

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI “*FEDERICO II*”



DIPARTIMENTO DI FARMACIA

**DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZA DEL FARMACO
XXVI CICLO**

**CARATTERIZZAZIONE QUALI-QUANTITATIVA DEL PM₁₀ NELLE
AREE INDIVIDUATE COME CRITICHE NEL PIANO REGIONALE
DI TUTELA DELLA QUALITA' DELL'ARIA, AL FINE DI
COMPRENDERE CON RIGORE SCIENTIFICO LA LORO ORIGINE**

Coordinatore

Prof.ssa Maria Valeria D'Auria

Tutor Universitario

Prof.ssa Elisa Perissutti

Candidato

Dott.ssa Paola Di Vaio

INDICE

PREMESSA

Parte I INTRODUZIONE

Capitolo 1 Inquinamento atmosferico

1.1 - Caratteristiche del particolato

1.2 - Sorgenti di Particolato

Capitolo 2 Effetti del particolato atmosferico

2.1-Effetti sull'ambiente

2.2 - Effetti sulla salute

Capitolo 3 Quadro Normativo di riferimento

Parte II MATERIALI E METODI

Capitolo 4 Area di Studio

4.1 - Stazioni di campionamento

Capitolo 5 Campionamento ed analisi dei campioni

5.1 - Scelta del mezzo filtrante

5.2 - Strategia di campionamento e campionamento

5.3 - Determinazione della concentrazione di PM₁₀

5.4 - Trattamento dei campioni per le determinazioni analitiche

Capitolo 6 Determinazione cationi ed anioni

6.1 - Principi della cromatografia ionica

6.2 - Procedura Analitica

Capitolo 7 Determinazione dei Metalli

7.1 - Principi dell' ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

7.2 - Procedura Analitica

Capitolo 8 Determinazione degli Idrocarburi policiclici aromatici

8.1 - Principi della Gas - Cromatografia

8.2 - Procedura Analitica

Capitolo 9 Carbonio Organico, Inorganico ed Elementare

9.1 - Principi dell'analizzatore CHN

9.2 - Procedura analitica

Capitolo 10 Limiti di rivelabilità in IC, ICP-MS, GC-MS e CHN

PARTE III RISULTATI

Capitolo 11 Risultati e discussioni

11.1 - Concentrazioni del PM₁₀

11.2 - Specie ioniche

11.3 - Metalli

11.4 - Idrocarburi Policiclici Aromatici

11.5 - Carbonio Organico, Elementare ed Inorganico

Capitolo 12 L'approccio statistico a partire dalle concentrazioni: il modello a recettore PMF

Conclusioni

Bibliografia

Premessa

Le polveri sottili presenti in atmosfera sono attualmente oggetto di numerosi studi e ricerche che hanno lo scopo di colmare le carenze conoscitive su questo inquinante pericoloso per l'ambiente e la salute umana. Conoscere la loro composizione quali-quantitativa e le altre caratteristiche chimico-fisiche, le sorgenti emmissive, può dare un contributo significativo per migliorare la qualità dell'aria e quindi dell'ambiente e delle condizioni igienico-sanitarie.

Nell'ambito delle attività promosse dall'Assessorato all'Ambiente e Qualità della Vita della Provincia di Napoli, per lo studio e la tutela delle matrici ambientali è stato finanziato il seguente Dottorato di Ricerca, che nasce dall'esigenza di approfondire una tematica non ancora ben sviluppata nell'area della Città di Napoli e Provincia, tesa ad ampliare la conoscenza delle fonti di pressione presenti nel territorio in relazione allo stato della matrice "aria".

A questo proposito, grazie anche alla collaborazione con l'Agenzia Regionale Protezione Ambientale Campania (ARPAC), è stato intrapreso il progetto con l'obiettivo finale di associare il Particolato atmosferico (PM) misurato, alle possibili fonti di provenienza, antropogeniche e non, non tralasciando la duplice origine, primaria e secondaria, del particolato.

La caratterizzazione del PM₁₀ prelevato in zone a diverso impatto antropico (suburbana/fondo, urbana/traffico, extraurbana/fondo) è avvenuta, attraverso l'impiego di diverse tecniche analitiche.

Accanto alla determinazione ponderale del PM₁₀, le analisi hanno riguardato la componente ionica, organica del particolato, a cominciare dalla caratterizzazione della componente carboniosa (Carbonio Totale (TC), Carbonio Organico (OC) e Carbonio Elementare (EC)). Un secondo passo è stato quello di indagare sulla presenza e la quantità di alcuni composti organici considerati inquinanti dannosi per la salute, ovvero gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) con particolare attenzione al Benzo[a]pirene, regolamentato dalla normativa vigente. Altra classe di composti ricercati sono stati i metalli di particolare interesse igienico sanitario. Da queste indagini è stato possibile risalire sia alla composizione assoluta del PM₁₀, ma soprattutto, grazie ad opportune elaborazioni statistiche (PMF) dei dati di concentrazione dei composti ricercati, avere un quadro delle principali sorgenti del particolato nei diversi periodi dell'anno, in zone diversamente classificate ed effettuare una prima stima della componente primaria e secondaria (sia organica che inorganica).

Tali conoscenze, di vivo interesse sia dal punto di vista dei danni ambientali sia, soprattutto, dei rischi sanitari, permetteranno di avviare un processo conoscitivo in grado di supportare le Amministrazioni pubbliche nel difficile compito di proporre ed attivare azioni utili al risanamento dell'atmosfera.

Introduzione

Capitolo 1 Inquinamento atmosferico

L'inquinamento atmosferico è stato definito come "ogni modificazione della normale composizione o stato fisico dell'aria atmosferica, dovuta alla presenza nella stessa di una o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell'aria; da costituire pericolo ovvero pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell'uomo; da compromettere le attività ricreative e gli altri usi legittimi dell'ambiente; da alterare le risorse biologiche ed i beni materiali pubblici e privati" (DPR n. 203, 24 maggio 1988). I contaminanti atmosferici possono essere presenti nell'aria allo stato solido, liquido, o gassoso e derivare sia da processi naturali che da attività antropiche. Essi possono essere presenti in quantità tali o con persistenza tale da determinare profonde alterazioni delle normali caratteristiche chimico-fisiche dell'aria.

Le principali fonti naturali di inquinamento sono rappresentate dalle eruzioni vulcaniche, geotermiche, dalle attività microbiche, da incendi e da aerosol marini [1]. Tali fonti, però, pur emettendo grandi quantità di contaminanti non risultano pericolose per l'ambiente perché sono emissioni limitate e ben distribuite nello spazio.

Tra le attività antropiche che provocano inquinamento atmosferico vi sono la produzione e l'uso di combustibili e carburanti, i processi industriali (in particolare chimici e metallurgici), l'estrazione di minerali, l'incenerimento di rifiuti e l'attività agricola.

Gli inquinanti atmosferici possono essere classificati in primari e secondari.

I *primari* sono contaminanti direttamente emessi nell'atmosfera quali ad esempio, l'etilene (C_2H_4), il metano (CH_4), il biossido di zolfo (SO_2), gli ossidi di azoto (NO_x), il monossido di carbonio (CO), il benzene (C_6H_6), gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), l'acido fluoridrico (HF), l'ammoniaca (NH_3) e i composti organici volatili (VOC).

Gli inquinanti *secondari* sono sostanze che non vengono emesse dalle sorgenti tal quali ma derivano dalla reazione in atmosfera tra più inquinanti primari tramite catalizzatori chimico-fisici. Molti inquinanti secondari costituiscono lo "smog fotochimico": O_3 , PAN (perossiacilnitrato), HNO_3 e H_2SO_4 . Anche gli IPA possono essere soggetti a reazioni e trasformazioni chimico-fisiche in atmosfera ed entrare a far parte dello smog fotochimico. Essi, pur essendo usualmente emessi nell'atmosfera sotto forma gassosa, tendono rapidamente a condensarsi, caratteristica questa che facilita l'adsorbimento sulla superficie del particolato.

Per aerosol o particolato atmosferico (PM) si intende un'insieme di particelle solide e liquide disperse nell'atmosfera, la cui dimensione può variare da $0,005 \mu m$ a $500 \mu m$. Da un punto di vista ambientale, il particolato solido rappresenta uno dei sei inquinanti più diffusi in atmosfera. La più

recente Direttiva Europea sulla qualità dell'aria, recepita in Italia con il Decreto Ministeriale n. 155/2010, stabilisce valori limite di concentrazione per le frazioni PM₁₀ e PM_{2,5}. Il rispetto di tali limiti è verificato attraverso una complessa rete strumentale, distribuita sul territorio nazionale e gestita dalle singole Regioni. I dati raccolti dagli strumenti, spesso integrati con i risultati di simulazioni effettuate con appropriati modelli matematici, consentono di monitorare lo stato di qualità dell'aria.

1.1 - Caratteristiche del particolato

1.1.1 - Proprietà fisiche

Il particolato atmosferico è un inquinante che ha origine sia primaria che secondaria: nel primo caso deriva dall'emissione diretta della sorgente in atmosfera, nel secondo da precursori gassosi come ad esempio NO_x, SO₂, NH₃ e composti organici volatili (VOC), che, dopo aver subito delle reazioni in atmosfera (es. con O₃, radicale ossidrilico (OH·) e radicali organici) passano in fase solida formando ad esempio il particolato secondario inorganico (SIA – Secondary Inorganic Aerosol) ed organico (SOA – Secondary Organic Aerosol).

Il parametro principale che governa il comportamento aerodinamico di un aerosol è la dimensione delle particelle in sospensione, che per questo motivo rappresenta la grandezza comunemente utilizzata per caratterizzare il particolato. I meccanismi di trasporto in atmosfera e quelli di deposizione e rimozione sono fortemente influenzati dal diametro aerodinamico delle particelle (d_a equivalente) definito come il diametro di una particella sferica di densità unitaria, che ha la stessa velocità di sedimentazione della particella considerata.

Il diametro aerodinamico delle particelle è identificativo del PM che viene convenzionalmente classificato in:

- *Particolato grossolano*: particolato sedimentabile di dimensioni superiori ai 10 µm.
- **PM₁₀**: particolato formato da particelle inferiori a 10 µm. Esso include sia le particelle primarie (emissioni da traffico) che secondarie (nitrato e solfato d'ammonio).
- **PM_{2,5}**: *particolato fine* con diametro inferiore a 2,5 µm.
- **PM₁**: *particolato ultrafine* con diametro inferiore ad 1 µm.

Il diametro aerodinamico rappresenta, inoltre, il parametro più influente nei meccanismi di inalazione e deposizione all'interno dell'apparato respiratorio umano.

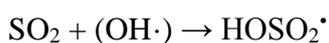
1.1.2 - Composizione chimica del particolato

Il particolato atmosferico è costituito principalmente da solfati, nitrati, ammonio, idrogeno in forma ionica, carbonio elementare, acqua (che aderisce alla superficie delle particelle), materiale della crosta terrestre e una grande varietà di composti organici; nelle zone costiere sono inoltre presenti quantità rilevanti di particelle di sale.

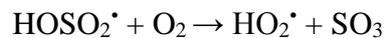
1.1.2.1 - Specie ioniche

Gli ioni inorganici solubili in acqua costituiscono uno dei maggiori componenti del particolato atmosferico. Nel particolato si possono ritrovare ioni sia di origine primaria che di origine secondaria. Si definiscono di origine primaria gli ioni derivanti da fenomeni quali l'erosione dei minerali, il sollevamento di polveri e lo spray marino (es Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , K^+). Gli ioni Calcio e Magnesio hanno origine prevalentemente terrigena, derivano quindi da sollevamento di polveri dal suolo dovute ad agenti atmosferici e antropici. Gli ioni Sodio e Cloro sono molto evidenti in siti di campionamento nelle vicinanze di zone costiere in quanto derivano dallo spray marino ma possono trovarsi anche in zone relativamente distanti dal mare in quanto lo spray può essere trasportato dal vento. Il Potassio, oltre che derivare da fenomeni di sollevamento di polveri dal suolo, può essere anche utilizzato come marker inorganico per identificare combustioni di biomasse legnose (incendi) in quanto come macro-nutriente di tutte le piante (circa 1% della massa secca legnosa) si ritrova nelle ceneri durante il processo di combustione.

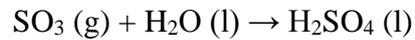
Si definiscono, invece, ioni di origine secondaria quelli derivanti da reazioni che avvengono sia in fase eterogenea che omogenea nell'atmosfera (es. NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NH_4^+). Lo ione ammonio ha origini sia naturali, sia antropiche; naturalmente deriva dai vari processi metabolici di piante e microrganismi azoto fissatori, mentre, per quanto riguarda l'origine antropica esso deriva sostanzialmente dai fertilizzanti utilizzati in agricoltura. L'ammoniaca presente nell'atmosfera ha un ruolo molto importante in quanto è il gas quantitativamente più abbondante in grado di neutralizzare gli acidi in sospensione come l'acido nitrico e l'acido solforico [2]. Lo ione solfato deriva essenzialmente all'anidride solforosa presente in atmosfera, che a sua volta deriva prevalentemente da fenomeni di natura antropica come le emissioni degli autoveicoli e dall'impiego di combustibili fossili. Esiste anche una minima quantità di SO_2 derivante da fenomeni naturali come l'attività metabolica di organismi marini e l'emissione di gas di natura vulcanica. L' SO_2 emessa nell'atmosfera subisce delle trasformazioni a causa di fenomeni di ossidazione da parte di agenti ossidanti come ad esempio il radicale ossidrilico ($\text{OH}\cdot$).



Questo intermedio è altamente reattivo e reagisce ulteriormente con l'ossigeno atmosferico per formare anidride solforica e idroperossi radicale:



L'anidride solforica formata reagisce quindi con l'umidità atmosferica per dare acido solforico:



In fase liquida l'acido solforico formato si trova come anione solfato.

L'anione nitrato deriva essenzialmente dalla condensazione dell'acido nitrico. La formazione di acido nitrico nell'atmosfera avviene prevalentemente durante il giorno, questo perché le concentrazioni di radicale idrossido sono più alte (vedi formazione radicale ossidrilica). Esistono più reazioni che portano alla formazione dell'acido nitrico. Le più importanti sono le reazioni tra NO_2 e $\text{OH}\cdot$ in fase gassosa durante il giorno e quella del radicale $\text{NO}_3\cdot$ con H_2O in fase eterogenea durante la notte. In presenza di cloruri, il radicale $\text{NO}_3\cdot$ può reagire per dare anione nitrato e radicale cloro. L'acido nitrico si forma per ossidazione di NO_2 in fase gassosa. Essendo l' HNO_3 molto solubile, questo tende a dissolversi nella fase acquosa presente in atmosfera. Come conseguenza della dissoluzione, l'acido si dissocia ad anione nitrato, tanto che alcuni studi dimostrano che nelle nubi, tutto l'acido nitrico si trova nella forma dissociata. Un'altra reazione che porta alla formazione di acido nitrico è la reazione in fase eterogenea tra NO_2 e H_2O catalizzata da particelle sospese o superfici di altro tipo. In questa reazione oltre alla formazione di acido nitrico, si ottiene anche acido nitroso che a seconda delle condizioni termodinamiche verrà rilasciato sotto forma di gas [2]. I solfati e i nitrati non neutralizzati dallo ione ammonio o da particelle cristalline di natura basica, sono associati all'acidità del PM e rivestono un ruolo interessante sulla salute umana. Infatti, studi di tipo tossicologico suggeriscono che il contenuto acido delle particelle ha un effetto irritante sulle vie respiratorie ed è inoltre in grado di modificare la solubilità, quindi la biodisponibilità di altri componenti (es. metalli, IPA) nell'organismo [3].

1.1.2.2 - Specie metalliche

Il PM contiene numerosi metalli in tracce, e tra essi, noti per la loro tossicità, sono: As, Cd, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn e V; questi metalli si originano maggiormente dalla combustione di combustibili fossili, dal traffico veicolare, dall'incenerimento dei rifiuti o da processi industriali specifici. Usualmente la percentuale di metalli in tracce nel PM_{10} si attesta attorno all'1-2%. Diversi studi suggeriscono che anche metalli di transizione considerati non pericolosi per la salute umana, presenti in modo quasi equivalente nella frazione fine e in quella grossolana del PM, come il Fe ed

il Cu, in realtà esercitano una particolare azione a livello polmonare attraverso le reazioni di Haber Weiss e Fenton [4]. Queste reazioni portano alla produzione di radicali ossidrilici ed altri agenti ossidanti che possono provocare fenomeni di stress ossidativo delle cellule provocando flogosi dei tessuti che possono degenerare in malattie croniche, quale ad esempio l'asma. Affinché queste reazioni che portano a stress ossidativo possano avere luogo, i metalli devono essere in forma solubile (ad esempio in forma di sali quali solfati e nitrati), in quanto i metalli di per sé sono insolubili e, a meno che la superficie delle particelle metalliche non sia altamente reattiva (come ad esempio nel caso delle particelle ultrafini), queste ultime possono esibire una tossicità relativamente bassa [5]. Un fattore da non sottovalutare è anche l'effetto sinergico sulla tossicità di un particolare metallo dovuto alla presenza di un altro metallo. Ad esempio, studi in vivo suggeriscono che gli effetti tossici del Nichel sono potenziati dalla contemporanea presenza del Vanadio.

1.1.2.3 - Componente Carboniosa

La componente carboniosa è costituita da: carbonio organico (OC), carbonio elementare (EC) ed inorganico (IC).

Il carbonio elementare, emesso in atmosfera come particelle di origine primaria, costituisce circa l'1-6% del PM₁₀ [6] ed è stato identificato come un nuovo indicatore di pericolosità delle polveri. Infatti, la sua pericolosità è dovuta sia per la sua natura di nano particella, sia per la sua elevata superficie specifica. La combinazione di questi due fattori lo rende in grado di veicolare più facilmente nell'organismo sostanze tossiche e cancerogene come IPA e metalli.

Il carbonio organico costituisce circa il 10-27% del PM₁₀ [6] ed è composto da idrocarburi, acidi organici, aldeidi e chetoni etc., che possono avere un'origine primaria e/o secondaria. Il carbonio organico primario viene emesso da particelle submicroniche che si originano in seguito a processi di combustione, mentre il secondario si forma per condensazione di sostanze volatili a bassa tensione di vapore, per adsorbimento chimico fisico di specie gassose sulle particelle e per reazioni chimiche durante episodi di smog fotochimico. Il rapporto tra il carbonio organico (OC) ed elementare (EC) varia in base alla sorgente di emissione. Generalmente, il rapporto OC/EC è compreso in un *range* di 1-4 se dovuto a traffico veicolare [7].

Il carbonio inorganico, prevalentemente di origine cristallina, è presente solo in piccole concentrazioni rispetto alle altre due frazioni, tale da essere poco considerato.

1.1.2.4 - Idrocarburi Policiclici Aromatici

Tra i composti organici, un posto rilevante è occupato dagli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) data la loro comprovata tossicità [8].

Gli IPA sono un'ampia classe di molecole costituite da due o più anelli benzenici uniti fra loro attraverso coppie di atomi di carbonio condivisi fra anelli adiacenti. La loro presenza nell'ambiente può essere legata sia a fonti antropiche che naturali. La maggior parte degli IPA presenti nell'ambiente ha origine da attività antropiche, principalmente rappresentate dalle attività industriali legate alla combustione di combustibili fossili, dagli impianti di produzione dell'energia, dall'impiego e dalla lavorazione di asfalti, dalla pirolisi di plastiche e dal traffico veicolare [9]. Le aree urbane, in condizioni di elevato traffico veicolare, infatti, sono caratterizzate da una forte incidenza di IPA che aumenta con il chilometraggio ed il deterioramento del motore. Inoltre, i veicoli alimentati con diesel determinano emissioni di IPA nel particolato più alte rispetto ai veicoli alimentati a benzina.

La distribuzione degli IPA in atmosfera, in fase vapore o legata al particolato, dipende dalla temperatura dell'aria e dalle caratteristiche chimico-fisiche di ogni IPA. La tensione di vapore di questi composti è bassa ed è inversamente proporzionale al numero di anelli contenuti. Al diminuire della temperatura, gli IPA aventi peso molecolare più elevato (4 anelli o più), caratterizzati da una bassa tensione di vapore, tendono rapidamente a condensare e a venire adsorbiti alla superficie delle particelle aerosospese, mentre quelli a minore peso molecolare (3 anelli), aventi un'alta tensione di vapore, rimangono parzialmente nella fase vapore per poi condensare. Quindi in un campione di aria gli IPA ad elevato peso molecolare si trovano esclusivamente legati al particolato, mentre quelli a basso peso molecolare possono anche trovarsi liberi nell'atmosfera, in forma gassosa.

I composti mediamente volatili a quattro anelli possono trovarsi in entrambe le fasi [10], ma l'associazione alla fase gassosa o solida è soggetta alla variabilità stagionale.

Esistono più di mille diversi IPA, ovviamente con differenti caratteristiche chimiche e tossicologiche. L'IARC (International Agency for Research on Cancer) ha classificato 48 IPA in funzione della loro capacità di fungere da induttori tumorali e ha collocato il Benzo[a]pirene (BaP) e altri IPA con 4-6 anelli condensati, rispettivamente nelle classi 2A e 2B (possibili o probabili cancerogeni per l'uomo). Il Benzo[a]pirene appartenente alla classe 2A, vista la sua testata tossicità, viene preso come sostanza di riferimento per valutare la concentrazione di IPA nell'aria.

Le molecole di IPA non sono agenti cancerogeni di per sé ma lo diventano a seguito di reazione metaboliche. L'azione mutagena del Benzo[a]pirene (BaP) ad esempio, inizia con una reazione metabolica di ossidazione in vari tessuti ed organi (polmoni, pelle, esofago, colon, fegato, placenta, ecc.) finalizzata ad aumentarne l'idrofilicità e facilitarne l'escrezione attraverso urine e feci. La

reazione è catalizzata dal sistema enzimatico citocromo P450 associato al reticolo endoplasmatico delle cellule e porta alla formazione di epossidi e specie idrossilate in varie posizioni, che possono subire a loro volta ulteriori trasformazioni metaboliche, capaci di interagire con varie macromolecole biologiche, compreso il DNA. Il BaP, quindi, in sé chimicamente inerte (pre-cancerogeno, richiede bioattivazione), nel corso delle reazioni metaboliche diventa tossico grazie alla formazione di intermedi elettrofili cancerogeni e genotossici.

I composti che hanno dimostrato avere un elevato grado di tossicità per gli esseri viventi, sia per esposizione cronica che accidentale, presentano i principali effetti sulla la pelle, sul sistema respiratorio, sull'apparato digestivo e su quello urinario.

Inoltre, gli IPA si possono accumulare nella vegetazione o in diversi organismi, causando indirettamente gravi danni alla salute umana attraverso il consumo di cibi contaminati [11]. Proprio a causa dell'estrema pericolosità di tali inquinanti, il loro monitoraggio è considerato essenziale.

1.2 - Sorgenti di Particolato

La composizione chimica delle particelle varia non solo in funzione delle dimensioni ma anche della tipologia di sorgenti (naturali o antropiche) da cui hanno origine. Il particolato atmosferico, infatti, sia esso classificato come primario o secondario, presenta caratteristiche generali differenti a seconda che provenga da sorgenti naturali o antropiche.

Il grafico rappresentato in Figura 1, ad esempio, riporta il confronto tra la composizione tipica del particolato generato in aree urbane, rurali e naturali (Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, 2010).

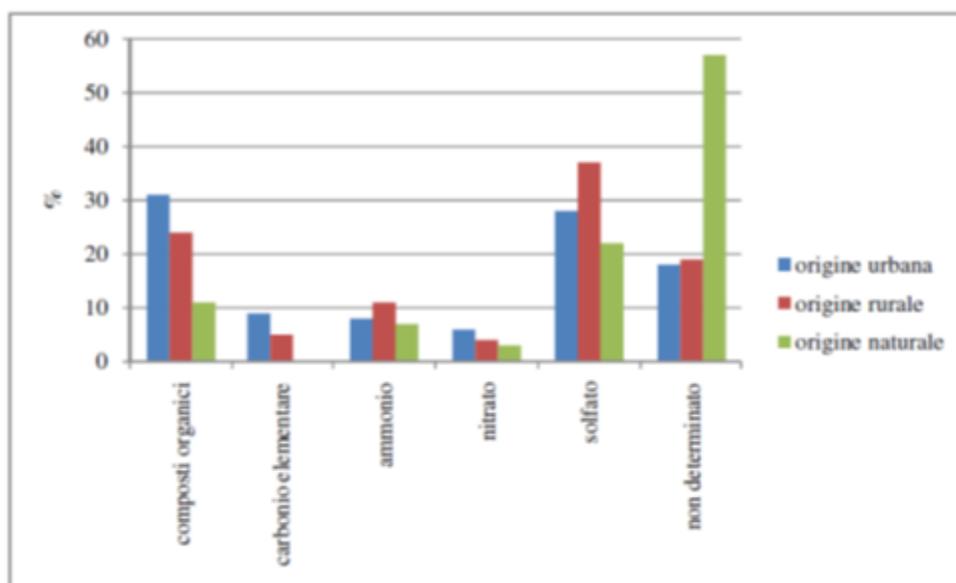


Figura 1 - Composizione chimica tipica del particolato in differenti aree.

Studi condotti per determinare la presenza di metalli pesanti nel particolato atmosferico hanno mostrato notevoli differenze tra le concentrazioni rilevate in aree rurali, urbane e industriali. Le concentrazioni di fondo di cadmio e nichel, ad esempio, nel particolato raccolto in aree rurali variano tra $0.1\div 0.4 \text{ ng/m}^3$ e $0.4\div 2 \text{ ng/m}^3$ rispettivamente. Le stesse concentrazioni raggiungono valori compresi tra 0.2 e 2.5 ng/m^3 per il cadmio e 1.4 e 13 ng/m^3 per il nichel in aree urbane in cui il contributo del traffico di veicoli è rilevante. Nelle aree industriali le concentrazioni possono raggiungere anche 20 ng/m^3 per il cadmio e 50 ng/m^3 nel caso del nichel [7].

1.2.1 - Sorgenti naturali

Le sorgenti naturali di PM primario includono: polveri sollevate dal vento, erosione di rocce, aerosol marini, polveri vulcaniche, materiale biologico come pollini, spore, batteri e residui di incendi boschivi. Generalmente le sorgenti naturali producono particelle grossolane, benché sorgenti ad alta temperatura, quali gli incendi boschivi, possano dare anche particelle fini. Le polveri sollevate dal vento, che formano la maggior parte della frazione primaria del PM di origine naturale, sono composte per la maggior parte da silicati (quarzi, argille, feldspati, ecc), carbonati (calcite e dolomite) con un contributo minore da parte di gessi e ossidi di ferro [12]. La loro immissione nell'atmosfera può essere dovuta alla sospensione locale, oppure a fenomeni di trasporto a lungo raggio da regioni aride, come le tempeste sahariane (termine con cui si intende il trasporto sull'Europa di sabbie provenienti dal deserto del Sahara Sahel per effetto di particolari condizioni meteorologiche) [13]. Gli aerosol marini sono prodotti dall'azione del vento sulla superficie del mare e degli oceani e sono costituiti principalmente da NaCl e solfati (Na_2SO_4 , MgSO_4 o K_2SO_4) [14].

