



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale
(ordinamento ex D.M. 270/2004) in
Scienze Ambientali

Tesi di Laurea magistrale

**Analisi di idrocarburi
policiclici aromatici in
campioni di particolato
atmosferico (PM_{2.5})
raccolti in diversi siti
all'interno della Regione
Veneto**

Laureanda

Caterina Bruno
Matricola 835734

Relatore

Prof. Bruno Pavoni

Correlatore

Dott. Gianni Formenton

Anno Accademico

2012 / 2013

INDICE

INDICE.....	2
1 INTRODUZIONE.....	4
1.1 Il Particolato atmosferico.....	6
1.1.2 Aerosol primario e secondario.....	7
1.1.3 Classificazione dimensionale delle particelle.....	9
1.2 Effetti del particolato atmosferico.....	13
1.2.1 Effetti sulla salute umana.....	14
1.3 La componente carboniosa.....	16
1.4 Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici.....	18
1.4.1 Modalità di formazione.....	19
1.4.2 Fonti di emissione.....	20
1.4.3 Proprietà e comportamento in atmosfera.....	22
1.5 Aspetto sanitario.....	25
1.6 Legislazione.....	28
1.6 Legislazione.....	28
1.6.1 Excursus storico.....	28
1.6.2 Normativa attuale.....	30
1.6.3 Legislazione sugli Idrocarburi policiclici aromatici (IPA).....	34
1.7 Obiettivi della tesi.....	35
2 AREA DI STUDIO.....	36
2.1 L'Europa.....	36
2.1.1 La Pianura Padana.....	37
2.1.2 Il Veneto.....	38
3 MATERIALI E METODI.....	41
3.1 Scelta dei siti di campionamento e del periodo di studio.....	41
3.2 Materiali utilizzati.....	41
3.3 Campionamento del PM _{2.5}	42
3.4 Quantificazione del PM _{2.5}	43
3.5 Analisi e quantificazione degli IPA.....	45
3.5.1 Quality Assurance/Quality Control (QA/QC).....	46
3.6 Dati automatici di inquinanti e centraline meteorologiche.....	47
3.7 Elaborazione dei dati.....	47
3.7.1 Rapporti diagnostici (Diagnostic Ratios DR).....	47
3.7.2 Contributi locali ed esterni.....	47
3.7.3 Analisi statistiche.....	48
3.7.4 Fattori di cancerogenicità e mutagenicità (BaP _{TEQ-MEQ}).....	49
4 RISULTATI E DISCUSSIONE.....	50
4.1 Andamento annuale del PM _{2.5} (1 aprile 2012 – 31 marzo 2013).....	50
4.2 Andamento del PM _{2.5} durante il periodo di studio considerato.....	52
4.3 Quantificazione degli IPA.....	56
4.3.1 Benzo[a]pirene.....	65
4.3.2 Rapporti diagnostici.....	68
4.4 Andamento temporale degli IPA in relazione ai dati meteorologici.....	70
4.4 Andamento temporale degli IPA in relazione ai dati meteorologici.....	70
4.5 Contributi locali.....	75
4.5.1 Rose dei venti.....	75
4.5.2 Trasporto a lunga distanza.....	79

4.6	Gli IPA e gli inquinanti atmosferici.....	84
4.7	Analisi statistiche	85
4.7.1	<i>Analisi della varianza</i>	85
4.7.2	<i>Indice di Pearson (r)</i>	87
4.8	Fattori di tossicità e mutagenicità equivalente (BaP _{TEQ} - BaP _{MEQ})	89
5	CONCLUSIONI	93
6	BIBLIOGRAFIA	95
7	APPENDICE.....	104
	Appendice 1	104
	Appendice 2.....	107
	RINGRAZIAMENTI	113

1 INTRODUZIONE

L'Enciclopedia della Scienza e della Tecnica Treccani definisce l'inquinamento come "la perturbazione degli equilibri di un ecosistema". L'inquinamento atmosferico è "l'accumulo nell'aria di sostanze inquinanti in concentrazioni tali da portare a una modificazione della composizione naturale dell'aria stessa. La presenza di tali sostanze può provocare danni temporanei o permanenti agli ecosistemi".

È sbagliato credere che l'inquinamento sia solamente un problema moderno, sviluppatosi a partire dal secolo scorso. Esso risale fin dai tempi in cui l'uomo utilizzava il fuoco per cucinare e per riscaldare le capanne (Colbeck and Lazaridis, 2010). Nel corso della storia la natura dell'inquinamento è cambiata evolvendosi fino a raggiungere le connotazioni attuali.

L'inquinamento atmosferico nelle aree urbane è comunemente noto come smog, parola che nasce dalla fusione di due parole inglesi: smoke (fumo) e fog (nebbia) (Sancini et al., 2012). Lo smog rappresenta un importante problema in molte aree del mondo (Manahan, 2000) e in particolare nei paesi in via di sviluppo come Brasile, Russia, India, Indonesia e Cina (Harrison and Hester, 2009). In queste aree si è assistito negli ultimi decenni a una rapida crescita della popolazione, dell'industria e a un enorme fenomeno di urbanizzazione che ha portato alla nascita di grandi aree metropolitane dette "megapoli". Al loro interno l'inquinamento rappresenta un grave problema sociale.

Nel 2010, il commissario europeo per l'ambiente, Janez Potočnik, ha affermato che "l'inquinamento atmosferico è un male per la nostra salute. Esso infatti determina una riduzione dell'aspettativa di vita di una persona compresa tra gli otto mesi in media fino ai due anni o più nelle città e nelle regioni più inquinate." Leggendo i dati ottenuti dal progetto Aphekom (sugli impatti dell'inquinamento sulla salute), co-finanziato dalla Commissione europea, si osserva che l'inquinamento atmosferico provoca in Europa una riduzione dell'aspettativa di vita pari circa a 8.6 mesi a persona (European Environmental Agency, EEA, 2013).

Oltre alle ricadute sanitarie e ambientali, è opportuno evidenziare come l'inquinamento atmosferico ponga problematiche di carattere economico.

È stato, infatti, stimato che nel 2009 l'inquinamento atmosferico prodotto dai 10000 maggiori impianti industriali presenti in Europa (che forniscono i dati relativi alle concentrazioni dei diversi inquinanti emessi in atmosfera al Registro Europeo delle emissioni e dei trasferimenti di sostanze inquinanti) ha avuto un costo pro capite di circa 220-300 euro, per un totale di 102-169 miliardi. Questo dato è stato ottenuto mediante l'uso di specifici modelli economici che hanno preso in considerazione i costi sanitari causati dall'inquinamento e quelli legati alla minore resa dei raccolti agricoli e ai danni a certi materiali (EEA, 2013).

Le iniziative internazionali per ridurre l'inquinamento atmosferico richiedono la partecipazione di tutti: paesi sviluppati e in fase di sviluppo (Akimoto, 2003). L'insieme di queste azioni può portare benefici multipli e una migliore qualità dell'aria in futuro (EEA, 2013).

1.1 Il Particolato atmosferico

Recenti studi affermano che ogni anno nel mondo si registrano circa 2 milioni di casi di morte prematura a causa dell'inquinamento atmosferico. Il principale responsabile è il particolato atmosferico (PM) (Harrison and Hester, 2009).

I termini particolato atmosferico (*Particulate Matter, PM*) e aerosol vengono spesso usati come sinonimi, quando invece si riferiscono a concetti differenti. L'aerosol, infatti, è definibile come una sospensione di particelle fini solide e/o liquide in un gas (Prospero et al., 1983); il particolato atmosferico indica, invece, la sola componente solida (Dongarrà and Varrica, 2004). Il termine aerosol risale agli anni della Prima Guerra Mondiale ed è associato alla figura del Professore F.G. Donnon (Whytlaw-Gray et al., 1923), anche se la prima pubblicazione in merito è del 1920 a cura del Professore Schmauss (Colbeck and Lazaridis, 2010).

Le particelle in atmosfera presentano dimensioni che variano da alcuni decimi di millimetro a misure associabili alle strutture molecolari (da 0.1 nm a 0.1 mm). Quelle che hanno una grandezza compresa tra 1 nm - 10 µm si trovano normalmente in sospensione nell'aria vicino a industrie, autostrade e impianti per la produzione di energia (Manahan, 2000).

Il particolato atmosferico è una miscela complessa di diverse classi di composti (Daisey, 1980), provenienti da una grande varietà di fonti (Colbeck and Lazaridis, 2010). È costituito quantitativamente da più di 100 composti (Manahan, 2000), di natura organica e inorganica. Tra i principali costituenti ci sono solfati, nitrati, ammonio, cloruri, carbonio elementare (EC) e carbonio organico (OC), materiale crostale e biologico e composti organici come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) (Dallarosa et al., 2008; Harrison and Hester, 2009).

I principali elementi in tracce ($< 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) presenti nel particolato sono: Al, Ca, C, Fe, K, Na e Si. In minore quantità troviamo Cu, Pb, Ti, Zn e a concentrazioni ancora più basse sono presenti ad esempio, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Li, Mn, Ni. La componente ionica presente nel particolato include Cl^- , NO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . Questi ioni caratterizzano in buona parte la frazione grossolana, mentre, SO_4^{2-} e NH_4^+ sono rinvenibili nella frazione fine (Seinfeld and Pandis, 2006).

Questi elementi possono avere carattere naturale o antropico. Le più importanti *fonti naturali* sono:

- l'erosione dei suoli e la degradazione delle rocce: fenomeni meccanici che producono polveri che poi vengono sollevate dal vento (Molinaroli and Masiol, 2006);
- lo spray marino: contenente minuscole goccioline di sale e sostanze disciolte che si sono formate in seguito alla rottura di bolle dall'aria a livello della superficie del mare (Chester et al., 1993; Prospero et al., 1983);
- i vulcani: emettono cenere vulcanica e vapori che poi tendono a condensare salendo in quota (Prospero et al., 1983);
- la biosfera: fornisce composti organici in seguito a fenomeni di incendio di biomassa o di rilascio da parte di organismi viventi;
- lo spazio (come materiale di origine cosmica e atmosferica) (Colbeck and Lazaridis, 2010).

Le *fonti antropiche*, invece, fanno riferimento all'uso di combustibili fossili per la generazione di energia, all'incenerimento dei rifiuti, al riscaldamento domestico, al traffico veicolare, ai processi di estrazione mineraria, alla produzione di sostanze chimiche e all'utilizzo di antiparassitari, erbicidi e pesticidi (Colbeck and Lazaridis, 2010; Molinaroli and Masiol, 2006).

