

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

METALLI NEL PARTICOLATO
ATMOSFERICO: DISTRIBUZIONE
GRANULOMETRICA E VALUTAZIONE DEL
CONTRIBUTO DELLA COMBUSTIONE DI
BIOMASSE

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE
IN
TECNOLOGIE E CERTIFICAZIONE AMBIENTALE

PRESENTATA DA:
MICHAEL SAVINI

RELATORE:
Dott. Ivano Vassura

CORRELATORE:
Dott.ssa Elisa Venturini

SESSIONE II
ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

SOMMARIO

RIASSUNTO	3
ABSTRACT	3
SCOPO DELLA TESI	5
1 INTRODUZIONE	6
1.1 PARTICOLATO ATMOSFERICO	6
1.2 CLASSIFICAZIONE DELLE PM	8
1.2.1 CLASSIFICAZIONE CUT POINT	8
1.2.2 CLASSIFICAZIONE DOSIMETRICA	9
1.2.3 CLASSIFICAZIONE MODALE	10
1.3 TEMPI DI RESIDENZA IN ATMOSFERA DELLE PM	13
1.3.1 DEPOSIZIONE SECCA	14
1.3.2 DEPOSIZIONE UMIDA	14
1.3.3 DEPOSIZIONE OCCULTA	15
1.4 COMPOSIZIONE CHIMICA DELLE PM	15
1.5 METALLI IN TRACCE NEL PARTICOLATO ATMOSFERICO	17
1.5.1 EFFETTI SULL'UOMO E SULL'AMBIENTE DEI METALLI OGGETTO DELLO STUDIO	19
1.6 METALLI NELLE BIOMASSE	21
2 PARTE SPERIMENTALE	22
2.1 PERIODO E SITO DI CAMPIONAMENTO	22
2.2 CAMPIONAMENTO	23
2.3 DETERMINAZIONE DEL PARTICOLATO ATMOSPFERICO	27
2.4 FRAZIONAMENTO DEL CAMPIONE	27
2.5 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE	28
2.6 ANALISI DEI METALLI	29
2.7 CONTROLLO E ASSICURAZIONE DELLA QUALITÀ	33
2.7.1 SILANIZZAZIONE	33
2.7.2 CONTROLLO QUALITÀ REAGENTI	34

2.7.3	DETERMINAZIONE DEL LIMITE DI QUANTIFICAZIONE	35
2.7.4	CONTROLLO DELLA QUALITÀ DELLE ANALISI	36
3	DISCUSSIONE DEI DATI	39
3.1	CONCENTRAZIONE DI PM	39
3.2	DATI METEOROLOGICI	41
3.3	CARATTERIZZAZIONE DEL PARTICOLATO	48
3.4	CARATTERIZZAZIONE DELLA FRAZIONE DEI METALLI	54
4	CONCLUSIONI	68
	BIBLIOGRAFIA	71
	ALLEGATO 1	76
	ALLEGATO 2	78
	ALLEGATO 3	79
	ALLEGATO 4	80

RIASSUNTO

La tossicità delle polveri atmosferiche è associata sia alla natura granulometrica sia al carico di contaminanti, da qui la necessità di investigare oltre la concentrazione delle PM in atmosfera anche la loro composizione chimica. In questo studio è stata effettuata una prima caratterizzazione da un punto di vista sia granulometrico che chimico del particolato atmosferico campionato in una zona suburbana di Riccione (Castello degli Agolanti). In particolare sono state determinate le concentrazioni di metalli quali Pb, Cd, Ni, Zn, Cu, Fe e Al nel PM 2,5 PM 10 e PM totale. Inoltre, dato che uno degli scopi dello studio è quello di verificare il contributo della combustione di biomasse sul carico complessivo di contaminanti, il periodo di campionamento comprende il giorno delle Fogheracce, festa popolare in cui vengono accesi diversi falò all'aperto. Complessivamente sono stati prelevati 13 campioni di 48 ore per ogni frazione granulometrica dal 9 Marzo all'8 Aprile 2011. Dallo studio emerge che nel periodo di campionamento, mediamente il contributo antropogenico è dominante per Pb, Cd, Ni Cu e Zn dovuto principalmente al traffico veicolare. Tali metalli, ad eccezione del Cu infatti si concentrano nel particolato più fine. Al e Fe invece sono principalmente marker delle emissioni crostali e si concentrano nella frazione grossolana. Interessante quanto registrato nella giornata delle Fogheracce. Oltre ad una variazione nel contenuto relativo dei metalli con un forte arricchimento di Pb e Al, per quest'ultimo si nota anche un forte incremento della sua concentrazione nella frazione PM2.5 ad indicare una diversa sorgente emissiva.

Si evidenzia in questo studio un importante contributo nel carico di inquinanti da parte di combustioni di biomasse all'aperto.

ABSTRACT

The toxicity of atmospheric particulate matter (PM) is associated to both the size distribution and the contaminants load. So, it is necessary to investigate other than the concentration the PM chemical composition. In this study a preliminary size distribution and chemical composition characterization was performed on atmospheric particulate matter sampled in the suburban area of Riccione (Castle Agolanti). Specifically has been determined the concentrations of metals such as Pb, Cd, Ni, Zn, Cu, Fe and Al in PM 2.5, PM 10 and total PM total. Furthermore, to evaluate the biomass combustion emission contribution, sampling has been also carried out during the Fogheracce day, a popular festival in which are lit several bonfire. A total of thirteen 48-hours samples were taken for each size fractions from 9 March to 8 April 2011. The study shows that over the sample period, on average, the anthropogenic contribution is dominant for Pb, Cd, Ni, Cu and Zn mainly due to vehicular traffic whereas Al and Fe are mainly marker of crustal emissions and are concentrated in the coarse fraction. Fogheracce sample is characterised by an higher concentration of metals with a strong enrichment of Pb and Al in the fine particulate matter.

In conclusion this study highlights the importance of bonfire emission on PM contaminants load.

SCOPO

Questo studio nasce come proseguo di un lavoro di ricerca precedente, in cui è stata eseguita una prima caratterizzazione da un punto di vista sia granulometrico che chimico del particolato atmosferico campionato in una zona suburbana di Riccione (Castello degli Agolanti). Lo scopo era quello di valutare, oltre al carico dei contaminanti, anche il contributo della combustione di biomasse. Infatti tra i giorni campionati vi è compreso il girono della “Fogheraccia”, tipica festa paesana della zona dove vengono accesi fuochi in tutta l’area rurale e anche in area cittadina. Questa prima parte di lavoro è stata focalizzata sull’analisi della componente organica e i Sali solubili principali.

Lo scopo di questo studio è quello di analizzare i metalli nelle polveri campionate, sia per studiarne la distribuzione granulometrica, informazione utile per distinguere l’origine delle fonti, sia per valutare il contributo della combustione di biomasse nell’emissione di metalli in atmosfera. Si cercherà anche di valutare eventuali apporti di inquinanti, dovuti al loro trasporto a lunga distanza da parte delle masse d’aria.

1 INTRODUZIONE

1.1 PARTICOLATO ATMOSFERICO

Il particolato atmosferico viene definito, dall’Agenzia Europea per l’Ambiente “*Particelle solide fini o liquide emesse in atmosfera attraverso processi che avvengono sulla superficie terrestre. Il particolato atmosferico include polveri, smog, fuliggine, polline e particelle del suolo*”¹. Andando più nello specifico la United States Environmental Protection Agency² definisce il particolato atmosferico come “*una miscela complessa di sostanze chimicamente e fisicamente differenti esistenti in forma di particelle discrete (gocce liquide o solidi) su un ampio intervallo di grandezza dai 2 nm ai 100 µm*”. Le concentrazioni di particolato atmosferico variano da poche decine di µg/m³ in zone con bassa concentrazione demografica (zone collinari, montagna) fino a centinaia di µg/m³ nelle grandi città³ e nelle aree industriali. L’attenzione rivolta alla concentrazione del particolato atmosferico è dovuta ai rischi per la salute che comporta, associati principalmente all’inalazione del particolato fine. Gli effetti di tipo acuto, sono legati ad una esposizione di breve durata (uno o due giorni) a elevate concentrazioni di polveri. Questa condizione può provocare infiammazione delle vie respiratorie, come crisi di asma, o inficiare il funzionamento del sistema cardiocircolatorio. Gli effetti di tipo cronico dipendono, invece, da una esposizione prolungata ad alte concentrazioni di polveri e possono determinare sintomi respiratori come tosse, diminuzione della capacità polmonare e bronchite cronica⁴. Studi epidemiologici, confermati anche da analisi cliniche e tossicologiche, hanno dimostrato come il particolato atmosferico abbia un impatto sanitario notevole, infatti quanto più è alta la concentrazione di polveri fini nell’aria, tanto maggiore è l’effetto sulla salute della popolazione. In particolare si è visto che in Italia sono attribuibili, in media, 8220 morti all’anno per concentrazioni di PM 10 superiori a 20 µg/m³; queste morti rappresentano il 9% dei decessi (esclusi quelli causati da incidenti)⁵⁻⁶. I valori soglia stabiliti per la concentrazione di PM10 e PM-2.5 in aria vengono definiti nella direttiva 2008/50/CE del parlamento europeo e del consiglio, attuati in Italia con il decreto legislativo n.155. del 13 agosto 2010, (Tab.1.1). Viene anche definito il valore soglia per il piombo.

Tabella 1.1 Limiti di legge

Inquinante	Periodo di mediazione	Valore limite	Margine di tolleranza
Pb	Anno civile	0,5 µg/m ³	100%
PM10	1 giorno	50 µg/m ³ , da non superare più di 35 volte per anno civile	50%
PM10	Anno civile	40 µg/m ³	20%

Inoltre sono stati imposti dei valori obiettivo da raggiungere entro il 2013 per cadmio, nichel e arsenico:

Tabella 1.2 Valori obiettivo

Inquinante	Periodo di mediazione	Unità di misura	Valore obiettivo
Cd	Media annuale	ng/m ³	5
Ni	Media annuale	ng/m ³	20
As	Media annuale	ng/m ³	6

Questi valori sono riferiti all'aria ambiente intesa come *“l'aria esterna presente nella troposfera, ad esclusione di quella presente nei luoghi di lavoro quali definiti dalla direttiva 89/654/CEE a cui si applichino le disposizioni in materia di salute e sicurezza sul luogo di lavoro”*.

1.2 CLASSIFICAZIONE DELLE PM

Esistono tre criteri per classificare il particolato atmosferico:

1.2.1 CLASSIFICAZIONE CUT POINT

La classificazione dimensionale utilizzata dalla normativa italiana (PM 10, PM 2,5), viene definita “cut point” e indica una frazione di PM da campionare in modo selettivo mediante appositi campionatori ad impatto inerziale. Tramite tali campionatori è possibile prelevare dall’atmosfera particelle con diametri aerodinamici inferiori o all’interno di uno specifico range di dimensione aerodinamica, campionate con un’efficienza del 50%. La suddivisione tra PM 2,5 e PM 10 è rappresentata nella figura 1.1. Il diametro aerodinamico dipende dalla densità della particella ed è definito come il diametro di una particella sferica con densità unitaria (1 g/cm^3) e velocità di deposizione uguale alla particella stessa. Questo criterio classifica il particolato atmosferico in 2 categorie:

- PTS (particolato totale sospeso): tutto il particolato atmosferico (cioè tutte le particelle con diametro inferiore a $100\mu\text{m}$);
- PM10: il materiale particolato che penetra attraverso un ingresso dimensionale selettivo conforme al metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM10, norma EN 12341⁹, con un’efficienza di penetrazione del 50 % per materiale particolato di un diametro aerodinamico di $10 \mu\text{m}$;
- PM2,5: il materiale particolato che penetra attraverso un ingresso dimensionale selettivo conforme al metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM2,5 norma EN 14907¹⁰ con un’efficienza di penetrazione del 50 % per materiale particolato di un diametro aerodinamico di $2,5 \mu\text{m}$;

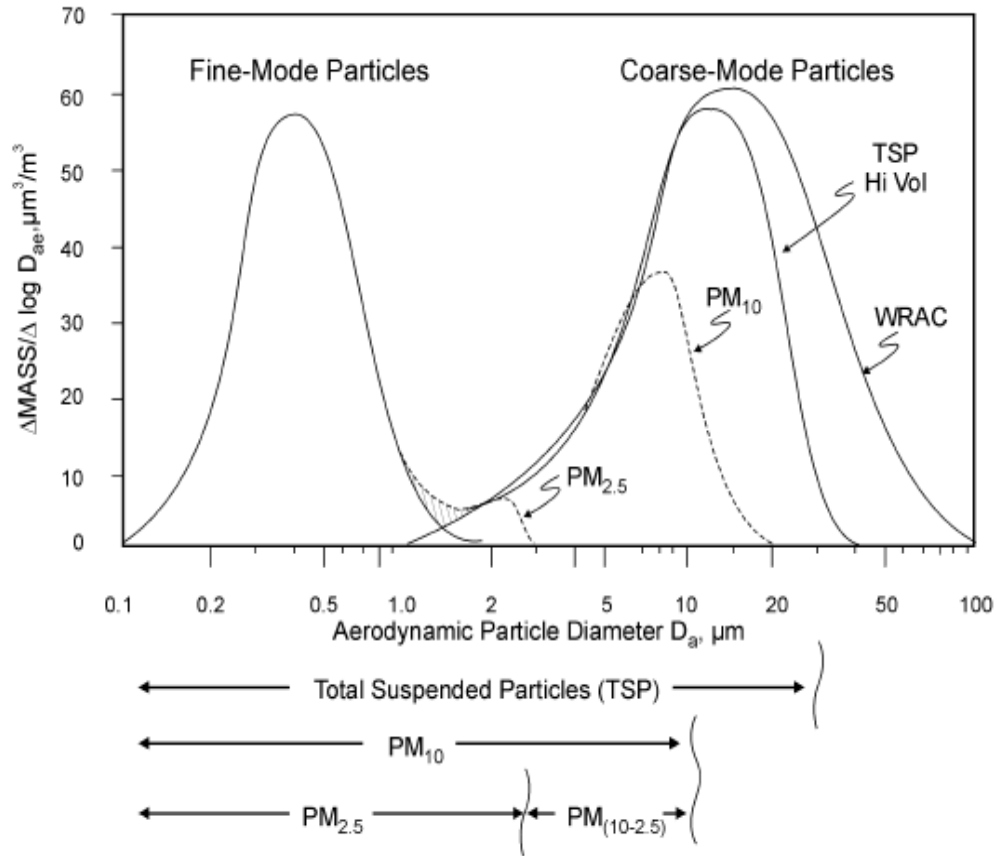


Figura 1.1 Classificazione cut point del particolato in atmosfera².

1.2.2 CLASSIFICAZIONE DOSIMETRICA

Come riportato precedentemente, le PM possono avere effetti sulla salute. Tali effetti dipendono dalla capacità di penetrare nelle diverse regioni del tratto respiratorio (Figura 1.2). Su queste considerazioni è basata la classificazione dosimetrica adottata dalla US EPA², che distingue e classifica le PM in:

- *Frazione inalabile*: particelle con diametro maggiore di 5,8 μm penetranti la regione extratoracica dell'apparato respiratorio (cavità orale, nasale e faringe)
- *Frazione toracica*: particelle con diametro compreso tra 5,8 e 3,3 μm penetranti fino al tratto alveolo-bronchiale (trachea e bronchi primari)
- *Frazione respirabile*: particelle con diametro inferiore a 3,3 μm in grado di penetrare fino alla regione alveolare, ovvero il tratto in cui il sangue si lega all'ossigeno inspirato rilasciando anidride carbonica (bronchi secondari e alveoli).

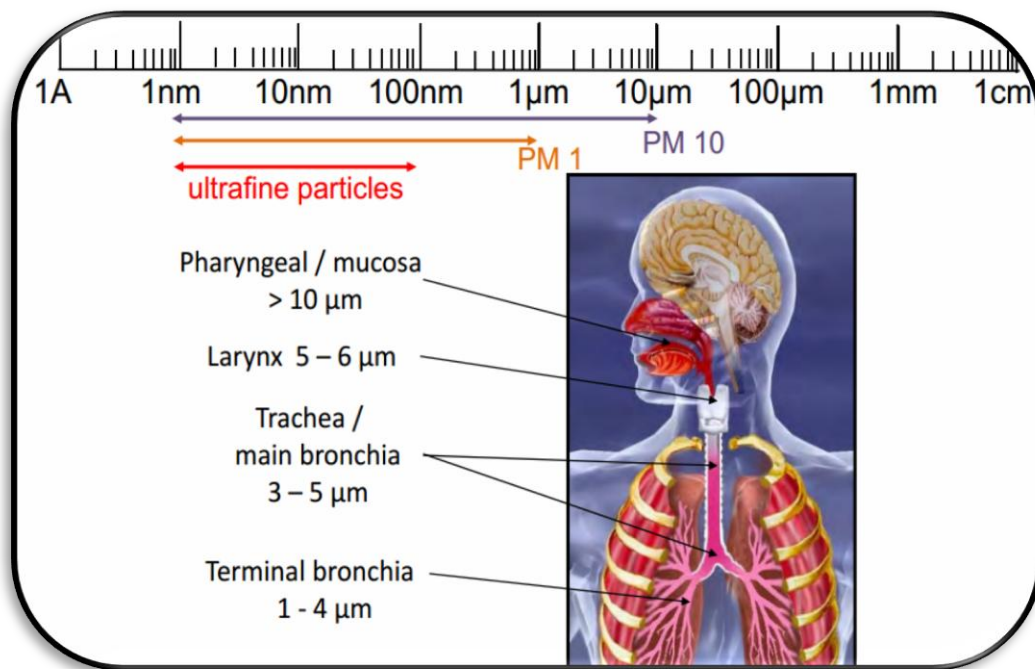


Figura 1.2 Classificazione dosimetrica del particolato atmosferico ¹¹.

1.2.3 CLASSIFICAZIONE MODALE

L'andamento della concentrazione di particolato in atmosfera segue una distribuzione multimodale ¹¹⁻¹²⁻¹³ rappresentata in figura 1.3; per questo motivo, per meglio interpretare i dati ricavati dai campionamenti, è stata sviluppata la classificazione modale. Proposta per la prima volta da Whitby nel 1978, si basa sull'osservazione della distribuzione dimensionale e dei meccanismi di e suddivide il particolato in 3 categorie principali:

- *Frazione di nucleazione*: rappresenta il gruppo di particelle con dimensione minore, hanno diametri inferiori o uguali a 50 nm. Si possono a loro volta distinguere tra particelle di nucleazione, con diametro inferiore a 10 nm e particelle di Aitken con diametro tra i 10 e i 50 nm. Tali particelle si possono formare mediante diversi processi di formazione:
- Le particelle appartenenti alla categoria di nucleazione diventeranno velocemente particelle di Aitken (crescendo per condensazione) che a loro volta si trasformeranno velocemente in particelle più grandi, a causa della loro natura

altamente diffusiva (dovuta alla bassa massa individuale e al moto Browniano al quale sono soggette) che tende a farle depositare sulla superficie di particelle più grandi.

- *Frazione di accumulo (fine)*, le particelle di nucleazione crescendo tramite la condensazione di vapore acqueo e tramite coagulazione, dando vita a questa frazione di particelle, con dimensioni dai 50 nm a 2.5 µm. Le particelle di accumulo sono troppo grandi per essere soggette ad un rapido moto browniano e troppo piccole per depositarsi sotto l'effetto della gravità. La loro crescita è inibita perché non coagulano rapidamente come le particelle più fini e le coarse, inoltre hanno barriere diffusionali che non gli permettono di condensare facilmente. Questa tipologia di particelle ha un tempo di vita in atmosfera abbastanza lungo, dai 7 ai 30 giorni, anche se sono soggette alla rimozione tramite incorporazione da parte della pioggia, che può accorciare in modo significativo il loro tempo di permanenza in atmosfera.
- *Frazione coarse (grossolana)*: sono particelle con diametro maggiore di 2.5 µm, generalmente generate da processi meccanici piuttosto che attraverso nucleazione o condensazione. Queste polveri derivano tra l'altro dagli scavi, dalle operazioni svolte nelle miniere e dal risollevarimento di polveri terrigene; inoltre in questa categoria rientra anche il particolato formato nel fenomeno riguardante la superficie marina chiamato bubble bursting¹⁴, che prevede la formazione di gocce molte piccole generate dalle onde e dal vento. Queste gocce rimangono sospese in atmosfera dove, evaporando, generano particelle solide chiamate spray marino, ricche di cloruro di sodio, carbonati, solfati, ioduri. All'interno di questo range dimensionale, la velocità di deposizione gravitazionale diventa rilevante, infatti il tempo di residenza in atmosfera di queste particelle è molto minore rispetto alle frazioni più fini.

