



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

DIPARTIMENTO SCIENZE DELLA VITA E DELL'AMBIENTE

Corso di Laurea Magistrale
Rischio Ambientale e Protezione civile

*DISTRIBUZIONE DIMENSIONALE DI METALLI NEL PARTICOLATO
ATMOSFERICO DELLA CITTÀ DI ANCONA*

*SIZE RESOLVED METAL DISTRIBUTION IN THE ATMOSPHERIC
PARTICULATE MATTER OVER THE CITY OF ANCONA*

Tesi di Laurea Magistrale di:

D'Angelo Sebastiano

Relatore:

Dott.ssa Illuminati
Silvia

Correlatore:

Dott.ssa Annibaldi
Anna

Sessione Autunnale Anno Accademico 2022/2023

INDICE

1. INTRODUZIONE	3
1.1 Il particolato atmosferico.....	8
1.1.1 Tipologie di particolato atmosferico.....	9
1.1.2 Distribuzione dimensionale del particolato atmosferico	14
1.1.3 Fonti del Particolato atmosferico.....	17
1.1.4 Effetti dell'aerosol	20
1.1.5 Composizione chimica del particolato atmosferico.....	28
1.1.6 Contaminanti inorganici nel particolato atmosferico e loro effetti sull'uomo	31
1.1.7 Sorgenti antropogeniche degli analiti oggetto di studio.	37
2. SCOPO DELLO STUDIO.....	41
3. MATERIALI E METODI.....	42
3.1 Area di studio.....	42
3.2 Laboratorio, strumentazione e reagenti	43
3.3 Decontaminazione campioni	46
3.4 Prelievo e trattamento dei campioni di particolato atmosferico.....	47
3.4.1 Campionamento particolato atmosferico.....	47
3.5 Digestione mediante microonde del particolato atmosferico	53
3.6 Metodologia analitica	59
3.7 Validazione della metodologia analitica.....	67

3.8	Presentazioni dati e variabili meteorologiche.....	75
3.9	Fattori di arricchimento	75
4.	RISULTATI E DISCUSSIONE	79
4.1	Condizioni meteorologiche dell'area di Ancona	79
4.2	Concentrazioni degli elementi nelle diverse frazioni di PM10	82
4.3	Distribuzione dimensionale degli elementi nel particolato atmosferico	103
4.4	Fattori di arricchimento	122
5.	CONFRONTO CON LA NORMATIVA.....	124
6.	CONCLUSIONI.....	126
7.	BIBLIOGRAFIA.....	128

1. INTRODUZIONE

Le recenti alterazioni dell'ambiente a livello mondiale, risultato dell'influenza umana, suggeriscono che la Terra stia entrando in una nuova epoca geologica, denominata Antropocene (dal greco "Anthropos", che significa uomo) (Lewis et al., 2015), differenziandola dall'Olocene rappresenta l'epoca geologica più recente.

L'anno di riferimento è il 1800, coincidendo con l'epoca dell'industrializzazione, caratterizzata da una vasta diffusione dell'utilizzo dei combustibili fossili (Steffen, Crutzen, and McNeill 2007). La concentrazione di anidride carbonica, risultante dai processi industriali, costituisce un indicatore fondamentale per valutare l'avanzamento dell'Antropocene. Partendo da un livello preindustriale di 270-275 ppm, il livello di CO₂ atmosferica è aumentato a circa 310 ppm nel 1950 (Fig. 1).

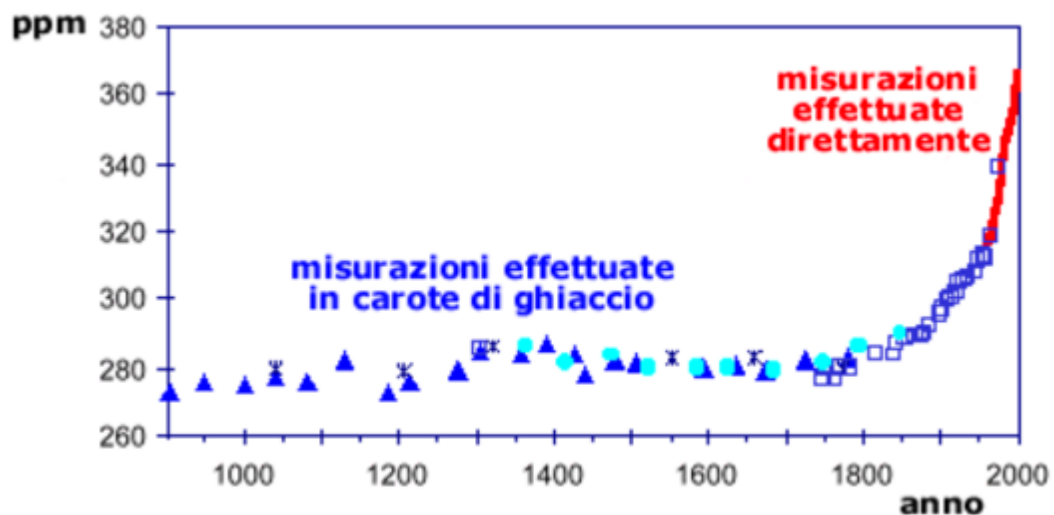


Fig.1 - Andamento dell'anidride carbonica.

Da quel momento si è verificato un notevole aumento, denominato "grande accelerazione", durante il quale la quantità di anidride carbonica è passata da 310 ppm a 380 ppm, con circa il 50% dell'incremento totale registrato rispetto all'era preindustriale, in soli 30 anni (Steffen

et al., 2007). Nel 2013, la concentrazione è ulteriormente aumentata raggiungendo 397 ppm. Nel 2016, il livello ha raggiunto le 410 ppm (Lewis & Maslin, 2015). Come evidenziato nella Fig. 1, l'impatto dell'attività antropica sul sistema terrestre ha registrato un significativo aumento a partire dagli anni '50. Tale incremento è attribuibile a diversi fattori, tra cui modifiche nei processi naturali, lo sviluppo di nuovi materiali, quali la plastica, l'emissione di inquinanti organici persistenti e composti inorganici. Tuttavia, la componente più incisiva è stata rappresentata dalla crescita demografica (Lewis and Maslin 2015). Quest'ultima ha registrato un passaggio da 1 miliardo nel 1804 a una cifra approssimativa ai 7 miliardi nella contemporaneità. Questo sviluppo ha indubbiamente generato un crescente bisogno di risorse come cibo, acqua ed energia, con l'intento di elevare il tenore di vita. Proiezioni indicano che la popolazione mondiale raggiungerà i 9 miliardi e persino i 12 miliardi entro il 2050. Tuttavia, l'attuale stato dell'ambiente globale evidenzia segni inequivocabili di deterioramento, suscitando dubbi sulla capacità del pianeta di erogare gli stessi servizi che hanno agevolato lo sviluppo umano nei precedenti 10.000 anni (Steffen et al. 2011).

Un impatto diretto associato alla nuova era è l'aumento delle emissioni dei gas, noti come gas serra. La maggior parte di tali emissioni è generalmente attribuita all'utilizzo di combustibili fossili (Nordell 2003). Questi combustibili sono denominati "fossili" poiché provengono dalla trasformazione, avvenuta naturalmente in milioni di anni, della sostanza organica che si è sepolta nel sottosuolo nel corso delle ere geologiche, evolvendosi in forme molecolari progressivamente più stabili e ricche di carbonio. Tale definizione comprende il petrolio, altri idrocarburi naturali, tutte le forme di carbone e il gas naturale.

L'anidride carbonica, insieme al metano (CH₄), al vapore acqueo, al protossido di azoto (N₂O) e all'esafluoruro di zolfo (SF₆), sono i maggiori responsabili di quel fenomeno climatico noto come effetto serra. Le radiazioni solari a lunghezza d'onda corta, emesse dal

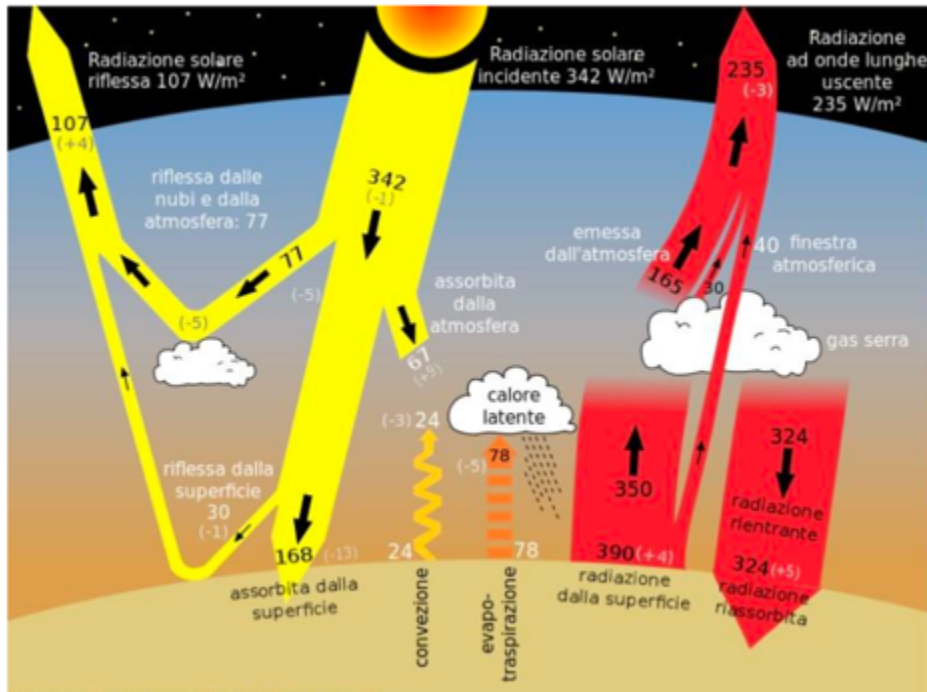


Fig.2 – Schema del bilancio energetico

sole mentre si dirigono verso la Terra, possono interagire con vari ostacoli presenti nell'atmosfera, tra cui nuvole, particolato atmosferico e gas (vedi Fig. 2).

Quando la superficie terrestre è investita da tali raggi solari, si riscalda, emettendo successivamente radiazioni infrarosse a lunghezze d'onda più estese, e quindi meno energetiche rispetto a quelle precedenti, dirette verso lo spazio. Tuttavia, in questo caso, gli ostacoli atmosferici che precedentemente consentivano un passaggio agevole ora trattengono l'energia nella troposfera, determinando un incremento della temperatura. I gas serra o gas a effetto serra (GHS) assorbono le radiazioni infrarosse (IR), anche chiamate onde lunghe, che vengono emesse nella parte superiore dell'atmosfera (Top of The

Atmosphere, TOA). A causa dell'aumento dei gas serra, c'è un cambiamento nell'assorbimento di questa radiazione in uscita, che si traduce in un forzante radiativo TOA di circa 2.4 W/m^2 . D'altra parte, il particolato atmosferico contribuisce ad aumentare la riflessione della radiazione solare nello spazio attraverso complessi processi radiativi e microfisici. Le stime globali del forzante radiativo TOA associato alle attività umane indicano una diminuzione, variando da -0.5 a -2.5 W/m^2 . Il segno negativo suggerisce un effetto di raffreddamento dovuto all'azione del particolato atmosferico.

Le attività umane stanno provocando un aumento dell'opacità del pianeta e, di conseguenza, una maggiore assorbimento di radiazione infrarossa (IR). Analizzando le misurazioni del bilancio radiativo nel periodo 1985-1990 emerge che il pianeta ha assorbito 238 W/m^2 di radiazione solare e ha riemesso 235 W/m^2 di radiazione a onde lunghe. Supponendo una repentina riduzione dei gas serra e degli aerosol ai livelli preindustriali, la radiazione a onde lunghe emessa aumenterebbe a 237.4 W/m^2 , mentre quella assorbita aumenterebbe fino a 240.5 W/m^2 (Ramanathan et al. 2001).

Il clima terrestre è vincolato all'equilibrio radiativo dell'atmosfera, il quale è intrinsecamente influenzato dalla radiazione solare e dalla composizione atmosferica in termini di gas a effetto serra e aerosol (Watson et al., 1990). Numerose ricerche attestano la connessione tra l'incremento dei gas serra e il fenomeno del riscaldamento globale. Dal primo decennio del XX secolo fino ai giorni nostri, si è verificato un repentino aumento della temperatura media del pianeta. L'Organizzazione Intergovernativa sul Cambiamento Climatico delle Nazioni Unite (IPCC) ha concluso, sulla base di tali evidenze scientifiche, che:

- La temperatura media durante il periodo 2006-2015 è salita di 0.87°C rispetto al decennio pre-industriale (1850-1900), con un intervallo compreso tra 0.77 e 0.97°C ;

- Le emissioni antropogeniche, che includono gas ad effetto serra, aerosol e altri correlati, contribuiscono con un aumento di $+0.2^{\circ}\text{C}$ per ogni decade;
- Se la tendenza attuale di aumento della temperatura dovesse persistere senza cambiamenti nei prossimi anni, si prevede che il riscaldamento globale causato dall'attività umana raggiungerà 1.5°C circa attorno al 2040.

Il fenomeno del riscaldamento globale esercita un impatto significativo sul clima, dando luogo a nuovi cambiamenti climatici di cui si stanno già cominciando a percepire i primi effetti. Tra le manifestazioni più evidenti di questo fenomeno si registra l'innalzamento del livello medio del mare, attribuibile all'espansione termica dell'acqua e allo scioglimento dei ghiacciai e delle calotte polari. Nel periodo compreso tra il 1961 e il 1993, si è documentato un incremento nel tasso di innalzamento del livello medio del mare, passando da 1.8 mm/anno a 3.1 mm/anno.

Questo aumento del livello del mare comporta significative modifiche nelle linee costiere, generando inondazioni nelle aree basse e determinando conseguenze gravi nei delta fluviali e nelle isole a bassa altitudine, come evidenziato da (Pachauri et al., 2007) La comprensione di questi cambiamenti è fondamentale per valutare l'impatto complessivo del riscaldamento globale sull'ambiente e per adottare strategie adeguate di adattamento e mitigazione.

L'analisi della serie storica delle misurazioni satellitari evidenzia una tendenza generale alla diminuzione dell'estensione dei ghiacci artici nel corso del tempo. Questo fenomeno è attribuibile al fatto che il ghiaccio, di colore bianco, riflette verso l'alto una considerevole quantità di radiazione solare incidente, possedendo quindi un'elevata albedo. Al contrario, l'acqua liquida permette la penetrazione della maggior parte della radiazione solare incidente, assorbendola e riscaldandosi (la superficie del mare, infatti, si presenta di colore blu scuro), possedendo pertanto una bassa albedo (Paparella et al., 2013).

La preoccupazione non riguarda solamente la manifestazione dei cambiamenti climatici attuali, ma è alimentata anche dalla consapevolezza che gli effetti osservati sono in costante evoluzione e che attualmente non esiste alcuna tecnologia disponibile in grado di contrastarli efficacemente. Nonostante l'adozione del Protocollo di Kyoto, un trattato internazionale sul surriscaldamento globale stipulato l'11 dicembre 1997 e diventato operativo il 16 marzo 2005, dopo la ratifica da parte della Russia, l'incremento dei gas serra continua senza arrestarsi (Paparella et al., 2013). Un ulteriore accordo, l'Accordo di Parigi, firmato il 12 dicembre 2015 dai rappresentanti di 196 stati membri della Convenzione quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici (UNFCCC), si focalizza sulla riduzione delle emissioni di gas serra e sul finanziamento a partire dall'anno 2020. L'obiettivo a lungo termine dell'Accordo di Parigi è quello di contenere l'aumento della temperatura media globale ben al di sotto della soglia di 2 °C rispetto ai livelli preindustriali e di limitare tale incremento a 1.5 °C. Questa scelta mira a ridurre in modo significativo i rischi e gli impatti derivanti dai cambiamenti climatici.

1.1 Il particolato atmosferico

Il termine particolato atmosferico (PM, Particulate Matter) o semplicemente particolato, si riferisce a una miscela composta da particelle solide e liquide caratterizzate da forma, densità e dimensioni che consentono loro di rimanere sospese in un mezzo gassoso, come l'aria, per un periodo di tempo considerevole, che va da secondi a giorni (Sandra et al., 2009). Questo complesso aggregato è una miscela eterogenea di sostanze organiche ed inorganiche, emessa nell'atmosfera da processi sia naturali che antropici, il quale subisce variazioni temporali e spaziali.

Il particolato atmosferico è costituito da particelle di diverse dimensioni, con un diametro che varia da qualche nanometro a centinaia di micrometri, e che rimangono in sospensione nell'aria per periodi variabili. Tra le componenti ben note si annoverano sabbia, ceneri, fuliggine, polveri, pollini, fibre tessili naturali e artificiali, spore fungine, eccetera. Ciascuna di queste componenti manifesta un comportamento specifico in atmosfera, con l'incidenza principale derivante dalla dimensione della particella. Tale parametro influisce sul tempo di permanenza, sulla dispersione, sul trasporto e sui processi di inalazione.

La composizione chimica e la "speciazione", specialmente per quanto riguarda i metalli in tracce, contribuiscono a determinare la mobilità, la biodisponibilità e la potenziale tossicità delle sostanze intrappolate (Meszaros E. 1999).

1.1.1 Tipologie di particolato atmosferico

I particolati atmosferici vengono generalmente classificati in base alla loro dimensione, alla loro origine e al tipo di sorgenti che li emettono.

In base alle dimensioni e alla natura delle particelle, si distinguono (Marconi et al., 1996):

- Aerosol: particelle solide o liquide con un diametro inferiore a 1 μm ;
- Foschie: particelle, generalmente di natura liquida, con un diametro inferiore a 2 μm ;
- Esalazioni: costituite da particelle solide con un diametro inferiore a 1 μm , rilasciate durante processi industriali;
- Fumo: particolato solido con un diametro inferiore a 2 μm , derivante da processi di combustione;
- Polveri (vere e proprie): composte da particelle solide con un diametro compreso tra 0,25 e 500 μm ;
- Sabbie: costituite da particelle solide con un diametro superiore ai 500 μm ;

- Spray: goccioline liquide prodotte dalla separazione meccanica di un liquido, con dimensioni superiori a pochi μm .

Una categorizzazione più accurata si basa sul diametro aerodinamico equivalente (D_p), definito dal Decreto Ministeriale del 2 aprile 2002, n. 60, come il diametro di una particella sferica con densità di 1 g/cm^3 che, sotto l'azione della forza di gravità e in condizioni di aria ferma, temperatura, pressione e umidità relativa costanti, raggiunge la stessa velocità finale della particella in esame. Il diametro aerodinamico delle particelle influenza notevolmente i meccanismi di trasporto nell'atmosfera, così come quelli di deposizione e rimozione.

Questa grandezza ha un impatto significativo sui processi di inalazione e deposizione all'interno dell'apparato respiratorio umano. L'adozione del concetto di diametro aerodinamico consente di suddividere il particolato atmosferico in varie classi. Alcune delle categorie di particelle così distinte includono:

- Particelle ultrafini, caratterizzate da un diametro aerodinamico compreso tra 0.01 e $0.1 \mu\text{m}$, si originano principalmente attraverso il processo di nucleazione di sostanze presenti in fase gassosa, come SO_2 , NH_3 , NO_x e prodotti della combustione. Tali particelle, tuttavia, hanno un tempo di residenza in atmosfera limitato poiché tendono a subire trasformazioni, convergendo verso dimensioni più grandi attraverso i meccanismi di coagulazione e condensazione. Per condensazione si intende un processo in cui i composti chimici dispersi nell'aria transitano dallo stato gassoso a quello solido o liquido, depositandosi sulle particelle già formate. Le particelle di aerosol svolgono un ruolo fondamentale nella creazione di goccioline d'acqua, contribuendo alla formazione di nebbie o nubi. In condizioni di sovrasaturazione, quando l'umidità relativa supera il 100%, queste particelle forniscono una superficie sulla quale il vapore acqueo può aderire e condensare. È importante notare che, oltre al vapore acqueo, possono essere coinvolti

anche alcuni gas solubili, come ad esempio l' HNO_3 . La coagulazione, invece, è un fenomeno che avviene quando due particelle si scontrano a causa dell'agitazione termica, generando particelle di dimensioni maggiori. Questo processo contribuisce all'incremento delle dimensioni delle particelle nell'aerosol, influenzando la composizione complessiva delle particelle sospese nell'aria.

- Particelle fini, con un diametro aerodinamico compreso tra 0.1 e 2.5 μm . Si formano principalmente attraverso due meccanismi distinti: la coagulazione delle particelle ultrafini o la condensazione di gas su particelle preesistenti. Questa categoria di particolato è caratterizzata principalmente dalla presenza di solfati, nitrati, ione ammonio, carbonio elementare e carbonio organico come principali componenti. Inoltre, si aggiungono alla miscela particelle di origine biologica, come spore fungine, lieviti, virus, batteri, e altri elementi rappresentati nella Fig. 3. Questa varietà di costituenti contribuisce alla complessità della composizione delle particelle fini nell'atmosfera.
- Particelle grossolane, classificate come coarse fraction e con un diametro compreso tra 2.5 e 100 μm . Sono principalmente generate da processi meccanici come erosione, risospensione meccanica o eolica, e macinazione. A causa delle loro dimensioni relativamente grandi, queste particelle mostrano una propensione a sedimentare rapidamente, spesso entro poche ore o minuti, soprattutto nelle immediate vicinanze della zona di emissione. La velocità di sedimentazione è influenzata dall'altezza da cui vengono rilasciate, determinando la distribuzione spaziale delle particelle nell'ambiente circostante.

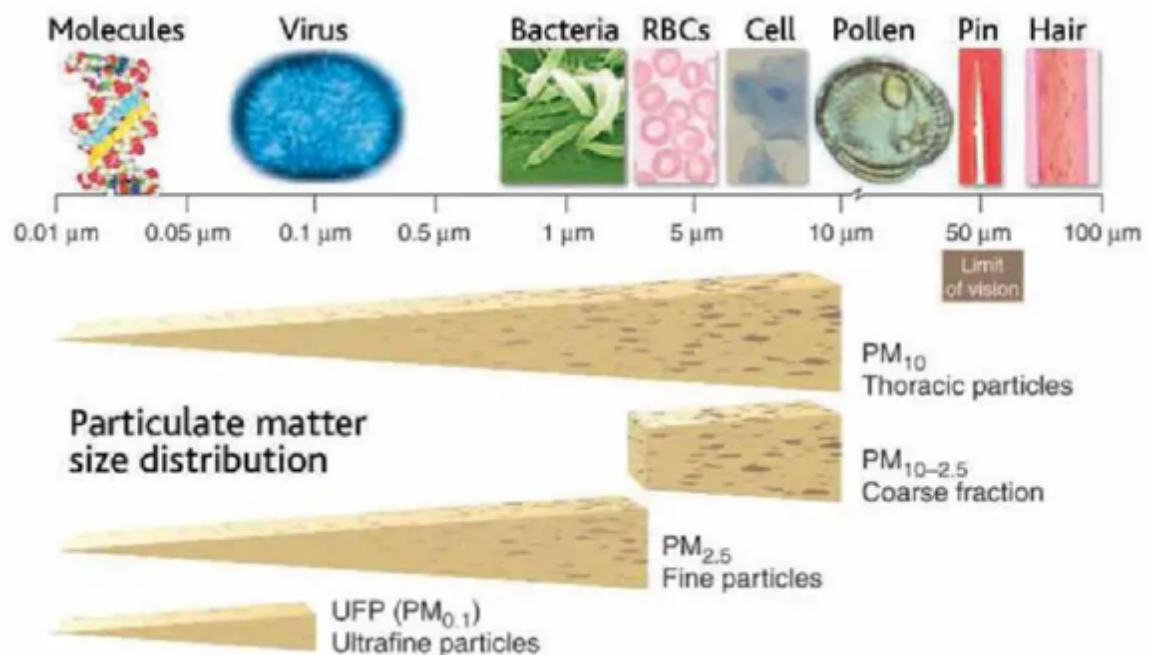


Fig. 3 – Dimensioni del particolato e classificazione in diverse frazioni.

La distinzione tra particolato grossolano e fine riveste un ruolo cruciale poiché consente di analizzare diversi aspetti, come la formazione, le modificazioni subite, i processi di rimozione, il tempo di permanenza nell'atmosfera e le proprietà fisiche e chimiche (Seinfeld & Pandis, 1998), oltre all'inalabilità e permeabilità all'interno dell'organismo umano.

Una classificazione ulteriore, definita cut-point e basata sul diametro aerodinamico, è utilizzata dalla normativa italiana. Il Decreto Legislativo n.155 del 13 agosto 2010, recependo la direttiva europea 2008/50/CE sulla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa, sostituisce i decreti precedenti n.60 del 2002 e n.152 del 2006. Questo decreto definisce:

- PTS (particelle totali sospese): particelle di dimensioni tali da rimanere in sospensione per il tempo necessario al campionamento (diametro aerodinamico inferiore a 100 μm);
- PM_{10} : frazione di particolato raccolta da un sistema di campionamento che consente di prelevare particelle con diametro aerodinamico di 10 μm con efficienza del 50%.
- $\text{PM}_{2.5}$: frazione di aerosol raccolta da un sistema di campionamento che permette di prelevare particelle con diametro aerodinamico di 2.5 μm con un'efficienza del 50%; rappresentano circa il 50% del PM_{10} .

Inoltre, in base al processo di formazione, il particolato può essere distinto in due categorie principali (Fig. 4):

- Primario, costituito da particelle emesse direttamente da fonti naturali e/o antropiche. Include particelle grossolane prodotte da spray marino, erosione crostale, polvere minerale o vulcanica, traffico veicolare o impianti industriali. È concentrato nelle vicinanze del punto di emissione e diminuisce con la distanza.
- Secondario: costituito da particelle originate da reazioni chimiche e fisiche in atmosfera. Il particolato secondario è prevalentemente composto da particelle fini con diametro inferiore a 1 μm , generate dalla conversione di gas in particelle solide. Queste particelle si formano principalmente attraverso l'ossidazione di sostanze sia naturali che antropiche, come biossido di zolfo (SO_2), acido solfidrico (H_2S), ossidi di azoto (NO_x), vari idrocarburi o composti organici volatili (COV).

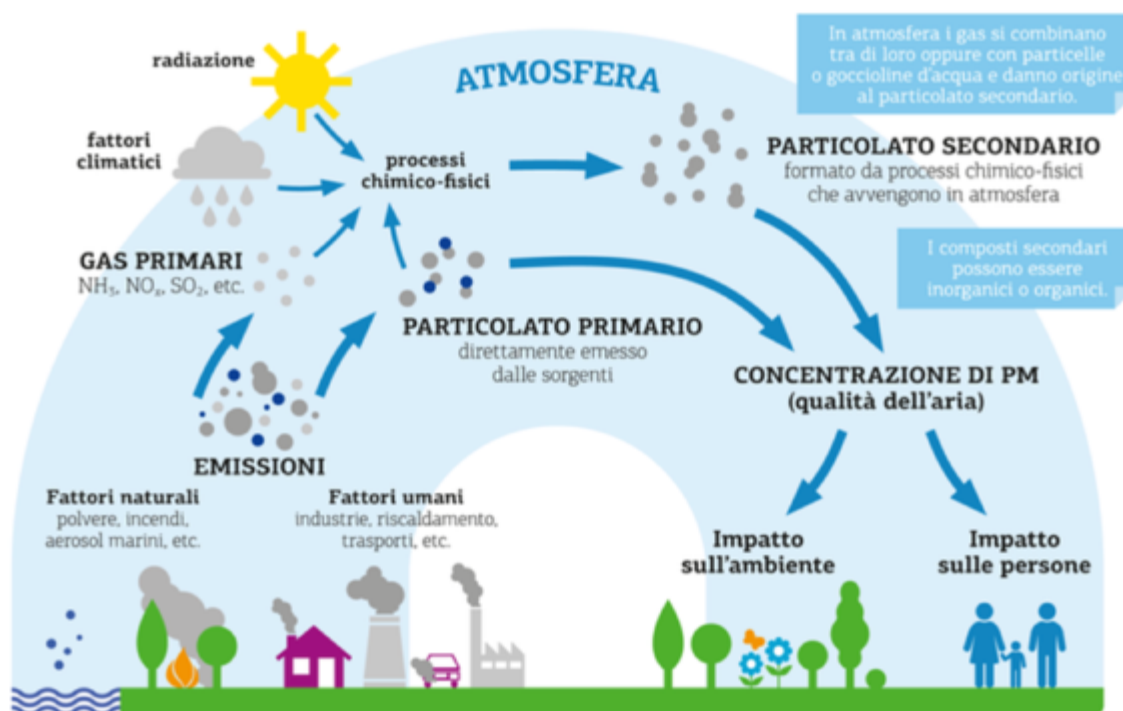


Fig. 4 – processi di formazione dell'aerosol primario e secondario.

1.1.2 Distribuzione dimensionale del particolato atmosferico

Le dimensioni delle particelle costituiscono il parametro fondamentale per analizzare il loro comportamento e la loro origine. La composizione chimica, la rimozione e il tempo di permanenza nell'atmosfera sono tutte caratteristiche strettamente legate alle dimensioni delle particelle (vedi Fig. 5). Whitby (1978), il primo studioso a esplorare la distribuzione dimensionale, ha osservato che la concentrazione di particolato nell'atmosfera segue un modello multimodale, derivante dalla combinazione di diverse funzioni log-normale. Di conseguenza, al fine di migliorare l'interpretazione dei dati raccolti durante i campionamenti, Whitby, basandosi sulla distribuzione dimensionale e sui meccanismi di formazione, ha classificato il particolato in tre categorie principali:

- *Frazione di nucleazione o moda dei nuclei.* Rappresentano il gruppo di particelle con dimensioni più contenute, caratterizzate da diametri inferiori o uguali a 50 nm. All'interno di questa categoria, è possibile distinguere le particelle di nucleazione, con diametri inferiori a 10 nm, e le particelle di Aitken, con diametri compresi tra 10 e 50 nm. La formazione di queste particelle avviene attraverso diversi processi. Le particelle della categoria di nucleazione si trasformano rapidamente in particelle di Aitken, crescendo per condensazione. Successivamente, le particelle di Aitken subiscono una rapida trasformazione in particelle di dimensioni maggiori a causa della loro natura altamente diffusiva, che deriva dalla bassa massa individuale e dal moto browniano al quale sono soggette. Questa diffusività le porta a depositarsi sulla superficie di particelle più grandi.
- *Frazione o moda di accumulo.* Le particelle di nucleazione, crescendo per mezzo della condensazione del vapore acqueo e della coagulazione, danno origine a questa frazione caratterizzata da dimensioni comprese tra 50 nm e 2.5 μm . Le particelle di accumulo sono troppo grandi per subire un rapido moto browniano e troppo piccole per essere soggette alla deposizione gravitazionale. La loro crescita è limitata poiché non coagulano rapidamente come le particelle più sottili o più grosse; inoltre, presentano barriere diffusionali che ne ostacolano la facile condensazione. Questa categoria di particelle ha un tempo di permanenza in atmosfera abbastanza prolungato, oscillando tra i 7 e i 30 giorni, sebbene sia suscettibile alla rimozione attraverso l'assorbimento da parte delle precipitazioni, il che può considerevolmente abbreviarne la persistenza nell'atmosfera.
- *Frazione coarse o moda grossolana.* Si tratta di particelle con un diametro superiore a 2.5 μm , solitamente generate da processi meccanici piuttosto che da fenomeni di

nucleazione o condensazione. Queste polveri provengono, tra le altre fonti, da attività di scavo, operazioni minerarie e sollevamento di polveri terrigene. Inoltre, rientrano in questa categoria anche le particelle generate nel fenomeno noto come "bubble bursting", in cui si formano gocce molto piccole a causa delle onde e del vento sulla superficie marina. Queste gocce rimangono sospese nell'atmosfera e, attraverso l'evaporazione, danno origine a particelle solide chiamate "spray marino", contenenti cloruro di sodio, carbonati, solfati e ioduri. In questo intervallo dimensionale, diventa significativa la velocità di deposizione gravitazionale, e di conseguenza, il tempo di permanenza in atmosfera di queste particelle è notevolmente inferiore rispetto alle frazioni più fini.

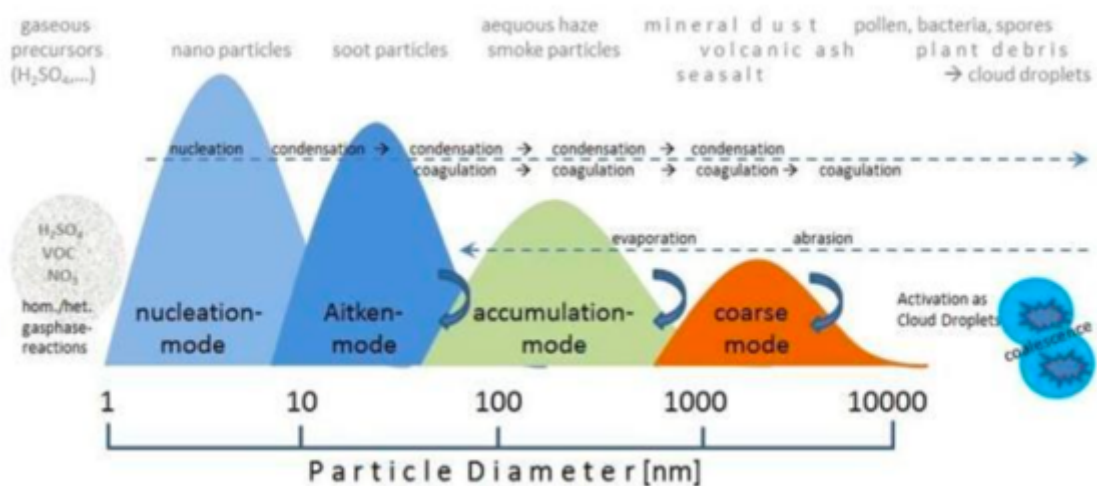


Fig. 5 – rappresentazione schematica della distribuzione dimensionale delle particelle in aria

1.1.3 Fonti del Particolato atmosferico

L'aerosol atmosferico è il risultato di una combinazione complessa di processi chimici, fisici e biologici che si verificano sulla superficie terrestre e/o nell'atmosfera stessa. Possiamo identificare diverse categorie di processi responsabili dell'emissione di particolato nell'atmosfera:

- *Processi di Frammentazione.* Il vento, esercitando la sua forza, frammenta materiali come suolo, particelle marine e frammenti di vegetazione, che vengono poi risospesi nell'atmosfera. Questi processi principalmente distribuiscono particelle di dimensioni più grandi (Fuzzi et al., 2009)
- *Processi di Combustione.* Ogni forma di combustione, che sia industriale, veicolare, legata agli impianti di riscaldamento o agli incendi boschivi, emette particelle di dimensioni variabili, che possono estendersi da alcuni centesimi di micrometro a diversi micrometri (Fuzzi et al., 2009).
- *Processi di Trasformazione.* Alcuni componenti gassosi presenti nell'atmosfera, sottoposti a reazioni chimiche generalmente attivate dalla radiazione solare, conducono alla formazione di nuove particelle. Questi processi tendono a produrre particelle ultrafini (Fuzzi et al., 2009).

Oltre a questa suddivisione in base alle modalità di formazione, è possibile distinguere le sorgenti di emissioni in naturali e antropiche. Le sorgenti naturali costituiscono la maggioranza, contribuendo per oltre l'80% alle emissioni totali di particolato. Queste sorgenti possono essere classificate come biogeniche, comprendenti spore, pollini, residui vegetali in decomposizione e incendi boschivi, e minerali, derivanti dall'erosione del suolo e delle rocce causata dal vento, polveri generate da impatti meteoritici nell'atmosfera, sabbie e suolo. L'erosione eolica è causata dal fenomeno di "sand blasting", dove particelle

più grosse (con diametro $> 10 \mu\text{m}$), spinte dal vento, colpiscono la superficie di altri materiali staccandone frammenti di varie dimensioni, tra cui particelle fini abbastanza leggere da essere trasportate dal vento. Lo spray marino costituisce un notevole contributo alla diffusione di aerosol. Le particelle di sale marino, generate dalla rottura di bolle ed onde, rappresentano un flusso di particelle di aerosol primario con dimensioni comprese tra 0.1 e 20 μm . La quantità rilasciata è proporzionale alla frazione di copertura schiumosa della superficie marina. Anche le polveri emesse durante le eruzioni vulcaniche esplosive sono considerate un importante fattore di cambiamento climatico. Queste polveri possono iniettare diverse tonnellate di gas (tipicamente H_2O , N_2 , CO_2 , SO_2 ed H_2S) e particolato chimicamente e microfisicamente attivo nella stratosfera, dove rimane per mesi o anni prima di precipitare. La stratosfera, in generale, mostra concentrazioni più basse di particelle rispetto alla troposfera, ma tempi di residenza più lunghi (Gieré and Querol 2010).

Le singole eruzioni vulcaniche hanno un impatto trascurabile sulle concentrazioni di gas atmosferici. Tuttavia, l'effetto climatico è legato all'emissione di specie di zolfo come SO_2 , H_2S e H_2SO_4 nella stratosfera. Queste sostanze agiscono come nuclei di condensazione nelle nuvole, aumentandone il numero di goccioline e, indirettamente, l'albedo (Penner 1990). Questo processo favorisce la formazione di nuvole aggiuntive con un maggiore albedo, innescando un raffreddamento globale (vedi Fig. 6).