1.1.2 Aerosol primario e secondario

L'aerosol viene suddiviso in due categorie, primario e secondario, a seconda della sua origine. L'aerosol primario è costituito da particelle, sia fini che grossolane, immesse direttamente in atmosfera. Queste particelle derivano dalla disgregazione e dalla sospensione di materiale sollevato dal vento, come il sale del mare, la polvere del suolo, e materiale biologico. Un particolare ed importante tipo di particelle primarie sono le particelle di fuliggine formatesi in seguito a combustione (Raes et al., 2000).

L'aerosol secondario, invece, è formato quasi completamente da particelle fini che si generano in seguito a reazioni di ossidazione e/o trasformazioni di sostanze

gassose presenti in atmosfera come ossidi di zolfo (SO_x), ossidi di azoto (NO_x), ammoniaca (NH₃) e Composti Organici Volatili (COV) o di particolato stesso (Seinfeld and Pandis, 2006).

Il particolato secondario è distinto in particolato secondario inorganico (SIA), principalmente costituito da solfato (SO₄²⁻), nitrato (NO₃⁻) e ammonio (NH₄⁺) e particolato secondario organico (SOA), che si forma a partire dall'ossidazione dei COV (Squizzato et al., 2012).

La composizione delle particelle di aerosol non è immutabile, ma può subire trasformazioni in atmosfera a causa di processi chimici e fisici. Questi cambiamenti possono avere effetti diretti sulla reattività delle particelle stesse, sul loro grado di interazione con la radiazione solare e sul loro tempo di vita (Harrison and Hester, 2009). I processi che possono subire le particelle sono molteplici: diffusione, coagulazione per formare particelle di dimensioni maggiori, deposizione secca (trasferimento diretto sulla superficie terrestre senza l'aiuto di alcun fattore) o sedimentazione, precipitazione ad opera di goccioline d'acqua (scavenging), reazioni con gas atmosferici (Manahan, 2000). La sedimentazione e il dilavamento sono i principali fenomeni che rimuovono le particelle presenti in atmosfera. A tal proposito è opportuno fare riferimento alla legge di Stokes per determinare la velocità di sedimentazione di ciascuna particella, a seconda delle sue dimensioni e della densità. Tutti i processi a cui vanno incontro le particelle, e quindi l'aerosol, inducono un cambiamento a livello morfologico, chimico-fisico e termodinamico. Di qui la possibilità, avallata da diversi studiosi, di descrivere l'aerosol "come un continuum dinamico le cui proprietà cambiano in funzione della distanza dal punto di emissione" (Chester, 2000; Prospero et al., 1983).

Normalmente la forma delle particelle disperse in atmosfera è irregolare. Tuttavia, dato che è più semplice descrivere i processi per particelle sferiche, è stato introdotto il concetto di diametro equivalente (diametro aerodinamico = D_{ae}). Esso indica il diametro di una particella sferica avente densità unitaria ($\rho_p = 1 \text{ g cm}^{-3}$) e velocità di sedimentazione pari a quella della particella non sferica considerata a parità di condizioni di temperatura, umidità e pressione (Manahan, 2000). L'unità di misura utilizzata per determinare il diametro delle particelle areodisperse con densità, forme e dimensioni diverse tra loro è il diametro della massa mediana (*mass median diameter*, MMD). L'MMD corrisponde al diametro di una particella

sferica avente densità pari a uno e diametro corrispondente a quello posseduto dal 50% e più della distribuzione delle particelle (Manahan, 2000).

1.1.3 Classificazione dimensionale delle particelle

Le particelle areodisperse in atmosfera possono essere classificate in modi diversi a seconda delle loro dimensioni. Prendendo come riferimento il diametro aerodinamico, esse vengono comunemente suddivise in tre classi dimensionali. Per convenzione possiamo distinguere tre classificazioni in base al diametro aerodinamico:

1. nuclei di Aitken, moda di accumulazione e modalità coarse;
2. particelle ultrafini, fini e grossolane;
3. PTS, PM₁₀ e PM_{2.5}.

Il primo approccio è stato studiato da molti autori (Colbeck and Lazaridis, 2010; Harrison and Hester, 2009; Raes et al., 2000). È definito approccio modale ed è basato sull'individuazione delle mode nella distribuzione granulometrica in relazione ai meccanismi di formazione.

Sulla base di esso le particelle atmosferiche vengono comunemente suddivise in tre classi dimensionali (o modalità) (Colbeck and Lazaridis, 2010, 2010; Harrison and Hester, 2009; Raes et al., 2000; Seinfeld and Pandis, 2006):

- *nuclei di Aitken*: comprende tutte le particelle con diametro compreso tra 0.01-0.1 μm ;
- *moda di accumulazione*: comprende tutte le particelle con diametro tra 0.1-2.5 μm ;
- *modalità coarse o frazione grossolana*: comprende tutte le particelle aventi diametro > 2.5 μm .

Queste tre classi sottendono, inoltre, alla distinzione delle particelle in ultrafini, fini e grossolane che costituiscono i criteri di riferimento del secondo approccio precedentemente citato.

La distribuzione tri-modale è fortemente influenzata dai meccanismi di formazione e di rimozione delle particelle. I *nuclei di Aitken* o particelle ultrafini, sono generalmente costituiti dai prodotti della nucleazione omogenea di vapori sovra saturi, quali SO₂, NH₃, NO_x e prodotti della combustione. Queste particelle sono diventate oggetto di molti studi poiché, date le loro piccole dimensioni, possono potenzialmente provocare maggiori effetti sulla salute umana in quanto sono in grado di penetrare più profondamente nella struttura polmonare/alveolare (Harrison and Hester, 2009; Marconi, 2003; World Health Organization, 2013).

Le *particelle fini*, invece, si formano in seguito a processi di coagulazione di particelle ultrafini e/o attraverso processi di conversione gas/particella (nucleazione eterogenea), oppure per condensazione di gas su particelle preesistenti nell'intervallo di accumulazione. I maggiori costituenti di queste particelle nelle aree industrializzate sono: i solfati, i nitrati, lo ione ammonio, il carbonio elementare ed il carbonio organico e alcuni metalli in traccia. Oltre a questi elementi si trovano anche particelle di origine biologica (spore fungine, batteri, lieviti, pollini e virus). Le particelle fini possono rimanere in atmosfera diversi giorni e possono subire trasporto anche su lunga distanza. La causa di questo loro "comportamento" è data dal fatto che da un lato sono troppo piccole per sedimentare e dall'altro sono troppo grandi per formare particelle più grandi (Manahan, 2000; Marconi, 2003; Molinaroli and Masiol, 2006). Il nome di questo gruppo di particelle (*accumulation mode*) deriva infatti dal fatto che esse sono più difficili da rimuovere e per questo motivo tendono ad accumularsi (Seinfeld and Pandis, 2006).

Le *particelle grossolane*, infine, hanno origine da processi meccanici naturali o antropici (macinazione, erosione o risospensione meccanica o da parte del vento). Si, Al, Ca, Fe, Mn, Na, Sr, e K sono alcuni dei principali costituenti (Marconi, 2003). Essendo relativamente grandi, queste particelle possiedono una velocità di sedimentazione sufficientemente alta da permettere loro di uscire dall'atmosfera in tempi brevi (Seinfeld and Pandis, 2006). In figura 1 è raffigurato uno schema relativo alla distribuzione granulometrica dell'aerosol basato sui processi di formazione e di rimozione dall'atmosfera.

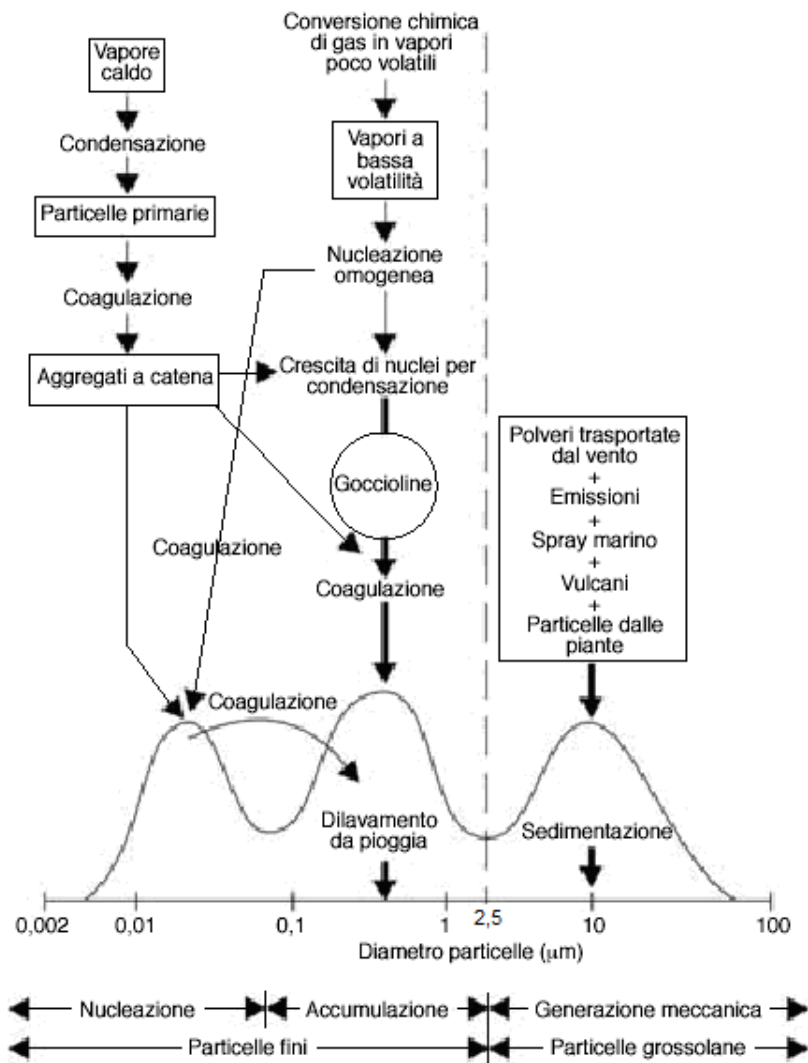


Figura 1: Distribuzione dimensionale dell'aerosol basata sui processi di formazione e di rimozione dall'atmosfera (modificata da Marconi, 2003)

In termini quantitativi le particelle fini (con $D_{ae} < 1 \mu\text{m}$) hanno una concentrazione in atmosfera compresa tra 10-10.000 particelle cm^{-3} , mentre quelle che superano 1 μm di diametro hanno una concentrazione minore di 10 particelle cm^{-3} . Le particelle con $D_{ae} < 2,5 \mu\text{m}$ rappresentano, in termini percentuali, oltre il 95% delle particelle totali; quelle di dimensioni maggiori (D_{ae} tra 5-50 μm), essendo più pesanti, costituiscono la maggior parte della massa del particolato presente in ambiente urbano (Marconi, 2003).