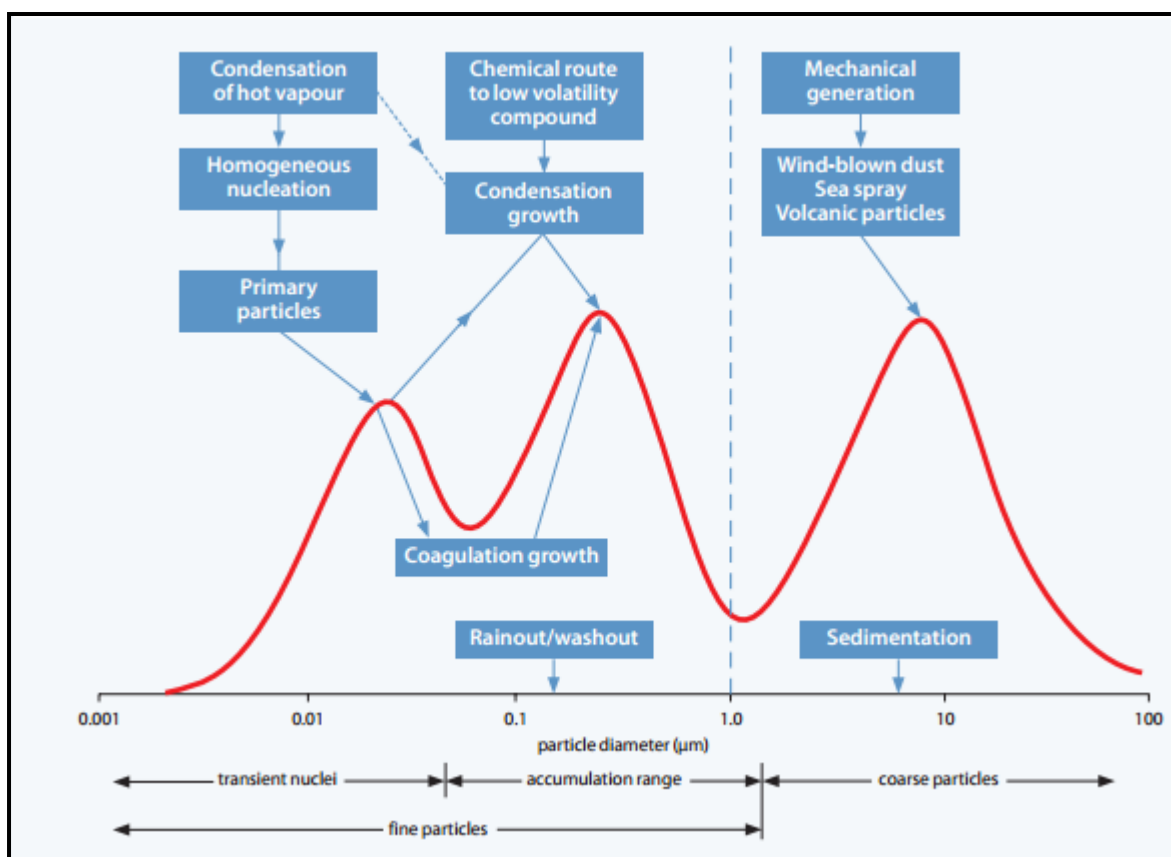


Figura 1.3 Rappresentazione schematica della distribuzione dimensionale delle particelle in aria¹³

Inoltre a seconda del processo di formazione, le particelle in atmosfera si distinguono tra:

- *Particolato primario*: particelle emesse direttamente in atmosfera, sia fini che grossolane, da fonti antropiche o naturali, sotto forma particellare o vapore. Le particelle ultra fini ed il vapore ($< 0,1 \mu\text{m}$) generano velocemente particelle più grandi ($0,1-1 \mu\text{m}$) per nucleazione eterogenea ed omogenea, coagulazione e condensazione. La nucleazione omogenea è un processo che avviene con particelle appena formate in atmosfera aventi una pressione di vapore estremamente bassa. In assenza di elevate concentrazioni di particelle preesistenti, queste particelle tendono a condensare tra loro formandone di nuove. La nucleazione eterogenea invece è un processo nel quale le particelle appena formate condensano su particelle più grandi preesistenti accrescendole velocemente. La coagulazione è un processo che risulta importante in caso non vi siano particelle di fresca formazione o appena emesse in atmosfera, avviene in presenza di un'elevata concentrazione di particelle, il fenomeno coinvolge due particelle che si scontrano fondendosi e dando vita ad una particella più grande.

Particelle più grossolane (2,5-10 μm) sempre di origine primaria sono immesse in atmosfera da processi meccanici (schiacciamento, molatura, abrasione superficiale), spray marino e risospensione di polveri.

- *Particolato secondario*: materiale formatosi in atmosfera, generato attraverso reazioni fotochimiche e processi di ossidazione che coinvolgono le immissioni di precursori antropogenici e naturali (ammoniaca, composti organici volatili reattivi, NO_x , SO_x). Questi fenomeni sono più intensi in presenza di elevate temperature e radiazione solare intensa. Per la formazione di particelle con diametro aerodinamico compreso tra 0,1-1 μm sono importanti le reazioni di sostanze che si dissolvono e reagiscono nelle gocce presenti nelle nuvole e nella nebbia, che poi evaporando vanno a formare questo tipo di particolato. Più in generale, vanno a formare questa tipologia di particolato atmosferico tutte le reazioni tra sostanze gassose e la superficie o l'interno di particelle con diametro maggiore di 0,1 μm .

Infine il particolato atmosferico può essere suddiviso in funzione dell'origine in:

- *Particolato di origine naturale*: formatosi tramite la trasformazione di materiale naturale (ad esempio terra o spray marino) o emesso direttamente da sorgenti naturali quali eruzioni vulcaniche o incendi.
- *Particolato di origine antropica*: derivante dalle attività svolte dall'uomo, per emissione diretta tramite combustione o attraverso trasformazione chimica di precursori come NO_x .

1.3 TEMPI DI RESIDENZA IN ATMOSFERA DELLE PM

Il diametro aerodinamico delle particelle è fondamentale per andarne a valutare il tempo di residenza in atmosfera. Per la moda coarse il tempo di residenza in atmosfera è generalmente breve (da qualche minuto a ore) e anche le distanze che possono percorrere sono molto brevi (da <1Km a 10 Km) in quanto ha una velocità di deposizione molto elevata, solo nel caso in cui lo strato di rimescolamento atmosferico

sia molto elevato o durante le tempeste di sabbia si verificano trasporti a lunga distanza delle particelle coarse più piccole. Il particolato fine appartenente alla moda d'accumulo, viene tenuto in sospensione dai normali moti dell'aria rendendone lunghi i tempi di permanenza in atmosfera (giorni o settimane) e arrivando a percorrere elevate distanze (100-1000Km). Il particolato fine appartenente alla moda di nucleazione invece rimane in atmosfera pochi minuti o ore in quanto crescono velocemente entrando nella moda d'accumulo. I principali processi di deposizione sono: deposizione secca, deposizione umida e deposizione occulta².

1.3.1 DEPOSIZIONE SECCA

La deposizione secca comprende tutti quei processi di deposizione che avvengono allo strato limite dell'atmosfera a contatto con il suolo senza il coinvolgimento dell'acqua. Il processo più importante di deposizione secca, per particelle con dimensioni superiori a 5 μm , è la sedimentazione la cui velocità diventa costante nel momento in cui si raggiunge l'equilibrio tra forza di gravità, forza di galleggiamento e forza di attrito. Le particelle con diametro inferiore a 0,1 μm sono invece soggette a moti convettivi e turbolenti delle masse d'aria che le trascinano a terra. Nelle particelle con diametro compreso tra 2 e 10 μm vi è un particolare fenomeno di deposizione secca, che si sviluppa inizialmente con il trasporto della particella all'interno di una zona d'aria turbolenta, in una fase successiva viene poi trasportata dai vortici ad uno strato d'aria a flusso laminare esteso fino ad un mm con la superficie terrestre, dove avviene la deposizione per impatto. Per questo le caratteristiche morfologiche dello strato terrestre risultano essere molto importanti per la deposizione secca, oltre alla velocità dei venti e alla dimensione delle particelle¹⁵.

1.3.2 DEPOSIZIONE UMIDA

Sono i processi in cui vi è un contributo da parte dell'acqua all'abbattimento del particolato atmosferico. Le particelle con diametro tra 0,1 e 3 μm sono soggette ad un fenomeno detto rainout, dove le particelle aerodisperse fungono da nucleo di condensazione per la formazione delle gocce che andranno poi a costituire le nuvole. Le gocce che accrescono maggiormente cadranno poi a terra come pioggia. Le particelle

più fini con diametro minore di 0,1 μm sono soggette a fenomeni di diffusione all'interno di gocce d'acqua presenti nelle nuvole, che una volta raggiunta una certa dimensione precipitano a terra sotto forma di pioggia (washout). Infine per le particelle con diametro maggiore di 0,1 μm , presenti al di sotto delle nuvole, vi è il processo di dilavamento, in cui vengono rimosse dall'atmosfera per impatto con le gocce di pioggia o i fiocchi di neve. Questo tipo di deposizione è influenzato quasi esclusivamente dalle precipitazioni atmosferiche.

1.3.3 DEPOSIZIONE OCCULTA

Riguarda tutti quei processi di deposizione che avvengono quando la nebbia e le nuvole entrano in contatto con la superficie terrestre. Riguarda la probabilità che ha la particella quando impatta una goccia d'acqua, di attaccarsi alla stessa piuttosto che di essere deflessa intorno alla goccia o rimbalzata. Le particelle con diametro maggiore hanno un'efficienza di impatto migliore. Le nubi in cui avviene questo fenomeno sono quelle che si formano quando una massa d'aria incontra una catena montuosa e risalendola provoca una diminuzione di temperatura sino al di sotto del punto di rugiada, provocando così la condensazione del vapore acqueo, dando origine alle nubi dove le particelle vengono poi rimosse. Nella nebbia le particelle incluse nelle gocce d'acqua precipitano sulla superficie terrestre per sedimentazione.

1.4 COMPOSIZIONE CHIMICA DELLE PM

La composizione chimica del particolato è strettamente associata all'origine dello stesso e presenta peculiarità in funzione della granulometria, in quanto anche essa è associata al processo di formazione.

In scala globale, le particelle fini sono costituite in massima parte da ioni solfato, nitrato, ammonio, carbonio amorfo, composti organici, polveri minerali. Gli ioni SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ possono costituire oltre 40% del $\text{PM}_{2,5}$, così come i composti organici mentre i minerali rappresentano circa il 5 %¹⁶. In figura 1.4 è riportato un esempio di composizione urbana di $\text{PM}_{2.5}$

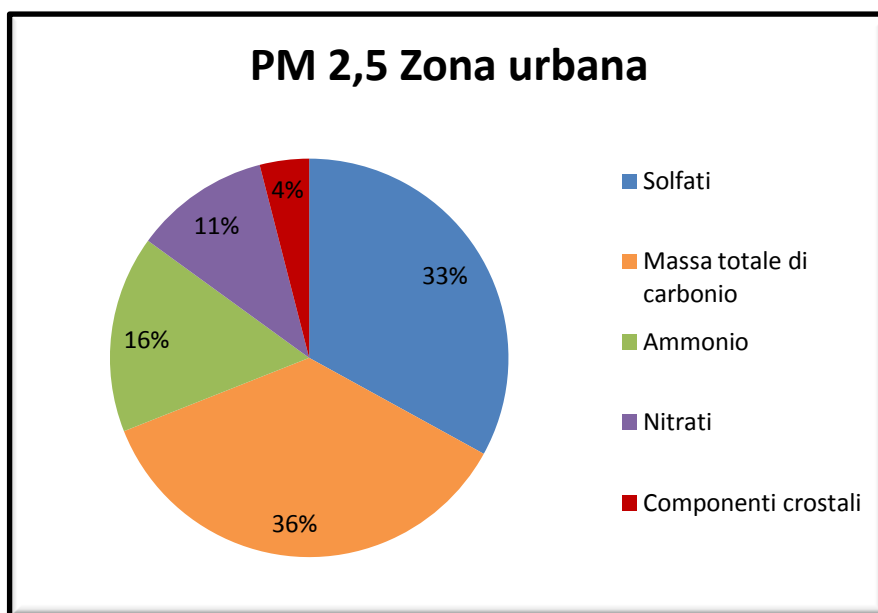


Figura 1.4 Composizione media delle PM 2,5 su 6 diverse città americane ¹⁶.

Le particelle grossolane (PM₁₀) sono composte per il 50% circa da carbonio organico ed elementare, per il 30-40% da ioni, in particolare solfati, ammonio e nitrati¹⁷; se è presente spray marino vi è un ulteriore apporto di Na⁺, Cl⁻, K⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻. I metalli rappresentano dal 5% in zone rurali (di cui la gran parte costituita da metalli di origine cristalle) al 10-15% in zone urbane¹¹. In figura 1.5 è riportato un esempio di composizione di PM 10 in zona urbana.

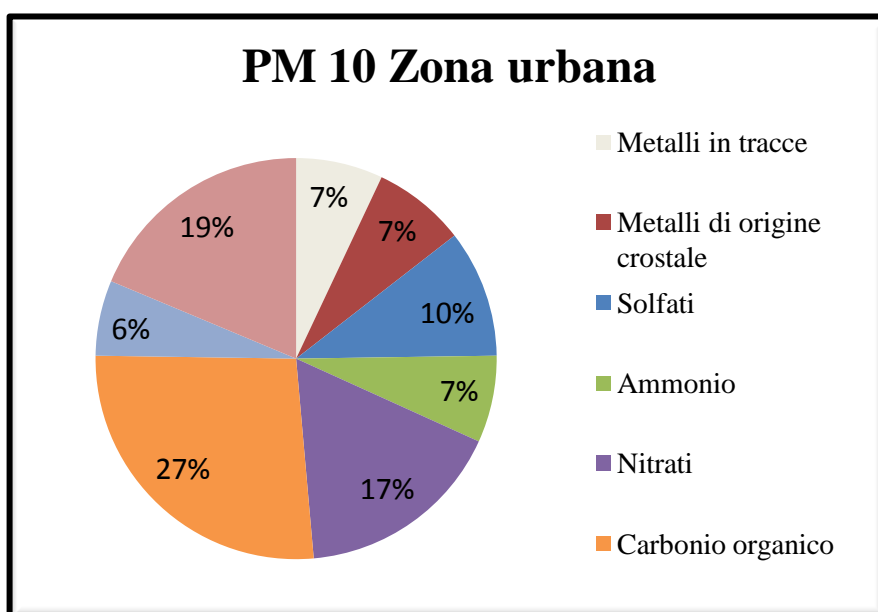


Figura 1.5 Composizione media delle PM 10 nella zona urbana di Zurigo ¹¹.

Più in generale la composizione del particolato atmosferico e le relative sorgenti, possono essere riassunte dalla tabella 1.3.

Tabella 1.3 composizione chimica generale del particolato.

	Sorgenti	Specie chimiche
Particelle grossolane (diametro > 10 µm)	Incendi	Carbonio organico, carbonio elementare, K, S, metalli in tracce
	Spray marino	K, S, Cl, Na, Mg
	Origine crostale	Carbonati, solfati, allumino-silicati, Al, Si, Ca, Mg, Fe
	Eruzioni vulcaniche	Si, Al, S, Fe, C
Particelle fini (diametro < 2,5 µm)	Emissioni antropogeniche	Carbonio organico, carbonio elementare, PCB, IPA, zuccheri anidri, potassio, metalli
	Particolato secondario	Solfati, nitrati, ammonio, composti organici ossidati

1.5 METALLI IN TRACCE NEL PARICOLATO ATMOSFERICO

I metalli pesanti sono presenti in atmosfera sotto forma di particolato aerotrasportato; le dimensioni delle particelle a cui sono associati dipende fortemente dalla tipologia della sorgente di emissione. I metalli presenti nella frazione fine di nucleazione vengono generati dalle impurità presenti nel carbone e negli oli combustibili vaporizzando durante la combustione. Possono anche essere emessi da impianti di combustione di rifiuti civili, dagli scarichi delle autovetture; più grossolane possono essere le particelle rilasciate dai freni delle automobili, dalla combustione di biomasse, dai processi di estrazione e lavorazione dei minerali, dalle fonderie e dalle industrie ceramiche. In tabella 1.4 sono riportati alcuni valori riportati in letteratura di concentrazione di metalli nel PM 2,5, per avere una stima delle concentrazioni medie di metalli in atmosfera presenti nelle varie aree geografiche e in particolari situazioni (come tunnel in strade trafficate)¹⁸⁻¹⁹.

Tabella 1.4 Concentrazione media di metalli nelle PM_{2,5} in varie zone, espresse in ng/m³.

Elementi	Zona rurale¹⁸ (ng/m ³)	Piccola città sul mare¹⁸ (ng/m ³)	Grande zona urbana¹⁸ (ng/m ³)	Tunnel autostradale¹⁹ (ng/m ³)
Cu	2,6	8,2	11,2	249
Fe	108	186	218	3500
Al	-	-	N.D	4300
Zn	34	63	54	276,5
Ni	2,1	3,6	3	9,4
Cd	0,18	0,23	0,26	8,3
Pb	5	7,9	9,7	69,4

Grazie a questa tipologia di studi sono state identificate le varie fonti di metalli pesanti, anche se in ogni area geografica esiste una specifica concentrazione di base dovuta a fattori ambientali presenti sul territorio, oltre a particolari fenomeni naturali come ad esempio le “Saharan dust” (polveri portate dai venti sahariani) che nella città di Roma possono incidere fino al 50% del PM₁₀²⁰ presente in atmosfera, andando quindi ad aumentare anche i metalli di origine crostale con fattori di incremento stimati di: 2,2 per il Fe, 1,83 per l’Al e 2,8 per il Ti²¹. Le fonti di metalli maggiormente conosciute sono²²:

- Combustione nel motore (Pb, Zn, Sb, Cd, V).
- Rivestimento freni (Sb, Cu, Ba).
- Abrasione pneumatici (Ba, Mn, Zn).
- Risospensione materiale crostale (As, Sr, Ti, Rb, Al, Fe, Mn).
- Industria petrolchimica (V, Pb, Ni, Zn, Cr, Co).
- Industria metallurgica (As, Cu, Pb, Zn, Fe).
- Industria pigmenti (As, Cr, Mo, Ni, Cu, Co).
- Acciaierie (Pb, Zn, Mn, Cd, As, Fe).
- Crostale (Ti, Sr, Rb, Li, As, Co, Mn, V, Ba, Cr, Al, Zn, Fe) in particolare Co, As, Cr, V e Ni provengono da venti Africani (Saharan dust). Esistendo un forte apporto di Fe proveniente dall’usura e corrosione delle automobili, oltre che da

tutti i macchinari e gli oggetti in materiale ferroso, l'apporto di Fe in atmosfera da fonte crostale non è sempre rilevante.

1.5.1 EFFETTI SULL'UOMO E SULL'AMBIENTE DEI METALLI OGGETTO DELLO STUDIO

CADMIO: non rivestendo ruoli biologici all'interno dell'organismo umano, risulta tossico anche a basse concentrazioni, accumulandosi in particolare nei reni e nel fegato. La IARC lo classifica come cancerogeno ²³⁻²⁴. L'intossicazione acuta da vapori di cadmio manifesta sintomi all'apparato respiratorio che insorgono in 2-4 ore, scomparendo nei giorni successivi. L'intossicazione cronica (alcuni anni) porta invece a bronchiti croniche, enfisemi polmonari e insufficienza renale con decessi nel 15-20% dei soggetti esposti. Il metallo se ingerito ²⁵ può causare nausea, coliche, diarrea e vomito; questi sintomi possono protrarsi per 24 ore. Nel 2009 l'EFSA ²⁶ ha ridotto la dose settimanale ammissibile (TWI) per il cadmio a 2,5 microgrammi per chilogrammo di peso corporeo ($\mu\text{g}/\text{kg pc}$). Questo metallo si complessa con il materiale organico presente nei suoli, inoltre nei terreni acidi il suo assorbimento da parte delle piante aumenta. Negli ecosistemi acquatici si bioaccumula in ostriche, aragoste, gamberi e pesci.

NICHEL: il contatto con questo elemento e i suoi composti può provocare l'insorgere di dermatiti allergiche in individui sensibili, sviluppandosi con forti pruriti ed eruzioni cutanee, tra cui la principale risulta l'eritematosi seguita spesso dall'ulcerazione della pelle. Una volta sviluppatasi la sensibilità al nichel sembra protrarsi a tempo indefinito. Fumi contenenti NiO e NiCl₂ sono irritanti per l'apparato respiratorio e in alcuni casi portano alla polmonite chimica. L'ingestione di sali di nichel provoca gravi gastroenteriti e decessi per insufficienza cardiaca. Nell'ambiente acquatico alte concentrazioni di questo metallo causano una diminuzione nel tasso di crescita algale ²⁷.

RAME: livelli eccessivi nel sangue possono causare ipertensione, provocare balbuzie, tossiemia gravidica, iperattività infantile, tensione premestruale, depressione, insonnia, senilità, calvizie precoce, dolori alle articolazioni, cirrosi epatica, attacchi di cuore. L'intossicazione da ingestione porta a nausea, vomito, dolore epigastrico, cefalea, diarrea. Le intossicazioni più gravi possono condurre anche al coma o alla morte ²⁸.

FERRO: l'intossicazione cronica da ferro può portare a danni al cuore, fegato e pancreas. Questa tipologia di intossicazione deriva dall'incapacità dell'organismo di espellere il ferro in eccesso tramite feci, urina e sudorazione. L'intossicazione acuta da ferro porta a sintomi quali emicrania, perdita di peso, vertigini, difficoltà respiratorie ²⁹.

PIOMBO: Il piombo è un metallo sottoposto a controlli già a partire dal DM 60/2002 ⁸. È un elemento in traccia altamente tossico che provoca avvelenamento per gli esseri umani; assorbito attraverso l'epitelio polmonare, entra nel circolo sanguigno e si distribuisce in quantità decrescenti nelle ossa, nel fegato, nei reni, nei muscoli e nel cervello. La conoscenza dell'azione tossica del piombo e del saturnismo come fenomeno più grave ed evidente, ha portato ad una drastica riduzione delle possibili fonti di intossicazione, sia nel campo industriale che civile. L'esposizione al piombo presente nelle atmosfere urbane e di provenienza autoveicolare, può determinare, a causa del suo accumulo all'interno dell'organismo, effetti registrabili come forma patologica.

ZINCO: nonostante l'uomo possa sopportare concentrazioni elevate di zinco, concentrazioni eccessive possono causare gravi problemi di salute, come spasmi allo stomaco, irritazioni cutanee, vomito, nausea e anemia. Livelli molto elevati di zinco causano danni a pancreas e disturbi nel metabolismo delle proteine causando arteriosclerosi. Una lunga esposizione a cloruro di zinco può causare disordini respiratori. Lo zinco può essere un pericolo per i bambini appena nati che lo assumono attraverso il latte materno, se le loro madri ne hanno assorbito grandi quantità. Lo zinco può anche aumentare l'acidità dell'acqua e alcuni pesci bioaccumulano lo zinco nei loro corpi. Le piante hanno spesso un assorbimento di zinco che i loro sistemi non sono in grado di gestire, infatti dove vi è contaminazione da zinco nel terreno le piante crescono con difficoltà, rendendo impossibile la crescita di alcune piante e favorendone altre ³⁰.

