7	13	0,87
5C2	18-20mar11	1,4	0,020	7,3	2,0	1,6	0,92	2,4	0,43	0,75	0,096	12	4,6	17	1,1
5C3	18-20mar11	3,4	0,075	10	2,6	2,7	2,1	3,1	0,69	1,7	0,30	19	7,9	27	1,0
6C1	21-23mar11	0,43	0,005	4,2	6,6	0,18	0,33	3,5	0,27	0,21	0,001	11	4,3	16	1,0
6C2	21-23mar11	0,94	0,005	4,3	5,2	0,33	1,5	2,9	0,28	0,84	0,17	11	5,7	16	0,74
6C3	21-23mar11	2,6	0,039	4,7	5,9	0,93	2,2	2,4	0,29	1,4	0,34	14	6,7	21	0,91

7C1	23-25mar11	0,062	0,020	3,8	1,8	0,18	0,14	2,0	0,18	0,16	0,005	5,9	2,5	8,5	0,79
7C2	23-25mar11	0,065	0,020	4,5	2,2	0,58	0,18	1,4	0,18	1,2	0,047	7,4	3,0	10	0,90
7C3	23-25mar11	0,063	0,073	5,6	2,4	2,9	0,21	1,3	0,28	2,3	0,074	11	4,2	15	1,1
8C1	25-27mar11	0,10	0,005	0,73	4,2	0,14	0,23	1,9	0,11	0,21	0,001	5,1	2,5	7,6	0,82
8C2	25-27mar11	0,16	0,0080	1,4	3,9	0,23	0,64	1,6	0,12	0,74	0,077	5,7	3,2	8,9	0,71
8C3	25-27mar11	0,15	0,099	1,5	4,4	1,1	0,45	1,2	0,24	1,7	0,12	7,3	3,6	11	0,86
9C1	27-30mar11	0,28	0,004	4,2	3,1	0,27	0,17	2,8	0,16	0,19	0,001	7,9	3,3	11	0,85
9C2	27-30mar11	0,25	0,012	5,7	3,6	0,33	0,50	2,6	0,22	0,79	0,082	9,9	4,2	14	0,84
9C3	27-30mar11	0,28	0,042	5,7	3,2	0,65	0,46	2,2	0,22	1,1	0,094	9,9	4,0	14	0,91
10C1	30mar1apr11	0,087	0,010	5,7	1,8	0,17	0,093	3,2	0,11	0,25	0,012	7,7	3,6	11	0,70
10C2	30mar1apr11	0,080	0,0087	8,5	2,5	0,35	0,20	2,9	0,14	1,2	0,057	11	4,4	16	0,86
10C3	30mar1apr11	0,10	0,049	9,6	2,6	0,96	0,13	3,0	0,19	1,9	0,091	13	5,3	19	0,88
11C1	1-3apr11	0,094	0,022	4,6	2,0	0,45	0,10	2,3	0,24	0,22	0,015	7,2	2,9	10	0,88
11C2	1-3apr11	0,12	0,019	6,4	2,2	0,75	0,17	2,2	0,28	1,4	0,066	9,5	4,2	14	0,82
11C3	1-3apr11	0,15	0,019	7,7	2,4	1,6	0,11	1,8	0,31	2,3	0,094	12	4,6	16	0,98
12C1	4-6apr11	0,12	0,014	0,93	1,2	0,20	0,16	0,72	0,085	0,13	0,021	2,4	1,1	3,6	0,85
12C2	4-6apr11	1,0	0,019	2,2	1,7	0,34	1,4	0,43	0,14	1,04	0,18	5,2	3,2	8,4	0,71
12C3	4-6apr11	2,3	0,085	2,6	1,7	1,4	1,9	0,33	0,21	1,7	0,29	8,1	4,5	13	0,89
13C1	6-8apr11	0,022	0,020	0,95	1,1	0,23	0,026	0,83	0,10	0,25	0,005	2,3	1,2	3,6	0,73
13C2	6-8apr11	0,039	0,020	2,1	1,3	1,4	0,068	0,30	0,085	1,6	0,046	4,9	2,1	7,0	1,0
13C3	6-8apr11	0,089	0,021	2,6	1,3	2,9	0,16	0,19	0,20	3,4	0,096	7,0	4,1	11	0,84

**Legenda:** C1: PM<sub>2,5</sub>; C2:PM<sub>10</sub>; C3:TSP Nel caso di concentrazioni sotto il LOQ (evidenziate in giallo) per il calcolo della concentrazione in aria si è utilizzato<sup>1/2</sup> di tale valore. I dati ottenuti sono perciò da considerarsi stime del valore reale.