Il contributo biologico all'aerosol di origine naturale primario è dovuto principalmente a pollini, spore, virus, batteri, protozoi ed alghe; a parte i batteri e virus, questa sorgente contribuisce alla frazione grossolana del PM [15].

La frazione inorganica del PM secondario naturale è principalmente costituita da solfati e nitrati che si formano per reazione dell' SO_2 , ossidazione di $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ emesso da mari ed oceani o NO_x prodotti da batteri del suolo e fulmini, con altre particelle di origine naturale (es. carbonati).

La frazione organica del PM secondario naturale è prodotta dalla traspirazione delle piante che immettono nell'atmosfera composti organici volatili, i prodotti di ossidazione di questi ultimi sono composti a bassa volatilità che formano nuove particelle per nucleazione.

1.2.2 - Sorgenti antropiche

Le sorgenti antropiche di PM primario grossolano sono rappresentate prevalentemente dalle attività di costruzione e demolizione, dalle attività minerarie e dei cementifici, dalle polveri sollevate da attività agricole e dai terreni facilmente erodibili. A queste sorgenti, si affiancano le particelle grossolane dovute al traffico veicolare attraverso l'usura della pavimentazione stradale, dei pneumatici, delle pastiglie dei freni e dalla polvere sollevata dagli autoveicoli.

Le sorgenti antropiche di PM primario fine sono tutte quelle in cui si ha la combustione come ad esempio le centrali termoelettriche, il traffico veicolare, il riscaldamento domestico, il riciclo e smaltimento di rifiuti e i numerosi processi industriali. Queste sorgenti portano all'immissione in atmosfera non solo di Carbonio Organico ed Elementare, ma anche di elementi in traccia. A queste sorgenti si affiancano i processi siderurgici nei quali particelle fini si originano dalla condensazione di vapori ad alta temperatura, la cui composizione varia a seconda del tipo di lavorazione e può comprendere diversi metalli come ad esempio Fe, Ni, Cd, Zn [16].

Il PM antropogenico secondario, costituito prevalentemente da solfati, nitrati e carbonio, si origina ad esempio dall' SO_2 , prodotta dalla combustione di combustibili fossili contenenti zolfo e da processi industriali, che trasformano l' SO_2 in H_2SO_4 che reagendo con NH_3 , NH_4^+ , CaCO_3 o NaCl fornisce composti come NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaSO_4 e Na_2SO_4 . L' H_2SO_4 non reagito ed i prodotti di reazione con l'ammoniaca si ritrovano nel particolato fine, mentre i sali di calcio e sodio in quello grossolano. Un'altra reazione che può originare il PM antropogenico secondario coinvolge gli NO_x , emessi principalmente dal traffico veicolare ma anche da alcuni processi industriali, che per reazione con l' NH_3 atmosferico, portano alla formazione di NH_4NO_3 .

Capitolo 2 Effetti del particolato atmosferico

2.1-Effetti sull'ambiente

Il PM ha importanti effetti sul clima in quanto le particelle di aerosol possono diffondere od assorbire la radiazione solare a seconda della loro composizione e dimensioni, influenzando così direttamente il bilancio radiativo terrestre. Gli aerosol hanno anche un altro importante effetto sul clima, in quanto se non ci fossero le particelle di aerosol non avremmo le nubi; senza le particelle di PM che agiscono da nuclei di condensazione, infatti, è molto difficile la formazione delle microscopiche goccioline che le costituiscono. Le nubi con molti piccoli nuclei di condensazione

riflettono molto efficacemente la radiazione solare (effetto indiretto del PM sul bilancio radiativo terrestre); le nubi, inoltre, durando più a lungo determinano una riduzione delle precipitazioni.

Il PM ha effetti negativi sulla diminuzione della visibilità, sulla vegetazione e sui raccolti con una ridotta crescita e produttività, dovuta all'interferenza con i processi fotosintetici e con una fitotossicità dovuta alla composizione delle particelle. La deposizione secca od umida di particelle acide di PM (ad esempio H_2SO_4 o NH_4HSO_4) nel terreno, contribuisce, inoltre, all'acidificazione dei suoli e mobilità metalli tossici quali l'alluminio. La deposizione di particelle contenenti composti azotati sui corpi acquatici invece, contribuisce all'eutrofizzazione influenzando così negativamente la vita acquatica [17]. La deposizione del PM può, inoltre, danneggiare edifici storici e siti archeologici influenzando sulla velocità di corrosione, erosione e scolorimento [18].

Il PM d'altra parte può avere effetti benefici, ad esempio, la deposizione di polveri sahariane aumenta la produttività del fitoplancton nell'Atlantico Settentrionale e contribuisce ad arricchire di nutrienti il suolo delle foreste dell'Europa Meridionale, mentre la deposizione di particelle calcaree basiche neutralizza le particelle acide depositate sul suolo.

2.2 - Effetti sulla salute

Allo stato attuale gli studi epidemiologici hanno dimostrato un legame causale tra la presenza di particolato in atmosfera e una serie di effetti sulla salute degli esposti, tra cui:

- disturbi dell'apparato respiratorio (irritazione delle prime vie aeree, tosse, difficoltà respiratorie);
- aggravamento dei disturbi di tipo asmatico;
- sviluppo di bronchiti croniche;
- diminuzione della funzionalità polmonare;
- disturbi cardiaci (irregolarità nel battito cardiaco, infarti..);
- alterazioni del sistema immunitario;
- sviluppo di tumori;
- morte prematura in soggetti con gravi disturbi polmonari o cardiaci.

Diversi articoli di letteratura epidemiologica [19-29], infatti, riportano come esista una associazione statisticamente significativa tra le concentrazioni di particolato atmosferico e i tassi di mortalità e di morbilità nelle popolazioni umane. La forma e le dimensioni delle particelle sono i fattori chiave che controllano il grado di penetrazione delle particelle all'interno dell'apparato respiratorio. I potenziali effetti sulla salute dipendono, inoltre, da diversi altri fattori come le caratteristiche

chimiche e fisiche dell'aerosol, la quantità di sostanze tossiche in esso contenute e la loro solubilità nei fluidi biologici. La tossicità è legata specialmente alle componenti solubili, che costituiscono un importante fattore di rischio nelle infiammazioni ai polmoni soprattutto per la loro biodisponibilità.

Il danno provocato ad una persona da parte delle particelle inalate può dipendere da:

- fattori di predisposizione genetica;
- condizioni di salute al momento dell'inalazione (specialmente dell'apparato respiratorio e cardiaco);
- età (i bambini e gli anziani sono più suscettibili);
- sesso (le donne rispetto agli uomini hanno una minor superficie polmonare e una velocità di deposizione negli alveoli molto più elevata);
- luogo in cui la persona si trova (prossimità a sorgenti di particolato con elevata umidità relativa);
- dimensione e composizione delle particelle;
- modo in cui un individuo respira (naso, bocca, che causa una diversa modalità di deposizione nel tratto respiratorio).

Nonostante i numerosi studi condotti a seguito dell'esposizione al particolato, sia sugli effetti acuti (altrimenti detti a breve termine) che sugli effetti cronici (ossia a lungo termine), i meccanismi attraverso i quali il particolato provoca danno all'organismo sono tuttora dibattuti, sebbene, sia ormai confermato che i sistemi maggiormente colpiti siano quello respiratorio e quello cardiovascolare. Il processo biologicamente più plausibile è l'innescamento di una cascata infiammatoria sia locale che sistemica a seguito dell'inalazione delle polveri. Localmente il sistema immunitario cerca di neutralizzare il materiale estraneo e contemporaneamente avvia meccanismi di risposta sistemica che coinvolgono l'incremento di emissione di leucociti, piastrine e di altre proteine pro-infiammatorie e pro-trombotiche di fase acuta. Queste ultime attivano l'endotelio vascolare in modo tale che esso favorisce la progressione di malattie aterosclerotiche e la destabilizzazione di placche già esistenti [19]. Per quanto riguarda il sistema respiratorio, diversi studi epidemiologici hanno evidenziato un'associazione tra l'esposizione a particolato e la BPCO, l'asma e la polmonite [20, 21], mentre a livello cardiovascolare è stata individuata un'associazione tra particolato e infarto acuto del miocardio, scompenso cardiaco congestizio ed aritmia [22 - 26]. Alcuni studi hanno evidenziato un maggior rischio di trombosi venosa profonda ed embolia polmonare tra soggetti esposti a concentrazioni più elevate di inquinante [27, 28]. Un altro studio europeo, ESCAPE (European Study of Cohortes for Air Pollution Effects), pubblicato nel Luglio 2013 su Lancet Oncology, ha evidenziato la relazione tra esposizione cronica a particolato e tumore al polmone in particolare l'adenocarcinoma. Lo studio, ha permesso di correlare l'incremento di 10

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ di PM_{10} presenti nell'aria con l'aumento del rischio di tumore al polmone di circa il 22% [29].

In particolare, ai fini della tossicità, oltre a prestare attenzione alle caratteristiche “intrinseche” del PM è necessario considerare la sua composizione chimica e la granulometria delle particelle in termini di diametro aereodinamico (d_a). Quest'ultimo, infatti, è molto importante per determinare la capacità delle particelle di penetrare più o meno profondamente nell'apparato respiratorio ed ivi rilasciare componenti tossiche.

L'apparato respiratorio si può dividere schematicamente in 3 zone (figura 2):

- il tratto extra toracico (zona 1) che comprende le cavità nasali, la faringe e la laringe;
- le vie aeree di conduzione o tratto tracheobronchiale (zona 2) che comprende la trachea, i bronchi, ed i bronchioli più grandi, cioè quella porzione della zona toracica caratterizzata da un epitelio ciliato ricoperto da un sottile strato di muco secreto da apposite cellule e ghiandole;
- il tratto polmonare (zona 3) costituito dai bronchioli respiratori e dagli alveoli, strutturato specificamente per consentire gli scambi gassosi tra polmone e sangue.

Le particelle con diametro $\geq 10 \mu\text{m}$ vengono bloccate nella zona 1, le particelle con diametro $\leq 10 \mu\text{m}$ si depositano nella zona 2 (in particolare a livello delle biforcazioni polmonari) mentre nella zona 3 si depositano le particelle con diametro $\leq 2,5 \mu\text{m}$.

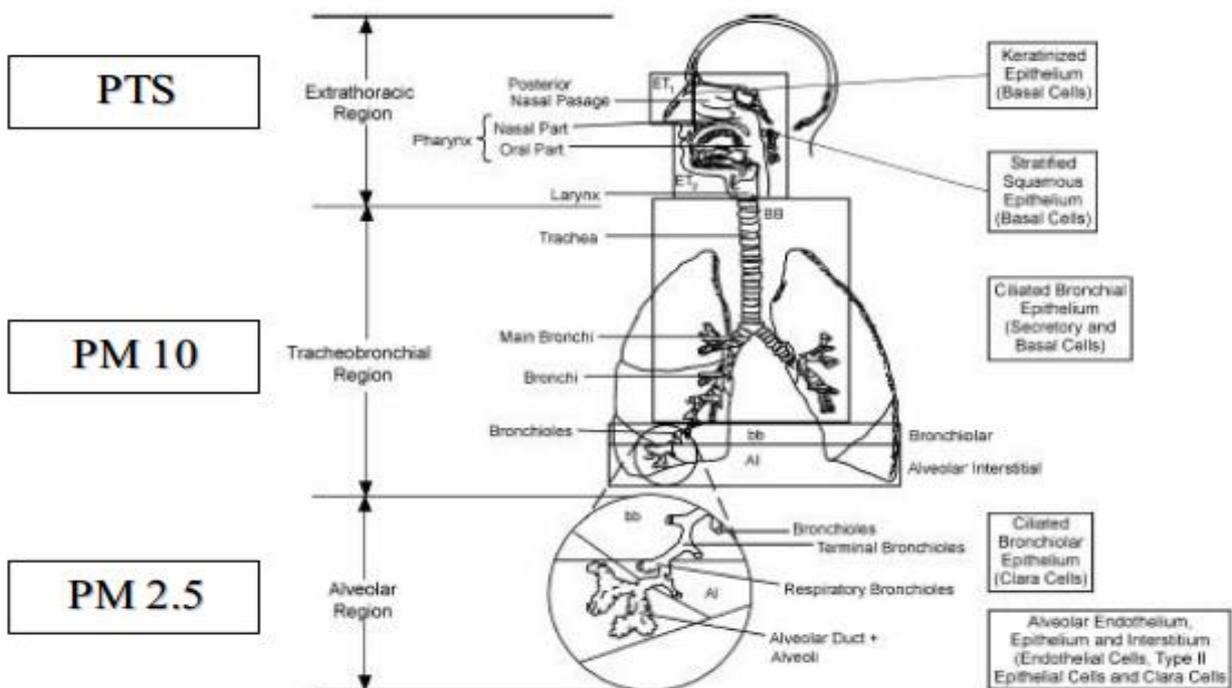


Figura 2- Deposizione del particolato nelle diverse regioni dell'albero respiratorio

Dato questo diverso livello di deposizione delle particelle di PM a seconda della loro granulometria, la loro attività biologica ed i loro effetti sulla salute umana saranno diversificati. Ad esempio, quando le particelle raggiungono la zona 3, possono non solo danneggiare ampie aree del tessuto alveolare e delle strutture adiacenti ma, in particolare le particelle con diametro $\leq 0,1 \mu\text{m}$ possono penetrare l'epitelio polmonare e diffondere nel resto dell'organismo producendo così effetti sistemici su specifici organi bersaglio o sull'intero organismo. Inoltre, vi è un fattore che viene spesso sottovalutato per quanto riguarda la frazione grossolana del PM. La frazione con granulometria compresa tra 2,5 e 10 μm viene, infatti, trasportata dal meccanismo di *clearance* muco ciliare in poche ore dalla zona tracheobronchiale alla bocca e da lì inghiottita, raggiungendo così il tratto gastrointestinale dove viene in contatto con i succhi gastrici, questi ultimi solubilizzano diversi metalli contenuti nel PM rendendoli così biodisponibili per l'assorbimento attraverso il tratto gastrointestinale.

I risultati degli studi epidemiologici precedentemente citati portano a concludere che è necessario conoscere non solo la concentrazione in massa di PM nell'aria ma anche prestare attenzione alle caratteristiche "intrinseche" del PM che ne determinano la tossicità.

Capitolo 3 Quadro Normativo di riferimento

L'evoluzione delle caratteristiche quali-quantitative della contaminazione ambientale da parte di composti chimici inquinanti di origine antropica ha reso necessaria la definizione e il periodico aggiornamento di valori limite, standard di qualità, metodologie di controllo e norme tecniche (quali le caratteristiche merceologiche dei combustibili, il controllo dei processi industriali, la pianificazione territoriale, ecc.).

Alcuni organismi scientifici internazionali, tra cui la World Health Organization (WHO), hanno fissato linee guida per la protezione della salute umana anche per la qualità dell'aria. Dette linee guida derivano dalla conoscenza dei rapporti causa/effetto e dalla individuazione della concentrazione di effetto nullo sull'uomo. Esse sono relative solo ad un certo numero di inquinanti atmosferici per i quali le conoscenze scientifiche, relative agli effetti sull'uomo, sono state giudicate sufficientemente accettabili. La loro periodica revisione è prevista dall'ufficio WHO competente (European Center for Environment and Health). Pertanto, la realizzazione di leggi adeguate alla gestione dei problemi relativi all'inquinamento atmosferico rappresenta solo la parte conclusiva di un complesso processo che comprende:

- studi di tipo clinico ed epidemiologico, che determinano l'esposizione e il rischio, inteso come la probabilità che un organismo incorra in effetti negativi a seguito dell'esposizione di un certa durata a determinati livelli di concentrazione di una sostanza;
- definizione di linee guida, di solito determinate tramite l'identificazione di valori di soglia di non effetto o di soglia minima di effetto;
- definizione degli standard di qualità dell'aria e dei criteri tecnici che regolamentano tutto il processo di misura, acquisizione ed elaborazione dei dati.

Nella legislazione italiana il materiale particolato atmosferico compare con la definizione di "polveri totali sospese" (TSP) nel DPR n. 203 del 24 Maggio 1988, che recepisce diverse direttive comunitarie concernenti norme in materia di qualità dell'aria e inquinamento prodotto da grandi impianti industriali. Nel D.M. del 15 Aprile 1994 (successivamente aggiornato dal D.M. del 25 Novembre 1994) vengono definite norme tecniche in materia di livelli di attenzione e allarme per gli inquinanti atmosferici nelle aree urbane e in particolare per il PM₁₀. La normativa attualmente in vigore è il Decreto Ministeriale n. 155 del 2010, che stabilisce per gli inquinanti quali il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, il materiale particolato, il piombo, il benzene ed il monossido di carbonio, i seguenti parametri:

- valori limite e le soglie di allarme;
- margine di tolleranza e le modalità secondo le quali tale margine deve essere ridotto nel tempo;
- termine entro il quale il valore limite deve essere raggiunto;
- criteri per la raccolta dei dati inerenti la qualità dell'aria ambiente, i criteri e le tecniche di misurazione, con particolare riferimento all'ubicazione ed al numero minimo dei punti di campionamento, nonché alle metodiche di riferimento per la misura, il campionamento e l'analisi;
- soglia di valutazione superiore, soglia di valutazione inferiore e criteri di verifica della classificazione delle zone e degli agglomerati;
- modalità per l'informazione da fornire al pubblico sui livelli registrati di inquinamento atmosferico ed in caso di superamento delle soglie di allarme;
- formato per la comunicazione dei dati.

Il Decreto, inoltre, specifica il significato di alcuni termini, come:

- "*ossidi di azoto*": la somma di monossido e biossido di azoto effettuata in parti per miliardo ed espressa come biossido di azoto in microgrammi per metro cubo;

- PM_{10} : la frazione di materiale particolato sospeso in aria ambiente che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale particolato di diametro aerodinamico di 10 μm con una efficienza di campionamento pari al 50%;
- $PM_{2,5}$: la frazione di materiale particolato sospeso in aria ambiente che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale particolato di diametro aerodinamico di 2,5 μm con una efficienza di campionamento pari al 50%;
- *livello*: concentrazione nell'aria ambiente di un inquinante in un dato periodo di tempo.

Per la *valutazione dei livelli* sono previste delle tecniche di rilevazione con metodi indicativi che integrino i metodi di analisi e sono precisati gli obiettivi per la qualità dei dati.

Il Decreto impone la classificazione delle zone monitorate e la sua revisione almeno ogni 5 anni.

Per il particolato sono previste delle deroghe per i superamenti dovuti ad eventi naturali o allo spargimento di sale sulle strade e inoltre è prevista la realizzazione di reti regionali per il monitoraggio del $PM_{2,5}$. Nella Tabella 1 sono riportati i valori soglia previsti dal D.M. n. 155/2010.

Tabella 1 - Valori soglia per gli inquinanti normati dal D.M. n.155/2010

Inquinante	Valore Limite per la protezione della salute umana	Periodo di mediazione	Numero massimo di superamenti in un anno civile
Monossido di Carbonio(CO)	10 mg/m ³	Max media giornaliera calcolata su 8 ore	
Biossido di Azoto (NO ₂)	200 µg/m ³	1 ora	18 volte
	40 µg/m ³	Anno civile	
	Soglia di allarme 400 µg/m ³	1 ora (su 3 ore consecutive)	
Biossido di Zolfo (SO ₂)	350 µg/m ³	1 ora	24 volte
	125 µg/m ³	24 ore	3 volte
	Soglia di allarme 500µg/ m ³	1 ora (su 3 ore consecutive)	
Particolato Fine (PM ₁₀)	50 µg/m ³	24 ore	35 volte
	40 µg/m ³	Anno civile	
PM _{2,5} - FASE I	25 µg/m ³	Anno civile	
PM _{2,5} - FASE II	Valore limite, da raggiungere entro il 1°gennaio 2020, valore indicativo 20 µg/m ³	Anno civile	
Ozono (O ₃)	120 µg/m ³	Max media 8 ore	25 volte
	Soglia di informazione, 180 µg/m ³	1 ora	
	Soglia di allarme, 240 µg/ m ³	1 ora	
	Valore obiettivo per la protezione della vegetazione, AOT40 (valori orari) come media su 5 anni: 18.000 (µg/m ³ /h)	Da maggio a luglio	
	Obiettivo a lungo termine per la protezione della vegetazione, AOT40 (valori orari) 6.000 (µg/ m ³ /h)	Da maggio a luglio	
Benzene (C ₆ H ₆)	5 µg/m ³	Anno civile	
Benzo[a]pirene (C ₂₀ H ₁₂)	1 ng/m ³	Anno civile	
Piombo (Pb)	0,5 µg/m ³	Anno civile	
Arsenico (As)	6,0 ng/m ³	Anno civile	
Cadmio (Cd)	5,0 ng/m ³	Anno civile	
Nichel (Ni)	20,0 ng/m ³	Anno civile	

Materiali e metodi

Capitolo 4 Area di Studio

Negli ultimi decenni è cresciuto l'interesse per l'inquinamento dell'aria per gli effetti sulla salute umana, sugli ecosistemi e sui manufatti. Il seguente lavoro rappresenta, per l'Area di Napoli (e Provincia) il primo studio organico di caratterizzazione chimica del PM₁₀ finalizzato all'identificazione delle principali sorgenti di emissione del particolato.

La città di Napoli (40°50'00.0"N 14°15'00.0"E) è una delle città italiane più densamente popolate (8164,32 abitanti/km²) ed è caratterizzata dalla presenza di un ampio centro urbano con una rete stradale molto trafficata. E' una città costiera, si affaccia, infatti, sul Mar Mediterraneo e come tale presenta un elevato traffico navale (commerciale, turistico, pubblico e privato). Il porto di Napoli uno dei più importanti porti d'Europa, occupa la insenatura naturale più a nord del Golfo di Napoli e si estende per oltre 20 km in lunghezza dal centro della città verso la sua parte orientale. A soli circa 4 km dal centro di Napoli, inoltre, si trova l'aeroporto internazionale di Napoli – Capodichino a ridosso di una zona fortemente abitata.

L'area di Napoli è caratterizzata, quindi, da differenti condizioni ambientali legate non solo alle funzionalità naturali (es. sali marini e sabbia sahariana), ma anche alle innumerevoli interazioni tra gli interventi e le attività antropiche.

4.1 - Stazioni di campionamento

A seguito di una attenta valutazione territoriale dell'area urbana e suburbana della città di Napoli, sono stati selezionati due siti, rappresentativi di differenti scenari emissivi e condizioni ambientali, Le stazioni, site nella città di Napoli, sono state denominate:

- **NA01** - Area suburbana - Stazione di background - Osservatorio Astronomico
- **NA06** - Area urbana - Stazione di traffico urbano - Museo Nazionale

NA01 è una stazione di background suburbano localizzata nei pressi dell'Osservatorio Astronomico di Napoli che si erge sulla collina di Miradois, un'altura vicina alla Reggia borbonica di Capodimonte (14°15'12.28"E ,40°51'44.79"N) (Figura 3). Il campionatore appartenente alla rete di monitoraggio dell'aria dell'Ente Regionale dell'Ambiente in Campania (ARPAC) è immerso nel verde; la stazione non è, pertanto, direttamente influenzata da agglomerati urbani o siti industriali. Nella zona sussiste comunque una pressione antropica legata prevalentemente alle emissioni di traffico veicolare, la stazione, infatti, dista poche centinaia di metri dalla Tangenziale di Napoli che collega la città all'autostrada A1 ed A3.



Figura 3 - NA01 - Area suburbana - Stazione di background – Osservatorio Astronomico.

La stazione **NA06** (Figura 4) situata a pochi km a sud dalla stazione NA01, in pieno centro cittadino, ben rappresenta un tipico sito urbano. L'area, infatti, oltre ad essere densamente popolata, è caratterizzata dalla presenza di numerose attività commerciali, di scuole e di una rete stradale intensamente trafficata. Il campionatore, anch'esso appartenente alla rete di monitoraggio dell'aria dell'Ente Regionale dell'Ambiente in Campania (ARPAC) è situato in prossimità del Museo Nazionale ($14^{\circ}15'5.54''E$, $40^{\circ}51'12.74''N$).



Figura 4 - NA06 - Area urbana - Stazione di traffico urbano - Museo Nazionale.

In seguito, al fine di estendere lo studio anche al territorio di un Comune della Provincia di Napoli ad elevata pressione ambientale, a campagna di monitoraggio già avviata, è stata inserita nella rete una terza stazione collocata a Caivano, Comune oggi ricadente nel territorio individuato come

“Terra dei Fuochi”, interessato da frequenti segnalazioni di incendi incontrollati di rifiuti solidi urbani, speciali e di provenienza riconducibile alle attività agricole. La stazione di Caivano, quindi, è rappresentativa di un’area extra urbana a forte impatto ambientale. Il campionatore, appartenente all’Azienda Natura S.r.l. appaltata dal Comune di Caivano, è collocato in zona periferica, scarsamente trafficata, nei pressi del Deposito dei pullman Angelino (14°18'30.98"E,40°59'31.72"N) (Figura 5).



Figura 5 – Caivano - Area extraurbana - deposito Angelino.

Capitolo 5 Campionamento ed analisi dei campioni

Il campionamento delle particelle aerodisperse nell'atmosfera viene eseguito per rispondere a diversi quesiti tra i quali determinare la conformità con gli standard di qualità dell'aria; valutare l'estensione e le cause delle deposizioni e della riduzione della visibilità; migliorare le conoscenze delle proprietà chimico fisiche dell'inquinamento atmosferico; attribuire i vari costituenti chimici del materiale particellare aerodisperso alle loro sorgenti emissive [9].

A seconda dell'obiettivo posto, sia esso la valutazione di standard di qualità dell'aria, o degli effetti sulla salute umana o sugli ecosistemi, è necessario selezionare la miglior metodologia di campionamento e la miglior metodologia analitica. I requisiti generali necessari a soddisfare tutti gli obiettivi del campionamento dell'aerosol atmosferico sono: l'efficienza del campionamento, la selezione di ben definite frazioni dimensionali; mezzi filtranti compatibili con i metodi di analisi scelti; volumi di aria campionata stabili ed in grado di fornire un deposito sufficiente per le analisi

desiderate (senza intasamento del filtro); superfici di campionamento che non reagiscano con le specie da misurare. Nella realtà non esiste un unico sistema di campionamento che soddisfi ad un tempo tutte le necessità. In questo studio, è stato scelto il PM₁₀ come frazione di interesse. La scelta di questa frazione è dipesa principalmente dalla necessità di approfondire lo studio della distribuzione e della composizione chimica del PM₁₀ nell'area campana ed in particolare determinarne sia la frazione di origine naturale che antropogenica.