1.6 METALLI NELLE BIOMASSE

Il bioaccumulo è il processo attraverso cui sostanze tossiche presenti in una determinata matrice si accumulano all'interno di un organismo, in concentrazioni superiori a quelle riscontrate nell'ambiente circostante. Questo fenomeno è stato riscontrato per i metalli pesanti in diverse situazioni, tra queste vi è il bioaccumulo da parte di alberi (Acacia retinoides, Eucalyptus torquata) che crescono su terreni contaminati da metalli pesanti, in particolare sembra che il Pb abbia un forte bioaccumulo nei frutti e nei tronchi delle piante. Il bioaccumulo nei frutti tende a originare fenomeni di biomagnificenza, ovvero alcuni metalli tendono a risalire la catena alimentare, accumulandosi in organismi superiori³¹. Il fenomeno del bioaccumulo viene utilizzato anche come biomonitoraggio dei metalli pesanti in aria; in particolare utilizzando il pioppo nero (Populus nigra L) si sono osservati fattori di arricchimento nella corteccia, per Cu Ni Zn, pari a 10-20 volte la concentrazione nella stessa tipologia di pianta cresciuta in un ambiente non contaminato³². Studi sulla combustione degli scarti delle coltivazioni di riso (pagliuzze di riso) hanno inoltre rivelato incrementi di più del doppio della concentrazione media in aria per Cr, Zn, Pb e Cd nel PM 10³³. In alcuni studi svolti sulla combustione di diverse tipologie di alberi europei, campionando le PM 2,5 dei fumi, si sono ottenuti i risultati riportati in tabella 1.6, dove si possono osservare elevate concentrazioni di metalli, in particolare l'ulivo tende ad emettere elevate quantità di Pb e Al³⁴.

Tabella 1.6 Concentrazione dei metalli nei fumi di combustione di biomasse specifiche, in µg/g di PM 2,5

Elemento	Pino µg/g	Quercia µg/g	ulivo µg/g
Al	49.3	65.4	1705
Pb	3.33	8.06	12.9
Fe	440		
Ni	0.534	6.97	
Zn	24.7		

2 PARTE SPERIMENTALE

2.1 PERIODO E SITO DI CAMPIONAMENTO

Il sito di campionamento selezionato è il castello degli Angolanti (RN). Si trova vicino all'area urbana di Riccione e dista 1,8 Km dalla costa, 1,8 Km dall'inceneritore di rifiuti solidi urbani di Coriano e 0,8 Km dall'autostrada A14.

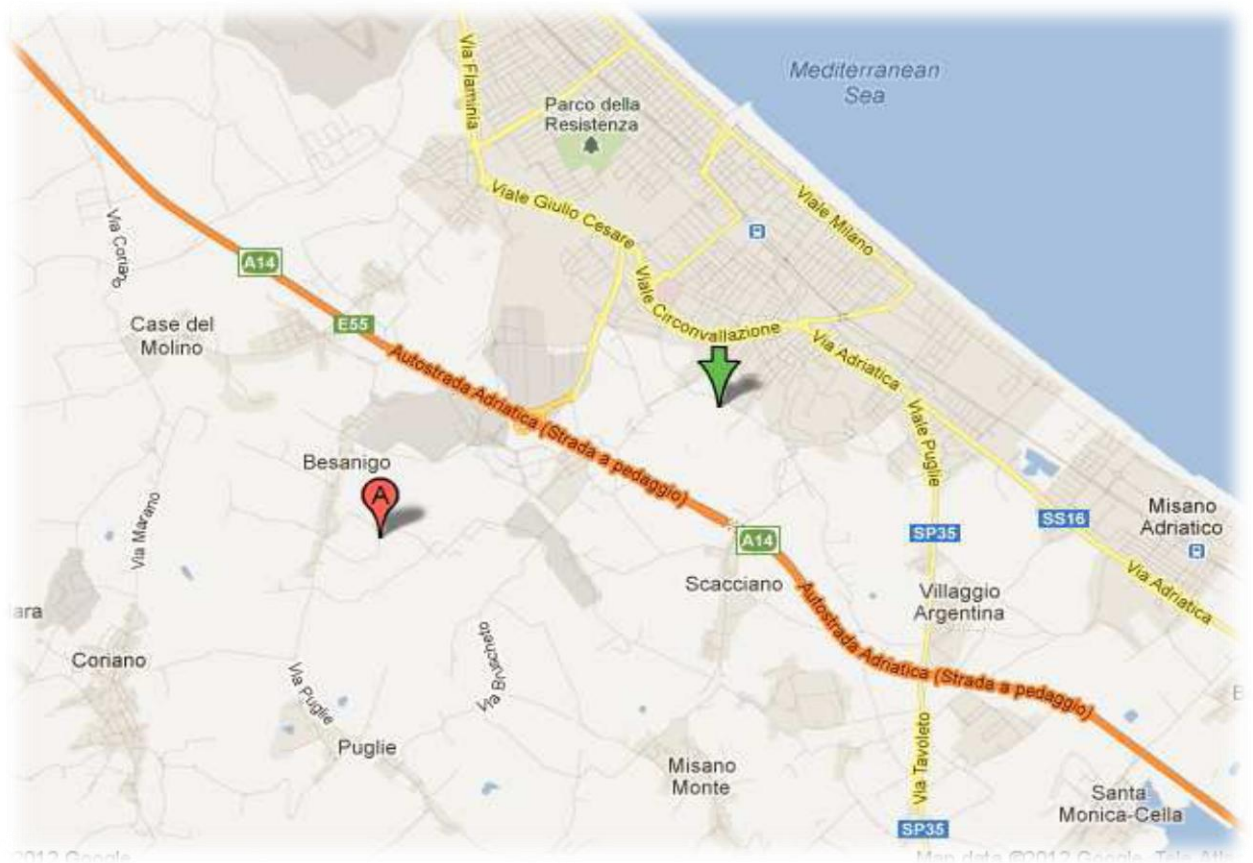


Figura 2.1: Il punto A individua l'inceneritore, la freccia verde indica il sito di campionamento (castello degli Angolanti).

Quindi le potenziali sorgenti antropiche di particolato dell'area sono il traffico veicolare dell'autostrada A14, l'inceneritore di Coriano, le attività artigianali presenti nell'area di studio e le varie emissioni urbane derivanti dalla città di Riccione.

Sono stati eseguiti campionamenti della durata di 48h, con inizio alle ore 12:00. Tra il 9 Marzo e l'8 Aprile 2011 sono stati effettuati 13 campionamenti per ogni frazione di particolato PM 2,5, PM 10 e PM totale.

Il periodo di campionamento è stato scelto per monitorare anche le emissioni di una tradizionale festa chiamata “Fogheraccia” che tutti gli anni nell’area riminese viene celebrata nella vigilia del giorno di San Giuseppe. Questa festa ha origini molto antiche risalenti alle tradizioni pagane, dove per accogliere l’arrivo della primavera e la fine dell’inverno, (equinozio di primavera 21 marzo) si svolgevano riti di purificazione agraria in cui i contadini portavano le potature dei mesi invernali a bruciare in grandi falò per propiziare una buona primavera dal punto di vista climatico. In questo giorno grandi falò vengono accesi sia nelle aree urbane (Fig.2.2), sia in grande numero nell’area rurale da parte degli agricoltori.



Figura 2.2: fogheraccia a riccione.

2.2 CAMPIONAMENTO

Le norme UNI EN 12341 (per il PM10) e l’UNI EN 14907 (per le PM2.5) sono utilizzate come linee guida per le metodologie di campionamento e misurazione del particolato atmosferico (come prevede il D.M. 60/2002).

In questo studio sono state campionate tre diverse frazioni granulometriche: PM2.5, PM10 e PM totali, questo per meglio identificare possibili sorgenti e meccanismi di ripartizione dei metalli nel particolato atmosferico. Per campionare le PM2,5 e le PM10 sono stati utilizzati sistemi ad impatto inerziale. Gli strumenti utilizzati sono due

Skypost PM medio volume della TCR TECORA. Per il particolato totale invece è stato utilizzato un campionatore alto volume, l'ECHO Hi Vol sempre della TECORA.



Figura 2.3 A destra campionatore medio volume a sinistra il campionatore alto volume.

Questa tipologia di campionatori prevede l'aspirazione di aria con una portata volumetrica costante all'ingresso. Gli Skypost sono equipaggiati di due differenti teste di campionamento ad impatto inerziale, tramite le quali campionano particelle dall'atmosfera circostante con diametro aerodinamico inferiore a $10\mu\text{m}$ e $2.5\mu\text{m}$, con efficienza del 50%. Il flusso di aria aspirata viene convogliato, dal campionatore, attraverso otto ugelli di accelerazione contro un disco ad impatto, cosparso di oli minerali a bassa volatilità. Nella testa di campionamento le particelle con diametro maggiore entrano in collisione, data la loro maggiore inerzia, con il disco d'impatto che le trattiene (grazie al materiale oleoso). Le particelle del diametro selezionato e inferiore invece, raggiungono la membrana filtrante sulla quale vengono raccolte. Inoltre la testa possiede una copertura per la protezione da insetti, precipitazioni e corpi estranei, per preservare l'integrità e la rappresentatività del campione.

Nel campionamento del particolato atmosferico totale aria viene direttamente aspirata e raccolta direttamente sul filtro.

Il periodo e durata del campionamento sono impostati dall'operatore con un'accuratezza di ± 1 minuto. Lo strumento registra il volume di aria campionata totale e normalizzato a 1 atm e 0°C.

In questa campagna l'ECHO Hi Vol ha operato ad una portata di 200 l/min con filtro in microfibra di quarzo (Munktell) di diametro di 102 mm, mentre i due Skypost hanno lavorato ad una portata di 38,33 L/min con filtri sempre in microfibra di quarzo (Munktell) del diametro di 47 mm. Le caratteristiche tecniche dei campionatori sono riportate nelle tabelle 2.4A, 2.4B, 2.4C.

Tabella 2.4A Caratteristiche tecniche dei campionatori.

	Skypost PM	ECHO HiVol
Tipo di pompa utilizzata	Rotativa a secco a tenuta di vuoto, portata 3 m ³ /h	Soffiante a tre stadi con motore senza spazzole
Misura del flusso	Elettronica, precisione migliore di $\pm 2\%$, risoluzione 0,1 l/min	Elettronica, risoluzione 0,01 l/min
Campo d'impiego	Da 0,5 a 30 l/min	Da 100 a 600 l/min
Controllo del flusso	Regolazione automatica a controllo elettronico	Regolazione automatica a controllo elettronico
Misura volumetrica	Con contatore volumetrico a secco, precisione $\pm 2\%$ da 0,016 a 3 m ³ /h	Con misuratore di portata ad orifizio calibrato ed integrazione elettronica
Circuito di raffreddamento	A ventilazione forzata	A ventilazione forzata termostata

Tabella 2.4B Caratteristiche tecniche dei campionatori.

Sensori di pressione		
Trasduttori di pressione assoluta		
	Skypost PM	ECHO HiVol
Campo di misura	0÷103,5 Kpa	20-110 Kpa
Temperatura di impiego	Compensati 0÷50°C Campo -40÷+85°C Deriva 0,06%/°C F.S.O	Compensati 0÷150°C Campo -20÷+85°C
Linearità di precisione	± 1,8% F.S./0~50°C	±0,25% F.S.O.
	> 2 m/s	1 ms

Tabella 2.4C Caratteristiche tecniche dei campionatori.

Sensori di temperatura		
Termoresistenze tipo Pt 10051		
	Skypost PM	ECHO HiVol
Norma	DIN IEC 751 classe B 1983	DIN IEC 751 classe B 1983
Precisione	0,5°C (-30÷500°C) 0,8°C (50°C÷100°C) 1,2°C (>100°C)	0,5°C (-30÷500°C) 0,8°C (50°C÷100°C) 1,2°C (>100°C)
Alimentazione e consumi	220 Vac 50 Hz 1,3 A	220 Vac 50 Hz 6 A max
Contenitore	In alluminio rivestito di acciaio inossidabile e poliestere Dimensioni: 305×350×400 Peso: 13 Kg	In lega leggera anodizzata Dimensioni: 440×340×850 Peso: 16Kg Senza modulo di campionamento

2.3 DETERMINAZIONE DEL PARTICOLATO ATMOSPHERICO

La determinazione gravimetrica della massa di particolato campionata viene eseguita pesando il filtro prima e dopo il campionamento e trovando per differenza il peso del particolato campionato. Secondo il D.M. 60/2002 i filtri devono essere condizionati 48h in un'apposita camera di condizionamento, mantenuta alla temperatura di $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e con umidità relativa del $50 \pm 5 \%$, prima e dopo il campionamento. In mancanza di una apposita camera di condizionamento si è deciso di utilizzare un essiccatore in cui la temperatura è compresa tra 20 e 25°C e con umidità relativa circa del 40%. Il contenuto minore di umidità può causare un errore in difetto sulla determinazione della massa del particolato, in quanto variando il grado di umidità si va a variare la quantità di acqua trattenuta da eventuali sali igroscopici presenti nel campione.

Per ogni campione si eseguono tre pesate, le quali non devono avere deviazione standard superiore a $10 \mu\text{g}$. La bilancia analitica utilizzata è un modello Kern 770-GS-GJ con sensibilità pari a $\pm 0,00001 \text{ g}$.

2.4 FRAZIONAMENTO DEL CAMPIONE

Ogni filtro campionato è stato suddiviso, come rappresentato in figura 2.5, in diverse frazioni ognuna delle quali è stata destinata ha un tipo specifico di analisi chimica:

- $\frac{1}{4}$ per i metalli
- $\frac{1}{4}$ per gli ioni ed il carbonio organico ed elementare
- $\frac{3}{8}$ per gli idrocarburi policiclici aromatici
- $\frac{1}{8}$ per il levoglucosano

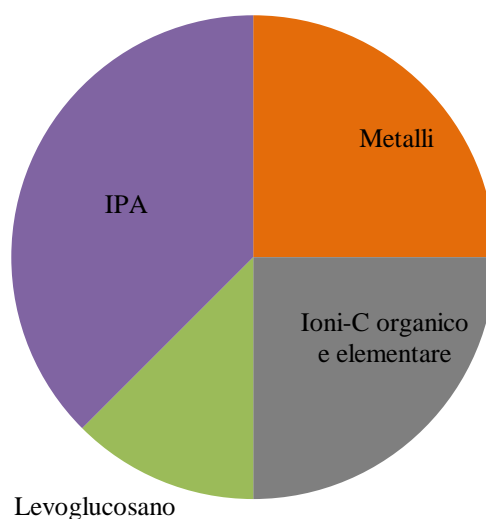


Figura 2.5 Impiego delle varie frazioni di filtro

I filtri sono stati conservati in frigorifero dentro capsule petri ricoperte con fogli di alluminio per evitare la degradazione fotochimica dei composti organici.

2.5 PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Il quarto di filtro destinato all'analisi dei metalli è stato digerito con il digestore Anton Paar Multiwave 3000 seguendo la metodica UNI en 14902. La metodica adottata prevede l'inserimento del filtro nel vessel in teflon, utilizzando pinze in acciaio inossidabile ricoperte in teflon (per evitare rilasci di metalli); successivamente si aggiungono 6,4 ml di HNO₃ e 1,6 ml di H₂O₂ (la metodica prevede 8 ml di HNO₃ e 2 di H₂O₂ per un filtro di diametro di 5 cm). Per la digestione abbiamo utilizzato una programmata in potenza (Tabella 2.6) leggermente più bassa di quella prevista nella UNI 14902 in quanto sufficiente a raggiungere la temperatura desiderata.

Tabella 2.6 Programmata in potenza per i campioni.

Step	Tempo (min)	Potenza (W)
1	20	Da 0 a 100 W in 1 min poi fino a 650 W
2	15	650 W
3	15	Raffreddamento

Al termine della digestione del campione, il contenuto di ogni vessel è stato trasferito quantitativamente in matracci in vetro pyrex silanizzato da 50 ml, avvinati con una soluzione di HCl al 15% e portati a volume con acqua bidistillata.

Infine i campioni sono trasferiti in provettoni in HDPE pre-lavati con HNO₃ 0,2% e risciacquati con acqua bidistillata. Su tali contenitori è stato verificato che non vi fosse rilascio di contaminanti. Dopo aver lasciato una soluzione di HNO₃ 0,2% nel contenitore per una settimana, l'analisi del bianco è risultata priva di contaminazione.

Prima di ogni digestione, è stata fatta la pulizia dei vessel mettendo 2 ml di HNO₃ suprapur in ogni vessel e utilizzando la programmata in potenza riportata in tabella 2.7.

Tabella 2.7 Programmata in potenza per la pulizia

Step	Tempo (min)	Potenza (W)
1	13	Da 0 a 400 (W) in 3 min
2	7	Da 400 a 500 (W) in 2 min
3	15	Raffreddamento

I campioni così ottenuti sono conservati in frigorifero a 4C° fino all'analisi.

2.6 ANALISI DEI METALLI

L'analisi dei metalli è stata effettuata tramite spettrofotometria di assorbimento atomico (Perkin Helmer Analyst 400).

Questa è una tecnica impiegata nella determinazione quantitativa degli ioni metallici in soluzione. Si basa sul fatto che ogni atomo ha il suo spettro di assorbimento caratteristico e ad ogni lunghezza d'onda, a cui corrisponde una transizione, è possibile effettuare misure quantitative applicando la legge di Lambert-Beer. Il sistema di atomizzazione permette di ridurre il campione allo stato di gas monoatomico, condizione necessaria per la misurazione. Nelle analisi effettuate sono stati utilizzati due tipi di atomizzatore:

- Atomizzatore termoelettrico
- Atomizzazione in fiamma

Atomizzatore termoelettrico

L'atomizzazione avviene in un fornello di grafite (tubo di grafite cilindrico), aperto ad entrambe le estremità e con un foro centrale per l'introduzione del campione tramite una micro pipetta manovrata da un autocampionatore. Le dimensioni del fornello sono di circa 5 cm di lunghezza e 1 cm di diametro interno. Per aumentare la riproducibilità del segnale analitico in questo studio si è scelto di utilizzare fornelli con piattaforma L'vov.



Figura 1.6 Assorbimento atomico Perkin Helmer utilizzato nelle analisi di questo studio.

Il riscaldamento del fornello avviene in modo tradizionale, ovvero longitudinalmente, comprendendo diverse fasi:

- Evaporazione: il campione viene essiccato allo scopo di allontanare il solvente, in questa fase la temperatura è tenuta per alcuni secondi a 100-200°C.
- Pirolisi: la matrice del campione in esame subisce una decomposizione termica ad una temperatura alla quale il metallo in esame non atomizza.
- Atomizzazione: si raggiunge velocemente la temperatura alla quale il metallo in esame atomizza (per molti metalli 2000-2500°C) e si mantiene tale temperatura per un tempo che può variare da pochi millisecondi a secondi;

- Pulizia: si arriva a temperature elevate 2700-2800°C in modo da eliminare i residui del campione analizzato evitando eventuali effetti di memoria sulle analisi successive;
- Raffreddamento: nel caso dello strumento utilizzato in questo studio è ad opera di un flusso d'acqua all'estremità dei contatti elettrici;

Le analisi sono state effettuate con programmate di atomizzazione e lunghezza d'onda secondo le specifiche dello strumento utilizzato.

Atomizzatore in fiamma

Nell'atomizzatore in fiamma, il campione viene nebulizzato con un flusso di aria miscelata ad acetilene o protossido d'azoto e trasferito in fiamma dove avvengono una serie di processi:

- Desolvatazione, in cui si ha l'evaporazione del solvente con formazione di un aerosol molecolare solido finemente suddiviso.
- Volatilizzazione, l'aerosol viene volatilizzato per formare molecole gassose.
- Dissociazione, la dissociazione delle molecole dà origine ad atomi gassosi che a loro volta si dissociano in cationi ed elettroni.

Infine si ha l'atomizzazione che può coinvolgere anche specie non desiderate, per questo lo stadio di atomizzazione nella fiamma è molto critico. Usando la miscela aria-acetilene la temperatura ottenibile varia dai 2100 ai 2400°C con velocità massima di combustione pari a 158-266 cm/s. A queste temperature solo le speci facilmente atomizzabili possono essere analizzate.



Figura 1.7 sistema di atomizzazione in fiamma utilizzato in questo studio.

Confronto tra gli atomizzatori

L'atomizzatore termoelettrico offre una sensibilità molto elevata, con limiti di rilevabilità compresi tra i 0,1 e 2,5 ppb a seconda del metallo analizzato e con precisione relativa del 5-10%. A causa dei cicli di riscaldamento e raffreddamento è una tecnica lenta, impiega circa tre minuti per ogni analisi, ed ha un esiguo intervallo analitico, mediamente inferiore ai 2 ordini di grandezza. Il vantaggio di questa tecnica è che il fornello di grafite ha una sensibilità maggiore rispetto all'atomizzatore a fiamma ed un limite di rilevabilità nettamente più basso, in quanto il campione rimane confinato per alcuni secondi lungo il cammino ottico; inoltre è necessario un volume di 10-20 μ L rispetto ad alcuni mL richiesti dall'atomizzatore in fiamma, dove il campione fluisce costantemente attraverso la fiamma.

Le sorgenti di radiazioni da noi utilizzate sono di due tipologie: lampade a catodo cavo e lampade a scarica senza elettrodi.

Le lampade a catodo cavo sono formate da un anodo in tungsteno e da un catodo cilindrico dello stesso metallo (o rivestito) di cui si vuole ottenere lo spettro, entrambi sigillati in un tubo di vetro riempito di neon o Argon alla pressione di 1-5 torr. Le lampade EDL hanno intensità di emissione di uno o due ordini di grandezza superiori alle lampade a catodo cavo. Queste lampade sono costituite da un tubo in quarzo sigillato contenente un gas inerte (generalmente Argon) alla pressione di qualche torr e una piccola quantità del metallo di cui si vuole ottenere la radiazione. Generalmente sono meno affidabili di quelle a catodo cavo e hanno tempi molto lunghi per la

preparazione della lampada (circa 45 min), per questo è stata utilizzata questo tipo di lampada solo per il Cd, in quanto presenta limiti di rilevabilità più bassi rispetto alle lampade a catodo cavo. Nelle analisi effettuate è stato utilizzato un metodo di correzione del segnale a sorgente continua (background corrector), costituito da una lampada al deuterio che fornisce una radiazione continua in tutta la regione dell'ultravioletto.