Il terzo e ultimo approccio suddivide le particelle in:

- **PTS** (particelle totali sospese): si riferisce all'insieme di tutte le particelle con diametro $< 100 \mu\text{m}$ sospese in atmosfera;
- **PM₁₀**: è la frazione di particolato raccolta da un sistema di campionamento tale per cui le particelle con diametro aerodinamico uguale a $10 \mu\text{m}$ sono campionate con efficienza del 50%;
- **PM_{2.5}**: è la frazione di particolato raccolta da un sistema di campionamento tale per cui le particelle con diametro aerodinamico uguale a $2.5 \mu\text{m}$ sono campionate con efficienza del 50% (Marconi, 2003).

Da un punto di vista medico il PM₁₀ e il PM_{2.5} rappresentano rispettivamente la frazione inalabile e la frazione respirabile del particolato atmosferico. Con il termine PM₁₀ vengono indicate tutte le particelle con diametro aerodinamico $< 10 \mu\text{m}$, in grado di penetrare nel tratto respiratorio superiore (naso e laringe) fino a raggiungere la regione toracica. Il PM_{2.5}, invece, comprende tutte le particelle aventi diametro aerodinamico inferiore a $2.5 \mu\text{m}$. Esso rappresenta la frazione respirabile del particolato, capace di raggiungere le vie aeree non ciliate (alveoli polmonari) trasportando una miscela eterogenea di composti chimici primari o derivati. Tale parametro ha acquisito negli ultimi anni una notevole importanza nella valutazione della qualità dell'aria, soprattutto in relazione agli aspetti sanitari ad esso associati (ARPAV, 2012). A queste categorie se ne è aggiunta recentemente una nuova che comprende le particelle ancora più fini, con diametro $< 0.1 \mu\text{m}$, a cui è stato attribuito il nome di particelle ultrafini (UF) (Englert, 2004; Oberdörster et al., 2005). La figura 2 mostra le diverse frazioni che compongono il particolato atmosferico.

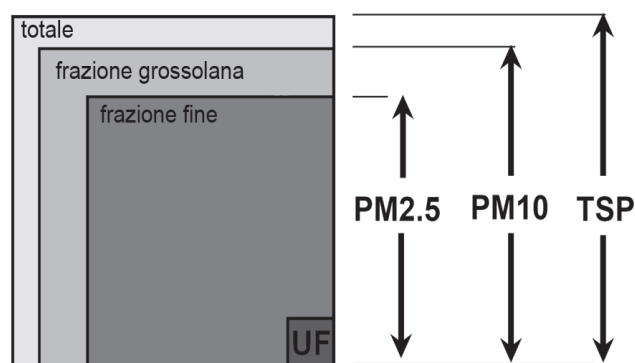


Figura 2: Rappresentazione delle diverse frazioni di particolato atmosferico (Englert, 2004)

1.2 Effetti del particolato atmosferico

Le particelle di aerosol giocano un ruolo importante in atmosfera e sono in grado di provocare numerosi effetti. L'entità del danno è strettamente correlata alla composizione chimica delle particelle e alle loro dimensioni, oltre che alla loro concentrazione in atmosfera.

In particolare, le particelle atmosferiche sono in grado di diffondere (scattering) e intercettare la luce, causando così una riduzione e una distorsione della visibilità. Le proprietà di intercettare e diffondere la luce sono trascurabili nel caso di particelle fini, mentre diventano più significative all'aumentare del diametro delle particelle. La riduzione di visibilità è più accentuata nei periodi caratterizzati da un alto grado di inquinamento (Deng et al., 2008) e nelle aree densamente popolate e industrializzate.

L'impatto diretto e indiretto sul clima dipende dal carico totale di aerosol nella colonna atmosferica, dalla sua distribuzione verticale (Colbeck and Lazaridis, 2010) e dalla sua composizione chimica (Han et al., 2012). Il particolato, a seconda delle particelle che lo compongono, può avere un effetto di riscaldamento o di raffreddamento su scala locale e globale. Il nerofumo, ad esempio, risultante dalla combustione incompleta di combustibili, assorbe la radiazione solare e quella infrarossa, determinando un effetto di riscaldamento. Le particelle di azoto o zolfo, invece, riflettono l'energia solare e determinano un effetto di raffreddamento. L'EEA ha rilevato che, i depositi di nerofumo nell'Artico hanno ridotto l'albedo inducendo così il nostro pianeta a trattenere una quantità maggiore di calore e determinando, di conseguenza, la riduzione dell'estensione delle superfici ghiacciate (EEA, 2013).

Le polveri sospese costituiscono superfici attive per molte reazioni chimiche in fase eterogenea e fungono da nuclei di condensazione attorno cui condensano molte goccioline d'acqua (Lohmann and Feichter, 2005). Così facendo favoriscono la formazione di nubi e nebbie e il verificarsi di fenomeni di pioggia acida (Larsen et al., 2006). Le nubi hanno la capacità di riflettere la luce solare e, allo stesso tempo, sono in grado di assorbire la radiazione infrarossa proveniente dalla superficie terrestre, contribuendo così al riscaldamento del pianeta (Marconi, 2003). Gli aerosol antropogenici sono in grado di aumentare la riflettività delle nubi, causando

un raffreddamento del clima e influenzare dunque il bilancio globale della radiazione (Penner et al., 2004).

Il particolato inoltre può causare danni ai circuiti elettrici e ostacolare il processo naturale di fotosintesi nelle piante. Depositandosi sulla superficie fogliare delle piante, crea una patina che scherma la luce, impedisce i processi naturali e produce il danneggiamento dei tessuti vegetali. In maniera altrettanto significativa contribuisce anche ai fenomeni di erosione e corrosione dei materiali, dei beni architettonici e archeologici; l'entità del danno è strettamente correlata alla composizione chimica del particolato e al tasso di umidità atmosferica.

1.2.1 Effetti sulla salute umana

Il particolato rappresenta un inquinante pericoloso e il suo potenziale impatto sulla salute umana è stato unanimemente riconosciuto (Gualtieri et al., 2009). Ogni frazione di particolato possiede un proprio livello di tossicità. I danni maggiori sono legati alle particelle con diametri minori, capaci di penetrare più in profondità nel sistema respiratorio. Il particolato ultrafine ($D_{ae} < 100 \text{ nm}$), infatti, possiede un'elevata tossicità per unità di massa, che aumenta al diminuire delle dimensioni delle particelle (Harrison and Yin, 2000). Gli effetti dipendono da una serie di fattori: dimensione e natura chimica delle particelle, concentrazioni atmosferiche, aree geografiche, stagioni e periodi temporali, persone. In generale gli effetti sulla salute risultano suddivisi in due categorie: problemi di natura respiratoria e cardiaca. L'inalazione di inquinanti atmosferici può provocare irritazioni, infiammazioni e disturbi allergici nel tratto tracheo-bronchiale, sviluppare e intensificare gli episodi di asma. Possono, invece, essere ascrivibili al particolato le anomalie a livello di frequenza cardiaca, pressione sanguigna, tono vascolare e reattività, coagulazione del sangue e aterosclerosi. Studi recenti hanno evidenziato che le particelle con diametri inferiori possono essere direttamente trasportate al sistema vascolare e cardiaco, inducendo aritmie e riducendo la contrattilità cardiaca e del flusso coronarico (Simkhovich et al., 2008). Nei casi più critici può indurre la nascita di neoplasie e cancro ai polmoni (World Health Organization, 2013). Le persone più a rischio sono i bambini, gli anziani, i diabetici e le persone con malattie cardiovascolari e/o respiratorie preesistenti. Ad oggi non vi è alcuno contributo

scientifico che suggerisca un livello di sicurezza di esposizione o una soglia sotto la quale non si verificano effetti negativi sulla salute.

Il sistema respiratorio, dal canto suo, possiede dei meccanismi di difesa contro le sostanze estranee, che, a loro volta, possono danneggiarlo in misura più o meno critica. Le vie aeree superiori sono rivestite da una mucosa, formata da cellule cigliate che secernono muco. Le ciglia delle cellule si muovono in modo coordinato e così facendo favoriscono il trasporto delle particelle attaccate al muco verso la cavità orale, dove vengono inghiottite. In caso di forte irritazione la secrezione delle particelle è facilitata dalla contrazione della muscolatura dei bronchi che induce una maggiore secrezione di muco e provoca la tosse. Negli alveoli, cioè la parte più profonda dei polmoni, la funzione di ripulitura non è più svolta dalle cellule cigliate, ma da altre cellule chiamate macrofagi. Queste sono capaci di inglobare e smaltire le sostanze nocive e i resti di cellule distrutte (Marconi, 2003).

Questo lavoro di tesi ha preso in considerazione la frazione fine, il PM_{2.5}, che, date le piccole dimensioni, è in grado di penetrare più in profondità nel sistema respiratorio e rimanervi anche per lunghi periodi prima di essere rimosso. Il PM_{2.5} è più pericoloso del PM₁₀ in quanto ad esso è associato un gran numero di particelle cancerogene e/o mutagene come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) (Harrison and Yin, 2000).

L'esposizione al PM_{2.5} è associata ad una diminuzione della frequenza cardiaca. I diversi livelli di PM_{2.5} determinano l'incremento della pressione sistolica e diastolica e risultano responsabili dell'aumento di calcificazione nelle arterie coronarie (trombi) con conseguente rischio di aterosclerosi (Simkhovich et al., 2008). È stato inoltre osservato che un'esposizione prolungata alle polveri sottili può creare problemi alla nascita e malattie respiratorie nei bambini. Il rapporto pubblicato dalla OMS "Rassegna delle prove sugli aspetti sanitari dell'inquinamento atmosferico" suggerisce un possibile collegamento tra l'inalazione di polveri sottili e lo sviluppo neurologico, le funzioni cognitive e il diabete e rafforza il nesso di causalità tra PM_{2.5} e morti cardiovascolari e respiratorie. Un recente studio condotto in Europa, infatti, ha evidenziato una stretta relazione tra l'esposizione umana al particolato e l'incidenza di cancro al polmone, in particolare adenocarcinoma (Raaschou-Nielsen et al., 2013).

1.3 La componente carboniosa

La componente carboniosa presente nel particolato atmosferico si attesta su percentuali che vanno dal 10% al 40% del PM₁₀ e/o PM_{2.5} (Hou et al., 2011).

Il carbonio presente nel particolato, carbonio totale (TC), può essere suddiviso in tre grandi componenti: (a) carbonio organico (OC): materiale di dispersione che contiene carbonio associato a idrogeno; (b) carbonio elementare (EC) o carbonio nero (BC): materiale che assorbe la luce con una struttura cristallina simile alla grafite; (c) carbonio sotto forma di carbonato (CC) (Castro et al., 1999; Sánchez de la Campa et al., 2009; Schauer, 2003).