5.1 - Scelta del mezzo filtrante

La scelta del mezzo filtrante rappresenta un compromesso fra le seguenti esigenze:

- efficienza di filtrazione;
- perdita di carico ridotta sul mezzo filtrante durante il campionamento;
- minimizzazione degli artefatti nella fase di campionamento (cattura di gas da parte del mezzo filtrante, evaporazione di sostanze volatili);
- bianchi idonei all'analisi chimica dei composti che costituiscono il campione di PM₁₀.

Il giusto compromesso tra queste esigenze è stato raggiunto mediante l'utilizzo di filtri in fibra di quarzo (Frisenette, QM-A, Ø 47 mm). Tale tipologia di filtri è tra quelle consigliate dalla norma UNI EN 14907:2005 poiché presenta un'elevata efficienza di filtrazione ($\geq 99.5\%$), una ridotta perdita di carico e bianchi idonei all'analisi chimica soprattutto per quanto riguarda la determinazione dei metalli e degli Idrocarburi Policiclici Aromatici.

5.2 - Strategia di campionamento e campionamento

Il campionamento è stato strutturato in 4 campagne, di circa 15 giorni ognuna, distribuite uniformemente nelle diverse stagioni nell'arco di un anno. Il campionamento, nell'arco dell'intero anno, è stato effettuato in parallelo, prima tra i due siti (NA01 ed NA06) e poi, a partire dalla campagna primaverile, anche con il sito di Caivano. Il campionamento è stato effettuato su base temporale di 24 h in accordo con la normativa UNI-EN 12341, utilizzando simultaneamente per ciascuna stazione due campionatori a basso volume (Low Volume Sampler – LVS), della ditta TCR Tecora® Skypost (Figura 6)



Figura 6 - Campionatore TCR Tecora® Skypost PM₁₀

Il campionatore è dotato di un sistema automatico per il controllo della portata volumetrica, che rimane costante fino ad una caduta di pressione sul mezzo filtrante pari a 25 kPa, in corrispondenza di un valore di portata volumetrica di 2,3 m³/h ($V_{std} = 55 \text{ m}^3/24\text{h}$). La portata è stata misurata in continuo ed il suo valore non doveva differire più del 5%. Il campionatore è anche in grado di misurare la temperatura dell'aria campionata in prossimità del mezzo filtrante nell'intervallo compreso tra -30°C ÷ +45°C, sia in fase di campionamento che di attesa, ed è in grado di attivare un allarme se la temperatura in prossimità del mezzo filtrante eccede oltre la temperatura ambiente per più di 5°C e per un tempo maggiore di 30 minuti consecutivi.

L'aspirazione del particolato avviene attraverso l'apertura circonferenziale posta tra l'alloggiamento e la piastra circolare. L'apertura di aspirazione è protetta da pioggia e neve mediante un'apposita copertura. All'interno dell'orifizio di prelievo, il flusso d'aria viene accelerato attraverso 8 ugelli impattatori, per poi essere diretto verso la superficie d'impatto. In seguito, il flusso d'aria passa attraverso un tubo d'areazione che conduce al supporto filtrante.

L'utilizzo contemporaneo di due campionatori per ciascuna stazione ha garantito l'acquisizione di una quantità sufficiente di campione da sottoporre alle successive analisi chimiche, mentre il campionamento in parallelo tra le tre stazioni, ha permesso un confronto più omogeneo tra i risultati.

La campagna di raccolta dei campioni di particolato atmosferico (PM₁₀) è iniziata nel mese di Ottobre 2012 e si è conclusa nel mese di Settembre 2013.

5.3 Determinazione della concentrazione di PM₁₀

I filtri raccolti e ritenuti validi, durante tutta la campagna di monitoraggio e per tutte e tre le stazioni, sono risultati in totale pari a 336 e distribuiti così come riportato in Tabella 2.

Tabella 2 - Numero di campioni stagionali per ciascun sito

Stagione	NA01 Numero filtri	NA06 Numero filtri	Caivano Numero filtri
Autunno	54	50	-
Inverno	26	30	-
Primavera	30	30	26
Estate	30	30	30

La misura della concentrazione in massa del materiale particellare è stata effettuata mediante il metodo gravimetrico, secondo la normativa UNI-EN 12341, come differenza tra la massa del filtro campionato e la massa del filtro non campionato.

L'analisi gravimetrica è un metodo che richiede un rigoroso protocollo di operazioni di condizionamento e manipolazione, necessarie per ridurre le numerose fonti di incertezza che si potrebbero riflettere sulla determinazione della concentrazione di materiale particellare, compromettendone così il significato.

La procedura impiegata per la sua determinazione ha previsto un trattamento pre- e post-campionamento. Nel trattamento di pre-campionamento, dopo aver verificato visivamente che i filtri da utilizzare non presentassero fori, particelle estranee o altre imperfezioni, si è proceduto al condizionamento dei filtri mantenendoli ad una temperatura compresa tra 20±1°C ed un'umidità relativa (RH) pari al 50±5% per 48 ore. Infine, si è effettuata la pesata dei filtri (identificati numericamente) per registrarne la massa (W₁) prima del campionamento.

Nel trattamento post-campionamento, i filtri sono stati mantenuti per 48 ore nelle stesse condizioni di temperatura e umidità relativa utilizzate per il loro pre-condizionamento. Successivamente ne è stata effettuata la pesata per registrarne la massa (W₂) dopo il campionamento.

La concentrazione del materiale particellare espresso in µg/m³ è stata determinata attraverso l'applicazione della seguente formula:

$$PM_{10} = (W_2 - W_1) \times 10^6 / V_{std}$$

Tutte le pesate pre e post-campionamento, sono state effettuate in triplicato, sempre con la stessa bilancia analitica elettronica (Sartorius con precisione pari a ± 0,00001 mg) rispondente ai requisiti previsti dalla norma italiana UNI-EN 12341 (Figura 7). Il controllo di qualità della pesata è stato effettuato utilizzando una massa di controllo.



Figura 7 - Bilancia analitica Sartorius.

5.4 - Trattamento dei campioni per le determinazioni analitiche

I campioni selezionati sono stati trattati al fine di determinarne la composizione chimica. Dopo aver determinato la concentrazione in massa del PM, quindi, ciascun filtro è stato diviso in 2 parti di uguale superficie mediante appositi taglierini in ceramica e le due parti tagliate sono state pesate per determinarne il rapporto sul filtro intero in modo da poter correttamente risalire alla concentrazione iniziale. In particolare, avendo campionato due filtri in parallelo, per ciascun sito e per ogni giorno di campionamento, del primo filtro, una parte è stata destinata all'analisi in cromatografia ionica per la determinazione degli ioni solubili (composti inorganici cationici ed anionici), l'altra parte invece è stata analizzata mediante analizzatore CHN per la determinazione della componente carboniosa (carbonio organico, inorganico ed elementare).

Del secondo filtro, una parte è stata destinata all'analisi gas cromatografica per la determinazione dei microinquinanti organici (IPA), l'altra parte invece è stata sottoposta ad analisi ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) per la determinazione dei metalli.

Le porzioni di filtro sono state conservate in frigo a +4°C e al buio fino al momento delle determinazioni analitiche.

Capitolo 6 Determinazione cationi ed anioni

Gli ioni maggiormente presenti nei campioni di particolato atmosferico, sono SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} principalmente in forma di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NaCl , KCl , CaCl_2 , e sono generalmente analizzati mediante cromatografia a scambio ionico.

6.1 - Principi della cromatografia ionica

La cromatografia ionica è una tecnica di cromatografia liquida che si basa sul principio dello scambio ionico. Le tecniche di scambio ionico si basano su un equilibrio che si stabilisce tra ioni presenti in una soluzione (fase mobile) e ioni di uguale carica presenti sulla superficie di un solido (fase stazionaria).

Le principali componenti del cromatografo ionico sono:

- Fase stazionaria
- Fase mobile
- Soppressore
- Rivelatore

La fase stazionaria è costituita da una colonna in resina polimerica (miscela di stirene e divinilbenzene) su cui sono presenti gruppi funzionali sostituenti: per l'analisi dei cationi si hanno gruppi acidi (gruppi solfonici deprotonati), mentre per l'analisi degli anioni gruppi basici (es. gruppi amminici protonati).

La fase mobile è costituita da una soluzione acquosa, con una certa concentrazione di composti ionici in grado di sostituirsi agli ioni analiti ai gruppi funzionali della fase stazionaria: per l'analisi dei cationi una soluzione acida diluita (es. HCl o H_2SO_4), per l'analisi degli anioni una soluzione basica diluita (es. $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$).

Il soppressore è una resina scambiatrice a membrana, posta dopo la colonna cromatografica e prima del rivelatore, in grado di abbattere la conducibilità associata alla fase mobile: per l'analisi dei cationi è una resina con gruppi basici ($\sim\text{resina-OH}^-$), per gli anioni con gruppi acidi ($\sim\text{resina-H}^+$). Il soppressore viene continuamente rigenerato da una soluzione rigenerante che attraversa la resina scambiatrice a membrana.

Il rivelatore è un rivelatore di conducibilità (tutte le specie ioniche conducono corrente) che esprime il segnale in $\mu\text{S min}^{-1}$. Nei rivelatori elettrochimici l'applicazione di un potenziale elettrico agli elettrodi posti nella cella di flusso induce la migrazione degli analiti presenti in forma ionica verso i poli opposti alla loro carica. La conducibilità della soluzione è, quindi, direttamente proporzionale alla presenza e alla mobilità degli ioni in soluzione.

La cromatografia ionica è auspicabile soprattutto per i campioni di particelle perché rivela diversi ioni con una sola analisi e ci si può avvalere di una piccola porzione del filtro per l'estrazione dato il basso limite di rilevabilità.

6.2 - Procedura Analitica

6.2.1 - Pretrattamento: Estrazione della componente solubile

L'estrazione della frazione ionica (solubile in acqua) è stata effettuata mediante aggiunta di 15 mL di acqua MilliQ® (resistività 18 MΩ cm) al campione (50% di un filtro) posto in vial di plastica.

La vial è quindi posta in estrattore ad ultrasuoni (Sonica®) per 20 minuti. Al fine di ottenere un maggiore recupero delle specie ioniche presenti sul filtro, ogni campione è stato sottoposto a tre cicli di estrazioni con acqua MilliQ®.

L'estratto, dopo essere stato filtrato, mediante filtri in acetato di cellulosa (porosità 0,45 μm,) per evitare che il particolato staccatosi dal filtro interferisse nella fase di analisi, è stato trasferito in matraccio da 50 mL e portato a volume con acqua MilliQ®. Il campione è stato conservato, fino al momento dell'analisi, in frigo a + 4 °C per ridurre la potenziale perdita di composti volatili (es. NH₄NO₃).

6.2.2 - Analisi dei campioni in cromatografia ionica

Le analisi sono state effettuate mediante cromatografo ionico Metrohm 761 (Figura 8) dotato di un sistema integrato che include una pompa, una valvola di iniezione ed un detector oltre alla colonna e al soppressore autorigenerante.



Figura 8 - Cromatografo ionico IC - Metrohm 761

Per la determinazione degli anioni (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) si è utilizzata una fase stazionaria costituita da una colonna anionica SUPP 5, preceduta da una colonna di guardia SUPP 4/5. La fase mobile, in eluizione isocratica, era composta da una soluzione tampone di ioni carbonato/bicarbonato ($Na_2CO_3/NaHCO_3$) 3.2 mM in acqua MilliQ® (conducibilità 0.7 μS), con flusso di 1 mL/min. Per la determinazione dei cationi (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) si è utilizzata una fase stazionaria costituita da una colonna SUPP C4. La fase mobile, in eluizione isocratica, era composta da una soluzione 2 mM di acido ossalico ed acido nitrico in acqua Milli Q® (conducibilità 0.7 μS), con flusso di 1 mL/min. Nella Tabella 3 sono riportate le specifiche tecniche delle colonne e colonna di guardia utilizzate.

Tabella 3 - Specifiche tecniche per le colonne utilizzate.

Tipo di colonna	Dimensioni(mm)	Diametro delle particelle di riempimento (μm)	Gruppo funzionali
SUPP5	4x250	5	Alchil Ammonio quaternario
SUPP 4/5 Guard	4x250	5	Alchil Ammonio quaternario
C4	4x250	5	Acido Carbossilico

Per l'analisi quantitativa è stato necessario costruire una retta di calibrazione a partire da soluzioni standard (Std5-Std1) degli ioni in esame, ottenute da diluizioni successive della soluzione standard madre (O2Si ,1000 ppm) (Tabella 4). In base ai tempi di ritenzione è stato possibile identificare gli ioni in esame, mentre, in base al picco di conducibilità correlato alla concentrazione nota di standard è stato possibile quantificare le concentrazioni degli ioni nei campioni esaminati. Tutte le rette di taratura hanno mostrato un coefficiente di correlazione maggiore a 0,995.

Tabella 4 - Concentrazioni in ppm ($\mu g/mL$) delle specie contenute negli standard utilizzati per le rette di taratura.

Ioni	Std-1 ppm	Std-2 ppm	Std-3 ppm	Std-4 ppm	Std-5 ppm
Fluoruri	0,1	0,5	1	2	4
Nitrati	0,5	2,5	5	10	20
Solfati	0,5	2,5	5	10	20
Cloruri	0,5	2,5	5	10	20
Sodio	0,5	2,5	5	10	20
Ammonio	0,25	1,25	2,5	5	10
Potassio	0,25	1,25	2,5	5	10
Magnesio	0,5	2,5	5	10	20
Calcio	1	5	10	25	50

Inoltre, scegliendo a caso 10 filtri non campionati e sottoposti alla procedura di analisi adottata per i campioni sono state effettuate le analisi dei bianchi. Nella determinazione delle concentrazioni delle componenti ioniche dei campioni analizzati è stato sottratto l'eventuale contributo associato al bianco dei filtri.

Capitolo 7 Determinazione dei Metalli

Il D.M. 155/2010 prevede la determinazione di metalli quali: As, Cd, Pb e Ni, per i loro comprovati effetti tossici sulla salute umana. Oltre a questi, sono stati determinati altri metalli di particolare interesse igienico sanitario quali: Fe, Cu, Mn, V, Zn, Sb, Tl, Ag, Se, Cr, Ba, Mo e Co.

La determinazione dei campioni è stata effettuata mediante digestione acida in microonde (Microwave-Assisted Extration, MAE) seguita da analisi in spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) è una delle metodologie più usate per la determinazione della composizione in metalli del particolato atmosferico.

7.1 - Principi dell' ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

L'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) è uno strumento analitico di spettrometria altamente sensibile per la determinazione di diversi elementi che interfaccia una sorgente al plasma ad accoppiamento induttivo con uno spettrometro di massa a quadrupolo. Lo spettrometro di massa separa gli ioni delle specie chimiche presenti nel campione, generati dal plasma, in accordo con il loro rapporto massa/carica. Gli ioni del rapporto massa carica selezionato sono inviati ad un detector che determina il loro numero.

Lo strumento è costituito da 5 parti principali:

- Nebulizzatore
- Spray chambre
- Torcia al plasma
- Coni sampler e stimme
- Spettrometro di massa

Attraverso il nebulizzatore e la spray chamber il campione viene trasformato in microscopiche goccioline che costituiscono un flusso omogeneo. Il campione nebulizzato raggiunge dunque la torcia. La torcia è costituita da due tubi concentrici di quarzo e in essa viene generato il plasma. Gli atomi degli elementi chimici presenti nel campione subiscono:

- Desolvatazione: processo di separazione del solvente e scomposizione del campione in

particelle microscopiche

- Vaporizzazione: processo di decomposizione delle particelle in gas molecolare
- Atomizzazione: dissociazione degli atomi
- Ionizzazione: dissociazione degli ioni

La zona di interfaccia è il collegamento tra il sistema di generazione del plasma e lo spettrometro di massa. E' composta da due coni coassiali: il primo ha un foro di circa 1.1 mm ed è detto campionatore ("sampler"). Gli ioni prodotti dal plasma passano attraverso tale foro formando un getto supersonico. Successivamente attraverso il secondo cono chiamato scrematore ("skimmer") con un foro di circa 0.9 mm. Il fascio raggiunge infine la lente ionica che lo focalizza e lo dirige al quadrupolo. Nel quadrupolo gli ioni vengono separati mediante campi magnetici secondo il rapporto massa/carica (m/z) ovvero secondo la velocità con cui si muovono all'interno del quadrupolo che dipende dalla massa e dall'energia dello ione. Gli ioni in uscita dal quadrupolo vengono infine catturati da un rivelatore che funziona come contatore e produce segnali elettrici proporzionali al flusso ionico trasmesso dall'analizzatore di massa.

7.2 - Procedura Analitica

7.2.1 - Pretrattamento: digestione acida dei campioni

La disgregazione dei campioni è stata effettuata mediante digestione acida in microonde (Microwave-Assisted Extration, MAE). La scelta dei reagenti di digestione è essenziale per la misurazione della composizione elementare nei campioni di aerosol ed è uno dei passaggi critici della determinazione analitica. I reagenti scelti, infatti, devono dissolvere il campione nel modo più completo possibile e mantenere stabili gli elementi in soluzione. In questo studio i reagenti di digestione acida prescelti sono stati l' HNO_3 (J.T. Baker 69-70%) ed H_2O_2 (Carlo Erba, 30% m/m in H_2O) in rapporto 5:2 v/v. I campioni (50% del filtro) introdotti in contenitori chiusi (bombe) in Teflon, (materiale trasparente all'azione delle microonde, inerte all'azione degli acidi anche per temperature superiori a 230 °C e resistente alle alte pressioni) sono stati digeriti utilizzando il sistema di mineralizzazione a microonde 1200 Mega della Milestone® (Figura 9) con il seguente programma di temperatura:

- 180 °C per 20 minuti
- 220 °C per 20 minuti



Figura 9 - Mineralizzatore a microonde 1200 Mega Milestone®

Nella soluzione, le molecole polari e gli ioni subiscono un incremento di energia di rotazione del dipolo e di conduzione ionica tale da determinare un incremento rapido di calore della fase acquosa. Nelle molecole del campione, le microonde provocano un incremento dell'energia cinetica e quindi un riscaldamento, espansione e polarizzazione differenziale che provoca la rottura degli strati superficiali del materiale solido sottoponendolo all'attacco degli acidi caldi presenti.

La soluzione acida proveniente dalla mineralizzazione è stata filtrata con siringhe monouso munite di filtro in acetato di cellulosa ($0.45\ \mu\text{m}$) e trasferita in matraccio di plastica (Teflon) da 50 mL a cui è stata aggiunta una soluzione multi standard ($250\ \mu\text{g/L}$ di Scandio 45, Ittrio 89, Rodio 103 ed Indio 115). La soluzione risultante è stata portata a volume con acqua MilliQ® e posta direttamente nelle celle del porta campioni dell'ICP-MS.

7.2.2 - Analisi dei campioni in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

L'analisi all'ICP-MS ha previsto in questo studio l'utilizzo del modello Agilent 7500 ce (Figura 10).



Figura 10 - ICP-MS Agilent 7500 ce

All'avvio dello strumento è stato necessario effettuare una procedura di ottimizzazione, in quanto vi è una stretta e diretta dipendenza tra intensità del segnale e condizioni operative. Per far ciò si è utilizzato una "tuning solution" (soluzione 1% di Li, Y, Co, Tl, Ce - Ultra Scientific), che permette di ottimizzare il flusso di argon nel nebulizzatore, il voltaggio delle lenti ioniche e la potenza di radio frequenza da impostare per la torcia. Al contempo permette di minimizzare la produzione di ioni con carica doppia (essa aumenta con la diminuzione del flusso di argon nel nebulizzatore e dipende dalla posizione del plasma rispetto ai coni della regione interfaccia) nonché la produzione di ioni molecolari come gli ossidi (essa diminuisce al diminuire del flusso di argon nel nebulizzatore e dipende dalla posizione del plasma rispetto ai coni della regione di interfaccia).

Terminata la fase di ottimizzazione, si è proceduto all'aspirazione del campione che una volta nebulizzato, raggiungeva la torcia al plasma (9000°C). Gli elementi analizzati e i relativi isotopi sono riportati in Tabella 5.

Per l'analisi quali-quantitativa, è stato necessario costruire una retta di calibrazione utilizzando una soluzione multi-elemento (Agilent, 10 mg/L). Dalla soluzione multi elemento è stata preparata una soluzione madre a una concentrazione pari a 500ppb, dalla quale sono state effettuate opportune diluizioni in un range compreso tra 0,1 e 250 ppb. Per la quantificazione degli analiti, il software ha messo in relazione la concentrazione con l'intensità del segnale e per la correzione di eventuali variazioni nella risposta strumentale si è utilizzata la metodica basata sull'uso degli standard interni (250 ppb di Scandio 45, Ittrio 89, Rodio 103 ed Indio 115), che ha previsto l'utilizzo di più di uno standard interni per avere una similarità sia con la massa degli elementi che con l'efficienza di

ionizzazione. Il coefficiente di correlazione di Pearson è risultato sempre maggiore di 0,995 per tutti gli elementi ricercati.

Tabella 5 - Elementi analizzati e i relativi isotopi considerati

	Al	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Se	Tl	V	Zn	Mo	Sb	Sn	Ag
Isotopi	27	75	137	110 111 114	59	52	63	56	55	60	206 207 208	78	205	51	66	95	121	118 120	107

Inoltre, scegliendo a caso dieci filtri non campionati e sottoposti alla procedura di analisi adottata per i campioni sono state effettuate le analisi dei bianchi dei filtri. Nella determinazione delle concentrazioni dei metalli dei campioni analizzati è stato sottratto l'eventuale contributo associato al bianco dei filtri.

Capitolo 8 Determinazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici

Il D.M. 155/2010 prevede la determinazione del solo Benzo[a]pirene, ma, per avere una visione compositiva più ampia, sono stati determinati anche altri IPA particolarmente interessanti dal punto di vista igienico-sanitario, quali: Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benzo[a]antracene, Crisene, Benzo[b+k]fluorantene, Benzo[a]pirene, Indeno[1,2,3cd]pirene, Dibenz[a,h]antracene, Benzo[g,h,i]perilene. La determinazione analitica degli IPA in esame, è stata effettuata mediante GC-MS previo pretrattamento del campione.

8.1 - Principi della Gas - Cromatografia

La gas-cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa è attualmente la tecnica più comunemente utilizzata per l'analisi di inquinanti organici volatili in campioni ambientali, in quanto combina il vantaggio della separazione di miscele della tecnica gas cromatografica con le capacità di riconoscimento e quantificazione della spettroscopia di massa.

Il sistema è così composto:

- Sorgente di gas di trasporto
- Iniettore
- Colonna
- Rilevatore

La gas-cromatografia ad alta risoluzione, o capillare, adoperava una colonna tubolare con un film della fase stazionaria sulle pareti interne. La colonna capillare è realizzata in silice fusa, molto resistente e flessibile e con una superficie interna che migliora le prestazioni del capillare e diminuisce l'assorbimento dei componenti attivi. Lo scopo della gas-cromatografia è quello di separare miscele complesse, componenti fortemente relazionate chimicamente e fisicamente o anche miscele consistenti in una vasta gamma di componenti. Uno dei rilevatori più frequentemente utilizzati è quello a spettrometria di massa. Le sostanze introdotte nello spettrometro sono trasformate in ioni per mezzo di un fascio elettronico di energia appropriata (70-eV); gli elettroni sono generati da un filamento incandescente di tungsteno. Gli ioni formati si frammentano, vengono accelerati, focalizzati ed analizzati in funzione del loro specifico rapporto massa/carica (m/z); si ottiene così una rappresentazione, lo spettro di massa, che è unica per ogni composto.

8.2 - Procedura Analitica

8.2.1 - Pretrattamento: estrazione degli IPA

La metodica di estrazione per gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), prevista dalla normativa italiana, prevede l'impiego di un comune bagno ad ultrasuoni. Gli ultrasuoni hanno in generale il pregio della rapidità e semplicità, ma la scarsa standardizzazione può rendere molto diversa da caso a caso l'efficienza della procedura. Gli IPA sono presenti a livello di tracce nel particolato atmosferico, per cui è molto importante che durante l'estrazione sia accuratamente evitata la contaminazione del campione. Questo richiede solventi con un grado di purezza elevato ed una rigorosa pulizia della strumentazione (es. vials) prima di procedere.

Il filtro, piegato e maneggiato con accuratezza con pinzette in plastica per evitare la rimozione e la contaminazione del particolato adeso, è stato posto in una vial di vetro ambrata. Nella vial sono stati aggiunti 10 mL di diclorometano (Sigma Aldrich) nei quali il filtro doveva risultare completamente immerso. La vial è stata posta nel bagno ad ultrasuoni (SONICA®) per un tempo di estrazione pari a 30 minuti.

L'estratto è stato successivamente filtrato mediante filtri in acetato di cellulosa (porosità 0,45 μm) per evitare che il particolato staccatosi dal filtro interferisse nella fase di analisi e trasferito in un'altra vial. Spesso a questa fase è seguita una fase di purificazione dell'estratto (che potrebbe presentarsi intensamente colorato in giallo), data la grande quantità di composti organici presenti nel PM che potrebbero interferire nell'analisi dei composti di interesse. L'eventuale purificazione è stata effettuata mediante estrazione in fase solida (SPE), utilizzando una colonnina pre-impaccata con gel di silice e sodio solfato anidro. La colonnina, dopo essere stata condizionata con 5 ml di

diclorometano, è stata caricata con il campione in esame e successivamente lavata con *n*-esano. In tal modo sono eluite le impurezze lasciando gli analiti in colonna che sono stati recuperati mediante successiva eluizione con una miscela di 20 ml di diclorometano/*n*-esano (3:2 v/v). Gli eluati raccolti sono stati concentrati con evaporatore rotante (25°C, pressione ridotta) e poi portati completamente a secco in corrente di N₂. Il campione, è stato ripreso con 500 µL di una soluzione di standard interni di Fenantrene-*d*10, Crisene-*d*10, Perilene-*d*12 (O2Si) ad una concentrazione pari a 250 ppb.

8.2.2 - Analisi dei campioni in Gas- Cromatografia

L'identificazione e la quantificazione dei singoli IPA è stata effettuata utilizzando la tecnica GC/MS, facendo uso di IPA isotopicamente marcati aggiunti al campione quali standard interni.

L'analisi all'GC-MS ha previsto in questo studio l'utilizzo del gas cromatografo modello Agilent 6890, equipaggiato con una colonna capillare ed iniettore split/splitless ed accoppiato ad uno spettrometro di massa (Agilent 5973 Inert) con ionizzazione per bombardamento di elettroni (EI) (Figura 11).