Analisi effettuate

Sulla base della concentrazione dei vari metalli si è scelto di utilizzare l'uno o l'altro metodo di ionizzazione. In specifico si riporta nello schema di seguito le scelte analitiche.

	Al	Fe	Zn	Cd	Ni	Pb
PMtot	FG	FM	FM	FG	FG	FG
PM10	FG	FM	FM	FG	FG	FG
PM2,5	FG	FG	FM	FG	FG	FG

Legenda: FG Atomizzatore termoelettrico FM atomizzatore in fiamma

2.7 CONTROLLO E ASSICURAZIONE DELLA QUALITÀ

2.7.1 SILANIZZAZIONE

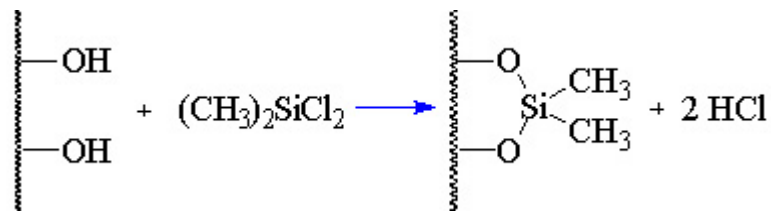
A differenza dei contenitori porta campione in HDPE i matracci in vetro pirex hanno mostrato una certa contaminazione che anche a seguito di lavaggi con soluzione acida non veniva completamente rimossa. Per tale motivo si è deciso di effettuare un'operazione di silanizzazione.

La silanizzazione dei matracci è stata eseguita al fine di neutralizzare i gruppi ossidrilici del vetro. Questi infatti possono interagire con gli ioni metallici in particolare quelli di Zn, Fe e Al. Questo comporta da un lato la contaminazione del vetro, dall'altro possibili interazioni con soluzioni molto diluite di metalli.

La procedura di silanizzazione prevede:

- Lavaggio con HNO₃ 10%
- Lavaggio con H₂O distillata
- Lavaggio con acetone
- Aggiunta silanizzante: dimetildiclorosilano (5% in toluene), Lavaggio con toluene
- Lavaggio con etanolo
- Asciugatura

Il Si del dicloro dimetil silano si lega all'ossigeno del gruppo ossidrilico, libera lo ione Cl⁻ che legandosi con l'idrogeno forma HCl. Il Cl rimasto nella molecola di dicloro dimetil silano attacca il gruppo ossidrilico adiacente andando a formare un secondo legame O-Si.



Dopo la silanizzazione sono state eseguite prove per verificare che i matracci non presentassero più contaminazione. A tal fine sono state eseguite le analisi del bianco solvente (HNO₃ allo 0,2% in H₂O bidistillata), conservato nei matracci silanizzati per 24 ore.

2.7.2 CONTROLLO QUALITÀ REAGENTI

Usando i matracci testati in precedenza si sono misurati i segnali in AAS per:

- 1) H₂O bidistillata;
- 2) Una soluzione contenente 4ml HNO₃ (65%)+21ml H₂O;
- 3) Una soluzione con 1ml H₂O₂+24 ml H₂O;
- 4) Una soluzione 1mlH₂O₂+4mlHNO₃(65%)+20mlH₂O;

I risultati ottenuti sono riportati in tabella 2.8.

Tabella 2.8 Assorbanze dei reagenti

Reagenti	Analiti (assorbanza)						
	Al	Zn	Fe	Cu	Pb	Cd	Ni
H ₂ O bi. dist.	0,021	0,025	0,014	0,002	0,003	0	0,006
HNO ₃	0,026	0,178	0,034	0,004	0,003	0	0,008
H ₂ O ₂	0,019	0,018	0,003	0,002	0,003	0	0,008
HNO ₃ + H ₂ O ₂	0,025	0,116	0,02	0,002	0,004	0	0,006

Considerando i limiti di quantificazione strumentali, si è osservato che, mentre per Cu, Pb, Cd, Ni le assorbanze misurate nei reagenti sono minori del limite di quantificazione, per Zn, Al e Fe il limite di quantificazione strumentale è molto simile ai valori di assorbanza dei reagenti utilizzati nelle analisi. Approfondendo ulteriormente le analisi per gli ultimi tre analiti si è visto che si verificano fenomeni di rilascio nel tempo, dell'ordine di circa 2 ppb ogni 10 min, da parte delle cuvette (porta campioni dell'assorbimento atomico). Per questo motivo si è deciso di sonicare per 5 minuti le cuvette (utilizzate nell'analisi di Fe, Zn e Al) in un bagno di HNO₃ al 15% (in acqua bidistillata). Gli ultrasuoni inducono agitazione nel campione, generando microscopiche bolle che, oltre ad agitare la soluzione, possono disgregare la parte esterna di un materiale solido oppure, formandosi all'interno di microscopiche fratture, favorire la disgregazione del materiale. Queste caratteristiche della sonicazione dovrebbero permettere il rilascio degli inquinanti presenti nella superficie delle cuvette. Dopo questo procedimento sono stati eseguiti delle analisi a distanza di 10 min una dall'altra, le quali hanno evidenziato la scomparsa del fenomeno di rilascio.

2.7.3 DETERMINAZIONE DEL LIMITE DI QUANTIFICAZIONE

Per determinare il limite di quantificazione del nostro metodo abbiamo eseguito la digestione acida di tre filtri bianchi seguendo la procedura che verrà usata per i campioni. I filtri digeriti sono stati poi analizzati per ogni metallo fornendo i risultati riportati in tabella 2.9:

Tabella 2.9 Tabella 2. Limite di quantificazione sperimentale.

Analiti	Al	Fe	Cu
Concentrazione media (µg/L)	30	25	0,36
Deviazione standard	7,5	4,4	0,39
Limite quantificazione (µg/L)	75	52	1,1

La IUPAC³⁵ stabilisce che, nel caso di segnale crescente con la quantità, si calcoli il LoQ come:

$$y_{LoQ} = y_B + 6 s_B$$

Cioè il limite di quantificazione corrisponde al segnale del bianco più sei volte la deviazione standard dello stesso. L'alluminio presenta un limite di quantificazione molto alto ciò potrebbe creare dei problemi nella quantificazione dei campioni con concentrazione molto bassa.

Per il Ni, Cd, Pb e Zn, quest'ultimo analizzato in fiamma, le analisi sul bianco filtri sono risultate inferiori al limite di quantificazione strumentale, per questo motivo il limite di quantificazione per questi elementi è pari al limite di quantificazione strumentale, cioè la concentrazione più bassa di analita misurata con una precisione corrispondente a una deviazione standard residua (RSD) inferiore al 10%. I limiti di quantificazione così calcolati sono riportati in tabella 2.10.

Tabella 2.10 Limiti di quantificazione Pb, Ni, Cd in µg/l

Elemento	Pb	Ni	Cd	Zn
Limite di quantificazione	2,4	1,3	0,08	25

2.7.4 CONTROLLO DELLA QUALITÀ DELLE ANALISI

Per valutare l'accuratezza e riproducibilità delle analisi è stato analizzato del materiale di riferimento per le polveri urbane: "Urban Particulate Matter Standard Reference Material 1648" (campioni certificati di polveri derivanti dall'inquinamento urbano). Utilizzando la stessa procedura analitica da utilizzare con i campioni, sono stati analizzati 4 campioni di materiale di riferimento, in questo modo è stato possibile

valutare l'accuratezza e la riproducibilità delle analisi. Le rese ottenute sono riportate in tabella 2.11.

2.11 Resa % sull'analisi dei campioni standard di Urban Particulate Matter.

Resa %	Al	Cd	Ni	Pb	Fe	Zn	Cu
Campione1	120	93	71	97	86	87	80
Campione2	93	83	70	88	81	78	76
Campione3	86	88	68	89	84	81	76
Campione4	110	84	74	84	82	80	81
Media	103	87	70	89	83	82	78
Deviazione standard	15	4,7	2,7	5,6	2,5	4,0	2,7
Deviazione standard %	15	5,4	3,8	6,3	2,9	4,9	3,4

Le rese di estrazione ottenute risultano accettabili per tutti i metalli tranne che per il Ni, il quale mostra un'efficienza di estrazione del 70%, in ogni caso l'elevata riproducibilità indica che la metodica utilizzata è appropriata per uno studio che va a valutare l'andamento della concentrazione degli analiti nel tempo.

Per meglio stimare la riproducibilità, sono stati effettuati dei test su campioni di particolato atmosferico, prelevati secondo la metodica utilizzata in questo studio, in modo da avere una matrice paragonabile a quella dei campioni. Il filtro di PM 10 analizzato è stato suddiviso in 4 parti che sono state singolarmente analizzate. I risultati ottenuti sono riportati in tabella 2.12:

Tabella 2.12 Errore sull'analisi.

Elemento	Pb	Cd	Cu	Ni	Zn	Al	Fe
Media (µg/l)	9,2	0,16	13	2,8	100	11	14
Deviazione standard	0,59	0,011	0,73	0,3	13	0,5	0,52
RSD%	6,4	7,1	5,6	11	12	4,7	3,8

Questi dati sono di fondamentale importanza, in quanto in questo studio non si ha a disposizione abbastanza filtro campionato per poter effettuare più analisi sullo stesso campione. In questo modo l'errore sull'analisi è stato calcolato su una matrice simile a

quella dei campioni e non sui campioni stessi. Per lo zinco, in tabella 2.12 si nota un RSD% peggiore rispetto a quello sulle analisi degli standard, questo è dovuto alla maggiore concentrazione presente nel campione standard di polveri urbane (400 µg/L) rispetto al campione rappresentativo della matrice da campionare (100 µg/L), in quanto le impurezze vanno ad incidere maggiormente a basse concentrazioni.

3 DISCUSSIONE DEI DATI

Questo studio è il proseguo di una campagna di campionamento finalizzata alla caratterizzazione chimica di diverse frazioni granulometriche del particolato atmosferico prelevato in area sub urbana. I dati di concentrazione di PM, ioni solubili principali e frazione organica sono stati determinanti in un lavoro svolto precedentemente (allegato 1/2/3), mentre in questo studio ci si è focalizzati sulla determinazione dei metalli e un approfondimento dell'elaborazione dei dati al fine di valutare il contributo della combustione di biomasse sul carico di contaminanti aerodispersi in atmosfera.

3.1 CONCENTRAZIONE DI PM

Le concentrazioni di polveri trovate, sebbene non trascurabili, non sono particolarmente elevate nel periodo di campionamento che è stato svolto tra Marzo e Aprile (tab. 3.1).

Le PM_{2,5} costituiscono circa 66% delle polveri totali (TSP), eccezione fanno gli ultimi 2 campionamenti di Aprile, dove tale percentuale scende al 33%. La componente più grossolana (TSP-PM₁₀) costituisce mediamente meno del 20% del particolato.

Il campionamento del 18-20 Marzo, dove si registra la maggior concentrazione di PM (tutte e tre le frazioni di PM), è avvenuto in concomitanza delle fogheracce dove, come indicato precedentemente, vengono accesi numerosi fuochi all'aperto.

Periodo campionamento	PM_{2.5}	PM₁₀ µg/Nm³	TSP
9-11 marzo 2011	33	42	43
11-13 marzo 2011	42	54	61
14-16 marzo 2011	35	45	/*
16-18 marzo 2011	15	23	26
18-20 marzo 2011	54	65	76
21-23 marzo 2011	30	37	45
23-25 marzo 2011	28	36	44
25-27 marzo 2011	19	23	30
28-30 marzo 2011	19	27	30
30 marzo - 1 aprile 2011	24	31	38
1-3 aprile 2011	27	34	40
4-6 aprile 2011	11	19	31
6-8 aprile 2011	12	20	37
MEDIA	27	35	42
MEDIANA	27	34	39
MEDIA GEOMETRICA	24	33	40

Tabella 3.1 Concentrazioni di particolato atmosferico della campagna Marzo-Aprile 2011.

3.2 DATI METEOROLOGICI

Per meglio comprendere i risultati ricavati sperimentalmente, sono stati ricercati i dati meteorologici del periodo in cui è stata svolta la campagna di campionamento (Tabella 5.5). I dati meteo sono forniti dall' ARPA – Servizio meteorologico dell'Emilia Romagna, facendo riferimento alla stazione di Mulazzano, situata a 5 km dal sito di campionamento. L'analisi delle condizioni meteorologiche ha evidenziato che nei giorni di pioggia la concentrazione di polveri diminuisce fortemente sia per fenomeni di rimozione che per il maggiore rimescolamento atmosferico. Il vento e la temperatura sono parametri meteorologici di fondamentale importanza per definire l'altezza dello strato limite di rimescolamento. La velocità del vento influenza in modo inversamente proporzionale la concentrazione delle PM dato che comporta una migliore dispersione. Inoltre, la direzione del vento è utile per individuare la provenienza delle masse d'aria e per determinare le possibili sorgenti di PM (Tabella 3.2).

Tabella 2.2 Dati meteorologici della campagna di campionamento

Data	Giorni	Velocità vento	DV	UI	T	P	PPT
		m/s		%	°C	hPa	mm
9-11	Me-Gio-Ve	1,7	Ovest	47	7	1000	0,0
11-13	Ve-Sa-Do	2,3	Sud-Ovest	62	9	997	0,0
14-16	Lu-Ma-Me	2,3	Est	93	10	994	17
16-18	Me-Gio-Ve	3,8	Sud, S-O, Ovest	74	12	984	3,4
18-20	Ve-Sa-Do	3,9	Nord-Est, Est	68	10	997	0,0
21-23	Lu-Ma-Me	3,4	Ovest, Nord-Est	59	8	1010	0,0
23-25	Me-Gio-Ve	2,0	Ovest	34	13	1008	0,0
25-27	Ve-Sa-Do	4,6	Sud-Ovest	44	14	994	0,0
28-30	Lu-Ma-Me	2,3	Ovest, Nord-Ovest	73	11	992	4,6
30-1	Me-Gio-Ve	2,3	Sud-Ovest, Ovest	45	14	998	0,0
1-3	Ve-Sa-Do	1,9	Est, Sud-Ovest	41	18	997	0,0
4-6	Lu-Ma-Me	2,5	Nord-Est, Ovest	41	14	999	2,6
6-8	Me-Gio-Ve	2,2	Ovest, Est	39	19	1000	0,0

PPT: Precipitazioni DV: Direzione del Vento UI: Umidità istantane

Per definire meglio l'influenza dei venti e della provenienza delle masse d'aria sulla composizione e quantità del particolato atmosferico sono state elaborate le back trajectory e le rose dei venti del periodo di campionamento, riportate nelle Figure 3.3A,B,C,D,E,F,G,H,I,L,M.

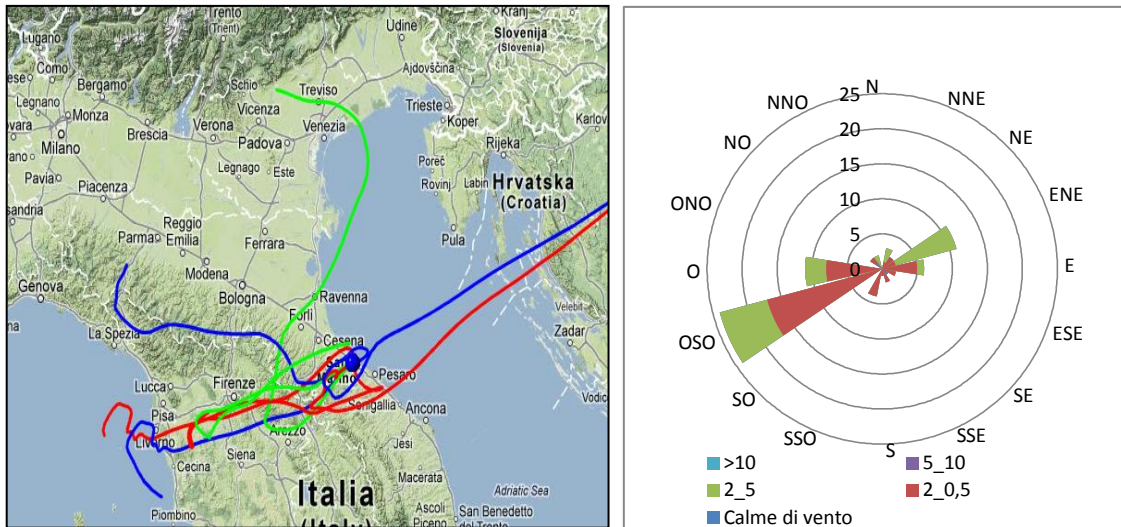


Figura 3.3A Backtrajectories e rosa dei venti del 9-11 Marzo.

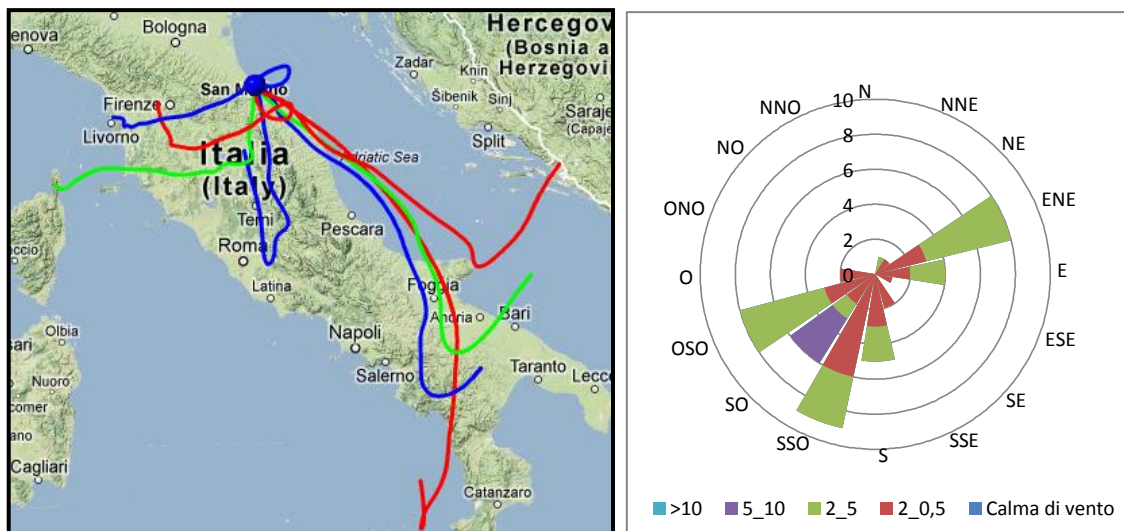


Figura 3.3B Backtrajectories e rosa dei venti del 11-13 Marzo

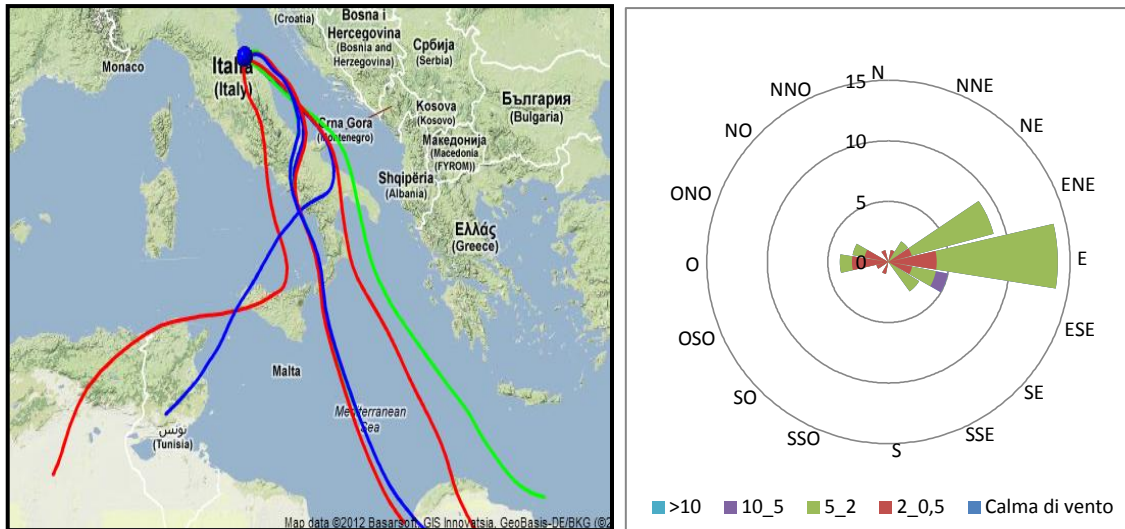


Figura 3. . Backtrajectories e rosa dei venti del 14-16 Marzo

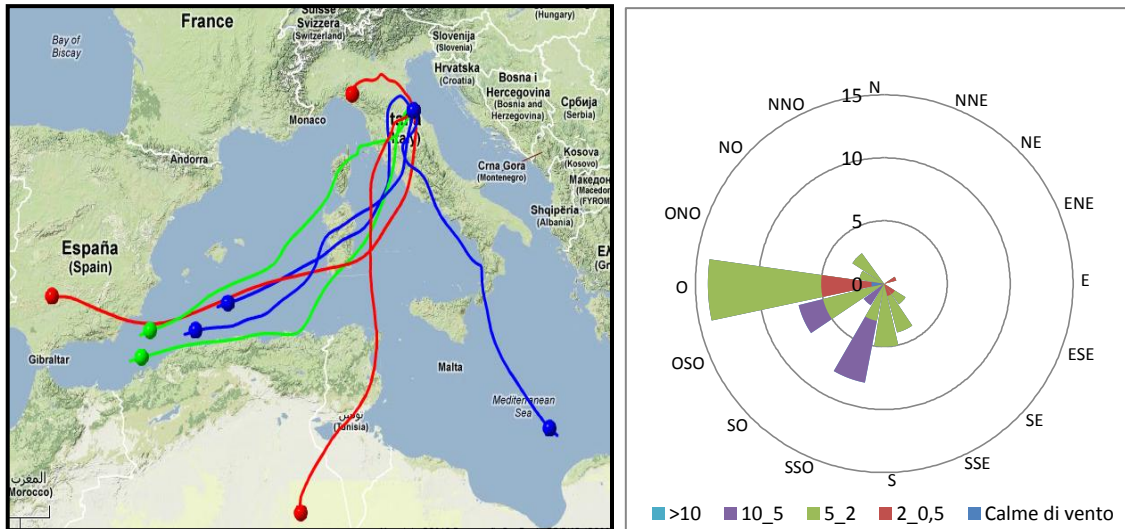


Figura 3.3C Backtrajectories e rosa dei venti del 16-18 Marzo.