Storicamente, sono ben note le conseguenze di eruzioni vulcaniche significative, come l'esplosione del vulcano Saint Helens nel maggio del 1980, che ha causato un deterioramento della qualità dell'aria negli Stati Uniti e nell'intero Pacifico nord-orientale per mesi dopo l'eruzione, con impatti anche sul clima globale. Un altro evento rilevante nella storia è stato l'eruzione del Tambora in Indonesia nell'aprile 1815. Le emissioni di ceneri furono circa 100 volte superiori a quelle del vulcano Saint Helens, provocando morti, carestie e una riduzione

della radiazione solare. Questo fenomeno portò al cosiddetto "anno senza estate", caratterizzato da estati fredde e inverni rigidi.

Le fonti antropiche di emissione provengono principalmente dall'utilizzo di combustibili fossili, come diesel e benzina nei veicoli a motore, dal riscaldamento domestico e dagli inceneritori impiegati per bruciare rifiuti e generare energia elettrica o termoelettrica. Processi industriali, come la produzione di metalli, cemento, calce e prodotti chimici, oltre a lavori edilizi, attività estrattive e minerarie, fumo di sigaretta e attività agricole, rilasciano quantità significative di particolato atmosferico, sia di dimensioni più grosse che più fini.

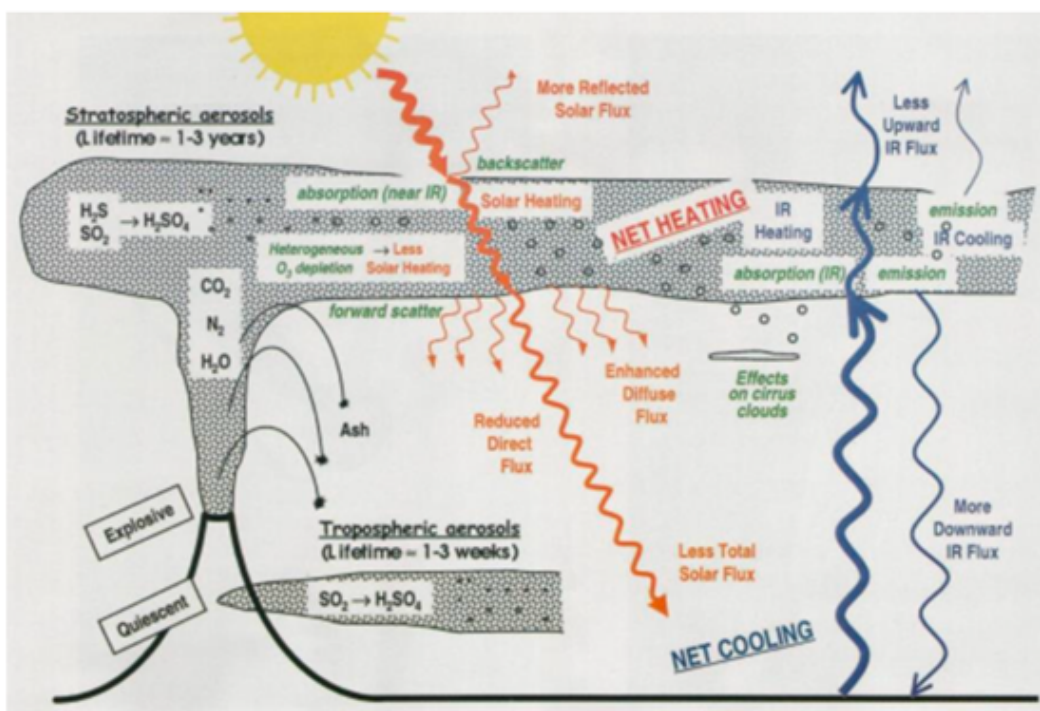


Fig. 6 – Schema degli effetti delle eruzioni vulcaniche

Gli elementi del PM (particolato atmosferico) derivati dal traffico includono anche l'usura del motore, dell'impianto frenante e del manto stradale (Kelly and Fussel, 2012). Ulteriori fonti di particolato legate al trasporto veicolare comprendono detriti dovuti all'usura degli

pneumatici, contribuendo al 9-10% del PM₁₀, all'usura dei freni (5-6% del PM₁₀) e alla disgregazione del manto stradale (9-10% del PM₁₀) (Kelly and Fussell 2012).

È fondamentale considerare che l'emissione di particolato da fonti antropiche (inquinanti) è limitata a regioni geografiche proporzionalmente ristrette del pianeta. Di conseguenza, in tali aree si registrano frequentemente concentrazioni particolarmente elevate di particelle sospese nell'atmosfera. Questa dinamica è evidenziata chiaramente nei dati riportati nella Fig. 7, che fornisce una panoramica degli ordini di grandezza del numero medio di particelle e della loro massa totale in vari contesti ambientali e situazioni di inquinamento (Fuzzi et al., 2009).

Tipologia di ambiente	Numero di particelle (N/cm ³)	Massa totale (µg/m ³)
Emissione industriale	10 ⁷	10 ² -10 ⁵
Centro urbano	10 ⁴ -10 ⁵	50-200
Area rurale	10 ³ -10 ⁴	10-50
Area continentale remota	1000-2000	5-10
Area remota marina	100-500	1-5

Fig. 7 – ordini di grandezza delle particelle e della loro massa totale in diversi ambienti.

1.1.4 Effetti dell'aerosol

Le particelle di aerosol nell'atmosfera mostrano variazioni nelle concentrazioni, nella composizione chimica e fisica, con conseguenti effetti differenziati in base alla loro natura. Solitamente, l'attenzione principale è rivolta agli impatti del particolato sul clima, sulla salute umana e sul benessere di piante e animali.

Effetti sul clima e microclima. Nel corso dei cicli glaciali/interglaciali passati, i cambiamenti climatici e ambientali sono stati costantemente accompagnati da significative fluttuazioni nella presenza di materiale solido nell'atmosfera. Le emissioni di particelle e gas reattivi, generati dalla combustione di biomassa e combustibili fossili, hanno registrato un notevole aumento dall'era preindustriale, costituendo una componente essenziale del particolato fine (Pöschl 2005).

Le particelle, sebbene abbiano una persistenza atmosferica significativamente più breve rispetto ai gas ad effetto serra, contribuiscono a modificare il bilancio radiativo dell'atmosfera terrestre e, di conseguenza, influenzano il clima.

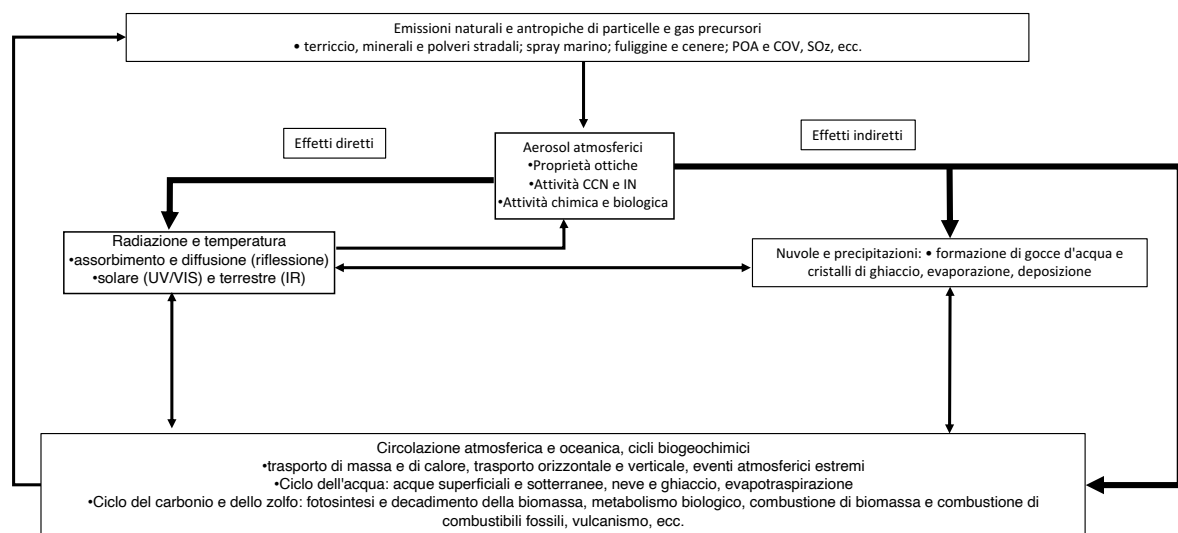


Fig. 8 – Effetti diretti e indiretti dell'aerosol e risposte nel sistema climatico.

Queste alterazioni possono essere indicate con il termine "forzante radiativo" (RF), che descrive come un composto o un processo influisce sull'equilibrio tra l'energia che entra e quella che esce nella tropopausa (IPCC). Un RF positivo contribuisce al riscaldamento globale della superficie, mentre un RF negativo induce un raffreddamento. Gli effetti

radiativi possono essere categorizzati come diretti (interazione con la radiazione solare) o indiretti (modificazione della struttura delle nubi) (Fig. 7-8).

Gli effetti diretti derivano dalla dispersione e dall'assorbimento delle radiazioni da parte delle particelle atmosferiche. Le particelle scure, come ad esempio il carbonio elementare (“black carbon”) e la fuliggine, assorbono le radiazioni, generando un riscaldamento dell'atmosfera (RF positiva). Quando si depositano su neve e ghiaccio, superfici naturalmente più riflettenti sulla Terra, le particelle scure incorporate nel nucleo di ghiaccio causano una notevole diminuzione della riflettanza (cioè la capacità di una superficie o di un materiale di riflettere parte della luce incidente). La maggior parte delle diverse tipologie di particolato, tra cui solfati e carbonio organico chiaro (OC), riflettono la radiazione solare in arrivo, contribuendo così a contrastare il riscaldamento causato dalle particelle scure e dai gas serra (RF negativa).

Tipo di aerosol	Proprietà	Effetto	Sorgente
Sabbia	Riflessione della luce solare	Diretto : Raffreddamento	Deserti
Solfati/nitrati	Riflessione della luce solare	Diretto : Raffreddamento	Ossidi di zolfo e di azoto (produzione di energia, trasporti)
Black Carbon (BC)	Assorbimento luce solare	Diretto : Riscaldamento,	Combustibili fossili e biomassa (produzione di energia, trasporti)
Organic Carbon (OC)	Non definite	Diretto : incerto	Tutti i combustibili (produzione di energia, trasporti)
Solfati/nitrati, Organic Carbon (OC)	Nuclei di condensazione	Indiretto : Nubi più riflettenti (aumento del numero di gocce, riduzione dei diametri)	

Fig. 9 – Effetti diretti e indiretti dell’aerosol e risposte nel sistema climatico.

Gli effetti indiretti derivano dalla capacità delle particelle di aerosol di agire sia come nuclei di condensazione delle nuvole (CCN), facilitando la formazione di gocce d'acqua, sia come nuclei di formazione del ghiaccio (IN). L'efficacia di queste particelle nel ricoprire il ruolo di CCN o IN dipende da fattori come dimensioni, composizione chimica, stato di miscelazione e concentrazione numerica.

Nel contesto delle nuvole, un aumento della concentrazione di PM conduce a una maggiore presenza di goccioline più piccole a causa della competizione per il vapore acqueo. Questo fenomeno, noto come primo forzante radiativo indiretto (Ramanathan et al., 2001), aumenta l'albedo della nuvola (RF negativa). Inoltre, le goccioline più piccole, avendo un'area trasversale maggiore per unità di massa e non cadendo facilmente a terra, possono impedire a una nube di precipitare, prolungando così la sua durata (effetto cloud life). Complessivamente, questo meccanismo rilevante aumenta la copertura nuvolosa sulla superficie terrestre, provocando un aumento della riflessione della luce solare, noto come secondo forzante radiativo indiretto (Ramanathan et al., 2001). Quest'ultimo fenomeno può anche avere un effetto opposto, in quanto le nuvole, assorbendo la radiazione infrarossa terrestre, possono contribuire positivamente al riscaldamento della terra trattenendo il calore.

Il particolato ha anche impatti sul microclima urbano, contribuendo all'effetto "Isola di calore" nelle città e riducendo la dispersione di radiazioni a onde lunghe durante la notte.

Riguardo alla visibilità, la presenza di particolato può comprometterla poiché le particelle riflettono la radiazione solare, in particolare quelle delle dimensioni dell'ordine della lunghezza d'onda del visibile. La diminuzione della visibilità atmosferica osservata

negli ultimi 50 anni, con una riduzione del 50%, è particolarmente evidente nelle aree urbane e industriali.

Per quanto riguarda gli *impatti sull'ambiente*, il particolato atmosferico contenente composti fortemente acidi come H_2SO_4 e HNO_3 può contribuire ai processi di acidificazione degli ambienti terrestri o acquatici in cui si accumula. Il ridotto pH del terreno può portare al rilascio di elementi tossici che, se assorbiti dalle piante, possono causare danni significativi. Le sostanze acide influenzano direttamente la vegetazione, provocando l'ossidazione e la corrosione di alcune parti fogliari e danneggiando i tessuti. Un'altra grave conseguenza del particolato grossolano, soprattutto se derivante da fonti industriali come cementifici, può essere l'incrostazione della superficie fogliare, riducendo la capacità fotosintetica delle piante.

I composti tossici, una volta dilavati nel terreno, possono essere trasportati e accumulati lungo corsi d'acqua, causando disturbi alle varie forme di vita acquatica e contribuendo all'eutrofizzazione in ecosistemi sensibili all'aumento di nitrati.

Impatti sulla salute umana. Sebbene l'inquinamento atmosferico non conduca a una malattia specifica, può contribuire a una vasta gamma di processi dannosi per l'uomo. L'Organizzazione Mondiale della Sanità stima che l'inquinamento atmosferico da particolato contribuisca a circa 800.000 morti premature ogni anno, posizionandolo come una causa significativa di mortalità a livello globale. Eventi di inquinamento atmosferico, come il "Grande Smog" o "Big Smoke" di Londra nel dicembre del 1952, hanno causato decine di vittime. Le concentrazioni di fumo nero superarono i $1600 \mu\text{g}/\text{m}^3$, e l'anidride solforosa raggiunse concentrazioni di 700 ppb (Harrison and Yin 2000). La nube tossica persistette nella città per cinque giorni, causando circa 4000

decessi per malattie respiratorie e patologie correlate (Stone 2002). La fonte di inquinamento fu la combustione di carbone bituminoso, una fonte di fumo e anidride solforosa.

L'esposizione all'inquinamento atmosferico coinvolge l'intera popolazione ed è praticamente inevitabile, soprattutto per i cittadini delle grandi aree urbane, e non può essere ridotta a zero. La principale via di esposizione per gli esseri umani è quella respiratoria, poiché i contaminanti presenti nell'aria possono facilmente entrare nel corpo durante la respirazione.

Come descritto in precedenza, il particolato è composto da particelle di diverse dimensioni e strutture, in grado di penetrare a varie profondità nell'apparato respiratorio. La pericolosità e la tossicità sono principalmente determinate dalla struttura superficiale, poiché le particelle possono trasportare sostanze tossiche come metalli, composti acidi, virus, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), allergeni e agenti cancerogeni. Una volta assorbiti, questi agenti possono reagire e generare altre specie chimiche, potenzialmente più tossiche rispetto a quelle iniziali.

Oltre alla composizione chimica, un altro parametro rilevante da considerare è la dimensione granulometrica, la quale influisce sulla capacità del particolato di penetrare in profondità e di generare diversi effetti tossici sull'organismo. Tali effetti dipendono dalla capacità delle particelle di penetrare nelle diverse regioni dell'apparato respiratorio.

In base alle dimensioni delle particelle, l'Agenzia per la Protezione Ambientale degli Stati Uniti (US-EPA) stabilisce la seguente classificazione dosimetrica (Fig.10):

- Frazione inalabile, costituita dalle particelle con un diametro maggiore di 5.8 μm , che riescono a entrare attraverso le narici e la bocca;

- Frazione toracica, comprendente le particelle con diametro compreso tra $5.8 \mu\text{m}$ e $3.3 \mu\text{m}$, che possono passare attraverso la laringe e penetrare nei polmoni durante l'inalazione, raggiungendo la regione tracheo-bronchiale, inclusa la trachea e le vie cigliate;

- Frazione respirabile, che include particelle con un diametro inferiore a $3.3 \mu\text{m}$, in grado di raggiungere la regione alveolare, comprese le vie aeree non cigliate e i sacchi alveolari.

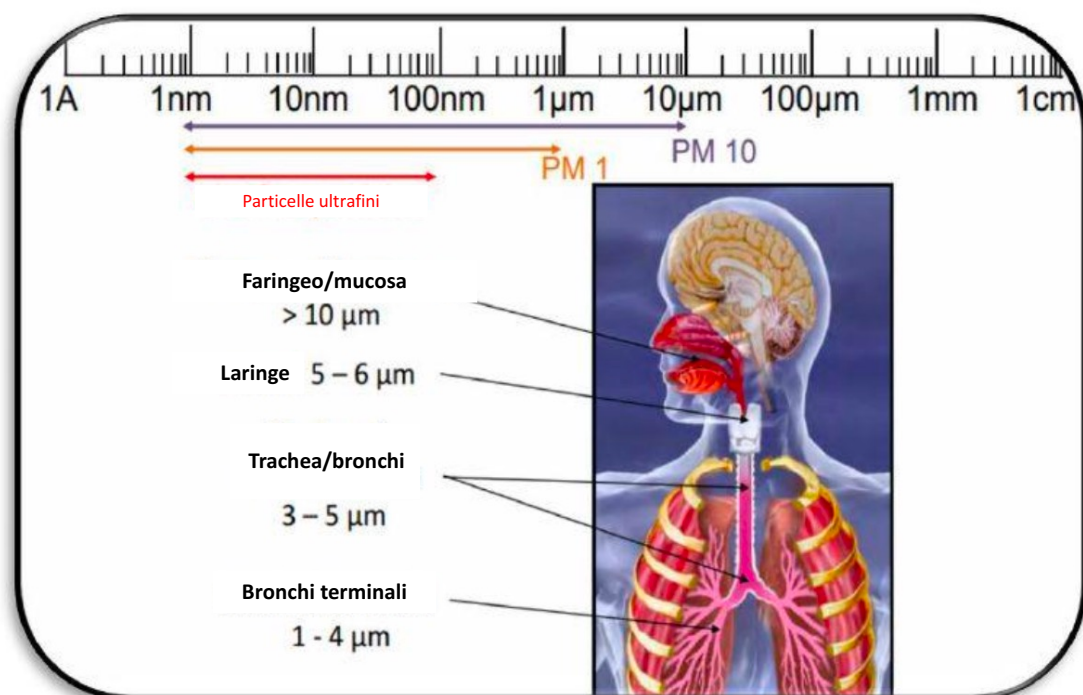


Fig. 10 – classificazione del particolato in base alle capacità di penetrazione nel tratto respiratorio USEPA. Air Quality Criteria for Particulate Matter, 2004.

Le particelle più piccole, nella frazione respirabile, raggiungono gli alveoli e entrano in contatto diretto con il sistema ematico, liberando le sostanze dannose, spesso cancerogene, presenti sulla loro superficie all'interno del flusso sanguigno. Questo processo contribuisce ad aumentare la viscosità del plasma e favorisce lo sviluppo di

trombosi, infarti ed ischemie. Inoltre, le sostanze cancerogene, interagendo con le cellule, possono causare tumori e mutazioni genetiche.

Gli effetti, pertanto, possono manifestarsi sia in forma acuta, derivante da esposizioni brevi a concentrazioni elevate, che in forma cronica, a seguito di prolungate esposizioni a dosi più basse. Questi effetti dannosi coinvolgono l'apparato respiratorio (come asma, enfisema, bronchiti, allergie, tumori) e il sistema cardio-circolatorio, con un possibile peggioramento dei sintomi cardiaci nei soggetti predisposti.

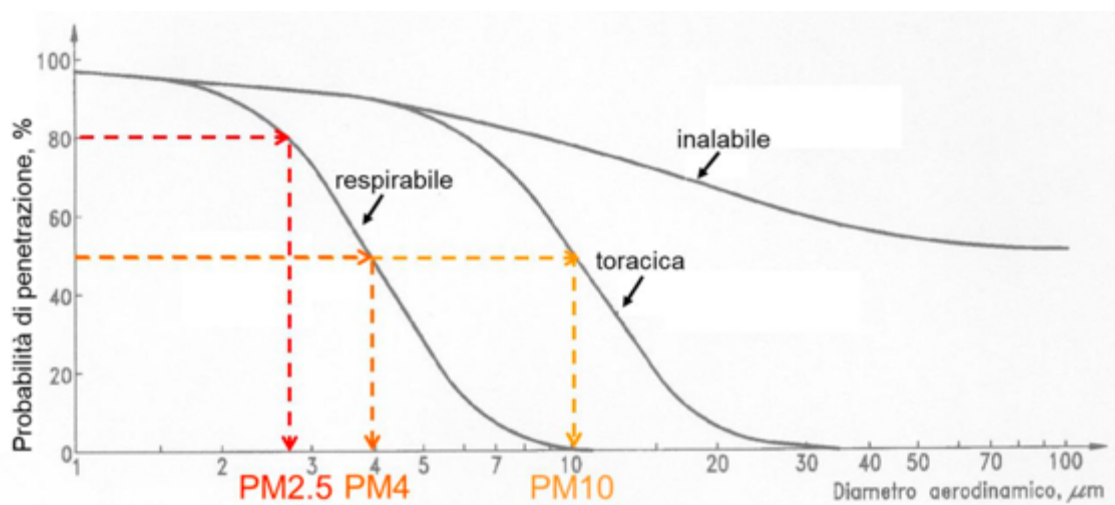


Fig. 11 – Percentuale di penetrazione delle varie frazioni di particolato all'interno dell'apparato respiratorio

Ricerche Epidemiologiche e Tossicologiche confermano che l'esposizione al PM_{2.5} è associata ad aumenti nei casi di mortalità e ricoveri ospedalieri correlati a malattie respiratorie e cardiovascolari (Pope, Ezzati, and Dockery 2009). A livello nazionale, il riferimento normativo per la tutela della salute umana dal particolato atmosferico è rappresentato dal Decreto Legislativo 155/2010, allegato XI, i cui valori sono dettagliati nella Tabella 1 e Tabella 2.

Tabella 1 –Valori limite imposti dalla legge italiana vigente per il PM10 e il PM2.5.

PM10		
Riferimento	Parametro	Valore limite, $\mu\text{g m}^{-3}$
Valore limite per la protezione della salute umana	Media giornaliera	50 (da non superare per più di 35 volte in un anno)
Valore limite per la protezione della salute umana	Media annuale	40
PM2.5		
Valore limite per la protezione della salute umana	Media annuale	25

La Raccomandazione dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS o WHO) per la salvaguardia della salute umana propone un limite medio annuo di $20 \mu\text{g m}^{-3}$ per il PM_{10} e di $10 \mu\text{g m}^{-3}$ per il $\text{PM}_{2.5}$.

Tabella 2 –Valori limite imposti dalla legge italiana vigente per il Pb, Ni, As e Cd

Inquinante	Nome Limite	Indicatore statistico	Valore
Pb Piombo	Limite annuale per la protezione della salute umana	Media annuale	0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Ni Nichel	Valore obiettivo	Media Annuale	20 ng/m^3
As Arsenico	Valore obiettivo	Media Annuale	6 ng/m^3
Cd Cadmio	Valore obiettivo	Media Annuale	5 ng/m^3

1.1.5 Composizione chimica del particolato atmosferico.

La composizione delle particelle varia notevolmente in base alle fonti di emissione, al tempo di permanenza in atmosfera e alle condizioni climatiche. In generale, come illustrato nella Fig. 10, le particelle fini sono prevalentemente costituite da solfato, ammonio, nitrato, carbonio organico e alcuni metalli di transizione, associati principalmente a fonti secondarie. Nella frazione fine sono presenti anche composti di origine primaria come il carbonio elementare, alcuni metalli e gli IPA. Gli ioni solfato, ammonio e nitrato possono costituire

oltre il 40% del $PM_{2.5}$, mentre i minerali rappresentano circa il 5%. Questi aerosol rimangono nell'atmosfera per circa una settimana prima di depositarsi, contribuendo al trasporto a lunga distanza di zolfo e azoto (Amodio et al. 2014).

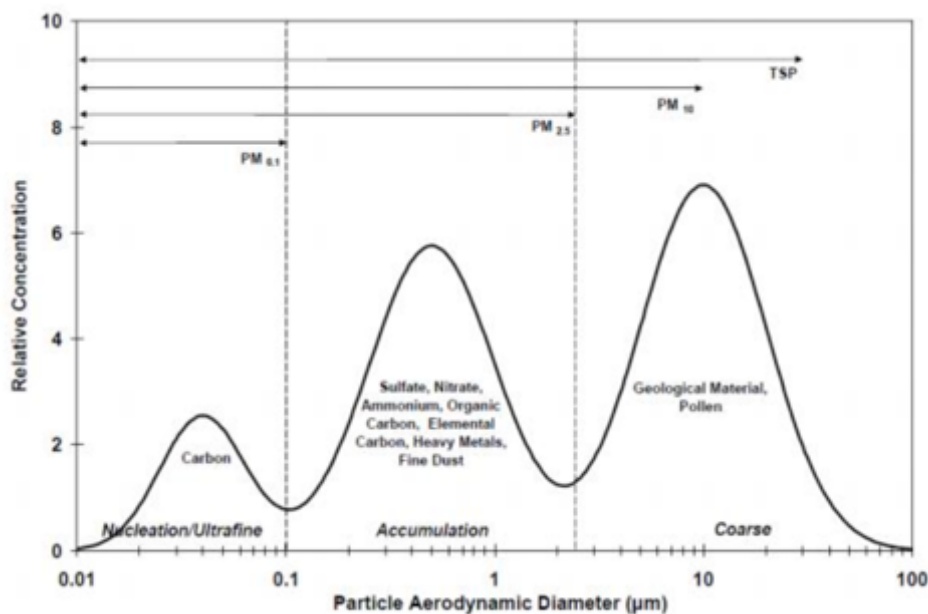


Fig. 12 – Distribuzione granulometrica in massa del particolato con indicazione dei componenti chimici principali per ciascuna moda.

Il 50% della composizione delle particelle grossolane (PM_{10}) è costituito da carbonio organico ed elementare, materiali cristallini come Si, Ca, Mg, Al, Fe, ecc., ioni di origine marina come Na^+ , Cl^- , K^+ , Mg^{2+} , solfato, e materiali di origine biogenica come polline, spore e frammenti di piante. La percentuale di metalli varia dal 5% nelle aree rurali, principalmente di origine cristallina, al 10-15% nelle zone urbane (Perrino et al. 2009).

Molti degli elementi rinvenuti nel particolato atmosferico derivano da fonti antropogeniche, e la loro presenza non ha origine naturale. Attraverso analisi specifiche, è possibile identificare traccianti che permettono di associare determinati composti inorganici a specifiche fonti antropogeniche (Lonati G. 2007):

- -Na e Cl caratterizzano la componente marina;
- Al, Si, Ca, Ti, Sr, Mg, Fe sono indicatori della componente di origine minerale terrigena;
- K, Zn, Rb fungono da traccianti per il particolato derivante da processi di combustione di biomassa o componenti biogenici;
- V, Ni indicano il particolato proveniente dalla combustione di oli pesanti (traffico marittimo);
- K, Zn, Pb sono associati alle emissioni da combustibili ricchi di piombo, come ad esempio quelle provenienti dagli inceneritori;
- Mn, Ni, Cu, Zn, Pb sono correlati alle emissioni da traffico e attività industriali;
- V è indicativo della combustione del bitume di petrolio.

L'analisi della composizione chimica dell'aerosol riveste un ruolo cruciale nell'identificare le sorgenti, sia naturali che antropogeniche, del particolato atmosferico (Fig.13), comprendendo i cicli biogeochimici degli inquinanti trasportati, nonché i meccanismi di trasporto a livello locale e remoto.

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

Fig. 13 – Composizione generale del particolato atmosferico.

Rispetto al passato, la comunità scientifica ha ampiamente riconosciuto l'importanza di studi a lungo termine sulla composizione chimica del particolato atmosferico, in particolare riguardo al contenuto di elementi in tracce, che costituiscono indicatori validi delle diverse sorgenti emissive.



Fig. 14 – Tavola periodica degli elementi

1.1.6 Contaminanti inorganici nel particolato atmosferico e loro effetti sull'uomo

Recentemente l'inquinamento da contaminanti inorganici nel particolato atmosferico (costituenti maggiori e minori del particolato atmosferico, metalli e metalloidi in tracce e ultra-tracce) ha suscitato grande attenzione a causa dei suoi effetti negativi sull'ambiente. Questi elementi costituiscono una piccola porzione in massa del particolato atmosferico, ma contribuiscono significativamente all'inquinamento complessivo dell'aria a causa della loro tossicità, della loro persistenza, capacità di accumularsi negli organismi e, in alcuni casi di biomagnificare lungo la rete trofica.

In questo studio sono stati presi in esame elementi appartenenti a tre categorie.

Costituenti maggiori (Al e Fe). L'alluminio è un elemento chimico con simbolo Al e numero atomico 13. Si tratta di un metallo leggero, argentato e non magnetico a temperatura ambiente. Grazie alla sua leggerezza, resistenza alla corrosione e buona conduttività termica ed elettrica, l'alluminio è ampiamente utilizzato in una vasta gamma di settori. Trova applicazioni nella produzione di utensili da cucina, imballaggi, aeromobili, automobili, elettrodomestici e molte altre applicazioni industriali. La sua abbondanza nella crosta terrestre e la facilità di riciclo lo rendono un materiale prezioso in diverse discipline. L'eccesso di alluminio nel corpo può causare problemi neurodegenerativi, disturbi renali, effetti sul sistema nervoso, problemi ossei e disturbi gastrointestinali. La maggior parte delle persone è esposta a livelli accettabili, ma l'esposizione prolungata o elevata può aumentare il rischio.(Laleva.it).

Il *ferro* è un elemento chimico con simbolo Fe e numero atomico 26, comune nella crosta terrestre. A temperatura ambiente è solido, duttile e malleabile. Ampiamente usato in acciaio e ghisa per costruzioni, industria e altri settori. Essenziale per l'emoglobina nel sangue. Inoltre, è presente nelle particelle PM₁₀, contribuendo alla composizione di queste particelle sospese nell'aria. L'intossicazione cronica da ferro può portare a danni al cuore, fegato e pancreas. Questa tipologia di intossicazione deriva dall'incapacità dell'organismo di espellere il ferro in eccesso tramite feci, urina e sudorazione. L'intossicazione acuta da ferro porta a sintomi quali emicrania, perdita di peso, vertigini, difficoltà respiratorie (Laleva.it).

Costituenti minori (Mn). Il *manganese* è un elemento chimico (simbolo Mn, numero atomico 25) utilizzato in varie applicazioni industriali, come la produzione di acciaio e batterie. Sebbene essenziale in piccole quantità per gli organismi, l'eccessiva esposizione può essere tossica, causando problemi di salute, soprattutto in contesti industriali con polvere di manganese. Si ritiene che il manganese sia essenziale per lo sviluppo del cervello, poiché le

concentrazioni nel cervello umano sono più elevate negli adulti rispetto ai neonati, dimostrando che le funzioni cerebrali dipendono dalla concentrazione di questo metallo (Pomier-Layrargues, Spahr, and Butterworth 1995). Quando la sua concentrazione aumenta eccessivamente nel cervello, in particolare nei gangli della base, ciò provoca neurotossicità e disfunzioni neurodegenerative paragonabili alla malattia di Parkinson (Takeda, Kaisho, and Akira 2003). Il Mn ha principalmente origini naturali come l'erosione eolica che produce e diffonde il metallo, mentre al contrario le origini antropiche del manganese includono attività metallurgiche, produzione di batterie e combustione di combustibili fossili (Islam et al. 2015).

Elementi in Tracce (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e V);

L'arsenico è un elemento chimico con simbolo As e numero atomico 33. Si presenta come un semimetallo tossico, incolore o di colore grigio, e può assumere diverse forme chimiche. L'arsenico è noto per la sua tossicità e può essere presente in natura o risultare da attività industriali. L'esposizione prolungata o in quantità significative può causare gravi problemi di salute, inclusi disturbi gastrointestinali, danni al sistema nervoso e persino il rischio di cancro. Nonostante la sua tossicità, l'arsenico è utilizzato in vari processi industriali, come la produzione di leghe metalliche e prodotti chimici. L'arsenico è correlato ad un gran numero di disturbi del sistema cardiovascolare, ematopoietico, respiratorio, immunitario, tegumentario, nervoso, renale, endocrino, epatico, riproduttivo e dello sviluppo. Inoltre, la letteratura disponibile dimostra evidentemente che l'esposizione fetale all'arsenico induce effetti epigenetici e causa una maggiore sensibilità patologica negli anziani. Le principali emissioni di As provengono dalle fonderie di metalli e dalla combustione di combustibili (Mohammed Abdul et al. 2015).

Il cadmio è un metallo di transizione con simbolo Cd e numero atomico 48. Si presenta come un metallo bianco-argento e si trova spesso associato a minerali di zinco. Il cadmio è tossico e può essere rilasciato nell'ambiente da attività industriali come la produzione di batterie, la lavorazione del metallo e la produzione di fertilizzanti. L'esposizione al cadmio può causare danni ai polmoni, ai reni e al sistema nervoso, oltre ad essere associata a rischi cancerogeni. Gli effetti a breve termine del cadmio comportano infiammazioni respiratorie, mentre l'esposizione a lungo termine al cadmio provoca danni al fegato, ai polmoni, alle ossa, al sistema immunitario, al sangue e al sistema nervoso. Le evidenze attuali suggeriscono che l'inalazione di Cd provoca suscettibilità genomica attraverso meccanismi complessi e multicomponenti. Il meccanismo di riparazione del disadattamento del DNA (MMR) e l'induzione dell'apoptosi sembrano essere i fattori più importanti per la tossicità del Cd (Giaginis, Gatzidou, and Theocharis 2006). Le principali origini del cadmio sono antropiche, come la fusione e la raffinazione dei metalli non ferrosi, la produzione di ferro e acciaio e la produzione di cemento, la combustione di combustibili fossili e l'incenerimento dei rifiuti urbani. La principale fonte naturale di Cd è l'attività vulcanica (Di Vaio et al. 2018).

Il cobalto è un elemento chimico con simbolo Co e numero atomico 27. Si tratta di un metallo duro di colore grigio-blu. Il cobalto è noto per la sua resistenza alla corrosione e la sua capacità di formare leghe magnetiche. Trova ampio impiego in settori come la produzione di batterie, leghe metalliche, catalizzatori e magneti. Sebbene essenziale in tracce per alcuni organismi, un'eccessiva esposizione al cobalto può comportare rischi per la salute. Alti livelli di cobalto sono stati associati a vari effetti negativi sulla salute. Questi includono ingrossamento della tiroide, policitemia (aumento dei globuli rossi), e disturbi come pallore, stanchezza, diarrea, palpitazioni cardiache e intorpidimento delle estremità. Esperimenti su

animali hanno evidenziato anche iperplasia normoblastica del midollo osseo. Alcuni casi di insufficienza cardiaca congestizia e altri disturbi sono stati riportati in relazione al consumo di elevate concentrazioni di cobalto, come riscontrato in alcune bevande. Una dieta a base di proteine di alta qualità sembra proteggere da effetti tossici del cobalto, mentre dosi elevate possono interferire con processi metabolici e causare disturbi neurologici (Laleva.it).

Il *romo* è un elemento chimico con simbolo Cr e numero atomico 24. Si presenta come un metallo duro e lucido, di colore argento. È ampiamente utilizzato per la produzione di leghe metalliche, tra cui l'acciaio inossidabile, che è noto per la sua resistenza alla corrosione. Il cromo ha anche applicazioni nella placcatura, nei pigmenti e in tecnologie elettroniche. Tuttavia, alcuni composti di cromo possono essere tossici, e l'esposizione prolungata a elevate concentrazioni può comportare rischi per la salute. L'esposizione prolungata al Cromo (Cr (VI)) determina un deterioramento dell'omeostasi del sangue a causa dello stress ossidativo nell'organismo, influenzando il metabolismo del ferro (Fe) e favorendo il danno renale (Nair et al. 2013). Il Cr può essere sia di origine naturale (particolato da scisto, argilla e altri tipi di terreno prodotti dall'erosione eolica) che di origine antropica (accensione di combustibili, cromatura o produzione di acciaio) (Rodriguez-Espinosa et al. 2017).

Il *rame* è un metallo di transizione con simbolo Cu e numero atomico 29. Di colore rossastro, è un eccellente conduttore di elettricità e calore. È ampiamente utilizzato in elettronica, fili elettrici, tubature e leghe metalliche. Essenziale per la vita, il rame svolge un ruolo chiave in vari processi biologici. Il rame (Cu) rappresenta un micronutriente importante, implicato in diversi meccanismi fisiologici, ma può essere tossico se in eccesso, causando numerosi effetti cronici diversi, come danni al fegato. La sindrome di Menkes e la malattia di Wilson sono patologie genetiche legate a grave carenza e tossicità di Cu (de Romaña et al. 2011). Il *nichel* è un metallo di transizione con simbolo Ni e numero atomico

28. Ha un colore argentato e viene ampiamente utilizzato in leghe metalliche, in particolare nell'acciaio inossidabile. Ha applicazioni in settori come l'industria, l'elettro-placcatura e la produzione di batterie. Tuttavia, alcune persone possono sviluppare sensibilità al nichel, causando reazioni allergiche cutanee. L'esposizione prolungata al Nichel (Ni) può produrre dermatiti e disturbi all'apparato respiratorio. Il Ni viene emesso dalla combustione dell'olio combustibile (ad esempio, per scopi di riscaldamento o produzione di energia), dall'estrazione di Ni, dall'incenerimento di rifiuti e fanghi di depurazione, dalla produzione di acciaio, dalla galvanica e dalla combustione del carbone. Elevate concentrazioni di Ni sono state osservate anche nella polvere del Sahara (Di Vaio et al. 2018).