Figura 11 - GC (Agilent 6890) MS (Agilent 5973)

La fase stazionaria è costituita da colonna capillare DB-5MS (polidimetildifenilsilossani R) di dimensioni 30 m x 0.32 mm con spessore di fase stazionaria pari a 0.25 µm. L'estratto purificato e concentrato è stato iniettato mediante iniezione split/splitless (rapporto di iniezione 1/10) e sottoposto a un programma di temperature pre-impostato:

- 110°C per un min
- Aumento di 25°C/min fino a 180°C
- 5°C/min fino 290°C

- 2°C/min fino 310°C

Il gas carrier utilizzato è stato l'elio, il cui flusso è stato mantenuto a 1 mL/min. Il cromatogramma può essere ricavato in Total ion current (TIC), se tutti gli ioni presenti nello spettro di massa vengono sfruttati, o in singol ion monitoring (SIM), se la scansione interessa non l'intero intervallo di masse considerato ma soltanto alcuni gli ioni caratteristici dell'analita da determinare; quest'ultima modalità garantisce una maggiore sensibilità dell'analisi. In questo lavoro, quindi, si è utilizzata la modalità SIM nell'intervallo di massa da 178 a 276 uma.

I singoli IPA (Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benzo[a]antracene, Crisene, Benzo[b+k]fluorantene, Benzo[a]pirene, Indeno[1,2,3cd]pirene, Dibenzo[a,h]antracene, Benzo[g,h,i]perilene) sono stati identificati dal cromatogramma, in base al loro tempo di ritenzione, e ai rapporti m/z dei loro ioni caratteristici (Tabella 6).

Tabella 6 - Massa, m/z degli ioni caratteristici di ciascun IPA e degli standard interni

Composti	Sigla	Massa	Numero di anelli	Ioni caratteristici m/z
Fenantrene- <i>d</i> 10	Phed10	188,3	3	188
Fenantrene	Phe	178,2	3	178-179
Antracene	Ant	178,2	3	178-89
Fluorantene	Flu	202,2	4	202-101
Pirene	Pyr	202,2	4	202-101
Benzo[a]antracene	BaA	228,3	4	228-114
Crisene- <i>d</i> 10	Chrd10	228,3	4	240
Crisene	Chr	228,3	4	228-114
Benzo[b+k]fluorantene	B[b+k]F	252,3	5	252-126
Benzo[a]pirene	B[a]P	252,3	5	252-253
Perilene- <i>d</i> 12	Pryd12	264	5	264
Indeno[1,2,3-cd]pirene	I[1,2,-cd] P	276,3	6	276-138
Dibenzo[a,h]antracene	Db[a,h]A	278,3	5	278-139
Benzo[g,h,i]perilene	B[g,h,i]P	276,3	6	276-138

Per l'analisi quantitativa è stato necessario costruire una retta di calibrazione a partire da soluzioni standard (Std7-Std1) degli ioni in esame, ottenute da diluizioni successive della soluzione standard madre IPA-EPA 610 (O2Si, 1000 ppm) (Tabella 7).

Alle soluzioni di standard sono stati aggiunti gli standard interni (O2Si, 10000 ppm) costituita da Fenantrene-*d*10, Crisene-*d*10, Perilene-*d*12 a concentrazione pari a 250 ppb, per correggere

eventuali variazioni nella risposta strumentale. Per ogni analisi cromatografica è stata eseguita l'integrazione dei segnali d'interesse mediante software e sono stati calcolati i rapporti tra l'area dell'IPA nativo e quella del suo standard interno. Il coefficiente di correlazione delle rette di taratura per gli analiti in esame è risultato sempre maggiore di 0,995.

Tabella 7 - Concentrazioni in ppb delle specie contenute negli standard utilizzati per le rette di calibrazione.

Composti	Std 1 ppb	Std 2 ppb	Std 3 ppb	Std 4 ppb	Std 5 ppb	Std 6 ppb	Std 7 ppb
Fenantrene	5	10	25	50	100	250	500
Antracene	5	10	25	50	100	250	500
Fluorantene	5	10	25	50	100	250	500
Pirene	5	10	25	50	100	250	500
Benzo[a]antracene	5	10	25	50	100	250	500
Crisene	5	10	25	50	100	250	500
Benzo[b+k]fluorantene	5	10	25	50	100	250	500
Benzo[a]pirene	5	10	25	50	100	250	500
Indeno[1,2,3-cd]pirene	5	10	25	50	100	250	500
Dibenzo[a,h]antracene	5	10	25	50	100	250	500
Benzo[g,h,i]perilene	5	10	25	50	100	250	500

Capitolo 9 Carbonio Organico, Inorganico ed Elementare

La componente carboniosa, costituita da Carbonio Organico (OC), Carbonio Elementare (EC) ed Inorganico (IC), è la frazione preponderante nei campioni di particolato atmosferico (PM₁₀) ed è stata analizzata mediante analizzatore CHN.

9.1 - Principi dell'analizzatore CHN

L'analizzatore CHN consiste sostanzialmente in un gas cromatografo combinato con una fornace. Il filtro punzonato viene caricata in piccole capsule di Sn (1x1cm). La capsula va lasciata cadere all'interno di un tubo di quarzo pre-riscaldato a 1300°C, accompagnata da un flusso di elio. A questo punto lo strumento libera ossigeno puro, che produce una "combustione flash" della capsula di Sn e del campione contenuto. Il carbonio viene trasportato con il flusso di He attraverso una sostanza ossidante (anidride wolframica) e successivamente attraverso una riducente (rame metallico), posizionate sempre nel tubo di quarzo. La parte ossidante serve a formare gli ossidi degli atomi di CNH, mentre quella riducente serve ad abbattere l'eccesso di ossigeno. Gli ossidi così ottenuti entrano in una colonna cromatografica di gel di silice, che li trattiene e li rilascia con tempi

diversi. Uscita dalla colonna, la CO₂ passa attraverso il ponte di Winston, un dispositivo che compara la conducibilità elettrica del gas puro di He con quella del gas che porta con sé molecole di CO₂, stimando così per confronto la quantità di CO₂ presente.

9.2 - Procedura analitica

La determinazione del carbonio è stata effettuata mediante l'utilizzo di un analizzatore CHN (Flash EA 1112) (Figura 12).



Figura 12 - Analizzatore CHN (Flash EA 1112)

Per la determinazione del Carbonio organico, elementare ed inorganico, è stato utilizzato il metodo Zappoli [30] schematizzato in Figura 13.

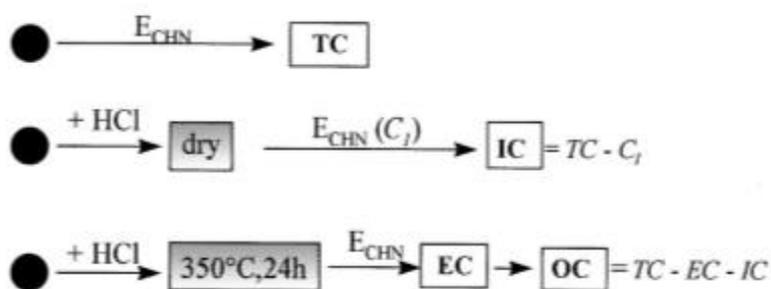


Figura 13 – Determinazione mediante il metodo Zappoli

Il metodo prevede la suddivisione del filtro in 3 parti attraverso l'utilizzo di una idonea punzonatrice. Una porzione di filtro è stata analizzata tal quale per la determinazione del Carbonio

Totale (TC), inserendo la capsula in stagno contenete la porzione di filtro punzonata (diametro pari a 0,95 cm) nel tubo in quarzo dell'analizzatore.

La seconda porzione del filtro è stata trattata con HCl 1N e posta per 24h in essiccatore al fine di allontanare il Carbonio Inorganico. La successiva analisi permette la determinazione analitica del Carbonio Organico ed Elementare (C1) residui. La concentrazione del Carbonio Inorganico (IC), infine, è stata ottenuta per differenza tra TC e C1. La terza porzione del campione è stata pre-trattata con HCl 1N e posta in muffola a 350°C per 24h, al fine di allontanare sia la componente organica che inorganica. La successiva analisi permette la determinazione analitica del Carbonio Elementare (EC) residuo. Il Carbonio Organico (OC) si ottiene per differenza tra TC, IC ed EC.

Per l'analisi quantitativa è stato necessario costruire una retta di calibrazione a partire dallo standard di Carbonato di Sodio (Sigma- Aldrich) in un range tra 5- 160 µgC (Tabella 8). In base all'area sottesa al picco correlata alla concentrazione nota di standard è stato possibile quantificare le concentrazioni di carbonio nei campioni in esame.

Tabella 8 - Concentrazioni in µg del Carbonato di Sodio e del Carbonio utilizzati per le curve di taratura.

Composti	Std 1	Std 2	Std 3	Std 4	Std 5	Std 6	Std 7
Carbonato di Sodio (µg)	0,05	0,160	0,330	0,520	0,790	1,060	1,470
Carbonio (µg)	5,50	17,60	36,30	57,20	86,90	118,60	161,70

Inoltre, scegliendo a caso dieci filtri non campionati e sottoposti alla procedura di analisi adottata per i campioni sono state effettuate le analisi dei bianchi dei filtri. Nella determinazione delle concentrazioni delle specie carboniose nei campioni analizzati è stato sottratto l'eventuale contributo associato al bianco dei filtri

Capitolo 10 Limiti di rivelabilità in IC, ICP-MS, GC-MS e CHN

In generale, le prestazioni di differenti procedimenti analitici vengono spesso messe a confronto facendo riferimento ai rispettivi limiti di rivelabilità. Il limite di rivelabilità non è però soltanto una caratteristica importante di un procedimento analitico, ma la sua conoscenza è requisito indispensabile per esprimere in modo corretto il risultato di un'analisi chimica. Considerata la matrice analizzata ed il supporto di campionamento (il filtro) si è deciso di esprimere il limite di

rivelabilità (LOD – Limit Of Detection) come limite di rivelabilità del metodo (MDL – Measured Detection Limit) che viene riferito alle condizioni sperimentali applicate ed è pari al prodotto della deviazione standard (σ) per t di student ($1-\alpha=0,975$) del valore medio dei bianchi filtro. Nelle Tabelle 9-12 sono riportati i valori di LOD per le analisi svolte rispettivamente in Cromatografia a scambio ionico, in ICP-MS, in GC-MS e in analizzatore CHN.

Tabella 9 – Limite di rivelabilità per le specie ioniche

Specie	LOD (ppm)
Sodio	0,08
Ammonio	0,06
Potassio	0,08
Magnesio	0,06
Calcio	0,09
Fluoruri	0,01
Nitrati	0,10
Solfati	0,09
Cloruri	0,10

Tabella 10 – Limite di rivelabilità per i metalli

Specie	LOD (ppb)
Al	4,00
As	0,12
Ag	0,07
Be	0,10
Cd	0,04
Co	0,03
Cr	0,40
Cu	0,30
Fe	3,00
Mn	0,10
Mo	0,06
Ni	0,10
Pb	0,12
Se	0,20
Tl	0,03
V	0,12

Tabella 11 – Limite di rivelabilità per gli IPA

Specie	LOD (ppb)
Fenantrene	1,73
Antracene	2,17
Fluorantene	0,94
Pirene	0,37
Benzo [a] Antracene	0,72
Crisene	0,51
Benzo [b+k] Fluorantene	0,54
Benzo[a] Pirene	0,35
Indeno [1,2,3-CD]Pirene	0,33
Dibenzo [a, h]Antracene	0,65
Benzo [g, h, i]Perilene	0,35

Tabella 12 – Limite di rivelabilità per TC, IC ed EC

Specie	LOD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
TC	0,12
IC	0,013
EC	0,088

Risultati

Capitolo 11 Risultati e discussioni

L'analisi gravimetrica e le analisi finalizzate alla caratterizzazione chimica del PM, sono state condotte nei campioni del periodo primaverile (dal 28/05/2013 all' 11/06/2013), estivo (16/07/13 al 30/07/13), autunnale (dal 16/10/2012 all' 11/11/2012) ed invernale (dal 13/03/2013 al 27/03/2013). In totale sono stati analizzati 336 campioni di cui 140 della stazione NA01, 140 della stazione NA06 e 56 della stazione del Comune di Caivano.

11.1 - Concentrazioni del PM₁₀

Il Decreto Ministeriale n. 155 del 13 agosto 2010, fissa il valore limite per il PM₁₀ pari a 40 µg/m³ come media annuale e pari a 50 µg/m³ come media giornaliera.

La determinazione della concentrazione in massa (µg/m³) del PM₁₀, mediante analisi gravimetrica, ha portato per ciascun sito di campionamento (NA01, NA06 e Caivano) ai risultati riportati graficamente nelle Figure 14-17 relativi ai dati giornalieri per ogni campagna stagionale.

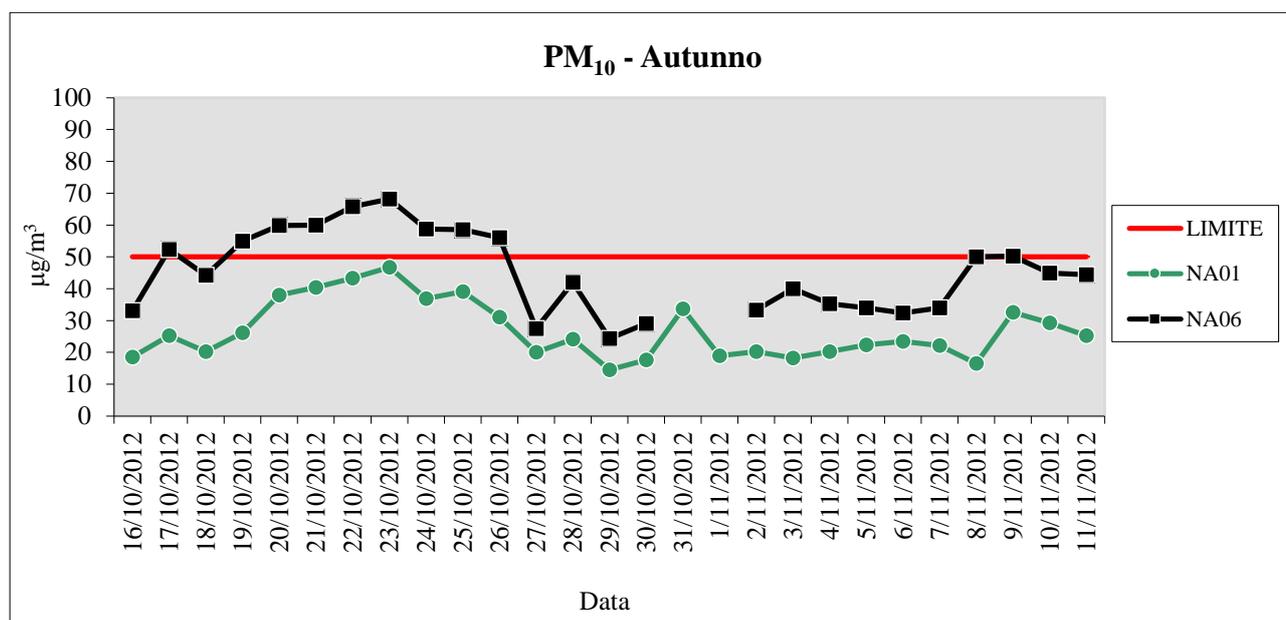


Figura 14 - Andamento giornaliero del PM₁₀ nella stagione autunnale per i siti NA01 e NA06.

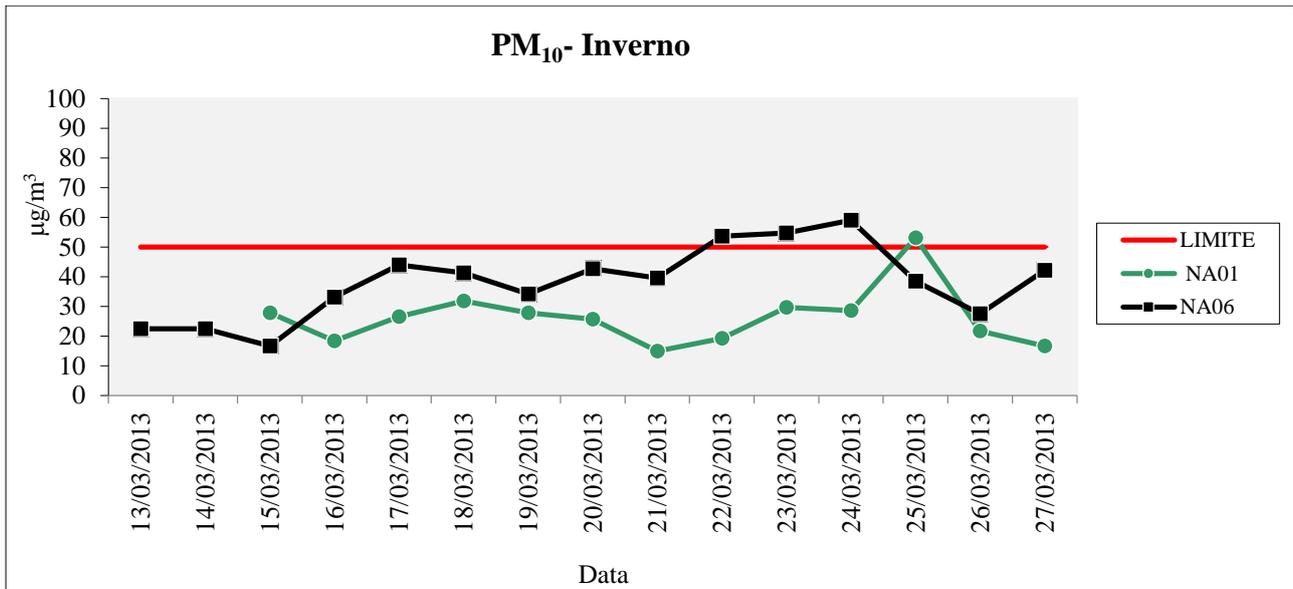


Figura 15 - Andamento giornaliero del PM₁₀ nella stagione invernale per i siti NA01 e NA06.

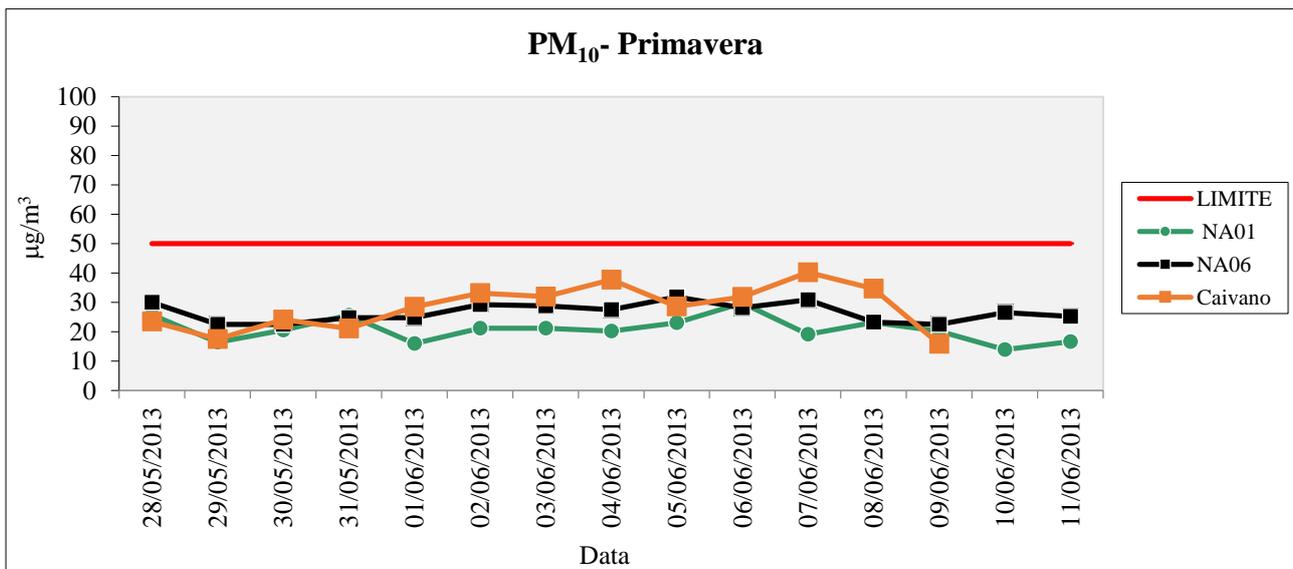


Figura 16 - Andamento giornaliero del PM₁₀ nella stagione primaverile per i siti NA01, NA06 e Caivano.

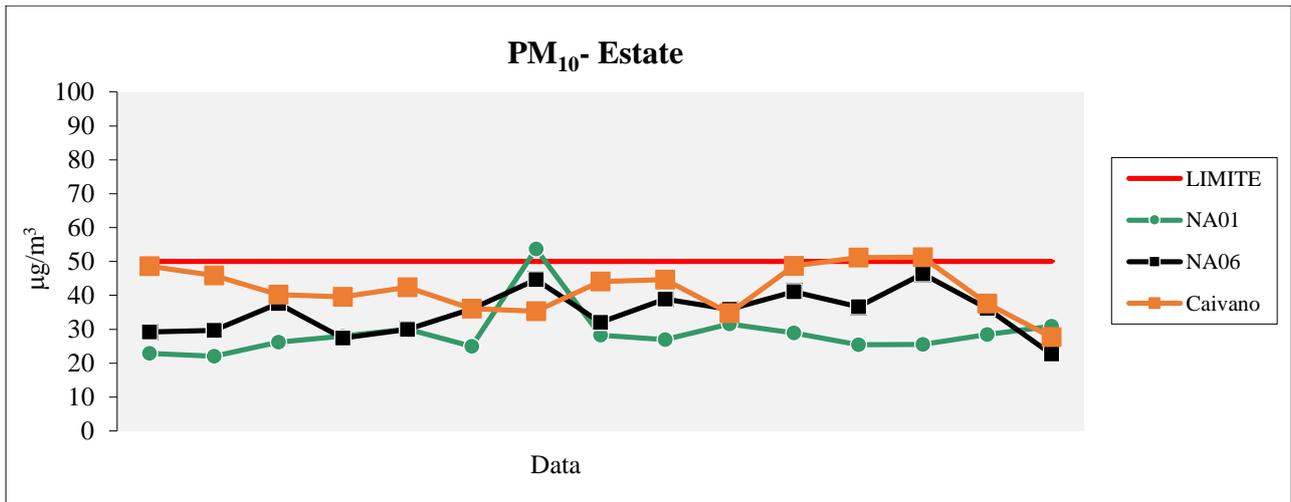


Figura 17 - Andamento giornaliero del PM₁₀ nella stagione estiva per i siti NA01, NA06 e Caivano.

Come evidenziato dai grafici, i livelli di PM₁₀ mostrano andamenti simili nelle tre stazioni, con valori giornalieri sempre più alti per le stazioni NA06 e Caivano rispetto al sito di background NA01. Le concentrazioni più elevate di PM₁₀, sono state registrate nella stagione autunnale ed invernale, con una netta tendenza al superamento del valore limite giornaliero fissato per il PM₁₀ (50 µg/m³) per il solo sito urbano NA06, con punte massime pari a circa 70 µg/m³. Nel sito NA01 si è verificato un solo sfioramento nel periodo estivo. Nel sito di Caivano, infine, per le stagioni, primaverile ed estiva (le sole monitorate) si osserva un andamento giornaliero di PM₁₀ simile al sito NA06, anche se con concentrazioni leggermente superiori, con un numero di sfioramenti pari a 2 su 27 giorni di campionamento.

Nella Tabella 13, sono riportati i dati di statistica descrittiva (numero di campioni, media, minimo, massimo, 25° e 75° percentile delle concentrazioni di PM₁₀ e numero di sfioramenti) per ciascun sito in esame e per ogni stagione di campionamento.

Tabella 13 - Statistica descrittiva del PM₁₀

DATI STATISTICA DESCRITTIVA		NA01	NA06	CAIVANO
AUTUNNO	Numero Campioni	54	50	-
	Media	26,05	45,32	-
	Max	46,73	68,18	-
	Min	18,55	33,09	-
	25°percentile	19,09	34,00	-
	75°percentile	32,36	56,00	-
	Numero di Sforamenti	0	10	-
INVERNO	Numero Campioni	26	30	-
	Media	26,34	38,18	-
	Max	53,18	59,09	-
	Min.	15,00	16,73	-
	25°percentile	19,27	30,36	-
	75°percentile	28,64	43,36	-
	Numero di Sforamenti	0	3	-
PRIMAVERA	Numero Campioni	30	30	26
	Media	20,82	26,06	28,35
	Max	29,82	31,82	40,18
	Min	13,91	14,82	15,82
	25°percentile	19,09	24,05	23,45
	75°percentile	23,09	29,05	33,18
	Numero di Sforamenti	0	0	0
ESTATE	Numero Campioni	30	30	30
	Media	29,92	34,95	41,87
	Max	53,73	46,36	51,27
	Min	25,00	22,73	27,73
	25°percentile	26,18	29,77	36,82
	75°percentile	30,09	38,23	48,64
	Numero di Sforamenti	1	0	2

11.2 - Specie ioniche

Le specie ioniche solubili in acqua contribuiscono in larga parte alla massa del PM. Le tre specie che contribuiscono maggiormente alla massa del materiale particolare atmosferico sono lo ione nitrato (NO_3^-), lo ione solfato (SO_4^{2-}) e lo ione ammonio (NH_4^+). La somma in massa di queste tre specie, può essere utilizzata come stima del particolato secondario inorganico (SIA – Secondary Inorganic Aerosol) [9]. Le altre specie ioniche F^- e Cl^- per gli anioni e Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} per i cationi, rappresentano una minima parte della massa di particolato.

Nelle Tabelle 14 - 16 sono stati riportati per ciascun sito e per ciascun periodo di campionamento, la media del PM_{10} e degli ioni in esso determinati, la SIA e la SIA% rispetto al PM_{10} .

Tabella 14 -Concentrazioni medie del PM_{10} e della componente solubile in acqua su base stagionale –NA01

NA01				
	Autunno	Inverno	Primavera	Estate
$\mu\text{g}/\text{m}^3$				
PM_{10}	26,05	26,34	20,82	29,92
F^-	0,15	0,05	0,07	0,08
Cl^-	0,42	1,00	0,57	0,64
NO_3^-	2,66	2,75	1,40	1,65
SO_4^{2-}	3,13	2,44	2,53	2,98
Na^+	1,76	1,64	0,83	0,80
NH_4^+	0,46	0,43	0,42	0,77
K^+	0,52	0,31	0,16	0,30
Mg^{2+}	0,36	0,30	0,24	0,20
Ca^{2+}	1,47	0,36	0,53	0,25
SIA	6,25	5,62	4,35	5,40
SIA%	24,00	21,33	20,89	18,04
Σ Specie Ioniche	10,36	8,23	6,11	6,95

Tabella 15 - Concentrazioni medie del PM₁₀ e della componente solubile in acqua su base stagionale –NA06

NA06				
	Autunno	Inverno	Primavera	Estate
µg/m³				
PM ₁₀	45,32	38,20	26,06	34,95
F ⁻	0,83	0,04	0,05	0,14
Cl ⁻	1,51	2,21	0,84	0,63
NO ₃ ⁻	4,79	2,57	2,10	1,81
SO ₄ ²⁻	4,7	2,41	2,91	5,35
Na ⁺	1,81	2,44	1,13	0,77
NH ₄ ⁺	0,67	0,26	0,48	1,36
K ⁺	1,19	0,4	0,12	0,52
Mg ²⁺	0,40	0,48	0,33	0,20
Ca ²⁺	1,90	0,74	0,61	0,53
SIA	10,16	5,24	5,49	8,52
SIA%	22,42	13,71	21,06	24,34
∑ Specie Ioniche	15,46	9,30	7,68	10,54

Tabella 16 - Concentrazioni medie del PM₁₀ e della componente solubile in acqua su base stagionale - Caivano

Caivano				
	Autunno	Inverno	Primavera	Estate
µg/m³				
PM ₁₀	-	-	28,35	41,87
F ⁻	-	-	0,07	0,07
Cl ⁻	-	-	0,67	1,87
NO ₃ ⁻	-	-	2,79	2,29
SO ₄ ²⁻	-	-	3,03	2,36
Na ⁺	-	-	1,10	1,71
NH ₄ ⁺	-	-	0,69	0,22
K ⁺	-	-	0,15	0,31
Mg ²⁺	-	-	0,40	0,21
Ca ²⁺	-	-	0,29	0,66
SIA	-	-	6,51	4,87
SIA%	-	-	22,96	11,63
∑ Specie Ioniche	-	-	8,45	7,76

Nei siti in esame la componente ionica percentuale sul particolato medio campionato è risultata compresa tra il 20 e 30 %. Tale contributo percentuale è dovuto quasi esclusivamente alla componente secondaria (SIA%), la quale rappresenta più del 60% della frazione ionica.