Il carbonio organico (OC) può avere origine sia primaria che secondaria. Può essere immesso direttamente in atmosfera da fonti geologiche o naturali o per combustione e si presenta spesso associato ad altri composti organici. Per via secondaria può formarsi in seguito alla condensazione di prodotti generati dalla foto-ossidazione di specie organiche volatili (COV). In molte aree del mondo, l'OC rappresenta il 10-50% della massa totale di aerosol (Seinfeld and Pandis, 2006). Un terzo circa della massa totale di PM_{2.5} a Pechino è costituita da carbonio organico (OC) (Wang et al., 2008). L'OC può contenere composti organici potenzialmente mutageni e cancerogeni (come ad esempio IPA e PCB) e quindi avere un impatto negativo sulla salute umana (Hou et al., 2011).

Il carbonio elementare (EC) è definito in chimica come un materiale carbonioso incapace di volatilizzare al di sotto di una certa temperatura, solitamente pari a 550 °C (Seinfeld and Pandis, 2006). Ha origine esclusivamente primaria, e si forma solo durante la combustione incompleta di materiale organico contenente carbonio (Castro et al., 1999; Hitzenberger and Tohno, 2001). Il CE ha un tempo di permanenza in atmosfera di circa 6 giorni e può essere trasportato per centinaia o migliaia di chilometri di distanza dal luogo di origine (Husain et al., 2007).

Il CC, infine, rappresenta al massimo il 5% del carbonio totale ed è costituito da composti di origine crostale e, nella fattispecie, da specie carbonatiche quali CaMg(CO)₂, CaCO₃, MgCO₃, Na₂CO₃ (Seinfeld and Pandis, 2006).

La frazione carboniosa presente nel particolato ha effetti riconosciuti sulla visibilità, il clima e la salute umana (Wang et al., 2008). Il carbonio elementare (CE), in particolare, ha un ruolo di primo piano nella riduzione della visibilità. Esso infatti assorbe una grande quantità di energia (Hou et al., 2011) ed è in grado di ridurre la visibilità di circa il 20% (Deng et al., 2008).

1.4 Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) sono una classe di inquinanti organici, costituiti da due o più anelli aromatici fusi insieme, interamente composti da atomi di carbonio e idrogeno (Baek et al., 1991; Ravindra et al., 2008; World Health Organization, 2000).

Data la loro ampia diffusione in ambiente sono considerati composti ubiquitari. Essi infatti sono presenti in aria, acqua, suolo e sedimenti, generalmente a livello di tracce (Harrison and Hester, 2009). Gli IPA possiedono caratteristiche specifiche quali: bassa tensione di vapore (10^{-4} e 10^{-11} atm) e bassa solubilità in acqua, alto carattere lipofilo, elevata reattività in atmosfera e note capacità mutagene e/o cancerogene. L'insieme di tutte queste proprietà li rende potenti inquinanti anche a basse concentrazioni (Barrado et al., 2012).

Sono tra i primi inquinanti riconosciuti come sospetti cancerogeni dall'Agencia Internazionale di Ricerca sul Cancro (IARC) e dall'Unione Europea (UE). Il benzo[a]pirene (BaP) è, al momento, l'unico cancerogeno identificato come tale a livello ufficiale (Tarantini et al., 2009). Nel 2009, l'Agencia per le Sostanze Tossiche (ATSDR) ha classificato gli IPA come sostanze tossiche persistenti (TPS). L'Environmental Protection Agency (EPA), tenuto conto del loro impatto negativo sull'ambiente e sulla salute, ha individuato 16 IPA come inquinanti prioritari.

In questo studio sono stati considerati otto congeneri (Fig. 3): benz[a]antracene e crisene [$C_{18}H_{12}$], benzo[b]fluorantene, benzo[j]fluorantene, benzo[k]fluorantene [$C_{20}H_{12}$], indeno[1,2,3-cd]pirene [$C_{22}H_{12}$] e dibenzo[a,h]antracene [$C_{20}H_{14}$].

Sono particolarmente importanti per il loro grado di tossicità e per la spiccata tendenza ad associarsi al particolato.

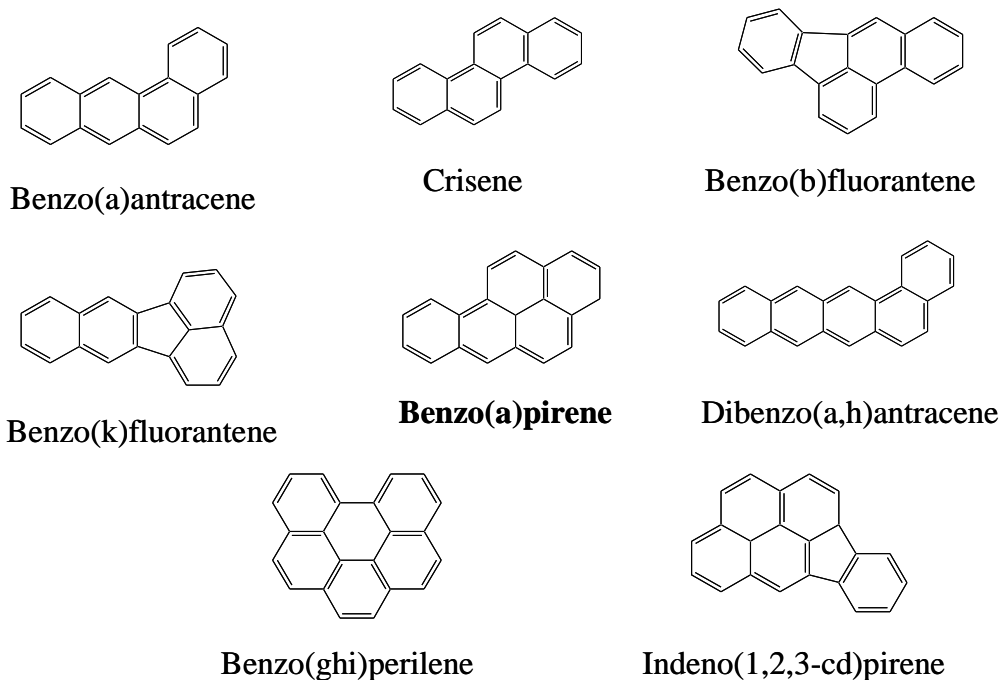


Figura 3: Congeneri di IPA analizzati in questo studio

In tabella 1 sono riportati gli otto congeneri studiati nel progetto di tesi e le relative classificazioni secondo l'EPA e lo IARC.

Tabella 1: Classificazione EPA e IARC degli otto congeneri studiati

IPA	Inquinanti prioritari secondo l'EPA	Classificazione IARC	Effetto
Benzo[a]antracene	X	2B	Possibile cancerogeno
Crisene	X	2B	Possibile cancerogeno
Benzo[b]fluorantene	X	2B	Possibile cancerogeno
Benzo[k]fluorantene	X	2B	Possibile cancerogeno
Benzo[a]pirene	X	1	Cancerogeno
Dibenzo[a,h]antracene	X	2A	Probabile cancerogeno
Benzo[ghi]perilene	X	3	Non classificabile come cancerogeno
Indeno[1,2,3-cd]pirene	X	2B	Possibile cancerogeno

1.4.1 Modalità di formazione

Gli IPA hanno origine dalla combustione incompleta di materiale organico, carbone, petrolio, gas, legna, rifiuti (Manahan, 2000). Si formano anche durante le fasi di essiccazione, affumicatura e cottura di diversi prodotti alimentari (cereali, carne e verdure alla griglia), inducendo eventuale bioaccumulo nella catena alimentare (Brasseur et al., 2007). La produzione degli IPA avviene in condizioni di carenza di ossigeno mediante meccanismi di pirosintesi (Fig. 4) e pirolisi. Quando la

temperatura supera i 500°C i legami carbonio-idrogeno (C-H) e carbonio-carbonio (C-C) si rompono, formando radicali liberi. Questi ultimi si combinano con l'acetilene, che, a sua volta, si condensa creando strutture aromatiche ad anello molto resistenti alla degradazione termica. La tendenza degli idrocarburi a originare IPA attraverso il processo di pirosintesi varia a seconda dei composti: aromatici > ciclo olefine > olefine > paraffine (Manahan, 2000).

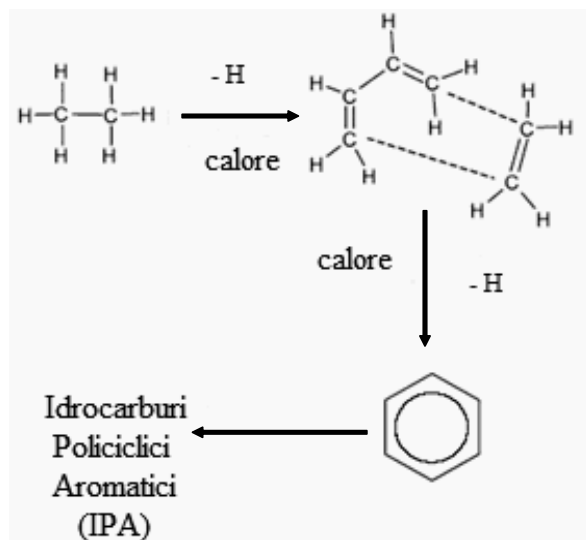


Figura 4: Pirosintesi degli IPA a partire dall'etano (modificato da Manahan, 2000)

1.4.2 Fonti di emissione

Gli IPA possono derivare da fonti naturali, come gli incendi e le eruzioni vulcaniche, e da fonti antropiche. Tra le fonti naturali vengono distinte tre principali vie di formazione (Ravindra et al., 2008):

- pirolisi di materiale organico ad alte temperature;
- diagenesi di sostanza organica a bassa-moderata temperatura per formare combustibili fossili;
- biosintesi diretta ad opera di microbi e piante.

Alcuni studiosi parlano anche di sorgenti cosmiche, con riferimento alle rocce meteoritiche come, ad esempio, le condriti carboniose (Halasinski et al., 2005; Sagan et al., 1993). Gli IPA, in questo caso, si formerebbero mediante processi ad alte temperature o potrebbero derivare dall'alterazione termica di composti alifatici preesistenti.

Tra le sorgenti antropiche si possono distinguere due categorie:

- fonti “fisse o statiche”: riscaldamento domestico, attività industriali, incenerimento dei rifiuti, produzione di energia elettrica, attività agricole (Baek et al., 1991; Ravindra et al., 2008; Sram et al., 2011);
- fonti “mobili”: legate alle emissioni di veicoli.