Il *piombo* è un metallo con simbolo Pb e numero atomico 82. Di colore grigio-blu, è relativamente malleabile e pesante. Il piombo è stato ampiamente utilizzato in passato, ma la sua tossicità ha portato a una diminuzione delle sue applicazioni. È stato impiegato in batterie, vernici, tubature e proiettili. L'esposizione eccessiva al piombo possono causare gravi problemi di salute. Il piombo (Pb), sottorappresentato nella crosta terrestre, determina effetti patologici nel sistema nervoso e vascolare e nella sintesi della porfirina e dell'eme (Jaishankar et al. 2014). Il Pb viene emesso dalla combustione di combustibili fossili, dall'incenerimento dei rifiuti e durante la produzione di metalli non ferrosi, ferro, acciaio e cemento.

Il *vanadio* è un elemento chimico con simbolo V e numero atomico 23. Si tratta di un metallo di transizione di colore grigio argento, noto per la sua resistenza, durabilità e bassa tossicità. È spesso utilizzato in leghe metalliche, specialmente nell'acciaio per migliorarne le proprietà meccaniche. Il vanadio ha anche applicazioni in catalisi chimica e, in forme di composti, può essere usato in batterie al vanadio. Il vanadio influisce sulla salute umana

attraverso l'inflammation del sistema respiratorio e digestivo e interferendo con la sintesi del colesterolo (Barceloux and Barceloux 1999).

1.1.7 Sorgenti antropogeniche degli analiti oggetto di studio.

Nella letteratura scientifica, è possibile reperire studi che indagano sulle potenziali fonti di metalli e metalloidi pesanti presenti nel particolato atmosferico.

Le fonti di metalli pesanti possono variare e includere attività industriali, traffico veicolare/navale, pratiche agricole e altre fonti antropogeniche. Inoltre, gli studi esaminano la geologia locale, poiché alcune aree possono naturalmente contenere concentrazioni più elevate di specifici metalli.

La distribuzione di questi metalli in diverse regioni è influenzata da diversi fattori, tra cui la loro reattività chimica, la mobilità nel suolo e nell'aria, le condizioni meteorologiche e il loro diametro aerodinamico. Alcuni metalli possono essere trasportati per lunghe distanze attraverso l'atmosfera per via del loro ridotto diametro aerodinamico, mentre altri possono depositarsi più facilmente in specifiche zone a causa di fattori climatici e per il loro maggiore diametro aerodinamico.

Uno studio fondamentale condotto da (Kelly and Fussell 2012) ha messo in luce la presenza significativa di metalli quali rame (Cu), ferro (Fe), alluminio (Al), manganese (Mn) e piombo (Pb) nelle particelle PM₁₀. Le concentrazioni rilevate sono state principalmente attribuite a fonti correlate al traffico veicolare. Nel medesimo studio, è stato evidenziato che i componenti degli pneumatici contengono circa il 13% di materiale inorganico, il quale, con l'usura, rilascia metalli come rame (Cu), alluminio (Al), ferro (Fe) e piombo (Pb). Simultaneamente, si verifica l'usura dei dischi dei freni, con la conseguente emissione di analiti Cu, Fe e Mn.

In aggiunta, uno studio condotto da (Dongarrà et al. 2007) ha approfondito l'indagine sulla provenienza dei metalli nichel (Ni) e arsenico (As), collegando tale inquinamento alle attività di riscaldamento domestico. In particolare, è stata evidenziata l'origine del nichel (Ni) derivante dall'usura dei freni.

In modo analogo, Amato et al. 2016 ha condotto un'indagine sui metalli arsenico (As), cadmio (Cd) e piombo (Pb), utilizzandoli come indicatori della combustione di legno e carbone per il riscaldamento domestico in Grecia, motivata dalla crisi economica che spinge le persone a utilizzare risorse disponibili per il riscaldamento. Il Cu è stato impiegato come indicatore di risposta per le polveri stradali, mentre il Fe è stato considerato un marker delle emissioni industriali. Il Cu è stato anche identificato come un metallo utile per individuare fonti industriali coinvolte in lavorazioni ad alte temperature, compresi Mn, Cd e Cr. In particolare, il Cr è stato associato e utilizzato come marcatore per le attività edilizie, poiché alcuni tipi di cemento possono contenere questo metallo. Nella stessa ricerca, è stato notato che il V e il Ni derivano dalla combustione di oli pesanti provenienti da traghetti e navi che navigano su rotte marittime.

Nel lavoro condotto da (Duan and Tan 2013), si sottolinea che l'analisi della distribuzione dimensionale non è soltanto utilizzata per identificare le fonti degli analiti, ma si rivela anche un mezzo essenziale per comprendere la trasformazione di tali analiti durante il trasporto atmosferico. Questo approccio, pertanto, non si limita esclusivamente alla valutazione degli impatti sulla salute umana, ma si estende anche all'analisi delle dinamiche atmosferiche che modellano il comportamento degli analiti oggetto di studio. Le frazioni più sottili del PM₁₀, avendo un tempo di residenza atmosferica prolungato, possono contribuire all'inquinamento regionale a lunga distanza quando sono associate a metalli. Nel lavoro di (Lü et al. 2012), si sottolinea che l'attività di Cd e As aumenta nelle particelle più fini, mentre Pb e Cr

mantengono una stabilità in particelle di diverse dimensioni. Un'analisi dettagliata delle fonti di inquinamento per ciascun metallo è stata condotta nello studio di (Duan & Tan, 2013), fornendo varie informazioni dei diversi studi utilizzati nella sua ricerca. Il Cu è riconosciuto come un inquinante proveniente dalle emissioni veicolari (Xia and Gao 2011), così come dalla messa in funzione di forni di fusioni in settori quali industrie metallurgiche, ceramiche, del vetro, e anche da impianti non ferrosi, comprese le centrali elettriche (Yang et al. 2003). Il Pb è utilizzato come indicatore di diverse fonti antropogeniche, tra cui la produzione di acciaio, plastica e pigmenti (Li et al. 2012), la contaminazione del suolo che, risospesa nell'aria, contribuisce all'inquinamento atmosferico (Sun et al. 2006), la combustione di caldaie a carbone (H. Z. Tian et al. 2010) e la presenza di piombo nella benzina (Yang et al. 2003). Il Cd ha principalmente origine dalla produzione di acciaio, plastica e pigmenti (Tian et al., 2010), dagli oli lubrificanti (Aucélio et al. 2007) e dall'usura degli pneumatici (Hjortenkrans, Bergbäck, and Häggerud 2007). Il Ni è suggerito come un analita prodotto principalmente dalla combustione di carbone e petrolio (Tian et al., 2012). Il Cr deriva dalla combustione di carburanti e carbone (Tian et al., 2010). È stato evidenziato che il V proviene dall'erosione di rocce naturali causata dagli agenti atmosferici (Hope 1994), dalla combustione di combustibili fossili come carburanti e carbone (Lin et al. 2005) e dall'estrazione e smaltimento di vanadio (Hope 1997). Le emissioni di Mn sono state riscontrate durante il processo di fusione dell'acciaio in una vasta area industrializzata, come evidenziato dallo studio di (Querol et al. 2006), e durante la combustione di carbone, come riportato dallo studio di (Kauppinen and Pakkanen 1990). Un interessante studio condotto da (Loranger & Zayed, 1995) suggerisce che il Mn può essere emesso in atmosfera dai veicoli a causa della presenza di additivi antidetonanti nel gasolio. Per quanto riguarda As, gli studi di (Yang et al. 2003) e (H. Z. Tian et al. 2010) suggeriscono che le principali fonti

sono associate rispettivamente all'utilizzo di forni a fusione nelle industrie e alla combustione di carbone per il riscaldamento domestico.

Lo studio condotto da (Malandrino et al. 2016), nella città di Torino, sottolinea la distinzione tra particelle fini e grossolane, le prime con origini prevalentemente antropiche e le seconde di natura crostale. Gli autori spiegano che metalli come As, Co, Ni, Pb e V mostrano una maggiore attività nelle particelle fini, indicando così una fonte antropica, suggerendo la combustione di combustibili fossili come possibile fonte di emissione. Al contrario, metalli come Mn e Fe risultano più attivi sulle particelle grossolane, indicando un'origine crostale attraverso la risospensione di particelle dal suolo, le quali possono coprire lunghe distanze. Nello stesso studio, viene approfondita l'origine dell'As, suggerendo l'attività industriale come sua fonte principale, mentre il Cd è direttamente collegato al traffico veicolare.

2. SCOPO DELLO STUDIO

La comprensione della composizione chimica dell'aria di Ancona è essenziale per monitorare e identificare le fonti di inquinamento atmosferico. Questo approccio riveste un ruolo cruciale nella valutazione della qualità dell'aria, focalizzandosi su metalli oggetto di studio in queste tesi come Al, Fe, Mn, Cu, Cr, Co, As, Pb, V, Ni e Cd noti per la loro tossicità anche a concentrazioni relativamente basse. Il rilevamento costante di questi metalli nell'atmosfera è di fondamentale importanza per valutare e gestire gli impatti sulla salute umana e sull'ecosistema.

Questo lavoro di tesi si prefigge di: (1) rilevare gli analiti di interesse nelle varie frazioni di PM₁₀ dell'area di Ancona; (2) valutare l'andamento stagionale delle concentrazioni dei metalli riferite alla distribuzione dimensionale e il loro contributo percentuale; (3) studiare la distribuzione dimensionale al fine di comprendere appieno quali metalli mostrino maggiore attività nelle diverse frazioni; (4) capire le possibili fonti antropiche degli analiti oggetto di studio; (5) confrontare i risultati ottenuti con diverse località italiane, Europee e resto del mondo; e infine (6) confrontare i dati ottenuti con i limiti di legge italiani, europei e OMS/WHO.

3. MATERIALI E METODI

3.1 Area di studio

Ancona è una città situata nella regione delle Marche, nell'Italia centrale, lungo il Mar Adriatico. È la capitale della provincia di Ancona e la città più grande della regione. A sud della città si erge il promontorio del Monte Conero; questa zona è caratterizzata da scogliere, insenature e spiagge.

L'importante attività portuale di Ancona può generare impatti rilevanti sull'ambiente. Questi impatti sono spesso associati a diversi aspetti operativi, come il traffico navale, che contribuisce all'inquinamento atmosferico attraverso le emissioni di gas di scarico delle navi a corto e lungo raggio e la presenza di un cantiere navale (Fincantieri) insediato all'interno del porto che si presta a lavorazioni di materiali metallici. Il porto di Ancona è principalmente interessato dall'approdo di traghetti utilizzati per viaggi trans-adriatici che consentono, oltre al trasporto di passeggeri, anche il trasporto di veicoli a motore che una volta sbarcati contribuiranno alla già presente pressione antropica della viabilità. Questo ci fa capire che Ancona, oltre ad essere un porto per traffico navale turistico, anche uno snodo commerciale interessato ogni giorno da navi per ad uso commerciale.

Il traffico veicolare è una fonte d'inquinamento presente in tutte le città. In particolare, ad Ancona è presente un grande afflusso di veicoli che transitano sia all'interno della città che da dentro e fuori i confini con mezzi di diversa stazza, che variano dagli autotreni (camion con rimorchio) a motocicli di diversa cilindrata.

Una ulteriore pressione subita dalla città di Ancona è sicuramente la presenza della raffineria dell'API, situata presso il comune di Falconara Marittima (a Ovest della città di Ancona), distante ~12 Km in linea d'aria dal nostro campionario. Durante il suo periodo di

attività, sprigiona nell'atmosfera quantitativi di inquinanti notevoli visibili anche ad occhio nudo sotto forma di nubi.

La città di Ancona (Fig. 15) è anche interessata da una zona industriale situata a Sud, con la presenza di attività commerciali e industrie.



Fig. 15 – Area d'indagine e posizione del campionatore.

3.2 Laboratorio, strumentazione e reagenti

La preparazione e manipolazione dei materiali da analizzare, vengono effettuate in un laboratorio chiamato “clean room”, ISO 14644-1 Classe 6, con aree ISO Classe 5 sotto flusso laminare. La temperatura del laboratorio è impostata a 20 ± 1 °C in inverno e a 23 ± 1 °C durante l'estate. Il personale ha strettamente seguito tutte le procedure di controllo della contaminazione in ogni fase della preparazione, conservazione, trattamento e analisi dei campioni di particolato atmosferico. Camici da clean room, calzari, guanti in polietilene a bassa (LPDE) e alta densità (HPDE), occhiali in policarbonato (PC) e tutti gli altri dispositivi

di protezione individuali (DPI) sono stati utilizzati dal personale in ogni fase. Il funzionamento della clean room si basa sul principio del ricircolo forzato di aria super filtrata in una stanza sigillata. Il sistema che provvede a questo è costituito da grandi ventilatori operanti a bassa velocità, che immettono che immettono nella stanza attraverso il soffitto un flusso laminare di aria precedentemente filtrata da poderosi filtri ad alta efficienza (HEPA). Tale flusso d'aria determina una pressione leggermente positiva che impedisce l'ingresso di aria contaminata, contenente cioè polvere, dall'esterno. Il campionario PM₁₀ ad alto volume (mod. AirFlow PM₁₀ HVS) fornito di impattore a cascata multistadio era dell'Analytica Strumenti, Pesaro, Italia. I filtri scanalati 6"×7" e quelli 8"×10" in fibra di quarzo sono stati forniti da Whatman.

Il sistema a microonde (MW) MARS 6 (frequenza del magnetron di 2450 MHz, provvisto di contenitori da 100 mL HP-500 plus in Teflon perfluoroalcoosi (PFA) sono stati forniti da CEM (Matthews, NC, USA).

Lo spettrofotometro ad assorbimento atomico con fornetto a grafite (GF-AAS), con sottrazione dell'effetto Zeeman, mod. Agilent DUO 240FS proveniva dall'Agilent (Santa Clara, CA, USA).

Contenitori in plastica per la conservazione delle soluzioni digerite dei campioni erano tutti di polietilene a bassa densità (LDPE) forniti dalla Kartell (Monza, Italia). Micropipette a volumi variabili e puntali sono stati forniti dalla Brand (Wertheim, Germany, Transferpette).

L'acqua ultrapura utilizzata per il lavaggio dei materiali e per usi generali del laboratorio viene prodotta attraverso un sistema Millipore Midi (Millipore-Merck, Bedford, USA) con trattamento a due stadi che produce rispettivamente acqua deionizzata nel primo stadio (sistema Elix) e acqua elettro deionizzata Milli-Q nel secondo stadio (sistema Milli-Q) (Fig.

16). In questa tesi l'utilizzo di questo sistema si è rivelato indispensabile per la determinazione degli elementi in traccia escludendo ogni tipo di contaminazione.



Fig. 16 – Sistema Milli-Q per la produzione ed erogazione di acqua elettro deionizzata

Per il trattamento dei campioni, per la pulizia dei contenitori e per tutte le altre procedure analitiche, sono stati utilizzati reagenti (superpuri o ultrapuri) con un contenuto di metalli pesanti estremamente basso. Per quanto riguarda gli acidi, sono stati utilizzati: HCl



Fig. 17 – Acido fluoridrico UpA, perossido d'idrogeno UpA e acido nitrico UpA (da sinistra verso destra).

superpuro della Carlo Erba (34-37%, SpA), HNO₃ super puro della Carlo Erba (67-70%, SpA) HNO₃ Ultra puro (67-69%, UpA) della Carlo Erba, HF Ultra puro (47-51%, UpA) della Carlo Erba, H₂O₂ ultra puro (30-32%, UpA) (Fig. 17). Soluzioni standard per l'analisi dei metalli mediante assorbimento atomico erano della Merck (Darmstadt, Germania). Le soluzioni standard venivano preparate ogni due settimane mediante diluizione delle soluzioni madre (stock solutions) utilizzando acqua ultrapura acidificata con 5% di HNO₃ ultrapuro. Argon grado reagente è stato fornito dalla SOL SpA (Monza, Italia). Il materiale certificate di riferimento, SRM 1648a per l'analisi di metalli in tracce nell'aerosol urbano è stato fornito dal National Institute of Standard and Technology (NIST).

3.3 Decontaminazione campioni

Le nuove provette in polipropilene (PP) sono state decontaminate secondo una procedura messa a punto nel laboratorio di Chimica Analitica per l'Ambiente e gli Alimenti (Annibaldi et al. 2007). La procedura di decontaminazione prevede inizialmente un lavaggio con acqua di rubinetto, per togliere la polvere ed altre impurità grossolane dovute alla presenza di residui di fabbricazione.

I campioni sono stati identificati mediante l'applicazione di un codice alfanumerico alle provette, al fine di prevenire possibili smarrimenti. La marcatura non è stata eseguita utilizzando pennarelli, ma incidendo le provette stesse in quanto l'inchiostro potrebbe contenere metalli pesanti come Fe, Cu, Pb e Ni (Giorgi et al., 2007) i quali potrebbero potenzialmente contaminare il campione.

Successivamente le provette sono state lasciate per circa due ore in acqua saponata. Poi sono state sciacquate con acqua di rubinetto per rimuovere i residui di grossolani e di sapone, con acqua deionizzata e, infine con acqua Milli-Q. In seguito, hanno subito due lavaggi dalla

durata di due giorni in HCl SpA al 10%, intervallati da un risciacquo con acqua Milli-Q. Infine, le provette sono state svuotate nuovamente e riempite di una soluzione di stoccaggio di HCl 1:1000 per mantenere le caratteristiche di decontaminazione della provetta. Prima di utilizzarle, vengono svuotate della loro soluzione di stoccaggio risciacquate con acqua Milli-Q e lasciate asciugare sotto flusso laminare senza tappo.

I contenitori in PFA per la digestione con microonde hanno subito una procedura di decontaminazione simile a quella utilizzata per decontaminare le provette, ma con tempi di contatto con le soluzioni di lavaggio più lunghi (circa una settimana). I contenitori già utilizzati, sono stati sottoposti a ripetuti lavaggi con piccole aliquote di soluzione HNO₃ al 10% per una settimana. Successivamente sono stati sciacquati con Milli-Q e messi in stoccaggio con HNO₃ 1:1000? Tra una digestione e la successiva i contenitori vengono decontaminati con HCl SpA per eliminare ogni residuo di campione rimasto.

3.4 Prelievo e trattamento dei campioni di particolato atmosferico.

3.4.1 Campionamento particolato atmosferico.

Nell'estate 2022 sono stati prelevati 14 campioni di particolato atmosferico, nella città di Ancona. Il campionatore è stato posizionato sul tetto del C-Lab (Contamination Lab) dell'Università Politecnica delle Marche (latitudine 43°35'13.21"N e longitudine 13°30'53.08"E) ad una quota di circa 165 m s.l.m. (Fig. 15).

Il campionamento è stato effettuato mediante un'impattore ad alto volume a controllo elettronico volumetrico (Fig. 18) corrispondente ai requisiti previsti nelle normative UNI-EN 12341 per il campionamento del particolato atmosferico selettivo per il PM₁₀ con sistema a tubo di Venturi, conforme a quanto richiesto nella normativa ISO 5167. Il campionatore è provvisto di un impattore a cascata a 5 stadi combinato a un pre-separatore a 10 µm per la

separazione effettiva del PM₁₀ in sei frazioni (Fig.). Il cut-off al 50% del diametro aerodinamico associato a ogni stadio è stato fissato dall'azienda produttrice a 10.0 µm, 7.2 µm, 3.0 µm, 1.5 µm, 0.95 µm e 0.49 µm. Il quinto stadio, che raccoglie le particelle con un diametro aerodinamico compreso tra 0.95 µm e 0.49 µm, è seguito da un filtro di back-up (detto comunemente "filtro back") in quanto raccoglie tutte le particelle aventi diametro inferiore a 0.49 µm. Si tratta di un impattore inerziale che sfrutta l'inerzia delle particelle per separarle dal flusso d'aria campionato. All'interno dell'impattore le particelle vengono forzate a passare attraverso stadi con ugelli via via sempre più piccoli; ciò fa sì che solo le particelle più piccole di una definita dimensione aerodinamica riescano a raggiungere lo stadio successivo, mentre le altre impattano sul filtro (Fig. 18). L'impattore ha campionato tre giorni consecutivi per ogni campionamento dal 21 Giugno 2022 al 26 settembre 2022 con un flusso di campionamento impostato a 1.13 m³/min (± 10%). In Tab. sono riportati i campioni prelevati il periodo di campionamento e i corrispondenti volumi di aria campionati

Prima di ogni campionamento i filtri sono stati condizionati in muffola a 400°C per eliminare ogni traccia di impurità e contaminazione. Dopo il campionamento, i filtri sono stati avvolti in fogli di alluminio e conservati a - 18°C fino al momento del loro utilizzo.



Fig. 18 – campionatore AirFlow PM₁₀ HVS ad alto volume

Al fine di controllare la contaminazione di fondo, tre filtri bianchi (i cosiddetti “bianchi di campo”) sono stati raccolti all’inizio, a metà e alla fine del periodo di campionamento. Questi non sono stati esposti al flusso d’aria aspirato, ma sono stati semplicemente

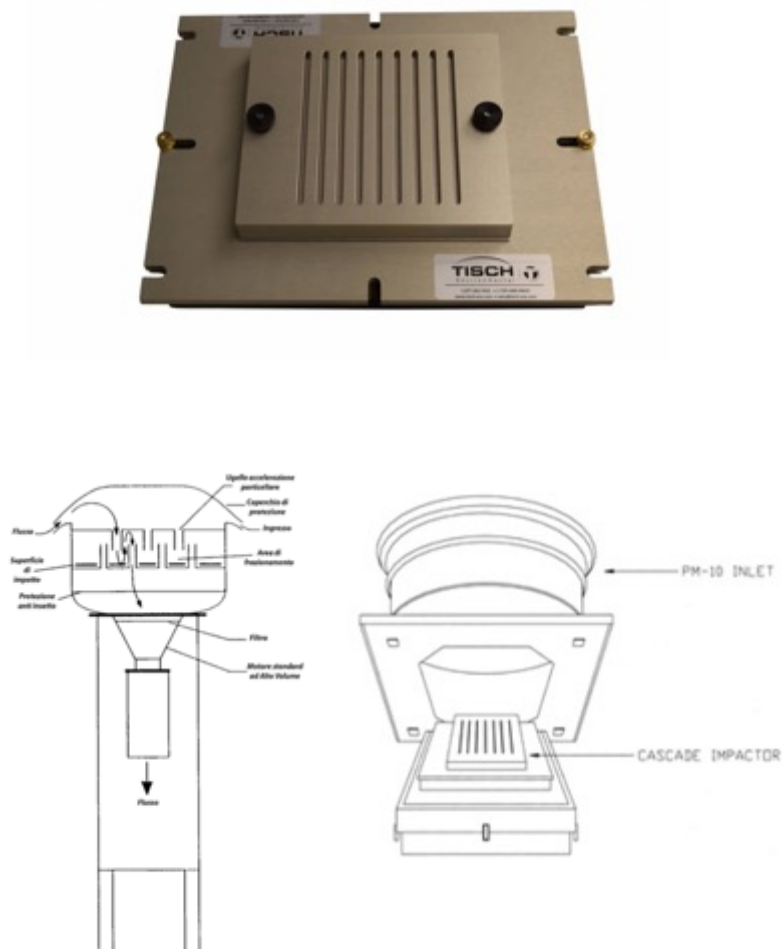


Fig. 19 – sopra un sistema a cascata Tisch-Environmental, mod. TE-235, sotto schema di un pre-separatore e sistema a cascata.

appoggiati sui supporti dei filtri a motore spento e subito dopo rimossi. I bianchi di campo sono stati manipolati e conservati allo stesso modo dei filtri campionati.

Tabella 4: Tabella riassuntiva del periodo di campionamento.

ID Campione	Data inizio – fine campionamento	Flusso impostato (m ³ /min)	Volume aria campionato (m ³)
F16	21/06/22 - 24/06/22	1.13	4454.13
F17	24/06/22 - 27/06/22	1.13	4374.93
F18	27/06/22 - 30/06/22	1.13	4372.41
F19	12/07/22 - 15/07/22	1.13	4523.13
F20	15/07/22 - 18/07/22	1.13	3805.00
F21	18/07/22 - 21/07/22	1.13	4504.05
F22	26/07/22 - 29/07/22	1.13	4388.54
F23	29/07/22 - 01/08/22	1.13	4370.45
F24	01/08/22 - 04/08/22	1.13	4412.75
F25	23/08/22 - 26/08/22	1.13	4482.88
F26	26/08/22 - 29/08/22	1.13	4476.89
F27	29/08/22 - 01/09/22	1.13	4507.68
F28	20/09/22 - 23/09/22	1.13	6006.79
F29	23/09/22 - 26/09/22	1.13	4513.43

Prima di iniziare la fase di pre-digestione, i filtri rimossi dal loro luogo di stoccaggio a -18°C sono stati lasciati scongelare sotto i moduli filtranti a flusso laminare della clean room. Una volta scongelati sono state prelevate un'aliquota pari ad 1/8 (due strisce) dai filtri scanalati, e un'aliquota pari a 1/16 dai filtri back (Fig. 20).

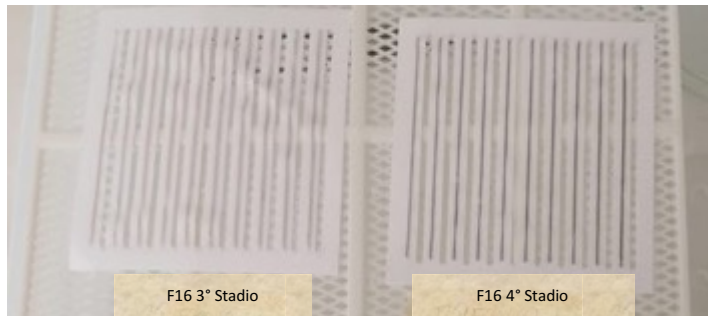
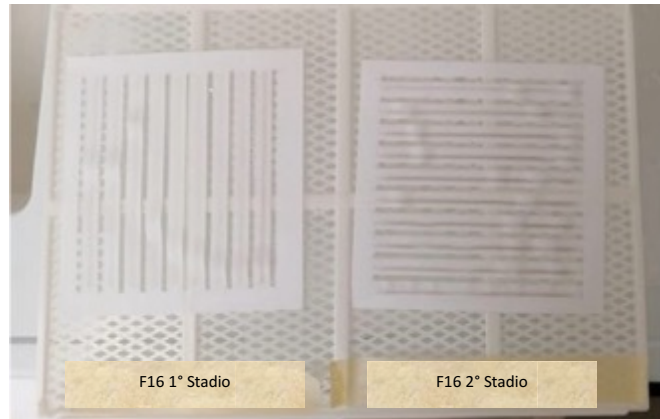


Fig. 20 – Filtri di quarzo campionati da dove sono state prelevate le suddette aliquote.

3.5 Digestione mediante microonde del particolato atmosferico

I campioni di PM10 e i bianchi di campo sono stati sottoposti a una procedura di digestione a due fasi: una pre-digestione a temperatura ambiente e la mineralizzazione vera e propria al microonde.

Fase di pre-digestione. Le aliquote di filtro vengono inserite all'interno di contenitori in PTFE (politetrafluoroetilene), detti *liner*, adatti per la mineralizzazione al microonde. A questi viene aggiunta la miscela di acidi: 5 mL di HNO₃ UpA + 1 mL di H₂O₂ UpA + 1 mL di HF. Successivamente i liner vengono lasciati in predigestione per 12 h sotto cappa chimica (Fig. 22).

Fase di mineralizzazione. Passate le 12 h di pre-digestione, i contenitori sono stati equipaggiati di tappi in ceramica, valvole di sfiato assicurate con una membrana in policarbonato (Fig. 23), camicia e supporto chiuso ermeticamente con una chiave dinamometrica (Fig. 26), inseriti nel carosello (Fig. 24) e all'interno del microonde MARS-6.

La digestione acida assistita da microonde è applicata per la maggior parte delle analisi ambientali degli inquinanti inorganici (Wong, Gu, and Ng 1997). Il principio fondamentale alla base dell'utilizzo del microonde per l'estrazione e/o la digestione dei campioni risiede nell'impiego dell'energia delle microonde per accelerare il processo di estrazione e/o digestione del campione allo scopo di rompere i legami organici del filtro in fibra di quarzo per liberare in forma ionica distruggendo anche i legami inorganici grazie alla presenza di HF UpA. Un generatore di microonde, noto come magnetron, è in grado di emettere onde con una frequenza di 2540 MHz. Le radiazioni risultanti possono incrementare il moto delle

molecole nel campione (e di conseguenza la temperatura del liquido), senza alterarne la struttura molecolare.

Il sistema MARS-6 (Fig. 21) è equipaggiato con un carrello interno concepito per ospitare fino a 14 contenitori in teflon PFA semi-trasparente, noti come "vessel". Tra questi, uno assume il ruolo di "contenitore pilota" (control vessel), destinato a monitorare in modo continuativo i parametri di pressione e temperatura durante l'intero procedimento di digestione mediante l'impiego di sonde dedicate.



Fig. 21– Microonde MARS-6

Il processo di digestione viene realizzato dal mineralizzatore tramite il controllo dei seguenti parametri:

- Temperatura;
- Pressione;
- Potenza (Watt);
- Tempi di raggiungimento della pressione e temperatura (rampa);

- Tempo di mantenimento;
- Tempo di raffreddamento.

Nella Tabella 5 sono elencati i parametri e la procedura che è stata impostata al microonde per la digestione dei filtri.

Tabella 5: Parametri e procedura di digestione a due fasi.

Fase	Energia [W]	Tempo di rampa [min]	Tempo di mantenimento	Temperatura [°C]	Pressione [mbar]
1	1500	10	5	135	200
2	1500	10	15	180	200



Fig. 22 – cappa chimica della clean room.



Fig. 23 – ventosa a vuoto per l'applicazione delle membrane.



Fig. 24 – carosello per inserire i contenitori.

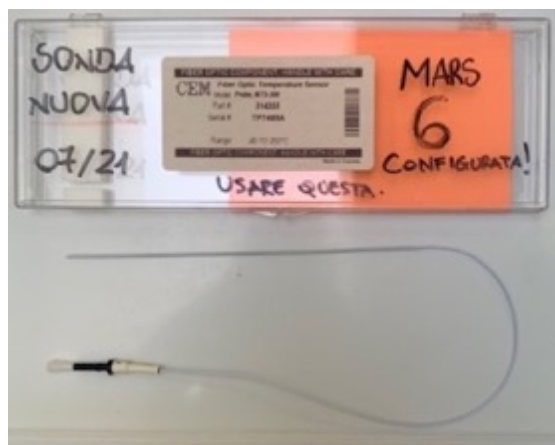


Fig. 25 – sonda di controllo per la temperatura in fibra ottica.



Fig. 26 – fase di chiusura dei contenitori con chiave dinamometrica.

Al termine della digestione, dopo la fase di raffreddamento, i contenitori sono stati lasciati raffreddare sotto cappa chimica, data la scarsa capacità di manipolazione dovuta alla loro temperatura ancora elevata. Le soluzioni digerite sono state travasate nelle provette in PP e sono state portate al volume di 10ml (Fig. 27) mediante aggiunta di acqua Milli-Q. Le provette sono state conservate in ambiente a +4 °C.

La presente procedura di digestione è stata utilizzata anche per digerire il materiale certificato (CRM) per i filtri e il bianco di campo.



Fig. 27 – provetta in LPDE per stoccaggio del digerito.



Fig. 28 – pipetta per prelievo.

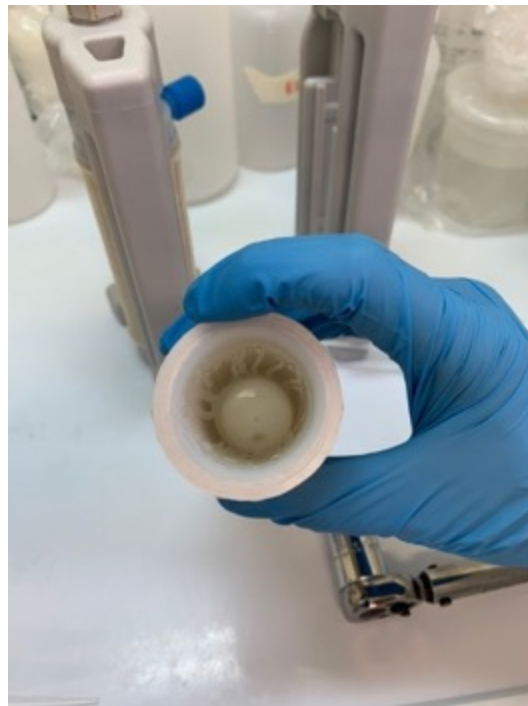


Fig. 27 – liner contenete il digerito.

3.6 Metodologia analitica

Le soluzioni digerite tramite il MARS 6 sono state sottoposte all'analisi tramite Spettroscopia di Assorbimento Atomico a Fornetto di Grafite (GF-AAS) per determinare le concentrazioni di Al, Fe, Pb, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni e V. che per i campioni.

La Spettroscopia di Assorbimento Atomico (AAS, acronimo di Atomic Absorption Spectroscopy) viene impiegata per l'analisi qualitativa e, in particolare, quantitativa della concentrazione di metalli presenti in un campione. Questo metodo si basa sull'osservazione dell'assorbimento di radiazione elettromagnetica quando il campione è presente sotto forma di atomi o ioni monoatomici in un mezzo specifico. Quando gli atomi vengono colpiti da radiazioni elettromagnetiche con una frequenza determinata (UV/visibile), assorbono energia e si spostano a un livello energetico superiore. Questo avviene quando l'elettrone esterno guadagna energia sufficiente per passare a un livello energetico superiore, come espresso nell'equazione:

$$\Delta E = (E_2 - E_1) = h\nu$$

dove h è la costante di Planck ($6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$) e ν è la frequenza.

Pertanto, l'atomo, che originariamente si trovava nella sua configurazione elettronica normale o stato energetico fondamentale, transita verso un livello energetico più elevato, caratterizzato da una maggiore quantità di energia e assume, di conseguenza, uno stato meno stabile denominato stato eccitato (Fig. 30).



Fig. 27 – fenomeno dell'assorbimento e dell'emissione atomica

Da questo stato eccitato, l'atomo attraversa rapidamente un processo di decadimento, ritornando allo stato fondamentale e rilasciando nell'ambiente l'energia precedentemente assorbita. Questo fenomeno di rilassamento, noto come quenching, implica il ritorno dell'elettrone eccitato al suo orbitale di partenza, dove l'energia assorbita viene dispersa attraverso collisioni con particelle nelle vicinanze dell'elettrone eccitato.

La procedura analitica richiede che il campione venga riscaldato mediante un sistema di riscaldamento, come una fiamma o un fornetto in grafite, per essere vaporizzato e atomizzato. Una radiazione di lunghezza d'onda caratteristica per ciascun analita attraversa il vapore atomico, e una parte di questa radiazione viene assorbita dagli atomi dell'analita. La quantità assorbita è direttamente proporzionale alla concentrazione dell'analita nel campione.

Nel contesto di questo lavoro di tesi, per le analisi di Al, As, Cd, Cr, Co, V, Fe, Ni, Pb, Mn e Cu è stato impiegato lo spettrofotometro di assorbimento atomico 240Z AA, con

fornace in grafite GTA 120 Graphite Tube Atomizer, equipaggiato con sistema Zeeman di correzione dell'assorbimento di fondo (Agilent Technologies) (Fig. 31).

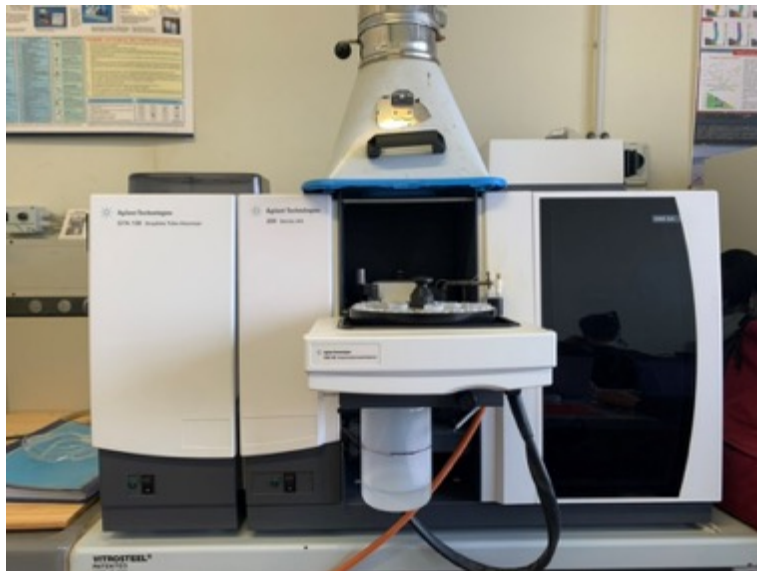


Fig.31 – spettrofotometro di Assorbimento Atomico 240 AA.

Lo spettrofotometro di assorbimento atomico è composto dai seguenti elementi:

- *Una sorgente:* Nell'ambito della spettroscopia di assorbimento atomico, la sorgente è un dispositivo capace di generare radiazione elettromagnetica. Le sorgenti racchiuse in contenitori sigillati con un gas stazionario sono comunemente chiamate lampade. Nell'AAS, si preferiscono sorgenti capaci di generare radiazioni non continue, in grado di emettere le linee spettrali di uno o più elementi. La preferenza per le sorgenti a spettro discontinuo deriva principalmente dal fatto che le sorgenti a spettro continuo producono bande molto più ampie rispetto alle bande di assorbimento atomico, rendendo difficile la misurazione precisa dell'assorbimento.

