



**quaderni**  
di Monitor  
07>12

# Le ricadute degli inceneritori sull'ambiente

Il monitoraggio nei  
pressi dell'impianto  
del Frullo di Bologna

Volume 1

inceneritori  
ambiente

  
monitor

Monitoraggio degli inceneritori nel territorio dell'Emilia-Romagna



“Quaderni di Monitor”

Collana di documentazione a cura di

Regione Emilia-Romagna

Servizio Comunicazione, Educazione alla sostenibilità

Responsabile: Paolo Tamburini

Arpa Emilia-Romagna. Area Comunicazione

Responsabile: Mauro Bompani

Hanno collaborato: Stefano Folli, Barbara Murtas

Creatività

Pablo Comunicazione – Bologna

Realizzazione tipografica a cura di:

Tipografia MDM



## **Le ricadute degli inceneritori sull'ambiente. Volume 1**

Autori Vol. 1: Mauro Rossi, Luisa Pasti, Giovanni

Bonafè, Fabiana Scotto, Arianna Trentini

Bologna, Aprile 2012



# indice

## **Le ricadute degli inceneritori sull'ambiente**

Il progetto Monitor *Benedetto Terracini* | p.5

Caratterizzazione e diffusione delle emissioni *Mario Cirillo* | p.7

Rifiuti urbani, inceneritori ed emissioni in Emilia-Romagna *Vito Belladonna* | p.11

**Introduzione** | p.17

- 1** | p.19 **L'aerosol atmosferico: una breve introduzione**
- 2** | p.27 **Organizzazione delle campagne di monitoraggio**
- 3** | p.49 **Elaborazione dei dati sperimentali**
- 4** | p.153 **Conclusioni**

**Bibliografia** | p.157

**Glossario** | p.159

## **Appendici**

Materiali e metodi relativamente alla Azione 5 | p.162

Confronto tra Skypost PM posti negli stessi siti di campionamento | p.167

Definizioni di I e di Delta e valori calcolati da simulazioni modellistiche su base oraria | p.177

Gruppi di lavoro della Linea Progettuale 2 relativamente alle azioni di linea coinvolte nella realizzazione delle campagne di monitoraggio | p.181

**Autori** | p.183



**Benedetto Terracini**  
Presidente del  
Comitato scientifico  
di Monitor

## Il progetto Monitor

Nel 2007 la Regione Emilia-Romagna decise di investire oltre tre milioni di Euro in una serie di indagini intese a chiarire - nei limiti degli strumenti di ricerca disponibili - gli effetti ambientali e sanitari degli inceneritori di rifiuti urbani presenti in regione (otto attivi in quel momento e uno dismesso da qualche tempo).

La complessa serie di indagini ha preso il nome di Monitor (Monitoraggio degli inceneritori nel territorio dell'Emilia-Romagna) ed è stata condotta da decine di tecnici e specialisti qualificati, prevalentemente di Arpa Emilia-Romagna e della Regione, affiancati da apporti provenienti da altri centri di ricerca e università.

Il progetto si svolge su una vasta ampiezza di temi. Sono cinque le linee di intervento tecnico scientifico esperite: indagine sulle emissioni in atmosfera degli impianti, indagine sulle ricadute e sugli effetti ambientali, individuazione della popolazione esposta nel corso degli scorsi decenni agli inceneritori e indagine epidemiologica sulla loro salute (230.000 persone, circa il 5% della popolazione regionale), ricerche di laboratorio sugli effetti tossici delle emissioni dagli impianti.

Ad esse si affiancano una linea di intervento volta a definire un protocollo per la Valutazione di Impatto Sanitario (VIS) della realizzazione di infrastrutture e una linea di comunicazione del progetto e dei suoi risultati. Infatti, parte della motivazione a realizzare questo impegnativo progetto nasce dalle sollecitazioni che settori della cittadinanza avanzano verso la Pubblica Amministrazione e le autorità sanitarie e ambientali, spinti da ansie e timori per gli effetti che questa forma di smaltimento dei rifiuti genera. La definizione partecipata di strategie di contenimento dei rischi e di tutela della salute sottintende una continua e trasparente comunicazione tra ricercatori e pubblico, in merito tanto a risultati scientifici validati quanto alle incertezze



che i risultati stessi lasciano. A garanzia della qualità dei vari protocolli di indagine elaborati, della fattibilità del progetto e delle sue fasi e dell'adeguatezza delle risorse e delle tecnologie impegnate, è stato chiamato un "nucleo di saggi", che ho avuto l'onore e l'onere di presiedere: scienziati e specialisti estranei a progettazione e svolgimento della ricerca e privi di alcun interesse confliggente con il ruolo di garanti loro attribuito. La separatezza è stata totale, al punto che il Comitato scientifico (questo il nome formale del nucleo di saggi) ha richiesto e ottenuto di operare a titolo gratuito. Nel corso dei tre anni di svolgimento delle attività di Monitor il rapporto con i responsabili del progetto è stato costante e proficuo: numerosi elementi di approfondimento sono stati introdotti, varie volte ci si è confrontati in modo schietto e senza nascondere dubbi e divergenze: i risultati delle attività presentati in questa collana editoriale di tipo semi-divulgativo (e più approfonditamente in pubblicazioni destinate alla stampa specializzata) sono dunque da intendersi condivisi nella metodologia, nelle procedure e negli esiti dal Comitato scientifico. In caso diverso, sono esposte e pubblicate le eventuali differenze di valutazione riguardanti questo o quell'aspetto delle singole ricerche.

### Mario Cirillo

Istituto superiore  
protezione e ricerca  
ambientale (Ispra)

## Caratterizzazione e diffusione delle emissioni

La Linea Progettuale 1 si concentra sulla caratterizzazione di *quanto viene emesso oggi dai camini di un inceneritore esistente dotato delle migliori tecnologie attualmente disponibili, ed esercito al meglio*. Le precisazioni temporali, tecnologiche e sulle modalità di esercizio dell'impianto non sono incidentali, ma essenziali per circostanziare correttamente valore e limiti di questa indagine: detto in altri termini, i risultati non sono quelli di un inceneritore come funzionava quaranta anni fa, né quelli di un inceneritore come funziona oggi ma con tecnologie non all'avanguardia, né quelli di un inceneritore che non sia esercito al meglio.

Ciò premesso bisogna dire che lo sforzo fatto è notevole e lo dimostra tra l'altro la quantità di parametri misurati, che vanno anche al di là di quanto previsto dalla normativa vigente: in pratica è stato preso in considerazione tutto quanto è ragionevolmente caratterizzabile e misurabile nelle emissioni di un inceneritore, programmando e attuando un consistente piano sperimentale di campionamento e misura. La comparazione dei risultati con indagini analoghe o similari costituisce un indubbio valore aggiunto per la corretta contestualizzazione degli esiti di questa Linea Progettuale.

La mole di dati, informazioni e prodotti scaturiti dalle attività della Linea Progettuale 1 è cospicua, e non c'è dubbio che il *focus* è la caratterizzazione delle *polveri* (dette anche particolato) emesse al camino da un inceneritore; di queste si sono indagate le dimensioni (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, nanopolveri, ...), le caratteristiche fisiche e morfologiche, la composizione chimica e la *numerosità* in un'ottica che, oltre a consentire un



raffronto con i limiti alle emissioni imposti dalla normativa, vuole iniziare a dare delle risposte a quesiti e problemi che si sono oramai stabilmente affacciati all'attenzione non solo del mondo della ricerca ma anche presso l'opinione pubblica e i *mass media*. Mi riferisco in particolare alle nanopolveri (dette anche *particelle ultrafini*) le cui dimensioni, inferiori ai 100 nanometri, le rendono trascurabili in termini di massa – e non dimentichiamo che i valori limite delle polveri attualmente previsti dalla normativa sono tutti riferiti a *concentrazioni in massa* – per cui un loro apprezzamento va fatto in termini di *numerosità*, con metodiche diverse da quelle adottate tradizionalmente.

Per quanto riguarda il raffronto con i limiti di legge i risultati delle misure effettuate evidenziano con chiarezza quanto già noto agli addetti ai lavori, ma forse meno al pubblico in generale, e che cioè *un inceneritore dotato delle migliori tecnologie ad oggi disponibili ed esercito al meglio* – di nuovo il richiamo alle tecnologie e alla modalità di gestione non è incidentale – *emette particolato, diossine, furani, idrocarburi policiclici aromatici e metalli in misura di molto inferiore agli attuali valori limite di emissione*.

Dalle misure effettuate risulta che la stragrande maggioranza in numero delle polveri emesse dall'inceneritore sono particelle ultrafini (nanopolveri). Utile l'analisi comparativa dei risultati delle misure fatte con dati disponibili su caldaie per riscaldamento: il numero specifico di particelle emesse dall'inceneritore è inferiore, anche di molto (da 100 a 10.000 volte), rispetto a quello di caldaie a pellet di legna e a gasolio, e superiore di circa 10 volte a quello di caldaie a gas naturale.

La Linea Progettuale 2 si concentra sulla *discriminazione del contributo dell'inceneritore all'inquinamento dell'aria* rispetto alle altre fonti di emissione. A tale scopo sono stati messi in campo attività sia modellistiche che sperimentali, sempre baricentrate sul particolato.

La modellistica, propedeutica alle misure in campo, è stata orientata a individuare sul territorio coppie di punti che differiscono solo per l'impatto dell'inceneritore

(massimo in uno, minimo nell'altro): l'idea di base è che eventuali differenze tra i due siti vanno ragionevolmente ascritte all'inceneritore. Va detto che le ponderose analisi modellistiche realizzate sono state portate avanti nella consapevolezza che il "segnale" da catturare (il contributo delle emissioni dell'inceneritore all'inquinamento dell'aria) risultava essere enormemente più piccolo del "rumore" (il contributo di tutte le altre sorgenti di emissione); comunque sulla base delle risultanze modellistiche si sono individuati i siti dove realizzare le campagne sperimentali di misura di concentrazione in aria di inquinanti.

I risultati delle indagini sperimentali confermano la impossibilità di discriminare attualmente, con misure di concentrazioni in massa di particolato, una "traccia" dell'inceneritore: in altre parole *i punti sul territorio circostante l'inceneritore dove si è stimato modellisticamente che l'impatto dell'inceneritore è massimo e quelli dove si è stimato essere minimo non differiscono significativamente tra loro sulla base delle misure effettuate*.

Il passo successivo è stato l'esame sperimentale delle singole specie chimiche del particolato misurato nell'aria e la successiva elaborazione dei dati, nella speranza di trovare uno o più *marker* delle emissioni dell'inceneritore: anche questa strada, peraltro condotta a fondo facendo uso di analisi statistiche multivariate, ha confermato *la non discernibilità di una traccia "chiara e distinta" dell'impatto dell'inceneritore sulla qualità dell'aria*.

La Linea Progettuale 2 prevede anche un'analisi micrometeorologica e la concomitante analisi della distribuzione degli inquinanti in atmosfera con elevato grado di dettaglio spazio-temporale, sempre in area potenzialmente interessata dalle ricadute di un inceneritore. Si evidenzia come l'andamento dell'inquinamento atmosferico durante le ore della giornata, sia nel periodo invernale che estivo, sia nei giorni feriali che festivi, è *compatibile con le emissioni delle attività tipicamente urbane e in particolare del traffico veicolare*.

Infine il monitoraggio relativo al contenuto di microinquinanti nel suolo, che fa parte dell'ultima azione prevista dalla Linea Progettuale 2, riveste particolare interesse

in quanto il suolo, contrariamente all'aria, ha memoria delle deposizioni inquinanti che si sono succedute nel corso degli anni. L'indagine ha rilevato un accumulo di inquinanti negli strati superficiali del suolo in tutti i siti indagati, evidenziando peraltro una qualità del suolo superficiale non drammatica, con l'indice di geoaccumulo che va da "non contaminato" a "moderatamente contaminato". Campionamenti effettuati nell'arco di due anni evidenziano che il fenomeno della ricaduta di inquinanti al suolo è tuttora in atto, e *va ascritto principalmente all'azione inquinante del traffico veicolare a cui si vanno sovrapponendo localmente fenomeni di contaminazione di differente origine.*

*Le analisi di diossine e furani hanno messo in evidenza che non esistono emergenze di accumulo di tali microinquinanti.*

A conclusione di questa premessa mi sia consentito di fare qualche breve considerazione che esula dagli aspetti meramente tecnici delle Linee Progettuali 1 e 2.

L'elemento che emerge da queste attività di Monitor è inequivoco: *l'impatto di un inceneritore dotato delle migliori tecnologie disponibili ed esercito al meglio sulla qualità dell'aria è talmente basso da essere indiscernibile.*

Eppure gli inceneritori sono tra gli impianti più avversati dall'opinione pubblica.

Esiste dunque un forte *disallineamento* tra quanto emerge dalle indagini quali quelle qui presentate, e le percezioni di significative parti della pubblica opinione. Perché?

Forse si pensa che gli inceneritori sono ancora quelli di quarant'anni fa? Oppure c'è il sospetto che – per motivi meramente economici o per inefficienza o altro – vengano eserciti male? O forse ci si chiede, dovendo chi "vende" il servizio di uno o più inceneritori massimizzarne l'utilizzo e quindi indurre i propri "clienti" a bruciare più rifiuti possibile, come questo si sposa con una razionalizzazione e ottimizzazione dell'intero ciclo dei rifiuti?

Vito  
Belladonna  
Direttore tecnico  
Arpa Emilia-Romagna

## Rifiuti urbani, inceneritori ed emissioni in Emilia-Romagna

Qualunque ambito territoriale di dimensione significativa rispetto alla pianificazione della gestione dei rifiuti urbani - in pratica un territorio ed un bacino equivalente ad almeno una nostra provincia - non si trova in situazione di emergenza per lo smaltimento dei rifiuti urbani solo se è dotato di un sistema di impianti che riesca a smaltire almeno il 30% dei rifiuti prodotti in quell'ambito territoriale. In Europa (UE a 27 stati membri) - secondo le informazioni contenute nel rapporto Eurostat "Energy, transport and environment indicators" (pubblicato nel febbraio 2011 integrato con dati ISPRA contenuti nel Rapporto Rifiuti Urbani ISPRA 2011) - si producono 2,67 miliardi di tonnellate di rifiuti, di cui 104 milioni di tonnellate (pari al 3,9%) di rifiuti pericolosi. Al 2009 la produzione di rifiuti urbani ammonta a 256 milioni di tonnellate con una flessione dell'1,2% rispetto all'anno precedente, imputabile, secondo le stime, non tanto all'attuazione di misure di prevenzione e minimizzazione ma alla crisi economica che ha investito l'Europa determinando una rilevante riduzione dei consumi. Tale diminuzione varia fra lo 0,5% e fino al 2,5% negli stati membri più popolati (Germania, Francia, Regno Unito, Italia e Spagna). Come sono smaltiti i rifiuti in Europa? Nonostante gli sforzi nel recupero e nel riciclaggio e la riduzione della produzione, guardando ancora all'Europa a 27 stati, nell'anno 2009 il 38% dei rifiuti urbani è smaltito in discarica, il 20% avviato ad incenerimento, mentre il 24% ed il 18% sono avviati a riciclaggio e compostaggio. Riguardo alla discarica, si osserva che gli stati membri dei paesi dell'area nord del continente (Germania, Austria, Paesi Bassi, Svezia, Danimarca e Belgio, per oltre un quarto dell'intera popolazione dell'UE 27) riescono a contenere lo smaltimento in discarica a meno del 10% della propria produzione di rifiuti urbani.



Nel 2009 inoltre oltre 50 milioni di tonnellate di rifiuti urbani sono stati smaltiti mediante incenerimento, di cui il 98% negli stati membri dell'UE 15. L'incenerimento viene principalmente utilizzato in Svezia, Lussemburgo, Danimarca (con quote di rifiuto urbano incenerito pro capite di oltre 200 kg/abitante all'anno).

Questa sommaria rassegna introduce il concetto fondamentale che la gestione dei rifiuti, oggi e per ancora qualche lustro, non può fare a meno di infrastrutture impiantistiche di smaltimento (ovvero discariche ed inceneritori) ma nessuna di queste, da sola, può rappresentare la prospettiva per la soluzione del problema dello smaltimento dei rifiuti nelle società moderne.

Ecco quindi che la problematica dei rifiuti necessita di approcci integrati in cui si punti decisamente su tutte le opzioni ponendo al primo posto la riduzione della produzione, il riuso, il riutilizzo ed il riciclaggio, ma ponendosi l'obiettivo di migliorare sempre di più le performance ambientali e impiantistiche di discariche ed inceneritori. In questa strategia ha un ruolo l'inceneritore che correttamente deve essere considerato una macchina intermedia rispetto allo smaltimento dei rifiuti nel senso che dalla combustione di 1 tonnellata di rifiuti si generano rifiuti secondari (solidi, costituiti da scorie e ceneri in misura complessivamente di circa 250÷300 kg; liquidi, aeriformi nella misura di circa 6.000 Nmc di fumi al camino); una analoga puntuale stima degli impatti e delle esternalità ambientali dovrebbe essere fatta - ed oggi da questo punto di vista non sono disponibili valutazioni condotte con analoga precisione - ad esempio per il recupero di materia dai rifiuti. In assenza di queste conoscenze i bilanci risultano spesso illusori. La discarica controllata costituisce un sistema sostanzialmente di smaltimento, che presenta naturalmente anch'essa importanti effetti e rilasci ambientali ed occupazione di territorio non destinabile per lungo tempo ad altri usi, ma non produce ulteriori rifiuti solidi da gestire e smaltire a valle. Per discariche ed inceneritori le prescrizioni normative, le tecnologie e gli investimenti effettuati sono andati decisamente nella direzione di contenere gli impatti sulla salute e sull'ambiente, ognuno dei due sistemi per le proprie specificità. Su tutto questo si è molto lavorato in questi ultimi tre decenni integrando il miglioramento delle tecnologie e del controllo degli impianti di smaltimento e di "prevalente smaltimento", con le citate strategie di riduzione della produzione (più enunciata come principio che effettivamente praticata), recupero di materia, riuso, riutilizzo e riciclaggio.

L'attenzione agli impatti degli impianti di incenerimento in Europa ha alle spalle una storia ormai lunga; si pensi che la prima normativa con caratteristica di normativa quadro nel nostro paese - il DPR 915/82 dal titolo "D.P.R. 10 settembre 1982, n. 915 (1). Attuazione delle direttive (CEE) numero 75/442 relativa ai rifiuti, n. 76/403 relativa allo smaltimento dei policlorodifenili e dei policlorotrifenili e numero 78/319 relativa ai rifiuti tossici e nocivi" - veniva emanata proprio in recepimento di due Direttive che trattano delle problematiche legate allo smaltimento di rifiuti contenenti sostanze pericolose in impianti di incenerimento. La Deliberazione Comitato interministeriale 27 luglio 1984 "Disposizioni per la prima applicazione dell'articolo 4 del Dpr 915/1982 - Smaltimento dei rifiuti" - al punto 3.3 prescriveva che ciascuna linea degli impianti utilizzati per l'incenerimento di rifiuti urbani (ci sono inoltre prescrizioni più specifiche per rifiuti tossici e nocivi di una determinata tipologia) dovesse essere dotata di una camera secondaria di combustione (camera di postcombustione) che rispettasse precisi parametri operativi come quelli indicati di seguito: tenore di ossigeno nei fumi (all'uscita della camera maggiore o uguale al 6%; velocità media dei gas (misurata nella sezione d'ingresso della camera) maggiore o uguale a 10 m/s; tempo di contatto maggiore o uguale a 2 s; temperatura dei fumi maggiore o uguale a 950°C.

Inoltre la stessa Deliberazione prescriveva che in relazione alle caratteristiche degli impianti ed a particolari rischi derivanti alla natura dei rifiuti da trattare, dovessero essere analizzati, con periodicità almeno semestrale, gli effluenti dal camino per verificare l'eventuale presenza nei medesimi, di microinquinanti organo-clorurati (policlorodibenzodiossine, policlorodibenzofurani, policlorobifenili, policloronaftaleni) e metalli pesanti totali, piombo, mercurio e cadmio. Origina da questa produzione normativa la prima ristrutturazione degli impianti di incenerimento in Emilia-Romagna che ha consegnato un parco impianti con caratteristiche adeguate ai tempi ma con prestazioni ambientali diremmo non paragonabili con quelle attuali. Per fare qualche esempio, le normative degli anni fine '80 - '90 prevedevano limiti di emissione a camino per le polveri (corrispondenti alle Polveri Totali PTS) pari a 30-200 mg/Nmc, per gli NOx pari a 500 mg/Nmc, per i principali metalli (Cd, Tl e Hg) pari a 0,2 mg/Nmc, per il totale di tutti gli altri metalli pari a 5 mg/Nmc, per gli IPA pari a 0,01 mg/Nmc, per Diossine e Furani (PCDD+PCDF) pari a 4.000 µg/Nmc per i vecchi







impianti e 0,1 per gli impianti costruiti in quegli anni. Molto più restrittivi i limiti per gli stessi inquinanti nelle normative di metà anni 2000 come il D. Lgs 133 del 2005. Per avere un confronto, nel Decreto del 2005 le polveri hanno un limite di 10 mg/Nmc (contro 30-200), gli NOx un limite di 200 mg/Nmc (contro i 500 delle precedenti normative), per i metalli un limite riferito a Cadmio e Tallio e Mercurio pari a 0,1 (contro 0,2), il totale degli altri metalli pari a 0,5 mg/Nmc (contro con un limite precedente di 5), un limite per IPA pari a 0,01 mg/Nmc (stesso limite precedente), ed infine un limite per Diossine e Furani pari a 0,1 ng Diossina Equivalente/Nmc (valore già previsto in alcune norme precedenti ma inferiore di 40.000 volte rispetto al limite vigente in precedenza per gli impianti realizzati ed in funzione alla data del 1997). Quello sopra accennato è un confronto che per esigenze di sintesi è molto semplificato - un confronto andrebbe fatto con riferimento anche all'intervallo temporale cui riferire la misura - ma che dà comunque la misura del livello del miglioramento introdotto mediante le nuove tecnologie di combustione e di depurazione dei fumi. In realtà quello che ci dà ancora di più e meglio la misura dell'impatto positivo della tecnologia sono le concentrazioni medie effettive dei nostri impianti che rispettano mediamente non solo le norme più restrittive che abbiamo elencato ma anche i valori limite previsti nelle autorizzazioni, valori che le Autorità competenti hanno voluto ancora più bassi di quelli della più recente normativa nazionale. Il beneficio rispetto allo scenario del recente passato diventa così ancora più rilevante. Per le polveri totali, ad esempio i valori riscontrati in questi anni, nei controlli di Arpa, sono risultati mediamente variabili fra 0,1 e 3 mg/Nmc (limite autorizzazione 10); quelli degli NOx fra 50 e 160 mg/Nmc (limite autorizzazione 200); quelli del Mercurio fra 0,001 e 0,02 (limite autorizzazione 0,05); dei metalli fra 0,005 e 0,01 (limite autorizzazione 0,5); degli IPA minori di 0,0005 mg/Nmc (limite 0,01); delle diossine e furani fra 0,003 e 0,05 (limite autorizzato 0,1).

Questa evoluzione in forte riduzione delle concentrazioni della maggior parte degli inquinanti presenti nelle emissioni degli impianti di incenerimento ha determinato analogo evoluzione nella strumentazione e nel know how di rilevazione ed analisi da parte degli Enti di controllo e tra questi di Arpa Emilia-Romagna. Un esempio per tutti è costituito dalle diossine per le quali bisogna riuscire a misurare al camino concentrazioni di qualche millesimo di nanogrammi al metro cubo. Arpa Emilia-Romagna per queste analisi di laboratorio utilizza dal 2004 uno spettrometro di

massa a triplo quadrupolo GC/MS/MS per la ricerca di diossine e furani in tutti i comparti ambientali (emissioni, immissioni, siti contaminati, rifiuti, sedimenti e fanghi di depurazione). Per questi analiti la qualità del dato viene garantita attraverso l'applicazione dei metodi ufficiali quali: EPA 1613 e EN 1948, nelle parti di estrazione e purificazione e con la partecipazione a Test Interlaboratorio con enti nazionali quali ISPRA, UNICHIM e INCA. Ma siccome in questo ambito l'evoluzione continua, per adeguarsi ai livelli sempre più bassi di analiti da ricercare Arpa Emilia-Romagna sta provvedendo, con specifico e rilevante finanziamento per investimento da parte della Regione - particolarmente rilevante se rapportato alle attuali disponibilità di investimenti estremamente ridotta - a dotarsi della strumentazione adeguata per utilizzare anche la tecnica della spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRGC-HRMS) che è a tutt'oggi la tecnica analitica elettiva che viene utilizzata dai laboratori per analizzare matrici complesse sia di origine ambientale che biologica.

Il progetto Monitor di cui oggi pubblichiamo i primi Quaderni, ed il progetto SuperSito oggi in fase di piena realizzazione, costituiscono il terreno più significativo in cui il know how di Arpa, le performance strumentali e le procedure di cui è fornita stanno esprimendosi al massimo delle proprie possibilità. Di questo siamo molto grati ai nostri ricercatori impegnati in tutte le fasi, dal campionamento all'analisi di laboratorio, alla elaborazione dei dati, alla simulazione mediante modellistica matematica; questo solo per quanto riguarda i temi direttamente trattati in questo Quaderno. Questo segno di gratitudine reale e non formale va anche a tutti quei ricercatori, colleghi di Arpa o afferenti ad altre Istituzioni di Ricerca coinvolte, che hanno lavorato nei settori della Tossicologia, della Valutazione del Rischio, dell'Epidemiologia i quali con pari impegno, competenza e passione stanno sviluppando le parti di Monitor loro assegnate. Il tutto con la guida rigorosa, indipendente e di altissima qualità scientifica del Comitato Scientifico che la Regione ha voluto prevedere per il progetto Monitor ed al quale va un grazie sentito per come ha indirizzato, supervisionato e validato i lavori.





#### Mauro Rossi

Arpa Emilia-Romagna  
Responsabile Linea  
progettuale 2 Monitor

## Introduzione

Questo *Quaderno di Monitor* raccoglie gli esiti delle attività sperimentali relative alla qualità dell'aria in prossimità dell'inceneritore del Frullo di Granarolo dell'Emilia (BO), svolte nell'ambito della Linea progettuale 2 del progetto Monitor ("Organizzazione e realizzazione della sorveglianza ambientale nelle aree di indagine").

Il monitoraggio ambientale, le analisi chimiche sul particolato atmosferico e sul sistema acqua-suolo-pianta, le misure fisiche e le analisi statistiche dei dati hanno avuto il compito di aumentare la conoscenza della qualità dell'aria nelle zone circostanti gli impianti di incenerimento. A questo scopo sono stati valutati anche aspetti meno noti del particolato atmosferico, attraverso la ricerca di inquinanti e microinquinanti non monitorati per legge da Arpa nei controlli di routine.

Il *Quaderno* è diviso in due volumi.

Nel volume 1 sono riportati gli esiti delle due campagne di monitoraggio ambientale e delle analisi chimiche del particolato atmosferico raccolto in prossimità dell'impianto di incenerimento del Frullo.

Nel volume 2 sono presentati gli studi condotti con tecniche fisiche avanzate per ottenere una dettagliata analisi della distribuzione degli inquinanti ("Micrometeorologia e profili di concentrazione") e il monitoraggio relativo al contenuto di inquinanti organici e inorganici nel sistema acqua-suolo-pianta.

Sul sito web [www.monitor.it](http://www.monitor.it) (sezione "Risultati delle attività") sono disponibili tutti gli allegati che per motivi di spazio non possono essere qui riportati.

# 11 L'aerosol atmosferico: una breve introduzione

Con il termine *aerosol atmosferico* si indica una sospensione di particelle liquide o solide in aria<sup>1</sup>. I diametri tipici delle particelle disperse sono compresi fra alcuni nanometri (milionesimi di millimetro) e il centinaio di micrometri ( $100 \mu\text{m}=0,1 \text{ mm}$ ). A seconda delle dimensioni delle particelle, queste rimangono sospese in atmosfera per un periodo più o meno lungo e sono dunque capaci di percorrere distanze diverse sotto l'influenza dei moti atmosferici. In questa definizione sono incluse le polveri sospese, le esalazioni, il fumo, le nebbie, la fuliggine, ecc. Le particelle solide sospese in atmosfera possono avere le forme più diverse, da quasi sferiche o poliedriche a piatte o anche aghiformi. Per questo motivo si tende a descriverle facendo riferimento al diametro aerodinamico equivalente, definito come il diametro di una particella sferica di densità unitaria ( $1 \text{ g/cm}^3$ ) e comportamento aerodinamico uguale a quello della particella reale che si sta considerando. In questo modo risulta possibile effettuare utili macro categorizzazioni e giungere a precise definizioni operative delle polveri sospese<sup>2</sup>.

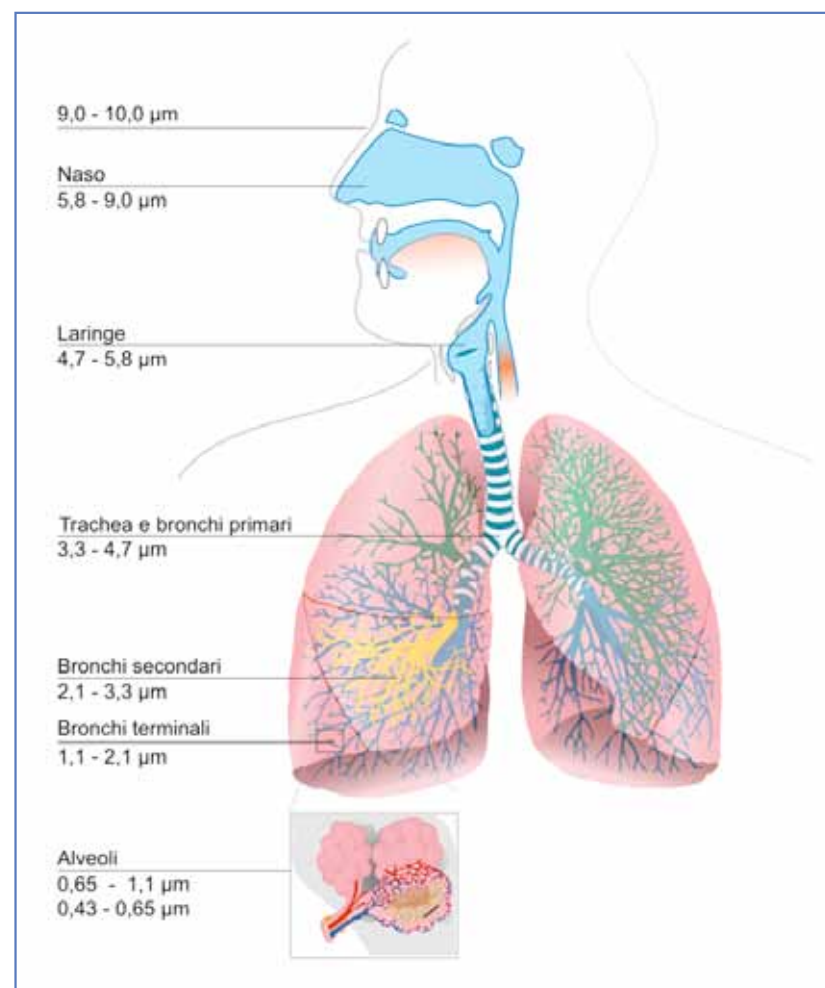
Approssimativamente possiamo definire  $\text{PM}_{10}$  il particolato con diametro aerodinamico equivalente inferiore a  $10 \mu\text{m}$  e, per analogia, si può parlare di  $\text{PM}_{2,5}$ ,  $\text{PM}_1$ , ecc. PM sta per *Particulate Matter*. Con PTS si indica l'insieme delle Polveri Totali Sospese. Dal punto di vista medico-epidemiologico, la frazione *particolato grossolano sedimentabile* di dimensioni superiori a  $10 \mu\text{m}$  non è in grado di penetrare nel tratto respiratorio in maniera apprezzabile, fermandosi quasi completamente al livello della laringe. Il  $\text{PM}_{10}$  è invece una *polvere inalabile*, capace cioè di superare tale limite (naso-laringe). Una sua frazione, compresa fra  $5$  e  $2,5 \mu\text{m}$ , penetra nell'albero respiratorio ma non raggiunge i bronchioli. Il  $\text{PM}_{2,5}$  è invece definita *polvere toracica* in quan-

1. In altre parole un aerosol è un colloide la cui fase continua è aeriforme e la fase dispersa è liquida e/o solida. Nel nostro caso la fase continua è l'aria.

2. PMx: la frazione di materiale particolato sospeso in aria ambiente che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale particolato di diametro aerodinamico di  $x \mu\text{m}$ , con una efficienza di campionamento pari al 50%.

to può penetrare in profondità nei polmoni. Dimensioni inferiori a questa definiscono la *polvere respirabile*, cioè in grado di raggiungere gli alveoli. La scelta di focalizzare l'attenzione su queste specifiche frazioni granulometriche delle PTS, da parte della comunità scientifica, è derivata proprio dalle peculiari caratteristiche di penetrabilità del tratto respiratorio da parte delle diverse classi dimensionali delle particelle.

**Fig.1.1** Penetrazione delle diverse frazioni di particolato nell'apparato respiratorio. (fonte: Wikipedia, autore: Mariana Ruiz Villarreal).



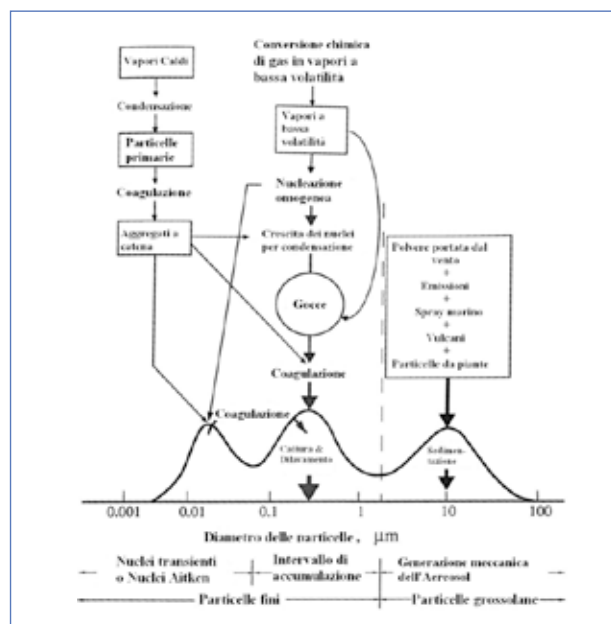
Le campagne di monitoraggio del Progetto Monitor hanno previsto sia il campionamento delle frazioni fini  $PM_{2,5}$  e  $PM_1$ , sia delle polveri PTS. Le frazioni fini sono state caratterizzate rispetto ad una grande quantità di parametri chimici, mentre il campionamento PTS, in associazione ad una spugna poliuretanica montata in serie al filtro, è stato utilizzato al solo scopo di valutare la concentrazione di diossine, furani e policlorobifenili.

Per capire meglio *cosa sono* le polveri sospese, occorre chiarire innanzitutto come esse si originano e come vengono rimosse dall'atmosfera. Le polveri sono presenti in atmosfera per due motivi: il primo ha per causa l'immissione diretta da sorgenti che le generano; la seconda ha per causa la chimica dell'atmosfera ed esse vi si trovano immesse per generazione diretta da reazioni chimiche e successive trasformazioni chimico-fisiche.

Queste due dinamiche di immissione di polveri in sospensione implicano una nuova classificazione delle polveri stesse: le polveri cosiddette *primarie* appartengono alla prima specie, e sono cioè quelle polveri che vengono immesse da una moltitudine di processi fisici (per esempio un sollevamento di sabbie), chimici (per esempio una combustione), biologici (per esempio un rilascio di polline) e di erosione e frammentazione della crosta terrestre; le polveri cosiddette *secondarie* appartengono alla seconda specie e sono unicamente prodotte da reazioni chimiche in atmosfera. Tali reazioni avvengono naturalmente a partire da precursori gassosi in essa presenti (anch'essi per svariati motivi). Questo significa che, anche nel caso non vi fosse nessuna sorgente diretta, sia essa naturale o antropica, le particelle continuerebbero ad esistere in atmosfera poiché generate naturalmente da processi chimici. Questi processi sono chiamati, in gergo scientifico, *g-to-p* ovvero processi di conversione da gas a particella (*gas to particle conversion*). Le particelle formate in questo modo sono ovviamente molto piccole e, collidendo fra loro, possono coagulare in particelle più grandi.

In Fig.1.2 è riportato un diagramma schematico della distribuzione della superficie delle particelle in un aerosol atmosferico in cui sono indicati i principali modi, le sorgenti di particolato e i meccanismi di formazione, trasformazione e di rimozione dello stesso (Seinfeld, J. H. e Pandis, S. N.).

**Fig. 1.2** Distribuzione schematica della distribuzione dell'area superficiale di un aerosol atmosferico (rielaborato dall'originale di Whitby e Cantrell, 1976). Nella figura sono indicati i modi principali, le sorgenti e i meccanismi di formazione e rimozione delle particelle.



Il particolato dunque si può trovare in atmosfera perché vi è stato immesso o vi si è formato. La dimensione del particolato è legata al modo di formazione dello stesso e al destino di accrescimento che subisce nella sua vita in sospensione. Maggiori sono le dimensioni delle polveri, maggiore è la velocità di sedimentazione e di rimozione dall'atmosfera. Materiale particellare già depositato può, tuttavia, essere risollevato a causa di eventi meccanici, ma si può considerare questo particolato alla stregua di una nuova immissione primaria.

Da queste informazioni risulta possibile affermare che:

1. il particolato atmosferico è un inquinante a due componenti: primario e secondario;
2. il rapporto di queste due componenti può variare nel tempo e nello spazio.

La conseguenza della prima affermazione implica che la composizione chimica delle singole particelle è legata sia al modo in cui le particelle sono state immesse o generate in atmosfera, sia da come si sono accresciute e quanto si sono accresciu-

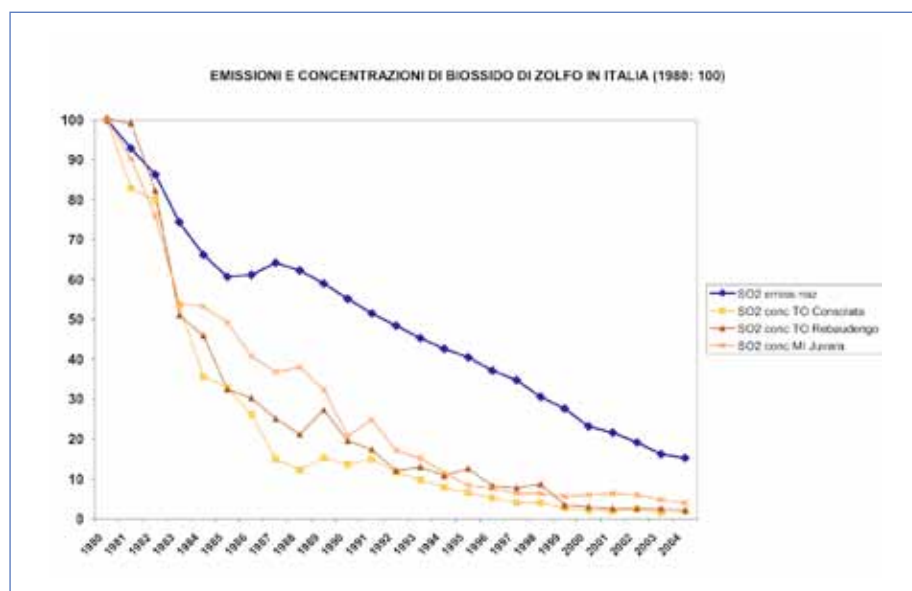
te. Quest'ultima affermazione implica, a sua volta, che la composizione media di un campione di particelle può essere diversa a seconda della *frazione granulometrica* osservata (PTS,  $PM_{2,5}$ ,  $PM_{10}$ ...).

Se inoltre immaginassimo di stare fermi in un punto dello spazio (ad esempio in una Stazione di Monitoraggio), rimane ora semplice capire come la composizione dell'aerosol in quel punto sia dipendente anche dalle condizioni meteorologiche. Questo perché le particelle possono essere trasportate dal vento da diverse direzioni e da differenti distanze in quanto, come abbiamo visto, la permanenza in atmosfera delle particelle è legata alla dimensione delle stesse. Infine sarebbe da evidenziare un ulteriore legame fra il diametro delle particelle dell'aerosol e il parametro meteorologico umidità relativa o ad esempio la rimozione di alcune classi dimensionali di particelle per cattura e dilavamento.

Detto questo, torniamo alle conseguenze dirette del fatto che il particolato atmosferico è la sovrapposizione di particelle primarie e secondarie. Gli inquinanti gassosi puramente primari come gli ossidi di zolfo o il monossido di carbonio sono stati ridotti, nel corso degli anni, da emergenza ambientale a problema marginale attraverso specifiche azioni riguardanti le emissioni delle sorgenti che le generavano. Osserviamo ad esempio l'andamento delle concentrazioni del biossido di zolfo ( $SO_2$ ) in atmosfera nel corso degli anni, e poniamolo in relazione all'andamento delle emissioni nello stesso periodo temporale (Fig. 1.3).

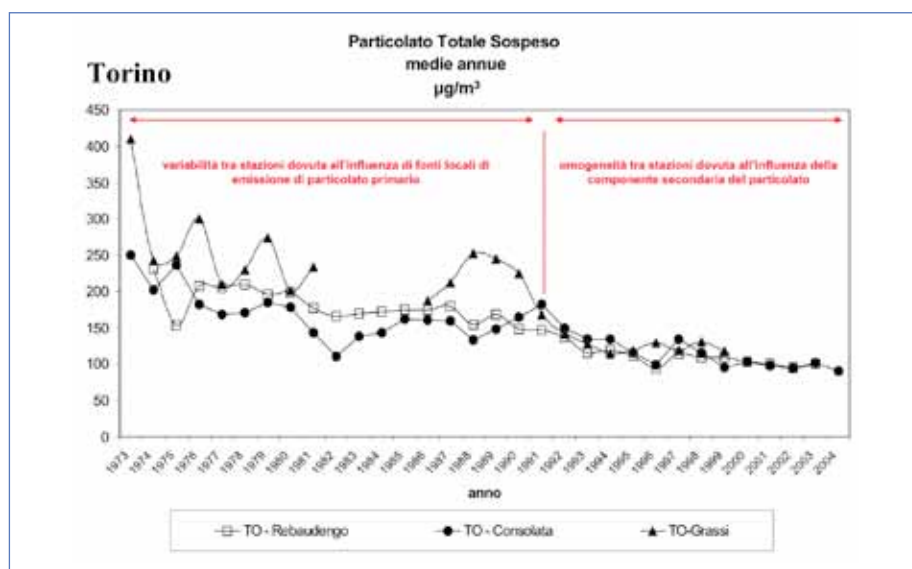
Com'è possibile notare, al diminuire della quantità relativa di sostanza emessa (linea blu), le concentrazioni in atmosfera diminuiscono. Attualmente questo inquinante non desta più preoccupazione.

**Fig. 1.3** Andamento relativo delle concentrazioni medie annuali in atmosfera in tre Stazioni fisse di misura del biossido di zolfo nel territorio torinese e delle emissioni nazionali dello stesso inquinante. I valori relativi sono posti uguali a 100 per l'anno 1980. (Cirillo M.C. e d'Anna C. - Seminario "Modelli per la qualità dell'aria negli Studi di Impatto Ambientale" 21-22-23 novembre 2007 Milano).



Passiamo ora ad esaminare l'andamento delle concentrazioni delle PTS nel tempo.

**Fig. 1.4** Serie storiche di Polveri Totali Sospese di tre Stazioni fisse nel territorio torinese. (Cirillo M.C. e d'Anna C. - Seminario "Modelli per la qualità dell'aria negli Studi di Impatto Ambientale" 21-22-23 novembre 2007 Milano)



In questa serie storica sono rappresentate tre centraline automatiche sul territorio torinese. Rebaudengo, Consolata e Grassi sono tre centraline con tipologia "traffico" in zona urbana, la prima a caratteristiche emissive industriali-residenziali, la seconda residenziali-commerciali, la terza residenziali-industriali-commerciali. Le concentrazioni in aria ambiente sono ben differenziate negli anni '70 e '80, segno che la qualità dell'aria, relativamente a questo parametro, era differente nelle tre postazioni a causa di fonti locali di emissione. Già dagli anni '90 le tre stazioni iniziano a mostrare fra loro una minore variabilità, fino a diventare quasi indistinguibili dai primi anni 2000. Le azioni volte a diminuire il particolato immesso in atmosfera hanno inciso sulla frazione primaria, facendo diventare sempre più importante la frazione secondaria nel bilancio complessivo delle PTS.

Il particolato primario emesso localmente ha mediamente una granulometria più elevata rispetto al secondario, come abbiamo visto precedentemente nella Fig. 1.2.

Le frazioni più interessanti da monitorare ai fini epidemiologici e cioè le frazioni "fini" di PTS (ad esempio  $PM_{2.5}$  o  $PM_{10}$ ), contengono dunque una consistente quota di polveri secondarie.

È allora chiaro che il quadro interpretativo risulta altamente complesso, se il nostro scopo è quello di identificare con certezza la responsabilità di sorgenti locali di particolato fine. Come vedremo nelle sezioni successive, la valutazione di impatto di una sorgente potrebbe risultare più comprensibile se la sorgente stessa emettesse polveri con composizione chimica *peculiare* e *ben definita*, ovvero se si potesse identificare, all'interno delle polveri, una sostanza (o una classe di sostanze) "marker". Sarebbe inoltre necessario che tale sostanza fosse normalmente presente in aria a concentrazioni trascurabili, quando immessa da una qualunque altra fonte<sup>3</sup>, nello stesso ambiente in cui insiste la sorgente sotto studio.

3. In questo contesto, anche il semplice fondo, caratteristico dell'area di studio, può essere inteso come altra "fonte" di una determinata sostanza.



## 2 | Organizzazione delle campagne di monitoraggio

Le campagne di monitoraggio orientate all'impatto ambientale sono in genere organizzate al fine di confrontare scenari *"before-after"*. Poiché gli impianti di incenerimento in Emilia-Romagna non hanno subito preventive indagini in tal senso, non è possibile applicare tale metodologia, se non spegnendo fisicamente gli impianti per tutto il periodo di una prima campagna per poi effettuare una seconda ad impianti accesi. Se anche questo fosse possibile, sarebbe necessario rispettare un certo grado di omogeneità di eventi meteorologici per confrontare correttamente i due scenari; questa necessità potrebbe comportare un prolungamento della seconda campagna di misura, con i conseguenti costi. Le campagne di monitoraggio sono dunque state organizzate con un metodo alternativo, senza la necessità *"fisica"* di spegnere gli impianti.

Una osservazione di carattere generale, di cui tenere conto, è il fatto che l'impianto di incenerimento non si trova isolato ma immerso in un tessuto emissivo molto complesso, che genera un fondo di *"disturbo"* non omogeneo nello spazio e nel tempo. Questo deve essere studiato e valutato con attenzione, considerandone la magnitudine rispetto all'oggetto di studio (il *"segnale"* dell'inceneritore). Per evitare che l'interferenza del disturbo, impossibile da eliminare, renda inefficace lo sforzo sperimentale, si è pensato di disegnare un esperimento con *"campionamenti accoppiati"* in maniera da minimizzare il disturbo e massimizzare il segnale. Il problema è stato spostato sulla ottimizzazione della posizione delle stazioni di monitoraggio e dei periodi in cui tale monitoraggio fosse il più efficace possibile.

### Applicazione del metodo per l'inceneritore del Frullo

La metodologia applicata in questo lavoro è descritta approfonditamente e in maniera generale nel documento finale della Azione 1 (Linee Guida per la Realizzazione

della sorveglianza ambientale) e viene qui riassunta per punti operativi:

1. identificare le aree di massimo impatto dell'inceneritore e individuare l'ubicazione delle Stazioni rappresentative di queste aree, con indicazione dei periodi dell'anno di maggior ricaduta;
2. valutare gli impatti delle altre emissioni presenti nell'area e individuare l'ubicazione delle Stazioni di controllo dei massimi individuati al punto 1.

### 1. Aree di massimo e minimo - Posizionamento Stazioni

Per individuare le aree maggiormente impattate dal solo inceneritore (e le aree minimamente impattate), è stata eseguita una simulazione con il solo impianto di incenerimento come emissione attiva. È evidente che non è possibile effettuare *ex-ante* una simulazione modellistica dell'effettivo periodo di monitoraggio che si andrà poi ad effettuare sul campo, in quanto non sono note precisamente né le emissioni, né la meteorologia del periodo di monitoraggio stesso. Quindi come fare?

#### 1.1 Studio delle emissioni dell'inceneritore

Innanzitutto è stato effettuato uno studio delle emissioni per un periodo sufficientemente lungo (12 mesi) i cui risultati sono di seguito elencati.

- a. nel periodo osservato (1-3-2006 ÷ 28/2/2007) sono stati registrati:
  - 85% casi di *Impianto in Marcia* e
  - 15% di *Fermo Impianto*;
- b. le emissioni con *Impianto in Marcia* oscillano, per quasi tutto il tempo di osservazione, attorno ad un valore medio e subiscono saltuariamente valori "di picco" che si discostano anche notevolmente dai valori a regime, ma per episodi sporadici e limitati nel tempo; eliminando gli episodi "di picco", le emissioni medie orarie si distribuiscono in maniera *quasi-gaussiana*;
- c. non sono stati registrati andamenti periodici dei parametri di impianto: ad esempio non ci sono valori caratteristici stagionali o per giorni feriali / festivi.

#### Box 2.1

##### Caratteristiche fisiche dei camini dell'inceneritore del Frullo.

- 2 linee di incenerimento
- altezza: 80 m.
- diametro: 1,7 m.
- velocità media dei fumi: 18 m/s
- temperatura media dei fumi: 130 °C

Tenuto conto di queste osservazioni si è proceduto considerando le emissioni costanti per un periodo annuale di *365 giorni, per 24 ore al giorno*, assegnando quindi la stessa emissione anche ai periodi di *Fermo Impianto*. Lo scopo di questa analisi preliminare è quello di inquadrare le caratteristiche emissive dell'impianto, ed assumerlo sempre in funzione, al fine di ottimizzare gli altri parametri e cioè la posizione dei punti prelievo e il periodo di monitoraggio.

#### 1.2 Studio della meteorologia

In secondo luogo è stata valutata la meteorologia locale. È noto che dal punto di vista climatologico le condizioni meteorologiche di un dato luogo non variano in maniera importante di anno in anno, per anni vicini fra loro. Ad ogni modo possono esserci anni meteorologici che si discostano più di altri dalle condizioni definite come "caratteristiche" del luogo, e dunque si è fatta attenzione alla scelta dell'anno meteorologico "di riferimento", sul quale effettuare le valutazioni modellistiche.

Tale periodo, di lunghezza 12 mesi, non deve dunque essere necessariamente legato cronologicamente ai dati di emissione a disposizione, ma deve essere "rappresentativo" del clima locale, così come i parametri di impianto devono esserlo per quell'impianto in studio, trascurando eventuali "anomalie" emissive, che per la loro stessa natura, sono impossibili da predire.

I parametri per valutare le "anomalie" meteorologiche sono stati<sup>4</sup>:

- numero di giorni "stagnanti", cioè giornate senza pioggia (precipitazione inferiore a 0,3 mm) in cui l'*indice di ventilazione*<sup>5</sup> è inferiore a 800 m<sup>2</sup>/s;
- numero di giornate "calde", cioè con temperatura massima maggiore di 29°C.

Nel periodo 2002-2006 gli anni con minore presenza di mesi anomali (nessun mese anomalo) sono stati il 2004 e il 2005, ma il 2005 conteneva più dati meteo orari validi ed è stato scelto questo come anno di riferimento per il caso del *Frullo*.

#### 1.3 Simulazioni

In Fig. 2.1 sono riportate alcune simulazioni *long-term* (LT) effettuate nell'area del Frullo con il modello di dispersione ADMS-Urban della ditta CERC (Cambridge, UK).

4. Questi indicatori sono calibrati sui dati di Bologna, in base alle criticità rispettivamente per l'accumulo locale di PM<sub>10</sub> e per la formazione di ozono, ma si possono considerare utili in generale per l'individuazione di condizioni anomale che influenzano l'accumulo e la dispersione di inquinanti (vedi Annuario Ambientale Regionale 2006).

5. È definito come il prodotto dell'altezza di rimescolamento media giornaliera e dell'intensità media giornaliera del vento alla quota di 10 m.



La prima (a) mostra la simulazione effettuata nel completo anno meteorologico di riferimento. La seconda (b) nel semestre aprile-settembre, la terza nel semestre ottobre-marzo (c). Le distanze fra un anello e il successivo sono di 500 metri. Le mappe raffigurano i valori medi sui periodi di simulazione.

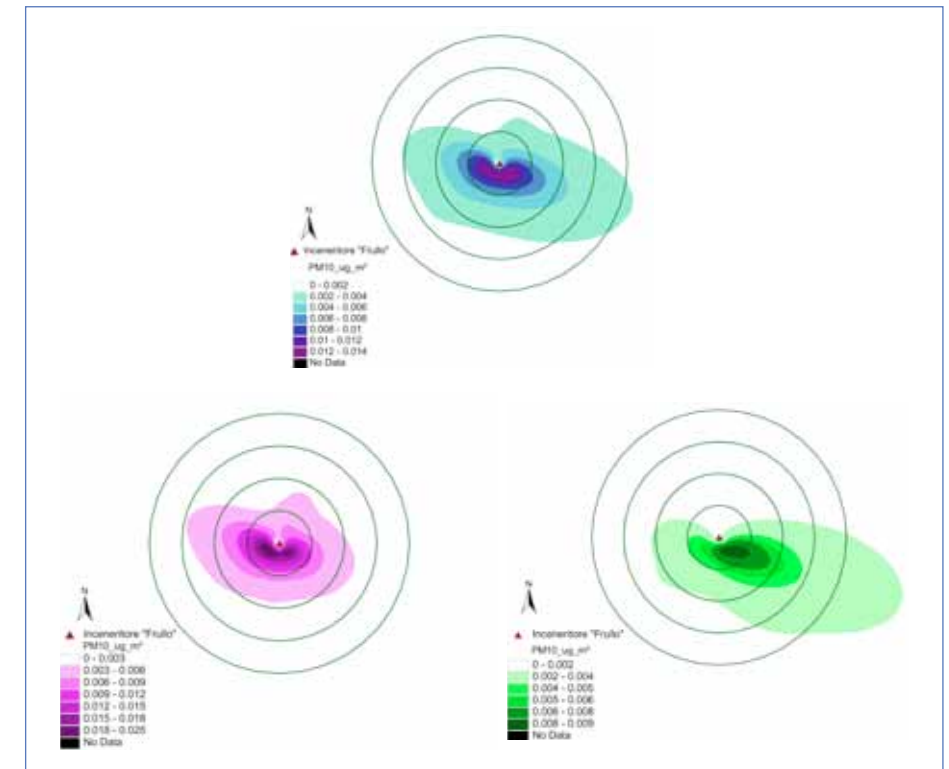
Le caratteristiche principali del modello utilizzato in questa fase sono descritte nel box sottostante:

### Box 2.2

#### Caratteristiche principali del modello ADMS-Urban

È un modello analitico stazionario avanzato di tipo gaussiano, con profilo verticale di concentrazione non-gaussiano in condizioni convettive; a differenza dei modelli gaussiani convenzionali non utilizza le classi di stabilità di Pasquill ma due parametri fisici misurabili che sono l'altezza dello strato rimescolato e la lunghezza di Monin-Obukhov. Gli algoritmi tengono conto della velocità del vento a seconda dell'altitudine, della turbolenza e della stabilità. Può gestire orografia mediamente complessa utilizzando un modulo basato sugli algoritmi del modello Flowstar. Può gestire la chimica degli ossidi di azoto (schema GRS) e degli ossidi di zolfo-solfato di ammonio (EMEP). Come molti modelli di matrice gaussiana soffre, però, il problema delle calme di vento e per valori di velocità del vento inferiori alla soglia di 0,75 m/s il modello riporta il valore a quello di soglia.

**Fig. 2.1** Simulazioni di polveri primarie emesse dall'Impianto del Frullo eseguite con ADMS-Urban 2.20 in tre periodi dell'anno di riferimento (2005): a) 12 mesi, b) aprile-settembre, c) ottobre-marzo. Gli anelli concentrici distano fra loro 500 m. Le mappe raffigurano i valori medi sui periodi.



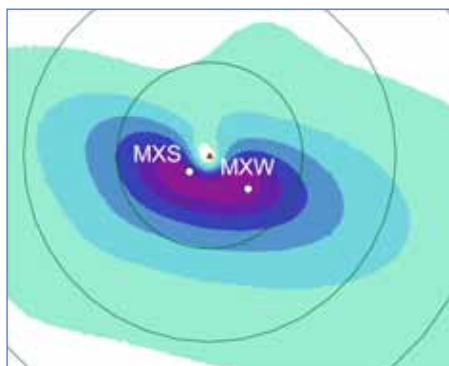
Dalle figure risulta evidente una caratteristica stagionale delle ricadute. In particolare i mesi “caldi” sono caratterizzati da ricadute più importanti in concentrazione e più limitate nello spazio, rispetto ai mesi “freddi”. La differenza “in peso” dei due semestri è tale da influenzare sensibilmente la morfologia della mappa media annuale, che assume una forma più simile alla mappa media “calda” rispetto a quella “fredda”.

Osserviamo la mappa annuale: è possibile individuare una regione di massima ricaduta. Tale area si situa nella parte sud di un intorno circolare di circa 300÷600 metri di raggio. È più prossima all'impianto nei mesi estivi, leggermente più distanziata nei mesi invernali, nei quali assume una forma leggermente polarizzata verso est-sud est (“lobo”).

La stazione dovrà essere posizionata all'interno di tale area, compatibilmente con i criteri tecnici e i vincoli reali (posizione di ostacoli come edifici, vegetazione, ecc. o posizione di rilevanti sorgenti di particolato, come strade, parcheggi, ecc.; possibili-

tà di utilizzo di suolo pubblico o privato, o altri criteri di fattibilità e praticità). Nell'area di massimo impatto del *Frullo* sono state posizionate due stazioni che chiameremo MXW e MXS<sup>6</sup>. Le posizioni sono riportate in Fig. 2.2, in sovrapposizione alla simulazione media annuale.

Fig. 2.2 Posizione delle due stazioni di massimo impatto dell'inceneritore del Frullo.



### Box 2.3

#### Posizionamento di una Stazione - riflessioni generali

*Osservando le mappe di ricaduta di una sorgente con emissione costante nel tempo, eseguite su differenti periodi temporali, sorgono spontanee alcune riflessioni. Quando si effettuano simulazioni long-term di periodi temporali via via più corti, le forme delle ricadute medie sul periodo possono discostarsi sensibilmente fra loro. Rispetto ai nostri scopi, questo fatto può influire sulla giusta localizzazione di una Stazione: se per un ipotetico monitoraggio di un anno è abbastanza lecita una posizione, essa non lo sarà con lo stesso grado di certezza per un periodo di sei mesi e, tanto meno, per periodi inferiori (di solito molto inferiori, per una campagna di monitoraggio). Se mantenessimo fissa una posizione, ottimizzata per un breve periodo di un certo anno, evidentemente potremmo incontrare anni più "fortunati" (che hanno una meteorologia simile, nello stesso periodo, all'anno scelto come "di riferimento"), e anni "meno fortunati", che semplicemente hanno una meteorologia diversa. È ovvio che man mano che si estende il periodo di monitoraggio, si avranno più probabilità di successo nella buona collocazione della Stazione, in quanto sarà più facile che si raggiunga una "statistica" di eventi meteorologici comparabile, per anni diversi, allo stesso periodo dell'anno scelto come riferimento. La struttura delle mappe sarebbe influenzata maggiormente, ma questo è ovvio, se, in aggiunta, la sorgente che si vuole studiare soffre di severe fluttuazioni emissive nel tempo, di saccoppiate fra le simulazioni e il periodo di monitoraggio reale.*

6. Si considerino per adesso i nomi di questi punti come delle semplici etichette. La scelta di tali etichette verrà spiegata in seguito.

Di converso, l'area ad "impatto trascurabile" dell'inceneritore sarà quella delimitata dall'interfaccia fra le gradazioni di colore ed il colore bianco, sempre osservando le simulazioni *long-term* (Fig. 2.1 a, b e c). Sarà comunque possibile definirla accuratamente, decidendo una soglia massima di concentrazione arbitraria ma comunque ragionevolmente "piccola" rispetto alle aree maggiormente impattate.

#### 1.4 Periodi di maggior impatto

Valutiamo quali sono i periodi di massimo impatto. Utilizzando simulazioni *short-term* (ST), cioè simulazioni che hanno in uscita le concentrazioni medie orarie sui punti recettori MXW e MXS, si possono calcolare le serie temporali degli impatti dell'inceneritore sui punti medesimi. In questo modo è possibile individuare, lungo tutto il corso dell'anno, quando si hanno le maggiori ricadute per questi punti recettori. A tale scopo è stata messa a punto una applicazione in ambiente Windows che ordina il numero degli eventi in cui si hanno le maggiori ricadute dall'inceneritore, a partire da un output ST. In uscita da questo programma si ottengono le frequenze dei primi 500 eventi di un'ora, sugli 8760 eventi orari presenti nei 12 mesi di simulazione.

Questi 500 eventi, maggiormente significativi dal punto di vista immissivo, sono stati caratterizzati dal punto di vista meteorologico a partire dallo stesso file meteo utilizzato nella simulazione. Da questi risultati si possono trarre le prime conclusioni: per questo tipo di impianto le ricadute nei punti recettori scelti avvengono soprattutto nei mesi estivi, nelle ore centrali della giornata, caratterizzate da venti deboli, elevati valori di  $H_{mix}^7$ ; in altre parole in condizioni di elevato rimescolamento termico. Queste caratteristiche sono state monitorate dunque per tutto il periodo delle campagne per garantire una certa quantità di eventi favorevoli alla raccolta di materiale proveniente dall'inceneritore in quelle stazioni.

Poiché le campagne sono state organizzate con campionamenti di 48 ore, si sono valutati anche i periodi maggiormente critici su questa base temporale.

#### 2. Aree di controllo - Posizionamento Stazioni

Una volta definiti sul territorio i punti "di massimo" e studiate le condizioni meteorologiche di ricaduta, si è proceduto alla definizione dei punti "di controllo". Per poter giungere a questa assegnazione è stato necessario uno studio modellistico di tutte le altre fonti emissive. In questo lavoro sono state prese in considerazione le seguenti fonti di emissione:

7. Altezza dello strato rimescolato o spessore dello strato limite planetario - PBL (Planetary Boundary Layer).

- traffico veicolare
- traffico off-road e allevamenti
- riscaldamento domestico
- industria e produzione energia

e non si sono considerati:

- i valori di concentrazione del fondo
- le condizioni al contorno del dominio
- la chimica dell'atmosfera.

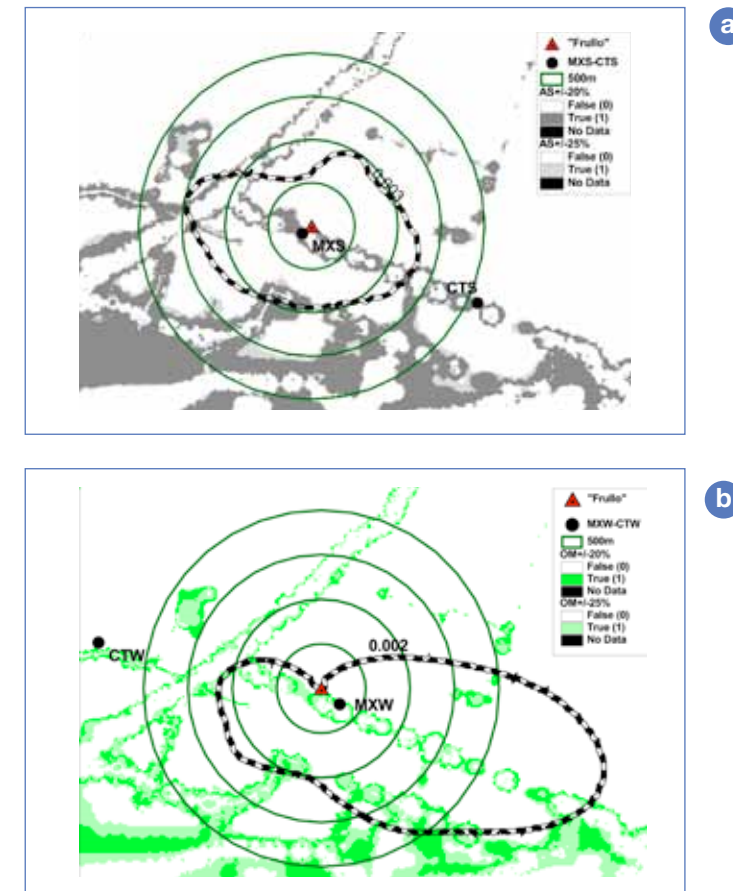
La simulazione su cui lavorare per definire la collocazione dei punti di controllo, è una simulazione comprendente “tutte le fonti tranne l'inceneritore”, ovvero è stato “spento” il solo impianto di incenerimento. Una volta effettuata questa simulazione, i cui dettagli tecnici sono illustrati nel documento finale della Azione 3 (Applicazione del modello ADMS-Urban alle aree con presenza di inceneritori RSU), si sovrappone a questa mappa una delle Stazioni di maggior ricaduta precedentemente individuata sul territorio.

Nelle coordinate della Stazione si calcola il valore di concentrazione generato da tutte le altre fonti. Si sceglie un margine di tolleranza di concentrazione e si individua un'area che abbia concentrazione compresa all'interno del margine di tolleranza stesso. Quest'area è una superficie in cui le immissioni delle altre sorgenti sono simili all'impatto delle stesse sorgenti nel punto di massimo che stiamo considerando. Se sovrapponiamo l'isolinea di impatto trascurabile a quest'area, si individua una porzione di territorio influenzata da tutte le sorgenti, tranne l'inceneritore, nello stesso modo del punto di massimo di ricaduta, entro il margine di tolleranza scelto. È qui che deve essere posizionata la Stazione di controllo<sup>8</sup>. Nel caso del *Frullo*, il margine di tolleranza che si è dovuto utilizzare, al fine di individuare i punti di controllo e rendere possibile il monitoraggio, è stato del 25% circa.

In Fig. 2.3 si riportano i risultati di questo procedimento con sovrapposte le isolinee di impatto trascurabile dell'inceneritore, relativamente al semestre caldo (a) e freddo (b).

8. Se si sovrappone l'isolinea di impatto trascurabile a quest'area e si ha intersezione nulla, oppure non è possibile, per i sovraccitati criteri tecnico-pratici, individuare una postazione di monitoraggio, occorre rimodulare il valore del margine di tolleranza.

Fig. 2.3 Simulazioni periodo a) caldo (aprile-settembre) e b) freddo (ottobre-marzo) con meteorologia di riferimento (2005). Sono sovrapposte le isolinee a bassa concentrazione per le simulazioni “solo inceneritore”, negli stessi periodi.

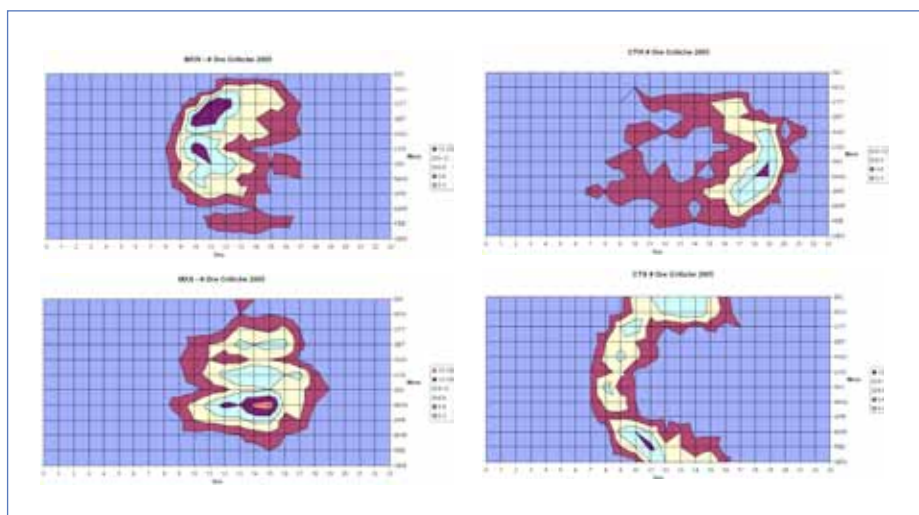


In questo progetto è stato deciso di effettuare due campagne di monitoraggio, una estiva e una invernale. Osserviamo nuovamente le Figg. 2.1 e 2.3. Sebbene entrambi i punti di massimo siano impattati soprattutto nel periodo estivo, il massimo MXW appartiene anche all'area di massimo impatto del semestre freddo. In conclusione l'accoppiamento massimo-controllo dei quattro punti è stato ottimizzato per i due semestri, trattando i due massimi come fossero appartenenti a due “lobi” separati. È comunque da ricordare che le concentrazioni al suolo di immissioni dall'inceneritore, nel periodo invernale, sono molto più basse rispetto a quelle estive (legende delle mappe di Fig. 2.1). Dalla Fig. 2.3 risulta chiaro che, sebbene CTW sia ancora un buon controllo nel periodo estivo, ciò non è altrettanto vero per CTS durante il periodo invernale.

In MXW sono stati installati molti strumenti (è stato definito, durante i periodi di campagne, “Supersito”). Su questo punto e il suo controllo verranno orientati in maniera più decisa i nostri sforzi di analisi di campioni.

Nella figura seguente (Fig. 2.4) sono stati messi a confronto i valori calcolati (simulazioni ST) di concentrazioni al suolo nei quattro punti (massimi e controlli), nell’arco dell’anno di riferimento (2005). Come si può notare vi è un forte disaccoppiamento temporale su base oraria degli episodi di ricaduta.

**Fig. 2.4** Confronti diretti tra le frequenze di accadimento degli episodi “critici orari” nei punti di massimo e nei relativi punti di controllo.



Si ricordi che, nella valutazione delle frequenze temporali di ricaduta (“episodi critici”), sono stati considerati i primi 500 eventi orari in ordine di importanza relativa, cioè in ogni immagine della Fig. 2.4 sono rappresentati i primi 500 episodi più critici *per ogni Stazione*. Rimane ovvio che le concentrazioni medie annuali nei punti MXS e MXW possano differire dalle concentrazioni medie nei punti CTS e CTW.

Alla luce delle simulazioni effettuate è possibile fare alcune osservazioni.

1. È interessante osservare i rapporti fra le immissioni di tutte le fonti e le immissioni del solo inceneritore. Consideriamo i calcoli sulle coordinate MXW riportati in Tab. 2.1.

Sulla base di quanto esposto è possibile scegliere le postazioni e i periodi di monitoraggio al fine di migliorare, almeno in linea teorica, il rapporto “segnale/disturbo”,

**Tab. 2.1** Immissioni primarie di polveri in MXW, calcolate per le diverse sorgenti del dominio del Frullo.

Periodo (2005)	Inceneritore [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Tutte le fonti	Rapporto
Anno	0.014	2.9	0.0048
Semestre caldo	0.025	2.4	0.010
Semestre freddo	0.009	3.4	0.003

dove il segnale, come abbiamo detto, è il segnale dell’inceneritore. Ma la stima delle polveri primarie immesse extra-inceneritore è comunque di due ordini di grandezza superiore a quella dell’inceneritore, nello stesso dominio.

È da ricordare infine che nella stima “tutte le fonti” non è stato considerato il fondo; questo è importante soprattutto per misure di polveri “fini” ( $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{10}$ ) e dunque i valori che si possono rilevare “sperimentalmente” sul campo, saranno ancora più elevati di quelli simulati, facendo crollare maggiormente i rapporti sopra riportati, a sfavore del segnale dell’inceneritore.

Considerando quanto detto, è chiaro che le valutazioni non possono essere basate solo su misure gravimetriche di concentrazioni di polveri, ma devono basarsi su analisi chimiche, anche molto sofisticate. La condizione ideale per “esaltare” il rapporto “segnale/disturbo” accade quando una sostanza è emessa principalmente dall’inceneritore, rispetto alle emissioni limitrofe e al fondo; cioè quando esiste una sostanza “marker” dell’impianto, e tale sostanza è rilevabile nei campioni ambientali nel territorio circostante l’impianto.

Si potrebbe giungere a conclusioni simili anche osservando l’inventario delle emissioni delle sorgenti considerate in questo studio. A tale riguardo sono di seguito riportati i dati di emissione nel dominio di calcolo. In particolare in Tab. 2.2 sono descritti i dati in tonnellate/anno di  $\text{PM}_{10}$  ed  $\text{NO}_x$  emessi dalle principali sorgenti presenti sul territorio, e che sono state prese in considerazione nelle simulazioni precedentemente menzionate. La Fig. 2.5 riporta invece gli stessi dati come percentuali. Risulterebbe già chiaro che l’inceneritore emette in ambiente una quantità in massa molto modesta rispetto alla somma delle quantità emesse dalle altre sorgenti. Sebbene non sia possibile spingersi alle valutazioni precedentemente raggiunte considerando le immissioni nel massimo di ricaduta dell’inceneritore, già con semplici valutazioni emissive si dovrebbe sospettare l’insufficienza della valutazione gravimetrica e la necessità di individuare un “marker” specifico.

**Tab. 2.2** Emissioni in tonnellate per anno [t/a] per le sorgenti considerate nel dominio di calcolo.

Sorgente	Nox [t/a]	PM <sub>10</sub> [t/a]
Riscaldamento	131.9	5.12
Industrie	91.7	62
Traffico	1935.8	168.4
Traffico off-road	59.7	9.42
Inceneritore	122.3	1.81

**Fig. 2.5** Grafici a torta delle emissioni nel dominio di calcolo.

2. Osserviamo i grafici di Fig. 2.4. Come si può vedere, per simulazioni su base oraria i punti di massimo e di controllo sono molto ben disaccoppiati fra loro, almeno su base teorica (limiti del modello matematico e della conoscenza della realtà). Questo, in altre parole, significa che un'ora critica per il massimo MXW non è critica per il suo controllo CTW e viceversa.

Quindi il massimo rendimento di una campagna orientata a discriminare il più possibile il contributo dell'inceneritore, prevederebbe la raccolta non solo in determinate posizioni spaziali (siti max-controllo) e periodi dell'anno (mesi estivi), ma anche in determinate ore del giorno (ore centrali della giornata estiva). In altre parole, se fosse possibile aumentare la risoluzione temporale della campagna e avere serie storiche su base oraria, sarebbe possibile isolare i momenti più "impattati" da quelli "meno

impattati" dall'inceneritore, eseguendo una simulazione a posteriori, con le emissioni e la meteorologia reale registrata durante la campagna. Le nostre campagne, invece, per motivi legati al numero e alla sensibilità strumentale delle analisi chimiche, sono state organizzate su base bigiornaliera allo scopo di raccogliere sufficienti quantità di particolato. I campioni analitici dunque sono integrati su 48h cioè due di (con alcune ore che hanno probabilità più alta di portare al punto recettore un buon contributo della sorgente di nostro interesse), e due notti. Questo effetto rende i campioni "impattati" meno "differenti" di quelli "non impattati", rispetto alle valutazioni su base oraria. Maggiore sarà il tempo di campionamento, maggiore sarà l'effetto "appiattimento".

## Progettazione sul campo

### Stazioni di monitoraggio del Frullo

Nel primo paragrafo di questo capitolo abbiamo visto come sono state posizionate sul territorio le coppie "massimo-controllo" relativamente al caso del *Frullo*. Il Progetto Monitor ha sempre previsto, sin dalla prima stesura (2007), un certo numero di siti di monitoraggio, oltre ai "massimi" e ai "controlli", per un totale di nove Stazioni (Regione Emilia-Romagna, 2008).

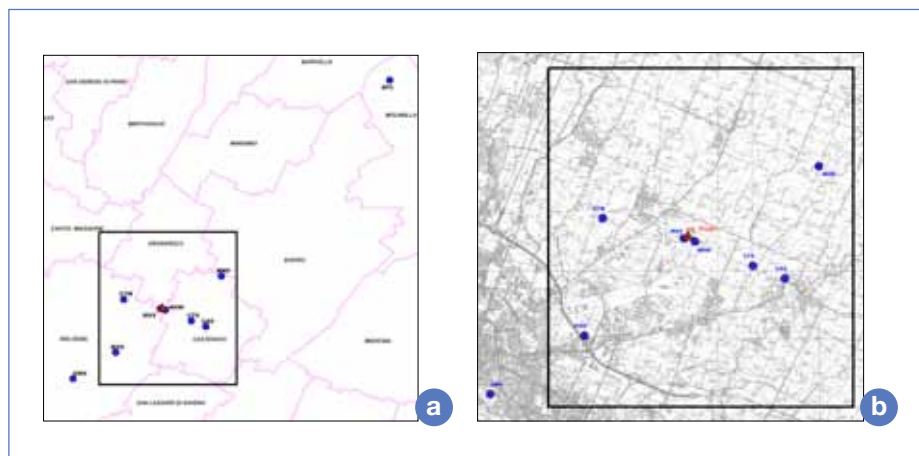
In Tab. 2.3 sono riportati i nomi, i nomi brevi e il Comune di appartenenza, la tipologia di tutti i punti di prelievo e dei campioni prelevati nei 9 siti di monitoraggio; nella Fig. 2.6 a,b gli stessi sono invece riportati sulla mappa.

Max1 e Max2 e i relativi controlli sono stati definiti secondo la metodologia descritta precedentemente. I siti di prelievo "massimo del dominio" e "minimo del dominio" si riferiscono a zone definite come tali dalla simulazione ADMS "tutte le fonti".

**Tab. 2.3** Stazioni di monitoraggio del Frullo.

Punto di indagine	Nome breve	Comune	Tipologia di campioni	Tipologia di campioni
1. Frullo est - Supersite	MXW	Granarolo	PTS-Puf, PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>1</sub>	zona massimo ricaduta inceneritore - max1
2. Calamosco	CTW	Bologna	PTS-Puf, PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>1</sub>	controllo del max1
3. Pianeta	MXD	Bologna	PTS-Puf, PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>1</sub>	zona massimo del dominio
4. Margherita	GMA	Bologna	PM <sub>2.5</sub>	area urbana
5. Veduro	MND	Castenaso	PM <sub>2.5</sub>	zona minimo del dominio
6. Frullo ovest	MXS	Granarolo	PM <sub>2.5</sub>	zona massimo ricaduta inceneritore - max2
7. Frullo 19-F19	CTS	Castenaso	PM <sub>2.5</sub>	controllo del max2
8. Castenaso	CAS	Castenaso	PM <sub>2.5</sub>	area suburbana
9. San Pietro Capofiume	SPC	Molinella	PM <sub>2.5</sub>	area rurale

**Fig. 2.6** a) Posizione delle stazioni di monitoraggio delle campagne “Frullo”; le linee rosa rappresentano i confini comunali; b) posizione delle prime otto stazioni (cfr. Tab.3). Il rettangolo nero rappresenta il confine del dominio di simulazione, di larghezza 8 km ed altezza 9 km.



La strumentazione utilizzata per il campionamento del particolato per le due campagne (PM<sub>1</sub>-PM<sub>2,5</sub>-PTS alto volume) è descritta nella tabella seguente (Tab. 2.4); i dettagli tecnici degli strumenti sono riportati in allegato A, assieme ad una breve descrizione.

**Tab. 2.4** Caratteristiche principali degli strumenti utilizzati per il prelievo delle polveri atmosferiche destinate ad analisi chimiche.

Particolato	Strumento		
	Modello	Fornitore	Supporti
PM <sub>1</sub>	Skypost PM	TCR Tecora	Filtro Ø=47 mm
PM <sub>2,5</sub>			
PTS	Echo HiVol		Filtro Ø=102 mm e PUF

### Campionamento

Nella Tab. 2.5 sono descritte sinteticamente le posizioni degli strumenti raccoglitori di particolato destinato alle analisi chimiche. Le tabelle sono schematiche, nel senso che descrivono che tipo di particolato viene raccolto, ma non entrano nello specifico sul numero di strumenti effettivamente presenti. Ad esempio, nella Stazione 1 (MXW) sono presenti in realtà 3 campionatori Skypost PM<sub>2,5</sub>, due destinati alle analisi chimiche, uno destinato a raccogliere particolato per test di cancerogenesi e mutagenesi (Lina Progettuale 5). I campionatori dunque, in alcune stazioni, si trovano “accoppiati”. Questo fatto rende possibile alcune considerazioni statistiche che saranno discusse più avanti e i cui dettagli tecnici sono riportati in Appendice B.

**Tab. 2.5** Disposizione degli strumenti sul campo di indagine.

Punto di indagine	Nome breve	Skypost PM <sub>2,5</sub>	SkypostPM <sub>1</sub>	HiVol PTS
1. Frullo est - Supersite	MXW	✓	✓	✓
2. Calamosco	CTW	✓	✓	✓
3. Pianeta	MXD	✓	✓	✓
4. Margherita	GMA	✓		
5. Veduro	MND	✓		
6. Frullo ovest	MXS	✓		
7. Frullo 19-F19	CTS	✓		
8. Castenaso	CAS	✓		
9. Sanpietro Capofiume	SPC	✓		

I campionamenti ad alto volume, eseguiti su filtro Ø=102 mm e PUF (spugna poliuretana), sono orientati alle analisi dei soli microinquinanti organici, diossine e policlorobifenili, con una frequenza di campionamento di 2+2+3 giorni/settimana.

I campioni relativi a 2+2 giorni, dopo indagine gravimetrica, sono uniti per un'unica determinazione chimico-analitica.

I restanti campionamenti (Skypost PM<sub>1</sub> e PM<sub>2,5</sub>) sono tutti di 24 h. Una volta effettuata la gravimetria, le indagini analitiche sono state condotte su due campioni di 24 h (48 h consecutive), a parte i campioni PM<sub>2,5</sub> provenienti da MXW, che sono stati invece analizzati sui filtri di 24h.

La durata delle campagne di monitoraggio è stata la seguente:

- I campagna, stagione calda: dal 2/6/2008 al 24/7/2008; per brevità sarà anche chiamata campagna “S” (*summer*);
- Il campagna, stagione fredda: dal 14/1/2009 al 13/3/2009; per brevità sarà anche chiamata campagna “W” (*winter*).

Nella seguente Tab. 2.6 è riportato il numero dei campioni destinati alle analisi chimiche e raccolti nelle due campagne; questi campioni sono stati divisi, per i casi PM<sub>1</sub> e PM<sub>2,5</sub>, in quattro aliquote che sono state inviate a diversi laboratori secondo lo schema illustrato in Appendice A.

Le analisi effettuate sul particolato PM<sub>1</sub> e PM<sub>2,5</sub> sono state:

- metalli e loro frazione idrosolubile;
- idrocarburi policiclici aromatici e loro nitro-derivati, alcani lineari a catena lunga, zuccheri, acidi carbossilici e bicarbossilici;
- carbonio totale e idrosolubile;
- anioni e cationi.

**Tab. 2.6** Numero di campioni per le analisi chimiche o biologiche delle campagne Monitor

Stazione	I campagna (2/6/2008-24/7/2008)				II campagna (14/1/2009-13/3/2009)				Totale
	PM <sub>2,5</sub>	PM <sub>1</sub>	HiVol PTS	PM <sub>2,5</sub> LP5	PM <sub>2,5</sub>	PM <sub>1</sub>	HiVol PTS	PM <sub>2,5</sub> LP5	
MXW	54	27	14	1	56	29	12	1	194
CTW	27	26	11	1	27	29	13	1	135
MXD	28	27	13		29	29	13		139
GMA	25			1	29			1	56
MND	28				29				57
MXS	27				29				56
CTS	27				29				56
CAS	27				29				56
SPC	10			1	10			1	22
TOT	253	80	38	4	267	87	38	4	771
	375				396				

### Controlli e verifiche durante le campagne

Durante lo svolgimento delle campagne sono stati attivati dei sistemi di **controllo** “off-line” dell’andamento delle campagne stesse che hanno previsto:

1. la pubblicazione di un bollettino meteo giornaliero a cura del Servizio Idro-Meteo-Clima di Arpa (SIMC), visibile a tutti i collaboratori, contenente i parametri meteorologici più importanti per la valutazione della ricaduta;
2. periodiche simulazioni ADMS-Urban Short Term sulle Stazioni di Monitoraggio per verificare la numerosità degli episodi “critici” nei punti recettori (Stazioni).

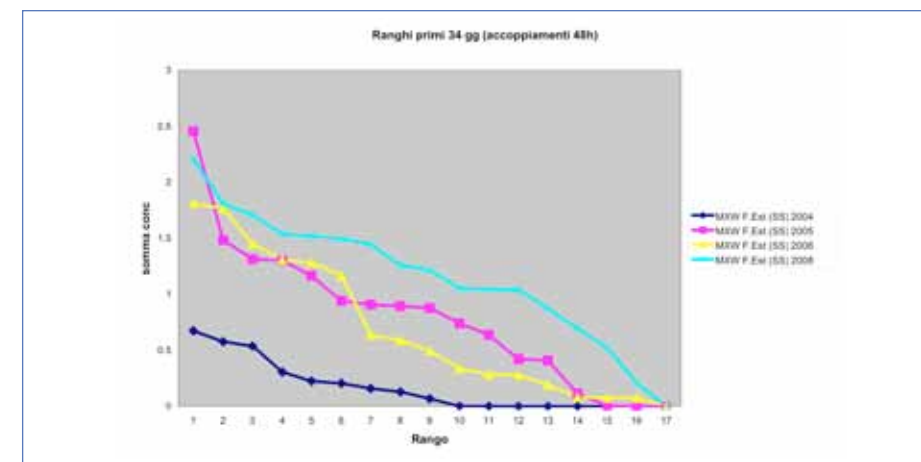
Infine, a conclusione della campagna, si è proceduto ad una **verifica** della effettiva distribuzione media della ricaduta per mezzo di simulazioni modellistiche Long Term sul periodo complessivo della campagna.

Il motivo per il quale sono state intraprese queste pratiche di controllo, dovuto al fatto che sia le posizioni che i periodi di monitoraggio, sono frutto di valutazioni effettuate a priori e valide in linea di principio per l’anno di riferimento (2005). Se la meteorologia presente nel periodo di monitoraggio reale fosse molto differente dalla meteorologia dello stesso periodo dell’anno preso come riferimento, si correrebbe il rischio di non avere la ricaduta prevista nelle coordinate in cui sono state posizionate le Stazioni di Monitoraggio (Box 2.3).

Nel caso in cui le condizioni meteorologiche fossero state molto diverse dall’anno di riferimento si sarebbe potuto decidere se prolungare le campagne nel caso in cui non si fosse verificato il raggiungimento del limite minimo di impatto prefissato prima delle campagne stesse. Tale limite è stato arbitrariamente fissato nel 10% di ore di ricaduta nel punto recettore definito come massimo, per il periodo dell’anno considerato “più critico” per gli impatti della sorgente. (Per una campagna estiva di circa due mesi devono verificarsi non meno di 70 episodi orari di ricaduta).

Poiché le analisi chimiche sono state effettuate principalmente su campioni di 48h, risulta necessario monitorare anche “l’accumulo” su questa base temporale<sup>9</sup>. Nella figura seguente si riporta uno studio sulle ricadute accumulate nelle 48 h durante le campagne S (in particolare durante i primi 17 periodi di osservazione, ovvero i primi 34 giorni di campagna).

**Fig. 2.7** Valutazioni di controllo sulla Campagna di Monitoraggio S (2008). Somme delle concentrazioni orarie dei primi 17 periodi di 48h, ottenute dalla simulazione ADMS-Urban ST sulle coordinate MXW al 34° giorno di campagna, ordinate in senso decrescente. Confronti con l’anno di riferimento (2005) e gli anni limitrofi ad esso, per lo stesso periodo.



I valori sono ordinati per magnitudo; si noti come il 2008 sia stato un anno migliore dello stesso 2005 per quanto riguarda la scelta del punto 1-Frullo Est (Supersite) MXW. In questo caso le emissioni della Sorgente nelle diverse simulazioni sono le stesse per tutti gli anni a confronto. A campagna conclusa sono state effettuate sia simulazioni ADMS-Urban Long-Term che simulazioni Lapmod (Enviroware). Lapmod è un modello lagrangiano tridimensionale acquisito proprio in ambito del Progetto Monitor da questa stessa Linea Progettuale e gestito dall’Azione 4. Una breve descrizione di questo modello si trova nel Box 2.4. Per la descrizione della catena modellistica completa si rimanda invece alla Relazione della Azione 4.

9. Alle domande: «qual è il campione di 48h più impattato dall’inceneritore?»; «è possibile stilare una classifica di campioni “più impattati” di altri?» abbiamo cercato di dare risposta costruendo un indicatore (I) che “integrasse”, cioè accumulasse la sostanza proveniente dall’inceneritore, sul filtro stesso. A partire dai dati di output orari di un qualunque modello di dispersione, per le coordinate scelte dall’operatore, il valore sommatoria di concentrazioni sul periodo di interesse è un buon indice di accumulo di materiale proveniente dalla sorgente simulata, nelle coordinate scelte. Se ordiniamo i risultati dal più alto al più basso, otteniamo una “lista di priorità” dei campioni più impattati. Nel confronto con la meteorologia di riferimento, si sono raccolti, per le coordinate MXW, campioni più impattati dall’inceneritore durante la campagna reale, rispetto alla campagna “di riferimento” simulata (2005) e anche rispetto alle eventuali campagne simulate negli anni adiacenti all’anno di riferimento (2004 e 2006). Si rimanda all’Appendice C per ulteriori chiarimenti.

**Box. 2.4****Caratteristiche principali del modello Lapmod**

Lapmod è un modello lagrangiano a particelle, tridimensionale e non stazionario, adatto a simulare la dispersione in atmosfera di sostanze inerti (non chimicamente reattive) emesse sia in fase gas che aerosol. Le particelle utilizzate per il calcolo sono spostate per effetto del vento e della turbolenza atmosferica. Ciascuna particella trasporta una frazione della massa d'inquinante emessa e ad ogni istante è possibile calcolare la concentrazione in corrispondenza dei punti recettori considerando la massa delle particelle. La parametrizzazione della turbolenza dipende dalle condizioni di stabilità: in condizioni neutre e stabili la turbolenza verticale è gaussiana, mentre in condizioni convettive è non-gaussiana; la turbolenza orizzontale è invece sempre gaussiana. Rispetto al modello ADMS-Urban non ha limitazioni sulla velocità minima del vento ma non considera la chimica degli inquinanti e richiede una meteorologia tridimensionale e completa sul periodo di simulazione.

Lapmod ha il pregio di gestire in esplicito le calme di vento, una condizione meteo non rara sul territorio oggetto di queste campagne. In Fig. 2.8 sono riportati i dati delle rose dei venti per i periodi di campagna (dati Calmet) e in Fig. 2.9 gli istogrammi delle velocità dei venti sugli stessi dati. Dalla Fig. 2.9 è possibile osservare che la percentuale di ore con velocità del vento inferiore alla soglia minima per ADMS-Urban (0,75 m/s) è pari al 12%, per entrambe le campagne.<sup>10</sup>

Con questi dati meteorologici sono state eseguite le simulazioni ADMS-Urban e le mappe sono state riportate in Fig. 2.9. In Fig. 2.10 sono invece riportate le mappe sullo stesso periodo effettuate con Lapmod. Il confronto è di tipo qualitativo ed orientato solo alla verifica della bontà della collocazione dei siti di prelievo. Si tenga infatti presente che le due catene modellistiche differiscono non solo per la classe del modello matematico (gaussiano o lagrangiano) ma anche per l'origine della meteorologia utilizzata. Infatti per ADMS-Urban è stata utilizzata una meteorologia puntuale proveniente dal preprocessore Calmet che interpola dati osservati al suolo e da radiosondaggi; per Lapmod sono stati usati invece i campi tridimensionali provenienti dall'architettura Cosmo-Lama accoppiata al modulo Cachi che si occupa del downscaling dei campi tridimensionali stessi sul dominio e l'intervallo temporale desiderati.

Poiché le simulazioni Lapmod sono state effettuate sulle emissioni del gas NO<sub>x</sub>, si sono riportate, per omogeneità, le mappe relative allo stesso inquinante anche per ADMS-Urban.

Fig. 2.8 Rose dei venti per i periodi di campagna a) S e b) W. Dati Calmet.

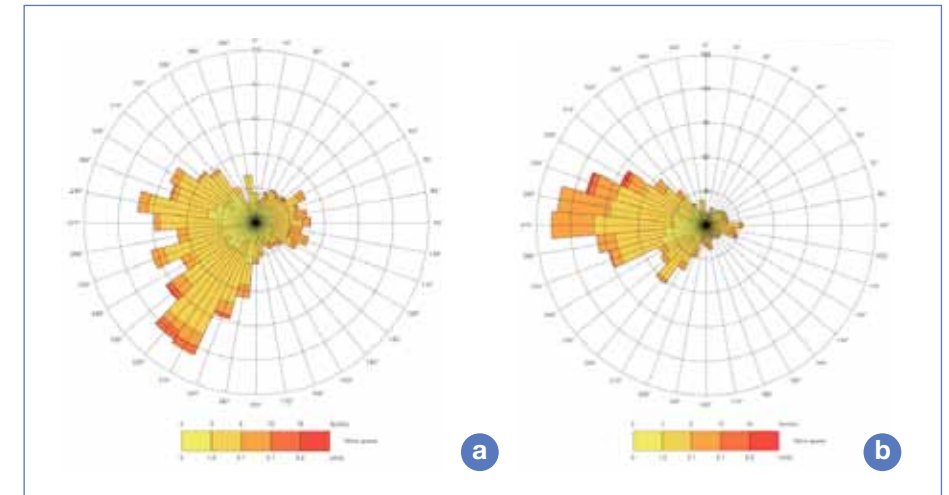
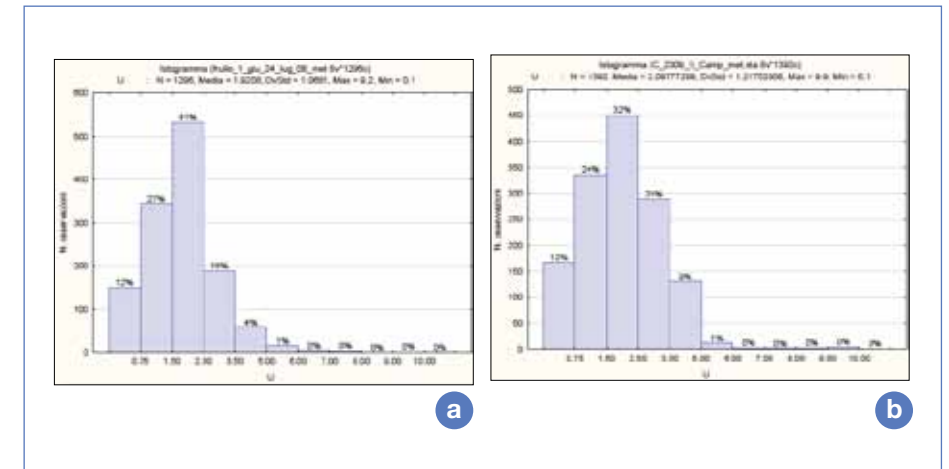


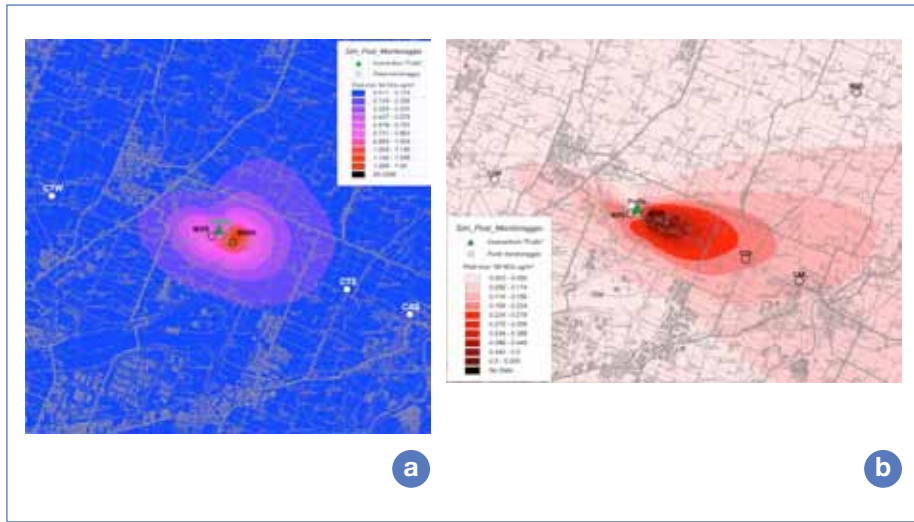
Fig. 2.9 Istogrammi delle velocità dei venti per i periodi di campagna a) S e b) W. Dati Calmet.



10. Per le velocità inferiori a questa soglia il modello riporta al valore di soglia la velocità del vento. (v. box 2.2).



**Fig. 2.10** Mappe di ricaduta ADMS-Urban LT per il periodo della campagna a) S e b) W, per gli ossidi di azoto emessi dall'impianto del Frullo durante le campagne di monitoraggio.

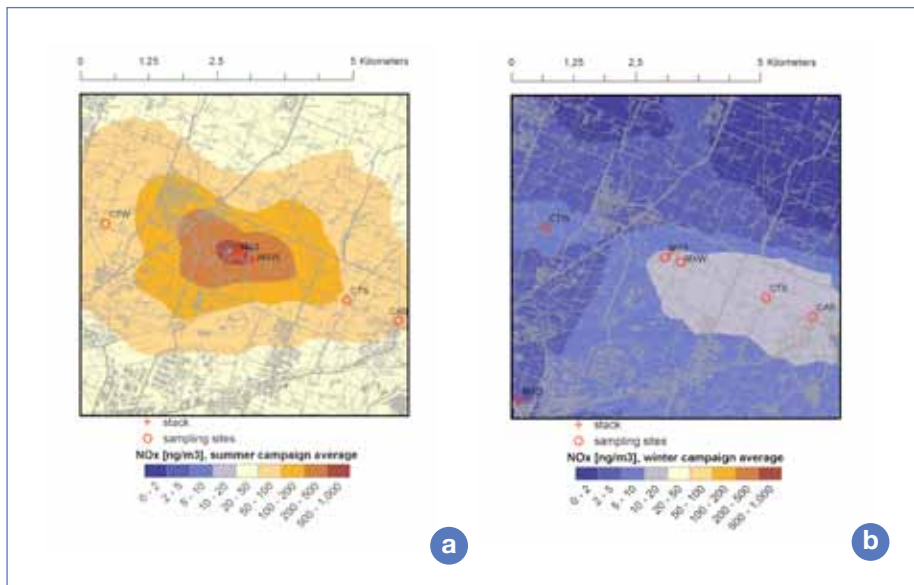


(Si faccia particolare attenzione al fatto che nelle figure 2.9 e 2.10 le scale sono diverse e differiscono di un fattore 1000).

Dal punto di vista della buona collocazione delle Stazioni di monitoraggio, Lapmod conferma i risultati ottenuti da ADMS-Urban.

Come è stato detto, ADMS-Urban è uno strumento maneggevole che usa una meteorologia puntuale e Lapmod invece è uno strumento più raffinato che necessita di una meteorologia tridimensionale e elevato tempo macchina. Per questo motivo il controllo dell'andamento delle campagne è stato eseguito con il primo strumento e solo a posteriori si è effettuata un'unica simulazione con il secondo. Con Lapmod è stata effettuata anche una simulazione delle ricadute orarie sui punti recettori (le Stazioni di monitoraggio). Per mezzo di queste simulazioni è stato possibile stimare quali campioni fossero i più impattati dall'inceneritore (Appendice C).

**Fig. 2.11** Mappe di ricaduta Lapmod per il periodo della campagna a) S e b) W, per gli ossidi di azoto emessi dall'impianto del Frullo durante le campagne di monitoraggio.





### 3 | Elaborazione dei dati sperimentali

#### Gravimetrie

I primi dati analizzati sono stati quelli gravimetrici. Lo scopo delle campagne di monitoraggio è verificare se vi siano differenze significative fra i valori analitici registrati nelle differenti Stazioni. Prima di ogni considerazione sulle differenze fra le Stazioni, è però doveroso esaminare la varianza di risposta degli strumenti coinvolti nel procedimento analitico, compreso il campionamento.

Per le campagne di monitoraggio del Frullo sono stati acquistati 16 nuovi campionatori Skypost (Appendice A) ed è stato utilizzato un campionatore Skypost già presente nella rete di monitoraggio della qualità dell'aria (SPC), della generazione precedente.

Sia il procedimento di caricamento e scaricamento filtri nei campionatori automatici, sia il pretrattamento filtri prima delle valutazioni ponderali, cioè i tempi e i modi di essiccazione, sono stati accuratamente valutati e standardizzati prima dell'inizio della campagna; infine si è usata la stessa bilancia analitica<sup>11</sup> per tutte le determinazioni. In questo modo, per gli stessi periodi di campionamento di due differenti campionatori nella stessa Stazione, ogni variazione di misura è stata direttamente imputata a diversità di campionamento. La valutazione di accuratezza di campionamento è stata effettuata su sei coppie di strumenti presi a caso ma posizionati negli stessi siti due a due.

Lo studio è descritto in dettaglio in Appendice B. I risultati sono i seguenti: tutti i campionamenti accoppiati hanno fornito valori non differenti fra loro in maniera statisticamente significativa, tranne:

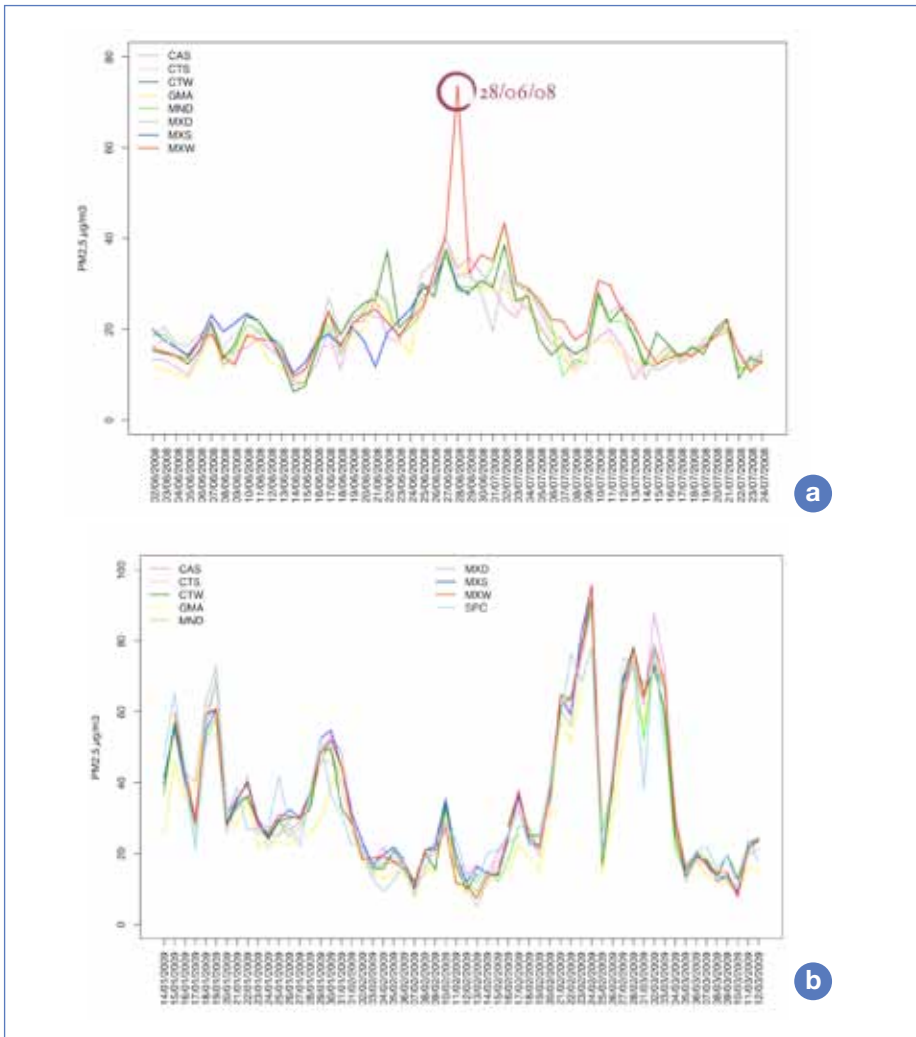
1. due delle tre coppie di strumenti posti nella stazione MXW, a causa di uno strumento (codice 58, vedi App. B) che risulta significativamente differente sia dal secondo che dal terzo strumento;
2. la coppia di strumenti posti a SPC, sito nel quale sono stati accoppiati due strumenti Skypost Tecora di due differenti generazioni. La media delle differenze per questa coppia raggiunge  $4,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (per le altre coppie mediamente si registra  $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). In termini relativi una differenza di 15,7%.

11. Bilancia analitica alla 5ª cifra decimale (risoluzione 10  $\mu\text{g}$ ).

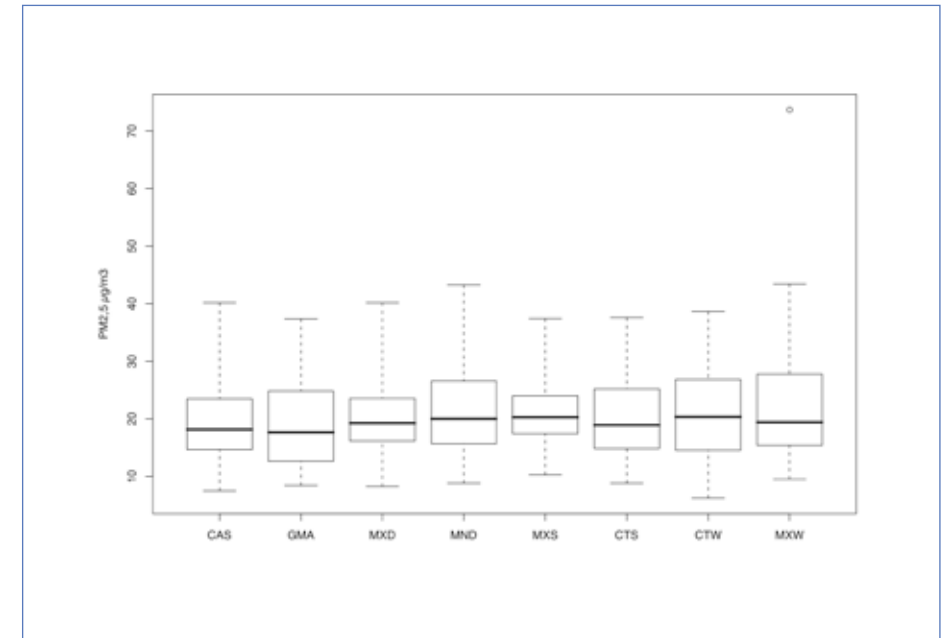
I campioni effettuati con questi strumenti sono stati esclusi dalla analisi dei dati. Infatti, come sarà più chiaro in seguito, la massima variazione di polverosità fra sito e sito è stata di  $5,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nella stagione invernale (V), mentre le variazioni medie fra sito e sito delle due campagne sono state di  $2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per la seconda (W) e  $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per la prima (S). Quindi una variazione interstrumentale di  $4,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  risulta non accettabile per le valutazioni scopo di questo lavoro.

Di seguito sono riportate le serie storiche delle misure di polverosità delle due campagne in termini di particolato  $\text{PM}_{2,5}$ .

**Fig.3.1** Serie storiche delle concentrazioni di polveri  $\text{PM}_{2,5}$  nelle diverse Stazioni di monitoraggio; a) prima campagna (S), b) seconda campagna (W). È stato evidenziato il picco di polverosità del giorno 28 giugno 2008 nella serie storica (S).



**Fig.3.2**  $\text{PM}_{2,5}$ : valori medi, primo e terzo quartile, 3 per la distanza interquartile e valori esterni a tali range per i vari siti, durante la prima campagna (S).



In Fig. 3.2 si riporta il boxplot dei dati misurati relativamente alla prima campagna (S). Per questa campagna occorre mettere in evidenza che è andato perso circa il 50% dei dati della Stazione MXS per un problema strumentale al campionatore. Per evidenziare la diversa numerosità del dato su MXS, si riporta un asterisco sulla sigla del sito (Tab. 3.1, tabella di correlazione).

Inoltre l'alta concentrazione di polveri del 28/6/08 al sito MXW è dovuta ad attività agricole di trebbiatura. Il campionamento di questo giorno per questo sito è stato invalidato e dunque si è proceduto alle analisi statistiche per la valutazione delle differenze fra i siti. Più avanti sono riportate le stesse elaborazioni (Fig. 3.3 e Tab 3.2), per quanto riguarda la seconda campagna (W). Le correlazioni risultano molto elevate tra tutti i siti, sia d'estate che d'inverno. D'estate la correlazione media tra tutte le coppie di strumenti è 0.844 ed è sempre compresa tra 0.713 (MXS con CTW) e 0.933 (CAS con GMA)<sup>12</sup>.

12. Le correlazioni tra gli andamenti temporali sono state calcolate considerando, per ogni coppia di strumenti, il più ampio insieme di dati disponibile, per cui non sono state calcolate sugli stessi giorni per ogni coppia, a causa di dati mancanti in giorni diversi.

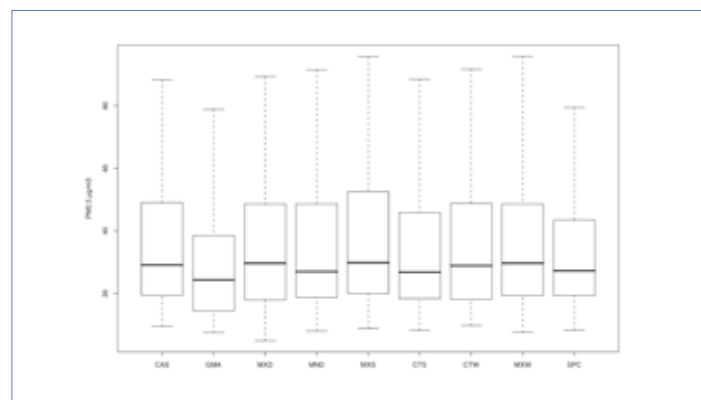
Durante la seconda campagna la correlazione è mediamente più elevata<sup>13</sup>. La correlazione media tra tutte le coppie di strumenti è 0.965 ed è sempre compresa tra 0.887 (SPC con GMA) e 0.992 (MXS con CTS).

Tab. 3.1 Correlazioni tra i campionatori Skypost con testa PM<sub>2.5</sub> durante la campagna S.

R	CAS	GMA	MXD	MND	MXS*	CTS	CTW	MXW
CAS								
GMA	0.933							
MXD	0.821	0.845						
MND	0.822	0.871	0.865					
MXS*	0.826	0.776	0.800	0.751				
CTS	0.883	0.909	0.855	0.924	0.777			
CTW	0.780	0.854	0.873	0.885	0.713	0.878		
MXW	0.842	0.865	0.870	0.915	0.789	0.853	0.847	
Media	0.844	0.865	0.847	0.862	0.776	0.868	0.833	0.854
Min	0.780	0.776	0.800	0.751	0.713	0.777	0.713	0.789
Max	0.933	0.933	0.873	0.924	0.826	0.924	0.885	0.915

In Fig. 3.4 sono riportati i grafici a barre che rappresentano il valore medio di PM<sub>2.5</sub> di ogni sito durante le campagne. Le medie sono state calcolate sui soli giorni per cui non si osservavano dati mancanti per nessuno dei siti considerati, in modo da poter effettuare correttamente un confronto tra siti (42 valori su 24h per la campagna estiva e 50 per la campagna invernale).

Fig. 3.3 PM<sub>2.5</sub>: valori mediani, primo e terzo quartile, 2 per la distanza interquartile per i vari siti, durante la seconda campagna (W).

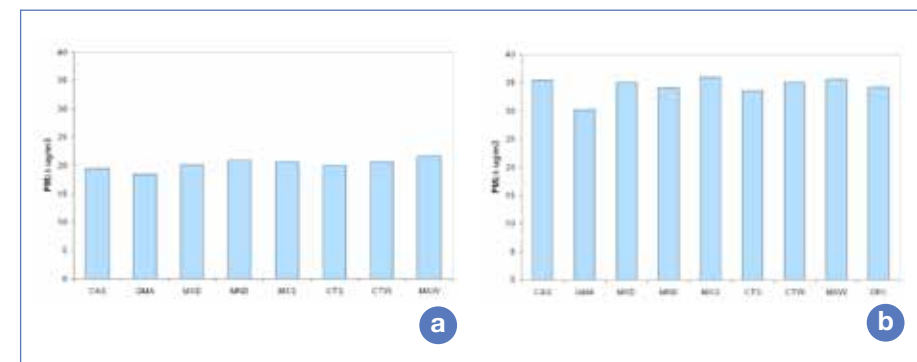


13. È importante osservare che durante la stagione fredda le concentrazioni di polveri possono anche assumere valori elevati e dunque il range delle concentrazioni giornaliere è solitamente più esteso rispetto alla stagione calda. In questo modo fra i diversi siti si possono avere coefficienti di correlazione lineare leggermente più elevati anche per "effetto range". Questo però può non giustificare completamente l'aumento di correlazione invernale, che può essere dovuta anche ad altri fattori, come ad esempio un aumento del fondo in maniera uniforme e sincrona in tutti i siti.

Tab. 3.2 Correlazioni tra i campionatori Skypost con testa PM<sub>2.5</sub> durante la campagna W.

R	CAS	GMA	MXD	MND	MXS*	CTS	CTW	MXW	SPC
CAS									
GMA	0.973								
MXD	0.978	0.983							
MND	0.977	0.946	0.964						
MXS*	0.985	0.955	0.979	0.986					
CTS	0.986	0.956	0.972	0.986	0.992				
CTW	0.974	0.946	0.968	0.981	0.989	0.988			
MXW	0.987	0.966	0.980	0.983	0.991	0.988	0.988		
SPC	0.926	0.887	0.901	0.949	0.921	0.930	0.939	0.932	
Media	0.973	0.952	0.966	0.972	0.975	0.975	0.972	0.977	0.923
Min	0.926	0.887	0.901	0.946	0.921	0.930	0.939	0.932	0.887
Max	0.987	0.983	0.983	0.986	0.992	0.992	0.989	0.991	0.949

Fig. 3.4 Valori medi di PM<sub>2.5</sub> durante a) la campagna S e b) la campagna W.

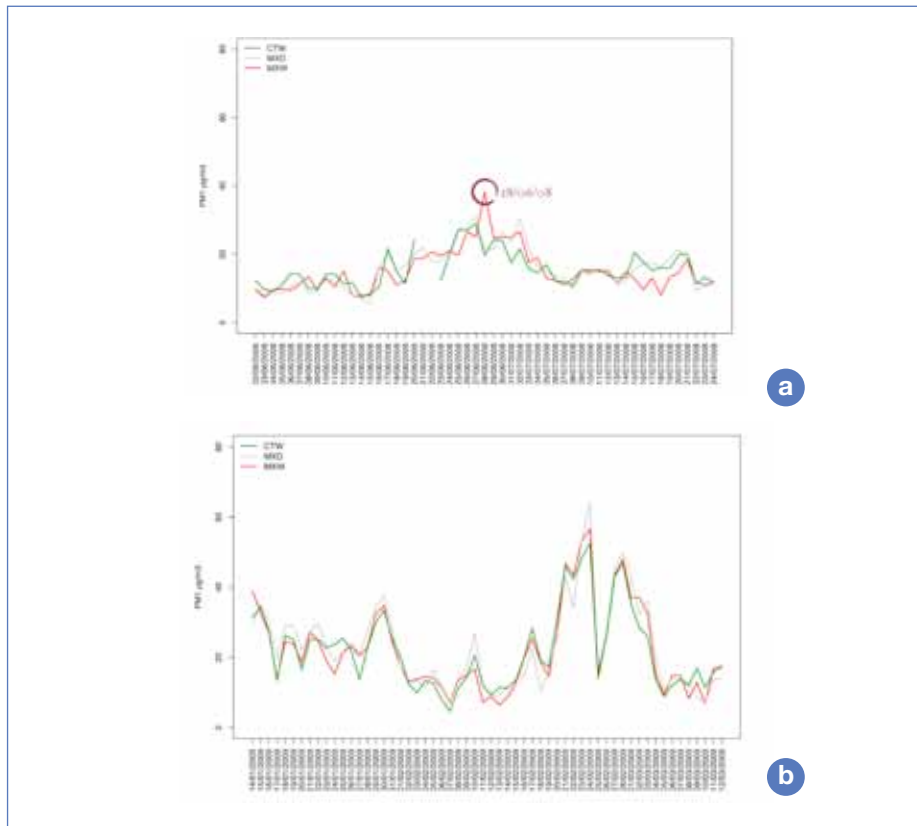


Consideriamo l'analisi dei dati per il particolato PM<sub>1</sub>. I campionatori PM<sub>1</sub> erano presenti nei siti MXW, CTW e MXD come riassunto in Tab. 2.5.

Analogamente a quanto effettuato per il PM<sub>2.5</sub>, in corrispondenza della trebbiatura del grano (28 giugno 2008), anche per il PM<sub>1</sub>-MXW si è proceduto ad invalidare il valore di concentrazione di questo giorno per i successivi confronti tra siti.

Nella successiva Fig. 3.5 sono riportate le serie storiche delle concentrazioni di polveri PM<sub>1</sub> durante le due campagne.

**Fig. 3.5** Serie storiche delle concentrazioni di polveri PM<sub>1</sub> nelle diverse Stazioni di monitoraggio; a) prima campagna (S), b) seconda campagna (W). È stato evidenziato il picco di polverosità del giorno 28 giugno 2008 nella serie storica (S).



Nelle Tab. 3.3 e 3.4 sono riportati i valori di correlazione fra i diversi siti. Le correlazioni risultano sempre abbastanza alte, con valori più elevati d'inverno (R maggiore di 0.93) che d'estate (R maggiore di 0.74).

**Tab. 3.3** Correlazioni tra i campionatori Skypost con testa PM<sub>1</sub> durante la campagna S.

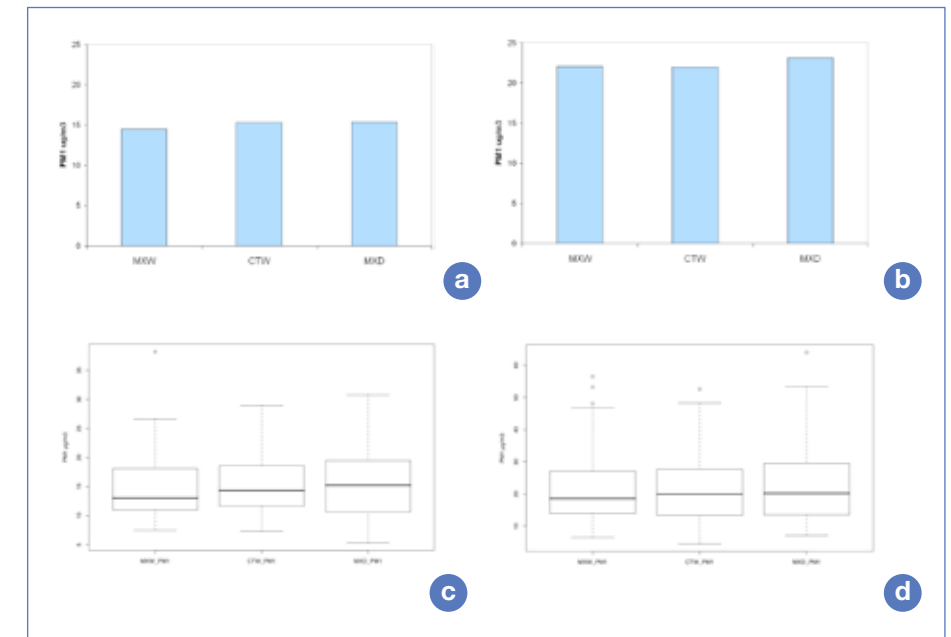
R	MXW	CTW	MXD
MXW	1	0.749	0.859
CTW	0.749	1	0.884
MXD	0.859	0.884	1

**Tab. 3.4** Correlazioni tra i campionatori Skypost con testa PM<sub>1</sub> durante la campagna W.

R	MXW	CTW	MXD
MXW	1	0.965	0.952
CTW	0.965	1	0.938
MXD	0.952	0.938	1

Nella Fig. 3.6 (a,b) sono riportati i valori medi di ogni sito, per ogni campagna. I valori medi sono stati calcolati sui soli giorni per cui non si osservano dati mancanti per nessuno dei siti considerati, in modo da poter effettuare correttamente un confronto tra siti (51 valori su 24h per la campagna S e 58 valori su 24h per la campagna W). Sempre in Fig. 3.6 (c,d) sono riportati i boxplot con evidenziati i valori mediani, il 1° e il 3° quartile e 1,5 la distanza interquartile.

**Fig. 3.6** Valori medi di PM<sub>1</sub> durante a) la campagna S e b) la campagna W. Valori mediani, primo e terzo quartile, ultimo valore entro 1.5 la distanza interquartile e valori esterni a tali range per i vari siti durante c) la campagna S e d) la campagna W.