Lo ione ammonio è la specie che dovrebbe neutralizzare le specie acide come solfati e nitrati; la neutralizzazione dello ione solfato è favorita rispetto a quella dello ione nitrato, con la formazione del solfato di ammonio (specie termicamente molto stabile). Lo ione nitrato, invece, interagisce prevalentemente con lo ione ammonio determinando la formazione del nitrato di ammonio, specie termicamente poco stabile a temperature superiore a 20 °C. Nelle stagioni calde (primavera e estate), il particolato rivela, quindi, frazioni di nitrati inferiori rispetto a quelle presenti nelle stagioni più fredde.

Per analizzare più dettagliatamente la natura e l'apporto delle singole specie ioniche rilevate, nelle Figure 18- 20 sono stati riportati i grafici relativi ai contributi (espressi in neq/m³) delle singole specie sulla composizione della frazione ionica totale nei 4 periodi di indagine per le stazioni NA01 e NA06 e nei 2 periodi di indagine nella stazione di Caivano.

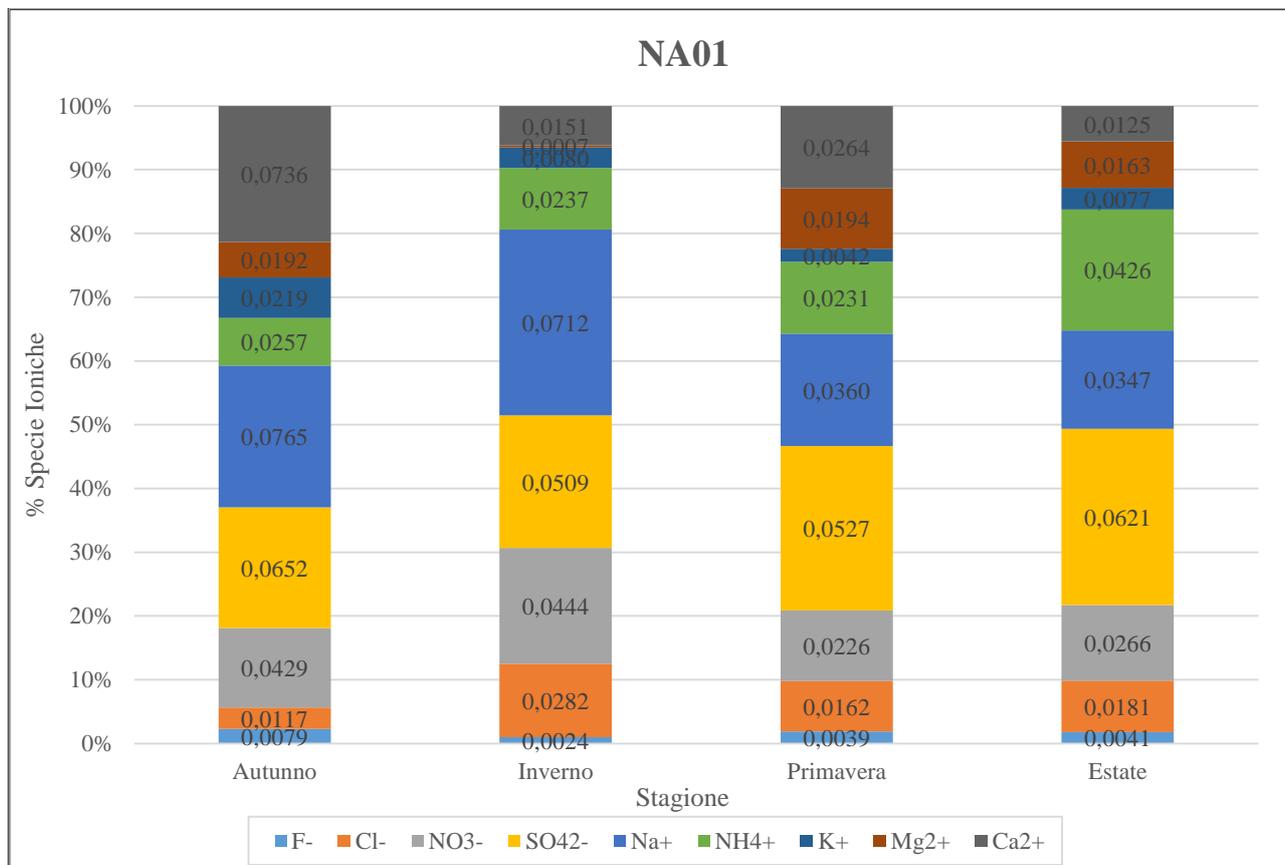


Figura 18 - Distribuzione media percentuale delle specie ioniche nel PM₁₀ per le quattro campagne stagionali relative al sito NA01. I numeri all'interno rappresentano le concentrazioni medie (neq/m³).

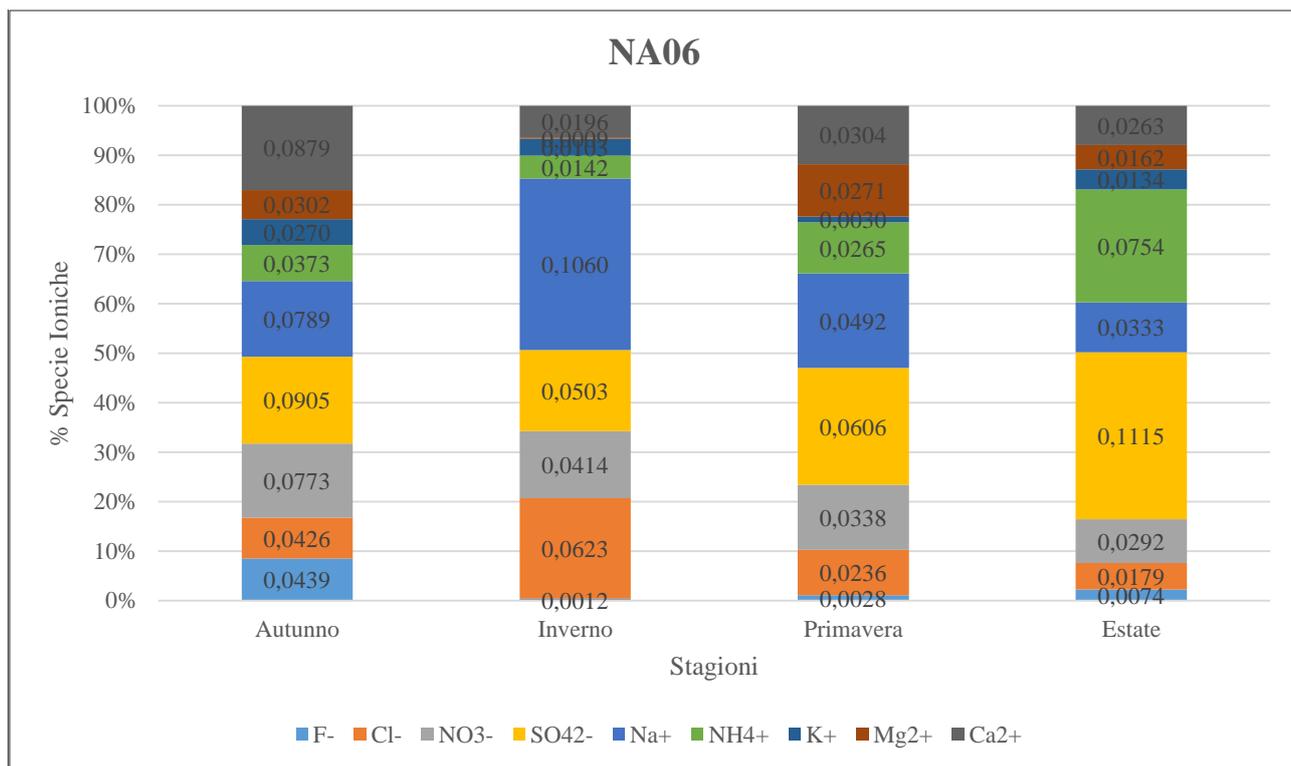


Figura 19 - Distribuzione media percentuale delle specie ioniche nel PM₁₀ per le quattro campagne stagionali relative al sito NA06. I numeri all'interno rappresentano le concentrazioni medie (neq/m³).

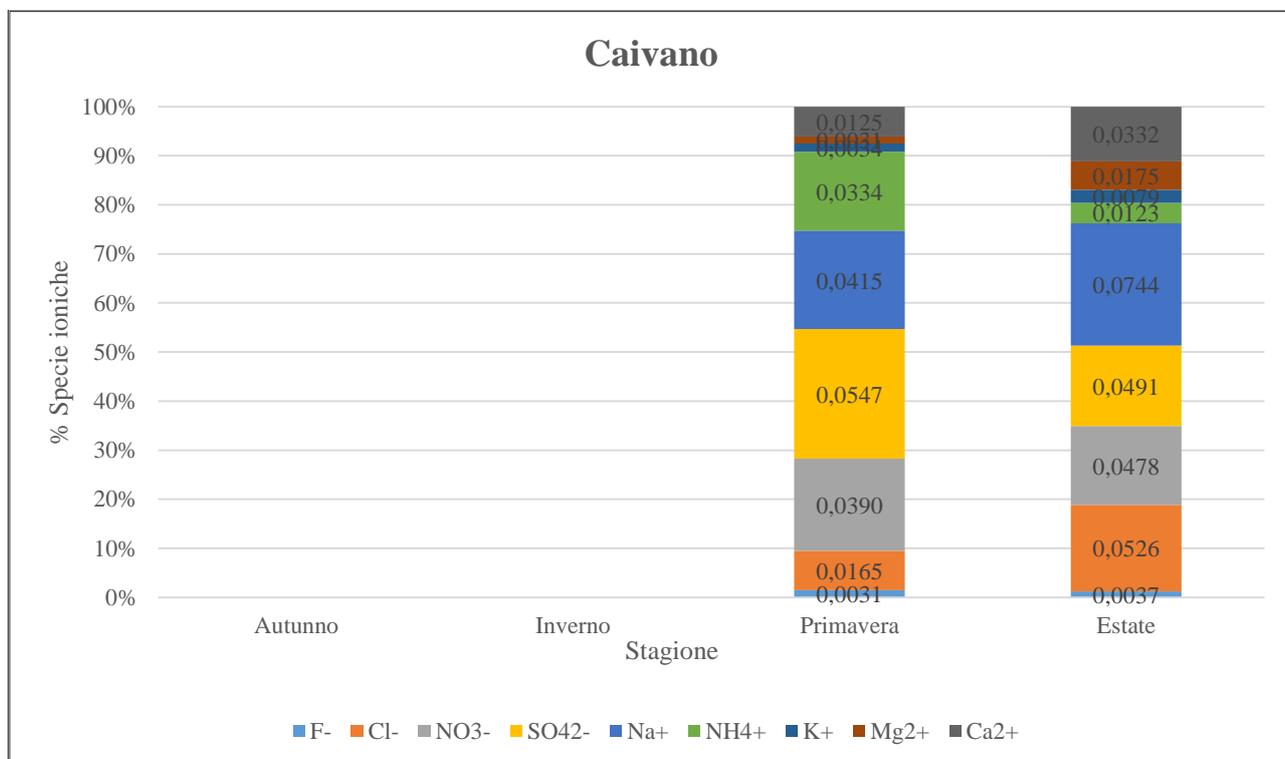


Figura 20 - Distribuzione media percentuale delle specie ioniche nel PM₁₀ per le due campagne stagionali relative al sito Caivano. I numeri all'interno rappresentano le concentrazioni medie (neq/m³).

Dai grafici di distribuzione delle specie ioniche emerge come lo ione ammonio, che deriva per lo più dall'ammoniaca biogenica e che dovrebbe neutralizzare quasi quantitativamente gli acidi forti (acido nitrico e solforico) risulta sistematicamente in concentrazioni minori rispetto a quelle attese.

La parte di solfato e di nitrato, non neutralizzata dallo ione ammonio, è stata calcolata in base al bilancio ionico, tra le concentrazioni determinate sperimentalmente di solfati e nitrati e di ione ammonio. Nel sito NA01 e NA06 il grado di neutralizzazione è risultato pari al 20% per le stagioni autunno, inverno e primavera e pari al 50% per la stagione estiva. Per il sito di Caivano la percentuale di neutralizzazione è risultata pari al 35% nel periodo primaverile e al 12,7% per quello estivo.

In tutti i siti in esame, quindi, il grado di neutralizzazione è risultato parziale, con valori minimi nella stagione estiva per il sito di Caivano. L'aerosol atmosferico delle aree in esame risulta, pertanto, possedere caratteristiche acide che possono portare a conseguenze significative sia per la salute umana sia per gli ecosistemi [31].

Inoltre, dall'analisi della composizione ionica del PM, è emerso che lo ione cloruro, che unitamente agli ioni sodio e potassio è associato alla componente marina, manifesta puntualmente un deficit rispetto al sodio. Ciò è probabilmente dovuto a reazioni di spostamento tra gli acidi ed il cloruro di sodio con la produzione di HCl, molto volatile, che può pertanto abbandonare le particelle sotto forma di vapore, con il risultato che il sodio in eccesso si ricombini con le specie acide dando origine nel particolato a combinazioni NaNO_3 o Na_2SO_4 [9].

La quantità di potassio presente, invece, è maggiore rispetto a quella derivante dalla frazione marina. E' possibile calcolare la quantità di potassio marino in base alla composizione media dell'acqua di mare. Sulla base della sua solubilità bisogna escludere la sua origine crostale, infatti, se fosse di origine crostale risulterebbe immobilizzato nel reticolo cristallino e di conseguenza difficile da determinare con la cromatografia ionica. La sua presenza è da associare maggiormente alla combustione di biomassa, all'attività degli impianti di smaltimento di rifiuti, ecc [9].

11.3 - Metalli

La frazione dei metalli che costituisce il particolato atmosferico risulta generalmente piuttosto modesta, essa, infatti, rappresenta mediamente il 2,5 % della massa totale del PM [31].

Per tutti i campioni in esame, è stata effettuata l'analisi quali-quantitativa mediante ICP-MS dei metalli particolarmente interessanti dal punto di vista igienico sanitario quali: As, Cd, Pb, Ni, Fe, Cu, Mn, V, Zn, Sb, Tl, Ag, Se, Cr, Ba, Mo, Co. Il D.M.n. 155/2010 fissa, però, i valori limite per la protezione della salute umana, su base annuale, solo per metalli Pb, As, Cd e Ni (Tabella 1).

Nelle Tabelle 17- 19 sono state riportate le concentrazioni medie stagionali (ng/m³) per i siti di campionamento NA01, NA06 e Caivano.

Tabella17 - Concentrazione medie stagionali degli elementi in esame per il sito NA01

NA01	Stagione			
	Autunno	Inverno	Primavera	Estate
PM ₁₀ (µg/m ³)	26,05	26,34	20,82	29,92
Metalli (ng/m³)				
Alluminio	106,12	81,42	77,72	171,09
Antimonio	26,13	0,00	1,90	0,32
Argento	6,98	11,80	2,94	24,32
Arsenico	0,72	0,04	0,00	0,00
Bario	26,48	25,41	38,59	55,67
Cadmio	0,22	0,00	0,26	0,00
Cobalto	0,09	0,00	0,00	0,00
Cromo	10,56	32,74	56,02	65,81
Ferro	468,52	127,43	111,33	187,39
Manganese	23,02	4,02	8,37	11,38
Molibdeno	2,77	0,25	0,02	0,00
Nichel	7,40	3,39	7,42	3,70
Piombo	8,34	3,07	19,94	6,14
Rame	2,58	30,67	47,27	70,49
Selenio	5,94	0,00	2,58	0,00
Tallio	0,01	0,00	0,00	0,00
Vanadio	4,30	3,38	0,00	0,00
Zinco	50,73	50,28	52,70	42,43
Totale Metalli	750,90	373,92	427,07	638,74
% Metalli sul PM	2,9	1,4	2,1	2,1

Tabella 18 - Concentrazione medie stagionali degli elementi in esame per il sito NA06

NA06	Stagione			
	Autunno	Inverno	Primavera	Estate
PM ₁₀ (µg/m ³)	45,32	38,2	26,06	34,95
Metalli (ng/m³)				
Alluminio	117,01	101,23	91,23	217,52
Antimonio	47,44	0,03	0,56	1,50
Argento	5,01	7,96	0,29	24,51
Arsenico	0,61	0,06	0,01	0,00
Bario	54,89	24,63	39,67	94,73
Cadmio	0,19	0,04	0,00	0,00
Cobalto	0,07	0,00	0,00	0,00
Cromo	12,00	46,25	44,73	59,22
Ferro	924,41	182,24	187,71	329,82
Manganese	30,51	4,76	9,09	15,58
Molibdeno	4,66	0,00	0,30	0,18
Nichel	9,04	3,03	7,27	10,63
Piombo	6,78	3,26	14,65	10,64
Rame	62,23	36,73	33,68	42,24
Selenio	4,10	0,00	0,00	1,27
Tallio	0,00	0,00	0,00	0,00
Vanadio	3,55	8,14	0,00	0,00
Zinco	45,01	32,93	33,29	83,65
Totale Metalli	1327,49	451,30	462,48	891,49
% Metalli	2,9	1,2	1,8	3,0

Tabella 19 - Concentrazione medie stagionali degli elementi in esame per il sito Caivano

Caivano	Stagione			
	Autunno	Inverno	Primavera	Estate
PM ₁₀ (µg/m ³)	-	-	28,35	41,87
Metalli (ng/m³)				
Alluminio	-	-	219,81	211,45
Antimonio	-	-	1,25	0,43
Argento	-	-	9,35	3,48
Arsenico	-	-	0,11	0,06
Bario	-	-	61,54	82,95
Cadmio	-	-	0,00	0,00
Cobalto	-	-	0,00	0,00
Cromo	-	-	62,42	87,30
Ferro	-	-	516,10	254,79
Manganese	-	-	16,38	12,91
Molibdeno	-	-	0,02	0,97
Nichel	-	-	10,95	5,75
Piombo	-	-	6,91	5,92
Rame	-	-	88,63	31,96
Selenio	-	-	10,04	0,00
Tallio	-	-	0,00	0,00
Vanadio	-	-	0,00	0,00
Zinco	-	-	83,94	66,54
Totale Metalli	-	-	1087,44	764,51
% Metalli	-	-	3,8	1,8

Dall'osservazione dei dati medi stagionali per ciascun elemento, non è possibile identificare un netto andamento tipico stagionale, fatta eccezione per gli elementi Al, Cr e Ba che esibiscono concentrazioni medie maggiori nella stagione estiva e per i metalli Mn, Sb e Fe che risultano, invece, prevalenti nella stagione autunnale.

La somma delle concentrazioni in massa dei diversi metalli rilevati costituisce in media l'1 ÷ 4 % della massa totale del PM₁₀ per tutti i siti in esame. Tra il sito NA01 e NA06 si osserva sempre una differenza sostanziale in termini di concentrazione, che risulta sostanzialmente superiore per il sito NA06, in particolare nella stagione autunnale ed estiva. Per gli elementi normati, i valori limite del

D.M. n. 155/2010 non sono mai stati superati per ciascun sito durante tutta la campagna di monitoraggio, fatta eccezione per il Ni (limite 20 ng/m³) per il quale nella sola stagione autunnale, si sono osservati 3 sforamenti nel sito NA06 (42,83 ng/m³, 24,87 ng/m³, 24,27 ng/m³) e 2 sforamenti (21,90 ng/m³, 29,75 ng/m³) nel sito NA01.

Nelle Figure 21-23 è riportata la composizione media percentuale di ogni singolo elemento considerato, rispetto al contributo totale dei metalli presenti nel PM. I dati si riferiscono, a titolo esemplificativo, alla sola stagione estiva, in quanto l'andamento percentuale dei metalli è risultato pressochè analogo in tutte le stagioni.

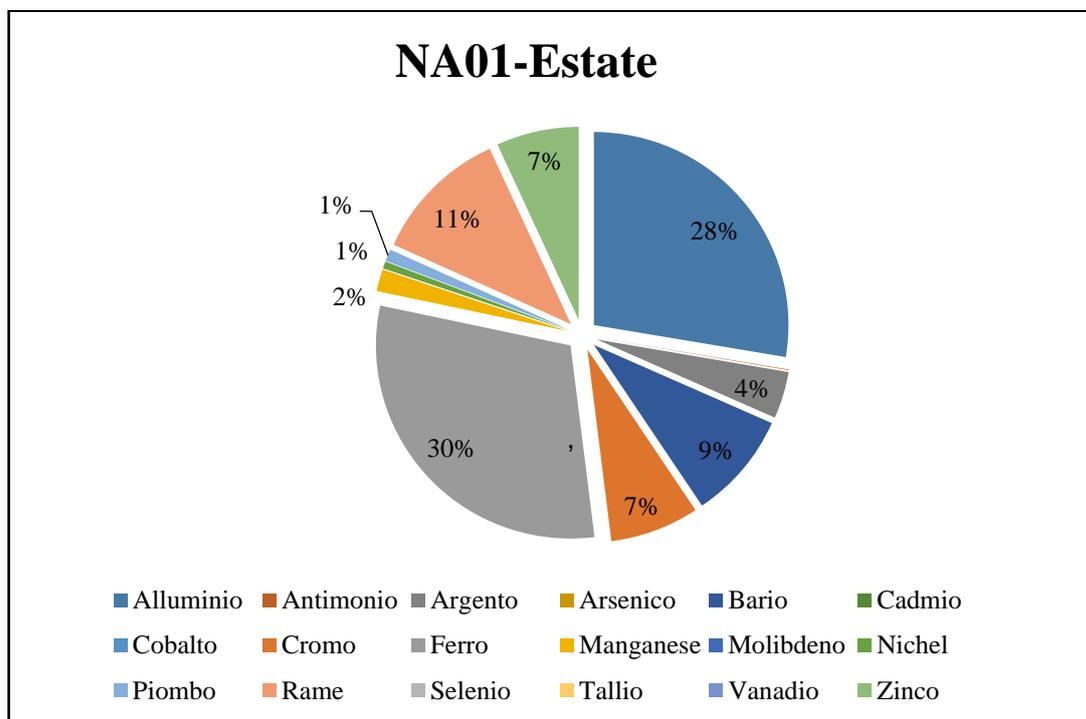


Figura 21 - Percentuale in massa dei singoli metalli sul totale degli stessi nel sito NA01.

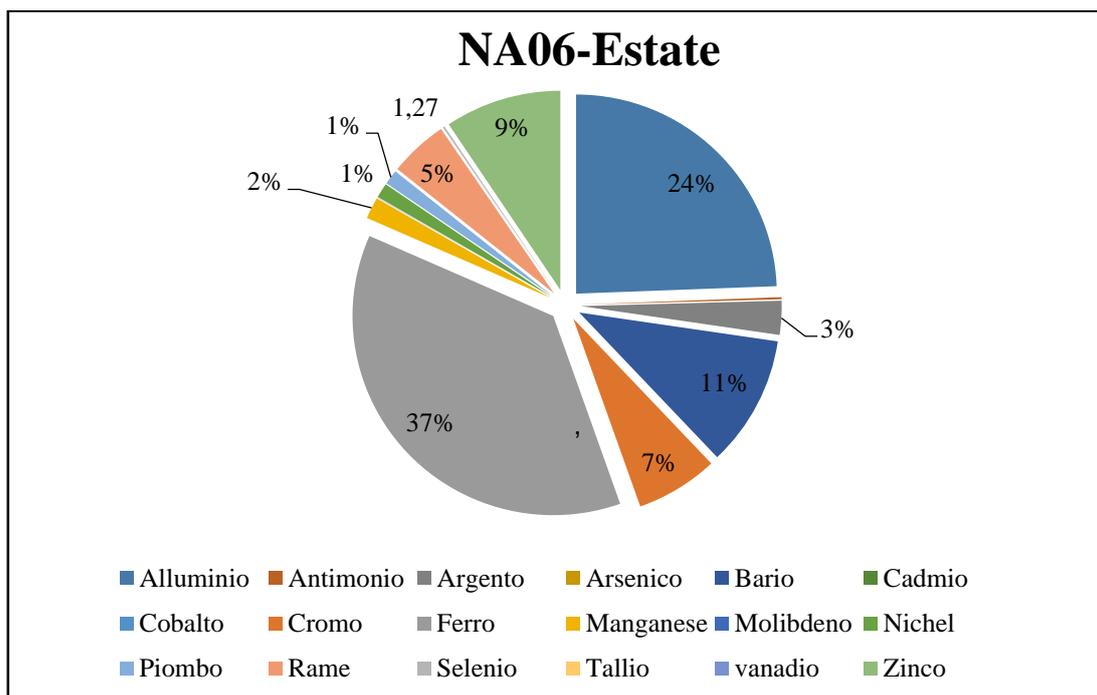


Figura 22 - Percentuale in massa dei singoli metalli sul totale degli stessi nel sito NA06.