- *Un sistema di atomizzazione:* Per atomizzare la matrice che contiene l'analita, l'AAS può essere dotato di un sistema di atomizzazione come un fornello di grafite o una fiamma, in cui il campione si trova allo stato di gas atomico.

La Spettroscopia ad Assorbimento Atomico a Fornello di Grafite (GF-AAS) consente una notevole riduzione dei limiti di rivelabilità, fino a 1000 volte in confronto alla tecnica a fiamma, rendendo possibile l'analisi di campioni estremamente piccoli. La sorgente luminosa è costituita da una lampada, che può essere mono-elementare per l'analisi di singoli elementi o multi-elementare per l'analisi sequenziale di diversi elementi. Un autocampionatore introduce un volume noto di campione (da 20 a 100 μL) nel tubo di grafite (Fig. 32). Questo tubo, lungo 20-30 mm e con un diametro di 5-10 mm, è realizzato con materiale ad elevata conducibilità elettrica e viene posizionato lungo il percorso ottico della radiazione emessa dalla sorgente.

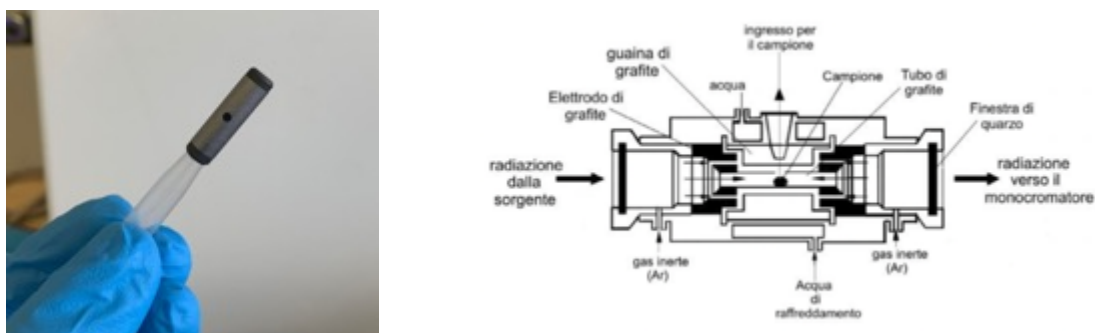


Fig. 32 – Fornello di grafite (a sinistra) e sezione longitudinale del fornello (a destra).

Al fine di garantire un ambiente privo di ossigeno e condizioni non ossidanti, si introduce un flusso di gas inerte, l'argon (Ar), all'interno del tubo di grafite. Dopo l'introduzione del campione, il tubo di grafite viene riscaldato mediante una resistenza

elettrica, seguendo un preciso programma termico a più stadi, adattato alle caratteristiche dell'elemento in analisi. Tale procedura è finalizzata a assicurare la completa combustione della componente organica, potenzialmente interferente, e una efficiente atomizzazione durante la fase di massima temperatura. Il processo è articolato in tre fasi di durata variabile, eseguite a temperature crescenti: una prima fase di rimozione del solvente ed evaporazione del campione (120 °C), seguita dalla pirolisi o incenerimento del campione (1400 °C), e infine, l'atomizzazione propriamente detta (> 2000 °C). I tempi di analisi sono brevi, nell'ordine di 2-4 minuti. La misura dell'assorbimento avviene sui vapori atomici liberati nella fase finale, generando un picco il cui valore (area) è direttamente proporzionale alla concentrazione del campione.

- *Sistema di controllo delle interferenze:* durante l'esecuzione di un'analisi mediante AAS, possono manifestarsi diverse interferenze, suddivise in interferenze spettrali (derivanti da emissione, atomiche, molecolari, di scattering e di fondo non specifiche) e interferenze non spettrali (chimiche, fisiche e da ionizzazione). Le interferenze chimiche possono originare dalla formazione di composti refrattari all'atomizzazione e sono state mitigate mediante l'aggiunta di un modificatore chimico (Palladium Matrix Modifier 7640: 10 g/L di palladio in acido nitrico al 5%). Questo reagente conferisce maggiore volatilità alla matrice e riduce la volatilità dell'analita, presentando una composizione di 0.120 g di C₆H₈O₇ (acido citrico), 200 µL di HNO₃ ultrapuro, 200 µL di Pd e 600 µL di acqua Milli-Q. Le interferenze dovute all'assorbimento di fondo (dipendenti dall'assorbimento molecolare e dallo scattering) sono state risolte tramite l'impiego del sistema Zeeman. Tale sistema comporta l'attivazione e disattivazione di un campo magnetico che polarizza

la riga di assorbimento in direzione perpendicolare alla riga emessa dalla lampada, garantendo che questa subisca solo l'assorbimento di fondo non polarizzato.

- *Un monocromatore e un sistema ottico:* il monocromatore ha la funzione di isolare la radiazione caratteristica dell'elemento di interesse. Nel monocromatore di Ebert (Fig. 33), la radiazione proveniente dalla lampada a catodo cavo, dopo aver attraversato il sistema di atomizzazione, penetra nel monocromatore attraverso una fenditura di ingresso e giunge a uno specchio concavo che la collima su un reticolo a dispersione ad alto potere risolutivo. La radiazione, diffusa dal reticolo, viene focalizzata mediante lo stesso specchio concavo sulla fenditura di uscita in direzione del rivelatore.

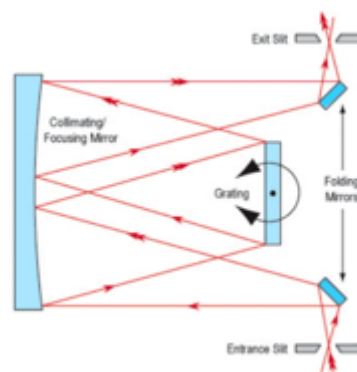


Fig. 33 – monocromatore di Ebert.

- *Un rivelatore e un sistema di lettura del segnale:* l'intensità della radiazione trasmessa, ovvero quella non assorbita dall'analita, deve essere convertita in un segnale elettrico proporzionale. Questo processo è realizzato mediante un fotomoltiplicatore, un rivelatore specificamente adatto a situazioni di bassa intensità. Il fotomoltiplicatore è composto da due elettrodi all'interno di un'ampolla sottovuoto, con una finestra trasparente alle radiazioni, solitamente in quarzo o vetro. La radiazione che raggiunge il primo catodo provoca l'emissione di elettroni dalla sua superficie, grazie all'effetto fotoelettrico. Gli

elettroni emessi vengono accelerati da un campo elettrico, acquisendo energia. Quando questi colpiscono la seconda superficie, nota come dinodo, liberano un numero maggiore di elettroni rispetto a quelli iniziali. Attraverso un processo a cascata, ottenuto mediante la ripetizione di tali emissioni, il segnale iniziale subisce un'ampia amplificazione. Ad esempio, dopo 9 passaggi, il fotone iniziale viene amplificato di un fattore di circa 10^9 (Fig. 34).

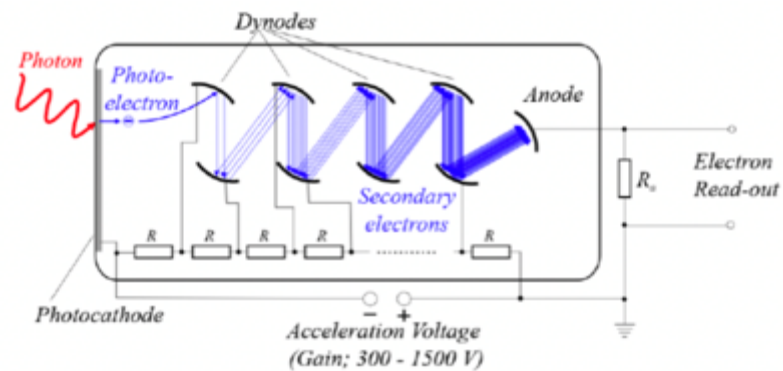


Fig. 34 – principio di funzionamento di un fotomoltiplicatore.

- *Un rivelatore e un sistema di lettura del segnale:* Il segnale emesso dal fotomoltiplicatore, intrinsecamente soggetto a fluttuazioni, necessita di essere filtrato prima di essere trasmesso al microprocessore. Dopo aver compensato tali fluttuazioni, si ottiene un picco la cui area (o altezza) è direttamente proporzionale alla massa dell'analita presente nello stato atomico nel tubo di grafite. Nello specifico, l'area riflette l'intera popolazione di atomi, mentre l'altezza dipende dalla concentrazione massima di atomi presenti nel fornetto durante lo stadio di atomizzazione. A questo punto, il microprocessore comunica al sistema di elaborazione del segnale la trasmittanza, sulla base della quale viene

calcolata l'assorbanza del campione. Per le analisi dei metalli, sono state impiegate lampade a catodo cavo multielemento, con l'eccezione di As e V, che utilizzano una lampada monoelemento. Nel caso delle lampade multielemento, il catodo di ciascuna lampada è rivestito da una lega contenente più elementi compatibili, quali Fe/Co/Ni/Mn/Cu/Cr, Ag/Cd/Pb/Zn, Al/Mg/Ca (Fig. 35). Dopo aver misurato l'assorbanza, la quantificazione degli analiti è stata eseguita mediante l'utilizzo del metodo della retta di taratura (calibration curve) o delle aggiunte standard (standard addition), in base all'analita da determinare. Durante la fase di misurazione dell'assorbanza, sono state eseguite tre repliche sia per le soluzioni standard che per i campioni.



Fig. 35 – Lampade mono e multielemento.

3.7 Validazione della metodologia analitica.

La validazione della metodologia analitica viene effettuata attraverso la valutazione di diversi parametri.

Bianco di campo: Prima di procedere con l'analisi dei campioni, sono stati analizzati i “bianchi di campo”, i quali sono stati trattati con la stessa procedura dei campioni di particolato atmosferico. La Tabella 6 riporta le concentrazioni degli elementi, come media \pm deviazione standard (SD), misurate nei vari bianchi di campo prelevati nel periodo di campionamento.

Tabella 6: valori dei metalli rilevati nel bianco di campo

Metalli	Concentrazione Me bianco di campo ($\mu\text{g/l}$)	
	1° – 5° stadio	back
Al	5.2 \pm 1.5	33 \pm 2
As	2.7 \pm 0.04	1.3 \pm 0.01
Cd	0.1 \pm 0.001	0.6 \pm 0.01
Cu	14 \pm 1.3	26 \pm 0.6
Co	2.8 \pm 0.1	2.7 \pm 0.05
Cr	13.3 \pm 0.3	17.4 \pm 0.5
Fe	7 \pm 0.2	32.6 \pm 0.4
Mn	13 \pm 0.03	4.6 \pm 0.1
Ni	28 \pm 0.5	44 \pm 1.7
Pb	17 \pm 1.3	9.5 \pm 0.2
V	11 \pm 0.79	15 \pm 1.0

I risultati acquisiti indicano che le concentrazioni rilevate non possono essere ignorate, essendo superiori al Limite di Rilevabilità (LR, come descritto di seguito). Di conseguenza, tali valori vengono sottratti dalle misurazioni effettuate nei campioni.

Precisione. La precisione delle misure, espressa come media della concentrazione di tre repliche \pm SD (deviazione standard) e RSD (deviazione standard percentuale) è risultata <10% e da considerarsi buono considerato l'ordine di grandezza delle concentrazioni di metalli contenute nel campione.

Accuratezza. L'accuratezza della procedura analitica viene valutata attraverso l'analisi del materiale certificato. Per questa tesi è stato impiegato il NIST 1648a (materiale per particolato urbano), un materiale di riferimento certificato per l'analisi dei metalli presenti nel particolato atmosferico fornito dal National Institute of Standards and Technology (NIST) degli Stati Uniti. Il materiale certificato è stato sottoposto alla stessa procedura analitica dei campioni di particolato atmosferico, come riportato in Tabella 7.

Tabella 7: caratteristiche e parametri della digestione utilizzati

Materiale certificato	Peso del materiale certificato, g	Reagenti
NIST 1648a	0.00281	5 ml HNO ₃ UpA (70%) 1 ml H ₂ O ₂ UpA (15%) 1 ml HF UpA (15%) (Volume totale reagenti 7 ml)

Tabella 8: Valore materiale certificato e valore ottenuto espresso in valore \pm SD e % di recupero e accuratezza

Metalli	CRM	Valore misurato	% Recupero	Accuratezza (Δ)
Al (g/100g)	3.4 \pm 0.1	3.6 \pm 0.3	103.6	-3.6
As (mg/Kg)	115.5 \pm 3.9	119.7 \pm 0.3	103.6	-3.6
Cd (mg/Kg)	73.7 \pm 2.3	67.6 \pm 0.1	91.7	8.3
Cu (mg/Kg)	610 \pm 70	635.1 \pm 27.7	104.1	-4.1
Co (mg/Kg)	17.9 \pm 0.7	15.6 \pm 0.4	87.1	12.8
Cr (mg/Kg)	402 \pm 13	558.1 \pm 12.3	138.8	-38.8
Fe (g/100g)	3.9 \pm 0.2	3.9 \pm 2	99.5	0.5
Mn (mg/Kg)	790 \pm 44	959.4 \pm 3.3	121.4	-21.4
Ni (mg/Kg)	81.1 \pm 6.8	79	97.5	2.5
Pb (g/100g)	0.65 \pm 0.03	0.67 \pm 0.03	103	-3
V (mg/Kg)	127 \pm 11	124.2	97.8	2.2

Nella Tabella 8 sono riportati i risultati delle misure sistematiche, con le rispettive percentuali di recupero e discostamenti dai valori certificati. La percentuale di recupero è stata calcolata con la seguente formula:

$$\%Recupero = \frac{[Me]_{analizzato}}{[Me]_{certificato}} \times 100$$

dove:

$[Me]_{analizzato}$ = concentrazione di metallo rinvenuta durante l'analisi del materiale

$[Me]_{analizzato}$ certificato.

= concentrazione del metallo data dalla casa produttrice del materiale certificato.

Limite di rilevabilità e limite di quantificazione. Il Limite di Rivelabilità, noto anche come LOD (Limite di Detection), rappresenta la concentrazione minima di un analita che genera un segnale significativamente distinto da quello del bianco. In altre parole, corrisponde alla

concentrazione associata al più basso segnale significativo, S_s , che è vicino ma sostanzialmente differente dal segnale del bianco (la soluzione in cui l'analita è virtualmente assente), determinato secondo criteri specifici. Il LOD, espresso in unità di concentrazione, è calcolato come il valore medio derivato dall'analisi di un bianco, al quale si aggiunge la deviazione standard moltiplicata per un fattore di 3.

Quando il segnale supera il limite di rivelabilità, si può affermare che l'analita è presente nel campione. Tuttavia, per stabilire il limite al di sopra del quale è possibile effettuare misurazioni quantitative con una certa precisione, è essenziale definire il Limite di Quantificazione, noto come LOQ (Limit of Quantification). Infatti, l'analisi quantitativa di un analita può essere eseguita con un grado accettabile di precisione solo se il segnale è superiore di almeno 10 o, secondo alcuni autori, 20 volte la deviazione standard del bianco (Fig. 36).

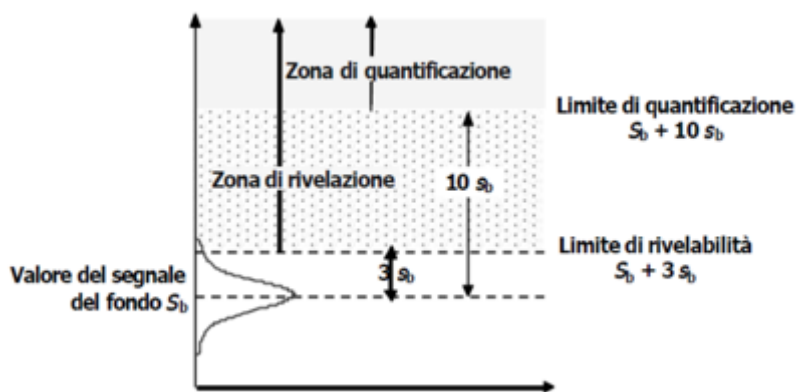


Fig. 36: rappresentazione grafica del limite di rivelabilità e del limite di quantificazione

Il calcolo di LOD e LOQ può essere effettuato anche mediante le curve di calibrazione. Nell'ambito di questa tesi, sono stati calcolati seguendo la metodologia delineata nelle linee

$$\text{LOD} = 3.3 \frac{S_a}{b}$$

$$\text{LOQ} = 10 \frac{S_a}{b}$$

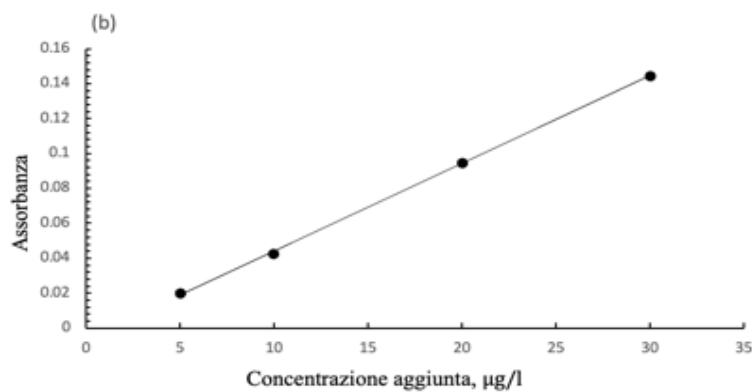
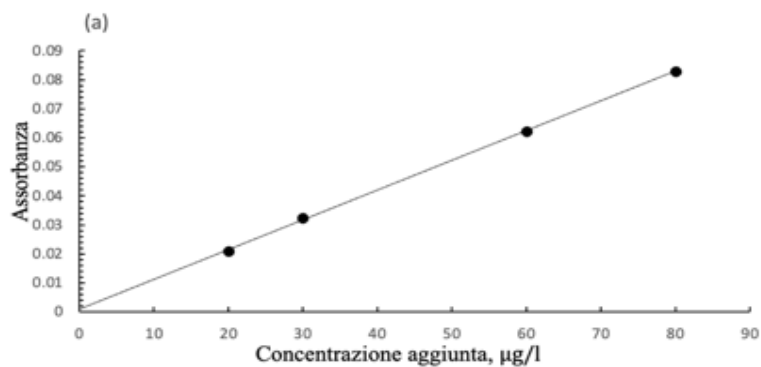
guida ICH Q2B (ICH, 2005), utilizzando le seguenti equazioni:

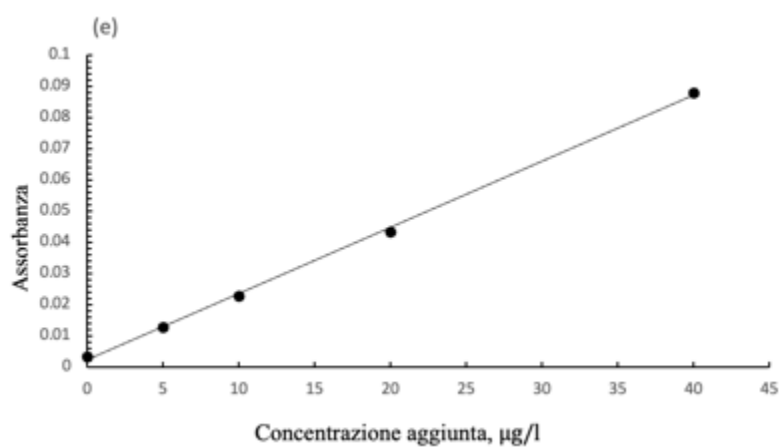
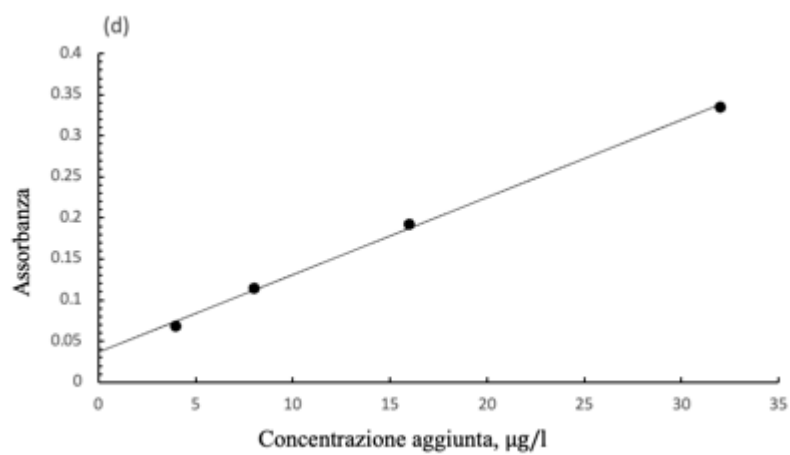
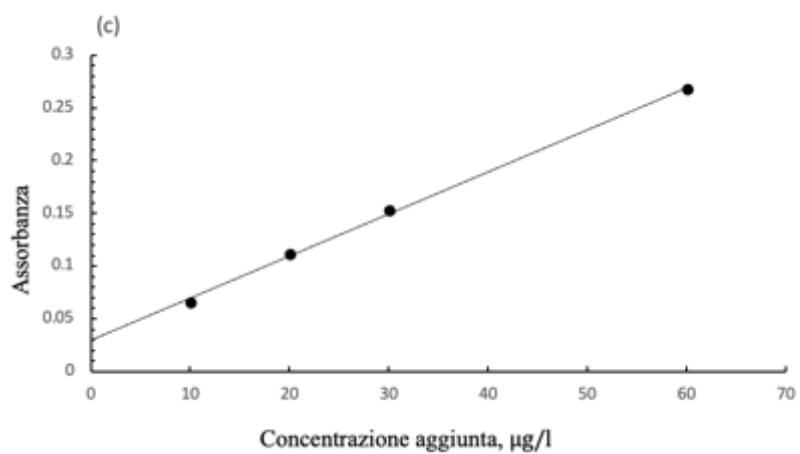
dove:

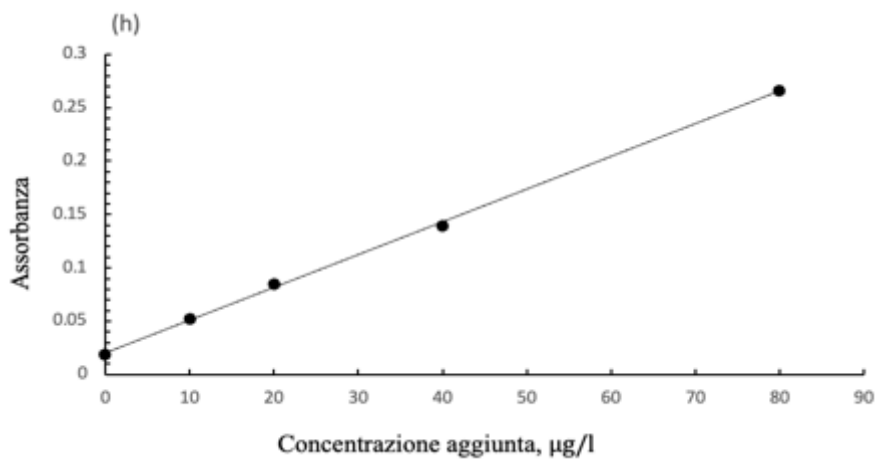
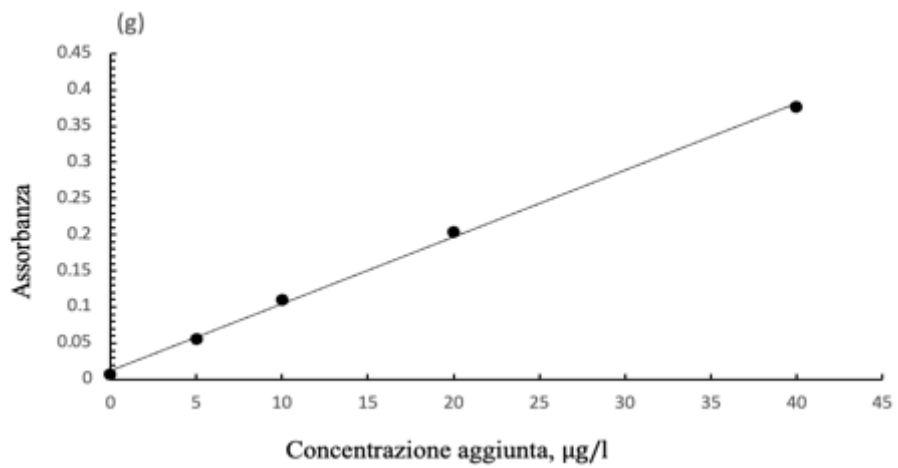
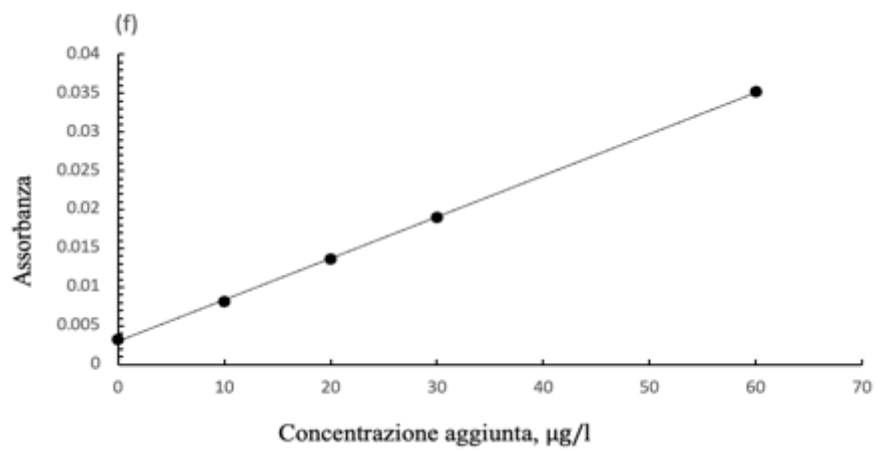
S_a = deviazione standard dell'intercetta della curva di calibrazione;

b = pendenza della curva di calibrazione

Di seguito sono riportate le rette di calibrazione di taratura dei vari metalli per il calcolo del LOD e LOQ (Tabella 9).







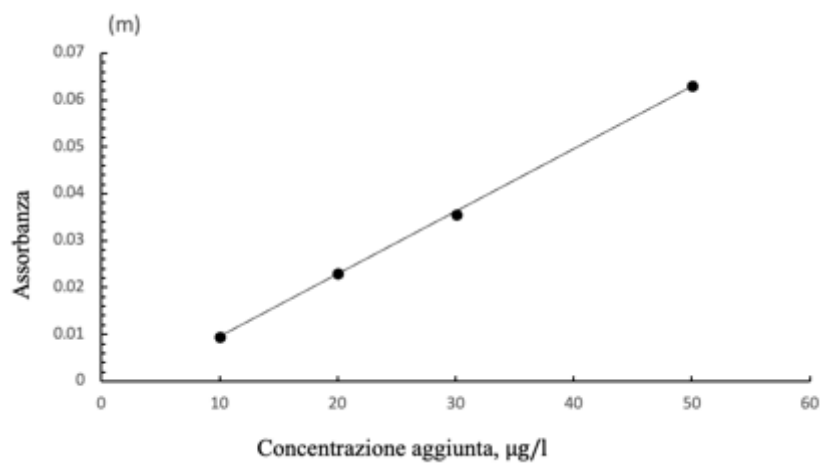
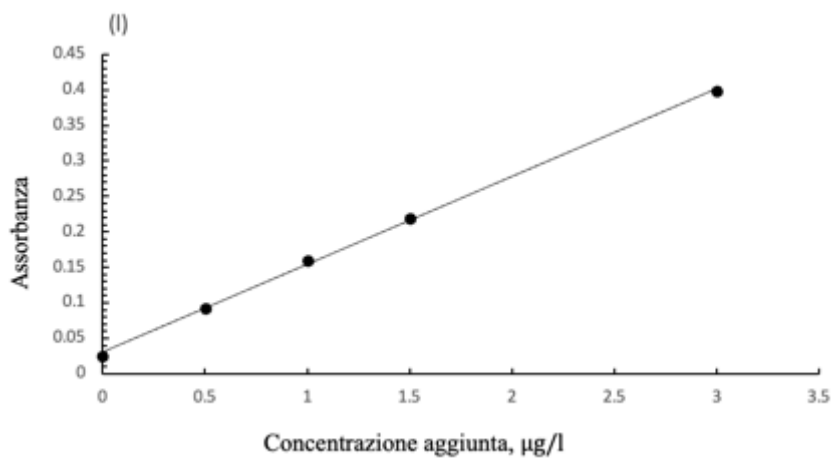
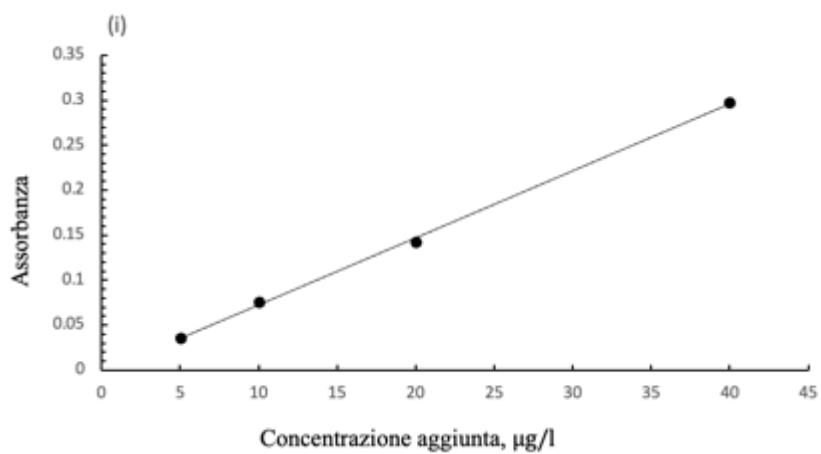


Fig. 37 – Rette di taratura di Al (a), As (b), Ni (c), Cr (d), Cu (e), V (f), Co (g), Fe (h), Mn (i), Cd (l) e Pb (m) per la determinazione di LOD e LOQ.

Tabella 9: Valori di LOD e LOQ calcolati con le rette di taratura sopra mostrate.

Metallo	LOD ($\mu\text{g/l}$)	LOQ ($\mu\text{g/l}$)
Al	2.08	6.9
As	1.01	3.03
Ni	3.25	10.7
Cr	1.83	6
Cu	1.31	4.3
V	0.36	1.2
Co	1.93	6.4
Fe	2.79	9.2
Mn	1.77	5.8
Cd	0.85	2.8
Pb	1.33	4.4

3.8 Presentazioni dati e variabili meteorologiche

Nel corso di questa tesi, è stata condotta un'analisi statistica di base per l'interpretazione dei dati, e di conseguenza, i risultati sono esposti attraverso parametri quali media, deviazione standard, 1° e 3° quartile.

Per ogni campionamento i dati meteorologici sono stati estrapolati dalla Regione Marche – Protezione Civile “SIRMIP Online”. I dati relativi alla velocità del vento, all’umidità alla pressione atmosferica, alla temperatura e alle precipitazioni provengono dal codice della stazione “Regione Ancona” n.149 e dal sensore n. 2873 con le coordinate geografiche latitudine 43° 36' Nord e longitudine 13° 30' Est.

3.9 Fattori di arricchimento

Il calcolo dei Fattori di Arricchimento (Enrichment Factors, EFs) costituisce un indicatore dell'incremento di concentrazione di ciascun elemento rispetto alla sua media naturale nella

crosta terrestre superficiale o nell'acqua di mare. Si tratta della prima fase nella valutazione delle possibili sorgenti degli elementi nel particolato atmosferico.

I fattori di arricchimento sono stati calcolati per ogni metallo secondo la seguente equazione:

$$EF_m = \frac{\left(\frac{C_m}{C_r}\right)_{aria}}{\left(\frac{C_m}{C_r}\right)_{sorgente}}$$

dove:

EF_m = fattore di arricchimento dell'elemento m ;

r = elemento di riferimento;

$\left(\frac{C_m}{C_r}\right)_{aria}$ = rapporto tra la concentrazione dell'elemento m e la concentrazione dell'elemento di riferimento nell'aria o, nel nostro caso, nel particolato atmosferico;

$\left(\frac{C_m}{C_r}\right)_{sorgente}$ = rapporto tra la concentrazione di fondo o naturale dell'elemento m e la concentrazione di fondo o naturale (background) dell'elemento di riferimento.

Per determinare l'origine crostale di un campione di aerosol, generalmente l'alluminio viene impiegato come indicatore principale; il fattore di arricchimento è pertanto calcolato in relazione a questo elemento. La valutazione del livello di contaminazione di un ambiente specifico da parte dei metalli dipende in modo cruciale dal valore di fondo o naturale. In questo caso viene utilizzato come background la composizione media della crosta terrestre superficiale (UCC), quindi i fattori di arricchimento crostali verranno calcolati secondo la seguente equazione (Wedepohl 1995):

Valori di CEF prossimi all'unità suggeriscono che gli agenti atmosferici crostali sono le fonti predominanti dell'elemento indicatore. Secondo (Tuncel, Aras, and Zoller 1989) valori inferiori all'unità indicano un impoverimento rispetto ai materiali di partenza o una cattiva scelta dell'elemento normalizzatore. Valori superiori all'unità indicano possibili fonti aggiuntive o frazionamento chimico al momento dell'ingresso nell'atmosfera. La maggior parte degli elementi crostali è caratterizzata da $1 < EF_s < 5$, ma questi elementi non sono considerati arricchiti in quanto si deve tener conto delle differenze nella composizione della crosta da varie aree. Valori superiori all'unità indicano possibili fonti aggiuntive o frazionamento chimico al momento dell'ingresso nell'atmosfera. La maggior parte degli elementi crostali è caratterizzata da $1 < EF_s < 5$, ma questi elementi non sono considerati arricchiti in quanto occorre tenere conto delle differenze di composizione della crosta provenienti da varie aree. Pertanto, $EF < 10$ indica che l'elemento ha un'origine geogenica o marina prevalente, $10 < EF < 100$ indica che l'elemento è moderatamente arricchito e $EF > 100$ indica che l'elemento è fortemente arricchito.

$$EF_m = \frac{\left(\frac{C_m}{C_{Al}}\right)_{PM}}{\left(\frac{C_m}{C_{Al}}\right)_{UCC}}$$

dove:

EF_m = fattore di arricchimento dell'elemento m ;

$\left(\frac{C_m}{C_{Al}}\right)_{PM}$ = rapporto tra la concentrazione dell'elemento m e la concentrazione di Al nel particolato atmosferico;

$\left(C_m/C_{Al}\right)_{UCC}$ = rapporto tra la concentrazione dell'elemento m e la concentrazione di Al nella crosta terrestre superficiale (UCC).

4. RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Condizioni meteorologiche dell'area di Ancona

La rosa dei venti (Fig. 38) mostra come l'area d'indagine è stata interessata durante il periodo di campionamento da un vento principale proveniente da Est-Sud-Est, ed un vento secondario proveniente da Nord-Ovest-Nord, Nord e -Nord-Est-Nord. Nel mese di Agosto la situazione cambia con un vento principale proveniente da Ovest-Nord-Ovest, ed un vento secondario proveniente da Est-Sud-Est.

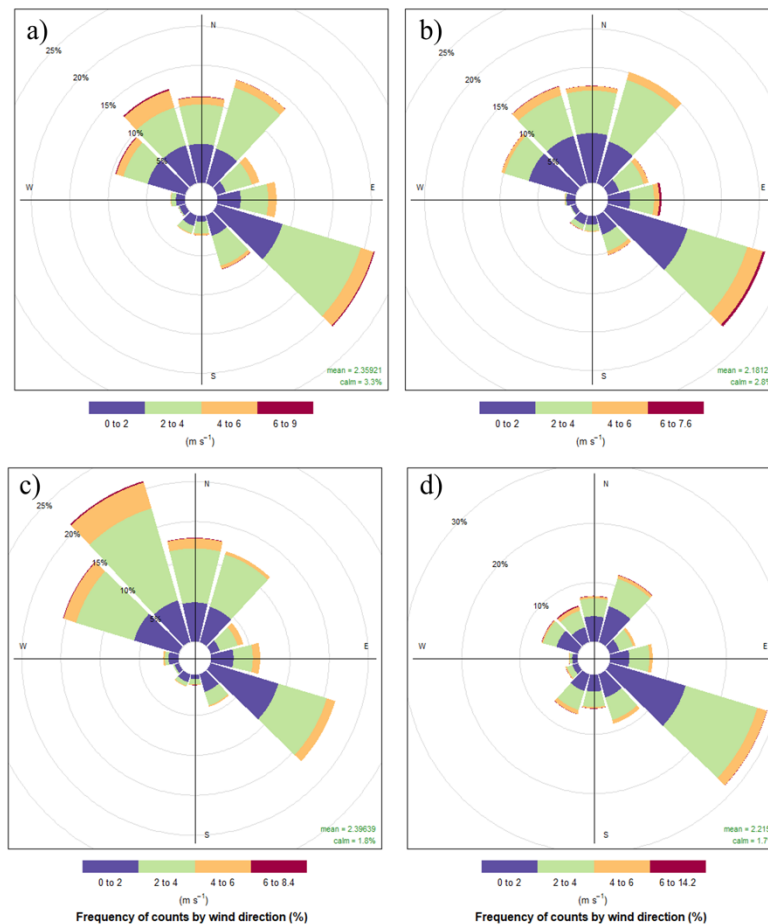


Fig. 38 – Rosa dei venti che mostra la frequenza delle osservazioni di velocità del vento orientata in base alla direzione di provenienza, differenziata per i quattro mesi che caratterizzano l'intero periodo di campionamento: a) giugno, b) Luglio, c) Agosto, d) Settembre.