**Tabella II:** Concentrazioni degli idrocarburi policiclici aromatici (pg/Nm<sup>3</sup>) nella campagna di campionamento Marzo-Aprile 2011

<b>Campione</b>	<b>Giorni</b>	<b>Fluorantene</b>	<b>Pirene</b>	<b>Benzo(a)antracene</b>	<b>Crisene</b>	<b>Benzo(b)Fluorantene</b>	<b>Benzo(k)fluorantene</b>	<b>Benzo(a)pirene</b>	<b>Dibenzo(a,h)antracene</b>	<b>Benzo(g,h,i)perilene</b>	<b>Indeno(1,2,3-c,d)pirene</b>	<b>Somma IPA</b>
1C3	9-11 marzo 2011	267	321	134	304	423	160	239	129	217	355	2549
2C3	11-13 marzo 2011	136	169	78	193	370	126	152	113	188	317	1843
3C1	14-16 marzo 2011	70	89	45	96	219	81	68	70	115	192	1046
4C3	16-18 marzo 2011	57	88	55	104	235	88	118	81	161	219	1207
5C3	18-20 marzo 2011	195	316	733	1745	1700	695	787	1024	1442	1872	10509
6C3	21-23 marzo 2011	565	582	197	461	709	276	358	389	545	970	5051
7C3	23-25 marzo 2011	191	224	76	185	297	103	163	96	153	254	1741
8C3	25-27 marzo 2011	60	69	16	48	84	28	38	51	70	193	657
9C3	28-30 marzo 2011	90	123	57	116	203	77	91	113	174	265	1310
10C3	30 marzo - 1 aprile 2011	94	126	39	93	157	58	72	87	135	188	1048
11C3	1-3 aprile 2011	87	124	50	107	226	77	84	131	207	286	1379
12C3	4-6 aprile 2011	58	81	31	66	108	41	56	68	109	134	754
13C3	6-8 aprile 2011	70	95	35	71	113	37	65	37	69	93	684

**Legenda:** C1:PM<sub>2.5</sub> C3:TSP I valori evidenziati in arancione sono inferiori a 10 volte il valore del bianco filtri



# BIBLIOGRAFIA

---

- <sup>1</sup> US EPA, *Air quality criteria for particulate matter*, Volume I & II, 2004
- <sup>2</sup> K.T. Whitby, G.M. Severdrup, *California Aerosols: their physical and chemical characteristics*, 1980
- <sup>3</sup> R.M. Harrison, A.R. Deacon, M.R. Jones and R.S. Appleby, *Sources and processes affecting concentrations of PM10 and PM2,5 particulate matter in Birmingham (U.K.)*, *Atmospheric Environment* 31 (1997) 4103-4117
- <sup>4</sup> D.M. 60/2002: *Recepimento della direttiva 1999/30/CE del Consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo e della direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità dell'aria ambiente per il benzene ed il monossido di carbonio*.
- <sup>5</sup> *Particolato fine: determinazione quantitativa, speciazione, valutazione dei contributi*, [http://www.attalea.it/res/site39865/res287782\\_Attalea-PM10-PM2.5-PM1info.pdf](http://www.attalea.it/res/site39865/res287782_Attalea-PM10-PM2.5-PM1info.pdf)
- <sup>6</sup> S.E. Manahan, *Chimica dell'ambiente*, Editore Piccin, 2000
- <sup>7</sup> B.J. Finlayson-Pitts, J.N.Pitts, *Chemistry of the upper and lower atmosphere. Theory, experiments and applications*, 1999
- <sup>8</sup> ARPA Emilia Romagna, Università di Bologna Dipartimento di Chimica G. Ciamician, *Caratterizzazione chimico fisica del particolato atmosferico nelle classi dimensionali tra 10 e 0.4 µm (2° fase)*, Relazione tecnica finale (2005)
- <sup>9</sup> J. Curtis, *Nucleation of atmospheric aerosol particles*, Article in press, *Chemosphere*
- <sup>10</sup> D.A. Grantz, J.H.B. Garner, D.W. Jhonson, *Ecological effects of particulate matter*, *Environmental International* 29 (2003) 213-239
- <sup>11</sup> B. Colin, C. Michael, "*Chimica dell'Ambiente*", Zanichelli, 2006, Seconda edizione italiana condotta sulla terza edizione Americana
- <sup>12</sup> Roy M. Harrison and Jianxin Yin, *Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?*, *The Science of the Total Environment* 249 (1-3) (2000) 85-101
- <sup>13</sup> ARPA Emilia Romagna, Università di Bologna Dipartimento di Chimica G.Ciamician, INFN - Laboratori Nazionali di Legnaro, ARPA Lombardia, ARPA Veneto, *Speciazione PM10 ai sensi della Direttiva 107/ 2004 (Progetto Polvere 3)*, Relazione conclusiva progetto (2009)
- <sup>14</sup> J.C. Chow, J.G. Watson, D.H. Lowenthal, P.A. Solomon, K.L. Magliano, S.D. Ziman and L.W. Richards, *PM10 source apportionment in California's San Joaquin valley*, *Atmospheric Environment Part A General Topics*, 26 (18) (1992) 3335-3354
- <sup>15</sup> 16 C. Baird, M. Cann, *Chimica ambientale*, 2006 Zannichelli editore S.p.A.
- <sup>16</sup> B.R.T. Simoneit, *Biomass burning – review of organic tracers for smoke from incomplete combustion*, *Appl. Geochem.* 17 (2002) 129-162
- <sup>17</sup> J.F. Hornig, R.H. Soderberg, A.C Barefoot III, J.F. Galasyn, *Wood smoke analysis: Vaporization losses of PAH from filters and levoglucosan as a distinctive marker for wood smoke*. In: Cooke M., Dennis A.J. (Eds.), *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Mechanisms, Methods, and Metabolism*. Battelle Press, Columbus, (1985) 561–568.