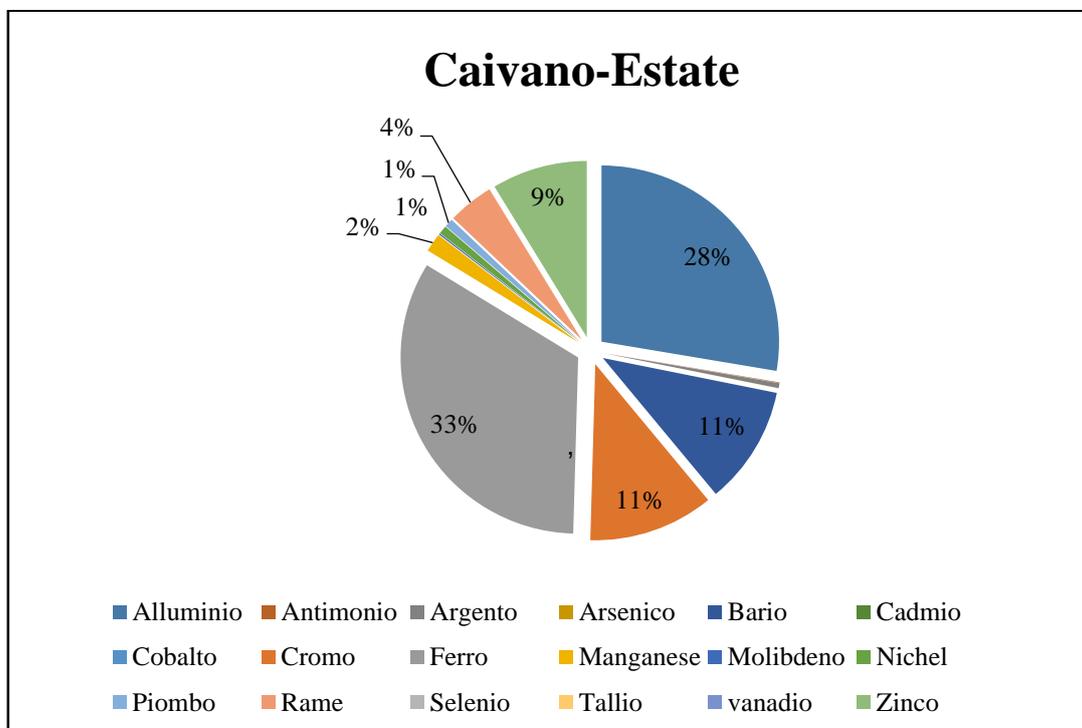


Figura 23 - Percentuale in massa dei singoli metalli sul totale degli stessi nel sito Caivano.

E' possibile notare come la percentuale maggiore in tutti i siti, sia rappresentata dal Fe e dall'Al che insieme rappresentano circa il 60% della composizione in metalli. Sia l'Alluminio che il Ferro possono essere sia di origine naturale (prevalentemente crostale) che antropogenica (prevalentemente traffico veicolare). Anche se il contributo percentuale di tali elementi è risultato paragonabile nei siti in esame, è comunque possibile osservare una netta differenza in termini di concentrazioni assoluta (Tabelle 17-19) tra il sito NA06 e NA01. Questo conferma la maggiore incidenza delle emissioni del traffico veicolare sul contributo delle specie metalliche presenti nel PM del sito urbano.

11.4 - Idrocarburi Policiclici Aromatici

Gli IPA sono generati dalla combustione incompleta o pirolisi di sostanze organiche durante processi industriali e civili e sono tra i microinquinanti organici i più diffusi nell'ambiente. Le principali sorgenti degli IPA sono i processi industriali (trasformazione di combustibili fossili, processi siderurgici, processi di incenerimento, produzione di energia termoelettrica, ecc.), il traffico autoveicolare e navale ed i sistemi di riscaldamento domestico.

Per tutti i campioni in esame, è stata effettuata l'analisi quali-quantitativa mediante GC-MS degli IPA particolarmente interessanti dal punto di vista sanitario quali: Fenantrene, Antracene, Fluorantene, Pirene, Benzo[a]antracene, Crisene, Benzo[b+k]fluorantene, Benzo[a]pirene, Indeno[1,2,3-c,d]perilene, Dibenzo[a,h]antracene, Benzo[g,h,i]perilene.

Il D.M. n 155/2010 fissa i valori limite per la protezione della salute umana, solo per il Benzo[a]pirene il cui limite di legge è pari a 1 ng/m^3 , calcolato come media su un anno civile.

Nelle Figure 24-27 sono riassunti graficamente l'andamento delle concentrazioni ng/m^3 dei singoli IPA considerati, nei 4 periodi di indagine per le stazioni di NA01 ed NA06 e nei 2 periodi di indagine per la stazione di Caivano.

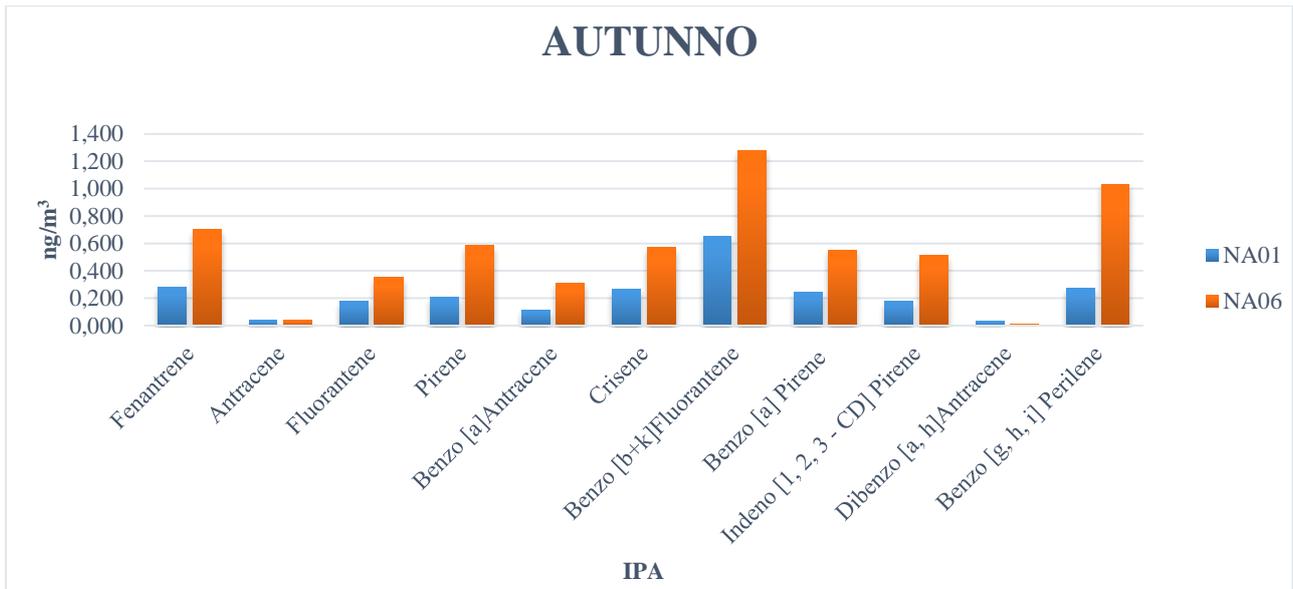


Figura 24 - Andamento delle concentrazioni (ng/m³) medie autunnali degli IPA considerati.

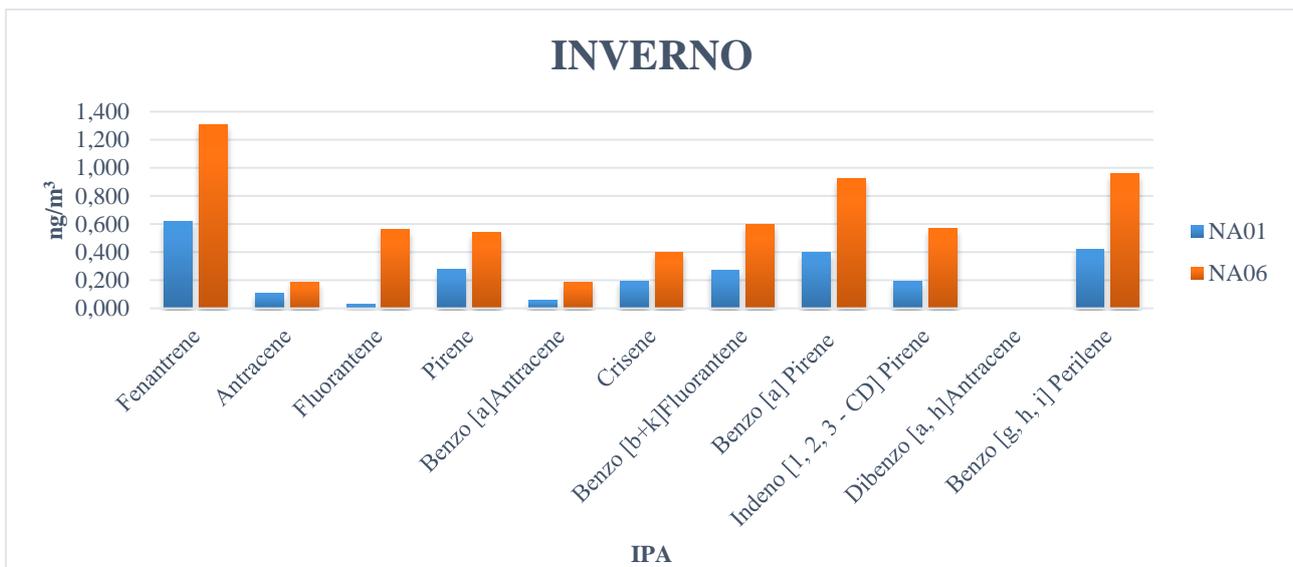


Figura 25 - Andamento delle concentrazioni (ng/m³) medie invernali degli IPA considerati.

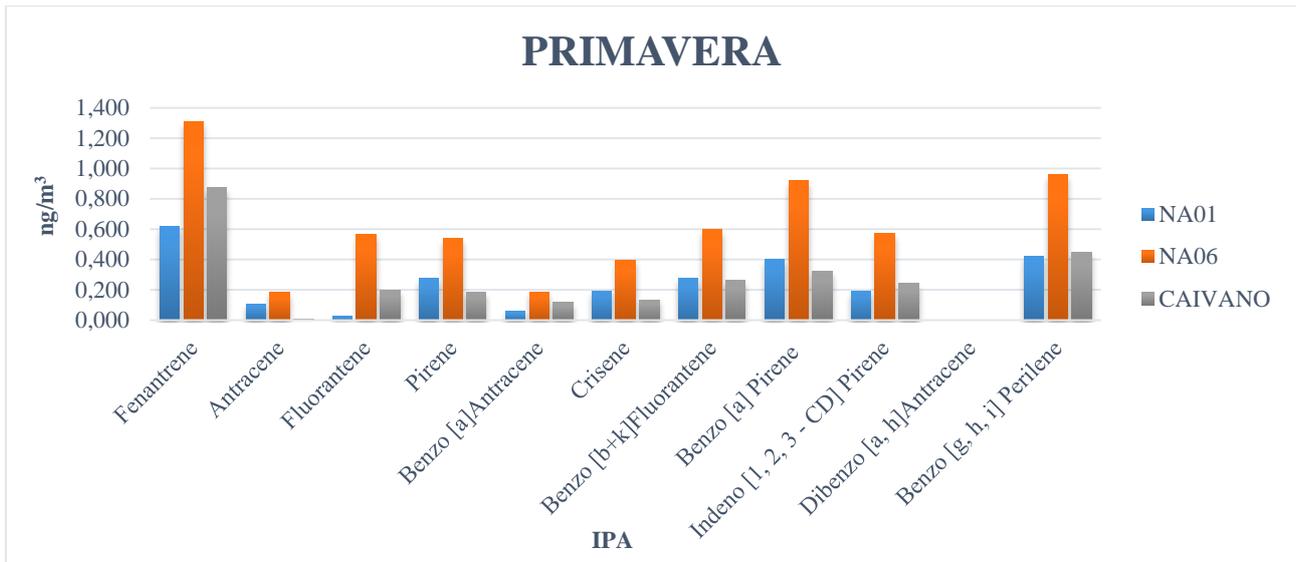


Figura 26 - Andamento delle concentrazioni (ng/m³) medie primaverili degli IPA considerati.



Figura 27 - Andamento delle concentrazioni (ng/m³) medie estive degli IPA considerati.

I valori registrati per ogni singolo IPA nel sito NA06 sono risultati costantemente superiori in tutte le stagioni dell'anno rispetto a quelli riscontrati nel sito NA01. Si osserva, inoltre, per i siti NA01 e NA06, una stagionalità degli andamenti, con valori di IPA mediamente più alti nei mesi invernali. La presenza degli IPA in atmosfera, infatti, cambia notevolmente non solo in base alla tipologia del sito e alla vicinanza o meno a fonti di emissione, ma anche in base alla stagione. Generalmente le concentrazioni di IPA tendono ad essere circa un ordine di grandezza più alte in inverno rispetto all'estate [32]. La principale ragione di queste variazioni sono dovute a fattori meteorologici (come maggiore stabilità atmosferica in inverno), alle maggiori emissioni dovute al riscaldamento

domestico e alla minore reattività atmosferica degli IPA in inverno (es. ridotti fenomeni di degradazione per foto ossidazione e reazione con i radicali OH \cdot).

In contro tendenza con l'andamento osservato per NA01 ed NA06, per il sito di Caivano, si osserva nella stagione estiva, in concomitanza dell'aumento del PM₁₀, una maggiore concentrazione di Benzo[a]pirene e Benzo[b+k]fluorantene, anche rispetto alla stagione primaverile.

Durante tutto il periodo di monitoraggio, il valore obiettivo di 1,0 ng/m³ di Benzo[a]pirene, è stato superato nelle stazioni di NA06 e di Caivano, come mostrato in Tabella 20.

Tabella 20 - Superamenti stagionali del limite della concentrazione (ng/m³) di B[a]p.

Stazione	Stagione	Concentrazione Benzo[a]pirene (ng/m ³)
NA06	Autunno	1.23
	Inverno	1.05
		1.27
		1.21
Estate	1.50	
CAIVANO	Estate	1.10
		1.29
		1.28
		1.12
		1.12
		1.11
		1.20
1.10		

Sebbene i campionamenti non raggiungano il periodo minimo di copertura temporale del 33% dei giorni dell'anno civile previsto dalla normativa e pertanto non possano essere utilizzati per valutare il superamento del valore obiettivo nell'anno in cui sono stati effettuati, essi offrono una preziosa informazione sulla persistente criticità dei livelli di Benzo[a]pirene sia nell'area urbana che in quella extraurbana.

I processi che originano il Benzo[a]pirene comportano la concomitante formazione anche di altri IPA non soggetti alla normativa, aventi implicazioni tossicologiche talvolta simili. Infatti, la USEPA e la IARC hanno classificato alcuni IPA come probabili cancerogeni. Il potere cancerogeno di queste molecole è legato alla formazione dei loro metaboliti nel processo di detossificazione ad opera di enzimi cellulari, quali ad esempio il citocromo P-450. Il potenziale oncogeno di queste molecole risulta quindi strettamente legato alla loro reattività. A tale proposito sono stati indicati (ISTISAN 91/27) dei fattori di conversione riportati in Tabella 21, per raffrontare la tossicità degli IPA con il Benzo[a]pirene.

Tabella 21 – Fattori di conversione per raffrontare la tossicità di alcuni IPA con quella del Benzo[a]pirene.

Composto	Fattore di conversione
Benzo[a]pirene	1
Benzo[a]antracene	0,06
Di benzo[a.h]antracene	0,6
Benzo[k]fluorantene	0,076
Benzo[b]fluorantene	0,076
Indeno [1,2,3c,d]pirene	0,08

Utilizzando i fattori di conversione riportati in Tabella 21 è stato possibile calcolare il valore (ng/m^3) di Benzo[a]pirene + equivalenti, che son stati messi a confronto con i valori giornalieri stagionali del Benzo[a]pirene per i siti in esame (Figure 28-31).

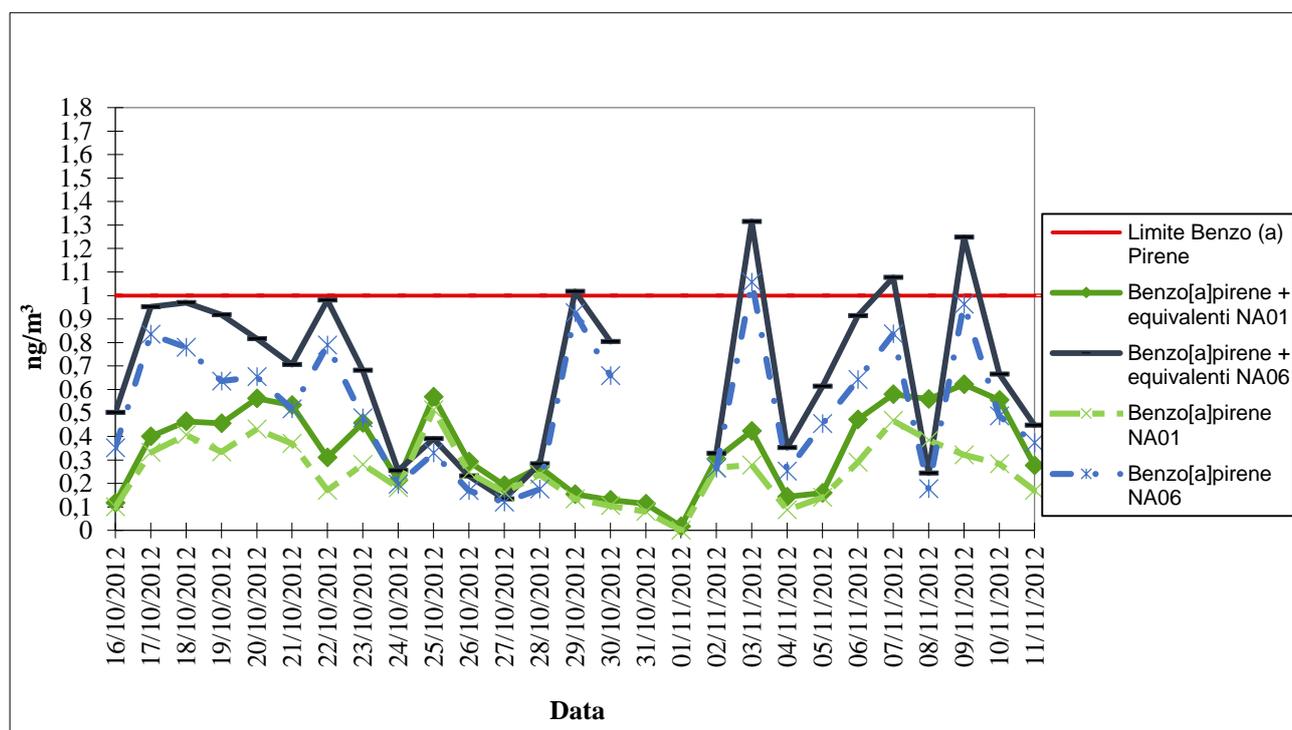


Figura 28 – Andamento giornaliero autunnale delle concentrazioni di Benzo[a]pirene e del Benzo[a]pirene + equivalenti (ng/m^3) per i siti NA01 ed NA06.

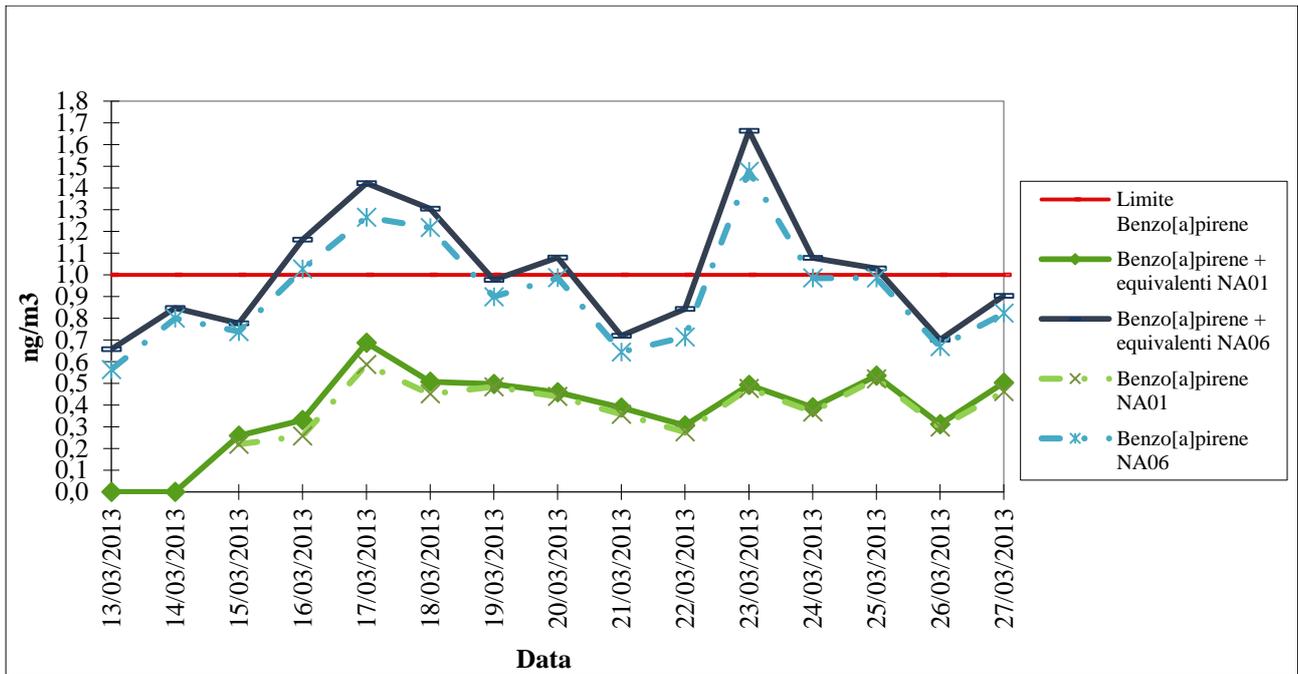


Figura 29 – Andamento giornaliero invernale delle concentrazioni di Benzo[a]pirene e del Benzo[a]pirene + equivalenti (ng/m^3) per i siti NA01 ed NA06.

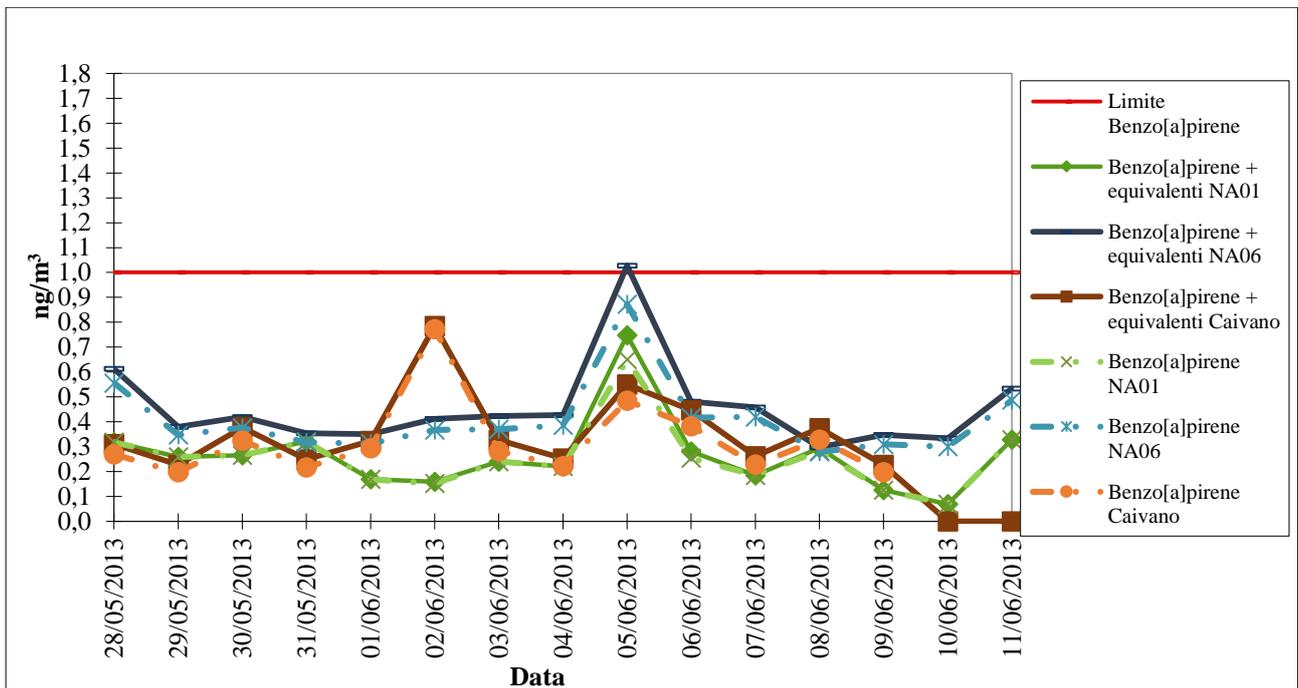


Figura 30 – Andamento giornaliero invernale delle concentrazioni di Benzo[a]pirene e del Benzo[a]pirene + equivalenti (ng/m^3) per i siti NA01, NA06 e Caivano.

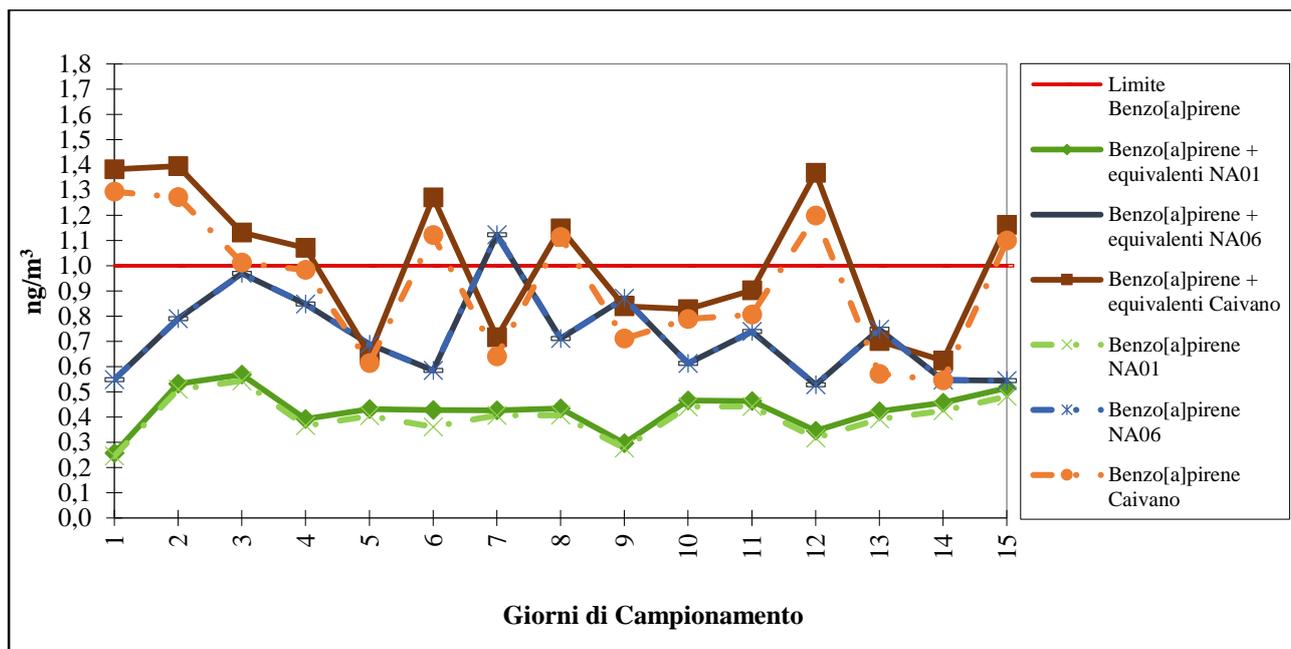


Figura 31 – Andamento giornaliero invernale delle concentrazioni di Benzo[a]pirene e del Benzo[a]pirene + equivalenti (ng/m^3) per i siti NA01, NA06 e Caivano.