Per quanto riguarda i dati PTS derivanti dai campionatori Alto Volume, il dato non è stato analizzato statisticamente come PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>1</sub> a causa della scarsa risoluzione temporale: lo scopo primario di questo campionamento è stato quello di procurare sufficiente campione per le indagini di microinquinanti organici PCB, diossine e furani, come verrà spiegato in seguito.

### Valutazioni delle differenze fra i siti

Per valutare la significatività delle differenze tra i siti, si è utilizzato il t-test per dati appaiati tra tutte le coppie di siti.

#### PM<sub>2,5</sub>

Per tener conto dell'errore sperimentale (App. B), si è testato se la media delle differenze per ciascuna coppia di siti fosse significativamente diversa non da zero, ma da 2 µg/m<sup>3</sup>, che è la media delle differenze riscontrate tra gli skypost collocati nello stesso sito. I risultati del t-test sono riportati nella Tab 3.5 per la campagna S e nella Tab. 3.6 per la campagna W.

A conclusione di queste valutazioni sul PM<sub>2,5</sub>, possiamo affermare che:

1. durante la campagna S la concentrazione di particolato PM<sub>2,5</sub> non risulta differente tra tutti i siti esaminati, considerando un intervallo di confidenza del 95%, a parte la coppia MXW-GMA (il valore medio di GMA è inferiore);
2. durante la campagna W la concentrazione di particolato PM<sub>2,5</sub> non risulta differente tra tutti i siti esaminati a parte GMA, considerando un intervallo di confidenza del 95%; GMA mostra il valore minimo di concentrazione media (Fig. 3.4 a,b).

Tab. 3.5 Test t per dati appaiati - p-value - Campagna S - PM<sub>2,5</sub>

p-value	CAS	GMA	MXD	MND	MXS*	CTS	CTW
CAS							
GMA	0.998						
MXD	0.910	0.672					
MND	0.764	0.259	0.999				
MXS*	0.761	0.385	0.991	0.986			
CTS	0.998	0.937	0.995	0.991	0.974		
CTW	0.724	0.332	0.999	1.000	0.978	0.965	
MXW	0.228	0.016	0.923	0.996	0.997	0.553	0.981

Tab. 3.6 Test t per dati appaiati - p-value - Campagna W - PM<sub>2,5</sub>

p-value	CAS	GMA	MXD	MND	MXS*	CTS	CTW	MXW
CAS								
GMA	0.000							
MXD	0.991	0.000						
MND	0.697	0.029	0.836					
MXS*	1.000	0.000	0.975	0.511				
CTS	0.593	0.048	0.799	1.000	0.335			
CTW	1.000	0.001	0.998	0.954	1.000	0.936		
MXW	1.000	0.000	1.000	0.795	1.000	0.697	1.000	
SPC	0.746	0.047	0.837	0.974	0.657	0.937	0.852	0.746

#### PM<sub>1</sub>

Diversamente al caso PM<sub>2,5</sub>, per il PM<sub>1</sub> non è stato possibile effettuare alcuna verifica sperimentale della variabilità interstrumentale. Ciononostante è stato comunque possibile effettuare le valutazioni conclusive. A tale riguardo si sono avanzati tre scenari ipotetici:

A: ipotesi limite *della stessa variabilità inter-strumentale* del PM<sub>2,5</sub> (2 µg/m<sup>3</sup>): in questo caso, al 95% di confidenza, le differenze tra le concentrazioni medie misurate nei siti risultano fra loro non significative (Tab. 3.7 a,b);

B: ipotesi limite di *nessuna variabilità interstrumentale*. In altre parole nessuna discrepanza sistematica fra i campionatori. Con questa ipotesi si verifica che MXD è il sito più impattato di polveri PM<sub>1</sub>, per la sola campagna della stagione fredda (W). In altre parole, la differenza di MXD con gli altri due siti è statisticamente significativa, con intervallo di confidenza pari al 95% (Tab. 3.8 a,b);

C: si è cercato il valore soglia della discrepanza sistematica che i campionatori PM<sub>1</sub> dovrebbero avere, per rendere la concentrazione media di MXD significativamente differente dalle medie degli altri siti. Tale valore è 0,2 µg/m<sup>3</sup>.

Si può quindi concludere che, a meno di ipotizzare un errore sperimentale sul PM<sub>1</sub> inferiore a 0,2 µg/m<sup>3</sup>, (quindi di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quello sperimentalmente riscontrato sugli Skypost con testa PM<sub>2,5</sub>), le differenze tra i siti risultano non significative.

Si evidenzia, infine, che la differenza tra il valore massimo e minimo delle concentrazioni medie è solo di 1,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Fig. 3.6 a,b)<sup>14</sup>.

**Tab. 3.7** Correlazioni tra i campionatori Skypost con testa  $\text{PM}_{10}$  durante la campagna a) S e b) W, considerando la discrepanza sistematica fra i campionatori  $\text{PM}_{10}$  uguale a quella sperimentalmente misurata fra i campionatori  $\text{PM}_{2,5}$ .

a	p-value	MXW	CTW	MXD
	MXW		0.986	0.993
	CTW	0.986		1.000
	MXD	0.993	1.000	

b	p-value	MXW	CTW	MXD
	MXW		1.000	0.982
	CTW	1.000		0.940
	MXD	0.982	0.940	

**Tab. 3.8** Correlazioni tra i campionatori Skypost con testa  $\text{PM}_{10}$  durante la campagna a) S e b) W, considerando nulla la discrepanza sistematica fra i campionatori.

a	p-value	MXW	CTW	MXD
	MXW		0.194	0.137
	CTW	0.194		0.447
	MXD	0.137	0.447	

b	p-value	MXW	CTW	MXD
	MXW		0.341	0.036
	CTW	0.341		0.030
	MXD	0.036	0.030	

A conclusione di queste analisi statistiche possiamo dire che i siti sono tutti non significativamente dissimili, dal punto di vista della polverosità  $\text{PM}_{2,5}$ , tranne il sito Giardini Margherita (GMA) che nella prima campagna (S) si differenzia solo dal sito Frullo Est (MXW), mentre nella seconda campagna (W) si differenzia da tutti i siti di monitoraggio. Frullo Est (MXW) ha il valore medio massimo, e Giardini Margherita ha il valore medio minimo, per entrambe le campagne. Sono da sottolineare gli alti valori di coefficiente di correlazione fra tutti i siti, segno anch'esso del fatto che gli andamenti di concentrazione di polveri potrebbero essere in massima parte guidati da eventi di scala più elevata rispetto a quella delle nostre campagne. Il fatto che GMA mantenga valori mediamente più bassi, seppur ben correlati con tutti gli altri siti, fa pensare che sia sotto l'influenza di una micrometeorologia peculiare, capace di diluire il tenore di polverosità.

La campagna invernale (W) registra valori medi di polverosità più elevati rispetto la

14. È utile ricordare che, al diminuire delle dimensioni del particolato, il parametro concentrazione in massa risulta sempre meno significativo a scapito della concentrazione numerica delle particelle. Valutazioni sulla concentrazione numerica sono presentate in un documento a parte, nel quale però non sono coperti gli stessi periodi temporali delle campagne  $\text{PM}_{2,5}$  e  $\text{PM}_{10}$ , e il range dimensionale delle particelle analizzate copre solo una frazione del  $\text{PM}_{10}$ . Ciononostante è interessante valutare l'indicatore concentrazione numerica delle particelle submicrometriche per i tre siti qui considerati per il  $\text{PM}_{10}$  e si rimanda il lettore a tale documento.

campagna estiva (S), e questo è un comportamento atteso, in quanto l'inquinamento da polveri è più critico nella stagione fredda.

Per quanto riguarda il  $\text{PM}_{10}$  non si possono distinguere con certezza i diversi siti. Gli indizi porterebbero a identificare il sito Pianeta (MXD) come più impattato di polveri fini per la stagione invernale, ma non è stato possibile evidenziare con l'indagine gravimetrica una qualsiasi differenza fra le Stazioni, per questa granulometria.

### Delta

L'analisi statistica è stata approfondita ulteriormente partizionando i campioni in due classi: i campioni appartenenti ai giorni che chiamiamo "più critici" dagli altri che chiamiamo "meno critici". Il metodo per definire un periodo "più critico" degli altri è quello per il quale si ritiene che le ricadute dall'inceneritore siano state marcatamente più alte nel massimo di ricaduta rispetto al suo controllo. Per identificare tali periodi si sono calcolate le concentrazioni orarie degli ossidi di azoto provenienti dall'inceneritore, nei due siti MXW e CTW, mediante una simulazione realizzata con il modello lagrangiano a particelle Lapmod<sup>15</sup>.

Lo scopo di questa suddivisione è quello di aumentare la sensibilità del metodo nel cercare le differenze fra siti, quando queste sono dovute alla sorgente oggetto del nostro interesse. Ovviamente questo metodo si può applicare solo quando vengono osservate le procedure di scelta dei punti di campionamento descritte precedentemente in questa relazione e solo per i punti recettori di massimo e relativo controllo. Ci si basa infatti sull'ipotesi che il valore medio di concentrazione di polveri ambientali, generate da tutte le fonti tranne l'inceneritore, sia uguale in entrambi i siti, massimo e controllo.

L'indicatore utilizzato per la classificazione è la differenza tra le concentrazioni calcolate sul sito MXW e quelle calcolate sul sito CTW, cumulate sulle 24 h (in quanto i campionamenti gravimetrici sono relativi ad un periodo di 24 h)<sup>16</sup>.

Poiché ci riferiamo a 24 valori medi orari cumulati, chiamiamo questo indicatore Delta24. Su Delta24 è stato applicato un algoritmo di cluster analysis "attorno a medoidi" (Kaufman and Rousseeuw, 1990). Poiché, date le diverse condizioni meteo,

15. Per questa valutazione sono state anche effettuate simulazioni di ricaduta di polveri con ADMS-Urban in modalità Short Term. Tali simulazioni sono risultate per molti casi in accordo con quelle effettuate tramite Lapmod per il parametro  $\text{NO}_x$ . In ultima analisi è stata utilizzata la simulazione con il modello lagrangiano Lapmod, poiché questo strumento è in generale più adatto a studiare simulazioni di breve periodo e soprattutto per condizioni meteorologiche particolari (come ad esempio le calme di vento) che si sono presentate durante le campagne.

16. In sostanza l'indicatore Delta è formalmente simile all'indicatore cumulato (I); in Delta però si accumulano le differenze fra le concentrazioni calcolate nel punto di massimo rispetto al controllo (v. Appendice C).

l'indicatore assume valori assai diversi in estate e in inverno, la classificazione è stata fatta separatamente per le due campagne. Anche l'analisi del Delta24 che ne discende, perciò, può solo essere condotta separatamente per le due campagne.

Nella prima campagna (S) si sono identificati 19 "giorni critici" e 29 "non critici".

Nella seconda campagna (W) l'algoritmo identifica un solo giorno critico (15 gennaio); applicando l'algoritmo ai rimanenti giorni di campagna, si identificano altri 6 "giorni più critici" dei rimanenti. Dunque per la seconda campagna abbiamo 7 "giorni critici" e 46 "non critici".

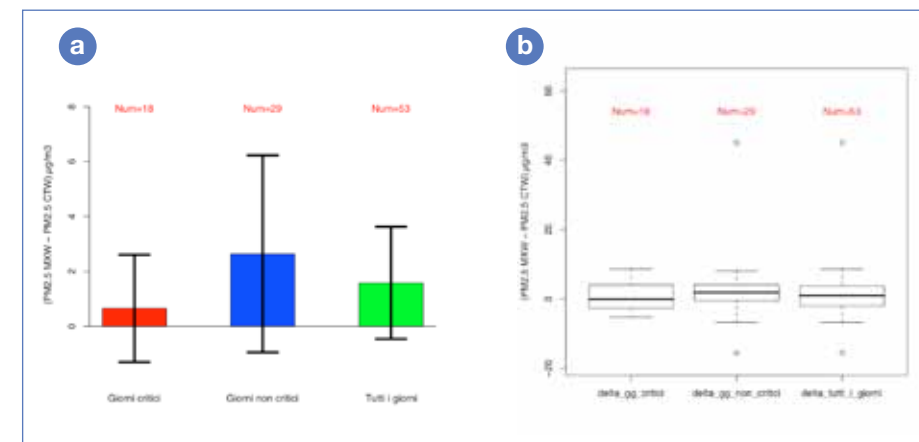
È da rimarcare che i valori dell'indicatore della seconda campagna, comparati alla prima, sono talmente bassi che nessuna giornata di campagna W, se fosse appartenuta alla campagna S, sarebbe stata classificata come "critica". Questo risultato non deve stupirci, in quanto le valutazioni preliminari di questo lavoro (nella prima parte del paragrafo 2.1 "Applicazione del metodo per l'Inceneritore del Frullo") mostravano chiaramente che gli impatti della stagione fredda erano marcatamente inferiori a quelli della stagione calda. Per potere far risaltare maggiormente le eventuali differenze dei periodi più impattati, occorrerebbe avere valori di Delta24 molto differenti fra giorni "critici" e non. Per questo motivo tralascieremo in questa relazione tutte le analisi statistiche di Delta24 della seconda campagna, in quanto poco significative. A tale riguardo il lettore può prendere visione dei valori dell'indicatore Delta24 in Appendice C.

Per quanto riguarda le polveri  $PM_{2,5}$ , la valutazione è stata effettuata per i due punti di massimo e relativi controlli.

Per quanto riguarda  $PM_{10}$ , poiché esso è stato campionato solamente nei siti MXW, CTW e MXD, la valutazione è stata fatta solo per MXW ed il suo controllo.

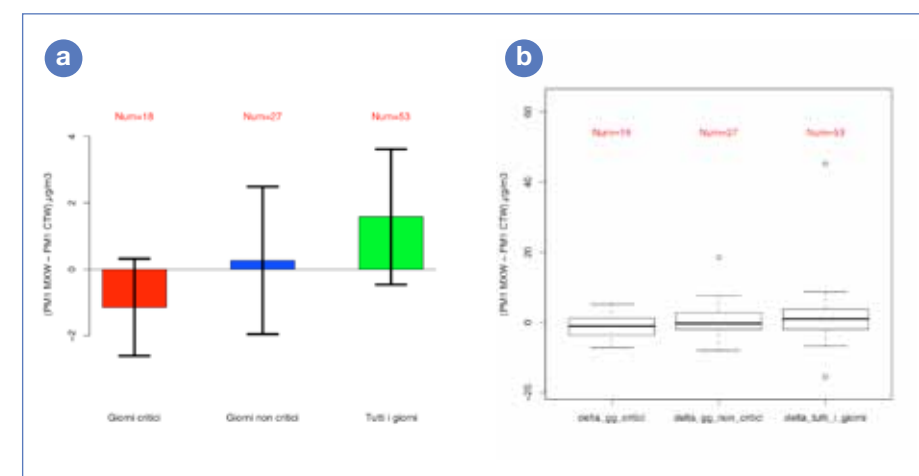
Di seguito sono riportate le figure che sintetizzano le analisi statistiche dell'indicatore Delta24. In generale, occorre valutare se il valore di Delta sia significativamente maggiore di zero e se questa positività sia eventualmente esaltata nei "periodi più critici". Per fare questo abbiamo pensato che il modo migliore fosse quello di mostrare le medie dei Delta24 in un grafico a barre sovrapponendo l'intervallo di confidenza al 95%. In tale grafico sono presenti i valori di Delta medio per tutti i giorni di campagna (barra di destra), per i periodi valutati come "critici" (barra di sinistra) e per i periodi valutati come "non critici" (barra centrale). Le popolazioni Delta24 sono riportate graficamente per mezzo di boxplot.

**Fig. 3.7** Delta24 gravimetrie  $PM_{2,5}$  estive considerate tra MXW e CTW. a) valori medi e intervalli di confidenza al 95% di probabilità; b) boxplot.



Per il  $PM_{2,5}$ , il Delta24 medio tra MXW e il suo controllo, nel totale dei giorni della campagna estiva (barra verde), è positivo ma non significativamente diverso da zero. Il valore medio è maggiore durante i giorni "non critici" rispetto quelli "critici", anche se in nessuno dei due gruppi di giorni sono significativamente diversi da zero e le differenze tra giorni "critici" e "non critici" non sono significative. (Fig. 3.7). Anche per quanto riguarda il  $PM_{10}$  (Fig. 3.8), durante tutta la campagna estiva (barra verde), il valore di Delta24 medio è non significativamente positivo, mentre assume valore leggermente positivo nei giorni non critici e negativo nei giorni critici, ma anche in questi due casi, i due valori non sono significativamente diversi da zero e diversi fra loro.

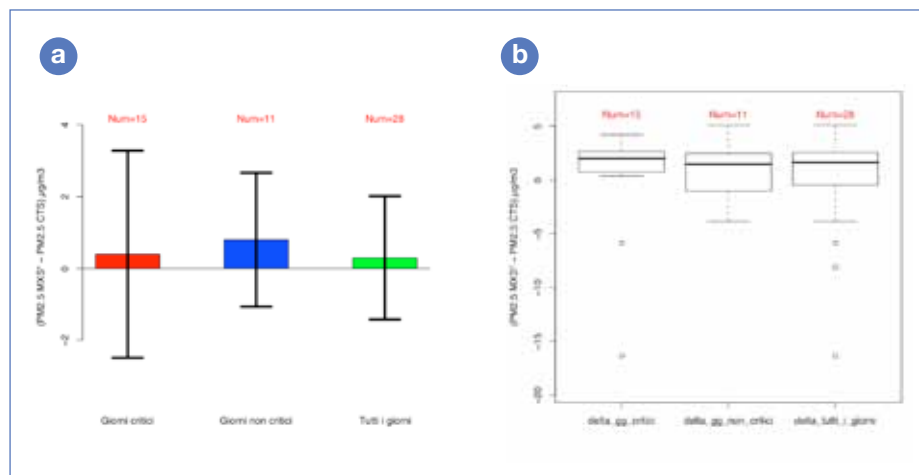
**Fig. 3.8** Delta24 gravimetrie  $PM_{10}$  estive considerate tra MXW e CTW. a) valori medi e intervalli di confidenza al 95% di probabilità; b) boxplot.





Per quanto riguarda il sito MXS\* ed il suo controllo, la media dei valori Delta24 sono maggiori nei giorni non critici rispetto ai giorni critici e sull'insieme della campagna. Ma come si è visto per MXW e suo controllo, anche per MXS\* non vi è differenza significativa né con il valore di zero, né fra i diversi casi (critico e non critico) (Fig. 3.9).

**Fig. 3.9** Delta24 gravimetrie  $PM_{2.5}$  estive considerate tra MXS\* e CTS. a) valori medi e intervalli di confidenza al 95% di probabilità; b) boxplot.



Alla luce di quanto visto, le indagini Delta24 sui parametri  $PM_{10}$  e  $PM_{2.5}$ , non portano a nulla di significativo. Ricordiamo i vincoli ai quali siamo dovuti sottostare.

*Per ipotesi abbiamo assunto che il fondo non cambi in tutto il dominio di calcolo.* Questa ipotesi è ben posta, in quanto i valori di fondo variano su scale molto più ampie rispetto alle dimensioni del nostro dominio. Una ulteriore ipotesi, molto più limitante, è *avere assunto che tutte le altre sorgenti che insistono sul territorio da noi studiato siano conosciute con una precisione tale da riuscire a trovare il perfetto bilanciamento fra massimo e controllo.* Abbiamo dato per scontato che una simulazione, che è sempre una approssimazione della realtà, fosse sufficientemente raffinata per gli scopi prefissi. In aggiunta ricordiamo che, per potere individuare l'area analoga su cui posizionare il controllo, abbiamo dovuto aumentare il margine di tolleranza al 25% (Fig.2.3); questo in altre parole significa che il massimo e il suo controllo sono teoricamente impattati da tutte le fonti tranne l'inceneritore, in maniera tale da essere considerate uguali a meno del 25%. Ma qual è la quantità media di polvere primaria che si potrebbe catturare nel punto di massimo, nel periodo della campagna, espresso come concentrazione in aria? Le simulazioni preliminari rivelano valori

molto bassi, dell'ordine delle decine di nanogrammi su metro cubo. Il valore di concentrazione in massa è effettivamente irrisorio confrontato con i vincoli sopra esplicitati. In aggiunta occorre ricordare il limite sperimentale e cioè il fatto che due differenti campionatori possono campionare mediamente  $2,0 \mu g/m^3$  di differenza ed i campioni possono ancora essere considerati identici (App. B).

Non siamo dunque sorpresi di queste conclusioni per il confronto fra massimo e controllo per sola via gravimetrica: solo individuando una sostanza, o una famiglia, o un gruppo, o un rapporto di sostanze che sia definibile come "marker" della sorgente che vogliamo studiare, potremo sperare di individuare in maniera inequivocabile l'impatto di quella sorgente nell'ambiente circostante. La risoluzione di questo problema non può quindi essere destinata alla sola analisi di polverosità.

È necessario procedere con l'osservazione delle risultanze chimico-analitiche dei campioni di polveri.

### Speciazioni chimiche

È stato effettuato un lungo ed accurato studio statistico sulle sostanze chimiche presenti sul particolato raccolto, sia  $PM_{10}$  che  $PM_{2.5}$ . Questi dati chimici sono stati valutati singolarmente, per classi di composti e per rapporti diagnostici (da letteratura), allo scopo di evidenziare eventuali "segnali" dell'inceneritore.

Questo tipo di indagine è stata effettuata sia con i metodi classici della statistica univariata sia ricercandone eventuali correlazioni con la ricaduta dell'inceneritore calcolata per via modellistica (Lapmod, ADMS). Le conclusioni di queste indagini<sup>17</sup> risultano però non del tutto risolutive. A tale riguardo si rifletta sulle piccole quantità di polveri in uscita dall'inceneritore. Le quantità ponderali sono così basse da forzare la Linea Progettuale 1 di questo stesso Progetto a collezionare campioni di 48h consecutive direttamente in uscita al camino, per potere raccogliere campione sufficiente alle analisi chimiche. Dal canto nostro abbiamo il problema di collezionare campioni che sono la somma di svariate sorgenti, non ultime le polveri che viaggiano da lontano e/o contribuiscono alla polverosità di fondo. In aggiunta abbiamo già considerato le dimensioni degli errori di campionamento ambientale, ai quali vanno sommati in quadratura le incertezze di misura di laboratorio.

Il problema è stato dunque approssiato con le tecniche multivariate.

17. Le indagini sono documentate dalle presentazioni del Responsabile della Linea Progettuale 2 e sottoposte al Comitato Scientifico durante lo svolgimento dei lavori di Ricerca.

Gli obiettivi principali che ci siamo prefissi di raggiungere sono stati:

1. una buona caratterizzazione chimica del particolato raccolto nelle diverse Stazioni;
2. la ricerca di eventuali differenze composizionali.

Ovviamente il lavoro effettuato dagli statistici univariati non è da eliminare, così come le interpretazioni basate su “Marker” chimici di alcune specie spesso utilizzate per “identificare” le sorgenti. A questo proposito potremmo citare come esempio lo studio approfondito sui micro-inquinanti organici effettuato nell’ambito di questo stesso Progetto (Scaroni, I. e Altri). Tale studio non permette agli Autori di risolvere il contributo dell’inceneritore in quanto i “Marker” «sono comuni a diverse tipologie di sorgenti». Ciononostante le distribuzioni degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) portano però gli Autori ad asserire che le emissioni veicolari rappresentano la principale sorgente IPA del particolato raccolto.

Quindi considereremo le descrizioni statistiche multivariate il filo conduttore di questa esposizione complessa, ripescando di quando in quando le valutazioni univariate o le particolari evidenze chimiche che possono meglio completare la descrizione della caratterizzazione composizionale delle polveri  $PM_{2,5}$  e  $PM_1$  raccolte nell’ambito delle due campagne di monitoraggio.

Sono riportate in bibliografia le Comunicazioni Scientifiche dei Gruppi di Ricerca (Azione 6), che hanno contribuito alla realizzazione degli obiettivi della Azione 7 della Linea Progettuale 2. Tali Comunicazioni costituiscono parte integrante di questa Relazione Conclusiva riguardante le campagne di monitoraggio (Azione 7).

### Organizzazione e discussione dei risultati

In questa sezione affronteremo la descrizione della speciazione chimica per classi di composti e per confronto fra la prima e la seconda campagna.

Le tecniche principali sono state l’utilizzo della analisi delle componenti principali (PCA), del clustering K-means nello spazio delle componenti principali e del Source Apportionment (PCA-APCS<sup>18</sup>) sul sito MXW.

In seguito alle valutazioni di analisi statistica multivariata verranno riportati i risultati di alcune campagne parallele relative all’Azione 6, come l’analisi del mercurio in aria

18. Principal Component Analysis - Absolute Principal Component Scores.

ambiente (Politecnico di Milano), le caratterizzazioni SEM (ArpaER) e TEM (Università Ca’ Foscari - Venezia).

Si ricorda uno studio riguardante un campionamento parallelo di  $PM_{10}$  effettuato non su quarzo ma su PTFE e completamente gestito dall’Università di Bologna, i cui dati sono stati da loro analizzati utilizzando il modello a recettore “Positive Matrix Factorization” (PMF) (Tositti, L. ed Altri, Relazione Conclusiva (2011).

Le campagne di polveri submicrometriche effettuate da Arpa non saranno qui commentate in quanto sono state riportate interamente in un documento a parte (Poluzzi, V. ed Altri (2010).

### Analisi delle componenti principali (PCA) e clustering nello spazio delle componenti principali

La Principal Component Analysis (PCA), o analisi delle componenti principali, è una procedura matematica che sfrutta una trasformazione lineare ortogonale al fine di trasformare il set di variabili di partenza (variabili probabilmente fra loro correlate), in un nuovo set di variabili non correlate e ordinate per capacità di descrivere la varianza del sistema stesso<sup>19</sup>. Queste nuove variabili sono chiamate Componenti Principali (PC) e costituiscono gli assi del nuovo sistema di riferimento. È possibile ridurre la complessità del sistema limitandosi ad analizzare le PC più importanti per varianza<sup>20</sup>.

Nel nostro caso l’analisi PCA è stata utilizzata con lo scopo di mettere in evidenza le variazioni nella composizione media del particolato raccolto nelle diverse Stazioni di monitoraggio.

Con questo metodo sono state costruite rappresentazioni dei dati mediante “score-plot” sulle PC. Tali rappresentazioni hanno il pregio di essere immediate nella lettura e permettono di esaltare piccole differenze nella concentrazione media di una o più variabili, rendendone facile la visualizzazione.

Occorre però puntualizzare che i gruppi di variabili impiegate per costruire le PC possono essere attribuiti a sorgenti diverse ma che l’indagine condotta mediante PCA sui valori medi dei diversi siti non ricade nelle metodologie di apporportionamento

19. In altre parole si diagonalizza la matrice di covarianza per mezzo di una trasformazione delle coordinate nella base degli autovettori (che sarebbero le Componenti Principali). Ad ogni autovettore è associato un autovalore al quale corrisponde la varianza della componente principale associata. Nel caso in cui si avessero variabili originarie parzialmente correlate fra loro, alcuni autovettori sarebbero associati a valori marginali di varianza e potrebbero essere trascurati, limitando la descrizione dei dati ai soli autovettori con gli autovalori più elevati. Informazioni aggiuntive sono riportate nel Glossario.

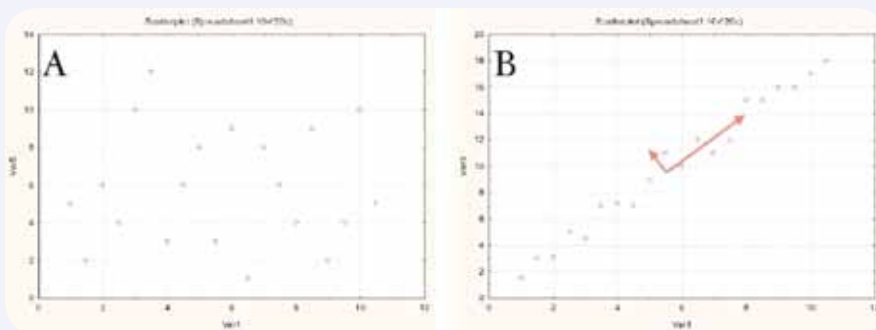
20. La semplificazione avviene riducendo la dimensione dello spazio e considerando il sottospazio che “racchiude” l’informazione essenziale dei dati (v. Box 3.1).

## Box 3.1

## PCA in pillole

A prezzo di qualche semplificazione, si riporta il concetto generale di PCA con un esempio di dati distribuiti su un piano xy (due variabili).

La quantità di informazione catturata dalle Componenti Principali è la “varianza spiegata”, ovvero la porzione di varianza della y che siamo in grado di spiegare mediante una legge (per esempio una retta che lega x con y). Se consideriamo una distribuzione di dati del tipo A, notiamo che non è possibile ridurre la dimensionalità: i dati sono dispersi su tutto il piano in una nuvola senza alcuna direzione preferenziale. Il caso B, invece, rende conto di una certa direzione preferenziale, cioè una direzione cattura la maggior parte dell'informazione che lega x con y, e la seconda direzione, ortogonale alla prima, rende conto della quota di varianza che non è stata “catturata” dalla prima. Più informazione è catturata dalla prima direzione, minore sarà quella catturata dalla seconda che diverrà dunque “sacrificabile” per descrivere gli stessi dati. Il metodo delle PCA viene utilizzato per “filtrare l'informazione” quando si ha a che fare con un elevato numero di variabili.



delle sorgenti (SA - Source Apportionment), che verranno invece considerate successivamente e solo sul sito MXW, come precedentemente detto<sup>21</sup>.

Lo *score-plot* è una rappresentazione grafica che ci mostra in maniera immediata

21. Questo può brevemente essere spiegato considerando che molti dei composti chimici analizzati non sono traccianti specifici, sono cioè emessi da più di una sorgente e che per ogni sito le sorgenti che contribuiscono possono essere diverse: la distribuzione spazio-temporale dei campionamenti non permette infatti di effettuare una modellizzazione. Ne consegue la difficoltà di attribuire a tutti i siti le stesse sorgenti e ad ogni sorgente la stessa composizione. Pertanto dove possibile si cercherà di interpretare le eventuali differenze nella composizione media di particolato in termini della concentrazione di uno o di un gruppo di analiti anziché di una sorgente.

come si raggruppano le Stazioni<sup>22</sup> nello spazio delle PC<sup>23</sup>. Ma alcune Stazioni possono essere “vicine” a due differenti “gruppi” di Stazioni, e rendere difficile e poco oggettivo considerare a quale gruppo tali Stazioni appartengano. In altri casi non risulta evidente se il gruppo in realtà non sia formato da due o più gruppi di Stazioni fra loro “più vicine” rispetto alle altre.

Per questi motivi abbiamo pensato di suddividere l'insieme delle Stazioni nello spazio delle PC con opportune operazioni di partizionamento clustering, in maniera da evidenziare le similitudini e le diversità esistenti tra le Stazioni stesse. Gli algoritmi sfruttati per la clusterizzazione sono stati il *K-means* con successiva analisi del coefficiente di silhouette per stabilire il numero ottimale di clusters, e l'*average linkage* avente per metrica la distanza di Mahalanobis come criterio di misura della similarità<sup>24</sup> (Vandeginste, B.G.M. e Al. (1998); Tan, P.-N. e Al. (2005)).

Infine si sottolinea che l'analisi delle Componenti Principali è stata effettuata sui valori medi di ciascun elemento all'interno di ogni Stazione di campionamento; tali valori medi ottenuti sono stati normalizzati, cioè sottratti della media e divisi per la deviazione standard globale. Lo scopo della normalizzazione è quello di poter confrontare tra loro variabili presenti a livelli di concentrazione molto diversi.

I gruppi di variabili analizzati separatamente sono:

- Metalli idrosolubili<sup>25</sup>
- Ioni, carbonio totale e solubile
- Alcani a catena lineare
- IPA e nitro-IPA.

Per tutti i gruppi sopra menzionati, le variabili originali prese in considerazione sono state quelle sufficientemente popolate, overosia sono stati inclusi nella analisi statistica solo quegli analiti chimici che presentavano un numero di analisi eccedenti il LOD non inferiore al 75% della popolazione dei campioni analizzati. Questo fatto è uno dei motivi per cui può variare leggermente il numero e il tipo di variabili originali per la statistica delle due campagne.

22. Parliamo di Stazioni per brevità. È ovviamente chiaro che si tratta di “composizione chimica del particolato, PM<sub>1</sub> e PM<sub>2.5</sub> raccolto nelle Stazioni di monitoraggio” per le variabili originali prese in considerazione.

23. Ricordando che su quelle PC sono proiettati il set originale di variabili, overosia il set di analiti considerati (per esempio metalli, ioni...), possiamo capire per quali variabili le Stazioni sono fra loro vicine (dunque simili) o distanti (dunque dissimili).

24. Nella presente relazione vengono riportati solo i risultati della prima, per brevità.

25. I metalli presenti nel particolato ed estraibili in H<sub>2</sub>O pura sono stati chiamati “metalli idrosolubili” o “metalli solubili”.

### Metalli idrosolubili

Per i metalli solubili sono stati presi in considerazione le variabili di partenza illustrate nella successiva Tab. 3.9. Per quanto riguarda il vanadio (V), nella campagna W esso non era presente in un numero sufficiente di analisi superiori al LOD<sup>26</sup>; il cromo (Cr) è stato invece scartato per la campagna S in quanto un lotto di filtri è risultato differente da tutti gli altri e contaminato proprio da questo elemento. Sfortunatamente non si è potuto risalire al valore di bianco del lotto in questione con la precisione richiesta, a causa della scarsa numerosità di filtri bianchi di questo stesso lotto. Ciò ha causato una diminuzione della numerosità delle determinazioni valide.

Occorre precisare che i metalli presenti nel particolato atmosferico possono essere emessi da molte sorgenti diverse. Ad esempio cadmio e zinco potrebbero essere originati da processi industriali, rame e nichel da processi di incenerimento, nichel e vanadio dalle emissioni di autoveicoli. Ferro ha origini sia naturali sia antropiche provenendo dall'erosione dei suoli, dall'utilizzo di combustibili fossili e dalla produzione di leghe ferrose.

**Tab. 3.9** Lista delle variabili dei metalli costituenti il particolato ed estratti in acqua pura, per le due campagne S e W.

Variabile	S	W
Nichel (Ni)	•	•
Rame (Cu)	•	•
Manganese (Mn)	•	•
Cadmio (Cd)	•	•
Piombo (Pb)	•	•
Alluminio (Al)	•	•
Ferro (Fe)	•	•
Antimonio (Sb)	•	•
Vanadio (V)	•	
Arsenico (As)	•	•
Stronzio (Sr)	•	•
Cromo (Cr)		•
Zinco (Zn)	•	•

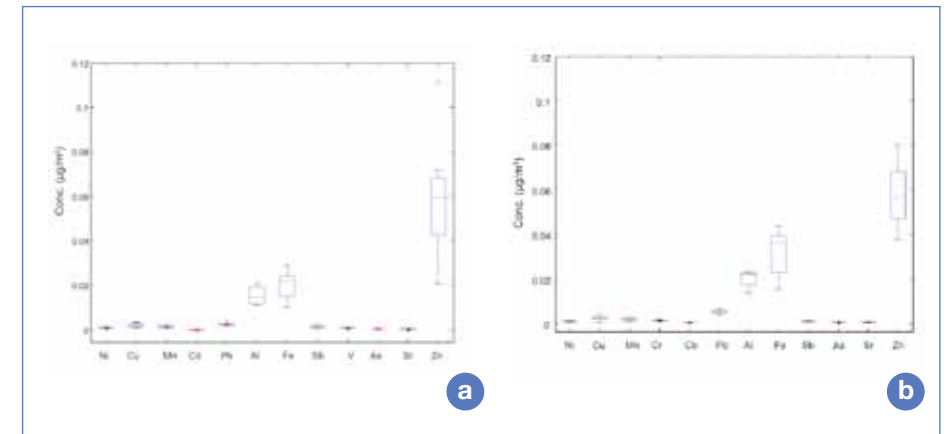
Queste sorgenti potrebbero anche essere in località esterne al territorio da noi considerato e trovarsi su polveri trasportate nei siti di raccolta. Data la molteplicità delle differenti sorgenti che possono contribuire allo stesso metallo e dato il numero e la distribuzione spaziale delle Stazioni di monitoraggio, risulta arbitraria l'attribuzione degli inquinanti a sorgenti specifiche.

Effettuiamo le prime considerazioni sui dati raccolti.

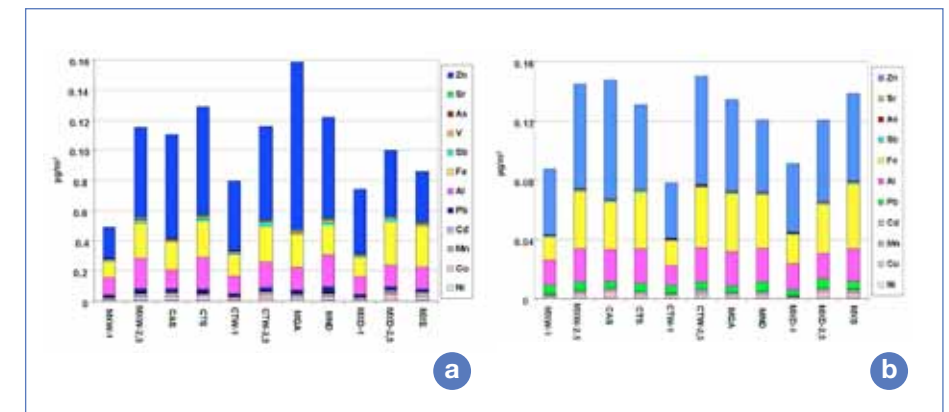
26. Limit Of Detection, limite di rilevabilità.

La Fig.3.10 mostra le concentrazioni medie dei metalli solubili per le due campagne di monitoraggio; la Fig.3.11 la composizione media del particolato raccolto per granulometria e Stazione.

**Fig. 3.10** Boxplot dei valori medi dei metalli solubili su tutte le Stazioni. Valori mediani, primo e terzo quartile, ultimo valore entro 1,5 la distanza interquartile. Campagne: a) S, b) W.



**Fig. 3.11** Contributi dei metalli solubili sul particolato raccolto nelle due campagne: a) S, b) W.



Dalla Fig.3.10 è possibile notare che i metalli solubili presenti in maggior quantità nel particolato raccolto in entrambe le campagne sono, in ordine di concentrazione: Zn, Fe e Al.

Da una prima osservazione di questi grafici a barre si potrebbero azzardare alcune conclusioni qualitative. La prima di queste è che per entrambe le campagne la maggiore quantità in massa di metalli idrosolubili è composta dagli stessi elementi, e in

modo particolare da elementi che hanno una tipica origine crostale (Fig.3.10); la seconda è che, sebbene fra le due campagne non sia possibile escludere del tutto, “a prima vista”, piccole differenze composizionali, la composizione media di ogni Stazione non differisce in modo drammatico da una Stazione all'altra, per lo meno all'interno della stessa campagna e che la composizione del particolato  $PM_1$  non sembra differire in maniera sostanziale da quella del particolato  $PM_{2,5}$  per ognuna delle due campagne (Fig. 3.11). Probabilmente il sito GMA potrebbe differenziarsi, relativamente alla prima campagna, per un più alto contenuto di Zn (barra blu), ma sostanzialmente dalle figure non si rilevano importanti variazioni composizionali. Queste prime considerazioni “visive” sono però troppo qualitative e sicuramente non possono tenere bene in conto le variazioni dei metalli meno concentrati, quasi “invisibili” nei grafici soprastanti. Sarebbero, come già detto, conclusioni effettivamente “azzarda-

Fig. 3.12 Visualizzazione 3D delle PC per i metalli idrosolubili. Campagna S.

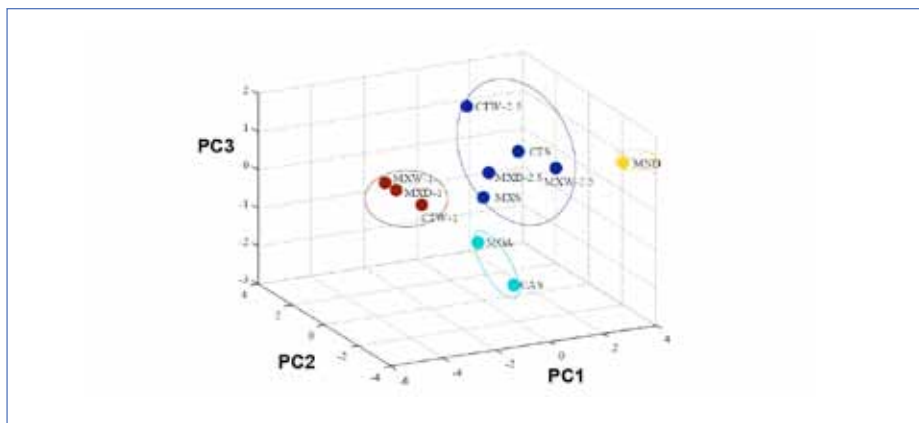
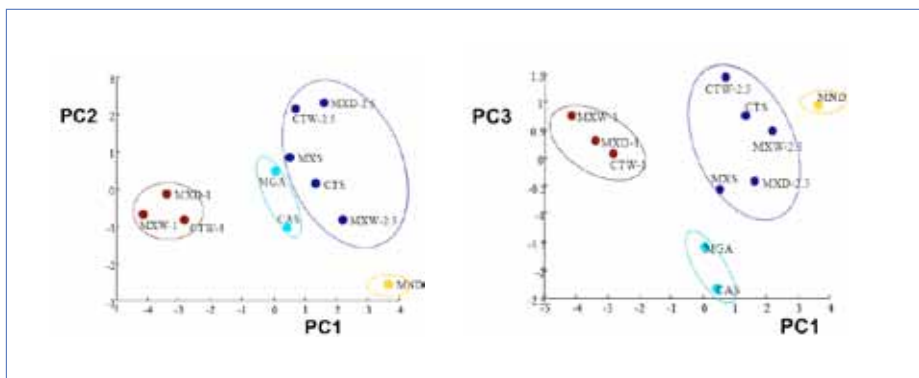


Fig. 3.13 Score-plot PC2/PC1 e PC3/PC1 per i metalli idrosolubili. Campagna S.



te”, forse da ritenere valide per le sole componenti preponderanti.

Per rendere più precise le nostre asserzioni, passiamo a considerare come si distribuiscono le Stazioni nello spazio delle PC.

La Fig. 3.12 è una visualizzazione tridimensionale dello spazio delle prime tre Componenti Principali che rendono conto complessivamente dell'82% della varianza totale dei dati della campagna S. In Fig. 3.13 sono presentate le proiezioni bidimensionali su piani PC2 vs PC1 e PC3 vs PC1, chiamate convenzionalmente “score-plot”. Se una Stazione ha la composizione media del particolato, per il periodo delle osservazioni, che si trova all'incirca sul valore di zero, vorrà dire che la composizione di quella Stazione non si differenzia dal valore medio di tutte le Stazioni complessivamente, per la PC presa in considerazione.

Nella Tab. 3.10 sono riportati i loadings delle prime tre PC.

Dalle immagini sopra menzionate si può affermare che PC1 discrimina i siti di campionamento in base alla granulometria del particolato raccolto: i campioni provenienti dagli Skypost con testa  $PM_1$  che sono stati installati a Frullo Est (MXW), Calamosco (CTW) e Pianeta (MXD), si trovano a sinistra dello zero di PC1 (concentrazioni minori della media), mentre tutti gli altri a destra con valori di PC1 paragonabili. Osservando infatti il loading-plot di PC1 è possibile notare che su questa Componente sono proiettate tutte le variabili originarie (sebbene in misura diversa, Tab.3.10). L'intensità delle barre blu dà indicazioni sull'entità del legame tra la PC e la variabile originaria indicata nell'asse delle ascisse. Sebbene Giardini Margherita (GMA) e Castenaso (CAS) abbiano valori confrontabili con tutti gli altri, appartengono ad un cluster a sé. (Questo fatto risulta in effetti più evidente nella proiezione PC3/PC1, come vedremo poco più avanti).

Tab. 3.10 Loading-plot delle prime tre Componenti Principali per i metalli solubili della Campagna S.

S	LOADING-PLOT	NOTE
PC <sub>1</sub>		Sulla PC <sub>1</sub> influiscono tutte le variabili sebbene in misura differente. PC <sub>1</sub> tiene conto dunque del diverso contenuto totale di tutti i metalli. Discrimina PM <sub>1</sub> da PM <sub>2.5</sub> .
PC <sub>2</sub>		PC <sub>2</sub> contiene Cd, Pb, As e V (con correlazione negativa); Ni, Cu, Fe e Sb (con correlazione positiva). Discrimina MND (valori negativi di PC <sub>2</sub> ).
PC <sub>3</sub>		Alla PC <sub>3</sub> contribuiscono Ni, V e Zn (con correlazione negativa) e Sb (con correlazione positiva). Discrimina GMA e CAS (valori negativi di PC <sub>3</sub> ).

Il PC<sub>2</sub> discrimina il sito di Veduro (MND) da tutti gli altri siti. Osserviamo il *loading-plot* di PC<sub>2</sub> in Tab.3.10: MND è caratterizzato da valori superiori alla media di Cd, Pb, As, V e inferiori alla media di Ni, Cu, Fe, Sb (MND si trova a valori molto negativi di PC<sub>2</sub>). Infine il PC<sub>3</sub> distingue il sito urbano di GMA e CAS dai restanti. Questo è dovuto ai valori alti di Ni, V e Zn e al ridotto contenuto di Sb (Tab. 3.10, PC<sub>3</sub>).

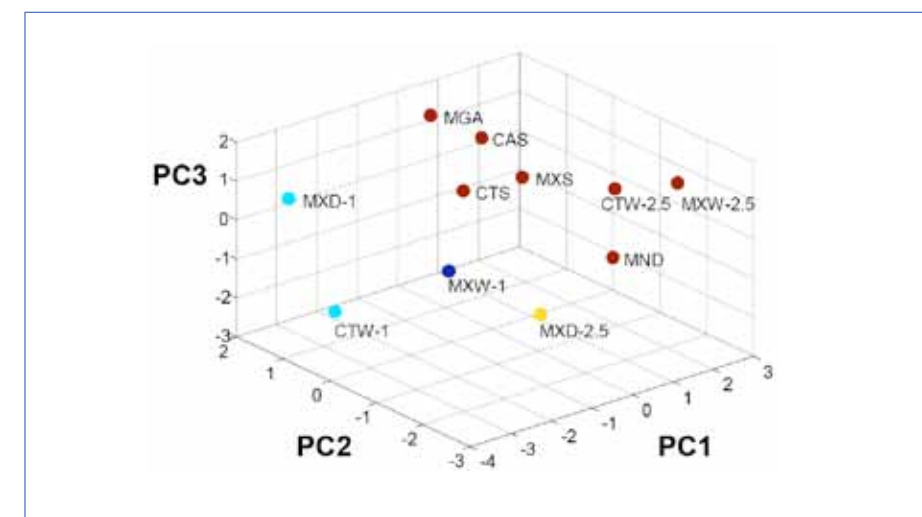
Osserviamo infine che non ci sono differenze significative fra i massimi di ricaduta e i rispettivi controlli: queste quattro Stazioni sono tutte incluse nello stesso cluster. Le elaborazioni appena viste sono state ottenute a partire dai dati medi di concentrazione dei rispettivi metalli solubili per ogni Stazione. In questo caso abbiamo osservato la variazione rispetto alla quantità totale dell'analita fra i diversi siti. Se dividessimo la concentrazione media di ogni analita per la rispettiva gravimetria, si evidenzerebbero le variazioni dovute alla concentrazione per unità di massa di particolato raccolto in ogni Stazione. Le eventuali differenze tra le due PCA saranno dun-

que dovute per le Stazioni e/o le frazioni granulometriche in cui il particolato raccolto si discosta dal valor medio calcolato su tutte le Stazioni e quindi in particolar modo per la frazione granulometrica PM<sub>1</sub> che è sempre in quantità inferiore rispetto al PM<sub>2.5</sub> raccolto *nella stessa Stazione*. In questo modo è possibile confermare se il cluster che raccoglie le sole PM<sub>1</sub> sia principalmente dovuto alla differente massa raccolta o se invece vi sia da registrare anche una differente composizione rispetto al PM<sub>2.5</sub> raccolto nelle stesse Stazioni.

Dividendo i dati di concentrazione per PM abbiamo verificato che PM<sub>1</sub> e PM<sub>2.5</sub> fanno parte di un unico cluster. Dunque non sussiste sostanziale differenza di composizione nelle frazioni a granulometria PM<sub>1</sub> e PM<sub>2.5</sub> e la principale differenza fra le due granulometrie è legata alla quantità totale di PM raccolto.

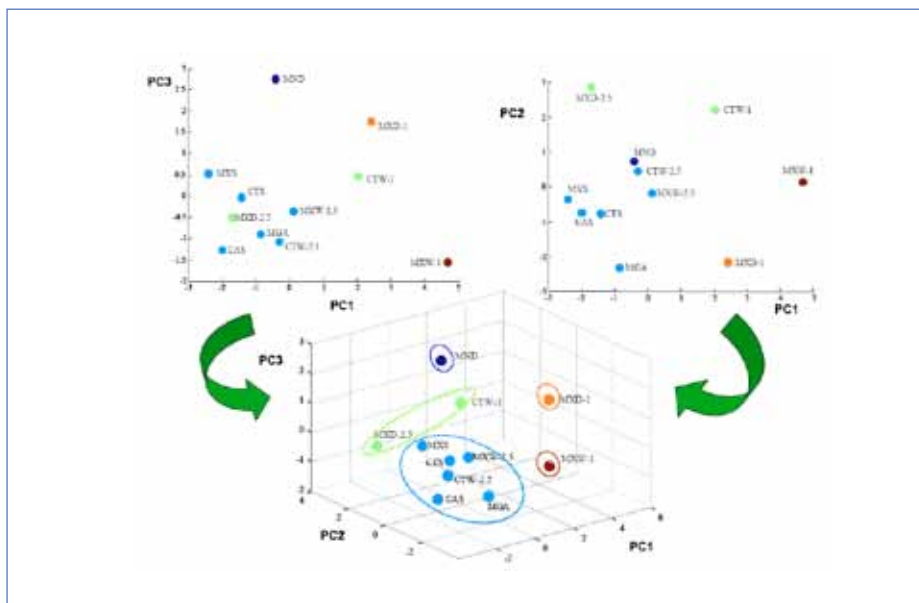
In questa Relazione saranno valutate e confrontate sia la PCA dei dati non normalizzati per la massa di particolato, sia la PCA dei dati normalizzati, che indicheremo col simbolo "/PM". Per brevità di esposizione ci soffermeremo nel dettaglio solo sugli aspetti di una o l'altra che risulteranno più importanti, evitando inutili ridondanze. Passiamo ai dati della seconda campagna (W). Il sottospazio tridimensionale delle prime tre PC mostra che tutti i campionamenti sono racchiusi nello stesso cluster (cluster rosso), MXD-PM<sub>2.5</sub> è isolato in un cluster a sé (cluster giallo) e, diversamente da quanto osservato nella stagione estiva, non c'è un solo cluster per tutti i campionamenti PM<sub>1</sub>, in quanto il campionamento MXW-PM<sub>1</sub> (cluster blu) è separato dagli altri due campionamenti PM<sub>1</sub> (cluster azzurro).

Fig. 3.14 Visualizzazione 3D delle PC per i metalli idrosolubili, campagna W.



Otteniamo più informazioni se analizziamo i dati normalizzati per la massa di particolato.

**Fig. 3.15** Visualizzazione 3D delle PC per i metalli idrosolubili/PM, con le proiezioni PC2 vs PC1 e PC3 vs PC1. Campagna W.



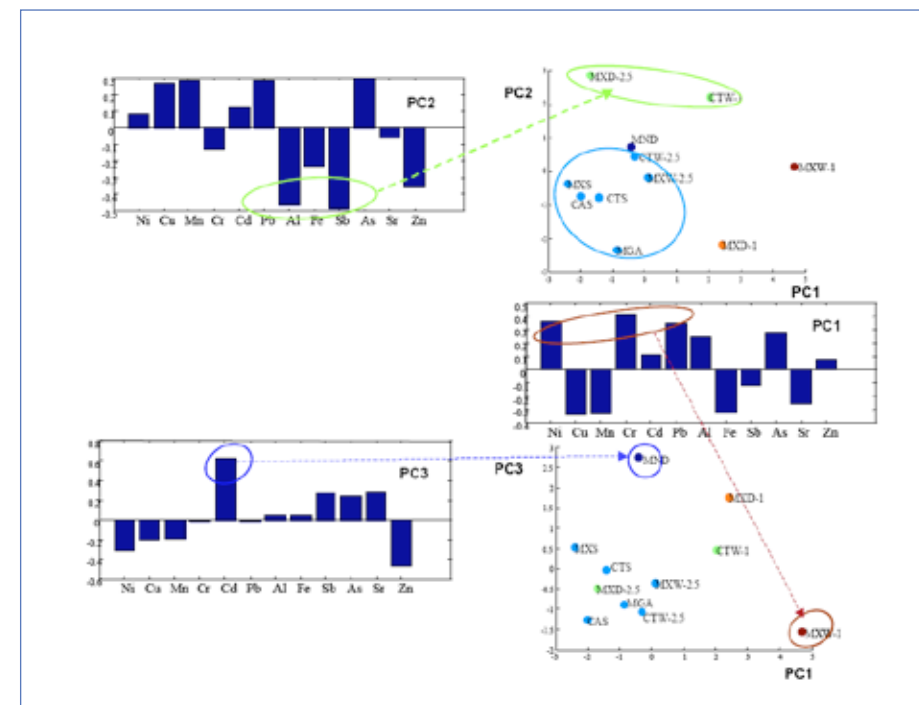
Come abbiamo visto, nella prima campagna i campionamenti di  $PM_1$  si distinguevano dai campionamenti di  $PM_{2.5}$ , ma non c'erano sostanziali variazioni di composizione chimica per i metalli idrosolubili. Le differenze fra le due granulometrie erano dovute alla minore quantità di polvere raccolta per la frazione più fine.

Per la seconda campagna la PCA/PM (Fig. 3.15) conferma ciò che si era visto in Fig. 3.14, ovvero che le composizioni di  $PM_1$  sono differenti da quelle di  $PM_{2.5}$  nelle Stazioni in cui entrambe le polveri sono state campionate. Inoltre i campionamenti  $PM_1$  non si aggregano in un unico cluster, anzi il cluster azzurro di Fig. 3.14 che ne conteneva due non è confermato e tutti i tre campionamenti  $PM_1$  si separano in cluster diversi.

Osserviamo ora come sono costituite le Componenti Principali in termini delle variabili originarie. Analizziamo PC2: alluminio, ferro, antimonio e zinco hanno loading alti e di segno negativo. Negli *score-plot* il cluster di colore verde è relativo alle Stazioni caratterizzate da concentrazioni di questi elementi inferiori alla media. Le stesse Stazioni hanno invece elevate concentrazioni di rame, manganese, piombo e arsenico

a causa di elevati loading positivi di questi metalli, sempre su PC2. I campioni che si aggregano in questo cluster verde sono MXD- $PM_{2.5}$  e CTW- $PM_1$ .

**Fig. 3.16** Score-plot e relativi loading-plot per i metalli idrosolubili/PM. Campagna W.



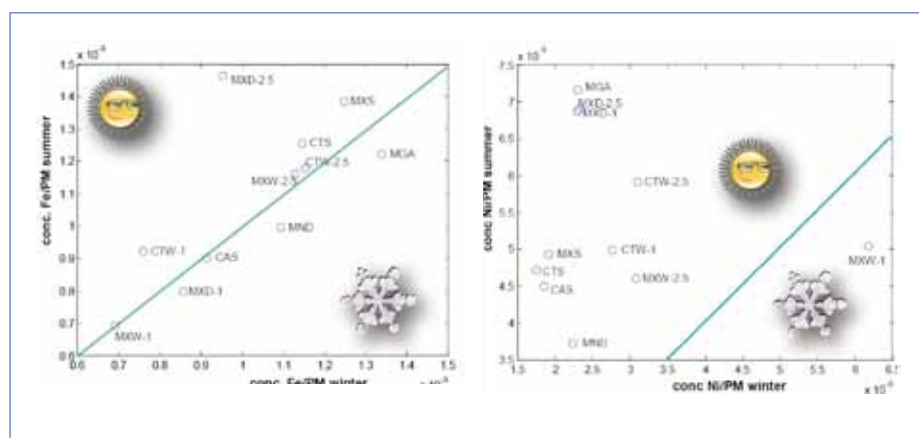
Per descrivere il cluster azzurro abbiamo bisogno delle due componenti PC1 e PC2. Sulla PC1 i metalli nichel, cromo e piombo hanno *loadings* molto elevati e positivi. Il *loading-plot* delle prime due PC ci mostrano come le Stazioni appartenenti al cluster azzurro siano ricche di rame, manganese, ferro e stronzio (PC1), alluminio, ferro, antimonio e zinco (PC2). Il campionamento MXW- $PM_1$  è separato dagli altri campionamenti dalla PC1. Risulta molto ricco dunque di nichel, cromo e piombo.

Osservando il PC3 si nota che il loading relativo al cadmio è molto elevato. La Stazione MND ha mostrato valori di questo elemento molto più alti della media, mentre il contenuto di zinco è decisamente inferiore. Come per la campagna S, anche in questa campagna il sito MND dimostra alti valori di diversi metalli, soprattutto di Cd (per unità di PM). Anche per la campagna W non ci sono differenze significative tra i punti di controllo e di massimo di ricaduta dell'inceneritore: per quanto riguarda il  $PM_{2.5}$  le Stazioni appartengono allo stesso cluster (azzurro).

CTW-PM<sub>1</sub> ha una composizione più simile a quella della polvere MXD-PM<sub>2.5</sub> (proveniente dal sito esposto ad elevato traffico), piuttosto che al PM<sub>2.5</sub> raccolto nella stessa Stazione, ovvero CTW-PM<sub>2.5</sub>. Nel grafico PCA dei dati non normalizzati per PM (Fig. 3.14), CTW-PM<sub>1</sub> era associato a MSX-PM<sub>1</sub> ma evidentemente più per motivi di quantità che di composizione relativa.

Proseguiamo la dissertazione sui dati relativi ai metalli idrosolubili mettendo a confronto gli stessi nelle due campagne.

**Fig. 3.17** Concentrazioni medie di Fe (sinistra) e Ni (destra) per entrambe le campagne. Si noti come la linea verde per il grafico relativo al Ni, mantenga le caratteristiche descritte nel testo (pendenza 1 e intercetta 0) sebbene la visualizzazione, scelta per opportunità di scala, la faccia apparire "spostata".



Nei grafici proposti in Fig. 3.17 si osservano due comportamenti molto diversi per due metalli, il ferro e il nichel. In generale i metalli analizzati in questo lavoro si comportano secondo queste due modalità estreme, che potremmo definire "prototipali": a sinistra comportamento di tipo 1 e a destra di tipo 2.

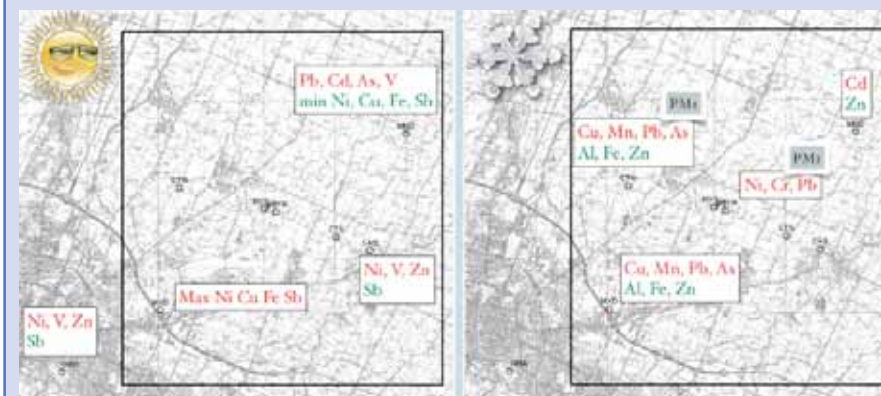
Tutti i dati sono stati divisi per la massa del particolato in maniera tale da confrontare le due campagne senza che tale quantità influenzi il valore di concentrazione dei metalli. I grafici sono costruiti confrontando i valori medi estivi ed invernali. La linea verde è una retta di pendenza uguale a uno e intercetta uguale a zero. Questa retta è il luogo dei punti del piano per quelle Stazioni che conservano lo stesso valore medio relativo di un certo metallo, nelle due stagioni. Per quanto riguarda ferro, alluminio, manganese e stronzio, si hanno diagrammi simili al tipo 1, mentre per i rimanenti metalli no.

I metalli che mostrano un comportamento di tipo 1 sono tipici del particolato sospeso di origine crostale, quindi questa correlazione fra dati S e W avrebbe a nostro avviso una sua ragion d'essere.

## METALLI SOLUBILI

### Scheda riassuntiva

- La composizione chimica di PM<sub>2.5</sub> non è significativamente diversa da quella del PM<sub>1</sub> in estate ma lo è in inverno.
  - Al, Fe e Zn sono gli elementi più comuni in entrambe le stagioni.
- L'analisi cluster mostra che:
  - in estate: non ci sono differenze nella composizione chimica tra i massimi di ricaduta e i relativi controlli sia per PM<sub>2.5</sub> che per PM<sub>1</sub>;
  - in inverno: non ci sono differenze di composizione tra i massimi di ricaduta e i rispettivi controlli per il PM<sub>2.5</sub> (tutti i quattro campionamenti appartengono ad un unico cluster) mentre il PM<sub>1</sub> raccolto a Frullo Est (MXW-PM<sub>1</sub>) ed il rispettivo controllo appartengono a due cluster differenti.



Le mappe riassumono le differenze rilevanti tra i diversi siti di campionamento e offrono una visione geografica di tali osservazioni. Il colore rosso indica concentrazioni sopra il valore medio, il verde concentrazioni al di sotto del valore medio. Ci si riferisce al PM<sub>2.5</sub> quando non altrimenti specificato.



### Ioni, carbonio totale e solubile

Le variabili di partenza prese in considerazione per questo gruppo sono descritte nella seguente Tab. 3.11. Analogamente a quanto è stato fatto per i metalli solubili, anche in questo caso è stato applicato il criterio generale per il quale si sono considerate solo quelle variabili presenti in elevata percentuale al di sopra del LOD, in tutti i siti esaminati. Per questo motivo non è stato preso in considerazione per la campagna W l'anione succinato.

**Tab. 3.11** Lista delle variabili degli ioni, del carbonio totale ed idrosolubile, per le due campagne S e W.

Variabile	S	W
Ammonio (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	•	•
Potassio (K <sup>+</sup> )	•	•
Cloruro (Cl <sup>-</sup> )	•	•
Nitrito (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	•	•
Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	•	•
Solfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	•	
Succinato	•	
Ossalato	•	•
Carb. Tot. (TC)	•	•
Carb. Sol. (WSOC)	•	•

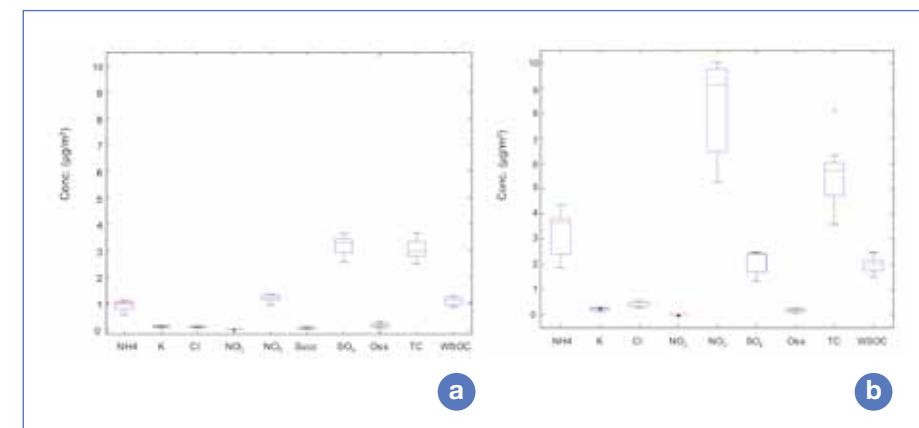
La varianza spiegata per la campagna S, considerando le prime tre componenti principali è 82%: utilizzeremo queste PC per rappresentare l'intero insieme di dati.

I boxplot di Fig. 3.18 rappresentano le distribuzioni dei valori di concentrazione degli anioni, dei cationi e del carbonio totale (TC) e idrosolubile (WSOC) per le due campagne, S e W; i diagrammi di Fig. 3.19 ne rappresentano i loro contributi medi per il particolato PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>1</sub> e per ogni Stazione in cui le polveri sono state raccolte.

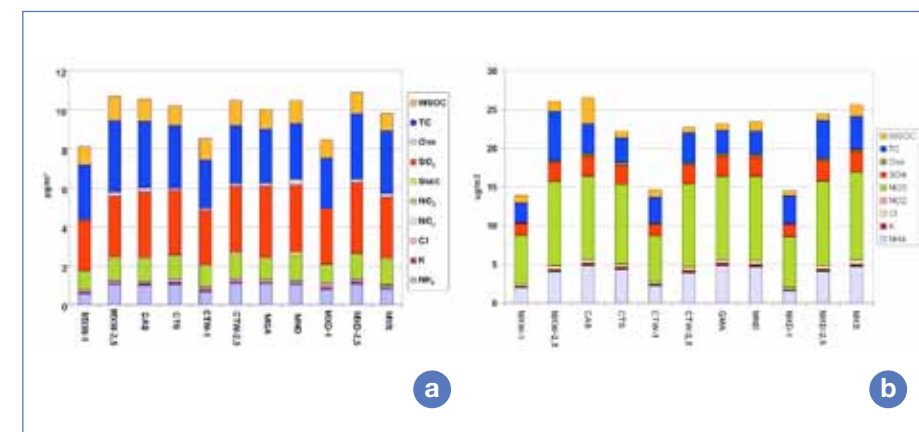
Dalla Fig. 3.19 si nota che le sostanze presenti in maggior quantità per la campagna S sono, in ordine di concentrazione: i solfati, il carbonio totale e i nitrati; a seguire il carbonio solubile e lo ione ammonio.

Per quanto riguarda la campagna W è lo ione nitrato ad essere il più presente, seguito dal carbonio totale e dallo ione ammonio; in seconda battuta arrivano WSOC e ione solfato.

**Fig. 3.18** Boxplot dei valori medi su tutte le Stazioni degli ioni e del carbonio. Valori mediani, primo e terzo quartile, ultimo valore entro 1,5 la distanza interquartile. Campagne: a) S, b) W.



**Fig. 3.19** Contributi degli ioni e del carbonio sul particolato raccolto nelle due campagne: a) S, b) W. La scala delle figure è diversa (circa di un fattore 3) per agevolare il confronto delle composizioni.



La composizione media su tutte le Stazioni di questo gruppo di analiti sembra seguire un andamento stagionale, diversamente da quanto osservato precedentemente con i metalli. Dalla Fig. 3.18 risulta chiaro che le diverse concentrazioni degli anioni nitrato e solfato cambiano fortemente nelle due differenti stagioni e per tutti i siti. Procediamo con la PCA e il clustering. Nella Fig. 3.20 è rappresentato lo spazio delle prime tre PC e la successiva Fig. 3.21 ne riporta le proiezioni dei punti sui piani PC2/PC1 e PC3/PC1.

Fig. 3.20 Visualizzazione 3D delle PC per gli anioni, i cationi, il carbonio totale e il carbonio idrosolubile. Campagna S.

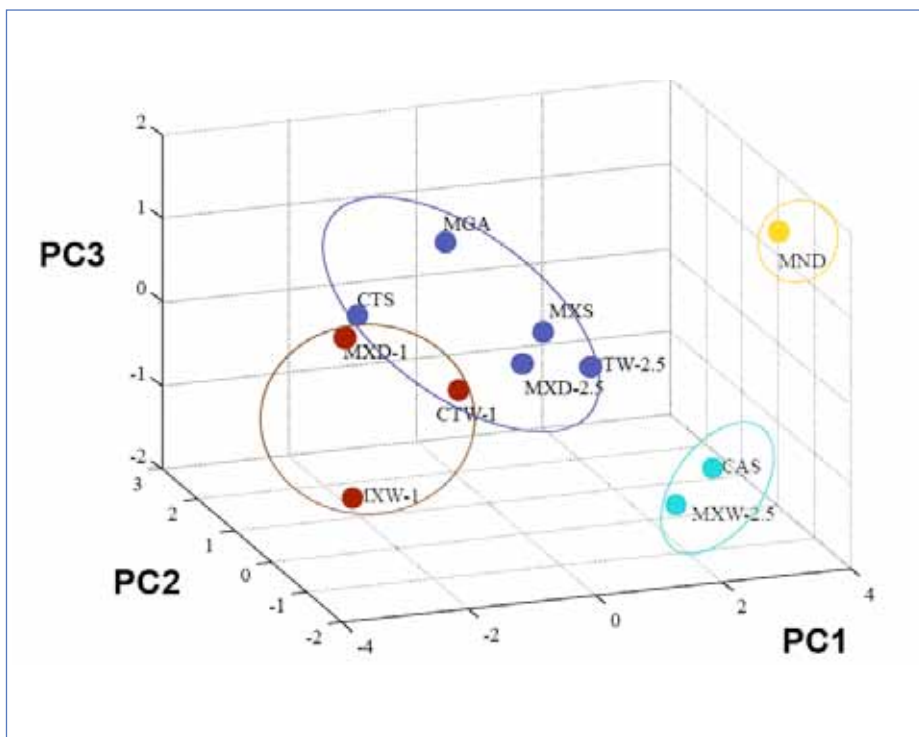
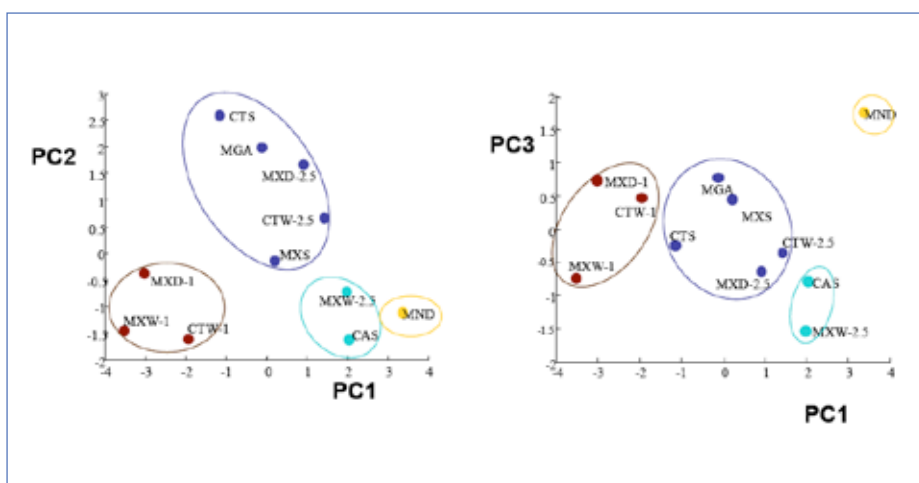


Fig. 3.21 Score-plot PC2/PC1 e PC3/PC1 per gli anioni, i cationi, il carbonio totale e il carbonio idrosolubile. Campagna S.



La tabella 3.12 contiene invece i *loading-plot* delle PC

Tab. 3.12 Loading-plot delle prime tre Componenti Principali per ioni e carbonio della Campagna S.

S	LOADING-PLOT	NOTE
PC1		Sulla PC1 influiscono tutte le variabili. PC1 tiene conto dunque della quantità totale delle componenti esaminate. Discrimina PM1 da PM2.5.
PC2		Per la PC2 il cloruro, il solfato e lo ione ammonio hanno contribuito positivamente. Il nitrito contribuisce inversamente. PC2 discrimina MXW-PM2.5, CAS e MND dalle rimanenti Stazioni del cluster blu.
PC3		La PC3 separa Veduro (MND) dagli altri due siti del cluster azzurro. MND ha concentrazioni molto inferiori alla media di TC e leggermente superiori di cloruro e ossalato.

Per quanto riguarda la stagione estiva, analogamente a quanto osservato per i metalli, i campionamenti si suddividono principalmente sulla base dimensionale del particolato: in Fig. 3.20 si può notare il cluster rosso, che contiene i campioni di PM<sub>1</sub>, ben separato dai campioni di PM<sub>2.5</sub>. Ciò è dovuto alla PC1, sulla quale incidono tutte le variabili originarie (Tab. 3.12).

La PC2 separa il cluster blu dai punti MXW-PM<sub>2.5</sub>, CAS e MND. Questi ultimi tre hanno registrato valori superiori alla media di ione nitrito, ed inferiori alla media di ione ammonio, potassio cloruro e solfato. Il cloruro presenta concentrazioni più elevate per CTS, GMA, MXD-PM<sub>2.5</sub> e CTW-PM<sub>2.5</sub> che hanno infatti scores sulla PC2 più elevati degli altri siti di campionamento.

La PC3 separa MND soprattutto per il valore molto basso di carbonio totale (TC). TC ha il suo massimo nel sito MXW per le polveri PM<sub>2,5</sub>, mentre ha il suo minimo in MND. MXW-PM<sub>2,5</sub> e il suo controllo CTW-PM<sub>2,5</sub> sono in due cluster diversi a causa principalmente del contenuto di TC.

Anche in questo caso si è valutato l'effetto dovuto alla massa di particolato e si sono ricalcolate le Componenti Principali relative ai dati normalizzati. In Fig. 3.22 vengono riportati i PCA su ioni e carbonio (totale e solubile)/PM.

Come si può osservare, il processo di normalizzazione dei dati rispetto alla massa di particolato non fonde il cluster PM<sub>1</sub> con il cluster che include i campionamenti PM<sub>2,5</sub> delle stesse Stazioni, cosa che era avvenuta con le variabili del gruppo "metalli solubili". In questo caso l'analisi dei dati conferma che, nelle Stazioni in cui sono state misurate entrambe le granulometrie, la composizione del PM<sub>1</sub> è omogenea, la composizione del PM<sub>2,5</sub> è omogenea, ma le composizioni di PM<sub>1</sub> e PM<sub>2,5</sub> sono fra loro disomogenee. Inoltre la composizione del PM<sub>2,5</sub> rimane omogenea fra tutti i siti a parte MND e GMA. L'operazione di normalizzazione ha reso possibile separare ulteriormente il sito GMA dagli altri. Analizziamo quindi i *loading-plot* delle Componenti Principali (Fig. 3.23).

Fig. 3.22 Visualizzazioni 2D-3D della PCA per gli anioni, i cationi, il carbonio totale e il carbonio idrosolubile con i dati normalizzati in massa di PM. Campagna S.

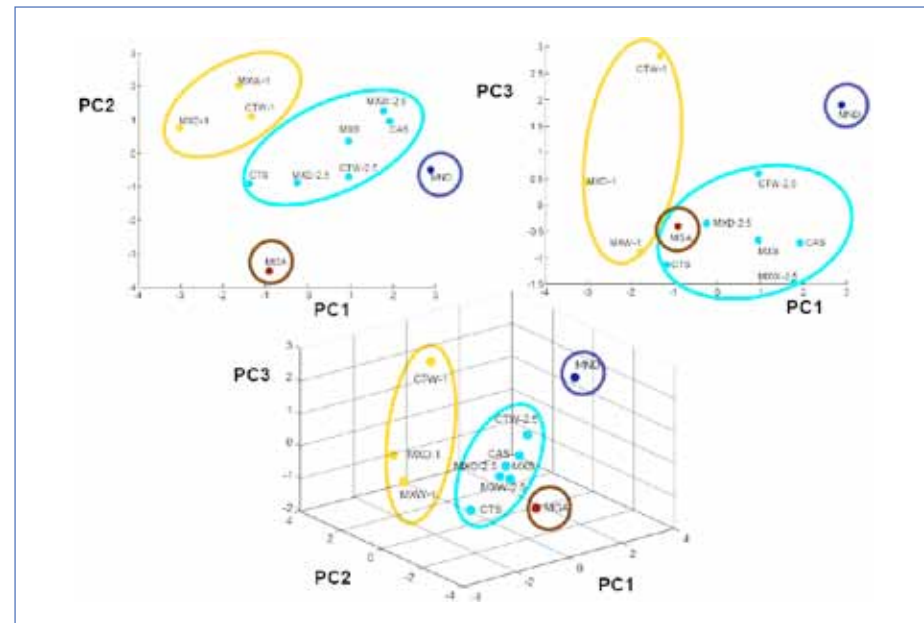
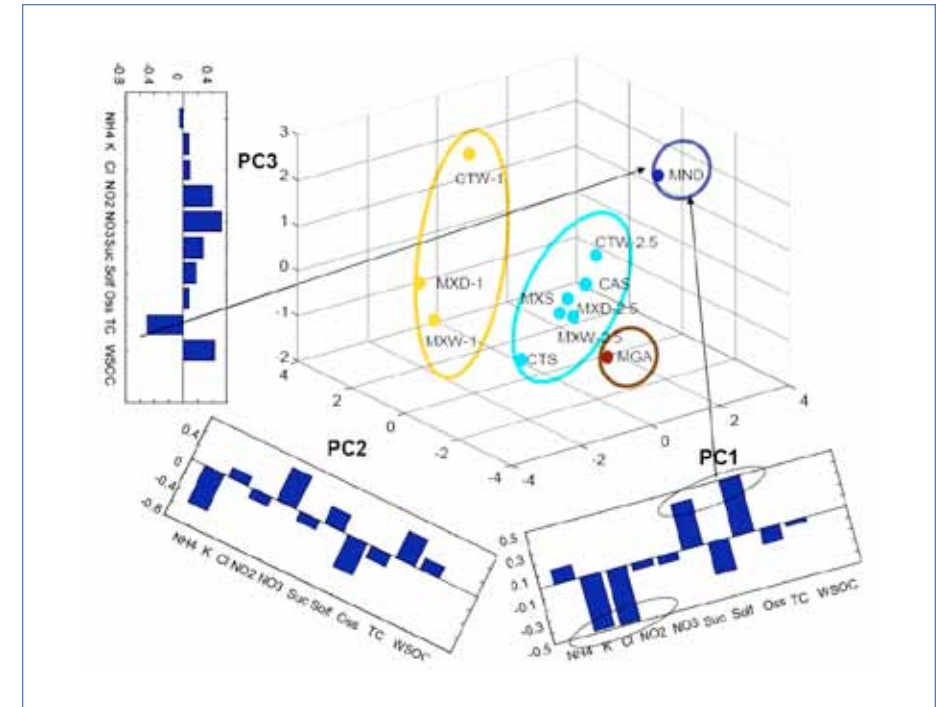
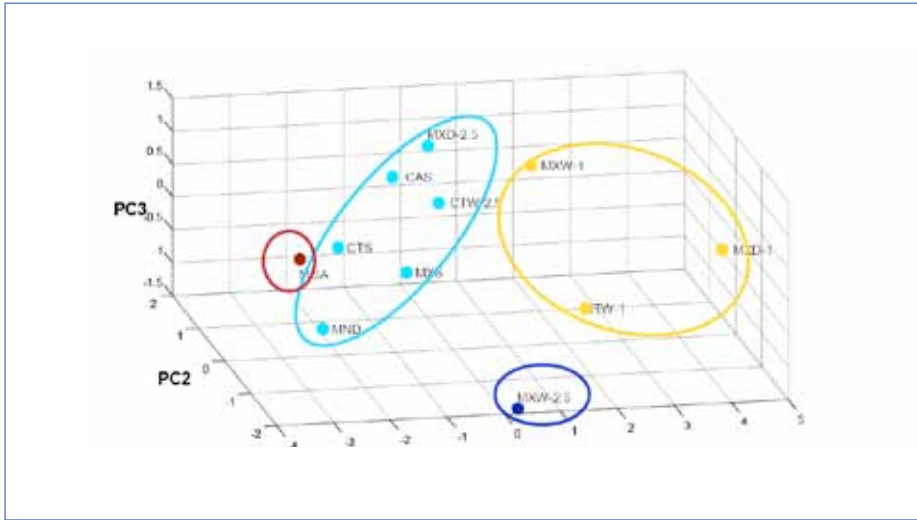


Fig. 3.23 PCA/PM con loading-plot delle PCs. Campagna S.



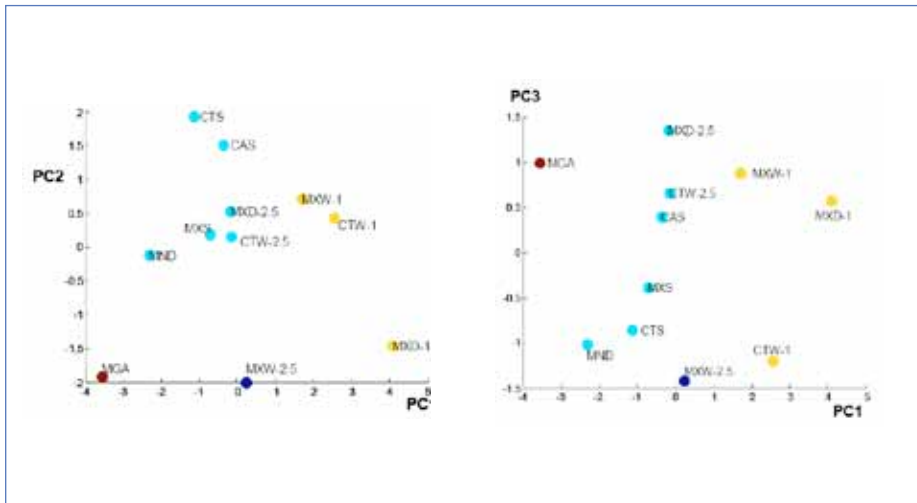
Rispetto alla PC1 i dati sono separati in base al contenuto di acidi carbossilici (loadings positivi) e ioni potassio e cloruro (loadings negativi). Il campionamento MND si separa dagli altri PM<sub>2,5</sub> per il basso contenuto di TC (Componente PC3) e per il contenuto leggermente superiore di ione cloruro e ossalato (Componente PC1). Ma queste informazioni erano già chiare dalla PCA non normalizzata. Invece GMA si diversifica da tutti gli altri siti per il minor contenuto di solfato e ammonio. Dopo il processo di normalizzazione CAS e MXW-PM<sub>2,5</sub> rientrano nello stesso cluster degli altri campionamenti, segno che la separazione era dovuta soprattutto alle quantità. In effetti MXW-PM<sub>2,5</sub> ha registrato un valore più elevato di TC ma la miscela degli analiti di questo gruppo (ioni e carbonio), per unità di massa di PM, non si discosta sensibilmente da quella degli altri campionamenti. Osserviamo la PCA per la campagna W. La PCA non normalizzata mostra, come per la stagione estiva, la separazione dei campionamenti PM<sub>1</sub> da quelli PM<sub>2,5</sub>. Anche in questo caso MXW-PM<sub>2,5</sub> si differenzia per valori alti di TC. Procediamo direttamente con l'analisi PCA/PM per ottenere le conferme sulle composizioni relative. In Fig. 3.24 viene rappresentato lo spazio delle prime tre PC/PM che spiegano l'84% della varianza totale.

**Fig. 3.24** Visualizzazione 3D delle PC/PM per gli anioni, i cationi, il carbonio totale e il carbonio idrosolubile. Campagna W.

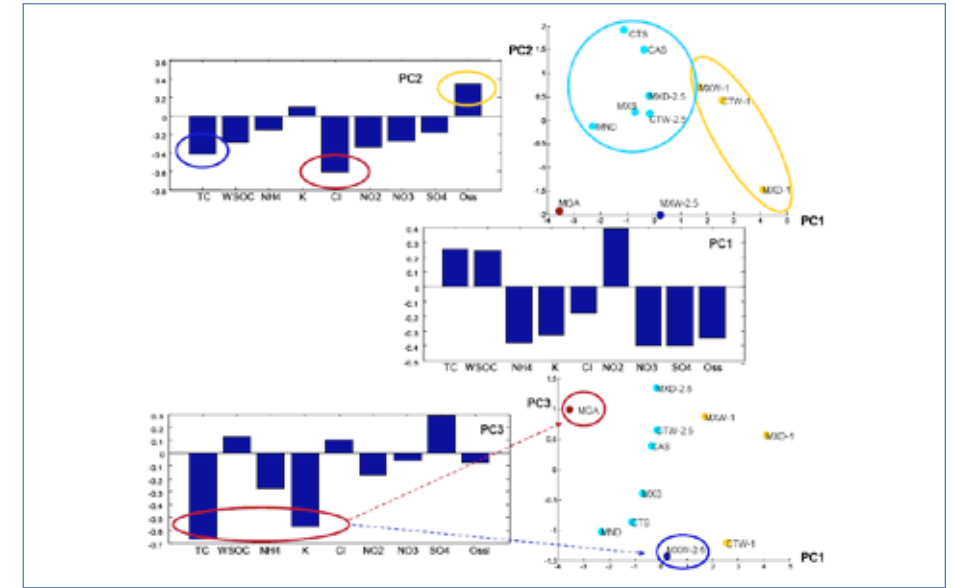


Analogamente alla stagione estiva anche per la campagna invernale i campionamenti del particolato PM<sub>1</sub> sono ben separati dai rimanenti campionamenti PM<sub>2.5</sub> (Fig. 3.25) sia normalizzando che non normalizzando per PM. Il particolato più fine si trova aggregato nel cluster giallo.

**Fig. 3.25** Score-plot PC2/PC1 e PC3/PC1 per gli anioni, i cationi, il carbonio totale e il carbonio idrosolubile. Campagna W.



**Fig. 3.26** Score-plot e loading-plot per gli anioni, i cationi, il carbonio totale e il carbonio idrosolubile. Campagna W.



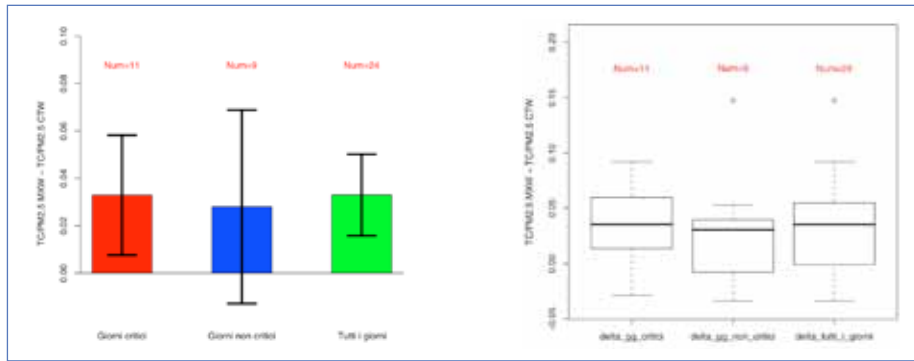
Osserviamo lo *score-plot* PC2/PC1 di Fig. 3.26. MGA, MXW-PM<sub>2.5</sub> e MXD-PM<sub>1</sub> si trovano tutti a valori molto negativi di PC2. Questo accade perché GMA è caratterizzato dal valore più elevato di cloruro, MXW-PM<sub>2.5</sub> dal contenuto più elevato di TC e MXD-PM<sub>1</sub> dal contenuto più basso di ossalato. I tre campionamenti sopra menzionati appartengono a tre cluster diversi. PC3 conferma che MXW-PM<sub>2.5</sub> registra la concentrazione massima di TC e potassio. I siti urbani GMA e Pianeta-MXD (PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>1</sub>) registrano invece valori inferiori alla media, pur appartenendo a cluster differenti.

Diversamente dalla campagna estiva, per la campagna invernale il PM<sub>1</sub> ha una composizione differente dal PM<sub>2.5</sub> principalmente a causa del contenuto di nitrito e nitrato (PC2/PM estivo e PC2/PM invernale). Si conferma invece, come nella campagna estiva, il carattere di MXW-PM<sub>2.5</sub> che risulta essere ricco di TC. Nella stessa polvere si registra anche un alto valore di potassio. Il sito urbano GMA mostra, al contrario, bassi valori di potassio e TC.

Per quanto riguarda il TC, è stata eseguita l'analisi del Delta48<sup>27</sup> sul sito MXW. I risultati di questa indagine sono riportati in Fig. 3.27.

27. Le analisi chimiche sono state eseguite con risoluzione 24h su MXW e 48h su CTW, per cui tutti i confronti fra siti differenti sono da effettuarsi sulla base di 48h, anziché 24h, come precedentemente effettuato nel Capitolo 3 (v. paragrafo Delta).

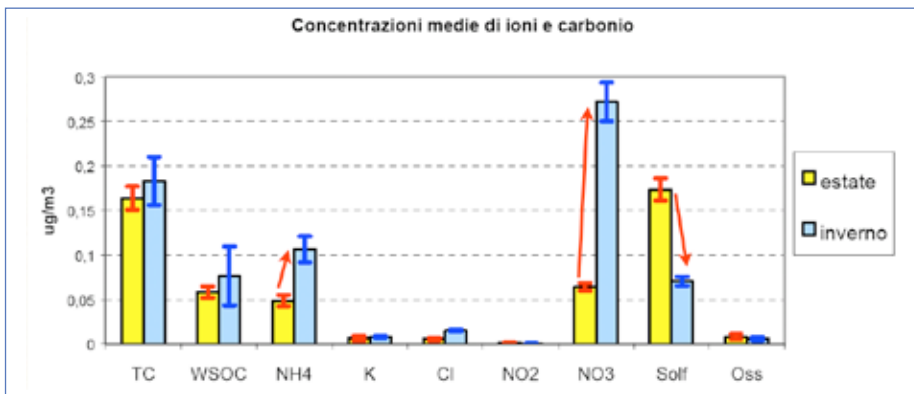
**Fig. 3.27** Delta48 tra MXW e CTW per il carbonio totale (TC) presente nel particolato PM<sub>2,5</sub> estivo. a) valori medi e intervalli di confidenza al 95% di probabilità; b) boxplot.



La barra verde mostra il valore di Delta48 su tutto il periodo della campagna; questo valore è significativamente superiore al valore di zero, per cui il valore medio di TC nella stazione MXW supera quello del controllo CTW. Il valore non è sostanzialmente differente per i periodi critici<sup>28</sup>, e si mantiene positivo al 95% di probabilità (la barra dell'intervallo di confidenza è più estesa ma non interseca lo zero). Nei periodi non critici il valore medio è leggermente inferiore ma la numerosità penalizza molto il risultato e l'intervallo di confidenza interseca il valore di zero.

Confrontiamo infine i valori medi su tutte le Stazioni di monitoraggio per ogni campagna; cioè valutiamo, in altre parole, le composizioni medie delle due campagne, sul territorio oggetto delle nostre indagini.

**Fig. 3.28** Valori medi delle variabili ioni e carbonio, su tutte le Stazioni, per ogni campagna di monitoraggio. I dati sono stati normalizzati (PM<sub>2,5</sub>). Le frecce rosse mostrano le variazioni più importanti fra la prima campagna (barre gialle) e la seconda (barre azzurre). Solf = ione solfato, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; Oss = ione ossalato.



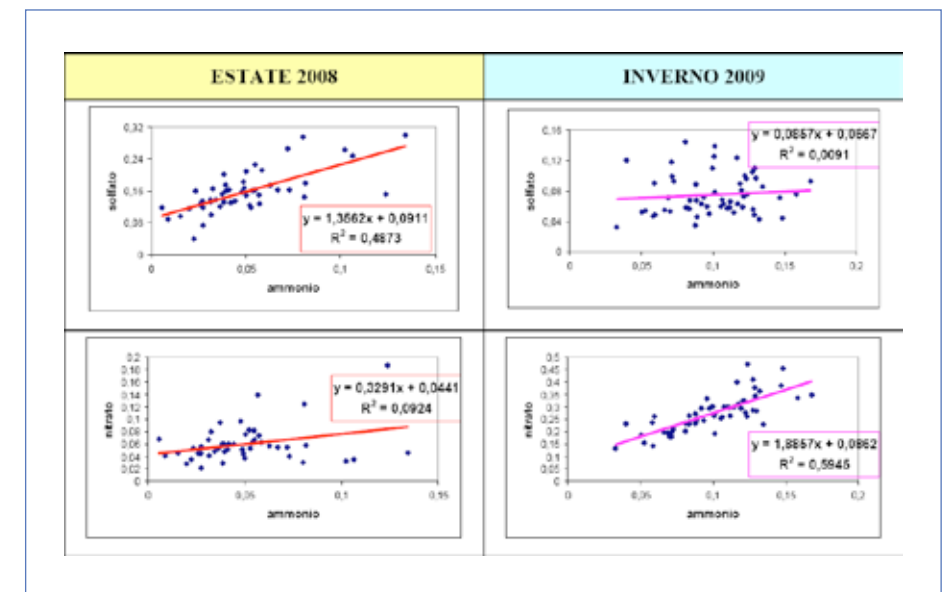
28. Sul grafico è riportata la dizione "giorni critici": in realtà qui i giorni critici sono stati confrontati a coppie di due.

La Fig. 3.28 rappresenta sia le medie (barre azzurre e gialle) sia le deviazioni standard della popolazione (barre di colore più scuro) di ogni variabile. Dalle dimensioni delle deviazioni standard si può dire che la composizione media di ogni Stazione non differisce sostanzialmente dalla media generale (e dunque dalle medie delle altre Stazioni).

Globalmente il carbonio, sia totale che solubile, non varia significativamente fra i due periodi monitorati. Stessa cosa si può dire per potassio ed ossalato. Le concentrazioni di cloruro, ammonio e soprattutto nitrato sono superiori in inverno rispetto all'estate; vale il contrario per nitrito e soprattutto solfato. È infatti cosa nota la volatilità del nitrato di ammonio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) che in estate tende ad evaporare a causa delle elevate temperature. Dalla letteratura vi è conferma che in estate la composizione inorganica del particolato si può differenziare da quella invernale arricchendosi di solfato (Bell, M. L., Dominici, F. ed Altri, 2007).

È stata studiata la correlazione fra gli ioni ammonio, solfato e nitrato nel sito Frullo Est (MXW). Dalla figura 3.29 risulta evidente che nella stagione estiva la correlazione è più importante con il solfato (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> è la specie predominante), mentre per la campagna invernale è il nitrato a combinarsi con l'ammonio.

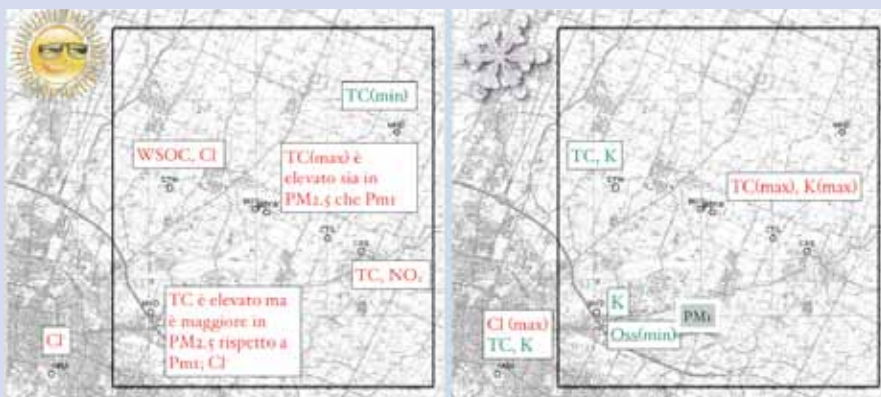
**Fig. 3.29** Stazione MXW: correlazione fra gli anioni nitrato e solfato con il catione ammonio.



## IONI E CARBONIO

### Scheda riassuntiva

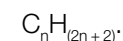
- La composizione chimica di  $PM_{2.5}$  è diversa da quella del  $PM_1$  sia in estate che in inverno. Ciò è dovuto principalmente al  $NO_2^-$  ( $\uparrow PM_1, \downarrow PM_{2.5}$ ) e al  $NO_3^-$  ( $\uparrow PM_1, \downarrow PM_{2.5}$ );
  - $SO_4^{2-}$  è lo ione più importante in estate,  $NO_3^-$  in inverno
- L'analisi cluster mostra che:
  - per entrambe le campagne: ci sono differenze composizionali tra il massimo di ricaduta dell'inceneritore MXW (Frullo Est) e il suo controllo CTW (Calamosco), dovuti principalmente al diverso contenuto in carbonio totale (più elevato a MXW).



Le mappe riassumono le differenze rilevanti tra i diversi siti di campionamento e offrono una visione geografica di tali osservazioni. Il colore rosso indica concentrazioni sopra il valore medio, il verde concentrazioni al di sotto del valore medio. Ci si riferisce al  $PM_{2.5}$  quando non altrimenti specificato.

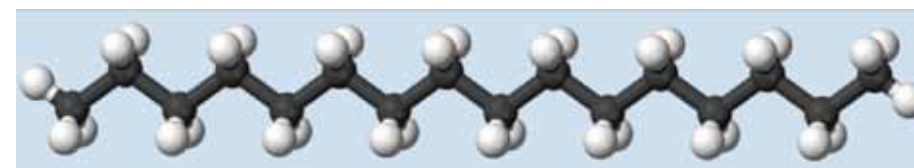
## Alcani a catena lineare

Gli alcani sono composti organici costituiti solamente da carbonio e idrogeno; sono dunque "idrocarburi" ed in particolare idrocarburi "saturi", perché possiedono il massimo numero di idrogeni possibile e quindi hanno la seguente formula bruta:



In questo studio si prenderanno in considerazione solo gli alcani lineari o normal-alcani (n-alcani). Per semplicità identificheremo questi composti dalla sola lunghezza della catena di atomi di carbonio<sup>29</sup>, owerosia con l'etichetta  $C_n$ .

Fig. 3.30 Modello "ball-and-stick" del normal-esadecano,  $C_{16}H_{34}$  o, più semplicemente,  $C_{16}$ .



Queste sostanze di origine primaria sono presenti in atmosfera tipicamente nell'intervallo  $C_{14} \div C_{35}$  e si possono trovare sia in fase gassosa che adese al particolato. Sono composti molto stabili dal punto di vista chimico, non sono tossici, ma sono comunque studiati in quanto possono fornire indicazioni sul grado di naturalità del sito di prelievo. Infatti possono derivare sia da sorgenti antropiche (principalmente da emissioni di autoveicoli o, più in generale, da combustioni incomplete), sia da sorgenti naturali (ad es. cere di piante vascolari, fonti microbiche, ecc.). Fra le sorgenti naturali quelle di origine vegetale sono considerate le preponderanti.

Tab. 3.13 Provenienze più significative dei n-alcani (Mazurek, M. e Al. 2004).

Sorgente	Intervallo $C_n$	$C_n$ max
Batterica, microbica	$C_{15}, C_{19}$	$C_{16}, C_{18}$
Cere di piante	$C_{22}, C_{36}$	$C_{27}, C_{29}$
Idrocarburi petroliferi	$C_{12}, C_{35}$	$C_{23}, C_{24}$

Nel caso di sorgenti antropiche le concentrazioni dei singoli alcani si distribuiscono in maniera monomodale senza una preferenza fra  $C_n$  pari e dispari.

29. Il capostipite di questa classe di composti è il metano,  $CH_4$  ( $n=1$ ), il composto con  $n=2$  si chiama etano ( $C_2H_6$ ) e con  $n=3$  propano ( $C_3H_8$ ). Questi primi tre omologhi della serie sono gas a pressione atmosferica e temperatura ambiente. Mano a mano che si aumenta la lunghezza della catena le sostanze alzano il punto di ebollizione fino a presentarsi allo stato solido a pressione e temperatura ambiente.

Questo poiché gli idrocarburi alifatici<sup>30</sup> lineari, provenienti dalla lavorazione o dalla combustione dei derivati del petrolio, non hanno preferenza fra numeri pari e dispari di atomi di carbonio. Per quanto riguarda invece le sorgenti naturali la distribuzione delle concentrazioni è caratterizzata da una prevalenza di alcani a numero dispari di atomi di carbonio, con un'abbondanza relativa di C<sub>25</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> e C<sub>31</sub>.

Questo è dovuto al fatto che i prodotti dei processi di biosintesi, che avvengono in natura ad opera delle piante, sono a numero dispari di atomi di carbonio.

Le due diverse modalità di distribuzione delle concentrazioni (totalmente antropico: monomodale; prevalentemente biogenico: alternanza di valori alti e bassi nelle concentrazioni dispari e pari di C<sub>n</sub>), rendono possibile distinguere i diversi contributi delle sorgenti per mezzo di alcuni indicatori.

1. Il composto alifatico che presenta la concentrazione massima (moda della distribuzione o C<sub>n</sub>-max) ha un numero di atomi di carbonio:

- n ≥ 26: prevalente contributo biogenico
- 23 < n < 26: contributo misto
- n ≤ 23: prevalente contributo antropico

2. *Carbon Preference Index*: CPI. È un parametro adimensionale ottenuto dal rapporto della somma delle concentrazioni di alcani a numero dispari e di alcani a numero pari, nell'intervallo di lunghezze C<sub>n</sub> da 25 a 32.

- CPI ≤ 1: antropico
- 1 < CPI < 3: misto
- CPI ≥ 3: naturale

3. È possibile separare la componente naturale da quella antropica utilizzando %CN (Contributo Naturale percentuale). Questo indicatore è così definito:

$$\%CN = \frac{\sum_n [C_n - (C_{n+1} + C_{n-1})/2] * 100}{\sum_n C_m} \quad (m=14...32; n=25, 27, 29, 31)$$

Questi tre parametri (C<sub>n</sub>-max, CPI, %CN) possono essere molto utili per caratteriz-

30. Gli alcani lineari sono anche detti "composti alifatici", termine che deriva dal greco antico ἄλειφαρ (aleifar) cioè unguento. Questo perché molti grassi contengono lunghe catene di atomi di carbonio. Un altro nome che viene spesso usato dai chimici è "paraffine" (dal latino *parum affinis*) a causa della loro scarsa reattività in condizioni normali.

zare un sito di monitoraggio; noi li useremo tutti, ma soprattutto CPI.

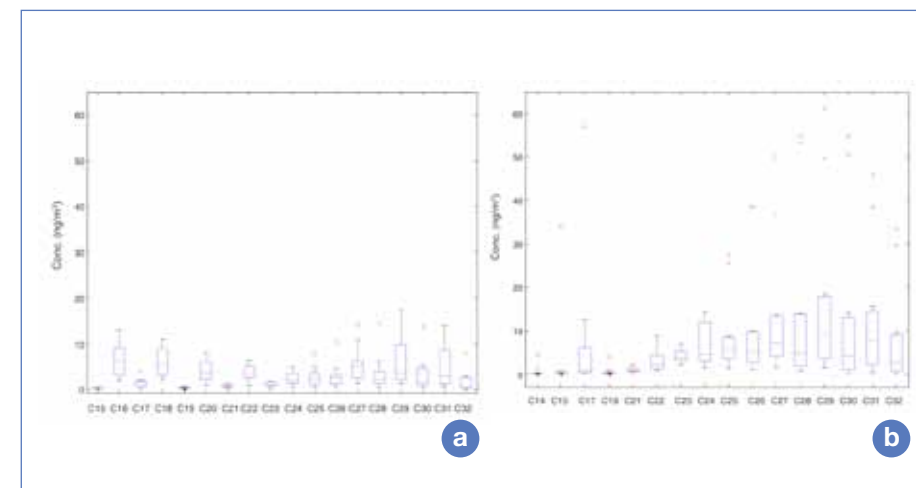
Sono state analizzate in laboratorio le catene alifatiche dalla C<sub>14</sub> alla C<sub>32</sub>. In Tab.3.14 sono riportate le variabili di partenza delle successive elaborazioni statistiche: come si può osservare, per effettuare i confronti fra i diversi siti, solo C<sub>14</sub> non è stata utilizzata in quanto non sufficientemente popolata di valori superiori al LOD per la campagna S, mentre per la campagna W non è stato possibile utilizzare gli alcani di lunghezza 16, 18 e 20.

Tab. 3.14 Lista delle variabili degli alcani lineari, costituenti il particolato, analizzate per le due campagne S e W.

		Variabile																		
		C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>21</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>23</sub>	C <sub>24</sub>	C <sub>25</sub>	C <sub>26</sub>	C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>	C <sub>30</sub>	C <sub>31</sub>	C <sub>32</sub>
S			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
W		•	•		•		•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•

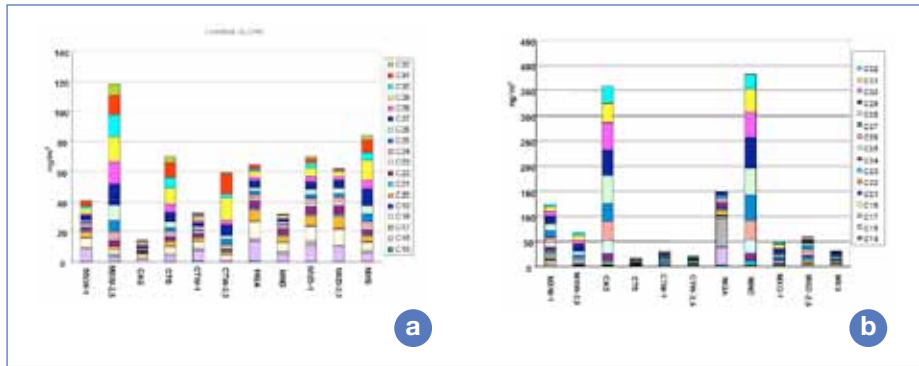
Osserviamo una prima visione generale dei dati, così come ci provengono dal laboratorio. La Fig. 3.31 mostra i boxplot per le due campagne di monitoraggio; la Fig. 3.32 riporta invece la composizione media delle polveri raccolte in ogni Stazione, per differente granulometria, quando disponibile.

Fig. 3.31 Boxplot dei valori medi su tutte le Stazioni dei n-alcani. Valori mediani, primo e terzo quartile, ultimo valore entro 1,5 la distanza interquartile. Campagne: a) S, b) W.



I range delle distribuzioni di ogni singolo analita sono molto elevati (Fig. 3.31), a differenza di quanto visto precedentemente per le componenti inorganiche metalli, anioni e cationi e anche per il carbonio totale e solubile. Questo fatto rende gli alcani lineari molto più caratterizzanti di ciascuna Stazione, rispetto ai precedenti composti analizzati. Ciò è anche direttamente percepibile dalla distribuzione dei “colori” negli istogrammi di Fig. 3.32, per entrambe le campagne.

**Fig.3.32** Contributi dei n-alcani [ng/m<sup>3</sup>] sul particolato raccolto nelle due campagne: a) S, b) W. La scala delle figure è diversa (circa di un fattore 3) per agevolare il confronto delle composizioni.



Dai quattro grafici delle precedenti figure emergono alcuni fatti:

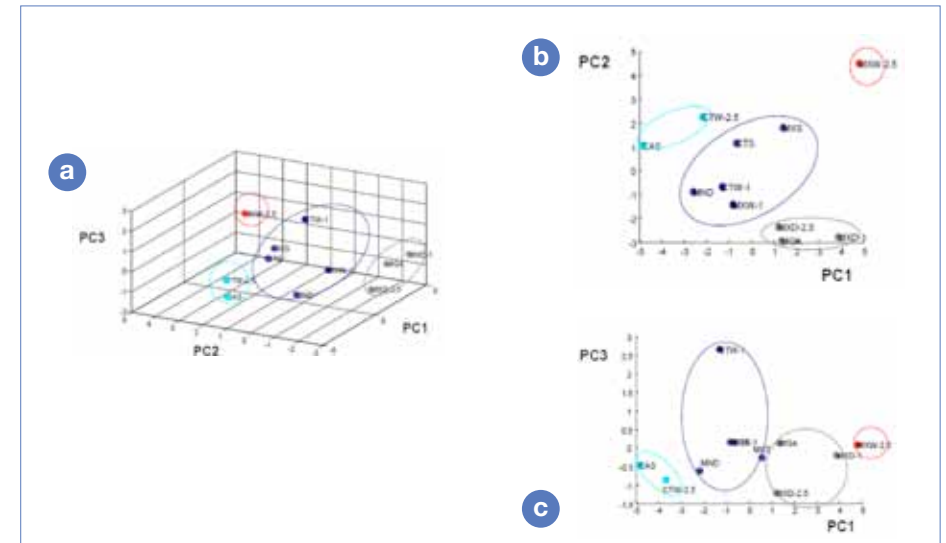
1. in estate sembra ci sia più naturalità rispetto che in inverno, sebbene questa conclusione necessiti di opportune verifiche, date le diverse distribuzioni Cn pari/dispari con n elevato (Fig. 3.31);
2. la Stazione di Castenaso (CAS), che ha la quantità minima di n-alcani totali nel periodo estivo, ribalta la sua posizione relativa nel periodo invernale e si distingue dalle altre Stazioni, assieme a Veduro (MND), come una Stazione molto ricca di n-alcani (Fig. 3.32);
3. la Stazione Giardini Margherita (GMA) è più ricca di n-alcani a corta catena, rispetto a tutte le altre Stazioni di prelievo, in particolar modo per il periodo invernale (Fig. 3.32). Sottoponiamo i dati alla PCA, per evidenziare meglio differenze e similitudini fra le Stazioni. In Fig.3.33 è rappresentata graficamente la distribuzione spaziale dei campionamenti medi della campagna S, nello spazio delle prime tre Componenti Principali. Tale spazio spiega il 92% della varianza totale del sistema<sup>31</sup>.

31. La varianza spiegata si ripartisce in questo modo fra le tre prime Componenti: PC1: 50.51%; PC2: 35.92%; PC3: 5.43%.

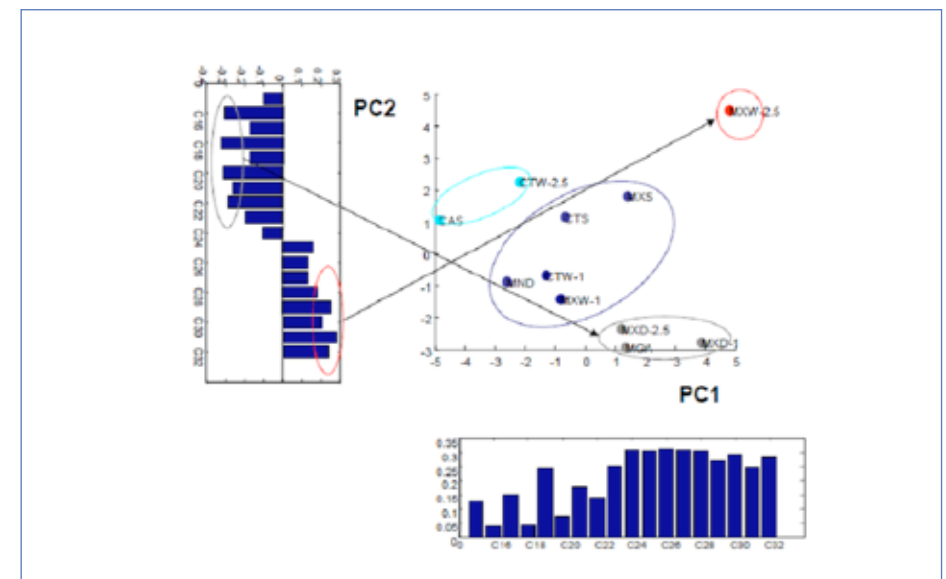
Già con solo due Componenti Principali avremmo più dell'86% della varianza spiegata del sistema e potremmo fermarci ad uno spazio bidimensionale (o, in maniera equivalente, ad un solo score-plot), ma per omogeneità con le altre analisi PCA osserveremo lo spazio tridimensionale.

In Fig. 3.33 sono riportati anche i cluster che partizionano gli elementi rappresentanti i campionamenti medi, sia nello spazio tridimensionale, sia nelle proiezioni PC2/PC1 e PC3/PC1 cioè gli *score-plot*.

**Fig. 3.33** PCA per i campionamenti estivi. a) Spazio delle prime tre Componenti Principali; b) score-plot PC2/PC1; c) score-plot PC3/PC1. Clustering dei campionamenti.



**Fig. 3.34** Score-plot PC2/PC1 e rispettivi loading-plot per gli alcani analizzati nella campagna estiva.





Dalla Fig. 3.34 si può notare come la prima Componente Principale (PC1) discrimini gli alcani a numero pari di atomi di carbonio da quelli dispari, ma soltanto per gli alcani a catena corta. PC1 rappresenta “bene” il sito di Margherita, e “male” Calamosco PM<sub>2.5</sub>. PC1 riesce dunque a separare i siti urbani GMA e MXD (per entrambe le granulometrie), così come CAS e CTW-PM<sub>2.5</sub>, da tutti gli altri.

La PC2 discrimina tra pari e dispari ma soprattutto discrimina gli alcani a catena lunga dagli alcani a catena corta, avendo i primi pesi fortemente positivi: rappresenta quindi molto bene il campionamento Frullo Est PM<sub>2.5</sub>, separandolo da tutti gli altri (unico elemento del cluster rosso).

CAS e CTW-PM<sub>2.5</sub> si separano dagli altri siti poiché hanno un contenuto totale di n-alcani molto basso (cioè un basso score PC1) e possiedono entrambi n-alcani a lunga catena (score PC2 alto). La terza Componente Principale contribuisce a separare maggiormente CTW<sub>1</sub> ma non fornisce informazioni fondamentali, come ci si poteva aspettare, data la scarsa varianza spiegata associata a questa PC. PC3 è correlata alle catene corte, soprattutto a C<sub>15</sub> (Figg. 3.35 e 3.36).

Fig. 3.35 Score-plot PC3/PC1 e loading-plot di PC3 per gli alcani analizzati nella campagna estiva.

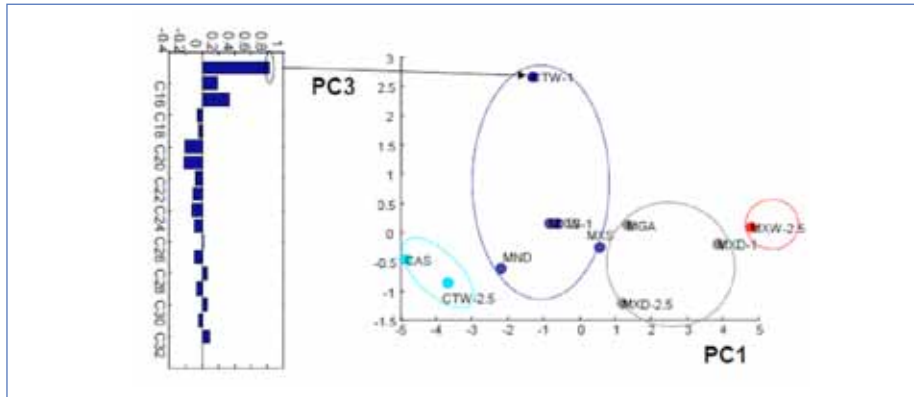
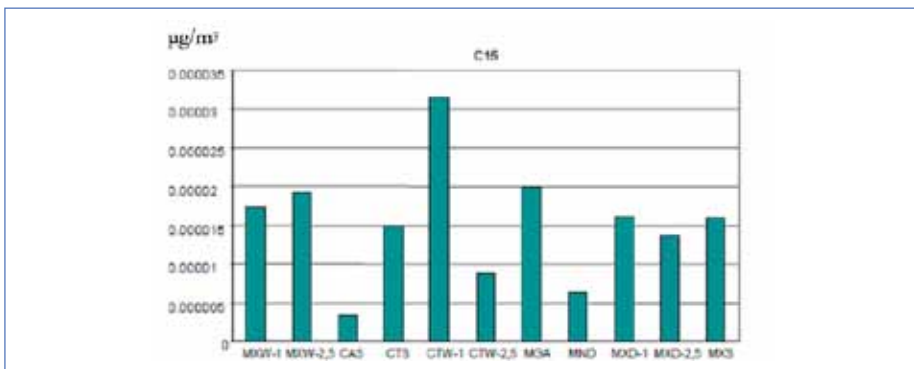


Fig. 3.36 Distribuzione di C<sub>15</sub>/PM nelle diverse Stazioni.



A valle di quanto è emerso è possibile concludere con alcune affermazioni riguardanti la campagna estiva.

- Innanzitutto vi è una differenza significativa tra la composizione del PM<sub>1</sub> e del PM<sub>2.5</sub> nel sito MXW; vi è anche differenza fra MXW ed il suo controllo CTW per PM<sub>2.5</sub> (ma non per PM<sub>1</sub>).
- Inoltre si notano differenze significative fra i siti urbani (GMA e MXD sia PM<sub>1</sub> che PM<sub>2.5</sub>) e quelli suburbani/extraurbani.
- Infine si osservano due comportamenti di distribuzione delle catene: il massimo di concentrazione degli alcani a catena lunga (C<sub>n</sub>>C<sub>25</sub>) è a MXW mentre il minimo a GMA. In quest'ultima Stazione prevalgono gli alcani a catena corta, con moda C<sub>n</sub>=C<sub>16</sub><C<sub>23</sub>, caratteristici, dunque, di fonti antropiche.

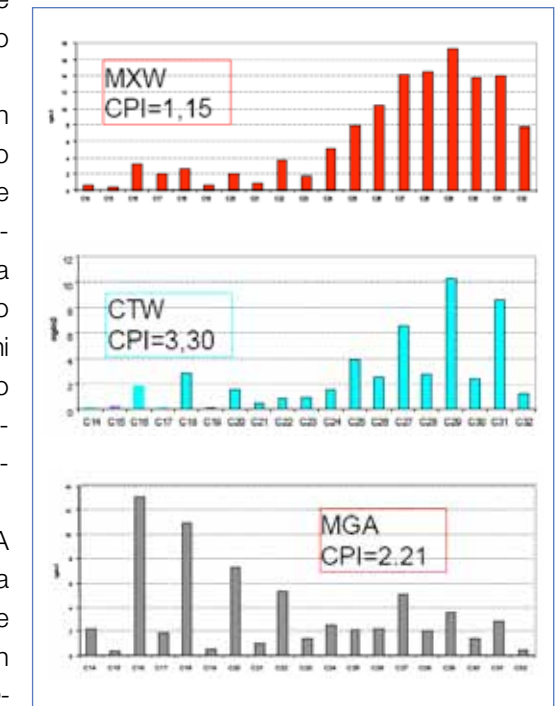
A fianco si riportano le distribuzioni più significative, con i rispettivi valori di CPI (Fig. 3.37). I colori dei grafici a barre riprendono il colore del cluster di appartenenza nello spazio delle PC.

Il sito CTW (campionamento con granulometria PM<sub>2.5</sub>) è l'unico ad avere CPI>3 e cioè ad essere classificato come prevalentemente “naturale” per gli alcani a lunga catena; in questo caso l'apporto biogenico medio di tutti gli alcani presenti sul particolato è stimato come 48% (Tab. 3.15). Gli altri siti presentano CPI a contributo misto.

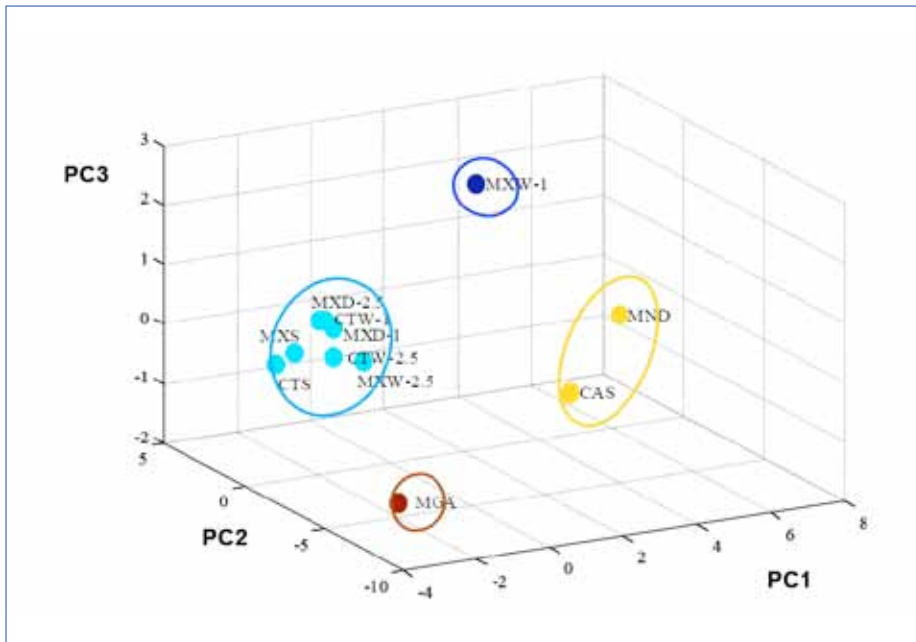
Osserviamo ora i risultati della PCA sui dati della seconda campagna (Fig. 3.38). Questo spazio rende conto dell'89% della varianza. In Fig. 3.39 sono riportati gli score-plot e i rispettivi loading-plot.

La posizione in basso a sinistra sullo score-plot PC2/PC1 di GMA (cluster rosso matton) indica che questo sito è caratterizzato da abbondanza di alcani a catena corta C<sub>n</sub><C<sub>22</sub> e da scarsità di alcani a catena lunga (Fig. 3.39).