- 
- <sup>18</sup> D.R. Oros, M.R. Bin Abas, N. Omar, N.A. Rahman, B.R.T. Simoneit, *Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses*. Applied Geochemistry 21 (2006) 919-940
- <sup>19</sup> E. C. Rada, E. Mallocci, M. Ragazzi, *Levoglucoano come tracciante della combustione della legna: un'esperienza*, Department of Civil and Environmental Engineering, University of Trento
- <sup>20</sup> Gal Schkolnik, Yinon Rudich, *Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosol: A Review*, Anal Bioanal Chem (2006) 385: 26-33
- <sup>21</sup> M. Viana, J.M. López, X. Querol, A. Alastuey, D. Garcia-Gacio, G. Blanco-Heras, P. López-Mahía, M. Piñeiro-Iglesias, M.J. Sanz, F. Sanz, X. Chi, W. Maenhaut, *Tracers and impact of open burning of rice straw residues on PM in Eastern Spain*, Atmospheric Environment 42 (2008) 1941 – 1957
- <sup>22</sup> UNI EN 12341: *Air quality - Determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods*
- <sup>23</sup> UNI EN 14907 *Ambient air quality. Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM2,5 mass fraction of suspended particulate matter*
- <sup>24</sup> M. Akyüz, H. Çabuk, *Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey*, science of the total environment, 405 (2008) 62–70
- <sup>25</sup> A. Šišović, I. Bešlić, K. Šega, V. Vadjčić, *PAH mass concentrations measured in PM10 particle fraction*, Environment International 34 (2008) 580–584
- <sup>26</sup> Lloyd A. Currie, *Detection and quantification limits: origins and historical overview*, Analytica Chimica Acta 391 (1999) 127-134
- <sup>27</sup> R. Fu and Y. Zou, *Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Water with ZORBAX Eclipse PAH Column*, Agilent Technologies, Inc
- <sup>28</sup> Daniele Fabbri, Stefano Modelli, Cristian Torri, Andrea Cemin, Marco Ragazzi e Patrizia Scaramuzza, *GC-MS determination of levoglucosan in atmospheric particulate matter collected over different filter materials*, Journal of Environmental Monitoring 10 (2008) 1519–1523
- <sup>29</sup> K. Blau and J. Halket, *Handbook of Derivatives for Chromatography (2<sup>nd</sup> ed.)*, John Wiley & Sons, New York (1993)
- <sup>30</sup> D.R. Knapp, *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*, John Wiley & Sons, New York (1979)
- <sup>31</sup> Bernd R.T. Simoneit and V.O. Elias, *Detecting Organic Tracers from Biomass Burning in the Atmosphere*, Marine Pollution Bulletin 42 (2001) 805-810
- <sup>32</sup> D. Fabbri, G. Chiavari, S. Prati, I. Vassura, M. Vangelista, *Gas chromatography/mass spectrometric characterisation of pyrolysis/silylation of glucose and cellulose*, Rapid Communication in Mass Spectrometry 16 (2002) 2349-2355
- <sup>33</sup> D. C. De Jongh, T. Radford, J. D Hribar, S. Hanessian, M. Bieber, G. Dawson, C. C. Sweeley, *Analysis of Trimethylsilyl Derivatives of Carbohydrates by Gas Chromatography and Mass Spectrometry*, Journal of the American Chemical Society 91:7 (1969) 1728-1740
- <sup>34</sup> J. C. Miller, J. N. Miller, *Statistics For Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1984
- <sup>35</sup> V. Ariola, A. D'Alessandro, F. Lucarelli, G. Marcezza, F. Mazzei, S. Nava, I. Garcia-Orellana, P. Prati, G. Valli, R. Vecchi, A. Zucchiatti, *Elemental characterization of PM10, PM2.5 and PM1 in the town of Genova (Italy)*, Chemosphere 62 (2006) 226-232