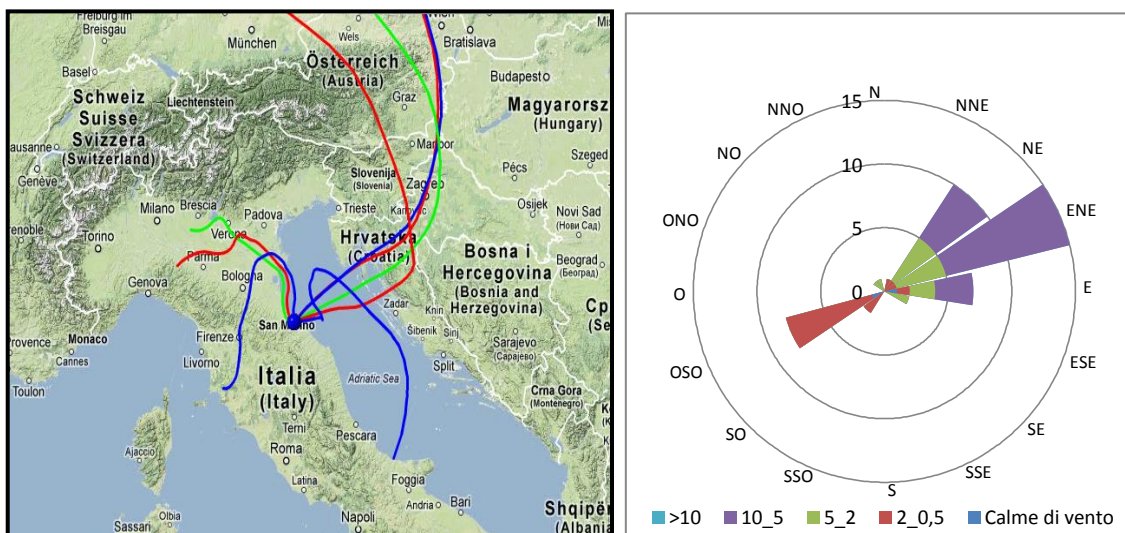


Figura 3.3D Backtrajectories e rosa dei venti del 18-20 Marzo.

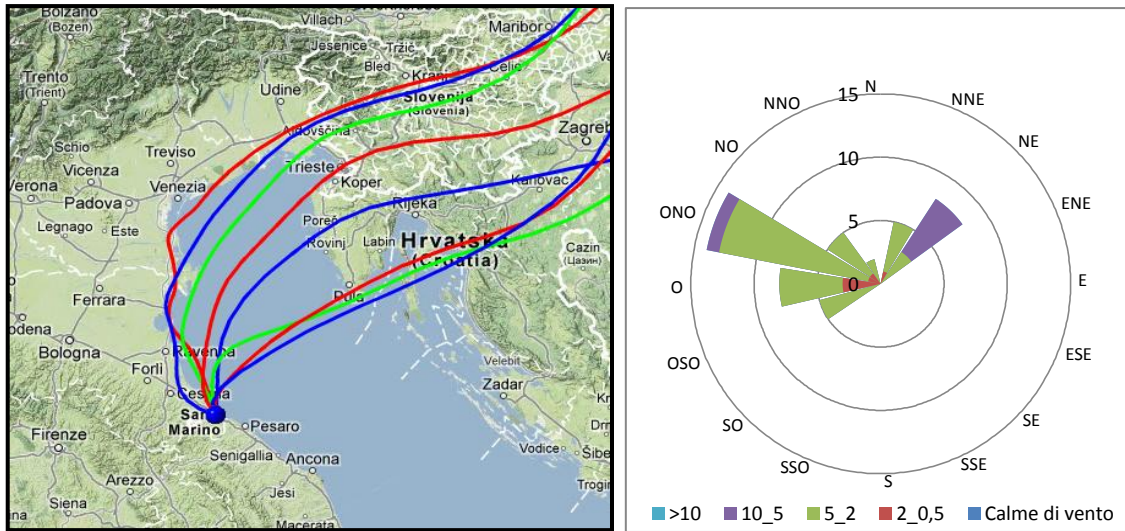


Figura 3.3E Backtrajectories e rosa dei venti del 21-23 Marzo.

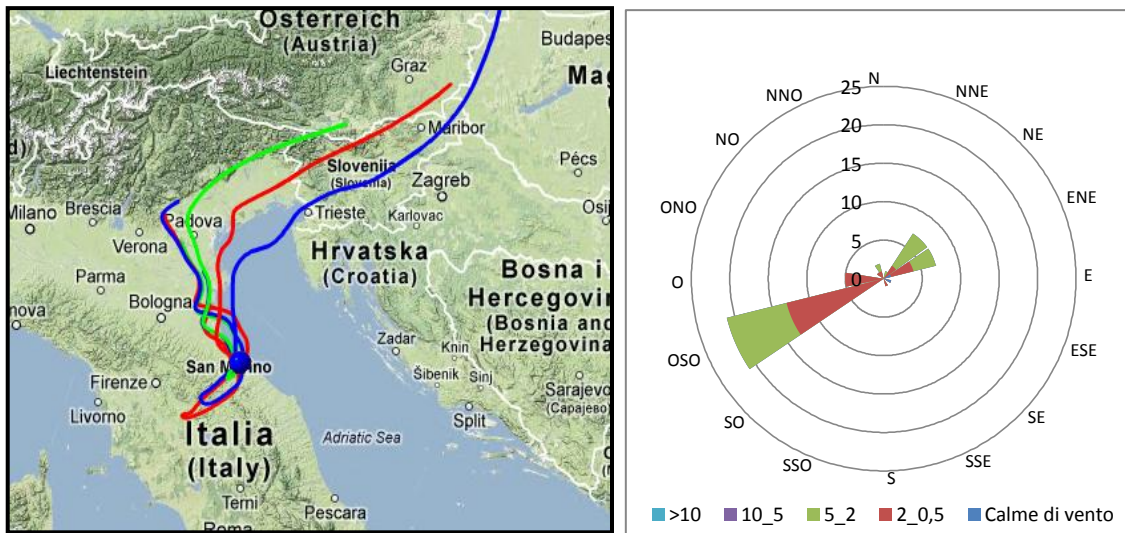


Figura 3.3F Backtrajectories e rosa dei venti del 23-25 Marzo.

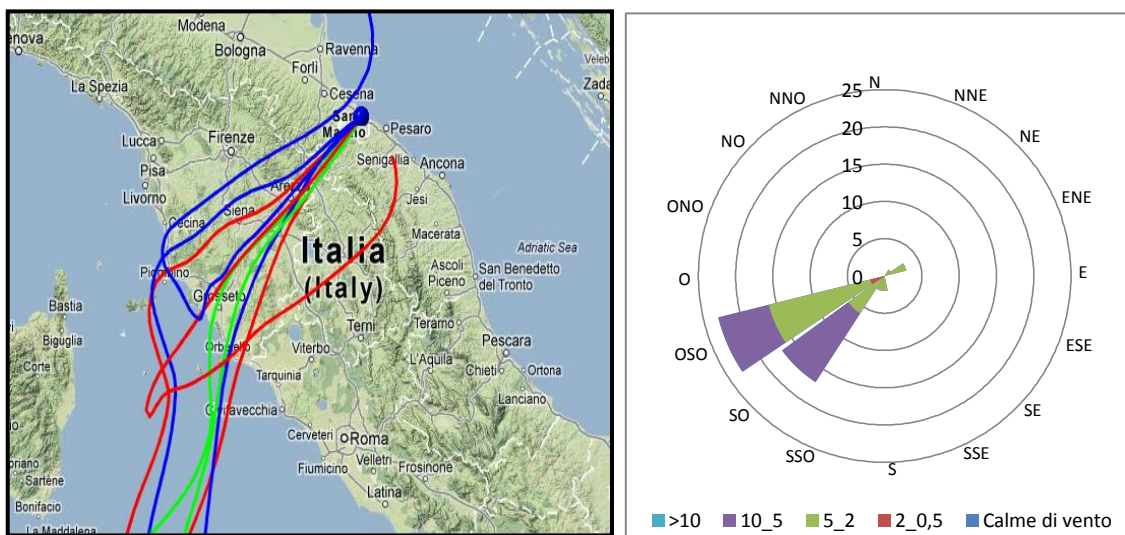


Figura 3.3G Backtrajectories e rosa dei venti del 25-27 Marzo.

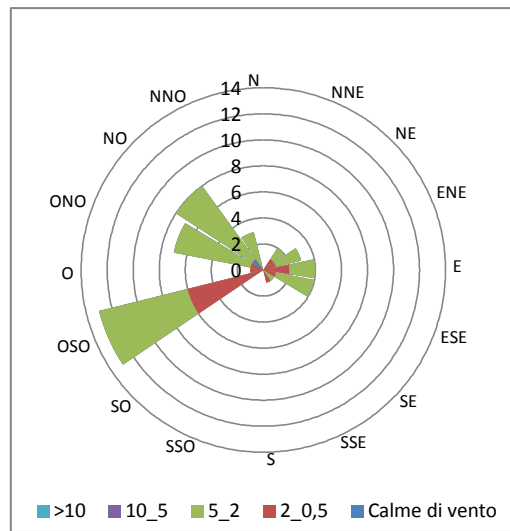


Figura 3.3H Backtrajectories e rosa dei venti del 28-30 Marzo.

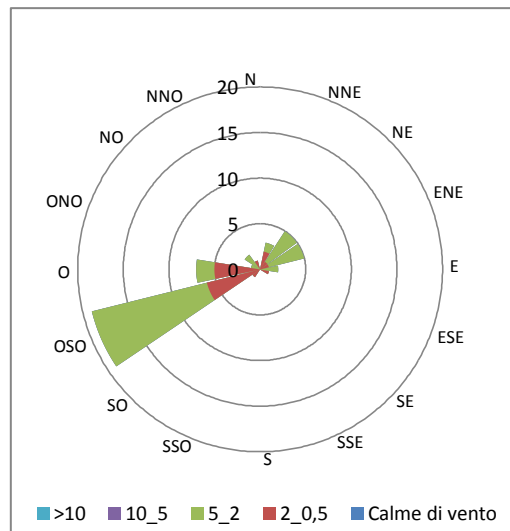
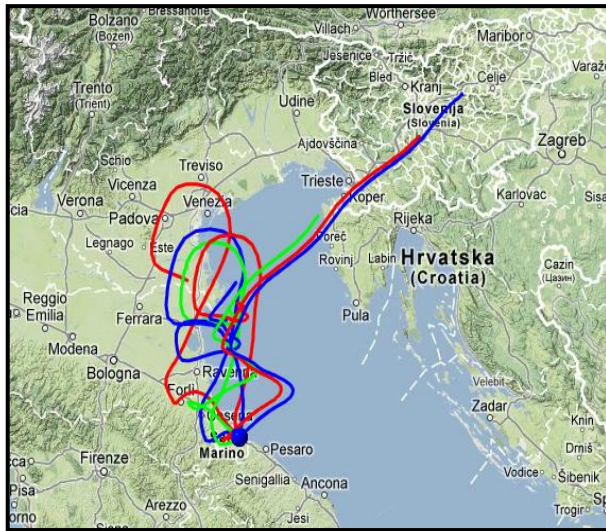


Figura 2.3I Backtrajectories e rosa dei venti del 30-1 Aprile.

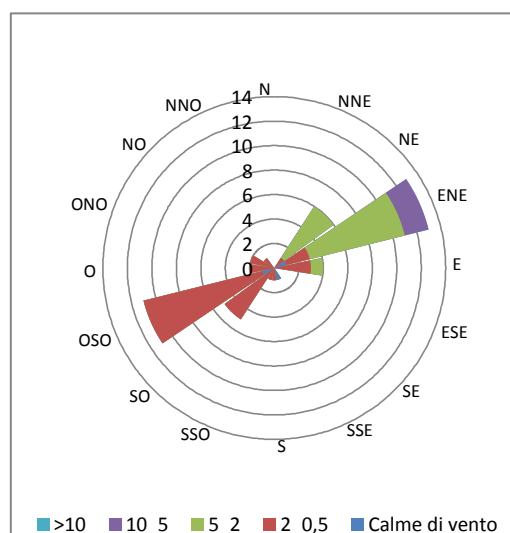


Figura 3.3L Backtrajectories e rosa dei venti del 1-3 Aprile.

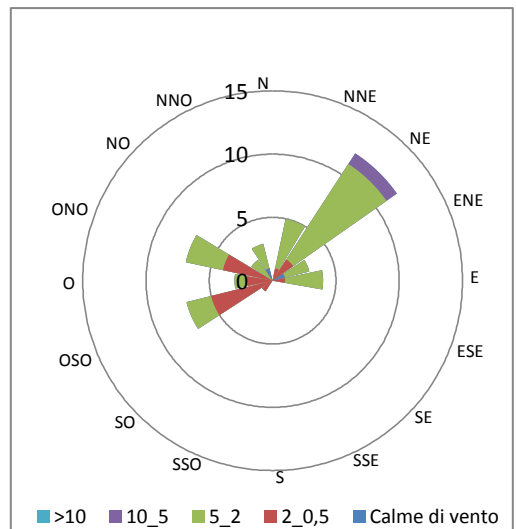


Figura 3. Backtrajectories e rosa dei venti del 4-6 Aprile.

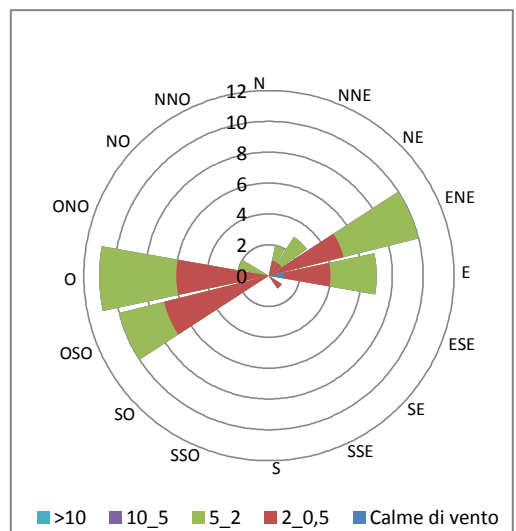
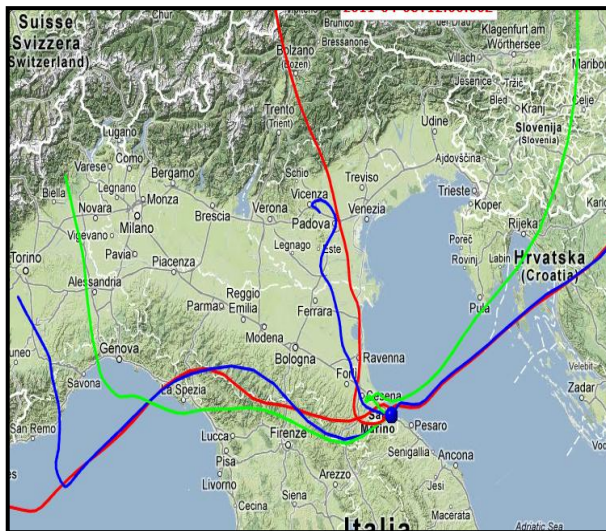


Figura 3.3M Backtrajectories e rosa dei venti del 6-8 Aprile.

Le rose dei venti rappresentate esprimono la frequenza oraria della direzione del vento nel periodo di campionamento (riportata nella scala interna al grafico). Inoltre sono riportate le varie intensità del vento espresse in m/s. La suddivisione utilizzata è riportata in tabella 3.4.

Tabella 3.4 Scala dell'intensità del vento utilizzata.

Termine descrittivo	Velocità del vento (m/s)
Calme di vento	0
Bava di vento	0,5-2
Brezza di vento	5-2
Vento teso	5-10
Vento fresco	>10

Le Backtrajectories sono state sviluppate grazie al software dell'air resource laboratory, (NOAA USA) grazie al quale sono state calcolate le traiettorie delle masse d'aria ogni 6 ore di campionamento per un totale di 8 backtrajectories che riportano il percorso svolto a ritroso dalla massa d'aria nelle 96 ore antecedenti il loro campionamento.

Dalla sola valutazione delle rose dei venti si evidenzia che le principali masse d'aria da noi campionate, provengono da EST-NORDEST e da OVEST-SUDOVEST, ovvero dalle direzioni delle brezze di terra e di mare che dominano la circolazione locale dei venti. Lo studio più ampio delle backtrajectories mostra in realtà come molte masse d'aria seguono percorsi circolari una volta che raggiungono l'area costiera. Cosa che da una sola analisi della direzione dei venti potrebbero portare ad errate valutazioni sulla provenienza delle masse d'aria. Inoltre spiegano meglio alcuni dati relativi alla presenza di apporti di spray marino.

Il cloruro di sodio, le cui concentrazioni sono riportate in allegato 1, ha picchi di concentrazione nelle giornate in cui le masse d'aria vengono direttamente dal mar Adriatico indicando la presenza di spray marino (14-16 Marzo, 18.20 Marzo, 21-23 Marzo, 4.6 Aprile). In tali giornate si registra anche una velocità dei venti superiore a 5 m/sec e masse d'aria che non percorrono ampi tratti sulla terraferma. Questo è dovuto alla maggiore sospensione di particelle d'acqua marina nei giorni in cui il vento ha intensità maggiore, favorendo la formazione di spray marino.

3.3 CARATTERIZZAZIONE DEL PARTICOLATO

L'insieme dei dati ottenuti dalle caratterizzazioni analitiche del particolato spiega circa il 70% della sua composizione chimica. Nei grafici in figura 3.5 ,3.6 ,3.7 , sono riportate le composizioni medie percentuali del particolato atmosferico nel periodo di campionamento. La componente più importante per tutte e tre le frazioni granulometriche è il materiale organico che nelle due frazioni più grossolane è circa il 20% mentre nella frazione fine rappresenta il 30% della massa del particolato. Questa elevata percentuale è tipica delle zone suburbane e rurali, a causa del rilascio di particolato da parte della vegetazione, più abbondante rispetto alle zone urbane. Un'altra componente importante risulta essere lo ione nitrato che rappresenta circa il 15% in tutte e tre le frazioni granulometriche campionate. Il contenuto di ammonio è maggiore nel particolato fine (9%) e diminuisce andando verso le frazioni più grossolane (4%). Anche i solfati sono maggiormente presenti nel particolato fine con una concentrazione pari al 10,6% rispetto alle frazioni grossolane dove si riduce a 8,5% nel PM 10 e al 7% nel PM tot. I solfati e nitrati di ammonio sono tipicamente di origine secondaria e per tale motivo sono presenti in particelle di dimensioni micrometriche o sub micrometriche. Calcio e carbonati presenti solo per l'1% nel particolato fine aumentano nel PM 10 rispettivamente al 3,5% e 2%, per arrivare al 4,8% e 3,8% nel PM totale, questa maggiore presenza nelle frazioni più grossolane è tipica per calcio e carbonati entrambi elementi di origine crostale formati per azione meccanica e risollevarimento di polveri terrigene. Anche sodio e cloro sono maggiormente presenti nel particolato grossolano dove insieme rappresentano circa il 4% mentre nel fine superano di poco l'1%. Questo è dovuto allo spray marino che crea maggiormente particelle di tipo grossolano. Il potassio ha una percentuale abbastanza stabile (0,7%) in tutte e tre le frazioni, come il carbonio elementare che è circa il 2% in tutte le frazioni. I metalli risultano essere per lo più nella frazione grossolana (1,7%), in quanto alluminio e ferro che sono i due metalli con la concentrazione maggiore in atmosfera sono presenti per circa il 70-80% nelle frazioni più grossolane.

PM 2,5

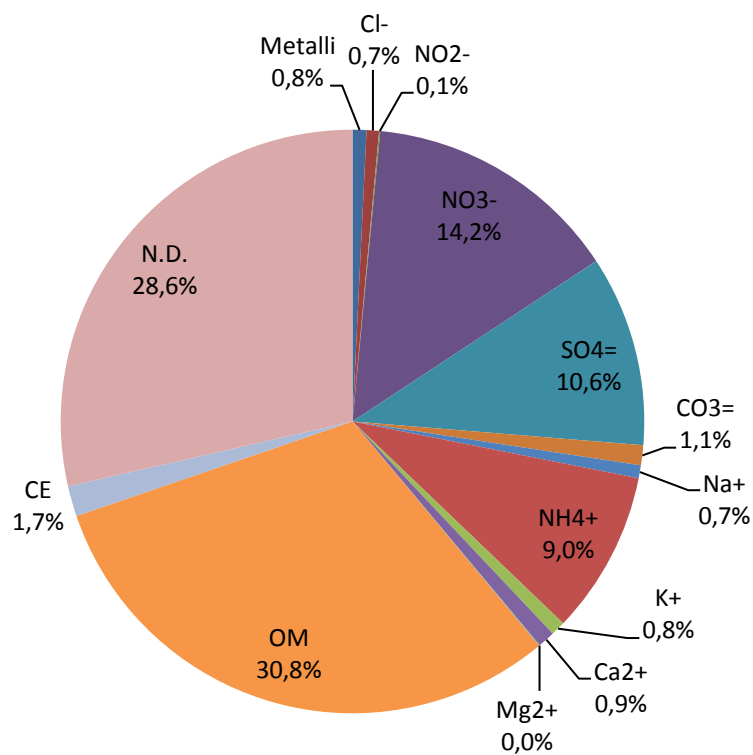


Figura 3.5 Caratterizzazione della frazione granulometrica PM 2,5.