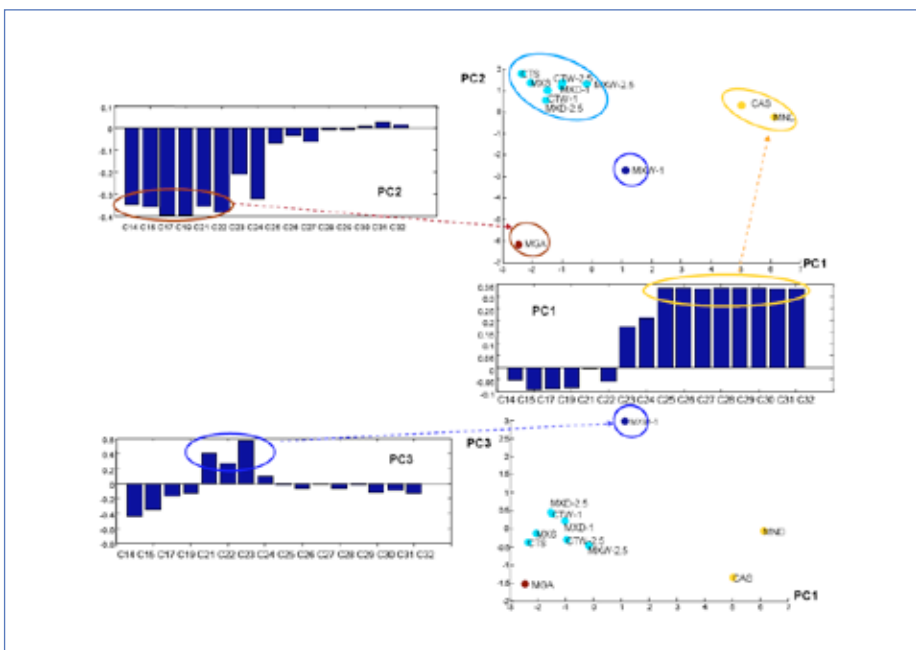
Fig. 3.37 Grafici a barre delle concentrazioni [ng/m³] di tre campionamenti PM<sub>2.5</sub> della campagna estiva. Dall'alto verso il basso: MXW, CTW e MGA con i rispettivi CPI.



**Fig. 3.38** PCA per i campionamenti invernali nello spazio delle prime tre Componenti Principali/PM. Clustering dei campionamenti.



**Fig. 3.39** Score-plot e rispettivi loading-plot per gli alcani analizzati nella campagna invernale.



Sulla prima Componente Principale (PC1) hanno pesi molto positivi gli alcani a catena lunga  $C_n > C_{25}$ : nei siti appartenenti al cluster giallo (MND e CAS) le concentrazioni sono superiori alla media, mentre vale il contrario per quelli appartenenti al cluster azzurro; questo effettivamente era già visibile dalla Fig. 3.32, dove si può notare una elevata concentrazione di alcani totali e una distribuzione (alternanza dei colori) molto simile ed elevata per catene lunghe.

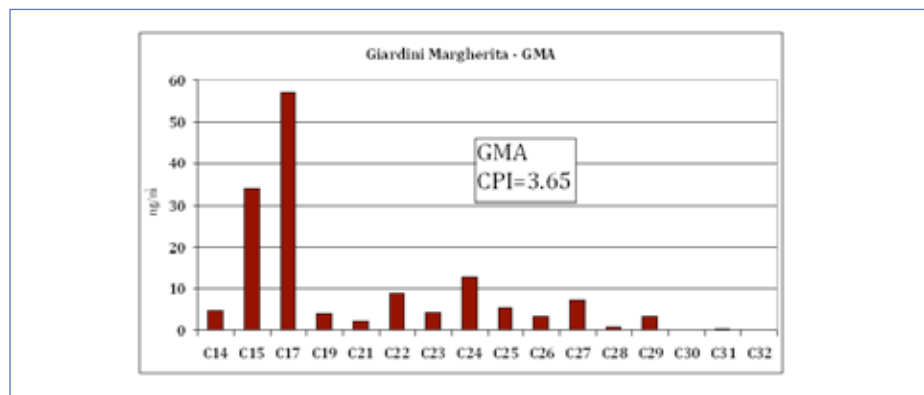
Sulla PC3 hanno loading molto positivi gli alcani dal  $C_{21}$  al  $C_{23}$ : il sito MXW per  $PM_1$  (blu) ne è particolarmente ricco. MXW- $PM_1$  si distingue da tutti gli altri campionamenti per questo motivo.

Alla luce di queste osservazioni possiamo concludere, per la campagna invernale, con le seguenti affermazioni:

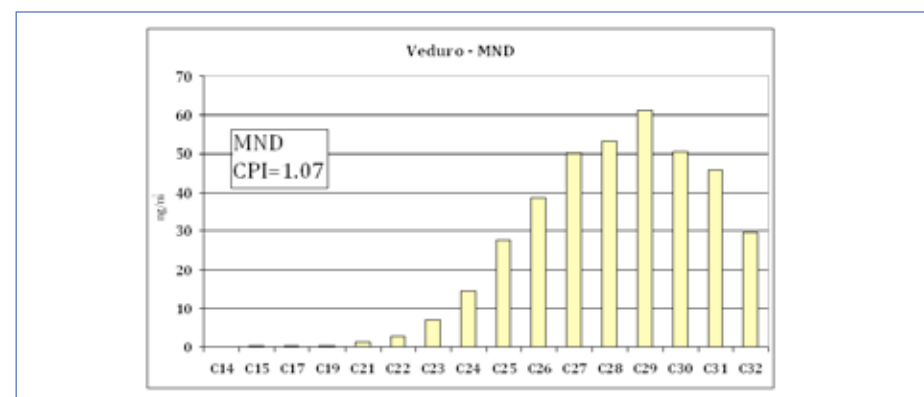
- si nota che nei siti MXW e CTW non vi è una differenza significativa di composizione per quanto riguarda la granulometria  $PM_{2.5}$ , appartenendo allo stesso cluster. In particolare in questo cluster, che contiene gran parte delle composizioni medie delle polveri campionate, compaiono i siti MXD e CTW che hanno composizione simile per entrambe le granulometrie.
- MXW- $PM_1$  ha una composizione differente rispetto a tutti gli altri siti e soprattutto differente da CTW- $PM_1$ , che è nello stesso cluster di MXW- $PM_{2.5}$ .
- MXW- $PM_1$  ha un contenuto relativo più elevato di alcuni idrocarburi a catena di lunghezza intermedia ( $21 \leq n \leq 23$ ).
- MND e CAS hanno elevate concentrazioni di idrocarburi lineari a lunga catena.
- GMA ha invece alte concentrazioni di idrocarburi lineari a catena corta.

In inverno i profili degli idrocarburi lineari sono notevolmente differenti da quelli estivi. In seguito si riportano le distribuzioni più significative (Figg. 3.40÷3.42), con i rispettivi valori di CPI. I colori dei grafici a barre riprendono il colore del cluster di appartenenza nello spazio delle PC.

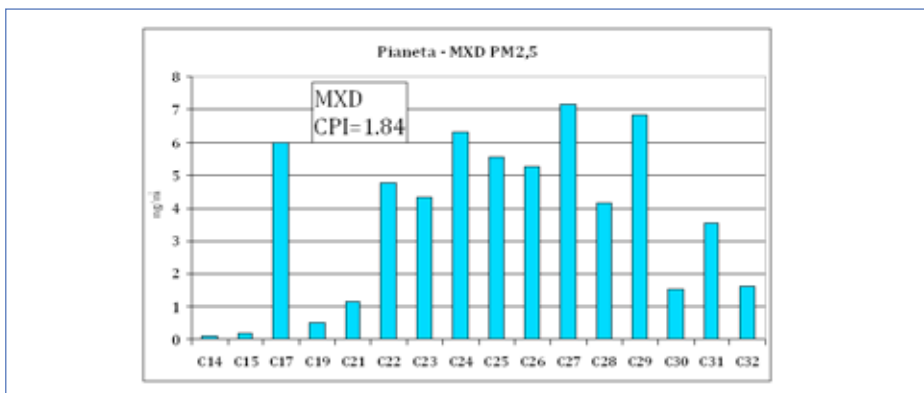
**Fig. 3.40** GMA-PM<sub>2,5</sub>, n-alcanti, campagna invernale. La distribuzione dei Cn è molto sbilanciata per i valori a corta catena, in particolare C<sub>15</sub> e C<sub>17</sub>.



**Fig. 3.41** MND-PM<sub>2,5</sub>, n-alcanti, campagna invernale. Prevalenza di alcani a lunga catena, senza sostanziali differenze fra catene alifatiche pari e dispari. Il profilo di concentrazioni di questo sito è molto simile a quello di CAS, MXW-PM<sub>2,5</sub>.



**Fig. 3.42** MXD-PM<sub>2,5</sub>, n-alcanti, campagna invernale. Profilo molto simile a Frullo Ovest MXS-PM<sub>2,5</sub>, anche come concentrazione media di alcani totali.



**Tab. 3.15** Indici moda, CPI, %CN. Caratterizzazione della provenienza biogenica (B), antropogenica (A) o mista (M) dei n-alcanti presenti sul particolato raccolto nelle due campagne di monitoraggio, secondo l'indice CPI.

Stazione	PM	I Campagna (2/6/2008 ÷ 24/7/2008)				II Campagna (14/1/2009 ÷ 13/3/2009)			
		Cn moda	CPI 25÷32	Contributo	%CN	Cn moda	CPI 25÷32	Contributo	%CN
MXW	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>29</sub>	1,15	M	26	C <sub>29</sub>	1.16	M	33
	PM <sub>1</sub>	C <sub>16</sub>	2,74	M	45	C <sub>29</sub>	1.18	M	9
MXS	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>29</sub>	2,08	M	34	C <sub>17</sub>	2.45	M	27
CAS	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>16</sub>	1,61	M	31	C <sub>28</sub>	0.83	A	2
CTS	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>29</sub>	1,67	M	35	C <sub>23</sub>	1.47	M	23
MXD	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>18</sub>	1,98	M	23	C <sub>27</sub>	1.84	M	24
	PM <sub>1</sub>	C <sub>18</sub>	1,42	M	16	C <sub>29</sub>	1.80	M	24
CTW	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>29</sub>	3,30	B	48	C <sub>29</sub>	1.28	M	33
	PM <sub>1</sub>	C <sub>16</sub>	1,33	M	14	C <sub>29</sub>	1.50	M	11
MND	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>18</sub>	2,53	M	33	C <sub>29</sub>	1.07	M	18
GMA	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>16</sub>	2,21	M	31	C <sub>17</sub>	3.65	B	27

Dal confronto fra la Tab. 3.15 e la Fig. 3.32, si notano alcuni comportamenti notevoli che meritano un commento più approfondito. Uno di questi è il comportamento delle Stazioni CAS e MND che passano dalla concentrazione media di alcani totali più bassa a quella più alta al variare della stagione da estate ad inverno (Fig. 3.32), abbassando enormemente il valore di CPI e %CN (Tab. 3.15). Il secondo comportamento che merita un approfondimento riguarda GMA che nella stagione invernale assume un CPI molto più elevato della zona suburbana, seppure con un basso valore di %CN.

Iniziamo da quest'ultimo. Calcoliamo i CPI sia nell'intervallo convenzionale (C<sub>25</sub>÷C<sub>32</sub>) che nell'intervallo di tutti i Cn analizzati (C<sub>14</sub>÷C<sub>32</sub>), e mettiamoli a confronto (Fig. 3.43). Di questa figura osserviamo, per cominciare, la parte relativa alla campagna estiva (S). Per tutti i siti, il CPI degli alcani a catena lunga è maggiore del CPI totale. In accordo con i dati di letteratura, ciò suggerisce che per la stagione estiva gli alcani a catena lunga abbiano un'origine principalmente naturale.

Fig. 3.43 Indici CPI medi per tutti gli alcani e per quelli a catena lunga nelle due campagne: a) S, b) W.



Per la stagione invernale, invece, l'indice CPI ( $C_{25} \div C_{32}$ ) è sostanzialmente uguale a quello calcolato sull'intera serie dei Cn per tutti i siti, ad eccezione del sito urbano di Giardini Margherita (GMA), in cui CPI ( $C_{25} \div C_{32}$ ) è decisamente superiore a CPI ( $C_{14} \div C_{32}$ ). Inoltre GMA ha come moda  $C_{17}$ , che è caratteristica di alcani di origine antropogenica. Quindi in inverno, come nella stagione estiva, per GMA gli alcani a catena lunga derivano da fonti biogeniche e gli alcani a catena corta da fonti prettamente antropogeniche (in special modo il traffico).

Gli alcani a catena lunga sono però molto meno concentrati rispetto a quelli a catena corta. Questi due fatti spiegherebbero la apparente contraddizione di un elevato

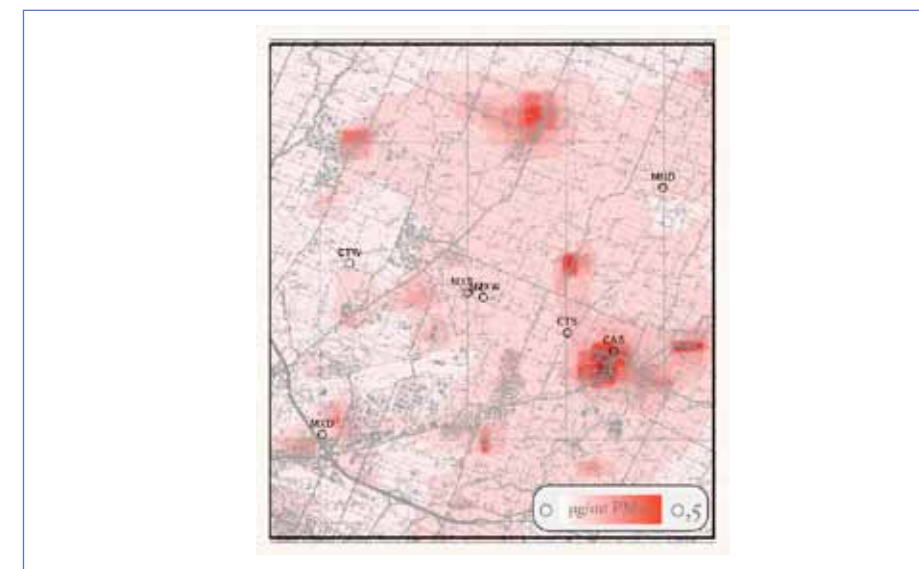
CPI convenzionale ( $C_{25} \div C_{32}$ ) associato ad un basso contributo naturale percentuale di apporto biogenico (%CN).

Cerchiamo ora di comprendere come mai nel sito MND (località Veduro), si sia registrata una quantità di alcani estremamente elevata, per quanto riguarda la stagione invernale. Una situazione simile è accaduta a CAS (località Castenaso). Come abbiamo detto precedentemente, la quantità di questi composti è stata molto più elevata di quella trovata negli altri siti per la stessa campagna invernale e, al contrario, queste due Stazioni erano quelle che registravano i valori più bassi di alcani nella campagna estiva (Fig. 3.32).

Per fare questo occorre inquadrare geograficamente la stazione di MND. Essa si trova in un tessuto territoriale agricolo e a bassa densità di popolazione, con poche abitazioni diradate e dunque una situazione fortemente differente rispetto agli altri siti. Ciononostante il campionatore, per ovi motivi logistici, si trovava in prossimità di una di queste abitazioni. Dalle informazioni raccolte è risultato che tale abitazione non aveva riscaldamento a metano ma faceva uso di stufa a combustione di pellets, di un camino aperto e di GPL per acqua sanitaria.

Se guardiamo una simulazione con ADMS delle emissioni da riscaldamento per quanto riguarda il parametro polveri, osserviamo quanto segue:

Fig. 3.44 Ricaduta al suolo di polveri  $PM_{10}$  primarie derivate da riscaldamento domestico. Mappa di concentrazioni medie annuali sull'anno di riferimento (2005).



La simulazione si basa sul dato delle superfici riscaldate, overosia il consumo di metano, GPL, gasolio e legna è stato suddiviso rispetto alla distribuzione delle diverse tipologie di consumo dei diversi combustibili, per ogni unità censuaria. (Fonte ISTAT - Ufficio Statistico REF).

La distribuzione delle emissioni di polveri, che è determinata in massima parte dal consumo di legna e derivati, si discosta molto infatti dalla distribuzione delle emissioni di  $\text{NO}_x$ , in quanto la città è in massima parte riscaldata a metano, mentre in periferia e zona rurale si usano molto la stufa e il camino. Questa interpretazione può spiegare la distribuzione e la quantità di alcani rilevata in questi due siti: infatti sebbene MND abbia meno pressione di questo tipo, il campionario di fatto si trovava entro il raggio di azione di un bruciatore a pellets legnosi usato con continuità e di un camino aperto utilizzato in maniera discontinua<sup>32</sup>.

Il sito di prelievo CAS era invece posizionato in prossimità della centralina Arpa di rete fissa, situata nel borgo di Castenaso, e sufficientemente lontano da una specifica fonte diretta. Ad ogni modo la simulazione mostra come in prossimità di CAS ci sia una più elevata concentrazione di polveri emesse da riscaldamento. Dati i profili simili di distribuzione dei n-alcani, si può dunque affermare che l'elevato tenore di questi idrocarburi osservato nelle due Stazioni sia da attribuire al riscaldamento da biomasse.

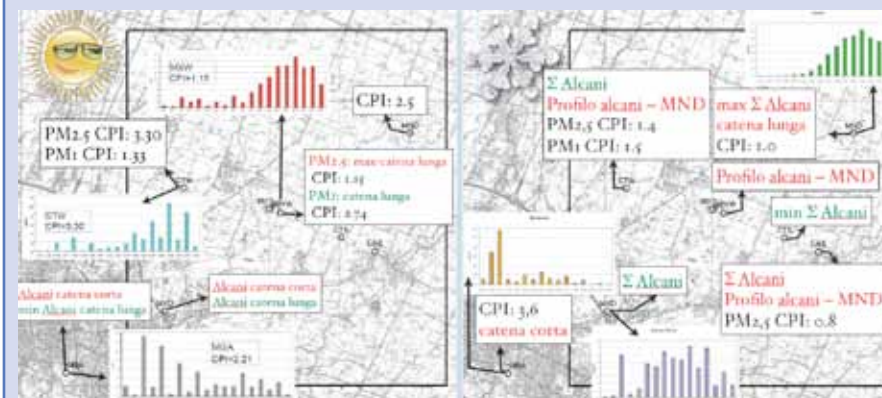
Il fatto di avere MND direttamente influenzato dalla ricaduta emissiva dell'abitazione ospitante, potrebbe rendere però meno rappresentativi, per la stagione invernale, anche altri analiti misurati in questa Stazione.

## ALCANI LINEARI

### Scheda riassuntiva

Gli alcani lineari non sono tossici ma forniscono indicazioni sul grado di antropizzazione di un sito di prelievo delle polveri. Le Stazioni si sono dimostrate quasi tutte a contributo misto tra antropico e naturale (Tab. 3.15).

- In estate la distribuzione degli alcani del  $\text{PM}_{2.5}$  è significativamente diversa da quella del  $\text{PM}_1$ , tranne per il sito ad alto traffico (MXD); in inverno questo accade invece per MXW (Frullo Est);
  - in estate la massima concentrazione è su MXW e la minima è su CAS; in inverno la massima è su MND, che ha una concentrazione di poco superiore a CAS, e la minima è su CTS che dista in linea d'aria da CAS solo 1,0 km.
  - la maggior parte degli alcani trovati a CAS e MND nella stagioni invernale provengono dal riscaldamento.
- L'analisi cluster mostra che:
  - in estate ci sono differenze di composizione tra il massimo di ricaduta dell'inceneritore MXW e il suo controllo CTW (Calamosco), per  $\text{PM}_{2.5}$ ; in inverno per  $\text{PM}_1$ .
  - MXW- $\text{PM}_1$  in inverno ha una miscela di alcani differente da tutti gli altri siti, con abbondanza di catene a lunghezza intermedia.

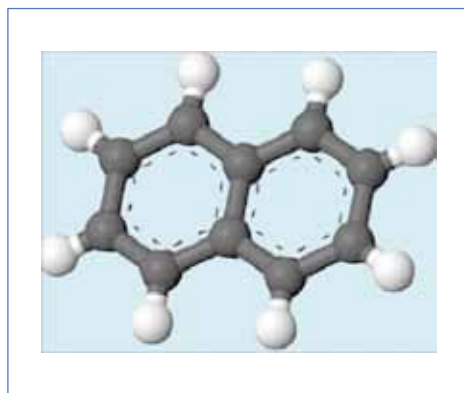


Le mappe riassumono le differenze rilevanti tra i diversi siti di campionamento e offrono una visione geografica di tali osservazioni. Il colore rosso indica concentrazioni sopra il valore medio, il colore verde concentrazioni al di sotto del valore medio. Ci si riferisce al  $\text{PM}_{2.5}$  quando non altrimenti specificato.

32. Informazioni raccolte presso i proprietari dell'abitazione con intervista telefonica.

### Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e Nitro-IPA

Il termine IPA (o PAH, nella terminologia inglese), sta ad indicare una classe di composti organici formati da carbonio e idrogeno; analogamente agli alcani sono dunque chiamati idrocarburi ma, contrariamente a questi, non sono saturi e sono caratterizzati dalla presenza di due o più anelli “aromatici” condensati fra loro. L’IPA più semplice di tutti è il naftalene, essendo formato da due soli anelli aromatici condensati.



**Fig. 3.45**  
Modello “ball-and-stick” del naftalene,  $C_{10}H_8$ .  
Capostipite della famiglia degli IPA, è il costituente delle comuni palline di naftalina.

Gli IPA sono suddivisi genericamente in “leggeri” e “pesanti” in funzione del loro peso molecolare o, più semplicemente, dal numero di anelli che li costituiscono. Gli IPA leggeri (2-3 anelli condensati) hanno una bassa tensione di vapore e in atmosfera si ripartiscono maggiormente nella fase gassosa; gli IPA pesanti (4-6 anelli condensati), tendono invece a essere maggiormente adsorbiti sulle particelle (ad esempio si trovano molto spesso sulla fuliggine). Sono comunque sostanze solide a temperatura ambiente (il naftalene è un solido cristallino che fonde a  $79^{\circ}C$ ), scarsamente solubili in acqua ma molto affini ai grassi, fotosensibili alle radiazioni UV.

Gli IPA si trovano nel carbone e, in generale, in tutti i prodotti petroliferi, soprattutto nelle frazioni più pesanti di distillazione del petrolio, come il gasolio e l’olio combustibile. Sono sostanze che possono essere prodotte in tutte le combustioni incomplete dei composti organici, ad esempio anche dal gas naturale, che ne è privo, quando le condizioni chimiche della combustione ne permettono la sintesi<sup>33</sup>. Ad esempio la presenza di IPA nei gas di scarico di autoveicoli è dovuta sia alla loro presenza nel combustibile petrolifero, sia alla frazione originata per combustione.

33. In questo caso la combustione deve avvenire in condizioni di forte carenza di ossigeno (fiamma riducente).

**Fig. 3.46**

Una delle più importanti fonti di esposizione a IPA per l’uomo è l’inalazione dei fumi di combustione del tabacco.



Volendo elencare le principali sorgenti di IPA in atmosfera potremmo citare le caldaie alimentate con combustibili solidi come le biomasse o con olii pesanti, gli autoveicoli a benzina e gasolio, alcune attività industriali come la lavorazione del carbon fossile, della grafite e le cokerie. Da quanto detto è però chiaro che al variare delle condizioni di combustione, la distruzione e la formazione di questi composti può variare determinando l’emissione di quantità e qualità di IPA differenti.


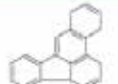

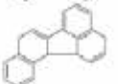
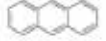
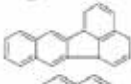
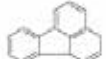


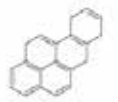
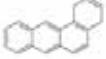
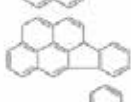

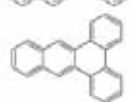
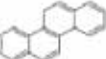
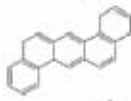

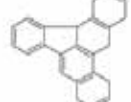

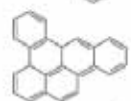

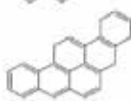



Dal punto di vista tossicologico gli IPA sono tossici e implicati nella formazione di svariati tumori, almeno sugli animali da esperimento. Il composto più studiato fra tutti è il benzo[a]pirene (BaP), presente nel fumo di sigaretta. Il BaP è stato il primo ad essere classificato probabile cancerogeno per l’uomo e utilizzato come “unità di confronto” dagli epidemiologi che convertono le concentrazioni degli altri IPA in BaP-equivalenti<sup>34</sup>, un procedimento simile a quanto comunemente effettuato con le *diossine* e i composti diossino-simili per i quali si riporta tutto ad un valore di tossicità equivalente totale.

L’uomo è esposto a IPA anche per inalazione di fumo di sigaretta; per contatto dermico con bitume, olii pesanti, e altre sostanze contaminate; per ingestione di cibi che hanno subito alcuni procedimenti di cottura o conservazione particolari (affumicatura, grigliatura, torrefazione, tostatura, che prevedono la combustione di legno o materiali organici) (Progetto EXPAH Inail).

Per le campagne Monitor sono stati analizzati sulle polveri i seguenti composti IPA (Tab. 3.16).

34. Ciò è possibile utilizzando i fattori PEF, Power Equivalence Factor. La differenza con il procedimento utilizzato per PCDD/F è che i PEF sono “fattori di equivalenza di potenza” cioè possono essere anche maggiori di 1 che è il valore convenzionale di BaP (N-IPA hanno sovente valori superiori a 1) e sono specificamente studiati per il rischio di cancro.

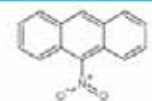

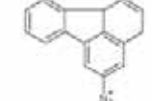
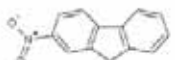
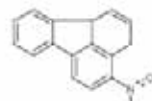
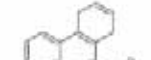
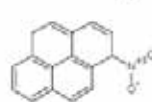
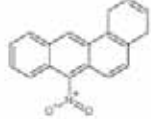

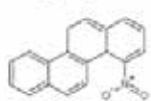
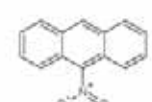
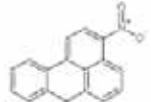
**Tab 3.16** Lista degli IPA analizzati sulle polveri. Nomi in corsivo = non è stato possibile risolvere analiticamente le due componenti.

IPA	STRUTTURA	IPA	STRUTTURA
naftalene		<i>benzo[b]fluorantene</i>	
fenantrene		<i>benzo[j]fluorantene</i>	
antracene		<i>benzo[k]fluorantene</i>	
fluorantene		<i>benzo[e]pirene</i>	
pirene		<i>benzo[a]pirene</i>	
benzo[a]antracene		<i>indeno[1,2,3-cd]pirene</i>	
ciclopenta[cd]pirene		<i>dibenzo[a,c]antracene</i>	
crisene		<i>dibenzo[a,b]antracene</i>	
fluorene		<i>dibenzo[a,e]fluorantene</i>	
acenaftene		<i>dibenzo[a,e]pirene</i>	
acenaftilene		<i>dibenzo[a,i]pirene</i>	
dibenzo[a,h]pirene		<i>dibenzo[a,l]pirene</i>	
benzo[g,h,i]perilene			

Insieme agli IPA sono stati analizzati anche alcuni nitro-derivati, chiamati Nitro-IPA (N-IPA). Queste molecole sono caratterizzate dalla presenza di un gruppo nitro -NO<sub>2</sub> legato ad un atomo di carbonio. Sono molecole che possono essere immesse direttamente in atmosfera durante una combustione o formarsi per via fotochimica a partire da ossidi di azoto, IPA e radiazioni solari. Sono molto genotossici, mutageni e cancerogeni, ma per fortuna si trovano in concentrazioni molto inferiori rispetto agli IPA comuni. Come gli IPA, anche i loro nitro-derivati possono essere in forma gassosa o adesi al particolato.

Le sorgenti di N-IPA primario sono le stesse degli IPA, soprattutto quando si parla di combustioni incomplete in aria, e una delle sorgenti più importanti sono i motori Diesel.

**Tab 3.17** Lista dei Nitro-IPA analizzati sulle polveri. Nomi in corsivo = non è stato possibile risolvere analiticamente le due componenti. Ricerca analita: §=solo campagna S, #=solo campagna W.

N-IPA	STRUTTURA	N-IPA	STRUTTURA
9-nitroantracene		<i>1-nitronaftalene</i>	
<i>2-nitrofluorantene</i> #		<i>2-nitrofluorene</i> §	
<i>3-nitrofluorantene</i> #		<i>9-nitrofenantrene</i>	
<i>1-nitropirene</i>		<i>7-nitrobenzo[a]antracene</i> #	
<i>6-nitrobenzo[a]pirene</i> #		<i>6-nitrocrisene</i> #	
<i>9-nitroantracene</i>		<i>3-nitrobenzantrone</i> #	

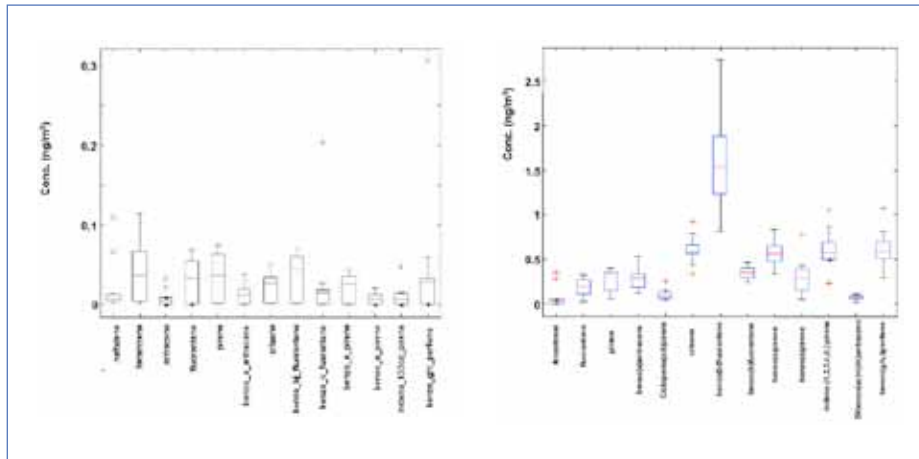
La Fig. 3.47 mostra i boxplot delle concentrazioni degli IPA su tutte le Stazioni, per le due campagne di monitoraggio; la Fig. 3.48 mostra invece la distribuzione delle diverse componenti.

Analogamente agli idrocarburi saturi lineari e contrariamente a quanto visto per la fra-

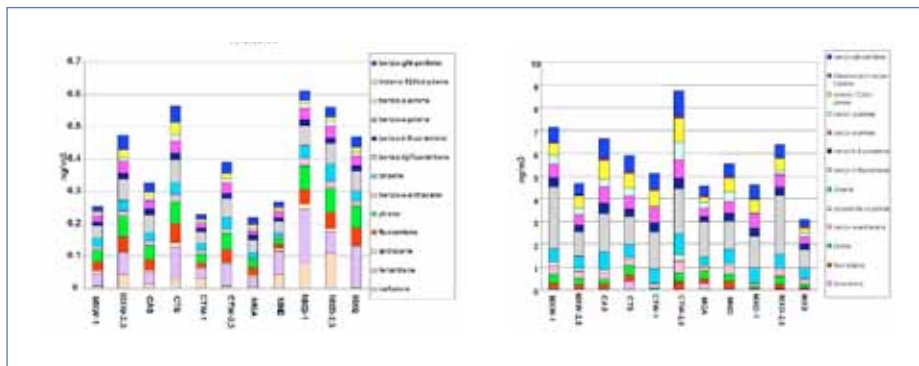
zione inorganica, anche per la componente organica aromatica policiclica si verifica una certa variabilità dei dati. Ciò rende la frazione organica analizzata in questo Progetto molto più caratterizzante dei diversi siti, rispetto alla frazione inorganica. È difatti utile ricordare che si stanno osservando granulometrie molto basse ( $PM_{2,5}$  e  $PM_{1,}$ ) e dunque la componente ionica inorganica si può ragionevolmente associare in buona parte alla componente secondaria (SIA).

Si può osservare che in inverno le quantità di IPA sono mediamente più alte di un ordine di grandezza rispetto ai valori estivi e viceversa i N-IPA raggiungono i valori più elevati in estate (Figg. 3.47 e 3.48). Per poter effettuare i corretti confronti fra i diversi siti, sono stati presi in considerazione solo i periodi comuni a tutte le Stazioni per i quali erano presenti le analisi chimiche (10 periodi di 48h).

**Fig. 3.47** Boxplot dei valori medi su tutte le Stazioni di IPA. Valori mediani, primo e terzo quartile, ultimo valore entro 1,5 la distanza interquartile. Campagne: sinistra) S, destra) W. Le scale differiscono di un ordine di grandezza.



**Fig. 3.48** Contributi di IPA sul particolato raccolto nelle due campagne [ng/m³]: sinistra) S, destra) W. La scala delle figure è diversa (circa di un fattore 10) per agevolare il confronto delle composizioni.



Sebbene questo sia corretto per i confronti tra Stazioni, i valori medi ricavati dai 10 periodi potrebbero non essere rappresentativi di tutta la campagna (26 periodi di 48h). Limitatamente ai periodi comuni, la campagna estiva è caratterizzata da alti valori relativi per i siti ad alto traffico (MXD) e per entrambe le granulometrie, sebbene con distribuzione relativa di IPA differenti (altezza delle barre colorate). Anche CTS ha valori confrontabili con MXD. Nella stagione invernale è invece Calamosco CTW- $PM_{2,5}$  ad avere la quantità relativa superiore di IPA (Fig. 3.48).

La somma delle concentrazioni degli isomeri [b+j] del benzofluorantene ha una distribuzione più estesa con una mediana di valore più elevato rispetto agli altri IPA nella stagione invernale, mentre nella stagione estiva la sua distribuzione è simile ad altri composti come fluorantene, fenantrene e pirene (Fig. 3.47).

Per quanto riguarda i N-IPA, quasi tutte le specie analizzate sono risultate al di sotto del limite di rilevabilità ( $LOD=0,004 \text{ ng/m}^3$ ) in molti giorni di campionamento e per molte Stazioni.

Questo fatto ha forzato una descrizione statistica separata rispetto agli IPA per i quali è stato invece possibile applicare l'analisi PCA, a differenza dei nitro-derivati. Per renderci conto di ciò, osserviamo la distribuzione dei valori medi sulle varie Stazioni per i diversi campionamenti  $PM_{2,5}$  e  $PM_{1,}$ . Dall'analisi delle Figg. 3.49 (campagna estiva) e 3.50 (campagna invernale) risulta evidente che per molti analiti, nella stagione estiva, non si siano superati i LOD; nei grafici, tali valori, virtualmente nulli, sono stati sostituiti con  $LOD/2$ . Le scale dei due grafici sono di un ordine di grandezza diverso e il valore di  $LOD/2$  risulta molto più evidente nel grafico invernale.

**Fig. 3.49** Concentrazioni medie di N-IPA rilevate nei diversi siti durante la campagna estiva.

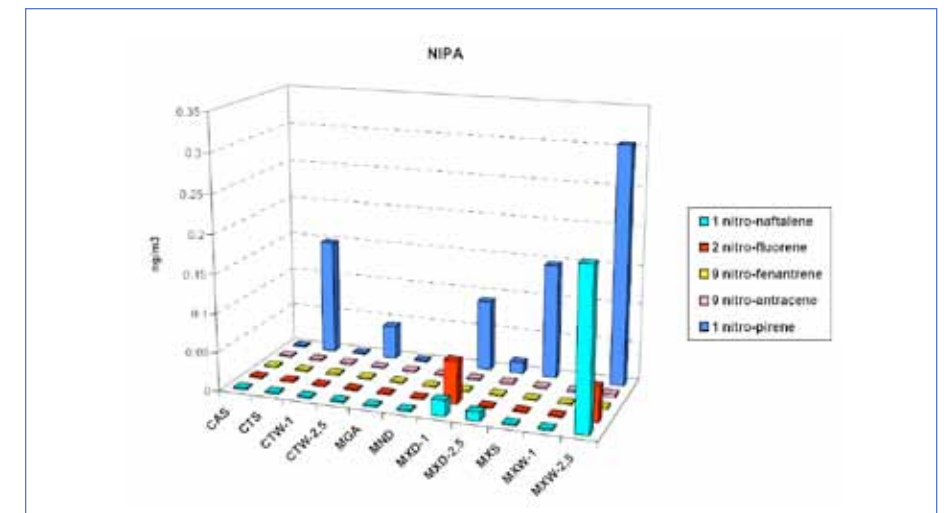
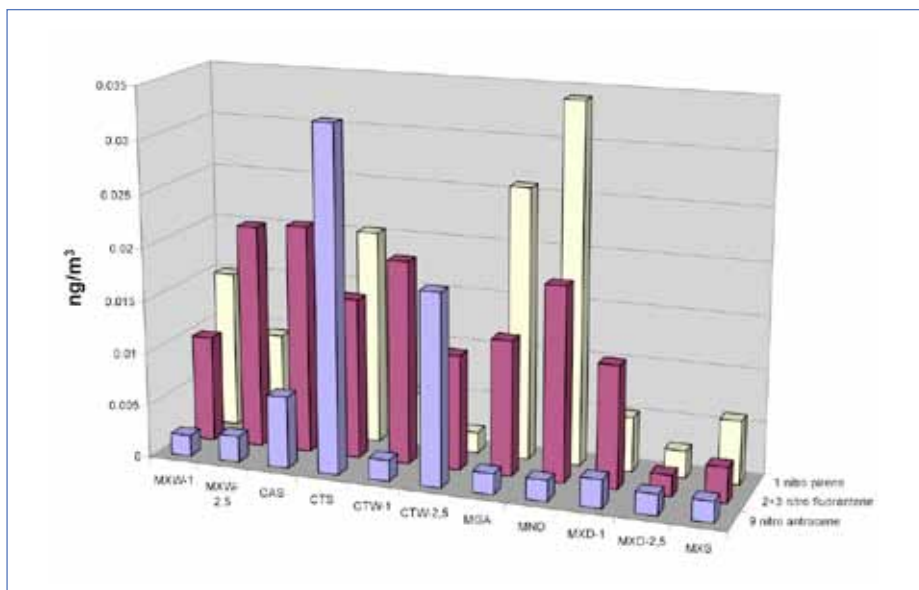




Fig. 3.50 Concentrazioni medie dei N-IPA, rilevati superiori al LOD. Campagna invernale.



Come si può osservare 1-nitro-pirene è il nitro-derivato maggiormente presente sia in estate che in inverno per diverse Stazioni; nella seguente Tab.3.18 sono stati riportati alcuni parametri statistici descrittivi, per i sottoperiodi comuni a tutte le Stazioni.

Tab. 3.18 Indicatori statistici di 1-nitro-pirene nei periodi comuni di tutte le Stazioni, per le due Campagne.

1-N-PIRENE		Campagna estiva				Campagna invernale		
Punto di indagine		PM	% >LOD	MAX (ng/m³)	MEDIO (ng/m³)	% >LOD	MAX (ng/m³)	MEDIO (ng/m³)
Frullo Est	MXW	2.5	80	0.92	0.31	30	0.032	0.009
		1	0	<LOD	-	70	0.046	0.015
Calamosco	CTW	2.5	80	0.067	0.043	0	<LOD	-
		1	0	<LOD	-	60	0.009	0.005
Pianeta	MXD	2.5	30	0.082	0.015	20	0.005	0.003
		1	70	0.58	0.091	40	0.016	0.005
Margherita	GMA	2.5	0	<LOD	-	70	0.077	0.026
Veduro	MND	2.5	0	<LOD	-	70	0.089	0.034
Frullo Ovest	MXS	2.5	80	0.33	0.15	30	0.023	0.006
Frullo19	CTS	2.5	90	0.33	0.13	40	0.087	0.020
Castenaso	CAS	2.5	0	<LOD	-	80	0.053	0.015

È stato inoltre effettuato a parte un confronto fra PM<sub>2.5</sub> MXW e CTW esaminando le differenze tra le concentrazioni dei giorni comuni a questi due siti (18 periodi di 48h) e

il confronto conferma che la concentrazione nel sito MXW è superiore a quella riscontrata in CTW con una significatività del 5%.

Sempre per quanto riguarda 1-nitro-pirene sul PM<sub>2.5</sub>, per la stagione invernale CTW mostra livelli di questo inquinante sempre sotto il LOD in tutte le analisi e quindi la concentrazione di MXW si conferma superiore al controllo anche in inverno. Tuttavia, mentre per la campagna estiva MXW mostra la concentrazione più elevata di questo inquinante rispetto a tutte le altre Stazioni, ciò non accade per la campagna invernale. In Tab. 3.19 si riportano alcuni indicatori statistici del secondo inquinante maggiormente presente fra i N-IPA per la campagna invernale (2+3-nitro-fluorantene).

Tab. 3.19 Indicatori statistici di 2+3-nitro-fluorantene nei periodi comuni di tutte le Stazioni. L'analisi è stata ricercata nella sola campagna invernale.

2+3-N-Fluorantene		Campagna invernale			
PUNTO DI INDAGINE		PM	% >LOD	MAX (ng/m³)	MEDIO (ng/m³)
Frullo Est	MXW	2.5	40	0.081	0.021
		1	40	0.035	0.010
Calamosco	CTW	2.5	50	0.037	0.011
		1	90	0.053	0.019
Pianeta	MXD	2.5	0	<LOD	-
		1	50	0.044	0.012
Margherita	GMA	2.5	40	0.037	0.013
Veduro	MND	2.5	50	0.070	0.018
Frullo Ovest	MXS	2.5	30	0.011	0.003
Frullo19	CTS	2.5	60	0.034	0.015
Castenaso	CAS	2.5	80	0.048	0.022

Procediamo con l'analisi PCA per la stagione estiva. Le variabili di partenza sono elencate in Tab. 3.20 e in Fig. 3.51 è visualizzato lo spazio delle prime tre Componenti Principali, capaci di spiegare più dell'88% della varianza del sistema<sup>35</sup>.

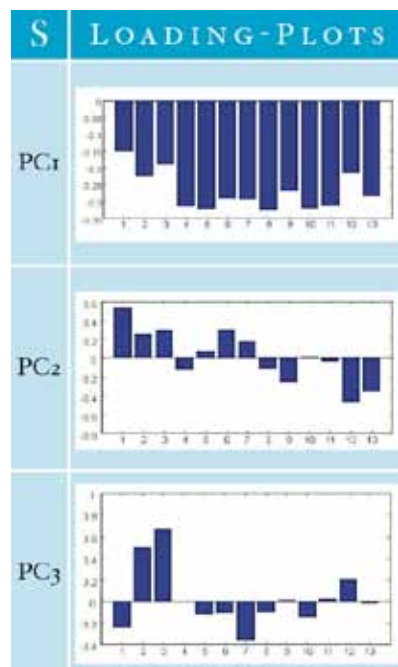
Analogamente a quanto visto per i gruppi di variabili precedentemente esaminate, anche per quanto riguarda gli IPA la PC1 tiene conto della quantità totale come somma dei singoli componenti, sebbene con peso leggermente inferiore per le prime tre variabili originarie (Tab. 3.21). Poiché i pesi hanno segno negativo, i siti che presentano quantità maggiori di IPA risultano avere punteggi di PC1 negativi (CTS, MXD e MXW-PM<sub>2.5</sub>) ed i siti con bassi valori di IPA nel particolato hanno punteggi PC1 positivi (MND, GMA); ciò è facilmente riscontrabile nel piano dello *score-plot* PC2/PC1 (Fig. 3.51 (b)).

35. PC1→67.01%; PC2→14.44%; PC3→7,11%. Il contributo delle prime due componenti tiene conto di più dell'80% della varianza.

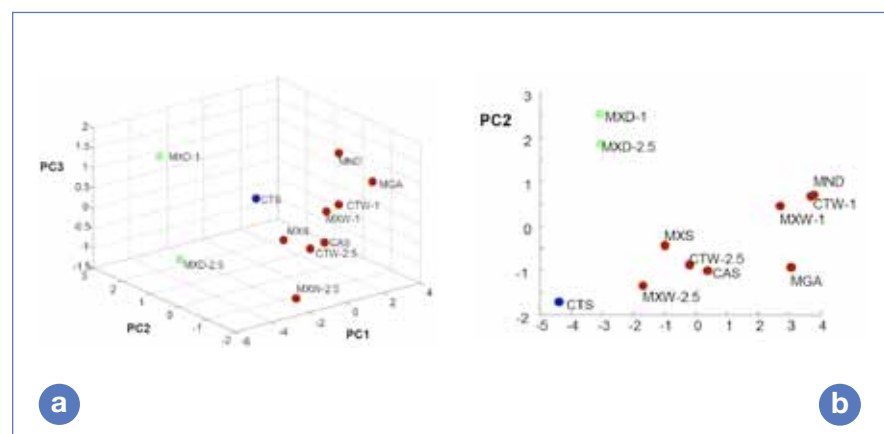
**Tab. 3.20** Codici numerici degli IPA utilizzati nell'analisi PCA della campagna estiva.

1	naftalene
2	fenantrene
3	antracene
4	fluorantene
5	pirene
6	benzo[a]antracene
7	crisene
8	benzo[b]fluorantene
	benzo[j]fluorantene
9	benzo[k]fuorantene
10	benzo[e]pirene
11	benzo[a]pirene
12	indeno[1,2,3-cd]pirene
13	benzo[g,h,i]perilene

**Tab. 3.21** Loading-plot delle prime tre Componenti Principali per IPA. Campagna S.



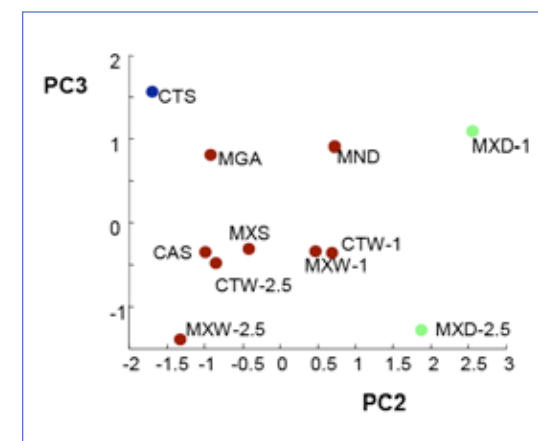
**Fig. 3.51** PCA per i campionamenti estivi di IPA. (a) Spazio PC1-PC2-PC3; (b) Score-plot PC2/PC1.



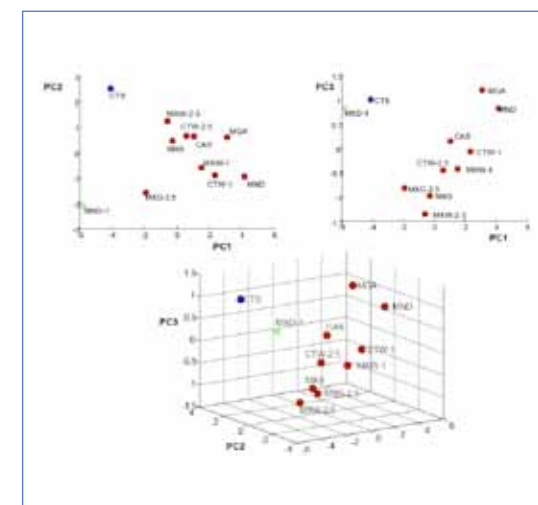
Alla PC2 contribuiscono soprattutto naftalene, fenantrene, antracene, indeno[1,2,3-cd]pirene e benzo[g,h,i]perilene; i primi tre (bassi pesi molecolari) con contributo po-

sitivo, gli ultimi due (alti pesi molecolari) con contributo negativo. Questa PC riesce a separare molto bene il particolato di MXD riflettendone la composizione. È interessante notare infine come la quantità media di IPA presenti nel particolato PM<sub>1</sub> di Pianeta (MXD) sia comparabile con quella presente nel PM<sub>2.5</sub> (grafico a barre di Fig. 3.48). Questo fatto non si ripete nei siti MXW (Frullo Est) e CTW (Calamosco).

**Fig. 3.52** Score-plot PC3/PC2.



**Fig. 3.53** PCA per i campionamenti estivi di IPA normalizzati



Osserviamo ora se la composizione di PM<sub>1</sub> e di PM<sub>2.5</sub> di Pianeta è la stessa.

Per fare questo ci serviamo dello *Score-plot* PC3/PC2 di Fig. 3.52. È possibile notare una certa separazione rispetto a PC3: MXD-PM<sub>1</sub> assume valori positivi mentre MXD-PM<sub>2.5</sub> assume valori negativi. I due campionamenti appartengono comunque ancora allo stesso cluster (colore verde).

Poiché *le quantità* di IPA presenti su queste due granulometrie raccolte nella Stazione MXD sono fra loro molto simili e contemporaneamente molto differenti dagli altri campionamenti, potrebbe essere che la differenziazione del cluster verde da tutto il resto sia determinato fortemente da questo fatto piuttosto che dalla differenza di composizione. Per verificare quest'ultima ipotesi e focalizzare l'attenzione solo sulla composizione relativa dei campionamenti, è stata ripetuta la PCA normalizzando in massa. In Fig. 3.53 sono riportati i risultati PCA normalizzati.

Da questa ulteriore analisi risulta chiaro che le composizioni di PM<sub>1</sub> e PM<sub>2.5</sub> di Pianeta (MXD) sono fra loro differenti. Inoltre MXD-PM<sub>2.5</sub> rientra nel cluster rosso, che comprende tutti gli altri campionamenti, dimostrando di avere una composizione non dissimile a quella degli altri siti.

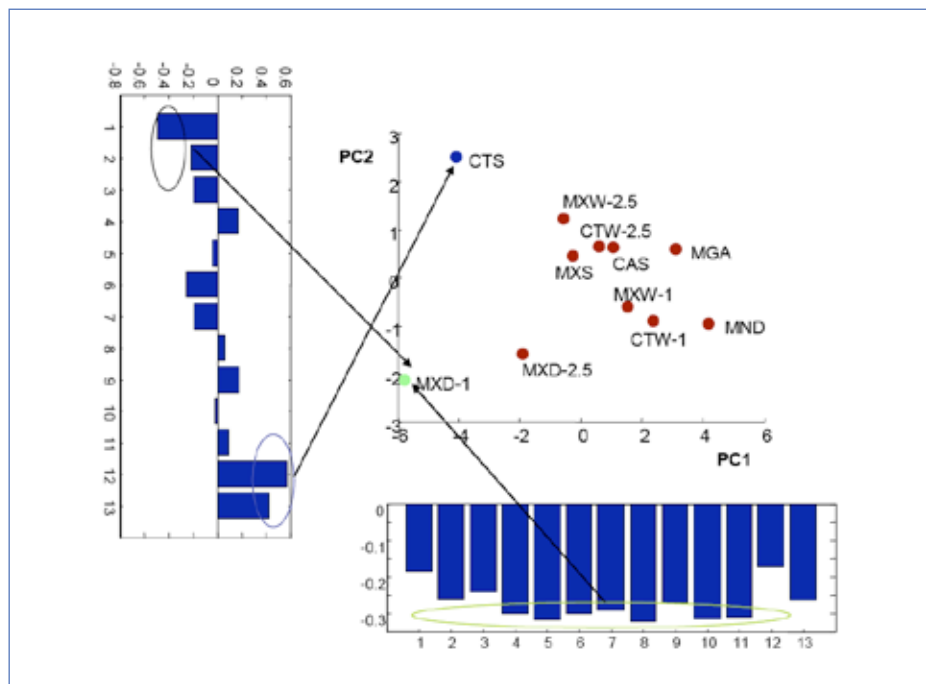
Quindi abbiamo la seguente situazione:

- la Stazione MXD presenta per PM<sub>1</sub> una composizione media in IPA diversa dal PM<sub>2.5</sub>. La quantità di IPA totali riscontrata sul PM<sub>1</sub> risulta essere elevata, tanto da essere confrontabile con la quantità raccolta sul PM<sub>2.5</sub>.
- MXD-PM<sub>1</sub> è caratterizzato da alti valori di IPA a basso peso molecolare tanto da raggiungere i valori medi più elevati di tutti i campionamenti.
- Al contrario per le altre Stazioni (MXW e CTW) la composizione media di IPA su PM<sub>1</sub> e PM<sub>2.5</sub> non è troppo diversa, ma cambiano le quantità di IPA totali.

CTS continua a formare un cluster a sé anche nell'analisi PCA normalizzata, mostrando dunque non solo alti valori di IPA ma anche una composizione peculiare, ricca di IPA ad alto peso molecolare.

MXW e il suo controllo CTW non presentano variazioni significative; al contrario MXS e CTS sì, sia per qualità che per quantità e con quantità maggiori di IPA su CTS.

Fig. 3.54 PCA score-plot PC2/PC1 per IPA normalizzati in massa e relativi Loading-plot delle PC.



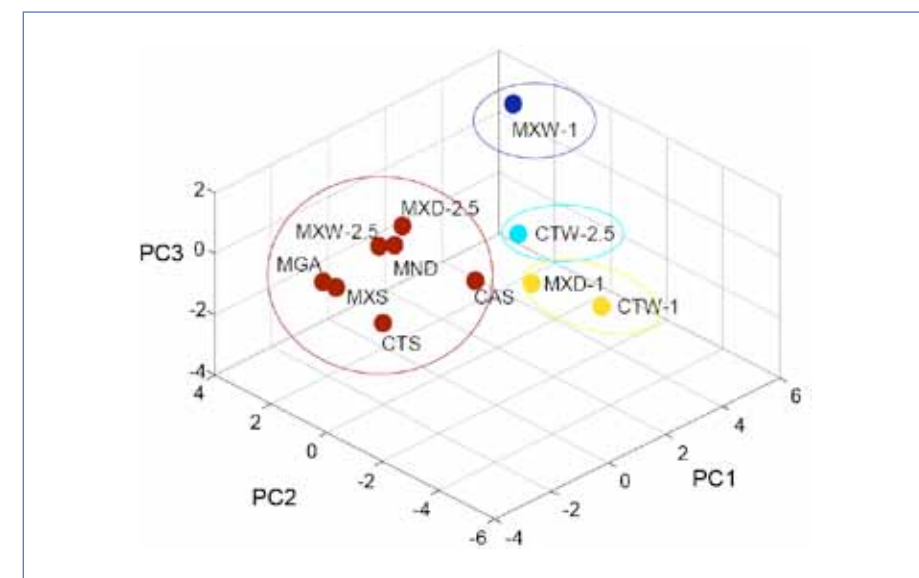
Analizziamo ora la PCA per i dati della campagna invernale. Le variabili di partenza sono elencate in Tab. 3.22; la Fig. 3.55 contiene il diagramma 3D della PCA normalizzata in massa e in Fig. 3.56 gli score-plot e i rispettivi della stessa PCA.

La PC2 discrimina in base alle concentrazioni di fluorantene e pirene che hanno pesi molto elevati e positivi. I campionamenti appartenenti al cluster giallo (MXD-PM<sub>1</sub> e CTW) ne hanno meno della media e vale il contrario per tutti gli altri. La PC1 discrimina in base alle concentrazioni degli analiti dal 4 al 13 (ad eccezione del 12) con pesi positivi. Questo significa che CTW nella frazione PM<sub>2.5</sub> e MXW nella frazione PM<sub>1</sub> ne contengono più della media per unità di massa di particolato.

Tab. 3.22 Codici numerici degli IPA utilizzati nell'analisi PCA della campagna invernale.

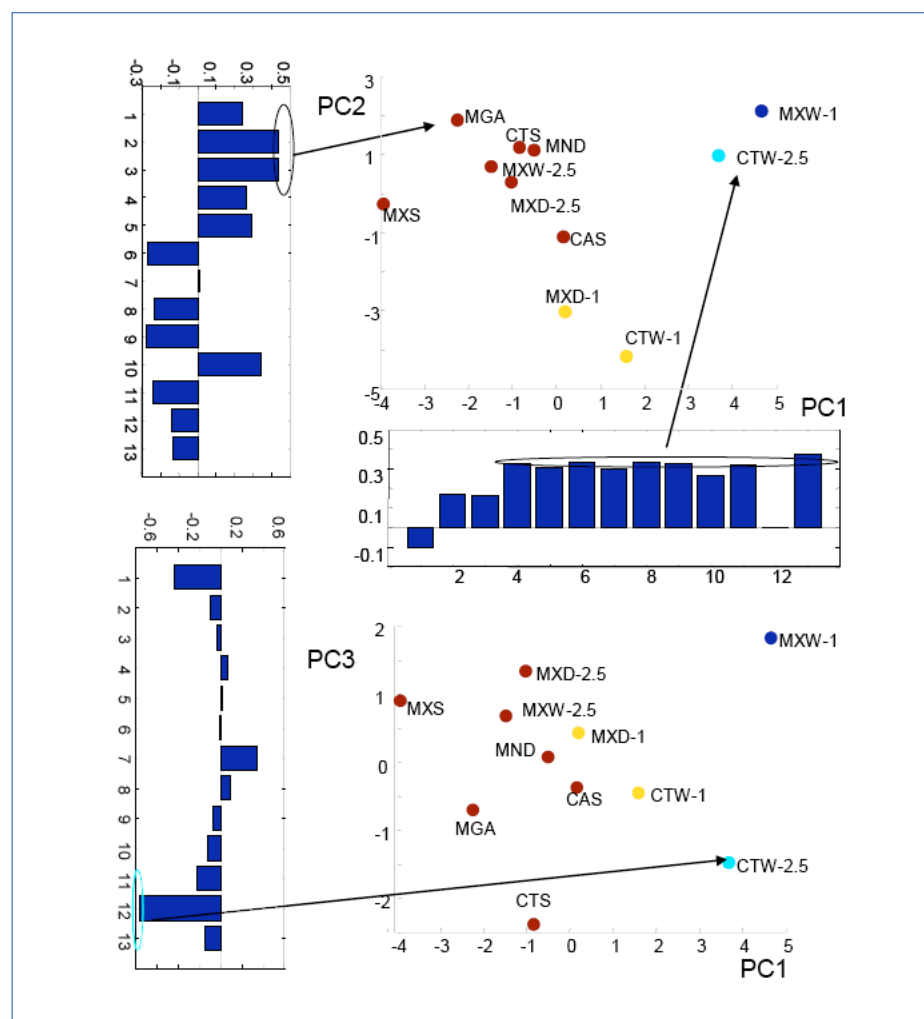
1	Fenantrene	8	Benzo[k]fluorantene
2	Fluorantene	9	Benzo[e]pirene
3	Pirene	10	Benzo[a]pirene
4	Benzo[a]antracene	11	Indeno[1,2,3-cd]pirene
5	Ciclopenta[cd]pirene	12	Dibenzo[a,c]antracene
6	Crisene	13	Dibenzo[a,h]antracene
7	Benzo[b]fluorantene	13	Benzo[g,h,i]perilene
	Benzo[j]fluorantene		

Fig. 3.55 PCA dei campionamenti invernali di IPA normalizzati.



PC3 riesce a isolare il campionamento PM<sub>1</sub> di MXW da CTW-PM<sub>2,5</sub>, essendo il primo caratterizzato da concentrazioni superiori alla media di benzo[b]fluorantene e benzo[j]fluorantene (che hanno peso positivo) e inferiori di dibenzo[a,c]antracene e dibenzo[a,h]antracene (che hanno peso negativo).

Fig 3.56 Score-plot e loading-plot della PCA dei dati invernali normalizzati in massa.



Da questa veloce analisi si capisce che la composizione media di PM<sub>1</sub> e PM<sub>2,5</sub> è differente, per ogni sito.

Il sito Calamosco CTW ha elevate concentrazioni di IPA: sulla granulometria più fine si concentrano quelli più leggeri, sul PM<sub>2,5</sub> quelli più pesanti. MXW-PM<sub>1</sub> contiene una quantità di IPA totali considerevole, rispetto agli altri campionamenti PM<sub>1</sub> (Fig. 3.48).

Per quanto riguarda i massimi ed i controlli, non si osservano variazioni significative di composizione nella frazione PM<sub>2,5</sub>.

Confrontando i risultati delle PCA relativamente alle due campagne di monitoraggio, si può notare una caratteristica comune: gran parte delle Stazioni appartengono ad un unico cluster, il che ci indica che non vi sono differenze significative in gran parte dei campionamenti. Come è stato detto, la differenza più importante fra le due campagne è che le analisi indicano un'ordine di grandezza di differenza nella concentrazione media sia di IPA che di N-IPA fra le stagioni estiva ed invernale. Si rilevano IPA più elevati in inverno e N-IPA più elevati in estate.

È noto che le sorgenti di IPA sono molteplici e le miscele immesse in atmosfera possono variare al variare delle condizioni di combustione. Nel Box 3.2 si riportano alcune informazioni di letteratura sui traccianti IPA: molti di essi sono comuni a diverse tipologie di sorgenti, rendendo difficile individuare in maniera univoca la fonte di emissione.

Risulta utile, a questo punto, effettuare una valutazione del contributo degli IPA provenienti dall'inceneritore rispetto alla quantità rilevata in aria ambiente. Dalle analisi delle emissioni dell'inceneritore presentate nella Tab. 11 della Relazione Conclusiva (Biancolini, V. e Altri - Progetto Monitor, 2010, si può notare che l'impronta emissiva di IPA per l'inceneritore *del Frullo* è composta principalmente dagli IPA leggeri (2-3 anelli) naftalene, fenantrene, antracene e da pirene (4 anelli), sebbene un solo campione abbia anche mostrato qualche IPA superiore (campionamento 8).

### Box 3.2

#### Principali Marker IPA (emissioni)

- combustione del **carbone**: crisene e benzo[k]fluorantene
- veicoli a **benzina**: soprattutto IPA ad alto peso molecolare ed in particolare ciclopenta[cd]pirene, benzo[g,h,i]perilene, indeno[1,2,3-cd]pirene e coronene, a causa delle elevate temperature del motore
- veicoli **Diesel**: benzo[b]fluorantene, benzo[k]fluorantene, e soprattutto crisene insieme gli IPA a basso peso molecolare fenantrene e pirene. Ciclopenta[cd]pirene è inferiore a crisene; avviene il contrario per i veicoli a benzina.
- **inceneritori**: pirene, fluorantene e fenantrene; IPA con più di 4 anelli aromatici condensati sono rari.
- combustione **biomasse**: benzo[b]fluorantene, benzo[k]fluorantene, e soprattutto crisene, anche se in quantità inferiore alle emissioni Diesel
- combustione degli **oli**: IPA volatili come fluorene, fenantrene e pirene assieme a quantità moderate di IPA ad alto peso molecolare come benzo[b]fluorantene e indeno[1,2,3-cd]pirene.
- **cementifici**: acenaftilene, acenaftene e antracene.

Fenantrene e Pirene sono però fra gli IPA caratteristici delle emissioni veicolari Diesel e di altre combustioni; fra gli IPA superiori, sebbene presenti in un solo campione emissivo, ci sono composti rintracciabili anche nelle emissioni veicolari a benzina. Dunque non è possibile associare la diretta responsabilità del ritrovamento di questi composti in aria ambiente al solo inceneritore.

Ciononostante, le analisi chimiche *in emissione* indicano comunque che l'inceneritore è una delle fonti di tali composti nell'ambiente. Per valutare il contributo dell'inceneritore agli IPA rilevati al suolo abbiamo quindi eseguito alcune simulazioni utilizzando i dati emissivi forniti dalla Linea Progettuale 1 di questo stesso Progetto.

Durante la campagna alle emissioni LP1, eseguita contemporaneamente alla prima campagna della LP2, sono stati eseguiti 4 campionamenti al camino di circa 48 ore ciascuno (Tab. 3.23)<sup>36</sup>.

**Tab. 3.23** Misure in emissione (al camino dell'inceneritore) e contemporaneità di misure in aria ambiente.

Misura al camino	Linea di Incenerimento	Inizio		Fine		Misure in aria ambiente
		Data	Ora	Data	Ora	
3Monitor/2008	E1	11/06/08	12:10	13/06/08	12:30	si
8Monitor/2008	E1	28/06/08	12:00	30/06/08	10:30	si
9Monitor/2008	E2	30/06/08	12:30	02/07/08	15:30	si
13Monitor/2008	E1	16/07/08	13:00	18/07/08	13:00	no

Come si può notare in questa tabella, c'è contemporaneità fra le misure di IPA al camino e le misure in aria ambiente a livello del suolo (2 m di altezza) per tre periodi su quattro.

Al camino sono state prelevate le polveri di diverse dimensioni:  $PM > 10 \mu m$ ,  $PM$  compresi fra 10 e  $2,5 \mu m$  e  $PM < 2,5 \mu m$ ; gli IPA sono stati analizzati sulle varie frazioni di polveri così come sulla frazione condensabile e la frazione incondensabile (catturando i gas su una resina XAD-2). Le linee di incenerimento dell'impianto sono due, E1 e E2 e le misure sono state fatte o sulla prima o sulla seconda linea ma non sulle due linee contemporaneamente. Per le nostre simulazioni considereremo la linea di incenerimento non analizzata identica a quella analizzata e le due linee funzionanti contemporaneamente. Le simulazioni sono state effettuate con ADMS-Urban su due scenari, per ogni misura di emissione:

- lo scenario S1 ipotizza che siano diffusi in atmosfera solo gli IPA legati al  $PM_{2,5}$ .  
La simulazione viene effettuata sul composto IPA presente in maggiore concentra-

zione nelle polveri in uscita al camino.

- lo scenario S2 ipotizza che gli IPA presenti nelle polveri di qualunque dimensione, abbandonino la polvere di partenza e riconsensino sulla polvere  $PM_{2,5}$  all'uscita dal camino. La simulazione viene effettuata dunque sul composto IPA presente in maggiore concentrazione nella somma di tutte le fasi.

Gli output delle simulazioni sono, in altre parole, le concentrazioni teoriche che si dovrebbero misurare al campionario se nel territorio fosse presente solo l'inceneritore, relativamente al composto IPA maggiormente presente in uscita al camino legato alle polveri  $PM_{2,5}$  (scenario S1), o nel totale di tutte le fasi riconsensate sulla polvere  $PM_{2,5}$  (scenario S2). Tali valori di IPA simulati a 2 metri d'altezza, verranno quindi confrontati con quelli delle stesse specie IPA misurate sperimentalmente nelle polveri  $PM_{2,5}$  prelevate nei campionamenti che hanno ricoperto gli stessi periodi temporali della simulazione (48h).

Nel caso della emissione 3Monitor/2008 il composto IPA maggiormente presente nel  $PM_{2,5}$  è differente da quello presente nella somma di tutte le fasi, per cui si hanno nei due scenari S1 e S2 due differenti composti simulati. Negli altri due casi emissivi, invece, lo stesso composto è quello maggiormente presente sia nella fase  $PM_{2,5}$  che nella somma totale di tutte le fasi, e dunque è lo stesso nei due scenari S1 e S2. Nella Tab. 3.24 vengono riportati i valori medi di concentrazione simulata, relativamente al contributo immissivo dell'inceneritore, ricavati dalle simulazioni *Short-Term* nei due scenari, e i valori sperimentali (aria ambiente) nello stesso periodo di mediazione. Entrambe le valutazioni sono state effettuate a 2 m di altezza poiché questa è l'altezza dal suolo della testa degli strumenti campionatori. Di seguito alla tabella sono riportate le mappe delle simulazioni *Long-Term*.

**Tab. 3.24** Confronti fra i valori calcolati da ADMS-Urban (ST) e i valori misurati sperimentalmente in ambiente nelle Stazioni MXW e MXS. Il rapporto fra il valore calcolato e la misura è relativo allo scenario peggiorativo S2. In rosso sono riportati i valori massimi dello scenario S2. PHE=fenantrene; PY=pirene; BghiP=benzo[g,h,i]perilene.

Emissione	[ng/m <sup>3</sup> ]	S1		S2		Misure		Rapporti		
		IPA	MXW	MXS	MXW	MXS	MXW	MXS	MXW	MXS
3M./08	PHE		7.8E-05	3.3E-16			1.6E-01	6.3E-02	4.9E-04	5.3E-15
3M./08	PY				1.8E-04	7.6E-16	1.1E-01	8.8E-02	1.6E-03	8.6E-15
8M./08	BghiP		2.0E-05	1.1E-05	2.5E-05	1.4E-05	2.4E-02	2.1E-02	1.0E-03	6.4E-04
9M./08	PHE		1.2E-06	2.4E-06	9.1E-06	1.8E-05	1.2E-01	1.8E-01	7.3E-05	1.0E-04

36. I valori di concentrazione e le diverse specie IPA riscontrate al camino sono riportate nella Relazione Conclusiva della Linea Progettuale 1 (Biancolini e Al., 2010) in Tab. 11.

Fig. 3.57 Simulazioni LT ADMS-Urban per il periodo relativo al campionamento emissivo 03MONITER08. Sopra: fenanatrene, scenario S1; sotto: pirene, S2.

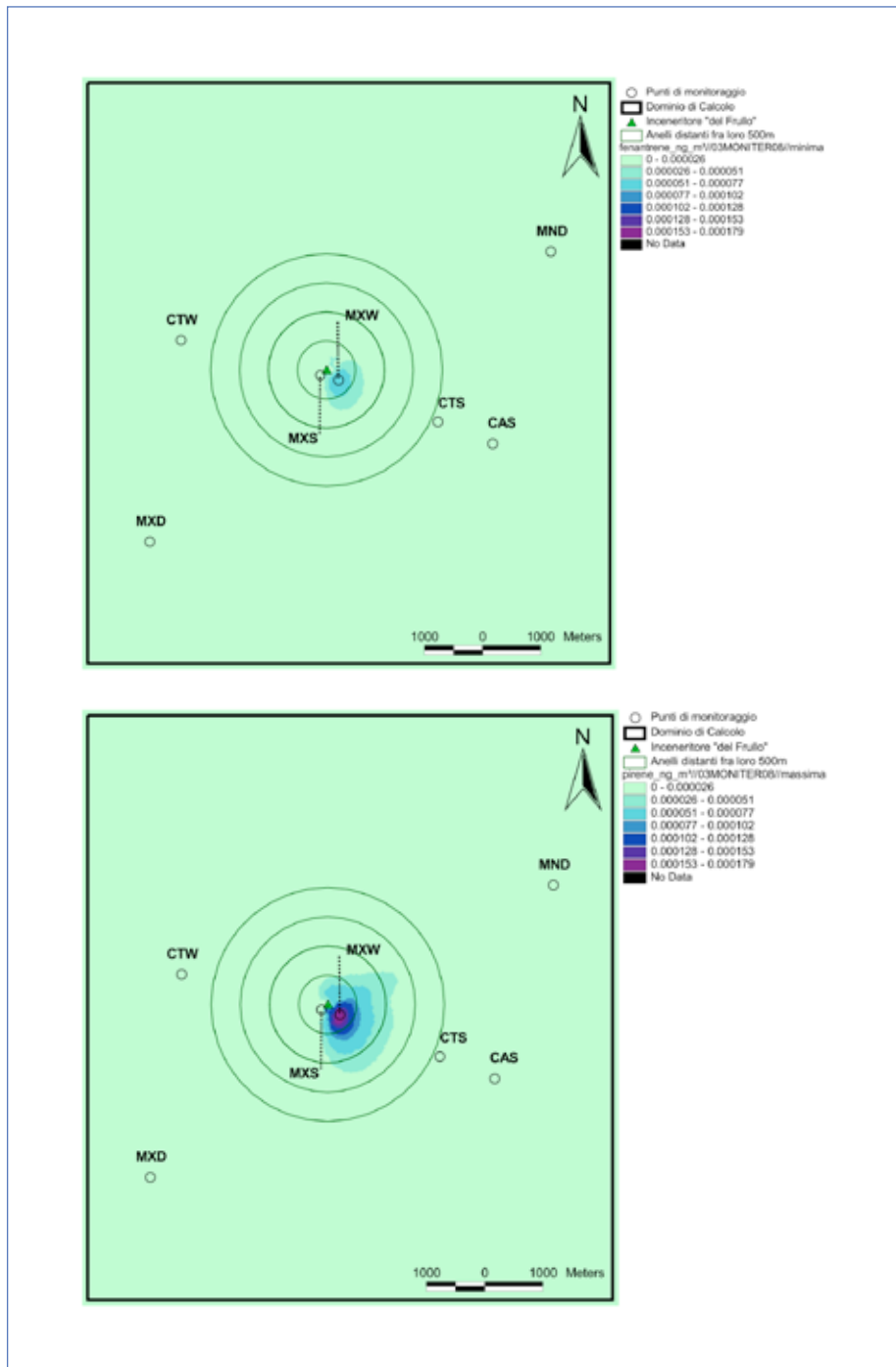
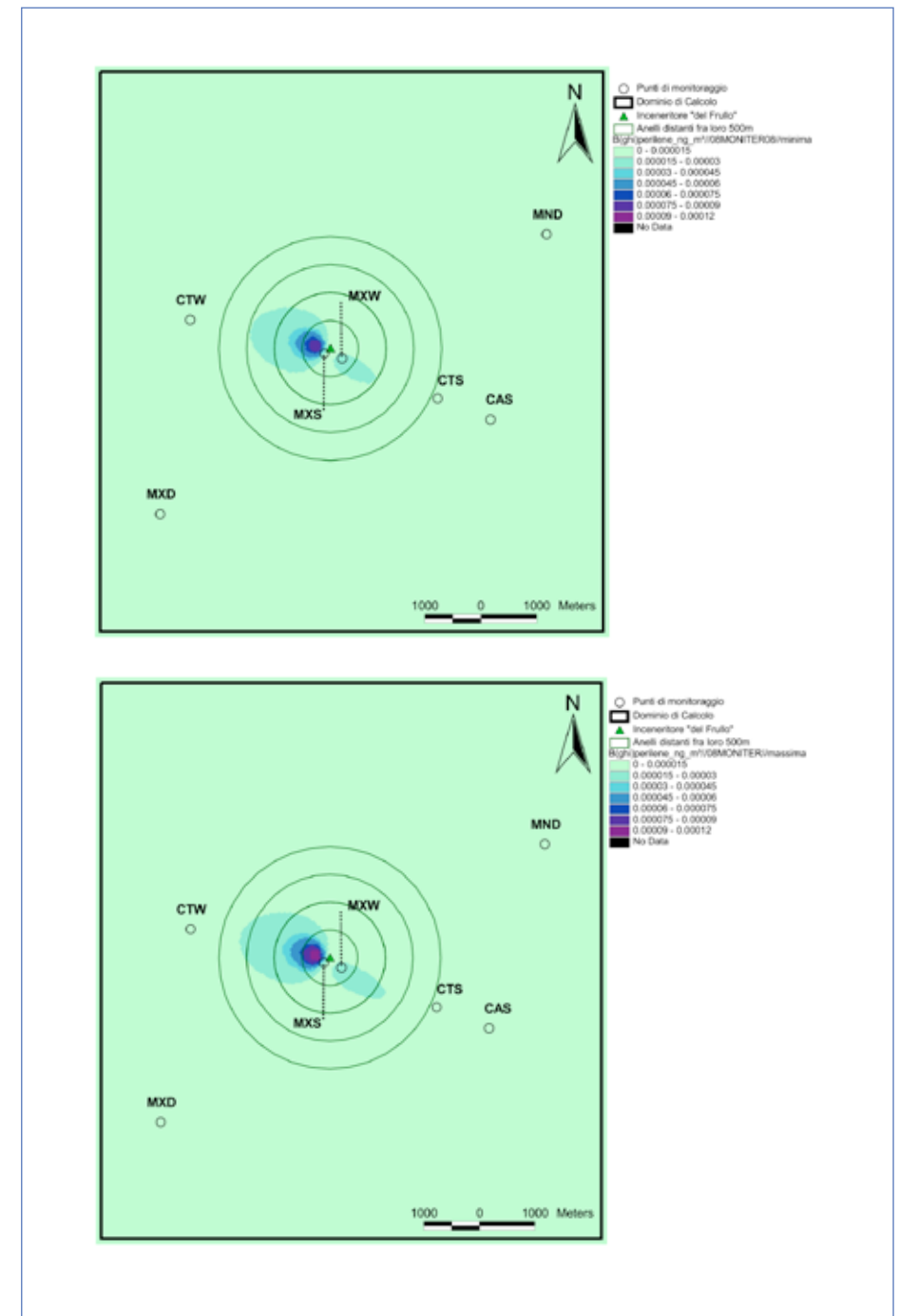
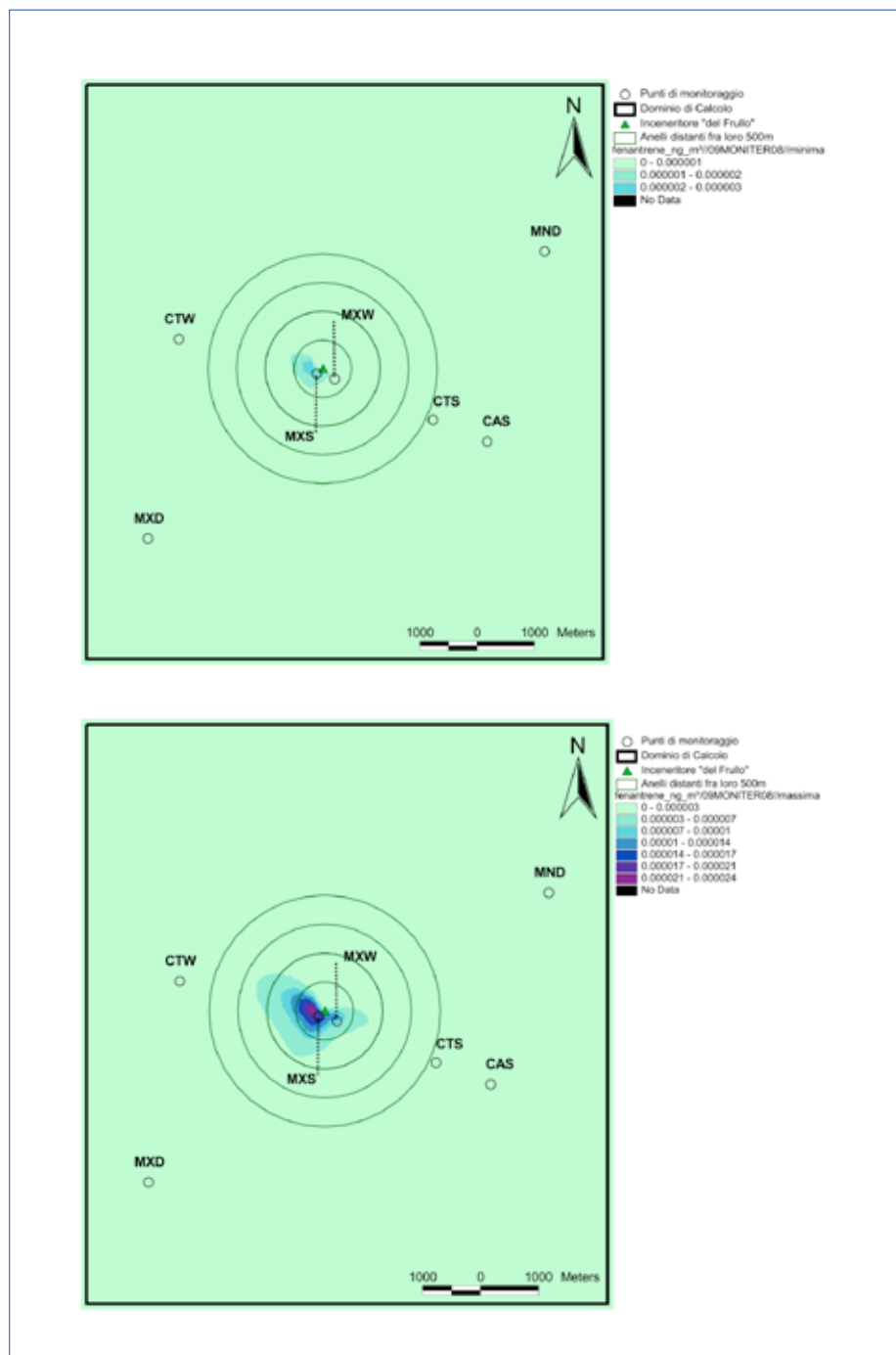


Fig. 3.58 Simulazioni LT ADMS-Urban di benzo[g,h,i]perilene per il periodo relativo al campionamento emissivo 08MONITER08. Sopra: scenario S1; sotto: S2.



**Fig. 3.59** Simulazioni LT ADMS-Urban di fenantrene per il periodo relativo al campionamento emissivo 09MONITER08. Sopra: scenario S1; sotto: S2.



Da quanto esposto in Tab. 3.24, è evidente che i valori teorici dei composti IPA maggiormente concentrati nelle emissioni, per entrambi gli scenari, sono notevolmente inferiori a quelli misurati sperimentalmente, assestandosi a valori inferiori al 2%. Questo risultato indica che in atmosfera sono molteplici le fonti degli idrocarburi policiclici aromatici e che l'inceneritore contribuisce a questi in maniera esigua, tanto da rendere praticamente indistinguibile la sua presenza.

Un altro dato che emerge da questo studio è il fatto che la composizione media del  $\text{PM}_{10}$  è differente da quella del  $\text{PM}_{2.5}$ , soprattutto per quanto riguarda la componente N-IPA. È noto dalla letteratura (Crimmins, S.B. (2006)), che i N-IPA sono molto sensibili alla chimica-fisica della superficie delle polveri e dunque la loro distribuzione dimensionale è funzione soprattutto delle caratteristiche di tali superfici che possono variare al variare delle dimensioni. Inoltre si ricorda che i nitro-derivati degli IPA possono essere emessi da fonti primarie ma anche essere generati da processi chimici secondari che avvengono in atmosfera. Quest'ultimo fatto è vero soprattutto per 1-nitropirene che è considerato marker del traffico da motore Diesel ed è però anche prodotto in atmosfera da reazioni in fase gas o sul particolato.

A questo proposito, data la quantità di N-IPA che caratterizza la Stazione MXW in prossimità dell'inceneritore ( $\text{PM}_{2.5}$  in estate,  $\text{PM}_{10}$  in inverno, Fig. 3.57) sarebbe opportuno valutarne l'origine primaria o secondaria.

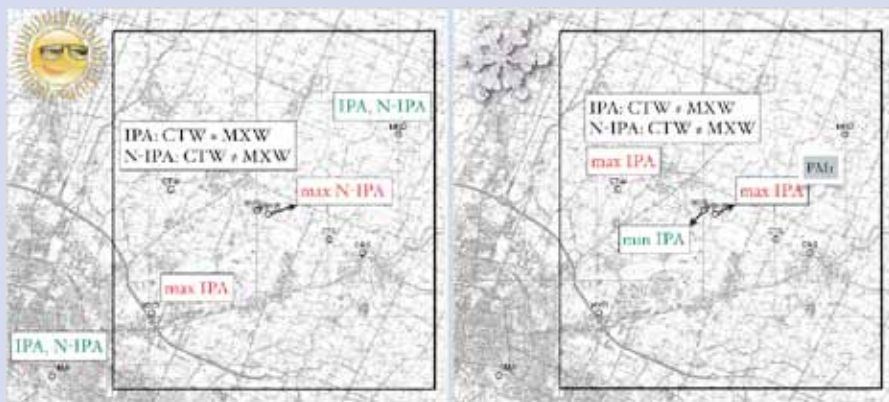
In letteratura si utilizzano i rapporti 2-nitrofluorantene (2-NFA)/1-nitropirene (1-NPY) e 2-NFA/2-NPY per ottenere informazioni sulle loro origini e sul meccanismo di formazione. È infatti noto che le sintesi per via fotochimica o chimica, sia omogenea che eterogenea, seguono cammini di reazione differenti<sup>37</sup> quindi possono dare origine a differenti isomeri nitro-sostituiti del fluorantene e del pirene. Purtroppo non è stato possibile risolvere cromatograficamente gli isomeri 2-NFA e 3-NFA e non è stato possibile approfondire questo aspetto.

37. A questo riguardo è sufficiente ricordare che gli atomi di carbonio di un sistema aromatico policiclico hanno diversa reattività. Basti pensare che l'energia associata alla aromaticità del naftalene (due anelli benzenici condensati), è inferiore al doppio di quella associata al benzene e, diversamente da questo, i legami C-C non hanno tutti la stessa lunghezza.

## IPA E N-IPA

### Scheda riassuntiva

- La composizione di IPA  $PM_{2,5}$  in estate è diversa da quella  $PM_1$  solo per la Stazione MXD, mentre in inverno lo è per tutte le Stazioni. N-IPA sono rilevanti in estate e soprattutto nella Stazione MXW sulla granulometria  $PM_{2,5}$ .
  - in estate la massima concentrazione di IPA è su MXD (entrambe le granulometrie) e la minima è su GMA che ha una concentrazione di poco inferiore a MND; in inverno la massima è su CTW- $PM_{2,5}$ , e la minima è su MXS.
  - I valori di IPA sono fortemente dipendenti dalla stagione: in inverno le quantità sono un ordine di grandezza superiore a quelle rilevate in estate. Il contrario vale per N-IPA.
- L'analisi cluster mostra che:
  - in estate non ci sono differenze di composizione di IPA tra il massimo di ricaduta dell'inceneritore MXW e il suo controllo CTW (Calamosco), per  $PM_{2,5}$ , mentre ci sono per quanto riguarda N-IPA. MXW ha i valori più elevati di 1-nitro-pirene e 1-nitro-naftalene rispetto a tutte le Stazioni.
  - Contrariamente alla stagione estiva, in inverno ci sono differenze di composizione tra MXW e CTW, per  $PM_{2,5}$  anche per quanto riguarda gli IPA, ma il sito più inquinato è CTW, non MXW.



Le mappe riassumono le differenze rilevanti tra i diversi siti di campionamento e offrono una visione geografica di tali osservazioni. Il colore rosso indica concentrazioni sopra il valore medio, il colore verde concentrazioni di sotto del valore medio. Ci si riferisce al  $PM_{2,5}$  quando non altrimenti specificato.

## Ripartizione delle sorgenti

In questo paragrafo la metodologia PCA verrà impiegata per modelli di ripartizione delle sorgenti o *Source Apportionment (SA)*. Le principali differenze rispetto alle applicazioni descritte nei paragrafi precedenti sono due:

- la PCA si applica ad un solo sito tenendo conto di tutti i campionamenti ivi effettuati;
- le componenti principali non sono più selezionate in base al contenuto di varianza *ma in base al grado di correlazione con la risposta*, in questo caso la gravimetria  $PM_{2,5}$ .

Un modello SA ha lo scopo di individuare l'impatto emissivo di inquinanti atmosferici da diverse sorgenti, basandosi sui dati raccolti in un sito di campionamento. La metodologia PCA per il SA è caratterizzata dal fatto che può essere impiegata in assenza di conoscenze sulla composizione delle fonti di emissione, può essere utilizzata nei casi di dati mancanti ma fornisce generalmente un grande numero di possibili soluzioni e la scelta della soluzione ottimale potrebbe risultare arbitraria. Infine necessita di un elevato numero di campioni analizzati per essere applicata. A questo proposito, il numero totale di osservazioni ( $m$  campioni) deve essere molto più elevato del numero totale di variabili ( $n$  analiti). In letteratura è stata proposta la seguente relazione tra il numero di osservazioni e quello delle variabili:  $m \geq n+50$  ma un vincolo usualmente accettato e meno restrittivo è  $m > 30 + (n+3)/2$ .

Infine, per facilitare l'interpretazione delle Componenti Principali, è stato applicato il metodo VARIMAX. Questo metodo applica una rotazione alle PC allo scopo di massimizzarne la varianza. Tale semplice rotazione, mantenendo l'ortogonalità delle PC, ha l'effetto di ottenere nuovi *loadings* che rendono più semplice l'interpretazione dei risultati, in quanto riescono ad evidenziare quali variabili sono più discriminanti.

SA è stata applicata a Frullo Est (MXW) dato l'elevato numero di campioni che sono stati analizzati con risoluzione temporale di 24h.

### Source apportionment di MXW-Frullo Est

Il numero di osservazioni è pari a 75 se si considerano le variabili: metalli solubili, ioni, carbonio organico totale e sua frazione solubile, alcani e IPA. Sono state eseguite alcune prove preliminari e si è scelto di considerare la seguenti variabili da elaborare mediante PCA-VARIMAX:

- Metalli solubili: Ni, Mn, Cd, Al, Fe, Sb, As;
- Anioni e cationi:  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ;
- Carbonio totale (TC) e sua frazione solubile (WSOC);
- Alcani:  $C_{29}$ ;
- IPA: benzo[g,h,i]perilene, pirene, fluorantene.



Da un totale di 19 componenti principali, sono stati selezionati le quattro che hanno una maggiore correlazione con il dato di PM<sub>2.5</sub>, cioè PC2, PC3, PC9, PC10 in ordine decrescente di importanza. La selezione delle PC è stata fatta mediante selezione STEPWISE e validazione LOOCV (Leave One Out Cross Validation).

Si è ottenuto il seguente modello:

$$[PM_{2.5}] = a_1 PC(2) + a_2 PC(3) + a_3 PC(9) + a_4 PC(10)$$

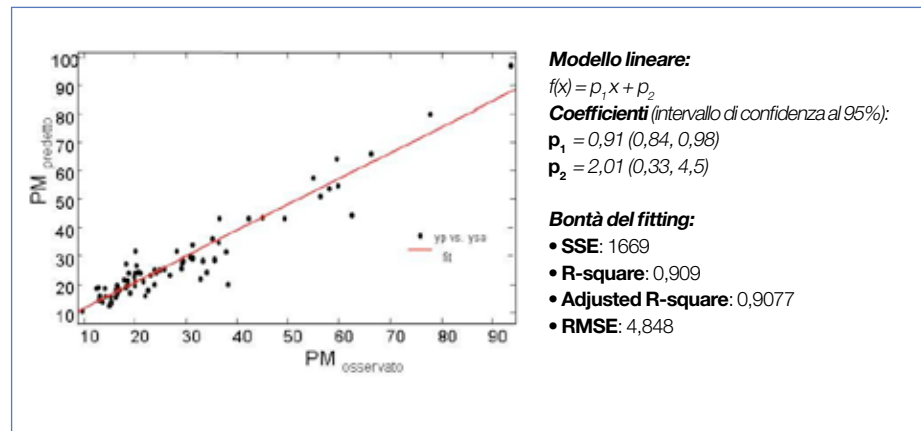
I coefficienti delle PC con i rispettivi intervalli di confidenza al 95% sono:

$$a_1 = 0,926 (0,85, 1,00) \quad a_3 = 0,107 (0,034, 0,18)$$

$$a_2 = 0,180 (0,11, 0,25) \quad a_4 = 0,0879 (0,016, 0,16)$$

Per meglio visualizzare le capacità del modello di rappresentare i dati sperimentali si riportano, i risultati del *fitting* lineare tra i valori di PM predetti dal modello e di quelli osservati (Fig. 3.60).

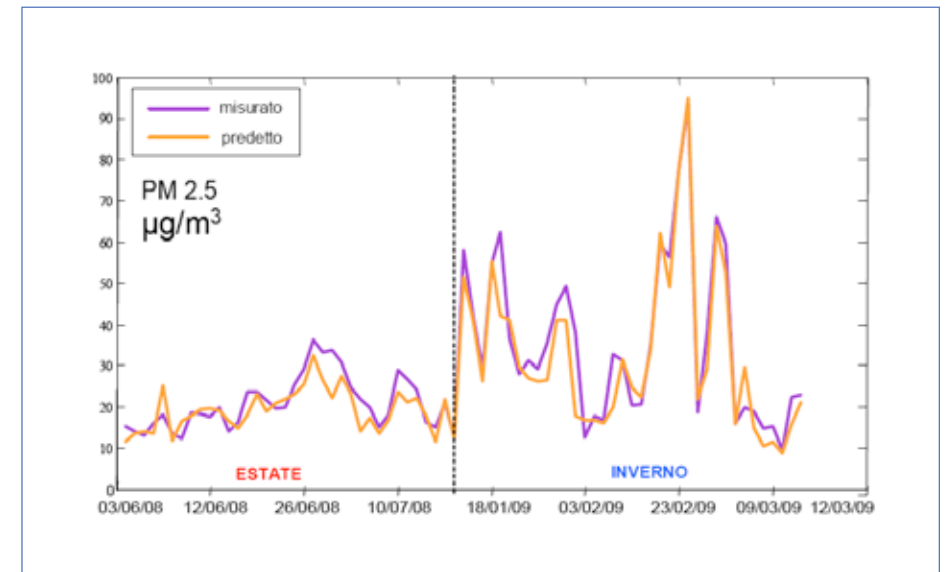
Fig. 3.60 Concentrazioni di PM<sub>2.5</sub> predette dal modello contro le concentrazioni osservate durante le campagne.



Come è possibile osservare dalla Fig. 3.60, i parametri del *fitting* sono prossimi ai loro rispettivi valori teorici, ovvero la pendenza è prossima a uno e l'intercetta è prossima a zero. Infatti al 95% di probabilità il valore di pendenza unitaria è compreso nell'intervallo di confidenza del valore di  $p_1=0,98$  e l'intercetta  $p_2=2,01$  non è statisticamente diversa da zero. Inoltre il modello risulta affidabile avendo un coefficiente di correlazione al quadrato di circa 0.91.

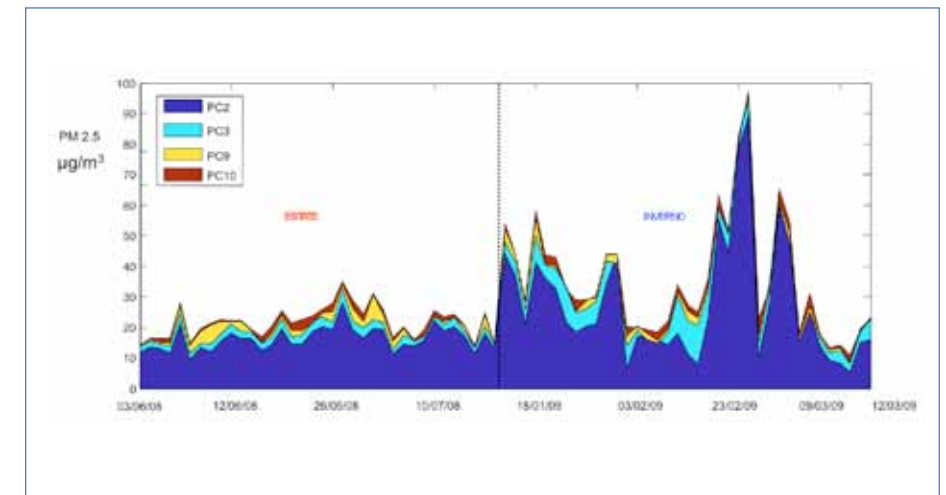
In Fig. 3.61 la serie temporale delle misure (linea viola) è stata sovrapposta alla serie dei valori predetti dal modello (linea arancio). È possibile notare un buon accordo fra il modello teorico e le misure in entrambe le stagioni studiate.

Fig. 3.61 Serie temporali delle concentrazioni di PM<sub>2.5</sub> predette dal modello contro le concentrazioni osservate durante le campagne.



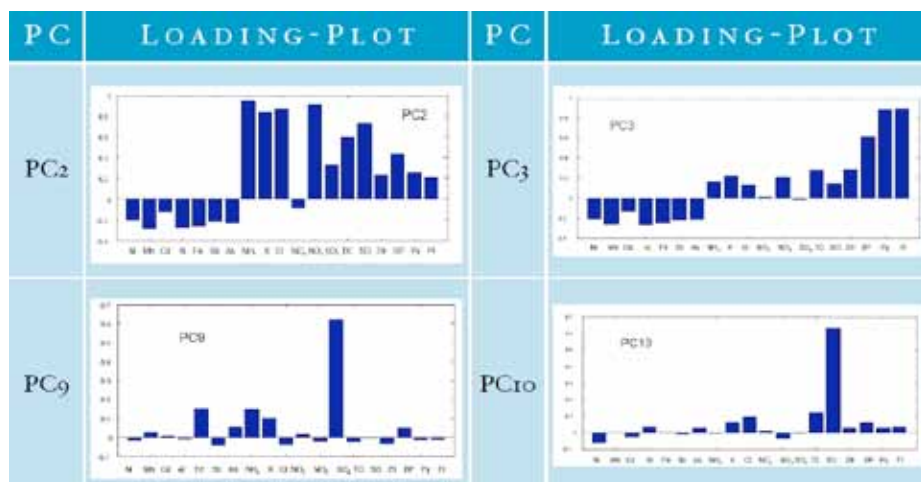
Per comprendere l'influenza di ciascun PC nel modello in Fig. 3.62 è stato scomposto il PM predetto nelle diverse componenti tenendo conto dei coefficienti relativi.

Fig. 3.62 Serie temporale della concentrazione predetta dal modello con esplicitato il contributo delle diverse componenti.



In Tab.3.25 sono stati riportati i *loading-plot* delle PC che costituiscono il modello.

**Tab. 3.25** Loading-plot delle PC maggiormente correlate con la gravimetria  $PM_{2.5}$  nella Stazione MXW.



Si può osservare che in entrambe le campagne il contributo predominante è dato da PC2 che rappresenta la frazione massiva del  $PM_{2.5}$ , in particolar modo gli ioni ammonio ( $NH_4^+$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), potassio ( $K^+$ ) e cloruro ( $Cl^-$ ) e il carbonio totale (TC) e idrosolubile (SO=WSOC).

WSOC è anche distribuito nella PC10 che è rappresentativa di solo questo componente chimico. PC9, componente nella quale domina il solfato ( $SO_4^{2-}$ ), descrive la diversa composizione di inorganici tra estate ed inverno, come è emerso anche dalle precedenti considerazioni effettuate nella sezione “Ioni Carbonio Totale e Solubile” e in particolar modo nella Fig. 3.28.

Possiamo dunque affermare che PC2 e PC9 rappresentano, *insieme*, la frazione massiva del particolato secondario. La rappresentanza di tale contributo è suddivisa in due PC indipendenti a causa del fatto che il solfato e il nitrato di ammonio hanno stagionalità con fasi inverse. Nel modello è chiaramente emerso che la componente chimica del solfato è separata dalle altre componenti chimiche: ciò significa che il modello ha perfettamente “catturato” la diversa stagionalità nella composizione chimica della polvere atmosferica, per quanto riguarda la parte ionica inorganica. Osservando la Fig. 3.62 è chiaramente visibile, infatti, la maggior presenza di solfato nella stagione estiva, rispetto alla stagione invernale (componente gialla, relativa alla PC9, ovvero allo ione solfato). La sorgente associata a PC2 e PC9 può essere attribuita, fondamentalmente, alla componente secondaria del particolato, probabilmente dovuta a reazioni fra ossidi di azoto e di zolfo ed ammoniacale (Lee, J.H., Hopke, P. K., 2006); tuttavia alla PC2 contri-

buiscono anche il cloruro, il potassio e il carbonio totale.

In letteratura si può notare come la presenza del cloruro si possa attribuire agli inceneritori, ma anche a emissioni naturali ed antropiche. In particolare è stato osservato che il cloruro proveniente da inceneritore si trova in associazione a contributi consistenti di alcuni metalli nella stessa PC (Harrison, R.M. e Al. 1996). Questo fatto non ha trovato riscontro in questo lavoro. In letteratura la presenza di cloruro è stata associata a molte emissioni diverse, non ultima, in associazione con lo ione potassio, alla combustione di biomasse. (Reff, A. e Al, 2009).

Per la costruzione di questo modello sono stati inclusi alcuni idrocarburi policiclici aromatici caratteristici delle emissioni da inceneritore, in particolar modo fenantrene ed antracene, osservati in emissione dalla Linea Progettuale 1 di questo stesso Progetto. Sebbene questi IPA siano indicati dalla letteratura di settore come ascrivibili all’inceneritore, non costituiscono però marker specifici in quanto sono anche tipici delle emissioni da motori Diesel (Larsen, R.K. e Al. 2003). Benzo[g,h,i]perilene è stato anch’esso osservato in emissione all’inceneritore, sebbene con minor frequenza, ma esso è anche indicato dalla letteratura come caratteristico del traffico veicolare a benzina (Ibidem). Il modello isola questi tre composti chimici nella Componente Principale PC3. Viste le valutazioni di una approfondita analisi sulle stime quantitative delle emissioni da inceneritore, effettuata nel capitolo relativo agli idrocarburi policiclici aromatici, si può assegnare alla PC3 la sorgente *traffico veicolare come sorgente principale di tale immissione*. Si osservi inoltre come, dalla Fig. 3.62, emerga un maggior contributo di questa Componente Principale nella stagione invernale rispetto a quella estiva, comportamento in accordo con le valutazioni sulla componente associabile al traffico effettuate dalla Azione 8 di questa stessa Linea Progettuale (LP2).

Per quanto riguarda la PC10, nella quale è predominante la frazione solubile del carbonio organico, le sorgenti di tale immissione potrebbero essere le combustioni di biomasse e/o sorgenti di origine naturale (Sun, Y. e Al. 2011), come sorgenti primarie e/o alcune trasformazioni ossidative chimiche e fotochimiche di sostanze organiche, già presenti in atmosfera, come sorgenti secondarie. In effetti la presenza di WSOC nel particolato atmosferico è ben documentata in letteratura, ma le possibili sorgenti che ne danno luogo sono molteplici e per una loro individuazione occorrerebbero specializzazioni chimiche aggiuntive (alcoli, aldeidi, chetoni, ecc.) (Wang, H-K. e Al. 2010).

Occorre infine precisare che il metodo di apporporzionamento delle sorgenti qui utilizzato non assicura, comunque, l’attribuzione di un’unica Componente Principale ad un’unica sorgente (Vandeginste, B.G.M. e Al., 1998). Se a questo si associa il fatto che non si hanno marker specifici delle sorgenti e le stesse sostanze possono, in misura diversa, derivare da più sorgenti differenti, si può capire come sia difficile associa-

re con assoluta certezza la responsabilità della provenienza del particolato raccolto. A tale proposito si faccia riferimento a letteratura specifica come “Emissions Inventory of  $PM_{2.5}$  trace elements across the United States”, EPA (Reff, A. e Al, 2009).

Ciononostante è ragionevole concludere che:

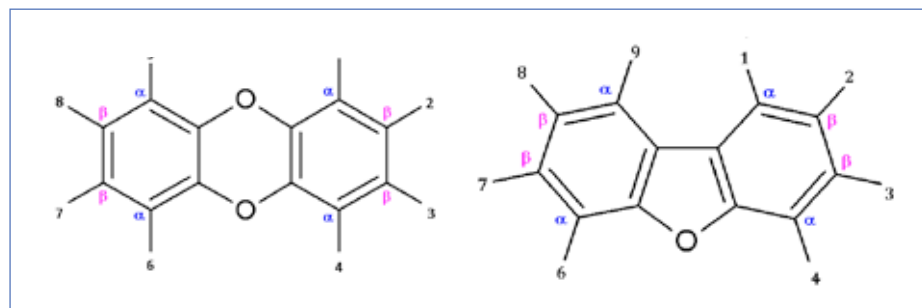
- PC2 e PC9 sono per lo più associabili alla componente massiva del *particolato di origine secondaria* e tengono conto dello sfasamento stagionale della composizione ionica inorganica del particolato stesso;
- PC3 rappresenta la parte organica delle *immissioni da traffico veicolare*;
- PC10 rappresenta la frazione solubile del carbonio organico che può derivare da svariate sorgenti, non ultima, fra queste, quella legata a *fenomeni ossidativi di composti organici* già presenti in atmosfera (componente secondaria).

### Diossine, Furani e PoliCloro Bifenilli

Diossine, furani e policlorobifenilli (PCB) sono stati analizzati sul particolato totale sospeso (PTS) anziché sulle frazioni  $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$ , utilizzando i campionatori ad alto volume descritti in Appendice A. Questa scelta è stata dettata dall'esigenza di raccogliere una quantità più elevata di campione da trattare per la chimica analitica strumentale e riuscire a quantificare anche piccole quantità di questi importanti composti. Il campionamento è stato effettuato su filtri in fibra di vetro di diametro 102 mm a valle dei quali veniva posta una cartuccia di vetro con all'interno un PUF<sup>38</sup>, cioè un cilindro di schiuma poliuretana, per assicurare la cattura dei vapori organici.

Il termine generico “*diossine*” è riferito a 210 composti organici aromatici clorurati contenenti ossigeno, divisi in due famiglie: PCDD o poli-cloro-dibenzo-diossine (le diossine<sup>39</sup>

Fig. 3.63 Formule di struttura di una generica dibenzo-diossina, a sinistra, e di un generico dibenzo-furano, a destra.

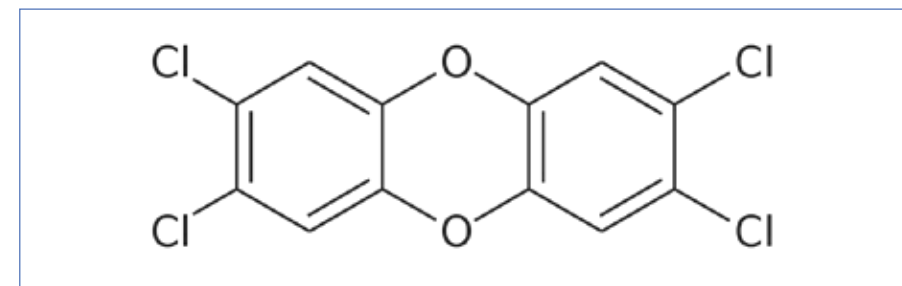


38. PolyUrethane Foam.

39. In questo documento, quando ci riferiamo alle diossine propriamente dette, la parola «diossine» sarà in caratteri normali; quando ci riferiamo a miscele di PCDD e PCDF, la parola «*diossine*» sarà in corsivo.

propriamente dette) e PCDF o poli-cloro-dibenzo-furani, altrimenti chiamati “*furani*”. In Fig. 3.63 sono riportate le formule di struttura generiche delle diossine e dei furani; i numeri rappresentano i siti nei quali è possibile trovare un atomo di cloro (Cl) o un atomo di idrogeno (H). In questo contesto Cl e H sono detti “i sostituenti”. La famiglia PCDD è formata da 75 composti “congeneri”, cioè membri che differiscono solo per la posizione e il numero del medesimo sostituito; la famiglia PCDF dai rimanenti 135. Di tutti questi 210 composti, però, solo 7 PCDD e 10 PCDF sono particolarmente tossici. Il grado di tossicità è determinato dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro sui due anelli aromatici. Le *diossine* più tossiche hanno il cloro legato ai carboni  $\beta$  degli anelli aromatici e pochi o nessun atomo di cloro legato ai carboni  $\alpha$ . Il congenere 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-diossina è quello più tossico fra tutti, avendo tutti i carboni  $\beta$  e nessun carbonio  $\alpha$  legato ad atomi di Cl; nel linguaggio corrente questo congenere viene chiamato “la diossina<sup>40</sup>” (Fig.3.64).

Fig. 3.64 “La diossina”, ovvero 2,3,7,8 TCDD.



Poiché le *diossine* hanno diversa tossicità, ma producono effetti tossici simili<sup>41</sup>, è stato introdotto il concetto di tossicità equivalente (TEF)<sup>42</sup>.

I TEF vengono calcolati come valori relativi al congenere più tossico<sup>43</sup>.

In Tab. 3.26 sono riportati i valori di TEF secondo gli schemi NATO/CCMS (international TEFs o I-TEFs) e WHO<sup>44</sup>.

40. Dal 1997 lo IARC (agenzia internazionale per la ricerca sul cancro) ha classificato la diossina 2,3,7,8-TCDD in classe 1 come cancerogeno certo per l'uomo. Gli studi epidemiologici hanno evidenziato un significativo eccesso di tumori negli esposti.

41. Gli effetti tossici di queste sostanze derivano dallo stesso meccanismo di azione, ovvero sia dall'attivazione del complesso formato con un recettore cellulare, in particolare il recettore degli idrocarburi aromatici (Ah). Questo legame legante-recettore innesca una serie di reazioni biochimiche all'interno della cellula. Le diossine si legano al recettore come una chiave ad una serratura: il grado più o meno intenso di tossicità di queste molecole strutturalmente simili sta nella forma lelemente diversa della “chiave”.

42. Toxicity Equivalence Factor.

43. I valori numerici sono ottenuti rapportando l'affinità di legame dei diversi composti aromatici clorurati con il recettore Ah, rispetto a quella della 2,3,7,8-TCDD, che assume dunque valore unitario.

44. World Health Organization: Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS).

In generale, le *diossine* sono sostanze chimicamente molto stabili; sono semivolatili, inodori, insolubili in acqua ma altamente liposolubili poiché poco polari. La stabilità chimica e biologica fornisce loro una considerevole vita media e una certa mobilità fra le diverse matrici ambientali<sup>45</sup>. Queste caratteristiche hanno reso le *diossine* ubiquitarie nell'ambiente e, a causa della loro liposolubilità, esse tendono, nel tempo, ad accumularsi nei tessuti degli organismi viventi. È dunque attraverso la catena alimentare che si corrono i maggiori rischi piuttosto che dall'inhalazione di polveri o molecole libere<sup>46</sup>.

Il meccanismo di ingresso delle *diossine* nella catena alimentare è costituito dalla deposizione atmosferica sulle foglie delle piante e nel terreno ingeriti dagli animali erbivori e dal successivo accumulo nei grassi di questi animali. Per questo motivo la Linea Progettuale 2 del Progetto Monitor, oltre alla indagine conoscitiva dei livelli di diossine in atmosfera qui riportata, ha dedicato una specifica Azione sul tema delle interazioni di interfaccia inquinanti-vegetazione (Vianello, G. e Altri - LP2Az9), la cui Relazione Finale è citata in bibliografia.

**Tab. 3.26** Confronto tra le concentrazioni nell'aria ambiente di PCDD/PCDF da dati di letteratura. (Riferimento: Musmeci, L., Ziemacki, G. ISS (2009) e letteratura in esso citata).

LOCALITA'	TIPOLOGIA	PCDD/PCDF	
		fg/m <sup>3</sup>	fg(I-TEQ)/m <sup>3</sup> fg(WHO-TEQ)/m <sup>3</sup>
ALERT (CANADA) [86]	Zona remota (Artico)	4,2 - 59,0	0,10 - 2,11
HOUSTON (USA) [87]	Siti vari		4 - 55
BARCELLONA (SPAGNA) [88]	Area suburbana industriale	PM <sub>10</sub>	16,2 - 888
		TPS	13,2 - 1196
	Area urbana industriale	PM <sub>10</sub>	56,6 - 112
		TPS	51,6 - 137
	Area suburbana con traffico	PM <sub>10</sub>	9,8 - 39,9
		TPS	14,2 - 42,8
MANTOVA (ITALIA) [24]	Fondo urbano	PM <sub>10</sub>	21,1
		TPS	27,7
	Area urbana alta densità abitativa		4,7 - 63
	Area urbana media densità abitativa		4,9 - 62
BARCELLONA (SPAGNA) [89]	Area urbana limitrofa zona industriale		5,3 - 75
	Area priva di insediamenti		4,4 - 195
	Area urbana con traffico		13 - 367
	Area suburbana con traffico		10 - 138
	Area urbana industriale		42 - 618
	Area suburbana industriale		9 - 1196
	Area rurale industriale		5 - 45
	Fondo rurale		21
	Fondo urbano		8 - 205
	PORTOGALLO [90]	Porto: area suburbana	
Lisbona: area suburbana			19 - 39
Madeira		Area rurale	11 - 25
		Area forestale	4 - 17
DANIMARCA [91]	Area rurale relativamente popolata		24
ROMA (ITALIA) [92]	Area urbana con medio traffico		5,43 - 734
	Fondo remoto (Monti Simbruini)		1,48 - 6,57
BARCELLONA (SPAGNA) [93]	Area industriale		10 - 24
	Area suburbana		8 - 19
HARTFORD (USA) [94]	Area metropolitana	1910 - 4180	
ISPRA (ITALIA) [95]	Area lago Maggiore		25
BARCELLONA (SPAGNA) [96]	Area urbana industriale		18,5 - 38,7
	Fondo ambientale		10,9
	Area remota rurale	78,2 - 8342	7,3 - 154
HONG KONG (CINA) [97]	Area residenziale	232 - 10350	10,0 - 5791
	Area residenziale-commerciale-industriale	166 - 7221	7,4 - 312
	Area costiera	Prima tempesta sabbia	32,2
TAIPEI (TAIWAN) [98]		Durante tempesta sabbia	72,8 - 81,8
		Dopo tempesta sabbia	16,3 - 27,1
	Area urbana	Prima tempesta sabbia	52,5
		Durante tempesta sabbia	103 - 108
		Dopo tempesta sabbia	21,3 - 59,4
WAEI (TAIWAN) [99]	Fermo impianto produzione zinco		24 - 260
	Marcia impianto senza abbattimento		570 - 1460
	Marcia impianto con abbattimento		150 - 640
IL PRESENTE STUDIO NELL'AREA DI BRESCIA	Cascina Ronchi	668 - 4258	18,1 - 65,4
	IV <sup>a</sup> Circostrizione	384 - 6555	10,9 - 201
	Scuola Kennedy	539 - 11389	8,2 - 200
	Quartiere I <sup>o</sup> Maggio	629 - 3535	12,2 - 115
	Scuola Passo Gavia	638 - 3829	23,7 - 108
	Quartiere Sant'Eufemia	575 - 2390	19,6 - 70,0
	Monte Maddalena (bianco ambientale)	999	18,6

45. Diossine e furani rappresentano due delle dodici classi di Inquinanti Organici Persistenti (altrimenti chiamati POPs: Persistent Organic Pollutants), riconosciute dall'UNEP (United Nations Environment Programme).

46. Ovviamente non si parla di esposizioni acute, come può essere ad esempio un incidente industriale come quello di Seveso.

Nelle matrici ambientali le *diossine* vengono solitamente rilevate come miscele dei diversi congeneri. Un modo per esprimere la concentrazione complessiva di *diossine*, utile e sintetico, è l'uso del TEQ che è la sommatoria del prodotto dei TEF dei singoli congeneri e delle loro rispettive concentrazioni.

È importante rimarcare che le diossine che si trovano in ambiente **non vengono prodotte deliberatamente** ma sono particolari sottoprodotti di alcuni processi chimici e/o di combustione, alcuni dei quali fuori dal controllo umano, sebbene la principale causa della loro presenza sia dovuta a ragioni antropiche. A tale riguardo nella seguente Tab. 3.27 si riportano i dati di emissione di diossine per la Regione Emilia-Romagna, secondo la classificazione delle attività SNAP97, dal 1990 al 2005<sup>47</sup>.

**Tab. 3.27** Emissioni nella Regione Emilia-Romagna di diossine e furani per macrosettori Snap97. Fonte ISPRA-sinanet (CORINAIR-IPCC) [g(TEQ)].

Macrosettore	Attività	1990	1995	2000	2005
Combustione: Energia ed industria di trasformazione		0.86	1.04	0.73	0.35
Combustione non industriale		24.43	14.44	10.14	2.98
Combustione industriale		1.61	1.68	1.63	1.84
Processi Produttivi		0.47	0.45	0.72	0.33
Traffico		0.51	0.54	0.30	0.19
Trattamento e smaltimento rifiuti	Incenerimento RSU	15.19	6.48	1.26	1.05 10 <sup>-2</sup>
	Incenerimento rifiuti industriali	6.22	2.80	0.98	3.72 10 <sup>-3</sup>
	Incenerimento rifiuti ospedalieri	3.27	2.58	0.06	1.31 10 <sup>-2</sup>
	Incenerimento rifiuti agricoli	2.69	2.44	2.56	2.48
Altre sorgenti di emissione e assorbimenti	Incendi di foreste	1.40 10 <sup>-2</sup>	7.00 10 <sup>-3</sup>	3.71 10 <sup>-3</sup>	1.91 10 <sup>-3</sup>
TOTALI		55.27	32.45	18.38	8.20

Come viene riportato nel sito, le emissioni provenienti da oltre 300 attività antropiche e biogeniche vengono stimate secondo la metodologia CORINAIR. L'aggiornamento della metodologia e dei fattori di emissione viene svolta nell'ambito della Task Force ONU sugli inventari di emissioni e proiezioni (TFEIP-UNECE) e nei working group dell'IPCC. I dati che si possono ottenere dalle banche dati sono dunque dati stimati,

47. [http://www.apat.gov.it/site/it-IT/Servizi\\_per\\_l%27Ambiente/Inventario\\_delle\\_Emissioni\\_Atmosfera\\_in%28CORINAIR-IPCC%29/](http://www.apat.gov.it/site/it-IT/Servizi_per_l%27Ambiente/Inventario_delle_Emissioni_Atmosfera_in%28CORINAIR-IPCC%29/)

calcolati a partire da aggregazioni nazionali e successivamente ripartiti, secondo fattori di emissione specifici, a cascata nelle Regioni e nelle Province.

Come si può vedere dalla Tab. 3.27, secondo tale metodologia, le emissioni complessive di *diossine* sono diminuite di un ordine di grandezza nei quindici anni che vanno dal 1990 al 2005 (anno dell'ultimo aggiornamento ufficiale) e in particolare l'emissione da incenerimento di rifiuti solidi urbani (RSU) è diminuito di quattro ordini di grandezza.

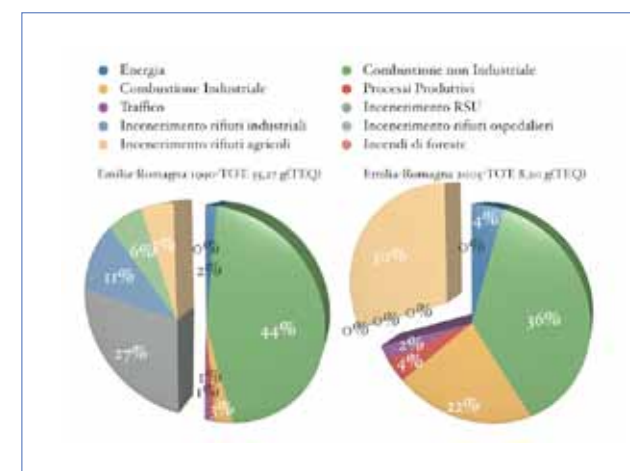
Per una migliore valutazione di quanto detto è stato fatto un confronto tra i dati stimati, presenti nell'inventario delle emissioni di ISPRA, con i dati reali di emissione in atmosfera ricavati dalle misurazioni effettuate direttamente sui camini degli inceneritori presenti nel territorio della nostra Regione.

In particolare, dai dati di autocontrollo contenuti nei Report Ambientali Annuali redatti dai Gestori degli Inceneritori ai sensi del D. Lgs 59/05 (IPPC) per l'anno 2009, si ottiene un valore pari a 0.079 g(TEQ)<sup>48</sup> di diossine e furani, sostanzialmente in accordo con il dato stimato ottenuto per l'anno 2005.

Non è stato possibile risalire ai dati reali di emissione per ognuno degli anni e degli altri comparti riportati in Tab. 3.27, ma si può ragionevolmente ritenere che le stime indicate da ISPRA possano essere una buona approssimazione della realtà.

Di seguito, in Fig. 3.65, vengono riproposti gli stessi dati in veste grafica percentuale e relativamente ai soli anni 1990 e 2005.

**Fig. 3.65** Emissioni di diossine e furani nella Regione Emilia-Romagna per macrosettori Snap97. Grafico elaborato a partire dai dati ISPRA-sinanet (CORINAIR-IPCC) [g(TEQ)].



48. Questo valore di emissione è stato ottenuto sommando i valori medi di diossina e furani, misurati in autocontrollo ai camini degli 8 inceneritori presenti nella Regione Emilia-Romagna, tenendo conto delle reali portate medie misurate e delle ore di esercizio effettivamente lavorate durante il corso del 2009, da ognuno degli impianti.

Ad ogni modo preme sottolineare che il problema delle *diossine* è, per sua natura, legato al bioaccumulo e deriva da un gioco di precursori/emettitori/riserve ambientali che deve mantenere alto il livello di attenzione anche per esposizioni croniche a livelli molto bassi. Uno studio EPA (2004) indica che circa il 95% dell'esposizione alle diossine avviene attraverso cibi contaminati.

Di seguito si riportano i risultati delle campagne Monitor. Nella Tab. 3.28 sono riportati alcuni indicatori statistici delle analisi chimiche effettuate. I valori di concentrazione sono espressi sia in I-TEQ che in TEQ-WHO-2005 e le analisi sono state effettuate su tutti i 17 congeneri maggiormente tossici. La numerosità dei campioni è riportata in Tab. 2.6.

Per una corretta valutazione dei dati, si ricorda che OMS ha rilevato una concentrazione media europea, nelle aree urbane, di circa 100 fg/m<sup>3</sup>-TEQ. Concentrazioni superiori a 300 fg/m<sup>3</sup>-TEQ sono un indicatore di fonti di emissioni locali che devono essere identificate e controllate (Air Quality Guidelines for Europe - WHO (2000)). Considerati i valori indicati dall'OMS e facendo un confronto con i valori di letteratura riportati in Tab. 3.26, i valori registrati durante le due campagne Monitor si possono giudicare bassi.

**Tab. 3.28** Parametri statistici di PCDD/PCDF misurati sui campioni Monitor per le due campagne S e W.

PCDD/DF (fg/m <sup>3</sup> )		I-TEQ			WHO-2005		
		Massimo	Minimo	Media	Massimo	Minimo	Media
Frullo Est (MXW)	S	24.89	3.70	7.84	27.19	4.06	8.41
Pianeta (MXD)		13.91	3.53	6.99	14.90	3.51	7.64
Calamosco (CTW)		15.34	5.24	8.12	15.61	5.78	8.74
Frullo Est (MXW)	W	28.06	4.83	10.61	28.21	4.88	10.86
Pianeta (MXD)		51.55	4.24	17.27	41.72	4.30	16.29
Calamosco (CTW)		50.66	4.40	15.64	50.86	4.60	16.12

Il principale costituente della miscela di diossine analizzate è OCDD, una delle meno pericolose (in alcuni campioni supera il 76%). Secondo la letteratura questo congenero è tipico di un processo generico di combustione, come la combustione del legno e delle biomasse.