- 
- <sup>36</sup> R. Van Dingenen, F. Raes, J.-P. Putaud, U. Baltensperger, A. Charron, M.-C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, H.-C. Hansson, R. M. Harrison, C. H. Uglin, A. M. Jones, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, F. Palmgren, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, H. ten Brink, P. Tunved, K. Tørseth, B. Wehner, E. Weingartner, A. Wiedensohler, P. Wahli, *A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe*, Atmospheric Environment 38 (2004) 2561-2577
- <sup>37</sup> P. Avino, G. Capannesi, A. Rosada, *Heavy metal determination in atmospheric particulate matter by Instrumental Neutron Activation Analysis*, Microchemical Journal 88 (2008) 97-106
- <sup>38</sup> G. Dongarrà, E. Manno, D. Varrica, M. Lombardo, M. Vultaggio, *Study on ambient concentrations of PM10, PM10-2.5, PM2.5 and gaseous pollutants. Trace elements and chemical speciation of atmospheric particulates*, Atmospheric Environment 44 (2010) 5244-5257
- <sup>39</sup> G. M. Marcazzan, M. Ceriani, G. Valli, R. Vecchi, *Source apportionment of PM10 and PM2.5 in Milan (Italy) using receptor modelling*, The Science of the Total Environment 317 (2003) 137-147
- <sup>40</sup> M. Viana, W. Maenhaut, X. Chi, X. Querol, A. Alastuey, *Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies*, Atmospheric Environment 41 (2007) 315-326
- <sup>41</sup> J. Dallarosa, E.C. Teixeira, L. M.eira, F. Wiegand, *Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particle of PM10 and PM2.5 in the urban and rural areas of South Brasil*, Atmospheric Research 89 (2008) 76- 92
- <sup>42</sup> Mingjie Xie, Gehui Wang, Shuyuan Hu, Shixiang Gao, Qingyou Han, Yajuan Xu, Jianfang Feng, *Polar organic and inorganic markers in PM10 aerosols from an inland city of China – Seasonal trends and sources*, Science of Total Environment 408 (2010) 5452-5460
- <sup>43</sup> K.F. Ho, S.C. Lee, C.K. Chan, J.C. Yu, J.C. Chow, X.H. Yao, *Characterization of chemical species in PM2.5 and PM10 aerosols in Hong*, Atmos. Environ. 37 (2003) 1825-1834
- <sup>44</sup> J. Zheng, M. Tan, Y. Shibata, A. Tanaka, Y. Li, G. Zang, et al., *Characterization of lead isotope ratios and elemental concentration in PM10 fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase.out of leaded gasoline*, Atmos. Environ. 38 (2004) 1191-1200
- <sup>45</sup> <http://dexter-smr.arpa.emr.it/Dexter/Servlet1>
- <sup>46</sup> <http://service.arpa.emr.it/qualita-aria-2005/bollettino.aspx?prov=rm>
- <sup>47</sup> Ravin Kant Pathak, Chak K. Chan, *Inter-particle and gas-particle interactions in sampling artifacts of PM2.5 in filter-based samplers*, Atmospheric Environment 39 (2005) 1597-1607
- <sup>48</sup> Christoph Hueglin, Robert Gehrig, Urs Baltensperger, Martin Gysel, Christian Monn, Heinz Vonmont, *Chemical characterization of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland*, Atmospheric Environmental 39 (2005) 637-651
- <sup>49</sup> Jorge Pey, Xavier Querol, Andrés Alastuey, *Variations of levels and composition of PM10 and PM2.5 at an insular site in the Western Mediterranean*, Atmospheric Research (2009) 285-299
- <sup>50</sup> M.R. Perrone, A. Piazzalunga, M. Prato, I. Carofalo, *Composition of fine and coarse particles in a coastal site of the central Mediterranean: Carbonaceous specie contributions*, Atmospheric Environment xxx (2011) 1-8
- <sup>51</sup> Luca Lepore, Domenico Brocco e Pasquale Avino, *Carbonio organico e carbonio elementare nelle particelle atmosferiche*, Ann Ist Super Sanità 2003;39(3):365-369