Dall'analisi dei grafici, si può osservare come per i siti NA06 e Caivano, la concentrazione di Benzo[a]pirene + equivalenti supera il limite di $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ per un numero di volte superiore a quello del solo Benzo[a]pirene. In particolare, per il sito NA06, nella stagione invernale i superamenti del limite di legge raddoppiano, passando da 4 ad 8.

Al fine di rilevare eventuali fonti comuni di emissione di IPA nei diversi siti di campionamento è stato valutato il contributo percentuale di ogni singolo IPA sul totale. I profili stagionali ottenuti sono stati graficamente schematizzati nelle Figure 32-34.

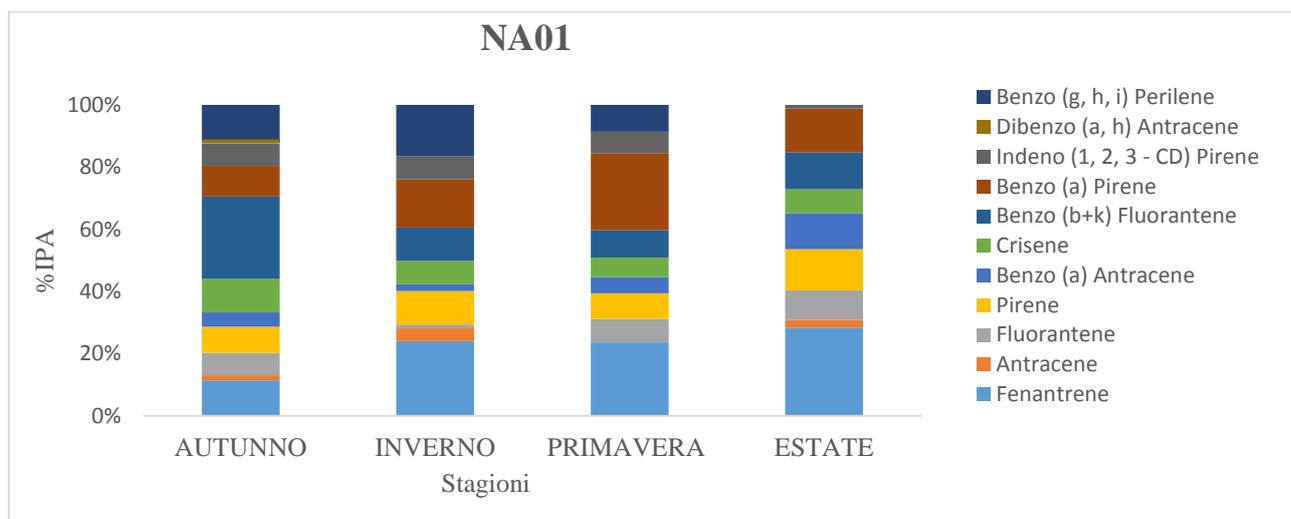


Figura 32 - Distribuzione percentuale stagionale dei singoli IPA sul totale per il sito NA01.

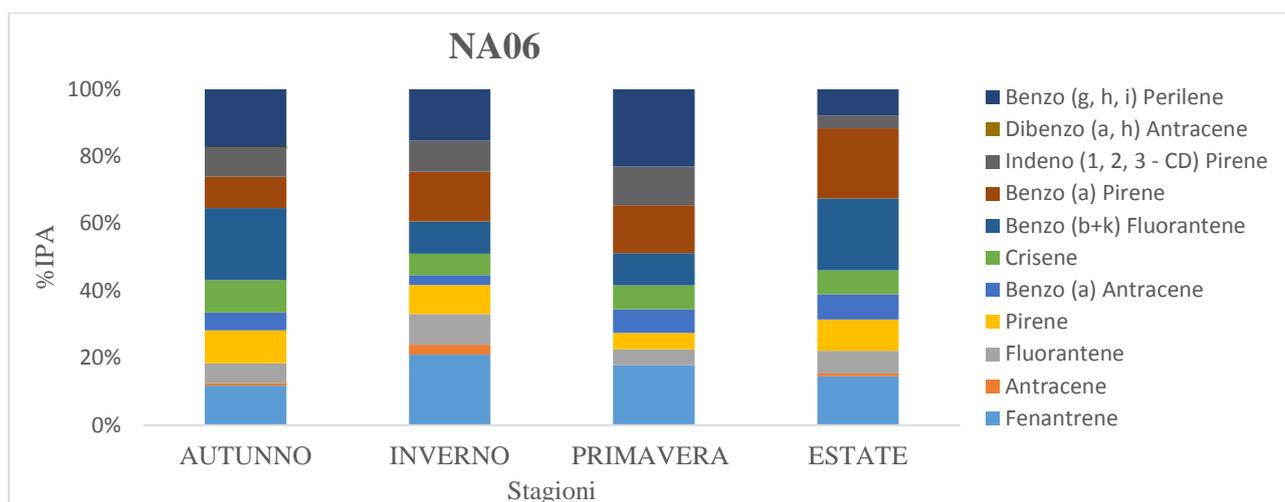


Figura 33 - Distribuzione percentuale stagionale dei singoli IPA sul totale per il sito NA06.

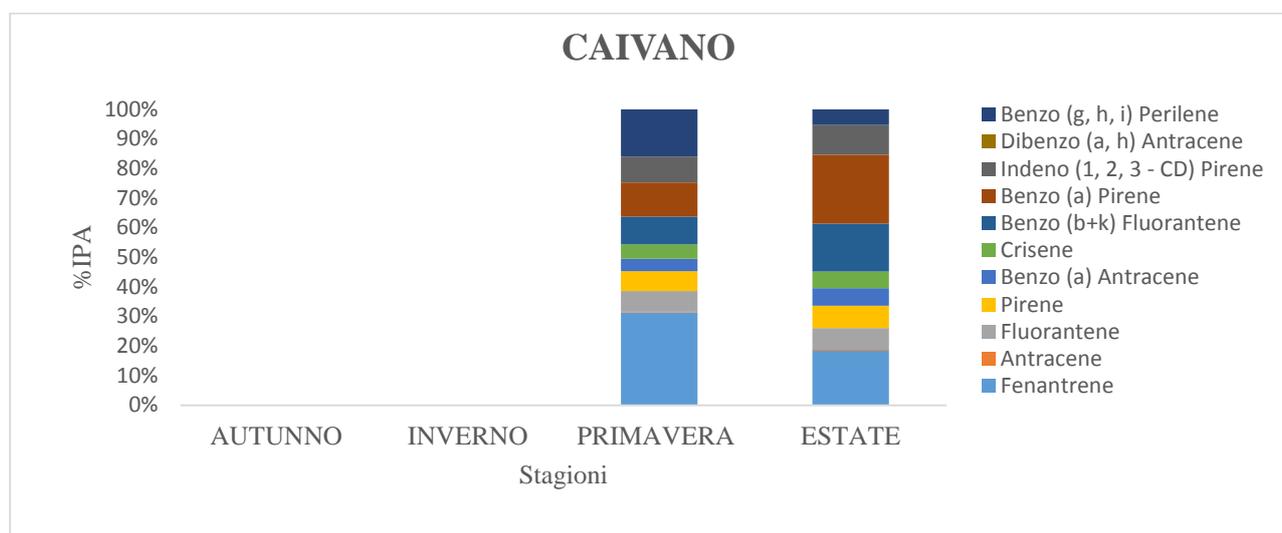


Figura 34 - Distribuzione percentuale stagionale dei singoli IPA sul totale per il sito Caivano.

In tutte le stagioni considerate ed in tutti i siti in esame, la maggiore concentrazione media percentuale compresa tra il 40 - 60% è rappresentata dall'insieme degli IPA a 4 anelli (Fluorantene, Pirene, Benzo[a]antracene, Crisene) e a 5 anelli (Benzo[b+k]fluorantene, Benzo[a]pirene, Dibenzo[a,h]antracene) associati a fonti di emissioni locali [33]. Gli IPA a 3 anelli (Fenantrene e Antracene), invece, attribuiti a fonti di emissione lontane dal sito di campionamento, essendo più volatili e quindi in grado di rimanere nella fase gassosa per tempi maggiori [33], risultano contribuire in misura minore (range 15–30 %) alla composizione totale degli IPA.

Al fine di effettuare un'analisi indicativa di quale possa essere la fonte principale responsabile della presenza della particolare composizione di IPA riscontrata nel PM, ulteriori valutazioni sono state eseguite attraverso il confronto con opportuni rapporti diagnostici DR (diagnostic ratio) (Tabella

22). I DR sono intesi come i rapporti tra vari IPA considerati marker di particolari sorgenti antropiche (diesel, benzina, biomassa) [34].

Tabella 22 - Rapporti diagnostici e relativi valori di riferimento

Rapporto Diagnostico	Valori di riferimento	Sorgente
IcdP/(IcdP+BghiP)	0,3 ÷ 0,7	Diesel
Flu/(Flu+Pyr)	0,6 ÷ 0,7	Diesel
	0,38 ÷ 0,40	Benzina
	0,26	Biomassa
B[a]P/B[a]P+Chr	0,68	Diesel
	0,49	Benzina
Pyr/B[a]P	≅10	Diesel
	≅1	Benzina

Rapportando le concentrazioni determinate sperimentalmente degli IPA in esame, per i tre siti e nelle diverse stagioni, si sono ottenuti i DR riportati nelle Tabelle 23 - 25.

Tabella 23 - Rapporti diagnostici sito NA01

Rapporti diagnostici	NA01			
	Autunno	Inverno	Primavera	Estate
Flu/(Flu+Pyr)	0,35	0,32	0,36	0,42
BaA/(BaA+Chry)	0,49	0,73	0,19	0,59
IcdP/(IcdP+BghiP)	0,34	0,41	0,10	0,14
Pyr/BaP	0,77	0,67	0,34	0,96
IcdP/BghiP	0,50	0,67	0,05	0,00

Tabella 24 - Rapporti diagnostici sito NA06

Rapporti diagnostici	NA06			
	Autunno	Inverno	Primavera	Estate
Flu/(Flu+Pyr)	0,39	0,49	0,49	0,42
BaA/(BaA+Chry)	0,52	0,70	0,51	0,50
IcdP/(IcdP+BghiP)	0,33	0,37	0,33	0,31
Pyr/BaP	1,26	0,59	0,36	0,46
IcdP/BghiP	0,49	0,54	0,51	0,17

Tabella 25 - Rapporti diagnostici sito Caivano

Rapporti diagnostici	Caivano			
	Autunno	Inverno	Primavera	Estate
Flu/(Flu+Pyr)	-	-	0,51	0,49
BaA/(BaA+Chry)	-	-	0,48	0,51
IcdP/(IcdP+BghiP)	-	-	0,33	0,37
Pyr/BaP	-	-	0,63	0,36
IcdP/BghiP	-	-	0,53	0,21

Dal raffronto tra i rapporti diagnostici (Tabella 22) ed i DR sperimentali (Tabelle 23-25), emerge come la fonte antropogenica di maggiore rilievo sia da attribuire all'emissione di scarichi di veicoli a motore diesel.

11.5 - Carbonio Organico, Elementare ed Inorganico

La componente carboniosa costituita da Carbonio Organico (OC), Elementare (EC) ed Inorganico (IC) rappresenta la componente preponderante del particolato [35]. Per tutti i campioni in esame è stata effettuata l'analisi quali-quantitativa dell'OC, EC ed IC mediante Analizzatore CHN. Nelle Tabelle 26- 28 sono riportati per i siti in esame i valori medi stagionali del PM₁₀, OC, EC e IC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), il rapporto tra OC/EC e la percentuale di TC nel PM₁₀.

Tabella 26 - Distribuzione delle specie carboniose nel PM₁₀($\mu\text{g}/\text{m}^3$) per il sito NA01.

NA01				
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	AUTUNNO	INVERNO	PRIMAVERA	ESTATE
PM ₁₀	26,05	26,34	20,82	29,92
TC	5,38	3,80	3,63	7,26
OC	3,42	2,67	2,34	5,02
IC	0,41	0,29	0,36	0,73
EC	1,54	0,84	0,92	1,51
% TC	20,65	14,42	17,40	24,30
OC/EC	2,53	3,30	2,84	3,23

Tabella 27 - Distribuzione delle specie carboniose nel PM₁₀(µg/m³) per il sito NA06.

NA06				
µg/m³	AUTUNNO	INVERNO	PRIMAVERA	ESTATE
PM₁₀	45,32	38,20	26,06	34,95
TC	11,92	8,58	9,95	12,38
OC	7,67	6,10	5,38	8,77
IC	0,46	0,72	1,02	0,76
EC	3,79	1,78	1,86	2,85
% TC	26,30	22,50	38,18	35,42
OC/EC	2,21	3,50	3,20	3,31

Tabella 28 - Distribuzione delle specie carboniose nel PM₁₀ (µg/m³) per il sito Caivano.

CAIVANO				
µg/m³	AUTUNNO	INVERNO	PRIMAVERA	ESTATE
PM₁₀	-	-	28,35	41,87
TC	-	-	6,28	9,43
OC	-	-	3,50	7,51
IC	-	-	0,91	0,74
EC	-	-	1,86	1,18
% TC	-	-	22,15	22,52
OC/EC	-	-	2,20	6,57

Dall'analisi dei risultati è possibile osservare come nel sito NA01, la percentuale di TC nel PM₁₀ si aggira intorno a valori che vanno dal 14% nella stagione invernale al 24% in quella estiva. Nel sito NA06, il contributo del TC è compreso tra il 22% nella stagione invernale ed il 35,4% in quella estiva. Nel sito di Caivano, la percentuale della frazione carboniosa si aggira intorno al 22% in entrambe le stagioni.

Inoltre, dall'analisi dei risultati è possibile osservare come il Carbonio Organico (OC) in tutte le stagioni e per tutti i siti è risultato preponderante sulla composizione del Carbonio Totale (TC). In particolare, le maggiori concentrazioni di OC si sono osservate nella stagione estiva probabilmente

dovute ad una più intensa attività fotochimica. La frazione di EC, invece, ha presentato un andamento stagionale costante, con valori compresi tra 0,5 e 2,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a conferma della sua natura prevalentemente antropogenica (traffico urbano).

Si evince, inoltre, come il rapporto tra la frazione organica e quella elementare (OC/EC) sia risultato in media pari a 3. Tale valore suggerisce, come riportato in letteratura [7], la natura secondaria della componente organica attribuibile al traffico urbano. Per il sito di Caivano, nella stagione estiva, il rapporto tra OC/EC è risultato pari a 6.6 e questo induce ad ipotizzare una diversa natura delle fonti di emissione.

Le concentrazioni giornaliere del Carbonio Totale (TC) hanno seguito lo stesso andamento del PM_{10} , fatto salvo il verificarsi di episodi puntuali di emissioni o di particolari condizioni meteorologiche che ne hanno determinato la dispersione o il maggior accumulo.

L'evidente sovrapposibilità dei profili può essere meglio valutata con strumenti statistici, ed in questo caso si è utilizzata la regressione lineare delle serie di dati con valutazione del valore R^2 (valori tendenti ad 1 indicano presenza di correlazione, valori tendenti a 0 indicano assenza di correlazione). È emersa, per tutte le stagioni, una buona correlazione (R^2 compreso tra 0,7 e 0,9) tra il TC ed il PM_{10} per le stazioni NA01 ed NA06. Per il sito di Caivano, invece, nella stagione estiva, la correlazione è risultata molto bassa ($R^2 = 0.4$), inducendo ad ipotizzare l'aumento delle concentrazioni di Carbonio Organico sul Carbonio Totale in seguito ad eventi puntuali (Figura 35).

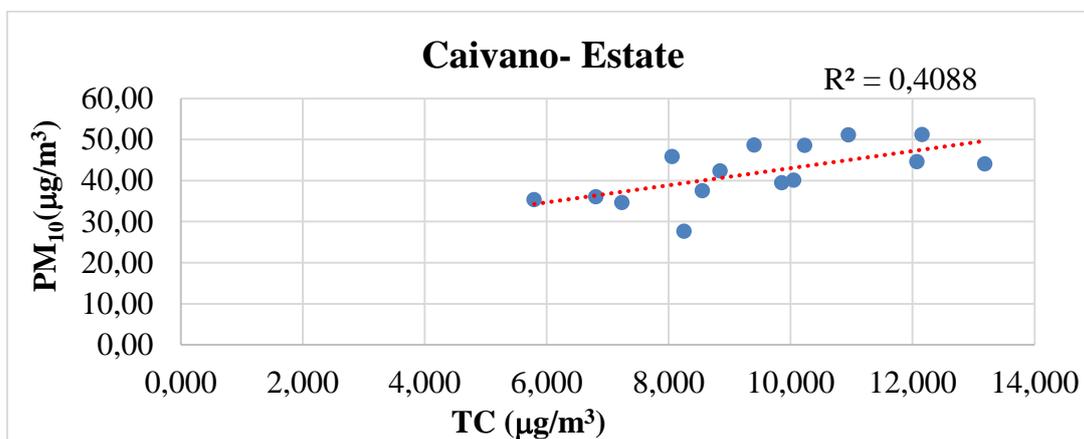


Figura 35 - Correlazione PM_{10} Carbonio Totale (TC) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Capitolo12 L'approccio statistico a partire dalle concentrazioni: il modello a recettore PMF

L'identificazione dei diversi processi o sorgenti di emissione di particolato fine e la quantificazione del loro contributo al PM e ai diversi elementi e ioni considerati vengono solitamente utilizzati i modelli a recettore [36] che includono:

- analisi delle componenti principali (PCA – Principal Component Analysis)
- bilancio di massa (CMB – Chemical Mass Balance)
- positive matrix factorization (PMF)
- multi-linear engine (UNMIX)
- approccio di Lendchow.

Tra tutti, PCA e PMF sono i modelli più usati poiché non richiedono un'elevata conoscenza in termini quantitativi delle sorgenti e dei profili di emissione nell'area di studio ma solo in termini qualitativi [36].

I modelli a recettore descrivono i dati ambientali originali come funzione dei profili delle sorgenti e dei loro contributi secondo l'equazione del bilancio di massa:

$$X = GF + E$$

dove X è la matrice iniziale delle concentrazioni degli elementi e/o composti, G è la matrice dei contributi delle sorgenti, F è la matrice dei profili delle sorgenti, E rappresenta la porzione di concentrazione delle variabili iniziali che non viene descritta dal modello [37].

In questo studio è stato utilizzato il modello a recettore PMF, che per la sua applicazione richiede la misura dei diversi traccianti chimici presenti nelle polveri PM₁₀ e quindi la speciazione chimica delle stesse. Per distinguere l'influenza relativa delle diverse sorgenti a partire dai dati di concentrazione è necessario inoltre, individuare statisticamente la presenza e gli andamenti temporali dei traccianti che possano essere ascritti a determinate fonti o gruppi di sorgenti. La determinazione statistica quanto più affidabile tanto più il database dei dati osservato è completo e tanto più gli andamenti temporali delle sorgenti emissive indagate (cicli giornalieri, mensili o stagionali) si distinguono chiaramente gli uni dagli altri. Si tratta dunque di una modalità di indagine del *source apportionment* ("apporzionamento" delle sorgenti, o ricostruzione dei pesi relativi delle sorgenti che contribuiscono ai livelli di concentrazione misurati o predetti) in grado di distinguere e classificare diversi tipi di sorgente e di componente del particolato.

Anche in questo studio, quindi, per l'applicazione del modello, i filtri sui quali sono state campionate le polveri, dopo essere stati pesati per risalire alle concentrazioni totali (Tabella 13), sono stati analizzati in laboratorio per quantificare la presenza di alcune specie chimiche quali ioni

inorganici (Tabelle 14-16), metalli (Tabelle 17-19), Idrocarburi Policiclici Aromatici (Figure 32-34) e Carbonio Organico, Inorganico ed Elementare (Tabelle 26-28).

I dati ottenuti hanno permesso di elaborare la composizione media stagionale annuale del PM₁₀ per i tre siti in esame. Nella Figura 36 sono illustrati graficamente la percentuale della componente crostale (Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Al e Fe), marina (Na⁺, Cl⁻) secondaria inorganica (NH₄⁺, NO₃⁻, NH₄⁺), EC (Carbonio Elementare) e altro.

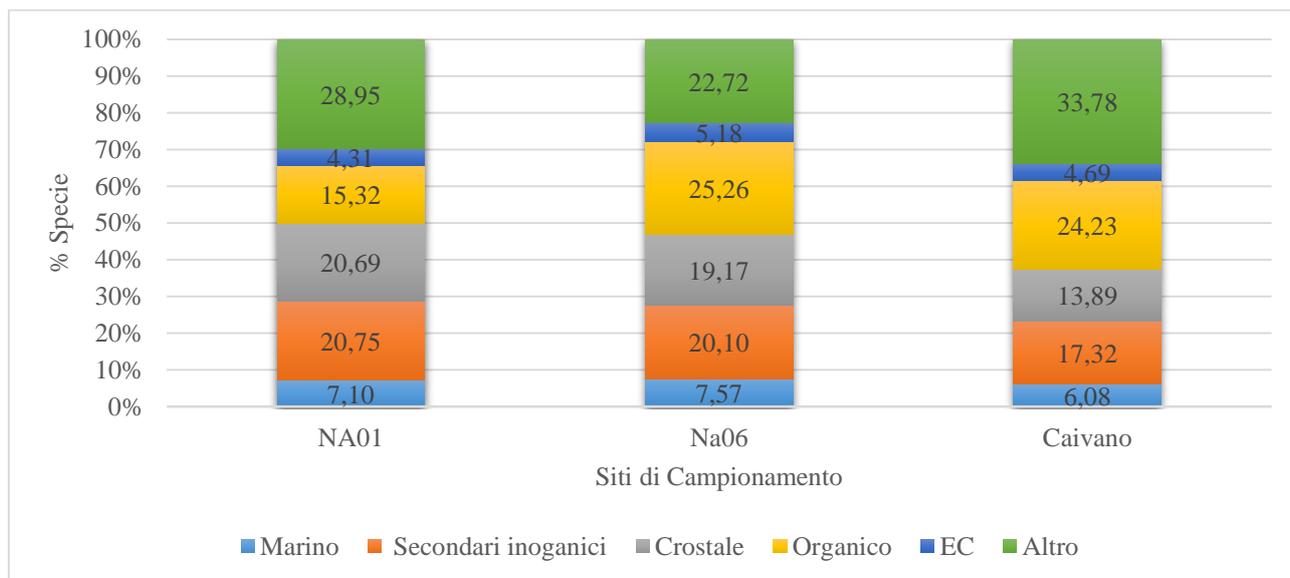


Figura 36 - Composizione percentuale delle medie stagionali annuali delle specie presenti nei siti NA01, NA06, Caivano.

La componente crostale e marina è risultata pressocchè analoga in tutti e tre i siti in esame. La componente di origine antropogenica (Secondari inorganici, Organico, EC) è risultata maggiore nel sito urbano NA06 e nel sito extraurbano di Caivano (50%) rispetto al sito di background NA01 dove il contributo è risultato pari a circa il 40 %.

I dati di monitoraggio, ottenuti sperimentalmente, sono stati quindi elaborati attraverso l'applicazione del modello a recettore PMF, che ha permesso di comparare, per tutti e tre i siti in esame, i risultati relativi alle masse ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) di PM₁₀ identificati analiticamente con quelli predetti dal modello (Figura 37).

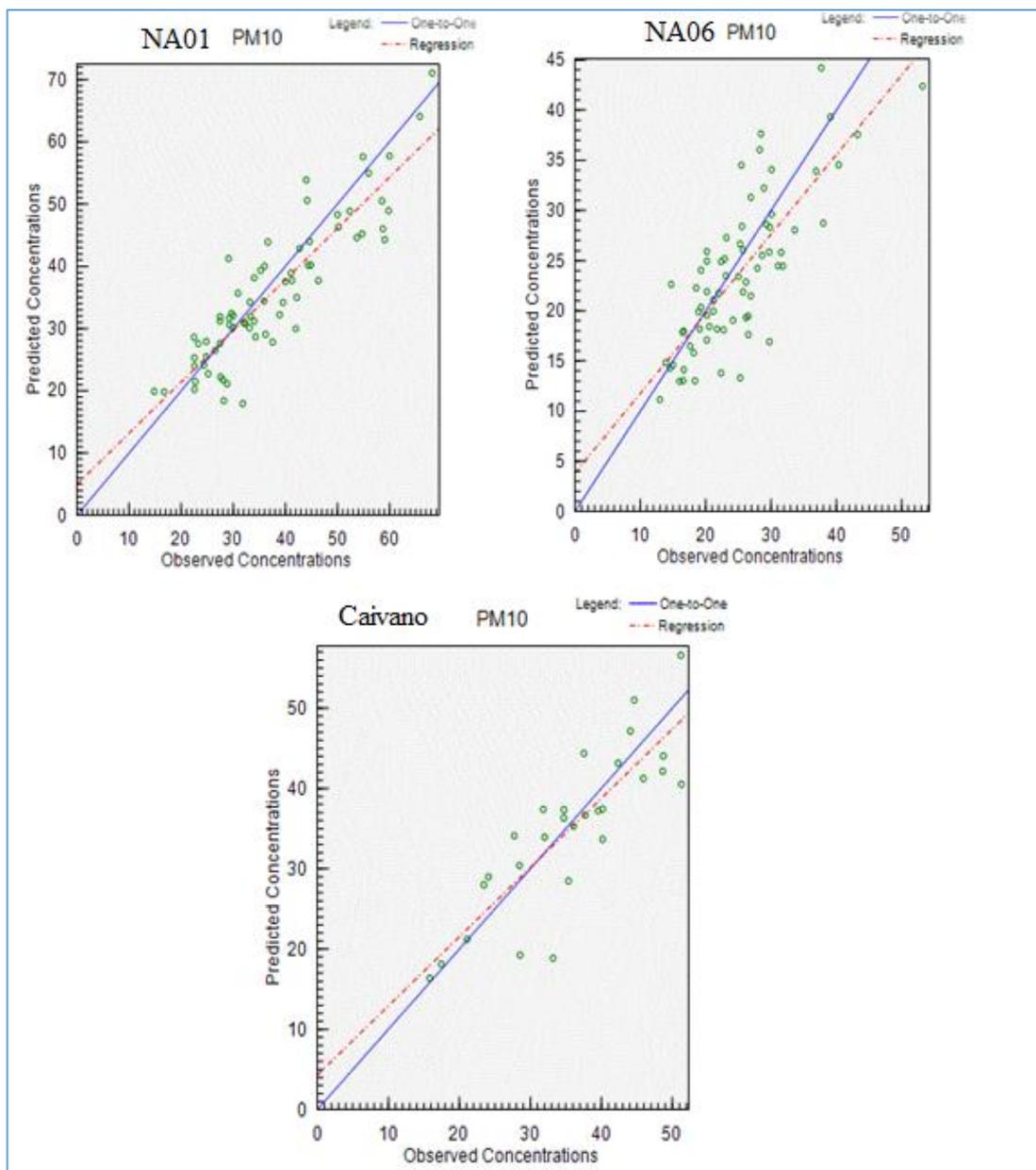


Figura 37 - Correlazione tra le concentrazioni di PM₁₀ misurata vs concentrazione PM₁₀ predetta nei tre siti in esame.