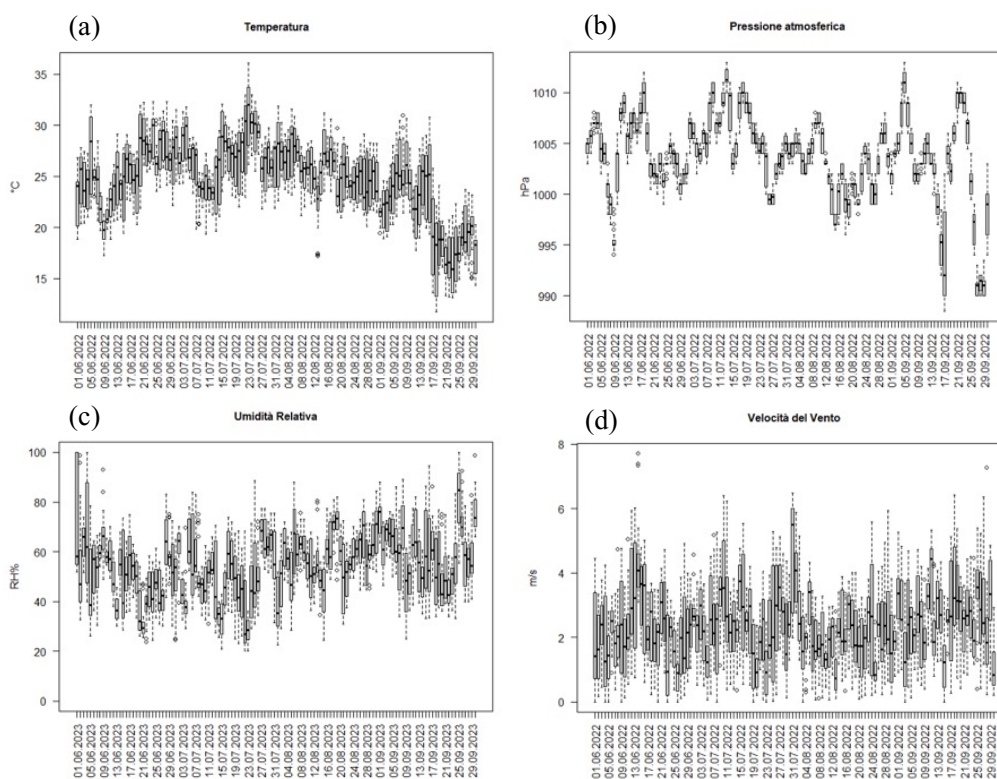


Fig. 39 – Variazione giornaliera della temperatura (a), pressione (b), umidità relativa (c) e velocità del vento (d) durante il periodo di campionamento

In Fig. 39 sono riportate le variazioni stagionali dei principali parametri meteorologici misurati nell'area di Ancona. La temperatura mostra un andamento abbastanza costante durante tutta l'estate con valori che si attestano sui 25 ± 3.6 °C (Fig. 39a), tipiche dell'estate. A fine settembre questa diminuisce drasticamente intorno ai 22 ± 4 °C, con una massima di 36.3 °C nel mese di luglio e una minima di 11.6 °C nel mese di Settembre. Sebbene caratterizzata da una grande variabilità, anche la pressione atmosferica mostra una leggera diminuzione a fine settembre, con valori che passano da una media 1004 ± 3 a 1002 ± 6 hPa (Fig. 39b).

L'umidità relativa, al contrario, subisce un leggero aumento durante il periodo di campionamento. A parte gli alti valori registrati all'inizio del mese di giugno e metà mese di luglio risultano abbastanza secchi con valori che si attestano intorno al 60-75%. RH inizia a salire verso la fine di luglio, raggiungendo i valori più alti a fine settembre (Fig. 39c).

L'area di campionamento è stata soggetta a sporadici eventi di pioggia durante tutto il periodo di campionamento e totale assenza di precipitazioni nevose. Si possono notare due picchi durante i quattro mesi presi in esame: il 13 Giugno e il 15 Settembre; la seconda data ci ricorda l'alluvione di Senigallia dove caddero 420 mm di pioggia nella suddetta città. Fu un temporale auto rigenerante di elevata intensità che generò un'alluvione tra il 15 e il 16 Settembre. Nel resto del periodo si possono riscontrare piogge di media intensità comprese generalmente tra 0.5 e 5 mm (Fig. 40).

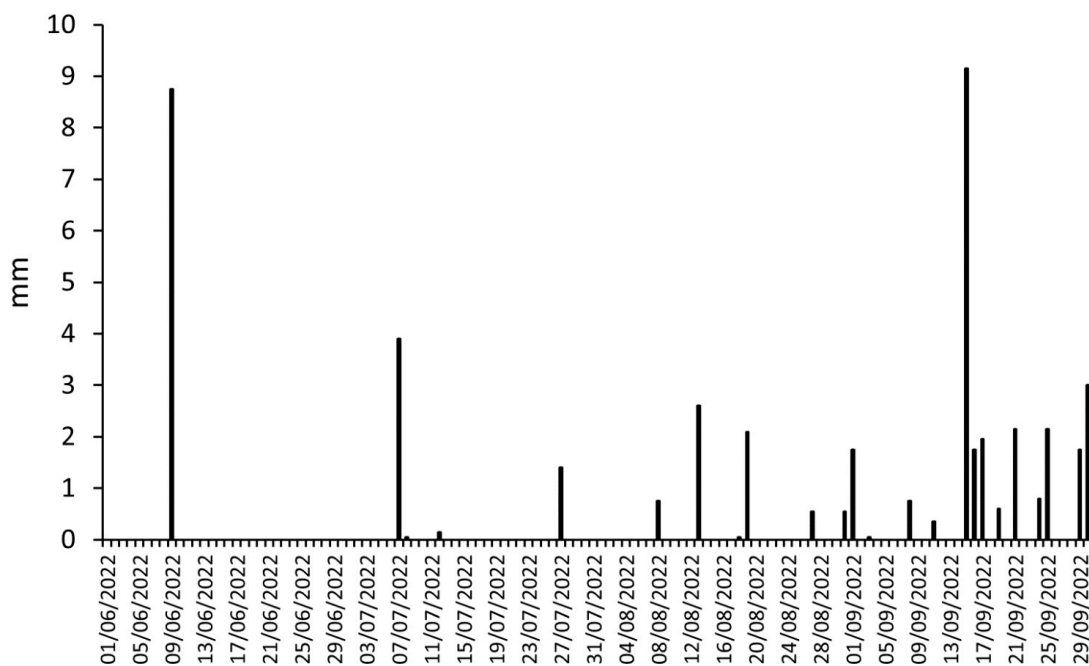


Fig. 40 – andamento delle precipitazioni acquose durante il periodo di campionamento

4.2 Concentrazioni degli elementi nelle diverse frazioni di PM₁₀

I risultati ottenuti nel presente lavoro di tesi hanno evidenziato un consistente contributo di Al e Fe alla composizione chimica del particolato atmosferico nell'area di Ancona. In generale, nel PM₁₀ totale, gli elementi studiati presentano il seguente ordine decrescente: Al > Fe > Mn > Cu > Ni > Pb \cong Cr \cong V > As > Co > Cd.

Per una descrizione più chiara dei risultati ottenuti gli elementi studiati sono stati suddivisi in quattro gruppi principali sulla base della classificazione analitica degli elementi in riferimento alla loro abbondanza relativa (Harvey 2000):

- Costituenti maggiori, presenti in concentrazione >1 % w/w (peso umido, wet weight) (Al e Fe);
- Costituenti minori, presenti in concentrazione compresa tra 0.01% w/w e 1% w/w (Mn)
- Elementi in tracce con concentrazione tra 10⁻⁷% w/w – 0.01% w/w (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, V)

Costituenti maggiori del PM₁₀ (Al e Fe). Al e Fe presentano concentrazioni simili nel PM₁₀ totale, con una media data come media delle somme del contenuto dei due costituenti maggiori nelle varie frazioni, pari a $0.8 \pm 0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $0.7 \pm 0.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, rispettivamente.

La concentrazione atmosferica di Al nelle varie frazioni di PM₁₀ campionate è riportata di seguito, come D_p, mediana (intervallo interquartile): D_p < 0.49 μm , 50 (26 – 65) ng/m³ (Al_{PM0.49}); 0.49 < D_p < 0.95 μm , 98 (58 – 171) ng/m³ (Al_{PM0.49-0.95}); 0.95 < D_p < 1.5 μm , 105 (66 – 142) ng/m³ (Al_{PM0.95-1.5}); 1.5 < D_p < 3.0 μm , 121 (74 – 157) ng/m³ (Al_{PM1.5-3.0});

$3.0 < D_p < 7.2 \mu\text{m}$, 127 (89 – 182) ng/m^3 ($\text{Al}_{\text{PM}_{3.0-7.2}}$); $7.2 < D_p < 10 \mu\text{m}$, 119 (98 – 166) ng/m^3 ($\text{Al}_{\text{PM}_{7.2-10}}$).

Le concentrazioni di Fe nelle varie frazioni di PM_{10} sono anch'esse simili o dello stesso ordine di grandezza di Al. I valori di Fe sono di seguito riportati come mediana (intervallo interquartile) in funzione del diametro aerodinamico equivalente, D_p : $D_p < 0.49 \mu\text{m}$, 66 (31 – 131) ng/m^3 ($\text{Fe}_{\text{PM} < 0.49}$); $0.49 < D_p < 0.95 \mu\text{m}$, 55 (29 – 109) ng/m^3 ($\text{Fe}_{\text{PM}_{0.49-0.95}}$); $0.95 < D_p < 1.5 \mu\text{m}$, 66 (42 – 96) ng/m^3 ($\text{Fe}_{\text{PM}_{0.95-1.5}}$); $1.5 < D_p < 3.0 \mu\text{m}$, 88 (42 – 136) ng/m^3 ($\text{Fe}_{\text{PM}_{1.5-3.0}}$); $3.0 < D_p < 7.2 \mu\text{m}$, 123 (78 – 283) ng/m^3 ($\text{Fe}_{\text{PM}_{3.0-7.2}}$); $7.2 < D_p < 10 \mu\text{m}$, 60 (42 – 124) ng/m^3 ($\text{Fe}_{\text{PM}_{7.2-10}}$).

La Tabella 10 mostra uno schema riassuntivo degli studi effettuati sulla caratterizzazione chimica del PM_{10} in Italia, in altre aree urbane/metropoli europee e in altre zone del mondo. Sebbene una certa variabilità i dati di Al e Fe misurati nel PM_{10} ad Ancona risultano essere nello stesso ordine di grandezza, se non addirittura simili alle concentrazioni misurate in altre città italiane. In particolare, $\text{Al}_{\text{PM}_{10}}$ e $\text{Fe}_{\text{PM}_{10}}$ sono leggermente più alti delle medie registrate a Palermo (Dongarrà et al. 2007) che sono per $\text{Al}_{\text{PM}_{10}}$ e $\text{Fe}_{\text{PM}_{10}}$ rispettivamente $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

I dati sulle concentrazioni di Al, risultano essere in accordo con i dati di letteratura (Tab. 10, quella dove ci sono tutte le concentrazioni messe a confronto [nazionali, europee, mondo]). In particolare, $\text{Al}_{\text{PM}_{10}}$ è dello stesso ordine di grandezza e maggiore alla concentrazione di Al e Fe misurato a Venezia (Masiol et al. 2015) ($0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) di circa 3 volte. Il Fe, presenta comunque valori molto alti anche in molte città Italiane come Torino in (Romanazzi et al. 2014) con una concentrazione di $\text{Fe}_{\text{PM}_{10}} 1.2 \pm 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e (Malandrino et al. 2016). Uno studio eseguito a Milano (Vecchi, Marazzan, and Valli 2007) evidenzia

che la concentrazione di Al_{PM10} è il doppio mentre il Fe_{PM10} il quadruplo di quella rinvenuta in Ancona. Tuttavia, uno studio condotto nella stessa città di Milano da (Amato et al. 2016) ha rivelato che la concentrazione di Al_{PM10} è invece un terzo e il Fe_{PM10} è ~62% maggiore di quella riscontrata ad Ancona. I due studi effettuati a Milano dimostrano che la zona di campionamento influenza molto la concentrazione degli analiti oggetto d'indagine. A Firenze, secondo (Amato et al., 2016) la concentrazione di Al_{PM10} è significativamente inferiore, non concordando con i livelli riscontrati ad Ancona, mentre il Fe_{PM10} sembra rispecchiare per metà le concentrazioni della nostra città oggetto di studio. Le concentrazioni di Al_{PM10} ad Acerra (Di Vaio et al. 2018) ($1.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) risulta essere maggiori rispetto alla città di Ancona del 39% mentre il Fe_{PM10} è in linea con i nostri risultati. Dall'altra parte del mare Adriatico in Croazia (Mifka et al. 2021) si sono viste delle concentrazioni di Al_{PM10} pari a $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (un terzo delle concentrazioni di Ancona), ma in linea con le nostre concentrazioni di Fe_{PM10} . Negli altri stati Europei come la Spagna, Barcellona (Amato et al. 2016) ha una concentrazione di Al_{PM10} pari a $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ un terzo minore rispetto ad Ancona, mentre il Fe_{PM10} risulta essere il ~33% in meno della nostra città. Madrid (Salvador et al. 2004) e Zaragoza (López et al. 2005) sono state rinvenute rispettivamente Al_{PM10} $1.0 \pm 0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (in linea con Ancona) e Al_{PM10} $2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ~200% maggiore ad Ancona; per quanto riguarda il Fe_{PM10} la situazione si inverte, nel primo caso a Madrid la concentrazione risulta essere il 170% in più, mentre a Zaragoza risulta essere in linea con Ancona. In Portogallo (Porto) (Amato et al. 2016) ed in Grecia (Atene) (Amato et al. 2016) le concentrazioni di Al_{PM10} sono le stesse, ma la metà della media Anconetana. Il Fe_{PM10} , nelle precedenti città Porto e Atene risultano essere rispettivamente in linea nel primo caso e al di sotto della media Anconetana nel secondo. In Svizzera (Berna) (Hueglin et al. 2005) ha basse concentrazioni di Al_{PM10} circa sei volte minore rispetto alla media rinvenuta ad Ancona e Fe_{PM10} risulta

essere 3 volte superiore. In Corea (zona industriale) (Hieu and Lee 2010) le concentrazioni sono molto elevate ($1.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$), circa il doppio della media di Ancona, mentre il Fe risulta essere in linea con la concentrazione rinvenuta nella città di Ancona.

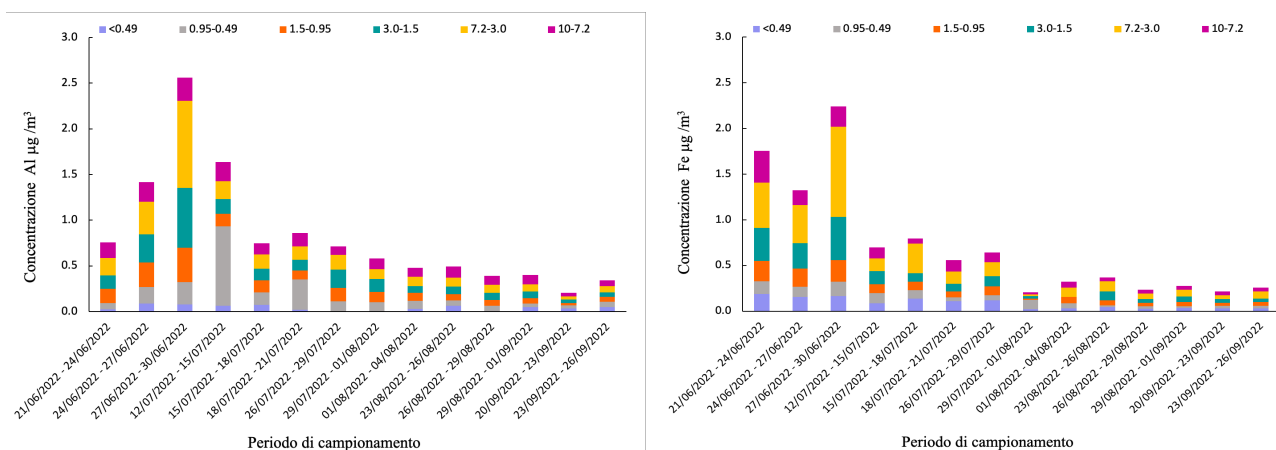


Fig. 41 – Concentrazione Al (a) e Fe (b) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nell'intero periodo di campionamento, diviso per classe dimensionale

Durante il periodo di campionamento si osserva un andamento a campana del contenuto di Al nel PM_{10} totale, con un massimo ($2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) verso la fine di giugno. (Fig. 41a). A fine settembre (gli ultimi due campionamenti) $\text{Al}_{\text{PM}_{10}}$ presenta una media dei valori che sono circa sei volte più bassi del massimo di giugno con una concentrazione di ($274 \pm 97 \text{ ng}/\text{m}^3$). Fatta eccezione per fine giugno, $\text{Al}_{\text{PM}_{10}}$ diminuisce di circa il 50-20% in corrispondenza dei fine settimana, per poi aumentare di circa il 5-15% nei tre giorni successivi. Percentuali che si abbassano drasticamente (da 50% a ~15%) durante il mese di agosto. Anche il Fe nel PM_{10} totale mostra un andamento decrescente (da fine giugno fino a fine Settembre) con un massimo verso la fine di giugno (Fig. 41b), così come osservato per l'Al. A fine settembre $\text{Fe}_{\text{PM}_{10}}$ presenta valori che sono circa sette volte più bassi del massimo di Giugno. Come per $\text{Al}_{\text{PM}_{10}}$, anche $\text{Fe}_{\text{PM}_{10}}$ diminuisce durante i fine settimana con percentuali variabili dal 50 al 30%, fatta eccezione per settembre dove le concentrazioni rimangono praticamente costanti.

Tabella 10: Tabella riassuntiva delle concentrazioni nelle varie zone prese per effettuare il confronto con la città Ancona espresse in ng/m³.

Località	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V
Ancona	827±640	0.3±0.1	0.08±0.07	0.21±0.19	3.2±1.6	25±16	707±634	53±22	3.4±3.0	4.6±4.1	3.1±2.3
Torino ^a	n.d.	n.d.	78.0±6.5	0.4±0.02	7.2±0.4	19±1.4	1147±93	21±1	8.6±0.5	11±1.1	1.5±0.1
Torino ^b	n.d.	0.2	3.0	0.1	2.1	7	422	7.82	3.8	5.7	0.7
Venezia ^c	276	0.8±0.1	n.d.	n.d.	19	32	133	10.9	17	n.d.	3.3
Palermo ^d	733	1.5	n.d.	0.3	6.5	49	496	12	5.5	18	20
Milano ^e	1620	n.d.	n.d.	n.d.	29	161	4200	101	19	164	19
Milano ^f	282	n.d.	n.d.	n.d.	4.7	62	1141	16.3	5.3	19	2.3
Firenze ^g	194	0.5	0.2	n.d.	3.2	22	446	7.1	1.4	4.3	2.1
Acerra ^h	1180	1.5	3.8	2.52	14	19.2	1285	51	10	60	8.8
Croazia ⁱ	329	n.d.	0.9	n.d.	7.6	21.1	1175	14.1	12	5.2	16
Barcellona ^j	225	0.4	0.2	0.1	3.0	19	477	10	1.7	7.0	4.5
Porto ^k	444	0.4	0.2	0.1	4.6	32	841	14	2.8	15	4.6
Atene ^l	400	0.6	0.1	0.1	2.5	6.2	419	7.1	2.6	4.2	4
Madrid ^m	970±700	n.d.	n.d.	n.d.	9±15	112±56	1930±880	22±11	4±5	118±66	4±3
Zaragoza ⁿ	2690±3180	n.d.	n.d.	0.1±0.3	7.7±4.9	23±11	666±396	25±16	0.8±1.2	19±26	6.6±9.2
Corea ^o	1407	n.d.	7.7	n.d.	17.4	67.8	802	39.7	9.9	2.3	n.d.
Berna ^p	152	0.8	0.3	n.d.	n.d.	74	2048	25	3	49	1.4
Birmingham ^q	n.d.	n.d.	0.5	n.d.	n.d.	12	204	6.4	2.5	27	n.d.
Edimburgo ^r	n.d.	0.4	0.4	n.d.	1.6	4.9	183	2.9	3.4	14	1.2

a: (Romanazzi et al., 2014)

b: (Malandrino et al., 2016)

c: (Masiol et al., 2015)

d: (Dongarrà et al., 2007)

e: (Vecchi et al., 2007)

f: (Amato et al., 2016)

g: (Di Vaio et al., 2018)

h: (Mifka et al., 2021)

i: (Salvador et al., 2004)

l: (López et al., 2005)

m: (Hieu & Lee, 2010)

n: (Hueglin et al., 2005)

o: (Harrison et al., 2003)

p: (Heal et al., 2005)

Costituenti minori del PM₁₀ (Mn).

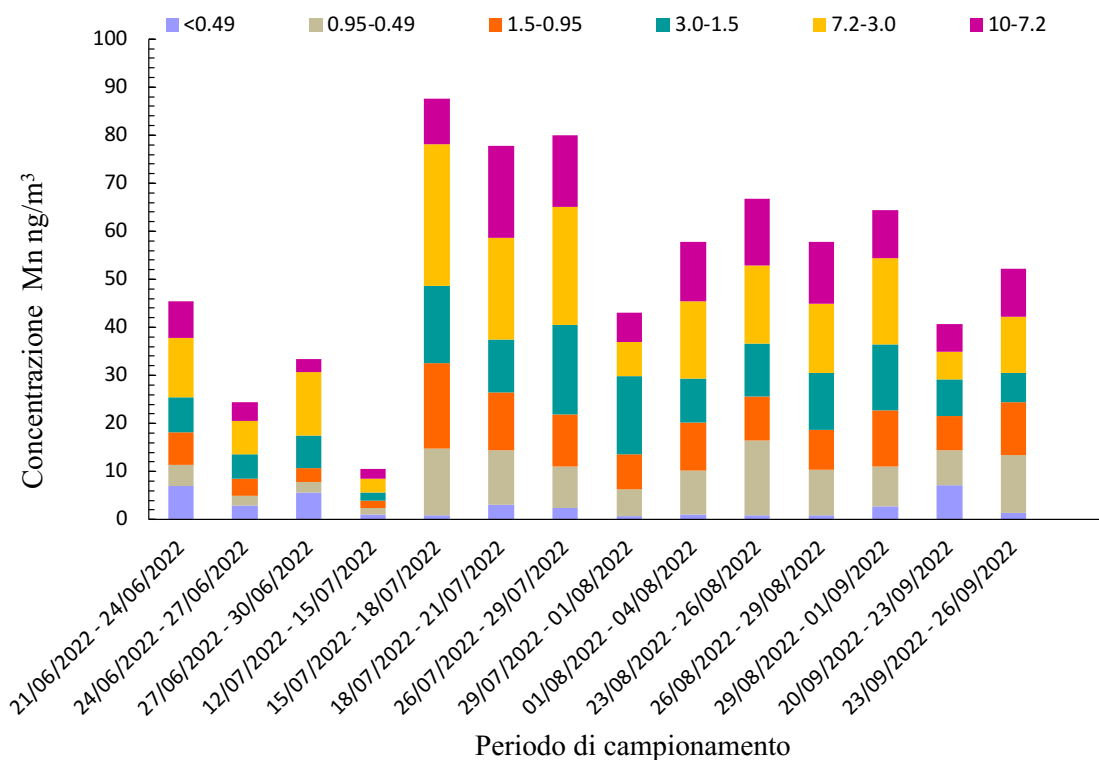


Fig. 42 – Concentrazione Mn (ng/m³) nell'intero periodo di campionamento, diviso per classe dimensionale

La concentrazione atmosferica di Mn nelle varie frazioni di PM₁₀ campionate è riportata di seguito, come D_p, mediana (intervallo interquartile): D_p < 0.49 μm, 2.0 (1.0 – 3.1) ng/m³ (Mn_{PM <0.49}); 0.49 < D_p < 0.95 μm, 8.4 (4.6 – 11) ng/m³ (Mn_{PM 0.49-0.95}); 0.95 < D_p < 1.5 μm, 8.7 (7.0 – 11) ng/m³ (Mn_{PM 0.95-1.5}); 1.5 < D_p < 3.0 μm, 11 (7.0 – 13) ng/m³ (Mn_{PM 1.5-3.0}); 3.0 < D_p < 7.2 μm, 14 (8.2 – 18) ng/m³ (Mn_{PM 3.0-7.2}); 7.2 < D_p < 10 μm, 10 (6.0 – 13) ng/m³ (Mn_{PM 7.2-10}).

La concentrazione media di Mn nel PM₁₀ totale, data come media delle somme delle concentrazioni di Mn nelle varie frazioni, risulta essere 53 ± 22 ng/m³. Sebbene la grande variabilità, questo dato sembra essere mediamente più alto dei valori riscontrati in letteratura.

Nella città di Torino (Romanazzi et al. 2014) ha misurato una concentrazione di $Mn_{PM_{10}}$ circa la metà rispetto alla nostra, mentre (Malandrino et al. 2016) due anni più tardi, sempre a Torino, ha registrato una media di Mn sei volte più bassa di quella in Ancona. Nelle città di Firenze (Amato et al. 2016), Venezia (Masiol et al. 2015) e Palermo (Dongarrà et al. 2007) le concentrazioni di $Mn_{PM_{10}}$ sono cinque volte più basse rispetto ad Ancona (Tab. 1). Fa eccezione Acerra dove le concentrazioni di Mn nel PM_{10} risultano essere simili a quelle misurate nel presente lavoro di tesi. (Vecchi, Marcazzan, and Valli 2007) rinviene nella città di Milano un valore doppio della concentrazione di Ancona, ma studi più recenti (Amato et al. 2016) evidenziano una concentrazione quattro volte più bassa rispetto ad Ancona (questo probabilmente per la differente zona di campionamento). Le città dell'UE hanno riscontrato una concentrazione di $Mn_{PM_{10}}$ più bassa rispetto alla media anconetana, nel caso di Madrid (Salvador et al. 2004) e Zaragoza (López et al. 2005) le concentrazioni di $Mn_{PM_{10}}$ sono risultate la metà, come anche in Croazia (Mifka et al. 2021). Nel caso di Barcellona, Porto e Atene (Amato et al. 2016) le concentrazioni sono state cinque volte inferiori della concentrazione di $Mn_{PM_{10}}$ in Ancona, mentre a Edimburgo (Heal et al. 2005), Birmingham (Harrison et al. 2003) e Berna (Hueglin et al. 2005) sono stati registrati valori 10 volte e 2 volte più bassi di Ancona, rispettivamente. Extra UE, valori simili ai nostri sono stati riscontrati in Corea (Hieu and Lee 2010).

La Fig. 42 riporta l'evoluzione estiva del Mn nelle varie frazioni di PM_{10} durante il periodo di campionamento. A partire dalla prima metà di luglio si può notare un sostanziale incremento (~50%) delle concentrazioni di Mn nel PM_{10} totale. I valori rimangono, poi, pressoché costanti fino alla fine del campionamento. Fatta eccezione per il campionamento di metà luglio, anche per il $Mn_{PM_{10}}$ si osserva una diminuzione consistente (~45%) durante il fine settimana per poi aumentare di nuovo nei primi 3 giorni della settimana successiva.

Così come osservato per Al e Fe, la diminuzione di Mn nel fine settimana risulta meno netta nel mese di agosto. A fine settembre Mn rimane pressoché costante nel fine settimana.

Elementi in tracce (As, Cd, Co, Cu, Pb, Ni, V, Cr). Cu è l'elemento in tracce più abbondante nel particolato atmosferico della città di Ancona, con concentrazioni medie di $24 \pm 16 \text{ ng/m}^3$. La concentrazione atmosferica di Cu nelle varie frazioni di PM₁₀ campionate è riportata di seguito, come D_p, mediana (intervallo interquartile): D_p < 0.49 μm, 0.8 (0.5 – 3.1) ng/m³ (Cu_{PM 0.49}); 0.49 < D_p < 0.95 μm, 2.1 (1.8 – 3.2) ng/m³ (Cu_{PM 0.49-0.95}); 0.95 < D_p < 1.5 μm, 2.7 (2.2 – 4.1) ng/m³ (Cu_{PM 0.95-1.5}); 1.5 < D_p < 3.0 μm, 3.7 (3 – 6.8) ng/m³ (Cu_{PM 1.5-3.0}); 3.0 < D_p < 7.2 μm, 6.8 (2.9 – 9) ng/m³ (Cu_{PM 3.0-7.2}); 7.2 < D_p < 10 μm, 3.1 (1.8 – 3.8) ng/m³ (Cu_{PM 7.2-10}).

I valori di Cu misurati in questo lavoro di tesi sono generalmente in accordo con le medie registrate in diverse città italiane. Torino (Romanazzi et al. 2014), Venezia (Masiol et al. 2015), Firenze (Amato et al. 2016) e Acerra (Di Vaio et al., 2018) mostrano concentrazioni di Cu nel PM₁₀ totale molto simili alle nostre. Da notare che nello studio di (Malandrino et al. 2016) due anni dopo quello di Romanazzi et al. (2014), la concentrazione di Cu_{PM10} nella città di Torino risulta quattro volte inferiore alla media anconetana. Palermo (Dongarrà et al. 2007) e Milano (Vecchi et al., 2007; Amato et al., 2016) presentano livelli di Cu_{PM10} circa doppi della media anconetana. Nelle città europee le concentrazioni di Cu_{PM10} sono pressoché in accordo con il nostro studio tranne la città di Atene (Amato et al. 2016) in cui Cu_{PM10} risulta essere cinque volte inferiore rispetto alla media di rinvenuta nel nostro studio. Stesse differenze si riscontrano anche nella città di Madrid (Salvador et al. 2004). Nel resto del mondo le concentrazioni di Cu_{PM10} risaltano essere superiori in Corea (Hieu and Lee 2010) e Svizzera (Berna) (Hueglin et al. 2005) rispettivamente di tre e quattro volte rispetto

alla media anconetana. Nella città di Birmingham (Harrison et al. 2003) e Edimburgo (Heal et al. 2005) risultano essere inferiori rispettivamente di due e cinque volte la media della città di Ancona.

Se si esclude il primo campione, prelevato dal 21 al 24 giugno, la concentrazione di Cu rimane praticamente costante per tutto il mese di luglio ($25 \pm 7 \text{ ng/m}^3$), a agosto diminuisce di circa il 50% ($9.9 \pm 1.2 \text{ ng/m}^3$), per poi riaumentare a settembre a valori simili a quelli del mese di luglio ($21 \pm 4 \text{ ng/m}^3$) (Fig. 43c).

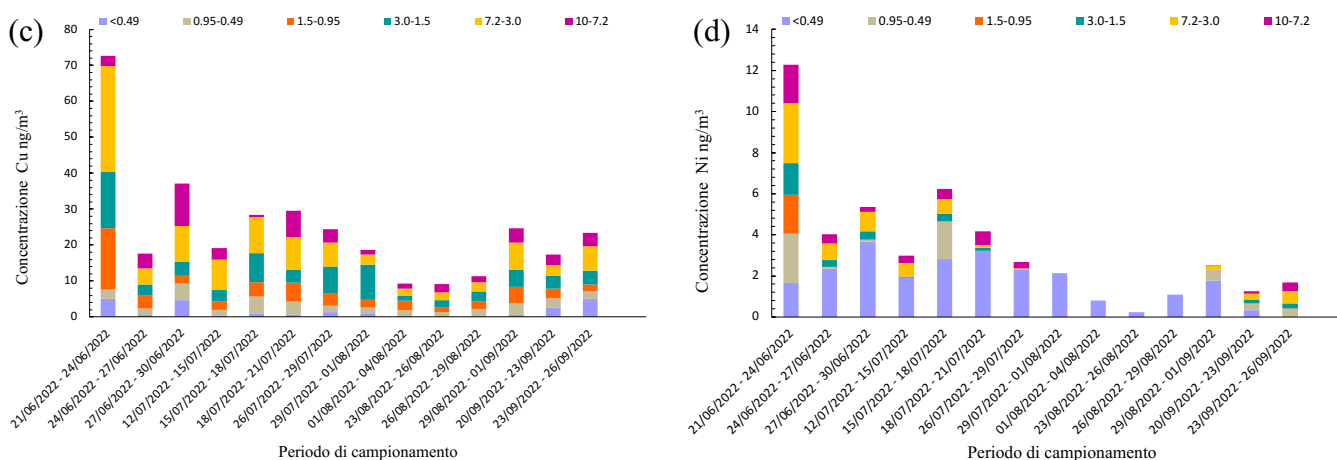


Fig. 43– Concentrazione Cu (c) e Ni (d) (ng/m^3) nell'intero periodo di campionamento, diviso per classe dimensionale.

Il Ni presenta un'evoluzione stagionale simile a quella del Cu, con valori simili a luglio ($3.9 \pm 1.5 \text{ ng/m}^3$) e settembre ($1.8 \pm 0.6 \text{ ng/m}^3$) e una drastica diminuzione a agosto ($0.71 \pm 0.44 \text{ ng/m}^3$) (Fig. 43d). In media, Ni presenta una concentrazione di $3.4 \pm 3.1 \text{ ng/m}^3$ nel PM_{10} totale sopra la città di Ancona.

La concentrazione atmosferica di Ni nelle varie frazioni di PM_{10} campionate è riportata di seguito, come D_p , mediana (intervallo interquartile):

$D_p < 0.49 \mu\text{m}$, 1.9 (1.1 – 2.4) ng/m^3 ($\text{Ni}_{\text{PM} < 0.49}$); $0.49 < D_p < 0.95 \mu\text{m}$, 0.4 (0.2 – 1.2) ng/m^3 ($\text{Ni}_{\text{PM} 0.49-0.95}$); $0.95 < D_p < 1.5 \mu\text{m}$, 0.1 (0 – 1) ng/m^3 ($\text{Ni}_{\text{PM} 0.95-1.5}$); $1.5 < D_p < 3.0 \mu\text{m}$, 0.3 (0.2 – 0.4) ng/m^3 ($\text{Ni}_{\text{PM} 1.5-3.0}$); $3.0 < D_p < 7.2 \mu\text{m}$, 0.6 (0.2 – 0.8) ng/m^3 ($\text{Ni}_{\text{PM} 3.0-7.2}$); $7.2 < D_p < 10 \mu\text{m}$, 0.4 (0.3 – 0.5) ng/m^3 ($\text{Ni}_{\text{PM} 7.2-10}$).

Le città Italiane in linea con le concentrazioni di $\text{Ni}_{\text{PM}_{10}}$ rinvenute ad Ancona sono Torino (Malandrino et al. 2016), Palermo (Dongarrà et al. 2007), Milano di (Amato et al. 2016) presentando concentrazioni medie di $\text{Ni}_{\text{PM}_{10}}$ molto simili. A Venezia la concentrazione media di $\text{Ni}_{\text{PM}_{10}}$ è cinque volte superiore alla media anconetana, così come tre volte superiore è la concentrazione di Ni nel PM_{10} di Acerra. Firenze (Amato et al. 2016) si colloca al di sotto della media di $\text{Ni}_{\text{PM}_{10}}$ della città di Ancona. In ambito europeo, le città di Barcellona, Porto, Atene (Amato et al. 2016) e Madrid (Salvador et al. 2004) sono in linea con le concentrazioni di $\text{Ni}_{\text{PM}_{10}}$ rinvenute in Ancona. Zaragoza (López et al. 2005) risulta essere al di sotto della media anconetana e la Croazia (Mifka et al. 2021) superiore ben di quattro volte. Edimburgo (Heal et al. 2005), Birmingham (Harrison et al. 2003) e Berna (Hueglin et al. 2005) presentano concentrazioni sono in accordo con la media di $\text{Ni}_{\text{PM}_{10}}$ di Ancona, mentre in Corea (Hieu and Lee 2010) la concentrazione risulta essere tre volte superiore a quella della città di Ancona.

Il Pb presenta una concentrazione media nel PM_{10} totale di circa $4.6 \pm 4.1 \text{ ng}/\text{m}^3$, mentre nelle varie frazioni di PM_{10} campionate si registrano i seguenti valori riportati come D_p , mediana (intervallo interquartile): $D_p < 0.49 \mu\text{m}$, 2.1 (1.8 – 3) ng/m^3 ($\text{Pb}_{\text{PM} < 0.49}$); $0.49 < D_p < 0.95 \mu\text{m}$, 0.4 (0.3 – 0.7) ng/m^3 ($\text{Pb}_{\text{PM} 0.49-0.95}$); $0.95 < D_p < 1.5 \mu\text{m}$, 0.2 (0.2 – 0.4) ng/m^3 ($\text{Pb}_{\text{PM} 0.95-1.5}$); $1.5 < D_p < 3.0 \mu\text{m}$, 0.2 (0.1 – 0.4) ng/m^3 ($\text{Pb}_{\text{PM} 1.5-3.0}$); $3.0 < D_p < 7.2 \mu\text{m}$, 0.2 (0.1 – 0.3) ng/m^3 ($\text{Pb}_{\text{PM} 3.0-7.2}$); $7.2 < D_p < 10 \mu\text{m}$, 0.1 (0 – 0.3) ng/m^3 ($\text{Pb}_{\text{PM} 7.2-10}$).