All'interno della prima categoria vanno distinte tre fonti principali:

- domestica: le emissioni sono associate all'utilizzo di carbone, legna, gas, petrolio o altre sostanze organiche, come il tabacco di sigaretta o la cottura di alimenti (Smith, 1993). La World Health Organisation (WHO) nel 2002, ha stimato che oltre il 75% delle persone in Cina, India e sud-est asiatico, e il 50-75% delle persone che vivono in Africa e Sud America usano abitualmente carbone, letame essiccato, legno e rifiuti agricoli per cucinare. La combustione parziale del carbone, caratterizzata da un rapporto idrogeno-carbonio < 1 , è la sostanza, che a parità di energia liberata, produce la maggiore quantità di IPA.
- Industriale: nel *PAHS Position Paper* si riporta che le emissioni sono associate alle industrie specializzate nella produzione di alluminio, carbone, cemento, petrolio, asfalto, bitume, incenerimento dei rifiuti, produzione di energia elettrica e calore (European Commission, 2001).
- Agricola: la combustione di biomassa vegetale all'aria aperta è una pratica molto comune nella preparazione dei campi e per lo smaltimento dei residui agricoli. In molti paesi vi sono politiche che regolano queste attività, ma ancora oggi, soprattutto nelle aree in via di sviluppo, queste pratiche sono ancora molto diffuse e determinano elevate concentrazioni di IPA in ambiente (Godoi et al., 2004; Ravindra et al., 2008).

Le fonti mobili, invece, sono legate alle emissioni generate dai veicoli: automobili, aerei, navi, treni e macchinari agricoli (Ravindra et al., 2008). Oltre ad esse vanno considerate anche le emissioni legate all'abrasione dei pneumatici in gomma e delle

pavimentazioni stradali in asfalto. La quantità di IPA emessa dai veicoli a motore dipende da una serie di fattori come, ad esempio, il tipo e la qualità del carburante usato, il motore, l'età del veicolo e la tipologia di guida. Alcuni studi hanno rilevato che, con un avvio a motore freddo, le emissioni di IPA di un veicolo a benzina sono dieci volte superiori a quelle relative a un veicolo diesel, che invece produce più particolato (Devos et al., 2005). L'uso di una miscela povera (caratterizzata da poco combustibile e molta aria) e di catalizzatori ossidativi favorisce la riduzione delle concentrazioni di IPA nei gas di scarico. Oltre alle automobili, al giorno d'oggi, data la grande quantità di carburante utilizzata e l'ampia diffusione del traffico aereo, sta crescendo l'interesse relativamente alle concentrazioni di IPA derivanti dagli aeromobili (Deng et al., 2008).

In ambiente urbano le alte concentrazioni di IPA sono quasi interamente attribuite al traffico veicolare e al riscaldamento domestico (Barrado et al., 2012). In Cina, ad esempio, è stato stimato che le concentrazioni di benzo[a]pirene emesse dalle automobili sono quattro volte superiori alla frazione media generata da tutte le altre fonti messe assieme (Zhang and Tao, 2009).

1.4.3 Proprietà e comportamento in atmosfera

Gli IPA sono composti organici semivolatili e in natura si trovano in fase gassosa e/o associati a particelle di particolato atmosferico.

I composti più volatili, con due o tre anelli aromatici, vengono rilasciati principalmente in fase gassosa. I composti con tre o più anelli, sono generalmente associati al particolato atmosferico. Il partizionamento tra fase gassosa e fase solida è regolato da una serie di variabili, quali la pressione di vapore, la temperatura ambiente, la dimensione delle particelle, la composizione chimica e l'area superficiale del particolato (Liu et al., 2007; Mastral et al., 2003; Vione et al., 2004). I composti più pesanti, con più di 5 anelli benzenici, hanno minore mobilità in atmosfera, mentre quelli con 2-3 anelli benzenici restano in sospensione più a lungo e possono essere trasportati anche in regioni molto distanti dalla sorgente di emissione.

Una volta emessi in atmosfera, i congeneri più reattivi sono influenzati da foto-, termo-ossidazioni e reazioni chimiche dovute alla radiazione solare e alla presenza di ossidanti atmosferici (Arey and Atkinson, 2003).

I processi di trasformazione a cui gli IPA vanno incontro ne influenzano la durata atmosferica (lifetime, τ) e determinano spesso la formazione di intermedi di reazione con rilevanti conseguenze sanitarie e ambientali. Ogni idrocarburo possiede uno specifico tempo di emivita in atmosfera: benzo[a]pirene 200 min; benzo[b]fluorantene > 300 giorni; indeno[1,2,3-cd]pirene > 800 giorni (Saarnio et al., 2008).

I principali composti che contribuiscono alla rimozione degli IPA in fase gassosa sono l'ozono (O_3), il radicale ossidrilico ($\bullet OH$) e il radicale nitrato ($\bullet NO_3$) e, in misura minore, il processo di fotolisi. Gli IPA associati al particolato, invece, vengono rimossi in seguito a reazioni con l'ozono o a seguito di fenomeni di fotolisi o di deposizione delle particelle (Arey and Atkinson, 2003).

I principali processi di rimozione degli IPA presenti in atmosfera sono riportati nella tabella 2.

Tabella 2: Principali processi di rimozione degli IPA presenti in atmosfera

Processi di rimozione IPA	
IPA in fase gassosa	IPA associati a particelle
reazione con radicale ossidrilico (di giorno)	fotolisi ($\lambda > 290$ nm)
reazione con O_3	reazione con O_3
reazione con radicale nitrato (di notte)	deposizione secca e umida delle particelle

La reazione con il radicale ossidrilico ($\bullet OH$) è molto rapida: gli idrocarburi che reagiscono con l'OH, infatti, hanno generalmente vita atmosferica inferiore a un giorno. La reazione genera un intermedio radicalico, che successivamente potrà reagire con ossidi di azoto o con ossigeno formando una serie di composti come, ossi, idrossi e nitro-IPA. La reazione con il radicale nitrato ($\bullet NO_3$), invece, è influenzata dalla natura del composto da degradare, il quale può rimanere in atmosfera per un periodo che varia da pochi minuti fino ad alcuni anni. La reazione

con gli IPA è molto simile a quella che avviene con il radicale OH (addizione radicalica all'anello aromatico) e genera composti quali idrossi, nitro e idrossi-nitroderivati con una resa maggiore di nitroderivati. Le reazioni con l'ozono, infine, sono generalmente più lente e producono intermedi di reazione meno volatili che tendono a condensare ed a legarsi alle particelle (Arey and Atkinson, 2003).

Gli IPA legati al particolato, come si osserva in tabella, hanno, invece, un destino diverso. La fotolisi è probabilmente il più importante processo di rimozione (Kamens et al., 1988) e porta alla formazione di composti ossigenati. Essa dipende da molti fattori: intensità della luce, temperatura, umidità relativa, natura superficiale delle particelle, presenza e composizione di uno strato organico sull'aerosol (Jang and McDow, 1995). Oltre alla fotolisi, gli IPA legati alle particelle possono reagire con i radicali con cinetiche più lente rispetto agli IPA gassosi oppure subire deposizione secca e umida (Vione et al., 2004). Generalmente gli IPA associati alle particelle atmosferiche vengono dilavati dall'atmosfera mediante le precipitazioni (Ravindra et al., 2008).

La presenza di IPA in atmosfera è fortemente dipendente dalle condizioni meteorologiche e dalle caratteristiche geografiche dei luoghi di emissione. Le quantità ed i tipi di IPA presenti nelle aree urbane e rurali mostrano fluttuazioni stagionali, con concentrazioni più elevate nel periodo invernale (Barrado et al., 2012; Li et al., 2009).

Questo specifico andamento è frutto di una serie di fattori (Ravindra et al., 2008):

- frequenti fenomeni di inversione termica: determinano una minore dispersione verticale degli inquinanti e la presenza di un sottile strato di rimescolamento;
- minore radiazione solare: ostacola la fotodegradazione e rende le reazioni meno intense;
- temperature più basse e più bassa tensione di vapore: favoriscono l'assorbimento degli IPA sulle particelle;
- maggiori emissioni domestiche.

1.5 Aspetto sanitario

L'inhalazione di IPA associati a particelle atmosferiche rappresenta potenzialmente un grave rischio per la salute (Saarnio et al., 2008). Data la loro onnipresenza in ambiente (Lammel et al., 2010), l'esposizione umana è inevitabile (van Drooge and Ballesta, 2009). Gli IPA sono associati alla frazione più fine del particolato (PM₁₀, PM_{2.5} e inferiori) (Vione et al., 2004) e sono in massima parte assorbiti e trasportati dalle particelle di fuliggine. La grande diffusione in ambiente e la mole di popolazione a rischio sono fattori che destano particolare preoccupazione. La misura in cui gli esseri umani sono esposti agli IPA è funzione di vari parametri tra cui la concentrazione nell'aria ambiente, le condizioni climatiche prevalenti, la distribuzione tra fase gassosa e fase condensata, la dimensione delle particelle a cui sono associate (Baek et al., 1991), l'influenza della fonte di inquinamento e le caratteristiche geografiche dell'area interessata (Mastral et al., 2003). La variabilità connessa a questo insieme di fattori determina un tasso di esposizione differente a seconda del contesto.

La tossicità degli IPA varia da composto a composto perché è influenzata dalle posizioni relative degli anelli condensati.

Il benzo[a]pirene, ad esempio, possiede una regione specifica definita Regione di Recesso (Bay Region) (Fig. 5) che gli conferisce un'alta reattività biochimica.

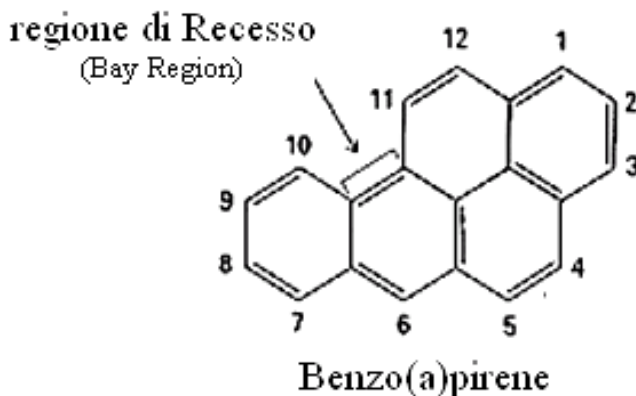


Figura 5: Regione di recesso nel BaP (immagine tratta da Stecconi et al., 2009)

Questa regione è originata da una ramificazione nella sequenza di atomi nell'anello benzenico e rappresenta l'ansa che si forma dalla fusione angolare di tre anelli aromatici (Sciarra, 2003). Gli IPA in generale si distinguono tra agenti cancerogeni (BaP) e agenti mutageni. I primi sono in grado di indurre cancerogenesi, cioè la trasformazione di cellule normali dell'organismo in elementi neoplastici maligni (Improta and Alberti, 1979). Gli agenti mutageni, invece, determinano mutazione.