PM 10

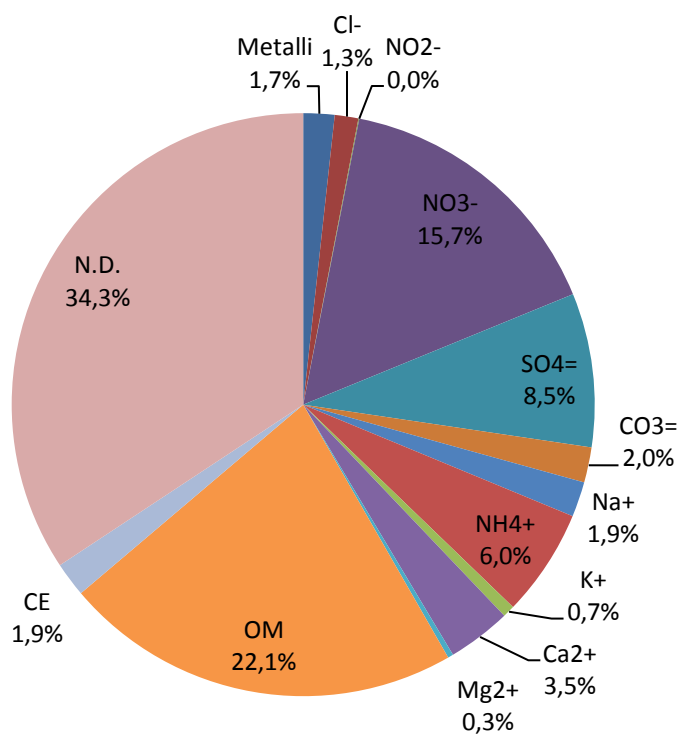


Figura 3.6 Caratterizzazione della frazione granulometrica PM 10.

PM tot

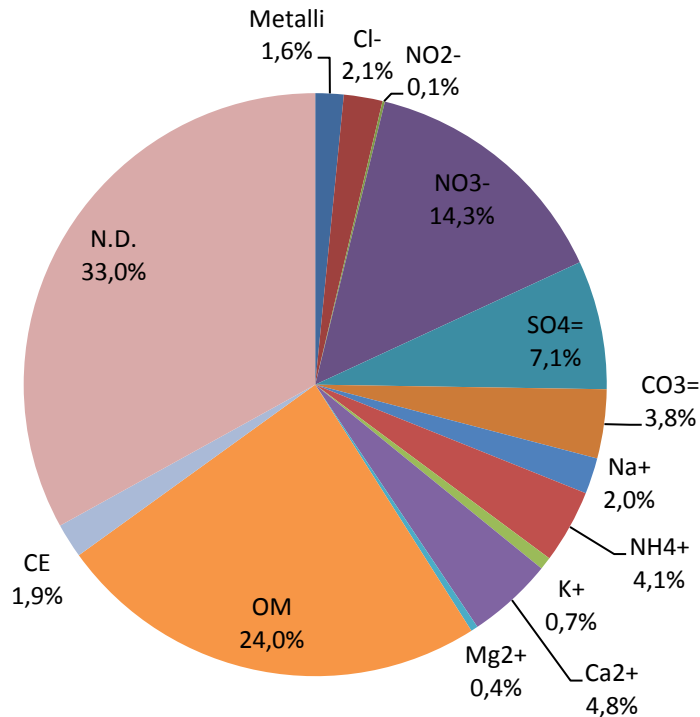


Figura 3.7 Caratterizzazione della frazione granulometrica PM tot.

Si può notare che un 30% circa di particolato non è identificato. Questo è dovuto in parte ai silicati che non possono essere analizzati, in quanto i filtri sui quali si esegue il campionamento sono in quarzo, inoltre ci sono metalli e sali che non sono stati analizzati oltre al contributo degli atomi di ossigeno e idrogeno che noi non siamo in grado di valutare per tutti gli elementi sotto forma di ossidi e idrossidi. Un'altro contributo a questa parte non identificata del particolato è probabilmente dovuta alla massa di acqua presente nel campione come umidità o come acqua coordinata a ioni metallici.

Per avere una stima della quantità di sostanza organica nel particolato campionato, il carbonio organico rilevato è stato moltiplicato per un fattore correttivo di 2,1. Questa approssimazione è molto spesso utilizzata negli studi ambientali in quanto è praticamente impossibile, andare a caratterizzare ogni sostanza organica e quindi si usano fattori correttivi³⁶⁻³⁷ che tengono conto degli altri costituenti delle sostanze organiche come O e N, (urbano, suburbano, rurale). Utilizzando questi fattori correttivi

andremo ad esprimere non più la concentrazione di carbonio in atmosfera (OC) ma il materiale organico in atmosfera (OM).

Andando a confrontare i nostri risultati con quelli, della composizione chimica delle frazioni granulometriche PM 2,5 e PM 10 mediate tra diversi paesi europei (P. Putaud 2004 espressi nelle figure 3.8 e 3.9), si nota una forte somiglianza in particolare nella frazione granulometrica PM 10 dove NH_4^+ , SO_4^- , NO_3^- e NaCl hanno valori che differiscono di pochi punti percentuali dai valori trovati nella nostra campagna di campionamento. In particolare sono davvero molto simili le concentrazioni di materiale organico (OM) presente in atmosfera, questo fa capire come nelle zone suburbane la maggior parte delle sostanze organiche è di origine naturale e quindi molto simile a livello europeo. Le polveri di minerali espresse nelle figure 3.8 e 3.9 si riferiscono a Al, Fe, Ca^{++} e Si, quindi considerando che noi non abbiamo analizzato il Si le quantità da noi trovate dovrebbero rientrare nelle medie europee³⁸.

PM 2,5 zona suburbana

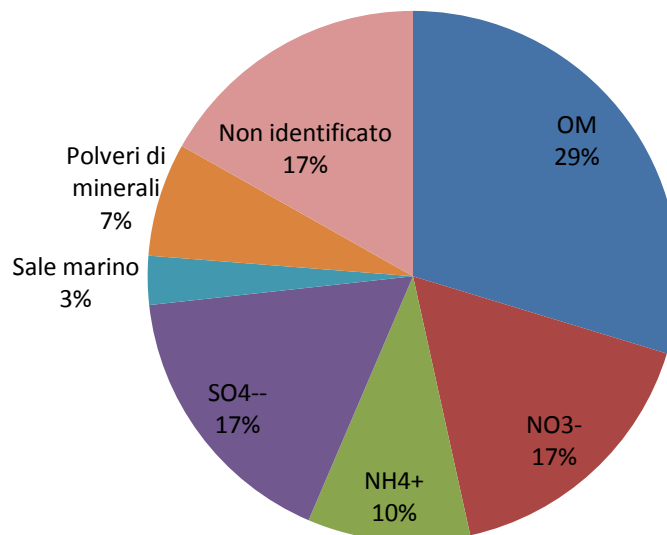


Figura 3.8 Composizione chimica media annua della frazione granulometrica PM2,5 in diverse zone suburbane europee

PM 10 zona suburbana

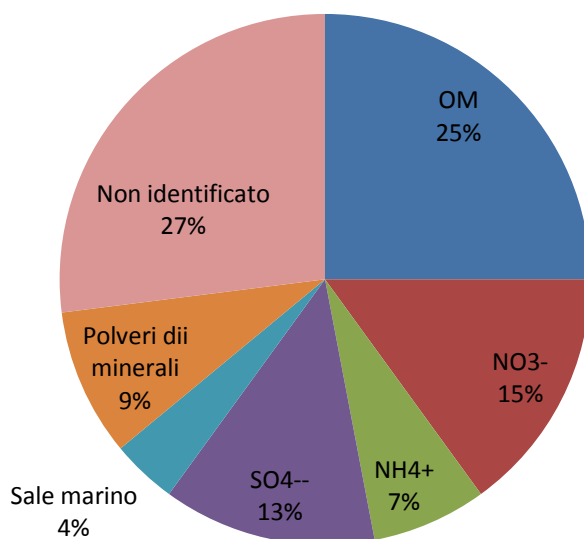


Figura 3.9 Composizione chimica media annua della frazione granulometrica PM10 in diverse zone suburbane europee

Per meglio comprendere quale impatto ha avuto la combustione di biomasse del giorno della fogheraccia sul particolato atmosferico, è stata eseguita la caratterizzazione media del particolato nelle tre frazioni granulometriche studiate, tenendo conto di tutti i campioni escluso quello del giorno della fogheraccia, per poi andarla a confrontare con la caratterizzazione del particolato nel giorno della fogheraccia. Questo studio riportato nelle figure 3.10, 3.11, 3.12 evidenzia come sia realmente cambiata la composizione % del particolato durante il periodo della fogheraccia rispetto alla media dei giorni precedenti e successivi. In particolare si nota un calo di circa la metà nel contenuto percentuale di solfati in tutte e tre le frazioni granulometriche studiate. L' NH_4^+ diminuisce di circa il 50 % nel PM 2,5 e del 40% nel PM 10 mentre rimane invariata nel PM tot. L' NO_3^- diminuisce del 10-15% in tutte e tre le frazioni. Il carbonio organico aumenta quasi del doppio nel PM 10 e 30-40% rispettivamente in PM 2,5 e PM tot, questo aumento nella composizione di particolato è abbastanza attendibile sia per l'immissione diretta in atmosfera di carbonio organico proveniente dall'azione meccanica a cui sono sottoposte le potature e i vari alberi bruciati sia per il carbonio rilasciato durante la combustione. Un dato particolare si evidenzia per i metalli i quali da un valore medio del 0,7% nella composizione media del periodo campionato, nella

giornata della fogheraccia arrivano a 1,4%, raddoppiando così la loro percentuale nella composizione del particolato fine. Questo forte effetto non viene riscontrato nel PM 10 e tot dove la frazione percentuale corrispondente ai metalli rimane circa invariata. Questo dato ci conferma la forte immissione primaria in atmosfera, da parte della combustione di biomasse, di metalli in particelle con diametro aerodinamico inferiore a 2,5 µm.

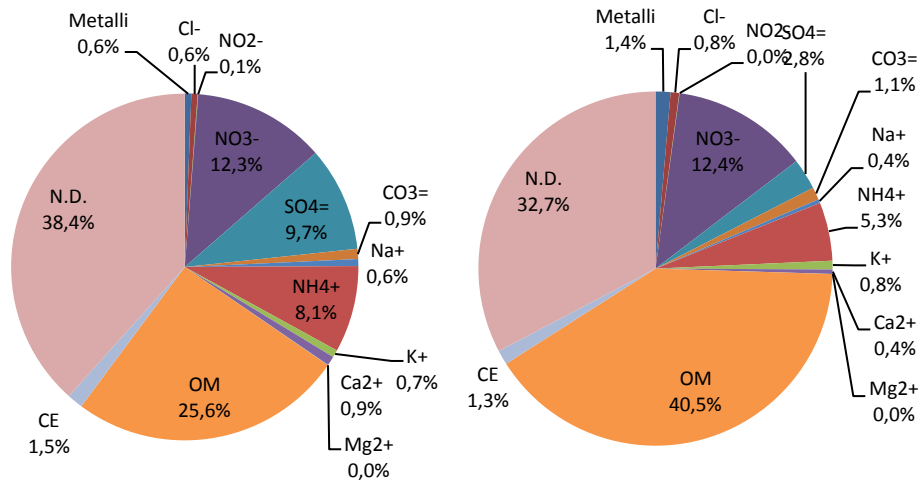


Figura 3.10 A sinistra la caratterizzazione media del PM 2,5 senza il giorno della fogheraccia a destra la caratterizzazione del giorno della fogheraccia.

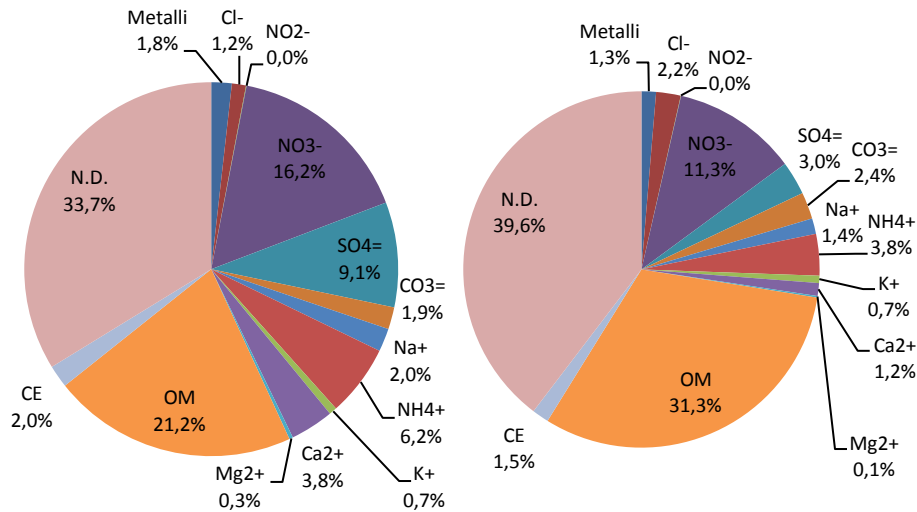


Figura 3.11 A sinistra la caratterizzazione media del PM 10 senza il giorno della fogheraccia a destra la caratterizzazione del giorno della fogheraccia.

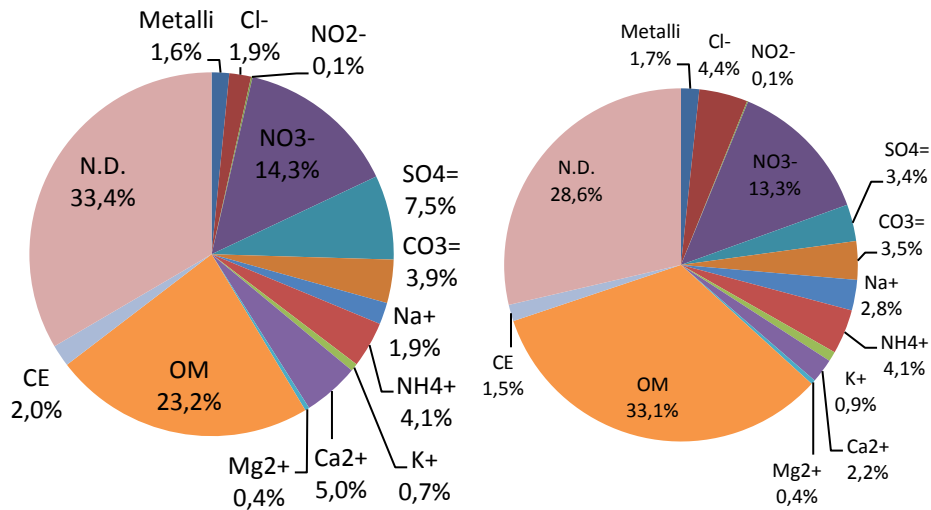


Figura 3.12 A sinistra la caratterizzazione media del PM totale senza il giorno della fogheraccia a destra la caratterizzazione del giorno della fogheraccia.

3.4 CARATTERIZZAZIONE DELLA FRAZIONE DEI METALLI

I metalli analizzati nei campioni di PM prelevati tra marzo e aprile del 2011 sono: Pb, Cd, Ni, Cu, Al, Zn, Fe. Sono stati scelti questi metalli in quanto Al e Fe rappresentativi di fattori di emissione di origine naturale mentre Cu, Pb, Cd Ni e Zn sono metalli derivanti soprattutto da fonti di origine antropica e in particolare sono marker delle emissioni cittadine quali traffico automobilistico, riscaldamento domestico e vari processi di combustione. Inoltre il Pb è l'unico metallo, di cui la normativa italiana pone il valore limite di 500 ng/m^3 nel PM 10, mentre per il Cd e il Ni sono previsti dei valori obiettivo per il 2013 pari a 5 ng/m^3 per il Cd e 20 ng/m^3 per il Ni sempre nel PM 10, questi limiti e valori obiettivi imposti dalla legge ci hanno spinto a selezionare questi 3 metalli per andarne a valutare la concentrazione in atmosfera.

Le concentrazioni medie di metalli sono riportate nella Tabella 3.13.

Tabella 3.13 Concentrazioni dei metalli nelle tre frazioni granulometriche in ng/m³ nel periodo di marzo aprile 2011.

Parametro	Pb	Cd	Ni	Cu	Al	Zn	Fe
PM 2,5							
Media	6,9	0,19	1,1	3,2	87	20	57
Mediana	5,0	0,20	0,92	3,3	57	20	51
Range	2,4-29	0,049-0,43	0,41-1,9	1,5-5,2	50-360	4,4-31	34-59
PM 10							
Media	7,5	0,20	1,3	8,7	190	29	290
Mediana	4,9	0,19	1,2	8,9	160	31	300
Range	2,8-32	0,054-0,60	1,0-1,9	3,5-11	100-450	4,3-31	150-400
PM tot							
Media	7,3	0,19	1,3	8,4	240	26	320
Mediana	3,7	0,16	1,2	9,0	210	26	320
Range	2-40	0,05-0,50	0,86-2,14	4,9-13,8	81-790	14-50	200-490

Dai risultati delle analisi si è visto che le concentrazioni di Pb sono sempre al di sotto del limite normativo nel PM10 (500 ng/m³). Anche i valori di Cd e Ni sono sempre al di sotto ai valori obiettivo rispettivamente di 5 e 20 ng/m³. Confrontando i dati, che esprimono le concentrazioni medie di metalli trovati nella frazione PM 2,5 (frazione più rappresentativa dei metalli di origine antropica), con le concentrazioni medie di altre città (Tabella 3.14) notiamo che nell'area di studio si è nettamente al disotto delle concentrazioni rilevate in campioni prelevati in zone urbane.

Tabella 3.14 Concentrazioni medie di metalli in ng/m³ di varie zone.

PM 2,5 (ng/m ³)						
Elemento	Milano urbana ³⁹	Huelva Spagna urbana ²²	Mira Loma California urbana ⁴⁰	Latina suburbana ¹⁸	Riccione suburbana	Rubrouck Francia Rurale ⁴¹
Pb	190	26,9	39	7,9	6,9	1,16
Cd		0,8	43	0,23	0,19	0,028
Ni	7	3,0	12	3,6	1,1	0,3
Cu	21	32,9	75	5,6	3,2	1,10
Al	170	-	292	-	87	57,2
Zn	145	42,6	26	4	20	32,43
Fe	210		581	366	57	73,4

L'andamento delle concentrazioni di metalli nel periodo di campionamento è riportato in Figura 3.13 A,B,C,D,E,F,G. A causa della scarsa quantità di filtro a disposizione, i campioni delle PM 2,5 e 10, prelevati il 16-18 Marzo, non permettono di quantificare i metalli. Per i campioni al di sotto del limite di quantificazione vengono riportate negli istogrammi colonne vuote, mentre per il Ni e lo Zn si è scelto di non riportare il limite di quantificazione del campione del 18-20 Marzo perché estremamente elevato e quindi, dovendo aumentare la scala delle concentrazioni risultava meno apprezzabile l'esposizione degli altri dati. In allegato 4 comunque sono riportati tutti i valori tabulati.

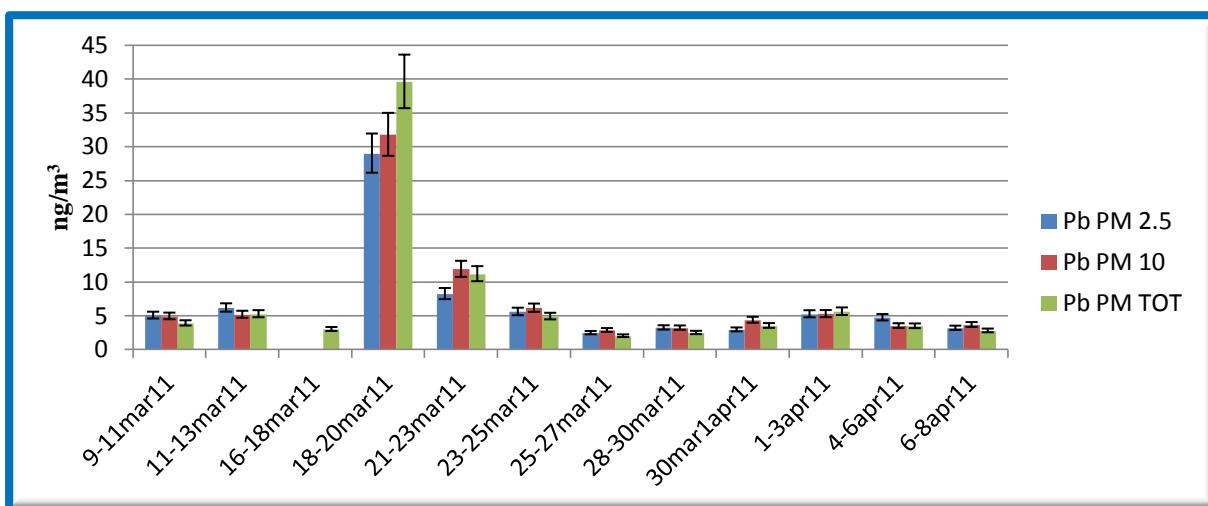


Figura 3.13A Andamento della concentrazione di Pb in ng/m³

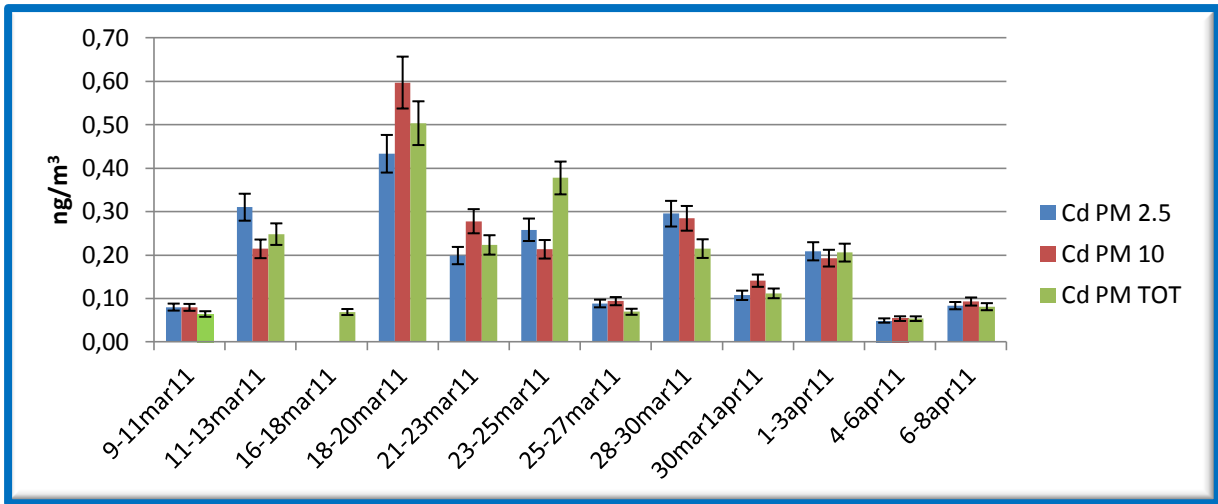


Figura 3.13B Andamento della concentrazione di Cd in ng/m³.