Dall'analisi in emissione e/o dalla classificazione di letteratura dei profili di contaminazione<sup>49</sup> di PCDD/PCDF si possono ottenere potenziali informazioni sulle sorgenti. Tali profili non possono essere considerati come "rappresentazioni esatte" a causa della naturale variabilità associate alla sorgenti.

49. Il profilo di contaminazione è dato dal rapporto tra la concentrazione del congenero e quella del congenero a concentrazione più alta, normalizzato a 100.

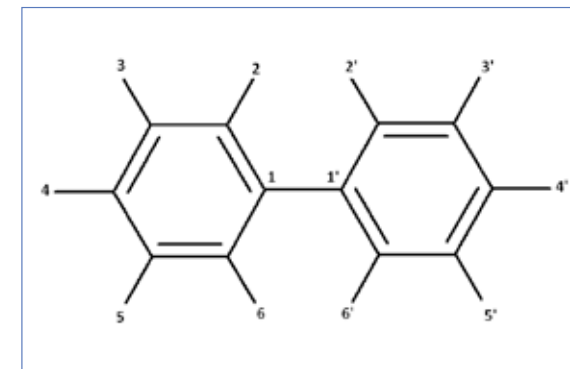
Pur tenendo in considerazione queste limitazioni, osservando i profili di contaminazione nei diversi siti si giunge alla conclusione che le tre stazioni sono tra di loro molto simili e con profili non molto diversi né da quello emissivo dell'inceneritore né da quello del traffico dei veicoli a benzina.

Sugli stessi campioni (PTS-Puf) sono stati ricercati anche i Poli-Cloro-Bifenili (PCB). Questa classe di composti, a differenza delle *diossine*, sono molecole deliberatamente sintetizzate dall'uomo durante il secolo scorso, per vari scopi industriali.

I PCB, come IPA, N-IPA e le stesse *diossine*, sono anch'essi dei composti aromatici e in particolare sono bifenili (due anelli benzenici collegati da un legame carbonio-carbonio), che hanno in comune alle *diossine* il fatto di essere variamente clorurati. La formula bruta di questa classe di composti è dunque C<sub>12</sub>H<sub>10-x</sub>Cl<sub>x</sub>, mentre la formula di struttura dei PCB è riprodotta in Fig. 3.66.

In base alle posizioni del cloro nella molecola di bifenile si possono ottenere 209 congeneri (sebbene solo 130 siano stati utilizzati nelle miscele commercializzate); questi sono stati numerati da #1 a #209 da IUPAC<sup>50</sup>.

**Fig. 3.66** Formula di struttura di un generico PCB.



Le caratteristiche chimico-fisiche di questi congeneri variano al variare del grado di sostituzione del cloro e questa variabilità ha conseguenze dirette sulla loro emivita e bioaccumulo. Ad ogni modo le caratteristiche comuni di questi composti sono quelle di possedere una alta stabilità chimica, con resistenza ad alcali e acidi; alta resistenza alla esposizione di radiazioni solari; alto potenziale di ossidazione; inerzia chimica verso i metalli; scarsa affinità per l'acqua e alta per solventi organici e grassi. Quando gli atomi di cloro sono superiori a 4, questi composti diventano infiammabili. Evaporano oltre gli 800°C e si decompongono oltre i 1000°C. Hanno bassa costante dielettrica ed è possibile spanderli su superfici per ottenerne sottili film. Infine sono

50. International Union of Pure and Applied Chemistry.

scarsamente biodegradabili.

Proprio queste caratteristiche chimico-fisiche e di bioresistenza hanno decretato il loro iniziale successo industriale agli inizi del 1930 ed è stato stimato che siano state commercializzate da allora più di un milione di tonnellate di PCB (European Commission, 2000) per vari usi industriali.

La Tab. 3.29 riporta una classificazione dei manufatti contenenti PCB in sistemi chiusi o aperti. Nel caso dei sistemi chiusi la contaminazione può essere ad esempio dovuta ad incendi, perdite, scarichi illeciti e smaltimenti inadeguati; nel caso di sistemi aperti le vie di dispersione ambientale possono coinvolgere le emissioni in atmosfera per lenta evaporazione, la migrazione (in diverse matrici) di particelle contaminate o il diretto sversamento nel terreno (ad esempio in una discarica abusiva).

In Italia è stato regolamentato il commercio e l'uso dei PCB a partire dagli anni '80 e nel 2001 la Convenzione di Stoccolma ha vietato la produzione, l'uso e il rilascio di tutti i POPs<sup>51</sup>. Ciononostante queste molecole continuano a fare parte della nostra vita in quanto ne restano ancora grossi quantitativi in apparecchiature elettriche, in alcune plastiche, nei materiali da costruzione utilizzati negli edifici del secolo scorso e, ovviamente, nell'ambiente come inquinamento diffuso.

Tab. 3.29 Utilizzo dei PCB; APAT (2006).

Sistemi chiusi	Olio	Per trasformatori: centrali termoelettriche, navi industrie, edifici, treni, metropolitane, tram, generatori, televisori, ecc. Per condensatori: centrali, industrie, forni elettrici, navi, motori, lampade a mercurio e fluorescenti, apparecchi telegrafici, lavatrici, frigoriferi, condizionatori d'aria, televisori, elaboratori elettronici, ecc.
	Altri usi	Cavi elettrici, trivelle, ecc
Sistemi aperti	Conduttore di calore	Apparecchi per riscaldamento e raffreddamento
	Olio lubrificante	Apparecchiature operanti ad alta temperatura, alta pressione, sott'acqua, pompe ad olio, compressori
	Elasticizzante	Colle, vernici, grassi sintetici, asfalto, inchiostri per stampe
	Elasticizzante ed isolante	Guaine per conduttori di elettricità, nastri isolanti, altri usi in campo elettrotecnico
	Elasticizzante ed antinfiammante	Fibre sintetiche, plastiche, gomme
	Carte	Carte autocopianti, carte carbone, carte per fotocopie
	Altri usi	Tinture per carte, tessuti, vernici per metalli, additivi per anticrittogamici, coloranti per vetro e ceramiche, antipolvere, antiossidanti per fusibili, additivi per petrolio, additivi per fertilizzanti

51. POPs: Persistent Organic Pollutants.

I PCB sono stati classificati dalla IARC<sup>52</sup> come probabili cancerogeni per l'uomo e per alcuni congeneri è stata dimostrata una azione simil-estrogenica<sup>53</sup> e tireostatica<sup>54</sup>.

Tra i 209 congeneri dei PCB ne sono stati individuati 12 (inizialmente 13)<sup>55</sup>, le cui proprietà tossicologiche sono simili ai 17 congeneri delle *diossine* e per questo motivo vengono chiamati "*diossino-simili*", o PCB-DL<sup>56</sup>. È possibile dunque calcolare un TEF per PCB compatibile a quello delle *diossine* e valutare complessivamente la tossicità e il rischio. Nella seguente Tab. 3.30 vengono riportati i fattori TEF dei congeneri tossicologicamente rilevanti, mentre in Tab. 3.31 alcune concentrazioni desunte da letteratura e rilevate nello studio ISS sul comune di Brescia (Musmeci, L. e altri, 2009).

Tab. 3.30 PCB-diossino-simili e relativi fattori di tossicità equivalente.

PCB - DL	WHO - TEF		
	1994	1998	2005
81 - 3,4,4',5 TCB	-	0.0001	0.0003
77 - 3,3',4,4' TCB	0.0005	0.0001	0.0001
126 - 3,3',4,4',5 PeCB	0.1	0.1	0.1
169 - 3,3',4,4',5,5' HxCB	0.01	0.01	0.03
105 - 2,3,3',4,4' PeCB	0.0001	0.0001	0.0003
114 - 2,3,4,4',5 PeCB	0.0005	0.0005	0.0003
118 - 2,3',4,4',5 PeCB	0.0001	0.0001	0.0003
123 - 2',3,4,4',5 PeCB	0.0001	0.0001	0.0003
156 - 2,3,3',4,4',5 HxCB	0.0005	0.0005	0.0003
157 - 2,3,3',4,4',5 HxCB	0.0005	0.0005	0.0003
167 - 2,3',4,4',5,5' HxCB	0.00001	0.00001	0.0003
189 - 2,3,3',4,4',5,5' HpCB	0.0001	0.0001	0.0003
170 - 2,2',3,3',4,4',5 HpCB	0.0001	-	-
180 - 2,2',3,4,4',5,5' HpCB	0.00001	-	-

(T = tetra, Pe = penta, Hx = hexa, Hp = hepta)

52. International Agency for Research on Cancer: Centro Internazionale di Ricerca sul Cancro con sede a Lione, Francia.

53. Azione simile agli estrogeni, gli ormoni sessuali femminili di natura steroidea.

54. Inibitore della funzionalità della tiroide.

55. Inizialmente furono identificati 13 congeneri tossicologicamente rilevanti (Ahlborg e Altri, 1994); in seguito dalla lista 2 sono stati depennati ed 1 aggiunto (Van den Berg e Altri, 1998), per un totale di 14 congeneri differenti. Nel progetto Monitor sono stati tutti analizzati.

56. PCB-Dioxin Like.

**Tab. 3.31** Confronto tra le concentrazioni nell'aria ambiente di PCB da dati di letteratura. (Riferimento: Musmeci, L., Ziemacki, G. ISS (2009)) .

LOCALITA'	TIPOLOGIA	PCB			
		n	pg/m <sup>3</sup>	fg(WHO-TEQ)/m <sup>3</sup>	
NEW YORK STATE (USA) [102]	Jersey City	93	250 - 2034		
	Bayonne		242 - 3225		
ROMA (ITALIA) [92]	Area urbana con medio traffico	64	310 - 1197	10	
	Fondo remoto (Monti Simbruini)		28 - 215		0,66 - 7,28
IZMIR (TURCHIA) [103]	Area industriale	36	1371 - 3137		
	Area urbana		314 - 847		0,12 - 1,87
ISPRA (ITALIA) [95]	Area lago Maggiore			12	7
BARCELONA (SPAGNA) [96]	Area urbana industriale	7	162 - 178		
	Fondo ambientale		127		
HONG KONG (CINA) [97]	Area remota rurale	12 <sub>CL</sub>	0,80 - 5,60	12	0,61 - 16,0
	Area residenziale		1,91 - 11,3		2,53 - 36,5
	Area residenziale-commerciale-industriale		1,06 - 7,94		1,79 - 16,6
WAEIZ (TAIWAN) [99]	Ferme impianto produzione zinco			12	5 - 15
	Marcia impianto senza abbattimento				23 - 59
	Marcia impianto con abbattimento				13 - 27
COREA DEL SUD [104]	Area industriale	12 <sub>CL</sub>	6,1 - 61,8		
	Area residenziale		1,7 - 5,4		
	Area semi-rurale		1,5 - 10,1		
TAIPEI (TAIWAN) [98]	Prima tempesta sabbia	12			2,23
	Durante tempesta sabbia		4,92 - 7,05		
	Dopo tempesta sabbia		1,57 - 2,53		
	Prima tempesta sabbia		4,49		
	Durante tempesta sabbia		7,30 - 8,36		
	Dopo tempesta sabbia		2,94 - 4,96		
BARCELONA (SPAGNA) [93]	Area industriale	7	76 - 297		
	Area suburbana		62 - 127		
IL PRESENTE STUDIO NELL'AREA DI BRESCIA	Cascina Ronchi	14 <sub>CL</sub> + EC7 + 6 classi di clorurazione	5545	14	23,7
	IV <sup>a</sup> Circonscrizione		9006		34,0
	Scuola Kennedy		5654		10,8
	Quartiere I <sup>a</sup> Maggio		4035		12,1
	Scuola Passo Gavio		3090		17,3
	Quartiere Sant'Eufemia		7660		7,6
Monte Maddalena (fondo ambientale)	361	7,0			

Per quanto riguarda le analisi effettuate sui campioni Monitor (filtro PTS e PUF), sono stati ricercati tutti i 12 PCB-DL, sui quali è stato possibile effettuare il calcolo del TEQ WHO-2005; inoltre sono stati ricercati anche altri congeneri PCB-NDL (non-DL) per una caratterizzazione ambientale più completa, per un totale di 28 congeneri. La lista dei congeneri analizzati è riportata in Tab. 3.32.

Relativamente ai PCB-DL, i congeneri più tossici, #126 e #169, non sono stati rilevati in nessun campione, mentre i congeneri più concentrati e ritrovati in tutti i campioni sono risultati il #118 e il #180. Nella Tab. 3.33 sono riportati i parametri statistici delle concentrazioni rilevate nelle tre Stazioni oggetto di questo studio, per entrambe le campagne. Dai risultati delle analisi possiamo dire che i valori dei PCB-DL sono bassi e simili a quelli riscontrati per un fondo italiano (Tab. 3.31). I valori riscontrati nei tre siti non indicano rilevanti differenze sia nella campagna estiva che in quella invernale.

La differenza è invece fra le due campagne, in quanto i valori invernali sono più elevati di quelli estivi, un dato che ricalca l'andamento stagionale della concentrazione delle polveri atmosferiche.

**Tab. 3.32** PCB "Monitor".

PCB-DL (2005)	PCB-NDL
#81	#28
#77	#52
#123	#95
#118	#101
#114	#99
#105	#110
#126	#151
#167	#149
#156	#146
#157	#153
#180 (WHO-1994)	#138
#169	#187
#170 (WHO-1994)	#183
#189	#177

Inoltre sono stati presi in esame i valori di concentrazione di PCB totali (DL+NDL) espressi in pg/m<sup>3</sup>. Nei tre siti esaminati i dati sono omogenei all'interno di ogni campagna, ma con concentrazioni invernali doppie rispetto ai dati estivi.

Dall'osservazione dei profili di contaminazione si può affermare che per entrambe le campagne ed entrambi i tipi di profili (DL e DL+NDL) vi è un pattern molto simile anche se la Stazione di Calamosco (CTW), per la sola stagione invernale, sembra essere leggermente differente.

È stata effettuato infine un confronto della *distribuzione percentuale* dei PCB in funzione del grado di clorurazione, analizzando i dati di entrambe le campagne e di un campionamento effettuato al camino dell'inceneritore.

La distribuzione percentuale dei tre siti è sovrapponibile e leggermente differente da quella dell'inceneritore. Infatti le famiglie più volatili tri- e tetra-cloro PCB hanno un valore percentualmente più elevato nei campioni di aria ambiente rispetto al profilo dell'inceneritore; al contrario, le famiglie rimanenti penta-, esa- e epta-cloro PCB hanno un valore percentuale più elevato nel profilo dell'inceneritore rispetto ai campioni di aria ambiente.

**Tab. 3.33** Utilizzo dei PCB; APAT (2006).

PCB totali	PCB-DL (fg/m <sup>3</sup> ) TEQ WHO (2005)			PCB-DL+NDL (pg/m <sup>3</sup> )			
	Massimo	Minimo	Media	Massimo	Minimo	Media	
Frullo Est (MXW)	S	0.43	0,10	0,21	119,6	17,0	59,4
Pianeta (MXD)		0.39	0,09	0,21	110,1	17,0	50,0
Calamosco (CTW)		0.29	0,06	0,20	89,7	15,2	42,3
Frullo Est (MXW)	W	0.82	0,04	0,40	259,5	11,4	108,8
Pianeta (MXD)		1.09	0,04	0,34	330,9	13,8	117,2
Calamosco (CTW)		1.10	0,04	0,41	334,9	22,0	120,6



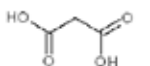
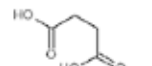
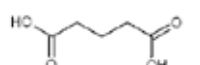
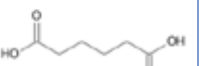
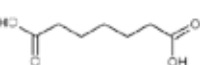
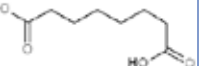
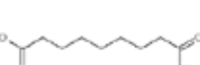
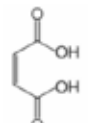
## Acidi e zuccheri

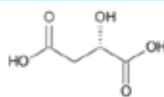
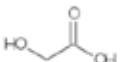
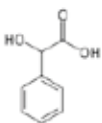
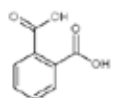


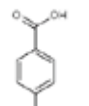

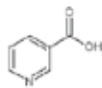
La frazione organica solubile (WSOC) è stata ulteriormente studiata per quanto riguarda le classi di composti acidi organici, soprattutto bicarbossilici a basso peso molecolare, e zuccheri. Queste sostanze sono traccianti utili sia per capire l'origine antropogenica o biogenica delle polveri, sia per studiare i processi chimici in atmosfera che danno origine alla componente organica secondaria del particolato (SOA). La principale sorgente biogenica di acidi organici bicarbossilici a corta catena è costituita dalle emissioni causate dalle piante mentre la principale sorgente antropogenica è costituita dalla combustione dei carburanti utilizzati nei motori a benzina e Diesel.

Gli zuccheri come glucosio, fruttosio e micosio sono fra i componenti principali della frazione organica del suolo; arabitolo e mannitolo sono generati dal metabolismo dei funghi. Invece il levoglucosano è la sostanza predominante nel fumo generato dalla combustione delle biomasse ma non è presente nei fumi derivanti dai combustibili fossili, compreso il carbone, e ciò lo rende un ottimo indicatore per la caratterizzazione dell'aerosol ambientale.

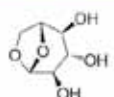
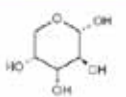
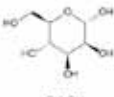
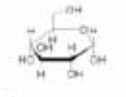
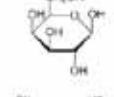
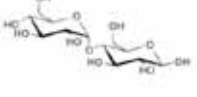

In questo studio sono stati analizzati i composti di Tab. 3.34 e Tab. 3.35.

**Tab.3.34** Lista degli acidi mono e dicarbossilici analizzati sulla frazione idrosolubile delle polveri. Nomi IUPAC in corsivo. Ricerca analita: §=solo campagna S, #=solo campagna W.

ACIDO	STRUTTURA	ACIDO	STRUTTURA
Acido Malonico (Acido 1,3 propandioico)		Acido Succinico (Acido 1,4 butandioico)	
Acido Glutarico (Acido 1,5 pentandioico)		Acido Adipico (Acido 1,6 esandioico)	
Acido Pimelico (Acido 1,7 eptandioico)		Acido Suberico (Acido 1,8 ottandioico)	
Acido Azelaico (Acido 1,9 nonandioico)		Acido Maleico (Acido cis-butandioico)	

ACIDO	STRUTTURA	ACIDO	STRUTTURA
Acido Malico (Acido 2-S-idrossi-1,4-butandioico)		Acido Glicolico (Acido idrossiacetico)	
Acido Mandelico# (Acido 2-idrossi-2-fenilacetico)		Acido Ftalico (Acido 1,2-benzendicarbossilico)	
Acido orto-idrossibenzoico (Acido 2-idrossibenzoico)		Acido meta-idrossibenzoico (Acido 3-idrossibenzoico)	
Acido para-idrossibenzoico (Acido 4-idrossibenzoico)		Acido furoico§ (Acido furan-2-carbossilico)	
Acido nicotinico (Acido piridin-3-carbossilico)			

**Tab. 3.35** Lista degli zuccheri (mono e disaccaridi) analizzati sulla frazione idrosolubile delle polveri. Ricerca analita: #=solo campagna W.

ZUCCHERO	STRUTTURA	ZUCCHERO	STRUTTURA
Levoglucosano		Arabinosio#	
Mannosio#		Glucosio#	
Galattosio#		Maltosio#	
Micosio#			

Per l'analisi di questi analiti è risultata disponibile un'aliquota di 4ml di estratto acquoso, secondo lo schema riportato in Appendice A. In questo caso specifico, il volume di estratto a disposizione corrisponde all'equivalente di circa 10 m<sup>3</sup> d'aria campionata. Considerando la ridotta quantità di estratto disponibile e la limitata concentrazione in cui i componenti organici idrosolubili sono comunemente presenti nel particolato atmosferico, è stato necessario unire sei campioni successivi su cui effettuare l'analisi. Si è trattato di una scelta obbligata, necessaria per ottenere una quantità di analita compatibile con i limiti di rilevabilità dei metodi e permettere di ottenere risultati quantitativi con una adeguata precisione ed accuratezza.

Con questa procedura è stato possibile ottenere informazioni con distribuzione temporale quindicinale per tutti i campionamenti: Frullo Est-MXW per PM<sub>1</sub>; Calamosco-CTW per PM<sub>1</sub> e PM<sub>2,5</sub>; Pianeta-MXD per PM<sub>1</sub> e PM<sub>2,5</sub>; Veduro-MND, Castenaso-CAS, Frullo Ovest-MXS, Margherita-GMA e Frullo 19-CTS per PM<sub>2,5</sub>.

Per Frullo Est-MXW PM<sub>2,5</sub> è stato possibile avere informazioni con frequenza settimanale, in quanto, come già specificato, sono stati installati due campionatori in parallelo.

### Campagna estiva

Nei siti MXD e CTS ci sono i composti più leggeri, tra C3 e C9, probabile indicazione di sorgenti primarie antropogeniche come i mezzi di trasporto. Invece in luglio si ha una concentrazione relativa maggiore delle specie più pesanti, correlabili a sorgenti biogeniche.

Nel sito MND vi è una incidenza predominante dei composti più pesanti, legati a sorgenti biogeniche.

Nel sito MXW, si ha un andamento simile a quello del sito MND, inoltre si ha una crescita delle concentrazioni dei composti più pesanti, ed in particolare del Levoglucosano durante la fine del mese di luglio, probabilmente dovuto a fenomeni di *wood burning*, cioè incendi di sterpaglie.

### Campagna invernale

In generale le concentrazioni sono più elevate che in estate (circa il triplo).

Il sito MXD è quello che mostra la maggior concentrazione, ed in particolare delle componenti più leggere, probabilmente a causa della maggior presenza di fonti primarie, come il traffico.

Infatti in inverno aumentano in maniera sensibile gli acidi C4, C5 e l'acido ftalico: l'aumento di concentrazione del C4 indica un incremento dell'effetto del traffico veicolare (l'acido succinico è un prodotto di ossidazione di precursori derivanti dai combustibili fossili).

Il levoglucosano, ritrovato anche nei campioni del periodo estivo, è un indicatore della combustione della vegetazione; nel periodo invernale diventa un marker per il riscalda-

mento civile: i siti urbani infatti mostrano in inverno un contributo decisamente maggiore di questo composto, rispetto al periodo estivo. Al contrario i siti rurali, dove in estate era stato rilevato il picco, durante il periodo invernale mostrano i valori minimi di levoglucosano.

Considerato il basso numero di dati a disposizione non è stato possibile eseguire una PCA, però è stato tentato uno studio di correlazione fra i n-alcani a corta catena (C<sub>14</sub>-C<sub>19</sub>), indicatori di sorgenti antropogeniche, e l'acido adipico e l'acido glutarico. Tali studi non hanno però portato a conclusioni rilevanti.

Analogamente è stato eseguito uno studio tra K<sup>+</sup> e levoglucosano che non ha rilevato correlazioni significative: in questo caso non è dunque possibile asserire che la presenza di ione potassio nelle polveri sia unicamente ascrivibile alla combustione delle biomasse. Lo studio si è limitato al sito MXW-Frullo Est.

### Mercurio

Il mercurio è presente in atmosfera principalmente in forma gassosa come mercurio elementare Hg(0) con valori di fondo che possono variare da 10<sup>-2</sup> a pochi ng/m<sup>3</sup>.

Una piccola frazione (circa il 2%) è presente in atmosfera come Hg ossidato e i suoi composti più comuni sono il metil e dimetil mercurio (MeHg; (Me)<sub>2</sub>Hg), cloruro di mercurio (I) (HgCl<sub>2</sub>), idrossido di mercurio (II) [Hg(OH)<sub>2</sub>] e mercurio (II) libero (Hg<sup>2+</sup>). L'insieme di tutte le forme gassose viene indicato come "Mercurio Totale Gassoso" (TGM), mentre il mercurio gassoso ossidato viene chiamato "Mercurio Gassoso Reattivo" (RGM). Il RGM è in equilibrio dinamico con Hg-p, ovvero il mercurio associato al particolato. RGM è una piccola frazione di TGM e dunque Hg-p, che è in equilibrio con essa, risulta una frazione molto piccola del mercurio totale atmosferico. È per questo motivo che nell'ambito del Progetto Monitor è stato misurato il mercurio TGM anziché ricercare Hg-p, adeso sul particolato.

Hg(0) ha tempi di residenza in atmosfera dell'ordine dei mesi ÷ decine di mesi ed è distribuito su scala emisferica e globale<sup>57</sup> (Sprovieri, F. e Al, 2005 (a,b)). In aree lontane da fonti di mercurio, il mercurio gassoso ha valori di fondo pressoché costanti con una variabilità regolata da scambi ciclici di adsorbimento/desorbimento che si svolgono tra suolo ed atmosfera.

Lo scopo di questa campagna di monitoraggio è stata quella di misurare i valori ambientali di TGM e confrontarli con i valori di fondo noti in contesti territoriali simili, per verificare se in prossimità dei nostri siti di misura fosse presente una sorgente rilevante di mercurio.

57. A causa della bassa solubilità e dell'alta pressione di vapore, Hg(0) in fase gas ha tempi di residenza molto lunghi che permettono la distribuzione emisferica e globale attraverso meccanismi di *Long-range transport* i quali implicano una concentrazione di background costante (nell'emisfero nord lelemente migliore rispetto all'emisfero sud a causa delle maggiori fonti antropiche e ad una velocità di mescolamento tra gli emisferi relativamente bassa).

Sono state condotte due campagne di tre giorni ciascuna. La prima è stata eseguita in concomitanza del periodo della campagna polveri S, e la seconda nel periodo W, posizionando lo strumento di misura nelle tre Stazioni MXW, CTW e MXD per circa 24h per sito. Per brevità chiameremo le due campagne S e W come le campagne polveri contemporanee, sebbene di durata diversa. Lo strumento<sup>58</sup> utilizzato aveva un limite di rilevabilità pari a  $10^{-1}$  ng/m<sup>3</sup>.

Nelle tabelle seguenti sono riportati, in ordine, i parametri statistici descrittivi delle concentrazioni medie rilevate nella campagna S (Tab. 3.36) e nella campagna W (Tab. 3.37) ed infine (Tab. 3.38), alcune misure in territorio urbano, di fondo urbano, rurale-urbano e remoto (Dati DIAR 2003-08), per confronto.

**Tab. 3.36** Statistica descrittiva delle misure di TGM della Campagna S.

Campagna estiva [ng/m <sup>3</sup> ]	Frullo Est (MXW)	Calamosco (CTW)	Pianeta (MXD)
Data	21/07/2008	22/07/2008	23/07/2008
N° ore	23	24	23
Media	1.7	3.0	1.4
Dev. St.	0.5	1.5	0.4
Min	1.2	1.3	0.9
Max	3.2	7.5	3.0

**Tab. 3.37** Statistica descrittiva delle misure di TGM della Campagna W.

Campagna estiva [ng/m <sup>3</sup> ]	Frullo Est (MXW)	Calamosco (CTW)	Pianeta (MXD)
Data	19/02/2009	18/02/2009	20/02/2009
N° ore	24	23	24
Media	3.6	3.6	4.0
Dev. St.	1.7	0.5	0.7
Min	2.1	2.7	3.0
Max	9.3	4.9	6.6

**Tab. 3.38** Confronti tra i valori di Milano nord-ovest e Milano fondo urbano, Schio (VI) e Val Posina (VI), concentrazioni medie stagionali espresse in ng m<sup>-3</sup>. (a) sito remoto, (b) periodo festivo natalizio (2004), (c) valori medi sulle tre postazioni di misura.

Campagna estiva [ng/m <sup>3</sup> ]	Primavera	Estate	Autunno	Inverno
MI-fondo urbano	4.0	1.7	3.7	6.3
MI-nord ovest	3.8	1.5	3.7	4.4
Val Posina <sup>(a)</sup> (VI)	-	1.5	-	-
Schio (VI) - zona industriale <sup>(b)</sup>	-	-	-	3.3
Schio (VI)	1.7	2.0	3.0	3.7
Moniter <sup>(c)</sup>	-	2.0	-	3.7

58. UT-3000 Mercury Ultratracer della ditta Mercury.

La normativa nazionale vigente di riferimento è il Decreto Legislativo 152/07; in tale decreto viene indicata l'intenzione di definire una strategia che preveda misure volte a tutelare la salute umana e l'ambiente dalle emissioni di mercurio, con particolare riferimento agli ecosistemi terrestri ed acquatici, ma non fissa né valori limite né valori obiettivo per tale inquinante.

Per poter dare quindi una interpretazione del significato igienico-sanitario dei valori di concentrazione occorre fare riferimento alle Linee Guida che l'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO) pubblica regolarmente. In tali Linee Guida vengono esaminati e valutati i risultati degli studi epidemiologici ed in generale delle ricerche effettuate sull'effetto sanitario degli inquinanti atmosferici. In particolare, nella edizione del 2001 (WHO, 2001) viene fornito il valore di 1000 ng/m<sup>3</sup> di mercurio come concentrazione media annuale: questo è definito come valore guida, per il quale non si riscontrano effetti negativi sulla salute con un adeguato margine di sicurezza.

Non possiamo confrontare direttamente le nostre medie giornaliere al valore guida di 1000 ng/ m<sup>3</sup> in quanto quest'ultimo è riferito alla media annuale. Ad ogni modo i valori giornalieri rilevati nella nostra campagna sono largamente inferiori a tale valore guida.

Risulta più illuminante invece il confronto con altre campagne effettuate sia in zone industriali, sia in zone urbane sia in zone remote. Tale confronto dimostra che l'area studiata in questo progetto è caratterizzata da valori di concentrazione simili con quelli misurati in altre aree rurali-urbane. I valori, di piccola entità, sono in linea con valori di fondo e non si giustificano immissioni derivanti da sorgenti locali.

## SEM e TEM

Alcuni campioni di PM<sub>2.5</sub> sono stati analizzati in microscopia elettronica a scansione SEMEDS<sup>59</sup> dalla Sezione di Reggio Emilia di Arpa e in microscopia elettronica a trasmissione TEM<sup>60</sup> dall'Università Ca' Foscari di Venezia. I campioni sono stati raccolti su filtri di polycarbonato dall'Università di Bologna per mezzo di un Hydra a doppia testa (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>); il campionamento è stato effettuato con risoluzione di 6h così suddivise nella giornata: 0÷6; 6÷12; 12÷18; 18÷24. I campioni sono stati prelevati nella stazione Frullo Est (MXW). I campioni destinati all'analisi SEM sono 10 per ogni campagna; 8x2 dei quali sono stati analizzati anche al TEM. Nella Tab. 3.39 sono riportati i campioni analizzati con i due microscopi nell'ambito delle due campagne. Lo scopo di questa indagine era conoscere la morfologia e la composizione elementare media delle particelle dell'aria ambiente nel sito MXW, per le due campagne, per mezzo della microscopia elettronica.

59. Scanning Electron Microscope con sonda Energy Dispersive Spectroscopy per la microanalisi.

60. Transmission Electron Microscope

Il metodo di funzionamento, gli ingrandimenti e i campi di visione dei due strumenti sono alquanto differenti; gli strumenti osservano dunque particelle di differente dimensione geometrica e perciò i risultati verranno discussi separatamente, sebbene derivino dagli stessi campioni.

È da evidenziare invece, come aspetto comune alle due tecniche, la limitata porzione di filtro analizzata che implica una limitata rappresentatività e un aspetto puramente qualitativo delle analisi.

Il **microscopio elettronico a scansione** registra, nei *campioni estivi*, una alta percentuale di particelle inorganiche rispetto alle organiche; la dimensione prevalente di tutte le particelle osservate ha dimensione compresa fra 400 e 800 nm; nel caso delle particelle inorganiche è stato trovato, in aggiunta, un numero rilevante di particelle con dimensioni comprese fra 1000 e 1200 nm.

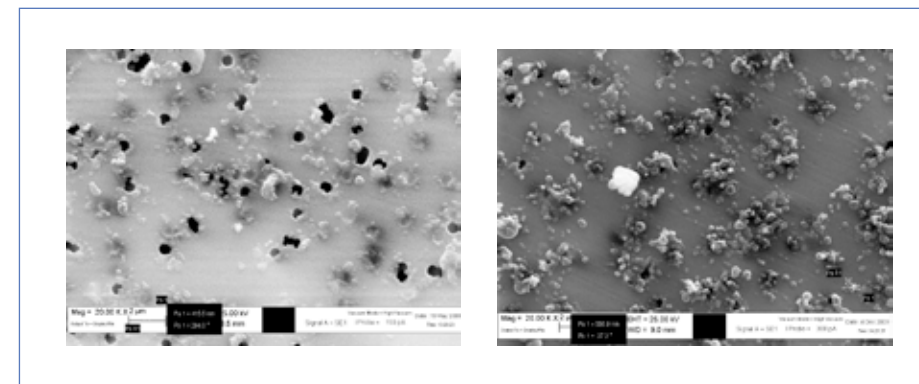
Per i *campioni estivi* si sono osservate diverse morfologie. La morfologia predominante è quella di aggregato, e relativamente alle particelle comprese fra 400 e 800 nm. Sono state infine riscontrate occasionali particelle con forma allungata ma limitate solamente a dimensioni superiori a 1000 nm.

L'analisi elementare effettuata con sonda X-EDS mostra una netta prevalenza di zolfo (S) riscontrabile in tutte le particelle inorganiche analizzate in tutti i campioni. Spesso, insieme allo S è presente il segnale del calcio (Ca) e, in quantità lievemente inferiore il sodio (Na). Si segnalano magnesio (Mg) e fosforo (P). L'alluminio (Al) è presente in traccia, ma quest'ultimo segnale potrebbe derivare dal portacampioni in Al poiché il filtro di policarbonato presenta micropori.

La *campagna invernale* mostra ancora una volta una predominanza di particelle inorganiche, seppur lieve. La maggior parte delle particelle è compresa, come nella campagna precedente, nel range di 400÷800 nm, ma contrariamente alla precedente campagna non sono presenti con la stessa frequenza le particelle con dimensioni comprese fra 1000 e 1200 nm. Le due morfologie predominanti sono quella sferica per le particelle fino a 600 nm e di aggregato per dimensioni superiori. Non si sono registrate sostanziali differenze morfologiche fra le particelle di natura organica rispetto a quelle inorganiche.

Come per la precedente campagna l'elemento predominante all'analisi X-EDS è lo zolfo. Spesso assieme allo S si può notare il segnale del Na e del cloro (Cl) ma in quantità molto inferiore. Si registrano invece ricorrenti presenze di silicio (Si), Ca, potassio (K); per i metalli di transizione qualche traccia di ferro (Fe).

**Fig. 3.67** Immagine al SEM di una porzione di campione 55, campagna estiva (a sinistra) e di una porzione di campione 43C, campagna invernale (a destra). I cerchi neri sono i fori del filtro.



Il **microscopio elettronico a trasmissione** ha la capacità di osservare particelle di dimensione molto inferiore al SEM. Per le due campagne, le indagini effettuate al TEM si sono basate complessivamente sul conteggio di 1550 particelle negli 8 campioni S e 1270 negli 8 campioni W. È doveroso segnalare che l'area ispezionata è di circa  $1300 \mu\text{m}^2$  (ovverosia  $1,3 \times 10^{-9} \text{m}^2$ ) e dunque le considerazioni non possono essere estese a tutto il campione. Infatti lo scopo di una analisi TEM non è la determinazione della densità delle particelle, bensì l'identificazione delle nanoparticelle che possono sfuggire al SEM o altre tecniche di indagine.

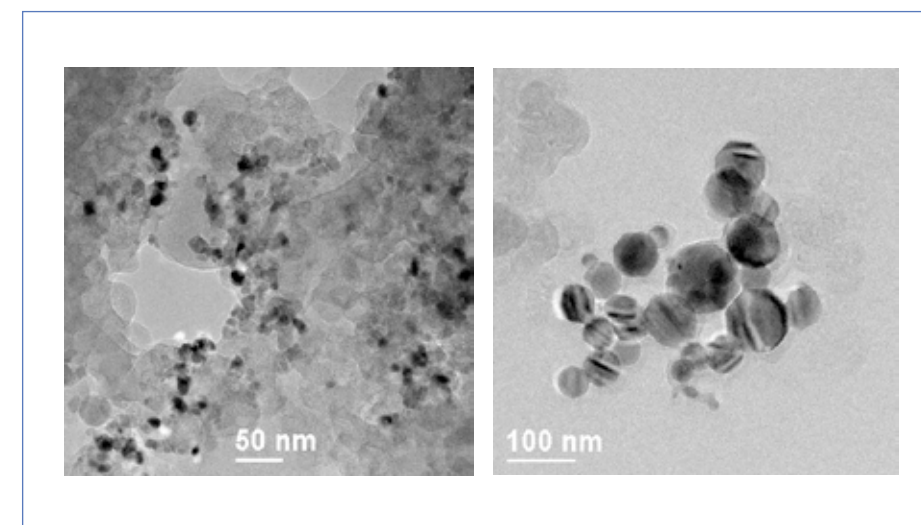
Le aree dei diversi campioni osservati con il TEM sono risultati nel complesso abbastanza omogenee fra loro e anche fra le due campagne, con la differenza che nella campagna W l'unico metallo pesante trovato è stato il ferro, sotto forma principalmente di nanoparticelle o loro agglomerati, mentre per la campagna S in alcuni campioni si sono riscontrati anche nanoparticelle di cerio e rame.

Tab. 3.39 Campioni SEM e TEM.

Campione	Data	Inizio	Fine	SEM	TEM
15	22/06/2008	0:00	6:00	•	•
16	22/06/2008	6:00	12:00	•	
27	25/06/2008	0:00	6:00	•	•
29	25/06/2008	12:00	18:00	•	•
32	26/06/2008	6:00	12:00	•	•
48	30/06/2008	6:00	12:00	•	•
55	02/07/2008	0:00	6:00	•	•
56	02/07/2008	6:00	12:00	•	•
61	03/07/2008	12:00	18:00	•	•
69	05/07/2008	12:00	18:00	•	
33B	25/02/2009	6:00	12:00	•	•
35C	26/02/2009	12:00	18:00	•	•
40A	05/03/2009	0:00	6:00	•	•
41B	06/03/2009	6:00	12:00	•	•
41C	06/03/2009	12:00	18:00	•	•
41D	06/03/2009	18:00	24:00	•	
42A	07/03/2009	0:00	6:00	•	
42B	07/03/2009	6:00	12:00	•	•
42C	07/03/2009	12:00	18:00	•	•
43C	08/03/2009	12:00	18:00	•	•

Tutti i campioni presentano una preponderanza di particelle carboniose (ma questo è in parte dovuto anche alla preparazione del campione da sottoporre al microscopio), ed un certo numero di particelle inorganiche che in gran parte si sono rivelate silicati e metalli. Soprattutto le particelle metalliche sono state rilevate in alcuni campioni sotto forma di nanoparticelle, per lo più al di sotto di 50 nm, o loro agglomerati. Entrando più nel dettaglio, le nanoparticelle di ferro sono prevalentemente associate all'ossigeno e in alcuni casi a manganese, nichel, cromo e, talvolta, a carbonio. Le nanoparticelle di rame sono associate a volte ad altri elementi metallici (cerio, ferro e piombo). In particolare, quelle di cerio sono state riscontrate sia associate al rame, sia, talvolta, allo stato metallico. Il silicio è sempre associato all'ossigeno e talvolta a Ca, Al, e/o carbonio (C). Alcune particelle contenevano Ca e/o S. In due campioni è stato possibile riscontrare la presenza di bario (Ba).

Fig. 3.68 Nanoparticelle di cerio/rame su matrice carboniosa ritrovate nel campione 55, campagna estiva (a sinistra) e di ossido di ferro ritrovate nel campione 43C, campagna invernale (a destra), con la tecnica TEM.



Data la scarsità dei campioni e soprattutto dato il fatto che essi sono stati prelevati in un solo sito, sarebbe particolarmente interessante, tramite ulteriori studi, effettuare un approfondimento sull'origine delle nanoparticelle rilevate nei campioni stessi.



## 4 | Conclusioni

### Considerazioni generali

Questo Rapporto Conclusivo di Azione riporta i risultati delle analisi chimiche dei campioni ambientali raccolti durante le due campagne previste nel Progetto Monitor e rende conto sia dell’Azione 7 (*Analisi ed Elaborazioni dati e Reportistica*), sia delle azioni ad essa propedeutiche, ovvero l’Azione 5 (*Campionamento di Aerosol per la speciazione e il conteggio del numero di particelle rispetto alle loro dimensioni*) e l’Azione 6 (*Analisi chimico-fisiche relative ai campioni di Aerosol*), come riportato nella Delibera Regionale (Seconda Edizione, Bologna 2008).

Le campagne di monitoraggio Monitor sono state organizzate avendo lo scopo di essere un grande “esperimento pilota” per aumentare la conoscenza sulla qualità dell’aria nelle zone circostanti gli impianti di incenerimento, attraverso la ricerca di inquinanti e microinquinanti non normati per legge e dunque solitamente non investigati. Questa indagine sperimentale ha permesso di effettuare un consistente lavoro di approfondimento conoscitivo delle polveri aerodisperse, segnando così un primo passo che possa essere di riferimento per futuri studi.

Infatti è sostenibile affermare che da questo lavoro si sono tratte buone indicazioni applicative e tecniche per le realtà ambientali che circondano un impianto di incenerimento, ma non solo.

È noto che studiare l’impatto ambientale di un oggetto, emettitore di svariate sostanze, immerso in una realtà complessa di altri emettitori di sostanze, per di più in una matrice ambientale come l’aria, soggetta alla meteorologia e dunque a continue “modificazioni” sia chimiche che fisiche, è un compito tutt’altro che semplice. Allo scopo di aumentare il più possibile la capacità di individuare il “segnale” dell’inceneritore, rispetto al “rumore” di tutto il resto già presente nell’ambiente, è stata

ideata una strategia di *amplificazione del segnale e soppressione del rumore* che si basa su simulazioni modellistiche.

Nel corpo di questo volume sono stati fatti accenni ai pregi e ai limiti del metodo da noi proposto. Infatti, tenendo conto sia delle conoscenze sul catasto delle emissioni, sia delle approssimazioni dei modelli di dispersione e, soprattutto, del limite tecnologico degli errori strumentali di misura e delle quantità relative delle sostanze emesse, il quadro non gioca a favore di una sicura discriminazione del “segnale” dell’inceneritore, già ragionando solo “sulla carta”. Questo limite potrebbe essere forse superato a patto di individuare una sostanza o una classe di sostanze chimiche peculiari dell’inceneritore e che possano essere, senza ombra di dubbio, definibili come suoi *traccianti specifici*, altrimenti presenti in ambiente in quantità trascurabile.

Come *conclusione principale*, nel caso specifico dell’inceneritore del Frullo di Granarolo dell’Emilia (BO), non è stato possibile evidenziare nell’ambiente una traccia univoca e certa riconducibile alle emissioni dirette dell’inceneritore, allo stato attuale delle conoscenze tecniche.

Ciononostante si riportano le conclusioni a descrizione e caratterizzazione del territorio studiato. Infatti, studiare le similitudini e le differenze tra le diverse Stazioni di monitoraggio, è il primo passo per far risaltare gli eventuali indizi che possano portare, in seconda battuta e con monitoraggi più mirati, alla verifica del perché alcuni siti possano essere diversi da altri, ed alla individuazione di eventuali sorgenti locali che possano decretarne la diversità. In conclusione, l’analisi approfondita del territorio per individuare quali sostanze discriminano i diversi siti deve essere considerata come *il primo essenziale screening per individuare eventuali responsabilità locali*.

### Caratterizzazione delle stazioni

In entrambe le campagne, il sito urbano di **GMA-Giardini Margherita** sembra avere quantità minori di inquinanti rispetto agli altri siti; durante l’inverno, però, si contraddistingue per livelli superiori alla media di alcani a catena corta  $<C_{20}$ , di probabile origine antropica (traffico veicolare).

**MND-Veduro** nella campagna estiva si distingue dagli altri per quanto riguarda gli organici: ha valori minori di carbonio totale, alcani e IPA quindi si conferma in tal senso come minimo del domino. Al contrario, in inverno, l’unica classe di composti che lo contraddistingue è quella degli alcani: concentrazioni superiori alla media di

alcani a catena lunga suggeriscono fattori legati al riscaldamento.

Nella campagna estiva, elevate concentrazioni di carbonio organico contraddistinguono le polveri  $PM_{2.5}$  di **MXD-Pianeta** e **MXW-Frullo Est**: nel primo sito, sono importanti gli IPA, mentre nel secondo gli alcani. Nella campagna invernale, **Pianeta** è sempre raggruppato insieme ad altri siti, senza mai mostrare caratteristiche peculiari che lo contraddistinguano come massimo del dominio.

Nella campagna invernale, in **CTW-Calamosco** si sono misurati livelli di Idrocarburi Policiclici Aromatici maggiori rispetto a tutti gli altri siti, soprattutto nel  $PM_{2.5}$  in cui prevalgono gli IPA più pesanti, mentre nel  $PM_1$  quelli più leggeri. Nessuno di questi aspetti è emerso nell’elaborazione dei dati della campagna estiva.

Nella campagna invernale, le polveri  $PM_1$  di **Frullo Est**, nella maggioranza dei casi, mostrano concentrazioni superiori alla media di diversi IPA ed alcani di media lunghezza (C21-C23).

Nelle polveri  $PM_{2.5}$  di **Frullo Est** durante l’estate si registrano i livelli massimi di carbonio totale, di alcani a catena lunga, e di alcuni IPA, qui presenti in concentrazioni maggiori rispetto agli altri siti ad esclusione di **MXS-Frullo Ovest**, che presenta comunque concentrazioni di N-IPA inferiori. Durante l’inverno, **Frullo Est** ( $PM_{2.5}$ ) è ancora il massimo per quanto riguarda il contenuto di carbonio, ma gli altri analiti sopra menzionati registrano concentrazioni comparabili con quelle misurate altrove; anche in **Frullo Ovest** le concentrazioni invernali di N-IPA sono simili agli altri siti. Riassumendo ulteriormente, possono essere fatte le seguenti considerazioni:

- in generale, i siti che più spesso hanno mostrato caratteristiche peculiari rispetto agli altri sono **Giardini Margherita** e **Veduro** in entrambe le stagioni, ai quali si aggiungono **Pianeta** e **Frullo Est** ( $PM_{2.5}$ ) nella sola campagna estiva, **Calamosco** e **Frullo Est** ( $PM_1$ ) nella sola campagna invernale;
- nella campagna invernale, a **Calamosco** sono presenti in maggiori quantità, rispetto al sito Frullo Est ( $PM_{2.5}$ ) analiti organici rispetto a quanto osservato nella campagna estiva.

Considerando l’intero arco temporale di campionamento (2 giugno-24 luglio 2008 e 14 gennaio-13 marzo 2009), le sorgenti di emissione del particolato  $PM_{2.5}$  raccolto a **Frullo Est** sono state classificate, in ordine decrescente di importanza:

- solfato e nitrato di ammonio e di potassio → particolato secondario inorganico
- composti organici soprattutto IPA → origine veicolare
- carbonio organico solubile → fenomeni ossidativi di composti organici

## Caratterizzazione degli inquinanti

Il progetto ha previsto come prima valutazione quella relativa all'analisi gravimetrica delle polveri depositate sui filtri raccolti nelle varie Stazioni di monitoraggio.

Come già evidenziato nel corso della relazione, la sola analisi gravimetrica non fornisce indicazioni tali da poter distinguere tra loro i vari siti, né, tantomeno, una particolare influenza dell'inceneritore.

La situazione generale che emerge non desta preoccupazione dal punto di vista degli **inquinanti pericolosi**. Non si sono registrate alte concentrazioni di **metalli pericolosi** (As, Cd, Cr, Pb, Sb) in nessuna Stazione di rilevamento; i metalli maggiormente rilevati in tutte le Stazioni sono Fe, Al e Zn, che possono avere origine sia crostale che industriale (Zn). Per quanto riguarda il **mercurio** l'area dell'inceneritore del Frullo è caratterizzata da valori di concentrazione simili a quelli misurati in altre aree rurali - urbane: i valori, di piccola entità, sono in linea con i valori di fondo e non giustificano la presenza di immissioni derivanti da sorgenti locali.

Per i **microinquinanti organici diossine** lo studio effettuato ha messo in evidenza valori di concentrazione ben al di sotto dei valori di attenzione di OMS, con profili di contaminazione delle tre Stazioni monitorate molto simili tra loro e non molto diversi né da quello dell'inceneritore, né da quello del traffico dei veicoli a benzina. Anche nel caso dei policlorobifenili i valori riscontrati sono bassi e simili a quelli riscontrati come valori di fondo italiani, compatibili con zone semirurali-urbane. Non si riscontrano rilevanti differenze tra le Stazioni monitorate né nella campagna estiva, né in quella invernale. La differenza è invece tra le due campagne, in quanto i valori invernali sono più elevati di quelli estivi, in accordo con l'andamento stagionale della concentrazione delle polveri atmosferiche. Per quanto riguarda gli idrocarburi policiclici aromatici, in estate non ci sono differenze fra IPA in prossimità dell'inceneritore e il suo controllo, mentre in inverno è maggiore la quantità di IPA nel controllo. Rapporti diagnostici sembrano evidenziare che le emissioni veicolari (benzina e Diesel) siano fonti importanti. È emerso infine che i valori sono fortemente dipendenti dalla stagione: in inverno le quantità di IPA sono un ordine di grandezza superiore a quelle rilevate in estate, mentre i Nitro-IPA sono più importanti nella stagione estiva.

## 5. Bibliografia

- Arpa Emilia Romagna.** (2006 e anni seguenti) "Annuario Ambientale Regionale", Bologna.
- Bell, M.L. e Altri** "Spatial and temporal variation in  $PM_{2.5}$  chemical composition in the USA for health effects studies" Environmental Health Perspectives Vol.115 no.7, pp. 989-995 (2007).
- Biancolini, V. e Al.** "Linea Progettuale 1 - Caratterizzazione del materiale particolato emesso dagli inceneritori in esercizio nelle aree di indagine", -Relazione Conclusiva - Progetto Monitor. (2010).
- Biancolini, V. e Al.** "Progetto Monitor - Caratterizzazione particolato atmosferico mediante SEM - Relazione prima campagna di monitoraggio". ARPAER (2010).
- Biancolini, V. e Al.** "Progetto Monitor - Caratterizzazione particolato atmosferico mediante SEM - Relazione seconda campagna di monitoraggio". ARPAER (2010).
- Bonafè, G. e Rossi, M.** "A new proposal for detecting the impact of a smokestack with the help of a dispersion model" - Proceedings of the 14th international Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, 2-6 October 2011 - H14-272.
- Bonafè, G. e Rossi, M.** "Where monitoring meets modelling: application of a dispersion model in the design of a monitoring campaign" - Proceedings of the 14th international Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, 2-6 October 2011 - H14-119.
- Ciccio, P. e Al.** "Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere" - Journal of Geophysical Research Vol. 101 No. D14 pp. 19567-19581 (1996).
- Cirillo, M.C. e d'Anna C.** Materiale didattico del Seminario "Modelli per la qualità dell'aria negli Studi di Impatto Ambientale" 21-22-23 novembre 2007 Milano.
- Cirillo, M.C. e Al.** "An intercomparison of semiempirical diffusion models under low wind speed, stable conditions" Atmospheric Environment Vol 26A, no. 5, pp. 765-774, (1992).
- Crimmins, B.S.** "Characterization of carbonaceous aerosol: improved methods, sources and size distribution" PhD University of Maryland (2006).
- Fang, M. e Al.** "Characterization of the organic compounds in the aerosols of Hong Kong - identification, abundance, origin and toxicity (for the period of Dec. '93 to Oct. '95)" - Research Centre, The Hong Kong University of Science and Technology (1996).
- Giugliano, M. e Cernuschi, S.** "La presenza di mercurio atmosferico nell'area dell'impianto di termovalorizzazione di Bologna - Rapporto finale campagna estiva". Politecnico di Milano (giugno 2009).
- Giugliano, M. e Cernuschi, S.** "La presenza di mercurio atmosferico nell'area dell'impianto di termovalorizzazione di Bologna - Rapporto finale campagna invernale". Politecnico di Milano (febbraio 2010).
- Harrison, R.M. e Al.** "Source Apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK" - Environ. Sci. Technol. Vol. 30, pp. 825-832 (1996).
- Herrmann, H. e Al.** "A source study of PM in Saxony by size segregated characterization" - Journal of Atmospheric Chemistry Vol 55, pp. 103-130 (2006).
- Kaufman, L. e Rousseeuw, P.J.** "Finding Groups in Data: An Introduction to Cluster Analysis". Wiley, New York (1990).
- Landsberger, S. e Creatchman, M.** "Elemental analysis of airborne particles (Advances in environmental, industrial and process control technologies; volume n°. 1) - Gordon and Breach Science Publishers (1999).
- Larsen, R.K., Baker, J.E.** "Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods" - Environ. Sci. Technol. Vol. 37, pp. 1873-1881 (2003).
- Lee, J.H., Hopke, P.K.** "Apportioning sources of  $PM_{2.5}$  in St. Louis, MO using speciation trends network data" Atmospheric Environment Vol. 40, pp.S360-S377 (2006).
- Loukia, P. e Al.** "Seasonal variation of the size distribution of urban particulate matter and associated organic pollutants in the ambient air". - Atmospheric Environment Vol. 43, pp. 4557-4569 (2009).
- Massart, D. L. - Vandeginste, B. G. M. - Deming, S. N. - Michotte, Y. - Kaufman, L.** "Chemometrics: a textbook". Elsevier. (1988).
- Mazurek, M. e Al.** "Speciation of organics in  $PM_{2.5}$  for the NYC area" MARAMA/NESCAUM Science Meeting, Atlantic City, NJ (2004)
- Musmeci, L. - Ziemacki, G.** "Convenzione tra l'ISS ed il Comune di Brescia per la valutazione della qualità dell'aria ambiente e del rischio sanitario associato, nell'area del Comune di Brescia - Relazione finale Luglio 2009" e bibliografia in essa citata.
- Pietrogrande, M.C. e Al.** "Analisi degli acidi organici idrosolubili - Rapporto finale campagna estiva 2008". Università di Ferrara (2009).



- Pietrogrande, M.C. e Al.** "Analisi chimica per la determinazione delle specie organiche idrosolubili, con particolare riferimento agli acidi organici, sui filtri derivanti dal campionamento dell'aerosol atmosferico nei pressi dell'inceneritore del Frullo – Rapporto finale campagna invernale 2009". Università di Ferrara (2010).
- Pietrogrande, M.C. e Al.** "Distribution of n-Alkanes in the Northern Italy aerosols: data handling of GC-MS signals for homologous series characterization" - Environmental Science & Tech. Vol. 44, pp. 4232-4240 (2010).
- Pirovano, G. e Al.** "Ricostruzione modellistica dei processi di dispersione e trasformazione chimica del mercurio sul territorio italiano" PM2010 IV Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico Venezia (2010).
- Polizzi, S. e Cristofori, D.** "Relazione finale analisi TEM". Università Ca' Foscari, Venezia (2010).
- Progetto EXPAH, Inail** (IspeI-Dip. Epidemiologia del Lazio, CNR, Arpa-Lazio, Arianet) <http://www.ispeI.it/expah/>
- Poluzzi, V. e Al.** "Monitoraggio delle particelle di aerosol atmosferico comprese fra 5.6 e 560 nm". ARPAER (2010).
- Ravindra, K. e Al.** "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation" - Atmospheric Environment Vol. 42 pp. 2895-2921 (2008).
- Reff, A. e Al.** "Emissions Inventory of PM<sub>2.5</sub> trace elements across the United States" - Environ. Sci. Technol. Vol. 43, pp. 5790-5796 (2009).
- Regione Emilia-Romagna.** "Organizzazione di un sistema di sorveglianza ambientale e valutazione epidemiologica nelle aree circostanti gli impianti di incenerimento in Emilia-Romagna". Bologna, seconda versione del testo, (2008).
- Remelli, M. e Al.** "Studio riguardante la procedura di estrazione ed analisi di elementi presenti in particolare atmosferico PM<sub>2.5</sub> raccolto su filtro in fibra di quarzo, mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico in Forno a Grafite (GF-AAS) – Rapporto finale campagna estiva 2008". Università di Ferrara (2009).
- Remelli, M. e Al.** "Studio riguardante la procedura di estrazione ed analisi di elementi presenti in particolare atmosferico PM<sub>2.5</sub> raccolto su filtro in fibra di quarzo, mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico in Forno a Grafite (GF-AAS) – Rapporto finale campagna invernale 2009". Università di Ferrara (2010).
- Scaroni, I. e Al.** "Progetto Monitor – Caratterizzazione del materiale particolato emesso dagli inceneritori, con particolare riferimento ai microinquinanti organici – Relazione finale". ARPAER (2011).
- Seinfeld, J.H., Pandis S.N.** "Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change". John Wiley & Sons, Inc. (1998).
- Sprovieri, F. e Al.** "Atmospheric mercury behavior at different altitudes at Ny Alesund during spring 2003" - Atmospheric Environment, 39 pp. 7646-7656 (2005)-(a).
- Sprovieri, F. e Al.** "Oxidation of gaseous elemental mercury to gaseous divalent mercury during 2003 Polar sunrise at Ny-Alesund" - Environmental Science and Technology, Vol. 39(23) pp. 9156-9165 (2005)-(b).
- Sun, Y. e Al.** "Characterization and source apportionment of water-soluble organic matter in atmospheric fine particles (PM<sub>2.5</sub>) with high resolution aerosol mass spectrometry and GC-MS" - Environmental Science and Technology, Vol. 45, pp. 4854-4861 (2011).
- Tan, P.-N. e Al.** "Introduction to Data Mining". Addison- Wesley (2005).
- Todeschini, R.** "Introduzione alla chemiometria". Napoli: Edises (1998).
- Tositti, L. e Al.** "Progetto Monitor – Relazione finale Source Apportionment (2008-2009)". Università di Bologna (2011).
- Vallius, M. e Al.** "Source and elemental composition of ambient PM<sub>2.5</sub> in three European cities". - Science of the Total Environment, 337, 147-162, (2005).
- Vandeginste, B.G.M. e Al.** "Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B". Elsevier. (1998)
- Wang, H-K e Al.** "Seasonal variation and source apportionment of atmospheric carbonyl compounds in urban Kaohsiung, Taiwan" - Aerosol and Air Quality Research, Vol.10, pp.559-570 (2010).
- World Health Organization** "Air Quality Guidelines of Europe - second Edition (2000)".
- Yue, Z e Al** "Characterization of fine particulate matter composition" - Aerosol Science and Tech. Vol. 38 pp. 60-67 (2004).
- Zappoli, S.** "Progetto Monitor – Relazione conclusiva". Università di Bologna (2011).
- Zhigang Guo e Al** "Occurrence and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in PM<sub>2.5</sub> in the roadside environment of a major city in China" - Journal of Hazardous Materials, Vol. 170, pp. 888-894 (2009).

## 6. Glossario

Le voci in grassetto sono rimandi a definizioni presenti in questo stesso glossario.

**Aliquota:** Nel contesto di questo documento l'Aliquota è una frazione di campione sufficientemente estesa da essere ancora rappresentativa della totalità del campione raccolto. Per esempio è una frazione di filtro (un quarto o due quarti di filtro) o una frazione di estratto acquoso.

**Analita:** L'analita è l'oggetto del quesito analitico, cioè è la sostanza che deve essere determinata per mezzo di una analisi chimica.

**Anello aromatico:** Un anello aromatico è un sistema ciclico a struttura planare in cui tutti gli atomi coinvolti condividono tramite i loro orbitali  $p$  un totale di  $4n+2$  elettroni, dove  $n$  è un intero positivo.

**Anello benzenico:** Un anello benzenico è un **anello aromatico** formato da sei atomi di carbonio.

**Antropogenico:** Viene così definito ogni *effetto, processo, oggetto o materiale derivato dalle attività umane*. Fonti antropogeniche possono essere le emissioni da riscaldamento delle abitazioni, le emissioni industriali, quelle da traffico, ecc.

**Biogenico:** Viene così definito ogni *effetto, processo, oggetto o materiale derivato dalle attività naturali*. Fonti biogeniche possono essere i vulcani, gli incendi, l'erosione della crosta terrestre da parte del vento, ecc.

**Congeneri:** Membro di una famiglia di sostanze chimiche che differiscono fra loro solo per il numero e la posizione del sostituente (ad esempio il cloro è il sostituente dell'idrogeno per diossine, furani e PCB e in tali molecole può assumere diverse posizioni e diverso grado di clorurazione).

**Componenti principali (PC):** Le PC sono gli assi del nuovo set di variabili ottenute come *combinazione lineare delle variabili originarie e sono fra loro ortogonali*. In particolare sono ottenute per mezzo delle procedure matematiche di trasformazione lineare previste dalla PCA. Questi assi sono relativi alle direzioni di massima varianza del sistema e in ordine via via decrescente.

**CPI Carbon Preference Index:** (Indice di Preferenza del Carbonio): è il rapporto tra la somma degli idrocarburi a numero dispari di atomi di carbonio e la somma degli idrocarburi a numero pari di atomi di carbonio. Gli idrocarburi derivanti da fonti naturali hanno una predominanza di catene a numero dispari di atomi di carbonio, con valori di CPI > 3.

**Emissione:** "Emissione" deriva dal verbo emettere cioè "mettere fuori" o espellere, rilasciare. "Qualsiasi sostanza solida, liquida o gassosa introdotta nell'atmosfera che possa causare inquinamento atmosferico (D. Lgs 152/2006 Art. 268)". L'inceneritore espelle, cioè emette, fumi nell'ambiente.

**EPA o US EPA:** Environmental Protection Agency: Agenzia per la protezione ambientale (Stati Uniti d'America). È una agenzia del governo federale degli Stati Uniti che ha l'incarico di proteggere la salute umana e l'ambiente, scrivendo e facendo rispettare regolamenti specifici, basati sulle leggi emanate dal Congresso (Americano). Esistono diverse agenzie, sempre con sigla EPA, in diversi paesi del mondo.

**Fenile:** È il gruppo funzionale-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

**Fondo:** Vedi "Valore di fondo ambientale".

**Giorno Giuliano:** Nel contesto di questo documento, il giorno giuliano è definito come il numero del giorno dell'anno: in altri termini è la *data ordinale*.

**Gravimetria:** Nel contesto di questo documento, la gravimetria è il valore della massa di polveri atmosferiche diviso il volume di aria che ha attraversato il filtro sul quale si sono depositate; [massa/volume].

**IARC:** International Agency for Research on Cancer (Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro): è un organismo internazionale, con sede a Lione, che tra i vari compiti svolti, detta le linee guida sulla classificazione del rischio relativo ai tumori di agenti chimici e fisici. L'agenzia intergovernativa IARC è parte dell'Organizzazione mondiale della sanità (OMS), delle Nazioni Unite.

**Immissione:** "Immissione" deriva dal verbo immettere, cioè "mettere dentro". È qualsiasi sostanza solida, liquida o gassosa che si ritrova in ambiente e in questo abbia causato inquinamento. Un certo inquinante ritrovato sulle polveri atmosferiche è la manifestazione tangibile del suo "inserimento nell'ambiente", ovvero della sua immissione.

**Inceneritori RSU:** Inceneritori di Rifiuti Solidi Urbani.

**IPA:** Idrocarburi Policiclici Aromatici. Idrocarburi costituiti da due o più **anelli benzenici** uniti fra loro, in un'unica struttura piana, attraverso coppie di atomi di carbonio condivisi fra anelli adiacenti; la presenza di tali anelli conferisce loro reattività particolari, molto diverse da quelle dei composti alifatici.

**Isomeria, isomeri:** «L'isomeria (dal greco *ισομερεια*, *isomerès*; *isos* = "uguale", *méros* = "parte") è quel fenomeno per il quale sostanze diverse per proprietà fisiche e spesso anche per comportamento chimico hanno la stessa formula bruta, cioè stessa massa molecolare e stessa composizione percentuale di atomi.» (Solomons). Nel contesto di questo documento abbiamo discusso solo di isomeri strutturali (stessa formula bruta ma diversa formula di struttura) ed in particolare di isomeri strutturali di posizione (lo stesso gruppo funzionale (esempio il gruppo-nitro) legato in punti diversi della molecola (esempio un IPA)).

**IUPAC:** International Union of Pure and Applied Chemistry (Unione Internazionale di Chimica Pura ed Applicata): si tratta di una organizzazione non governativa internazionale, dedicata al progresso della chimica e che aggiorna periodicamente le regole riguardanti la nomenclatura chimica degli elementi e dei composti, attraverso il Comitato Interdivisionale per la Nomenclatura e i Simboli.

**Loadings:** La matrice dei loadings è una matrice le cui colonne contengono i coefficienti numerici che rappresentano l'importanza di ciascuna variabile originale nel nuovo sistema delle **Componenti Principali**. I loadings sono coefficienti lineari *standardizzati*, ovvero possono assumere valori compresi fra -1 e 1. Valori elevati, positivi o negativi, per alcune variabili, indicano che queste variabili sono significativamente rappresentate nella Componente; viceversa, valori vicini allo zero, ne indicano la non rilevanza.

**LOD:** Limit of Detection (Limite di Rilevabilità): è la minima quantità misurabile dalla quale è possibile dedurre la presenza dell'analita con il 95% di intervallo di confidenza statistica.

**N-IPA o NITRO-IPA:** Nitro-Idrocarburi Policiclici Aromatici. Contengono un gruppo nitro, cioè  $-NO_2$ , legato ad un atomo di carbonio.

**PCB-DL:** Poli-Cloro-Bifenili "Diossin-Like": PCB diossino-simili.

**PCA:** Principal Component Analysis (Analisi delle Componenti Principali): si tratta di una procedura matematica che usa una **trasformazione ortogonale** per convertire un set di valori osservati di variabili probabilmente correlate, in un set di valori di variabili non correlate chiamate **Componenti Principali**. PCA è stata inventata nel 1901 da Karl Pearson ed è usata principalmente per analizzare dati e creare modelli predittivi.

**PCA-APCS:** Principal Component Analysis - Absolute Principal Component Scores: è una tecnica di *Source Apportionment*, cioè di *Ripartizione delle Sorgenti*. I dati ambientali vengono manipolati matematicamente allo scopo di risalire alle Sorgenti che ne hanno causato l'immissione ambientale.

**PCB:** Poli-Cloro-Bifenili: sono due fenili legati da un legame carbonio-carbonio.

**PCB-NDL:** Poli-Cloro-Bifenili "Non-Diossin-Like": PCB non diossino-simili.

**PCDD/PCDF:** Poli-Cloro-Dibenzo-Diossine; Poli-Cloro-Dibenzo-Furani. Sono comunemente chiamati con il termine generico "diossine".

**PMF:** Positive Matrix Factorization (Fattorizzazione a matrice positiva): si tratta di una procedura matematica che può essere utilizzata per determinare i profili delle fonti di emissioni a partire da dati ambientali.

**POPs (IOP):** Persistent Organic Pollutants (Inquinanti Organici Persistenti). Sono sostanze chimiche che persistono nell'ambiente, subiscono un bioaccumulo attraverso la catena alimentare e possono costituire un rischio per la salute umana e l'ambiente. A causa del fatto che queste sostanze possono essere rilevate anche in siti molto distanti rispetto alle loro fonti di produzione, e costituiscono quindi un pericolo su scala globale, la comunità scientifica internazionale ha deciso di imporre una riduzione e la progressiva eliminazione del rilascio di queste sostanze. La Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti si prefigge di ridurre al minimo le emissioni globali di queste sostanze nell'ambiente. La Convenzione è stata ratificata dalla Svizzera il 30 luglio 2003 ed è entrata in vigore il 17 maggio 2004.

**PUF:** Poly Uretane Foam (schiuma poliuretana): cilindro di schiuma poliuretana in grado di catturare vapori organici.

**Scores:** Gli *scores* rappresentano le nuove coordinate degli oggetti nello spazio delle **Componenti Principali (PC)**. Gli scores possono assumere qualunque valore ma il loro valor medio è uguale a zero.

**SEM:** Scanning Electron Microscopy: Microscopia elettronica a scansione. È un tipo di microscopia elettronica che produce l'immagine di un campione attraverso la scansione di un raggio di elettroni ad alta energia. Gli elettroni interagiscono con gli atomi del campione e producono un segnale che contiene informazioni circa la topografia superficiale, la composizione e altre proprietà del campione stesso.

**SNAP97:** Per la realizzazione di un inventario delle emissioni è importante utilizzare una nomenclatura che permetta di individuare tutte le attività rilevanti. Nell'ambito del progetto CORINAIR è stata definita la classificazione SNAP 97 (Selected Nomenclature for Sources of Air Pollution-1997). Il codice che identifica le attività è formato da tre gruppi di due cifre, rappresentanti rispettivamente il Macrosettore, il Settore e l'Attività a cui si riferisce la stima delle emissioni. Si riportano gli 11 Macrosettori.

01. Combustione nell'industria dell'energia e trasformazione fonti energetiche
02. Impianti di combustione non industriali
03. Impianti di combustione industriale e processi con combustione
04. Processi produttivi
05. Estrazione, distribuzione combustibili fossili e geotermia
06. Uso di solventi
07. Trasporti su strada
08. Altre sorgenti mobili e macchine
09. Trattamento e smaltimento rifiuti
10. Agricoltura
11. Natura e altre sorgenti e assorbimenti

**TEF:** Fattore di tossicità equivalente. Permette di confrontare il livello di tossicità dei diversi congeneri in relazione alla 2,3,7,8 TCDD ("la diossina").

**TEM:** Transmission Electron Microscopy: Microscopia elettronica a Trasmissione. È un tipo di microscopia elettronica in cui un raggio di elettroni viene fatto passare attraverso un campione ultra sottile. Gli elettroni interagiscono con gli atomi del campione e producono una immagine che viene amplificata e focalizzata su uno schermo fluorescente o su un film fotografico. Si ottengono in questo modo immagini in bianco e nero di una porzione fortemente ingrandita del campione attraversato.

**TEQ:** Quantità totale di tossicità di una miscela di congeneri. Si calcola sommando le tossicità di ogni singolo congenere della miscela. La tossicità di ogni singolo congenere si calcola moltiplicando il TEF del congenere con la sua concentrazione rilevata.

**Trasformazione Ortogonale (nella PCA):** La trasformazione lineare ortogonale è definita in maniera tale che la prima **Componente Principale** abbia la maggior varianza possibile (cioè tenga conto, per quanto possibile, della *maggior variabilità* dei dati), ed ogni Componente successiva abbia la maggior varianza residua possibile, **sotto il vincolo di essere ortogonale** rispetto le Componenti precedenti. L'ortogonalità assicura la totale *non correlazione* fra le varie Componenti Principali.

**Valore di fondo ambientale:** Relativamente ad una qualsiasi sostanza, è il valore di concentrazione di quella sostanza che può essere rilevata in natura, in assenza di specifiche fonti di immissione locali.

**WHO (OMS):** World Health Organization: Organizzazione mondiale della Sanità. È l'autorità di indirizzo e coordinamento, all'interno delle Nazioni Unite, che si occupa di salute umana. È responsabile degli argomenti in materia di salute globale, detta le indicazioni per indirizzare la ricerca, la normativa e gli standard, fornisce supporto tecnico agli stati membri e tiene sotto controllo gli andamenti globali della salute.

## 71 Appendice A

### Materiali e metodi relativamente alla Azione 5

#### Skypost PM (TRC Tecora)

##### Caratteristiche tecniche

**Portata di campionamento:** 10 – 50 l/min

**Peso:** 42 kg

**Membrana filtrante:** 47 mm

**Autonomia:** 16 filtri

**Sistema ventilazione e riscaldamento  
termostato:** sì

**Supporto filtrante:** Membrane in fibra di quarzo

**Registrazione automatica parametri:**

Flusso, pressione atmosferica, perdita di carico del filtro, T ambiente, T contatore volumetrico.

Si tratta di stazioni di monitoraggio per esterni

e per monitoraggio continuo del particolato atmosferico, in grado di trattenere frazioni di 10, 2.5 e 1 µm. Il sistema di sostituzione sequenziale della membrana filtrante con autonomia di 16 filtri, unito al controllo elettronico del flusso, consentono il monitoraggio in continuo senza presidio; inoltre è possibile la sostituzione dei filtri già esposti con i filtri puliti senza interrompere il campionamento stesso. Il volume di aria campionata permette di raccogliere sui singoli filtri fino a 55 mc di aria nell'arco delle 24 ore, periodo di esposizione delle membrane. Queste sono in fibra di quarzo e, oltre ad essere in grado di trattenere in maniera efficace le polveri sottili, sono idonee ad essere sottoposte alle varie speciazioni chimico – fisiche e biologiche.

##### Supporti filtranti

Filtri in fibra di quarzo senza legante diam.47 mm Whatman.



#### Echo HiVol (TCR Tecora)

##### Caratteristiche tecniche

**Portata di campionamento:** 100 – 600 l/min

**Peso:** 15 kg

**Membrana filtrante:** 102 mm

**Autonomia:** 1 filtro

**Supporto filtrante:** Membrane in fibra di vetro, puf in schiuma di poliuretano.

**Registrazione automatica parametri:**

Flusso, pressione atmosferica, T ambiente, volumi totalizzati, intasamento del filtro.



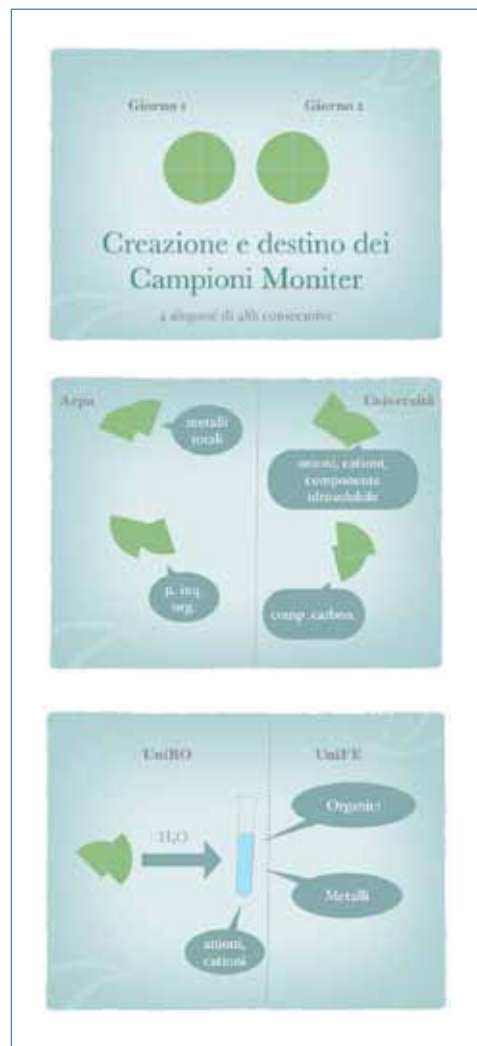
Si tratta di una stazione di monitoraggio denominata “Ad alto Volume”, in quanto permette un accumulo maggiore di materiale sulla membrana filtrante. In questo caso si ha un unico supporto per il filtro dedicato alla raccolta del particolato, che deve essere sostituito manualmente con una periodicità di 48 ore per evitare impaccamenti. Inoltre lo strumento supporta anche un altro tipo di filtro, chiamato puf, in grado di raccogliere le componenti organiche presenti in atmosfera, tipo diossine e furani. Come lo strumento precedente, anche questo ha un sistema di termostatazione che permette il funzionamento in qualsiasi tipo di condizioni ambientali e permette di mantenere il filtro in condizioni standard per il successivo trasporto ed analisi.



##### Supporti filtranti

Filtri in fibra di vetro senza legante diam. 102 mm. Substrati PUF.

### Suddivisione aliquote campioni skypost



I filtri di quarzo ( $\varnothing=47$  mm) di due giorni consecutivi sono tagliati in quattro parti. Gli otto spicchi sono aggregati in quattro aliquote formate da due quarti di filtro: un quarto del primo giorno e un quarto del secondo giorno.

Le quattro aliquote sono inviate a quattro diversi laboratori, due di Arpa (Ferrara per i metalli e Ravenna per i micro-inquinanti organici) e due Universitari (UniBO - Chimica, ScienzeMM, FF e NN per ulteriore preparativa e UniBO - Chimica Industriale per carbonio totale e frazione organica idrosolubile)

Nel laboratorio UniBO-Chimica l'aliquote viene estratta in  $H_2O$ . Una parte di questa è utilizzata per la determinazione di Anioni e Cationi. La rimanente viene inviata al laboratorio universitario di Ferrara per la determinazione di alcuni micro-inquinanti polari idrosolubili e metalli idrosolubili.

Per quanto riguarda MXW la base temporale delle indagini chimiche analitiche è su 24h, per cui sono stati impiegati due campionatori in parallelo e i due filtri iniziali sono relativi allo stesso giorno.

### Campioni Echo HiVol

Il campionamento è di tipo manuale ed è stato effettuato suddividendo la settimana in tre parti:

- A) lunedì+martedì;
- B) mercoledì+giovedì;
- C) venerdì+sabato+domenica.

Ogni parte è composta da un filtro  $\varnothing=102$  mm ed un PUF.

I filtri sono stati pesati per la determinazione delle polveri PTS.

Le parti A) e B) sono state unite e componevano un unico campione analitico (AB, quattro giorni), formato da due filtri e due PUF.

I vari campioni di tipo AB e di tipo C sono stati inviati al laboratorio Arpa Ravenna per la determinazione di PCDD/PCDF e PCB.



## 8| Appendice B

### Confronto tra Skypost PM posti negli stessi siti di campionamento

#### Confronti tra Skypost PM

Al fine di valutare l'accuratezza degli strumenti utilizzati nella campagna di misura del  $PM_{2,5}$ , è stato effettuato un confronto tra 6 coppie di strumenti posti negli stessi siti, negli stessi giorni. Gli strumenti utilizzati per il progetto Monitor sono tutti skypost PM Tecora – campionatore sequenziale di ultima generazione, ad eccezione dello skypost sito a San Pietro Capofiume durante entrambe le campagne (di seguito indicato come “SPC Rete” o “R”) che è di una generazione precedente. Tale strumento fa parte della rete di monitoraggio della qualità dell'aria di Arpa Emilia-Romagna e non della strumentazione acquistata in occasione del progetto Monitor.

**Tab. 1** Codici Strumenti con testa  $PM_{2,5}$  collocati nello stesso sito ed utilizzati per la valutazione inter-strumentale

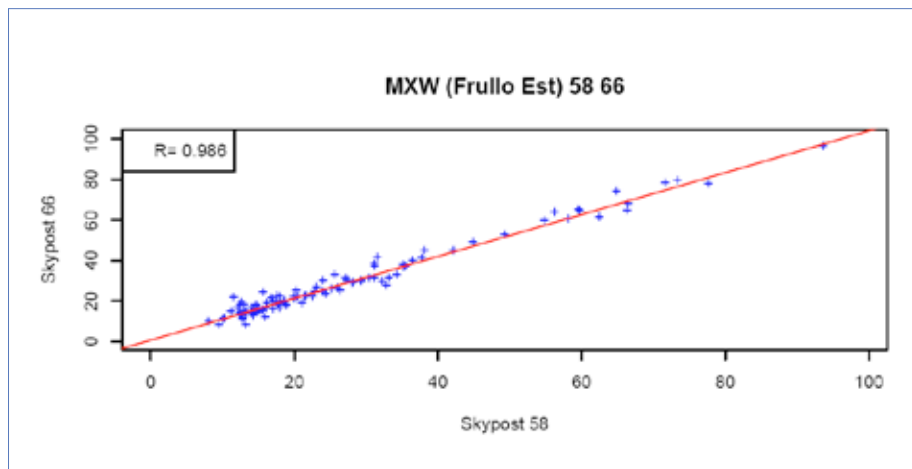
SITO	Codice strumento	Periodo di valutazione
MXW	58.66	S
	58,59,66	W
CTW	54.63	W
GMA	55.62	W
SPC	R,65	W

Il confronto tra gli skypost 58 e 66 al MXW (Frullo Est) è stato effettuato per entrambe le campagne, mentre per le altre coppie di strumenti il confronto è stato fatto solo durante la campagna invernale. Durante la campagna estiva, infatti, è stata osservata una discrepanza tra i valori campionati dagli skypost 58 e 66 posti nello stesso sito (MXW). E' stato deciso di approfondire questo aspetto pesando, durante la campagna di monitoraggio invernale, anche i filtri di  $PM_{2,5}$  che durante la campagna estiva non erano stati pesati in quanto destinati alle sole analisi di cancerogenesi e mutagenesi. In tal modo si sono potute confrontare altre 5 coppie di strumenti posti negli stessi siti.

## Correlazione

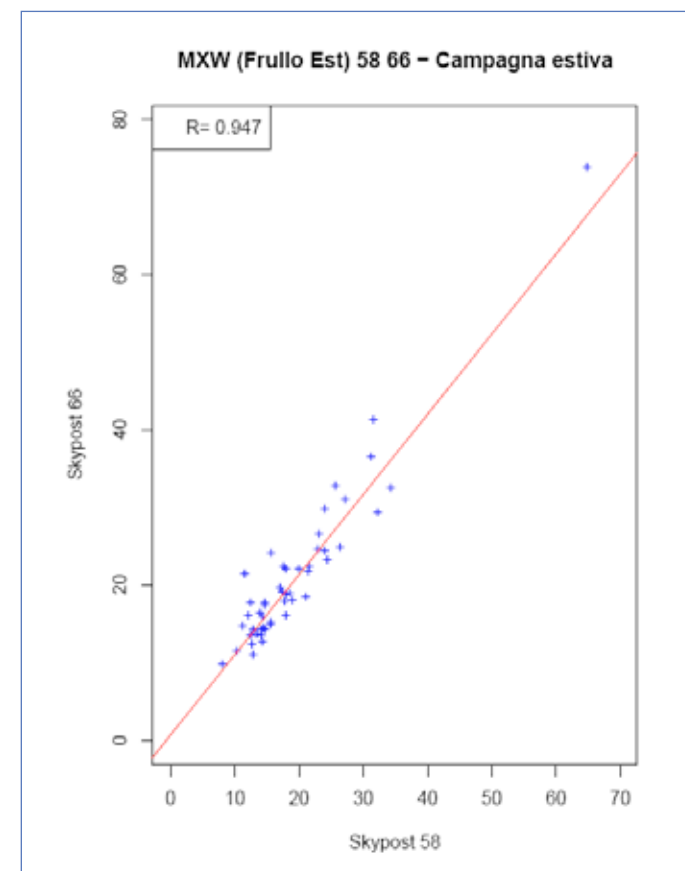
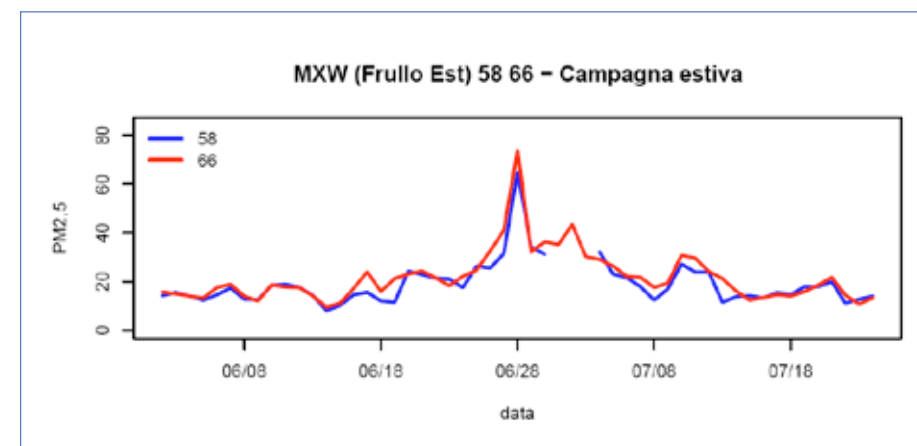
La correlazione tra gli strumenti è risultata sempre superiore a 0,992, ad eccezione dei due skypost 58 e 66 posti al MXW (Frullo Est), per i quali la correlazione è pari a 0,986.

**Fig. 1** Grafico a dispersione tra le coppie di skypost 58 e 66: dati estivi ed invernali assieme.

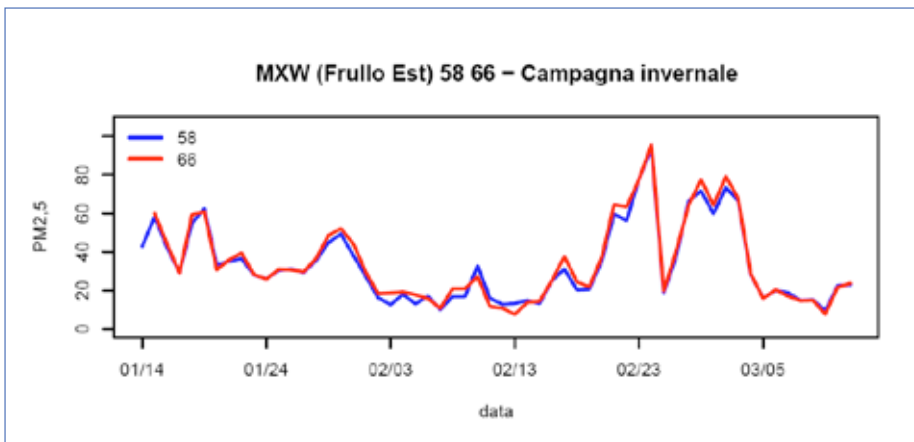
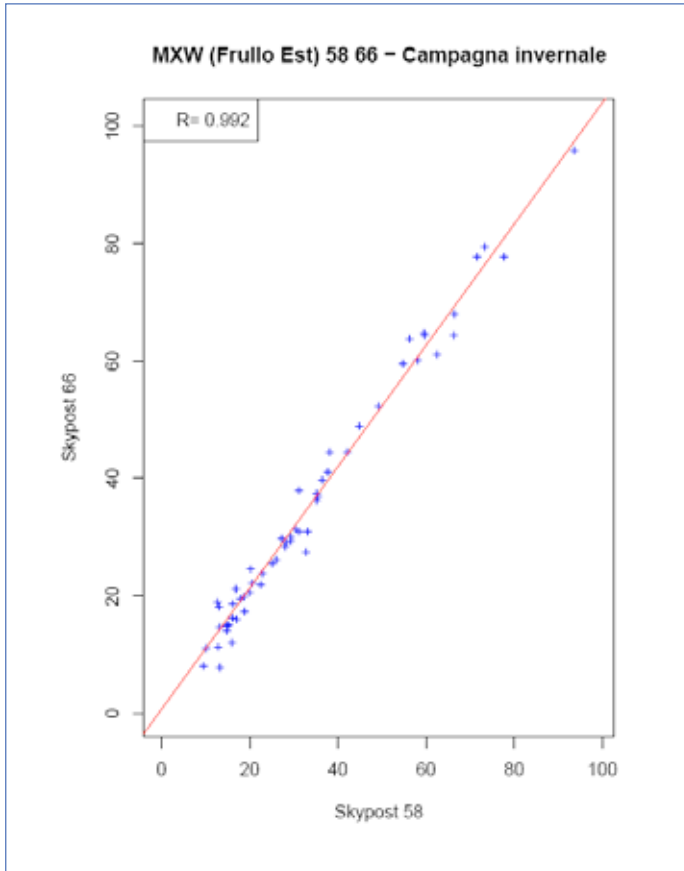


Nei prossimi grafici vengono messi a confronto i dati rilevati durante le varie campagne, dalle coppie di strumenti situati presso gli stessi siti, nonché i relativi grafici a dispersione. I dati di concentrazione, in tutti i grafici, sono espressi nell'unità di misura [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ].

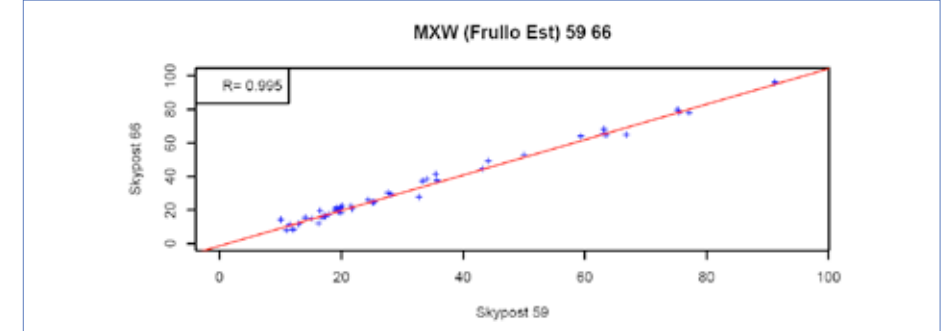
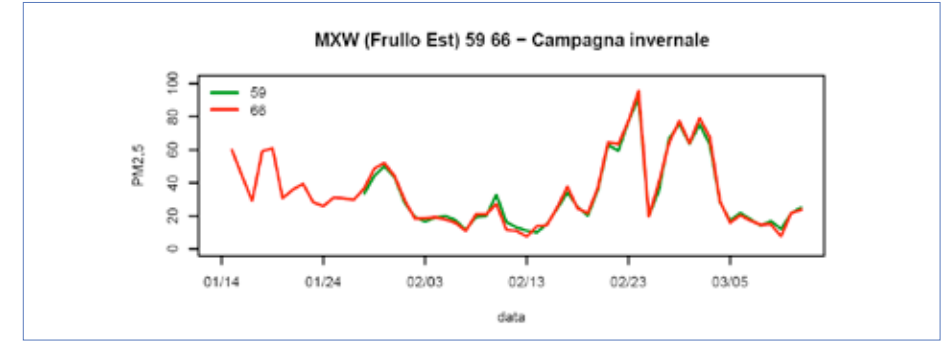
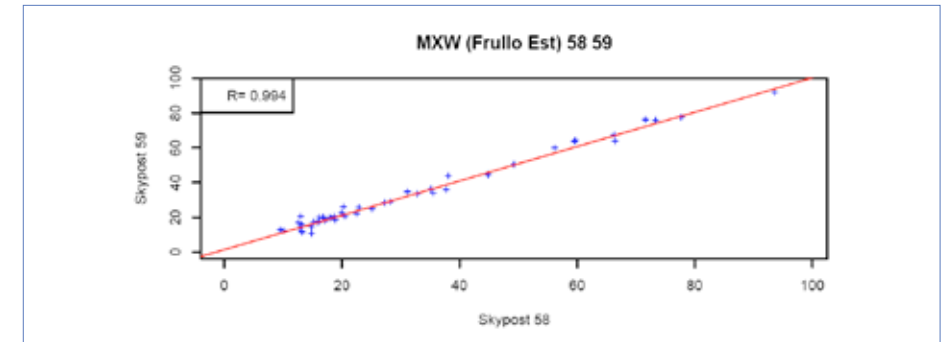
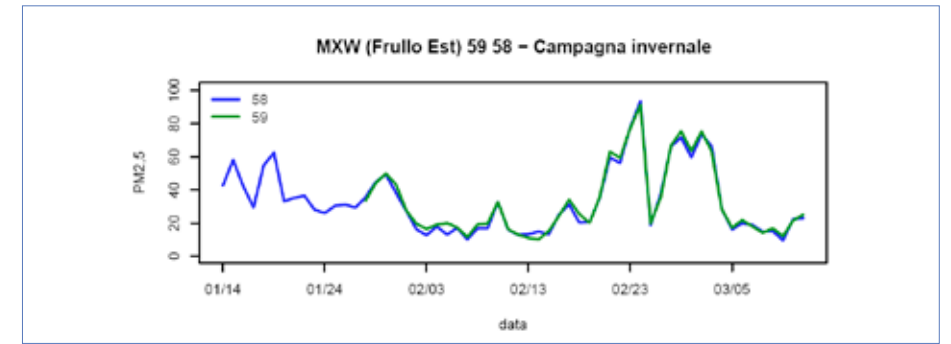
MXW (Frullo Est) - Campagna estiva  
Skypost 58-66 (Fig. 2 e Fig. 3)



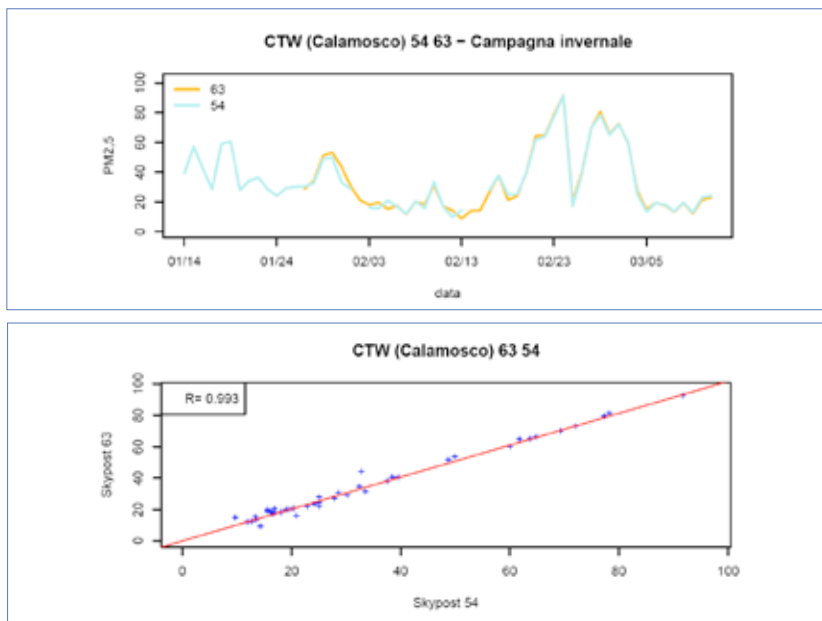
MXW (Frullo Est) - Campagna invernale  
 Skypost 58-66 (Fig. 4 e Fig. 5)



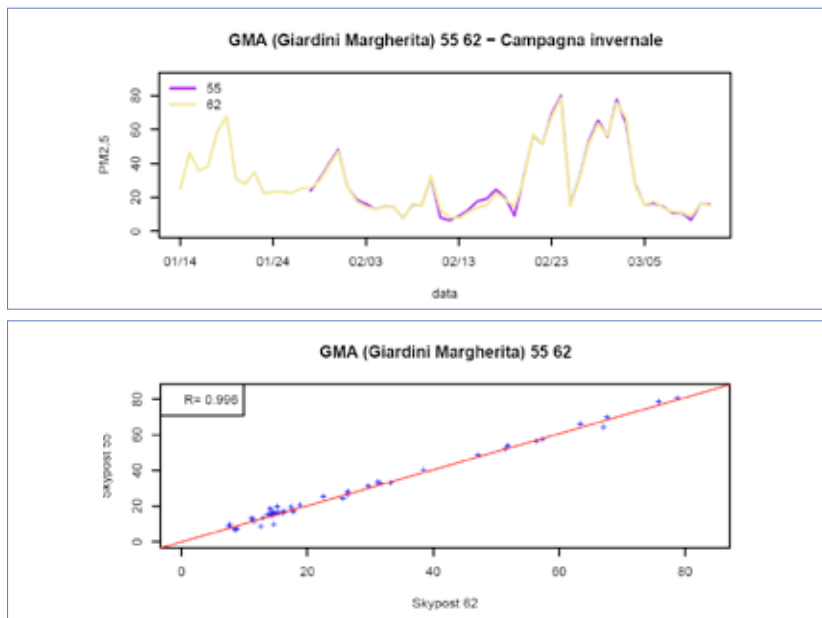
MXW (Frullo Est) - Campagna invernale  
 Skypost 58-59 (Fig. 6 e Fig. 7), Skypost 59-66 (Fig. 8 e Fig. 9)



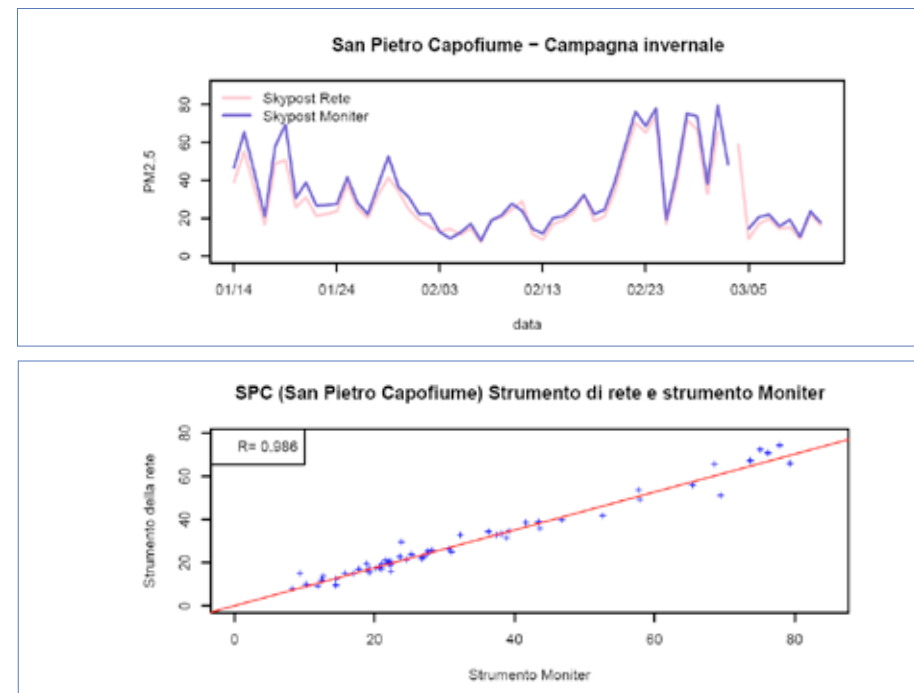
CTW (Calamosco)  
 Skypost 54-63 (fig. 10 e fig. 11)



GMA (Giardini Margherita) - Campagna invernale  
 Skypost 55-62 (fig. 12 e fig. 13)



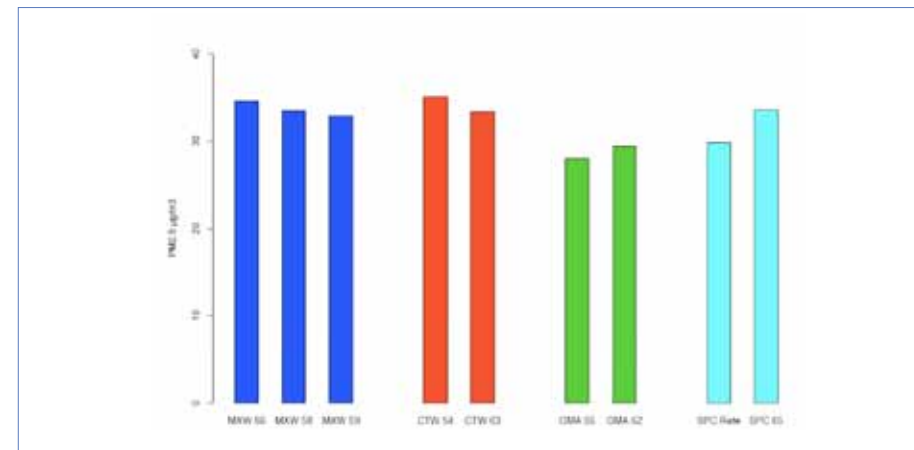
SPC (S. Pietro Capofiume) - Campagna invernale  
 Skypost Rete-65 (Fig. 14 e Fig. 15)



**Differenze medie fra gli strumenti**

Nel grafico seguente sono riportati i valori medi di PM<sub>2.5</sub> calcolati per i diversi strumenti.

**Tab. 16** Valori medi di PM<sub>2.5</sub> rilevati dagli strumenti posti nello stesso sito (campagna invernale).





Per valutare se le differenze tra i valori rilevati da uno strumento differiscono significativamente da quelli rilevati dall'altro strumento posto nello stesso sito, si è effettuato un test t per dati appaiati (preliminarmente è stato effettuato un test F per l'omogeneità delle varianze che ha mostrato che non c'è eteroschedasticità fra gli strumenti posti negli stessi siti).

Le differenze sono state valutate sull'intero periodo di rilevazione (campagna estiva e invernale) per gli strumenti 66 e 58 posti al MXW (Frullo Est), in quanto per entrambi sono disponibili i dati delle rilevazioni durante entrambe le campagne; per il confronto con lo strumento 59 al MXW (Frullo Est) e tra le due coppie di strumenti poste al CTW (Calamosco) e al GMA (Giardini Margherita) si sono utilizzati i soli dati della campagna invernale.

Nella tabella seguente sono riportati i p-value del test t per dati appaiati per ogni coppia di strumenti.

**Tab. 2** Significatività delle differenze tra i valori degli strumenti posti nello stesso sito.

Coppie di strumenti	P-Value del test T per dati appaiati
MXW 66-58	0.000
MXW 66-59	0.272
MXW 58-59	0.007
CTW 54-63	0.207
GMA 55-62	0.459
SPC Rete-65	0.000

Lo skypost 58 presenta differenze significativamente diverse da zero sia rispetto allo skypost 66 sia rispetto allo skypost 59 posti nello stesso sito; tra le altre coppie di strumenti le differenze non risultano invece statisticamente significative.

Le differenze tra gli strumenti sembra che indichino un errore assoluto e non relativo: infatti risultano rimanere pressoché costanti all'aumentare della concentrazione media di  $PM_{2,5}$  rilevata.

In tabella è quindi riportata la media delle differenze tra gli strumenti (errore assoluto); si riporta comunque anche il valore percentuale delle differenze calcolato rispetto alla concentrazione media rilevata nel sito<sup>1</sup>, in modo da avere un'idea del peso che tali differenze hanno sui valori misurati.

1. La concentrazione media del sito è stata calcolata come media delle concentrazioni rilevate da entrambi gli strumenti per la coppia 58-66; per le altre coppie di strumenti, la concentrazione media si è calcolata sul solo strumento per cui erano disponibili i valori misurati anche durante la campagna estiva.

**Tab. 3** Differenze assolute e percentuali tra gli strumenti posti negli stessi siti

Coppie di strumenti	Media delle differenze $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Media delle differenze % rapportate alla concentrazione media dei due campioni
MXW 66-58	2.6	9.2%
MXW 66-59	2.2	7.5%
MXW 58-59	2.0	6.1%
CTW 54-63	1.9	6.7%
GMA 55-62	1.3	5.5%
SPC Rete-65	4.4	15.7%

## Conclusioni

Le uniche coppie di strumenti che presentano differenze significative sono: le coppie 58-66 e 58-59 al MXW - a causa dello strumento 58 che risulta significativamente differente sia dallo strumento 59 che dal 66 - e la coppia di strumenti posti a San Pietro Capofiume.

Riguardo allo strumento 58, si è deciso di escludere, dove possibile, tale strumento dall'analisi: ciò risulta possibile per l'analisi della gravimetria del  $PM_{2,5}$ , che è stata svolta sempre con almeno due strumenti (58 e 66), mentre non risulta possibile per l'analisi della speciazione chimica, che è stata effettuata usando i filtri campionati da entrambi gli strumenti.

Discorso un po' più delicato va fatto per lo strumento SPC Rete. Tale strumento, infatti, che è risultato significativamente differente dallo skypost posto nello stesso sito, risulta l'unico disponibile per la gravimetria della campagna estiva, e l'unico disponibile per la speciazione chimica di entrambe le campagne. Purtroppo, la differenza riscontrata con lo skypost della rete di monitoraggio Monitor, oltre ad essere significativamente diversa da zero, risulta anche piuttosto elevata (pari in media  $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  che corrisponde ad un 16% circa dei valori medi campionati a San Pietro Capofiume durante il periodo di confronto degli strumenti). Una simile differenza, sebbene risulti accettabile secondo la normativa vigente (DM60 del 02/04/2002) che prevede un'incertezza di misura per il  $PM_{2,5}$  contenuta entro il 25%, risulta troppo elevata ai fini dello studio di questa campagna. Infatti la differenza massima riscontrata tra un sito e l'altro si osserva durante la campagna invernale tra GMA e MXS ed è pari a  $5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Una ulteriore nota deve essere riportata per quanto riguarda la campagna estiva di San Pietro Capofiume. Poiché questa campagna si occupa di investigare quan-

titativamente gli impatti dell'Impianto di Incenerimento, lo studio delle differenze fra i diversi siti ricopre un aspetto importante dell'elaborazione dati. Per effettuare correttamente questa differenza occorre garantire la contemporaneità temporale dei prelievi. Per quanto riguarda San Pietro Capofiume non è stato purtroppo però possibile ricevere esattamente tutti gli stessi periodi di prelievo utilizzati per la speciazione chimica negli altri siti, a causa di una fortuita indisponibilità dei campioni del campionatore di Rete.

Per motivi di confrontabilità fra siti e di confronto fra le due diverse campagne di campionamento (estiva ed invernale), si è deciso pertanto di escludere i dati forniti dallo strumento SPC Rete, sia per quanto riguarda la gravimetria del  $PM_{2,5}$ , sia per quanto riguarda la speciazione chimica e ciò per motivi conservativi. Date infatti le differenti generazioni dei due campionatori, non sarebbe del tutto certa ed assicurata la confrontabilità diretta del campionamento effettuato dal campionatore non acquistato assieme agli altri, entro la variabilità caratteristica della popolazione dei campionatori di ultima generazione. Ciò porta a non poter disporre, per il sito di San Pietro Capofiume, di informazioni giornaliere sulla gravimetria del  $PM_{2,5}$  per la campagna estiva, e di informazioni sulla speciazione chimica (che comunque sarebbe stata relativa a dieci soli campioni a campagna), per entrambe le campagne di monitoraggio, rendendo però disponibile la gravimetria giornaliera di  $PM_{2,5}$  durante tutta la campagna invernale.

## 9 | Appendice C

### Definizioni di I e di Delta e valori calcolati da simulazioni modellistiche su base oraria

#### Indicatore I

Per seguire “off-line” l'andamento della campagna di monitoraggio in un punto recettore  $j$ , è stato utilizzato l'indicatore I così definito:

$$I_{hhj} = \sum_1^{hh} [PM_{xj}];$$

dove  $[PM_{xj}]$  è il valore di concentrazione oraria di  $PM_x$  simulata nel punto  $j$  per l'ora  $i$  di un certo intervallo  $hh$  (di solito 6, 24 o 48 ore)<sup>1</sup>.

- Ordinando I per intensità, è possibile redigere classifiche di campioni più o meno impattati, in caso di limitazioni del numero di analisi chimiche a disposizione;
- confrontando simulazioni di diversi anni per lo stesso punto recettore sui dati ordinati in intensità, è possibile confrontare gli impatti di diverse campagne.

#### Indicatore Delta

Il metodo di confronto fra siti, utilizzato in questo lavoro, cioè la valutazione della differenza di concentrazione di  $PM_x$  fra il massimo di ricaduta (MX) ed il suo controllo (CT), su una base temporale  $hh$ , deve essere fatta su tutti i campioni della campagna.

Per aumentare però la sensibilità del metodo, è opportuno selezionare l'insieme degli episodi più critici e separarli da quelli meno critici. Dato che non è possibile stabilire a priori, dato un certo numero di coppie di campioni ordinate per intensità di differenza di I, dove si colloca la separazione fra il gruppo “critico” e quello “non critico”, è stato usato un metodo di partizionamento clustering su un indicatore “differenza”. In analogia all'indicatore I, l'indicatore Delta sarà:

$$\text{Delta}_{hhj-h} = \sum_1^{hh} ([PM_{xj}^i] - [PM_{xj}^{i,h}]);$$

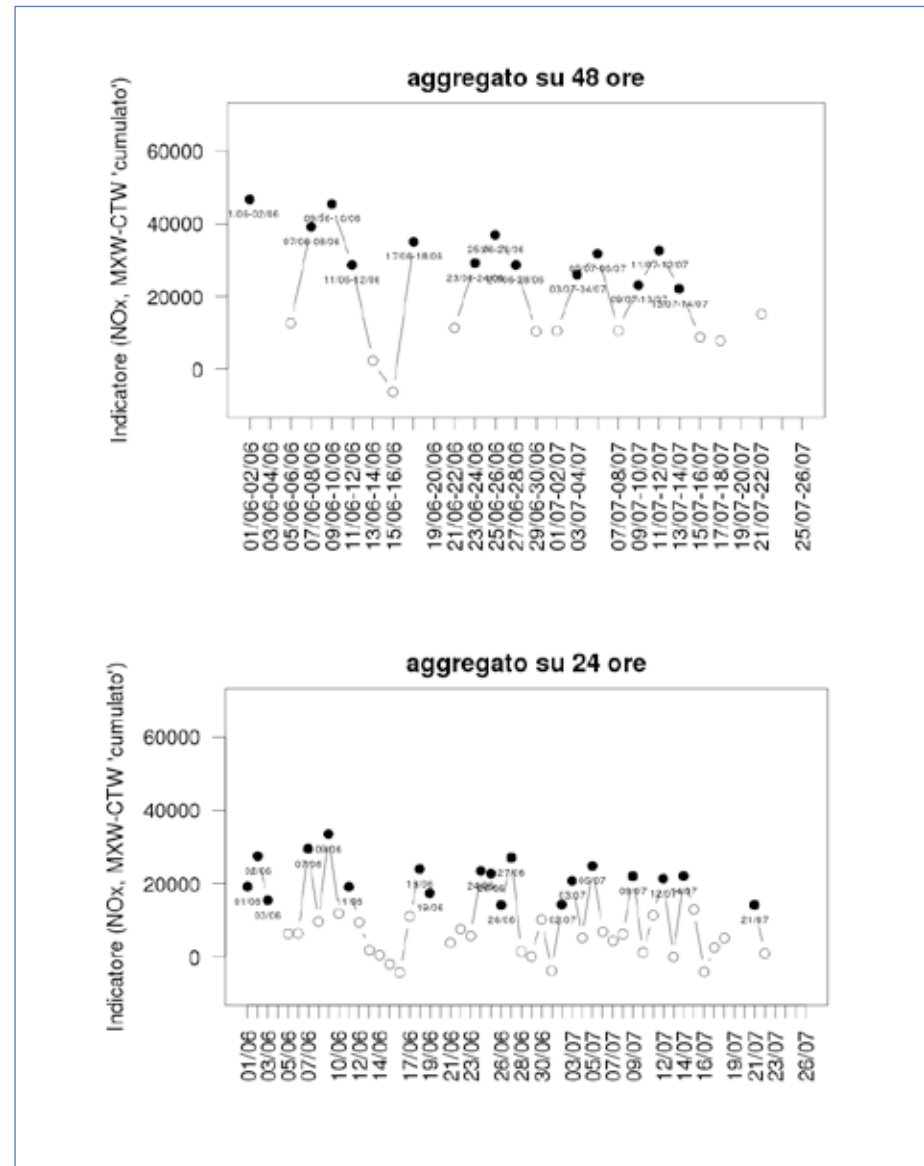
dove  $j$ =massimo di ricaduta dell'inceneritore e  $h$ =controllo di  $j$  secondo la procedura spiegata in §2.1.

1. Per il sito  $j$ , in totale si avranno  $K$  indicatori  $I_{hh,k}$  ordinati per cronologia, mano a mano che la campagna si svolge, per il periodo  $\Delta T = \sum_k hh$  ( $k=1, \dots, K$ ).

### Valori calcolati da simulazioni Lapmod dei Delta24 e Delta48 per MXW-CTW per le campagne S e W

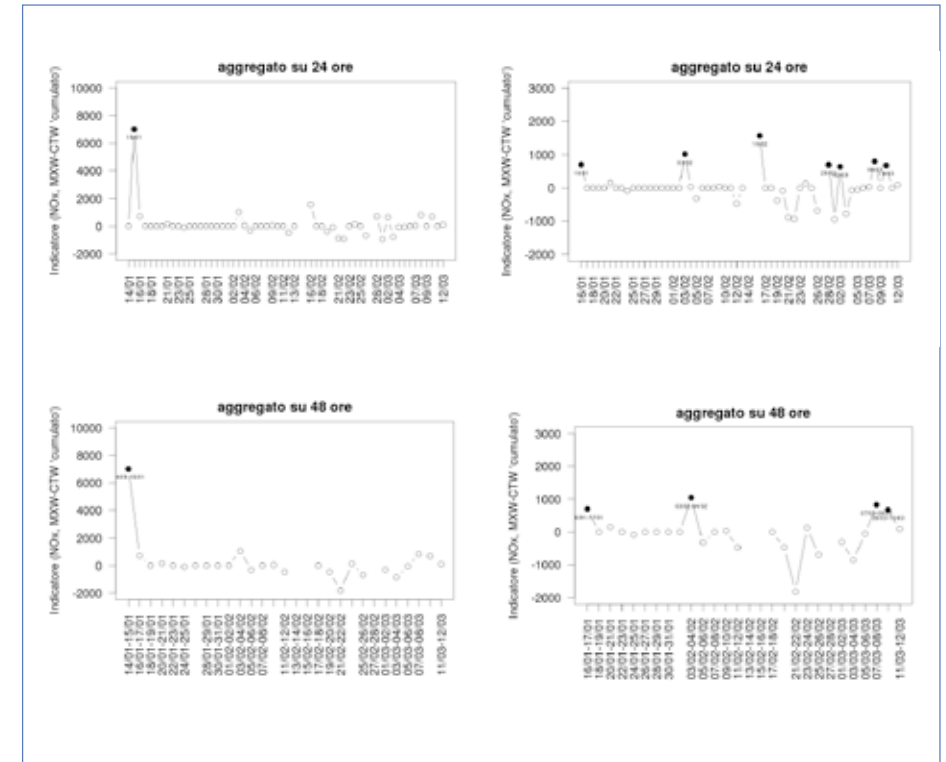
#### Delta24/48 Campagna S

**Fig. 1** Valori di a) Delta24 e b) Delta48 separati dicotomicamente nei due insiemi "critico", colore nero e "noncritico" colore bianco. L'algoritmo (Kaufman and Rousseeuw, 1990) è stato qui applicato all'insieme dei dati Delta sulla sola campagna S.



#### Delta24/48 Campagna W

**Fig. 2** Valori di a,b) Delta24 e c,d) Delta48 separati dicotomicamente nei due insiemi "critico", colore nero e "noncritico" colore bianco. L'algoritmo (Kaufman and Rousseeuw, 1990) è stato qui applicato all'insieme dei dati Delta sulla sola campagna W, in due passaggi: nel primo passaggio il cluster "critico" era formato da un solo elemento (15/1/2009 per Delta24 (a) e 15-16/1/2009 per Delta48 (c)). Il secondo passaggio è stato applicato solo sui rimanenti elementi. Si notino i valori dell'indicatore e si confrontino con quelli della campagna S. Tutti i valori sono espressi in ng/m<sup>3</sup>.



## 10 | Appendice D

### Gruppi di lavoro della Linea Progettuale 2 relativamente alle azioni di linea coinvolte nella realizzazione delle campagne di monitoraggio

#### Organizzazione LP2

Azione	Responsabile	Ente
Az. 1 Linee Guida per la realizzazione della sorveglianza ambientale	Mauro Rossi	Arpa
Az. 2 Realizzazione del quadro conoscitivo delle emissioni in atmosfera relativo alle diverse sorgenti presenti nei territori oggetto di studio	Cristina Regazzi Mauro Rossi	Arpa
Az. 3 Applicazione del modello ADMS – URBAN alle aree della Regione Emilia – Romagna interessate dall’impatto degli inceneritori	Mauro Rossi	Arpa
Az. 4 Sviluppo di sistemi modellistici avanzati per la valutazione di situazioni complesse	Marco Deserti	Arpa
Az. 5 Campionamento di Aerosol per la speciazione ed il conteggio del numero di particelle rispetto alle loro dimensioni	Mauro Rossi	Arpa
Az. 6 Analisi chimico-fisiche relative ai campioni di Aerosol	Mauro Rossi	Arpa
Az. 7 Analisi ed elaborazioni dati e repostistica	Mauro Rossi	Arpa
Az. 8 Micrometeorologia e profili di concentrazione	Franco Prodi	CNR-ISAC
Az. 9 Monitoraggio avanzato relativo al contenuto in metalli pesanti e microelementi nel sistema acqua – suolo – pianta	Gilmo Vianello	DiSTA-CSSAS UniBo

#### Azione 5

#### Campionamento di aerosol per la speciazione ed il conteggio del numero di particelle rispetto alle loro dimensioni

Nome e cognome	Servizio di appartenenza	Ruolo ricoperto nell’azione
<b>Mauro Rossi</b>	<b>Arpa-Sezione di Rimini</b>	<b>Responsabile Azione</b>
Vanes Poluzzi	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Claudio Maccone	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Linda Passoni	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Isabella Ricciardelli	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Arianna Trentini	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Fabiana Scotto	Arpa-CTR Ambiente e Salute	Collaboratore
Silvia Ferrari	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore

#### Azione 6

#### Analisi chimico-fisiche relative ai campioni di aerosol

Nome e cognome	Servizio di appartenenza	Ruolo ricoperto nell’azione
<b>Mauro Rossi</b>	<b>Arpa-Sezione di Rimini</b>	<b>Responsabile Azione</b>
Valeria Biancolini	Arpa-Sezione di Reggio Emilia	Responsabile Attività 1 - Analisi gravimetriche e SEM
Marco Marchetti	Arpa-Sezione di Reggio Emilia	Collaboratore Attività 1
Monica Ascanelli	Arpa-Sezione di Ferrara	Responsabile Attività 2 - Analisi metalli
Francesco Venturini	Arpa-Sezione di Ferrara	Collaboratore Attività 2
Ivan Scaroni	Arpa-Sezione di Ravenna	Responsabile Attività 3 - Analisi microinquinanti organici
Patrizia Casali	Arpa-Sezione di Ravenna	Collaboratore Attività 3
Patrizia Castellari	Arpa-Sezione di Ravenna	Collaboratore Attività 3
Laura Tositti	UniBo Dipartimento Chimica	Responsabile Attività 4 - Analisi anioni e cationi
Daniela Baldacci	UniBo Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 4
Erika Brattich	UniBo Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 4
Silvia Parmeggiani	UniBo Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 4
Silvia Sandrini	UniBo Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 4
Sergio Zappoli	UniBo Dip. Chimica Fisica e In.	Responsabile Attività 5 - Analisi componente carboniosa
Milena Stracquadanio	UniBo Dip. Chimica Fisica e In.	Collaboratore Attività 5

Nome e cognome	Servizio di appartenenza	Ruolo ricoperto nell'azione
Barbara Fabbri	UniBo Dip. Chimica Fisica e In.	Collaboratore Attività 4
Francesco Dondi	UniFe Dipartimento Chimica	Responsabile Attività 5 - Analisi componente carboniosa
M. Chiara Pietrogrande	UniFe Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 5
Dimitri Bacco	UniFe Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 5
Maurizio Remelli	UniFe Dipartimento Chimica	Responsabile Attività 6 - Analisi componente idrosolubile
Antonella Pagnoni	UniFe Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 6
Elena Sarti	UniFe Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 6
Michele Giugliano Stefano Cernuschi	PoliMI-DIAR	Responsabili Attività 7 - Analisi mercurio gassoso
Ruggero Tardivo	PoliMI-DIAR	Collaboratore Attività 7
Stefano Polizzi	UniVe Dipartimento Chimica	Responsabile Attività 8 - Analisi TEM
Davide Cristofori	UniVe Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 8

## Azione 7

### Analisi ed elaborazioni dati e reportistica

Nome e cognome	Servizio di appartenenza	Ruolo ricoperto nell'azione
<b>Mauro Rossi</b>	<b>Arpa-Sezione di Rimini</b>	<b>Responsabile Azione</b>
Giovanni Bonafè	Arpa-Servizio IdroMeteoClima	Collaboratore
Claudio Maccone	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Fabiana Scotto	Arpa-CTR Ambiente e Salute	Collaboratore
Arianna Trentini	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Francesco Dondi	UniFe Dipartimento Chimica	Collaboratore
Luisa Pasti	UniFe Dipartimento Chimica	Collaboratore

**Mauro Rossi**, Chimico, dottore di Ricerca, specializzato in Metodologie chimiche di controllo e di analisi, è in Arpa Emilia-Romagna dal 2002 e ricopre il ruolo di Tecnico professionale esperto presso la Sezione provinciale di Rimini. Precedentemente si è occupato del Quadro conoscitivo della qualità dell'aria della provincia di Rimini e di altri progetti provinciali sulla qualità dell'aria nel gruppo Monitoraggio e valutazione aria e agenti fisici della Sezione. Nell'ambito del progetto Monitor ha ricoperto il ruolo di Responsabile della Linea progettuale 2, coordinando i gruppi di lavoro afferenti a tale linea.

**Luisa Pasti**, Dottore in Chimica all'Università di Ferrara dal 1989, Dottore di ricerca in Scienze Chimiche, ha svolto attività di ricerca in chemiometria (prof. D. L. Massart) presso la Vrije Universiteit Brussel dal 1996 al 1998 ed è Ricercatore di Chimica analitica presso la Facoltà di Scienze dell'Università di Ferrara. È autrice di oltre 40 lavori su riviste internazionali e di oltre 50 contributi a meetings scientifici nel campo della chimica analitica e della chemiometria. È membro della Società Chimica Italiana, Gruppo di Chimica Analitica e Green Chemistry. Nell'ambito del progetto Monitor ha fatto parte del gruppo di lavoro "Elaborazione statistica dei dati", di cui ha curato la parte statistica multivariata.

**Giovanni Bonafè**, laureato in Fisica all'Università di Bologna, è in Arpa Emilia-Romagna dal 2002 nel ruolo di Tecnico professionale esperto. Lavora nell'Unità di Meteorologia e modellistica di qualità dell'aria del Servizio IdroMeteoClima. Si occupa di applicazioni modellistiche per la valutazione e la previsione della qualità dell'aria in Emilia Romagna; coordina le campagne di misura micrometeorologiche di Arpa. Nell'ambito del progetto Monitor ha fatto parte dei gruppi di lavoro "Linee guida", "Modellistica Lapmod" e "Elaborazione statistica dei dati".