L'Enciclopedia Treccani definisce la mutagenesi come "il processo di alterazione dell'informazione genetica, sia a livello di singoli geni, sia a livello cromosomico, sia a livello di genoma".

Gli IPA esercitano la loro attività mutagena e cancerogena attraverso reazioni di biotrasformazione. L'organismo, al fine di renderli più facilmente idrosolubili ed eliminabili, li trasforma in derivati reattivi in grado di legarsi in modo covalente a macromolecole cellulari, tra cui il DNA (WHO, 2000). Una volta attivati possono causare errori durante la replicazione e indurre mutazioni del DNA, dando inizio ad un processo neoplastico (Park et al., 2006).

Alcuni studi suggeriscono che l'esposizione ambientale a concentrazioni di B[a]P > 1 ng m⁻³ può determinare un aumento di addotti al DNA (frammenti di DNA legati covalentemente a sostanze cancerogene) e un incremento di traslocazioni cromosomiche (Sram et al., 2011).

Gli IPA sono molto pericolosi per la salute umana perché, data l'elevata lipofilità (Wang et al., 2008), possono essere facilmente assorbiti nei tessuti degli organismi. Il coefficiente di ripartizione ottanolo/acqua (**K_{OW}** o **log K_{OW}**) misura il livello di lipofilità di ciascun composto:

$$K_{OW} = [X]_{\text{ottanolo}} / [X]_{\text{acqua}} \quad \text{grandezza adimensionale}$$

Alti valori di K_{OW} corrispondono a una maggiore tendenza dei composti ad accumularsi e disperdersi nei tessuti adiposi.

Tenendo presente che ogni congenero possiede una propria tossicità, per calcolare il potere cancerogeno di ciascun composto si fa riferimento alla concentrazione equivalente di Benzo[a]pirene (BaP_{TEQ}). Questo valore si ottiene moltiplicando la concentrazione ambientale di un inquinante per il suo fattore di tossicità equivalente TEF (*Toxic Equivalency Factor*) (Boström et al., 2002; Durant et al., 1996; Nisbet and LaGoy, 1992).

Analogamente, è possibile calcolare il potere mutageno di ogni congenero utilizzando il fattore di mutagenicità equivalente MEF (*Mutagenic Equivalency Factor*). Nisbet e Lagoy (1992) e Durante et al. (1996) hanno calcolato i valori di TEF e MEF di otto congeneri, che corrispondono a quelli considerati nel presente studio. I valori sono riportati in tabella 3.

Tabella 3: Valori di TEF e MEF degli otto congeneri considerati

Congeneri	TEF	MEF
	Nisbet e LaGoy,1992	Durant et al., 1996
Benzo[a]antracene	0.1	0.082
Crisene	0.01	0.017
Benzo[b]fluorantene	0.1	0.25
Benzo[k]fluorantene	0.1	0.11
Benzo[a]pirene	1	1
Dibenzo[a,h]antracene	1	0.29
Benzo[ghi]perilene	0.01	0.19
Indeno[1,2,3-cd]pirene	0.1	0.31

I valori di TEF e MEF sono utili per determinare il TEQ (*Toxic Equivalent Quotient*) e il MEQ (*Mutagenic Equivalent Quotient*) di ciascun congenero. I risultati sono espressi in ng m⁻³ (Durant et al., 1996; Masiol et al., 2012b).

Il TEQ indica la cancerogenicità equivalente di una miscela di IPA, contenente gli otto congeneri considerati precedentemente, rispetto al B[a]P :

$$(\text{BaP}_{\text{TEQ}}) \Sigma_8\text{IPA} = [\text{BaA}] * 0.1 + [\text{Chry}] * 0.01 + [\text{BbF}] * 0.1 + [\text{BkF}] * 0.1 + [\text{BaP}] * 1 + [\text{IP}] * 0.1 + [\text{DahA}] * 1 + [\text{BghiP}] * 0.01$$

Il MEQ esprime, invece, la mutagenicità equivalente rispetto al B[a]P:

$$(\text{BaP}_{\text{MEQ}}) \Sigma_8\text{IPA} = [\text{BaA}] * 0.082 + [\text{Chry}] * 0.017 + [\text{BbF}] * 0.25 + [\text{BkF}] * 0.11 + [\text{BaP}] * 1 + [\text{IP}] * 0.31 + [\text{DahA}] * 0.29 + [\text{BghiP}] * 0.19$$

1.6 Legislazione

La legislazione attuale in merito all'inquinamento atmosferico e alla qualità dell'aria si riferisce alla Direttiva europea 50/2008/CE che in Italia è stata recepita con il Decreto Legislativo 155/2010. In questo sottocapitolo si propone un breve inquadramento dell'iter legislativo che ha portato all'attuale legislazione.

1.6.1 *Excursus storico*

A livello europeo la tematica dell'inquinamento atmosferico ha iniziato a essere discussa a partire dagli anni '60 in seguito ai primi studi scientifici sulle emissioni gassose in Scandinavia ed i loro effetti sull'ambiente. Nel 1983 entra in vigore la "Convenzione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero a lunga distanza", firmata a Ginevra nel 1979 tra comunità europea e 34 paesi, che rappresenta il primo strumento vincolante da un punto di vista legale sull'inquinamento atmosferico su larga scala. In Italia l'aria viene definita come "bene giuridico da proteggere" con la legge n° 615 del 13 luglio 1966 "Provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico", che rappresenta la prima legge organica sull'inquinamento atmosferico nel nostro Paese.

A sostituzione di questa legge viene introdotto il Decreto del Presidente della Repubblica DPR n° 203 del 24 maggio 1988, che ancora oggi è considerato la base della normativa italiana in materia di inquinamento atmosferico. Il DPR, all'articolo 2, ha introdotto alcuni nuovi concetti, come: la "protezione dell'ambiente e della salute umana", i "valori limite" e i "valori guida" per la qualità dell'aria e ha definito con precisione cosa si intende per inquinamento atmosferico. La definizione di inquinamento è la seguente: "ogni modificazione della normale composizione o stato fisico dell'aria atmosferica, dovuta alla presenza nella stessa di uno o più sostanze in quantità o con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell'aria; da costituire pericolo ovvero pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell'uomo; alterare le risorse biologiche e gli ecosistemi ed i beni materiali pubblici e privati".

Il DPR 203/1988 è stato abrogato con l'entrata in vigore del Decreto legislativo 351/1999 "Attuazione della direttiva 96/62/CE in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria ambiente", che stabilisce il ruolo dello Stato e delle Regioni nel garantire una buona qualità dell'aria. Compito dello Stato è quello di stabilire i valori limite e i valori obiettivo che si vogliono raggiungere; le Regioni, invece, si occupano dell'attuazione dei piani di azione, di risanamento e mantenimento e della valutazione della qualità dell'aria.

La direttiva quadro 96/62 in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria ambiente mira a definire una strategia comune all'interno della Comunità europea e a stabilire standard di qualità dell'aria al fine di prevenire o ridurre gli effettivi nocivi dell'inquinamento sulla salute pubblica e l'ambiente.

A quest'ultima direttiva sono succedute alcune direttive figlie, recepite dai seguenti decreti:

- D.M. 2 aprile 2002, n. 60 che recepisce la direttiva 1999/30/CE concernente i valori limite del biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, il PM₁₀ e il piombo nell'aria ambiente, e la direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità dell'aria per il benzene e il monossido di carbonio;
- D. Lgs. 21 maggio 2004, n. 183, che recepisce la direttiva 2002/3/CE relativa all'ozono nell'aria;
- D. Lgs. 3 agosto 2007, n. 152 "Attuazione della direttiva 107/2004 concernete l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente".

A partire dal 2006, accanto al PM₁₀, è stata introdotta una nuova misura di riferimento riguardante l'inquinamento da polveri sottili, il PM_{2,5}, riconosciuto dall'Organizzazione mondiale della sanità (OMS) "inquinante di grande rilevanza". In accordo con quanto emerso, nella direttiva attuale (2008/50/CE) sono stabiliti anche i limiti di qualità dell'aria relativi alle polveri fini respirabili, cioè il PM_{2,5}.

1.6.2 Normativa attuale

Direttiva europea 50/2008/CE

La direttiva attuale 50/2008/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio è stata stipulata in seguito al sesto programma comunitario di azione in materia di ambiente "Ambiente 2010: il nostro futuro, la nostra scelta", che copre il periodo luglio 2002 - luglio 2012 (adottato con la decisione n. 1600/2002/CE).

Secondo quanto riportato nell'Art.1 la direttiva istituisce misure volte a:

- definire e stabilire obiettivi di qualità dell'aria ambiente al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi per la salute umana e per l'ambiente nel suo complesso;
- valutare la qualità dell'aria ambiente negli Stati membri sulla base di metodi e criteri comuni;
- ottenere informazioni sulla qualità dell'aria ambiente per contribuire alla lotta contro l'inquinamento dell'aria e gli effetti nocivi e per monitorare le tendenze a lungo termine e i miglioramenti ottenuti con l'applicazione delle misure nazionali e comunitarie;
- garantire che le informazioni sulla qualità dell'aria ambiente siano messe a disposizione del pubblico;
- mantenere la qualità dell'aria ambiente, laddove sia buona, e migliorarla negli altri casi;
- promuovere una maggiore cooperazione tra gli Stati membri nella lotta contro l'inquinamento atmosferico.

All'articolo 2 della direttiva viene definito anche l'*indicatore di esposizione media* (IEM) cioè il livello medio determinato sulla base di misurazioni di fondo urbano in tutto il territorio di uno Stato membro e che rispecchia l'esposizione della

popolazione. Questo parametro è espresso in $\mu\text{g m}^{-3}$ e viene calcolato come concentrazione media annua ricavata dalla media di tutti i punti di campionamento su tre anni civili. Lo IEM è utilizzato per calcolare l'obiettivo nazionale di riduzione dell'esposizione (riduzione percentuale dell'esposizione media della popolazione di uno Stato fissata per l'anno di riferimento e da raggiungere entro un termine prestabilito) e l'obbligo di concentrazione dell'esposizione (livello fissato sulla base dello IEM per ridurre gli effetti nocivi sulla salute umana, da raggiungere in un arco determinato di tempo).