I nostri dati sono abbastanza in accordo con i dati di letteratura, sebbene vi sia una grande variabilità. In particolare, gli studi della città di Torino (Malandrino et al. 2016) e Firenze (Amato et al. 2016) mostrano valori di Pb_{PM10} simili a quelli della città di Ancona. Lo studio sulla città di Palermo (Dongarrà et al. 2007) ci indica una concentrazione di Pb_{PM10} superiore di quattro volte rispetto ad Ancona. Gli studi sulla città di Milano di (Vecchi, Marcazzan, and Valli 2007) e (Amato et al. 2016) non sono in accordo con le concentrazioni rinvenute nel nostro studio, essendo rispettivamente trentasei e quattro volte più alti della concentrazione di Pb_{PM10} rinvenute nel nostro studio. Anche Acerra (Di Vaio et al. 2018) non risulta essere in linea con i nostri risultati dato che ha una concentrazione di Pb_{PM10} tredici volte superiore alla media anconetana. Le concentrazioni trovate in Croazia (Mifka et al. 2021), Atene e Barcellona (Amato et al. 2016) sono in linea con la concentrazione di Pb_{PM10} del nostro studio, mentre nelle città di Porto (Amato et al. 2016) e Zaragoza (López et al. 2005) le concentrazioni sono superiori rispettivamente di tre e quattro volte rispetto alla città di Ancona. La città di Madrid (Salvador et al. 2004) rileva delle concentrazioni di Pb_{PM10} ($118 \pm 66 \text{ ng/m}^3$) molto più alte rispetto alla media anconetana. A Berna (Hueglin et al. 2005) le concentrazioni di Pb_{PM10} risultano essere dieci volte superiori ad Ancona e sei volte superiori a Birmingham (Harrison et al. 2003). Bassissime sono le concentrazioni di Pb nel PM_{10} studiato in Corea (Hieu and Lee 2010) con valori che sono circa la metà di quelli della città di Ancona

L'evoluzione stagionale di Pb evidenzia un brusco abbassamento delle concentrazioni dalla prima metà di luglio, passando da valori di 11 ng/m^3 a fine giugno a $\sim 3 \text{ ng/m}^3$ (diminuzione di circa il 70%) dal 12 luglio 2022. Le concentrazioni poi rimangono costanti fino a fine settembre, dove si osserva un ulteriore calo del 60% (Fig. 44).

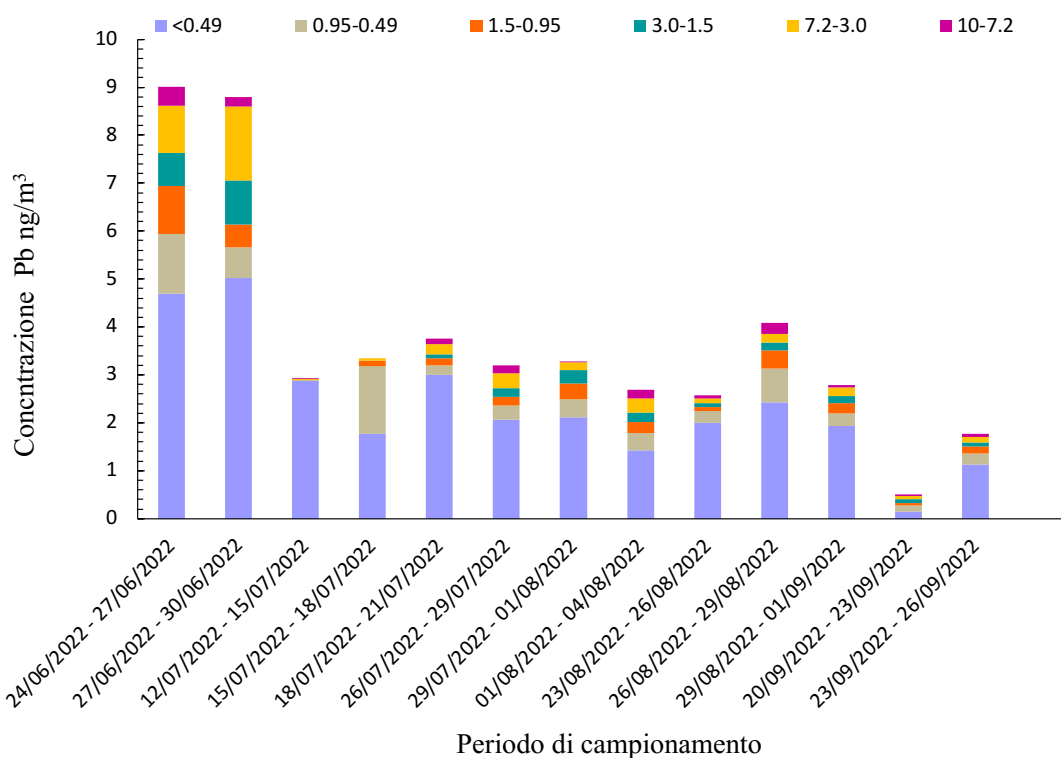


Fig. 44 – Concentrazione Pb (ng/m³) nell'intero periodo di campionamento, diviso per classe dimensionale

Cromo e Vanadio presentano concentrazioni totali simili, con valori di $3.1 \pm 2.3 \text{ ng/m}^3$ e $3.2 \pm 1.6 \text{ ng/m}^3$, rispettivamente.

La concentrazione atmosferica di V nelle varie frazioni di PM₁₀ campionate è riportata di seguito, come D_p, mediana (intervallo interquartile):

D_p < 0.49 μm, 1.1 (0.7 – 2) ng/m³ (V_{PM <0.49}); 0.49 < D_p < 0.95 μm, 0.3 (0.2 – 0.4) ng/m³ (V_{PM 0.49-0.95}); 0.95 < D_p < 1.5 μm, 0.2 (0.1 – 0.3) ng/m³ (V_{PM 0.95-1.5}); 1.5 < D_p < 3.0 μm, 0.2 (0.1 – 0.3) ng/m³ (V_{PM 1.5-3.0}); 3.0 < D_p < 7.2 μm, 0.3 (0.2 – 0.4) ng/m³ (V_{PM 3.0-7.2}); 7.2 < D_p < 10 μm, 0.1 (0.1 – 0.2) ng/m³ (V_{PM 7.2-10}).

Le città italiane di Venezia (Masiol et al. 2015), Milano (fa eccezione lo studio di Vecchi et al., 2007 per cui si registrano valori sette volte più alti) e Firenze (Amato et al. 2016) risultano essere in linea con la media di V_{PM10} riscontrata ad Ancona. A Torino (Romanazzi et al. 2014) e (Malandrino et al. 2016) le concentrazioni di V_{PM10} risultano nel primo studio essere la metà e nel secondo studio quattro volte inferiori alla media anconetana. La città di Palermo (Dongarrà et al. 2007) mostra una concentrazione sette volte maggiore della concentrazione di V_{PM10} rinvenuta nel nostro studio. Acerra (Di Vaio et al. 2018) risulta avere una concentrazione media di V_{PM10} pari ad 8.8 ng/m^3 , tre volte superiore alla media della città di Ancona. Nelle città europee Barcellona, Atene, Porto e Madrid presenti negli studi di (Amato et al. 2016) e (Salvador et al. 2004) sono in accordo con le concentrazioni di V_{PM10} presenti in Ancona. La Croazia (Mifka et al. 2021) presenta concentrazioni più elevate di un fattore 5 rispetto ad Ancona e quindi non in linea con i nostri studi, mentre la città di Zaragoza (López et al. 2005) risulta essere il doppio delle concentrazioni di V_{PM10} riscontrate nella città di Ancona. Sia a Berna (Hueglin et al. 2005) e che ad Edimburgo (Heal et al. 2005) sono state rinvenute delle concentrazioni inferiori ma comunque in linea con le concentrazioni di V_{PM10} rinvenute in Ancona

Il Vanadio presenta un andamento simile a quello dell'alluminio durante il periodo di campionamento (Fig. 41 dell'Al). Fatta eccezione per il basso valore registrato a metà luglio, V_{PM10} presenta un massimo a fine giugno ($\sim 8 \text{ ng/m}^3$), diminuisce poi in maniera graduale durante l'estate per arrivare a agosto con valori che sono circa il 40% più bassi dell'inizio del campionamento. A fine settembre mostra un ulteriore calo con valori che si aggirano intorno ai 0.7 ng/m^3 (Fig. 45). Inoltre, se ci concentriamo sull'andamento del V_{PM10} nel fine settimana, possiamo vedere un aumento delle concentrazioni durante il fine settimana con percentuali variabili tra il 15% – 35%.

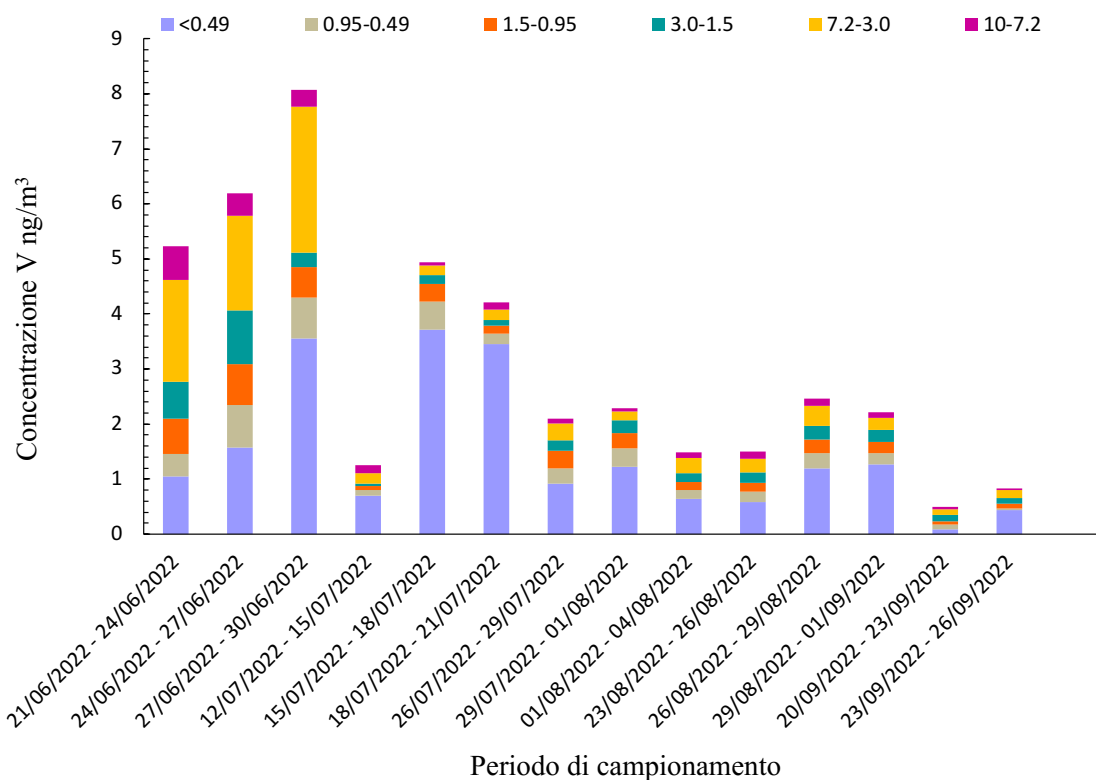


Fig. 45 – Concentrazione V (ng/m³) nell'intero periodo di campionamento, diviso per classe dimensionale

La concentrazione atmosferica di Cr nelle varie frazioni di PM₁₀ campionate è riportata di seguito, come D_p, mediana (intervallo interquartile):

D_p < 0.49 μm, 0.6 (0.3 – 1.1) ng/m³ (Cr_{PM <0.49}); 0.49 < D_p < 0.95 μm, 0.3 (0.2 – 0.4) ng/m³ (Cr_{PM 0.49-0.95}); 0.95 < D_p < 1.5 μm, 0.4 (0.3 – 0.5) ng/m³ (Cr_{PM 0.95-1.5}); 1.5 < D_p < 3.0 μm, 0.6 (0.5 – 0.7) ng/m³ (Cr_{PM 1.5-3.0}); 3.0 < D_p < 7.2 μm, 0.8 (0.6 – 0.9) ng/m³ (Cr_{PM 3.0-7.2}); 7.2 < D_p < 10 μm, 0.4 (0.3 – 0.5) ng/m³ (Cr_{PM 7.2-10}).

Il Cr presenta una concentrazione al contributo di PM₁₀ totale, con una media che risulta essere $3.2 \pm 1.6 \text{ ng/m}^3$.

Durante il periodo di campionamento si osserva una buona costanza in due periodi: il primo dal 21 Giugno al 29 Luglio e il secondo dal 23 Agosto al 26 Settembre con un massimo nel periodo che va dal 23 Agosto al 26 Agosto e un minimo nel periodo dal primo Agosto al 4 Agosto (Fig. 46).

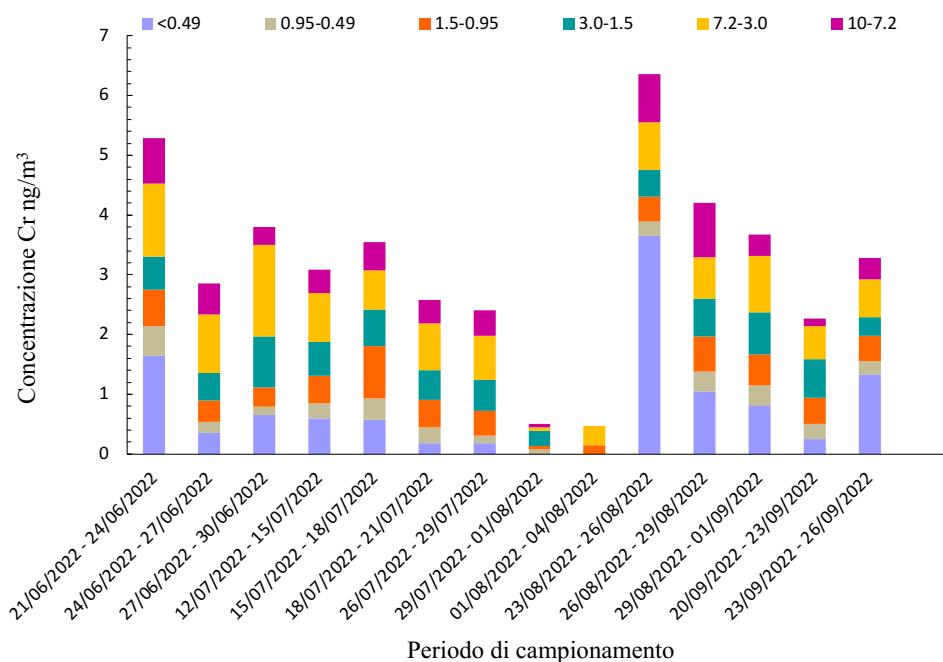


Fig. 46 – Concentrazione Cr (ng/m^3) nell'intero periodo di campionamento, diviso per classe dimensionale

Nei due studi svolti a Torino da Malandrino et al. 2016 e Romanazzi et al. 2014 le concentrazioni rinvenute sono state rispettivamente in linea nel primo caso e nel secondo caso (due anni prima) maggiori circa il doppio della concentrazione di Cr_{PM10} in Ancona. A Venezia di Masiol et al. 2015 si evidenzia che le concentrazioni di Cr_{PM10} risultino essere 5 volte maggiore le concentrazioni rinvenute in Ancona. Per la città di Milano di Vecchi et al. 2007 e Amato et al. 2016 ce concentrazioni di Cr_{PM10} risultano essere maggiori di un fattore

9 nel primo studio e nel secondo in linea con la media della concentrazione rinvenuta in Ancona. La città di Palermo, oggetto di studio in Dongarrà et al. 2007, le concentrazioni di $C_{\text{PM}_{10}}$ risultano essere il doppio di quelle rinvenute ad Ancona. Solo la città italiana di Firenze di Amato et al. 2016 risulta essere in linea con i nostri valori. In Amato et al. 2016, inoltre, risultano in linea con le nostre concentrazioni di $C_{\text{PM}_{10}}$ anche le città di Barcellona, Porto e Atene. La Croazia, oggetto di studio in Mifka et al. 2021 rinviene delle concentrazioni di $C_{\text{PM}_{10}}$ doppie rispetto ad Ancona. Nelle due città spagnole di Madrid e Zaragoza oggetto di studio rispettivamente in Salvador et al. 2004 e López et al. 2005 che concentrazioni sono risultate 4 e 3 volte superiori alla concentrazione di $C_{\text{PM}_{10}}$ di Ancona. La città di Edimburgo (Harrison et al. 2003) è uno dei pochi studi presi in considerazione che risulta essere minore di circa la metà della media anconetana. In Corea (zona industriale) (Hieu and Lee 2010) rinviene una concentrazione maggiore di un fattore 5, molto più alta della media della città di Ancona.

Il Cd presenta il contributo più basso al PM_{10} totale, con una media che risulta essere $80 \pm 67 \text{ pg/m}^3$.

La concentrazione atmosferica di Cd nelle varie frazioni di PM_{10} campionate sono riportate di seguito, come D_p , mediana (intervallo interquartile): $D_p < 0.49 \text{ }\mu\text{m}$, 16 (8 – 25) pg/m^3 ($C_{\text{PM}_{<0.49}}$); $0.49 < D_p < 0.95 \text{ }\mu\text{m}$, 12 (9 – 23) pg/m^3 ($C_{\text{PM}_{0.49-0.95}}$); $0.95 < D_p < 1.5 \text{ }\mu\text{m}$, 8 (6 – 14) pg/m^3 ($C_{\text{PM}_{0.95-1.5}}$); $1.5 < D_p < 3.0 \text{ }\mu\text{m}$, 6 (5 – 9) pg/m^3 ($C_{\text{PM}_{1.5-3.0}}$); $3.0 < D_p < 7.2 \text{ }\mu\text{m}$, 5 (4 – 8) pg/m^3 ($C_{\text{PM}_{3.0-7.2}}$); $7.2 < D_p < 10 \text{ }\mu\text{m}$, 5 (4 – 6) pg/m^3 ($C_{\text{PM}_{7.2-10}}$).

La città italiana di Torino oggetto di studio di Malandrino et al. 2016 e Romanazzi et al. 2014 risultano essere, tra loro in disaccordo, e nel primo caso in linea e nel secondo caso non in accordo con il nostro studio effettuato in Ancona. A Firenze Amato et al. 2016

rinviene una concentrazione di Cd_{PM10} in linea con il nostro studio mentre ad Acerra in Di Vaio et al. 2018 la concentrazione risulta essere 18 volte maggiore la media Anconetana. Nella città di Barcellona, Porto e Atene prese in considerazione da Amato et al. 2016 le concentrazioni risultano essere in linea con la concentrazione di Cd_{PM10} rinvenuta nell'anconetano. Berna di Huegling et al. 2005, Edimburgo Harrison et al. 2003 e Birmingham Heal et al. 2005 dimostrano una concordanza con le concentrazioni di Cd_{PM10} riscontrate ad Ancona. Per la Corea in (Hieu and Lee 2010) viene rinvenuta una concentrazione di 7.7 ng/m^3 molto al di sopra della concentrazione di Cd_{PM10} di Ancona.

Il Cadmio mostra una diminuzione delle concentrazioni dal mese di giugno ($\sim 150 \text{ pg/m}^3$) al mese di luglio ($\sim 40 \text{ pg/m}^3$), con valori che rimangono costanti fino a fine agosto, quando aumentano di nuovo, arrivando a circa 60 pg/m^3 a fine settembre (Fig. 47).

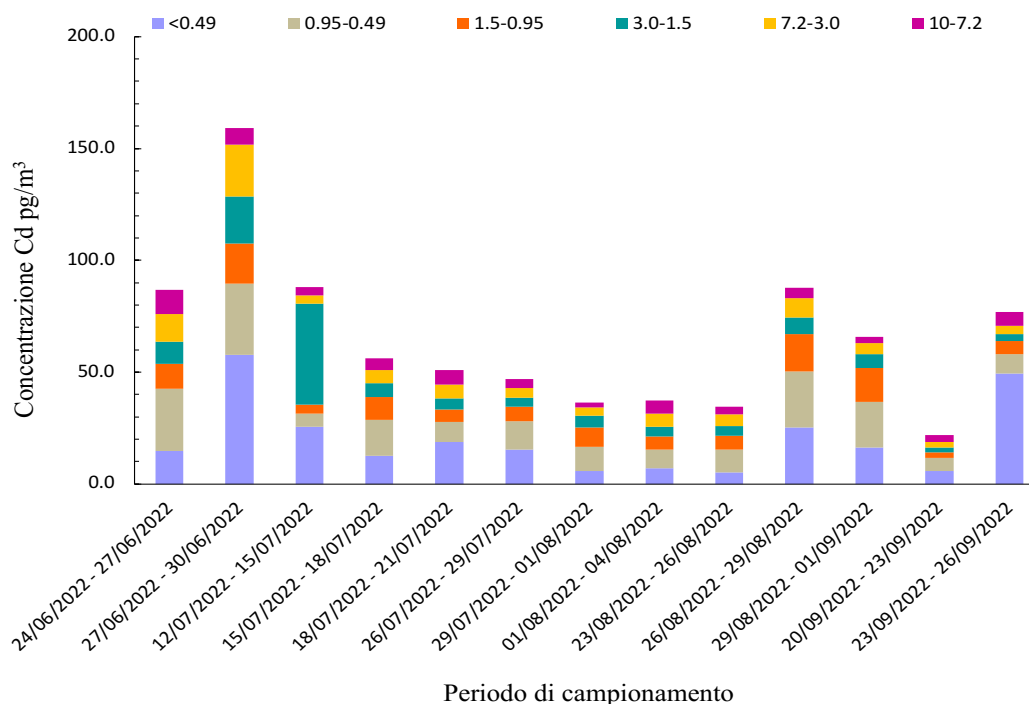


Fig. 47 – Concentrazione Cd (pg/m^3) nell'intero periodo di campionamento, diviso per classe dimensionale

Arsenico e Cobalto mostrano concentrazioni medie simili, $0.33 \pm 0.14 \text{ ng/m}^3$ e $0.21 \pm 0.19 \text{ ng/m}^3$, rispettivamente.

La concentrazione atmosferica di As nelle varie frazioni di PM_{10} campionate è riportata di seguito, come D_p , mediana (intervallo interquartile): $D_p < 0.49 \text{ }\mu\text{m}$, 8 (7 – 10) pg/m^3 ($\text{AS}_{\text{PM}} < 0.49$); $0.49 < D_p < 0.95 \text{ }\mu\text{m}$, 5 (3 – 6) pg/m^3 ($\text{AS}_{\text{PM}} 0.49-0.95$); $0.95 < D_p < 1.5 \text{ }\mu\text{m}$, 5 (3 – 6) pg/m^3 ($\text{AS}_{\text{PM}} 0.95-1.5$); $1.5 < D_p < 3.0 \text{ }\mu\text{m}$, 5 (3 – 6) pg/m^3 ($\text{AS}_{\text{PM}} 1.5-3.0$); $3.0 < D_p < 7.2 \text{ }\mu\text{m}$, 5 (4 – 8) pg/m^3 ($\text{AS}_{\text{PM}} 3.0-7.2$); $7.2 < D_p < 10 \text{ }\mu\text{m}$, 5 (2 – 6) pg/m^3 ($\text{AS}_{\text{PM}} 7.2-10$).

Nelle città italiane di Torino (Malandrino et al. 2016) e Firenze (Amato et al. 2016) la concentrazione di $\text{AS}_{\text{PM}_{10}}$ risulta essere in accordo con quella rinvenuta a Ancona. Palermo (Dongarrà et al. 2007) e Acerra (Di Vaio et al. 2018) presentano concentrazioni cinque volte superiore alla media di $\text{AS}_{\text{PM}_{10}}$ rinvenuta nella città di Ancona. La città di Venezia (Masiol et al. 2015) risulta essere circa tre volte superiore alla media anconetana. Le città europee di Barcellona e Porto (Amato et al. 2016) risultano essere in accordo con i valori della città di Ancona. Atene (Amato et al. 2016) risulta essere due volte superiore alla media di $\text{AS}_{\text{PM}_{10}}$ riportata nel nostro studio, così come anche la città di Berna (Hueglin et al. 2005). Edimburgo (Heal et al. 2005) invece mostra di essere in linea con i nostri valori.

Durante il periodo di campionamento si può vedere come l'andamento resti costante durante tutto il periodo ($\sim 0.37 \text{ ng/m}^3$), ma alla fine di settembre si osserva un netto calo delle concentrazioni (50-60%, Fig.48).

La concentrazione atmosferica di Co nelle varie frazioni di PM_{10} campionate è riportata di seguito, come D_p , mediana (intervallo interquartile): $D_p < 0.49 \text{ }\mu\text{m}$, 48 (37 – 60) pg/m^3 ($\text{Co}_{\text{PM}} < 0.49$); $0.49 < D_p < 0.95 \text{ }\mu\text{m}$, 28 (18 – 52) pg/m^3 ($\text{Co}_{\text{PM}} 0.49-0.95$); $0.95 < D_p < 1.5 \text{ }\mu\text{m}$, 49 (21 – 69) pg/m^3 ($\text{Co}_{\text{PM}} 0.95-1.5$); $1.5 < D_p < 3.0 \text{ }\mu\text{m}$, 33 (22 – 77) pg/m^3 ($\text{Co}_{\text{PM}} 1.5-3.0$); $3.0 <$

$D_p < 7.2 \mu\text{m}$, 20 (16 – 55) pg/m^3 ($C_{\text{OPM } 3.0-7.2}$); $7.2 < D_p < 10 \mu\text{m}$, 28 (11 – 44) pg/m^3 ($C_{\text{OPM } 7.2-10}$).

Le città italiane di Torino (Malandrino et al. 2016; Romanazzi et al. 2014) e Palermo (Dongarrà et al. 2007) risultano essere in linea con i dati di Ancona. Acerra mostra delle concentrazioni elevate ($2.5 \text{ ng}/\text{m}^3$) rispetto ad Ancona. Nelle città Europee la concentrazione rimane costante e in accordo con i valori rinvenuti nella città di Ancona.

Durante il periodo di campionamento si osserva un andamento decrescente (Fig. 49) con i valori di C_o più alti tra fine giugno e luglio ($\sim 0.5 \text{ ng}/\text{m}^3$) e i valori più bassi, vicino al limite di quantificazione registrati alla fine di settembre ($\sim 0.01 \text{ ng}/\text{m}^3$).

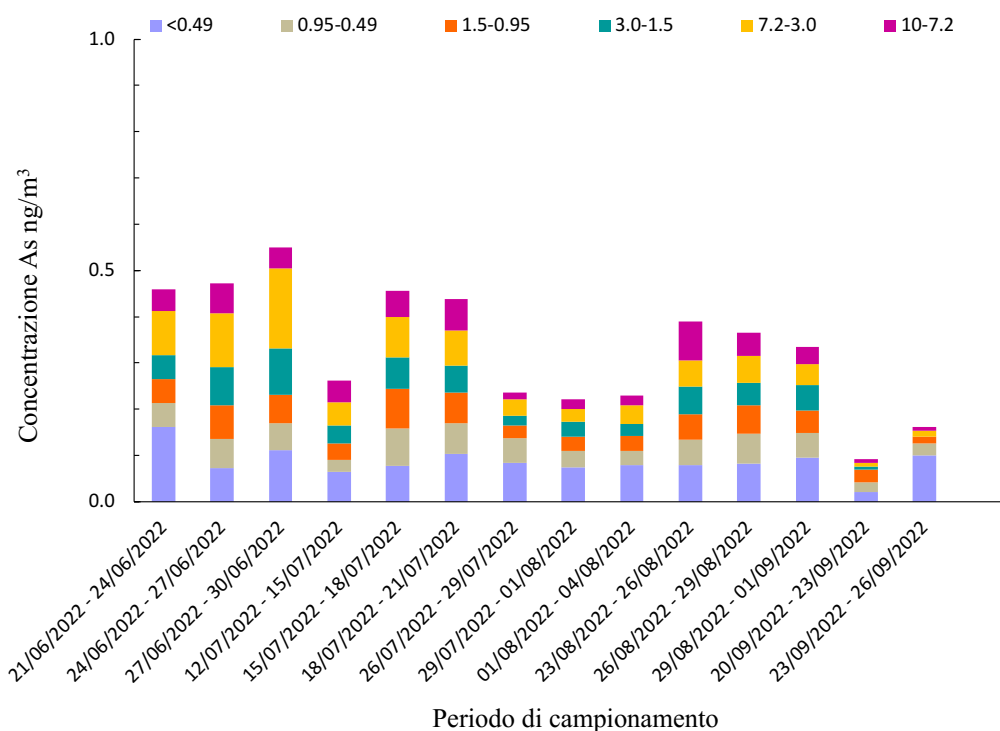


Fig. 48 – Concentrazione As (ng/m³) nell'intero periodo di campionamento, diviso per classe dimensionale

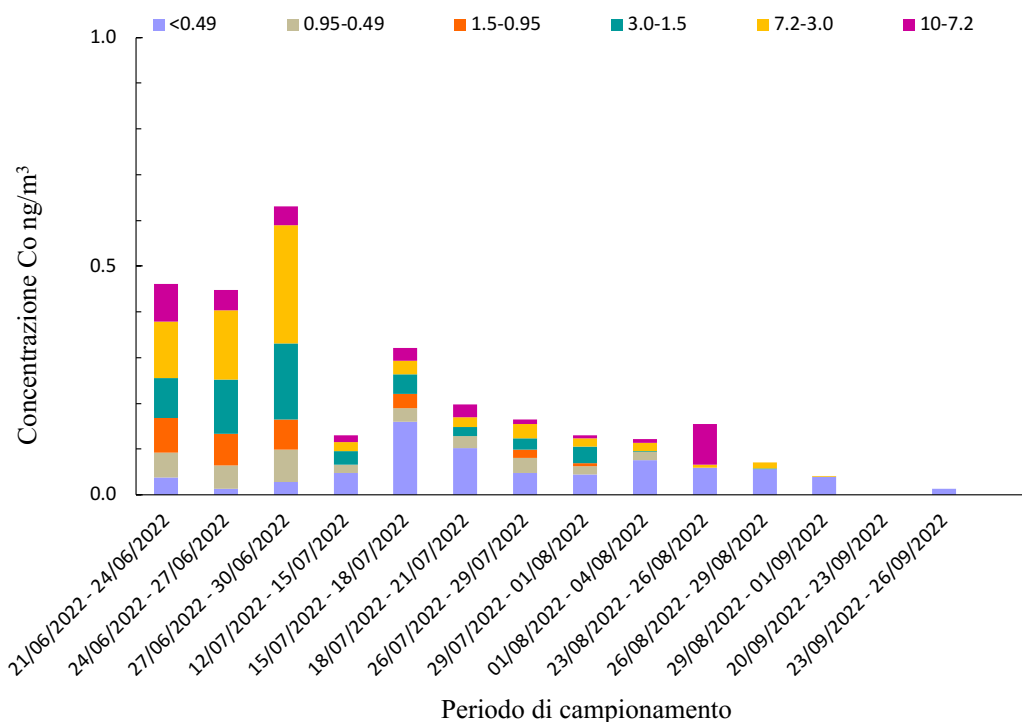


Fig. 49 – Concentrazione Co (ng/m³) nell'intero periodo di campionamento, diviso per classe dimensionale

4.3 Distribuzione dimensionale degli elementi nel particolato atmosferico

Per ogni elemento studiato è stata effettuata la distribuzione dimensionale rispetto al diametro aerodinamico equivalente. Sebbene una certa variabilità, i risultati ottenuti hanno evidenziato per la maggior parte dei metalli una distribuzione bimodale (Al, Fe, Mn, As, Cd, Cu, Ni e Pb), mentre solo pochi elementi in tracce (Co, Cr and V) mostrano una distribuzione trimodale. è stato quindi possibile riconoscere tre mode principali:

- Moda di Accumulo (Accumulation Mode, ACM) con un picco centrato tra 0.1 e 1 μm ;
- Moda Grossolana di tipo 1 (First Coarse Mode, CM1) con un massimo tra 1.0 e 3.0 μm ;
- Moda Grossolana di tipo 2 (Second Coarse Mode, CM2) con un massimo tra 3.0 e 10.0 μm .

In base alle similarità delle distribuzioni dimensionali, i vari metalli sono stati suddivisi in 3 gruppi.

Gruppo 1 – Distribuzione bimodale con due mode grossolane. Il primo gruppo include tutti i costituenti maggiori (Al e Fe) e minori (Mn) e i due elementi in tracce (Cu e As) che risultano abbondanti nelle frazioni più grossolane del particolato atmosferico.

L'Alluminio risulta maggiormente presente (~56%) nella prima moda grossolana (CM1), con un massimo centrato intorno a 2.5 μm (Al_{CM1}), sebbene questo vari tra 1.6 μm e 2.9 μm (Fig. 50).

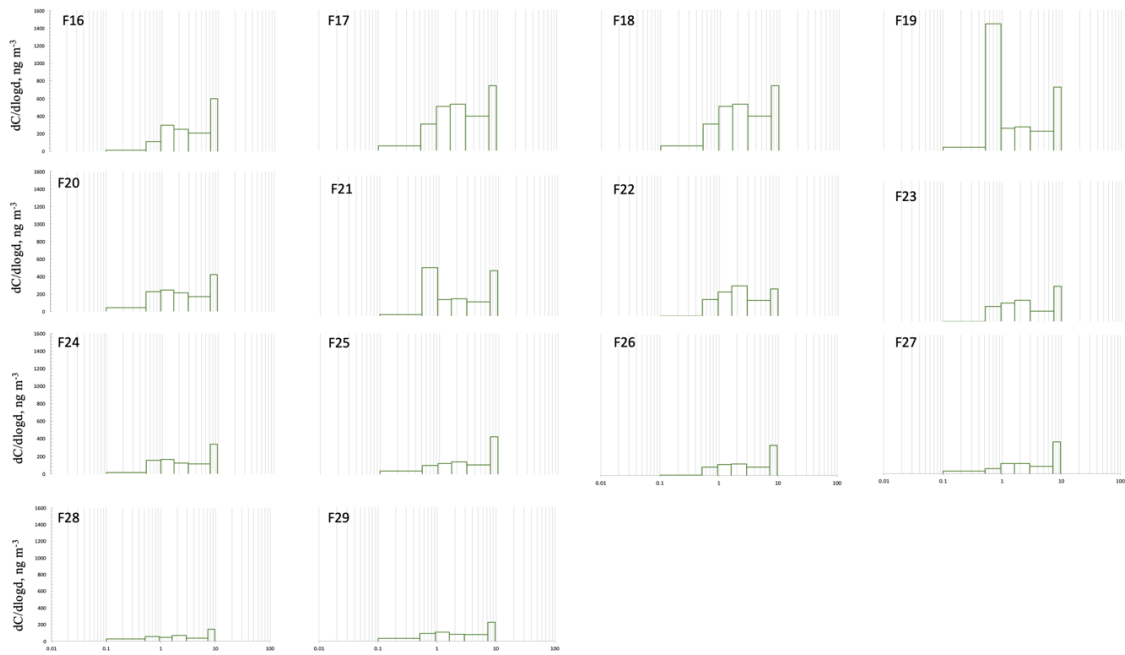


Fig. 50 – Distribuzione dimensionale dell' Al in funzione del diametro aerodinamico equivalente suddivisa per campione.

In questo caso potremmo assimilare Al_{CM1} al contenuto di Al nel $\text{PM}_{2.5}$. La seconda moda grossolana di Al (Al_{CM2}) presenta un massimo sempre a 9.5 μm e contribuisce per circa il 40% al contenuto totale di Al nel PM_{10} (Fig. 51).

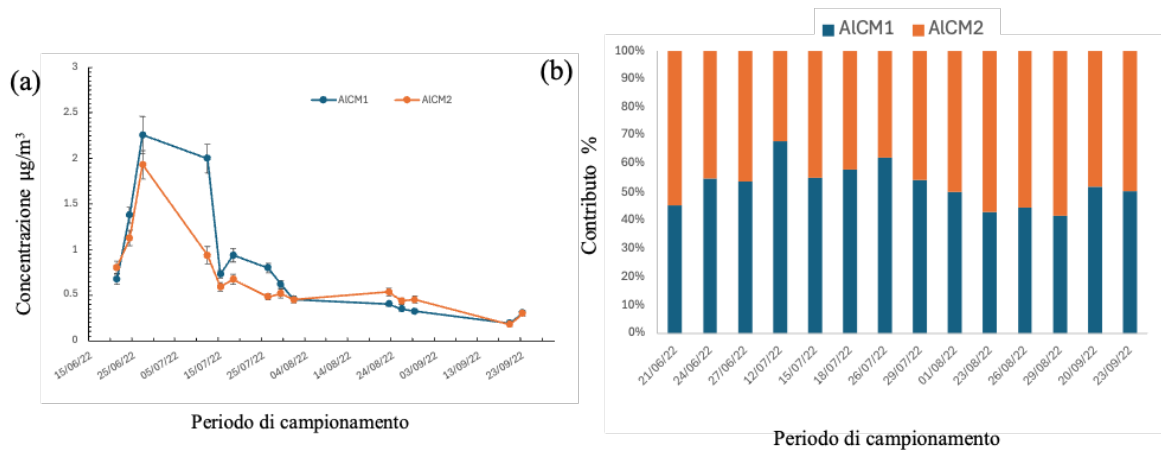


Fig. 51: Variazione stagionale delle diverse mode di Al (CM1 e CM2) (a) e loro contributo percentuale rispetto al contenuto di Al nel PM_{10} totale (b). Le barre d'errore in (a) rappresentano le deviazioni standard calcolate come radice quadrata della somma delle varianze.

Ferro e manganese risultano pressoché equamente distribuiti tra le due mode grossolane (Fig. 53 e 54) con un picco a 2.2–2.3 μm e il secondo massimo centrato a $\sim 9.3 \mu m$ (Fig. 52 e 58).