**Fabiana Scotto**, laureata in Scienze Statistiche ed Economiche, lavora in Arpa Emilia-Romagna dal 2001, prima presso la Struttura tematica di Epidemiologia ambientale e, a partire dal 2008, presso il Centro tematico regionale Aree urbane, dove si occupa di elaborazione statistica di dati di qualità dell'aria. Nell'ambito del progetto Monitor ha fatto parte del gruppo di lavoro "Campagne ambientali" e "Elaborazione statistica dei dati", di cui ha curato la parte statistica univariata e bivariata.

**Arianna Trentini**, Ingegnere per l'ambiente e il territorio, lavora in Arpa Emilia-Romagna dal 2007 presso il Centro tematico regionale Aree urbane. Precedentemente si è occupata di valutazione ambientale delle risorse idriche drenate dalla Variante di Valico, di reportistica sugli Ecosistemi urbani e di campionamenti dell'aria. Nell'ambito del progetto Monitor ha fatto parte del gruppo di lavoro "Campagne ambientali" e "Elaborazione statistica dei dati", collaborando per la parte statistica univariata e bivariata.

## Le ricadute degli inceneritori sull'ambiente Il monitoraggio nei pressi dell'Impianto del Frullo di bologna

Il volume raccoglie gli esiti delle attività sperimentali relative alla qualità dell'aria in prossimità dell'inceneritore del Frullo di Granarolo dell'Emilia (BO), svolte nell'ambito del progetto Monitor.

Il monitoraggio ambientale, le analisi chimiche sul particolato atmosferico e sul sistema acqua-suolo-pianta, le misure fisiche e le analisi statistiche dei dati hanno avuto il compito di aumentare la conoscenza della qualità dell'aria nelle zone circostanti gli impianti di incenerimento. A questo scopo sono stati valutati anche aspetti meno noti del particolato atmosferico, attraverso la ricerca di inquinanti e microinquinanti non monitorati per legge nei controlli di routine.

### Il progetto Monitor

Lo smaltimento dei rifiuti rappresenta una criticità delle società avanzate. La Regione Emilia-Romagna promuove un sistema integrato di gestione dei rifiuti, al fine di favorire la riduzione della produzione e della pericolosità degli stessi nonché il riutilizzo e il riciclaggio, e per incentivare l'impiego di idonee e moderne tecnologie, in modo da assicurare garanzie di elevata protezione dell'ambiente e di tutela della salute dei cittadini. Il progetto Monitor (Organizzazione di un sistema di sorveglianza ambientale e valutazione epidemiologica nelle aree circostanti gli impianti di incenerimento in Emilia-Romagna) è stato promosso dagli Assessorati Politiche per la salute e Ambiente e riqualificazione urbana della Regione Emilia-Romagna, in collaborazione con Arpa. Il progetto ha approfondito le conoscenze scientifiche sulla qualità e quantità delle sostanze emesse dagli impianti di incenerimento dei rifiuti e sul loro impatto sulla qualità dell'aria circostante; ha studiato altresì gli effetti sulla salute con indagini tossicologiche e ne ha stimato in termini epidemiologici la correlazione con l'esposizione a inceneritori.

monitor

quaderni

ISBN 978-88-907370-1-5



9 788890 737015

[www.monitor.it](http://www.monitor.it)



Monitoraggio degli inceneritori nel territorio dell'Emilia-Romagna

raffronto con i limiti alle emissioni imposti dalla normativa, vuole iniziare a dare delle risposte a quesiti e problemi che si sono oramai stabilmente affacciati all'attenzione non solo del mondo della ricerca ma anche presso l'opinione pubblica e i *mass media*. Mi riferisco in particolare alle nanopolveri (dette anche *particelle ultrafini*) le cui dimensioni, inferiori ai 100 nanometri, le rendono trascurabili in termini di massa – e non dimentichiamo che i valori limite delle polveri attualmente previsti dalla normativa sono tutti riferiti a *concentrazioni in massa* – per cui un loro apprezzamento va fatto in termini di *numerosità*, con metodiche diverse da quelle adottate tradizionalmente.

Per quanto riguarda il raffronto con i limiti di legge i risultati delle misure effettuate evidenziano con chiarezza quanto già noto agli addetti ai lavori, ma forse meno al pubblico in generale, e che cioè *un inceneritore dotato delle migliori tecnologie ad oggi disponibili ed esercito al meglio* – di nuovo il richiamo alle tecnologie e alla modalità di gestione non è incidentale – *emette particolato, diossine, furani, idrocarburi policiclici aromatici e metalli in misura di molto inferiore agli attuali valori limite di emissione*.

Dalle misure effettuate risulta che la stragrande maggioranza in numero delle polveri emesse dall'inceneritore sono particelle ultrafini (nanopolveri). Utile l'analisi comparativa dei risultati delle misure fatte con dati disponibili su caldaie per riscaldamento: il numero specifico di particelle emesse dall'inceneritore è inferiore, anche di molto (da 100 a 10.000 volte), rispetto a quello di caldaie a pellet di legna e a gasolio, e superiore di circa 10 volte a quello di caldaie a gas naturale.

La Linea Progettuale 2 si concentra sulla *discriminazione del contributo dell'inceneritore all'inquinamento dell'aria* rispetto alle altre fonti di emissione. A tale scopo sono stati messi in campo attività sia modellistiche che sperimentali, sempre baricentrate sul particolato.

La modellistica, propedeutica alle misure in campo, è stata orientata a individuare sul territorio coppie di punti che differiscono solo per l'impatto dell'inceneritore

(massimo in uno, minimo nell'altro): l'idea di base è che eventuali differenze tra i due siti vanno ragionevolmente ascritte all'inceneritore. Va detto che le ponderose analisi modellistiche realizzate sono state portate avanti nella consapevolezza che il “segnale” da catturare (il contributo delle emissioni dell'inceneritore all'inquinamento dell'aria) risultava essere enormemente più piccolo del “rumore” (il contributo di tutte le altre sorgenti di emissione); comunque sulla base delle risultanze modellistiche si sono individuati i siti dove realizzare le campagne sperimentali di misura di concentrazione in aria di inquinanti.

I risultati delle indagini sperimentali confermano la impossibilità di discriminare attualmente, con misure di concentrazioni in massa di particolato, una “traccia” dell'inceneritore: in altre parole *i punti sul territorio circostante l'inceneritore dove si è stimato modellisticamente che l'impatto dell'inceneritore è massimo e quelli dove si è stimato essere minimo non differiscono significativamente tra loro sulla base delle misure effettuate*.

Il passo successivo è stato l'esame sperimentale delle singole specie chimiche del particolato misurato nell'aria e la successiva elaborazione dei dati, nella speranza di trovare uno o più *marker* delle emissioni dell'inceneritore: anche questa strada, peraltro condotta a fondo facendo uso di analisi statistiche multivariate, ha confermato *la non discernibilità di una traccia “chiara e distinta” dell'impatto dell'inceneritore sulla qualità dell'aria*.

La Linea Progettuale 2 prevede anche un'analisi micrometeorologica e la concomitante analisi della distribuzione degli inquinanti in atmosfera con elevato grado di dettaglio spazio-temporale, sempre in area potenzialmente interessata dalle ricadute di un inceneritore. Si evidenzia come l'andamento dell'inquinamento atmosferico durante le ore della giornata, sia nel periodo invernale che estivo, sia nei giorni feriali che festivi, è *compatibile con le emissioni delle attività tipicamente urbane e in particolare del traffico veicolare*.

Infine il monitoraggio relativo al contenuto di microinquinanti nel suolo, che fa parte dell'ultima azione prevista dalla Linea Progettuale 2, riveste particolare interesse

in quanto il suolo, contrariamente all'aria, ha memoria delle deposizioni inquinanti che si sono succedute nel corso degli anni. L'indagine ha rilevato un accumulo di inquinanti negli strati superficiali del suolo in tutti i siti indagati, evidenziando peraltro una qualità del suolo superficiale non drammatica, con l'indice di geoaccumulo che va da "non contaminato" a "moderatamente contaminato". Campionamenti effettuati nell'arco di due anni evidenziano che il fenomeno della ricaduta di inquinanti al suolo è tuttora in atto, e *va ascritto principalmente all'azione inquinante del traffico veicolare a cui si vanno sovrapponendo localmente fenomeni di contaminazione di differente origine.*

*Le analisi di diossine e furani hanno messo in evidenza che non esistono emergenze di accumulo di tali microinquinanti.*

A conclusione di questa premessa mi sia consentito di fare qualche breve considerazione che esula dagli aspetti meramente tecnici delle Linee Progettuali 1 e 2. L'elemento che emerge da queste attività di Monitor è inequivoco: *l'impatto di un inceneritore dotato delle migliori tecnologie disponibili ed esercito al meglio sulla qualità dell'aria è talmente basso da essere indiscernibile.* Eppure gli inceneritori sono tra gli impianti più avversati dall'opinione pubblica.

Esiste dunque un forte *disallineamento* tra quanto emerge dalle indagini quali quelle qui presentate, e le percezioni di significative parti della pubblica opinione. Perché? Forse si pensa che gli inceneritori sono ancora quelli di quarant'anni fa? Oppure c'è il sospetto che – per motivi meramente economici o per inefficienza o altro – vengano eserciti male? O forse ci si chiede, dovendo chi "vende" il servizio di uno o più inceneritori massimizzarne l'utilizzo e quindi indurre i propri "clienti" a bruciare più rifiuti possibile, come questo si sposa con una razionalizzazione e ottimizzazione dell'intero ciclo dei rifiuti?

Vito  
Belladonna  
Direttore tecnico  
Arpa Emilia-Romagna

## Rifiuti urbani, inceneritori ed emissioni in Emilia-Romagna

Qualunque ambito territoriale di dimensione significativa rispetto alla pianificazione della gestione dei rifiuti urbani - in pratica un territorio ed un bacino equivalente ad almeno una nostra provincia - non si trova in situazione di emergenza per lo smaltimento dei rifiuti urbani solo se è dotato di un sistema di impianti che riesca a smaltire almeno il 30% dei rifiuti prodotti in quell'ambito territoriale. In Europa (UE a 27 stati membri) - secondo le informazioni contenute nel rapporto Eurostat "Energy, transport and environment indicators" (pubblicato nel febbraio 2011 integrato con dati ISPRA contenuti nel Rapporto Rifiuti Urbani ISPRA 2011) - si producono 2,67 miliardi di tonnellate di rifiuti, di cui 104 milioni di tonnellate (pari al 3,9%) di rifiuti pericolosi. Al 2009 la produzione di rifiuti urbani ammonta a 256 milioni di tonnellate con una flessione dell'1,2% rispetto all'anno precedente, imputabile, secondo le stime, non tanto all'attuazione di misure di prevenzione e minimizzazione ma alla crisi economica che ha investito l'Europa determinando una rilevante riduzione dei consumi. Tale diminuzione varia fra lo 0,5% e fino al 2,5% negli stati membri più popolati (Germania, Francia, Regno Unito, Italia e Spagna). Come sono smaltiti i rifiuti in Europa? Nonostante gli sforzi nel recupero e nel riciclaggio e la riduzione della produzione, guardando ancora all'Europa a 27 stati, nell'anno 2009 il 38% dei rifiuti urbani è smaltito in discarica, il 20% avviato ad incenerimento, mentre il 24% ed il 18% sono avviati a riciclaggio e compostaggio. Riguardo alla discarica, si osserva che gli stati membri dei paesi dell'area nord del continente (Germania, Austria, Paesi Bassi, Svezia, Danimarca e Belgio, per oltre un quarto dell'intera popolazione dell'UE 27) riescono a contenere lo smaltimento in discarica a meno del 10% della propria produzione di rifiuti urbani.





Nel 2009 inoltre oltre 50 milioni di tonnellate di rifiuti urbani sono stati smaltiti mediante incenerimento, di cui il 98% negli stati membri dell'UE 15. L'incenerimento viene principalmente utilizzato in Svezia, Lussemburgo, Danimarca (con quote di rifiuto urbano incenerito pro capite di oltre 200 kg/abitante all'anno).

Questa sommaria rassegna introduce il concetto fondamentale che la gestione dei rifiuti, oggi e per ancora qualche lustro, non può fare a meno di infrastrutture impiantistiche di smaltimento (ovvero discariche ed inceneritori) ma nessuna di queste, da sola, può rappresentare la prospettiva per la soluzione del problema dello smaltimento dei rifiuti nelle società moderne.

Ecco quindi che la problematica dei rifiuti necessita di approcci integrati in cui si punti decisamente su tutte le opzioni ponendo al primo posto la riduzione della produzione, il riuso, il riutilizzo ed il riciclaggio, ma ponendosi l'obiettivo di migliorare sempre di più le performance ambientali e impiantistiche di discariche ed inceneritori. In questa strategia ha un ruolo l'inceneritore che correttamente deve essere considerato una macchina intermedia rispetto allo smaltimento dei rifiuti nel senso che dalla combustione di 1 tonnellata di rifiuti si generano rifiuti secondari (solidi, costituiti da scorie e ceneri in misura complessivamente di circa 250÷300 kg; liquidi, aeriformi nella misura di circa 6.000 Nmc di fumi al camino); una analoga puntuale stima degli impatti e delle esternalità ambientali dovrebbe essere fatta - ed oggi da questo punto di vista non sono disponibili valutazioni condotte con analoga precisione - ad esempio per il recupero di materia dai rifiuti. In assenza di queste conoscenze i bilanci risultano spesso illusori. La discarica controllata costituisce un sistema sostanzialmente di smaltimento, che presenta naturalmente anch'essa importanti effetti e rilasci ambientali ed occupazione di territorio non destinabile per lungo tempo ad altri usi, ma non produce ulteriori rifiuti solidi da gestire e smaltire a valle. Per discariche ed inceneritori le prescrizioni normative, le tecnologie e gli investimenti effettuati sono andati decisamente nella direzione di contenere gli impatti sulla salute e sull'ambiente, ognuno dei due sistemi per le proprie specificità. Su tutto questo si è molto lavorato in questi ultimi tre decenni integrando il miglioramento delle tecnologie e del controllo degli impianti di smaltimento e di "prevalente smaltimento", con le citate strategie di riduzione della produzione (più enunciata come principio che effettivamente praticata), recupero di materia, riuso, riutilizzo e riciclaggio.

L'attenzione agli impatti degli impianti di incenerimento in Europa ha alle spalle una storia ormai lunga; si pensi che la prima normativa con caratteristica di normativa quadro nel nostro paese - il DPR 915/82 dal titolo "D.P.R. 10 settembre 1982, n. 915 (1). Attuazione delle direttive (CEE) numero 75/442 relativa ai rifiuti, n. 76/403 relativa allo smaltimento dei policlorodifenili e dei policlorotrifenili e numero 78/319 relativa ai rifiuti tossici e nocivi" - veniva emanata proprio in recepimento di due Direttive che trattano delle problematiche legate allo smaltimento di rifiuti contenenti sostanze pericolose in impianti di incenerimento. La Deliberazione Comitato interministeriale 27 luglio 1984 "Disposizioni per la prima applicazione dell'articolo 4 del Dpr 915/1982 - Smaltimento dei rifiuti" - al punto 3.3 prescriveva che ciascuna linea degli impianti utilizzati per l'incenerimento di rifiuti urbani (ci sono inoltre prescrizioni più specifiche per rifiuti tossici e nocivi di una determinata tipologia) dovesse essere dotata di una camera secondaria di combustione (camera di postcombustione) che rispettasse precisi parametri operativi come quelli indicati di seguito: tenore di ossigeno nei fumi (all'uscita della camera maggiore o uguale al 6%; velocità media dei gas (misurata nella sezione d'ingresso della camera) maggiore o uguale a 10 m/s; tempo di contatto maggiore o uguale a 2 s; temperatura dei fumi maggiore o uguale a 950°C.

Inoltre la stessa Deliberazione prescriveva che in relazione alle caratteristiche degli impianti ed a particolari rischi derivanti alla natura dei rifiuti da trattare, dovessero essere analizzati, con periodicità almeno semestrale, gli effluenti dal camino per verificare l'eventuale presenza nei medesimi, di microinquinanti organo-clorurati (policlorodibenzodiossine, policlorodibenzofurani, policlorobifenili, policloronaftaleni) e metalli pesanti totali, piombo, mercurio e cadmio. Origina da questa produzione normativa la prima ristrutturazione degli impianti di incenerimento in Emilia-Romagna che ha consegnato un parco impianti con caratteristiche adeguate ai tempi ma con prestazioni ambientali diremmo non paragonabili con quelle attuali. Per fare qualche esempio, le normative degli anni fine '80 -'90 prevedevano limiti di emissione a camino per le polveri (corrispondenti alle Polveri Totali PTS) pari a 30-200 mg/Nmc, per gli NOx pari a 500 mg/Nmc, per i principali metalli (Cd, Tl e Hg) pari a 0,2 mg/Nmc, per il totale di tutti gli altri metalli pari a 5 mg/Nmc, per gli IPA pari a 0,01 mg/Nmc, per Diossine e Furani (PCDD+PCDF) pari a 4.000 µg/Nmc per i vecchi





impianti e 0,1 per gli impianti costruiti in quegli anni. Molto più restrittivi i limiti per gli stessi inquinanti nelle normative di metà anni 2000 come il D. Lgs 133 del 2005. Per avere un confronto, nel Decreto del 2005 le polveri hanno un limite di 10 mg/Nmc (contro 30-200), gli NOx un limite di 200 mg/Nmc (contro i 500 delle precedenti normative), per i metalli un limite riferito a Cadmio e Tallio e Mercurio pari a 0,1 (contro 0,2), il totale degli altri metalli pari a 0,5 mg/Nmc (contro con un limite precedente di 5), un limite per IPA pari a 0,01 mg/Nmc (stesso limite precedente), ed infine un limite per Diossine e Furani pari a 0,1 ng Diossina Equivalente/Nmc (valore già previsto in alcune norme precedenti ma inferiore di 40.000 volte rispetto al limite vigente in precedenza per gli impianti realizzati ed in funzione alla data del 1997). Quello sopra accennato è un confronto che per esigenze di sintesi è molto semplificato - un confronto andrebbe fatto con riferimento anche all'intervallo temporale cui riferire la misura - ma che dà comunque la misura del livello del miglioramento introdotto mediante le nuove tecnologie di combustione e di depurazione dei fumi. In realtà quello che ci dà ancora di più e meglio la misura dell'impatto positivo della tecnologia sono le concentrazioni medie effettive dei nostri impianti che rispettano mediamente non solo le norme più restrittive che abbiamo elencato ma anche i valori limite previsti nelle autorizzazioni, valori che le Autorità competenti hanno voluto ancora più bassi di quelli della più recente normativa nazionale. Il beneficio rispetto allo scenario del recente passato diventa così ancora più rilevante. Per le polveri totali, ad esempio i valori riscontrati in questi anni, nei controlli di Arpa, sono risultati mediamente variabili fra 0,1 e 3 mg/Nmc (limite autorizzazione 10); quelli degli NOx fra 50 e 160 mg/Nmc (limite autorizzazione 200); quelli del Mercurio fra 0,001 e 0,02 (limite autorizzazione 0,05); dei metalli fra 0,005 e 0,01 (limite autorizzazione 0,5); degli IPA minori di 0,0005 mg/Nmc (limite 0,01); delle diossine e furani fra 0,003 e 0,05 (limite autorizzato 0,1).

Questa evoluzione in forte riduzione delle concentrazioni della maggior parte degli inquinanti presenti nelle emissioni degli impianti di incenerimento ha determinato analoga evoluzione nella strumentazione e nel know how di rilevazione ed analisi da parte degli Enti di controllo e tra questi di Arpa Emilia-Romagna. Un esempio per tutti è costituito dalle diossine per le quali bisogna riuscire a misurare al camino concentrazioni di qualche millesimo di nanogrammi al metro cubo. Arpa Emilia-Romagna per queste analisi di laboratorio utilizza dal 2004 uno spettrometro di

massa a triplo quadrupolo GC/MS/MS per la ricerca di diossine e furani in tutti i comparti ambientali (emissioni, immissioni, siti contaminati, rifiuti, sedimenti e fanghi di depurazione). Per questi analiti la qualità del dato viene garantita attraverso l'applicazione dei metodi ufficiali quali: EPA 1613 e EN 1948, nelle parti di estrazione e purificazione e con la partecipazione a Test Interlaboratorio con enti nazionali quali ISPRA, UNICHIM e INCA. Ma siccome in questo ambito l'evoluzione continua, per adeguarsi ai livelli sempre più bassi di analiti da ricercare Arpa Emilia-Romagna sta provvedendo, con specifico e rilevante finanziamento per investimento da parte della Regione - particolarmente rilevante se rapportato alle attuali disponibilità di investimenti estremamente ridotta - a dotarsi della strumentazione adeguata per utilizzare anche la tecnica della spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRGC-HRMS) che è a tutt'oggi la tecnica analitica elettiva che viene utilizzata dai laboratori per analizzare matrici complesse sia di origine ambientale che biologica.

Il progetto Monitor di cui oggi pubblichiamo i primi Quaderni, ed il progetto SuperSito oggi in fase di piena realizzazione, costituiscono il terreno più significativo in cui il know how di Arpa, le performance strumentali e le procedure di cui è fornita stanno esprimendosi al massimo delle proprie possibilità. Di questo siamo molto grati ai nostri ricercatori impegnati in tutte le fasi, dal campionamento all'analisi di laboratorio, alla elaborazione dei dati, alla simulazione mediante modellistica matematica; questo solo per quanto riguarda i temi direttamente trattati in questo Quaderno. Questo segno di gratitudine reale e non formale va anche a tutti quei ricercatori, colleghi di Arpa o afferenti ad altre Istituzioni di Ricerca coinvolte, che hanno lavorato nei settori della Tossicologia, della Valutazione del Rischio, dell'Epidemiologia i quali con pari impegno, competenza e passione stanno sviluppando le parti di Monitor loro assegnate. Il tutto con la guida rigorosa, indipendente e di altissima qualità scientifica del Comitato Scientifico che la Regione ha voluto prevedere per il progetto Monitor ed al quale va un grazie sentito per come ha indirizzato, supervisionato e validato i lavori.





#### Mauro Rossi

Arpa Emilia-Romagna  
Responsabile Linea  
progettuale 2 Monitor

## Introduzione

Questo *Quaderno di Monitor* raccoglie gli esiti delle attività sperimentali relative alla qualità dell'aria in prossimità dell'inceneritore del Frullo di Granarolo dell'Emilia (BO), svolte nell'ambito della Linea progettuale 2 del progetto Monitor ("Organizzazione e realizzazione della sorveglianza ambientale nelle aree di indagine").

Il monitoraggio ambientale, le analisi chimiche sul particolato atmosferico e sul sistema acqua-suolo-pianta, le misure fisiche e le analisi statistiche dei dati hanno avuto il compito di aumentare la conoscenza della qualità dell'aria nelle zone circostanti gli impianti di incenerimento. A questo scopo sono stati valutati anche aspetti meno noti del particolato atmosferico, attraverso la ricerca di inquinanti e microinquinanti non monitorati per legge da Arpa nei controlli di routine.

Il *Quaderno* è diviso in due volumi.

Nel volume 1 sono riportati gli esiti delle due campagne di monitoraggio ambientale e delle analisi chimiche del particolato atmosferico raccolto in prossimità dell'impianto di incenerimento del Frullo.

Nel volume 2 sono presentati gli studi condotti con tecniche fisiche avanzate per ottenere una dettagliata analisi della distribuzione degli inquinanti ("Micrometeorologia e profili di concentrazione") e il monitoraggio relativo al contenuto di inquinanti organici e inorganici nel sistema acqua-suolo-pianta.

Sul sito web [www.monitor.it](http://www.monitor.it) (sezione "Risultati delle attività") sono disponibili tutti gli allegati che per motivi di spazio non possono essere qui riportati.

# 11 L'aerosol atmosferico: una breve introduzione

Con il termine *aerosol atmosferico* si indica una sospensione di particelle liquide o solide in aria<sup>1</sup>. I diametri tipici delle particelle disperse sono compresi fra alcuni nanometri (milionesimi di millimetro) e il centinaio di micrometri ( $100 \mu\text{m}=0,1 \text{ mm}$ ). A seconda delle dimensioni delle particelle, queste rimangono sospese in atmosfera per un periodo più o meno lungo e sono dunque capaci di percorrere distanze diverse sotto l'influenza dei moti atmosferici. In questa definizione sono incluse le polveri sospese, le esalazioni, il fumo, le nebbie, la fuliggine, ecc. Le particelle solide sospese in atmosfera possono avere le forme più diverse, da quasi sferiche o poliedriche a piatte o anche aghiformi. Per questo motivo si tende a descriverle facendo riferimento al diametro aerodinamico equivalente, definito come il diametro di una particella sferica di densità unitaria ( $1 \text{ g/cm}^3$ ) e comportamento aerodinamico uguale a quello della particella reale che si sta considerando. In questo modo risulta possibile effettuare utili macro categorizzazioni e giungere a precise definizioni operative delle polveri sospese<sup>2</sup>.

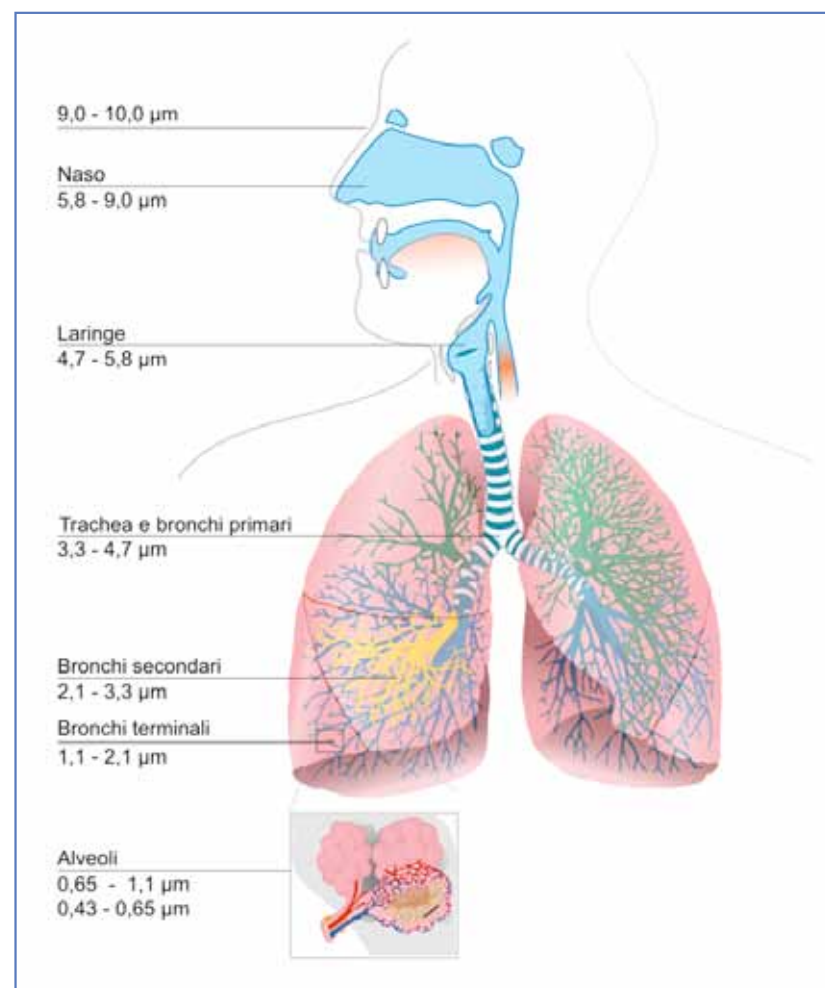
Approssimativamente possiamo definire  $\text{PM}_{10}$  il particolato con diametro aerodinamico equivalente inferiore a  $10 \mu\text{m}$  e, per analogia, si può parlare di  $\text{PM}_{2,5}$ ,  $\text{PM}_1$ , ecc. PM sta per *Particulate Matter*. Con PTS si indica l'insieme delle Polveri Totali Sospese. Dal punto di vista medico-epidemiologico, la frazione *particolato grossolano sedimentabile* di dimensioni superiori a  $10 \mu\text{m}$  non è in grado di penetrare nel tratto respiratorio in maniera apprezzabile, fermandosi quasi completamente al livello della laringe. Il  $\text{PM}_{10}$  è invece una *polvere inalabile*, capace cioè di superare tale limite (naso-laringe). Una sua frazione, compresa fra  $5$  e  $2,5 \mu\text{m}$ , penetra nell'albero respiratorio ma non raggiunge i bronchioli. Il  $\text{PM}_{2,5}$  è invece definita *polvere toracica* in quan-

1. In altre parole un aerosol è un colloide la cui fase continua è aeriforme e la fase dispersa è liquida e/o solida. Nel nostro caso la fase continua è l'aria.

2. PMx: la frazione di materiale particolato sospeso in aria ambiente che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale particolato di diametro aerodinamico di  $x \mu\text{m}$ , con una efficienza di campionamento pari al 50%.

to può penetrare in profondità nei polmoni. Dimensioni inferiori a questa definiscono la *polvere respirabile*, cioè in grado di raggiungere gli alveoli. La scelta di focalizzare l'attenzione su queste specifiche frazioni granulometriche delle PTS, da parte della comunità scientifica, è derivata proprio dalle peculiari caratteristiche di penetrabilità del tratto respiratorio da parte delle diverse classi dimensionali delle particelle.

**Fig.1.1** Penetrazione delle diverse frazioni di particolato nell'apparato respiratorio. (fonte: Wikipedia, autore: Mariana Ruiz Villarreal).



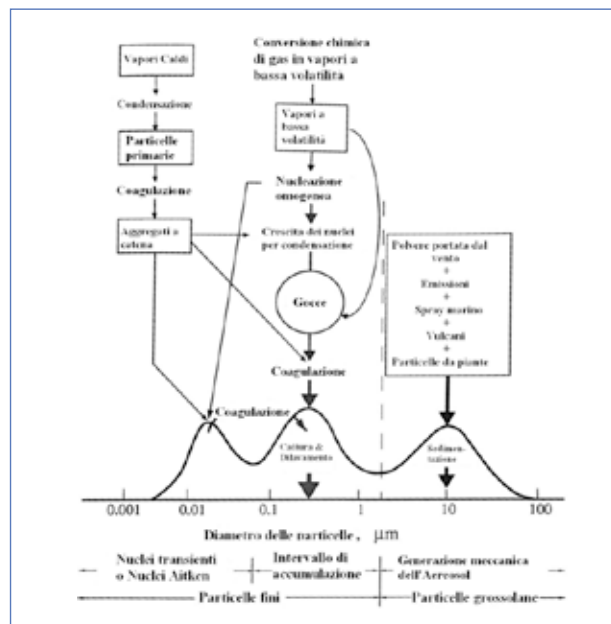
Le campagne di monitoraggio del Progetto Monitor hanno previsto sia il campionamento delle frazioni fini  $PM_{2,5}$  e  $PM_1$ , sia delle polveri PTS. Le frazioni fini sono state caratterizzate rispetto ad una grande quantità di parametri chimici, mentre il campionamento PTS, in associazione ad una spugna poliuretanica montata in serie al filtro, è stato utilizzato al solo scopo di valutare la concentrazione di diossine, furani e policlorobifenili.

Per capire meglio *cosa sono* le polveri sospese, occorre chiarire innanzitutto come esse si originano e come vengono rimosse dall'atmosfera. Le polveri sono presenti in atmosfera per due motivi: il primo ha per causa l'immissione diretta da sorgenti che le generano; la seconda ha per causa la chimica dell'atmosfera ed esse vi si trovano immesse per generazione diretta da reazioni chimiche e successive trasformazioni chimico-fisiche.

Queste due dinamiche di immissione di polveri in sospensione implicano una nuova classificazione delle polveri stesse: le polveri cosiddette *primarie* appartengono alla prima specie, e sono cioè quelle polveri che vengono immesse da una moltitudine di processi fisici (per esempio un sollevamento di sabbie), chimici (per esempio una combustione), biologici (per esempio un rilascio di polline) e di erosione e frammentazione della crosta terrestre; le polveri cosiddette *secondarie* appartengono alla seconda specie e sono unicamente prodotte da reazioni chimiche in atmosfera. Tali reazioni avvengono naturalmente a partire da precursori gassosi in essa presenti (anch'essi per svariati motivi). Questo significa che, anche nel caso non vi fosse nessuna sorgente diretta, sia essa naturale o antropica, le particelle continuerebbero ad esistere in atmosfera poiché generate naturalmente da processi chimici. Questi processi sono chiamati, in gergo scientifico, *g-to-p* ovvero processi di conversione da gas a particella (*gas to particle conversion*). Le particelle formate in questo modo sono ovviamente molto piccole e, collidendo fra loro, possono coagulare in particelle più grandi.

In Fig.1.2 è riportato un diagramma schematico della distribuzione della superficie delle particelle in un aerosol atmosferico in cui sono indicati i principali modi, le sorgenti di particolato e i meccanismi di formazione, trasformazione e di rimozione dello stesso (Seinfeld, J. H. e Pandis, S. N.).

**Fig. 1.2** Distribuzione schematica della distribuzione dell'area superficiale di un aerosol atmosferico (rielaborato dall'originale di Whitby e Cantrell, 1976). Nella figura sono indicati i modi principali, le sorgenti e i meccanismi di formazione e rimozione delle particelle.



Il particolato dunque si può trovare in atmosfera perché vi è stato immesso o vi si è formato. La dimensione del particolato è legata al modo di formazione dello stesso e al destino di accrescimento che subisce nella sua vita in sospensione. Maggiori sono le dimensioni delle polveri, maggiore è la velocità di sedimentazione e di rimozione dall'atmosfera. Materiale particellare già depositato può, tuttavia, essere risollevato a causa di eventi meccanici, ma si può considerare questo particolato alla stregua di una nuova immissione primaria.

Da queste informazioni risulta possibile affermare che:

1. il particolato atmosferico è un inquinante a due componenti: primario e secondario;
2. il rapporto di queste due componenti può variare nel tempo e nello spazio.

La conseguenza della prima affermazione implica che la composizione chimica delle singole particelle è legata sia al modo in cui le particelle sono state immesse o generate in atmosfera, sia da come si sono accresciute e quanto si sono accresciu-

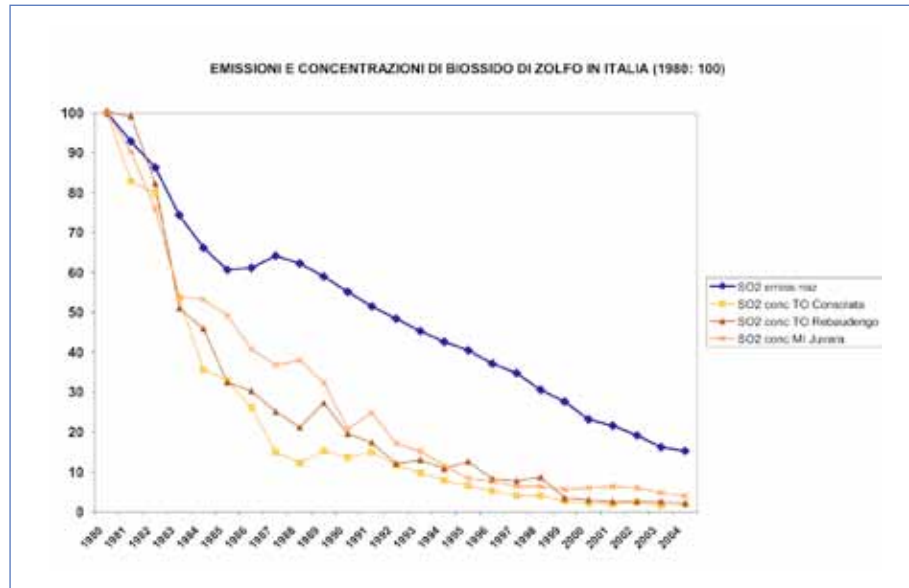
te. Quest'ultima affermazione implica, a sua volta, che la composizione media di un campione di particelle può essere diversa a seconda della *frazione granulometrica* osservata (PTS,  $PM_{2,5}$ ,  $PM_{10}$ ...).

Se inoltre immaginassimo di stare fermi in un punto dello spazio (ad esempio in una Stazione di Monitoraggio), rimane ora semplice capire come la composizione dell'aerosol in quel punto sia dipendente anche dalle condizioni meteorologiche. Questo perché le particelle possono essere trasportate dal vento da diverse direzioni e da differenti distanze in quanto, come abbiamo visto, la permanenza in atmosfera delle particelle è legata alla dimensione delle stesse. Infine sarebbe da evidenziare un ulteriore legame fra il diametro delle particelle dell'aerosol e il parametro meteorologico umidità relativa o ad esempio la rimozione di alcune classi dimensionali di particelle per cattura e dilavamento.

Detto questo, torniamo alle conseguenze dirette del fatto che il particolato atmosferico è la sovrapposizione di particelle primarie e secondarie. Gli inquinanti gassosi puramente primari come gli ossidi di zolfo o il monossido di carbonio sono stati ridotti, nel corso degli anni, da emergenza ambientale a problema marginale attraverso specifiche azioni riguardanti le emissioni delle sorgenti che le generavano. Osserviamo ad esempio l'andamento delle concentrazioni del biossido di zolfo ( $SO_2$ ) in atmosfera nel corso degli anni, e poniamolo in relazione all'andamento delle emissioni nello stesso periodo temporale (Fig. 1.3).

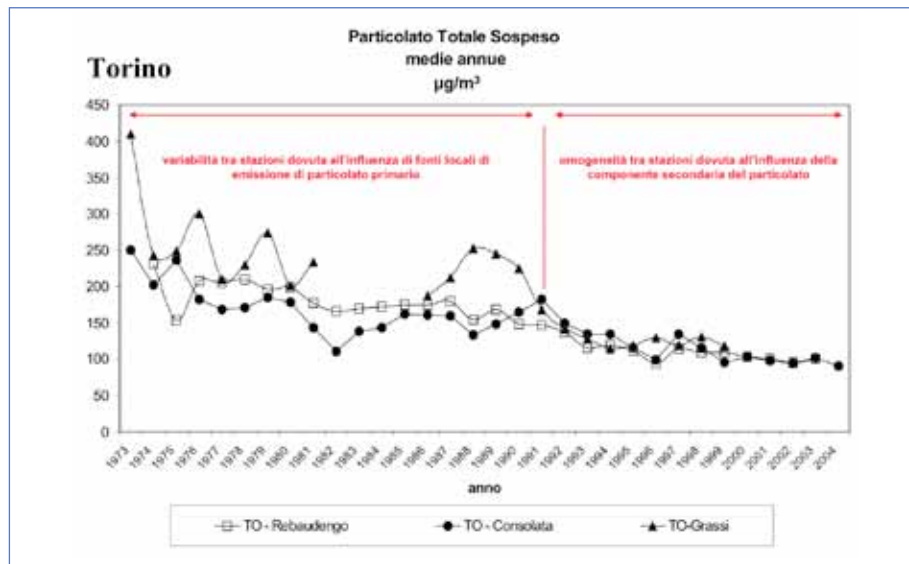
Com'è possibile notare, al diminuire della quantità relativa di sostanza emessa (linea blu), le concentrazioni in atmosfera diminuiscono. Attualmente questo inquinante non desta più preoccupazione.

**Fig. 1.3** Andamento relativo delle concentrazioni medie annuali in atmosfera in tre Stazioni fisse di misura del biossido di zolfo nel territorio torinese e delle emissioni nazionali dello stesso inquinante. I valori relativi sono posti uguali a 100 per l'anno 1980. (Cirillo M.C. e d'Anna C. - Seminario "Modelli per la qualità dell'aria negli Studi di Impatto Ambientale" 21-22-23 novembre 2007 Milano).



Passiamo ora ad esaminare l'andamento delle concentrazioni delle PTS nel tempo.

**Fig. 1.4** Serie storiche di Polveri Totali Sospese di tre Stazioni fisse nel territorio torinese. (Cirillo M.C. e d'Anna C. - Seminario "Modelli per la qualità dell'aria negli Studi di Impatto Ambientale" 21-22-23 novembre 2007 Milano)



In questa serie storica sono rappresentate tre centraline automatiche sul territorio torinese. Rebaudengo, Consolata e Grassi sono tre centraline con tipologia "traffico" in zona urbana, la prima a caratteristiche emissive industriali-residenziali, la seconda residenziali-commerciali, la terza residenziali-industriali-commerciali. Le concentrazioni in aria ambiente sono ben differenziate negli anni '70 e '80, segno che la qualità dell'aria, relativamente a questo parametro, era differente nelle tre postazioni a causa di fonti locali di emissione. Già dagli anni '90 le tre stazioni iniziano a mostrare fra loro una minore variabilità, fino a diventare quasi indistinguibili dai primi anni 2000. Le azioni volte a diminuire il particolato immesso in atmosfera hanno inciso sulla frazione primaria, facendo diventare sempre più importante la frazione secondaria nel bilancio complessivo delle PTS.

Il particolato primario emesso localmente ha mediamente una granulometria più elevata rispetto al secondario, come abbiamo visto precedentemente nella Fig. 1.2. Le frazioni più interessanti da monitorare ai fini epidemiologici e cioè le frazioni "fini" di PTS (ad esempio  $PM_{2.5}$  o  $PM_{10}$ ), contengono dunque una consistente quota di polveri secondarie.

È allora chiaro che il quadro interpretativo risulta altamente complesso, se il nostro scopo è quello di identificare con certezza la responsabilità di sorgenti locali di particolato fine. Come vedremo nelle sezioni successive, la valutazione di impatto di una sorgente potrebbe risultare più comprensibile se la sorgente stessa emettesse polveri con composizione chimica *peculiare* e *ben definita*, ovvero se si potesse identificare, all'interno delle polveri, una sostanza (o una classe di sostanze) "marker". Sarebbe inoltre necessario che tale sostanza fosse normalmente presente in aria a concentrazioni trascurabili, quando immessa da una qualunque altra fonte<sup>3</sup>, nello stesso ambiente in cui insiste la sorgente sotto studio.

3. In questo contesto, anche il semplice fondo, caratteristico dell'area di studio, può essere inteso come altra "fonte" di una determinata sostanza.



## 2 | Organizzazione delle campagne di monitoraggio

Le campagne di monitoraggio orientate all'impatto ambientale sono in genere organizzate al fine di confrontare scenari *"before-after"*. Poiché gli impianti di incenerimento in Emilia-Romagna non hanno subito preventive indagini in tal senso, non è possibile applicare tale metodologia, se non spegnendo fisicamente gli impianti per tutto il periodo di una prima campagna per poi effettuare una seconda ad impianti accesi. Se anche questo fosse possibile, sarebbe necessario rispettare un certo grado di omogeneità di eventi meteorologici per confrontare correttamente i due scenari; questa necessità potrebbe comportare un prolungamento della seconda campagna di misura, con i conseguenti costi. Le campagne di monitoraggio sono dunque state organizzate con un metodo alternativo, senza la necessità *"fisica"* di spegnere gli impianti.

Una osservazione di carattere generale, di cui tenere conto, è il fatto che l'impianto di incenerimento non si trova isolato ma immerso in un tessuto emissivo molto complesso, che genera un fondo di *"disturbo"* non omogeneo nello spazio e nel tempo. Questo deve essere studiato e valutato con attenzione, considerandone la magnitudine rispetto all'oggetto di studio (il *"segnale"* dell'inceneritore). Per evitare che l'interferenza del disturbo, impossibile da eliminare, renda inefficace lo sforzo sperimentale, si è pensato di disegnare un esperimento con *"campionamenti accoppiati"* in maniera da minimizzare il disturbo e massimizzare il segnale. Il problema è stato spostato sulla ottimizzazione della posizione delle stazioni di monitoraggio e dei periodi in cui tale monitoraggio fosse il più efficace possibile.

### Applicazione del metodo per l'inceneritore del Frullo

La metodologia applicata in questo lavoro è descritta approfonditamente e in maniera generale nel documento finale della Azione 1 (Linee Guida per la Realizzazione



della sorveglianza ambientale) e viene qui riassunta per punti operativi:

1. identificare le aree di massimo impatto dell'inceneritore e individuare l'ubicazione delle Stazioni rappresentative di queste aree, con indicazione dei periodi dell'anno di maggior ricaduta;
2. valutare gli impatti delle altre emissioni presenti nell'area e individuare l'ubicazione delle Stazioni di controllo dei massimi individuati al punto 1.

### 1. Aree di massimo e minimo - Posizionamento Stazioni

Per individuare le aree maggiormente impattate dal solo inceneritore (e le aree minimamente impattate), è stata eseguita una simulazione con il solo impianto di incenerimento come emissione attiva. È evidente che non è possibile effettuare *ex-ante* una simulazione modellistica dell'effettivo periodo di monitoraggio che si andrà poi ad effettuare sul campo, in quanto non sono note precisamente né le emissioni, né la meteorologia del periodo di monitoraggio stesso. Quindi come fare?

#### 1.1 Studio delle emissioni dell'inceneritore

Innanzitutto è stato effettuato uno studio delle emissioni per un periodo sufficientemente lungo (12 mesi) i cui risultati sono di seguito elencati.

- a. nel periodo osservato (1-3-2006 ÷ 28/2/2007) sono stati registrati:
  - 85% casi di *Impianto in Marcia* e
  - 15% di *Fermo Impianto*;
- b. le emissioni con *Impianto in Marcia* oscillano, per quasi tutto il tempo di osservazione, attorno ad un valore medio e subiscono saltuariamente valori "di picco" che si discostano anche notevolmente dai valori a regime, ma per episodi sporadici e limitati nel tempo; eliminando gli episodi "di picco", le emissioni medie orarie si distribuiscono in maniera *quasi-gaussiana*;
- c. non sono stati registrati andamenti periodici dei parametri di impianto: ad esempio non ci sono valori caratteristici stagionali o per giorni feriali / festivi.

#### Box 2.1

##### Caratteristiche fisiche dei camini dell'inceneritore del Frullo.

- 2 linee di incenerimento
- altezza: 80 m.
- diametro: 1,7 m.
- velocità media dei fumi: 18 m/s
- temperatura media dei fumi: 130 °C

Tenuto conto di queste osservazioni si è proceduto considerando le emissioni costanti per un periodo annuale di *365 giorni, per 24 ore al giorno*, assegnando quindi la stessa emissione anche ai periodi di *Fermo Impianto*. Lo scopo di questa analisi preliminare è quello di inquadrare le caratteristiche emissive dell'impianto, ed assumerlo sempre in funzione, al fine di ottimizzare gli altri parametri e cioè la posizione dei punti prelievo e il periodo di monitoraggio.

#### 1.2 Studio della meteorologia

In secondo luogo è stata valutata la meteorologia locale. È noto che dal punto di vista climatologico le condizioni meteorologiche di un dato luogo non variano in maniera importante di anno in anno, per anni vicini fra loro. Ad ogni modo possono esserci anni meteorologici che si discostano più di altri dalle condizioni definite come "caratteristiche" del luogo, e dunque si è fatta attenzione alla scelta dell'anno meteorologico "di riferimento", sul quale effettuare le valutazioni modellistiche.

Tale periodo, di lunghezza 12 mesi, non deve dunque essere necessariamente legato cronologicamente ai dati di emissione a disposizione, ma deve essere "rappresentativo" del clima locale, così come i parametri di impianto devono esserlo per quell'impianto in studio, trascurando eventuali "anomalie" emissive, che per la loro stessa natura, sono impossibili da predire.

I parametri per valutare le "anomalie" meteorologiche sono stati<sup>4</sup>:

- numero di giorni "stagnanti", cioè giornate senza pioggia (precipitazione inferiore a 0,3 mm) in cui l'*indice di ventilazione*<sup>5</sup> è inferiore a 800 m<sup>2</sup>/s;
- numero di giornate "calde", cioè con temperatura massima maggiore di 29°C.

Nel periodo 2002-2006 gli anni con minore presenza di mesi anomali (nessun mese anomalo) sono stati il 2004 e il 2005, ma il 2005 conteneva più dati meteo orari validi ed è stato scelto questo come anno di riferimento per il caso del *Frullo*.

#### 1.3 Simulazioni

In Fig. 2.1 sono riportate alcune simulazioni *long-term* (LT) effettuate nell'area del Frullo con il modello di dispersione ADMS-Urban della ditta CERC (Cambridge, UK).

4. Questi indicatori sono calibrati sui dati di Bologna, in base alle criticità rispettivamente per l'accumulo locale di PM<sub>10</sub> e per la formazione di ozono, ma si possono considerare utili in generale per l'individuazione di condizioni anomale che influenzano l'accumulo e la dispersione di inquinanti (vedi Annuario Ambientale Regionale 2006).

5. È definito come il prodotto dell'altezza di rimescolamento media giornaliera e dell'intensità media giornaliera del vento alla quota di 10 m.

La prima (a) mostra la simulazione effettuata nel completo anno meteorologico di riferimento. La seconda (b) nel semestre aprile-settembre, la terza nel semestre ottobre-marzo (c). Le distanze fra un anello e il successivo sono di 500 metri. Le mappe raffigurano i valori medi sui periodi di simulazione.

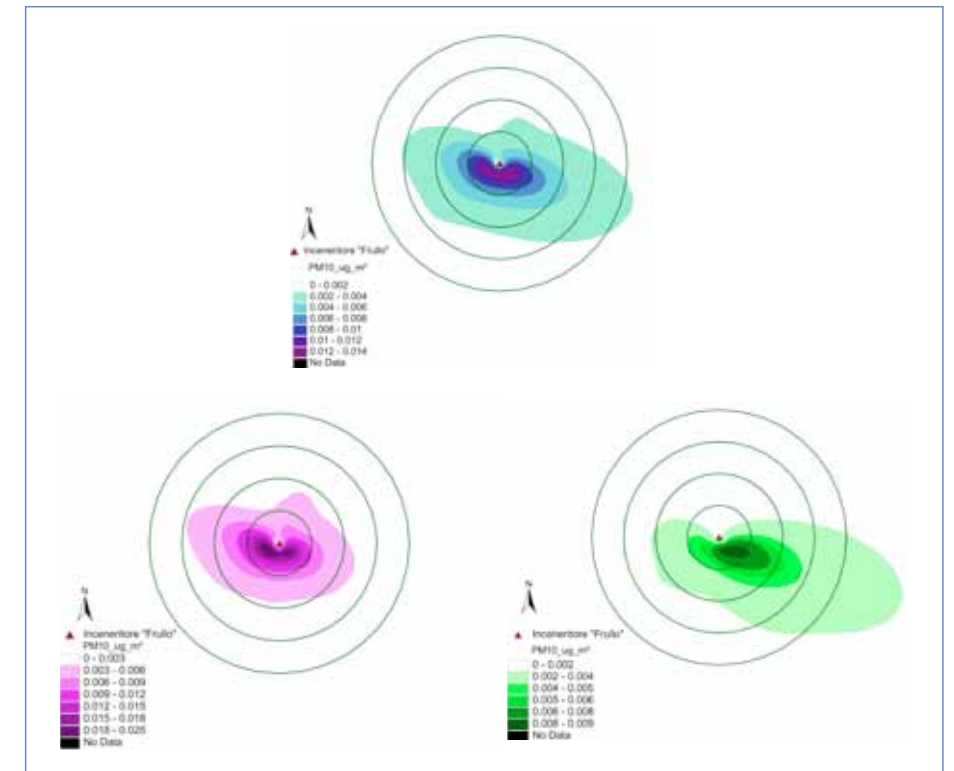
Le caratteristiche principali del modello utilizzato in questa fase sono descritte nel box sottostante:

### Box 2.2

#### Caratteristiche principali del modello ADMS-Urban

È un modello analitico stazionario avanzato di tipo gaussiano, con profilo verticale di concentrazione non-gaussiano in condizioni convettive; a differenza dei modelli gaussiani convenzionali non utilizza le classi di stabilità di Pasquill ma due parametri fisici misurabili che sono l'altezza dello strato rimescolato e la lunghezza di Monin-Obukhov. Gli algoritmi tengono conto della velocità del vento a seconda dell'altitudine, della turbolenza e della stabilità. Può gestire orografia mediamente complessa utilizzando un modulo basato sugli algoritmi del modello Flowstar. Può gestire la chimica degli ossidi di azoto (schema GRS) e degli ossidi di zolfo-solfato di ammonio (EMEP). Come molti modelli di matrice gaussiana soffre, però, il problema delle calme di vento e per valori di velocità del vento inferiori alla soglia di 0,75 m/s il modello riporta il valore a quello di soglia.

**Fig. 2.1** Simulazioni di polveri primarie emesse dall'Impianto del Frullo eseguite con ADMS-Urban 2.20 in tre periodi dell'anno di riferimento (2005): a) 12 mesi, b) aprile-settembre, c) ottobre-marzo. Gli anelli concentrici distano fra loro 500 m. Le mappe raffigurano i valori medi sui periodi.



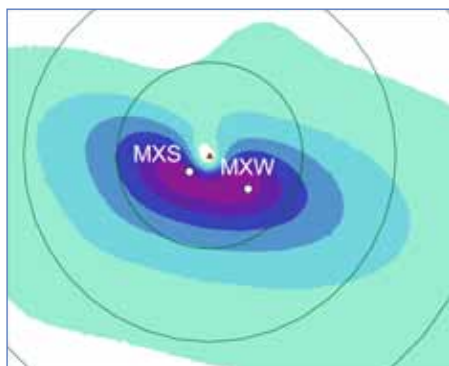
Dalle figure risulta evidente una caratteristica stagionale delle ricadute. In particolare i mesi “caldi” sono caratterizzati da ricadute più importanti in concentrazione e più limitate nello spazio, rispetto ai mesi “freddi”. La differenza “in peso” dei due semestri è tale da influenzare sensibilmente la morfologia della mappa media annuale, che assume una forma più simile alla mappa media “calda” rispetto a quella “fredda”.

Osserviamo la mappa annuale: è possibile individuare una regione di massima ricaduta. Tale area si situa nella parte sud di un intorno circolare di circa 300÷600 metri di raggio. È più prossima all'impianto nei mesi estivi, leggermente più distanziata nei mesi invernali, nei quali assume una forma leggermente polarizzata verso est-sud est (“lobo”).

La stazione dovrà essere posizionata all'interno di tale area, compatibilmente con i criteri tecnici e i vincoli reali (posizione di ostacoli come edifici, vegetazione, ecc. o posizione di rilevanti sorgenti di particolato, come strade, parcheggi, ecc.; possibili-

tà di utilizzo di suolo pubblico o privato, o altri criteri di fattibilità e praticità). Nell'area di massimo impatto del *Frullo* sono state posizionate due stazioni che chiameremo MXW e MXS<sup>6</sup>. Le posizioni sono riportate in Fig. 2.2, in sovrapposizione alla simulazione media annuale.

Fig. 2.2 Posizione delle due stazioni di massimo impatto dell'inceneritore del Frullo.



### Box 2.3

#### Posizionamento di una Stazione - riflessioni generali

Osservando le mappe di ricaduta di una sorgente con emissione costante nel tempo, eseguite su differenti periodi temporali, sorgono spontanee alcune riflessioni. Quando si effettuano simulazioni long-term di periodi temporali via via più corti, le forme delle ricadute medie sul periodo possono discostarsi sensibilmente fra loro. Rispetto ai nostri scopi, questo fatto può influire sulla giusta localizzazione di una Stazione: se per un ipotetico monitoraggio di un anno è abbastanza lecita una posizione, essa non lo sarà con lo stesso grado di certezza per un periodo di sei mesi e, tanto meno, per periodi inferiori (di solito molto inferiori, per una campagna di monitoraggio). Se mantenessimo fissa una posizione, ottimizzata per un breve periodo di un certo anno, evidentemente potremmo incontrare anni più "fortunati" (che hanno una meteorologia simile, nello stesso periodo, all'anno scelto come "di riferimento"), e anni "meno fortunati", che semplicemente hanno una meteorologia diversa. È ovvio che man mano che si estende il periodo di monitoraggio, si avranno più probabilità di successo nella buona collocazione della Stazione, in quanto sarà più facile che si raggiunga una "statistica" di eventi meteorologici comparabile, per anni diversi, allo stesso periodo dell'anno scelto come riferimento. La struttura delle mappe sarebbe influenzata maggiormente, ma questo è ovvio, se, in aggiunta, la sorgente che si vuole studiare soffre di severe fluttuazioni emissive nel tempo, di saccoppiate fra le simulazioni e il periodo di monitoraggio reale.

6. Si considerino per adesso i nomi di questi punti come delle semplici etichette. La scelta di tali etichette verrà spiegata in seguito.

Di converso, l'area ad "impatto trascurabile" dell'inceneritore sarà quella delimitata dall'interfaccia fra le gradazioni di colore ed il colore bianco, sempre osservando le simulazioni long-term (Fig. 2.1 a, b e c). Sarà comunque possibile definirla accuratamente, decidendo una soglia massima di concentrazione arbitraria ma comunque ragionevolmente "piccola" rispetto alle aree maggiormente impattate.

#### 1.4 Periodi di maggior impatto

Valutiamo quali sono i periodi di massimo impatto. Utilizzando simulazioni short-term (ST), cioè simulazioni che hanno in uscita le concentrazioni medie orarie sui punti recettori MXW e MXS, si possono calcolare le serie temporali degli impatti dell'inceneritore sui punti medesimi. In questo modo è possibile individuare, lungo tutto il corso dell'anno, quando si hanno le maggiori ricadute per questi punti recettori. A tale scopo è stata messa a punto una applicazione in ambiente Windows che ordina il numero degli eventi in cui si hanno le maggiori ricadute dall'inceneritore, a partire da un output ST. In uscita da questo programma si ottengono le frequenze dei primi 500 eventi di un'ora, sugli 8760 eventi orari presenti nei 12 mesi di simulazione.

Questi 500 eventi, maggiormente significativi dal punto di vista immissivo, sono stati caratterizzati dal punto di vista meteorologico a partire dallo stesso file meteo utilizzato nella simulazione. Da questi risultati si possono trarre le prime conclusioni: per questo tipo di impianto le ricadute nei punti recettori scelti avvengono soprattutto nei mesi estivi, nelle ore centrali della giornata, caratterizzate da venti deboli, elevati valori di  $H_{mix}^7$ ; in altre parole in condizioni di elevato rimescolamento termico. Queste caratteristiche sono state monitorate dunque per tutto il periodo delle campagne per garantire una certa quantità di eventi favorevoli alla raccolta di materiale proveniente dall'inceneritore in quelle stazioni.

Poiché le campagne sono state organizzate con campionamenti di 48 ore, si sono valutati anche i periodi maggiormente critici su questa base temporale.

#### 2. Aree di controllo - Posizionamento Stazioni

Una volta definiti sul territorio i punti "di massimo" e studiate le condizioni meteorologiche di ricaduta, si è proceduto alla definizione dei punti "di controllo". Per poter giungere a questa assegnazione è stato necessario uno studio modellistico di tutte le altre fonti emissive. In questo lavoro sono state prese in considerazione le seguenti fonti di emissione:

7. Altezza dello strato rimescolato o spessore dello strato limite planetario - PBL (Planetary Boundary Layer).

- traffico veicolare
- traffico off-road e allevamenti
- riscaldamento domestico
- industria e produzione energia

e non si sono considerati:

- i valori di concentrazione del fondo
- le condizioni al contorno del dominio
- la chimica dell'atmosfera.

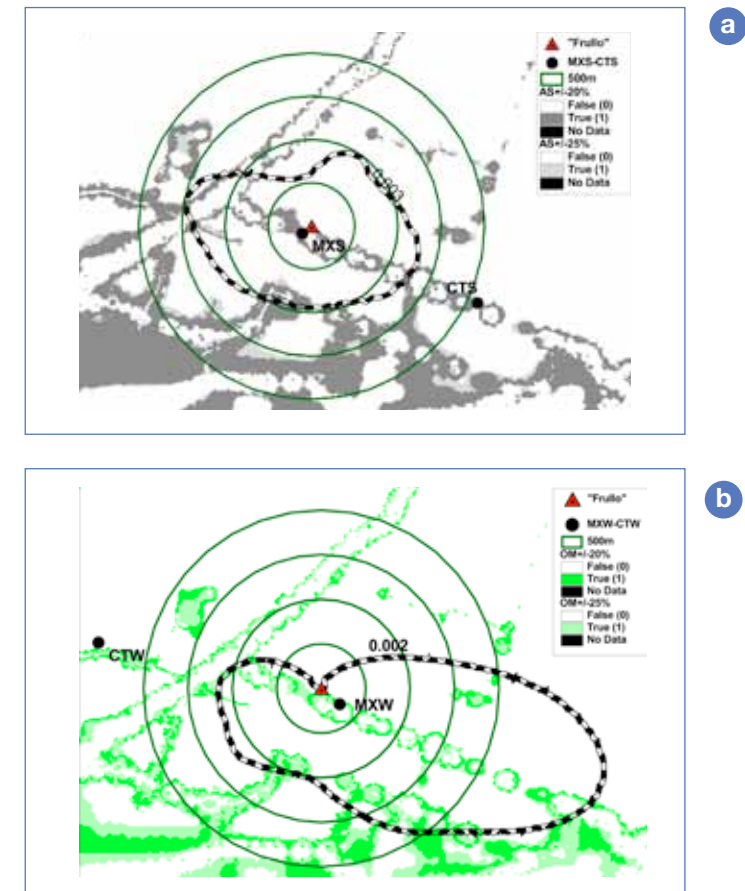
La simulazione su cui lavorare per definire la collocazione dei punti di controllo, è una simulazione comprendente “tutte le fonti tranne l'inceneritore”, ovvero è stato “spento” il solo impianto di incenerimento. Una volta effettuata questa simulazione, i cui dettagli tecnici sono illustrati nel documento finale della Azione 3 (Applicazione del modello ADMS-Urban alle aree con presenza di inceneritori RSU), si sovrappone a questa mappa una delle Stazioni di maggior ricaduta precedentemente individuata sul territorio.

Nelle coordinate della Stazione si calcola il valore di concentrazione generato da tutte le altre fonti. Si sceglie un margine di tolleranza di concentrazione e si individua un'area che abbia concentrazione compresa all'interno del margine di tolleranza stesso. Quest'area è una superficie in cui le immissioni delle altre sorgenti sono simili all'impatto delle stesse sorgenti nel punto di massimo che stiamo considerando. Se sovrapponiamo l'isolinea di impatto trascurabile a quest'area, si individua una porzione di territorio influenzata da tutte le sorgenti, tranne l'inceneritore, nello stesso modo del punto di massimo di ricaduta, entro il margine di tolleranza scelto. È qui che deve essere posizionata la Stazione di controllo<sup>8</sup>. Nel caso del *Frullo*, il margine di tolleranza che si è dovuto utilizzare, al fine di individuare i punti di controllo e rendere possibile il monitoraggio, è stato del 25% circa.

In Fig. 2.3 si riportano i risultati di questo procedimento con sovrapposte le isolinee di impatto trascurabile dell'inceneritore, relativamente al semestre caldo (a) e freddo (b).

8. Se si sovrappone l'isolinea di impatto trascurabile a quest'area e si ha intersezione nulla, oppure non è possibile, per i sovraccitati criteri tecnico-pratici, individuare una postazione di monitoraggio, occorre rimodulare il valore del margine di tolleranza.

Fig. 2.3 Simulazioni periodo a) caldo (aprile-settembre) e b) freddo (ottobre-marzo) con meteorologia di riferimento (2005). Sono sovrapposte le isolinee a bassa concentrazione per le simulazioni “solo inceneritore”, negli stessi periodi.

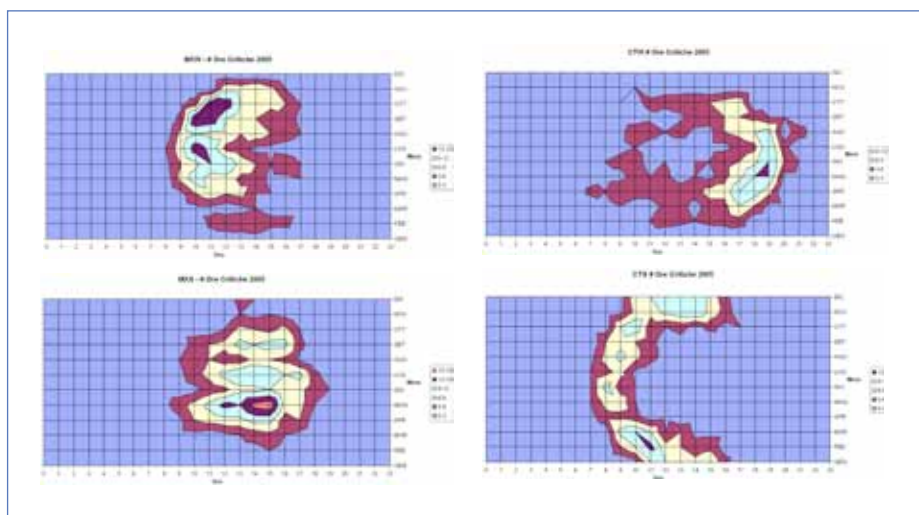


In questo progetto è stato deciso di effettuare due campagne di monitoraggio, una estiva e una invernale. Osserviamo nuovamente le Figg. 2.1 e 2.3. Sebbene entrambi i punti di massimo siano impattati soprattutto nel periodo estivo, il massimo MXW appartiene anche all'area di massimo impatto del semestre freddo. In conclusione l'accoppiamento massimo-controllo dei quattro punti è stato ottimizzato per i due semestri, trattando i due massimi come fossero appartenenti a due “lobi” separati. È comunque da ricordare che le concentrazioni al suolo di immissioni dall'inceneritore, nel periodo invernale, sono molto più basse rispetto a quelle estive (legende delle mappe di Fig. 2.1). Dalla Fig. 2.3 risulta chiaro che, sebbene CTW sia ancora un buon controllo nel periodo estivo, ciò non è altrettanto vero per CTS durante il periodo invernale.

In MXW sono stati installati molti strumenti (è stato definito, durante i periodi di campagne, “Supersito”). Su questo punto e il suo controllo verranno orientati in maniera più decisa i nostri sforzi di analisi di campioni.

Nella figura seguente (Fig. 2.4) sono stati messi a confronto i valori calcolati (simulazioni ST) di concentrazioni al suolo nei quattro punti (massimi e controlli), nell’arco dell’anno di riferimento (2005). Come si può notare vi è un forte disaccoppiamento temporale su base oraria degli episodi di ricaduta.

**Fig. 2.4** Confronti diretti tra le frequenze di accadimento degli episodi “critici orari” nei punti di massimo e nei relativi punti di controllo.



Si ricordi che, nella valutazione delle frequenze temporali di ricaduta (“episodi critici”), sono stati considerati i primi 500 eventi orari in ordine di importanza relativa, cioè in ogni immagine della Fig. 2.4 sono rappresentati i primi 500 episodi più critici *per ogni Stazione*. Rimane ovvio che le concentrazioni medie annuali nei punti MXS e MXW possano differire dalle concentrazioni medie nei punti CTS e CTW.

Alla luce delle simulazioni effettuate è possibile fare alcune osservazioni.

1. È interessante osservare i rapporti fra le immissioni di tutte le fonti e le immissioni del solo inceneritore. Consideriamo i calcoli sulle coordinate MXW riportati in Tab. 2.1.

Sulla base di quanto esposto è possibile scegliere le postazioni e i periodi di monitoraggio al fine di migliorare, almeno in linea teorica, il rapporto “segnale/disturbo”,

**Tab. 2.1** Immissioni primarie di polveri in MXW, calcolate per le diverse sorgenti del dominio del Frullo.

Periodo (2005)	Inceneritore [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	Tutte le fonti	Rapporto
Anno	0.014	2.9	0.0048
Semestre caldo	0.025	2.4	0.010
Semestre freddo	0.009	3.4	0.003

dove il segnale, come abbiamo detto, è il segnale dell’inceneritore. Ma la stima delle polveri primarie immesse extra-inceneritore è comunque di due ordini di grandezza superiore a quella dell’inceneritore, nello stesso dominio.

È da ricordare infine che nella stima “tutte le fonti” non è stato considerato il fondo; questo è importante soprattutto per misure di polveri “fini” ( $\text{PM}_{2.5}$ ,  $\text{PM}_{10}$ ) e dunque i valori che si possono rilevare “sperimentalmente” sul campo, saranno ancora più elevati di quelli simulati, facendo crollare maggiormente i rapporti sopra riportati, a sfavore del segnale dell’inceneritore.

Considerando quanto detto, è chiaro che le valutazioni non possono essere basate solo su misure gravimetriche di concentrazioni di polveri, ma devono basarsi su analisi chimiche, anche molto sofisticate. La condizione ideale per “esaltare” il rapporto “segnale/disturbo” accade quando una sostanza è emessa principalmente dall’inceneritore, rispetto alle emissioni limitrofe e al fondo; cioè quando esiste una sostanza “marker” dell’impianto, e tale sostanza è rilevabile nei campioni ambientali nel territorio circostante l’impianto.

Si potrebbe giungere a conclusioni simili anche osservando l’inventario delle emissioni delle sorgenti considerate in questo studio. A tale riguardo sono di seguito riportati i dati di emissione nel dominio di calcolo. In particolare in Tab. 2.2 sono descritti i dati in tonnellate/anno di  $\text{PM}_{10}$  ed  $\text{NO}_x$  emessi dalle principali sorgenti presenti sul territorio, e che sono state prese in considerazione nelle simulazioni precedentemente menzionate. La Fig. 2.5 riporta invece gli stessi dati come percentuali. Risulterebbe già chiaro che l’inceneritore emette in ambiente una quantità in massa molto modesta rispetto alla somma delle quantità emesse dalle altre sorgenti. Sebbene non sia possibile spingersi alle valutazioni precedentemente raggiunte considerando le immissioni nel massimo di ricaduta dell’inceneritore, già con semplici valutazioni emissive si dovrebbe sospettare l’insufficienza della valutazione gravimetrica e la necessità di individuare un “marker” specifico.

**Tab. 2.2** Emissioni in tonnellate per anno [t/a] per le sorgenti considerate nel dominio di calcolo.

Sorgente	Nox [t/a]	PM <sub>10</sub> [t/a]
Riscaldamento	131.9	5.12
Industrie	91.7	62
Traffico	1935.8	168.4
Traffico off-road	59.7	9.42
Inceneritore	122.3	1.81

**Fig. 2.5** Grafici a torta delle emissioni nel dominio di calcolo.

2. Osserviamo i grafici di Fig. 2.4. Come si può vedere, per simulazioni su base oraria i punti di massimo e di controllo sono molto ben disaccoppiati fra loro, almeno su base teorica (limiti del modello matematico e della conoscenza della realtà). Questo, in altre parole, significa che un'ora critica per il massimo MXW non è critica per il suo controllo CTW e viceversa.

Quindi il massimo rendimento di una campagna orientata a discriminare il più possibile il contributo dell'inceneritore, prevederebbe la raccolta non solo in determinate posizioni spaziali (siti max-controllo) e periodi dell'anno (mesi estivi), ma anche in determinate ore del giorno (ore centrali della giornata estiva). In altre parole, se fosse possibile aumentare la risoluzione temporale della campagna e avere serie storiche su base oraria, sarebbe possibile isolare i momenti più "impattati" da quelli "meno

impattati" dall'inceneritore, eseguendo una simulazione a posteriori, con le emissioni e la meteorologia reale registrata durante la campagna. Le nostre campagne, invece, per motivi legati al numero e alla sensibilità strumentale delle analisi chimiche, sono state organizzate su base bigiornaliera allo scopo di raccogliere sufficienti quantità di particolato. I campioni analitici dunque sono integrati su 48h cioè due dì (con alcune ore che hanno probabilità più alta di portare al punto recettore un buon contributo della sorgente di nostro interesse), e due notti. Questo effetto rende i campioni "impattati" meno "differenti" di quelli "non impattati", rispetto alle valutazioni su base oraria. Maggiore sarà il tempo di campionamento, maggiore sarà l'effetto "appiattimento".

## Progettazione sul campo

### Stazioni di monitoraggio del Frullo

Nel primo paragrafo di questo capitolo abbiamo visto come sono state posizionate sul territorio le coppie "massimo-controllo" relativamente al caso del *Frullo*. Il Progetto Monitor ha sempre previsto, sin dalla prima stesura (2007), un certo numero di siti di monitoraggio, oltre ai "massimi" e ai "controlli", per un totale di nove Stazioni (Regione Emilia-Romagna, 2008).

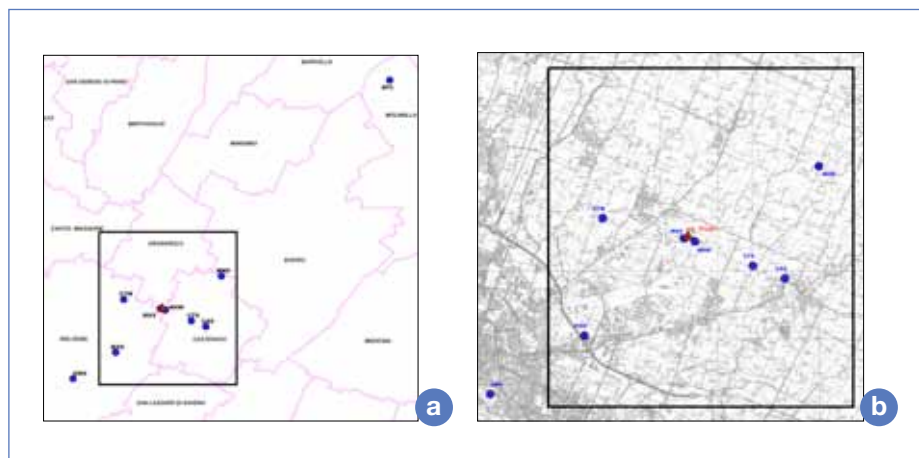
In Tab. 2.3 sono riportati i nomi, i nomi brevi e il Comune di appartenenza, la tipologia di tutti i punti di prelievo e dei campioni prelevati nei 9 siti di monitoraggio; nella Fig. 2.6 a,b gli stessi sono invece riportati sulla mappa.

Max1 e Max2 e i relativi controlli sono stati definiti secondo la metodologia descritta precedentemente. I siti di prelievo "massimo del dominio" e "minimo del dominio" si riferiscono a zone definite come tali dalla simulazione ADMS "tutte le fonti".

**Tab. 2.3** Stazioni di monitoraggio del Frullo.

Punto di indagine	Nome breve	Comune	Tipologia di campioni	Tipologia di campioni
1. Frullo est - Supersite	MXW	Granarolo	PTS-Puf, PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>1</sub>	zona massimo ricaduta inceneritore - max1
2. Calamosco	CTW	Bologna	PTS-Puf, PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>1</sub>	controllo del max1
3. Pianeta	MXD	Bologna	PTS-Puf, PM <sub>2.5</sub> , PM <sub>1</sub>	zona massimo del dominio
4. Margherita	GMA	Bologna	PM <sub>2.5</sub>	area urbana
5. Veduro	MND	Castenaso	PM <sub>2.5</sub>	zona minimo del dominio
6. Frullo ovest	MXS	Granarolo	PM <sub>2.5</sub>	zona massimo ricaduta inceneritore - max2
7. Frullo 19-F19	CTS	Castenaso	PM <sub>2.5</sub>	controllo del max2
8. Castenaso	CAS	Castenaso	PM <sub>2.5</sub>	area suburbana
9. San Pietro Capofiume	SPC	Molinella	PM <sub>2.5</sub>	area rurale

**Fig. 2.6** a) Posizione delle stazioni di monitoraggio delle campagne “Frullo”; le linee rosa rappresentano i confini comunali; b) posizione delle prime otto stazioni (cfr. Tab.3). Il rettangolo nero rappresenta il confine del dominio di simulazione, di larghezza 8 km ed altezza 9 km.



La strumentazione utilizzata per il campionamento del particolato per le due campagne (PM<sub>1</sub>-PM<sub>2,5</sub>-PTS alto volume) è descritta nella tabella seguente (Tab. 2.4); i dettagli tecnici degli strumenti sono riportati in allegato A, assieme ad una breve descrizione.

**Tab. 2.4** Caratteristiche principali degli strumenti utilizzati per il prelievo delle polveri atmosferiche destinate ad analisi chimiche.

Particolato	Strumento		
	Modello	Fornitore	Supporti
PM <sub>1</sub>	Skypost PM	TCR Tecora	Filtro Ø=47 mm
PM <sub>2,5</sub>			
PTS	Echo HiVol		Filtro Ø=102 mm e PUF

### Campionamento

Nella Tab. 2.5 sono descritte sinteticamente le posizioni degli strumenti raccoglitori di particolato destinato alle analisi chimiche. Le tabelle sono schematiche, nel senso che descrivono che tipo di particolato viene raccolto, ma non entrano nello specifico sul numero di strumenti effettivamente presenti. Ad esempio, nella Stazione 1 (MXW) sono presenti in realtà 3 campionatori Skypost PM<sub>2,5</sub>, due destinati alle analisi chimiche, uno destinato a raccogliere particolato per test di cancerogenesi e mutagenesi (Lina Progettuale 5). I campionatori dunque, in alcune stazioni, si trovano “accoppiati”. Questo fatto rende possibile alcune considerazioni statistiche che saranno discusse più avanti e i cui dettagli tecnici sono riportati in Appendice B.

**Tab. 2.5** Disposizione degli strumenti sul campo di indagine.

Punto di indagine	Nome breve	Skypost PM <sub>2,5</sub>	SkypostPM <sub>1</sub>	HiVol PTS
1. Frullo est - Supersite	MXW	✓	✓	✓
2. Calamosco	CTW	✓	✓	✓
3. Pianeta	MXD	✓	✓	✓
4. Margherita	GMA	✓		
5. Veduro	MND	✓		
6. Frullo ovest	MXS	✓		
7. Frullo 19-F19	CTS	✓		
8. Castenaso	CAS	✓		
9. Sanpietro Capofiume	SPC	✓		

I campionamenti ad alto volume, eseguiti su filtro Ø=102 mm e PUF (spugna poliuretana), sono orientati alle analisi dei soli microinquinanti organici, diossine e policlorobifenili, con una frequenza di campionamento di 2+2+3 giorni/settimana.

I campioni relativi a 2+2 giorni, dopo indagine gravimetrica, sono uniti per un'unica determinazione chimico-analitica.

I restanti campionamenti (Skypost PM<sub>1</sub> e PM<sub>2,5</sub>) sono tutti di 24 h. Una volta effettuata la gravimetria, le indagini analitiche sono state condotte su due campioni di 24 h (48 h consecutive), a parte i campioni PM<sub>2,5</sub> provenienti da MXW, che sono stati invece analizzati sui filtri di 24h.

La durata delle campagne di monitoraggio è stata la seguente:

- I campagna, stagione calda: dal 2/6/2008 al 24/7/2008; per brevità sarà anche chiamata campagna “S” (*summer*);
- Il campagna, stagione fredda: dal 14/1/2009 al 13/3/2009; per brevità sarà anche chiamata campagna “W” (*winter*).

Nella seguente Tab. 2.6 è riportato il numero dei campioni destinati alle analisi chimiche e raccolti nelle due campagne; questi campioni sono stati divisi, per i casi PM<sub>1</sub> e PM<sub>2,5</sub>, in quattro aliquote che sono state inviate a diversi laboratori secondo lo schema illustrato in Appendice A.

Le analisi effettuate sul particolato PM<sub>1</sub> e PM<sub>2,5</sub> sono state:

- metalli e loro frazione idrosolubile;
- idrocarburi policiclici aromatici e loro nitro-derivati, alcani lineari a catena lunga, zuccheri, acidi carbossilici e bicarbossilici;
- carbonio totale e idrosolubile;
- anioni e cationi.

**Tab. 2.6** Numero di campioni per le analisi chimiche o biologiche delle campagne Monitor

Stazione	I campagna (2/6/2008-24/7/2008)				II campagna (14/1/2009-13/3/2009)				Totale
	PM <sub>2,5</sub>	PM <sub>1</sub>	HiVol PTS	PM <sub>2,5</sub> LP5	PM <sub>2,5</sub>	PM <sub>1</sub>	HiVol PTS	PM <sub>2,5</sub> LP5	
MXW	54	27	14	1	56	29	12	1	194
CTW	27	26	11	1	27	29	13	1	135
MXD	28	27	13		29	29	13		139
GMA	25			1	29			1	56
MND	28				29				57
MXS	27				29				56
CTS	27				29				56
CAS	27				29				56
SPC	10			1	10			1	22
TOT	253	80	38	4	267	87	38	4	771
	375				396				

### Controlli e verifiche durante le campagne

Durante lo svolgimento delle campagne sono stati attivati dei sistemi di **controllo** “off-line” dell’andamento delle campagne stesse che hanno previsto:

1. la pubblicazione di un bollettino meteo giornaliero a cura del Servizio Idro-Meteo-Clima di Arpa (SIMC), visibile a tutti i collaboratori, contenente i parametri meteorologici più importanti per la valutazione della ricaduta;
2. periodiche simulazioni ADMS-Urban Short Term sulle Stazioni di Monitoraggio per verificare la numerosità degli episodi “critici” nei punti recettori (Stazioni).

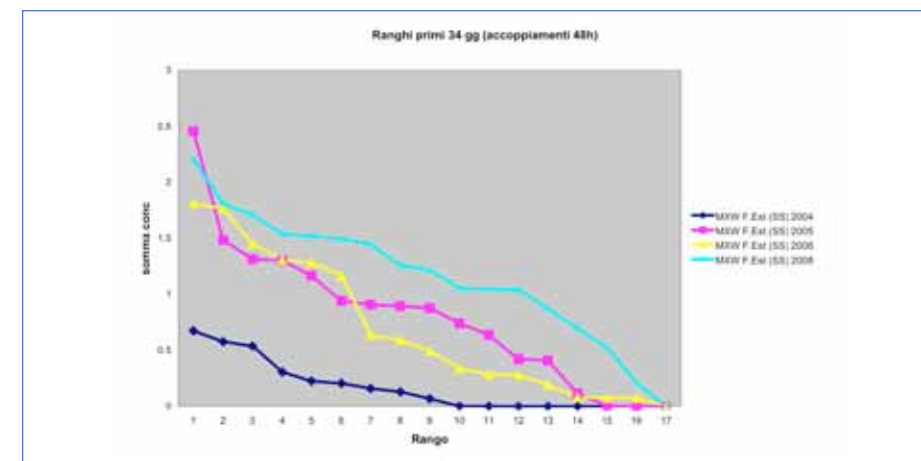
Infine, a conclusione della campagna, si è proceduto ad una **verifica** della effettiva distribuzione media della ricaduta per mezzo di simulazioni modellistiche Long Term sul periodo complessivo della campagna.

Il motivo per il quale sono state intraprese queste pratiche di controllo, dovuto al fatto che sia le posizioni che i periodi di monitoraggio, sono frutto di valutazioni effettuate a priori e valide in linea di principio per l’anno di riferimento (2005). Se la meteorologia presente nel periodo di monitoraggio reale fosse molto differente dalla meteorologia dello stesso periodo dell’anno preso come riferimento, si correrebbe il rischio di non avere la ricaduta prevista nelle coordinate in cui sono state posizionate le Stazioni di Monitoraggio (Box 2.3).

Nel caso in cui le condizioni meteorologiche fossero state molto diverse dall’anno di riferimento si sarebbe potuto decidere se prolungare le campagne nel caso in cui non si fosse verificato il raggiungimento del limite minimo di impatto prefissato prima delle campagne stesse. Tale limite è stato arbitrariamente fissato nel 10% di ore di ricaduta nel punto recettore definito come massimo, per il periodo dell’anno considerato “più critico” per gli impatti della sorgente. (Per una campagna estiva di circa due mesi devono verificarsi non meno di 70 episodi orari di ricaduta).

Poiché le analisi chimiche sono state effettuate principalmente su campioni di 48h, risulta necessario monitorare anche “l’accumulo” su questa base temporale<sup>9</sup>. Nella figura seguente si riporta uno studio sulle ricadute accumulate nelle 48 h durante le campagne S (in particolare durante i primi 17 periodi di osservazione, ovvero i primi 34 giorni di campagna).

**Fig. 2.7** Valutazioni di controllo sulla Campagna di Monitoraggio S (2008). Somme delle concentrazioni orarie dei primi 17 periodi di 48h, ottenute dalla simulazione ADMS-Urban ST sulle coordinate MXW al 34° giorno di campagna, ordinate in senso decrescente. Confronti con l’anno di riferimento (2005) e gli anni limitrofi ad esso, per lo stesso periodo.



I valori sono ordinati per magnitudo; si noti come il 2008 sia stato un anno migliore dello stesso 2005 per quanto riguarda la scelta del punto 1-Frullo Est (Supersite) MXW. In questo caso le emissioni della Sorgente nelle diverse simulazioni sono le stesse per tutti gli anni a confronto. A campagna conclusa sono state effettuate sia simulazioni ADMS-Urban Long-Term che simulazioni Lapmod (Enviroware). Lapmod è un modello lagrangiano tridimensionale acquisito proprio in ambito del Progetto Monitor da questa stessa Linea Progettuale e gestito dall’Azione 4. Una breve descrizione di questo modello si trova nel Box 2.4. Per la descrizione della catena modellistica completa si rimanda invece alla Relazione della Azione 4.

9. Alle domande: «qual è il campione di 48h più impattato dall’inceneritore?»; «è possibile stilare una classifica di campioni “più impattati” di altri?» abbiamo cercato di dare risposta costruendo un indicatore (I) che “integrasse”, cioè accumulasse la sostanza proveniente dall’inceneritore, sul filtro stesso. A partire dai dati di output orari di un qualunque modello di dispersione, per le coordinate scelte dall’operatore, il valore sommatoria di concentrazioni sul periodo di interesse è un buon indice di accumulo di materiale proveniente dalla sorgente simulata, nelle coordinate scelte. Se ordiniamo i risultati dal più alto al più basso, otteniamo una “lista di priorità” dei campioni più impattati. Nel confronto con la meteorologia di riferimento, si sono raccolti, per le coordinate MXW, campioni più impattati dall’inceneritore durante la campagna reale, rispetto alla campagna “di riferimento” simulata (2005) e anche rispetto alle eventuali campagne simulate negli anni adiacenti all’anno di riferimento (2004 e 2006). Si rimanda all’Appendice C per ulteriori chiarimenti.



**Box. 2.4****Caratteristiche principali del modello Lapmod**

Lapmod è un modello lagrangiano a particelle, tridimensionale e non stazionario, adatto a simulare la dispersione in atmosfera di sostanze inerti (non chimicamente reattive) emesse sia in fase gas che aerosol. Le particelle utilizzate per il calcolo sono spostate per effetto del vento e della turbolenza atmosferica. Ciascuna particella trasporta una frazione della massa d'inquinante emessa e ad ogni istante è possibile calcolare la concentrazione in corrispondenza dei punti recettori considerando la massa delle particelle. La parametrizzazione della turbolenza dipende dalle condizioni di stabilità: in condizioni neutre e stabili la turbolenza verticale è gaussiana, mentre in condizioni convettive è non-gaussiana; la turbolenza orizzontale è invece sempre gaussiana. Rispetto al modello ADMS-Urban non ha limitazioni sulla velocità minima del vento ma non considera la chimica degli inquinanti e richiede una meteorologia tridimensionale e completa sul periodo di simulazione.

Lapmod ha il pregio di gestire in esplicito le calme di vento, una condizione meteo non rara sul territorio oggetto di queste campagne. In Fig. 2.8 sono riportati i dati delle rose dei venti per i periodi di campagna (dati Calmet) e in Fig. 2.9 gli istogrammi delle velocità dei venti sugli stessi dati. Dalla Fig. 2.9 è possibile osservare che la percentuale di ore con velocità del vento inferiore alla soglia minima per ADMS-Urban (0,75 m/s) è pari al 12%, per entrambe le campagne.<sup>10</sup>

Con questi dati meteorologici sono state eseguite le simulazioni ADMS-Urban e le mappe sono state riportate in Fig. 2.9. In Fig. 2.10 sono invece riportate le mappe sullo stesso periodo effettuate con Lapmod. Il confronto è di tipo qualitativo ed orientato solo alla verifica della bontà della collocazione dei siti di prelievo. Si tenga infatti presente che le due catene modellistiche differiscono non solo per la classe del modello matematico (gaussiano o lagrangiano) ma anche per l'origine della meteorologia utilizzata. Infatti per ADMS-Urban è stata utilizzata una meteorologia puntuale proveniente dal preprocessore Calmet che interpola dati osservati al suolo e da radiosondaggi; per Lapmod sono stati usati invece i campi tridimensionali provenienti dall'architettura Cosmo-Lama accoppiata al modulo Cachi che si occupa del downscaling dei campi tridimensionali stessi sul dominio e l'intervallo temporale desiderati.

Poiché le simulazioni Lapmod sono state effettuate sulle emissioni del gas NO<sub>x</sub>, si sono riportate, per omogeneità, le mappe relative allo stesso inquinante anche per ADMS-Urban.

Fig. 2.8 Rose dei venti per i periodi di campagna a) S e b) W. Dati Calmet.

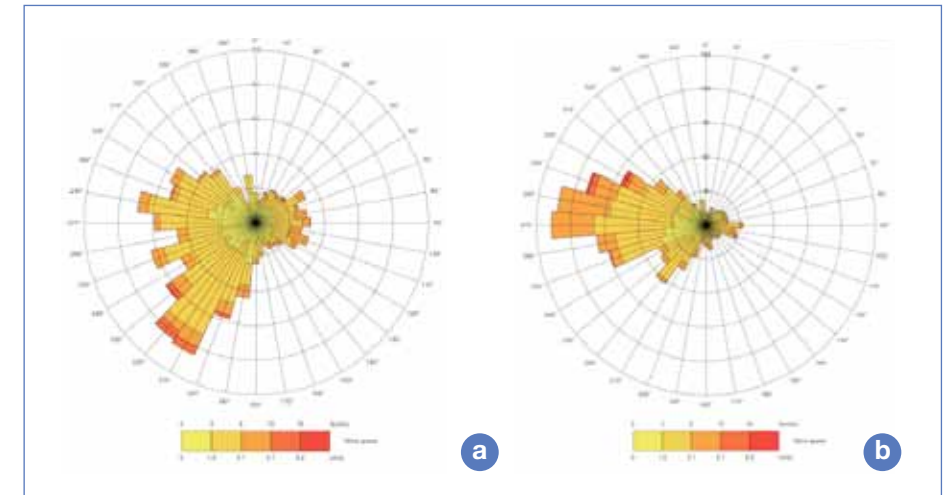
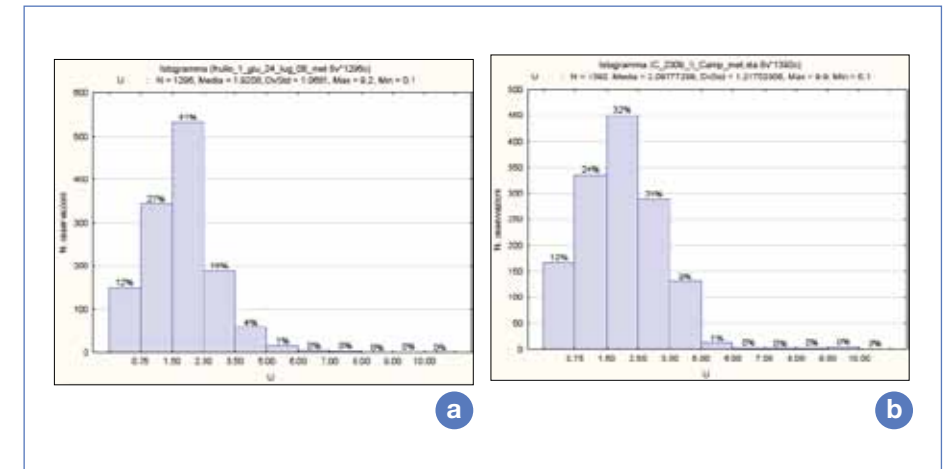
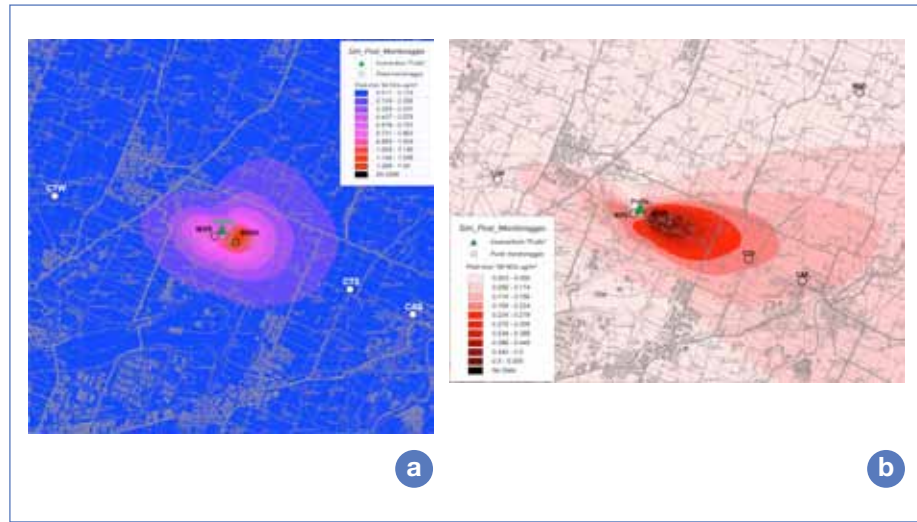


Fig. 2.9 Istogrammi delle velocità dei venti per i periodi di campagna a) S e b) W. Dati Calmet.



10. Per le velocità inferiori a questa soglia il modello riporta al valore di soglia la velocità del vento. (v. box 2.2).

**Fig. 2.10** Mappe di ricaduta ADMS-Urban LT per il periodo della campagna a) S e b) W, per gli ossidi di azoto emessi dall'impianto del Frullo durante le campagne di monitoraggio.

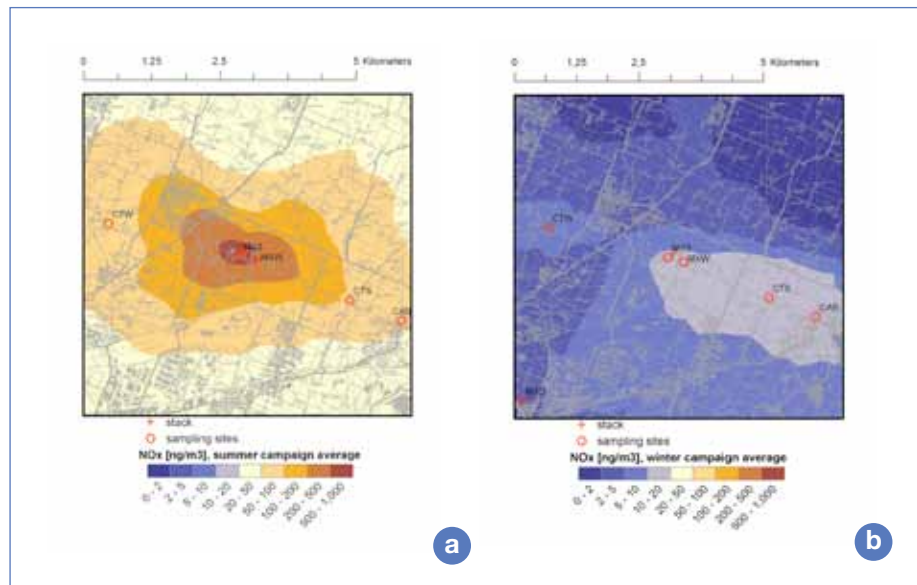


(Si faccia particolare attenzione al fatto che nelle figure 2.9 e 2.10 le scale sono diverse e differiscono di un fattore 1000).

Dal punto di vista della buona collocazione delle Stazioni di monitoraggio, Lapmod conferma i risultati ottenuti da ADMS-Urban.

Come è stato detto, ADMS-Urban è uno strumento maneggevole che usa una meteorologia puntuale e Lapmod invece è uno strumento più raffinato che necessita di una meteorologia tridimensionale e elevato tempo macchina. Per questo motivo il controllo dell'andamento delle campagne è stato eseguito con il primo strumento e solo a posteriori si è effettuata un'unica simulazione con il secondo. Con Lapmod è stata effettuata anche una simulazione delle ricadute orarie sui punti recettori (le Stazioni di monitoraggio). Per mezzo di queste simulazioni è stato possibile stimare quali campioni fossero i più impattati dall'inceneritore (Appendice C).

**Fig. 2.11** Mappe di ricaduta Lapmod per il periodo della campagna a) S e b) W, per gli ossidi di azoto emessi dall'impianto del Frullo durante le campagne di monitoraggio.





### 3 | Elaborazione dei dati sperimentali

#### Gravimetrie

I primi dati analizzati sono stati quelli gravimetrici. Lo scopo delle campagne di monitoraggio è verificare se vi siano differenze significative fra i valori analitici registrati nelle differenti Stazioni. Prima di ogni considerazione sulle differenze fra le Stazioni, è però doveroso esaminare la varianza di risposta degli strumenti coinvolti nel procedimento analitico, compreso il campionamento.

Per le campagne di monitoraggio del Frullo sono stati acquistati 16 nuovi campionatori Skypost (Appendice A) ed è stato utilizzato un campionatore Skypost già presente nella rete di monitoraggio della qualità dell'aria (SPC), della generazione precedente.

Sia il procedimento di caricamento e scaricamento filtri nei campionatori automatici, sia il pretrattamento filtri prima delle valutazioni ponderali, cioè i tempi e i modi di essiccazione, sono stati accuratamente valutati e standardizzati prima dell'inizio della campagna; infine si è usata la stessa bilancia analitica<sup>11</sup> per tutte le determinazioni. In questo modo, per gli stessi periodi di campionamento di due differenti campionatori nella stessa Stazione, ogni variazione di misura è stata direttamente imputata a diversità di campionamento. La valutazione di accuratezza di campionamento è stata effettuata su sei coppie di strumenti presi a caso ma posizionati negli stessi siti due a due.

Lo studio è descritto in dettaglio in Appendice B. I risultati sono i seguenti: tutti i campionamenti accoppiati hanno fornito valori non differenti fra loro in maniera statisticamente significativa, tranne:

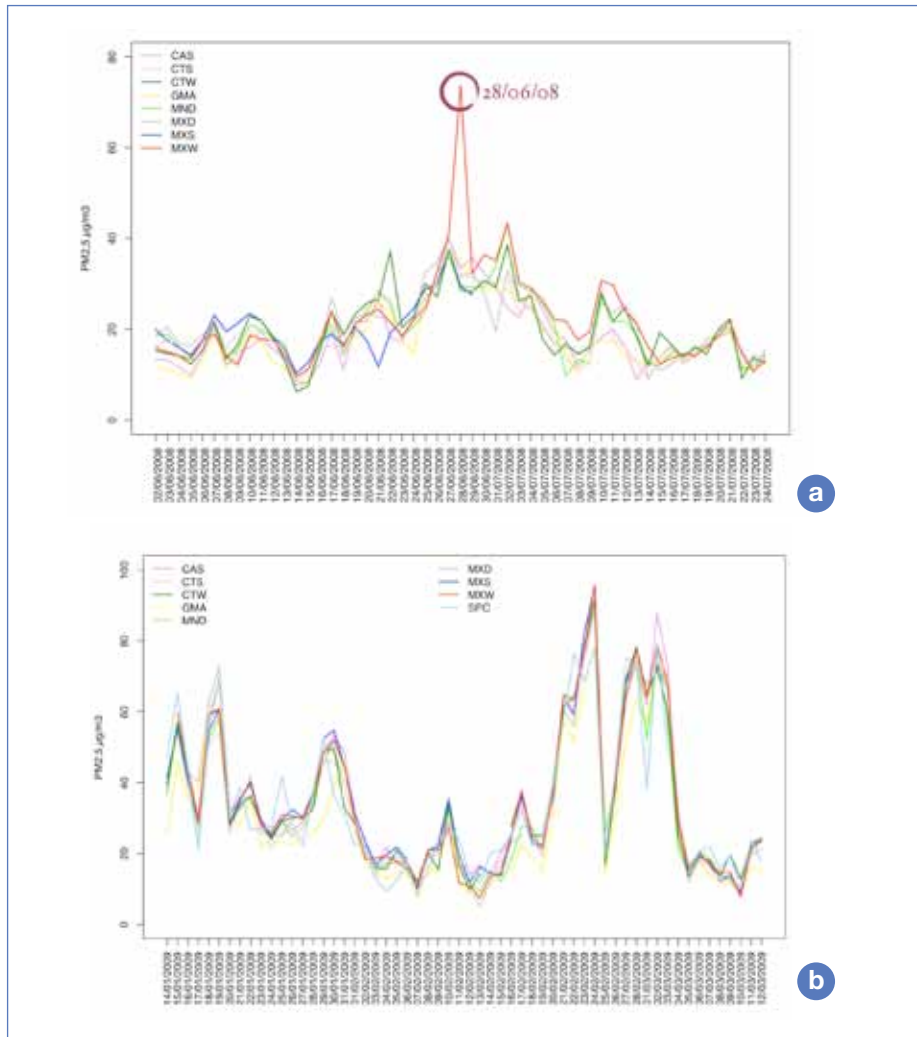
1. due delle tre coppie di strumenti posti nella stazione MXW, a causa di uno strumento (codice 58, vedi App. B) che risulta significativamente differente sia dal secondo che dal terzo strumento;
2. la coppia di strumenti posti a SPC, sito nel quale sono stati accoppiati due strumenti Skypost Tecora di due differenti generazioni. La media delle differenze per questa coppia raggiunge  $4,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (per le altre coppie mediamente si registra  $2,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). In termini relativi una differenza di 15,7%.

11. Bilancia analitica alla 5ª cifra decimale (risoluzione 10  $\mu\text{g}$ ).

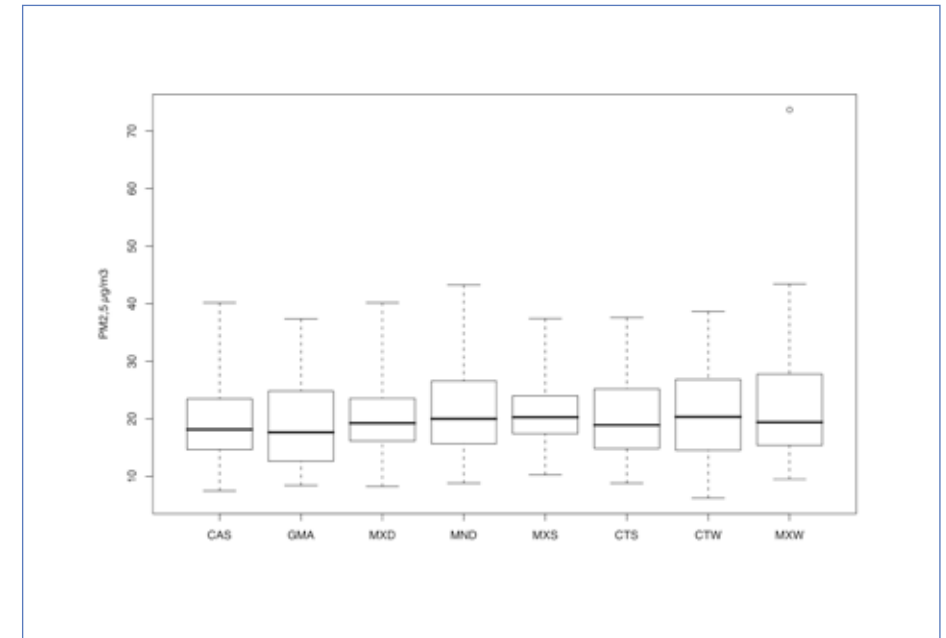
I campioni effettuati con questi strumenti sono stati esclusi dalla analisi dei dati. Infatti, come sarà più chiaro in seguito, la massima variazione di polverosità fra sito e sito è stata di  $5,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nella stagione invernale (W), mentre le variazioni medie fra sito e sito delle due campagne sono state di  $2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per la seconda (W) e  $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  per la prima (S). Quindi una variazione interstrumentale di  $4,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  risulta non accettabile per le valutazioni scopo di questo lavoro.

Di seguito sono riportate le serie storiche delle misure di polverosità delle due campagne in termini di particolato  $\text{PM}_{2,5}$ .

**Fig.3.1** Serie storiche delle concentrazioni di polveri  $\text{PM}_{2,5}$  nelle diverse Stazioni di monitoraggio; a) prima campagna (S), b) seconda campagna (W). È stato evidenziato il picco di polverosità del giorno 28 giugno 2008 nella serie storica (S).



**Fig.3.2**  $\text{PM}_{2,5}$ : valori mediani, primo e terzo quartile, 3 per la distanza interquartile e valori esterni a tali range per i vari siti, durante la prima campagna (S).



In Fig. 3.2 si riporta il boxplot dei dati misurati relativamente alla prima campagna (S). Per questa campagna occorre mettere in evidenza che è andato perso circa il 50% dei dati della Stazione MXS per un problema strumentale al campionatore. Per evidenziare la diversa numerosità del dato su MXS, si riporta un asterisco sulla sigla del sito (Tab. 3.1, tabella di correlazione).

Inoltre l'alta concentrazione di polveri del 28/6/08 al sito MXW è dovuta ad attività agricole di trebbiatura. Il campionamento di questo giorno per questo sito è stato invalidato e dunque si è proceduto alle analisi statistiche per la valutazione delle differenze fra i siti. Più avanti sono riportate le stesse elaborazioni (Fig. 3.3 e Tab 3.2), per quanto riguarda la seconda campagna (W). Le correlazioni risultano molto elevate tra tutti i siti, sia d'estate che d'inverno. D'estate la correlazione media tra tutte le coppie di strumenti è 0.844 ed è sempre compresa tra 0.713 (MXS con CTW) e 0.933 (CAS con GMA)<sup>12</sup>.

12. Le correlazioni tra gli andamenti temporali sono state calcolate considerando, per ogni coppia di strumenti, il più ampio insieme di dati disponibile, per cui non sono state calcolate sugli stessi giorni per ogni coppia, a causa di dati mancanti in giorni diversi.

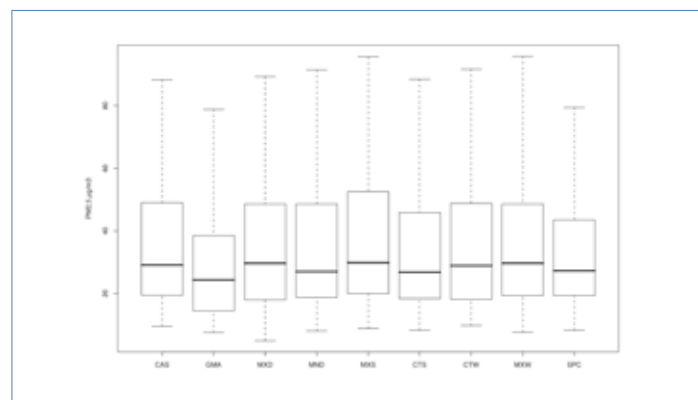
Durante la seconda campagna la correlazione è mediamente più elevata<sup>13</sup>. La correlazione media tra tutte le coppie di strumenti è 0.965 ed è sempre compresa tra 0.887 (SPC con GMA) e 0.992 (MXS con CTS).

**Tab. 3.1** Correlazioni tra i campionatori Skypost con testa PM<sub>2.5</sub> durante la campagna S.

R	CAS	GMA	MXD	MND	MXS*	CTS	CTW	MXW
CAS								
GMA	0.933							
MXD	0.821	0.845						
MND	0.822	0.871	0.865					
MXS*	0.826	0.776	0.800	0.751				
CTS	0.883	0.909	0.855	0.924	0.777			
CTW	0.780	0.854	0.873	0.885	0.713	0.878		
MXW	0.842	0.865	0.870	0.915	0.789	0.853	0.847	
Media	0.844	0.865	0.847	0.862	0.776	0.868	0.833	0.854
Min	0.780	0.776	0.800	0.751	0.713	0.777	0.713	0.789
Max	0.933	0.933	0.873	0.924	0.826	0.924	0.885	0.915

In Fig. 3.4 sono riportati i grafici a barre che rappresentano il valore medio di PM<sub>2.5</sub> di ogni sito durante le campagne. Le medie sono state calcolate sui soli giorni per cui non si osservavano dati mancanti per nessuno dei siti considerati, in modo da poter effettuare correttamente un confronto tra siti (42 valori su 24h per la campagna estiva e 50 per la campagna invernale).

**Fig. 3.3** PM<sub>2.5</sub>: valori mediani, primo e terzo quartile, 2 per la distanza interquartile per i vari siti, durante la seconda campagna (W).

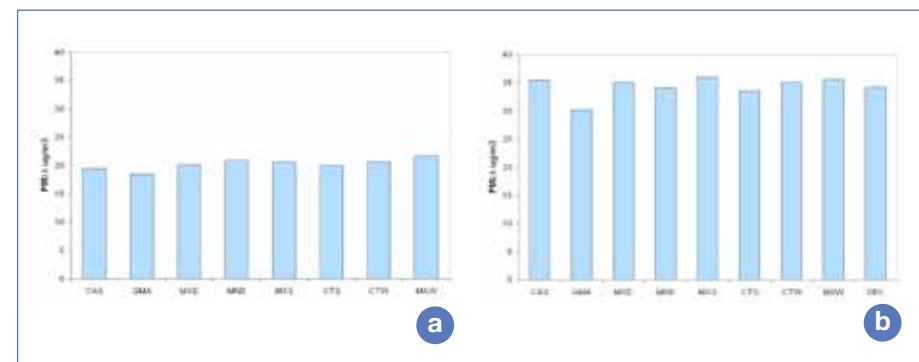


13. È importante osservare che durante la stagione fredda le concentrazioni di polveri possono anche assumere valori elevati e dunque il range delle concentrazioni giornaliere è solitamente più esteso rispetto alla stagione calda. In questo modo fra i diversi siti si possono avere coefficienti di correlazione lineare leggermente più elevati anche per "effetto range". Questo però può non giustificare completamente l'aumento di correlazione invernale, che può essere dovuta anche ad altri fattori, come ad esempio un aumento del fondo in maniera uniforme e sincrona in tutti i siti.

**Tab. 3.2** Correlazioni tra i campionatori Skypost con testa PM<sub>2.5</sub> durante la campagna W.

R	CAS	GMA	MXD	MND	MXS*	CTS	CTW	MXW	SPC
CAS									
GMA	0.973								
MXD	0.978	0.983							
MND	0.977	0.946	0.964						
MXS*	0.985	0.955	0.979	0.986					
CTS	0.986	0.956	0.972	0.986	0.992				
CTW	0.974	0.946	0.968	0.981	0.989	0.988			
MXW	0.987	0.966	0.980	0.983	0.991	0.988	0.988		
SPC	0.926	0.887	0.901	0.949	0.921	0.930	0.939	0.932	
Media	0.973	0.952	0.966	0.972	0.975	0.975	0.972	0.977	0.923
Min	0.926	0.887	0.901	0.946	0.921	0.930	0.939	0.932	0.887
Max	0.987	0.983	0.983	0.986	0.992	0.992	0.989	0.991	0.949

**Fig. 3.4** Valori medi di PM<sub>2.5</sub> durante a) la campagna S e b) la campagna W.

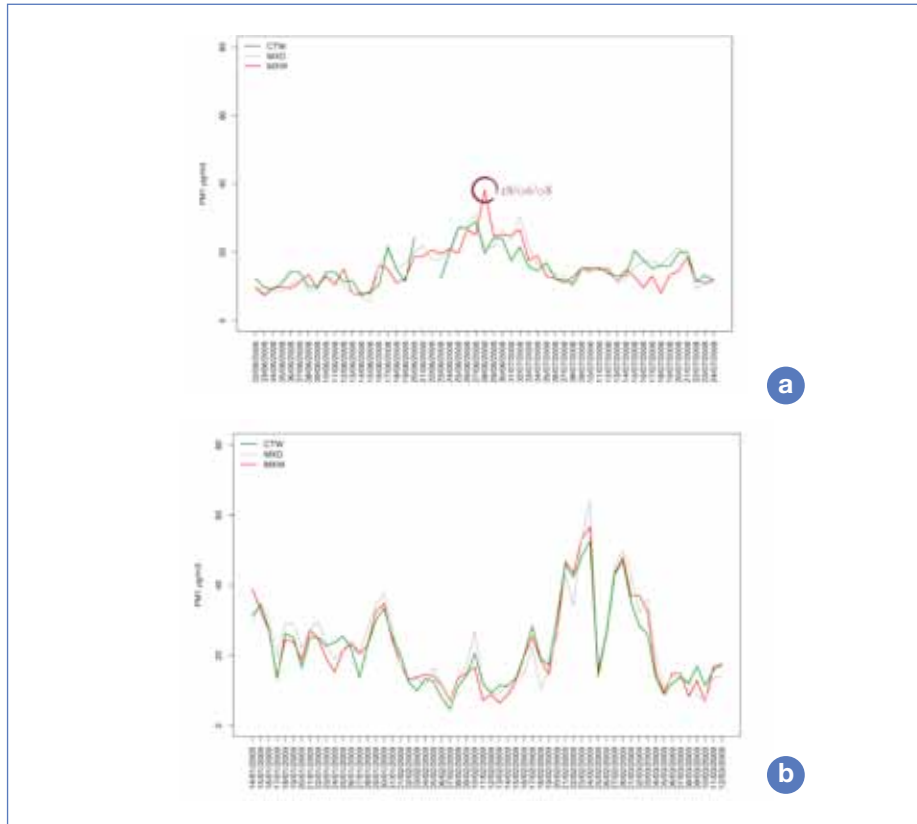


Consideriamo l'analisi dei dati per il particolato PM<sub>1</sub>. I campionatori PM<sub>1</sub> erano presenti nei siti MXW, CTW e MXD come riassunto in Tab. 2.5.

Analogamente a quanto effettuato per il PM<sub>2.5</sub>, in corrispondenza della trebbiatura del grano (28 giugno 2008), anche per il PM<sub>1</sub>-MXW si è proceduto ad invalidare il valore di concentrazione di questo giorno per i successivi confronti tra siti.

Nella successiva Fig. 3.5 sono riportate le serie storiche delle concentrazioni di polveri PM<sub>1</sub> durante le due campagne.

**Fig. 3.5** Serie storiche delle concentrazioni di polveri PM<sub>1</sub> nelle diverse Stazioni di monitoraggio; a) prima campagna (S), b) seconda campagna (W). È stato evidenziato il picco di polverosità del giorno 28 giugno 2008 nella serie storica (S).



Nelle Tabb. 3.3 e 3.4 sono riportati i valori di correlazione fra i diversi siti. Le correlazioni risultano sempre abbastanza alte, con valori più elevati d'inverno (R maggiore di 0.93) che d'estate (R maggiore di 0.74).

**Tab. 3.3** Correlazioni tra i campionatori Skypost con testa PM<sub>1</sub> durante la campagna S.

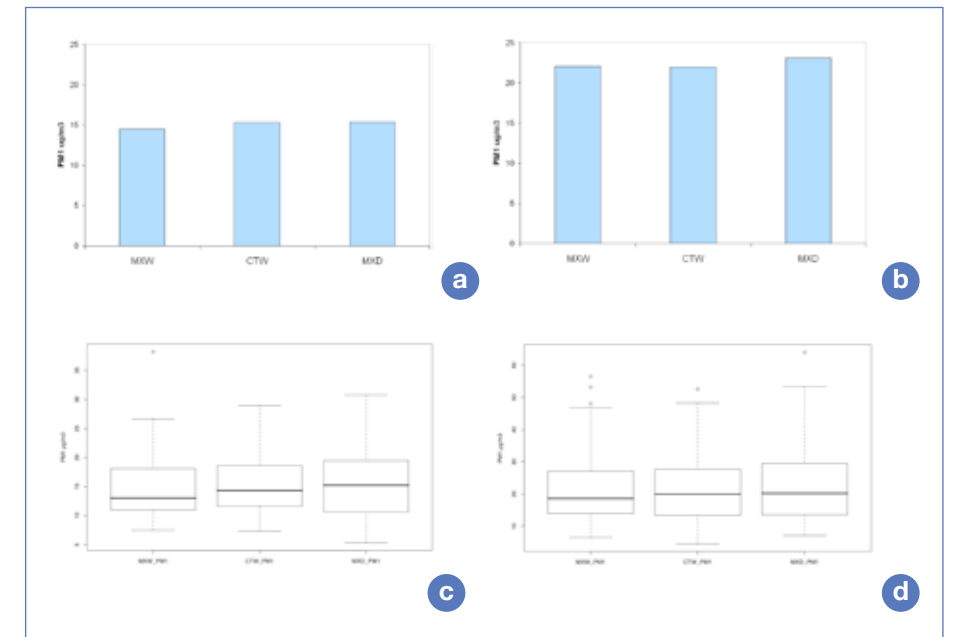
R	MXW	CTW	MXD
MXW	1	0.749	0.859
CTW	0.749	1	0.884
MXD	0.859	0.884	1

**Tab. 3.4** Correlazioni tra i campionatori Skypost con testa PM<sub>1</sub> durante la campagna W.

R	MXW	CTW	MXD
MXW	1	0.965	0.952
CTW	0.965	1	0.938
MXD	0.952	0.938	1

Nella Fig. 3.6 (a,b) sono riportati i valori medi di ogni sito, per ogni campagna. I valori medi sono stati calcolati sui soli giorni per cui non si osservano dati mancanti per nessuno dei siti considerati, in modo da poter effettuare correttamente un confronto tra siti (51 valori su 24h per la campagna S e 58 valori su 24h per la campagna W). Sempre in Fig. 3.6 (c,d) sono riportati i boxplot con evidenziati i valori mediani, il 1° e il 3° quartile e 1,5 la distanza interquartile.

**Fig. 3.6** Valori medi di PM<sub>1</sub> durante a) la campagna S e b) la campagna W. Valori mediani, primo e terzo quartile, ultimo valore entro 1.5 la distanza interquartile e valori esterni a tali range per i vari siti durante c) la campagna S e d) la campagna W.



Per quanto riguarda i dati PTS derivanti dai campionatori Alto Volume, il dato non è stato analizzato statisticamente come PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>1</sub> a causa della scarsa risoluzione temporale: lo scopo primario di questo campionamento è stato quello di procurare sufficiente campione per le indagini di microinquinanti organici PCB, diossine e furani, come verrà spiegato in seguito.

### Valutazioni delle differenze fra i siti

Per valutare la significatività delle differenze tra i siti, si è utilizzato il t-test per dati appaiati tra tutte le coppie di siti.

#### PM<sub>2,5</sub>

Per tener conto dell'errore sperimentale (App. B), si è testato se la media delle differenze per ciascuna coppia di siti fosse significativamente diversa non da zero, ma da 2 µg/m<sup>3</sup>, che è la media delle differenze riscontrate tra gli skypost collocati nello stesso sito. I risultati del t-test sono riportati nella Tab 3.5 per la campagna S e nella Tab. 3.6 per la campagna W.

A conclusione di queste valutazioni sul PM<sub>2,5</sub>, possiamo affermare che:

1. durante la campagna S la concentrazione di particolato PM<sub>2,5</sub> non risulta differente tra tutti i siti esaminati, considerando un intervallo di confidenza del 95%, a parte la coppia MXW-GMA (il valore medio di GMA è inferiore);
2. durante la campagna W la concentrazione di particolato PM<sub>2,5</sub> non risulta differente tra tutti i siti esaminati a parte GMA, considerando un intervallo di confidenza del 95%; GMA mostra il valore minimo di concentrazione media (Fig. 3.4 a,b).

Tab. 3.5 Test t per dati appaiati - p-value - Campagna S - PM<sub>2,5</sub>

p-value	CAS	GMA	MXD	MND	MXS*	CTS	CTW
CAS							
GMA	0.998						
MXD	0.910	0.672					
MND	0.764	0.259	0.999				
MXS*	0.761	0.385	0.991	0.986			
CTS	0.998	0.937	0.995	0.991	0.974		
CTW	0.724	0.332	0.999	1.000	0.978	0.965	
MXW	0.228	0.016	0.923	0.996	0.997	0.553	0.981

Tab. 3.6 Test t per dati appaiati - p-value - Campagna W - PM<sub>2,5</sub>

p-value	CAS	GMA	MXD	MND	MXS*	CTS	CTW	MXW
CAS								
GMA	0.000							
MXD	0.991	0.000						
MND	0.697	0.029	0.836					
MXS*	1.000	0.000	0.975	0.511				
CTS	0.593	0.048	0.799	1.000	0.335			
CTW	1.000	0.001	0.998	0.954	1.000	0.936		
MXW	1.000	0.000	1.000	0.795	1.000	0.697	1.000	
SPC	0.746	0.047	0.837	0.974	0.657	0.937	0.852	0.746

#### PM<sub>1</sub>

Diversamente al caso PM<sub>2,5</sub>, per il PM<sub>1</sub> non è stato possibile effettuare alcuna verifica sperimentale della variabilità interstrumentale. Ciononostante è stato comunque possibile effettuare le valutazioni conclusive. A tale riguardo si sono avanzati tre scenari ipotetici:

A: ipotesi limite *della stessa variabilità inter-strumentale* del PM<sub>2,5</sub> (2 µg/m<sup>3</sup>): in questo caso, al 95% di confidenza, le differenze tra le concentrazioni medie misurate nei siti risultano fra loro non significative (Tab. 3.7 a,b);

B: ipotesi limite di *nessuna variabilità interstrumentale*. In altre parole nessuna discrepanza sistematica fra i campionatori. Con questa ipotesi si verifica che MXD è il sito più impattato di polveri PM<sub>1</sub>, per la sola campagna della stagione fredda (W). In altre parole, la differenza di MXD con gli altri due siti è statisticamente significativa, con intervallo di confidenza pari al 95% (Tab. 3.8 a,b);

C: si è cercato il valore soglia della discrepanza sistematica che i campionatori PM<sub>1</sub> dovrebbero avere, per rendere la concentrazione media di MXD significativamente differente dalle medie degli altri siti. Tale valore è 0,2 µg/m<sup>3</sup>.