- 
- <sup>52</sup> B.M. Didyk, B.R.T. Simoneit, A.L. Pezoa, L.M. Riveros, A.A. Flores, *Urban aerosol of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization*, Atmos. Environ. 34 (2000) 1167-1179
- <sup>53</sup> Nguyen Thi Kim Oanh, Bich Thuy Ly, Danutawat tipayarom, Bhai Raja Manandhar, Pongkiatkul Prapat, Christopher D. Simpson, L.-J. Sally Liu, *Characterization of particulate matter emission from open burning of rice straw*, Atmospheric Environment 45 (2011) 493-502
- <sup>54</sup> V. Pashynska, R. Vermeylen, G.Vas, W. Maenhaut, M. Claeys, *Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of levoglucosano and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols*, J Mass Spectrom 37 (2002) 1249-1257
- <sup>55</sup> Alexandre Caseiro, Heidi Bauer, Christoph Schmidl, Casimiro A. Pio, Hans Puxbaum, *Wood burning impact on PM10 in tree Austrian regions*, Atmospheric environment 43 (2009) 2186-2195
- <sup>56</sup> Daniele Fabbri, Stefano Modelli, Cristian Torri, Andrea Cemin, Marco Ragazzi, Patrizia Scaramuzza, *GC-MS determination of levoglucosan in atmospheric particulate matter collected over different filter materials*, Journal of Environmental monitoring (2008) 1519-1523
- <sup>57</sup> A. Demeyer, J.C. Voundi Nkana, M.G. Verloo, *Characteristics of wood ash and influence on soil properties and nutrient uptake: an overview*, Bioresource Technology 77 (2001) 287-295
- <sup>58</sup> Amanda S. Holden ,Amy P.Sullivan, Leigh A.Munchak, Sonia M. Kreidenweis, Bret A. Schichtel, William C. Malm, Jeffrey L.Collett Jr., *Determining contributions of biomass burning and other source to fine particle contemporary carbon in the western United States*, Atmospheric Environment 45 (2011) 1986-1993
- <sup>59</sup> P.M. Fine, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the Midwestern and Western United States*, Environmental engineering Science 21 (2004a) 387-409
- <sup>60</sup> D. Guzman-Torres, A. Eiguren-Fernandez, P. Cicero-Fernandez, M. Maubert-Franco, A. Retama-Hernandez, R.R. Villegas, A.H. Miguel, *Effects of meteorology on diurnal and nocturnal levels of priority aromatic hydrocarbons and elemental and organic carbon in PM10 at a source and a receptor area in Mexico City*, Atmospheric Environment 43 (2009) 2693-2699
- <sup>61</sup> M. Rehwagen, A. Muller, L. Massolo, O. Herbarth, A. Ronco, *Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas*, Science of the Total Environment 384 (2005) 199-210
- <sup>62</sup> M.D. Hays, P.M. Fine, C.D. Geron, M.J. Kleeman, B.K. Gullett, *Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions*, Atmospheric Environment 39 (2005) 6747-6764
- <sup>63</sup> S.V. Kakareka, T.I Kukharchyk, *PAH emission from the open burning of agricultural debris*, Science of the Total Environment 308 (2003) 257-261
- <sup>64</sup> M.A. Sicre, J.C. Marty, A. Saliot, X. Aparicio, J. Grimalt, J. Albaiges, *Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin*, Atmospheric Environment 21 (1987) 2247-2259
- <sup>65</sup> P. Baumard, H. Budzinski, P. Garrigues, *PAHs in Arcachon Bay, France: Origin and biomonitoring with caged organisms*, Marine Pollution Bulletin 36 (1998) 577-586
- <sup>66</sup> Alexandra I. Gogou, Maria Apostolaki, Euripides G. Stephanou, *Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis*, Journal of Chromatography A 799 (1998) 215-231

---

<sup>67</sup> M. B. Yunker, R. W. Macdonald, R. Vingarzan, R. H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre, *PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition*, *Organic Geochemistry* 33 (2002) 489–515

<sup>68</sup> Peter E.T. Douben, *PAHs: An Ecotoxicological Perspective*, Wiley, 2003