Decreto legislativo 155/2010:

Come detto precedentemente, la normativa vigente in materia di qualità dell'aria ambiente in Italia fa riferimento al Decreto Legislativo n°155 del 13 agosto 2010, che ha recepito la direttiva 2008/50/CE " Qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa". Il suddetto decreto ha sostituito le disposizioni della direttiva 2004/107/CE, istituendo un quadro normativo unitario in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria ambiente.

L' Art.1 del decreto si pone una serie di finalità da raggiungere, quali:

- individuare gli obiettivi di qualità dell'aria ambiente volti ad evitare, prevenire o ridurre effetti nocivi per la salute umana e per l'ambiente nel suo complesso;
- valutare la qualità dell'aria ambiente sulla base di metodi e criteri comuni su tutto il territorio nazionale;
- ottenere informazioni sulla qualità dell'aria ambiente come base per individuare le misure da adottare per contrastare l'inquinamento e gli effetti nocivi dell'inquinamento sulla salute umana e sull'ambiente e per monitorare le tendenze a lungo termine, nonché i miglioramenti dovuti alle misure adottate;
- mantenere la qualità dell'aria ambiente, laddove buona, e migliorarla negli altri casi;
- garantire al pubblico le informazioni sulla qualità dell'aria ambiente;

- realizzare una migliore cooperazione tra gli Stati dell'Unione europea in materia di inquinamento atmosferico.

Per quanto concerne il comma 1 il decreto stabilisce:

- il valore limite, il valore obiettivo, l'obbligo di concentrazione dell'esposizione e l'obiettivo nazionale di riduzione dell'esposizione per le concentrazioni nell'aria ambiente di PM_{2,5};
- i valori obiettivo per le concentrazioni nell'aria ambiente di diversi inquinanti, tra cui il benzo[a]pirene.

In seguito a quanto appena citato è opportuno definire alcuni concetti presenti nell'art.2 del decreto 155:

- aria ambiente: indica l'aria esterna presente in troposfera, ad esclusione di quella presente nei luoghi di lavoro;
- valore limite: livello di concentrazione fissato sulla base di conoscenze scientifiche, incluse anche quelle relative alle migliori tecnologie disponibili, al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi per la salute umana e per l'ambiente nel suo complesso. Questo valore deve essere raggiunto entro un termine prestabilito e non deve essere successivamente superato;
- valore obiettivo: livello fissato al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effettivi nocivi sull'uomo e sull'ambiente, da conseguire, ove possibile, entro una data prestabilita;
- obbligo di concentrazione dell'esposizione: livello di concentrazione fissato sulla base dell'indicatore di esposizione media per ridurre gli effetti sull'uomo e da raggiungere entro un certo periodo di tempo;
- obiettivo nazionale di riduzione dell'esposizione: riduzione, espressa in percentuale, dell'esposizione media della popolazione fissata, in relazione a un preciso anno di riferimento.

Il Decreto, come riportato nell'Art. 3, stabilisce una suddivisione in zone e agglomerati dell'intero territorio nazionale; alla zonizzazione provvedono le regioni e le province autonome sulla base di alcuni criteri (carico emissivo degli inquinanti, caratteristiche orografiche e meteo-climatiche, grado di urbanizzazione del territorio, ...).

Il progetto di riesame della zonizzazione della Regione Veneto è stato redatto da ARPAV - Servizio Osservatorio Aria, in accordo con l'Unità Complessa Tutela Atmosfera. Sul territorio regionale sono stati individuati 5 agglomerati (zone con più di 250.000 residenti): agglomerato di Venezia, Treviso, Padova, Vicenza e Verona. Oltre a queste aree, sulla base delle caratteristiche meteorologiche e climatiche e ai dati sulle emissioni comunali dei principali inquinanti atmosferici, sono state individuate ulteriori zone:

- Prealpi e Alpi;
- Val Belluna;
- pianura e capoluogo bassa pianura;
- bassa pianura e colli.

All'allegato XI del decreto vengono definiti i valori limite e i livelli critici di diversi inquinanti, tra cui il PM_{2.5}. La tabella 4 riporta i valori espressi nella normativa.

Tabella 4: Valori limite del PM_{2.5}

Inquinante	Valore limite	Data entro la quale deve essere raggiunto il valore limite
PM _{2.5}	25 µg m ⁻³	01/01/2015
PM _{2.5}	da stabilire (valore indicativo di 20 µg m ⁻³)	01/01/2020

Nel caso in cui (art.10, comma 2 e 4) i livelli degli inquinanti superino i valori limite o i valori obiettivo previsti, le regioni e le province autonome possono adottare piani d'azione da eseguire nel breve termine. L'adozione di questi piani ha lo scopo di ridurre il rischio o limitare la durata del superamento dei valori prestabiliti; i piani possono prevedere, se necessario per le finalità di legge, interventi atti a

limitare oppure a sospendere le attività che contribuiscono all'insorgenza del rischio.

All'allegato XIII (art.9, comma 2), invece, è indicato il valore obiettivo di **1.0 ng m⁻³** per il benzo[a]pirene, calcolato sulla frazione di PM₁₀ come media su anno civile, e da raggiungere entro il 31/12/2012.

1.6.3 Legislazione sugli Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Per quanto riguarda gli idrocarburi policiclici aromatici il D. Lgs. 155/2010 ha abrogato il D.M. 25 novembre 1994 (riguardante l'inquinamento e la tutela dell'atmosfera) in cui all'allegato IV veniva stabilito l'obiettivo di qualità per gli IPA con riferimento al benzo[a]pirene di 1 ng m⁻³ (valore medio annuale) a partire dal 01/01/1999 e da raggiungere entro il 31/12/1999. In un primo momento le misurazioni e le analisi interessavano solo le aree urbane a maggiore concentrazione di traffico e di attività produttive e con una popolazione > 150.000 abitanti. Il D. Lgs. 152/2007 ha ripreso il D.M. 25/11/1994 fissando nuovamente il valore obiettivo per il benzo[a]pirene (marker per il rischio cancerogeno degli IPA) a **1 ng m⁻³** su anno civile da raggiungere entro il 31 dicembre 2012 e da non superare oltre tale data (allegato 1).

Con l'entrata in vigore della normativa vigente D. Lgs. 155/2010 nell'agosto del 2010 vengono abrogati sia il D.M. 25/11/1994 sia il D. Lgs. 152/2007 e di conseguenza anche l'obbligo di non superamento dell'obiettivo di qualità prestabilito dalla normativa precedente.

Per tutto il territorio resta in vigore solo il valore obiettivo del BaP di **1 ng m⁻³** da raggiungere entro il 31/12/2012.

1.7 Obiettivi della tesi

Lo studio delle frazione fine del particolato, $PM_{2.5}$, oggetto del presente elaborato, si inserisce in un progetto più ampio di analisi globale della qualità dell'aria a livello regionale, condotto in collaborazione dal Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica dell'Università Ca' Foscari di Venezia e l'Agenzia Regionale per la Protezione e Prevenzione Ambientale del Veneto (ARPAV).

Obiettivo del progetto è la determinazione qualitativa e quantitativa di una serie di composti presenti in campioni di particolato atmosferico $PM_{2.5}$, campionati durante l'intero arco di un anno (aprile 2012 - marzo 2013). In particolare ha previsto l'analisi della componente ionica, della componente organica (idrocarburi policiclici aromatici e levoglucosano), del carbonio elementare (EC) e organico (OC) e di alcuni metalli.

La presente tesi si propone di analizzare otto congeneri di IPA (BaA, Chry, BbF, BkF, BaP, DBghiA, BghiP e IP) in sei stazioni all'interno della regione Veneto. Le aree di interesse riguardano le province di Belluno, Treviso, Vicenza, Padova, Venezia e Rovigo.

L'obiettivo generale del lavoro è quello di misurare il carico di IPA adsorbiti su campioni di particolato fine e valutare i possibili effetti nocivi sulla salute pubblica. Si articola nelle seguenti fasi:

- determinazione qualitativa e quantitativa degli IPA adsorbiti su campioni di particolato atmosferico;
- individuazione delle differenze presenti tra i vari siti considerati;
- valutazione dell'influenza dei parametri micrometeorologici nell'accumulo/dispersione degli inquinanti sul territorio.

L'analisi dei campioni ha interessato un arco temporale di sei mesi: aprile, giugno, agosto, ottobre, dicembre e febbraio. Di ciascun mese sono stati scelti 10 campioni relativi a 10 giorni consecutivi per ciascuna stazione di campionamento, per un totale di 360 campioni. La determinazione analitica degli IPA ha previsto l'utilizzo di un cromatografo liquido ad alte prestazioni (HPLC) interfacciato con un rivelatore a fluorescenza.

2 AREA DI STUDIO

2.1 L'Europa

Negli ultimi 60 anni la qualità dell'aria in Europa ha fatto registrare notevoli progressi. Questo risultato è frutto di una crescente sensibilizzazione politica e pubblica ai temi ambientali e all'adozione di leggi *ad hoc* per migliorare la qualità dell'aria ambiente. Il problema dell'inquinamento, tuttavia, richiede una soglia di attenzione ancora elevata viste le conseguenze dirette sulla salute umana e sull'ambiente. Tra tutti gli agenti inquinanti, è il particolato atmosferico quello a cui viene associata una maggiore pericolosità. Secondo quanto riportato dall'Agenzia Europea per l'ambiente (EEA - Report 2012), le concentrazioni di PM_{2.5} superano il valore target annuale imposto dalla direttiva 50/2008 (25 µg m⁻³) in diversi stati europei come Bulgaria, Repubblica Ceca, Italia (Pianura Padana), Polonia e Slovacchia. In dettaglio, è stato stimato uno sfioramento del 6% nei siti di traffico, del 14% nelle aree di background urbano, del 9% nelle aree industriali e del 2% nelle zone rurali. In alcuni siti in Repubblica Ceca e in Polonia, inoltre, sono state rilevate concentrazioni di PM_{2.5} pari quasi al doppio o più del valore di legge.

Tuttavia, nel periodo 2001-2010, le emissioni dirette di particolato in UE sono diminuite del 14% per quanto riguarda il PM₁₀ e il PM_{2.5}. Sono state, inoltre, registrate flessioni dei livelli di emissione dei precursori del particolato (ossidi di zolfo, ossidi di azoto, ammoniaca). Il raggiungimento di questo risultato, però, non garantisce un livello di esposizione e di rischio minore per la salute umana. Diversi inquinanti hanno la capacità di rimanere nell'atmosfera per tempi più o meno lunghi e subire trasporti a lunga distanza. Il trasporto transfrontaliero di IPA ha un ruolo importante e si stima possa influenzare per il 50% sulla qualità dell'aria che respiriamo (EMEP, 2013).