La concentrazione di PM₁₀ predetta dal modello è risultata paragonabile a quella calcolata sperimentalmente. La buona correlazione è stata confermata dai valori elevati dei coefficiente di correlazione ($R^2 = 0,70$ per NA01, $R^2 = 0,76$ per NA06 e $R^2 = 0,70$ per Caivano).

Successivamente, al fine di individuare probabili fonti da cui si origina il particolato le specie in esame sono state associate ad opportuni profili fattoriali individuati come: crostale, marino, secondario, traffico urbano e combustioni.

Per il sito NA01 sono stati utilizzati 21 traccianti (PM₁₀, Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, OC, IC, EC) per tutti i campioni stagionali acquisiti (70).

Il profilo dei fattori e le relative fonti associate sono riportate in Figura 38.

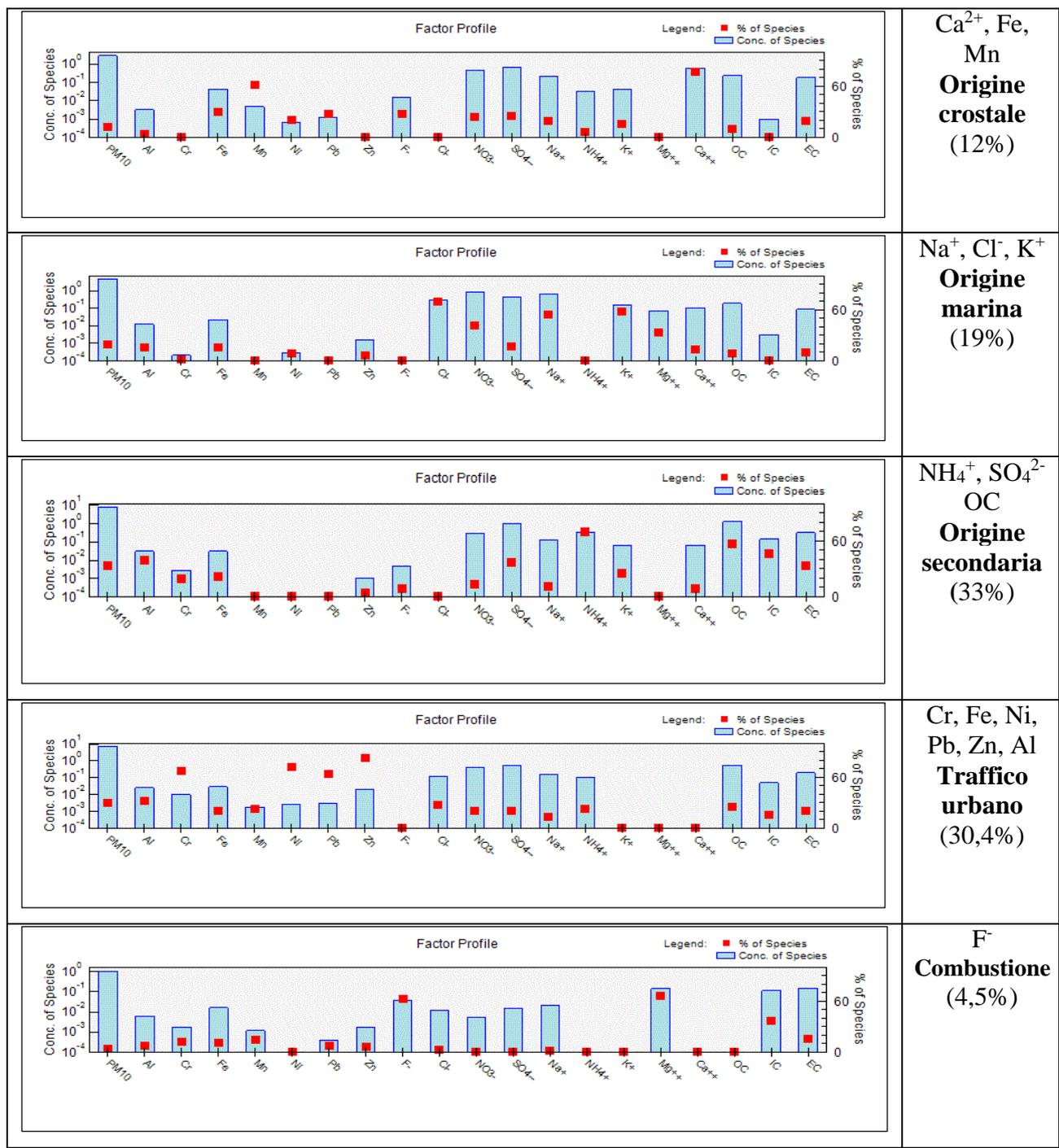


Figura 38 - Profilo dei fattori 1-5 associati alle possibili fonti per il sito NA01.

Per il sito NA06 sono stati utilizzati 22 traccianti (PM₁₀, Al, Sb, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Se, Zn, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, OC, IC, EC) per tutti i campioni stagionali acquisiti (70).

Il profilo dei fattori e le relative fonti associate sono riportate in Figura 39.

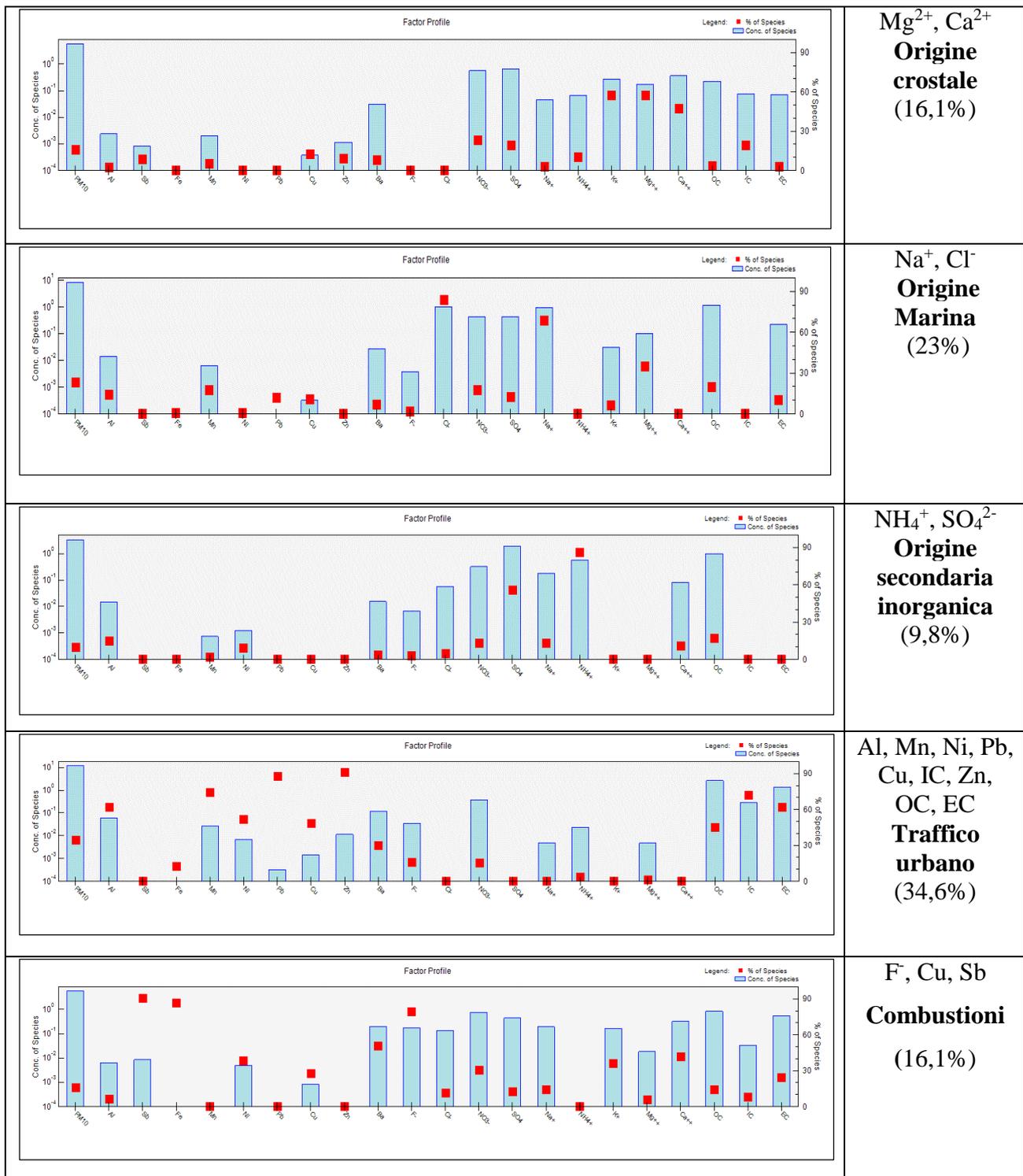


Figura 39 - Profilo dei fattori 1-5 associati alle possibili fonti per il sito NA06.

Per il sito di Caivano sono stati utilizzati 19 traccianti (PM₁₀, Al, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, OC, IC, EC) per il totale dei campioni stagionali raccolti (56).

Il profilo dei fattori e le relative fonti associate sono riportate in Figura 40.

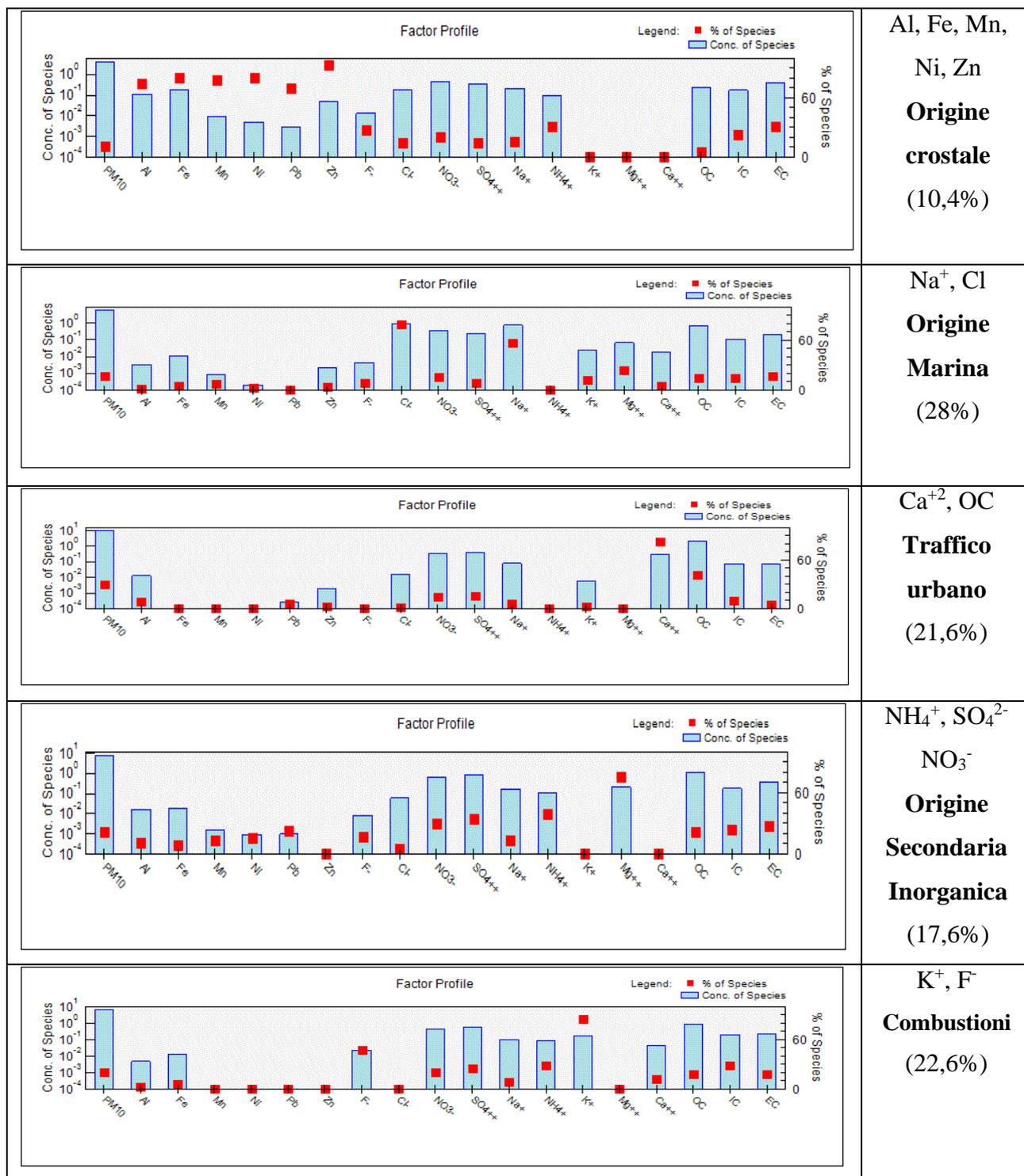


Figura 40 - Profilo dei fattori 1-5 associati alle possibili fonti per il sito Caivano.

Il modello a recettore ha permesso l'individuazione dei seguenti gruppi di sorgenti:

- **origine crostale**, tracciata principalmente da Mg²⁺, Ca²⁺ e Fe, rappresenta una frazione variabile tra il 12 ed 16% in tutti e tre siti;
- **origine marina**, tracciata principalmente dal Na⁺ e Cl⁻, rappresenta circa il 20% nei tre siti in esame;

- **composti di origine secondaria** sono tracciati principalmente da NH_4^+ e SO_4^{2-} . Viene attribuito a tale profilo fattoriale un peso pari al 9,8% per il sito NA06 ed un peso del 17,6% nel sito Caivano. Solo per il sito NA01 il peso percentuale risulta pari al 33% a seguito di un'ulteriore presenza della componente organica secondaria.

- **traffico urbano** è rappresentato principalmente dal carbonio organico (OC) e dai metalli come Pb, Zn, Fe e viene attribuito a tale profilo fattoriale un contributo pari al 34,6% per il sito NA06 pari al 30,4% per il sito NA01 e del 21,6% per il sito Caivano, confermando in base la diversa incidenza sulla composizione del particolato del traffico urbano.

- **combustioni**, si tratta della frazione di polveri tracciata da F^- e dal K^+ in presenza di metalli in tracce. Si osserva un contributo inferiore nei siti NA01 e NA06 (4,5% e 16% rispettivamente). Il contributo sale al 22,6% per il sito di Caivano.

Le fonti del PM attribuite con l'utilizzo del modello PMF per ciascun sito in esame sono state riepilogate graficamente in Figura 41.

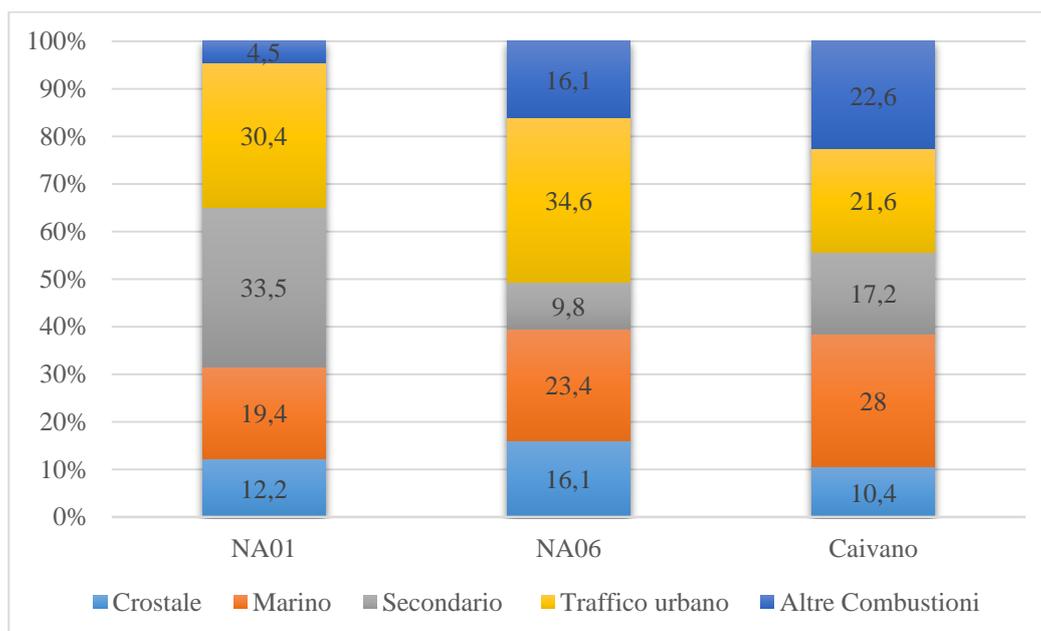


Figura 41 – Fonti attribuite con l'utilizzo del modello PMF.

Dall'analisi della figura 41 è possibile osservare come per tutte e tre i siti in esame la componente antropogenica (60-70%) risulti maggioritaria rispetto a quella naturale (30-40%).

Concludendo, è possibile osservare un'omogeneità tra i risultati determinati sperimentalmente (Figura 36) con quelli predetti mediante l'utilizzo del modello a recettore PMF (Figura 41).

Conclusioni

Il particolato atmosferico, i cui effetti negativi sulla salute umana sono ormai ben noti alla comunità scientifica, è una matrice ambientale di grande complessità e variabilità; accanto alla sua mera concentrazione in massa nell'aria ambiente, quindi, risulta di fondamentale importanza la sua caratterizzazione chimica. Questo, infatti, permette di individuare e quantificare le specie potenzialmente tossiche (es. metalli ed IPA) a cui la popolazione è quotidianamente esposta. Il presente, rappresenta il primo studio organico di caratterizzazione chimica del PM₁₀ effettuato in aree della Provincia di Napoli. I risultati ottenuti hanno permesso di avviare un importante processo conoscitivo non solo relativamente al peso dell'inquinamento primario e secondario ma anche al rapporto fra la composizione del particolato e le sue possibili fonti. Inoltre, l'elaborazione dei dati attraverso l'applicazione di un modello a recettore (PMF) ha permesso di attribuire con sempre maggiore affidabilità le fonti del particolato. Tutto ciò potrà fornire un supporto concreto ai decisori pubblici nella programmazione delle politiche di sviluppo locali sostenibili e rispettose della salute pubblica e dell'ambiente.

Bibliografia

1. Wild, S. R., & Jones, K. C. (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, 88, 91–108.
2. A.I. Calvo, C. Alves, A. Castro, V. Pont, A.M. Vicente, R. Fraile. (2012). Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research* 120-121, 1-28.
3. Reiss R, Anderson EL, Cross CE, Hidy G, Hoel D, McClellan R, et al. (2007). Evidence of health impacts of sulfate- and nitrate-containing particles in ambient air. *Inhal Toxicol* 19(5):419–449.
4. Stone, V., Brown, D. M., Watt, N., Wilson, M., and Donaldson, K., (2000b). Ultrafine particle-mediated activation of macrophages: Intracellular calcium signalling and oxidative stress, *Inhalation Toxicology* 12 (Supplement 3), 345 – 351.
5. Duffin R, Clouter A, Brown DM, Tran CL, MacNee W, Stone V, Donaldson K, (2002). The importance of surface area and specific reactivity in the acute pulmonary inflammatory response to particles. *Ann. Occup. Hyg.* 46, 242–245.
6. Niemi J, Tervahattu H, Vehkamäki H, Kulmala M, Koskentalo T, Sillanpää M ja Rantamäki M. (2004). Characterization and source identification of a fine particle episode in Finland. *Atmospheric Environment* 38, 5003-5012.
7. Eleni Terzi, George Argyropoulos, Aikaterini Bougatioti, Nikolaos Mihalopoulos, Kostas Nikolaou, Constantini Samara. (2010). Chemical composition and mass closure of ambient PM10 at urban sites. *Atmospheric Environment* 44, 2231-2239.
8. Nauss K.M., (1995). Critical issues in assessing the carcinogenicity of diesel exhaust: asynthesis of current knowledge. In: *Diesel Exhaust: A Critical Analysis of Emissions Exposure and Health Effects*. Health Effects Institute, Diesel Working Group Cambridge, 6-11.

9. Wheatley L., Levendis Y. A., Vouros P., (1993). Exploratory study on the combustion and PAH emission of selected municipal waste plastics. *Environmental Science and Technology*, 27, 2885-2895.
10. McLachlan M. S., (1996). Bioaccumulation of Hydrophobic Chemicals in Agricultural Feed Chains. *Environmental Science and Technology* 30, 252–259.
11. Wang X., Wang W.-X., (2006). Bioaccumulation and transfer of benzo(a)pyrene in a simplified marine food chain. *Marine Ecology progress Series* 312, 101–111.
12. Ziemacki G., Cattani C., Cusano M.C., Marconi A, (2003). Contenuto di metalli nelle varie frazioni dimensionali di materiale particellare. *Ann Ist Sup Sanità*: 2, 39(3), 317-319.
13. Teresa Moreno; Xavier Querol; Sonia Castillo; Andrés Alastuey; Emilio Cuevas; Ludger Herrmann; Mohammed Mounkaila; Josep Elvira; Wes Gibbons, (2006). Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara-Sahel Dust Corridor. *Chemosphere* 65(2), 261-70.
14. Colin D. O’Dowd’, Martin K. Hill’, & Michael H. Smith’ Michael Geever’, and S. Gerard Jennings, (1998). New particle formation: nucleation rates and spatial scales in the coastal environment. *J. Atmosf Sci*. 29 (1), 183-184.
15. Jaenicke et al., (2005). Abundance of cellular material and proteins in the atmosphere, *Science* 308, 73–73.
16. Cinzia Perrino, Silvia Canepari, Maria Catrambone, Stefano Dalla Torre, Elena Rantica, Tiziana Sargolini, (2009). Influence of natural events on the concentration and composition of atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment* 43, 4766–4779.
17. D.S. Jo, R.J. Park, M.J. Kim, D.V. Spracklen, (2013). Effects of chemical aging on global secondary organic aerosol using the volatility basis set approach. *Atmospheric Environment* 8, 230-244.
18. Yoshika Sekine, Simon F. Watts, Andrew Rendell, Michio Butsugan, (2008). Development of highly sensitive passive sampler for nitrogen dioxide using porous polyethylene membrane filter as turbulence limiting diffuser. *Atmospheric Environment* 42, 4079–4088.

19. Hogg JC, van Eeden S, (2009). Pulmonary and systemic response to atmospheric pollution. *Respirology* 14(3), 336-346.
20. Bell ML, Ebisu K, Peng RD, Walker J, Samet JM, Zeger SL, et al., (2008). Seasonal and regional short-term effects of fine particles on hospital admissions in 202 US counties, 1999-2005. *American journal of epidemiology* 168(11), 1301-1310.
21. Laumbach RJ, Kipen HM, (2012). Respiratory health effects of air pollution: update on biomass smoke and traffic pollution. *The Journal of allergy and clinical immunology* 129(1), 3-11.
22. Nuvolone D, Balzi D, Chini M, Scala D, Giovannini F, Barchielli A., (2011). Short-term association between ambient air pollution and risk of hospitalization for acute myocardial infarction: results of the cardiovascular risk and air pollution in Tuscany (RISCAT) study. *American journal of epidemiology* 174(1), 63-71.
23. Colais P., Serinelli M., Faustuini A., Stafoggia M., Randi g., Tessari R. et al., (2009). Air pollution and urgent hospital and missions in nine Italian cities. Results of the EpiAir project 33(6 suppl 1) , 77-94
24. Silverman RA, Ito K., (2010). Age-related association of fine particles and ozone with severe acute asthma in New York City. *The Journal of allergy and clinical immunology* 125(2), 367-373.
25. Zanobetti A, Coull BA, Gryparis A, Kloog I, Sparrow D, Vokonas PS, et al., (2013). Associations between arrhythmia episodes and temporally and spatially resolved black carbon and particulate matter in elderly patients. *Occupational and environmental medicine*.
26. Link MS, Luttmann-Gibson H, Schwartz J, Mittleman MA, Wessler B, Gold DR, et al., (2013). Acute exposure to air pollution triggers atrial fibrillation. *Journal of the American College of Cardiology* 62(9), 816-825.

27. Baccarelli A, Martinelli I, Zanobetti A, Grillo P, Hou LF, Bertazzi PA, et al., (2008). Exposure to particulate air pollution and risk of deep vein thrombosis. *Archives of internal medicine* 168(9), 920-927.
28. Baccarelli A, Martinelli I, Pegoraro V, Melly S, Grillo P, Zanobetti A, et al., (2009). Living near major traffic roads and risk of deep vein thrombosis. *Circulation* 119(24), 3118-3124.
29. Raaschou-Nielsen O, Andersen ZJ, Beelen R, Samoli E, Stafoggia M, Weinmayr G, et al., (2013). Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: prospective analyses from the European Study of Cohorts for Air Pollution Effects (ESCAPE). *The lancet Oncology* 14(9), 813-822.
30. S. Zappoli, A. Andracchio, S. Fuzzi, M.C. Facchini, A. Gelencser, G. Kiss, Z. Krivacsy et al., (1999). Inorganic, Organic, and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment* 33, 2733-2743.
31. Liu YN, Tao S, Dou H, Zhang TW, Zhang XI, Dawson R, (2007). Exposure of traffic police to polycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing. *Chin Chemosphere* 66, 1922-1928.
32. Menichini E., Monfredini F., Merli F., (1999). The temporal variability of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998. *Atmospheric Environment* 33, 3739-375.
33. Timothy A. Tomashuk, (2012). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon profiles and sources in pine needles and particulate matter in Dayton, Ohio, USA. Wright State University CORE Scholar.
34. Ravindra, Sokhi, Van Grieken, (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895-2921.

35. Freddy A. Vargas, Nestor Y. Rojas, Jorge E. Pachon, Armistead G. Russell, (2012). Atmospheric Pollution Research 3, 72-80.
36. M. Viana, M. Pandolfi, M.C. Minguillo^{a,b}, X. Querola, A. Alastueya, E. Monfort, I. Celades, (2008). Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area. Atmospheric Pollution Research 42, 3820-3832.
37. S.G. Bhanuprasad, Chandra Venkataraman, Mani Bhushan, (2008). Positive matrix factorization and trajectory modelling for source identification: A new look at Indian Ocean Experiment ship observations. Atmospheric Pollution Research 42. 4836-4852.