Si può quindi concludere che, a meno di ipotizzare un errore sperimentale sul PM<sub>1</sub> inferiore a 0,2 µg/m<sup>3</sup>, (quindi di un ordine di grandezza inferiore rispetto a quello sperimentalmente riscontrato sugli Skypost con testa PM<sub>2,5</sub>), le differenze tra i siti risultano non significative.

Si evidenzia, infine, che la differenza tra il valore massimo e minimo delle concentrazioni medie è solo di 1,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Fig. 3.6 a,b)<sup>14</sup>.

**Tab. 3.7** Correlazioni tra i campionatori Skypost con testa  $\text{PM}_{10}$  durante la campagna a) S e b) W, considerando la discrepanza sistematica fra i campionatori  $\text{PM}_{10}$  uguale a quella sperimentalmente misurata fra i campionatori  $\text{PM}_{2,5}$ .

a	p-value	MXW	CTW	MXD
	MXW		0.986	0.993
	CTW	0.986		1.000
	MXD	0.993	1.000	

b	p-value	MXW	CTW	MXD
	MXW		1.000	0.982
	CTW	1.000		0.940
	MXD	0.982	0.940	

**Tab. 3.8** Correlazioni tra i campionatori Skypost con testa  $\text{PM}_{10}$  durante la campagna a) S e b) W, considerando nulla la discrepanza sistematica fra i campionatori.

a	p-value	MXW	CTW	MXD
	MXW		0.194	0.137
	CTW	0.194		0.447
	MXD	0.137	0.447	

b	p-value	MXW	CTW	MXD
	MXW		0.341	0.036
	CTW	0.341		0.030
	MXD	0.036	0.030	

A conclusione di queste analisi statistiche possiamo dire che i siti sono tutti non significativamente dissimili, dal punto di vista della polverosità  $\text{PM}_{2,5}$ , tranne il sito Giardini Margherita (GMA) che nella prima campagna (S) si differenzia solo dal sito Frullo Est (MXW), mentre nella seconda campagna (W) si differenzia da tutti i siti di monitoraggio. Frullo Est (MXW) ha il valore medio massimo, e Giardini Margherita ha il valore medio minimo, per entrambe le campagne. Sono da sottolineare gli alti valori di coefficiente di correlazione fra tutti i siti, segno anch'esso del fatto che gli andamenti di concentrazione di polveri potrebbero essere in massima parte guidati da eventi di scala più elevata rispetto a quella delle nostre campagne. Il fatto che GMA mantenga valori mediamente più bassi, seppur ben correlati con tutti gli altri siti, fa pensare che sia sotto l'influenza di una micrometeorologia peculiare, capace di diluire il tenore di polverosità.

La campagna invernale (W) registra valori medi di polverosità più elevati rispetto la

14. È utile ricordare che, al diminuire delle dimensioni del particolato, il parametro concentrazione in massa risulta sempre meno significativo a scapito della concentrazione numerica delle particelle. Valutazioni sulla concentrazione numerica sono presentate in un documento a parte, nel quale però non sono coperti gli stessi periodi temporali delle campagne  $\text{PM}_{2,5}$  e  $\text{PM}_{10}$ , e il range dimensionale delle particelle analizzate copre solo una frazione del  $\text{PM}_{10}$ . Ciononostante è interessante valutare l'indicatore concentrazione numerica delle particelle submicrometriche per i tre siti qui considerati per il  $\text{PM}_{10}$  e si rimanda il lettore a tale documento.

campagna estiva (S), e questo è un comportamento atteso, in quanto l'inquinamento da polveri è più critico nella stagione fredda.

Per quanto riguarda il  $\text{PM}_{10}$  non si possono distinguere con certezza i diversi siti. Gli indizi porterebbero a identificare il sito Pianeta (MXD) come più impattato di polveri fini per la stagione invernale, ma non è stato possibile evidenziare con l'indagine gravimetrica una qualsiasi differenza fra le Stazioni, per questa granulometria.

### Delta

L'analisi statistica è stata approfondita ulteriormente partizionando i campioni in due classi: i campioni appartenenti ai giorni che chiamiamo "più critici" dagli altri che chiamiamo "meno critici". Il metodo per definire un periodo "più critico" degli altri è quello per il quale si ritiene che le ricadute dall'inceneritore siano state marcatamente più alte nel massimo di ricaduta rispetto al suo controllo. Per identificare tali periodi si sono calcolate le concentrazioni orarie degli ossidi di azoto provenienti dall'inceneritore, nei due siti MXW e CTW, mediante una simulazione realizzata con il modello lagrangiano a particelle Lapmod<sup>15</sup>.

Lo scopo di questa suddivisione è quello di aumentare la sensibilità del metodo nel cercare le differenze fra siti, quando queste sono dovute alla sorgente oggetto del nostro interesse. Ovviamente questo metodo si può applicare solo quando vengono osservate le procedure di scelta dei punti di campionamento descritte precedentemente in questa relazione e solo per i punti recettori di massimo e relativo controllo. Ci si basa infatti sull'ipotesi che il valore medio di concentrazione di polveri ambientali, generate da tutte le fonti tranne l'inceneritore, sia uguale in entrambi i siti, massimo e controllo.

L'indicatore utilizzato per la classificazione è la differenza tra le concentrazioni calcolate sul sito MXW e quelle calcolate sul sito CTW, cumulate sulle 24 h (in quanto i campionamenti gravimetrici sono relativi ad un periodo di 24 h)<sup>16</sup>.

Poiché ci riferiamo a 24 valori medi orari cumulati, chiamiamo questo indicatore Delta24. Su Delta24 è stato applicato un algoritmo di cluster analysis "attorno a medoidi" (Kaufman and Rousseeuw, 1990). Poiché, date le diverse condizioni meteo,

15. Per questa valutazione sono state anche effettuate simulazioni di ricaduta di polveri con ADMS-Urban in modalità Short Term. Tali simulazioni sono risultate per molti casi in accordo con quelle effettuate tramite Lapmod per il parametro  $\text{NO}_x$ . In ultima analisi è stata utilizzata la simulazione con il modello lagrangiano Lapmod, poiché questo strumento è in generale più adatto a studiare simulazioni di breve periodo e soprattutto per condizioni meteorologiche particolari (come ad esempio le calme di vento) che si sono presentate durante le campagne.

16. In sostanza l'indicatore Delta è formalmente simile all'indicatore cumulato (I); in Delta però si accumulano le differenze fra le concentrazioni calcolate nel punto di massimo rispetto al controllo (v. Appendice C).



l'indicatore assume valori assai diversi in estate e in inverno, la classificazione è stata fatta separatamente per le due campagne. Anche l'analisi del Delta24 che ne discende, perciò, può solo essere condotta separatamente per le due campagne.

Nella prima campagna (S) si sono identificati 19 "giorni critici" e 29 "non critici".

Nella seconda campagna (W) l'algoritmo identifica un solo giorno critico (15 gennaio); applicando l'algoritmo ai rimanenti giorni di campagna, si identificano altri 6 "giorni più critici" dei rimanenti. Dunque per la seconda campagna abbiamo 7 "giorni critici" e 46 "non critici".

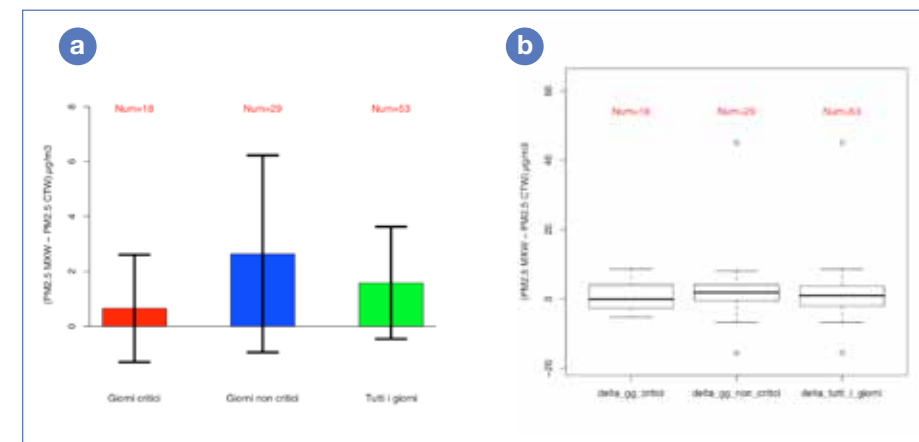
È da rimarcare che i valori dell'indicatore della seconda campagna, comparati alla prima, sono talmente bassi che nessuna giornata di campagna W, se fosse appartenuta alla campagna S, sarebbe stata classificata come "critica". Questo risultato non deve stupirci, in quanto le valutazioni preliminari di questo lavoro (nella prima parte del paragrafo 2.1 "Applicazione del metodo per l'Inceneritore del Frullo") mostravano chiaramente che gli impatti della stagione fredda erano marcatamente inferiori a quelli della stagione calda. Per potere far risaltare maggiormente le eventuali differenze dei periodi più impattati, occorrerebbe avere valori di Delta24 molto differenti fra giorni "critici" e non. Per questo motivo tralascieremo in questa relazione tutte le analisi statistiche di Delta24 della seconda campagna, in quanto poco significative. A tale riguardo il lettore può prendere visione dei valori dell'indicatore Delta24 in Appendice C.

Per quanto riguarda le polveri  $PM_{2,5}$ , la valutazione è stata effettuata per i due punti di massimo e relativi controlli.

Per quanto riguarda  $PM_{10}$ , poiché esso è stato campionato solamente nei siti MXW, CTW e MXD, la valutazione è stata fatta solo per MXW ed il suo controllo.

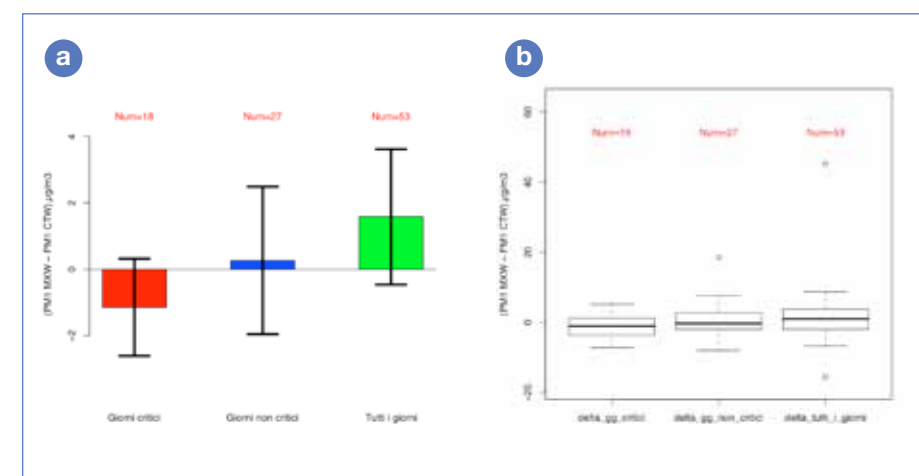
Di seguito sono riportate le figure che sintetizzano le analisi statistiche dell'indicatore Delta24. In generale, occorre valutare se il valore di Delta sia significativamente maggiore di zero e se questa positività sia eventualmente esaltata nei "periodi più critici". Per fare questo abbiamo pensato che il modo migliore fosse quello di mostrare le medie dei Delta24 in un grafico a barre sovrapponendo l'intervallo di confidenza al 95%. In tale grafico sono presenti i valori di Delta medio per tutti i giorni di campagna (barra di destra), per i periodi valutati come "critici" (barra di sinistra) e per i periodi valutati come "non critici" (barra centrale). Le popolazioni Delta24 sono riportate graficamente per mezzo di boxplot.

Fig. 3.7 Delta24 gravimetrie  $PM_{2,5}$  estive considerate tra MXW e CTW. a) valori medi e intervalli di confidenza al 95% di probabilità; b) boxplot.



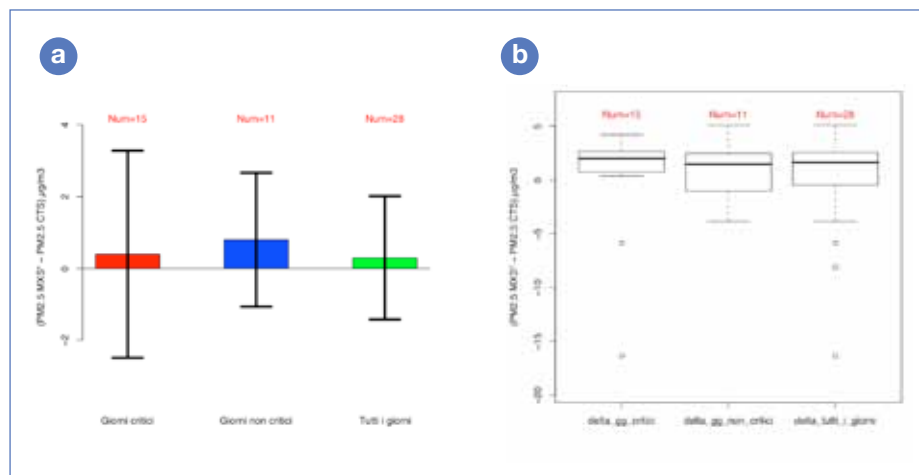
Per il  $PM_{2,5}$ , il Delta24 medio tra MXW e il suo controllo, nel totale dei giorni della campagna estiva (barra verde), è positivo ma non significativamente diverso da zero. Il valore medio è maggiore durante i giorni "non critici" rispetto quelli "critici", anche se in nessuno dei due gruppi di giorni sono significativamente diversi da zero e le differenze tra giorni "critici" e "non critici" non sono significative. (Fig. 3.7). Anche per quanto riguarda il  $PM_{10}$  (Fig. 3.8), durante tutta la campagna estiva (barra verde), il valore di Delta24 medio è non significativamente positivo, mentre assume valore leggermente positivo nei giorni non critici e negativo nei giorni critici, ma anche in questi due casi, i due valori non sono significativamente diversi da zero e diversi fra loro.

Fig. 3.8 Delta24 gravimetrie  $PM_{10}$  estive considerate tra MXW e CTW. a) valori medi e intervalli di confidenza al 95% di probabilità; b) boxplot.



Per quanto riguarda il sito MXS\* ed il suo controllo, la media dei valori Delta24 sono maggiori nei giorni non critici rispetto ai giorni critici e sull'insieme della campagna. Ma come si è visto per MXW e suo controllo, anche per MXS\* non vi è differenza significativa né con il valore di zero, né fra i diversi casi (critico e non critico) (Fig. 3.9).

**Fig. 3.9** Delta24 gravimetrie  $PM_{2.5}$  estive considerate tra MXS\* e CTS. a) valori medi e intervalli di confidenza al 95% di probabilità; b) boxplot.



Alla luce di quanto visto, le indagini Delta24 sui parametri  $PM_{10}$  e  $PM_{2.5}$ , non portano a nulla di significativo. Ricordiamo i vincoli ai quali siamo dovuti sottostare.

*Per ipotesi abbiamo assunto che il fondo non cambi in tutto il dominio di calcolo.* Questa ipotesi è ben posta, in quanto i valori di fondo variano su scale molto più ampie rispetto alle dimensioni del nostro dominio. Una ulteriore ipotesi, molto più limitante, è *avere assunto che tutte le altre sorgenti che insistono sul territorio da noi studiato siano conosciute con una precisione tale da riuscire a trovare il perfetto bilanciamento fra massimo e controllo.* Abbiamo dato per scontato che una simulazione, che è sempre una approssimazione della realtà, fosse sufficientemente raffinata per gli scopi prefissi. In aggiunta ricordiamo che, per potere individuare l'area analoga su cui posizionare il controllo, abbiamo dovuto aumentare il margine di tolleranza al 25% (Fig.2.3); questo in altre parole significa che il massimo e il suo controllo sono teoricamente impattati da tutte le fonti tranne l'inceneritore, in maniera tale da essere considerate uguali a meno del 25%. Ma qual è la quantità media di polvere primaria che si potrebbe catturare nel punto di massimo, nel periodo della campagna, espresso come concentrazione in aria? Le simulazioni preliminari rivelano valori

molto bassi, dell'ordine delle decine di nanogrammi su metro cubo. Il valore di concentrazione in massa è effettivamente irrisorio confrontato con i vincoli sopra esplicitati. In aggiunta occorre ricordare il limite sperimentale e cioè il fatto che due differenti campionatori possono campionare mediamente  $2,0 \mu g/m^3$  di differenza ed i campioni possono ancora essere considerati identici (App. B).

Non siamo dunque sorpresi di queste conclusioni per il confronto fra massimo e controllo per sola via gravimetrica: solo individuando una sostanza, o una famiglia, o un gruppo, o un rapporto di sostanze che sia definibile come "marker" della sorgente che vogliamo studiare, potremo sperare di individuare in maniera inequivocabile l'impatto di quella sorgente nell'ambiente circostante. La risoluzione di questo problema non può quindi essere destinata alla sola analisi di polverosità.

È necessario procedere con l'osservazione delle risultanze chimico-analitiche dei campioni di polveri.

### Speciazioni chimiche

È stato effettuato un lungo ed accurato studio statistico sulle sostanze chimiche presenti sul particolato raccolto, sia  $PM_{10}$  che  $PM_{2.5}$ . Questi dati chimici sono stati valutati singolarmente, per classi di composti e per rapporti diagnostici (da letteratura), allo scopo di evidenziare eventuali "segnali" dell'inceneritore.

Questo tipo di indagine è stata effettuata sia con i metodi classici della statistica univariata sia ricercandone eventuali correlazioni con la ricaduta dell'inceneritore calcolata per via modellistica (Lapmod, ADMS). Le conclusioni di queste indagini<sup>17</sup> risultano però non del tutto risolutive. A tale riguardo si rifletta sulle piccole quantità di polveri in uscita dall'inceneritore. Le quantità ponderali sono così basse da forzare la Linea Progettuale 1 di questo stesso Progetto a collezionare campioni di 48h consecutive direttamente in uscita al camino, per potere raccogliere campione sufficiente alle analisi chimiche. Dal canto nostro abbiamo il problema di collezionare campioni che sono la somma di svariate sorgenti, non ultime le polveri che viaggiano da lontano e/o contribuiscono alla polverosità di fondo. In aggiunta abbiamo già considerato le dimensioni degli errori di campionamento ambientale, ai quali vanno sommati in quadratura le incertezze di misura di laboratorio.

Il problema è stato dunque approssiato con le tecniche multivariate.

17. Le indagini sono documentate dalle presentazioni del Responsabile della Linea Progettuale 2 e sottoposte al Comitato Scientifico durante lo svolgimento dei lavori di Ricerca.

Gli obiettivi principali che ci siamo prefissi di raggiungere sono stati:

1. una buona caratterizzazione chimica del particolato raccolto nelle diverse Stazioni;
2. la ricerca di eventuali differenze composizionali.

Ovviamente il lavoro effettuato dagli statistici univariati non è da eliminare, così come le interpretazioni basate su “Marker” chimici di alcune specie spesso utilizzate per “identificare” le sorgenti. A questo proposito potremmo citare come esempio lo studio approfondito sui micro-inquinanti organici effettuato nell’ambito di questo stesso Progetto (Scaroni, I. e Altri). Tale studio non permette agli Autori di risolvere il contributo dell’inceneritore in quanto i “Marker” «sono comuni a diverse tipologie di sorgenti». Ciononostante le distribuzioni degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) portano però gli Autori ad asserire che le emissioni veicolari rappresentano la principale sorgente IPA del particolato raccolto.

Quindi considereremo le descrizioni statistiche multivariate il filo conduttore di questa esposizione complessa, ripescando di quando in quando le valutazioni univariate o le particolari evidenze chimiche che possono meglio completare la descrizione della caratterizzazione composizionale delle polveri  $PM_{2,5}$  e  $PM_1$  raccolte nell’ambito delle due campagne di monitoraggio.

Sono riportate in bibliografia le Comunicazioni Scientifiche dei Gruppi di Ricerca (Azione 6), che hanno contribuito alla realizzazione degli obiettivi della Azione 7 della Linea Progettuale 2. Tali Comunicazioni costituiscono parte integrante di questa Relazione Conclusiva riguardante le campagne di monitoraggio (Azione 7).

### Organizzazione e discussione dei risultati

In questa sezione affronteremo la descrizione della speciazione chimica per classi di composti e per confronto fra la prima e la seconda campagna.

Le tecniche principali sono state l’utilizzo della analisi delle componenti principali (PCA), del clustering K-means nello spazio delle componenti principali e del Source Apportionment (PCA-APCS<sup>18</sup>) sul sito MXW.

In seguito alle valutazioni di analisi statistica multivariata verranno riportati i risultati di alcune campagne parallele relative all’Azione 6, come l’analisi del mercurio in aria

ambiente (Politecnico di Milano), le caratterizzazioni SEM (ArpaER) e TEM (Università Ca’ Foscari - Venezia).

Si ricorda uno studio riguardante un campionamento parallelo di  $PM_{10}$  effettuato non su quarzo ma su PTFE e completamente gestito dall’Università di Bologna, i cui dati sono stati da loro analizzati utilizzando il modello a recettore “Positive Matrix Factorization” (PMF) (Tositti, L. ed Altri, Relazione Conclusiva (2011).

Le campagne di polveri submicrometriche effettuate da Arpa non saranno qui commentate in quanto sono state riportate interamente in un documento a parte (Poluzzi, V. ed Altri (2010).

### Analisi delle componenti principali (PCA) e clustering nello spazio delle componenti principali

La Principal Component Analysis (PCA), o analisi delle componenti principali, è una procedura matematica che sfrutta una trasformazione lineare ortogonale al fine di trasformare il set di variabili di partenza (variabili probabilmente fra loro correlate), in un nuovo set di variabili non correlate e ordinate per capacità di descrivere la varianza del sistema stesso<sup>19</sup>. Queste nuove variabili sono chiamate Componenti Principali (PC) e costituiscono gli assi del nuovo sistema di riferimento. È possibile ridurre la complessità del sistema limitandosi ad analizzare le PC più importanti per varianza<sup>20</sup>.

Nel nostro caso l’analisi PCA è stata utilizzata con lo scopo di mettere in evidenza le variazioni nella composizione media del particolato raccolto nelle diverse Stazioni di monitoraggio.

Con questo metodo sono state costruite rappresentazioni dei dati mediante “score-plot” sulle PC. Tali rappresentazioni hanno il pregio di essere immediate nella lettura e permettono di esaltare piccole differenze nella concentrazione media di una o più variabili, rendendone facile la visualizzazione.

Occorre però puntualizzare che i gruppi di variabili impiegate per costruire le PC possono essere attribuiti a sorgenti diverse ma che l’indagine condotta mediante PCA sui valori medi dei diversi siti non ricade nelle metodologie di apporportionamento

19. In altre parole si diagonalizza la matrice di covarianza per mezzo di una trasformazione delle coordinate nella base degli autovettori (che sarebbero le Componenti Principali). Ad ogni autovettore è associato un autovalore al quale corrisponde la varianza della componente principale associata. Nel caso in cui si avessero variabili originarie parzialmente correlate fra loro, alcuni autovettori sarebbero associati a valori marginali di varianza e potrebbero essere trascurati, limitando la descrizione dei dati ai soli autovettori con gli autovalori più elevati. Informazioni aggiuntive sono riportate nel Glossario.

20. La semplificazione avviene riducendo la dimensione dello spazio e considerando il sottospazio che “racchiude” l’informazione essenziale dei dati (v. Box 3.1).

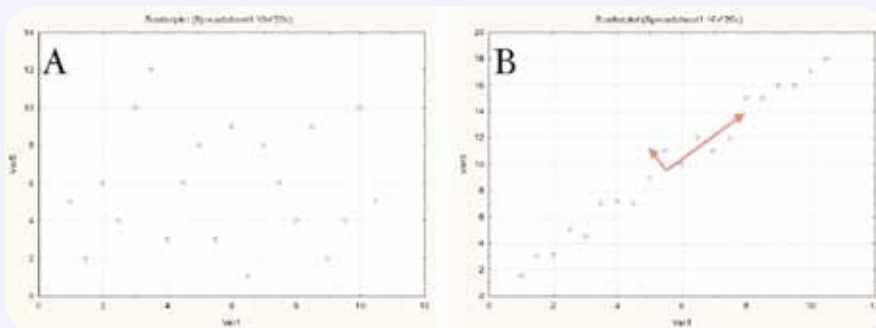
18. Principal Component Analysis - Absolute Principal Component Scores.

## Box 3.1

## PCA in pillole

A prezzo di qualche semplificazione, si riporta il concetto generale di PCA con un esempio di dati distribuiti su un piano xy (due variabili).

La quantità di informazione catturata dalle Componenti Principali è la “varianza spiegata”, ovvero la porzione di varianza della y che siamo in grado di spiegare mediante una legge (per esempio una retta che lega x con y). Se consideriamo una distribuzione di dati del tipo A, notiamo che non è possibile ridurre la dimensionalità: i dati sono dispersi su tutto il piano in una nuvola senza alcuna direzione preferenziale. Il caso B, invece, rende conto di una certa direzione preferenziale, cioè una direzione che cattura la maggior parte dell'informazione che lega x con y, e la seconda direzione, ortogonale alla prima, rende conto della quota di varianza che non è stata “catturata” dalla prima. Più informazione è catturata dalla prima direzione, minore sarà quella catturata dalla seconda che diverrà dunque “sacrificabile” per descrivere gli stessi dati. Il metodo delle PCA viene utilizzato per “filtrare l'informazione” quando si ha a che fare con un elevato numero di variabili.



delle sorgenti (SA - Source Apportionment), che verranno invece considerate successivamente e solo sul sito MXW, come precedentemente detto<sup>21</sup>.

Lo *score-plot* è una rappresentazione grafica che ci mostra in maniera immediata

21. Questo può brevemente essere spiegato considerando che molti dei composti chimici analizzati non sono traccianti specifici, sono cioè emessi da più di una sorgente e che per ogni sito le sorgenti che contribuiscono possono essere diverse: la distribuzione spazio-temporale dei campionamenti non permette infatti di effettuare una modellizzazione. Ne consegue la difficoltà di attribuire a tutti i siti le stesse sorgenti e ad ogni sorgente la stessa composizione. Pertanto dove possibile si cercherà di interpretare le eventuali differenze nella composizione media di particolato in termini della concentrazione di uno o di un gruppo di analiti anziché di una sorgente.

come si raggruppano le Stazioni<sup>22</sup> nello spazio delle PC<sup>23</sup>. Ma alcune Stazioni possono essere “vicine” a due differenti “gruppi” di Stazioni, e rendere difficile e poco oggettivo considerare a quale gruppo tali Stazioni appartengano. In altri casi non risulta evidente se il gruppo in realtà non sia formato da due o più gruppi di Stazioni fra loro “più vicine” rispetto alle altre.

Per questi motivi abbiamo pensato di suddividere l'insieme delle Stazioni nello spazio delle PC con opportune operazioni di partizionamento clustering, in maniera da evidenziare le similitudini e le diversità esistenti tra le Stazioni stesse. Gli algoritmi sfruttati per la clusterizzazione sono stati il *K-means* con successiva analisi del coefficiente di silhouette per stabilire il numero ottimale di clusters, e l'*average linkage* avente per metrica la distanza di Mahalanobis come criterio di misura della similarità<sup>24</sup> (Vandeginste, B.G.M. e Al. (1998); Tan, P.-N. e Al. (2005)).

Infine si sottolinea che l'analisi delle Componenti Principali è stata effettuata sui valori medi di ciascun elemento all'interno di ogni Stazione di campionamento; tali valori medi ottenuti sono stati normalizzati, cioè sottratti della media e divisi per la deviazione standard globale. Lo scopo della normalizzazione è quello di poter confrontare tra loro variabili presenti a livelli di concentrazione molto diversi.

I gruppi di variabili analizzati separatamente sono:

- Metalli idrosolubili<sup>25</sup>
- Ioni, carbonio totale e solubile
- Alcani a catena lineare
- IPA e nitro-IPA.

Per tutti i gruppi sopra menzionati, le variabili originali prese in considerazione sono state quelle sufficientemente popolate, overosia sono stati inclusi nella analisi statistica solo quegli analiti chimici che presentavano un numero di analisi eccedenti il LOD non inferiore al 75% della popolazione dei campioni analizzati. Questo fatto è uno dei motivi per cui può variare leggermente il numero e il tipo di variabili originali per la statistica delle due campagne.

22. Parliamo di Stazioni per brevità. È ovviamente chiaro che si tratta di “composizione chimica del particolato, PM<sub>1</sub> e PM<sub>2.5</sub> raccolto nelle Stazioni di monitoraggio” per le variabili originali prese in considerazione.

23. Ricordando che su quelle PC sono proiettati il set originale di variabili, overosia il set di analiti considerati (per esempio metalli, ioni...), possiamo capire per quali variabili le Stazioni sono fra loro vicine (dunque simili) o distanti (dunque dissimili).

24. Nella presente relazione vengono riportati solo i risultati della prima, per brevità.

25. I metalli presenti nel particolato ed estraibili in H<sub>2</sub>O pura sono stati chiamati “metalli idrosolubili” o “metalli solubili”.

### Metalli idrosolubili

Per i metalli solubili sono stati presi in considerazione le variabili di partenza illustrate nella successiva Tab. 3.9. Per quanto riguarda il vanadio (V), nella campagna W esso non era presente in un numero sufficiente di analisi superiori al LOD<sup>26</sup>; il cromo (Cr) è stato invece scartato per la campagna S in quanto un lotto di filtri è risultato differente da tutti gli altri e contaminato proprio da questo elemento. Sfortunatamente non si è potuto risalire al valore di bianco del lotto in questione con la precisione richiesta, a causa della scarsa numerosità di filtri bianchi di questo stesso lotto. Ciò ha causato una diminuzione della numerosità delle determinazioni valide.

Occorre precisare che i metalli presenti nel particolato atmosferico possono essere emessi da molte sorgenti diverse. Ad esempio cadmio e zinco potrebbero essere originati da processi industriali, rame e nichel da processi di incenerimento, nichel e vanadio dalle emissioni di autoveicoli. Ferro ha origini sia naturali sia antropiche provenendo dall'erosione dei suoli, dall'utilizzo di combustibili fossili e dalla produzione di leghe ferrose.

**Tab. 3.9** Lista delle variabili dei metalli costituenti il particolato ed estratti in acqua pura, per le due campagne S e W.

Variabile	S	W
Nichel (Ni)	•	•
Rame (Cu)	•	•
Manganese (Mn)	•	•
Cadmio (Cd)	•	•
Piombo (Pb)	•	•
Alluminio (Al)	•	•
Ferro (Fe)	•	•
Antimonio (Sb)	•	•
Vanadio (V)	•	
Arsenico (As)	•	•
Stronzio (Sr)	•	•
Cromo (Cr)		•
Zinco (Zn)	•	•

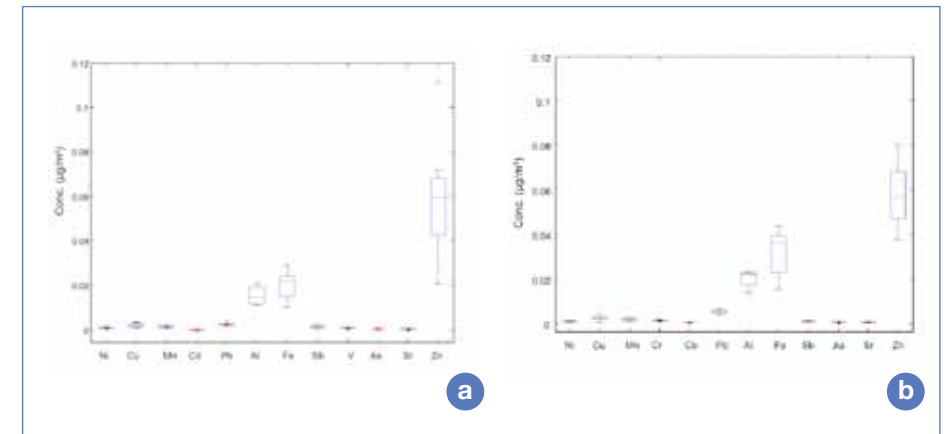
Queste sorgenti potrebbero anche essere in località esterne al territorio da noi considerato e trovarsi su polveri trasportate nei siti di raccolta. Data la molteplicità delle differenti sorgenti che possono contribuire allo stesso metallo e dato il numero e la distribuzione spaziale delle Stazioni di monitoraggio, risulta arbitraria l'attribuzione degli inquinanti a sorgenti specifiche.

Effettuiamo le prime considerazioni sui dati raccolti.

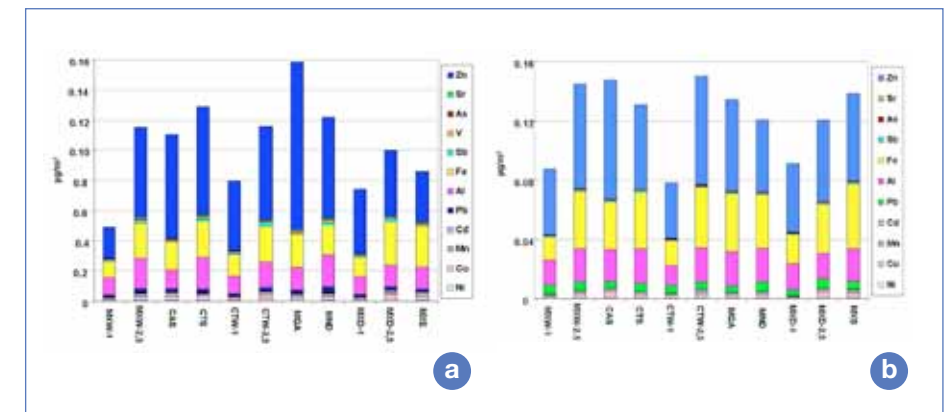
26. Limit Of Detection, limite di rilevabilità.

La Fig.3.10 mostra le concentrazioni medie dei metalli solubili per le due campagne di monitoraggio; la Fig.3.11 la composizione media del particolato raccolto per granulometria e Stazione.

**Fig. 3.10** Boxplot dei valori medi dei metalli solubili su tutte le Stazioni. Valori mediani, primo e terzo quartile, ultimo valore entro 1,5 la distanza interquartile. Campagne: a) S, b) W.



**Fig. 3.11** Contributi dei metalli solubili sul particolato raccolto nelle due campagne: a) S, b) W.



Dalla Fig.3.10 è possibile notare che i metalli solubili presenti in maggior quantità nel particolato raccolto in entrambe le campagne sono, in ordine di concentrazione: Zn, Fe e Al.

Da una prima osservazione di questi grafici a barre si potrebbero azzardare alcune conclusioni qualitative. La prima di queste è che per entrambe le campagne la maggiore quantità in massa di metalli idrosolubili è composta dagli stessi elementi, e in

modo particolare da elementi che hanno una tipica origine crostale (Fig.3.10); la seconda è che, sebbene fra le due campagne non sia possibile escludere del tutto, “a prima vista”, piccole differenze composizionali, la composizione media di ogni Stazione non differisce in modo drammatico da una Stazione all'altra, per lo meno all'interno della stessa campagna e che la composizione del particolato  $PM_1$  non sembra differire in maniera sostanziale da quella del particolato  $PM_{2,5}$  per ognuna delle due campagne (Fig. 3.11). Probabilmente il sito GMA potrebbe differenziarsi, relativamente alla prima campagna, per un più alto contenuto di Zn (barra blu), ma sostanzialmente dalle figure non si rilevano importanti variazioni composizionali. Queste prime considerazioni “visive” sono però troppo qualitative e sicuramente non possono tenere bene in conto le variazioni dei metalli meno concentrati, quasi “invisibili” nei grafici soprastanti. Sarebbero, come già detto, conclusioni effettivamente “azzarda-

Fig. 3.12 Visualizzazione 3D delle PC per i metalli idrosolubili. Campagna S.

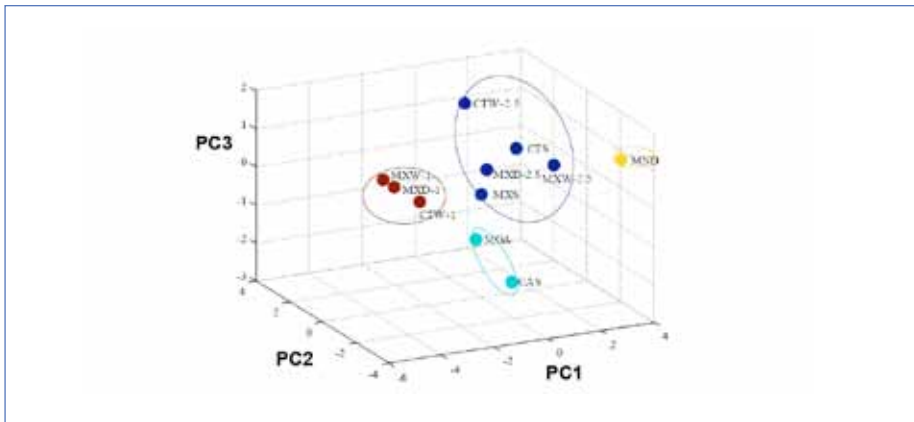
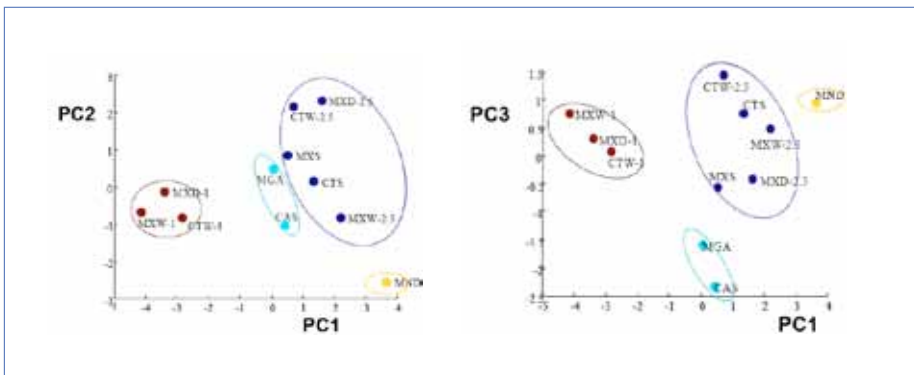


Fig. 3.13 Score-plot PC2/PC1 e PC3/PC1 per i metalli idrosolubili. Campagna S.



te”, forse da ritenere valide per le sole componenti preponderanti.

Per rendere più precise le nostre asserzioni, passiamo a considerare come si distribuiscono le Stazioni nello spazio delle PC.

La Fig. 3.12 è una visualizzazione tridimensionale dello spazio delle prime tre Componenti Principali che rendono conto complessivamente dell'82% della varianza totale dei dati della campagna S. In Fig. 3.13 sono presentate le proiezioni bidimensionali su piani PC2 vs PC1 e PC3 vs PC1, chiamate convenzionalmente “score-plot”. Se una Stazione ha la composizione media del particolato, per il periodo delle osservazioni, che si trova all'incirca sul valore di zero, vorrà dire che la composizione di quella Stazione non si differenzia dal valore medio di tutte le Stazioni complessivamente, per la PC presa in considerazione.

Nella Tab. 3.10 sono riportati i loadings delle prime tre PC.

Dalle immagini sopra menzionate si può affermare che PC1 discrimina i siti di campionamento in base alla granulometria del particolato raccolto: i campioni provenienti dagli Skypost con testa  $PM_1$  che sono stati installati a Frullo Est (MXW), Calamosco (CTW) e Pianeta (MXD), si trovano a sinistra dello zero di PC1 (concentrazioni minori della media), mentre tutti gli altri a destra con valori di PC1 paragonabili. Osservando infatti il loading-plot di PC1 è possibile notare che su questa Componente sono proiettate tutte le variabili originarie (sebbene in misura diversa, Tab.3.10). L'intensità delle barre blu dà indicazioni sull'entità del legame tra la PC e la variabile originaria indicata nell'asse delle ascisse. Sebbene Giardini Margherita (GMA) e Castenaso (CAS) abbiano valori confrontabili con tutti gli altri, appartengono ad un cluster a sé. (Questo fatto risulta in effetti più evidente nella proiezione PC3/PC1, come vedremo poco più avanti).

Tab. 3.10 Loading-plot delle prime tre Componenti Principali per i metalli solubili della Campagna S.

S	LOADING-PLOT	NOTE
PC <sub>1</sub>		Sulla PC <sub>1</sub> influiscono tutte le variabili sebbene in misura differente. PC <sub>1</sub> tiene conto dunque del diverso contenuto totale di tutti i metalli. Discrimina PM <sub>1</sub> da PM <sub>2.5</sub> .
PC <sub>2</sub>		PC <sub>2</sub> contiene Cd, Pb, As e V (con correlazione negativa); Ni, Cu, Fe e Sb (con correlazione positiva). Discrimina MND (valori negativi di PC <sub>2</sub> ).
PC <sub>3</sub>		Alla PC <sub>3</sub> contribuiscono Ni, V e Zn (con correlazione negativa) e Sb (con correlazione positiva). Discrimina GMA e CAS (valori negativi di PC <sub>3</sub> ).

Il PC<sub>2</sub> discrimina il sito di Veduro (MND) da tutti gli altri siti. Osserviamo il *loading-plot* di PC<sub>2</sub> in Tab.3.10: MND è caratterizzato da valori superiori alla media di Cd, Pb, As, V e inferiori alla media di Ni, Cu, Fe, Sb (MND si trova a valori molto negativi di PC<sub>2</sub>). Infine il PC<sub>3</sub> distingue il sito urbano di GMA e CAS dai restanti. Questo è dovuto ai valori alti di Ni, V e Zn e al ridotto contenuto di Sb (Tab. 3.10, PC<sub>3</sub>).

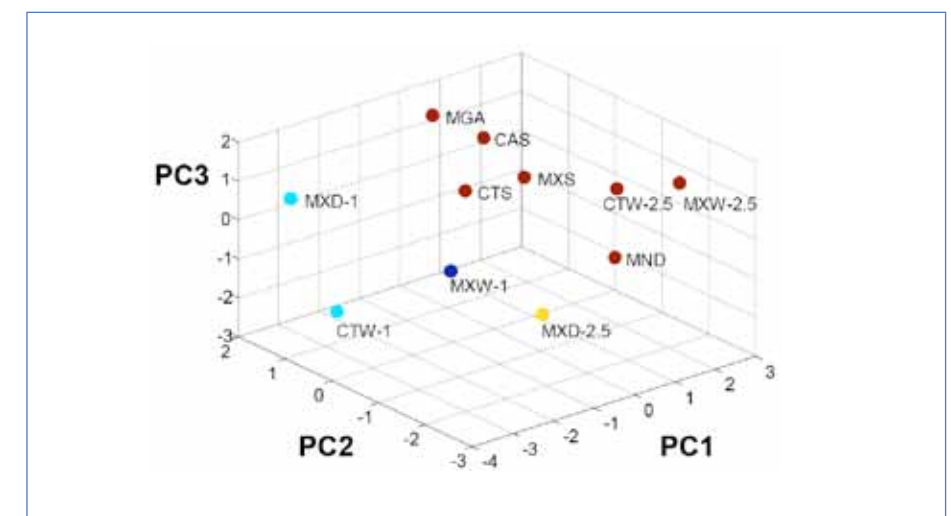
Osserviamo infine che non ci sono differenze significative fra i massimi di ricaduta e i rispettivi controlli: queste quattro Stazioni sono tutte incluse nello stesso cluster. Le elaborazioni appena viste sono state ottenute a partire dai dati medi di concentrazione dei rispettivi metalli solubili per ogni Stazione. In questo caso abbiamo osservato la variazione rispetto alla quantità totale dell'analita fra i diversi siti. Se dividessimo la concentrazione media di ogni analita per la rispettiva gravimetria, si evidenzerebbero le variazioni dovute alla concentrazione per unità di massa di particolato raccolto in ogni Stazione. Le eventuali differenze tra le due PCA saranno dun-

que dovute per le Stazioni e/o le frazioni granulometriche in cui il particolato raccolto si discosta dal valor medio calcolato su tutte le Stazioni e quindi in particolar modo per la frazione granulometrica PM<sub>1</sub> che è sempre in quantità inferiore rispetto al PM<sub>2.5</sub> raccolto *nella stessa Stazione*. In questo modo è possibile confermare se il cluster che raccoglie le sole PM<sub>1</sub> sia principalmente dovuto alla differente massa raccolta o se invece vi sia da registrare anche una differente composizione rispetto al PM<sub>2.5</sub> raccolto nelle stesse Stazioni.

Dividendo i dati di concentrazione per PM abbiamo verificato che PM<sub>1</sub> e PM<sub>2.5</sub> fanno parte di un unico cluster. Dunque non sussiste sostanziale differenza di composizione nelle frazioni a granulometria PM<sub>1</sub> e PM<sub>2.5</sub> e la principale differenza fra le due granulometrie è legata alla quantità totale di PM raccolto.

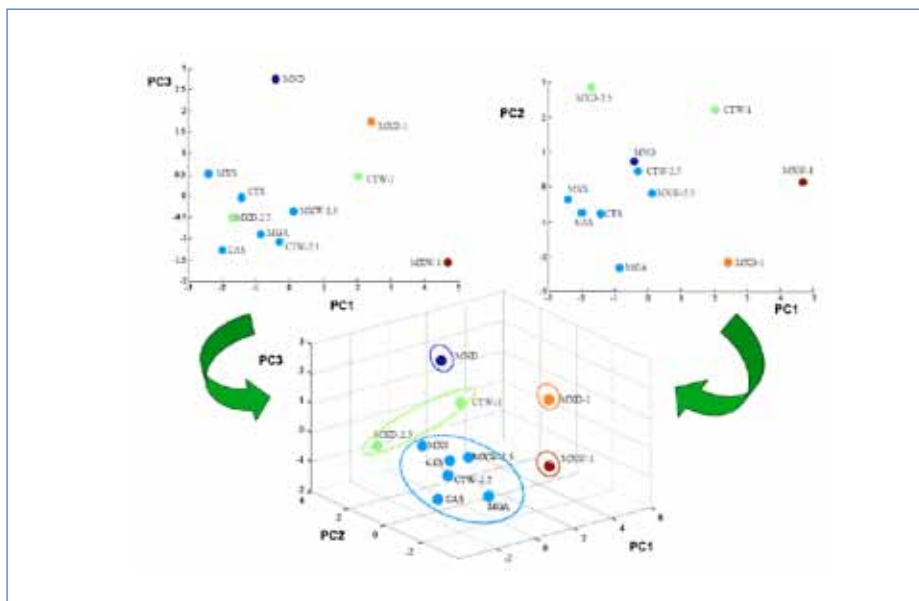
In questa Relazione saranno valutate e confrontate sia la PCA dei dati non normalizzati per la massa di particolato, sia la PCA dei dati normalizzati, che indicheremo col simbolo "/PM". Per brevità di esposizione ci soffermeremo nel dettaglio solo sugli aspetti di una o l'altra che risulteranno più importanti, evitando inutili ridondanze. Passiamo ai dati della seconda campagna (W). Il sottospazio tridimensionale delle prime tre PC mostra che tutti i campionamenti sono racchiusi nello stesso cluster (cluster rosso), MXD-PM<sub>2.5</sub> è isolato in un cluster a sé (cluster giallo) e, diversamente da quanto osservato nella stagione estiva, non c'è un solo cluster per tutti i campionamenti PM<sub>1</sub>, in quanto il campionamento MXW-PM<sub>1</sub> (cluster blu) è separato dagli altri due campionamenti PM<sub>1</sub> (cluster azzurro).

Fig. 3.14 Visualizzazione 3D delle PC per i metalli idrosolubili, campagna W.



Otteniamo più informazioni se analizziamo i dati normalizzati per la massa di particolato.

**Fig. 3.15** Visualizzazione 3D delle PC per i metalli idrosolubili/PM, con le proiezioni PC2 vs PC1 e PC3 vs PC1. Campagna W.



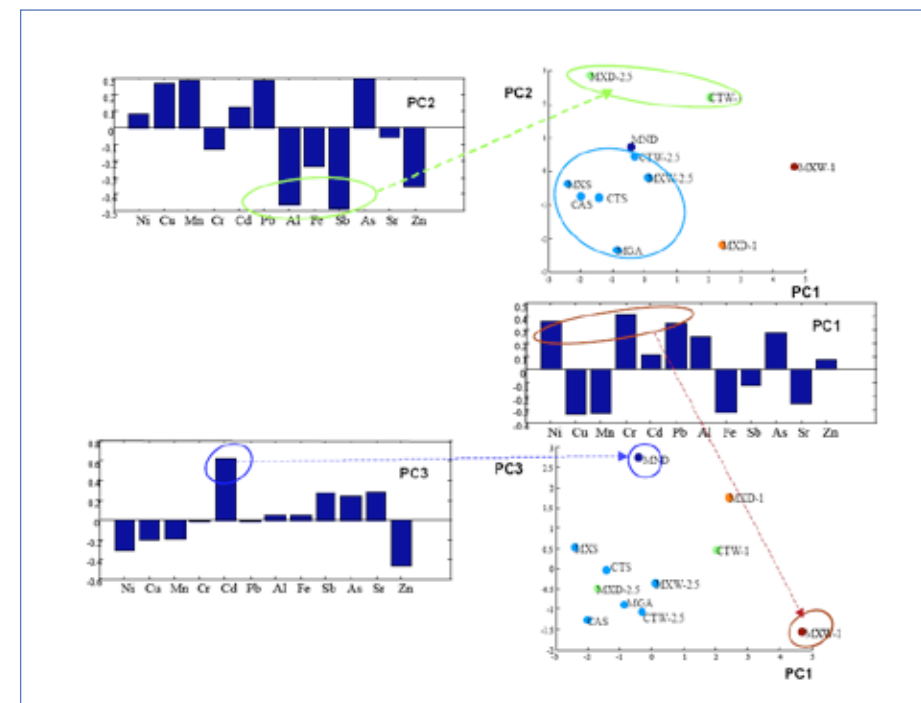
Come abbiamo visto, nella prima campagna i campionamenti di  $PM_1$  si distinguevano dai campionamenti di  $PM_{2.5}$ , ma non c'erano sostanziali variazioni di composizione chimica per i metalli idrosolubili. Le differenze fra le due granulometrie erano dovute alla minore quantità di polvere raccolta per la frazione più fine.

Per la seconda campagna la PCA/PM (Fig. 3.15) conferma ciò che si era visto in Fig. 3.14, ovvero che le composizioni di  $PM_1$  sono differenti da quelle di  $PM_{2.5}$  nelle Stazioni in cui entrambe le polveri sono state campionate. Inoltre i campionamenti  $PM_1$  non si aggregano in un unico cluster, anzi il cluster azzurro di Fig. 3.14 che ne conteneva due non è confermato e tutti i tre campionamenti  $PM_1$  si separano in cluster diversi.

Osserviamo ora come sono costituite le Componenti Principali in termini delle variabili originarie. Analizziamo PC2: alluminio, ferro, antimonio e zinco hanno loading alti e di segno negativo. Negli *score-plot* il cluster di colore verde è relativo alle Stazioni caratterizzate da concentrazioni di questi elementi inferiori alla media. Le stesse Stazioni hanno invece elevate concentrazioni di rame, manganese, piombo e arsenico

a causa di elevati loading positivi di questi metalli, sempre su PC2. I campioni che si aggregano in questo cluster verde sono  $MXD-PM_{2.5}$  e  $CTW-PM_1$ .

**Fig. 3.16** Score-plot e relativi loading-plot per i metalli idrosolubili/PM. Campagna W.



Per descrivere il cluster azzurro abbiamo bisogno delle due componenti PC1 e PC2. Sulla PC1 i metalli nichel, cromo e piombo hanno *loadings* molto elevati e positivi. Il *loading-plot* delle prime due PC ci mostrano come le Stazioni appartenenti al cluster azzurro siano ricche di rame, manganese, ferro e stronzio (PC1), alluminio, ferro, antimonio e zinco (PC2). Il campionamento  $MXW-PM_1$  è separato dagli altri campionamenti dalla PC1. Risulta molto ricco dunque di nichel, cromo e piombo.

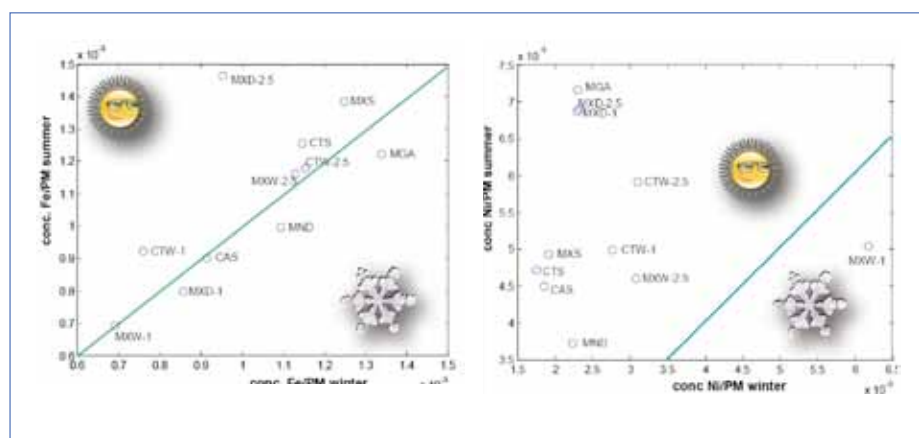
Osservando il PC3 si nota che il loading relativo al cadmio è molto elevato. La Stazione MND ha mostrato valori di questo elemento molto più alti della media, mentre il contenuto di zinco è decisamente inferiore. Come per la campagna S, anche in questa campagna il sito MND dimostra alti valori di diversi metalli, soprattutto di Cd (per unità di PM). Anche per la campagna W non ci sono differenze significative tra i punti di controllo e di massimo di ricaduta dell'inceneritore: per quanto riguarda il  $PM_{2.5}$  le Stazioni appartengono allo stesso cluster (azzurro).



CTW-PM<sub>1</sub> ha una composizione più simile a quella della polvere MXD-PM<sub>2.5</sub> (proveniente dal sito esposto ad elevato traffico), piuttosto che al PM<sub>2.5</sub> raccolto nella stessa Stazione, ovvero CTW-PM<sub>2.5</sub>. Nel grafico PCA dei dati non normalizzati per PM (Fig. 3.14), CTW-PM<sub>1</sub> era associato a MSX-PM<sub>1</sub> ma evidentemente più per motivi di quantità che di composizione relativa.

Proseguiamo la dissertazione sui dati relativi ai metalli idrosolubili mettendo a confronto gli stessi nelle due campagne.

**Fig. 3.17** Concentrazioni medie di Fe (sinistra) e Ni (destra) per entrambe le campagne. Si noti come la linea verde per il grafico relativo al Ni, mantenga le caratteristiche descritte nel testo (pendenza 1 e intercetta 0) sebbene la visualizzazione, scelta per opportunità di scala, la faccia apparire "spostata".



Nei grafici proposti in Fig. 3.17 si osservano due comportamenti molto diversi per due metalli, il ferro e il nichel. In generale i metalli analizzati in questo lavoro si comportano secondo queste due modalità estreme, che potremmo definire "prototipali": a sinistra comportamento di tipo 1 e a destra di tipo 2.

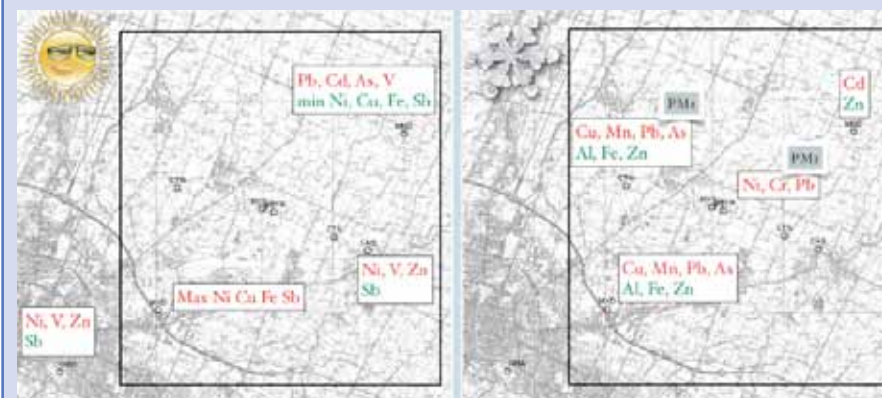
Tutti i dati sono stati divisi per la massa del particolato in maniera tale da confrontare le due campagne senza che tale quantità influenzi il valore di concentrazione dei metalli. I grafici sono costruiti confrontando i valori medi estivi ed invernali. La linea verde è una retta di pendenza uguale a uno e intercetta uguale a zero. Questa retta è il luogo dei punti del piano per quelle Stazioni che conservano lo stesso valore medio relativo di un certo metallo, nelle due stagioni. Per quanto riguarda ferro, alluminio, manganese e stronzio, si hanno diagrammi simili al tipo 1, mentre per i rimanenti metalli no.

I metalli che mostrano un comportamento di tipo 1 sono tipici del particolato sospeso di origine crostale, quindi questa correlazione fra dati S e W avrebbe a nostro avviso una sua ragion d'essere.

## METALLI SOLUBILI

### Scheda riassuntiva

- La composizione chimica di PM<sub>2.5</sub> non è significativamente diversa da quella del PM<sub>1</sub> in estate ma lo è in inverno.
  - Al, Fe e Zn sono gli elementi più comuni in entrambe le stagioni.
- L'analisi cluster mostra che:
  - in estate: non ci sono differenze nella composizione chimica tra i massimi di ricaduta e i relativi controlli sia per PM<sub>2.5</sub> che per PM<sub>1</sub>;
  - in inverno: non ci sono differenze di composizione tra i massimi di ricaduta e i rispettivi controlli per il PM<sub>2.5</sub> (tutti i quattro campionamenti appartengono ad un unico cluster) mentre il PM<sub>1</sub> raccolto a Frullo Est (MXW-PM<sub>1</sub>) ed il rispettivo controllo appartengono a due cluster differenti.



Le mappe riassumono le differenze rilevanti tra i diversi siti di campionamento e offrono una visione geografica di tali osservazioni. Il colore rosso indica concentrazioni sopra il valore medio, il verde concentrazioni al di sotto del valore medio. Ci si riferisce al PM<sub>2.5</sub> quando non altrimenti specificato.

### Ioni, carbonio totale e solubile

Le variabili di partenza prese in considerazione per questo gruppo sono descritte nella seguente Tab. 3.11. Analogamente a quanto è stato fatto per i metalli solubili, anche in questo caso è stato applicato il criterio generale per il quale si sono considerate solo quelle variabili presenti in elevata percentuale al di sopra del LOD, in tutti i siti esaminati. Per questo motivo non è stato preso in considerazione per la campagna W l'anione succinato.

**Tab. 3.11** Lista delle variabili degli ioni, del carbonio totale ed idrosolubile, per le due campagne S e W.

Variabile	S	W
Ammonio (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	•	•
Potassio (K <sup>+</sup> )	•	•
Cloruro (Cl <sup>-</sup> )	•	•
Nitrito (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	•	•
Nitrato (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	•	•
Solfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	•	
Succinato	•	
Ossalato	•	•
Carb. Tot. (TC)	•	•
Carb. Sol. (WSOC)	•	•

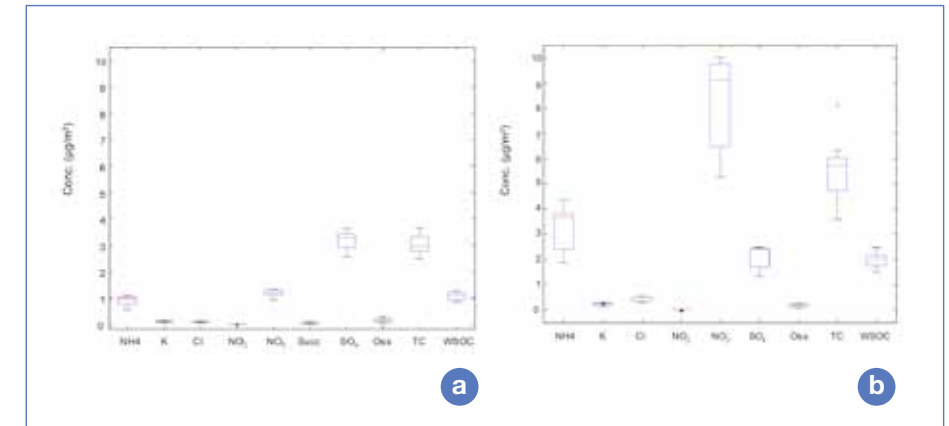
La varianza spiegata per la campagna S, considerando le prime tre componenti principali è 82%: utilizzeremo queste PC per rappresentare l'intero insieme di dati.

I boxplot di Fig. 3.18 rappresentano le distribuzioni dei valori di concentrazione degli anioni, dei cationi e del carbonio totale (TC) e idrosolubile (WSOC) per le due campagne, S e W; i diagrammi di Fig. 3.19 ne rappresentano i loro contributi medi per il particolato PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>1</sub> e per ogni Stazione in cui le polveri sono state raccolte.

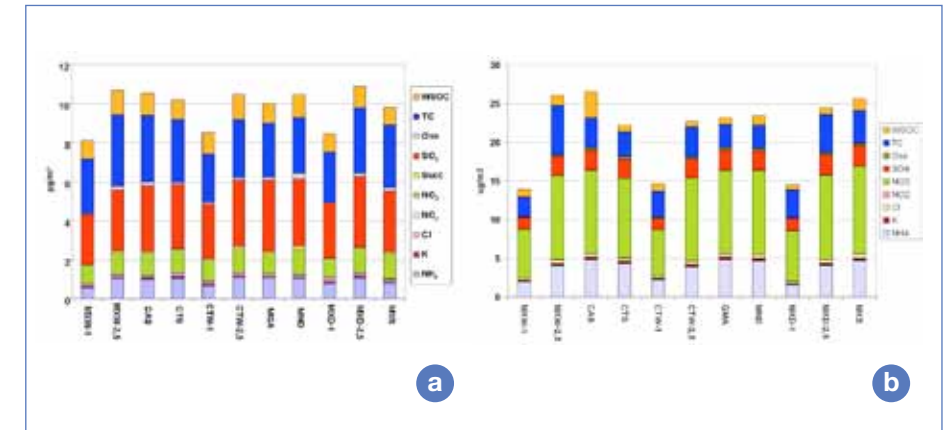
Dalla Fig. 3.19 si nota che le sostanze presenti in maggior quantità per la campagna S sono, in ordine di concentrazione: i solfati, il carbonio totale e i nitrati; a seguire il carbonio solubile e lo ione ammonio.

Per quanto riguarda la campagna W è lo ione nitrato ad essere il più presente, seguito dal carbonio totale e dallo ione ammonio; in seconda battuta arrivano WSOC e ione solfato.

**Fig. 3.18** Boxplot dei valori medi su tutte le Stazioni degli ioni e del carbonio. Valori mediani, primo e terzo quartile, ultimo valore entro 1,5 la distanza interquartile. Campagne: a) S, b) W.



**Fig. 3.19** Contributi degli ioni e del carbonio sul particolato raccolto nelle due campagne: a) S, b) W. La scala delle figure è diversa (circa di un fattore 3) per agevolare il confronto delle composizioni.



La composizione media su tutte le Stazioni di questo gruppo di analiti sembra seguire un andamento stagionale, diversamente da quanto osservato precedentemente con i metalli. Dalla Fig. 3.18 risulta chiaro che le diverse concentrazioni degli anioni nitrato e solfato cambiano fortemente nelle due differenti stagioni e per tutti i siti. Procediamo con la PCA e il clustering. Nella Fig. 3.20 è rappresentato lo spazio delle prime tre PC e la successiva Fig. 3.21 ne riporta le proiezioni dei punti sui piani PC2/PC1 e PC3/PC1.

Fig. 3.20 Visualizzazione 3D delle PC per gli anioni, i cationi, il carbonio totale e il carbonio idrosolubile. Campagna S.

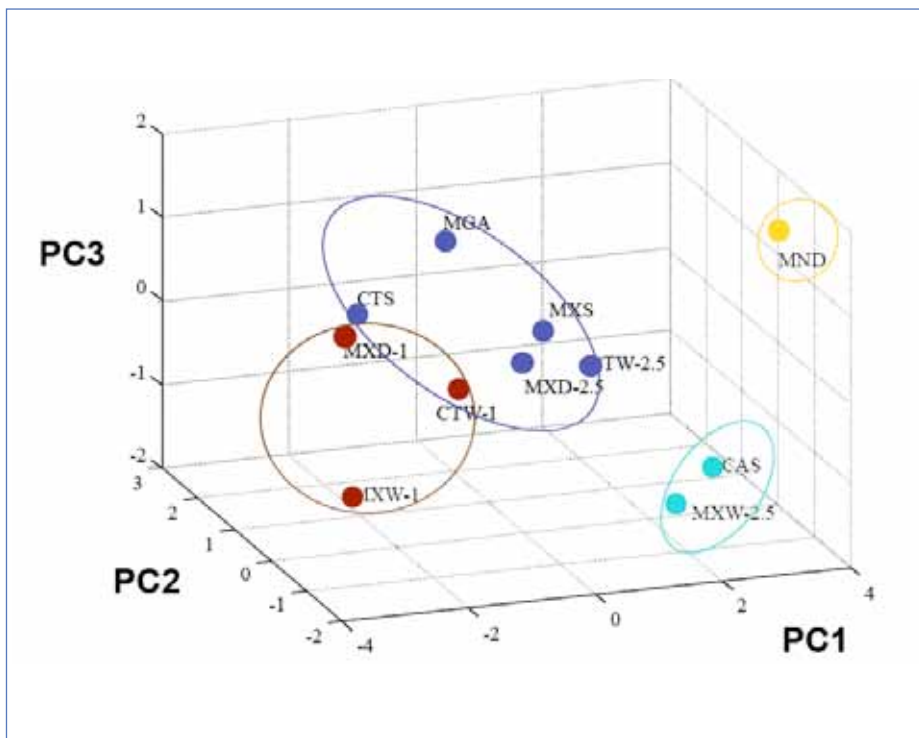
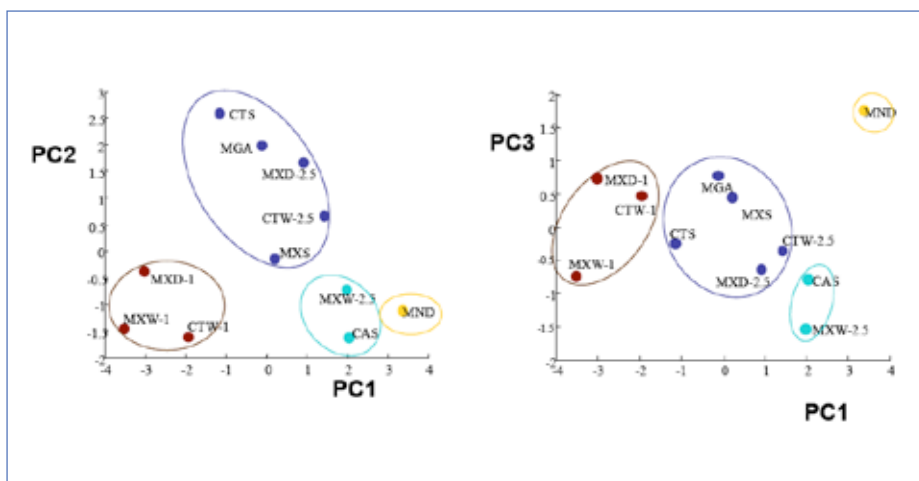


Fig. 3.21 Score-plot PC2/PC1 e PC3/PC1 per gli anioni, i cationi, il carbonio totale e il carbonio idrosolubile. Campagna S.



La tabella 3.12 contiene invece i *loading-plot* delle PC

Tab. 3.12 Loading-plot delle prime tre Componenti Principali per ioni e carbonio della Campagna S.

S	LOADING-PLOT	NOTE
PC1		Sulla PC1 influiscono tutte le variabili. PC1 tiene conto dunque della quantità totale delle componenti esaminate. Discrimina PM1 da PM2.5.
PC2		Per la PC2 il cloruro, il solfato e lo ione ammonio hanno contribuito positivamente. Il nitrito contribuisce inversamente. PC2 discrimina MXW-PM2.5, CAS e MND dalle rimanenti Stazioni del cluster blu.
PC3		La PC3 separa Veduro (MND) dagli altri due siti del cluster azzurro. MND ha concentrazioni molto inferiori alla media di TC e leggermente superiori di cloruro e ossalato.

Per quanto riguarda la stagione estiva, analogamente a quanto osservato per i metalli, i campionamenti si suddividono principalmente sulla base dimensionale del particolato: in Fig. 3.20 si può notare il cluster rosso, che contiene i campioni di PM<sub>1</sub>, ben separato dai campioni di PM<sub>2.5</sub>. Ciò è dovuto alla PC1, sulla quale incidono tutte le variabili originarie (Tab. 3.12).

La PC2 separa il cluster blu dai punti MXW-PM<sub>2.5</sub>, CAS e MND. Questi ultimi tre hanno registrato valori superiori alla media di ione nitrito, ed inferiori alla media di ione ammonio, potassio cloruro e solfato. Il cloruro presenta concentrazioni più elevate per CTS, GMA, MXD-PM<sub>2.5</sub> e CTW-PM<sub>2.5</sub> che hanno infatti scores sulla PC2 più elevati degli altri siti di campionamento.

La PC3 separa MND soprattutto per il valore molto basso di carbonio totale (TC). TC ha il suo massimo nel sito MXW per le polveri  $PM_{2.5}$ , mentre ha il suo minimo in MND. MXW- $PM_{2.5}$  e il suo controllo CTW- $PM_{2.5}$  sono in due cluster diversi a causa principalmente del contenuto di TC.

Anche in questo caso si è valutato l'effetto dovuto alla massa di particolato e si sono ricalcolate le Componenti Principali relative ai dati normalizzati. In Fig. 3.22 vengono riportati i PCA su ioni e carbonio (totale e solubile)/PM.

Come si può osservare, il processo di normalizzazione dei dati rispetto alla massa di particolato non fonde il cluster  $PM_1$  con il cluster che include i campionamenti  $PM_{2.5}$  delle stesse Stazioni, cosa che era avvenuta con le variabili del gruppo "metalli solubili". In questo caso l'analisi dei dati conferma che, nelle Stazioni in cui sono state misurate entrambe le granulometrie, la composizione del  $PM_1$  è omogenea, la composizione del  $PM_{2.5}$  è omogenea, ma le composizioni di  $PM_1$  e  $PM_{2.5}$  sono fra loro disomogenee. Inoltre la composizione del  $PM_{2.5}$  rimane omogenea fra tutti i siti a parte MND e GMA. L'operazione di normalizzazione ha reso possibile separare ulteriormente il sito GMA dagli altri. Analizziamo quindi i *loading-plot* delle Componenti Principali (Fig. 3.23).

Fig. 3.22 Visualizzazioni 2D-3D della PCA per gli anioni, i cationi, il carbonio totale e il carbonio idrosolubile con i dati normalizzati in massa di PM. Campagna S.

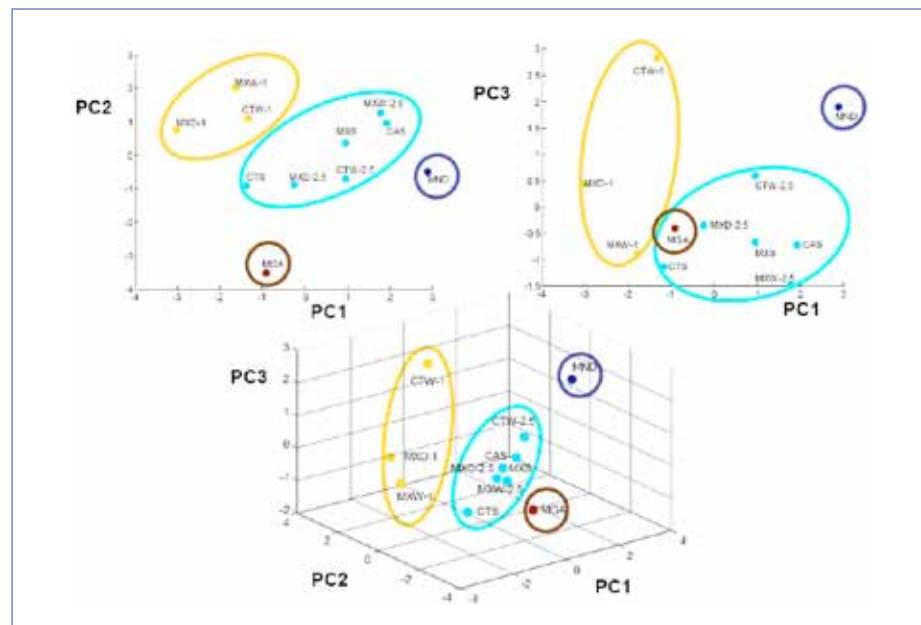
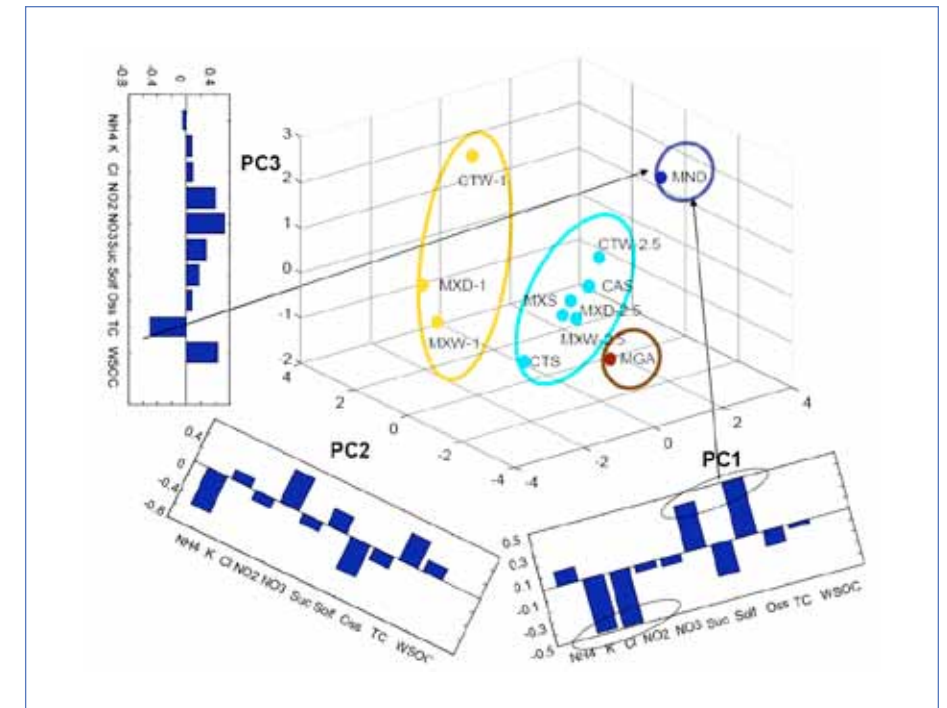
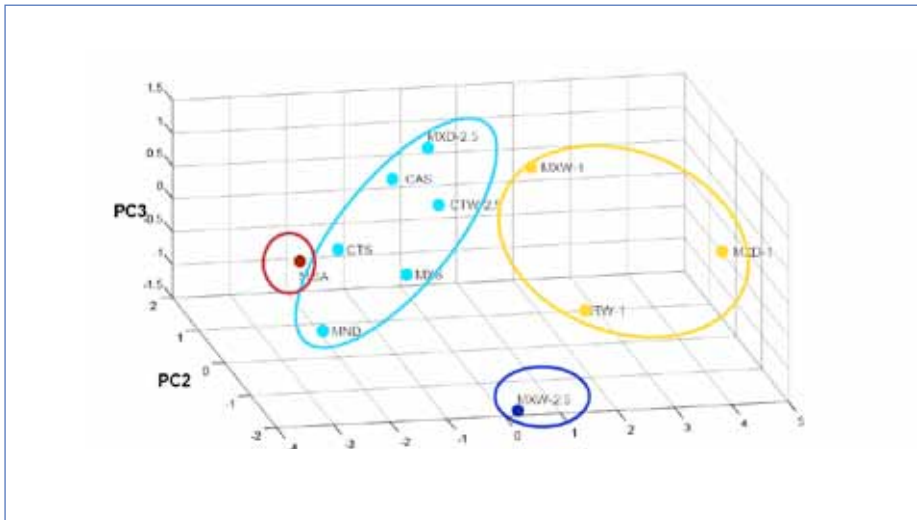


Fig. 3.23 PCA/PM con loading-plot delle PCs. Campagna S.



Rispetto alla PC1 i dati sono separati in base al contenuto di acidi carbossilici (loadings positivi) e ioni potassio e cloruro (loadings negativi). Il campionamento MND si separa dagli altri  $PM_{2.5}$  per il basso contenuto di TC (Componente PC3) e per il contenuto leggermente superiore di ione cloruro e ossalato (Componente PC1). Ma queste informazioni erano già chiare dalla PCA non normalizzata. Invece GMA si diversifica da tutti gli altri siti per il minor contenuto di solfato e ammonio. Dopo il processo di normalizzazione CAS e MXW- $PM_{2.5}$  rientrano nello stesso cluster degli altri campionamenti, segno che la separazione era dovuta soprattutto alle quantità. In effetti MXW- $PM_{2.5}$  ha registrato un valore più elevato di TC ma la miscela degli analiti di questo gruppo (ioni e carbonio), per unità di massa di PM, non si discosta sensibilmente da quella degli altri campionamenti. Osserviamo la PCA per la campagna W. La PCA non normalizzata mostra, come per la stagione estiva, la separazione dei campionamenti  $PM_1$  da quelli  $PM_{2.5}$ . Anche in questo caso MXW- $PM_{2.5}$  si differenzia per valori alti di TC. Procediamo direttamente con l'analisi PCA/PM per ottenere le conferme sulle composizioni relative. In Fig. 3.24 viene rappresentato lo spazio delle prime tre PC/PM che spiegano l'84% della varianza totale.

Fig. 3.24 Visualizzazione 3D delle PC/PM per gli anioni, i cationi, il carbonio totale e il carbonio idrosolubile. Campagna W.



Analogamente alla stagione estiva anche per la campagna invernale i campionamenti del particolato PM<sub>1</sub> sono ben separati dai rimanenti campionamenti PM<sub>2.5</sub> (Fig. 3.25) sia normalizzando che non normalizzando per PM. Il particolato più fine si trova aggregato nel cluster giallo.

Fig. 3.25 Score-plot PC2/PC1 e PC3/PC1 per gli anioni, i cationi, il carbonio totale e il carbonio idrosolubile. Campagna W.

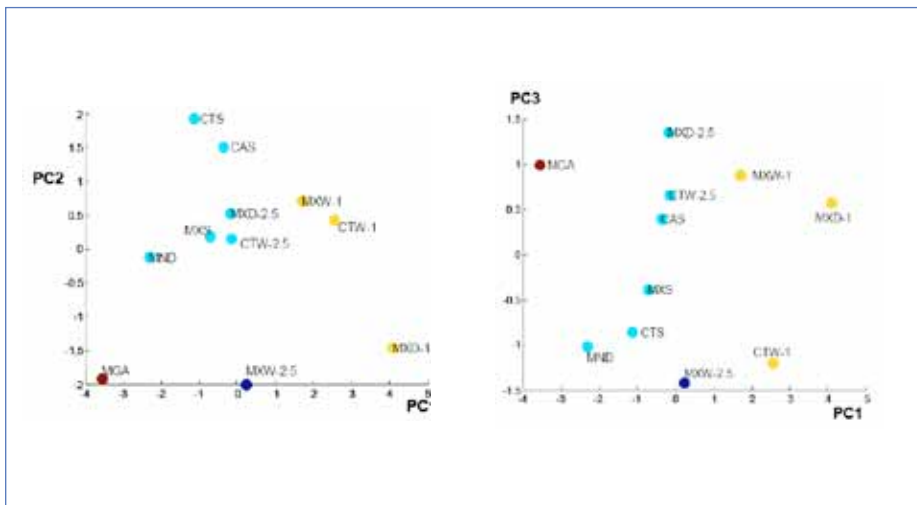
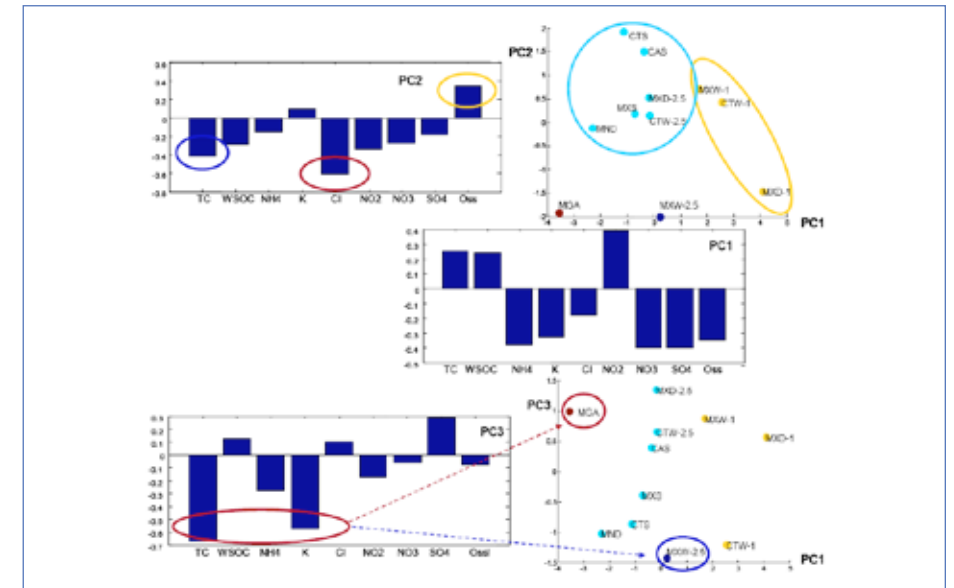


Fig. 3.26 Score-plot e loading-plot per gli anioni, i cationi, il carbonio totale e il carbonio idrosolubile. Campagna W.



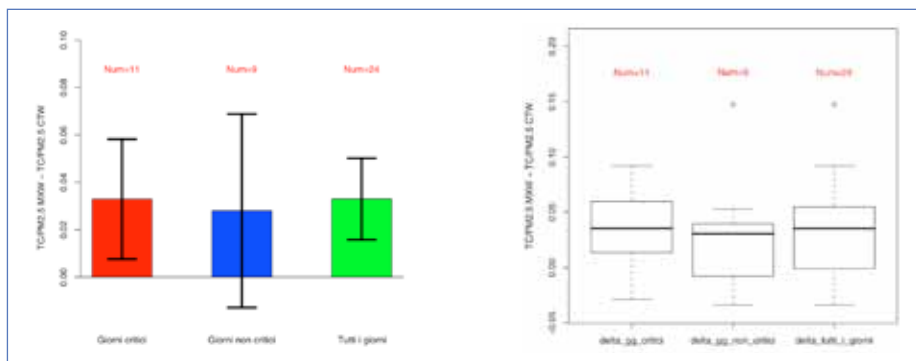
Osserviamo lo *score-plot* PC2/PC1 di Fig. 3.26. MGA, MXW-PM<sub>2.5</sub> e MXD-PM<sub>1</sub> si trovano tutti a valori molto negativi di PC2. Questo accade perché GMA è caratterizzato dal valore più elevato di cloruro, MXW-PM<sub>2.5</sub> dal contenuto più elevato di TC e MXD-PM<sub>1</sub> dal contenuto più basso di ossalato. I tre campionamenti sopra menzionati appartengono a tre cluster diversi. PC3 conferma che MXW-PM<sub>2.5</sub> registra la concentrazione massima di TC e potassio. I siti urbani GMA e Pianeta-MXD (PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>1</sub>) registrano invece valori inferiori alla media, pur appartenendo a cluster differenti.

Diversamente dalla campagna estiva, per la campagna invernale il PM<sub>1</sub> ha una composizione differente dal PM<sub>2.5</sub> principalmente a causa del contenuto di nitrito e nitrate (PC2/PM estivo e PC2/PM invernale). Si conferma invece, come nella campagna estiva, il carattere di MXW-PM<sub>2.5</sub> che risulta essere ricco di TC. Nella stessa polvere si registra anche un alto valore di potassio. Il sito urbano GMA mostra, al contrario, bassi valori di potassio e TC.

Per quanto riguarda il TC, è stata eseguita l'analisi del Delta48<sup>27</sup> sul sito MXW. I risultati di questa indagine sono riportati in Fig. 3.27.

27. Le analisi chimiche sono state eseguite con risoluzione 24h su MXW e 48h su CTW, per cui tutti i confronti fra siti differenti sono da effettuarsi sulla base di 48h, anziché 24h, come precedentemente effettuato nel Capitolo 3 (v. paragrafo Delta).

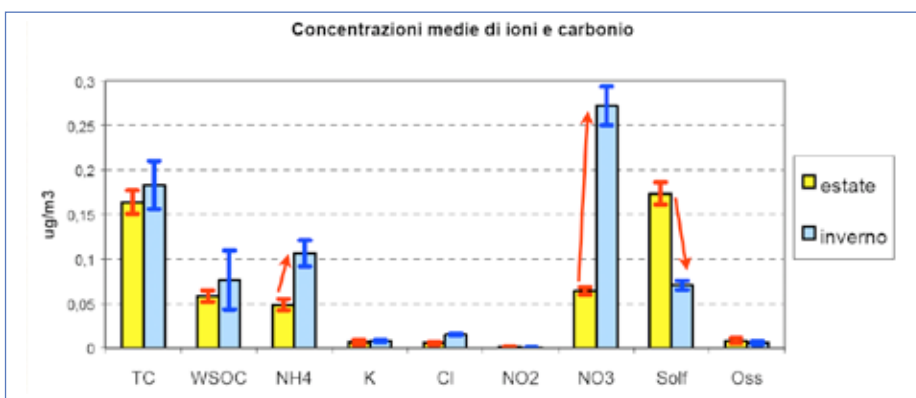
**Fig. 3.27** Delta48 tra MXW e CTW per il carbonio totale (TC) presente nel particolato PM<sub>2,5</sub> estivo. a) valori medi e intervalli di confidenza al 95% di probabilità; b) boxplot.



La barra verde mostra il valore di Delta48 su tutto il periodo della campagna; questo valore è significativamente superiore al valore di zero, per cui il valore medio di TC nella stazione MXW supera quello del controllo CTW. Il valore non è sostanzialmente differente per i periodi critici<sup>28</sup>, e si mantiene positivo al 95% di probabilità (la barra dell'intervallo di confidenza è più estesa ma non interseca lo zero). Nei periodi non critici il valore medio è leggermente inferiore ma la numerosità penalizza molto il risultato e l'intervallo di confidenza interseca il valore di zero.

Confrontiamo infine i valori medi su tutte le Stazioni di monitoraggio per ogni campagna; cioè valutiamo, in altre parole, le composizioni medie delle due campagne, sul territorio oggetto delle nostre indagini.

**Fig. 3.28** Valori medi delle variabili ioni e carbonio, su tutte le Stazioni, per ogni campagna di monitoraggio. I dati sono stati normalizzati (PM<sub>2,5</sub>). Le frecce rosse mostrano le variazioni più importanti fra la prima campagna (barre gialle) e la seconda (barre azzurre). Solf = ione solfato, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; Oss = ione ossalato.



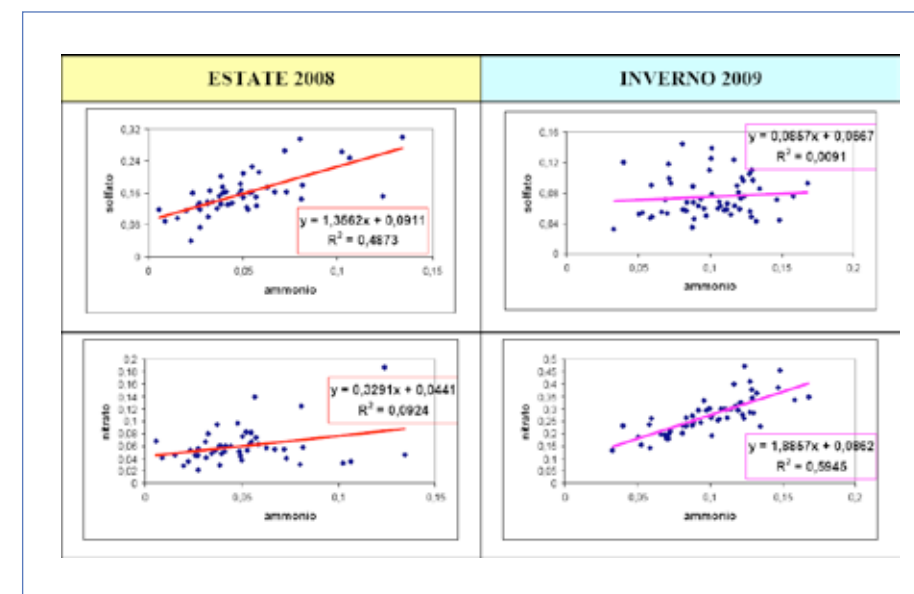
28. Sul grafico è riportata la dizione "giorni critici": in realtà qui i giorni critici sono stati confrontati a coppie di due.

La Fig. 3.28 rappresenta sia le medie (barre azzurre e gialle) sia le deviazioni standard della popolazione (barre di colore più scuro) di ogni variabile. Dalle dimensioni delle deviazioni standard si può dire che la composizione media di ogni Stazione non differisce sostanzialmente dalla media generale (e dunque dalle medie delle altre Stazioni).

Globalmente il carbonio, sia totale che solubile, non varia significativamente fra i due periodi monitorati. Stessa cosa si può dire per potassio ed ossalato. Le concentrazioni di cloruro, ammonio e soprattutto nitrato sono superiori in inverno rispetto all'estate; vale il contrario per nitrito e soprattutto solfato. È infatti cosa nota la volatilità del nitrato di ammonio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) che in estate tende ad evaporare a causa delle elevate temperature. Dalla letteratura vi è conferma che in estate la composizione inorganica del particolato si può differenziare da quella invernale arricchendosi di solfato (Bell, M. L., Dominici, F. ed Altri, 2007).

È stata studiata la correlazione fra gli ioni ammonio, solfato e nitrato nel sito Frullo Est (MXW). Dalla figura 3.29 risulta evidente che nella stagione estiva la correlazione è più importante con il solfato (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> è la specie predominante), mentre per la campagna invernale è il nitrato a combinarsi con l'ammonio.

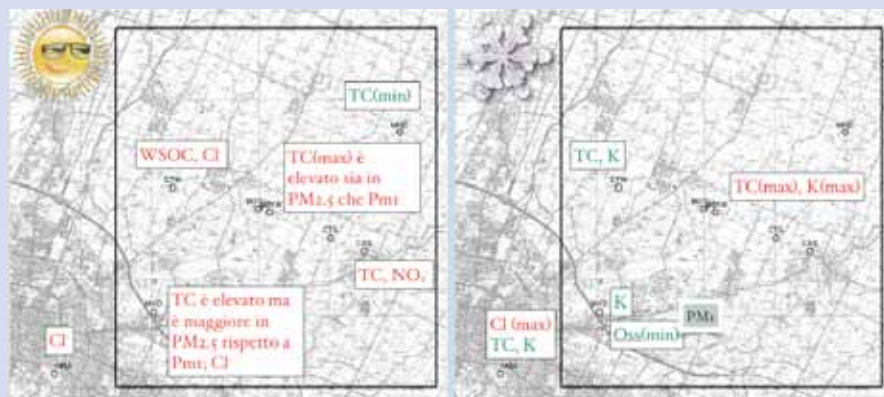
**Fig. 3.29** Stazione MXW: correlazione fra gli anioni nitrato e solfato con il catione ammonio.



## IONI E CARBONIO

### Scheda riassuntiva

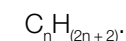
- La composizione chimica di  $PM_{2.5}$  è diversa da quella del  $PM_1$  sia in estate che in inverno. Ciò è dovuto principalmente al  $NO_2^-$  ( $\uparrow PM_1, \downarrow PM_{2.5}$ ) e al  $NO_3^-$  ( $\uparrow PM_1, \downarrow PM_{2.5}$ );
  - $SO_4^{2-}$  è lo ione più importante in estate,  $NO_3^-$  in inverno
- L'analisi cluster mostra che:
  - per entrambe le campagne: ci sono differenze composizionali tra il massimo di ricaduta dell'inceneritore MXW (Frullo Est) e il suo controllo CTW (Calamosco), dovuti principalmente al diverso contenuto in carbonio totale (più elevato a MXW).



Le mappe riassumono le differenze rilevanti tra i diversi siti di campionamento e offrono una visione geografica di tali osservazioni. Il colore rosso indica concentrazioni sopra il valore medio, il verde concentrazioni al di sotto del valore medio. Ci si riferisce al  $PM_{2.5}$  quando non altrimenti specificato.

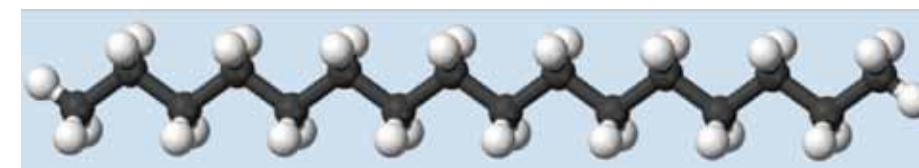
## Alcani a catena lineare

Gli alcani sono composti organici costituiti solamente da carbonio e idrogeno; sono dunque "idrocarburi" ed in particolare idrocarburi "saturi", perché possiedono il massimo numero di idrogeni possibile e quindi hanno la seguente formula bruta:



In questo studio si prenderanno in considerazione solo gli alcani lineari o normal-alcani (n-alcani). Per semplicità identificheremo questi composti dalla sola lunghezza della catena di atomi di carbonio<sup>29</sup>, owerosia con l'etichetta  $C_n$ .

Fig. 3.30 Modello "ball-and-stick" del normal-esadecano,  $C_{16}H_{34}$  o, più semplicemente,  $C_{16}$ .



Queste sostanze di origine primaria sono presenti in atmosfera tipicamente nell'intervallo  $C_{14} \div C_{35}$  e si possono trovare sia in fase gassosa che adese al particolato. Sono composti molto stabili dal punto di vista chimico, non sono tossici, ma sono comunque studiati in quanto possono fornire indicazioni sul grado di naturalità del sito di prelievo. Infatti possono derivare sia da sorgenti antropiche (principalmente da emissioni di autoveicoli o, più in generale, da combustioni incomplete), sia da sorgenti naturali (ad es. cere di piante vascolari, fonti microbiche, ecc.). Fra le sorgenti naturali quelle di origine vegetale sono considerate le preponderanti.

Tab. 3.13 Provenienze più significative dei n-alcani (Mazurek, M. e Al. 2004).

Sorgente	Intervallo $C_n$	$C_n$ max
Batterica, microbica	$C_{15}, C_{19}$	$C_{16}, C_{18}$
Cere di piante	$C_{22}, C_{36}$	$C_{27}, C_{29}$
Idrocarburi petroliferi	$C_{12}, C_{35}$	$C_{23}, C_{24}$

Nel caso di sorgenti antropiche le concentrazioni dei singoli alcani si distribuiscono in maniera monomodale senza una preferenza fra  $C_n$  pari e dispari.

29. Il capostipite di questa classe di composti è il metano,  $CH_4$  ( $n=1$ ), il composto con  $n=2$  si chiama etano ( $C_2H_6$ ) e con  $n=3$  propano ( $C_3H_8$ ). Questi primi tre omologhi della serie sono gas a pressione atmosferica e temperatura ambiente. Mano a mano che si aumenta la lunghezza della catena le sostanze alzano il punto di ebollizione fino a presentarsi allo stato solido a pressione e temperatura ambiente.

Questo poiché gli idrocarburi alifatici<sup>30</sup> lineari, provenienti dalla lavorazione o dalla combustione dei derivati del petrolio, non hanno preferenza fra numeri pari e dispari di atomi di carbonio. Per quanto riguarda invece le sorgenti naturali la distribuzione delle concentrazioni è caratterizzata da una prevalenza di alcani a numero dispari di atomi di carbonio, con un'abbondanza relativa di C<sub>25</sub>, C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub> e C<sub>31</sub>.

Questo è dovuto al fatto che i prodotti dei processi di biosintesi, che avvengono in natura ad opera delle piante, sono a numero dispari di atomi di carbonio.

Le due diverse modalità di distribuzione delle concentrazioni (totalmente antropico: monomodale; prevalentemente biogenico: alternanza di valori alti e bassi nelle concentrazioni dispari e pari di C<sub>n</sub>), rendono possibile distinguere i diversi contributi delle sorgenti per mezzo di alcuni indicatori.

1. Il composto alifatico che presenta la concentrazione massima (moda della distribuzione o C<sub>n</sub>-max) ha un numero di atomi di carbonio:

- n ≥ 26: prevalente contributo biogenico
- 23 < n < 26: contributo misto
- n ≤ 23: prevalente contributo antropico

2. *Carbon Preference Index*: CPI. È un parametro adimensionale ottenuto dal rapporto della somma delle concentrazioni di alcani a numero dispari e di alcani a numero pari, nell'intervallo di lunghezze C<sub>n</sub> da 25 a 32.

- CPI ≤ 1: antropico
- 1 < CPI < 3: misto
- CPI ≥ 3: naturale

3. È possibile separare la componente naturale da quella antropica utilizzando %CN (Contributo Naturale percentuale). Questo indicatore è così definito:

$$\%CN = \frac{\sum_n [C_n - (C_{n+1} + C_{n-1})/2] * 100}{\sum_n C_m} \quad (m=14...32; n=25, 27, 29, 31)$$

Questi tre parametri (C<sub>n</sub>-max, CPI, %CN) possono essere molto utili per caratteriz-

30. Gli alcani lineari sono anche detti "composti alifatici", termine che deriva dal greco antico ἄλειφαρ (aleifar) cioè unguento. Questo perché molti grassi contengono lunghe catene di atomi di carbonio. Un altro nome che viene spesso usato dai chimici è "paraffine" (dal latino *parum affinis*) a causa della loro scarsa reattività in condizioni normali.

zare un sito di monitoraggio; noi li useremo tutti, ma soprattutto CPI.

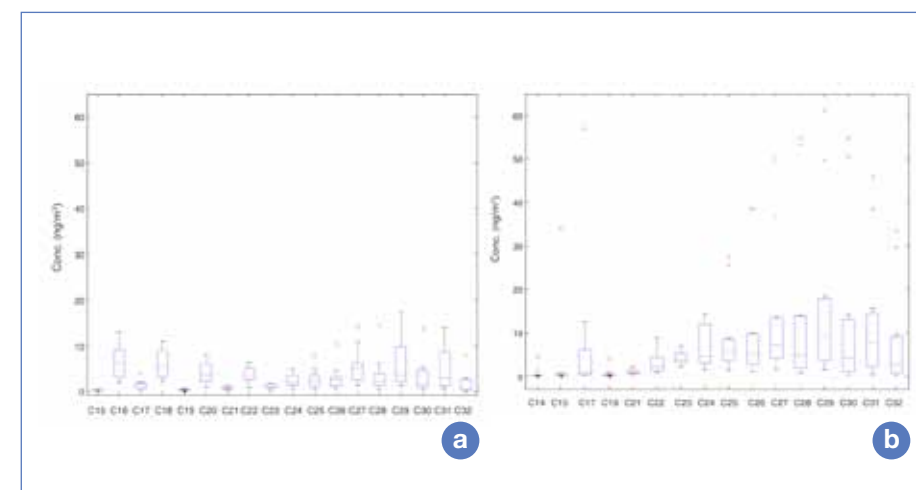
Sono state analizzate in laboratorio le catene alifatiche dalla C<sub>14</sub> alla C<sub>32</sub>. In Tab.3.14 sono riportate le variabili di partenza delle successive elaborazioni statistiche: come si può osservare, per effettuare i confronti fra i diversi siti, solo C<sub>14</sub> non è stata utilizzata in quanto non sufficientemente popolata di valori superiori al LOD per la campagna S, mentre per la campagna W non è stato possibile utilizzare gli alcani di lunghezza 16, 18 e 20.

Tab. 3.14 Lista delle variabili degli alcani lineari, costituenti il particolato, analizzate per le due campagne S e W.

		Variabile																		
		C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>17</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>19</sub>	C <sub>20</sub>	C <sub>21</sub>	C <sub>22</sub>	C <sub>23</sub>	C <sub>24</sub>	C <sub>25</sub>	C <sub>26</sub>	C <sub>27</sub>	C <sub>28</sub>	C <sub>29</sub>	C <sub>30</sub>	C <sub>31</sub>	C <sub>32</sub>
S			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
W		•	•		•		•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•

Osserviamo una prima visione generale dei dati, così come ci provengono dal laboratorio. La Fig. 3.31 mostra i boxplot per le due campagne di monitoraggio; la Fig. 3.32 riporta invece la composizione media delle polveri raccolte in ogni Stazione, per differente granulometria, quando disponibile.

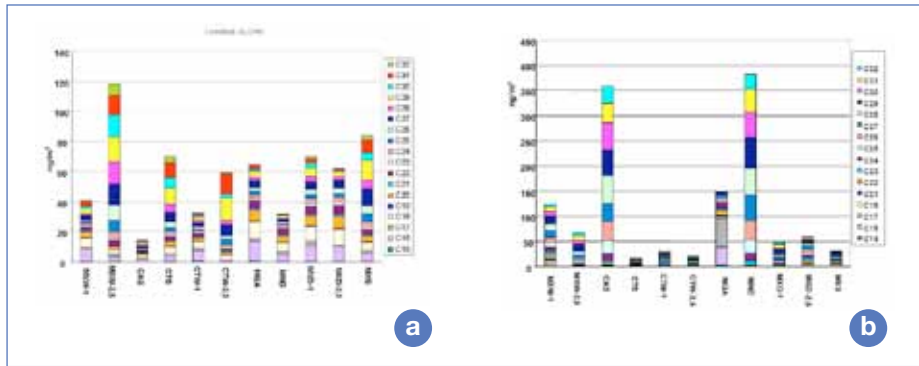
Fig. 3.31 Boxplot dei valori medi su tutte le Stazioni dei n-alcani. Valori mediani, primo e terzo quartile, ultimo valore entro 1,5 la distanza interquartile. Campagne: a) S, b) W.





I range delle distribuzioni di ogni singolo analita sono molto elevati (Fig. 3.31), a differenza di quanto visto precedentemente per le componenti inorganiche metalli, anioni e cationi e anche per il carbonio totale e solubile. Questo fatto rende gli alcani lineari molto più caratterizzanti di ciascuna Stazione, rispetto ai precedenti composti analizzati. Ciò è anche direttamente percepibile dalla distribuzione dei “colori” negli istogrammi di Fig. 3.32, per entrambe le campagne.

**Fig.3.32** Contributi dei n-alcani [ng/m<sup>3</sup>] sul particolato raccolto nelle due campagne: a) S, b) W. La scala delle figure è diversa (circa di un fattore 3) per agevolare il confronto delle composizioni.



Dai quattro grafici delle precedenti figure emergono alcuni fatti:

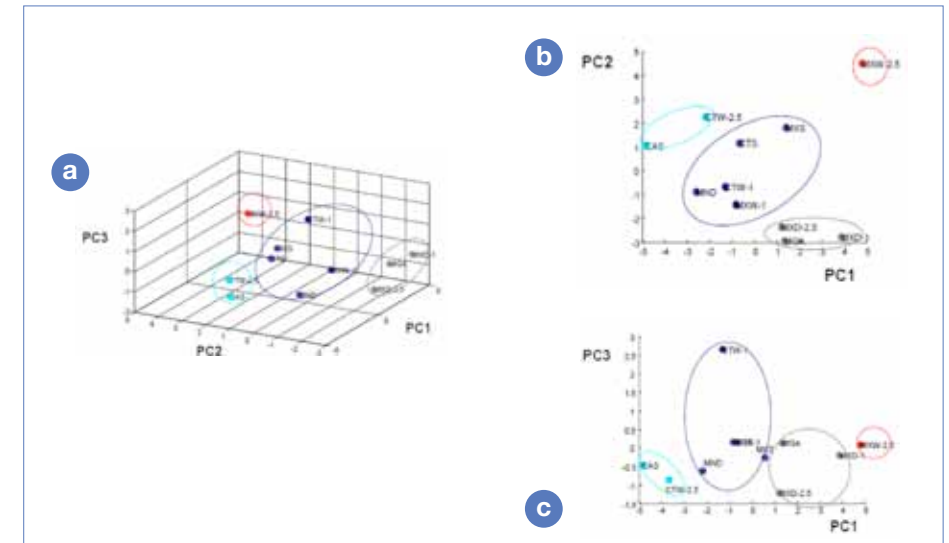
1. in estate sembra ci sia più naturalità rispetto che in inverno, sebbene questa conclusione necessiti di opportune verifiche, date le diverse distribuzioni Cn pari/dispari con n elevato (Fig. 3.31);
2. la Stazione di Castenaso (CAS), che ha la quantità minima di n-alcani totali nel periodo estivo, ribalta la sua posizione relativa nel periodo invernale e si distingue dalle altre Stazioni, assieme a Veduro (MND), come una Stazione molto ricca di n-alcani (Fig. 3.32);
3. la Stazione Giardini Margherita (GMA) è più ricca di n-alcani a corta catena, rispetto a tutte le altre Stazioni di prelievo, in particolar modo per il periodo invernale (Fig. 3.32). Sottoponiamo i dati alla PCA, per evidenziare meglio differenze e similitudini fra le Stazioni. In Fig.3.33 è rappresentata graficamente la distribuzione spaziale dei campionamenti medi della campagna S, nello spazio delle prime tre Componenti Principali. Tale spazio spiega il 92% della varianza totale del sistema<sup>31</sup>.

31. La varianza spiegata si ripartisce in questo modo fra le tre prime Componenti: PC1: 50.51%; PC2: 35.92%; PC3: 5.43%.

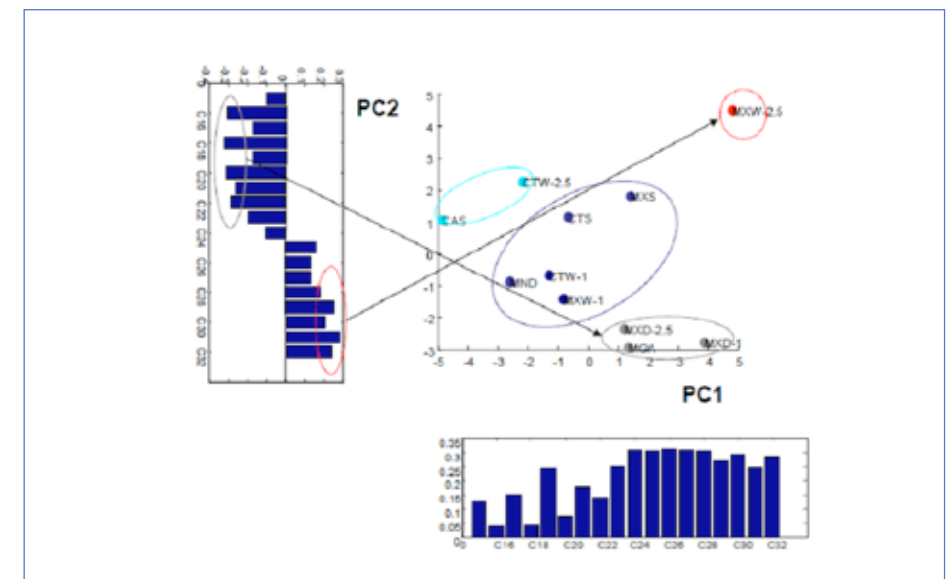
Già con solo due Componenti Principali avremmo più dell'86% della varianza spiegata del sistema e potremmo fermarci ad uno spazio bidimensionale (o, in maniera equivalente, ad un solo score-plot), ma per omogeneità con le altre analisi PCA osserveremo lo spazio tridimensionale.

In Fig. 3.33 sono riportati anche i cluster che partizionano gli elementi rappresentanti i campionamenti medi, sia nello spazio tridimensionale, sia nelle proiezioni PC2/PC1 e PC3/PC1 cioè gli *score-plot*.

**Fig. 3.33** PCA per i campionamenti estivi. a) Spazio delle prime tre Componenti Principali; b) score-plot PC2/ PC1; c) score-plot PC3/PC1. Clustering dei campionamenti.



**Fig. 3.34** Score-plot PC2/PC1 e rispettivi loading-plot per gli alcani analizzati nella campagna estiva.



Dalla Fig. 3.34 si può notare come la prima Componente Principale (PC1) discrimini gli alcani a numero pari di atomi di carbonio da quelli dispari, ma soltanto per gli alcani a catena corta. PC1 rappresenta “bene” il sito di Margherita, e “male” Calamosco PM<sub>2.5</sub>. PC1 riesce dunque a separare i siti urbani GMA e MXD (per entrambe le granulometrie), così come CAS e CTW-PM<sub>2.5</sub>, da tutti gli altri.

La PC2 discrimina tra pari e dispari ma soprattutto discrimina gli alcani a catena lunga dagli alcani a catena corta, avendo i primi pesi fortemente positivi: rappresenta quindi molto bene il campionamento Frullo Est PM<sub>2.5</sub>, separandolo da tutti gli altri (unico elemento del cluster rosso).

CAS e CTW-PM<sub>2.5</sub> si separano dagli altri siti poiché hanno un contenuto totale di n-alcani molto basso (cioè un basso score PC1) e possiedono entrambi n-alcani a lunga catena (score PC2 alto). La terza Componente Principale contribuisce a separare maggiormente CTW<sub>1</sub> ma non fornisce informazioni fondamentali, come ci si poteva aspettare, data la scarsa varianza spiegata associata a questa PC. PC3 è correlata alle catene corte, soprattutto a C<sub>15</sub> (Figg. 3.35 e 3.36).

Fig. 3.35 Score-plot PC3/PC1 e loading-plot di PC3 per gli alcani analizzati nella campagna estiva.

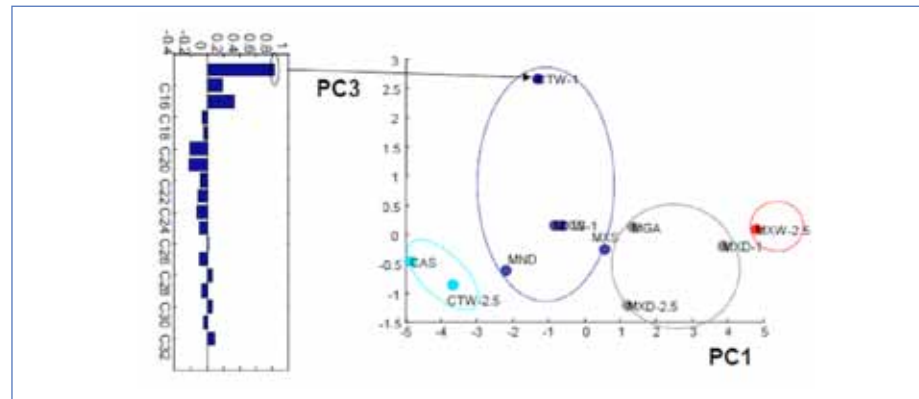
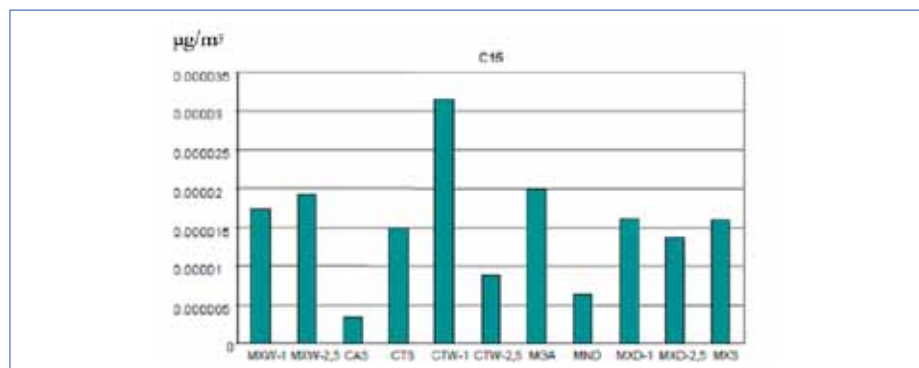


Fig. 3.36 Distribuzione di C<sub>15</sub>/PM nelle diverse Stazioni.



A valle di quanto è emerso è possibile concludere con alcune affermazioni riguardanti la campagna estiva.

- Innanzitutto vi è una differenza significativa tra la composizione del PM<sub>1</sub> e del PM<sub>2.5</sub> nel sito MXW; vi è anche differenza fra MXW ed il suo controllo CTW per PM<sub>2.5</sub> (ma non per PM<sub>1</sub>).
- Inoltre si notano differenze significative fra i siti urbani (GMA e MXD sia PM<sub>1</sub> che PM<sub>2.5</sub>) e quelli suburbani/extraurbani.
- Infine si osservano due comportamenti di distribuzione delle catene: il massimo di concentrazione degli alcani a catena lunga (C<sub>n</sub>>C<sub>25</sub>) è a MXW mentre il minimo a GMA. In quest’ultima Stazione prevalgono gli alcani a catena corta, con moda C<sub>n</sub>=C<sub>16</sub><C<sub>23</sub>, caratteristici, dunque, di fonti antropiche.

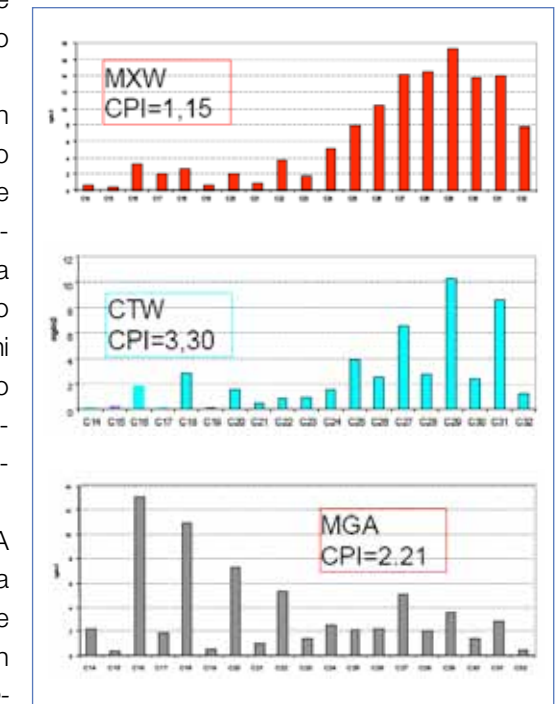
A fianco si riportano le distribuzioni più significative, con i rispettivi valori di CPI (Fig. 3.37). I colori dei grafici a barre riprendono il colore del cluster di appartenenza nello spazio delle PC.

Il sito CTW (campionamento con granulometria PM<sub>2.5</sub>) è l’unico ad avere CPI>3 e cioè ad essere classificato come prevalentemente “naturale” per gli alcani a lunga catena; in questo caso l’apporto biogenico medio di tutti gli alcani presenti sul particolato è stimato come 48% (Tab. 3.15). Gli altri siti presentano CPI a contributo misto.

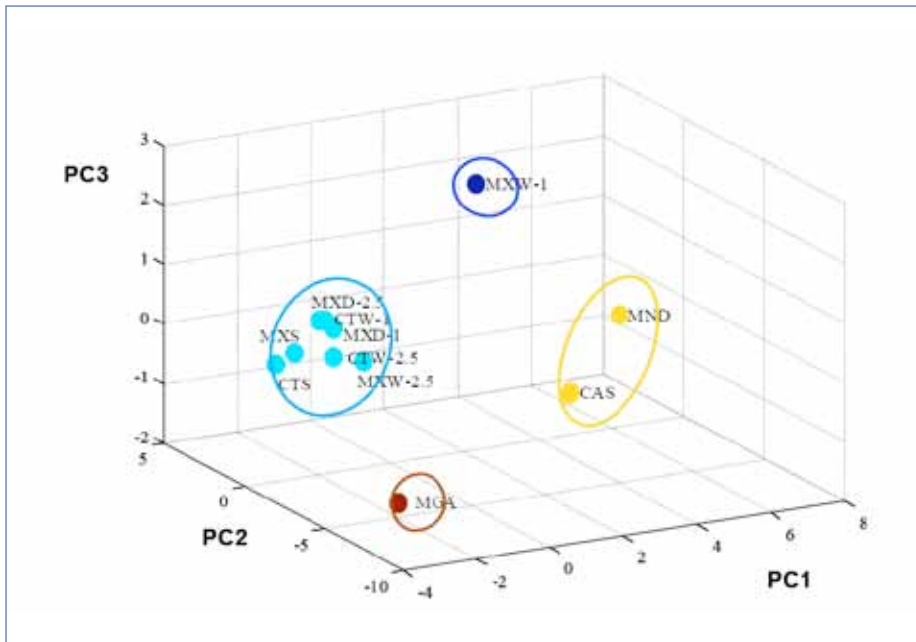
Osserviamo ora i risultati della PCA sui dati della seconda campagna (Fig. 3.38). Questo spazio rende conto dell’89% della varianza. In Fig. 3.39 sono riportati gli score-plot e i rispettivi loading-plot.

La posizione in basso a sinistra sullo score-plot PC2/ PC1 di GMA (cluster rosso matton) indica che questo sito è caratterizzato da abbondanza di alcani a catena corta C<sub>n</sub><C<sub>22</sub> e da scarsità di alcani a catena lunga (Fig. 3.39).

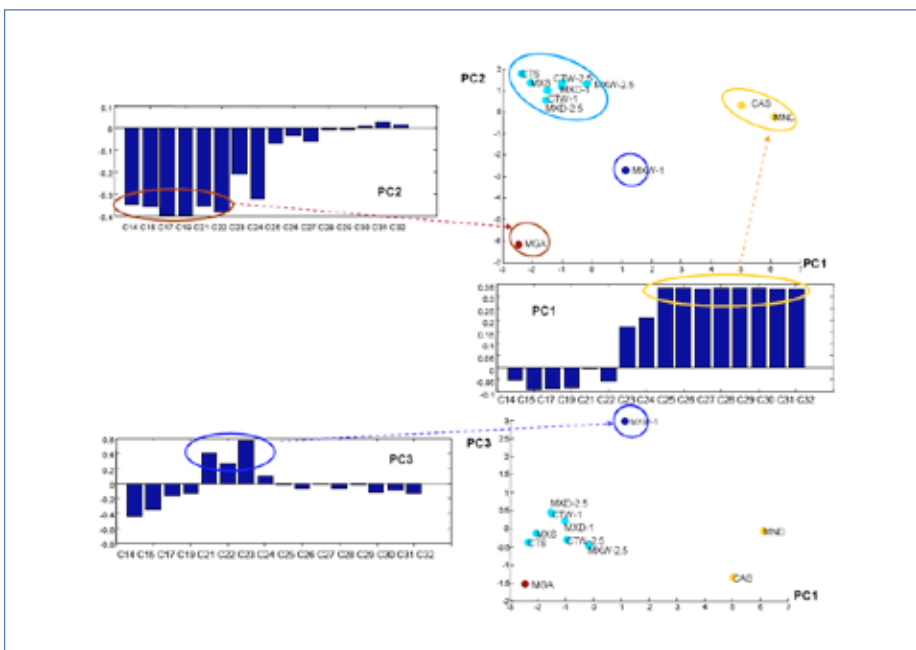
Fig. 3.37 Grafici a barre delle concentrazioni [ng/m³] di tre campionamenti PM<sub>2.5</sub> della campagna estiva. Dall’alto verso il basso: MXW, CTW e MGA con i rispettivi CPI.



**Fig. 3.38** PCA per i campionamenti invernali nello spazio delle prime tre Componenti Principali/PM. Clustering dei campionamenti.



**Fig. 3.39** Score-plot e rispettivi loading-plot per gli alcani analizzati nella campagna invernale.



Sulla prima Componente Principale (PC1) hanno pesi molto positivi gli alcani a catena lunga  $C_n > C_{25}$ : nei siti appartenenti al cluster giallo (MND e CAS) le concentrazioni sono superiori alla media, mentre vale il contrario per quelli appartenenti al cluster azzurro; questo effettivamente era già visibile dalla Fig. 3.32, dove si può notare una elevata concentrazione di alcani totali e una distribuzione (alternanza dei colori) molto simile ed elevata per catene lunghe.

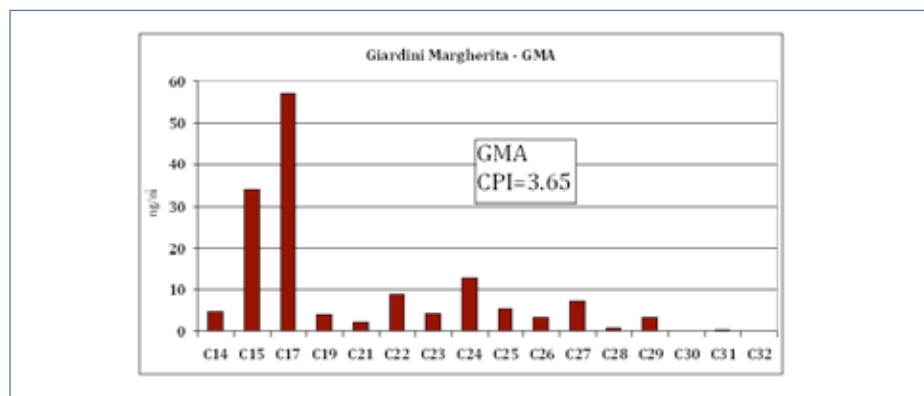
Sulla PC3 hanno loading molto positivi gli alcani dal  $C_{21}$  al  $C_{23}$ : il sito MXW per  $PM_1$  (blu) ne è particolarmente ricco. MXW- $PM_1$  si distingue da tutti gli altri campionamenti per questo motivo.