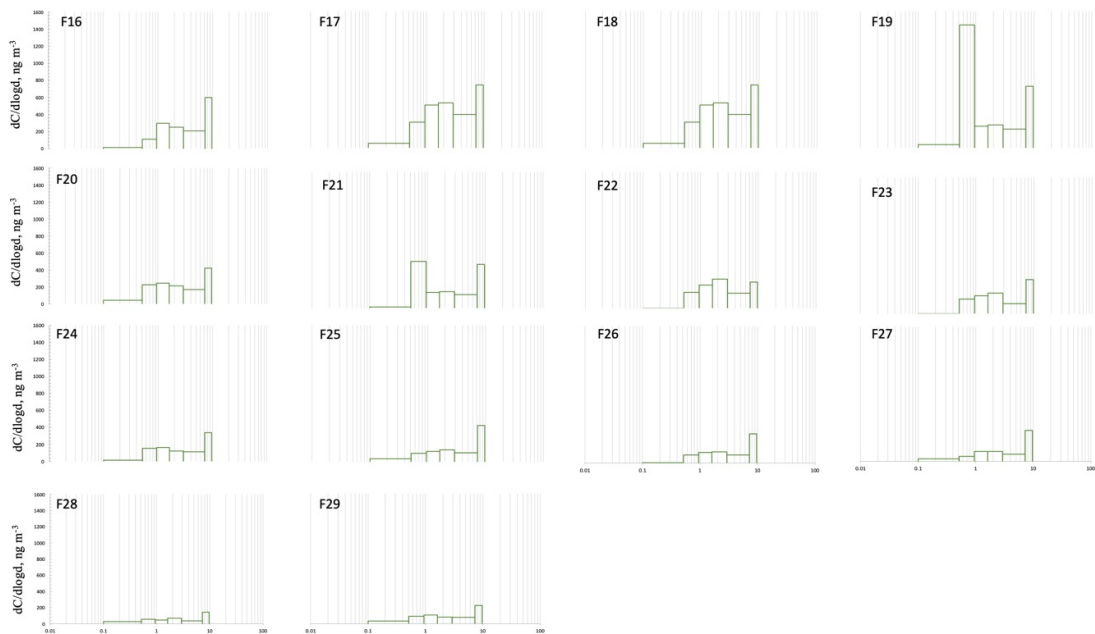


Fig. 52 — Distribuzione dimensionale del Fe in funzione del diametro aerodinamico equivalente suddivisa per campione.

Per quanto riguarda i due elementi in tracce di questo gruppo, As (Fig.55) ha una distribuzione simile a Al, essendo maggiormente concentrato (~60%) nella moda CM1 con due picchi centrati a 1.6 μm e 9.5 μm , rispettivamente. Il rame (Fig. 57) è, invece, presente principalmente nella frazione più grossolana, CM2, (~57%) con i due picchi centrati mediamente a ~2.1 μm e a 9.1 μm (Fig. 60).

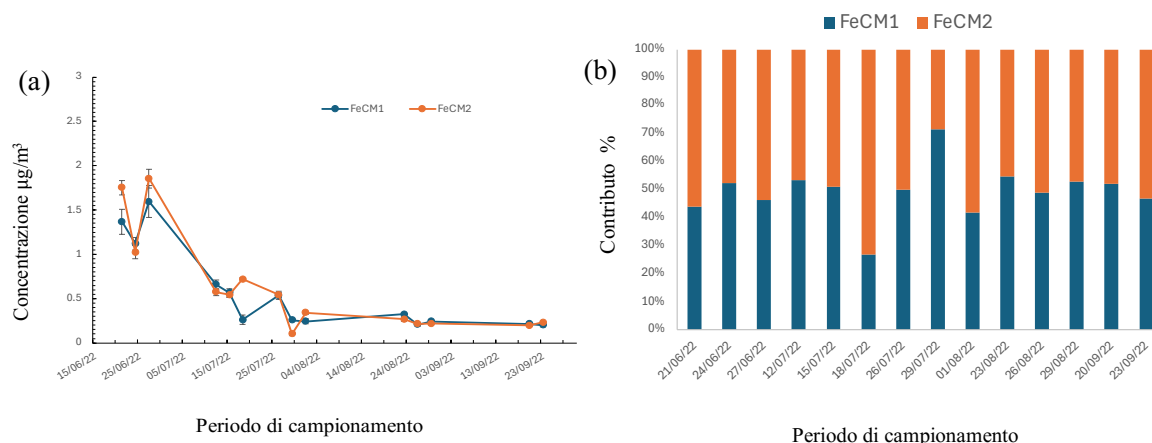


Fig. 53 — Variazione stagionale delle diverse mode di Fe (CM1 e CM2) (a) e loro contributo percentuale rispetto al contenuto di Fe nel PM₁₀ totale (b). Le barre d'errore in (a) rappresentano le deviazioni standard calcolate come radice quadrata della somma delle varianze.

L'evoluzione stagionale di Al e Fe è molto simile in entrambe le mode con valori alti fino a quasi metà luglio (Fig. 51a 53a) e una rapida diminuzione (~60-70%) ad agosto per raggiungere concentrazioni che rimangono abbastanza costanti fino a fine settembre.

Mentre per il Fe, il contributo di CM1 e CM2 al PM_{10} totale rimane abbastanza costante durante il periodo di campionamento (Fig. 53b), Al presenta un'evoluzione stagionale diversa. Infatti, la percentuale di Al_{CM1} presenta un andamento a campana durante l'estate con un massimo a metà luglio (Al_{CM1} , ~60% del PM_{10}) e una diminuzione graduale fino a ~40% a settembre (Fig. 51b).

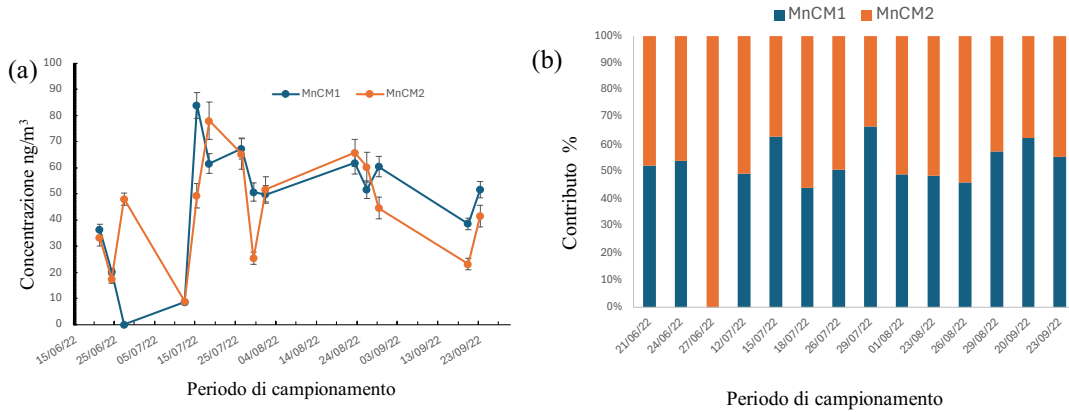


Fig. 54 — Variazione stagionale delle diverse mode di Mn (CM1 e CM2) (a) e loro contributo percentuale rispetto al contenuto di Mn nel PM_{10} totale (b). Le barre d'errore in (a) rappresentano le deviazioni standard calcolate come radice quadrata della somma delle varianze.

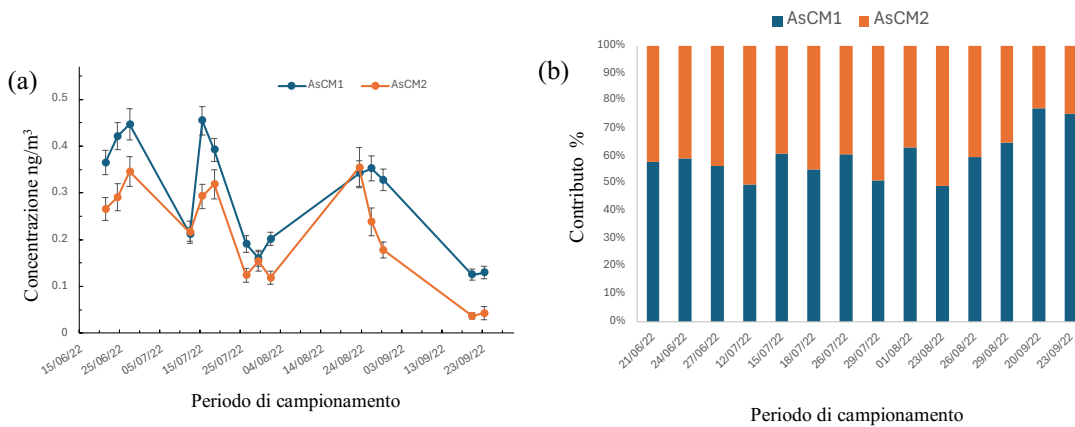


Fig. 55 — Variazione stagionale delle diverse mode di As (CM1 e CM2) (a) e loro contributo percentuale rispetto al contenuto di As nel PM_{10} totale (b). Le barre d'errore in (a) rappresentano le deviazioni standard calcolate come radice quadrata della somma delle varianze.

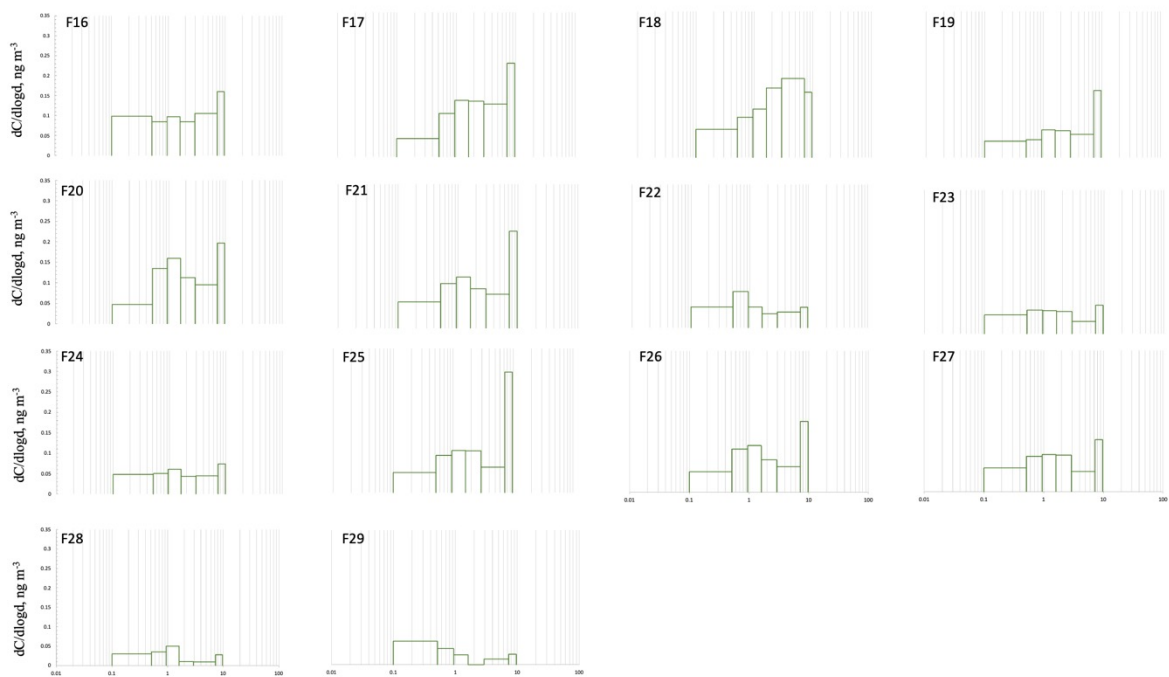


Fig. 56 – Distribuzione dimensionale dell' As in funzione del diametro aerodinamico equivalente suddivisa per campione

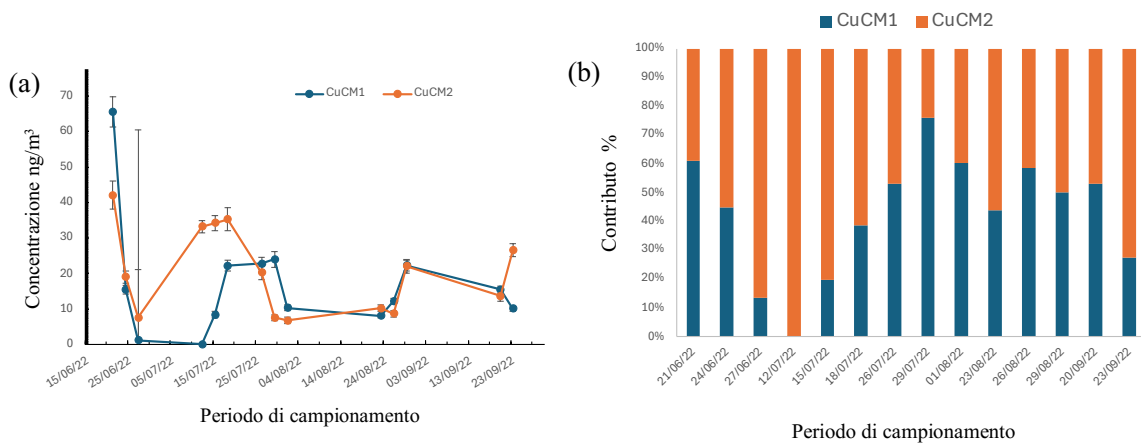


Fig. 57 – Variazione stagionale delle diverse mode di Cu (CM1 e CM2) (a) e loro contributo percentuale rispetto al contenuto di Cu nel PM_{10} totale (b). Le barre d'errore in (a) rappresentano le deviazioni standard calcolate come radice quadrata della somma delle varianze.

I nostri risultati su Al sono in disaccordo con i dati di letteratura, che evidenziano una distribuzione trimodale costituita da tre mode (ACM, CM1 e CM2) per Venezia (Maisol et al., 2015) e una distribuzione unimodale per Pechino (Zhi et al. 2021) con D_p centrato in $5.5 \mu\text{m}$. Per quanto riguarda il Fe, studi condotti a Shanghai da (Lü et al. 2012) e a Torino (Malandrino et al. 2016) dimostrano che i risultati delle distribuzioni sono in accordo con i nostri, presentando una duplice media modale in CM1 e CM2 con D_p centrato nel primo caso a $4.5 \mu\text{m}$ e nel secondo caso a $3.6 \mu\text{m}$. In (Zhi et al. 2021), Pechino, si vede come la distribuzione sia unimodale centrata con un D_p di $5 \mu\text{m}$ descrivendolo come un inquinamento severo. Allo stesso modo Masiol et al. 2015 diverge dai nostri studi rinvenendo una distribuzione bimodale con mode in ACM e CM2 con D_p centrato in 0.2 e $10 \mu\text{m}$, rispettivamente.

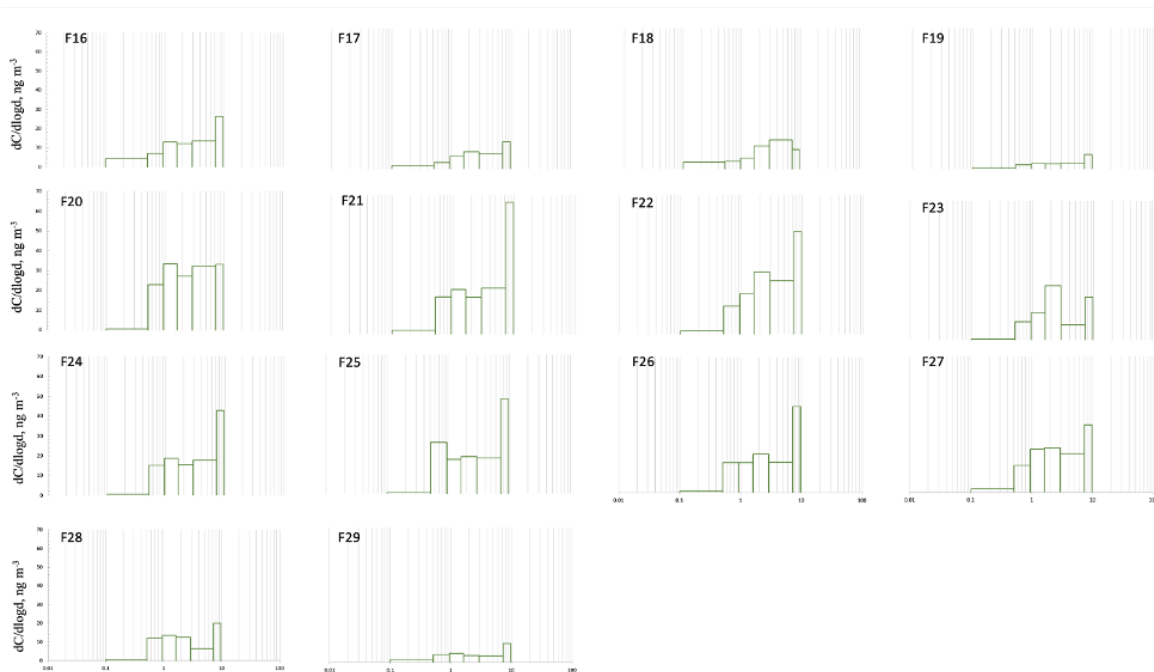


Fig. 58 – Distribuzione dimensionale del Mn in funzione del diametro aerodinamico equivalente suddivisa per campione

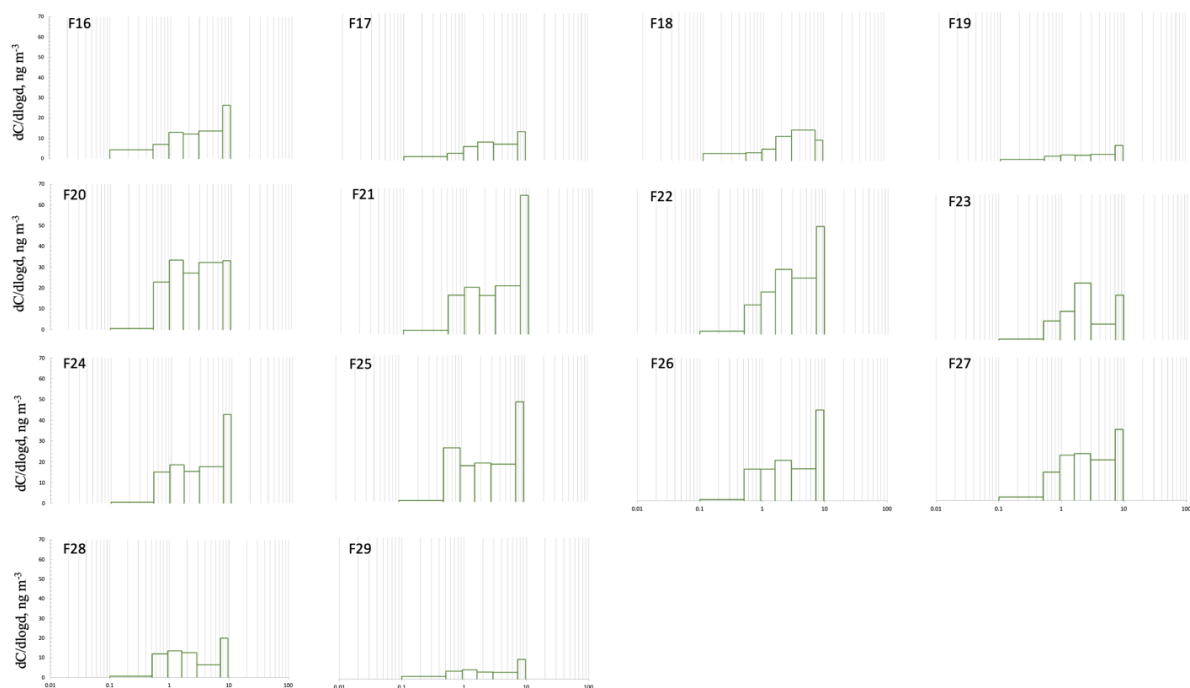


Fig. 60 – Distribuzione dimensionale del Cu in funzione del diametro aerodinamico equivalente suddivisa per campione.

Il Mn presenta un'evoluzione stagionale opposta a quella di Al e Fe (Fig.54a). Infatti, si può osservare un aumento delle concentrazioni di entrambe le mode, con valori che passano da $\sim 16 \text{ ng/m}^3$ per Mn_{CM1} e $\sim 27 \text{ ng/m}^3$ per Mn_{CM2} a metà luglio a valori 2-3 volte più alti (Mn_{CM1} , 58 ng/m^3 ; Mn_{CM2} , 50 ng/m^3). Nonostante una certa variabilità, il contributo medio delle due frazioni di Mn al PM_{10} totale rimane abbastanza costante. Da notare un leggero aumento (non statisticamente significativo) della percentuale di Mn_{CM1} ($\sim 20\%$) durante il fine settimana rispetto al Mn_{CM2} fino ai primi di agosto. Da fine agosto la situazione cambia, il contributo di Mn_{CM1} al PM_{10} totale diminuisce (a fine agosto calo del 5%, a fine settembre calo del 12%) che aumenta man mano che avanza la stagione autunnale (Fig. 54b).

Dati di letteratura mostrano una distribuzione dimensionale del manganese diversa da quella ottenuta nel presente lavoro di tesi. Nel contesto veneziano (Masiol et al., 2015), è stata riscontrata esclusivamente la componente ACM. Al contrario, nei due studi condotti da

(Lü et al., 2012) e (Malandrino et al., 2016), il primo ha identificato distribuzioni bimodali (ACM e CM2), mentre il secondo ha evidenziato una distribuzione tri-modale. Lo studio più recente condotto da (Zhi et al. 2021) a Pechino descrive la contaminazione come lieve e consiste di una distribuzione bimodale (fine e grossolana), in disaccordo con il nostro studio condotto ad Ancona.

L'andamento stagionale di As, visibile in Fig. 55a, mostra una grande variabilità durante tutto il periodo. Tuttavia, è possibile vedere come entrambe le componenti seguano uno schema simile ma con concentrazioni diverse, di fatti la CM1 presenta una concentrazione media ($0.3 \pm 0.1 \text{ ng/m}^3$) maggiore della CM2 ($0.1 \pm 0.1 \text{ ng/m}^3$) durante tutto il periodo di campionamento.

Entrambe le frazioni mostrano una diminuzione di circa il 25-30% a partire da metà luglio fino a settembre (Fig. 55b). Il contributo percentuale delle due frazioni di As al PM_{10} totale rimane abbastanza costante durante tutta l'estate con una prevalenza di As_{CM1} (~60%) rispetto a As_{CM2} (40%). A fine settembre questo divario si fa ancora più accentuato con As_{CM1} che aumenta fino ad arrivare a ~80% del PM_{10} (Fig. 55b).

Gli studi precedenti di (Malandrino et al. 2016) sulla città di Torino e da (Lü et al. 2012) a Shanghai evidenziano che As è interessato da una distribuzione bimodale con mode in ACM e CM2 divergendo dai nostri dati. Tale discrepanza evidenzia differenze sostanziali nei profili dimensionali delle particelle atmosferiche tra le varie località. Uno studio più recente (Zhi et al. 2021) Pechino dimostra come As sia la causa di un inquinamento acuto con una distribuzione unimodale nella frazione più fine (centrata circa a $\sim 0.9 \mu\text{m}$).

Fatta eccezione per il mese di luglio le due frazioni grossolane del rame presentano un'evoluzione stagionale simile. Infatti, nel periodo che intercorre tra la fine di giugno e la fine di luglio la concentrazione di Cu_{CM2} è maggiore rispetto a Cu_{CM1} , con un contributo

percentuale di ~80% al PM₁₀ totale (Fig. 57b). Nel mese di agosto i ruoli si invertono con una maggiore percentuale di Cu_{CM1} (~60%) rispetto al Cu_{CM2}.

Le ricerche condotte a Venezia da (Masiol et al. 2015) e a Torino da (Malandrino et al. 2016) non coincidono con i nostri studi effettuati nella città di Ancona. In entrambi i casi è stata riscontrata una distribuzione tri-modale ACM, CM1 e CM2. Tuttavia, i nostri risultati sono in sintonia con uno studio condotto a Shanghai da (Lü et al. 2012), dove è stata identificata una distribuzione dimensionale bi-modale composta da componenti CM1 e CM2 suggerendo una fonte antropogenica e non crostale. Uno studio più recente di (Zhi et al. 2021) il Cu risulta essere bimodale in accordo con il nostro studio, ma di frazioni diverse, e considerando le concentrazioni di rame rinvenute come un inquinamento severo.

Gruppo 2 – Distribuzione bimodale con una moda fine e una moda grossolana. Il secondo gruppo include gli elementi in tracce Cd, Ni e Pb che presentano una distribuzione bimodale con un primo picco nella frazione fine (0.5 – 0.8 µm) o moda di accumulo (ACM) e un secondo picco nella frazione più grossolana centrata a 9.0 – 9.5 µm (seconda moda di accumulo, CM2). Questa distribuzione bimodale sottolinea la duplice origine (naturale e antropica) di questi metalli.

Cd e Pb presentano concentrazioni più elevate nella frazione fine rispetto a quella grossolana, con valori di 0.061 ± 0.044 ng/m³ e 3.4 ± 2.6 ng/m³ per Cd_{ACM} e Pb_{ACM}, rispettivamente, e valori di 0.032 ± 0.003 ng/m³ e 1.7 ± 2.0 ng/m³ per Cd_{CM2} e Pb_{CM2}, rispettivamente. Il nichel presenta concentrazioni simili tra le due frazioni, 2.2 ± 2.8 ng/m³ e 2.0 ± 2.5 ng/m³, rispettivamente per Ni_{ACM} e Ni_{CM2}. Le frazioni fini dei tre metalli contribuiscono in modo significativo al PM₁₀ totale, con percentuali che variano da ~63 % (Ni_{ACM}) a ~75% (Pb_{ACM}). (Fig. 62a e 63a).

Tutti e tre i metalli presentano un'evoluzione stagionale simile, con entrambe le frazioni che diminuiscono in modo più o meno repentino fino a metà luglio (~50-70 % per Cd, 20-50 % per Ni e 60-80 % per Pb)

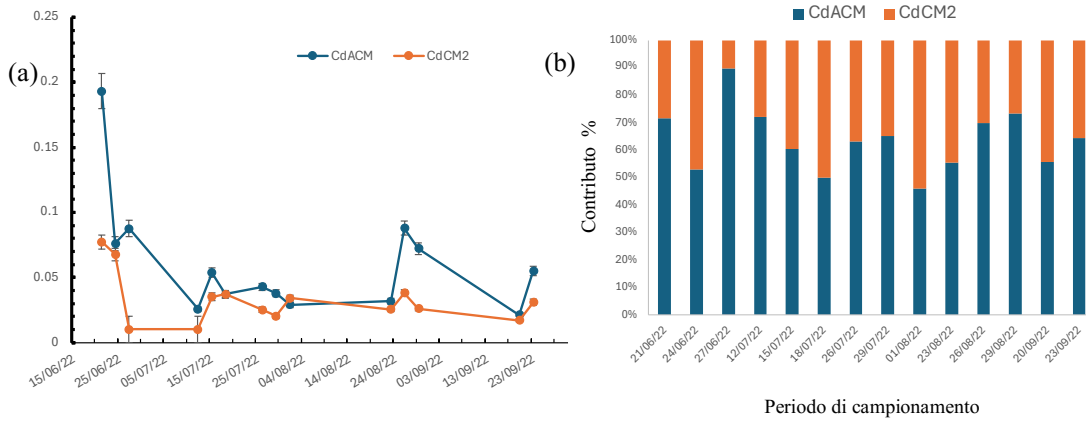


Fig. 61 – Variazione stagionale delle diverse mode di Cd (CM1 e CM2) (a) e loro contributo percentuale rispetto al contenuto di Cd nel PM_{10} totale (b). Le barre d'errore in (a) rappresentano le deviazioni standard calcolate come radice quadrata della somma delle varianze.

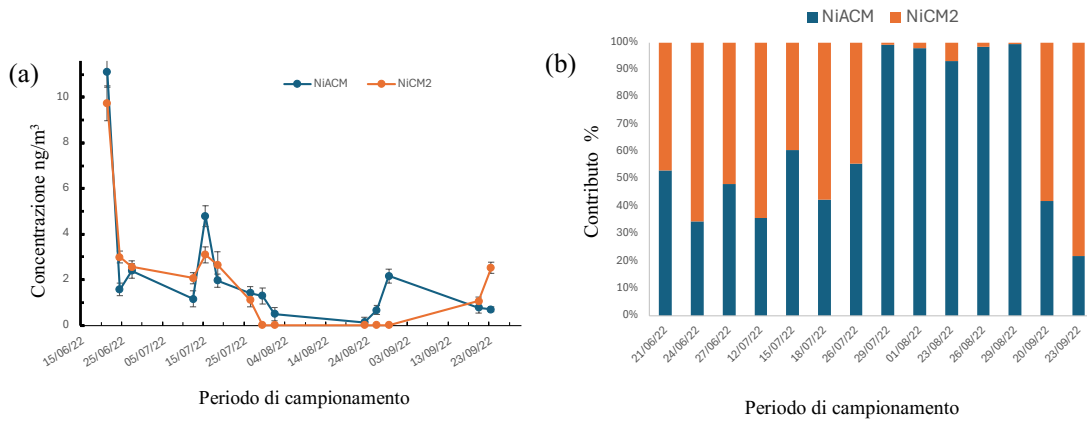


Fig. 62 – Variazione stagionale delle diverse mode di Ni (CM1 e CM2) (a) e loro contributo percentuale rispetto al contenuto di Ni nel PM_{10} totale (b). Le barre d'errore in (a) rappresentano le deviazioni standard calcolate come radice quadrata della somma delle varianze.

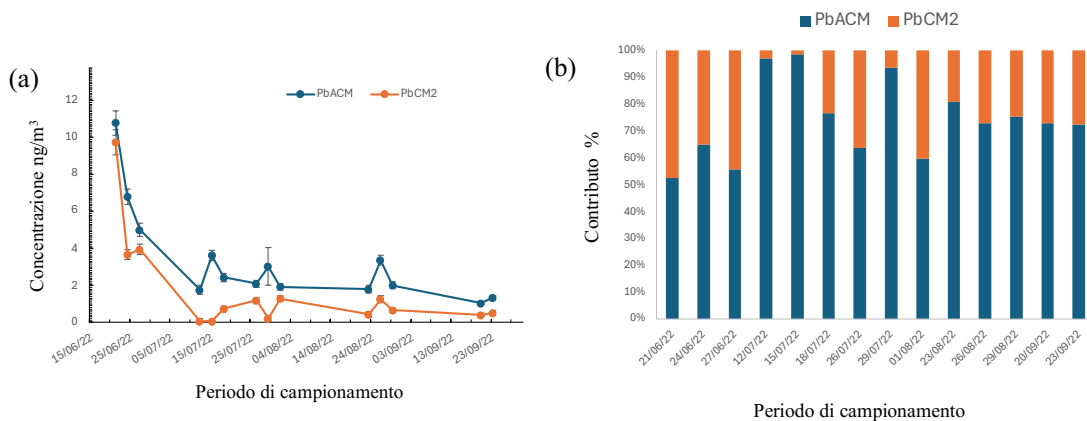


Fig. 63 – Variazione stagionale delle diverse mode di Pb (CM1 e CM2) (a) e loro contributo percentuale rispetto al contenuto di Pb nel PM_{10} totale (b). Le barre d'errore in (a) rappresentano le deviazioni standard calcolate come radice quadrata della somma delle varianze.

Dalla fine di luglio le concentrazioni rimangono più o meno costanti fino alla fine di settembre. Il contributo percentuale delle varie mode al PM_{10} risulta invece metallo-specifico. In particolare, il contributo di Pb_{ACM} al PM_{10} rimane sempre alto e piuttosto costante durante tutto il periodo di campionamento. Le frazioni di Cd e Ni presentano, invece, una variabilità maggiore. Il contributo di Cd_{ACM} risulta alto giugno/luglio (~60-70%) con casi in cui il metallo presenta una distribuzione unimodale con un'unica moda fine. Questo contributo scende leggermente a fine agosto, rimanendo però sempre superiore al 50%. Al contrario, il Ni, invece, presenta percentuali della moda ACM relativamente bassi a giugno/luglio (~45%), aumentando fino a costituire la quasi totalità del PM_{10} ad agosto. In questo periodo il Ni presenta prevalentemente una distribuzione unimodale con un'unica frazione fine. A settembre, poi, ritorna nella sua duplice natura, con una prevalenza di Ni_{CM2} (~70%) sul PM_{10} . (Fig. 62b)

Il confronto con i dati di letteratura ha evidenziato un sostanziale accordo con i risultati ottenuti per Pb e Ni. Le ricerche condotte a Torino (Malandrino et al., 2016) e Shanghai (Lü et al., 2012) e Pechino (Zhi et al. 2021) mostrano una distribuzione bimodale sia per Ni che per Pb, con la prevalenza delle due mode ACM e CM2. Nella più recente ricerca di (Zhi et al., 2021) viene evidenziata una distribuzione bimodale per Ni che costituisce un inquinamento moderato e una distribuzione unimodale con una sola moda di accumulo per il Pb costituendo un inquinamento elevato per la città di Pechino.

Per quanto riguarda il Cd, in sostanza i nostri dati non sono in accordo con quelli di letteratura. In particolare, l'analisi condotta da (Malandrino et al., 2016) sulla città di Torino mostra una distribuzione nettamente unimodale, con la moda predominante identificata nella componente CM2. Anche lo studio più recente di (Zhi et al. 2021) a Pechino rinviene una

distribuzione unimodale con una moda ACM centrata a $0.9 \mu\text{m}$ indicandola come un lieve inquinamento.

Gruppo 3 – Distribuzione trimodale. Infine, al terzo gruppo appartengono gli elementi in tracce Co, Cr e V, che presentano una distribuzione trimodale, con un primo picco nella frazione fine centrato $0.5 \mu\text{m}$, e due picchi nella frazione grossolana, centrati a $2.0 - 2.9 \mu\text{m}$ e $9.3 \mu\text{m}$, rispettivamente. È, quindi, possibile distinguere una moda di accumulo (ACM) con $D_p < 1.0 \mu\text{m}$, una prima moda grossolana (CM1) con $1.0 < D_p < 3.0 \mu\text{m}$ e una seconda moda grossolana (CM2) con $3.0 < D_p < 10.0 \mu\text{m}$ (Fig. 64, 65 e 66).