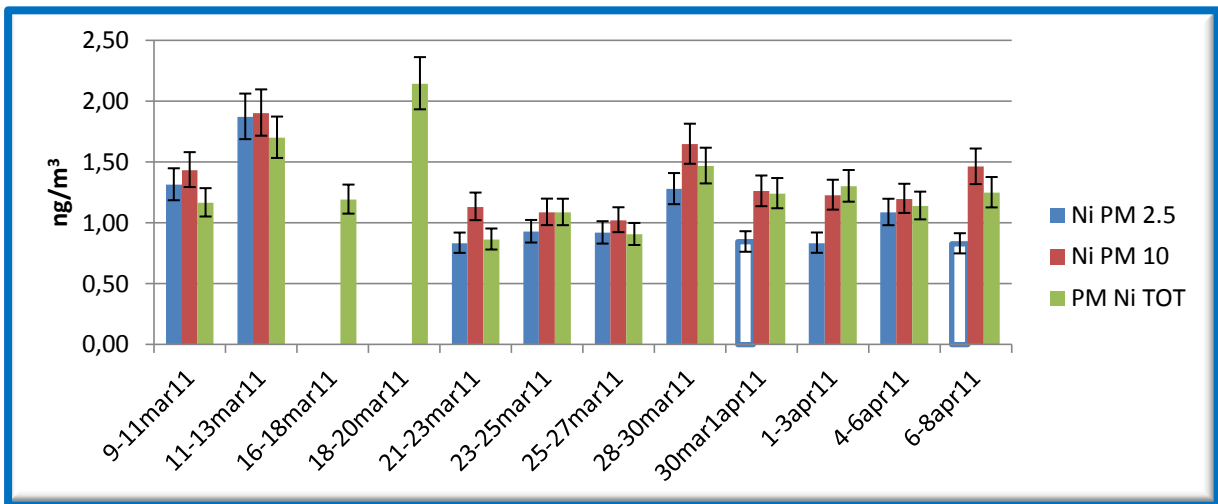


Figura 3.13C Andamento della concentrazione di Ni ng/m³

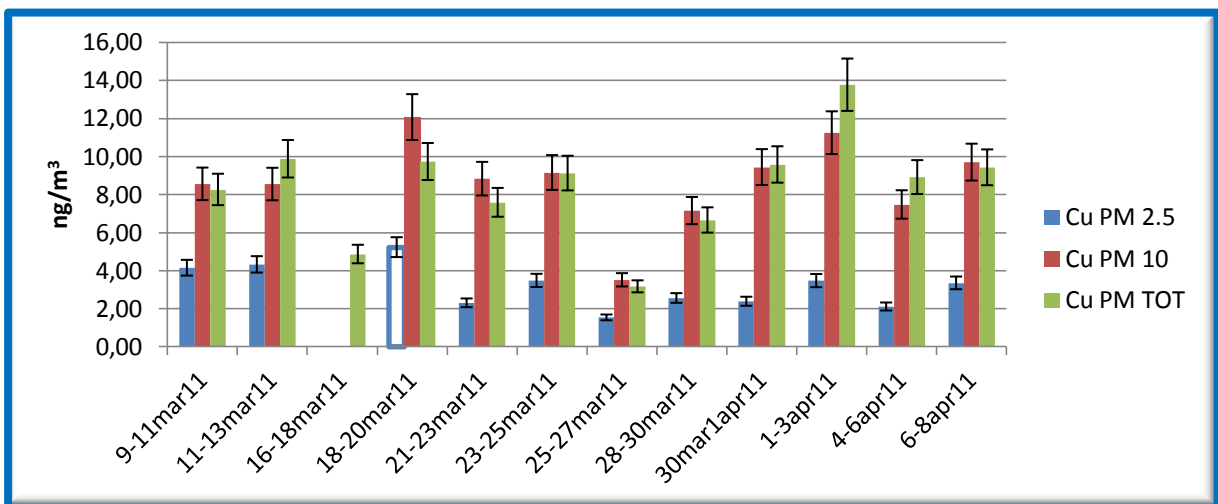


Figura 3.13D Andamento della concentrazione del Cu in ng/m³

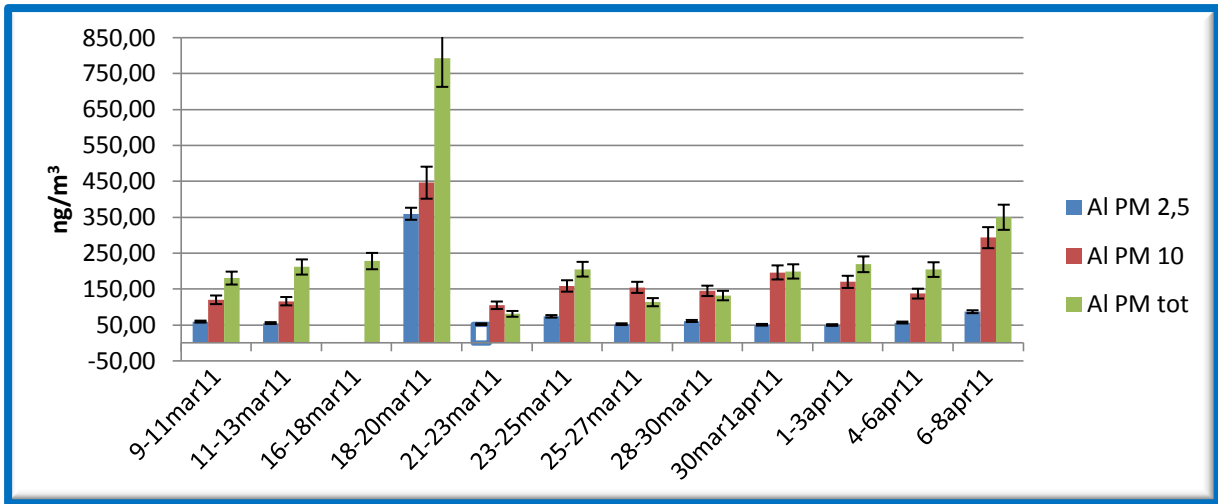


Figura 3.13E Andamento della concentrazione di Al in ng/m^3

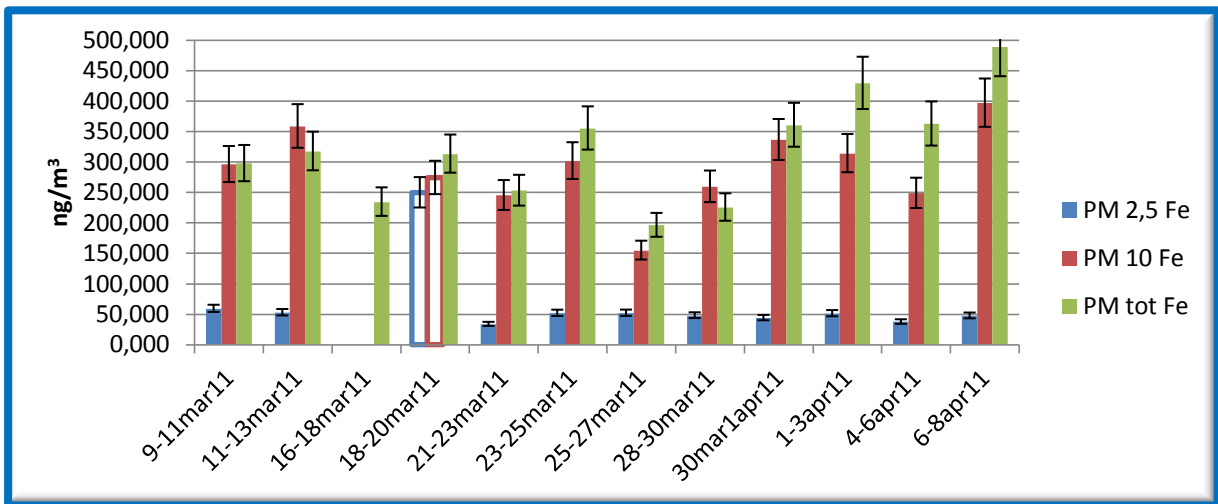


Figura 3.13F Andamento della concentrazione di Fe in ng/m^3 .

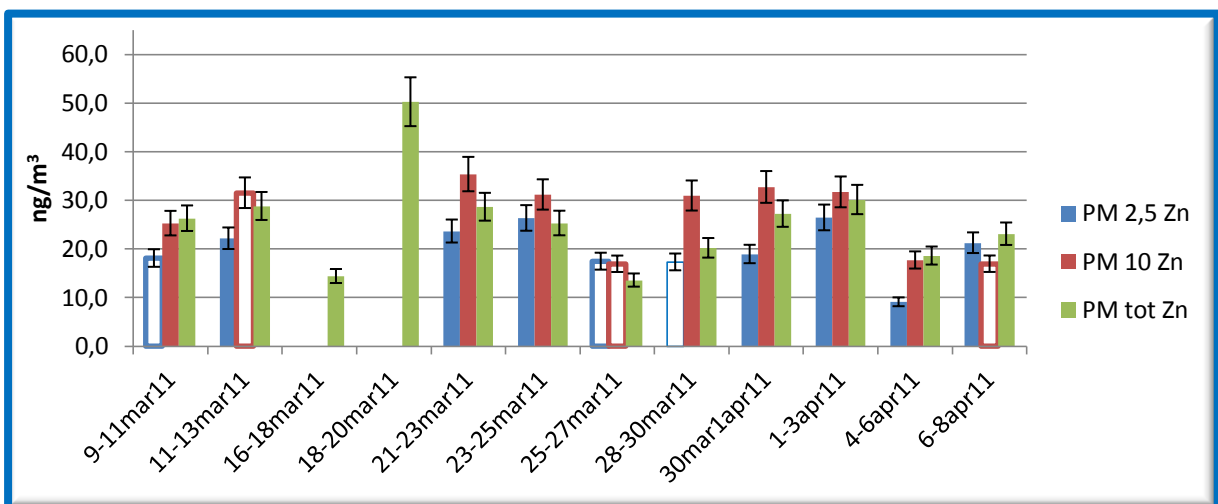


Figura 3.13G Andamento della concentrazione di Zn in ng/m^3

La maggior parte del rame, circa il 70%, è riscontrata nella frazione coarse (PM 10 - 2,5), mentre il rimanente quantitativo lo si trova nella frazione fine (PM2,5). La presenza di rame nella frazione coarse è probabilmente dovuta all'usura dei freni delle macchine che emette prevalentemente particelle di medie e grosse dimensioni⁴² (>2,5 μm). Nel campione del 1-3 Aprile si registra una concentrazione più alta rispetto agli altri giorni. Andando ad osservare le back trajectories si nota che le masse d'aria campionate hanno stazionato per molto tempo nella zona della Pianura Padana. Quindi è presumibile che questo metallo, tipico delle emissioni da traffico possa essere stato arricchito per un apporto esogeno.

Andando ad analizzare il nichel si nota che è contenuto per l'80% nella frazione di particolato fine (PM 2,5) e il restante 20% è contenuto completamente nella frazione coarse (PM10-PM2,5). La concentrazione del nichel nel particolato atmosferico ha un andamento abbastanza costante che si è attestato su un valore medio di 1 ng/m^3 per PM 2,5 e 1,3 ng/m^3 per PM 10. La presenza del Ni nella frazione fine conferma la combustione di oli combustibili come sorgente di Ni⁴³.

Il cadmio è contenuto interamente nella frazione di particolato fine (PM 2,5) in quanto ha come principale fonte di emissione la combustione che avviene nei motori a diesel delle automobili anche dovuto agli oli lubrificanti⁴⁴⁻⁴⁵⁻⁴⁶.

Andando ad analizzare i dati ottenuti per lo zinco si nota che per l'80% è contenuto nella frazione fine PM 2,5 e per il restante 20% circa nella frazione coarse (PM10-PM2,5). Questo rispecchia abbastanza bene i dati di letteratura che come sorgenti per Zn in particolato fine indicano la combustione nei motori delle automobili, mentre per la parte più grossolana le fonti principali sono la risospensione crostale e l'abrasione di pneumatici e freni⁴⁷.

La distribuzione media di Fe e Al, nelle tre frazioni di particolato campionato (Figura 3.), evidenzia la maggior presenza di questi 2 metalli nel particolato grossolano. In particolare questi 2 metalli si trovano tra il 70-90% nella frazione coarse (PM 10-PM2,5), per il 20% nel particolato fine (PM 2,5) e per il 10-30% nella frazione più grossolana (PM tot-PM 10). Questo conferma i dati di letteratura che indicano Fe e Al in atmosfera, come particolato naturale di origine primaria, derivante dalla risospensione crostale⁴⁸.

Andando ad osservare le intensità dei venti si nota una diminuzione delle concentrazioni nei giorni di vento molto forte (16-18 e 25-27 Marzo) dovuto al forte rimescolamento atmosferico.

Per individuare eventuali correlazioni tra i metalli e gli analiti analizzati nello studio precedente sono stati calcolati i coefficienti di Pierson che vengono riportati nelle tabelle 3.15 3.16, 3.17.

,

Tabella 3.15 Correlazioni tra alcuni elementi analizzati nel PM 2,5.

PM 2,5	Pb	Cd	Ni	Cu	Al	Zn	Fe	PM	NO ₃ ⁻	CO ₃ ⁼	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ₂ ⁺	OC	CE	LVG
Pb	1	0,70	0,00	0,34	0,96	0,29	0,96	0,78	0,49	0,82	0,29	0,65	0,03	0,93	0,68	0,96
Cd		1	0,36	0,37	0,64	0,60	0,66	0,75	0,62	0,72	0,52	0,66	0,01	0,80	0,51	0,76
Ni			1,00	0,58	0,05	0,16	0,37	0,52	0,49	0,12	0,19	0,60	0,46	0,51	0,16	0,55
Cu				1,00	0,30	0,48	0,61	0,62	0,58	0,49	0,12	0,73	0,50	0,76	0,58	0,60
Al					1,00	0,11	0,99	0,66	0,38	0,80	0,14	0,51	0,02	0,86	0,72	0,90
Zn						1,00	0,49	0,56	0,45	0,37	0,48	0,49	0,43	0,58	0,27	0,46
Fe							1,00	0,72	0,45	0,83	0,21	0,57	0,08	0,89	0,69	0,92
PM								1,00	0,82	0,66	0,66	0,93	0,41	0,93	0,45	0,90
NO₃⁻									1,00	0,51	0,81	0,78	0,50	0,71	0,40	0,66
CO₃⁼										1,00	0,21	0,62	0,11	0,85	0,84	0,80
NH₄⁺											1,00	0,58	0,45	0,47	0,04	0,46
K⁺												1,00	0,48	0,84	0,47	0,81
Ca₂⁺													1,00	0,27	0,28	0,23
CO														1,00	0,68	0,98
CE															1,00	0,64
LVG																1,00

Tabella 3.16 Correlazioni tra alcuni elementi analizzati nel PM10.

PM 10	Pb	Cd	Ni	Cu	Al	Zn	Fe	PM	NO ₃ ⁻	CO ₃ ⁼	NH ₄ ⁺	K ⁺	Ca ₂ ⁺	OC	CE	LVG
Pb	1,00	0,90	-0,22	0,56	0,76	0,53	-0,08	0,74	0,15	0,65	0,16	0,56	-0,38	0,89	0,60	0,91
Cd		1,00	0,24	0,52	0,64	0,80	-0,06	0,74	0,30	0,55	0,37	0,56	-0,48	0,84	0,69	0,85
Ni			1,00	0,17	-0,03	0,46	0,54	0,48	0,72	0,34	0,56	0,53	0,03	0,44	0,73	0,55
Cu				1,00	0,55	0,59	0,64	0,54	0,33	0,69	0,12	0,42	0,42	0,66	0,82	0,54
Al					1,00	-0,08	0,20	0,38	-0,05	0,87	-0,21	0,12	0,00	0,64	0,51	0,65
Zn						1,00	0,66	0,72	0,73	0,52	0,83	0,51	0,14	0,70	0,82	0,58
Fe							1,00	0,17	0,46	0,50	0,13	0,10	0,74	0,15	0,61	0,03
PM								1,00	0,69	0,47	0,65	0,91	-0,29	0,93	0,76	0,91
NO₃⁻									1,00	0,13	0,89	0,67	-0,10	0,48	0,65	0,43
CO₃⁼										1,00	-0,11	0,29	0,28	0,68	0,69	0,63
NH₄⁺											1,00	0,68	-0,38	0,40	0,49	0,38
K⁺												1,00	-0,26	0,80	0,69	0,79
Ca₂⁺													1,00	-0,23	0,09	0,36
CO														1,00	0,78	0,98
CE															1,00	0,72
LVG																1,00

Tabella 3.17 Correlazioni tra alcuni elementi del PMtot.

PM tot	Pb	Cd	Ni	Cu	Al	Zn	Fe	PM	NO3-	CO3=	NH4+	K+	Ca2+	OC	CE	LVG
Pb	1,00	0,77	0,71	0,22	0,87	0,88	-0,03	0,81	0,39	0,40	0,46	0,92	-0,10	0,91	0,64	0,93
Cd		1,00	0,64	0,35	0,61	0,79	0,02	0,79	0,48	0,51	0,54	0,80	-0,01	0,80	0,61	0,74
Ni			1,00	0,38	0,80	0,73	0,13	0,73	0,63	0,32	0,52	0,78	-0,01	0,79	0,65	0,77
Cu				1,00	0,30	0,59	0,79	0,44	0,56	0,43	0,31	0,30	0,53	0,30	0,47	0,21
Al					1,00	0,77	0,27	0,69	0,32	0,60	0,21	0,80	0,17	0,84	0,77	0,80
Zn						1,00	0,26	0,91	0,71	0,48	0,67	0,89	0,17	0,88	0,73	0,86
Fe							1,00	0,13	0,13	0,63	-0,18	-0,03	0,84	0,04	0,48	-0,13
PM								1,00	0,72	0,49	0,70	0,92	0,17	0,94	0,63	0,88
NO3-									1,00	0,10	0,87	0,59	0,08	0,57	0,34	0,59
CO3=										1,00	-0,12	0,42	0,74	0,52	0,70	0,31
NH4+											1,00	0,59	-0,16	0,53	0,24	0,59
K+												1,00	-0,03	0,99	0,61	0,96
Ca2+													1,00	0,05	0,50	-0,17
CO														1,00	0,67	0,95
CE															1,00	0,58
LVG																1,00

Il Cu sembra avere una forte correlazione con il carbonio elementare nel PM 10 e altrettanto bene correla con il Fe nel PM tot. La correlazione con il carbonio elementare e con il ferro è probabilmente dovuta al traffico veicolare.

Il Cd ha buone correlazioni, nel PM 10, con il carbonio organico (OC) e il levoglucosano (LVG). Tale correlazione è probabilmente dovuta ai fenomeni di combustione di biomasse in quanto il levoglucosano è marker di tale sorgente emissiva.

Lo zinco, nel PM 10, sembra avere una forte correlazione con l' NH_4^+ e con il carbonio elementare, inoltre nel PM tot correla con il K^+ con un fattore di 0,88 e non tenendo conto del dato riguardante il periodo della fogheraccia, risulta avere una correlazione con il Cu e l' NO_3^- . La correlazione con il Cu nel totale è probabilmente dovuta al traffico veicolare, dove lo Zn viene emesso dall'usura dei pneumatici mentre il Cu viene emesso dall'usura delle pastiglie dei freni. La relazione che intercorre tra Zn, NH_4^+ , NO_3^- , K^+ potrebbe essere dovuta al trasporto a lunga distanza che favorisce questi 4 analiti⁴⁷. Lo Zn segue molto bene la concentrazione di polveri in atmosfera arrivando ad avere un fattore correlativo pari a 0,91 tra Zn nelle PM tot e particolato totale presente in atmosfera.

Fe e Al presentano una forte correlazione con altri elementi di origine crostale⁴⁸ quali CO_3^{2-} e Ca^{2+} in quanto hanno in comune i meccanismi di emissione in atmosfera. Le correlazioni di origine crostale sono meglio comprensibili andando ad osservare le analisi svolte sui terreni del Riminese, dove i tre analiti con la più alta concentrazione sono calcio, ferro e alluminio. Per questo tali elementi avranno tra le fonti principali di emissione l'azione meccanica e la risospensione di polveri terrigene.

Tabella 3.18 Contenuto % medio di metalli nel suolo superficiale del Riminese.

Analiti	Media
Al	8,3
Ca	12
Cu	0,007
Fe	5,5
K	2,1
Mg	1,7
Mn	0,13
Ni	0,015
Pb	0,0055
Zn	0,015

Il Pb presenta un'interessante correlazione pari a 0,96, nel PM 2,5 con il levoglucosano e di 0,9 con il carbonio organico. Il levoglucosano è riconosciuto come marker della combustione di biomasse nel PM 2,5⁴⁹. È stata rilevata anche una forte correlazione con il potassio, anch'esso marker della combustione di biomasse⁵⁰. Il Pb correla molto bene anche con l'Al nel PM 2,5 il quale presenta correlazioni simili al Pb con carbonio organico e levoglucosano.

Nelle figure 3.14 sono confrontati i valori delle concentrazioni medie dei vari metalli con la loro concentrazione nel giorno della “Fogheraccia” e con i principali marker della combustione di biomasse, nelle varie frazioni granulometriche.