Alla luce di queste osservazioni possiamo concludere, per la campagna invernale, con le seguenti affermazioni:

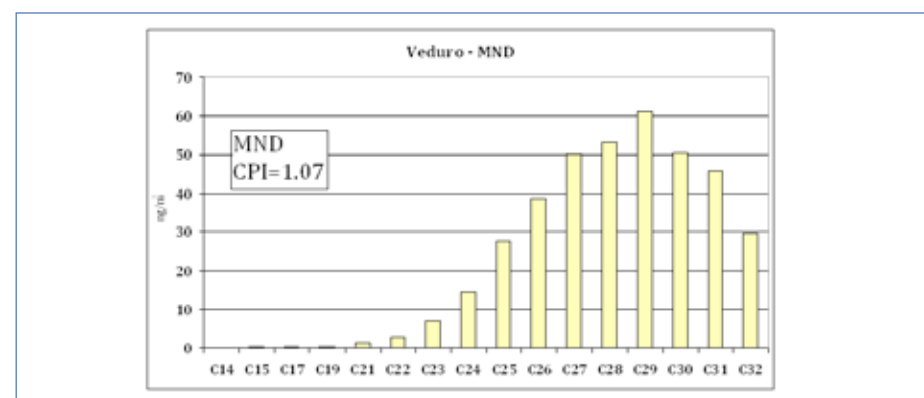
- si nota che nei siti MXW e CTW non vi è una differenza significativa di composizione per quanto riguarda la granulometria  $PM_{2.5}$ , appartenendo allo stesso cluster. In particolare in questo cluster, che contiene gran parte delle composizioni medie delle polveri campionate, compaiono i siti MXD e CTW che hanno composizione simile per entrambe le granulometrie.
- MXW- $PM_1$  ha una composizione differente rispetto a tutti gli altri siti e soprattutto differente da CTW- $PM_1$ , che è nello stesso cluster di MXW- $PM_{2.5}$ .
- MXW- $PM_1$  ha un contenuto relativo più elevato di alcuni idrocarburi a catena di lunghezza intermedia ( $21 \leq n \leq 23$ ).
- MND e CAS hanno elevate concentrazioni di idrocarburi lineari a lunga catena.
- GMA ha invece alte concentrazioni di idrocarburi lineari a catena corta.

In inverno i profili degli idrocarburi lineari sono notevolmente differenti da quelli estivi. In seguito si riportano le distribuzioni più significative (Figg. 3.40÷3.42), con i rispettivi valori di CPI. I colori dei grafici a barre riprendono il colore del cluster di appartenenza nello spazio delle PC.

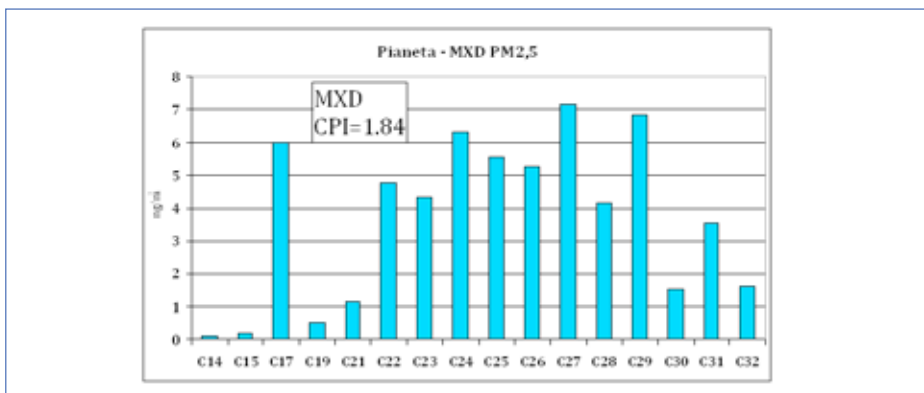
**Fig. 3.40** GMA-PM<sub>2,5</sub>, n-alceni, campagna invernale. La distribuzione dei Cn è molto sbilanciata per i valori a corta catena, in particolare C<sub>15</sub> e C<sub>17</sub>.



**Fig. 3.41** MND-PM<sub>2,5</sub>, n-alceni, campagna invernale. Prevalenza di alcani a lunga catena, senza sostanziali differenze fra catene alifatiche pari e dispari. Il profilo di concentrazioni di questo sito è molto simile a quello di CAS, MXW-PM<sub>2,5</sub>.



**Fig. 3.42** MXD-PM<sub>2,5</sub>, n-alceni, campagna invernale. Profilo molto simile a Frullo Ovest MXS-PM<sub>2,5</sub>, anche come concentrazione media di alcani totali.



**Tab. 3.15** Indici moda, CPI, %CN. Caratterizzazione della provenienza biogenica (B), antropogenica (A) o mista (M) dei n-alceni presenti sul particolato raccolto nelle due campagne di monitoraggio, secondo l'indice CPI.

Stazione	PM	I Campagna (2/6/2008 ÷ 24/7/2008)				II Campagna (14/1/2009 ÷ 13/3/2009)			
		Cn moda	CPI 25÷32	Contributo	%CN	Cn moda	CPI 25÷32	Contributo	%CN
MXW	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>29</sub>	1,15	M	26	C <sub>29</sub>	1.16	M	33
	PM <sub>1</sub>	C <sub>16</sub>	2,74	M	45	C <sub>29</sub>	1.18	M	9
MXS	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>29</sub>	2,08	M	34	C <sub>17</sub>	2.45	M	27
CAS	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>16</sub>	1,61	M	31	C <sub>28</sub>	0.83	A	2
CTS	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>29</sub>	1,67	M	35	C <sub>23</sub>	1.47	M	23
MXD	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>18</sub>	1,98	M	23	C <sub>27</sub>	1.84	M	24
	PM <sub>1</sub>	C <sub>18</sub>	1,42	M	16	C <sub>29</sub>	1.80	M	24
CTW	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>29</sub>	3,30	B	48	C <sub>29</sub>	1.28	M	33
	PM <sub>1</sub>	C <sub>16</sub>	1,33	M	14	C <sub>29</sub>	1.50	M	11
MND	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>18</sub>	2,53	M	33	C <sub>29</sub>	1.07	M	18
GMA	PM <sub>2,5</sub>	C <sub>16</sub>	2,21	M	31	C <sub>17</sub>	3.65	B	27

Dal confronto fra la Tab. 3.15 e la Fig. 3.32, si notano alcuni comportamenti notevoli che meritano un commento più approfondito. Uno di questi è il comportamento delle Stazioni CAS e MND che passano dalla concentrazione media di alcani totali più bassa a quella più alta al variare della stagione da estate ad inverno (Fig. 3.32), abbassando enormemente il valore di CPI e %CN (Tab. 3.15). Il secondo comportamento che merita un approfondimento riguarda GMA che nella stagione invernale assume un CPI molto più elevato della zona suburbana, seppure con un basso valore di %CN.

Iniziamo da quest'ultimo. Calcoliamo i CPI sia nell'intervallo convenzionale (C<sub>25</sub>÷C<sub>32</sub>) che nell'intervallo di tutti i Cn analizzati (C<sub>14</sub>÷C<sub>32</sub>), e mettiamoli a confronto (Fig. 3.43). Di questa figura osserviamo, per cominciare, la parte relativa alla campagna estiva (S). Per tutti i siti, il CPI degli alcani a catena lunga è maggiore del CPI totale. In accordo con i dati di letteratura, ciò suggerisce che per la stagione estiva gli alcani a catena lunga abbiano un'origine principalmente naturale.

Fig. 3.43 Indici CPI medi per tutti gli alcani e per quelli a catena lunga nelle due campagne: a) S, b) W.



Per la stagione invernale, invece, l'indice CPI ( $C_{25} \div C_{32}$ ) è sostanzialmente uguale a quello calcolato sull'intera serie dei Cn per tutti i siti, ad eccezione del sito urbano di Giardini Margherita (GMA), in cui CPI ( $C_{25} \div C_{32}$ ) è decisamente superiore a CPI ( $C_{14} \div C_{32}$ ). Inoltre GMA ha come moda  $C_{17}$ , che è caratteristica di alcani di origine antropogenica. Quindi in inverno, come nella stagione estiva, per GMA gli alcani a catena lunga derivano da fonti biogeniche e gli alcani a catena corta da fonti prettamente antropogeniche (in special modo il traffico).

Gli alcani a catena lunga sono però molto meno concentrati rispetto a quelli a catena corta. Questi due fatti spiegherebbero la apparente contraddizione di un elevato

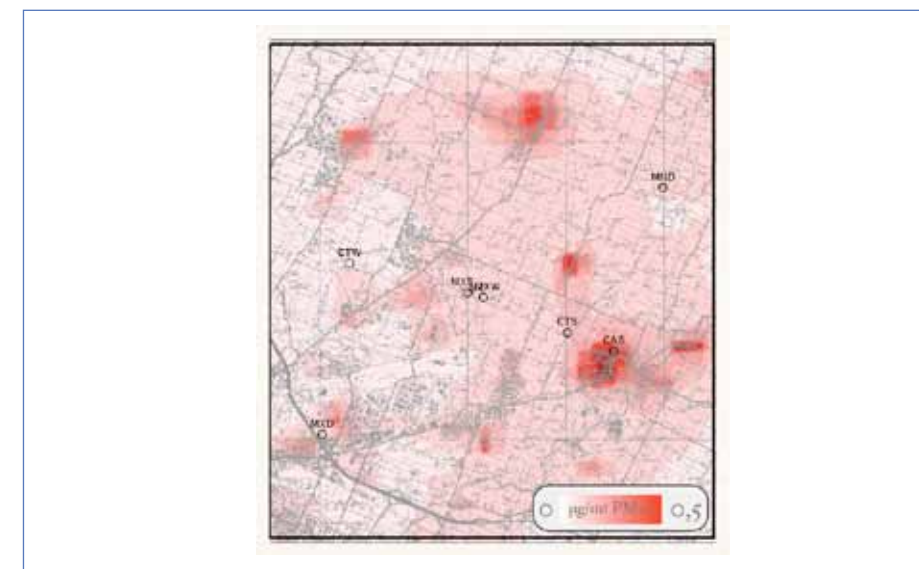
CPI convenzionale ( $C_{25} \div C_{32}$ ) associato ad un basso contributo naturale percentuale di apporto biogenico (%CN).

Cerchiamo ora di comprendere come mai nel sito MND (località Veduro), si sia registrata una quantità di alcani estremamente elevata, per quanto riguarda la stagione invernale. Una situazione simile è accaduta a CAS (località Castenaso). Come abbiamo detto precedentemente, la quantità di questi composti è stata molto più elevata di quella trovata negli altri siti per la stessa campagna invernale e, al contrario, queste due Stazioni erano quelle che registravano i valori più bassi di alcani nella campagna estiva (Fig. 3.32).

Per fare questo occorre inquadrare geograficamente la stazione di MND. Essa si trova in un tessuto territoriale agricolo e a bassa densità di popolazione, con poche abitazioni diradate e dunque una situazione fortemente differente rispetto agli altri siti. Ciononostante il campionatore, per ovvi motivi logistici, si trovava in prossimità di una di queste abitazioni. Dalle informazioni raccolte è risultato che tale abitazione non aveva riscaldamento a metano ma faceva uso di stufa a combustione di pellets, di un camino aperto e di GPL per acqua sanitaria.

Se guardiamo una simulazione con ADMS delle emissioni da riscaldamento per quanto riguarda il parametro polveri, osserviamo quanto segue:

Fig. 3.44 Ricaduta al suolo di polveri  $PM_{10}$  primarie derivate da riscaldamento domestico. Mappa di concentrazioni medie annuali sull'anno di riferimento (2005).



La simulazione si basa sul dato delle superfici riscaldate, overosia il consumo di metano, GPL, gasolio e legna è stato suddiviso rispetto alla distribuzione delle diverse tipologie di consumo dei diversi combustibili, per ogni unità censuaria. (Fonte ISTAT - Ufficio Statistico REF).

La distribuzione delle emissioni di polveri, che è determinata in massima parte dal consumo di legna e derivati, si discosta molto infatti dalla distribuzione delle emissioni di  $\text{NO}_x$ , in quanto la città è in massima parte riscaldata a metano, mentre in periferia e zona rurale si usano molto la stufa e il camino. Questa interpretazione può spiegare la distribuzione e la quantità di alcani rilevata in questi due siti: infatti sebbene MND abbia meno pressione di questo tipo, il campionatore di fatto si trovava entro il raggio di azione di un bruciatore a pellets legnosi usato con continuità e di un camino aperto utilizzato in maniera discontinua<sup>32</sup>.

Il sito di prelievo CAS era invece posizionato in prossimità della centralina Arpa di rete fissa, situata nel borgo di Castenaso, e sufficientemente lontano da una specifica fonte diretta. Ad ogni modo la simulazione mostra come in prossimità di CAS ci sia una più elevata concentrazione di polveri emesse da riscaldamento. Dati i profili simili di distribuzione dei n-alcani, si può dunque affermare che l'elevato tenore di questi idrocarburi osservato nelle due Stazioni sia da attribuire al riscaldamento da biomasse.

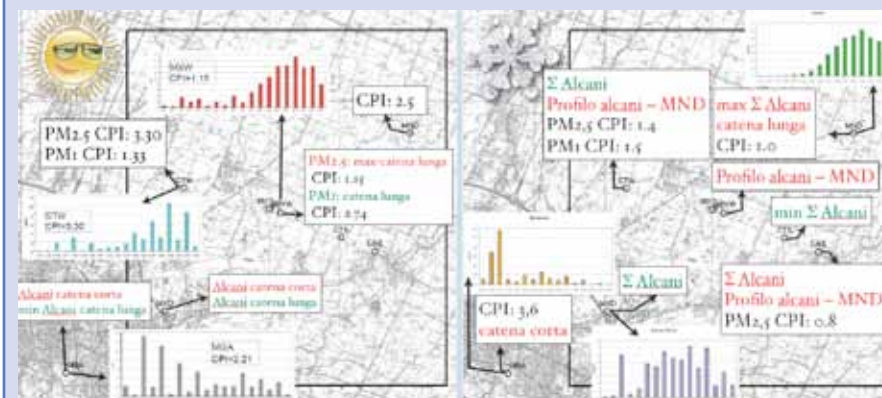
Il fatto di avere MND direttamente influenzato dalla ricaduta emissiva dell'abitazione ospitante, potrebbe rendere però meno rappresentativi, per la stagione invernale, anche altri analiti misurati in questa Stazione.

## ALCANI LINEARI

### Scheda riassuntiva

Gli alcani lineari non sono tossici ma forniscono indicazioni sul grado di antropizzazione di un sito di prelievo delle polveri. Le Stazioni si sono dimostrate quasi tutte a contributo misto tra antropico e naturale (Tab. 3.15).

- In estate la distribuzione degli alcani del  $\text{PM}_{2.5}$  è significativamente diversa da quella del  $\text{PM}_1$ , tranne per il sito ad alto traffico (MXD); in inverno questo accade invece per MXW (Frullo Est);
  - in estate la massima concentrazione è su MXW e la minima è su CAS; in inverno la massima è su MND, che ha una concentrazione di poco superiore a CAS, e la minima è su CTS che dista in linea d'aria da CAS solo 1,0 km.
  - la maggior parte degli alcani trovati a CAS e MND nella stagioni invernale provengono dal riscaldamento.
- L'analisi cluster mostra che:
  - in estate ci sono differenze di composizione tra il massimo di ricaduta dell'inceneritore MXW e il suo controllo CTW (Calamosco), per  $\text{PM}_{2.5}$ ; in inverno per  $\text{PM}_1$ .
  - MXW- $\text{PM}_1$  in inverno ha una miscela di alcani differente da tutti gli altri siti, con abbondanza di catene a lunghezza intermedia.

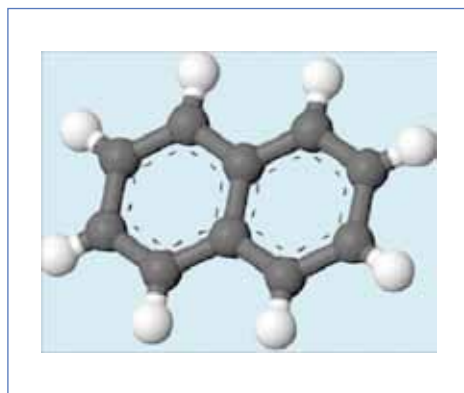


Le mappe riassumono le differenze rilevanti tra i diversi siti di campionamento e offrono una visione geografica di tali osservazioni. Il colore rosso indica concentrazioni sopra il valore medio, il colore verde concentrazioni al di sotto del valore medio. Ci si riferisce al  $\text{PM}_{2.5}$  quando non altrimenti specificato.

32. Informazioni raccolte presso i proprietari dell'abitazione con intervista telefonica.

### Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e Nitro-IPA

Il termine IPA (o PAH, nella terminologia inglese), sta ad indicare una classe di composti organici formati da carbonio e idrogeno; analogamente agli alcani sono dunque chiamati idrocarburi ma, contrariamente a questi, non sono saturi e sono caratterizzati dalla presenza di due o più anelli “aromatici” condensati fra loro. L’IPA più semplice di tutti è il naftalene, essendo formato da due soli anelli aromatici condensati.



**Fig. 3.45**  
Modello “ball-and-stick” del naftalene,  $C_{10}H_8$ .  
Capostipite della famiglia degli IPA, è il costituente delle comuni palline di naftalina.

Gli IPA sono suddivisi genericamente in “leggeri” e “pesanti” in funzione del loro peso molecolare o, più semplicemente, dal numero di anelli che li costituiscono. Gli IPA leggeri (2-3 anelli condensati) hanno una bassa tensione di vapore e in atmosfera si ripartiscono maggiormente nella fase gassosa; gli IPA pesanti (4-6 anelli condensati), tendono invece a essere maggiormente adsorbiti sulle particelle (ad esempio si trovano molto spesso sulla fuliggine). Sono comunque sostanze solide a temperatura ambiente (il naftalene è un solido cristallino che fonde a  $79^{\circ}C$ ), scarsamente solubili in acqua ma molto affini ai grassi, fotosensibili alle radiazioni UV.

Gli IPA si trovano nel carbone e, in generale, in tutti i prodotti petroliferi, soprattutto nelle frazioni più pesanti di distillazione del petrolio, come il gasolio e l’olio combustibile. Sono sostanze che possono essere prodotte in tutte le combustioni incomplete dei composti organici, ad esempio anche dal gas naturale, che ne è privo, quando le condizioni chimiche della combustione ne permettono la sintesi<sup>33</sup>. Ad esempio la presenza di IPA nei gas di scarico di autoveicoli è dovuta sia alla loro presenza nel combustibile petrolifero, sia alla frazione originata per combustione.

33. In questo caso la combustione deve avvenire in condizioni di forte carenza di ossigeno (fiamma riducente).

**Fig. 3.46**

Una delle più importanti fonti di esposizione a IPA per l’uomo è l’inalazione dei fumi di combustione del tabacco.



Volendo elencare le principali sorgenti di IPA in atmosfera potremmo citare le caldaie alimentate con combustibili solidi come le biomasse o con olii pesanti, gli autoveicoli a benzina e gasolio, alcune attività industriali come la lavorazione del carbon fossile, della grafite e le cokerie. Da quanto detto è però chiaro che al variare delle condizioni di combustione, la distruzione e la formazione di questi composti può variare determinando l’emissione di quantità e qualità di IPA differenti.


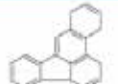

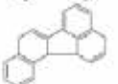
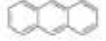
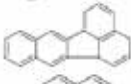
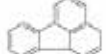


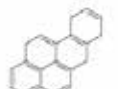

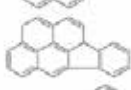

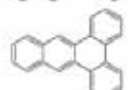
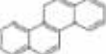
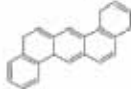

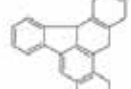

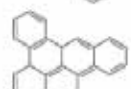





Dal punto di vista tossicologico gli IPA sono tossici e implicati nella formazione di svariati tumori, almeno sugli animali da esperimento. Il composto più studiato fra tutti è il benzo[a]pirene (BaP), presente nel fumo di sigaretta. Il BaP è stato il primo ad essere classificato probabile cancerogeno per l’uomo e utilizzato come “unità di confronto” dagli epidemiologi che convertono le concentrazioni degli altri IPA in BaP-equivalenti<sup>34</sup>, un procedimento simile a quanto comunemente effettuato con le *diossine* e i composti diossino-simili per i quali si riporta tutto ad un valore di tossicità equivalente totale.

L’uomo è esposto a IPA anche per inalazione di fumo di sigaretta; per contatto dermico con bitume, olii pesanti, e altre sostanze contaminate; per ingestione di cibi che hanno subito alcuni procedimenti di cottura o conservazione particolari (affumicatura, grigliatura, torrefazione, tostatura, che prevedono la combustione di legno o materiali organici) (Progetto EXPAH Inail).

Per le campagne Monitor sono stati analizzati sulle polveri i seguenti composti IPA (Tab. 3.16).

34. Ciò è possibile utilizzando i fattori PEF, Power Equivalence Factor. La differenza con il procedimento utilizzato per PCDD/F è che i PEF sono “fattori di equivalenza di potenza” cioè possono essere anche maggiori di 1 che è il valore convenzionale di BaP (N-IPA hanno sovente valori superiori a 1) e sono specificamente studiati per il rischio di cancro.

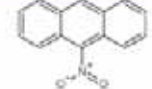

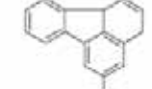
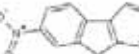
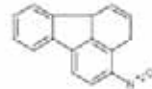
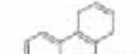
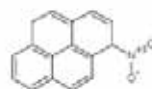
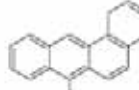

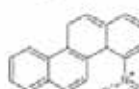
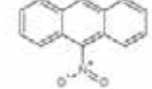

**Tab 3.16** Lista degli IPA analizzati sulle polveri. Nomi in corsivo = non è stato possibile risolvere analiticamente le due componenti.

IPA	STRUTTURA	IPA	STRUTTURA
naftalene		<i>benzo[b]fluorantene</i>	
fenantrene		<i>benzo[j]fluorantene</i>	
antracene		<i>benzo[k]fluorantene</i>	
fluorantene		<i>benzo[e]pirene</i>	
pirene		<i>benzo[a]pirene</i>	
benzo[a]antracene		<i>indeno[1,2,3-cd]pirene</i>	
ciclopenta[cd]pirene		<i>dibenzo[a,c]antracene</i>	
crisene		<i>dibenzo[a,b]antracene</i>	
fluorene		<i>dibenzo[a,e]fluorantene</i>	
acenaftene		<i>dibenzo[a,e]pirene</i>	
acenaftilene		<i>dibenzo[a,i]pirene</i>	
dibenzo[a,h]pirene		<i>dibenzo[a,l]pirene</i>	
benzo[g,h,i]perilene			

Insieme agli IPA sono stati analizzati anche alcuni nitro-derivati, chiamati Nitro-IPA (N-IPA). Queste molecole sono caratterizzate dalla presenza di un gruppo nitro  $-NO_2$  legato ad un atomo di carbonio. Sono molecole che possono essere immesse direttamente in atmosfera durante una combustione o formarsi per via fotochimica a partire da ossidi di azoto, IPA e radiazioni solari. Sono molto genotossici, mutageni e cancerogeni, ma per fortuna si trovano in concentrazioni molto inferiori rispetto agli IPA comuni. Come gli IPA, anche i loro nitro-derivati possono essere in forma gassosa o adesi al particolato.

Le sorgenti di N-IPA primario sono le stesse degli IPA, soprattutto quando si parla di combustioni incomplete in aria, e una delle sorgenti più importanti sono i motori Diesel.

**Tab 3.17** Lista dei Nitro-IPA analizzati sulle polveri. Nomi in corsivo = non è stato possibile risolvere analiticamente le due componenti. Ricerca analita: §=solo campagna S, #=solo campagna W.

N-IPA	STRUTTURA	N-IPA	STRUTTURA
9-nitroantracene		<i>1-nitronaftalene</i>	
<i>2-nitrofluorantene</i> #		<i>2-nitrofluorene</i> §	
<i>3-nitrofluorantene</i> #		<i>9-nitrofenantrene</i>	
<i>1-nitropirene</i>		<i>7-nitrobenzo[a]antracene</i> #	
<i>6-nitrobenzo[a]pirene</i> #		<i>6-nitrocrisene</i> #	
<i>9-nitroantracene</i>		<i>3-nitrobenzantrone</i> #	

La Fig. 3.47 mostra i boxplot delle concentrazioni degli IPA su tutte le Stazioni, per le due campagne di monitoraggio; la Fig. 3.48 mostra invece la distribuzione delle diverse componenti.

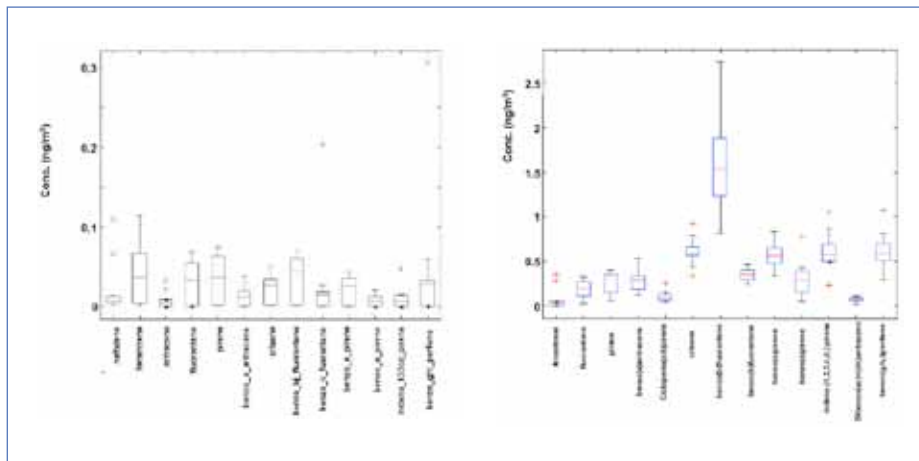
Analogamente agli idrocarburi saturi lineari e contrariamente a quanto visto per la fra-



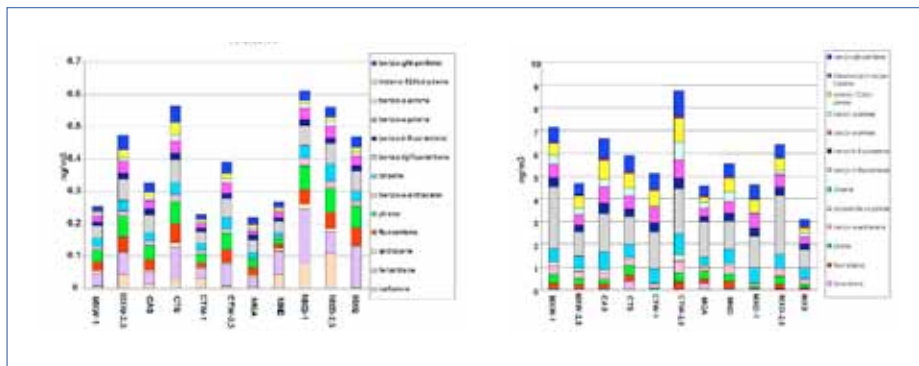
zione inorganica, anche per la componente organica aromatica policiclica si verifica una certa variabilità dei dati. Ciò rende la frazione organica analizzata in questo Progetto molto più caratterizzante dei diversi siti, rispetto alla frazione inorganica. È difatti utile ricordare che si stanno osservando granulometrie molto basse ( $PM_{2,5}$  e  $PM_{1,}$ ) e dunque la componente ionica inorganica si può ragionevolmente associare in buona parte alla componente secondaria (SIA).

Si può osservare che in inverno le quantità di IPA sono mediamente più alte di un ordine di grandezza rispetto ai valori estivi e viceversa i N-IPA raggiungono i valori più elevati in estate (Figg. 3.47 e 3.48). Per poter effettuare i corretti confronti fra i diversi siti, sono stati presi in considerazione solo i periodi comuni a tutte le Stazioni per i quali erano presenti le analisi chimiche (10 periodi di 48h).

**Fig. 3.47** Boxplot dei valori medi su tutte le Stazioni di IPA. Valori mediani, primo e terzo quartile, ultimo valore entro 1,5 la distanza interquartile. Campagne: sinistra) S, destra) W. Le scale differiscono di un ordine di grandezza.



**Fig. 3.48** Contributi di IPA sul particolato raccolto nelle due campagne [ng/m³]: sinistra) S, destra) W. La scala delle figure è diversa (circa di un fattore 10) per agevolare il confronto delle composizioni.



Sebbene questo sia corretto per i confronti tra Stazioni, i valori medi ricavati dai 10 periodi potrebbero non essere rappresentativi di tutta la campagna (26 periodi di 48h). Limitatamente ai periodi comuni, la campagna estiva è caratterizzata da alti valori relativi per i siti ad alto traffico (MXD) e per entrambe le granulometrie, sebbene con distribuzione relativa di IPA differenti (altezza delle barre colorate). Anche CTS ha valori confrontabili con MXD. Nella stagione invernale è invece Calamosco CTW- $PM_{2,5}$  ad avere la quantità relativa superiore di IPA (Fig. 3.48).

La somma delle concentrazioni degli isomeri [b+j] del benzofluorantene ha una distribuzione più estesa con una mediana di valore più elevato rispetto agli altri IPA nella stagione invernale, mentre nella stagione estiva la sua distribuzione è simile ad altri composti come fluorantene, fenantrene e pirene (Fig. 3.47).

Per quanto riguarda i N-IPA, quasi tutte le specie analizzate sono risultate al di sotto del limite di rilevabilità ( $LOD=0,004 \text{ ng/m}^3$ ) in molti giorni di campionamento e per molte Stazioni.

Questo fatto ha forzato una descrizione statistica separata rispetto agli IPA per i quali è stato invece possibile applicare l'analisi PCA, a differenza dei nitro-derivati. Per renderci conto di ciò, osserviamo la distribuzione dei valori medi sulle varie Stazioni per i diversi campionamenti  $PM_{2,5}$  e  $PM_{1,}$ . Dall'analisi delle Figg. 3.49 (campagna estiva) e 3.50 (campagna invernale) risulta evidente che per molti analiti, nella stagione estiva, non si siano superati i LOD; nei grafici, tali valori, virtualmente nulli, sono stati sostituiti con  $LOD/2$ . Le scale dei due grafici sono di un ordine di grandezza diverso e il valore di  $LOD/2$  risulta molto più evidente nel grafico invernale.

**Fig. 3.49** Concentrazioni medie di N-IPA rilevate nei diversi siti durante la campagna estiva.

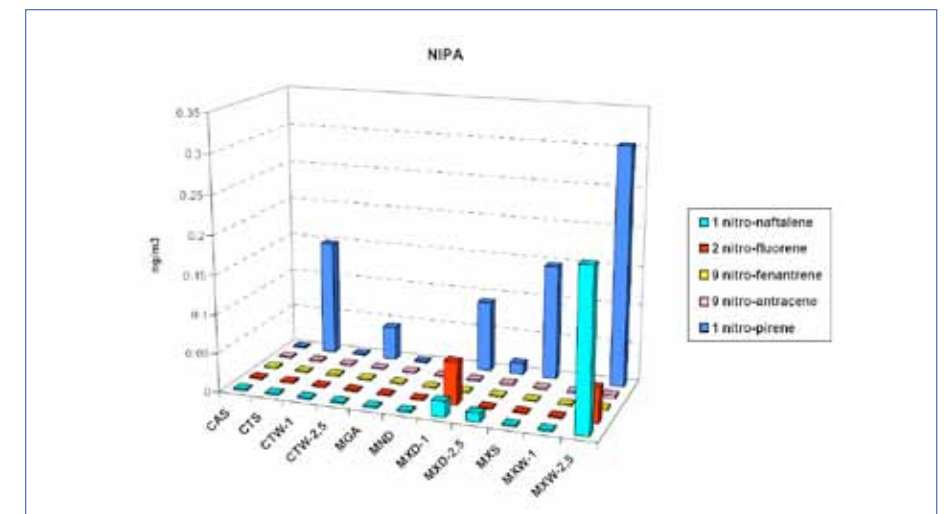
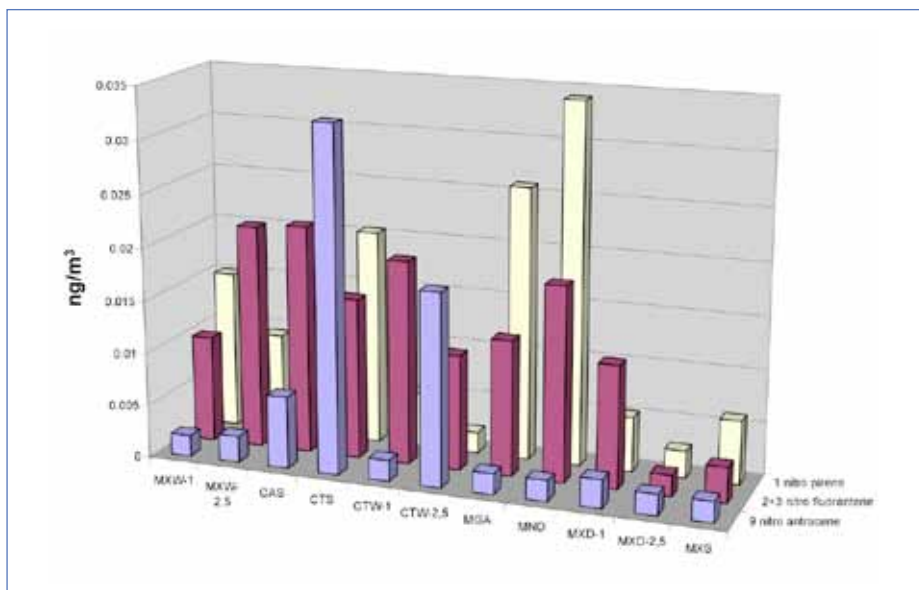


Fig. 3.50 Concentrazioni medie dei N-IPA, rilevati superiori al LOD. Campagna invernale.



Come si può osservare 1-nitro-pirene è il nitro-derivato maggiormente presente sia in estate che in inverno per diverse Stazioni; nella seguente Tab.3.18 sono stati riportati alcuni parametri statistici descrittivi, per i sottoperiodi comuni a tutte le Stazioni.

Tab. 3.18 Indicatori statistici di 1-nitro-pirene nei periodi comuni di tutte le Stazioni, per le due Campagne.

1-N-PIRENE		Campagna estiva				Campagna invernale		
Punto di indagine		PM	% >LOD	MAX (ng/m³)	MEDIO (ng/m³)	% >LOD	MAX (ng/m³)	MEDIO (ng/m³)
Frullo Est	MXW	2.5	80	0.92	0.31	30	0.032	0.009
		1	0	<LOD	-	70	0.046	0.015
Calamosco	CTW	2.5	80	0.067	0.043	0	<LOD	-
		1	0	<LOD	-	60	0.009	0.005
Pianeta	MXD	2.5	30	0.082	0.015	20	0.005	0.003
		1	70	0.58	0.091	40	0.016	0.005
Margherita	GMA	2.5	0	<LOD	-	70	0.077	0.026
Veduro	MND	2.5	0	<LOD	-	70	0.089	0.034
Frullo Ovest	MXS	2.5	80	0.33	0.15	30	0.023	0.006
Frullo19	CTS	2.5	90	0.33	0.13	40	0.087	0.020
Castenaso	CAS	2.5	0	<LOD	-	80	0.053	0.015

È stato inoltre effettuato a parte un confronto fra PM<sub>2.5</sub> MXW e CTW esaminando le differenze tra le concentrazioni dei giorni comuni a questi due siti (18 periodi di 48h) e

il confronto conferma che la concentrazione nel sito MXW è superiore a quella riscontrata in CTW con una significatività del 5%.

Sempre per quanto riguarda 1-nitro-pirene sul PM<sub>2.5</sub>, per la stagione invernale CTW mostra livelli di questo inquinante sempre sotto il LOD in tutte le analisi e quindi la concentrazione di MXW si conferma superiore al controllo anche in inverno. Tuttavia, mentre per la campagna estiva MXW mostra la concentrazione più elevata di questo inquinante rispetto a tutte le altre Stazioni, ciò non accade per la campagna invernale. In Tab. 3.19 si riportano alcuni indicatori statistici del secondo inquinante maggiormente presente fra i N-IPA per la campagna invernale (2+3-nitro-fluorantene).

Tab. 3.19 Indicatori statistici di 2+3-nitro-fluorantene nei periodi comuni di tutte le Stazioni. L'analisi è stata ricercata nella sola campagna invernale.

2+3-N-Fluorantene		Campagna invernale			
PUNTO DI INDAGINE		PM	% >LOD	MAX (ng/m³)	MEDIO (ng/m³)
Frullo Est	MXW	2.5	40	0.081	0.021
		1	40	0.035	0.010
Calamosco	CTW	2.5	50	0.037	0.011
		1	90	0.053	0.019
Pianeta	MXD	2.5	0	<LOD	-
		1	50	0.044	0.012
Margherita	GMA	2.5	40	0.037	0.013
Veduro	MND	2.5	50	0.070	0.018
Frullo Ovest	MXS	2.5	30	0.011	0.003
Frullo19	CTS	2.5	60	0.034	0.015
Castenaso	CAS	2.5	80	0.048	0.022

Procediamo con l'analisi PCA per la stagione estiva. Le variabili di partenza sono elencate in Tab. 3.20 e in Fig. 3.51 è visualizzato lo spazio delle prime tre Componenti Principali, capaci di spiegare più dell'88% della varianza del sistema<sup>35</sup>.

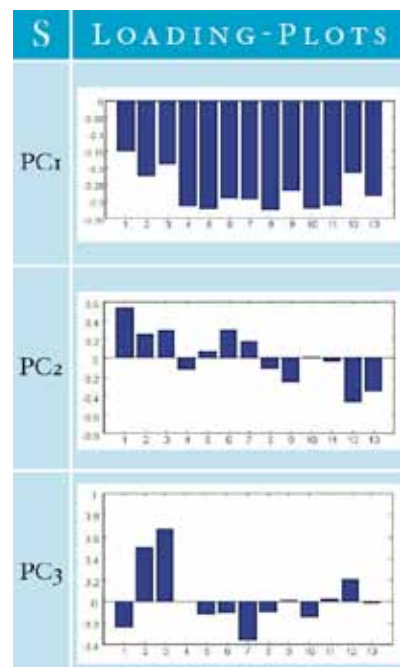
Analogamente a quanto visto per i gruppi di variabili precedentemente esaminate, anche per quanto riguarda gli IPA la PC1 tiene conto della quantità totale come somma dei singoli componenti, sebbene con peso leggermente inferiore per le prime tre variabili originarie (Tab. 3.21). Poiché i pesi hanno segno negativo, i siti che presentano quantità maggiori di IPA risultano avere punteggi di PC1 negativi (CTS, MXD e MXW-PM<sub>2.5</sub>) ed i siti con bassi valori di IPA nel particolato hanno punteggi PC1 positivi (MND, GMA); ciò è facilmente riscontrabile nel piano dello score-plot PC2/PC1 (Fig. 3.51 (b)).

35. PC1→67.01%; PC2→14.44%; PC3→7,11%. Il contributo delle prime due componenti tiene conto di più dell'80% della varianza.

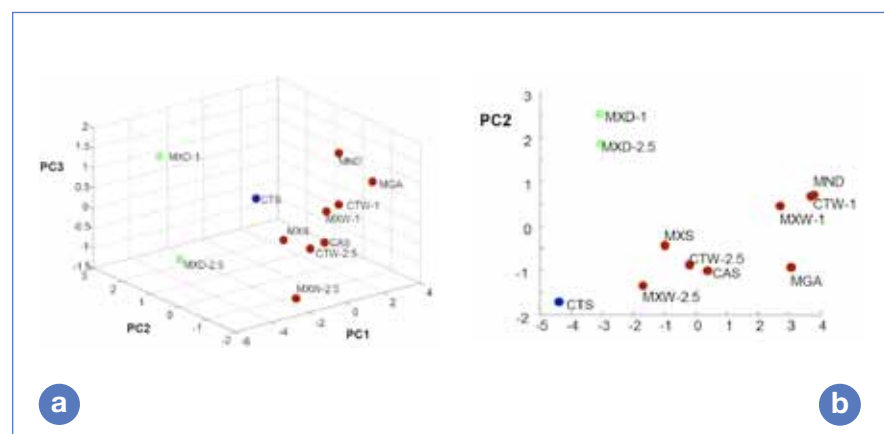
**Tab. 3.20** Codici numerici degli IPA utilizzati nell'analisi PCA della campagna estiva.

1	naftalene
2	fenantrene
3	antracene
4	fluorantene
5	pirene
6	benzo[a]antracene
7	crisene
8	benzo[b]fluorantene
	benzo[j]fluorantene
9	benzo[k]fuorantene
10	benzo[e]pirene
11	benzo[a]pirene
12	indeno[1,2,3-cd]pirene
13	benzo[g,h,i]perilene

**Tab. 3.21** Loading-plot delle prime tre Componenti Principali per IPA. Campagna S.



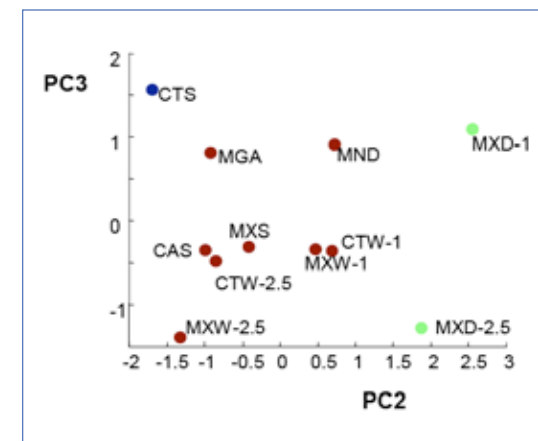
**Fig. 3.51** PCA per i campionamenti estivi di IPA. (a) Spazio PC1-PC2-PC3; (b) Score-plot PC2/PC1.



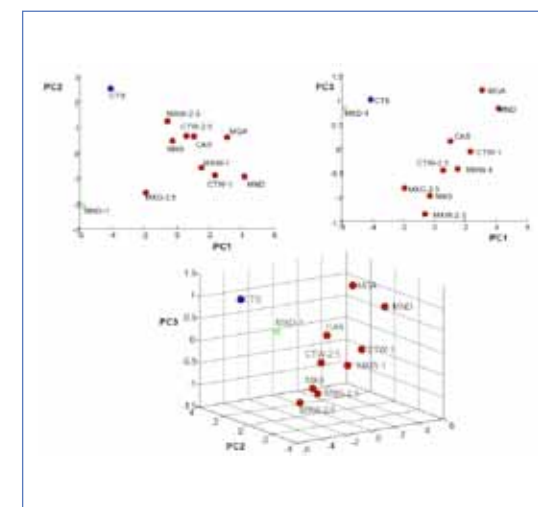
Alla PC2 contribuiscono soprattutto naftalene, fenantrene, antracene, indeno[1,2,3-cd]pirene e benzo[g,h,i]perilene; i primi tre (bassi pesi molecolari) con contributo po-

sitivo, gli ultimi due (alti pesi molecolari) con contributo negativo. Questa PC riesce a separare molto bene il particolato di MXD riflettendone la composizione. È interessante notare infine come la quantità media di IPA presenti nel particolato PM<sub>1</sub> di Pianeta (MXD) sia comparabile con quella presente nel PM<sub>2.5</sub> (grafico a barre di Fig. 3.48). Questo fatto non si ripete nei siti MXW (Frullo Est) e CTW (Calamosco).

**Fig. 3.52** Score-plot PC3/PC2.



**Fig. 3.53** PCA per i campionamenti estivi di IPA normalizzati



Osserviamo ora se la composizione di PM<sub>1</sub> e di PM<sub>2.5</sub> di Pianeta è la stessa.

Per fare questo ci serviamo dello *Score-plot* PC3/PC2 di Fig. 3.52. È possibile notare una certa separazione rispetto a PC3: MXD-PM<sub>1</sub> assume valori positivi mentre MXD-PM<sub>2.5</sub> assume valori negativi. I due campionamenti appartengono comunque ancora allo stesso cluster (colore verde).

Poiché *le quantità* di IPA presenti su queste due granulometrie raccolte nella Stazione MXD sono fra loro molto simili e contemporaneamente molto differenti dagli altri campionamenti, potrebbe essere che la differenziazione del cluster verde da tutto il resto sia determinato fortemente da questo fatto piuttosto che dalla differenza di composizione. Per verificare quest'ultima ipotesi e focalizzare l'attenzione solo sulla composizione relativa dei campionamenti, è stata ripetuta la PCA normalizzando in massa. In Fig. 3.53 sono riportati i risultati PCA normalizzati.

Da questa ulteriore analisi risulta chiaro che le composizioni di  $PM_1$  e  $PM_{2.5}$  di Pianeta (MXD) sono fra loro differenti. Inoltre MXD- $PM_{2.5}$  rientra nel cluster rosso, che comprende tutti gli altri campionamenti, dimostrando di avere una composizione non dissimile a quella degli altri siti.

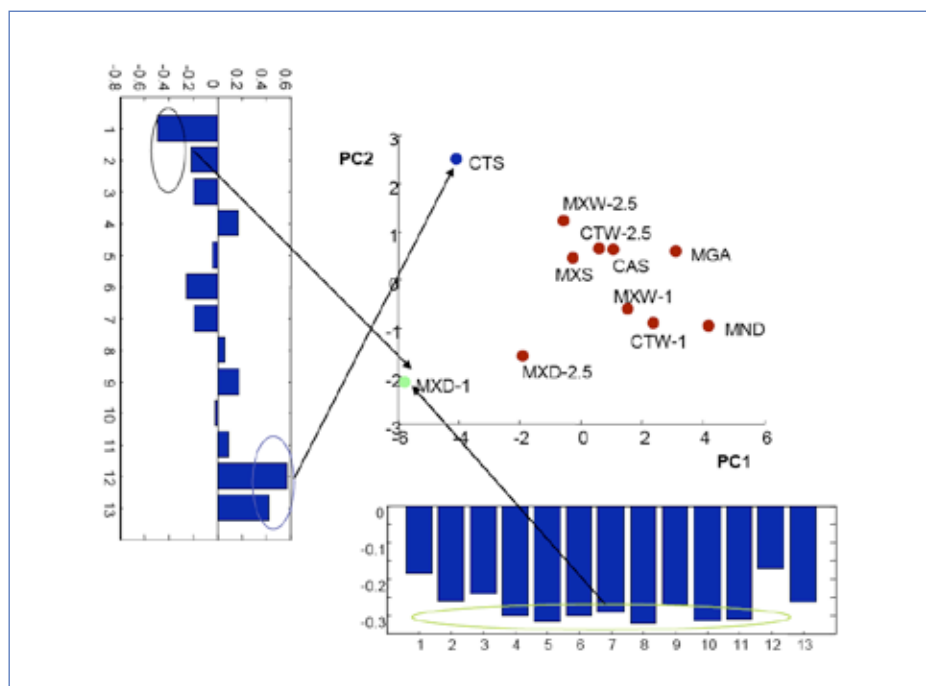
Quindi abbiamo la seguente situazione:

- la Stazione MXD presenta per  $PM_1$  una composizione media in IPA diversa dal  $PM_{2.5}$ . La quantità di IPA totali riscontrata sul  $PM_1$  risulta essere elevata, tanto da essere confrontabile con la quantità raccolta sul  $PM_{2.5}$ .
- MXD- $PM_1$  è caratterizzato da alti valori di IPA a basso peso molecolare tanto da raggiungere i valori medi più elevati di tutti i campionamenti.
- Al contrario per le altre Stazioni (MXW e CTW) la composizione media di IPA su  $PM_1$  e  $PM_{2.5}$  non è troppo diversa, ma cambiano le quantità di IPA totali.

CTS continua a formare un cluster a sé anche nell'analisi PCA normalizzata, mostrando dunque non solo alti valori di IPA ma anche una composizione peculiare, ricca di IPA ad alto peso molecolare.

MXW e il suo controllo CTW non presentano variazioni significative; al contrario MXS e CTS sì, sia per qualità che per quantità e con quantità maggiori di IPA su CTS.

Fig. 3.54 PCA score-plot PC2/PC1 per IPA normalizzati in massa e relativi Loading-plot delle PC.



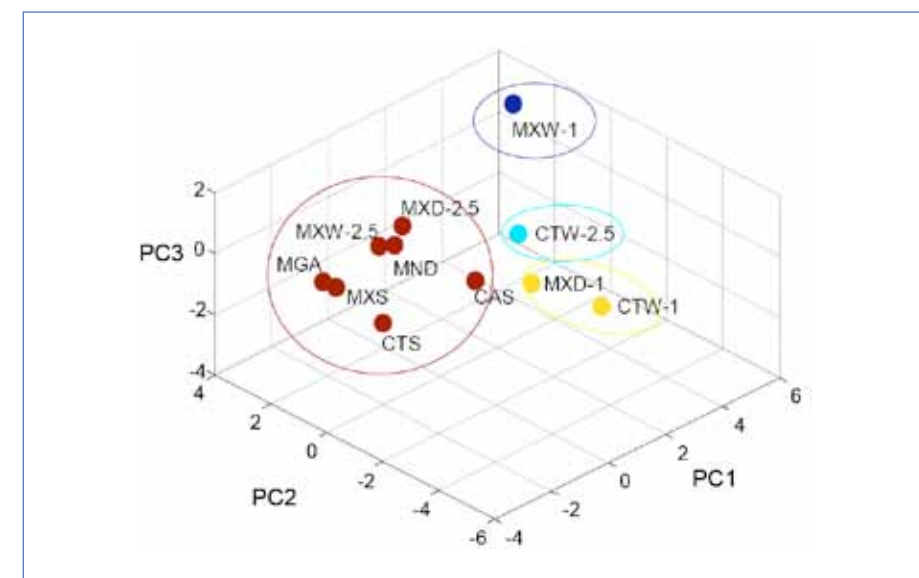
Analizziamo ora la PCA per i dati della campagna invernale. Le variabili di partenza sono elencate in Tab. 3.22; la Fig. 3.55 contiene il diagramma 3D della PCA normalizzata in massa e in Fig. 3.56 gli score-plot e i rispettivi della stessa PCA.

La PC2 discrimina in base alle concentrazioni di fluorantene e pirene che hanno pesi molto elevati e positivi. I campionamenti appartenenti al cluster giallo (MXD- $PM_1$  e CTW) ne hanno meno della media e vale il contrario per tutti gli altri. La PC1 discrimina in base alle concentrazioni degli analiti dal 4 al 13 (ad eccezione del 12) con pesi positivi. Questo significa che CTW nella frazione  $PM_{2.5}$  e MXW nella frazione  $PM_1$  ne contengono più della media per unità di massa di particolato.

Tab. 3.22 Codici numerici degli IPA utilizzati nell'analisi PCA della campagna invernale.

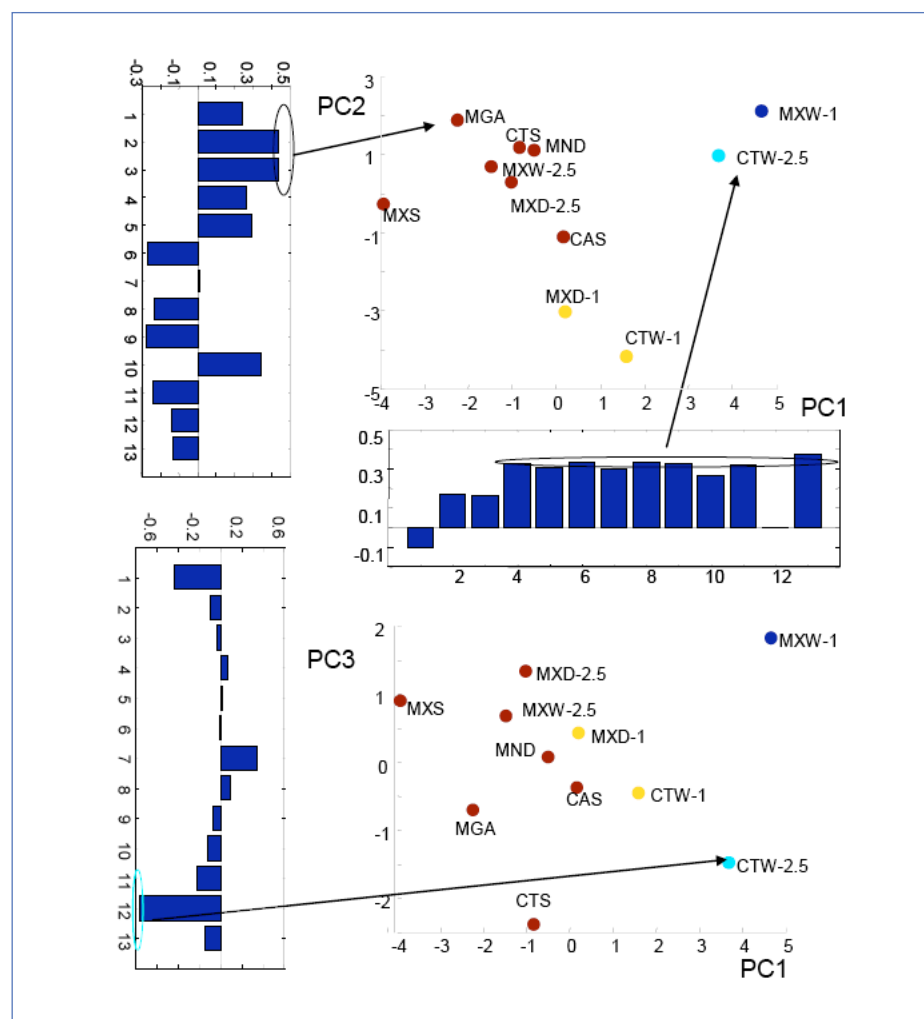
1	Fenantrene	8	Benzo[k]fluorantene
2	Fluorantene	9	Benzo[e]pirene
3	Pirene	10	Benzo[a]pirene
4	Benzo[a]antracene	11	Indeno[1,2,3-cd]pirene
5	Ciclopenta[cd]pirene	12	Dibenzo[a,c]antracene
6	Crisene		Dibenzo[a,h]antracene
7	Benzo[b]fluorantene	13	Benzo[g,h,i]perilene
	Benzo[j]fluorantene		

Fig. 3.55 PCA dei campionamenti invernali di IPA normalizzati.



PC3 riesce a isolare il campionamento  $PM_1$  di MXW da CTW- $PM_{2.5}$ , essendo il primo caratterizzato da concentrazioni superiori alla media di benzo[b]fluorantene e benzo[j]fluorantene (che hanno peso positivo) e inferiori di dibenzo[a,c]antracene e dibenzo[a,h]antracene (che hanno peso negativo).

Fig 3.56 Score-plot e loading-plot della PCA dei dati invernali normalizzati in massa.



Da questa veloce analisi si capisce che la composizione media di  $PM_1$  e  $PM_{2.5}$  è differente, per ogni sito.

Il sito Calamosco CTW ha elevate concentrazioni di IPA: sulla granulometria più fine si concentrano quelli più leggeri, sul  $PM_{2.5}$  quelli più pesanti. MXW- $PM_1$  contiene una quantità di IPA totali considerevole, rispetto agli altri campionamenti  $PM_1$  (Fig. 3.48).

Per quanto riguarda i massimi ed i controlli, non si osservano variazioni significative di composizione nella frazione  $PM_{2.5}$ .

Confrontando i risultati delle PCA relativamente alle due campagne di monitoraggio, si può notare una caratteristica comune: gran parte delle Stazioni appartengono ad un unico cluster, il che ci indica che non vi sono differenze significative in gran parte dei campionamenti. Come è stato detto, la differenza più importante fra le due campagne è che le analisi indicano un'ordine di grandezza di differenza nella concentrazione media sia di IPA che di N-IPA fra le stagioni estiva ed invernale. Si rilevano IPA più elevati in inverno e N-IPA più elevati in estate.

È noto che le sorgenti di IPA sono molteplici e le miscele immesse in atmosfera possono variare al variare delle condizioni di combustione. Nel Box 3.2 si riportano alcune informazioni di letteratura sui traccianti IPA: molti di essi sono comuni a diverse tipologie di sorgenti, rendendo difficile individuare in maniera univoca la fonte di emissione.

Risulta utile, a questo punto, effettuare una valutazione del contributo degli IPA provenienti dall'inceneritore rispetto alla quantità rilevata in aria ambiente. Dalle analisi delle emissioni dell'inceneritore presentate nella Tab. 11 della Relazione Conclusiva (Biancolini, V. e Altri - Progetto Monitor, 2010, si può notare che l'impronta emissiva di IPA per l'inceneritore *del Frullo* è composta principalmente dagli IPA leggeri (2-3 anelli) naftalene, fenantrene, antracene e da pirene (4 anelli), sebbene un solo campione abbia anche mostrato qualche IPA superiore (campionamento 8).

### Box 3.2

#### Principali Marker IPA (emissioni)

- combustione del **carbone**: crisene e benzo[k]fluorantene
- veicoli a **benzina**: soprattutto IPA ad alto peso molecolare ed in particolare ciclopenta[cd]pirene, benzo[g,h,i]perilene, indeno[1,2,3-cd]pirene e coronene, a causa delle elevate temperature del motore
- veicoli **Diesel**: benzo[b]fluorantene, benzo[k]fluorantene, e soprattutto crisene insieme gli IPA a basso peso molecolare fenantrene e pirene. Ciclopenta[cd]pirene è inferiore a crisene; avviene il contrario per i veicoli a benzina.
- **inceneritori**: pirene, fluorantene e fenantrene; IPA con più di 4 anelli aromatici condensati sono rari.
- combustione **biomasse**: benzo[b]fluorantene, benzo[k]fluorantene, e soprattutto crisene, anche se in quantità inferiore alle emissioni Diesel
- combustione degli **oli**: IPA volatili come fluorene, fenantrene e pirene assieme a quantità moderate di IPA ad alto peso molecolare come benzo[b]fluorantene e indeno[1,2,3-cd]pirene.
- **cementifici**: acenaftilene, acenaftene e antracene.

Fenantrene e Pirene sono però fra gli IPA caratteristici delle emissioni veicolari Diesel e di altre combustioni; fra gli IPA superiori, sebbene presenti in un solo campione emissivo, ci sono composti rintracciabili anche nelle emissioni veicolari a benzina. Dunque non è possibile associare la diretta responsabilità del ritrovamento di questi composti in aria ambiente al solo inceneritore.

Ciononostante, le analisi chimiche *in emissione* indicano comunque che l'inceneritore è una delle fonti di tali composti nell'ambiente. Per valutare il contributo dell'inceneritore agli IPA rilevati al suolo abbiamo quindi eseguito alcune simulazioni utilizzando i dati emissivi forniti dalla Linea Progettuale 1 di questo stesso Progetto.

Durante la campagna alle emissioni LP1, eseguita contemporaneamente alla prima campagna della LP2, sono stati eseguiti 4 campionamenti al camino di circa 48 ore ciascuno (Tab. 3.23)<sup>36</sup>.

**Tab. 3.23** Misure in emissione (al camino dell'inceneritore) e contemporaneità di misure in aria ambiente.

Misura al camino	Linea di Incenerimento	Inizio		Fine		Misure in aria ambiente
		Data	Ora	Data	Ora	
3Monitor/2008	E1	11/06/08	12:10	13/06/08	12:30	si
8Monitor/2008	E1	28/06/08	12:00	30/06/08	10:30	si
9Monitor/2008	E2	30/06/08	12:30	02/07/08	15:30	si
13Monitor/2008	E1	16/07/08	13:00	18/07/08	13:00	no

Come si può notare in questa tabella, c'è contemporaneità fra le misure di IPA al camino e le misure in aria ambiente a livello del suolo (2 m di altezza) per tre periodi su quattro.

Al camino sono state prelevate le polveri di diverse dimensioni:  $PM > 10 \mu m$ ,  $PM$  compresi fra 10 e  $2,5 \mu m$  e  $PM < 2,5 \mu m$ ; gli IPA sono stati analizzati sulle varie frazioni di polveri così come sulla frazione condensabile e la frazione incondensabile (catturando i gas su una resina XAD-2). Le linee di incenerimento dell'impianto sono due, E1 e E2 e le misure sono state fatte o sulla prima o sulla seconda linea ma non sulle due linee contemporaneamente. Per le nostre simulazioni considereremo la linea di incenerimento non analizzata identica a quella analizzata e le due linee funzionanti contemporaneamente. Le simulazioni sono state effettuate con ADMS-Urban su due scenari, per ogni misura di emissione:

- lo scenario S1 ipotizza che siano diffusi in atmosfera solo gli IPA legati al  $PM_{2,5}$ .  
La simulazione viene effettuata sul composto IPA presente in maggiore concentra-

zione nelle polveri in uscita al camino.

- lo scenario S2 ipotizza che gli IPA presenti nelle polveri di qualunque dimensione, abbandonino la polvere di partenza e ricondensino sulla polvere  $PM_{2,5}$  all'uscita dal camino. La simulazione viene effettuata dunque sul composto IPA presente in maggiore concentrazione nella somma di tutte le fasi.

Gli output delle simulazioni sono, in altre parole, le concentrazioni teoriche che si dovrebbero misurare al campionario se nel territorio fosse presente solo l'inceneritore, relativamente al composto IPA maggiormente presente in uscita al camino legato alle polveri  $PM_{2,5}$  (scenario S1), o nel totale di tutte le fasi ricondensate sulla polvere  $PM_{2,5}$  (scenario S2). Tali valori di IPA simulati a 2 metri d'altezza, verranno quindi confrontati con quelli delle stesse specie IPA misurate sperimentalmente nelle polveri  $PM_{2,5}$  prelevate nei campionamenti che hanno ricoperto gli stessi periodi temporali della simulazione (48h).

Nel caso della emissione 3Monitor/2008 il composto IPA maggiormente presente nel  $PM_{2,5}$  è differente da quello presente nella somma di tutte le fasi, per cui si hanno nei due scenari S1 e S2 due differenti composti simulati. Negli altri due casi emissivi, invece, lo stesso composto è quello maggiormente presente sia nella fase  $PM_{2,5}$  che nella somma totale di tutte le fasi, e dunque è lo stesso nei due scenari S1 e S2. Nella Tab. 3.24 vengono riportati i valori medi di concentrazione simulata, relativamente al contributo immissivo dell'inceneritore, ricavati dalle simulazioni *Short-Term* nei due scenari, e i valori sperimentali (aria ambiente) nello stesso periodo di mediazione. Entrambe le valutazioni sono state effettuate a 2 m di altezza poiché questa è l'altezza dal suolo della testa degli strumenti campionatori. Di seguito alla tabella sono riportate le mappe delle simulazioni *Long-Term*.

**Tab. 3.24** Confronti fra i valori calcolati da ADMS-Urban (ST) e i valori misurati sperimentalmente in ambiente nelle Stazioni MXW e MXS. Il rapporto fra il valore calcolato e la misura è relativo allo scenario peggiorativo S2. In rosso sono riportati i valori massimi dello scenario S2. PHE=fenantrene; PY=pirene; BghiP=benzo[g,h,i]perilene.

Emissione	[ng/m <sup>3</sup> ]	S1		S2		Misure		Rapporti		
		IPA	MXW	MXS	MXW	MXS	MXW	MXS	MXW	MXS
3M./08	PHE		7.8E-05	3.3E-16			1.6E-01	6.3E-02	4.9E-04	5.3E-15
3M./08	PY				1.8E-04	7.6E-16	1.1E-01	8.8E-02	1.6E-03	8.6E-15
8M./08	BghiP		2.0E-05	1.1E-05	2.5E-05	1.4E-05	2.4E-02	2.1E-02	1.0E-03	6.4E-04
9M./08	PHE		1.2E-06	2.4E-06	9.1E-06	1.8E-05	1.2E-01	1.8E-01	7.3E-05	1.0E-04

36. I valori di concentrazione e le diverse specie IPA riscontrate al camino sono riportate nella Relazione Conclusiva della Linea Progettuale 1 (Biancolini e Al., 2010) in Tab. 11.

Fig. 3.57 Simulazioni LT ADMS-Urban per il periodo relativo al campionamento emissivo 03MONITER08. Sopra: fenanatrene, scenario S1; sotto: pirene, S2.

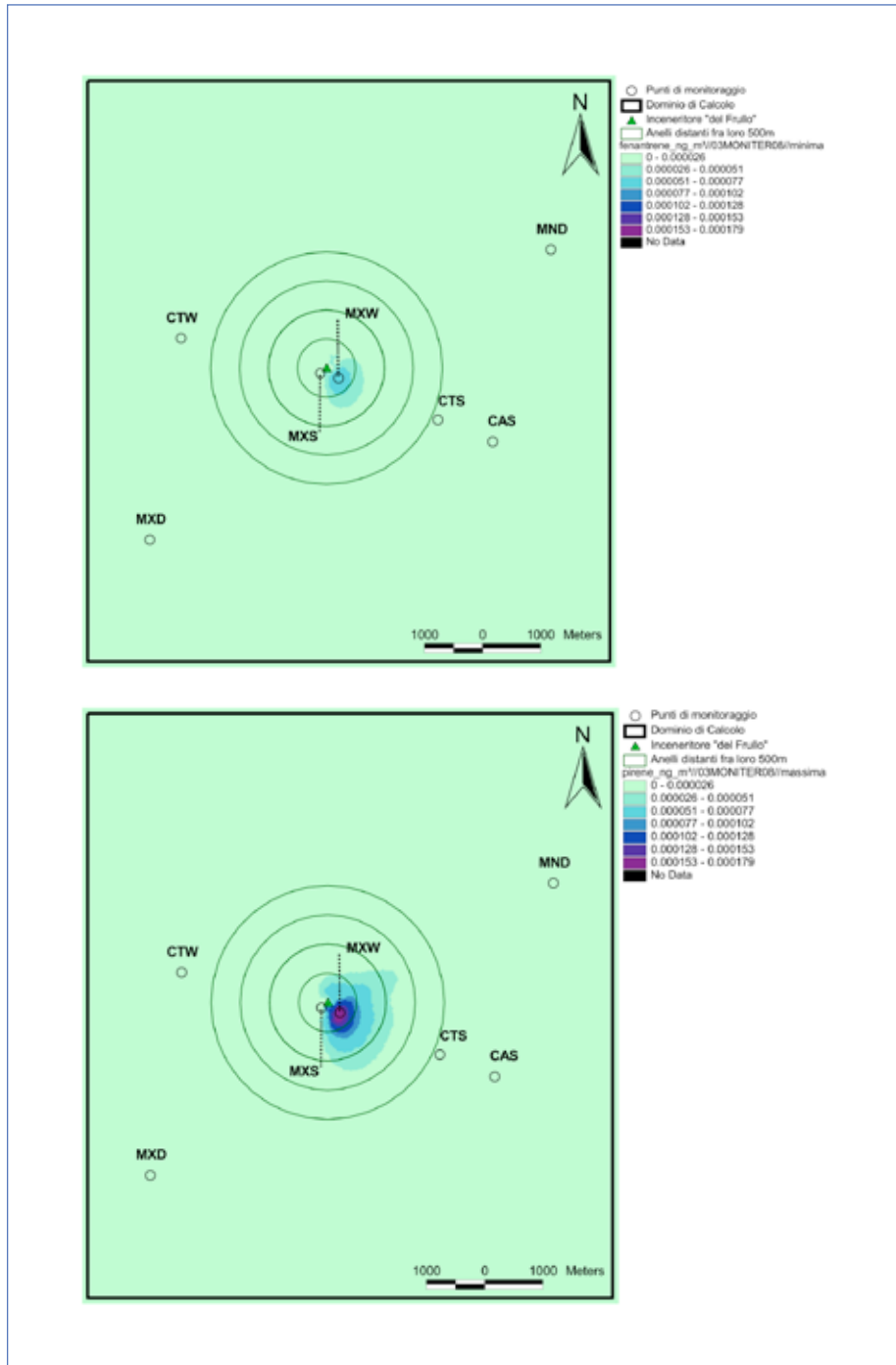
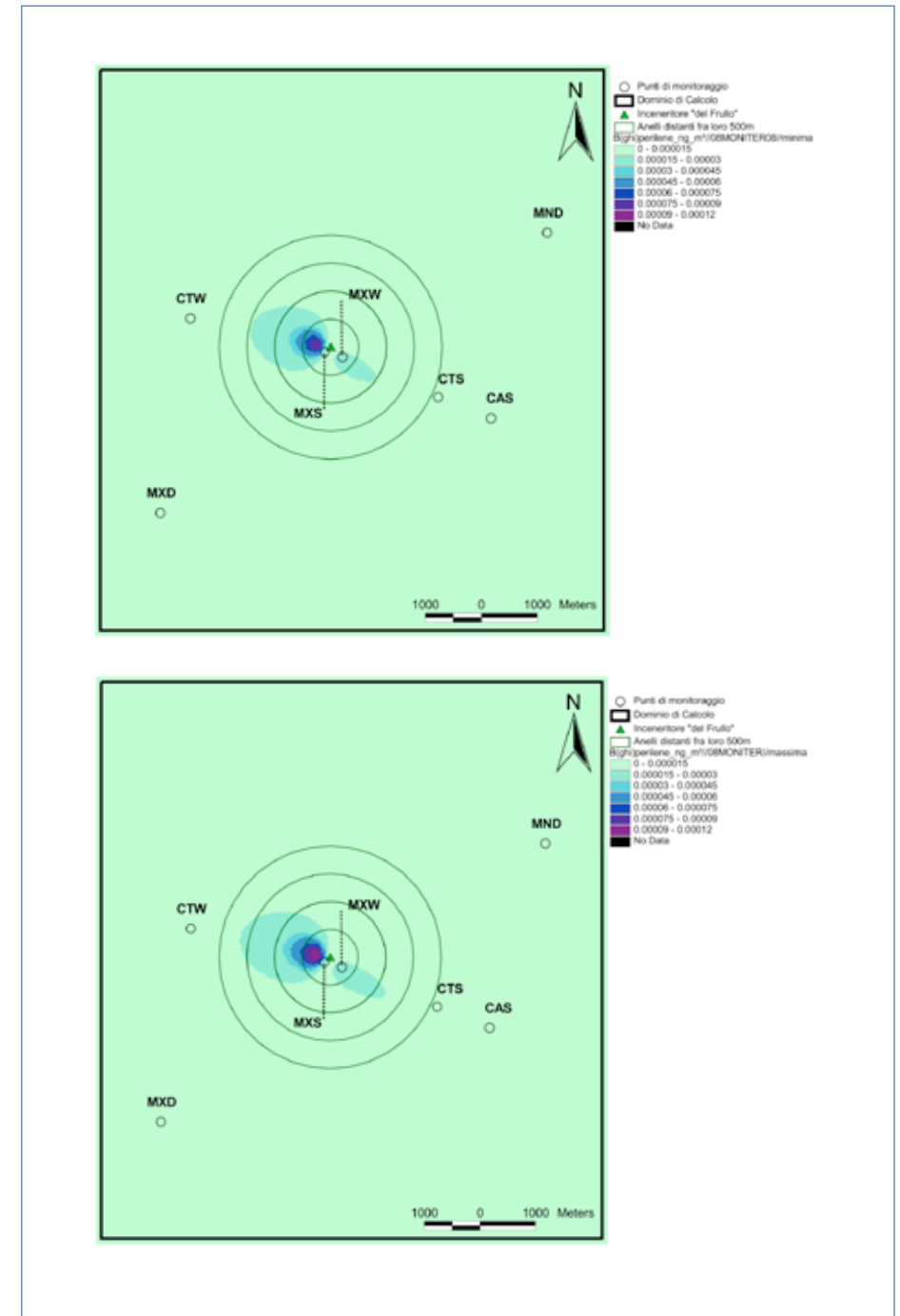
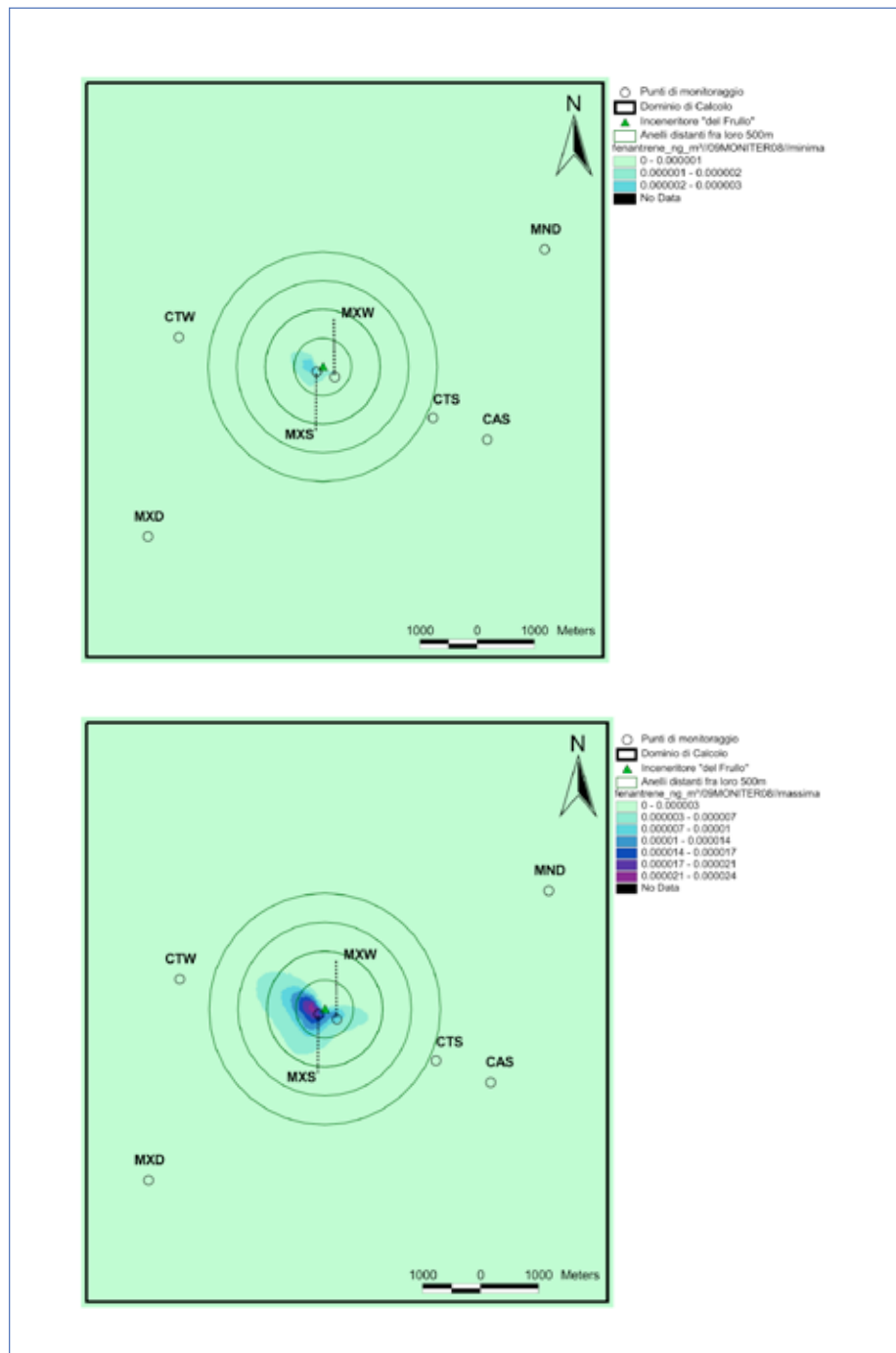


Fig. 3.58 Simulazioni LT ADMS-Urban di benzo[g,h,i]perilene per il periodo relativo al campionamento emissivo 08MONITER08. Sopra: scenario S1; sotto: S2.



**Fig. 3.59** Simulazioni LT ADMS-Urban di fenantrene per il periodo relativo al campionamento emissivo 09MONITER08. Sopra: scenario S1; sotto: S2.



Da quanto esposto in Tab. 3.24, è evidente che i valori teorici dei composti IPA maggiormente concentrati nelle emissioni, per entrambi gli scenari, sono notevolmente inferiori a quelli misurati sperimentalmente, assestandosi a valori inferiori al 2%. Questo risultato indica che in atmosfera sono molteplici le fonti degli idrocarburi policiclici aromatici e che l'inceneritore contribuisce a questi in maniera esigua, tanto da rendere praticamente indistinguibile la sua presenza.

Un altro dato che emerge da questo studio è il fatto che la composizione media del  $\text{PM}_{10}$  è differente da quella del  $\text{PM}_{2.5}$ , soprattutto per quanto riguarda la componente N-IPA. È noto dalla letteratura (Crimmins, S.B. (2006)), che i N-IPA sono molto sensibili alla chimica-fisica della superficie delle polveri e dunque la loro distribuzione dimensionale è funzione soprattutto delle caratteristiche di tali superfici che possono variare al variare delle dimensioni. Inoltre si ricorda che i nitro-derivati degli IPA possono essere emessi da fonti primarie ma anche essere generati da processi chimici secondari che avvengono in atmosfera. Quest'ultimo fatto è vero soprattutto per 1-nitropirene che è considerato marker del traffico da motore Diesel ed è però anche prodotto in atmosfera da reazioni in fase gas o sul particolato.

A questo proposito, data la quantità di N-IPA che caratterizza la Stazione MXW in prossimità dell'inceneritore ( $\text{PM}_{2.5}$  in estate,  $\text{PM}_{10}$  in inverno, Fig. 3.57) sarebbe opportuno valutarne l'origine primaria o secondaria.

In letteratura si utilizzano i rapporti 2-nitrofluorantene (2-NFA)/1-nitropirene (1-NPY) e 2-NFA/2-NPY per ottenere informazioni sulle loro origini e sul meccanismo di formazione. È infatti noto che le sintesi per via fotochimica o chimica, sia omogenea che eterogenea, seguono cammini di reazione differenti<sup>37</sup> quindi possono dare origine a differenti isomeri nitro-sostituiti del fluorantene e del pirene. Purtroppo non è stato possibile risolvere cromatograficamente gli isomeri 2-NFA e 3-NFA e non è stato possibile approfondire questo aspetto.

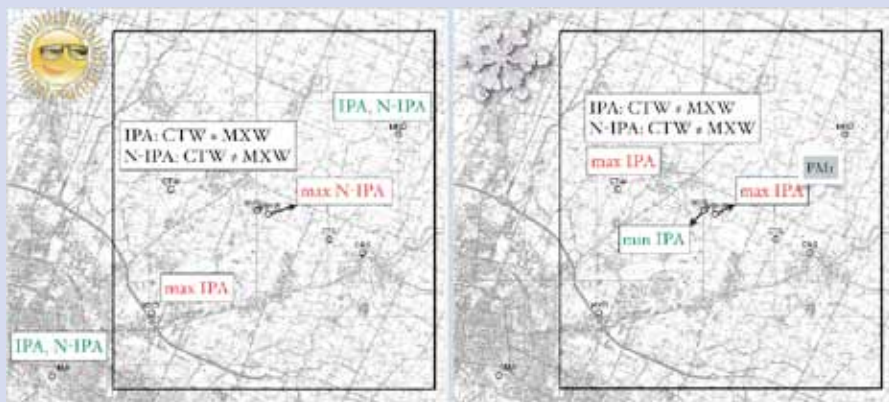
37. A questo riguardo è sufficiente ricordare che gli atomi di carbonio di un sistema aromatico policiclico hanno diversa reattività. Basti pensare che l'energia associata alla aromaticità del naftalene (due anelli benzenici condensati), è inferiore al doppio di quella associata al benzene e, diversamente da questo, i legami C-C non hanno tutti la stessa lunghezza.



## IPA E N-IPA

### Scheda riassuntiva

- La composizione di IPA  $PM_{2,5}$  in estate è diversa da quella  $PM_1$  solo per la Stazione MXD, mentre in inverno lo è per tutte le Stazioni. N-IPA sono rilevanti in estate e soprattutto nella Stazione MXW sulla granulometria  $PM_{2,5}$ .
  - in estate la massima concentrazione di IPA è su MXD (entrambe le granulometrie) e la minima è su GMA che ha una concentrazione di poco inferiore a MND; in inverno la massima è su CTW- $PM_{2,5}$ , e la minima è su MXS.
  - I valori di IPA sono fortemente dipendenti dalla stagione: in inverno le quantità sono un ordine di grandezza superiore a quelle rilevate in estate. Il contrario vale per N-IPA.
- L'analisi cluster mostra che:
  - in estate non ci sono differenze di composizione di IPA tra il massimo di ricaduta dell'inceneritore MXW e il suo controllo CTW (Calamosco), per  $PM_{2,5}$ , mentre ci sono per quanto riguarda N-IPA. MXW ha i valori più elevati di 1-nitro-pirene e 1-nitro-naftalene rispetto a tutte le Stazioni.
  - Contrariamente alla stagione estiva, in inverno ci sono differenze di composizione tra MXW e CTW, per  $PM_{2,5}$  anche per quanto riguarda gli IPA, ma il sito più inquinato è CTW, non MXW.



Le mappe riassumono le differenze rilevanti tra i diversi siti di campionamento e offrono una visione geografica di tali osservazioni. Il colore rosso indica concentrazioni sopra il valore medio, il colore verde concentrazioni di sotto del valore medio. Ci si riferisce al  $PM_{2,5}$  quando non altrimenti specificato.

## Ripartizione delle sorgenti

In questo paragrafo la metodologia PCA verrà impiegata per modelli di ripartizione delle sorgenti o *Source Apportionment (SA)*. Le principali differenze rispetto alle applicazioni descritte nei paragrafi precedenti sono due:

- la PCA si applica ad un solo sito tenendo conto di tutti i campionamenti ivi effettuati;
- le componenti principali non sono più selezionate in base al contenuto di varianza *ma in base al grado di correlazione con la risposta*, in questo caso la gravimetria  $PM_{2,5}$ .

Un modello SA ha lo scopo di individuare l'impatto emissivo di inquinanti atmosferici da diverse sorgenti, basandosi sui dati raccolti in un sito di campionamento. La metodologia PCA per il SA è caratterizzata dal fatto che può essere impiegata in assenza di conoscenze sulla composizione delle fonti di emissione, può essere utilizzata nei casi di dati mancanti ma fornisce generalmente un grande numero di possibili soluzioni e la scelta della soluzione ottimale potrebbe risultare arbitraria. Infine necessita di un elevato numero di campioni analizzati per essere applicata. A questo proposito, il numero totale di osservazioni ( $m$  campioni) deve essere molto più elevato del numero totale di variabili ( $n$  analiti). In letteratura è stata proposta la seguente relazione tra il numero di osservazioni e quello delle variabili:  $m \geq n+50$  ma un vincolo usualmente accettato e meno restrittivo è  $m > 30 + (n+3)/2$ .

Infine, per facilitare l'interpretazione delle Componenti Principali, è stato applicato il metodo VARIMAX. Questo metodo applica una rotazione alle PC allo scopo di massimizzarne la varianza. Tale semplice rotazione, mantenendo l'ortogonalità delle PC, ha l'effetto di ottenere nuovi *loadings* che rendono più semplice l'interpretazione dei risultati, in quanto riescono ad evidenziare quali variabili sono più discriminanti.

SA è stata applicata a Frullo Est (MXW) dato l'elevato numero di campioni che sono stati analizzati con risoluzione temporale di 24h.

### Source apportionment di MXW-Frullo Est

Il numero di osservazioni è pari a 75 se si considerano le variabili: metalli solubili, ioni, carbonio organico totale e sua frazione solubile, alcani e IPA. Sono state eseguite alcune prove preliminari e si è scelto di considerare la seguenti variabili da elaborare mediante PCA-VARIMAX:

- Metalli solubili: Ni, Mn, Cd, Al, Fe, Sb, As;
- Anioni e cationi:  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ;
- Carbonio totale (TC) e sua frazione solubile (WSOC);
- Alcani:  $C_{29}$ ;
- IPA: benzo[g,h,i]perilene, pirene, fluorantene.

Da un totale di 19 componenti principali, sono stati selezionati le quattro che hanno una maggiore correlazione con il dato di PM<sub>2,5</sub>, cioè PC2, PC3, PC9, PC10 in ordine decrescente di importanza. La selezione delle PC è stata fatta mediante selezione STEPWISE e validazione LOOCV (Leave One Out Cross Validation).

Si è ottenuto il seguente modello:

$$[PM_{2,5}] = a_1 PC(2) + a_2 PC(3) + a_3 PC(9) + a_4 PC(10)$$

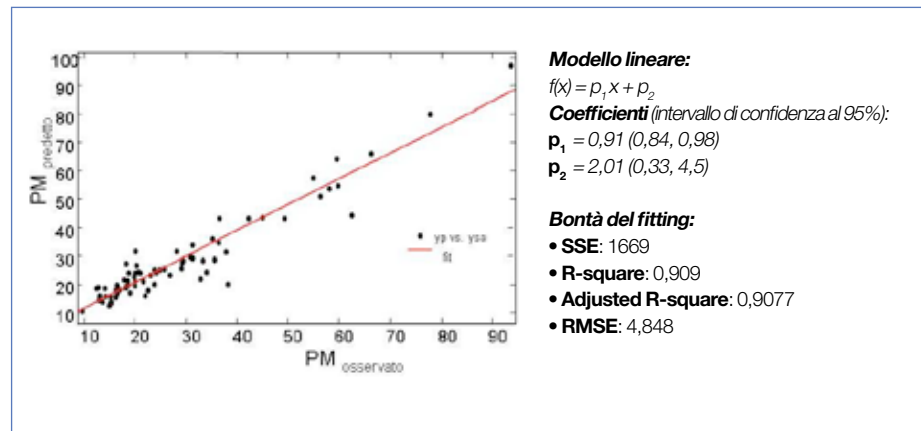
I coefficienti delle PC con i rispettivi intervalli di confidenza al 95% sono:

$$a_1 = 0,926 (0,85, 1,00) \quad a_3 = 0,107 (0,034, 0,18)$$

$$a_2 = 0,180 (0,11, 0,25) \quad a_4 = 0,0879 (0,016, 0,16)$$

Per meglio visualizzare le capacità del modello di rappresentare i dati sperimentali si riportano, i risultati del *fitting* lineare tra i valori di PM predetti dal modello e di quelli osservati (Fig. 3.60).

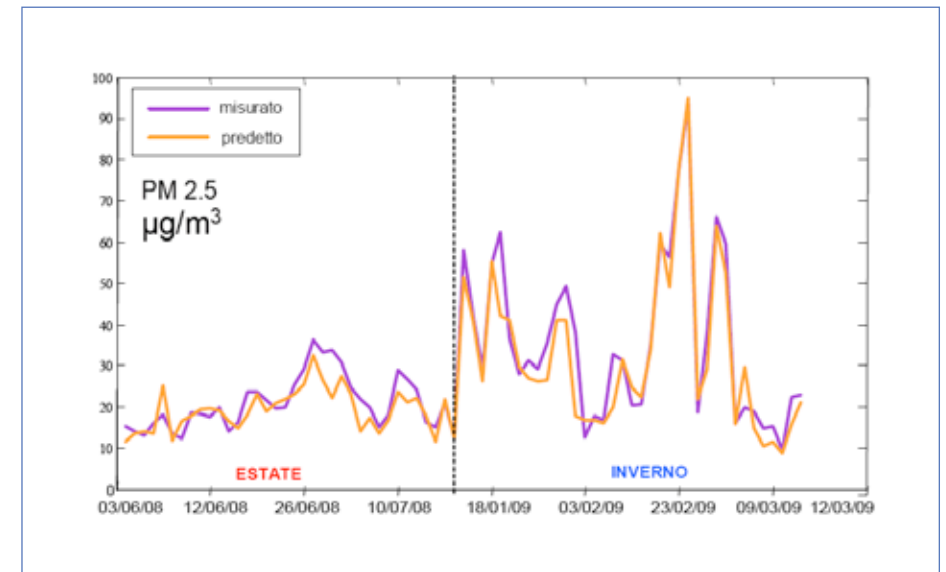
Fig. 3.60 Concentrazioni di PM<sub>2,5</sub> predette dal modello contro le concentrazioni osservate durante le campagne.



Come è possibile osservare dalla Fig. 3.60, i parametri del *fitting* sono prossimi ai loro rispettivi valori teorici, ovvero la pendenza è prossima a uno e l'intercetta è prossima a zero. Infatti al 95% di probabilità il valore di pendenza unitaria è compreso nell'intervallo di confidenza del valore di  $p_1=0,98$  e l'intercetta  $p_2=2,01$  non è statisticamente diversa da zero. Inoltre il modello risulta affidabile avendo un coefficiente di correlazione al quadrato di circa 0.91.

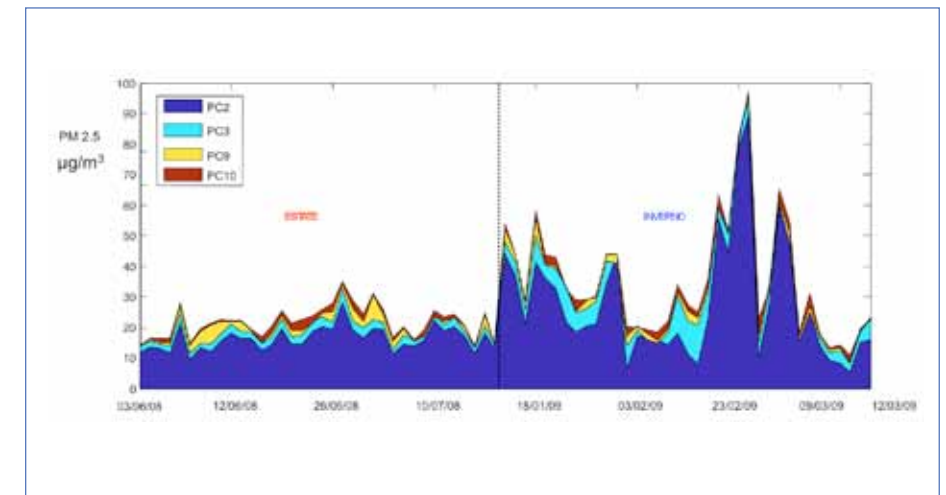
In Fig. 3.61 la serie temporale delle misure (linea viola) è stata sovrapposta alla serie dei valori predetti dal modello (linea arancio). È possibile notare un buon accordo fra il modello teorico e le misure in entrambe le stagioni studiate.

Fig. 3.61 Serie temporali delle concentrazioni di PM<sub>2,5</sub> predette dal modello contro le concentrazioni osservate durante le campagne.



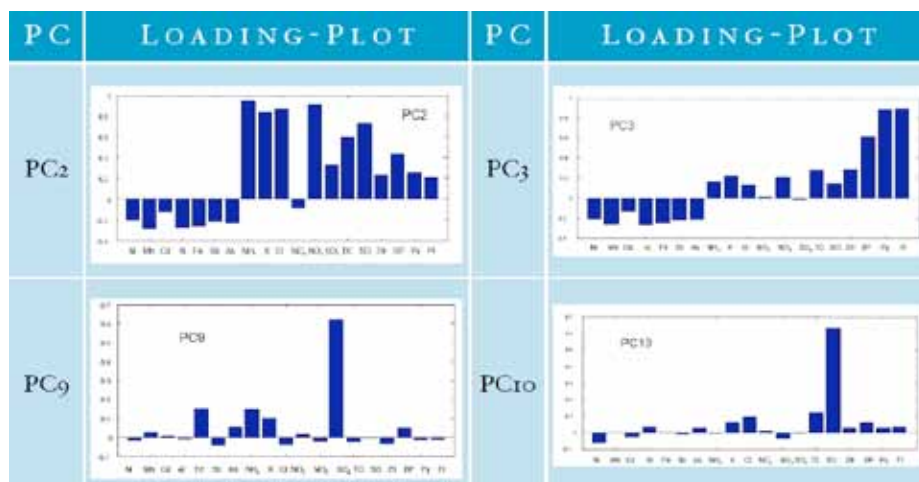
Per comprendere l'influenza di ciascun PC nel modello in Fig. 3.62 è stato scomposto il PM predetto nelle diverse componenti tenendo conto dei coefficienti relativi.

Fig. 3.62 Serie temporale della concentrazione predetta dal modello con esplicitato il contributo delle diverse componenti.



In Tab.3.25 sono stati riportati i *loading-plot* delle PC che costituiscono il modello.

**Tab. 3.25** Loading-plot delle PC maggiormente correlate con la gravimetria  $PM_{2.5}$  nella Stazione MXW.



Si può osservare che in entrambe le campagne il contributo predominante è dato da PC2 che rappresenta la frazione massiva del  $PM_{2.5}$ , in particolar modo gli ioni ammonio ( $NH_4^+$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), potassio ( $K^+$ ) e cloruro ( $Cl^-$ ) e il carbonio totale (TC) e idrosolubile (SO=WSOC).

WSOC è anche distribuito nella PC10 che è rappresentativa di solo questo componente chimico. PC9, componente nella quale domina il solfato ( $SO_4^{2-}$ ), descrive la diversa composizione di inorganici tra estate ed inverno, come è emerso anche dalle precedenti considerazioni effettuate nella sezione “Ioni Carbonio Totale e Solubile” e in particolar modo nella Fig. 3.28.

Possiamo dunque affermare che PC2 e PC9 rappresentano, *insieme*, la frazione massiva del particolato secondario. La rappresentanza di tale contributo è suddivisa in due PC indipendenti a causa del fatto che il solfato e il nitrato di ammonio hanno stagionalità con fasi inverse. Nel modello è chiaramente emerso che la componente chimica del solfato è separata dalle altre componenti chimiche: ciò significa che il modello ha perfettamente “catturato” la diversa stagionalità nella composizione chimica della polvere atmosferica, per quanto riguarda la parte ionica inorganica. Osservando la Fig. 3.62 è chiaramente visibile, infatti, la maggior presenza di solfato nella stagione estiva, rispetto alla stagione invernale (componente gialla, relativa alla PC9, ovvero allo ione solfato). La sorgente associata a PC2 e PC9 può essere attribuita, fondamentalmente, alla componente secondaria del particolato, probabilmente dovuta a reazioni fra ossidi di azoto e di zolfo ed ammoniacca (Lee, J.H., Hopke, P. K., 2006); tuttavia alla PC2 contri-

buiscono anche il cloruro, il potassio e il carbonio totale.

In letteratura si può notare come la presenza del cloruro si possa attribuire agli inceneritori, ma anche a emissioni naturali ed antropiche. In particolare è stato osservato che il cloruro proveniente da inceneritore si trova in associazione a contributi consistenti di alcuni metalli nella stessa PC (Harrison, R.M. e Al. 1996). Questo fatto non ha trovato riscontro in questo lavoro. In letteratura la presenza di cloruro è stata associata a molte emissioni diverse, non ultima, in associazione con lo ione potassio, alla combustione di biomasse. (Reff, A. e Al, 2009).

Per la costruzione di questo modello sono stati inclusi alcuni idrocarburi policiclici aromatici caratteristici delle emissioni da inceneritore, in particolar modo fenantrene ed antracene, osservati in emissione dalla Linea Progettuale 1 di questo stesso Progetto. Sebbene questi IPA siano indicati dalla letteratura di settore come ascrivibili all’inceneritore, non costituiscono però marker specifici in quanto sono anche tipici delle emissioni da motori Diesel (Larsen, R.K. e Al. 2003). Benzo[g,h,i]perilene è stato anch’esso osservato in emissione all’inceneritore, sebbene con minor frequenza, ma esso è anche indicato dalla letteratura come caratteristico del traffico veicolare a benzina (Ibidem). Il modello isola questi tre composti chimici nella Componente Principale PC3. Viste le valutazioni di una approfondita analisi sulle stime quantitative delle emissioni da inceneritore, effettuata nel capitolo relativo agli idrocarburi policiclici aromatici, si può assegnare alla PC3 la sorgente *traffico veicolare come sorgente principale di tale immissione*. Si osservi inoltre come, dalla Fig. 3.62, emerga un maggior contributo di questa Componente Principale nella stagione invernale rispetto a quella estiva, comportamento in accordo con le valutazioni sulla componente associabile al traffico effettuate dalla Azione 8 di questa stessa Linea Progettuale (LP2).

Per quanto riguarda la PC10, nella quale è predominante la frazione solubile del carbonio organico, le sorgenti di tale immissione potrebbero essere le combustioni di biomasse e/o sorgenti di origine naturale (Sun, Y. e Al. 2011), come sorgenti primarie e/o alcune trasformazioni ossidative chimiche e fotochimiche di sostanze organiche, già presenti in atmosfera, come sorgenti secondarie. In effetti la presenza di WSOC nel particolato atmosferico è ben documentata in letteratura, ma le possibili sorgenti che ne danno luogo sono molteplici e per una loro individuazione occorrerebbero specializzazioni chimiche aggiuntive (alcoli, aldeidi, chetoni, ecc.) (Wang, H-K. e Al. 2010).

Occorre infine precisare che il metodo di apporporzionamento delle sorgenti qui utilizzato non assicura, comunque, l’attribuzione di un’unica Componente Principale ad un’unica sorgente (Vandeginste, B.G.M. e Al., 1998). Se a questo si associa il fatto che non si hanno marker specifici delle sorgenti e le stesse sostanze possono, in misura diversa, derivare da più sorgenti differenti, si può capire come sia difficile associa-

re con assoluta certezza la responsabilità della provenienza del particolato raccolto. A tale proposito si faccia riferimento a letteratura specifica come “Emissions Inventory of  $PM_{2.5}$  trace elements across the United States”, EPA (Reff, A. e Al, 2009).

Ciononostante è ragionevole concludere che:

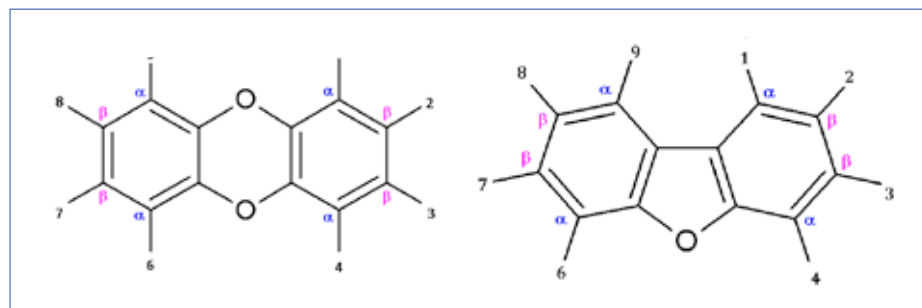
- PC2 e PC9 sono per lo più associabili alla componente massiva del *particolato di origine secondaria* e tengono conto dello sfasamento stagionale della composizione ionica inorganica del particolato stesso;
- PC3 rappresenta la parte organica delle *immissioni da traffico veicolare*;
- PC10 rappresenta la frazione solubile del carbonio organico che può derivare da svariate sorgenti, non ultima, fra queste, quella legata a *fenomeni ossidativi di composti organici* già presenti in atmosfera (componente secondaria).

### Diossine, Furani e PoliCloro Bifenilli

Diossine, furani e policlorobifenilli (PCB) sono stati analizzati sul particolato totale sospeso (PTS) anziché sulle frazioni  $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$ , utilizzando i campionatori ad alto volume descritti in Appendice A. Questa scelta è stata dettata dall'esigenza di raccogliere una quantità più elevata di campione da trattare per la chimica analitica strumentale e riuscire a quantificare anche piccole quantità di questi importanti composti. Il campionamento è stato effettuato su filtri in fibra di vetro di diametro 102 mm a valle dei quali veniva posta una cartuccia di vetro con all'interno un PUF<sup>38</sup>, cioè un cilindro di schiuma poliuretana, per assicurare la cattura dei vapori organici.

Il termine generico “*diossine*” è riferito a 210 composti organici aromatici clorurati contenenti ossigeno, divisi in due famiglie: PCDD o poli-cloro-dibenzo-diossine (le diossine<sup>39</sup>

Fig. 3.63 Formule di struttura di una generica dibenzo-diossina, a sinistra, e di un generico dibenzo-furano, a destra.

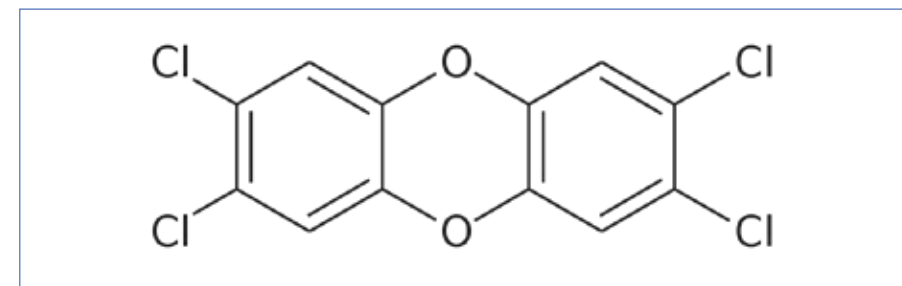


38. PolyUrethane Foam.

39. In questo documento, quando ci riferiamo alle diossine propriamente dette, la parola «diossine» sarà in caratteri normali; quando ci riferiamo a miscele di PCDD e PCDF, la parola «*diossine*» sarà in corsivo.

propriamente dette) e PCDF o poli-cloro-dibenzo-furani, altrimenti chiamati “*furani*”. In Fig. 3.63 sono riportate le formule di struttura generiche delle diossine e dei furani; i numeri rappresentano i siti nei quali è possibile trovare un atomo di cloro (Cl) o un atomo di idrogeno (H). In questo contesto Cl e H sono detti “i sostituenti”. La famiglia PCDD è formata da 75 composti “congeneri”, cioè membri che differiscono solo per la posizione e il numero del medesimo sostituito; la famiglia PCDF dai rimanenti 135. Di tutti questi 210 composti, però, solo 7 PCDD e 10 PCDF sono particolarmente tossici. Il grado di tossicità è determinato dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro sui due anelli aromatici. Le *diossine* più tossiche hanno il cloro legato ai carboni  $\beta$  degli anelli aromatici e pochi o nessun atomo di cloro legato ai carboni  $\alpha$ . Il congenere 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-diossina è quello più tossico fra tutti, avendo tutti i carboni  $\beta$  e nessun carbonio  $\alpha$  legato ad atomi di Cl; nel linguaggio corrente questo congenere viene chiamato “la diossina<sup>40</sup>” (Fig.3.64).

Fig. 3.64 “La diossina”, ovvero 2,3,7,8 TCDD.



Poiché le *diossine* hanno diversa tossicità, ma producono effetti tossici simili<sup>41</sup>, è stato introdotto il concetto di tossicità equivalente (TEF)<sup>42</sup>.

I TEF vengono calcolati come valori relativi al congenere più tossico<sup>43</sup>.

In Tab. 3.26 sono riportati i valori di TEF secondo gli schemi NATO/CCMS (international TEFs o I-TEFs) e WHO<sup>44</sup>.

40. Dal 1997 lo IARC (agenzia internazionale per la ricerca sul cancro) ha classificato la diossina 2,3,7,8-TCDD in classe 1 come cancerogeno certo per l'uomo. Gli studi epidemiologici hanno evidenziato un significativo eccesso di tumori negli esposti.

41. Gli effetti tossici di queste sostanze derivano dallo stesso meccanismo di azione, ovvero sia dall'attivazione del complesso formato con un recettore cellulare, in particolare il recettore degli idrocarburi aromatici (Ah). Questo legame legante-recettore innesca una serie di reazioni biochimiche all'interno della cellula. Le diossine si legano al recettore come una chiave ad una serratura: il grado più o meno intenso di tossicità di queste molecole strutturalmente simili sta nella forma lelemente diversa della “chiave”.

42. Toxicity Equivalence Factor.

43. I valori numerici sono ottenuti rapportando l'affinità di legame dei diversi composti aromatici clorurati con il recettore Ah, rispetto a quella della 2,3,7,8-TCDD, che assume dunque valore unitario.

44. World Health Organization: Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS).

In generale, le *diossine* sono sostanze chimicamente molto stabili; sono semivolatili, inodori, insolubili in acqua ma altamente liposolubili poiché poco polari. La stabilità chimica e biologica fornisce loro una considerevole vita media e una certa mobilità fra le diverse matrici ambientali<sup>45</sup>. Queste caratteristiche hanno reso le *diossine* ubiquitarie nell'ambiente e, a causa della loro liposolubilità, esse tendono, nel tempo, ad accumularsi nei tessuti degli organismi viventi. È dunque attraverso la catena alimentare che si corrono i maggiori rischi piuttosto che dall'inhalazione di polveri o molecole libere<sup>46</sup>.

Il meccanismo di ingresso delle *diossine* nella catena alimentare è costituito dalla deposizione atmosferica sulle foglie delle piante e nel terreno ingeriti dagli animali erbivori e dal successivo accumulo nei grassi di questi animali. Per questo motivo la Linea Progettuale 2 del Progetto Monitor, oltre alla indagine conoscitiva dei livelli di diossine in atmosfera qui riportata, ha dedicato una specifica Azione sul tema delle interazioni di interfaccia inquinanti-vegetazione (Vianello, G. e Altri - LP2Az9), la cui Relazione Finale è citata in bibliografia.

**Tab. 3.26** Confronto tra le concentrazioni nell'aria ambiente di PCDD/PCDF da dati di letteratura. (Riferimento: Musmeci, L., Ziemacki, G. ISS (2009) e letteratura in esso citata).

LOCALITA'	TIPOLOGIA	PCDD/PCDF	
		fg/m <sup>3</sup>	fg(I-TEQ)/m <sup>3</sup> fg(WHO-TEQ)/m <sup>3</sup>
ALERT (CANADA) [86]	Zona remota (Artico)	4,2 - 59,0	0,10 - 2,11
HOUSTON (USA) [87]	Siti vari		4 - 55
BARCELLONA (SPAGNA) [88]	Area suburbana industriale	PM <sub>10</sub>	16,2 - 888
		TPS	13,2 - 1196
	Area urbana industriale	PM <sub>10</sub>	56,6 - 112
		TPS	51,6 - 137
	Area suburbana con traffico	PM <sub>10</sub>	9,8 - 39,9
		TPS	14,2 - 42,8
MANTOVA (ITALIA) [24]	Fondo urbano	PM <sub>10</sub>	21,1
		TPS	27,7
	Area urbana alta densità abitativa		4,7 - 63
	Area urbana media densità abitativa		4,9 - 62
BARCELLONA (SPAGNA) [89]	Area urbana limitrofa zona industriale		5,3 - 75
	Area priva di insediamenti		4,4 - 195
	Area urbana con traffico		13 - 367
	Area suburbana con traffico		10 - 138
	Area urbana industriale		42 - 618
	Area suburbana industriale		9 - 1196
	Area rurale industriale		5 - 45
	Fondo rurale		21
	Fondo urbano		8 - 205
	PORTOGALLO [90]	Porto: area suburbana	
Lisbona: area suburbana			19 - 39
Madeira		Area rurale	11 - 25
		Area forestale	4 - 17
DANIMARCA [91]	Area rurale relativamente popolata		24
ROMA (ITALIA) [92]	Area urbana con medio traffico		5,43 - 734
	Fondo remoto (Monti Simbruini)		1,48 - 6,57
BARCELLONA (SPAGNA) [93]	Area industriale		10 - 24
	Area suburbana		8 - 19
HARTFORD (USA) [94]	Area metropolitana	1910 - 4180	
ISPRA (ITALIA) [95]	Area lago Maggiore		25
BARCELLONA (SPAGNA) [96]	Area urbana industriale		18,5 - 38,7
	Fondo ambientale		10,9
	Area remota rurale	78,2 - 8342	7,3 - 154
HONG KONG (CINA) [97]	Area residenziale	232 - 10350	10,0 - 5791
	Area residenziale-commerciale-industriale	166 - 7221	7,4 - 312
	Area costiera	Prima tempesta sabbia	32,2
TAIPEI (TAIWAN) [98]		Durante tempesta sabbia	72,8 - 81,8
		Dopo tempesta sabbia	16,3 - 27,1
	Area urbana	Prima tempesta sabbia	52,5
		Durante tempesta sabbia	103 - 108
		Dopo tempesta sabbia	21,3 - 59,4
WAEI (TAIWAN) [99]	Fermo impianto produzione zinco		24 - 260
	Marcia impianto senza abbattimento		570 - 1460
	Marcia impianto con abbattimento		150 - 640
IL PRESENTE STUDIO NELL'AREA DI BRESCIA	Cascina Ronchi	668 - 4258	18,1 - 65,4
	IV <sup>a</sup> Circostrizione	384 - 6555	10,9 - 201
	Scuola Kennedy	539 - 11389	8,2 - 200
	Quartiere I <sup>o</sup> Maggio	629 - 3535	12,2 - 115
	Scuola Passo Gavia	638 - 3829	23,7 - 108
	Quartiere Sant'Eufemia	575 - 2390	19,6 - 70,0
	Monte Maddalena (bianco ambientale)	999	18,6

45. Diossine e furani rappresentano due delle dodici classi di Inquinanti Organici Persistenti (altrimenti chiamati POPs: Persistent Organic Pollutants), riconosciute dall'UNEP (United Nations Environment Programme).

46. Ovviamente non si parla di esposizioni acute, come può essere ad esempio un incidente industriale come quello di Seveso.

Nelle matrici ambientali le *diossine* vengono solitamente rilevate come miscele dei diversi congeneri. Un modo per esprimere la concentrazione complessiva di *diossine*, utile e sintetico, è l'uso del TEQ che è la sommatoria del prodotto dei TEF dei singoli congeneri e delle loro rispettive concentrazioni.

È importante rimarcare che le diossine che si trovano in ambiente **non vengono prodotte deliberatamente** ma sono particolari sottoprodotti di alcuni processi chimici e/o di combustione, alcuni dei quali fuori dal controllo umano, sebbene la principale causa della loro presenza sia dovuta a ragioni antropiche. A tale riguardo nella seguente Tab. 3.27 si riportano i dati di emissione di diossine per la Regione Emilia-Romagna, secondo la classificazione delle attività SNAP97, dal 1990 al 2005<sup>47</sup>.

**Tab. 3.27** Emissioni nella Regione Emilia-Romagna di diossine e furani per macrosettori Snap97. Fonte ISPRA-sinanet (CORINAIR-IPCC) [g(TEQ)].

Macrosettore	Attività	1990	1995	2000	2005
Combustione: Energia ed industria di trasformazione		0.86	1.04	0.73	0.35
Combustione non industriale		24.43	14.44	10.14	2.98
Combustione industriale		1.61	1.68	1.63	1.84
Processi Produttivi		0.47	0.45	0.72	0.33
Traffico		0.51	0.54	0.30	0.19
Trattamento e smaltimento rifiuti	Incenerimento RSU	15.19	6.48	1.26	1.05 10 <sup>-2</sup>
	Incenerimento rifiuti industriali	6.22	2.80	0.98	3.72 10 <sup>-3</sup>
	Incenerimento rifiuti ospedalieri	3.27	2.58	0.06	1.31 10 <sup>-2</sup>
	Incenerimento rifiuti agricoli	2.69	2.44	2.56	2.48
Altre sorgenti di emissione e assorbimenti	Incendi di foreste	1.40 10 <sup>-2</sup>	7.00 10 <sup>-3</sup>	3.71 10 <sup>-3</sup>	1.91 10 <sup>-3</sup>
<b>TOTALI</b>		<b>55.27</b>	<b>32.45</b>	<b>18.38</b>	<b>8.20</b>

Come viene riportato nel sito, le emissioni provenienti da oltre 300 attività antropiche e biogeniche vengono stimate secondo la metodologia CORINAIR. L'aggiornamento della metodologia e dei fattori di emissione viene svolta nell'ambito della Task Force ONU sugli inventari di emissioni e proiezioni (TFEIP-UNECE) e nei working group dell'IPCC. I dati che si possono ottenere dalle banche dati sono dunque dati stimati,

47. [http://www.apat.gov.it/site/it-IT/Servizi\\_per\\_l%27Ambiente/Inventario\\_delle\\_Emissioni\\_Atmosfera\\_in%28CORINAIR-IPCC%29/](http://www.apat.gov.it/site/it-IT/Servizi_per_l%27Ambiente/Inventario_delle_Emissioni_Atmosfera_in%28CORINAIR-IPCC%29/)

calcolati a partire da aggregazioni nazionali e successivamente ripartiti, secondo fattori di emissione specifici, a cascata nelle Regioni e nelle Province.

Come si può vedere dalla Tab. 3.27, secondo tale metodologia, le emissioni complessive di *diossine* sono diminuite di un ordine di grandezza nei quindici anni che vanno dal 1990 al 2005 (anno dell'ultimo aggiornamento ufficiale) e in particolare l'emissione da incenerimento di rifiuti solidi urbani (RSU) è diminuito di quattro ordini di grandezza.

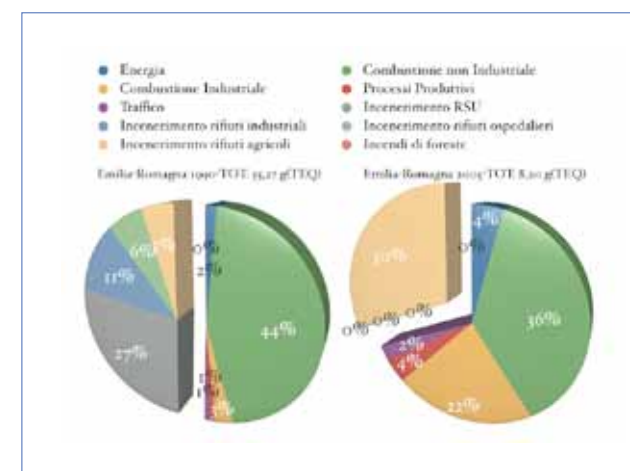
Per una migliore valutazione di quanto detto è stato fatto un confronto tra i dati stimati, presenti nell'inventario delle emissioni di ISPRA, con i dati reali di emissione in atmosfera ricavati dalle misurazioni effettuate direttamente sui camini degli inceneritori presenti nel territorio della nostra Regione.

In particolare, dai dati di autocontrollo contenuti nei Report Ambientali Annuali redatti dai Gestori degli Inceneritori ai sensi del D. Lgs 59/05 (IPPC) per l'anno 2009, si ottiene un valore pari a 0.079 g(TEQ)<sup>48</sup> di diossine e furani, sostanzialmente in accordo con il dato stimato ottenuto per l'anno 2005.

Non è stato possibile risalire ai dati reali di emissione per ognuno degli anni e degli altri comparti riportati in Tab. 3.27, ma si può ragionevolmente ritenere che le stime indicate da ISPRA possano essere una buona approssimazione della realtà.

Di seguito, in Fig. 3.65, vengono riproposti gli stessi dati in veste grafica percentuale e relativamente ai soli anni 1990 e 2005.

**Fig. 3.65** Emissioni di diossine e furani nella Regione Emilia-Romagna per macrosettori Snap97. Grafico elaborato a partire dai dati ISPRA-sinanet (CORINAIR-IPCC) [g(TEQ)].



48. Questo valore di emissione è stato ottenuto sommando i valori medi di diossina e furani, misurati in autocontrollo ai camini degli 8 inceneritori presenti nella Regione Emilia-Romagna, tenendo conto delle reali portate medie misurate e delle ore di esercizio effettivamente lavorate durante il corso del 2009, da ognuno degli impianti.

Ad ogni modo preme sottolineare che il problema delle *diossine* è, per sua natura, legato al bioaccumulo e deriva da un gioco di precursori/emettitori/riserve ambientali che deve mantenere alto il livello di attenzione anche per esposizioni croniche a livelli molto bassi. Uno studio EPA (2004) indica che circa il 95% dell'esposizione alle diossine avviene attraverso cibi contaminati.

Di seguito si riportano i risultati delle campagne Monitor. Nella Tab. 3.28 sono riportati alcuni indicatori statistici delle analisi chimiche effettuate. I valori di concentrazione sono espressi sia in I-TEQ che in TEQ-WHO-2005 e le analisi sono state effettuate su tutti i 17 congeneri maggiormente tossici. La numerosità dei campioni è riportata in Tab. 2.6.

Per una corretta valutazione dei dati, si ricorda che OMS ha rilevato una concentrazione media europea, nelle aree urbane, di circa 100 fg/m<sup>3</sup>-TEQ. Concentrazioni superiori a 300 fg/m<sup>3</sup>-TEQ sono un indicatore di fonti di emissioni locali che devono essere identificate e controllate (Air Quality Guidelines for Europe - WHO (2000)). Considerati i valori indicati dall'OMS e facendo un confronto con i valori di letteratura riportati in Tab. 3.26, i valori registrati durante le due campagne Monitor si possono giudicare bassi.

**Tab. 3.28** Parametri statistici di PCDD/PCDF misurati sui campioni Monitor per le due campagne S e W.

PCDD/DF (fg/m <sup>3</sup> )		I-TEQ			WHO-2005		
		Massimo	Minimo	Media	Massimo	Minimo	Media
Frullo Est (MXW)	S	24.89	3.70	7.84	27.19	4.06	8.41
Pianeta (MXD)		13.91	3.53	6.99	14.90	3.51	7.64
Calamosco (CTW)		15.34	5.24	8.12	15.61	5.78	8.74
Frullo Est (MXW)	W	28.06	4.83	10.61	28.21	4.88	10.86
Pianeta (MXD)		51.55	4.24	17.27	41.72	4.30	16.29
Calamosco (CTW)		50.66	4.40	15.64	50.86	4.60	16.12

Il principale costituente della miscela di diossine analizzate è OCDD, una delle meno pericolose (in alcuni campioni supera il 76%). Secondo la letteratura questo congenero è tipico di un processo generico di combustione, come la combustione del legno e delle biomasse.

Dall'analisi in emissione e/o dalla classificazione di letteratura dei profili di contaminazione<sup>49</sup> di PCDD/PCDF si possono ottenere potenziali informazioni sulle sorgenti. Tali profili non possono essere considerati come "rappresentazioni esatte" a causa della naturale variabilità associate alla sorgenti.

49. Il profilo di contaminazione è dato dal rapporto tra la concentrazione del congenero e quella del congenero a concentrazione più alta, normalizzato a 100.

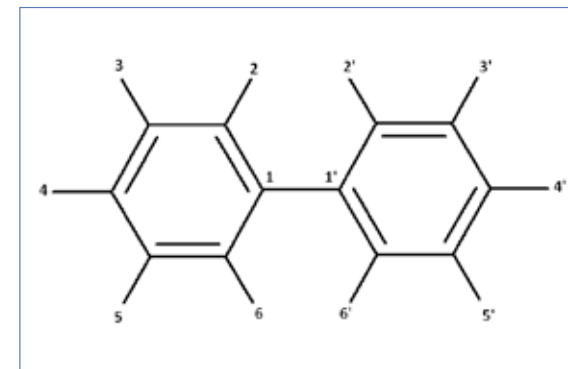
Pur tenendo in considerazione queste limitazioni, osservando i profili di contaminazione nei diversi siti si giunge alla conclusione che le tre stazioni sono tra di loro molto simili e con profili non molto diversi né da quello emissivo dell'inceneritore né da quello del traffico dei veicoli a benzina.

Sugli stessi campioni (PTS-Puf) sono stati ricercati anche i Poli-Cloro-Bifenili (PCB). Questa classe di composti, a differenza delle *diossine*, sono molecole deliberatamente sintetizzate dall'uomo durante il secolo scorso, per vari scopi industriali.

I PCB, come IPA, N-IPA e le stesse *diossine*, sono anch'essi dei composti aromatici e in particolare sono bifenili (due anelli benzenici collegati da un legame carbonio-carbonio), che hanno in comune alle *diossine* il fatto di essere variamente clorurati. La formula bruta di questa classe di composti è dunque C<sub>12</sub>H<sub>10-x</sub>Cl<sub>x</sub>, mentre la formula di struttura dei PCB è riprodotta in Fig. 3.66.

In base alle posizioni del cloro nella molecola di bifenile si possono ottenere 209 congeneri (sebbene solo 130 siano stati utilizzati nelle miscele commercializzate); questi sono stati numerati da #1 a #209 da IUPAC<sup>50</sup>.

**Fig. 3.66** Formula di struttura di un generico PCB.



Le caratteristiche chimico-fisiche di questi congeneri variano al variare del grado di sostituzione del cloro e questa variabilità ha conseguenze dirette sulla loro emivita e bioaccumulo. Ad ogni modo le caratteristiche comuni di questi composti sono quelle di possedere una alta stabilità chimica, con resistenza ad alcali e acidi; alta resistenza alla esposizione di radiazioni solari; alto potenziale di ossidazione; inerzia chimica verso i metalli; scarsa affinità per l'acqua e alta per solventi organici e grassi. Quando gli atomi di cloro sono superiori a 4, questi composti diventano infiammabili. Evaporano oltre gli 800°C e si decompongono oltre i 1000°C. Hanno bassa costante dielettrica ed è possibile spanderli su superfici per ottenerne sottili film. Infine sono

50. International Union of Pure and Applied Chemistry.

scarsamente biodegradabili.

Proprio queste caratteristiche chimico-fisiche e di bioresistenza hanno decretato il loro iniziale successo industriale agli inizi del 1930 ed è stato stimato che siano state commercializzate da allora più di un milione di tonnellate di PCB (European Commission, 2000) per vari usi industriali.