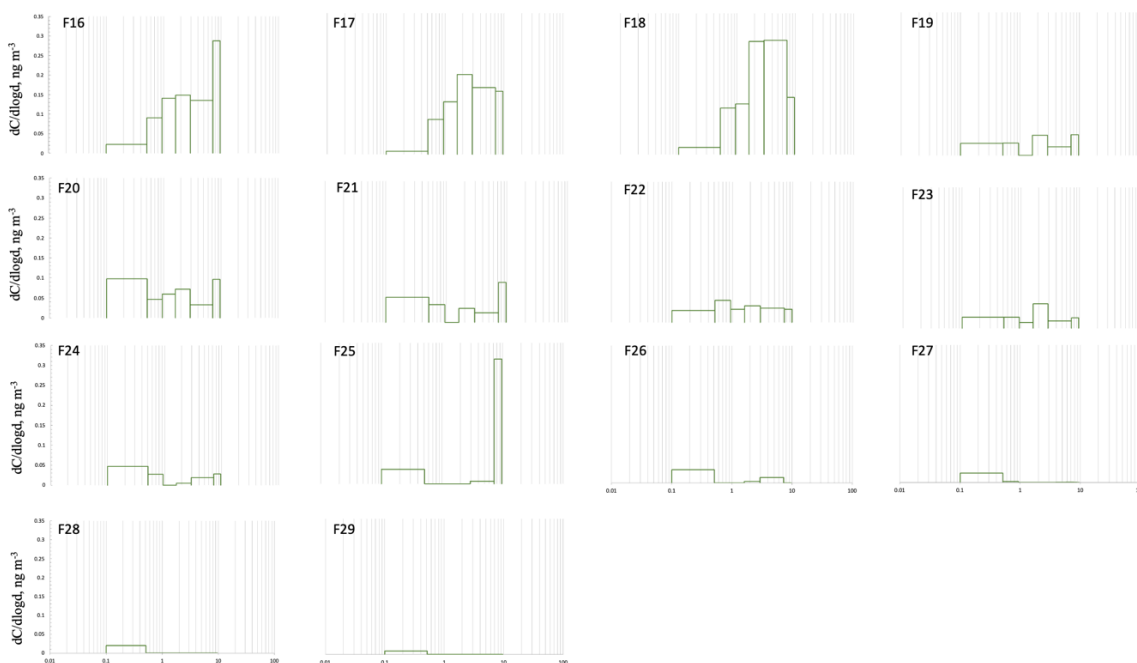


Fig. 64 – Distribuzione dimensionale del Co in funzione del diametro aerodinamico equivalente suddivisa per campione

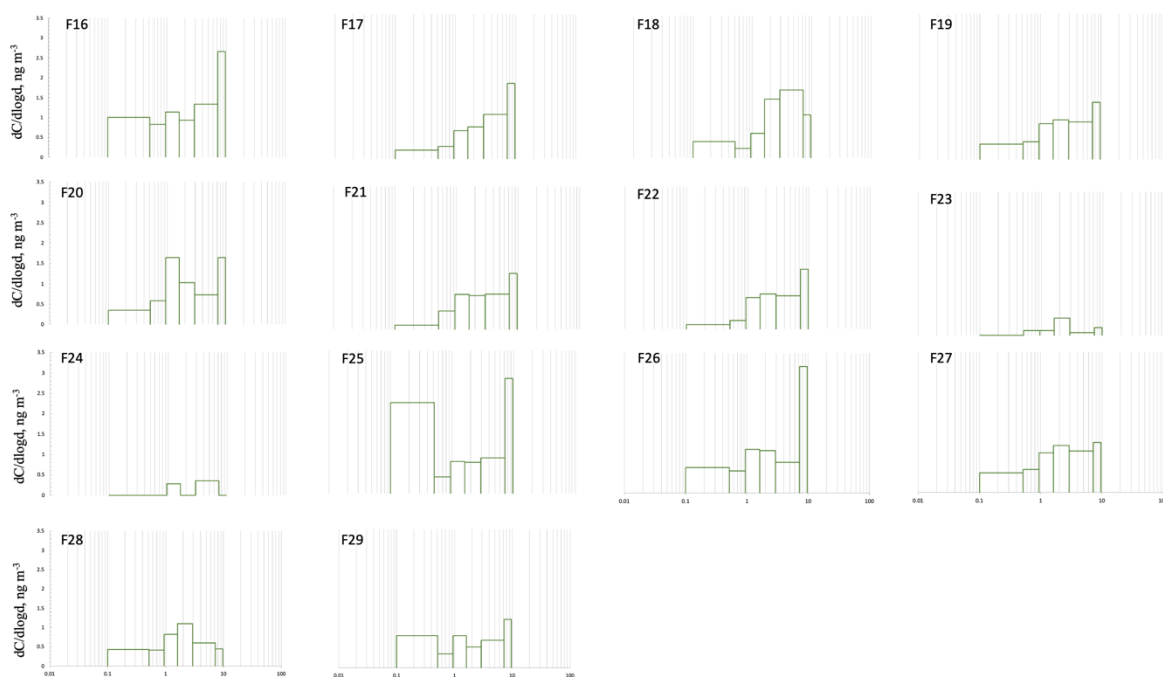


Fig. 65 – Distribuzione dimensionale del Cr in funzione del diametro aerodinamico equivalente suddivisa per campione

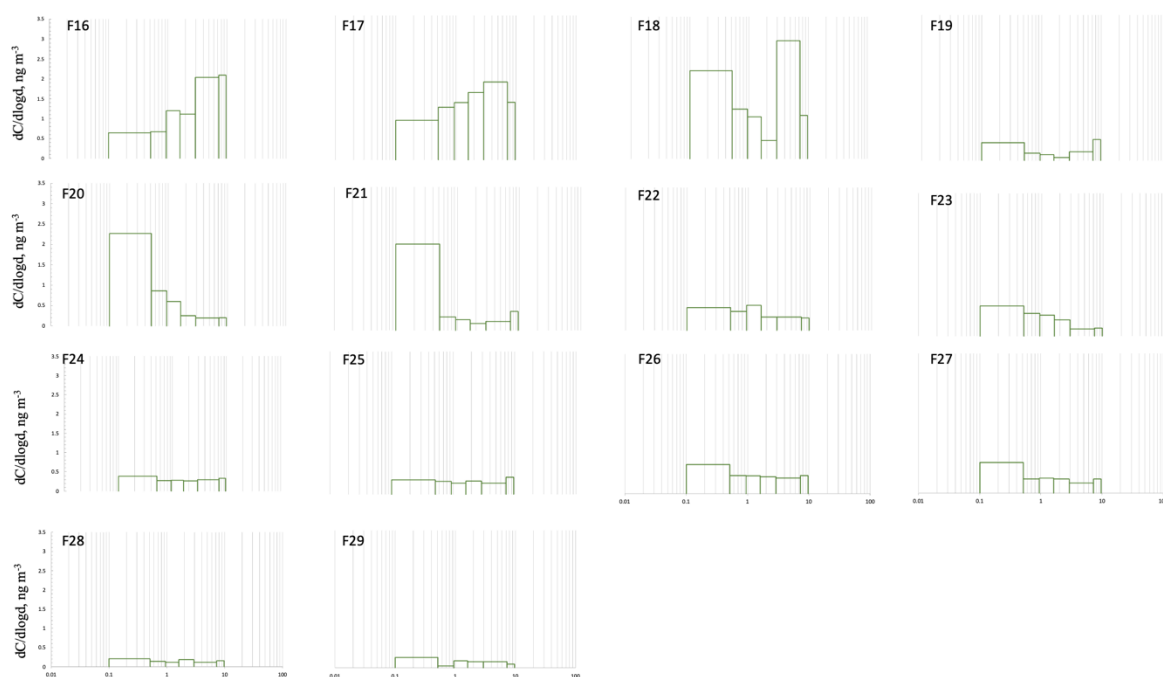


Fig. 66 – Distribuzione dimensionale del V in funzione del diametro aerodinamico equivalente suddivisa per campione

Il Co presenta le concentrazioni più alte nelle due mode grossolane, con valori medi di $\sim 0.22 \text{ ng/m}^3$ per Co_{CM1} e $\sim 0.17 \text{ ng/m}^3$ per Co_{CM2} . La frazione più fine presenta concentrazioni intorno a 0.06 ng/m^3 . Come si può notare dal grafico (Fig. 67a), il Co presenta una grande variabilità, con una distribuzione che da fine agosto diventa unimodale con la presenza della sola moda fine. In questo contesto i contributi percentuali delle varie mode al PM_{10} totale variano notevolmente. All'inizio della campagna di misure, sono presenti le sole frazioni grossolane, che contribuiscono equamente al PM_{10} totale. Le concentrazioni di Co_{CM1} e Co_{CM2} tendono a diminuire durante l'estate fin quasi a scomparire del tutto ad agosto/inizio settembre. Di contro, la frazione più fine di Co aumenta durante l'estate fino a raggiungere un massimo intorno a metà luglio, per poi diminuire a settembre. Il contributo percentuale di questa frazione al PM_{10} aumenta, invece, fino a diventare a settembre, la sola componente del Co (Fig. 67b).

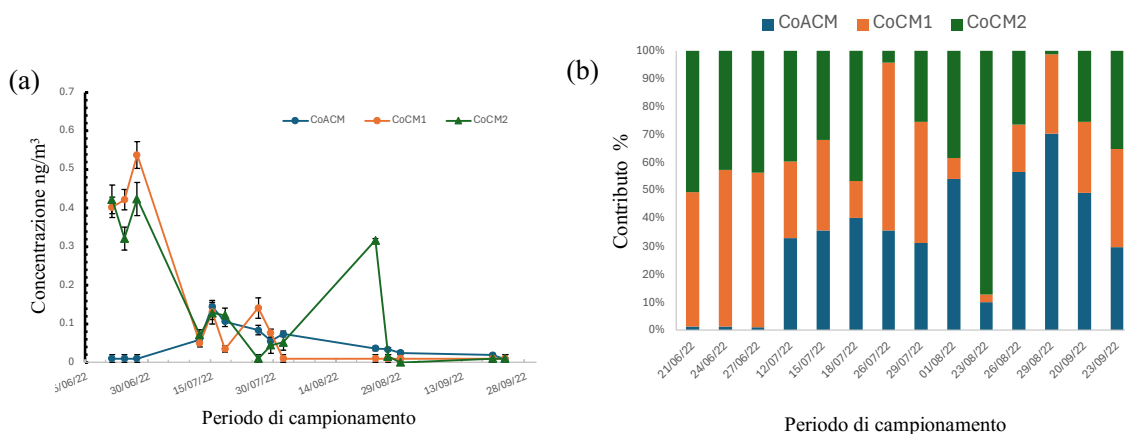


Fig. 67 – Variazione stagionale delle diverse mode di Co (CM1 e CM2) (a) e loro contributo percentuale rispetto al contenuto di Co nel PM_{10} totale (b). Le barre d'errore in (a) rappresentano le deviazioni standard calcolate come radice quadrata della somma delle varianze.

L'indagine effettuata da (Malandrino et al., 2016) nell'area urbana di Torino rivela una distribuzione bimodale con un'importante influenza delle componenti ACM e CM2. Tale discrepanza mette in evidenza una variazione nei profili dimensionali delle particelle tra le

due località di studio. Al contrario, lo studio più recente condotto da (Zhi et al., 2021) a Pechino mostra una distribuzione unimodale con la presenza della sola frazione grossolana indicandola come un inquinamento nullo. Anche in questo caso, la distribuzione dimensionale sembra divergere dai risultati ottenuti nel nostro studio.

Il Cr presenta un andamento simile a quello del cobalto per quanto riguarda la componente più fine. Infatti, anche per il cromo, la moda ACM è praticamente del tutto assente a giugno/luglio, iniziando a comparire a fine luglio con concentrazioni che si aggirano intorno $1.4 \pm 0.7 \text{ ng/m}^3$, rimanendo costanti fino a fine settembre (Fig. 68a). Escludendo gli sporadici valori di Cr_{ACM} , si può affermare che, nella prima parte della campagna di misure, il Cr presenta una distribuzione pressoché bimodale con due mode nella frazione grossolana, del tutto simili a quelle degli elementi del Gruppo 1. Le due mode contribuiscono in modo quasi uguale (Cr_{CM1} , ~53 %; Cr_{CM2} , ~47 %) al PM_{10} totale. Nella seconda metà di agosto, il contributo percentuale della moda CM1 diminuisce di circa la metà rispetto ai valori iniziali, in quanto compare la moda più fine, mentre la moda CM2 rimane pressoché invariata (~43%). (Fig. 68b)

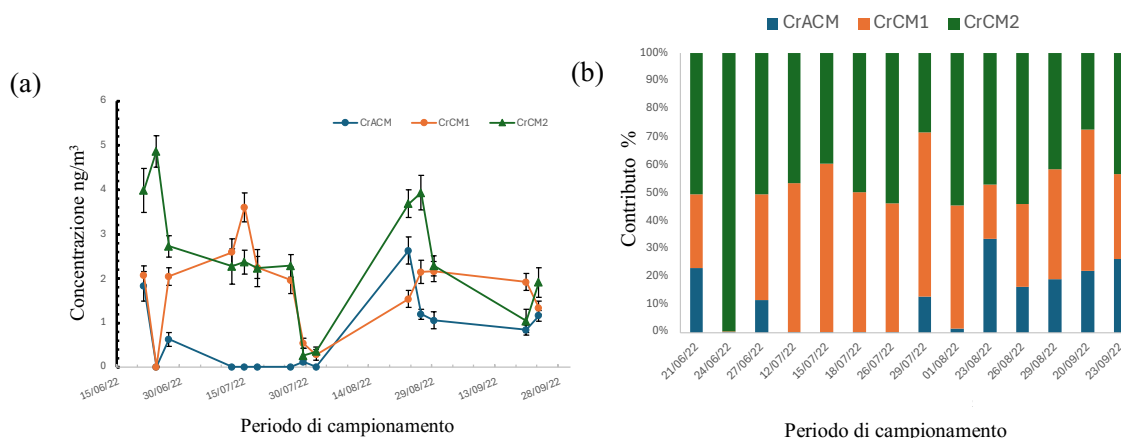


Fig. 68 – Variazione stagionale delle diverse mode di Cr (CM1 e CM2) (a) e loro contributo percentuale rispetto al contenuto di Cr nel PM_{10} totale (b). Le barre d'errore in (a) rappresentano le deviazioni standard calcolate come radice quadrata della somma delle varianze.

La distribuzione trimodale del Cr è parzialmente in accordo con gli studi condotti a Torino da (Malandrino et al., 2016), a Venezia da (Masiol et al., 2015) e a Shanghai da (Lü et al., 2012), in cui si evidenzia una distribuzione bi-modale nel primo caso ACM e CM1 mentre nel secondo caso ACM e CM2. Uno studio più recente di (Zhi et al. 2021) effettuato a Pechino fornisce una distribuzione bimodale indicandola come nessun inquinamento significativo da parte di fonte antropiche.

Anche il Vanadio mostra un'evoluzione stagionale divisibile in due parti; una prima parte (giugno/luglio) dominata dalla moda di accumulo e dalla moda più grossolana che contribuiscono abbastanza equamente (fanno eccezioni i campioni raccolti a metà luglio) al PM_{10} totale. Dalla seconda metà di giugno compare la prima moda grossolana (CM1) e aumenta il suo contributo al PM_{10} a discapito della percentuale di V_{CM2} che diminuisce (da ~50% a ~30%). L'evoluzione stagionale di V evidenzia una generale diminuzione delle concentrazioni di tutte e tre le frazioni durante il periodo di campionamento (Fig. 69b).

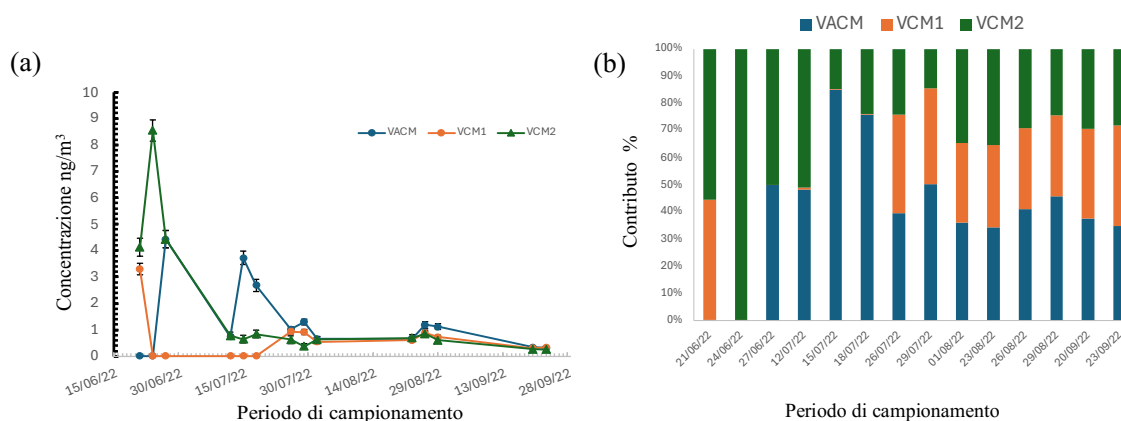


Fig. 69 – Variazione stagionale delle diverse mode di V (CM1 e CM2) (a) e loro contributo percentuale rispetto al contenuto di V nel PM_{10} totale (b). Le barre d'errore in (a) rappresentano le deviazioni standard calcolate come radice quadrata della somma delle varianze.

Le indagini condotte nelle diverse località di Torino (Malandrino et al., 2016), Venezia (Masiol et al., 2015) e Shanghai (Lü et al., 2012) rivelano discrepanze significative rispetto

ai risultati emersi dal nostro studio condotto ad Ancona. In particolare, tutti e tre i casi presentano una distribuzione bimodale, caratterizzata dalla presenza di frazioni ACM e CM1. Nello studio più recente di (Zhi et al. 2021) condotto a Pechino il V viene rinvenuto con una distribuzione bimodale in disaccordo con i nostri studi.

4.4 Fattori di arricchimento

Al fine di valutare il livello di contaminazione e distinguere le sorgenti naturali e antropiche degli elementi studiati sono stati calcolati i fattori di arricchimento per ogni metallo. L'Al è stato utilizzato come elemento di riferimento crostale. In Fig. sono riportati i grafici box-and-whisker dei fattori di arricchimento calcolati per ogni elemento studiato.

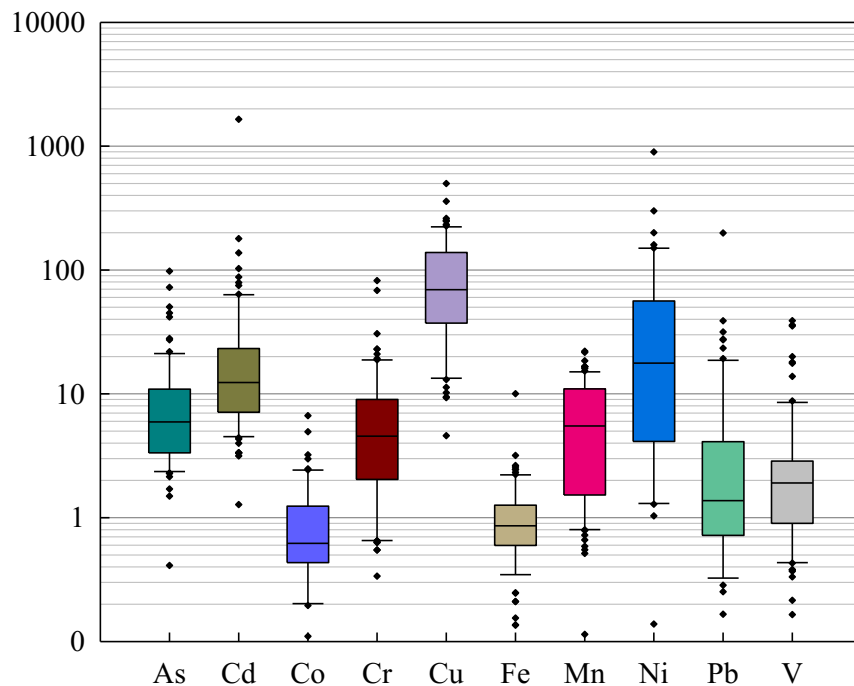


Fig. 70 – Box-plots dei fattori di arricchimento dove possiamo distinguere box colorati che rappresentano il 2° e 3° quartile separati da una linea (mediana). Ai lati opposti del Box troviamo il 1° e 4° quartile delimitati da una linea orizzontale. I pallini non gli out-layer (valori non presi in considerazione).

Dal grafico possiamo vedere come Co e Fe presentino i valori di EFs (mediana inferiore a 1), seguiti da As e Mn. In generale le mediane dei fattori di arricchimento seguono il seguente ordine decrescente: $Cu > Ni > Cd > As \cong Mn > Cr > Pb \cong V > Co \cong Fe$ (Fig. 70).

Possiamo, quindi, dedurre che Co e Fe nel PM_{10} derivino principalmente da fonti naturali. Gli altri elementi possono essere suddivisi in due gruppi in base ai loro valori di EF. Gli EFs

di As, Cr, Mn, Pb e V sono inferiori a 10. Inoltre, questi elementi sono principalmente presenti nelle frazioni grossolane, per cui come suggerito da Zhi et al. 2021, il loro leggero arricchimento potrebbe essere dovuto alla risospesione del suolo. Fa eccezione invece il Pb che risulta più concentrato nella frazione più fine e, quindi, il suo arricchimento potrebbe essere legato a fonti antropogeniche, come ad esempio emissioni da scarichi veicolari e processi di combustione. Questo leggero arricchimento del Pb rispetto a quanto riportato in letteratura e a quanto ci si aspetterebbe, potrebbe essere dovuto alle condizioni ambientali. La campagna di misure è stata, infatti, condotta durante il periodo estivo, quando i processi di combustione sono minimi.

Infine, il secondo gruppo è costituito da Cd, Cu e Ni che presentano valori di EF intermedi tra 10 e 100. Questi elementi, soprattutto il Cu, presentano un'origine prevalentemente antropica. Ad eccezione di Cu, che è prevalentemente concentrato nella frazione grossolana, Cd e Ni sono principalmente presenti nella frazione più fine del particolato atmosferico. Quindi si può dedurre per questi elementi un'origine da traffico veicolare, ma anche da traffico marittimo.

5. CONFRONTO CON LA NORMATIVA

Il Decreto Legislativo 155/2010, con il suo Allegato XI, rappresenta la normativa italiana che disciplina la qualità dell'aria, concentrandosi specificamente sulla "Protezione della salute umana dal particolato atmosferico". Questo decreto impone il monitoraggio dell'aria per particolato (PM₁₀, PM_{2.5}) e vari metalli, tra cui arsenico, cadmio, nichel e piombo, in conformità con la direttiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo.

La Tabella 11 riporta le concentrazioni totali dei metalli misurate nel PM₁₀ espresse in ng/m³ in rapporto con i limiti di legge stabiliti dal D.lgs n.155/2010 e con le linee guida stabilite da diverse organizzazioni ed enti governativi a livello mondiale.

Tabella 11: Riassunto delle concentrazioni rinvenute in Ancona come concentrazione \pm SD in ng/m³ e valori limite e obiettivo espressi in ng/m³

	Pb	Cd	As	Mn	Ni	Cr	V
Conc. Ancona	4.6 \pm 4.0	0.08 \pm 0.07	0.33 \pm 0.14	53 \pm 29	3.4 \pm 3.1	3.2 \pm 1.6	3.1 \pm 2.3
D.lgs. 155/2010	500	5	6		20		
50/2008/CE		5	6		20		
WHO/OMS	500	5	6	150	25	4–70	10–70
NAAQS		3	10	200	20		

Il D.lgs n. 155/2010, in recepimento della Direttiva Europea 50/2008/CE pone un unico valore limite annuale per la protezione della salute umana, quello per il Pb (500 ng/m³), mentre per il Ni, As e Cd pone dei valori obiettivo di (20 ng/m³, 6 ng/m³ e 5 ng/m³, rispettivamente).

L'OMS mette a disposizione delle linee guida da seguire per la qualità dell'aria (Air Quality Guidelines). Oltre ai valori limite suggeriti per Pb, As e Cd (uguali a quelli della

normativa italiana), suggerisce dei valori limite per Mn, Cr e V e un valore leggermente più alto per il Ni. Queste concentrazioni risultano essere rispettivamente di 150 ng/m³ (Mn), 4–70 ng/m³ per zone urbane (Cr), 10–70 ng/m³ per zone urbane (V) e 25 ng/m³ (Ni).

Il National Ambient Air Quality Standards (NAAQS), suggerisce valori limite diversi Cd 3 ng/m³, As 10 ng/m³, Mn 200 ng/m³ e Ni 20 ng/m³.

Le concentrazioni dei metalli determinate in questo studio per Pb, Ni, As e Cd (espressi come concentrazione ± deviazione standard) risultano essere rispettivamente di 4.6 ± 4.1 ng/m³ (Pb), 3.4 ± 3.1 ng/m³ (Ni), 0.33 ± 0.14 ng/m³ (As) e 0.08 ± 0.07 ng/m³ (Cd), quindi ben al di sotto dei limiti di legge e dei valori obiettivo. Anche le concentrazioni di Mn (53 ± 29 ng/m³), Cr (3.2 ± 1.6 ng/m³) e V (3.1 ± 2.3 ng/m³) risultano più basse delle linee guida suggerite da OMS e NAAQS.

6. CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi rappresenta il primo studio sulla distribuzione dimensionale dei costituenti inorganici del particolato atmosferica nella città di Ancona. Le concentrazioni degli elementi studiati nel PM₁₀ totale seguono il seguente ordine decrescente: Al > Fe > Mn > Cu > Ni > Pb \cong Cr \cong V > As > Co > Cd.

Si osserva una generale diminuzione delle concentrazioni durante il periodo di campionamento, con valori alti a giugno/luglio e valori bassi a agosto/settembre. Fanno eccezione il Mn le cui concentrazioni seguono un trend crescente con valori alti a fine agosto/settembre e il Cr che presenta due massimi, uno a metà luglio e un altro a fine agosto.

L'analisi delle distribuzioni dimensionali, sulla base del diametro aerodinamico delle particelle, ha evidenziato la presenza di una moda fine (ACM 0.1-1 μ m) e di due mode grossolane, una centrata (CM1) a ~2.5-3 μ m e una moda (CM2) centrata a ~9.5 μ m). Gli elementi Al, Fe, Mn, Cu e As mostrano una distribuzione bimodale e sono concentrati nella frazione grossolana, essendo suddivisi tra le due mode CM1 e CM2. Anche Cd, Ni e Pb mostrano una distribuzione bimodale con una moda fine e una grossolana. Mentre Cd e Pb sono principalmente concentrati nella frazione fine (ACM), il Ni risulta equamente distribuito tra ACM e CM2. Infine, gli elementi Co, Cr e V presentano una distribuzione trimodale, con percentuali delle tre mode (ACM, CM1 e CM2) variabili durante il periodo di campionamento.

I fattori di arricchimento calcolati per ciascun elemento e prendendo l'alluminio come riferimento crostale evidenziano per Co e Fe un'origine geogenica avendo un EF < 1. Gli EFs di As, Cr, Mn, Pb e V sono inferiori a 10. Per questi elementi si può concludere un arricchimento dovuto alla risospensione del suolo. Fa eccezione invece il Pb che risulta più concentrato nella frazione più fine e, quindi, il suo arricchimento potrebbe essere legato a

fonti antropogeniche, come ad esempio emissioni da scarichi veicolari e processi di combustione. Gli elementi Cd, Cu e Ni presentano valori di EF intermedi tra 10 e 100, per i quali si può dedurre un'origine prevalentemente antropica, da traffico veicolare e marittimo.

Dal confronto con la normativa è emerso che non si è verificato nessuno sfioramento dei valori limite e obiettivo per quanto riguarda la normativa italiana. La concentrazione di questi metalli risulta essere anche inferiore ai valori limite suggeriti da WHO e NAAQS, risultando in ogni caso essere inferiori dei valori limite.

7. BIBLIOGRAFIA

- Amato, Fulvio et al. 2016. "AIRUSE-LIFE+: A Harmonized PM Speciation and Source Apportionment in Five Southern European Cities." *Atmospheric Chemistry and Physics* 16(5): 3289–3309.
- Amodio, M. et al. 2014. "Atmospheric Deposition: Sampling Procedures, Analytical Methods, and Main Recent Findings from the Scientific Literature." *Advances in Meteorology* 2014.
- Annibaldi, A. et al. 2007. "Determination of Water-Soluble and Insoluble (Dilute-HCl-Extractable) Fractions of Cd, Pb and Cu in Antarctic Aerosol by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry: Distribution and Summer Seasonal Evolution at Terra Nova Bay (Victoria Land)." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387(3): 977–98.
- Aucélio, Ricardo Q. et al. 2007. "The Determination of Trace Metals in Lubricating Oils by Atomic Spectrometry." *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62(9): 952–61.
- Barceloux, Donald G., and Donald Barceloux. 1999. "Vanadium." *Journal of Toxicology: Clinical Toxicology* 37(2): 265–78.
- Dongarrà, G., E. Manno, D. Varrica, and M. Vultaggio. 2007. "Mass Levels, Crustal Component and Trace Elements in PM10 in Palermo, Italy." *Atmospheric Environment* 41(36): 7977–86.
- Duan, Jingchun, and Jihua Tan. 2013. "Atmospheric Heavy Metals and Arsenic in China: Situation, Sources and Control Policies." *Atmospheric Environment* 74: 93–101.

- Fuzzi, Sandro. *Fuzzi - Caratterizzazione Del Particolato Fine Atmosferico: Attuale Situazione e Prospettive*.
- Giaginis, Constantinos, Elisavet Gatzidou, and Stamatios Theocharis. 2006. "DNA Repair Systems as Targets of Cadmium Toxicity." *Toxicology and Applied Pharmacology* 213(3): 282–90.
- Gieré, Reto, and Xavier Querol. 2010. "Solid Particulate Matter in the Atmosphere." *Elements* 6(4): 215–22.
- Giorgi, Rodorico, David Chelazzi, and Piero Baglioni. *IL RUOLO DEGLI INCHIOSTRI METALLO-GALLICI NEI PROCESSI DEGRADATIVI DI MANOSCRITTI CARTACEI*.
- Harrison, Roy M. et al. 2003. "A Study of Trace Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Roadside Environment." *Atmospheric Environment* 37(17): 2391–2402.
- Harrison, Roy M., and Jianxin Yin. 2000. "Particulate Matter in the Atmosphere: Which Particle Properties Are Important for Its Effects on Health?" *Science of The Total Environment* 249(1–3): 85–101.
- Harvey, D. 2000. "Modern Analytical Chemistry. The McGraw-Hill Companies, Inc. Pp. 797."
- Heal, Mathew R., Leon R. Hibbs, Raymond M. Agius, and Iain J. Beverland. 2005. "Total and Water-Soluble Trace Metal Content of Urban Background PM 10, PM2.5 and Black Smoke in Edinburgh, UK." *Atmospheric Environment* 39(8): 1417–30.

- Hieu, Nguyen Thi, and Byeong Kyu Lee. 2010. "Characteristics of Particulate Matter and Metals in the Ambient Air from a Residential Area in the Largest Industrial City in Korea." *Atmospheric Research* 98(2–4): 526–37.
- Hjortenkrans, David S. T., Bo G. Bergbäck, and Agneta V. Häggerud. 2007. "Metal Emissions from Brake Linings and Tires: Case Studies of Stockholm, Sweden 1995/1998 and 2005." *Environmental Science & Technology* 41(15): 5224–30.
- Hope, Bruce K. 1994. "A Global Biogeochemical Budget for Vanadium." *Science of The Total Environment* 141(1–3): 1–10.
- Hope, Bruce K. 1997. *37 Biogeochemistry An Assessment of the Global Impact of Anthropogenic Vanadium*. Kluwer Academic Publishers.
- Hueglin, Christoph et al. 2005. "Chemical Characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and Coarse Particles at Urban, near-City and Rural Sites in Switzerland." *Atmospheric Environment* 39(4): 637–51.
- Islam, Md. Faridul et al. 2015. "Trace Metals Concentrations at the Atmosphere Particulate Matters in the Southeast Asian Mega City (Dhaka, Bangladesh)." *Open Journal of Air Pollution* 04(02): 86–98.
- Jaishankar, Monisha et al. 2014. "Toxicity, Mechanism and Health Effects of Some Heavy Metals." *Interdisciplinary Toxicology* 7(2): 60–72.
- Kauppinen, Esko I., and Tuomo A. Pakkanen. 1990. "Coal Combustion Aerosols: A Field Study." *Environmental Science & Technology* 24(12): 1811–18.
- Kelly, Frank J., and Julia C. Fussell. 2012. "Size, Source and Chemical Composition as Determinants of Toxicity Attributable to Ambient Particulate Matter." *Atmospheric Environment* 60: 504–26.
- Laleva.it. "[Http://Www.Laleva.It/Almanacco/Ferro.Html](http://www.laleva.it/almanacco/ferro.html)."

- Lewis, Simon L., and Mark A. Maslin. 2015. "Defining the Anthropocene." *Nature* 519(7542): 171–80.
- Li, Qian et al. 2012. "The Estimated Atmospheric Lead Emissions in China, 1990–2009." *Atmospheric Environment* 60: 1–8.
- Lin, Chih-Chung et al. 2005. "Characteristics of Metals in Nano/Ultrafine/Fine/Coarse Particles Collected Beside a Heavily Trafficked Road." *Environmental Science & Technology* 39(21): 8113–22.
- Lonati G. 2007. "La Composizione Del Particolato Atmosferico."
- López, J. M. et al. 2005. "Levels of Selected Metals in Ambient Air PM10 in an Urban Site of Zaragoza (Spain)." *Environmental Research* 99(1): 58–67.
- Loranger, Sylvain, Joseph Zayed, and Greg Kennedy. 1995. "Contribution of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) to Atmospheric Mn Concentration near Expressway: Dispersion Modeling Estimations." *Atmospheric Environment* 29(5): 591–99.
- Lü, Senlin et al. 2012. "Size Distribution of Chemical Elements and Their Source Apportionment in Ambient Coarse, Fine, and Ultrafine Particles in Shanghai Urban Summer Atmosphere." *Journal of Environmental Sciences* 24(5): 882–90.
- Malandrino, Mery et al. 2016. "Size Resolved Metal Distribution in the PM Matter of the City of Turin (Italy)." *Chemosphere* 147: 477–89.
- Masiol, Mauro, Stefania Squizzato, Daniele Ceccato, and Bruno Pavoni. 2015. "The Size Distribution of Chemical Elements of Atmospheric Aerosol at a Semi-Rural Coastal Site in Venice (Italy). The Role of Atmospheric Circulation." *Chemosphere* 119: 400–406.

- Meszaros E. 1999. “‘Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry’. Akadémiai Kiado.”
- Mifka, Boris et al. 2021. “Characterization of Airborne Particulate Fractions from the Port City of Rijeka, Croatia.” *Marine Pollution Bulletin* 166.
- Mohammed Abdul, Khaja Shameem et al. 2015. “Arsenic and Human Health Effects: A Review.” *Environmental Toxicology and Pharmacology* 40(3): 828–46.
- Nair, Ambily Ravindran et al. 2013. “Cadmium-Induced Pathologies: Where Is the Oxidative Balance Lost (or Not)?” *International Journal of Molecular Sciences* 14(3): 6116–43.
- Nordell, Bo. 2003. “Thermal Pollution Causes Global Warming.” *Global and Planetary Change* 38(3–4): 305–12.
- Pachauri, R K. *INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC) IPCC Fourth Assessment Report Synthesis Report.*
- Paparella, Francesco. *La Fine Del Ghiaccio Artico Ed Il Futuro Del Clima.*
<http://www>.
- Penner, Joyce E. 1990. “Cloud Albedo, Greenhouse Effects, Atmospheric Chemistry, and Climate Change.” *Journal of the Air and Waste Management Association* 40(4): 456–61.
- Perrino, Cinzia et al. 2009. “Influence of Natural Events on the Concentration and Composition of Atmospheric Particulate Matter.” *Atmospheric Environment* 43(31): 4766–79.
- Pomier-Layrargues, Gilles, Laurent Spahr, and Roger F. Butterworth. 1995. “Increased Manganese Concentrations in Pallidum of Cirrhotic Patients.” *The Lancet* 345(8951): 735.

- Pope, C. Arden, Majid Ezzati, and Douglas W. Dockery. 2009. "Fine-Particulate Air Pollution and Life Expectancy in the United States." *New England Journal of Medicine* 360(4): 376–86.
- Pöschl, Ulrich. 2005. "Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects." *Angewandte Chemie - International Edition* 44(46): 7520–40.
- Querol, Xavier et al. 2006. "Speciation and Sources of Atmospheric Aerosols in a Highly Industrialised Emerging Mega-City in Central China." *J. Environ. Monit.* 8(10): 1049–59.
- Ramanathan, V., P. J. Crutzen, J. T. Kiehl, and D. Rosenfeld. 2001. "Atmosphere: Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle." *Science* 294(5549): 2119–24.
- Rodriguez-Espinosa, P. F., R. M. Flores-Rangel, V. Mugica-Alvarez, and S. S. Morales-Garcia. 2017. "Sources of Trace Metals in PM10 from a Petrochemical Industrial Complex in Northern Mexico." *Air Quality, Atmosphere and Health* 10(1): 69–84.
- de Romaña, Daniel López, Manuel Olivares, Ricardo Uauy, and Magdalena Araya. 2011. "Risks and Benefits of Copper in Light of New Insights of Copper Homeostasis." *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 25(1): 3–13.
- Romanazzi, Valeria et al. 2014. "PM10 Size Distribution of Metals and Environmental-Sanitary Risk Analysis in the City of Torino." *Chemosphere* 112: 210–16.
- Salvador, Pedro et al. 2004. "Identification and Characterisation of Sources of PM10 in Madrid (Spain) by Statistical Methods." *Atmospheric Environment* 38(3): 435–47.

- Sandra, Baldacci. “Inquinamento Atmosferico e Salute: Sorveglianza Epidemiologica e Interventi Di Prevenzione Ovvero Come Orientarsi Nella Lettura e Interpretazione Di Studi Ambientali. Tossicologici Ed Epidemiologici.”
- Seinfeld, John H, and Spyros N Pandis. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS From Air Pollution to Climate Change SECOND EDITION.*
- Steffen, Will et al. 2011. “The Anthropocene: From Global Change to Planetary Stewardship.” In *Ambio*, , 739–61.
- Steffen, Will, Paul J Crutzen, and John R McNeill. 2007. 36 Source: *Ambio Royal Swedish Academy of Sciences The Anthropocene: Are Humans Now Overwhelming the Great Forces of Nature? The Anthropocene: Are Humans Now Overwhelming the Great Forces of Nature?*
- Stone, Richard. 2002. “Counting the Cost of London’s Killer Smog.” *Science* 298(5601): 2106–7.
- Sun, Yele et al. 2006. “Characteristics and Sources of Lead Pollution after Phasing out Leaded Gasoline in Beijing.” *Atmospheric Environment* 40(16): 2973–85.
- Takeda, Kiyoshi, Tsuneyasu Kaisho, and Shizuo Akira. 2003. “Toll-Like Receptors.” *Annual Review of Immunology* 21(1): 335–76.
- Tian, H. Z. et al. 2010. “Trend and Characteristics of Atmospheric Emissions of Hg, As, and Se from Coal Combustion in China, 1980–2007.” *Atmospheric Chemistry and Physics* 10(23): 11905–19.
- Tian, Hezhong et al. 2012. “Temporal and Spatial Variation Characteristics of Atmospheric Emissions of Cd, Cr, and Pb from Coal in China.” *Atmospheric Environment* 50: 157–63.

- Tuncel, Gurdal, Namik K. Aras, and William H. Zoller. 1989. "Temporal Variations and Sources of Elements in the South Pole Atmosphere: 1. Nonenriched and Moderately Enriched Elements." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 94(D10): 13025–38.
- Di Vaio, Paola et al. 2018. "Heavy Metals Size Distribution in PM10 and Environmental-Sanitary Risk Analysis in Acerra (Italy)." *Atmosphere* 9(2).
- Vecchi, R., G. Marcazzan, and G. Valli. 2007. "A Study on Nighttime-Daytime PM10 Concentration and Elemental Composition in Relation to Atmospheric Dispersion in the Urban Area of Milan (Italy)." *Atmospheric Environment* 41(10): 2136–44.
- Watson, R T et al. *Greenhouse Gases and Aerosols*.
- Wedepohl, K Hans. 1995. 59 *Geochimica et Cosmochimica Acta The Composition of the Continental Crust**.
- Wong, Ming-Keong, Wei Gu, and Toon-Lee Ng. 1997. "Sample Preparation Using Microwave Assisted Digestion or Extraction Techniques." *Analytical Sciences* 13(Supplement): 97–102.
- Xia, Lili, and Yuan Gao. 2011. "Characterization of Trace Elements in PM2.5 Aerosols in the Vicinity of Highways in Northeast New Jersey in the U.S. East Coast." *Atmospheric Pollution Research* 2(1): 34–44.
- Yang, Fumo et al. 2003. "[Characteristics and Sources of Trace Elements in Ambient PM2.5 in Beijing]." *Huan jing ke xue= Huanjing kexue* 24(6): 33–37.
- Zhi, Minkang et al. 2021. "The Characteristics of Atmospheric Particles and Metal Elements during Winter in Beijing: Size Distribution, Source Analysis, and Environmental Risk Assessment." *Ecotoxicology and Environmental Safety* 211.