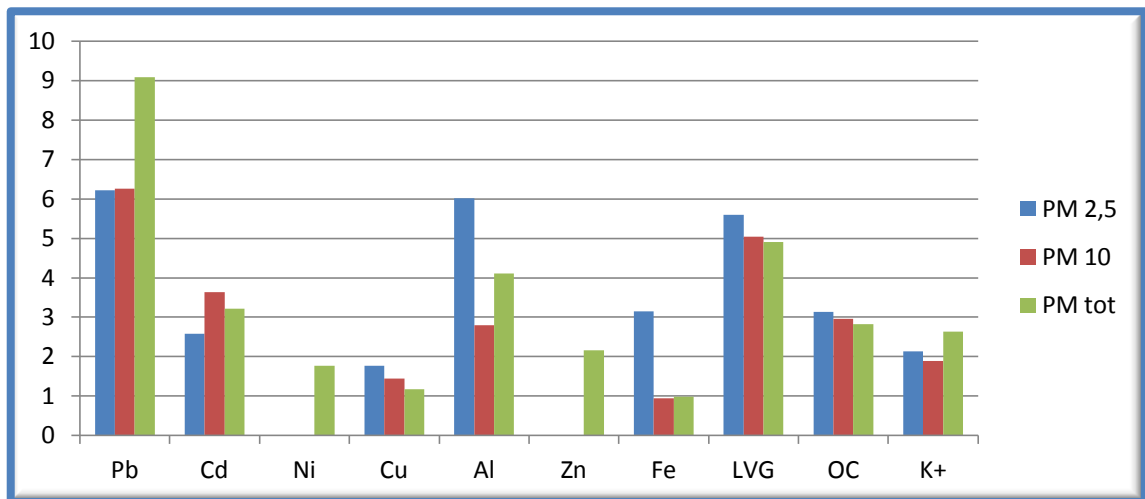


Figura 3.14 Rapporti tra concentrazione nel giorno della Fogheraccia e nella media del periodo campionato nelle tre frazioni di particolato campionato.

Come si può vedere in figura 3.16 Ni e Cu hanno un aumento di concentrazione che varia da 1,1 a circa 1,8 in aria. Il loro incremento, più scarso rispetto agli altri metalli è probabilmente dovuto alla loro minore volatilità, infatti dai dati riportati in tabella 3.19 su uno studio della combustione di biomassa⁵¹ (scarti di legno) si può notare come questi due metalli tendano a stare nelle ceneri di fondo e nelle ceneri più pesanti che si depositano più facilmente. Il Fe, che è tra gli elementi essenziali alle piante, andando a vedere le concentrazioni totali in atmosfera sembrerebbe non aumentare, ma la sua ripartizione tra le tre frazioni granulometriche cambia radicalmente. Questo è dovuto al quantitativo di Fe emesso dalla combustione, tipica sorgente di particolato fine, che va ad aumentare di tre volte la concentrazione di tale metallo nella frazione PM 2,5, dove normalmente risiede la minor quantità di Fe. Aumentano di un fattore tre il Cd e di un

fattore pari a due lo Zn , tale aumento è dovuto chiaramente all'emissione da parte della combustione di biomasse. Nonostante lo Zn sembrerebbe avere, in uno studio sulla combustione di legna presentato in tabella 3.19⁵¹, elevate emissioni rispetto al Cd, quest'ultimo ha un incremento in atmosfera maggiore dello Zn. Il minor aumento di concentrazione in atmosfera da parte dello Zn è probabilmente dovuto alla concentrazione già presente normalmente in atmosfera di questo metallo che è di due ordini di grandezza maggiore rispetto a quella del Cd, oltre al fatto che, dai dati riportati in letteratura⁵¹, la presenza di Zn in ceneri leggere aumenta o diminuisce in funzione della temperatura e quindi è probabile che le temperature presenti nei vari falò non siano ottimali per la formazione di particolato fine contenente Zn.

Tabella 3.19 Concentrazioni in mg/Kg di ceneri provenienti dalla combustione di legna (cippato).

Metalli	Ceneri Pesanti	Ceneri Leggere/fini
	mg/Kg	
Cu	1671	422
Zn	22581	164000
Ni	346	74
Pb	10527	50000
Cd	90	456

L'Al presenta un fortissimo incremento in atmosfera arrivando ad un fattore pari a 6 volte la concentrazione media nel periodo studiato nella frazione di particolato fine. Un incremento così elevato nel particolato fine è un'ulteriore prova che la sorgente è la combustione di biomasse. L'Al è uno dei componenti fondamentali del terreno e quindi risulta essere fortemente presente anche nelle piante, per questo non sorprende che la combustione di biomasse apporti un così elevato quantitativo di Al in atmosfera.

Il Pb risulta essere l'analita, con il maggior incremento di concentrazione in atmosfera durante le fogheracce indicando un forte contributo a questo inquinante da parte della combustione delle biomasse. Presenta un incremento pari a 6 nel PM 10 e PM 2,5 e arriva ad un incremento di 9 nel PM tot.

Il levoglucosano, presenta un incremento pari a 6 della sua concentrazione in atmosfera e come già visto in precedenza il suo andamento correla fortemente con quello del Pb.

Questi due analiti quindi sembrano essere i migliori indicatori individuati in questo studio come indicatori della combustione di biomasse in fuochi liberi.

4 CONCLUSIONI

Le Back trajectories e i dati meteorologici si sono rivelati importanti per meglio interpretare le informazioni ottenute in questo studio, in particolare si sono rivelati utili nell'andare a individuare l'apporto di spray marino in atmosfera e possibili fenomeni di trasporto a lunga distanza di inquinanti.

Dalla caratterizzazione del particolato si è visto che la composizione di quest'ultimo non cambia molto rispetto a quella di zone suburbane o rurali in altre parti d'Europa. In ogni caso non si registrano valori elevati dei contaminanti (sempre inferiori ai valori normati). Rispetto ai dati medi ottenuti, si è evidenziato come la composizione chimica del particolato cambi in maniera apprezzabile nel giorno delle fogheracce.

Fe e Al si sono confermati metalli di origine crostale con forte presenza nel particolato grossolano, mentre Zn, Pb, Cd e Ni sono stati rilevati prevalentemente nel particolato fine tipico del particolato di origine antropica (prevalentemente del traffico veicolare e combustioni).

Per Ni, Zn, Cu e Fe si è visto, pur riscontrando un aumento delle concentrazioni in atmosfera, che non sono marker ottimali per l'identificazione della combustione di biomasse, in quanto le concentrazioni di questi contaminanti non incrementano in modo rilevante durante l'evento della "Fogheraccia". Differente quanto registrato per Al e Pb, dove si osserva un elevato incremento nella concentrazione atmosferica. Il Pb ad esempio incrementa di 6 volte rispetto la concentrazione media del periodo campionato. Il Pb inoltre correla molto bene con il Levoglucosano, tipico marker della combustione di biomasse. Quindi in questo studio si evidenzia che, almeno nel periodo monitorato, la concentrazione di Pb in atmosfera è strettamente correlata alle emissioni di processi di combustione delle biomasse.

In futuro sarà interessante verificare se a livello locale effettivamente le combustioni di biomasse possono essere tra le sorgenti maggiori di questo metallo in atmosfera.

BIBLIOGRAFIA

- 1 <http://www.eea.europa.eu/maps/ozone/resources/glossary/pm>
- 2 US EPA Quality criteria for particulate matter 2004.
- 3 Grazia M. Marcazzan, Stefano Vaccaro, Gianluigi Valli, Roberta Vecchi. Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 35 (2001) 4639–4650.
- 4 Yong Jin Lee, Young Wook Lim, Ji Yeon Yang, Chang Soo Kim, Young Chul Shin, Dong Chun Shin. Evaluating the PM damage cost due to urban air pollution and vehicle emissions in Seoul, Korea. *Journal of Environmental Management* Volume 92, Issue 3, March 2011, Pages 603–609
- 5 Rosalie van Zelm, Mark A.J. Huijbregts, Henri A. den Hollander, Hans A. van Jaarsveld, Ferd J. Sauter, Jaap Struijs, Harm J. van Wijnen, Dik van de Meent. European characterization factors for human health damage of PM₁₀ and ozone in life cycle impact assessment. *Atmospheric Environment*, Volume 42, Issue 3, January 2008, Pages 441 -453
- 6 Marco Martuzzi, Francesco Mitis, Ivano Iavarone, Maria Serinelli. APAT impatto sanitario di pm10 e ozono in 13 città italiane. WHO EUROPE
- 7 Eleonora Pieralice, Isfort Lucio Triolo, OtherEarth. ISFORT Prove tecniche di emissione. Gli effetti sanitari del pm10 sulla salute e le scelte modali nelle città italiane. Roma, 7 dicembre 2011
- 8 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.
- 9 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.
- 10 UNI EN 14907 Ambient air quality. Standard gravimetric measurement method for the determination of the PM2,5 mass fraction of suspended particulate matter.
- 11 A. Ulrich, M.F.D. Gianini, A. Wichser, A. Fischer, N. Heeb, R. Gehrig, C. Hueglin. Changes of chemical composition of PM10 and the assessment of long-term trends.

- EMPA Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology,, Switzerland 2012.
- 12 Particulate Matter in the United Kingdom. DEFRA Department for Environment, Food and Rural Affairs 2005.
 - 13 Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution. WHO World Health Organization 2006.
 - 14 John H. Seinfeld, S.N. Pandis. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change
 - 15 Grantz DA, Garner JH, Johnson DW. Ecological effects of particulate matter. Environ Int. 2003 Jun;29(2-3):213-39.
 - 16 The Chemical Composition of PM_{2.5} to support PM Implementation- EPA
 - 17 Cinzia Perrino , Silvia Canepari , Maria Catrambone , Stefano Dalla Torre , Elena Rantica, Tiziana Sargolini. Influence of natural events on the concentration and composition of atmospheric particulate matter. Atmospheric Environment 43 (2009) 4766–4779.
 - 18 S. Canepari, C. Perrino, M.L. Astolfi, M. Catrambone, D. Perret. Determination of soluble ions and elements in ambient air suspended particulate matter: Inter-technique comparison of XRF, IC and ICP for sample-by-sample quality control. Talanta 77 (2009) 1821–1829.
 - 19 Giovanni Lonati_, Michele Giugliano, Paola Butelli, Laura Romele, Ruggero Tardivo. Major chemical components of PM_{2.5} in Milan (Italy). Atmospheric Environment 39 (2005) 1925–1934.
 - 20 G.P. Gobbi, F. Barnaba, L. Ammannato. Estimating the impact of Saharan dust on the year 2001 PM₁₀ record of Rome, Italy. Atmospheric Environment 41 (2007) 261–275.
 - 21 Jose Nicolás, Massimo Chiari, Javier Crespo, Isabel Garcia Orellana, Franco Lucarelli, Silvia Nava, Carlos Pastor, Eduardo Yubero. Quantification of Saharan and local dust impact in an arid Mediterranean area by the positive matrix factorization (PMF) technique. Atmospheric Environment 42 (2008) 8872–8882.
 - 22 Teresa Moreno, Xavier Querol, Andrés Alastuey, Mar Viana, Pedro Salvador, Ana Sánchez de la Campa, Begonia Artin˜ano, Jesús de la Rosa, Wes Gibbons. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. Atmospheric Environment 40 (2006) 6791–6803.

- 23 IARC (1993a). Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. Working Group views and expert opinions, Lyon, 9–16 February 1993. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum, 58: 1–415. PMID:8022054.
- 24 IARC (1993b). Cadmium and cadmium compounds. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum, 58: 119–237. PMID:8022055.
- 25 WHO World Health Organization. Exposure to cadmium: A major public health concern. 2010.
- 26 EFSA European food safety authority. Cadmium in food. Scientific opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain- 2009
- 27 <http://www.lenntech.com/periodic/elements/ni.htm>
- 28 <http://www.laleva.cc/almanacco/rame.html>
- 29 <http://www.laleva.cc/almanacco/ferro.html>
- 30 <http://www.lenntech.com/periodic/elements/zn.htm>
- 31 F. B. Pyatt. Copper and Lead Bioaccumulation by *Acacia retinoides* and *Eucalyptus torquata* in Sites Contaminated as a Consequence of Extensive Ancient Mining Activities in Cyprus. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 50, 60–64 (2001).
- 32 A.N. Berlizov, O.B. Blum, R.H. Filby, I.A. Malyuk, V.V. Tryshyn. Testing applicability of black poplar (*Populus nigra* L.) bark to heavy metal air pollution monitoring in urban and industrial regions. *Science of the Total Environment* 372 (2007) 693–706.
- 33 M. Viana, J.M. Lopez, X. Querol, A. Alastuey, D. Garcí'a-Gacio, G. Blanco-Heras, P. Lopez-Mahi'a, M. Pinheiro-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.
- 34 Célia Alves, Cátia Gonçalves, Ana Patrícia Fernandes, Luís Tarelho, Casimiro Pio. Fireplace and woodstove fine particle emissions from combustion of western Mediterranean wood types. *Atmospheric Research* 101 (2011) 692–700.
- 35 Limit of Detection A Closer Look at the IUPAC Definition. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, VOL. 55, NO. 7, JUNE 1983.
- 36 Barbara J. Turpin, Ho-Jin Lim. Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. *Aerosol Science and Technology* 30 Nov 2010.

- 37 W. Kam, J.W. Liacos, J.J. Schauer, R.J. Delfino, C. Sioutas. Size-segregated composition of particulate matter (PM) in major roadways and surface streets. *Atmospheric Environment* 55 (2012) 90e97.
- 38 Jean-P. Putaud, Frank Raes, Rita Van Dingenen, Erika Brüggemann, M.-Cristina Facchini, Stefano Decesari, Sandro Fuzzi, Robert Gehrig, Christoph H. uglin, Paolo Laj, Gundi Lorbeer, Willy Maenhaut, Nikolaos Mihalopoulos, Konrad Müller, Xavier Querol, Sergio Rodriguez, Jürgen Schneiderf, Gerald Spindler, Harry ten Brink, Kjetil T[^]rseth, Alfred Wiedensohler. A European aerosol phenomenology 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38 (2004) 2579–2595.
- 39 Grazia M. Marcazzan*, Stefano Vaccaro, Gianluigi Valli, Roberta Vecchi. Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 35 (2001) 4639–4650.
- 40 Kwangsam Na, David R. Cocker III. Characterization and source identification of trace elements in PM2.5 from Mira Loma, Southern California. *Atmospheric Research* 93 (2009) 793–800.
- 41 F. Cazier, D. Dewaele, A. Delbende, H. Nouali, G. Garçon, A. Verdin, D. Courcot, S. Bouhsina, P. Shirali. Sampling analysis and characterization of particles in the atmosphere of rural, urban and industrial areas. *Procedia Environmental Sciences* Volume 4, 2011, Pages 218–227.
- 42 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.
- 43 X. Querol, M. Viana, A. Alastuey, F. Amato, T. Moreno, S. Castillo, J. Pey, J. de la Rosa, A. Sánchez de la Campa, B. Artíñano, P. Salvador, S. García Dos Santos, R. Fernández-Patier, S. Moreno-Grau, L. Negral, M.C. Minguillo, E. Monfort, J.I. Gilg, A. Inza, L.A. Ortega, J.M. Santamaría, J. Zabalza. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41 (2007) 7219–7231.
- 44 Ya-Fen Wang, Kuo-Lin Huang, Chun-Teh Li, Hsiao-Hsuan Mi, Jih-Haur Luo, Perng-Jy Tsai. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. *Atmospheric Environment* 37 (2003) 4637–4643.

- 45 Raghu Betha, Rajasekhar Balasubramanian. Emissions of particulate-bound elements from stationary diesel engine: Characterization and risk assessment. *Atmospheric Environment* 45 (2011) 5273e5281.
- 46 Tinus Pulles, Hugo Denier van der Gon, Wilfred Appelman, Marc Verheul. Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles. *Atmospheric Environment* 61 (2012) 641e651.
- 47 Alistair Thorpe, Roy M. Harrison. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *science of the total environment* 400 (2008) 270–282.
- 48 M. Viana, X. Querol, A. Alastuey, J.I. Gil, M. Mene´ndez. Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data. *Chemosphere* 65 (2006) 2411–2418.
- 49 C. Reche, M. Viana, F. Amato, A. Alastuey, T. Moreno, R. Hillamo, K. Teinilä, K. Saarnio, R. Seco, J. Peñuelas, C. Mohr, A.S.H. Prévôt, X. Querol. Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean City. *Science of the Total Environment* 427-428 (2012) 175–190.
- 50 M. Viana, J.M. Lo´pez, X. Querol, A. Alastuey, D. Garcı´a-Gacio, G. Blanco-Heras, P. Lo´pez-Mahi´ab, M. Pin˜eiro-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.
- 51 BIO-CEN. Gestione e valorizzazione delle ceneri di combustione nella filiera Legno-Energia. Programma Regione Lombardia di ricerca in campo agricolo 2001-2003.

ALLEGATO 1 Concentrazioni di anioni e cationi solubili della campagna di campionamento Marzo-Aprile 2011

Filtro	Data	Cl⁻	NO₂⁻	NO₃⁻	SO₄⁼	CO₃⁼	Na⁺	NH₄⁺	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺	ANIONI	CATIONI	IONI	AN/CAT
		ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/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

Filtro	Data	Cl⁻	NO₂⁻	NO₃⁻	SO₄⁼	CO₃⁼	Na⁺	NH₄⁺	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺	ANIONI	CATIONI	IONI	AN/CAT
		ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	ug/Nm ³	
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_{2,5}; C2:PM₁₀; C3:TSP *Nel caso di concentrazioni sotto il LOQ (evidenziate in giallo) per il calcolo della concentrazione in aria si è utilizzato^{1/2} di tale valore. I dati ottenuti sono perciò da considerarsi stime del valore reale.*

ALLEGATO2 Concentrazioni degli idrocarburi policiclici aromatici (pg/Nm³) nella campagna Marzo-Aprile 2011.

Campione	Giorni	Fluorantene	Pirene	Benzo(a)antracene	Crisene	Benzo(b)Fluorantene	Benzo(k)fluorantene	Benzo(a)pirene	Dibenzo(a,h)antracene	Benzo(g,h,i)perilene	Indeno(1,2,3-c,d)pirene	Somma IPA
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_{2.5}

C3:TSP

I valori evidenziati in arancione sono inferiori a 10 volte il valore del bianco filtri.

ALLEGATO3 Concentrazione carbonio organico ed elementare espressi in $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ nella campagna Marzo-Aprile 2011.

GIORNI	PM 2,5		PM 10		PM tot	
	CO	CE	CO	CE	CO	CE
9-11marzo	4,0	0,37	4,1	0,63	4,9	0,69
11-13 marzo	5,7	0,35	5,3	0,84	6,9	0,75
14-16 marzo	2,9	0,34	2,7	0,79		
16-18 marzo	1,7	0,46	2,1	0,51	3,7	0,63
18-20 marzo	10	0,72	9,6	0,99	12	1,15
21-23 marzo	3,9	0,30	3,5	0,61	4,4	0,68
23-25marzo	3,7	0,27	3,8	0,56	5,1	0,77
25-27marzo	2,0	0,12	1,9	0,20	3,7	0,59
28-30 marzo	2,7	0,38	2,5	0,69	3,0	0,75
30-1 marzo	2,9	0,30	2,8	0,64	3,1	0,68
1-3 aprile	4,3	0,51	4,5	0,72	4,8	0,87
4-6 aprile	1,8	0,27	1,9	0,43	3,2	0,48
6-8 aprile	2,3	0,58	2,4	0,70	3,9	1,08
Media	3,7	0,38	3,6	0,64	4,9	0,76

ALLEGATO 4 Concentrazioni dei metalli espressi in ng/m³ nella campagna Marzo Aprile 2011.

Frazione campionata	Piombo			Cadmio			Nichel			Rame			Alluminio			Zinco			Ferro		
	PM 2.5	PM 10	PM TOT	PM 2.5	PM 10	PM TOT	PM 2.5	PM 10	PM TOT	PM 2.5	PM 10	PM TOT	PM 2.5	PM 10	PM TOT	PM 2.5	PM 10	PM TOT	PM 2.5	PM 10	PM TOT
Unità di misura	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³	ng/m ³
9-11mar11	5,0	4,9	3,9	0,080	0,080	0,064	1,3	1,4	1,2	4,1	8,6	8,3	59	120	180	18	25	26	59	300	230
11-13mar11	6,2	5,2	5,2	0,31	0,21	0,25	1,9	1,9	1,7	4,3	8,5	9,9	55	120	210	22	32	29	53	360	320
16-18mar11			3,0			0,069			1,2			4,9			230			14			230
18-20mar11	29,0	32	40	0,43	0,60	0,50			2,1	5,2	12	10	360	450	790			50	250	270	310
21-23mar11	8,2	12	11	0,20	0,28	0,22	0,83	1,1	0,86	2,3	8,8	7,6	52	110	81	24	35	29	34	250	250
23-25mar11	5,6	6,1	4,9	0,26	0,21	0,38	0,93	1,1	1,1	3,5	9,1	9,1	74	160	210	26	31	25	52	300	360
25-27mar11	2,4	2,8	2,0	0,089	0,094	0,069	0,92	1,0	0,91	1,5	3,5	3,2	52	160	110	17	17	14	52	160	200
28-30mar11	3,2	3,2	2,5	0,30	0,28	0,21	1,3	1,6	1,5	2,5	7,1	6,7	61	150	130	17	31	20	48	260	230
30mar1apr11	2,9	4,3	3,5	0,11	0,14	0,11	0,84	1,3	1,2	2,4	9,4	9,6	50	200	200	19	33	27	44	340	360
1-3apr11	5,2	5,3	5,6	0,21	0,19	0,21	0,83	1,2	1,3	3,5	11	14	50	170	220	26	32	30	51	310	430
4-6apr11	4,7	3,5	3,5	0,049	0,054	0,054	1,1	1,2	1,1	2,1	7,5	8,9	57	140	200	9,1	18	19	37	250	360
6-8apr11	3,2	3,6	2,8	0,084	0,093	0,081	0,83	1,5	1,2	3,3	9,7	9,4	87	290	350	21	17	23	47	400	490

Legenda: i valori in rosso sono al di sotto del limite di quantificazione e viene riportato tale limi