La Tab. 3.29 riporta una classificazione dei manufatti contenenti PCB in sistemi chiusi o aperti. Nel caso dei sistemi chiusi la contaminazione può essere ad esempio dovuta ad incendi, perdite, scarichi illeciti e smaltimenti inadeguati; nel caso di sistemi aperti le vie di dispersione ambientale possono coinvolgere le emissioni in atmosfera per lenta evaporazione, la migrazione (in diverse matrici) di particelle contaminate o il diretto sversamento nel terreno (ad esempio in una discarica abusiva).

In Italia è stato regolamentato il commercio e l'uso dei PCB a partire dagli anni '80 e nel 2001 la Convenzione di Stoccolma ha vietato la produzione, l'uso e il rilascio di tutti i POPs<sup>51</sup>. Ciononostante queste molecole continuano a fare parte della nostra vita in quanto ne restano ancora grossi quantitativi in apparecchiature elettriche, in alcune plastiche, nei materiali da costruzione utilizzati negli edifici del secolo scorso e, ovviamente, nell'ambiente come inquinamento diffuso.

Tab. 3.29 Utilizzo dei PCB; APAT (2006).

Sistemi chiusi	Olio	Per trasformatori: centrali termoelettriche, navi industrie, edifici, treni, metropolitane, tram, generatori, televisori, ecc. Per condensatori: centrali, industrie, forni elettrici, navi, motori, lampade a mercurio e fluorescenti, apparecchi telegrafici, lavatrici, frigoriferi, condizionatori d'aria, televisori, elaboratori elettronici, ecc.
	Altri usi	Cavi elettrici, trivelle, ecc
Sistemi aperti	Conduttore di calore	Apparecchi per riscaldamento e raffreddamento
	Olio lubrificante	Apparecchiature operanti ad alta temperatura, alta pressione, sott'acqua, pompe ad olio, compressori
	Elasticizzante	Colle, vernici, grassi sintetici, asfalto, inchiostri per stampe
	Elasticizzante ed isolante	Guaine per conduttori di elettricità, nastri isolanti, altri usi in campo elettrotecnico
	Elasticizzante ed antinfiammante	Fibre sintetiche, plastiche, gomme
	Carte	Carte autocopianti, carte carbone, carte per fotocopie
	Altri usi	Tinture per carte, tessuti, vernici per metalli, additivi per anticrittogamici, coloranti per vetro e ceramiche, antipolvere, antiossidanti per fusibili, additivi per petrolio, additivi per fertilizzanti

51. POPs: Persistent Organic Pollutants.

I PCB sono stati classificati dalla IARC<sup>52</sup> come probabili cancerogeni per l'uomo e per alcuni congeneri è stata dimostrata una azione simil-estrogenica<sup>53</sup> e tireostatica<sup>54</sup>.

Tra i 209 congeneri dei PCB ne sono stati individuati 12 (inizialmente 13)<sup>55</sup>, le cui proprietà tossicologiche sono simili ai 17 congeneri delle *diossine* e per questo motivo vengono chiamati "*diossino-simili*", o PCB-DL<sup>56</sup>. È possibile dunque calcolare un TEF per PCB compatibile a quello delle *diossine* e valutare complessivamente la tossicità e il rischio. Nella seguente Tab. 3.30 vengono riportati i fattori TEF dei congeneri tossicologicamente rilevanti, mentre in Tab. 3.31 alcune concentrazioni desunte da letteratura e rilevate nello studio ISS sul comune di Brescia (Musmeci, L. e altri, 2009).

Tab. 3.30 PCB-diossino-simili e relativi fattori di tossicità equivalente.

PCB - DL	WHO - TEF		
	1994	1998	2005
81 - 3,4,4',5 TCB	-	0.0001	0.0003
77 - 3,3',4,4' TCB	0.0005	0.0001	0.0001
126 - 3,3',4,4',5 PeCB	0.1	0.1	0.1
169 - 3,3',4,4',5,5' HxCB	0.01	0.01	0.03
105 - 2,3,3',4,4' PeCB	0.0001	0.0001	0.0003
114 - 2,3,4,4',5 PeCB	0.0005	0.0005	0.0003
118 - 2,3',4,4',5 PeCB	0.0001	0.0001	0.0003
123 - 2',3,4,4',5 PeCB	0.0001	0.0001	0.0003
156 - 2,3,3',4,4',5 HxCB	0.0005	0.0005	0.0003
157 - 2,3,3',4,4',5 HxCB	0.0005	0.0005	0.0003
167 - 2,3',4,4',5,5' HxCB	0.00001	0.00001	0.0003
189 - 2,3,3',4,4',5,5' HpCB	0.0001	0.0001	0.0003
170 - 2,2',3,3',4,4',5 HpCB	0.0001	-	-
180 - 2,2',3,4,4',5,5' HpCB	0.00001	-	-

(T = tetra, Pe = penta, Hx = hexa, Hp = hepta)

52. International Agency for Research on Cancer: Centro Internazionale di Ricerca sul Cancro con sede a Lione, Francia.

53. Azione simile agli estrogeni, gli ormoni sessuali femminili di natura steroidea.

54. Inibitore della funzionalità della tiroide.

55. Inizialmente furono identificati 13 congeneri tossicologicamente rilevanti (Ahlborg e Altri, 1994); in seguito dalla lista 2 sono stati depennati ed 1 aggiunto (Van den Berg e Altri, 1998), per un totale di 14 congeneri differenti. Nel progetto Monitor sono stati tutti analizzati.

56. PCB-Dioxin Like.



**Tab. 3.31** Confronto tra le concentrazioni nell'aria ambiente di PCB da dati di letteratura. (Riferimento: Musmeci, L., Ziemacki, G. ISS (2009)).

LOCALITA'	TIPOLOGIA	PCB			
		□	pg/m <sup>3</sup>	□ <sub>CL</sub> fg(WHO-TEQ)/m <sup>3</sup>	
NEW YORK STATE (USA) [102]	Jersey City	93	250 - 2034		
	Bayonne		242 - 3225		
ROMA (ITALIA) [92]	Area urbana con medio traffico	64	310 - 1197	10	
	Fondo remoto (Monti Simbruini)		28 - 215		0,66 - 7,28
IZMIR (TURCHIA) [103]	Area industriale	36	1371 - 3137		
	Area urbana		314 - 847		0,12 - 1,87
ISPRA (ITALIA) [95]	Area lago Maggiore			12	7
BARCELONA (SPAGNA) [96]	Area urbana industriale	7	162 - 178		
	Fondo ambientale		127		
HONG KONG (CINA) [97]	Area remota rurale	12 <sub>CL</sub>	0,80 - 5,60	12	0,61 - 16,0
	Area residenziale		1,91 - 11,3		2,53 - 36,5
	Area residenziale-commerciale-industriale		1,06 - 7,94		1,79 - 16,6
WAEIZ (TAIWAN) [99]	Ferme impianto produzione zinco			12	5 - 15
	Marcia impianto senza abbattimento				23 - 59
	Marcia impianto con abbattimento				13 - 27
COREA DEL SUD [104]	Area industriale	12 <sub>CL</sub>	6,1 - 61,8		
	Area residenziale		1,7 - 5,4		
	Area semi-rurale		1,5 - 10,1		
TAIPEI (TAIWAN) [98]	Prima tempesta sabbia	12			2,23
	Durante tempesta sabbia				4,92 - 7,05
	Dopo tempesta sabbia				1,57 - 2,53
	Prima tempesta sabbia				4,49
	Durante tempesta sabbia				7,30 - 8,36
BARCELONA (SPAGNA) [93]	Area industriale	7	76 - 297		
	Area suburbana		62 - 127		
IL PRESENTE STUDIO NELL'AREA DI BRESCIA	Cascina Ronchi	14 <sub>CL</sub> + EC7 + 6 classi di clorurazione	5545	14	23,7
	IV <sup>a</sup> Circonscrizione		9006		34,0
	Scuola Kennedy		5654		10,8
	Quartiere I <sup>a</sup> Maggio		4035		12,1
	Scuola Passo Gavio		3090		17,3
	Quartiere Sant'Eufemia		7660		7,6
Monte Maddalena (fondo ambientale)	361	7,0			

Per quanto riguarda le analisi effettuate sui campioni Monitor (filtro PTS e PUF), sono stati ricercati tutti i 12 PCB-DL, sui quali è stato possibile effettuare il calcolo del TEQ WHO-2005; inoltre sono stati ricercati anche altri congeneri PCB-NDL (non-DL) per una caratterizzazione ambientale più completa, per un totale di 28 congeneri. La lista dei congeneri analizzati è riportata in Tab. 3.32.

Relativamente ai PCB-DL, i congeneri più tossici, #126 e #169, non sono stati rilevati in nessun campione, mentre i congeneri più concentrati e ritrovati in tutti i campioni sono risultati il #118 e il #180. Nella Tab. 3.33 sono riportati i parametri statistici delle concentrazioni rilevate nelle tre Stazioni oggetto di questo studio, per entrambe le campagne. Dai risultati delle analisi possiamo dire che i valori dei PCB-DL sono bassi e simili a quelli riscontrati per un fondo italiano (Tab. 3.31). I valori riscontrati nei tre siti non indicano rilevanti differenze sia nella campagna estiva che in quella invernale.

La differenza è invece fra le due campagne, in quanto i valori invernali sono più elevati di quelli estivi, un dato che ricalca l'andamento stagionale della concentrazione delle polveri atmosferiche.

**Tab. 3.32** PCB "Monitor".

PCB-DL (2005)	PCB-NDL
#81	#28
#77	#52
#123	#95
#118	#101
#114	#99
#105	#110
#126	#151
#167	#149
#156	#146
#157	#153
#180 (WHO-1994)	#138
#169	#187
#170 (WHO-1994)	#183
#189	#177

Inoltre sono stati presi in esame i valori di concentrazione di PCB totali (DL+NDL) espressi in pg/m<sup>3</sup>. Nei tre siti esaminati i dati sono omogenei all'interno di ogni campagna, ma con concentrazioni invernali doppie rispetto ai dati estivi.

Dall'osservazione dei profili di contaminazione si può affermare che per entrambe le campagne ed entrambi i tipi di profili (DL e DL+NDL) vi è un pattern molto simile anche se la Stazione di Calamosco (CTW), per la sola stagione invernale, sembra essere leggermente differente.

È stata effettuato infine un confronto della *distribuzione percentuale* dei PCB in funzione del grado di clorurazione, analizzando i dati di entrambe le campagne e di un campionamento effettuato al camino dell'inceneritore.

La distribuzione percentuale dei tre siti è sovrapponibile e leggermente differente da quella dell'inceneritore. Infatti le famiglie più volatili tri- e tetra-cloro PCB hanno un valore percentualmente più elevato nei campioni di aria ambiente rispetto al profilo dell'inceneritore; al contrario, le famiglie rimanenti penta-, esa- e epta-cloro PCB hanno un valore percentuale più elevato nel profilo dell'inceneritore rispetto ai campioni di aria ambiente.

**Tab. 3.33** Utilizzo dei PCB; APAT (2006).

PCB totali	PCB-DL (fg/m <sup>3</sup> ) TEQ WHO (2005)			PCB-DL+NDL (pg/m <sup>3</sup> )			
	Massimo	Minimo	Media	Massimo	Minimo	Media	
Fruolo Est (MXW)	S	0.43	0,10	0,21	119,6	17,0	59,4
Pianeta (MXD)		0.39	0,09	0,21	110,1	17,0	50,0
Calamosco (CTW)		0.29	0,06	0,20	89,7	15,2	42,3
Fruolo Est (MXW)	W	0.82	0,04	0,40	259,5	11,4	108,8
Pianeta (MXD)		1.09	0,04	0,34	330,9	13,8	117,2
Calamosco (CTW)		1.10	0,04	0,41	334,9	22,0	120,6


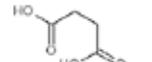

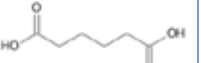
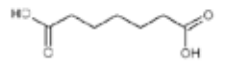

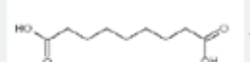
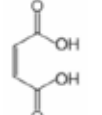
## Acidi e zuccheri

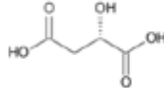
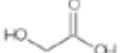
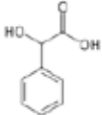
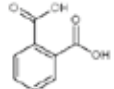


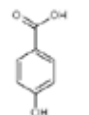

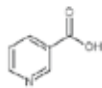
La frazione organica solubile (WSOC) è stata ulteriormente studiata per quanto riguarda le classi di composti acidi organici, soprattutto bicarbossilici a basso peso molecolare, e zuccheri. Queste sostanze sono traccianti utili sia per capire l'origine antropogenica o biogenica delle polveri, sia per studiare i processi chimici in atmosfera che danno origine alla componente organica secondaria del particolato (SOA). La principale sorgente biogenica di acidi organici bicarbossilici a corta catena è costituita dalle emissioni causate dalle piante mentre la principale sorgente antropogenica è costituita dalla combustione dei carburanti utilizzati nei motori a benzina e Diesel.

Gli zuccheri come glucosio, fruttosio e micosio sono fra i componenti principali della frazione organica del suolo; arabitolo e mannitolo sono generati dal metabolismo dei funghi. Invece il levoglucosano è la sostanza predominante nel fumo generato dalla combustione delle biomasse ma non è presente nei fumi derivanti dai combustibili fossili, compreso il carbone, e ciò lo rende un ottimo indicatore per la caratterizzazione dell'aerosol ambientale.

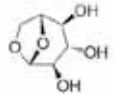
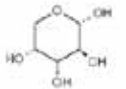
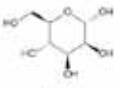
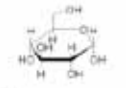
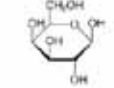
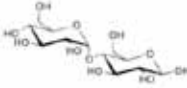
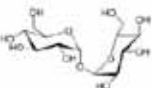
In questo studio sono stati analizzati i composti di Tab. 3.34 e Tab. 3.35.

**Tab.3.34** Lista degli acidi mono e dicarbossilici analizzati sulla frazione idrosolubile delle polveri. Nomi IUPAC in corsivo. Ricerca analita: §=solo campagna S, #=solo campagna W.

ACIDO	STRUTTURA	ACIDO	STRUTTURA
Acido Malonico (Acido 1,3 propandioico)		Acido Succinico (Acido 1,4 butandioico)	
Acido Glutarico (Acido 1,5 pentandioico)		Acido Adipico (Acido 1,6 esandioico)	
Acido Pimelico (Acido 1,7 eptandioico)		Acido Suberico (Acido 1,8 ottandioico)	
Acido Azelaico (Acido 1,9 nonandioico)		Acido Maleico (Acido cis-butandioico)	

ACIDO	STRUTTURA	ACIDO	STRUTTURA
Acido Malico (Acido 2-S-idrossi-1,4-butandioico)		Acido Glicolico (Acido idrossiacetico)	
Acido Mandelico# (Acido 2-idrossi-2-fenilacetico)		Acido Ftalico (Acido 1,2-benzendicarbossilico)	
Acido orto-idrossibenzoico (Acido 2-idrossibenzoico)		Acido meta-idrossibenzoico (Acido 3-idrossibenzoico)	
Acido para-idrossibenzoico (Acido 4-idrossibenzoico)		Acido furoico§ (Acido furan-2-carbossilico)	
Acido nicotinico§ (Acido piridin-3-carbossilico)			

**Tab. 3.35** Lista degli zuccheri (mono e disaccaridi) analizzati sulla frazione idrosolubile delle polveri. Ricerca analita: #=solo campagna W.

ZUCCHERO	STRUTTURA	ZUCCHERO	STRUTTURA
Levoglucosano		Arabinosio#	
Mannosio#		Glucosio#	
Galattosio#		Maltosio#	
Micosio#			

Per l'analisi di questi analiti è risultata disponibile un'aliquota di 4ml di estratto acquoso, secondo lo schema riportato in Appendice A. In questo caso specifico, il volume di estratto a disposizione corrisponde all'equivalente di circa 10 m<sup>3</sup> d'aria campionata. Considerando la ridotta quantità di estratto disponibile e la limitata concentrazione in cui i componenti organici idrosolubili sono comunemente presenti nel particolato atmosferico, è stato necessario unire sei campioni successivi su cui effettuare l'analisi. Si è trattato di una scelta obbligata, necessaria per ottenere una quantità di analita compatibile con i limiti di rilevabilità dei metodi e permettere di ottenere risultati quantitativi con una adeguata precisione ed accuratezza.

Con questa procedura è stato possibile ottenere informazioni con distribuzione temporale quindicinale per tutti i campionamenti: Frullo Est-MXW per PM<sub>1</sub>; Calamosco-CTW per PM<sub>1</sub> e PM<sub>2,5</sub>; Pianeta-MXD per PM<sub>1</sub> e PM<sub>2,5</sub>; Veduro-MND, Castenaso-CAS, Frullo Ovest- MXS, Margherita-GMA e Frullo 19-CTS per PM<sub>2,5</sub>.

Per Frullo Est-MXW PM<sub>2,5</sub> è stato possibile avere informazioni con frequenza settimanale, in quanto, come già specificato, sono stati installati due campionatori in parallelo.

### Campagna estiva

Nei siti MXD e CTS ci sono i composti più leggeri, tra C3 e C9, probabile indicazione di sorgenti primarie antropogeniche come i mezzi di trasporto. Invece in luglio si ha una concentrazione relativa maggiore delle specie più pesanti, correlabili a sorgenti biogeniche.

Nel sito MND vi è una incidenza predominante dei composti più pesanti, legati a sorgenti biogeniche.

Nel sito MXW, si ha un andamento simile a quello del sito MND, inoltre si ha una crescita delle concentrazioni dei composti più pesanti, ed in particolare del Levoglucosano durante la fine del mese di luglio, probabilmente dovuto a fenomeni di *wood burning*, cioè incendi di sterpaglie.

### Campagna invernale

In generale le concentrazioni sono più elevate che in estate (circa il triplo).

Il sito MXD è quello che mostra la maggior concentrazione, ed in particolare delle componenti più leggere, probabilmente a causa della maggior presenza di fonti primarie, come il traffico.

Infatti in inverno aumentano in maniera sensibile gli acidi C4, C5 e l'acido ftalico: l'aumento di concentrazione del C4 indica un incremento dell'effetto del traffico veicolare (l'acido succinico è un prodotto di ossidazione di precursori derivanti dai combustibili fossili).

Il levoglucosano, ritrovato anche nei campioni del periodo estivo, è un indicatore della combustione della vegetazione; nel periodo invernale diventa un marker per il riscalda-

mento civile: i siti urbani infatti mostrano in inverno un contributo decisamente maggiore di questo composto, rispetto al periodo estivo. Al contrario i siti rurali, dove in estate era stato rilevato il picco, durante il periodo invernale mostrano i valori minimi di levoglucosano.

Considerato il basso numero di dati a disposizione non è stato possibile eseguire una PCA, però è stato tentato uno studio di correlazione fra i n-alcani a corta catena (C<sub>14</sub>-C<sub>19</sub>), indicatori di sorgenti antropogeniche, e l'acido adipico e l'acido glutarico. Tali studi non hanno però portato a conclusioni rilevanti.

Analogamente è stato eseguito uno studio tra K<sup>+</sup> e levoglucosano che non ha rilevato correlazioni significative: in questo caso non è dunque possibile asserire che la presenza di ione potassio nelle polveri sia unicamente ascrivibile alla combustione delle biomasse. Lo studio si è limitato al sito MXW-Frullo Est.

### Mercurio

Il mercurio è presente in atmosfera principalmente in forma gassosa come mercurio elementare Hg(0) con valori di fondo che possono variare da 10<sup>-2</sup> a pochi ng/m<sup>3</sup>.

Una piccola frazione (circa il 2%) è presente in atmosfera come Hg ossidato e i suoi composti più comuni sono il metil e dimetil mercurio (MeHg; (Me)<sub>2</sub>Hg), cloruro di mercurio (I) (HgCl<sub>2</sub>), idrossido di mercurio (II) [Hg(OH)<sub>2</sub>] e mercurio (II) libero (Hg<sup>2+</sup>). L'insieme di tutte le forme gassose viene indicato come "Mercurio Totale Gassoso" (TGM), mentre il mercurio gassoso ossidato viene chiamato "Mercurio Gassoso Reattivo" (RGM). Il RGM è in equilibrio dinamico con Hg-p, ovvero il mercurio associato al particolato. RGM è una piccola frazione di TGM e dunque Hg-p, che è in equilibrio con essa, risulta una frazione molto piccola del mercurio totale atmosferico. È per questo motivo che nell'ambito del Progetto Monitor è stato misurato il mercurio TGM anziché ricercare Hg-p, adeso sul particolato.

Hg(0) ha tempi di residenza in atmosfera dell'ordine dei mesi ÷ decine di mesi ed è distribuito su scala emisferica e globale<sup>57</sup> (Sprovieri, F. e Al, 2005 (a,b)). In aree lontane da fonti di mercurio, il mercurio gassoso ha valori di fondo pressoché costanti con una variabilità regolata da scambi ciclici di adsorbimento/desorbimento che si svolgono tra suolo ed atmosfera.

Lo scopo di questa campagna di monitoraggio è stata quella di misurare i valori ambientali di TGM e confrontarli con i valori di fondo noti in contesti territoriali simili, per verificare se in prossimità dei nostri siti di misura fosse presente una sorgente rilevante di mercurio.

57. A causa della bassa solubilità e dell'alta pressione di vapore, Hg(0) in fase gas ha tempi di residenza molto lunghi che permettono la distribuzione emisferica e globale attraverso meccanismi di *Long-range transport* i quali implicano una concentrazione di background costante (nell'emisfero nord lelemente migliore rispetto all'emisfero sud a causa delle maggiori fonti antropiche e ad una velocità di mescolamento tra gli emisferi relativamente bassa).

Sono state condotte due campagne di tre giorni ciascuna. La prima è stata eseguita in concomitanza del periodo della campagna polveri S, e la seconda nel periodo W, posizionando lo strumento di misura nelle tre Stazioni MXW, CTW e MXD per circa 24h per sito. Per brevità chiameremo le due campagne S e W come le campagne polveri contemporanee, sebbene di durata diversa. Lo strumento<sup>58</sup> utilizzato aveva un limite di rilevabilità pari a  $10^{-1}$  ng/m<sup>3</sup>.

Nelle tabelle seguenti sono riportati, in ordine, i parametri statistici descrittivi delle concentrazioni medie rilevate nella campagna S (Tab. 3.36) e nella campagna W (Tab. 3.37) ed infine (Tab. 3.38), alcune misure in territorio urbano, di fondo urbano, rurale-urbano e remoto (Dati DIAR 2003-08), per confronto.

**Tab. 3.36** Statistica descrittiva delle misure di TGM della Campagna S.

Campagna estiva [ng/m <sup>3</sup> ]	Frullo Est (MXW)	Calamosco (CTW)	Pianeta (MXD)
Data	21/07/2008	22/07/2008	23/07/2008
N° ore	23	24	23
Media	1.7	3.0	1.4
Dev. St.	0.5	1.5	0.4
Min	1.2	1.3	0.9
Max	3.2	7.5	3.0

**Tab. 3.37** Statistica descrittiva delle misure di TGM della Campagna W.

Campagna estiva [ng/m <sup>3</sup> ]	Frullo Est (MXW)	Calamosco (CTW)	Pianeta (MXD)
Data	19/02/2009	18/02/2009	20/02/2009
N° ore	24	23	24
Media	3.6	3.6	4.0
Dev. St.	1.7	0.5	0.7
Min	2.1	2.7	3.0
Max	9.3	4.9	6.6

**Tab. 3.38** Confronti tra i valori di Milano nord-ovest e Milano fondo urbano, Schio (VI) e Val Posina (VI), concentrazioni medie stagionali espresse in ng m<sup>-3</sup>. (a) sito remoto, (b) periodo festivo natalizio (2004), (c) valori medi sulle tre postazioni di misura.

Campagna estiva [ng/m <sup>3</sup> ]	Primavera	Estate	Autunno	Inverno
MI-fondo urbano	4.0	1.7	3.7	6.3
MI-nord ovest	3.8	1.5	3.7	4.4
Val Posina <sup>(a)</sup> (VI)	-	1.5	-	-
Schio (VI) - zona industriale <sup>(b)</sup>	-	-	-	3.3
Schio (VI)	1.7	2.0	3.0	3.7
Moniter <sup>(c)</sup>	-	2.0	-	3.7

La normativa nazionale vigente di riferimento è il Decreto Legislativo 152/07; in tale decreto viene indicata l'intenzione di definire una strategia che preveda misure volte a tutelare la salute umana e l'ambiente dalle emissioni di mercurio, con particolare riferimento agli ecosistemi terrestri ed acquatici, ma non fissa né valori limite né valori obiettivo per tale inquinante.

Per poter dare quindi una interpretazione del significato igienico-sanitario dei valori di concentrazione occorre fare riferimento alle Linee Guida che l'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO) pubblica regolarmente. In tali Linee Guida vengono esaminati e valutati i risultati degli studi epidemiologici ed in generale delle ricerche effettuate sull'effetto sanitario degli inquinanti atmosferici. In particolare, nella edizione del 2001 (WHO, 2001) viene fornito il valore di 1000 ng/m<sup>3</sup> di mercurio come concentrazione media annuale: questo è definito come valore guida, per il quale non si riscontrano effetti negativi sulla salute con un adeguato margine di sicurezza.

Non possiamo confrontare direttamente le nostre medie giornaliere al valore guida di 1000 ng/ m<sup>3</sup> in quanto quest'ultimo è riferito alla media annuale. Ad ogni modo i valori giornalieri rilevati nella nostra campagna sono largamente inferiori a tale valore guida.

Risulta più illuminante invece il confronto con altre campagne effettuate sia in zone industriali, sia in zone urbane sia in zone remote. Tale confronto dimostra che l'area studiata in questo progetto è caratterizzata da valori di concentrazione simili con quelli misurati in altre aree rurali-urbane. I valori, di piccola entità, sono in linea con valori di fondo e non si giustificano immissioni derivanti da sorgenti locali.

## SEM e TEM

Alcuni campioni di PM<sub>2.5</sub> sono stati analizzati in microscopia elettronica a scansione SEMEDS<sup>59</sup> dalla Sezione di Reggio Emilia di Arpa e in microscopia elettronica a trasmissione TEM<sup>60</sup> dall'Università Ca' Foscari di Venezia. I campioni sono stati raccolti su filtri di polycarbonato dall'Università di Bologna per mezzo di un Hydra a doppia testa (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>); il campionamento è stato effettuato con risoluzione di 6h così suddivise nella giornata: 0÷6; 6÷12; 12÷18; 18÷24. I campioni sono stati prelevati nella stazione Frullo Est (MXW). I campioni destinati all'analisi SEM sono 10 per ogni campagna; 8x2 dei quali sono stati analizzati anche al TEM. Nella Tab. 3.39 sono riportati i campioni analizzati con i due microscopi nell'ambito delle due campagne. Lo scopo di questa indagine era conoscere la morfologia e la composizione elementare media delle particelle dell'aria ambiente nel sito MXW, per le due campagne, per mezzo della microscopia elettronica.

59. Scanning Electron Microscope con sonda Energy Dispersive Spectroscopy per la microanalisi.

60. Transmission Electron Microscope

Il metodo di funzionamento, gli ingrandimenti e i campi di visione dei due strumenti sono alquanto differenti; gli strumenti osservano dunque particelle di differente dimensione geometrica e perciò i risultati verranno discussi separatamente, sebbene derivino dagli stessi campioni.

È da evidenziare invece, come aspetto comune alle due tecniche, la limitata porzione di filtro analizzata che implica una limitata rappresentatività e un aspetto puramente qualitativo delle analisi.

Il **microscopio elettronico a scansione** registra, nei *campioni estivi*, una alta percentuale di particelle inorganiche rispetto alle organiche; la dimensione prevalente di tutte le particelle osservate ha dimensione compresa fra 400 e 800 nm; nel caso delle particelle inorganiche è stato trovato, in aggiunta, un numero rilevante di particelle con dimensioni comprese fra 1000 e 1200 nm.

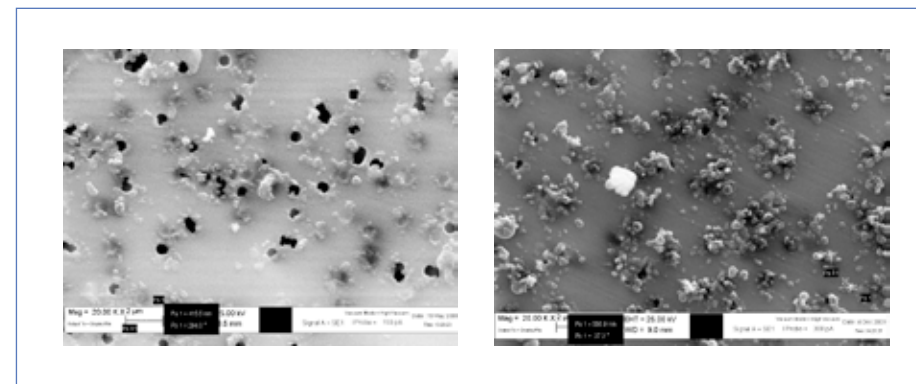
Per i *campioni estivi* si sono osservate diverse morfologie. La morfologia predominante è quella di aggregato, e relativamente alle particelle comprese fra 400 e 800 nm. Sono state infine riscontrate occasionali particelle con forma allungata ma limitate solamente a dimensioni superiori a 1000 nm.

L'analisi elementare effettuata con sonda X-EDS mostra una netta prevalenza di zolfo (S) riscontrabile in tutte le particelle inorganiche analizzate in tutti i campioni. Spesso, insieme allo S è presente il segnale del calcio (Ca) e, in quantità lievemente inferiore il sodio (Na). Si segnalano magnesio (Mg) e fosforo (P). L'alluminio (Al) è presente in traccia, ma quest'ultimo segnale potrebbe derivare dal portacampioni in Al poiché il filtro di policarbonato presenta micropori.

La *campagna invernale* mostra ancora una volta una predominanza di particelle inorganiche, seppur lieve. La maggior parte delle particelle è compresa, come nella campagna precedente, nel range di 400÷800 nm, ma contrariamente alla precedente campagna non sono presenti con la stessa frequenza le particelle con dimensioni comprese fra 1000 e 1200 nm. Le due morfologie predominanti sono quella sferica per le particelle fino a 600 nm e di aggregato per dimensioni superiori. Non si sono registrate sostanziali differenze morfologiche fra le particelle di natura organica rispetto a quelle inorganiche.

Come per la precedente campagna l'elemento predominante all'analisi X-EDS è lo zolfo. Spesso assieme allo S si può notare il segnale del Na e del cloro (Cl) ma in quantità molto inferiore. Si registrano invece ricorrenti presenze di silicio (Si), Ca, potassio (K); per i metalli di transizione qualche traccia di ferro (Fe).

**Fig. 3.67** Immagine al SEM di una porzione di campione 55, campagna estiva (a sinistra) e di una porzione di campione 43C, campagna invernale (a destra). I cerchi neri sono i fori del filtro.



Il **microscopio elettronico a trasmissione** ha la capacità di osservare particelle di dimensione molto inferiore al SEM. Per le due campagne, le indagini effettuate al TEM si sono basate complessivamente sul conteggio di 1550 particelle negli 8 campioni S e 1270 negli 8 campioni W. È doveroso segnalare che l'area ispezionata è di circa  $1300 \mu\text{m}^2$  (ovverosia  $1,3 \times 10^{-9} \text{m}^2$ ) e dunque le considerazioni non possono essere estese a tutto il campione. Infatti lo scopo di una analisi TEM non è la determinazione della densità delle particelle, bensì l'identificazione delle nanoparticelle che possono sfuggire al SEM o altre tecniche di indagine.

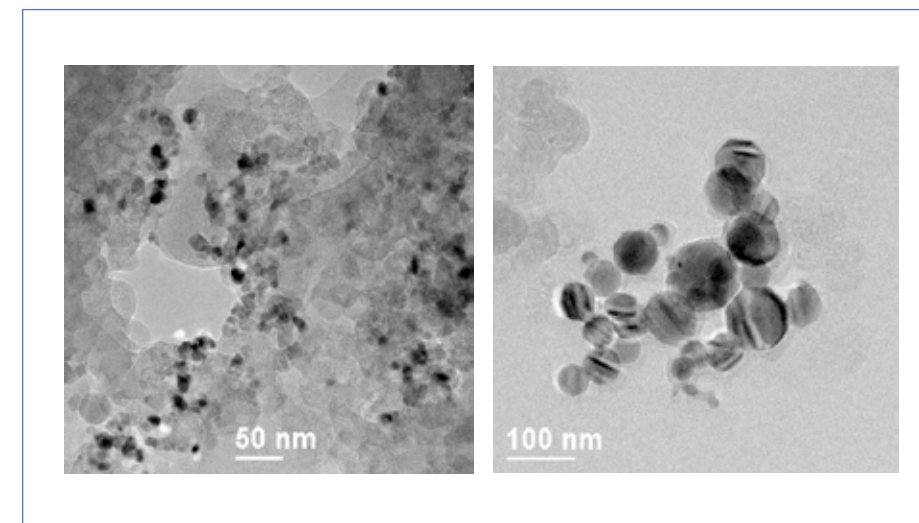
Le aree dei diversi campioni osservati con il TEM sono risultati nel complesso abbastanza omogenee fra loro e anche fra le due campagne, con la differenza che nella campagna W l'unico metallo pesante trovato è stato il ferro, sotto forma principalmente di nanoparticelle o loro agglomerati, mentre per la campagna S in alcuni campioni si sono riscontrati anche nanoparticelle di cerio e rame.

Tab. 3.39 Campioni SEM e TEM.

Campione	Data	Inizio	Fine	SEM	TEM
15	22/06/2008	0:00	6:00	•	•
16	22/06/2008	6:00	12:00	•	
27	25/06/2008	0:00	6:00	•	•
29	25/06/2008	12:00	18:00	•	•
32	26/06/2008	6:00	12:00	•	•
48	30/06/2008	6:00	12:00	•	•
55	02/07/2008	0:00	6:00	•	•
56	02/07/2008	6:00	12:00	•	•
61	03/07/2008	12:00	18:00	•	•
69	05/07/2008	12:00	18:00	•	
33B	25/02/2009	6:00	12:00	•	•
35C	26/02/2009	12:00	18:00	•	•
40A	05/03/2009	0:00	6:00	•	•
41B	06/03/2009	6:00	12:00	•	•
41C	06/03/2009	12:00	18:00	•	•
41D	06/03/2009	18:00	24:00	•	
42A	07/03/2009	0:00	6:00	•	
42B	07/03/2009	6:00	12:00	•	•
42C	07/03/2009	12:00	18:00	•	•
43C	08/03/2009	12:00	18:00	•	•

Tutti i campioni presentano una preponderanza di particelle carboniose (ma questo è in parte dovuto anche alla preparazione del campione da sottoporre al microscopio), ed un certo numero di particelle inorganiche che in gran parte si sono rivelate silicati e metalli. Soprattutto le particelle metalliche sono state rilevate in alcuni campioni sotto forma di nanoparticelle, per lo più al di sotto di 50 nm, o loro agglomerati. Entrando più nel dettaglio, le nanoparticelle di ferro sono prevalentemente associate all'ossigeno e in alcuni casi a manganese, nichel, cromo e, talvolta, a carbonio. Le nanoparticelle di rame sono associate a volte ad altri elementi metallici (cerio, ferro e piombo). In particolare, quelle di cerio sono state riscontrate sia associate al rame, sia, talvolta, allo stato metallico. Il silicio è sempre associato all'ossigeno e talvolta a Ca, Al, e/o carbonio (C). Alcune particelle contenevano Ca e/o S. In due campioni è stato possibile riscontrare la presenza di bario (Ba).

Fig. 3.68 Nanoparticelle di cerio/rame su matrice carboniosa ritrovate nel campione 55, campagna estiva (a sinistra) e di ossido di ferro ritrovate nel campione 43C, campagna invernale (a destra), con la tecnica TEM.



Data la scarsità dei campioni e soprattutto dato il fatto che essi sono stati prelevati in un solo sito, sarebbe particolarmente interessante, tramite ulteriori studi, effettuare un approfondimento sull'origine delle nanoparticelle rilevate nei campioni stessi.



## 4 | Conclusioni

### Considerazioni generali

Questo Rapporto Conclusivo di Azione riporta i risultati delle analisi chimiche dei campioni ambientali raccolti durante le due campagne previste nel Progetto Monitor e rende conto sia dell'Azione 7 (*Analisi ed Elaborazioni dati e Reportistica*), sia delle azioni ad essa propedeutiche, ovvero l'Azione 5 (*Campionamento di Aerosol per la speciazione e il conteggio del numero di particelle rispetto alle loro dimensioni*) e l'Azione 6 (*Analisi chimico-fisiche relative ai campioni di Aerosol*), come riportato nella Delibera Regionale (Seconda Edizione, Bologna 2008).

Le campagne di monitoraggio Monitor sono state organizzate avendo lo scopo di essere un grande “esperimento pilota” per aumentare la conoscenza sulla qualità dell'aria nelle zone circostanti gli impianti di incenerimento, attraverso la ricerca di inquinanti e microinquinanti non normati per legge e dunque solitamente non investigati. Questa indagine sperimentale ha permesso di effettuare un consistente lavoro di approfondimento conoscitivo delle polveri aerodisperse, segnando così un primo passo che possa essere di riferimento per futuri studi.

Infatti è sostenibile affermare che da questo lavoro si sono tratte buone indicazioni applicative e tecniche per le realtà ambientali che circondano un impianto di incenerimento, ma non solo.

È noto che studiare l'impatto ambientale di un oggetto, emettitore di svariate sostanze, immerso in una realtà complessa di altri emettitori di sostanze, per di più in una matrice ambientale come l'aria, soggetta alla meteorologia e dunque a continue “modificazioni” sia chimiche che fisiche, è un compito tutt'altro che semplice. Allo scopo di aumentare il più possibile la capacità di individuare il “segnale” dell'inceneritore, rispetto al “rumore” di tutto il resto già presente nell'ambiente, è stata

ideata una strategia di *amplificazione del segnale e soppressione del rumore* che si basa su simulazioni modellistiche.

Nel corpo di questo volume sono stati fatti accenni ai pregi e ai limiti del metodo da noi proposto. Infatti, tenendo conto sia delle conoscenze sul catasto delle emissioni, sia delle approssimazioni dei modelli di dispersione e, soprattutto, del limite tecnologico degli errori strumentali di misura e delle quantità relative delle sostanze emesse, il quadro non gioca a favore di una sicura discriminazione del “segnale” dell’inceneritore, già ragionando solo “sulla carta”. Questo limite potrebbe essere forse superato a patto di individuare una sostanza o una classe di sostanze chimiche peculiari dell’inceneritore e che possano essere, senza ombra di dubbio, definibili come suoi *traccianti specifici*, altrimenti presenti in ambiente in quantità trascurabile.

Come *conclusione principale*, nel caso specifico dell’inceneritore del Frullo di Granarolo dell’Emilia (BO), non è stato possibile evidenziare nell’ambiente una traccia univoca e certa riconducibile alle emissioni dirette dell’inceneritore, allo stato attuale delle conoscenze tecniche.

Ciononostante si riportano le conclusioni a descrizione e caratterizzazione del territorio studiato. Infatti, studiare le similitudini e le differenze tra le diverse Stazioni di monitoraggio, è il primo passo per far risaltare gli eventuali indizi che possano portare, in seconda battuta e con monitoraggi più mirati, alla verifica del perché alcuni siti possano essere diversi da altri, ed alla individuazione di eventuali sorgenti locali che possano decretarne la diversità. In conclusione, l’analisi approfondita del territorio per individuare quali sostanze discriminano i diversi siti deve essere considerata come *il primo essenziale screening per individuare eventuali responsabilità locali*.

### Caratterizzazione delle stazioni

In entrambe le campagne, il sito urbano di **GMA-Giardini Margherita** sembra avere quantità minori di inquinanti rispetto agli altri siti; durante l’inverno, però, si contraddistingue per livelli superiori alla media di alcani a catena corta  $<C_{20}$ , di probabile origine antropica (traffico veicolare).

**MND-Veduro** nella campagna estiva si distingue dagli altri per quanto riguarda gli organici: ha valori minori di carbonio totale, alcani e IPA quindi si conferma in tal senso come minimo del domino. Al contrario, in inverno, l’unica classe di composti che lo contraddistingue è quella degli alcani: concentrazioni superiori alla media di

alcani a catena lunga suggeriscono fattori legati al riscaldamento.

Nella campagna estiva, elevate concentrazioni di carbonio organico contraddistinguono le polveri  $PM_{2.5}$  di **MXD-Pianeta** e **MXW-Frullo Est**: nel primo sito, sono importanti gli IPA, mentre nel secondo gli alcani. Nella campagna invernale, **Pianeta** è sempre raggruppato insieme ad altri siti, senza mai mostrare caratteristiche peculiari che lo contraddistinguano come massimo del dominio.

Nella campagna invernale, in **CTW-Calamosco** si sono misurati livelli di Idrocarburi Policiclici Aromatici maggiori rispetto a tutti gli altri siti, soprattutto nel  $PM_{2.5}$  in cui prevalgono gli IPA più pesanti, mentre nel  $PM_1$  quelli più leggeri. Nessuno di questi aspetti è emerso nell’elaborazione dei dati della campagna estiva.

Nella campagna invernale, le polveri  $PM_1$  di **Frullo Est**, nella maggioranza dei casi, mostrano concentrazioni superiori alla media di diversi IPA ed alcani di media lunghezza (C21-C23).

Nelle polveri  $PM_{2.5}$  di **Frullo Est** durante l’estate si registrano i livelli massimi di carbonio totale, di alcani a catena lunga, e di alcuni IPA, qui presenti in concentrazioni maggiori rispetto agli altri siti ad esclusione di **MXS-Frullo Ovest**, che presenta comunque concentrazioni di N-IPA inferiori. Durante l’inverno, **Frullo Est** ( $PM_{2.5}$ ) è ancora il massimo per quanto riguarda il contenuto di carbonio, ma gli altri analiti sopra menzionati registrano concentrazioni comparabili con quelle misurate altrove; anche in **Frullo Ovest** le concentrazioni invernali di N-IPA sono simili agli altri siti. Riassumendo ulteriormente, possono essere fatte le seguenti considerazioni:

- in generale, i siti che più spesso hanno mostrato caratteristiche peculiari rispetto agli altri sono **Giardini Margherita** e **Veduro** in entrambe le stagioni, ai quali si aggiungono **Pianeta** e **Frullo Est** ( $PM_{2.5}$ ) nella sola campagna estiva, **Calamosco** e **Frullo Est** ( $PM_1$ ) nella sola campagna invernale;
- nella campagna invernale, a **Calamosco** sono presenti in maggiori quantità, rispetto al sito Frullo Est ( $PM_{2.5}$ ) analiti organici rispetto a quanto osservato nella campagna estiva.

Considerando l’intero arco temporale di campionamento (2 giugno-24 luglio 2008 e 14 gennaio-13 marzo 2009), le sorgenti di emissione del particolato  $PM_{2.5}$  raccolto a **Frullo Est** sono state classificate, in ordine decrescente di importanza:

- solfato e nitrato di ammonio e di potassio → particolato secondario inorganico
- composti organici soprattutto IPA → origine veicolare
- carbonio organico solubile → fenomeni ossidativi di composti organici



## Caratterizzazione degli inquinanti

Il progetto ha previsto come prima valutazione quella relativa all'analisi gravimetrica delle polveri depositate sui filtri raccolti nelle varie Stazioni di monitoraggio.

Come già evidenziato nel corso della relazione, la sola analisi gravimetrica non fornisce indicazioni tali da poter distinguere tra loro i vari siti, né, tantomeno, una particolare influenza dell'inceneritore.

La situazione generale che emerge non desta preoccupazione dal punto di vista degli **inquinanti pericolosi**. Non si sono registrate alte concentrazioni di **metalli pericolosi** (As, Cd, Cr, Pb, Sb) in nessuna Stazione di rilevamento; i metalli maggiormente rilevati in tutte le Stazioni sono Fe, Al e Zn, che possono avere origine sia crostale che industriale (Zn). Per quanto riguarda il **mercurio** l'area dell'inceneritore del Frullo è caratterizzata da valori di concentrazione simili a quelli misurati in altre aree rurali - urbane: i valori, di piccola entità, sono in linea con i valori di fondo e non giustificano la presenza di immissioni derivanti da sorgenti locali.

Per i **microinquinanti organici diossine** lo studio effettuato ha messo in evidenza valori di concentrazione ben al di sotto dei valori di attenzione di OMS, con profili di contaminazione delle tre Stazioni monitorate molto simili tra loro e non molto diversi né da quello dell'inceneritore, né da quello del traffico dei veicoli a benzina. Anche nel caso dei policlorobifenili i valori riscontrati sono bassi e simili a quelli riscontrati come valori di fondo italiani, compatibili con zone semirurali-urbane. Non si riscontrano rilevanti differenze tra le Stazioni monitorate né nella campagna estiva, né in quella invernale. La differenza è invece tra le due campagne, in quanto i valori invernali sono più elevati di quelli estivi, in accordo con l'andamento stagionale della concentrazione delle polveri atmosferiche. Per quanto riguarda gli idrocarburi policiclici aromatici, in estate non ci sono differenze fra IPA in prossimità dell'inceneritore e il suo controllo, mentre in inverno è maggiore la quantità di IPA nel controllo. Rapporti diagnostici sembrano evidenziare che le emissioni veicolari (benzina e Diesel) siano fonti importanti. È emerso infine che i valori sono fortemente dipendenti dalla stagione: in inverno le quantità di IPA sono un ordine di grandezza superiore a quelle rilevate in estate, mentre i Nitro-IPA sono più importanti nella stagione estiva.

## 5. Bibliografia

- Arpa Emilia Romagna.** (2006 e anni seguenti) "Annuario Ambientale Regionale", Bologna.
- Bell, M.L. e Altri** "Spatial and temporal variation in  $PM_{2.5}$  chemical composition in the USA for health effects studies" Environmental Health Perspectives Vol.115 no.7, pp. 989-995 (2007).
- Biancolini, V. e Al.** "Linea Progettuale 1 - Caratterizzazione del materiale particolato emesso dagli inceneritori in esercizio nelle aree di indagine", -Relazione Conclusiva - Progetto Monitor. (2010).
- Biancolini, V. e Al.** "Progetto Monitor - Caratterizzazione particolato atmosferico mediante SEM - Relazione prima campagna di monitoraggio". ARPAER (2010).
- Biancolini, V. e Al.** "Progetto Monitor - Caratterizzazione particolato atmosferico mediante SEM - Relazione seconda campagna di monitoraggio". ARPAER (2010).
- Bonafè, G. e Rossi, M.** "A new proposal for detecting the impact of a smokestack with the help of a dispersion model" - Proceedings of the 14th international Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, 2-6 October 2011 - H14-272.
- Bonafè, G. e Rossi, M.** "Where monitoring meets modelling: application of a dispersion model in the design of a monitoring campaign" - Proceedings of the 14th international Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, 2-6 October 2011 - H14-119.
- Ciccio, P. e Al.** "Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere" - Journal of Geophysical Research Vol. 101 No. D14 pp. 19567-19581 (1996).
- Cirillo, M.C. e d'Anna C.** Materiale didattico del Seminario "Modelli per la qualità dell'aria negli Studi di Impatto Ambientale" 21-22-23 novembre 2007 Milano.
- Cirillo, M.C. e Al.** "An intercomparison of semiempirical diffusion models under low wind speed, stable conditions" Atmospheric Environment Vol 26A, no. 5, pp. 765-774, (1992).
- Crimmins, B.S.** "Characterization of carbonaceous aerosol: improved methods, sources and size distribution" PhD University of Maryland (2006).
- Fang, M. e Al.** "Characterization of the organic compounds in the aerosols of Hong Kong - identification, abundance, origin and toxicity (for the period of Dec. '93 to Oct. '95)" - Research Centre, The Hong Kong University of Science and Technology (1996).
- Giugliano, M. e Cernuschi, S.** "La presenza di mercurio atmosferico nell'area dell'impianto di termovalorizzazione di Bologna - Rapporto finale campagna estiva". Politecnico di Milano (giugno 2009).
- Giugliano, M. e Cernuschi, S.** "La presenza di mercurio atmosferico nell'area dell'impianto di termovalorizzazione di Bologna - Rapporto finale campagna invernale". Politecnico di Milano (febbraio 2010).
- Harrison, R.M. e Al.** "Source Apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK" - Environ. Sci. Technol. Vol. 30, pp. 825-832 (1996).
- Herrmann, H. e Al.** "A source study of PM in Saxony by size segregated characterization" - Journal of Atmospheric Chemistry Vol 55, pp. 103-130 (2006).
- Kaufman, L. e Rousseeuw, P.J.** "Finding Groups in Data: An Introduction to Cluster Analysis". Wiley, New York (1990).
- Landsberger, S. e Creatchman, M.** "Elemental analysis of airborne particles (Advances in environmental, industrial and process control technologies; volume n°. 1) - Gordon and Breach Science Publishers (1999).
- Larsen, R.K., Baker, J.E.** "Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods" - Environ. Sci. Technol. Vol. 37, pp. 1873-1881 (2003).
- Lee, J.H., Hopke, P.K.** "Apportioning sources of  $PM_{2.5}$  in St. Louis, MO using speciation trends network data" Atmospheric Environment Vol. 40, pp.S360-S377 (2006).
- Loukia, P. e Al.** "Seasonal variation of the size distribution of urban particulate matter and associated organic pollutants in the ambient air". - Atmospheric Environment Vol. 43, pp. 4557-4569 (2009).
- Massart, D. L. - Vandeginste, B. G. M. - Deming, S. N. - Michotte, Y. - Kaufman, L.** "Chemometrics: a textbook". Elsevier. (1988).
- Mazurek, M. e Al.** "Speciation of organics in  $PM_{2.5}$  for the NYC area" MARAMA/NESCAUM Science Meeting, Atlantic City, NJ (2004)
- Musmeci, L. - Ziemacki, G.** "Convenzione tra l'ISS ed il Comune di Brescia per la valutazione della qualità dell'aria ambiente e del rischio sanitario associato, nell'area del Comune di Brescia - Relazione finale Luglio 2009" e bibliografia in essa citata.
- Pietrogrande, M.C. e Al.** "Analisi degli acidi organici idrosolubili - Rapporto finale campagna estiva 2008". Università di Ferrara (2009).

- Pietrogrande, M.C. e Al.** "Analisi chimica per la determinazione delle specie organiche idrosolubili, con particolare riferimento agli acidi organici, sui filtri derivanti dal campionamento dell'aerosol atmosferico nei pressi dell'inceneritore del Frullo – Rapporto finale campagna invernale 2009". Università di Ferrara (2010).
- Pietrogrande, M.C. e Al.** "Distribution of n-Alkanes in the Northern Italy aerosols: data handling of GC-MS signals for homologous series characterization" - Environmental Science & Tech. Vol. 44, pp. 4232-4240 (2010).
- Pirovano, G. e Al.** "Ricostruzione modellistica dei processi di dispersione e trasformazione chimica del mercurio sul territorio italiano" PM2010 IV Convegno Nazionale sul Particolato Atmosferico Venezia (2010).
- Polizzi, S. e Cristofori, D.** "Relazione finale analisi TEM". Università Ca' Foscari, Venezia (2010).
- Progetto EXPAH, Inail** (IspeL-Dip. Epidemiologia del Lazio, CNR, Arpa-Lazio, Arianet) <http://www.ispeL.it/expah/>
- Poluzzi, V. e Al.** "Monitoraggio delle particelle di aerosol atmosferico comprese fra 5.6 e 560 nm". ARPAER (2010).
- Ravindra, K. e Al.** "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation" - Atmospheric Environment Vol. 42 pp. 2895-2921 (2008).
- Reff, A. e Al.** "Emissions Inventory of PM<sub>2.5</sub> trace elements across the United States" - Environ. Sci. Technol. Vol. 43, pp. 5790-5796 (2009).
- Regione Emilia-Romagna.** "Organizzazione di un sistema di sorveglianza ambientale e valutazione epidemiologica nelle aree circostanti gli impianti di incenerimento in Emilia-Romagna". Bologna, seconda versione del testo, (2008).
- Remelli, M. e Al.** "Studio riguardante la procedura di estrazione ed analisi di elementi presenti in particolare atmosferico PM<sub>2.5</sub> raccolto su filtro in fibra di quarzo, mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico in Forno a Grafite (GF-AAS) – Rapporto finale campagna estiva 2008". Università di Ferrara (2009).
- Remelli, M. e Al.** "Studio riguardante la procedura di estrazione ed analisi di elementi presenti in particolare atmosferico PM<sub>2.5</sub> raccolto su filtro in fibra di quarzo, mediante Spettroscopia di Assorbimento Atomico in Forno a Grafite (GF-AAS) – Rapporto finale campagna invernale 2009". Università di Ferrara (2010).
- Scaroni, I. e Al.** "Progetto Monitor – Caratterizzazione del materiale particolato emesso dagli inceneritori, con particolare riferimento ai microinquinanti organici – Relazione finale". ARPAER (2011).
- Seinfeld, J.H., Pandis S.N.** "Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change". John Wiley & Sons, Inc. (1998).
- Sprovieri, F. e Al.** "Atmospheric mercury behavior at different altitudes at Ny Alesund during spring 2003" - Atmospheric Environment, 39 pp. 7646-7656 (2005)-(a).
- Sprovieri, F. e Al.** "Oxidation of gaseous elemental mercury to gaseous divalent mercury during 2003 Polar sunrise at Ny-Alesund" - Environmental Science and Technology, Vol. 39(23) pp. 9156-9165 (2005)-(b).
- Sun, Y. e Al.** "Characterization and source apportionment of water-soluble organic matter in atmospheric fine particles (PM<sub>2.5</sub>) with high resolution aerosol mass spectrometry and GC-MS" - Environmental Science and Technology, Vol. 45, pp. 4854-4861 (2011).
- Tan, P.-N. e Al.** "Introduction to Data Mining". Addison- Wesley (2005).
- Todeschini, R.** "Introduzione alla chemiometria". Napoli: EdiSES (1998).
- Tositti, L. e Al.** "Progetto Monitor – Relazione finale Source Apportionment (2008-2009)". Università di Bologna (2011).
- Vallius, M. e Al.** "Source and elemental composition of ambient PM<sub>2.5</sub> in three European cities". - Science of the Total Environment, 337, 147-162, (2005).
- Vandeginste, B.G.M. e Al.** "Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B". Elsevier. (1998)
- Wang, H-K e Al.** "Seasonal variation and source apportionment of atmospheric carbonyl compounds in urban Kaohsiung, Taiwan" - Aerosol and Air Quality Research, Vol.10, pp.559-570 (2010).
- World Health Organization** "Air Quality Guidelines of Europe - second Edition (2000)".
- Yue, Z e Al** "Characterization of fine particulate matter composition" - Aerosol Science and Tech. Vol. 38 pp. 60-67 (2004).
- Zappoli, S.** "Progetto Monitor – Relazione conclusiva". Università di Bologna (2011).
- Zhigang Guo e Al** "Occurrence and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in PM<sub>2.5</sub> in the roadside environment of a major city in China" - Journal of Hazardous Materials, Vol. 170, pp. 888-894 (2009).

## 6. Glossario

Le voci in grassetto sono rimandi a definizioni presenti in questo stesso glossario.

**Aliquota:** Nel contesto di questo documento l'Aliquota è una frazione di campione sufficientemente estesa da essere ancora rappresentativa della totalità del campione raccolto. Per esempio è una frazione di filtro (un quarto o due quarti di filtro) o una frazione di estratto acquoso.

**Analita:** L'analita è l'oggetto del quesito analitico, cioè è la sostanza che deve essere determinata per mezzo di una analisi chimica.

**Anello aromatico:** Un anello aromatico è un sistema ciclico a struttura planare in cui tutti gli atomi coinvolti condividono tramite i loro orbitali  $p$  un totale di  $4n+2$  elettroni, dove  $n$  è un intero positivo.

**Anello benzenico:** Un anello benzenico è un **anello aromatico** formato da sei atomi di carbonio.

**Antropogenico:** Viene così definito ogni *effetto, processo, oggetto o materiale derivato dalle attività umane*. Fonti antropogeniche possono essere le emissioni da riscaldamento delle abitazioni, le emissioni industriali, quelle da traffico, ecc.

**Biogenico:** Viene così definito ogni *effetto, processo, oggetto o materiale derivato dalle attività naturali*. Fonti biogeniche possono essere i vulcani, gli incendi, l'erosione della crosta terrestre da parte del vento, ecc.

**Congeneri:** Membro di una famiglia di sostanze chimiche che differiscono fra loro solo per il numero e la posizione del sostituente (ad esempio il cloro è il sostituente dell'idrogeno per diossine, furani e PCB e in tali molecole può assumere diverse posizioni e diverso grado di clorurazione).

**Componenti principali (PC):** Le PC sono gli assi del nuovo set di variabili ottenute come *combinazione lineare delle variabili originarie e sono fra loro ortogonali*. In particolare sono ottenute per mezzo delle procedure matematiche di trasformazione lineare previste dalla PCA. Questi assi sono relativi alle direzioni di massima varianza del sistema e in ordine via via decrescente.

**CPI Carbon Preference Index:** (Indice di Preferenza del Carbonio): è il rapporto tra la somma degli idrocarburi a numero dispari di atomi di carbonio e la somma degli idrocarburi a numero pari di atomi di carbonio. Gli idrocarburi derivanti da fonti naturali hanno una predominanza di catene a numero dispari di atomi di carbonio, con valori di CPI > 3.

**Emissione:** "Emissione" deriva dal verbo emettere cioè "mettere fuori" o espellere, rilasciare. "Qualsiasi sostanza solida, liquida o gassosa introdotta nell'atmosfera che possa causare inquinamento atmosferico (D. Lgs 152/2006 Art. 268)". L'inceneritore espelle, cioè emette, fumi nell'ambiente.

**EPA o US EPA:** Environmental Protection Agency: Agenzia per la protezione ambientale (Stati Uniti d'America). È una agenzia del governo federale degli Stati Uniti che ha l'incarico di proteggere la salute umana e l'ambiente, scrivendo e facendo rispettare regolamenti specifici, basati sulle leggi emanate dal Congresso (Americano). Esistono diverse agenzie, sempre con sigla EPA, in diversi paesi del mondo.

**Fenile:** È il gruppo funzionale-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

**Fondo:** Vedi "Valore di fondo ambientale".

**Giorno Giuliano:** Nel contesto di questo documento, il giorno giuliano è definito come il numero del giorno dell'anno: in altri termini è la *data ordinale*.

**Gravimetria:** Nel contesto di questo documento, la gravimetria è il valore della massa di polveri atmosferiche diviso il volume di aria che ha attraversato il filtro sul quale si sono depositate; [massa/volume].

**IARC:** International Agency for Research on Cancer (Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro): è un organismo internazionale, con sede a Lione, che tra i vari compiti svolti, detta le linee guida sulla classificazione del rischio relativo ai tumori di agenti chimici e fisici. L'agenzia intergovernativa IARC è parte dell'Organizzazione mondiale della sanità (OMS), delle Nazioni Unite.

**Immissione:** "Immissione" deriva dal verbo immettere, cioè "mettere dentro". È qualsiasi sostanza solida, liquida o gassosa che si ritrova in ambiente e in questo abbia causato inquinamento. Un certo inquinante ritrovato sulle polveri atmosferiche è la manifestazione tangibile del suo "inserimento nell'ambiente", ovvero della sua immissione.

**Inceneritori RSU:** Inceneritori di Rifiuti Solidi Urbani.

**IPA:** Idrocarburi Policiclici Aromatici. Idrocarburi costituiti da due o più **anelli benzenici** uniti fra loro, in un'unica struttura piana, attraverso coppie di atomi di carbonio condivisi fra anelli adiacenti; la presenza di tali anelli conferisce loro reattività particolari, molto diverse da quelle dei composti alifatici.

**Isomeria, isomeri:** «L'isomeria (dal greco *ισομερεια*, *isomerès*; *isos* = "uguale", *méros* = "parte") è quel fenomeno per il quale sostanze diverse per proprietà fisiche e spesso anche per comportamento chimico hanno la stessa formula bruta, cioè stessa massa molecolare e stessa composizione percentuale di atomi.» (Solomons). Nel contesto di questo documento abbiamo discusso solo di isomeri strutturali (stessa formula bruta ma diversa formula di struttura) ed in particolare di isomeri strutturali di posizione (lo stesso gruppo funzionale (esempio il gruppo-nitro) legato in punti diversi della molecola (esempio un IPA)).

**IUPAC:** International Union of Pure and Applied Chemistry (Unione Internazionale di Chimica Pura ed Applicata): si tratta di una organizzazione non governativa internazionale, dedicata al progresso della chimica e che aggiorna periodicamente le regole riguardanti la nomenclatura chimica degli elementi e dei composti, attraverso il Comitato Interdivisionale per la Nomenclatura e i Simboli.

**Loadings:** La matrice dei loadings è una matrice le cui colonne contengono i coefficienti numerici che rappresentano l'importanza di ciascuna variabile originale nel nuovo sistema delle **Componenti Principali**. I loadings sono coefficienti lineari *standardizzati*, ovvero possono assumere valori compresi fra -1 e 1. Valori elevati, positivi o negativi, per alcune variabili, indicano che queste variabili sono significativamente rappresentate nella Componente; viceversa, valori vicini allo zero, ne indicano la non rilevanza.

**LOD:** Limit of Detection (Limite di Rilevabilità): è la minima quantità misurabile dalla quale è possibile dedurre la presenza dell'analita con il 95% di intervallo di confidenza statistica.

**N-IPA o NITRO-IPA:** Nitro-Idrocarburi Policiclici Aromatici. Contengono un gruppo nitro, cioè  $-NO_2$ , legato ad un atomo di carbonio.

**PCB-DL:** Poli-Cloro-Bifenili "Diossin-Like": PCB diossino-simili.

**PCA:** Principal Component Analysis (Analisi delle Componenti Principali): si tratta di una procedura matematica che usa una **trasformazione ortogonale** per convertire un set di valori osservati di variabili probabilmente correlate, in un set di valori di variabili non correlate chiamate **Componenti Principali**. PCA è stata inventata nel 1901 da Karl Pearson ed è usata principalmente per analizzare dati e creare modelli predittivi.

**PCA-APCS:** Principal Component Analysis - Absolute Principal Component Scores: è una tecnica di *Source Apportionment*, cioè di *Ripartizione delle Sorgenti*. I dati ambientali vengono manipolati matematicamente allo scopo di risalire alle Sorgenti che ne hanno causato l'immissione ambientale.

**PCB:** Poli-Cloro-Bifenili: sono due fenili legati da un legame carbonio-carbonio.

**PCB-NDL:** Poli-Cloro-Bifenili "Non-Diossin-Like": PCB non diossino-simili.

**PCDD/PCDF:** Poli-Cloro-Dibenzo-Diossine; Poli-Cloro-Dibenzo-Furani. Sono comunemente chiamati con il termine generico "diossine".

**PMF:** Positive Matrix Factorization (Fattorizzazione a matrice positiva): si tratta di una procedura matematica che può essere utilizzata per determinare i profili delle fonti di emissioni a partire da dati ambientali.

**POPs (IOP):** Persistent Organic Pollutants (Inquinanti Organici Persistenti). Sono sostanze chimiche che persistono nell'ambiente, subiscono un bioaccumulo attraverso la catena alimentare e possono costituire un rischio per la salute umana e l'ambiente. A causa del fatto che queste sostanze possono essere rilevate anche in siti molto distanti rispetto alle loro fonti di produzione, e costituiscono quindi un pericolo su scala globale, la comunità scientifica internazionale ha deciso di imporre una riduzione e la progressiva eliminazione del rilascio di queste sostanze. La Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti si prefigge di ridurre al minimo le emissioni globali di queste sostanze nell'ambiente. La Convenzione è stata ratificata dalla Svizzera il 30 luglio 2003 ed è entrata in vigore il 17 maggio 2004.

**PUF:** Poly Uretane Foam (schiuma poliuretana): cilindro di schiuma poliuretana in grado di catturare vapori organici.

**Scores:** Gli *scores* rappresentano le nuove coordinate degli oggetti nello spazio delle **Componenti Principali (PC)**. Gli scores possono assumere qualunque valore ma il loro valor medio è uguale a zero.

**SEM:** Scanning Electron Microscopy: Microscopia elettronica a scansione. È un tipo di microscopia elettronica che produce l'immagine di un campione attraverso la scansione di un raggio di elettroni ad alta energia. Gli elettroni interagiscono con gli atomi del campione e producono un segnale che contiene informazioni circa la topografia superficiale, la composizione e altre proprietà del campione stesso.

**SNAP97:** Per la realizzazione di un inventario delle emissioni è importante utilizzare una nomenclatura che permetta di individuare tutte le attività rilevanti. Nell'ambito del progetto CORINAIR è stata definita la classificazione SNAP 97 (Selected Nomenclature for Sources of Air Pollution-1997). Il codice che identifica le attività è formato da tre gruppi di due cifre, rappresentanti rispettivamente il Macrosettore, il Settore e l'Attività a cui si riferisce la stima delle emissioni. Si riportano gli 11 Macrosettori.

01. Combustione nell'industria dell'energia e trasformazione fonti energetiche
02. Impianti di combustione non industriali
03. Impianti di combustione industriale e processi con combustione
04. Processi produttivi
05. Estrazione, distribuzione combustibili fossili e geotermia
06. Uso di solventi
07. Trasporti su strada
08. Altre sorgenti mobili e macchine
09. Trattamento e smaltimento rifiuti
10. Agricoltura
11. Natura e altre sorgenti e assorbimenti

**TEF:** Fattore di tossicità equivalente. Permette di confrontare il livello di tossicità dei diversi congeneri in relazione alla 2,3,7,8 TCDD ("la diossina").

**TEM:** Transmission Electron Microscopy: Microscopia elettronica a Trasmissione. È un tipo di microscopia elettronica in cui un raggio di elettroni viene fatto passare attraverso un campione ultra sottile. Gli elettroni interagiscono con gli atomi del campione e producono una immagine che viene amplificata e focalizzata su uno schermo fluorescente o su un film fotografico. Si ottengono in questo modo immagini in bianco e nero di una porzione fortemente ingrandita del campione attraversato.

**TEQ:** Quantità totale di tossicità di una miscela di congeneri. Si calcola sommando le tossicità di ogni singolo congenere della miscela. La tossicità di ogni singolo congenere si calcola moltiplicando il TEF del congenere con la sua concentrazione rilevata.

**Trasformazione Ortogonale (nella PCA):** La trasformazione lineare ortogonale è definita in maniera tale che la prima **Componente Principale** abbia la maggior varianza possibile (cioè tenga conto, per quanto possibile, della *maggior variabilità* dei dati), ed ogni Componente successiva abbia la maggior varianza residua possibile, **sotto il vincolo di essere ortogonale** rispetto le Componenti precedenti. L'ortogonalità assicura la totale *non correlazione* fra le varie Componenti Principali.

**Valore di fondo ambientale:** Relativamente ad una qualsiasi sostanza, è il valore di concentrazione di quella sostanza che può essere rilevata in natura, in assenza di specifiche fonti di immissione locali.

**WHO (OMS):** World Health Organization: Organizzazione mondiale della Sanità. È l'autorità di indirizzo e coordinamento, all'interno delle Nazioni Unite, che si occupa di salute umana. È responsabile degli argomenti in materia di salute globale, detta le indicazioni per indirizzare la ricerca, la normativa e gli standard, fornisce supporto tecnico agli stati membri e tiene sotto controllo gli andamenti globali della salute.

## 7 | Appendice A

### Materiali e metodi relativamente alla Azione 5

#### Skypost PM (TRC Tecora)

##### Caratteristiche tecniche

**Portata di campionamento:** 10 – 50 l/min

**Peso:** 42 kg

**Membrana filtrante:** 47 mm

**Autonomia:** 16 filtri

**Sistema ventilazione e riscaldamento  
termostato:** sì

**Supporto filtrante:** Membrane in fibra di quarzo

**Registrazione automatica parametri:**

Flusso, pressione atmosferica, perdita di carico del filtro, T ambiente, T contatore volumetrico.

Si tratta di stazioni di monitoraggio per ester-

ni e per monitoraggio continuo del particolato atmosferico, in grado di trattenere frazioni di 10, 2.5 e 1 µm. Il sistema di sostituzione sequenziale della membrana filtrante con autonomia di 16 filtri, unito al controllo elettronico del flusso, consentono il monitoraggio in continuo senza presidio; inoltre è possibile la sostituzione dei filtri già esposti con i filtri puliti senza interrompere il campionamento stesso. Il volume di aria campionata permette di raccogliere sui singoli filtri fino a 55 mc di aria nell'arco delle 24 ore, periodo di esposizione delle membrane. Queste sono in fibra di quarzo e, oltre ad essere in grado di trattenere in maniera efficace le polveri sottili, sono idonee ad essere sottoposte alle varie speciazioni chimico – fisiche e biologiche.

##### Supporti filtranti

Filtri in fibra di quarzo senza legante diam.47 mm Whatman.



#### Echo HiVol (TCR Tecora)

##### Caratteristiche tecniche

**Portata di campionamento:** 100 – 600 l/min

**Peso:** 15 kg

**Membrana filtrante:** 102 mm

**Autonomia:** 1 filtro

**Supporto filtrante:** Membrane in fibra di vetro, puf in schiuma di poliuretano.

**Registrazione automatica parametri:**

Flusso, pressione atmosferica, T ambiente, volumi totalizzati, intasamento del filtro.



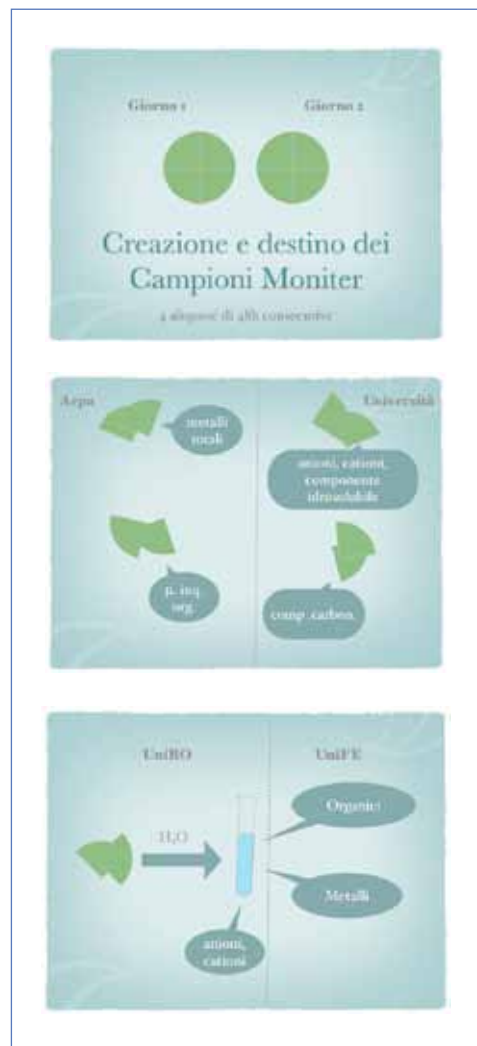
Si tratta di una stazione di monitoraggio denominata “Ad alto Volume”, in quanto permette un accumulo maggiore di materiale sulla membrana filtrante. In questo caso si ha un unico supporto per il filtro dedicato alla raccolta del particolato, che deve essere sostituito manualmente con una periodicità di 48 ore per evitare impaccamenti. Inoltre lo strumento supporta anche un altro tipo di filtro, chiamato puf, in grado di raccogliere le componenti organiche presenti in atmosfera, tipo diossine e furani. Come lo strumento precedente, anche questo ha un sistema di termostatazione che permette il funzionamento in qualsiasi tipo di condizioni ambientali e permette di mantenere il filtro in condizioni standard per il successivo trasporto ed analisi.



##### Supporti filtranti

Filtri in fibra di vetro senza legante diam. 102 mm. Substrati PUF.

### Suddivisione aliquote campioni skypost



I filtri di quarzo ( $\varnothing=47$  mm) di due giorni consecutivi sono tagliati in quattro parti. Gli otto spicchi sono aggregati in quattro aliquote formate da due quarti di filtro: un quarto del primo giorno e un quarto del secondo giorno.

Le quattro aliquote sono inviate a quattro diversi laboratori, due di Arpa (Ferrara per i metalli e Ravenna per i micro-inquinanti organici) e due Universitari (UniBO - Chimica, ScienzeMM, FF e NN per ulteriore preparativa e UniBO - Chimica Industriale per carbonio totale e frazione organica idrosolubile)

Nel laboratorio UniBO-Chimica l'aliquote viene estratta in  $H_2O$ . Una parte di questa è utilizzata per la determinazione di Anioni e Cationi. La rimanente viene inviata al laboratorio universitario di Ferrara per la determinazione di alcuni micro-inquinanti polari idrosolubili e metalli idrosolubili.

Per quanto riguarda MXW la base temporale delle indagini chimiche analitiche è su 24h, per cui sono stati impiegati due campionatori in parallelo e i due filtri iniziali sono relativi allo stesso giorno.

### Campioni Echo HiVol

Il campionamento è di tipo manuale ed è stato effettuato suddividendo la settimana in tre parti:

- A) lunedì+martedì;
- B) mercoledì+giovedì;
- C) venerdì+sabato+domenica.

Ogni parte è composta da un filtro  $\varnothing=102$  mm ed un PUF.

I filtri sono stati pesati per la determinazione delle polveri PTS.

Le parti A) e B) sono state unite e componevano un unico campione analitico (AB, quattro giorni), formato da due filtri e due PUF.

I vari campioni di tipo AB e di tipo C sono stati inviati al laboratorio Arpa Ravenna per la determinazione di PCDD/PCDF e PCB.



## 8| Appendice B

### Confronto tra Skypost PM posti negli stessi siti di campionamento

#### Confronti tra Skypost PM

Al fine di valutare l'accuratezza degli strumenti utilizzati nella campagna di misura del  $PM_{2,5}$ , è stato effettuato un confronto tra 6 coppie di strumenti posti negli stessi siti, negli stessi giorni. Gli strumenti utilizzati per il progetto Monitor sono tutti skypost PM Tecora – campionatore sequenziale di ultima generazione, ad eccezione dello skypost sito a San Pietro Capofiume durante entrambe le campagne (di seguito indicato come “SPC Rete” o “R”) che è di una generazione precedente. Tale strumento fa parte della rete di monitoraggio della qualità dell'aria di Arpa Emilia-Romagna e non della strumentazione acquistata in occasione del progetto Monitor.

**Tab. 1** Codici Strumenti con testa  $PM_{2,5}$  collocati nello stesso sito ed utilizzati per la valutazione inter-strumentale

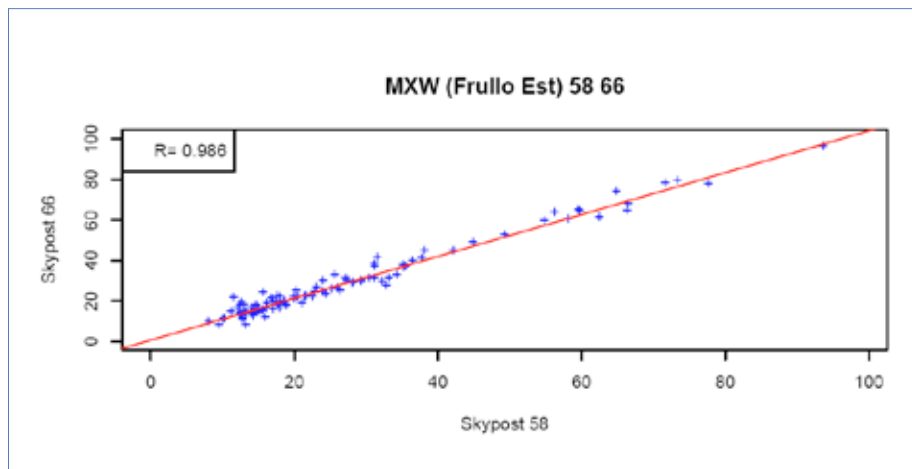
SITO	Codice strumento	Periodo di valutazione
MXW	58.66	S
	58,59,66	W
CTW	54.63	W
GMA	55.62	W
SPC	R,65	W

Il confronto tra gli skypost 58 e 66 al MXW (Frullo Est) è stato effettuato per entrambe le campagne, mentre per le altre coppie di strumenti il confronto è stato fatto solo durante la campagna invernale. Durante la campagna estiva, infatti, è stata osservata una discrepanza tra i valori campionati dagli skypost 58 e 66 posti nello stesso sito (MXW). E' stato deciso di approfondire questo aspetto pesando, durante la campagna di monitoraggio invernale, anche i filtri di  $PM_{2,5}$  che durante la campagna estiva non erano stati pesati in quanto destinati alle sole analisi di cancerogenesi e mutagenesi. In tal modo si sono potute confrontare altre 5 coppie di strumenti posti negli stessi siti.

## Correlazione

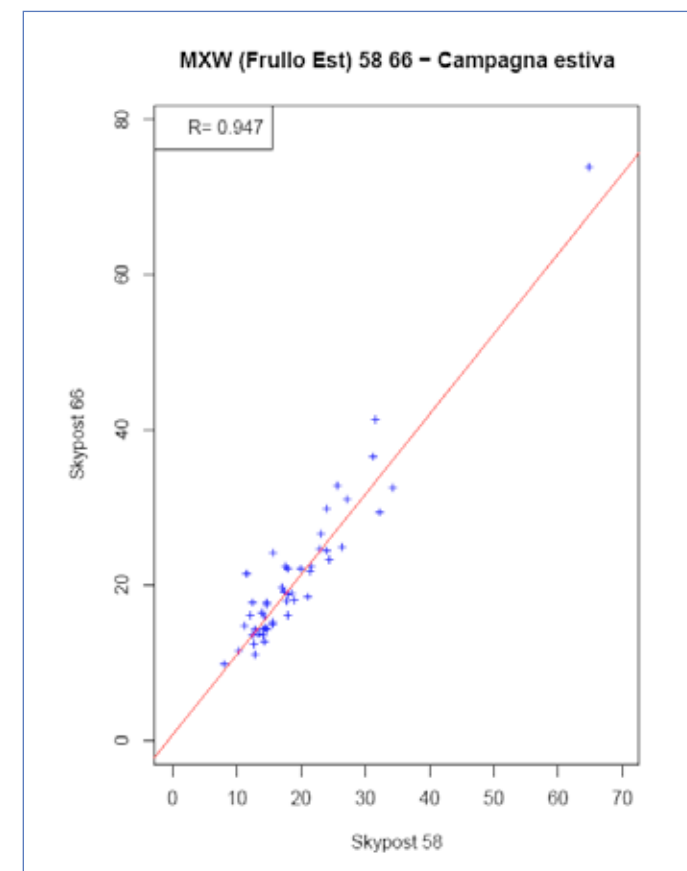
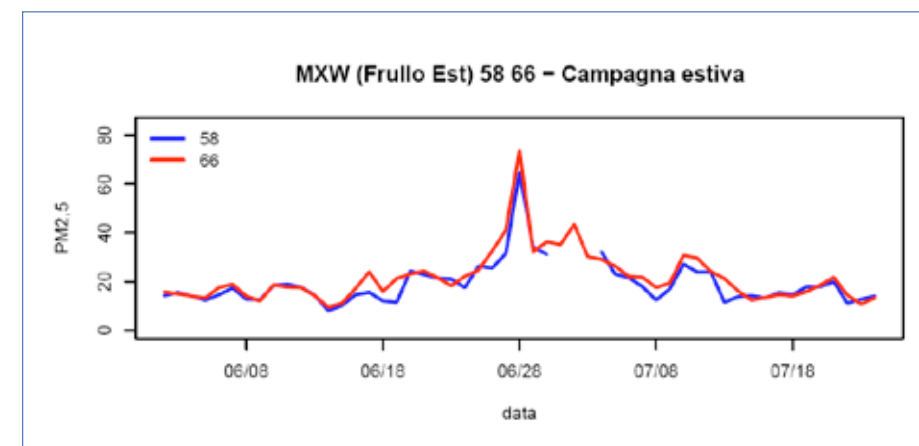
La correlazione tra gli strumenti è risultata sempre superiore a 0,992, ad eccezione dei due skypost 58 e 66 posti al MXW (Frullo Est), per i quali la correlazione è pari a 0,986.

**Fig. 1** Grafico a dispersione tra le coppie di skypost 58 e 66: dati estivi ed invernali assieme.

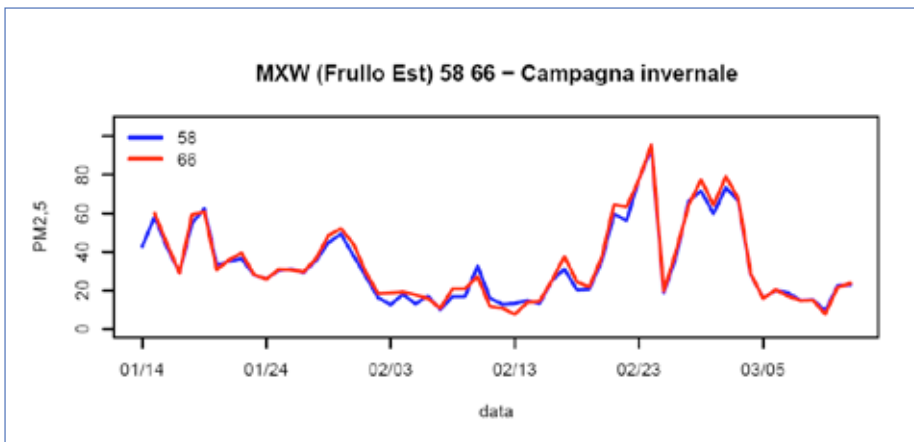
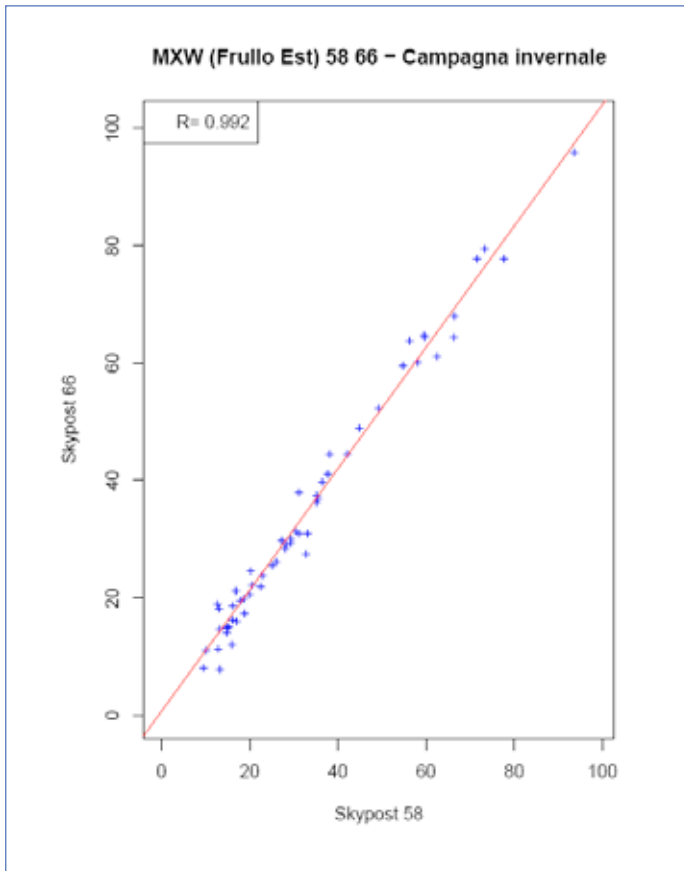


Nei prossimi grafici vengono messi a confronto i dati rilevati durante le varie campagne, dalle coppie di strumenti situati presso gli stessi siti, nonché i relativi grafici a dispersione. I dati di concentrazione, in tutti i grafici, sono espressi nell'unità di misura [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ].

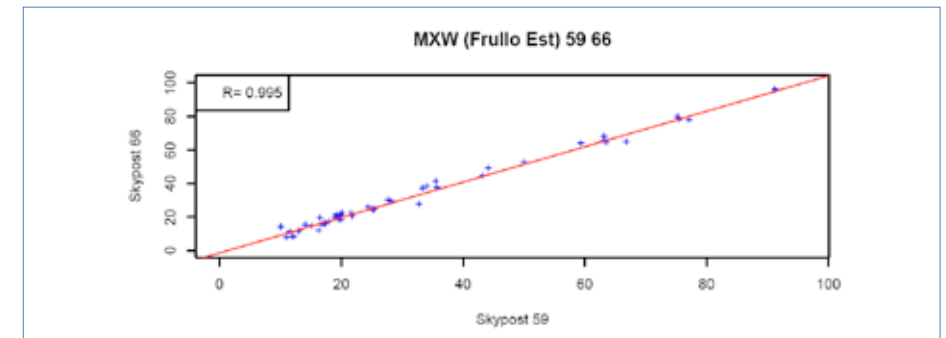
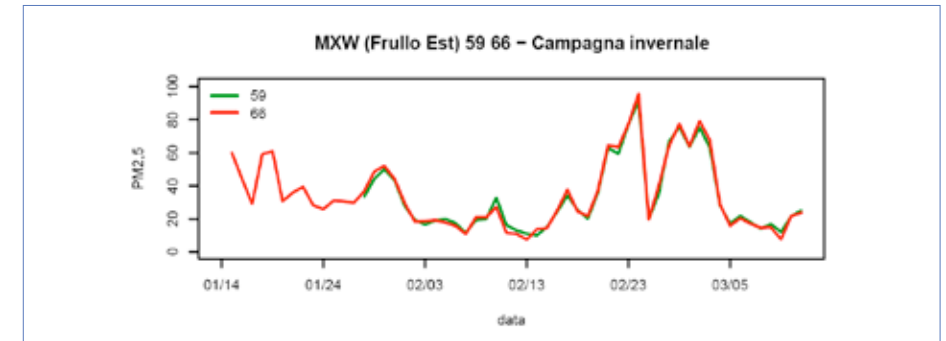
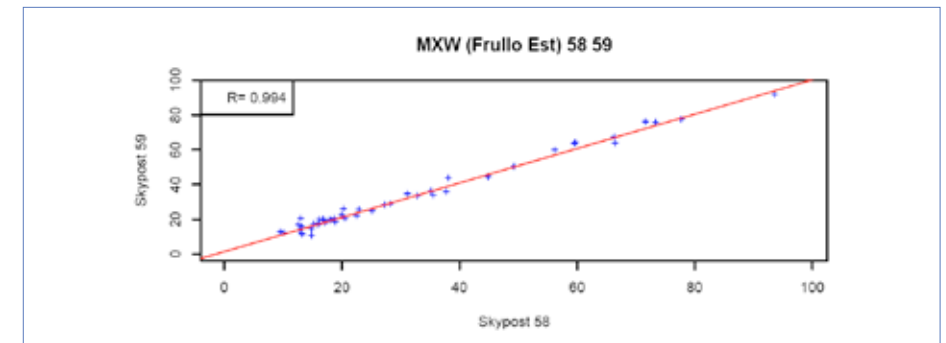
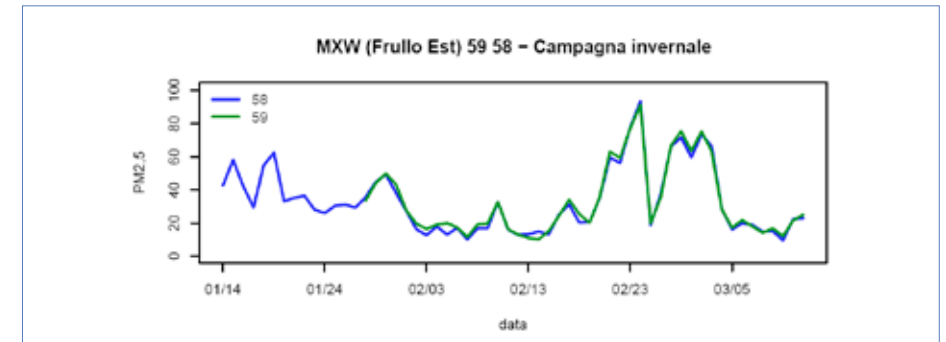
MXW (Frullo Est) - Campagna estiva  
Skypost 58-66 (Fig. 2 e Fig. 3)



MXW (Frullo Est) - Campagna invernale  
 Skypost 58-66 (Fig. 4 e Fig. 5)

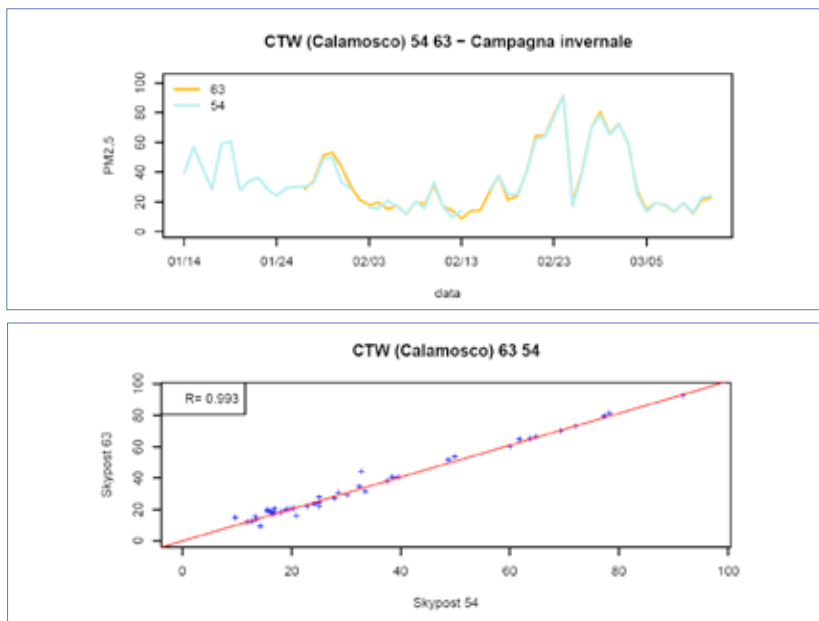


MXW (Frullo Est) - Campagna invernale  
 Skypost 58-59 (Fig. 6 e Fig. 7), Skypost 59-66 (Fig. 8 e Fig. 9)

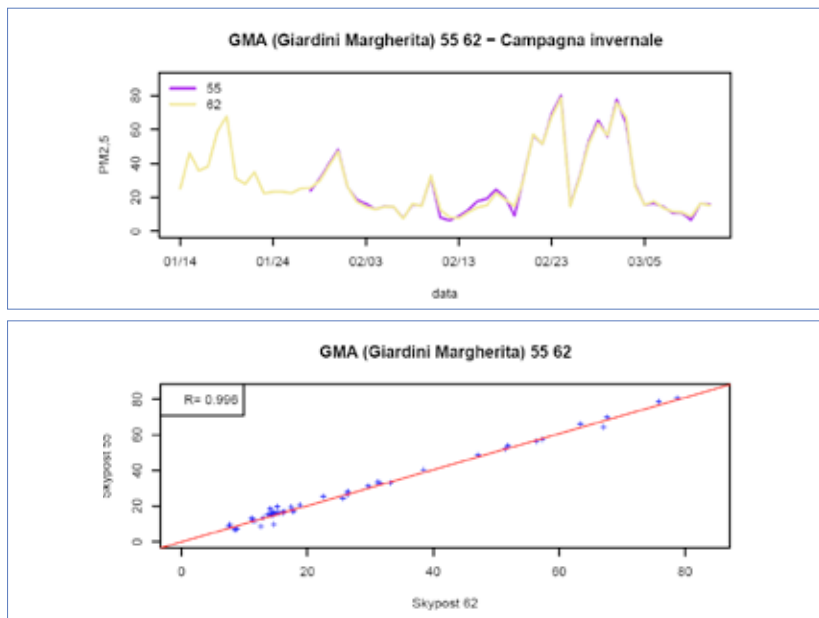




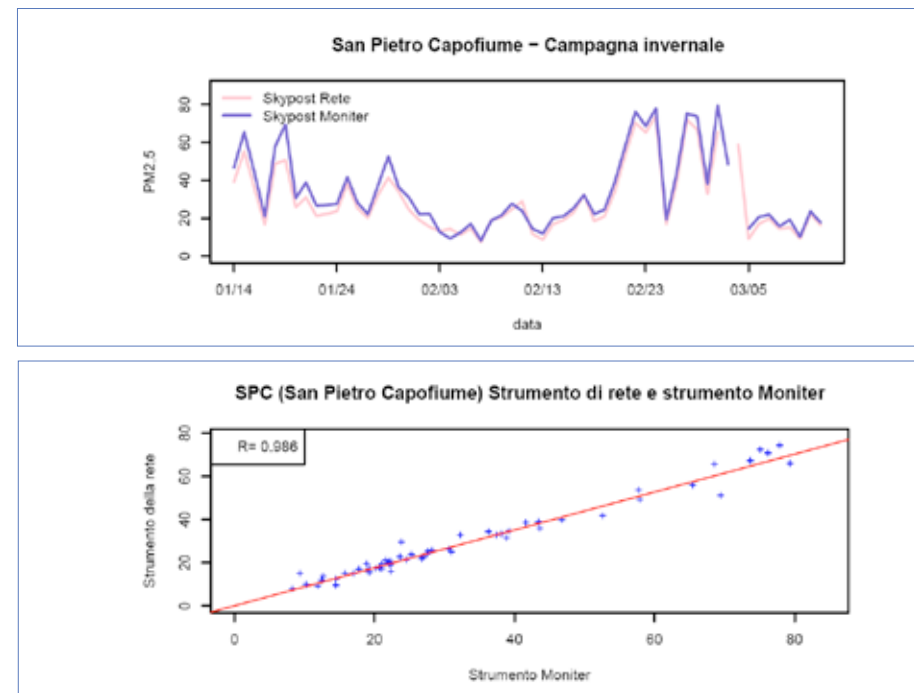
CTW (Calamosco)  
 Skypost 54-63 (fig. 10 e fig. 11)



GMA (Giardini Margherita) - Campagna invernale  
 Skypost 55-62 (fig. 12 e fig. 13)



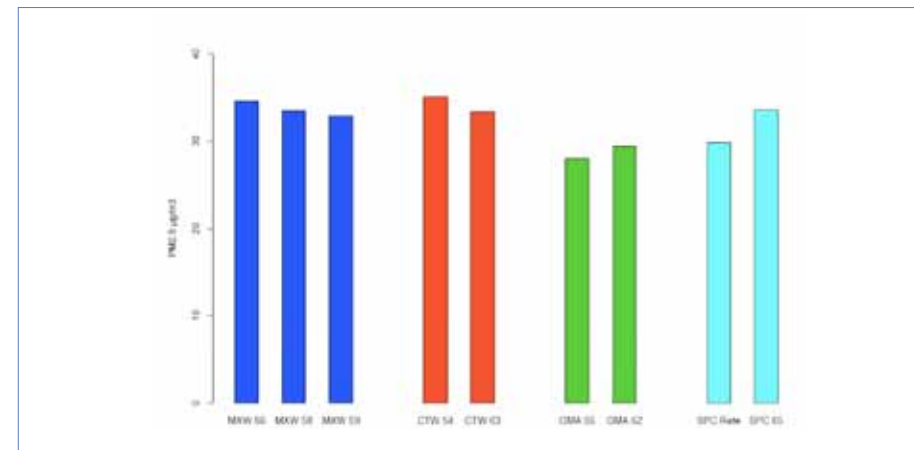
SPC (S. Pietro Capofiume) - Campagna invernale  
 Skypost Rete-65 (Fig. 14 e Fig. 15)



**Differenze medie fra gli strumenti**

Nel grafico seguente sono riportati i valori medi di PM<sub>2.5</sub> calcolati per i diversi strumenti.

**Tab. 16** Valori medi di PM<sub>2.5</sub> rilevati dagli strumenti posti nello stesso sito (campagna invernale).



Per valutare se le differenze tra i valori rilevati da uno strumento differiscono significativamente da quelli rilevati dall'altro strumento posto nello stesso sito, si è effettuato un test t per dati appaiati (preliminarmente è stato effettuato un test F per l'omogeneità delle varianze che ha mostrato che non c'è eteroschedasticità fra gli strumenti posti negli stessi siti).

Le differenze sono state valutate sull'intero periodo di rilevazione (campagna estiva e invernale) per gli strumenti 66 e 58 posti al MXW (Frullo Est), in quanto per entrambi sono disponibili i dati delle rilevazioni durante entrambe le campagne; per il confronto con lo strumento 59 al MXW (Frullo Est) e tra le due coppie di strumenti poste al CTW (Calamosco) e al GMA (Giardini Margherita) si sono utilizzati i soli dati della campagna invernale.

Nella tabella seguente sono riportati i p-value del test t per dati appaiati per ogni coppia di strumenti.

**Tab. 2** Significatività delle differenze tra i valori degli strumenti posti nello stesso sito.

Coppie di strumenti	P-Value del test T per dati appaiati
MXW 66-58	0.000
MXW 66-59	0.272
MXW 58-59	0.007
CTW 54-63	0.207
GMA 55-62	0.459
SPC Rete-65	0.000

Lo skypost 58 presenta differenze significativamente diverse da zero sia rispetto allo skypost 66 sia rispetto allo skypost 59 posti nello stesso sito; tra le altre coppie di strumenti le differenze non risultano invece statisticamente significative.

Le differenze tra gli strumenti sembra che indichino un errore assoluto e non relativo: infatti risultano rimanere pressoché costanti all'aumentare della concentrazione media di  $PM_{2,5}$  rilevata.

In tabella è quindi riportata la media delle differenze tra gli strumenti (errore assoluto); si riporta comunque anche il valore percentuale delle differenze calcolato rispetto alla concentrazione media rilevata nel sito<sup>1</sup>, in modo da avere un'idea del peso che tali differenze hanno sui valori misurati.

1. La concentrazione media del sito è stata calcolata come media delle concentrazioni rilevate da entrambi gli strumenti per la coppia 58-66; per le altre coppie di strumenti, la concentrazione media si è calcolata sul solo strumento per cui erano disponibili i valori misurati anche durante la campagna estiva.

**Tab. 3** Differenze assolute e percentuali tra gli strumenti posti negli stessi siti

Coppie di strumenti	Media delle differenze $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Media delle differenze % rapportate alla concentrazione media dei due campioni
MXW 66-58	2.6	9.2%
MXW 66-59	2.2	7.5%
MXW 58-59	2.0	6.1%
CTW 54-63	1.9	6.7%
GMA 55-62	1.3	5.5%
SPC Rete-65	4.4	15.7%

## Conclusioni

Le uniche coppie di strumenti che presentano differenze significative sono: le coppie 58-66 e 58-59 al MXW - a causa dello strumento 58 che risulta significativamente differente sia dallo strumento 59 che dal 66 - e la coppia di strumenti posti a San Pietro Capofiume.

Riguardo allo strumento 58, si è deciso di escludere, dove possibile, tale strumento dall'analisi: ciò risulta possibile per l'analisi della gravimetria del  $PM_{2,5}$ , che è stata svolta sempre con almeno due strumenti (58 e 66), mentre non risulta possibile per l'analisi della speciazione chimica, che è stata effettuata usando i filtri campionati da entrambi gli strumenti.

Discorso un po' più delicato va fatto per lo strumento SPC Rete. Tale strumento, infatti, che è risultato significativamente differente dallo skypost posto nello stesso sito, risulta l'unico disponibile per la gravimetria della campagna estiva, e l'unico disponibile per la speciazione chimica di entrambe le campagne. Purtroppo, la differenza riscontrata con lo skypost della rete di monitoraggio Monitor, oltre ad essere significativamente diversa da zero, risulta anche piuttosto elevata (pari in media  $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  che corrisponde ad un 16% circa dei valori medi campionati a San Pietro Capofiume durante il periodo di confronto degli strumenti). Una simile differenza, sebbene risulti accettabile secondo la normativa vigente (DM60 del 02/04/2002) che prevede un'incertezza di misura per il  $PM_{2,5}$  contenuta entro il 25%, risulta troppo elevata ai fini dello studio di questa campagna. Infatti la differenza massima riscontrata tra un sito e l'altro si osserva durante la campagna invernale tra GMA e MXS ed è pari a  $5.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Una ulteriore nota deve essere riportata per quanto riguarda la campagna estiva di San Pietro Capofiume. Poiché questa campagna si occupa di investigare quan-

titativamente gli impatti dell'Impianto di Incenerimento, lo studio delle differenze fra i diversi siti ricopre un aspetto importante dell'elaborazione dati. Per effettuare correttamente questa differenza occorre garantire la contemporaneità temporale dei prelievi. Per quanto riguarda San Pietro Capofiume non è stato purtroppo però possibile ricevere esattamente tutti gli stessi periodi di prelievo utilizzati per la speciazione chimica negli altri siti, a causa di una fortuita indisponibilità dei campioni del campionatore di Rete.

Per motivi di confrontabilità fra siti e di confronto fra le due diverse campagne di campionamento (estiva ed invernale), si è deciso pertanto di escludere i dati forniti dallo strumento SPC Rete, sia per quanto riguarda la gravimetria del  $PM_{2,5}$ , sia per quanto riguarda la speciazione chimica e ciò per motivi conservativi. Date infatti le differenti generazioni dei due campionatori, non sarebbe del tutto certa ed assicurata la confrontabilità diretta del campionamento effettuato dal campionatore non acquistato assieme agli altri, entro la variabilità caratteristica della popolazione dei campionatori di ultima generazione. Ciò porta a non poter disporre, per il sito di San Pietro Capofiume, di informazioni giornaliere sulla gravimetria del  $PM_{2,5}$  per la campagna estiva, e di informazioni sulla speciazione chimica (che comunque sarebbe stata relativa a dieci soli campioni a campagna), per entrambe le campagne di monitoraggio, rendendo però disponibile la gravimetria giornaliera di  $PM_{2,5}$  durante tutta la campagna invernale.

## 9 | Appendice C

### Definizioni di I e di Delta e valori calcolati da simulazioni modellistiche su base oraria

#### Indicatore I

Per seguire “off-line” l’andamento della campagna di monitoraggio in un punto recettore  $j$ , è stato utilizzato l’indicatore I così definito:

$$I_{hhj} = \sum_1^{hh} [PM_{xij}] ;$$

dove  $[PM_{xij}]$  è il valore di concentrazione oraria di  $PM_x$  simulata nel punto  $j$  per l’ora  $i$  di un certo intervallo  $hh$  (di solito 6, 24 o 48 ore)<sup>1</sup>.

- Ordinando I per intensità, è possibile redigere classifiche di campioni più o meno impattati, in caso di limitazioni del numero di analisi chimiche a disposizione;
- confrontando simulazioni di diversi anni per lo stesso punto recettore sui dati ordinati in intensità, è possibile confrontare gli impatti di diverse campagne.

#### Indicatore Delta

Il metodo di confronto fra siti, utilizzato in questo lavoro, cioè la valutazione della differenza di concentrazione di  $PM_x$  fra il massimo di ricaduta (MX) ed il suo controllo (CT), su una base temporale  $hh$ , deve essere fatta su tutti i campioni della campagna.

Per aumentare però la sensibilità del metodo, è opportuno selezionare l’insieme degli episodi più critici e separarli da quelli meno critici. Dato che non è possibile stabilire a priori, dato un certo numero di coppie di campioni ordinate per intensità di differenza di I, dove si colloca la separazione fra il gruppo “critico” e quello “non critico”, è stato usato un metodo di partizionamento clustering su un indicatore “differenza”. In analogia all’indicatore I, l’indicatore Delta sarà:

$$\text{Delta}_{hhj-h} = \sum_1^{hh} ([PM_{xj}^i] - [PM_{xj}^{i,h}]);$$

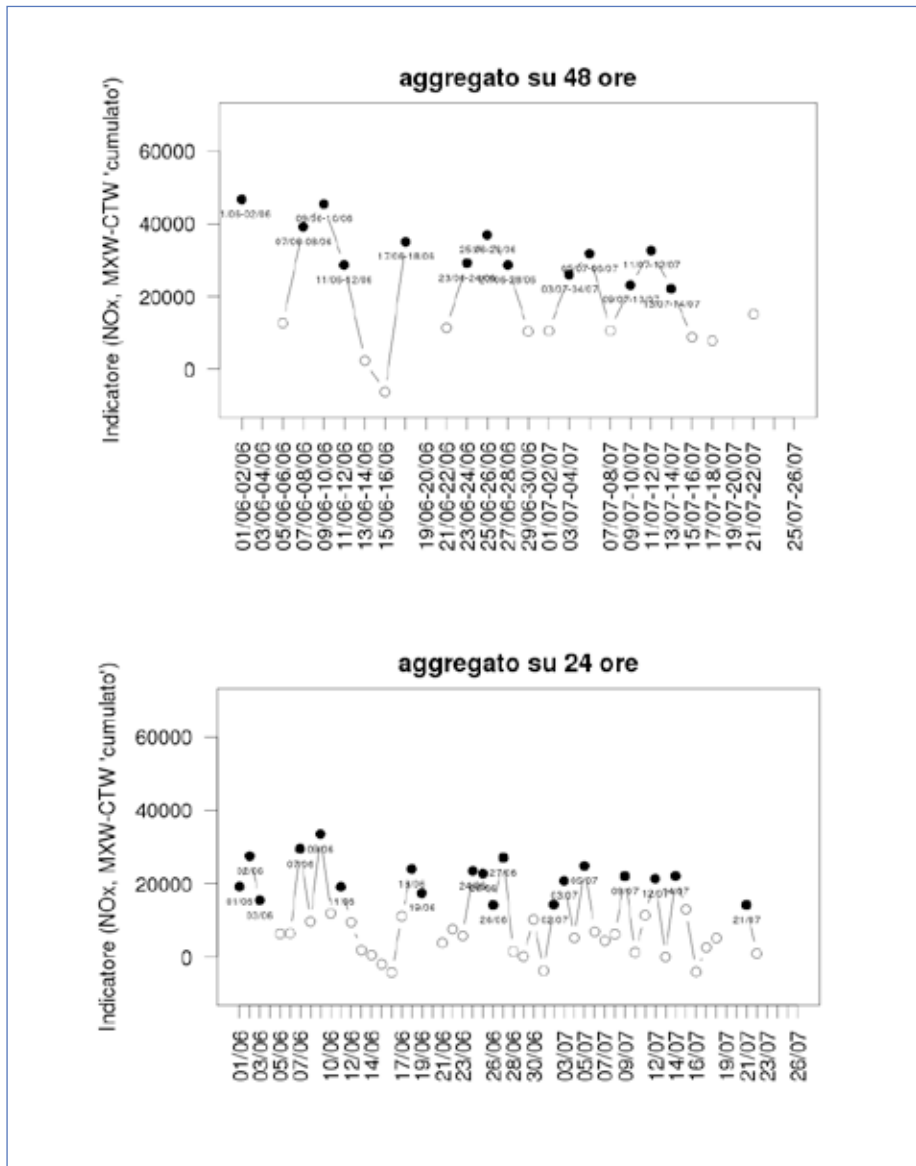
dove  $j$ =massimo di ricaduta dell’inceneritore e  $h$ =controllo di  $j$  secondo la procedura spiegata in §2.1.

1. Per il sito  $j$ , in totale si avranno  $K$  indicatori  $I_{hh,k}$  ordinati per cronologia, mano a mano che la campagna si svolge, per il periodo  $\Delta T = \sum_k hh$  ( $k=1, \dots, K$ ).

### Valori calcolati da simulazioni Lapmod dei Delta24 e Delta48 per MXW-CTW per le campagne S e W

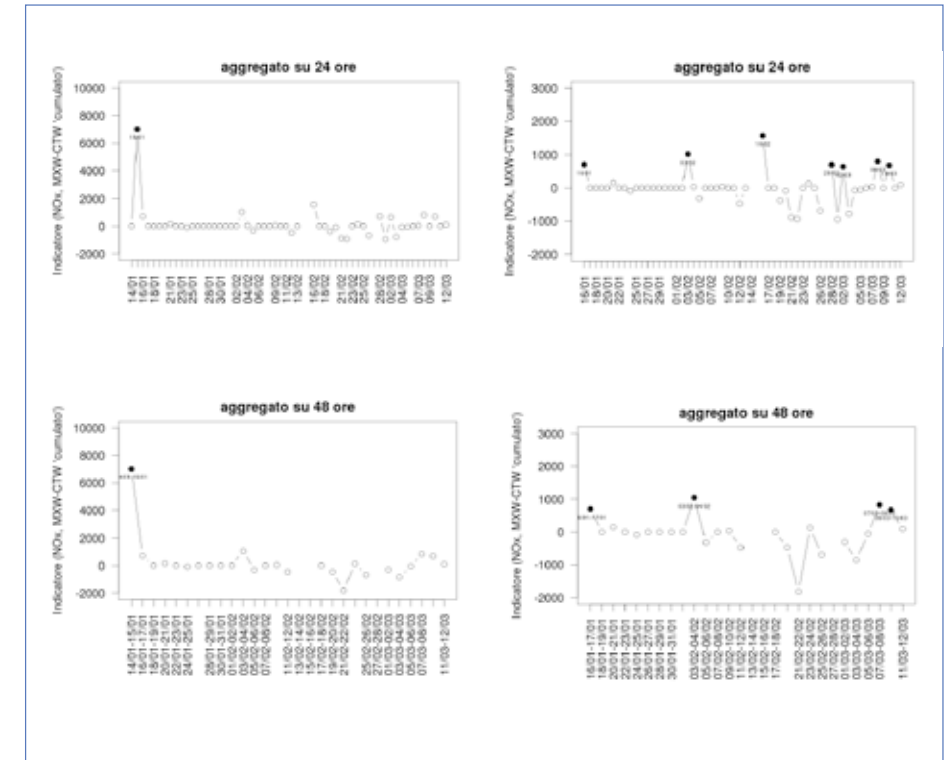
#### Delta24/48 Campagna S

**Fig. 1** Valori di a) Delta24 e b) Delta48 separati dicotomicamente nei due insiemi "critico", colore nero e "noncritico" colore bianco. L'algoritmo (Kaufman and Rousseeuw, 1990) è stato qui applicato all'insieme dei dati Delta sulla sola campagna S.



#### Delta24/48 Campagna W

**Fig. 2** Valori di a,b) Delta24 e c,d) Delta48 separati dicotomicamente nei due insiemi "critico", colore nero e "noncritico" colore bianco. L'algoritmo (Kaufman and Rousseeuw, 1990) è stato qui applicato all'insieme dei dati Delta sulla sola campagna W, in due passaggi: nel primo passaggio il cluster "critico" era formato da un solo elemento (15/1/2009 per Delta24 (a) e 15-16/1/2009 per Delta48 (c)). Il secondo passaggio è stato applicato solo sui rimanenti elementi. Si notino i valori dell'indicatore e si confrontino con quelli della campagna S. Tutti i valori sono espressi in ng/m<sup>3</sup>.



# 10 | Appendice D

## Gruppi di lavoro della Linea Progettuale 2 relativamente alle azioni di linea coinvolte nella realizzazione delle campagne di monitoraggio

### Organizzazione LP2

Azione	Responsabile	Ente
Az. 1 Linee Guida per la realizzazione della sorveglianza ambientale	Mauro Rossi	Arpa
Az. 2 Realizzazione del quadro conoscitivo delle emissioni in atmosfera relativo alle diverse sorgenti presenti nei territori oggetto di studio	Cristina Regazzi Mauro Rossi	Arpa
Az. 3 Applicazione del modello ADMS – URBAN alle aree della Regione Emilia – Romagna interessate dall’impatto degli inceneritori	Mauro Rossi	Arpa
Az. 4 Sviluppo di sistemi modellistici avanzati per la valutazione di situazioni complesse	Marco Deserti	Arpa
Az. 5 Campionamento di Aerosol per la speciazione ed il conteggio del numero di particelle rispetto alle loro dimensioni	Mauro Rossi	Arpa
Az. 6 Analisi chimico-fisiche relative ai campioni di Aerosol	Mauro Rossi	Arpa
Az. 7 Analisi ed elaborazioni dati e repostistica	Mauro Rossi	Arpa
Az. 8 Micrometeorologia e profili di concentrazione	Franco Prodi	CNR-ISAC
Az. 9 Monitoraggio avanzato relativo al contenuto in metalli pesanti e microelementi nel sistema acqua – suolo – pianta	Gilmo Vianello	DiSTA-CSSAS UniBo

### Azione 5

#### Campionamento di aerosol per la speciazione ed il conteggio del numero di particelle rispetto alle loro dimensioni

Nome e cognome	Servizio di appartenenza	Ruolo ricoperto nell’azione
<b>Mauro Rossi</b>	<b>Arpa-Sezione di Rimini</b>	<b>Responsabile Azione</b>
Vanes Poluzzi	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Claudio Maccone	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Linda Passoni	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Isabella Ricciardelli	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Arianna Trentini	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Fabiana Scotto	Arpa-CTR Ambiente e Salute	Collaboratore
Silvia Ferrari	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore

### Azione 6

#### Analisi chimico-fisiche relative ai campioni di aerosol

Nome e cognome	Servizio di appartenenza	Ruolo ricoperto nell’azione
<b>Mauro Rossi</b>	<b>Arpa-Sezione di Rimini</b>	<b>Responsabile Azione</b>
Valeria Biancolini	Arpa-Sezione di Reggio Emilia	Responsabile Attività 1 - Analisi gravimetriche e SEM
Marco Marchetti	Arpa-Sezione di Reggio Emilia	Collaboratore Attività 1
Monica Ascanelli	Arpa-Sezione di Ferrara	Responsabile Attività 2 - Analisi metalli
Francesco Venturini	Arpa-Sezione di Ferrara	Collaboratore Attività 2
Ivan Scaroni	Arpa-Sezione di Ravenna	Responsabile Attività 3 - Analisi microinquinanti organici
Patrizia Casali	Arpa-Sezione di Ravenna	Collaboratore Attività 3
Patrizia Castellari	Arpa-Sezione di Ravenna	Collaboratore Attività 3
Laura Tositti	UniBo Dipartimento Chimica	Responsabile Attività 4 - Analisi anioni e cationi
Daniela Baldacci	UniBo Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 4
Erika Brattich	UniBo Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 4
Silvia Parmeggiani	UniBo Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 4
Silvia Sandrini	UniBo Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 4
Sergio Zappoli	UniBo Dip. Chimica Fisica e In.	Responsabile Attività 5 - Analisi componente carboniosa
Milena Stracquadanio	UniBo Dip. Chimica Fisica e In.	Collaboratore Attività 5

Nome e cognome	Servizio di appartenenza	Ruolo ricoperto nell'azione
Barbara Fabbri	UniBo Dip. Chimica Fisica e In.	Collaboratore Attività 4
Francesco Dondi	UniFe Dipartimento Chimica	Responsabile Attività 5 - Analisi componente carboniosa
M. Chiara Pietrogrande	UniFe Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 5
Dimitri Bacco	UniFe Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 5
Maurizio Remelli	UniFe Dipartimento Chimica	Responsabile Attività 6 - Analisi componente idrosolubile
Antonella Pagnoni	UniFe Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 6
Elena Sarti	UniFe Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 6
Michele Giugliano Stefano Cernuschi	PoliMI-DIAR	Responsabili Attività 7 - Analisi mercurio gassoso
Ruggero Tardivo	PoliMI-DIAR	Collaboratore Attività 7
Stefano Polizzi	UniVe Dipartimento Chimica	Responsabile Attività 8 - Analisi TEM
Davide Cristofori	UniVe Dipartimento Chimica	Collaboratore Attività 8

## Azione 7

### Analisi ed elaborazioni dati e reportistica

Nome e cognome	Servizio di appartenenza	Ruolo ricoperto nell'azione
<b>Mauro Rossi</b>	<b>Arpa-Sezione di Rimini</b>	<b>Responsabile Azione</b>
Giovanni Bonafè	Arpa-Servizio IdroMeteoClima	Collaboratore
Claudio Maccone	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Fabiana Scotto	Arpa-CTR Ambiente e Salute	Collaboratore
Arianna Trentini	Arpa-CTR Aree Urbane	Collaboratore
Francesco Dondi	UniFe Dipartimento Chimica	Collaboratore
Luisa Pasti	UniFe Dipartimento Chimica	Collaboratore

**Mauro Rossi**, Chimico, dottore di Ricerca, specializzato in Metodologie chimiche di controllo e di analisi, è in Arpa Emilia-Romagna dal 2002 e ricopre il ruolo di Tecnico professionale esperto presso la Sezione provinciale di Rimini. Precedentemente si è occupato del Quadro conoscitivo della qualità dell'aria della provincia di Rimini e di altri progetti provinciali sulla qualità dell'aria nel gruppo Monitoraggio e valutazione aria e agenti fisici della Sezione. Nell'ambito del progetto Monitor ha ricoperto il ruolo di Responsabile della Linea progettuale 2, coordinando i gruppi di lavoro afferenti a tale linea.

**Luisa Pasti**, Dottore in Chimica all'Università di Ferrara dal 1989, Dottore di ricerca in Scienze Chimiche, ha svolto attività di ricerca in chemiometria (prof. D. L. Massart) presso la Vrije Universiteit Brussel dal 1996 al 1998 ed è Ricercatore di Chimica analitica presso la Facoltà di Scienze dell'Università di Ferrara. È autrice di oltre 40 lavori su riviste internazionali e di oltre 50 contributi a meetings scientifici nel campo della chimica analitica e della chemiometria. È membro della Società Chimica Italiana, Gruppo di Chimica Analitica e Green Chemistry. Nell'ambito del progetto Monitor ha fatto parte del gruppo di lavoro "Elaborazione statistica dei dati", di cui ha curato la parte statistica multivariata.

**Giovanni Bonafè**, laureato in Fisica all'Università di Bologna, è in Arpa Emilia-Romagna dal 2002 nel ruolo di Tecnico professionale esperto. Lavora nell'Unità di Meteorologia e modellistica di qualità dell'aria del Servizio IdroMeteoClima. Si occupa di applicazioni modellistiche per la valutazione e la previsione della qualità dell'aria in Emilia Romagna; coordina le campagne di misura micrometeorologiche di Arpa. Nell'ambito del progetto Monitor ha fatto parte dei gruppi di lavoro "Linee guida", "Modellistica Lapmod" e "Elaborazione statistica dei dati".

**Fabiana Scotto**, laureata in Scienze Statistiche ed Economiche, lavora in Arpa Emilia-Romagna dal 2001, prima presso la Struttura tematica di Epidemiologia ambientale e, a partire dal 2008, presso il Centro tematico regionale Aree urbane, dove si occupa di elaborazione statistica di dati di qualità dell'aria. Nell'ambito del progetto Monitor ha fatto parte del gruppo di lavoro "Campagne ambientali" e "Elaborazione statistica dei dati", di cui ha curato la parte statistica univariata e bivariata.

**Arianna Trentini**, Ingegnere per l'ambiente e il territorio, lavora in Arpa Emilia-Romagna dal 2007 presso il Centro tematico regionale Aree urbane. Precedentemente si è occupata di valutazione ambientale delle risorse idriche drenate dalla Variante di Valico, di reportistica sugli Ecosistemi urbani e di campionamenti dell'aria. Nell'ambito del progetto Monitor ha fatto parte del gruppo di lavoro "Campagne ambientali" e "Elaborazione statistica dei dati", collaborando per la parte statistica univariata e bivariata.

## Le ricadute degli inceneritori sull'ambiente Il monitoraggio nei pressi dell'Impianto del Frullo di bologna

Il volume raccoglie gli esiti delle attività sperimentali relative alla qualità dell'aria in prossimità dell'inceneritore del Frullo di Granarolo dell'Emilia (BO), svolte nell'ambito del progetto Monitor.

Il monitoraggio ambientale, le analisi chimiche sul particolato atmosferico e sul sistema acqua-suolo-pianta, le misure fisiche e le analisi statistiche dei dati hanno avuto il compito di aumentare la conoscenza della qualità dell'aria nelle zone circostanti gli impianti di incenerimento. A questo scopo sono stati valutati anche aspetti meno noti del particolato atmosferico, attraverso la ricerca di inquinanti e microinquinanti non monitorati per legge nei controlli di routine.

### Il progetto Monitor

Lo smaltimento dei rifiuti rappresenta una criticità delle società avanzate. La Regione Emilia-Romagna promuove un sistema integrato di gestione dei rifiuti, al fine di favorire la riduzione della produzione e della pericolosità degli stessi nonché il riutilizzo e il riciclaggio, e per incentivare l'impiego di idonee e moderne tecnologie, in modo da assicurare garanzie di elevata protezione dell'ambiente e di tutela della salute dei cittadini. Il progetto Monitor (Organizzazione di un sistema di sorveglianza ambientale e valutazione epidemiologica nelle aree circostanti gli impianti di incenerimento in Emilia-Romagna) è stato promosso dagli Assessorati Politiche per la salute e Ambiente e riqualificazione urbana della Regione Emilia-Romagna, in collaborazione con Arpa. Il progetto ha approfondito le conoscenze scientifiche sulla qualità e quantità delle sostanze emesse dagli impianti di incenerimento dei rifiuti e sul loro impatto sulla qualità dell'aria circostante; ha studiato altresì gli effetti sulla salute con indagini tossicologiche e ne ha stimato in termini epidemiologici la correlazione con l'esposizione a inceneritori.

ISBN 978-88-907370-1-5



9 788890 737015

monitor

quaderni

[www.monitor.it](http://www.monitor.it)

  
Monitoraggio degli inceneritori nel territorio dell'Emilia-Romagna