Per quanto riguarda gli IPA e, in modo specifico, il benzo[a]pirene, le emissioni si sono ridotte in modo significativo rispetto agli anni '70 del secolo scorso (Denier van der Gon et al., 2007; Pacyna et al., 2003). Lo sviluppo di nuove tecnologie di abbattimento in campo industriale e la contrazione del tasso di produzione a partire dagli anni '90 hanno giocato un ruolo importante (Bieser et al., 2012).

I livelli di inquinamento sono calati prevalentemente nella decade 1990-2000. Le concentrazioni di B[a]P, per esempio, sono diminuite del 38% in questo periodo, ma dopo il 2000, in molti paesi dell'UE, è stata osservata un'inversione di tendenza e di conseguenza una nuova crescita. I Paesi maggiormente interessati da questo fenomeno di ritorno sono Italia, Danimarca e Bielorussia.

La EEA evidenzia che le concentrazioni di B[a]P sono aumentate del 14% tra il 2001 e il 2010. Il traffico e il riscaldamento domestico sono tra le cause principali. Le emissioni provenienti da questo versante, infatti, sono cresciute con tasso costante a partire dal 2006 (European Environment Agency, 2012). Dal 2003 gli impianti di riscaldamento domestico (*residential plants*) rappresentano la principale fonte di IPA, contribuendo quasi a un terzo delle emissioni totali nei paesi europei (Breivik et al., 2006).

In circa il 38% delle stazioni di monitoraggio scelte sul territorio europeo si sono raggiunti valori di B[a]P superiori a quelli stabiliti dalla normativa. Le aree dell'Europa orientale tra cui Austria, Ungheria, Repubblica Ceca, Paesi Baltici, Italia, Polonia e Slovacchia sono quelle maggiormente interessate. Accanto a queste zone vanno anche menzionate Germania (regione della Ruhr), Irlanda, Bulgaria, Regno Unito e Francia (European Environment Agency, 2012).

2.1.1 La Pianura Padana

La Pianura Padana è una vasta area geografica situata nell'Italia settentrionale, compresa entro il bacino del fiume Po. È delimitata a nord e a ovest dalle Alpi, a sud dagli Appennini e a est dal mare Adriatico. Il territorio della Pianura Padana ricopre una zona molto estesa e tocca diverse regioni dell'Italia del nord come il Piemonte, la Lombardia, il Veneto e l'Emilia-Romagna. La superficie è pari circa a 47000 km² e per questo motivo rappresenta una delle più grandi pianure presenti in Europa.

Considerata una tra i più grandi distretti industriali, commerciali e agricoli in Italia (Crosier et al., 2007; Koelemeijer et al., 2006; Masiol et al., 2010; Schenone and Lorenzini, 1992), essa conta circa 20 milioni di abitanti e rappresenta una delle aree più densamente popolate in Italia e in Europa (Hamed et al., 2007; Larsen et al., 2012; Masiol et al., 2012c; Squizzato et al., 2012).

La qualità dell'aria è seriamente influenzata dalle emissioni industriali, urbane e da quelle relative al traffico stradale (Sogacheva et al., 2007; Stracquadanio et al., 2007). È, altresì, noto che la Pianura Padana rappresenta, da diverso tempo, una delle aree più inquinate in Europa (Koelemeijer et al., 2006; Masiol et al., 2012a; Putaud et al., 2010; Squizzato et al., 2012). In essa, infatti, si registrano concentrazioni preoccupanti di particolato atmosferico (Belis et al., 2011; Masiol et al., 2012c) e di una serie di altri inquinanti quali, ad esempio ozono e ossidi di azoto.

Le peculiari caratteristiche orografiche e le sfavorevoli condizioni climatiche della regione giocano un ruolo di primo piano per quanto riguarda gli alti livelli di inquinamento presenti (Masiol et al., 2012c, 2010; Sogacheva et al., 2007; Squizzato et al., 2012). La presenza delle Alpi a nord nord-ovest e degli Appennini a sud protegge la Pianura dai venti freddi provenienti da nord-nord est (Crosier et al., 2007; Larsen et al., 2012). Queste condizioni non consentono la dispersione degli inquinanti, bensì ne favoriscono l'accumulo e la permanenza nell'aria (Hamed et al., 2007; Masiol et al., 2012b; Sogacheva et al., 2007; Squizzato et al., 2012), rendendo l'inverno il periodo più inquinato dell'anno (Larsen et al., 2012).

2.1.2 Il Veneto

Le analisi oggetto del presente studio hanno interessato il territorio del Veneto. Situata nel quadrante nord orientale della penisola italiana, la regione ha una superficie di 18.399 Km². Morfologicamente vario, il territorio è caratterizzato da una prevalenza di aree pianeggianti (56,4%), situate nel quadrante centro meridionale, seguite da zone montuose (29,1%) e collinari (14,5%), che segnano il confine settentrionale. Tale varietà, arricchita dalla presenza di una considerevole fascia costiera collocata tra le zone lagunari e il delta del Po, produce un'apprezzabile diversificazione climatica che passa dalle rigide temperature montane a quelle relativamente miti del resto della regione (1-3 °C a gennaio e 23-25 °C a luglio). L'esposizione a est fa sì che il territorio sia attraversato da venti di Scirocco e di Bora che inducono bruschi cambi climatici. Le precipitazioni annue registrano il loro picco nella fascia prealpina e sono comprese tra i 1500 mm e i 2000 mm. La piovosità decresce spostandosi verso le zone alpine (meno di 1500 mm) e verso le aree collinari e pianeggianti (1000 mm-1300 mm) e la zona del delta del Po (600 mm). La popolazione complessiva conta 4.866.324 abitanti e la densità si attesta

in 264 ab./Km². Le caratteristiche morfologiche e climatiche influiscono in maniera determinante sulla distribuzione della popolazione concentrata in larga parte nelle zone meridionali della regione. Ai grandi centri urbani, qui situati, si affianca una galassia di piccoli e medi insediamenti inframezzati da aree industriali e superfici agricole. La suddivisione amministrativa del Veneto conta 7 provincie (Venezia, Padova, Vicenza, Verona, Treviso, Belluno e Rovigo) e 581 comuni. Il presente studio ha interessato tutti i capoluoghi di provincia con la sola esclusione di Verona.

In particolare sono state scelte sei stazioni (Fig. 6):

- Belluno centro
- Conegliano
- Vicenza Quartiere Italia
- Padova Mandria
- Mestre - Parco Bissuola
- Rovigo centro

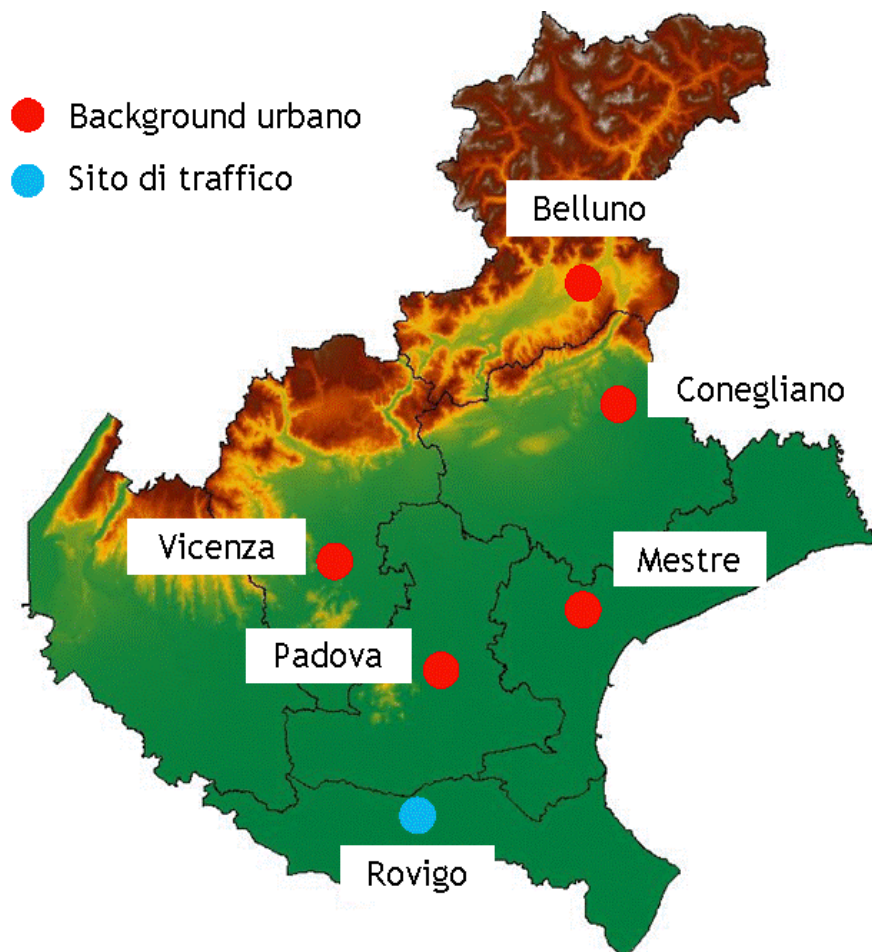


Figura 6: Area di studio

Nella tabella 5 sono riportate le caratteristiche di ciascun sito considerato.

Tabella 5: Caratteristiche delle sei stazioni di studio

Provincia	Stazione	Categoria	Latitudine	Longitudine	Altitudine (m)	Caratteristiche del sito
BL	Belluno città	URB	12.217 E	46.142 N	401	Parco pubblico - area residenziale / commerciale
TV	Conegliano	URB	12.307 E	45.889 N	72	Area residenziale
VI	Vicenza-Quartiere Italia	URB	11.538 E	45.559 N	36	Area residenziale
PD	Padova-Mandria	URB	11.840 E	45.370 N	13	Area residenziale
VE	Mestre-Parco Bissuola	URB	12.261 E	45.498 N	1	Parco pubblico - area residenziale
RO	Rovigo centro	TRA	11.782 E	45.073 N	7	Bordo stradale - zona residenziale / commerciale

Ciascuna stazione è inclusa nella rete di monitoraggio regionale per la valutazione della qualità dell'aria e risponde ai criteri stabiliti nel Decreto legislativo 155/2010, allegato III.

All'allegato III vengono definite diverse tipologie di stazioni:

- ❑ stazioni di traffico (*hotspot*);
- ❑ stazioni di misurazioni di fondo (*background*);
- ❑ stazioni di misurazioni industriali.

In questo studio sono stati selezionati 5 siti di background urbano (URB): BL-URB, TV-URB, VI-URB, PD-URB e VE-URB; e un'area di traffico RO-TRA. Le zone di fondo urbano sono rappresentative del grado di inquinamento presente nelle città e quindi sono importanti nella valutazione del potenziale pericolo per la salute dei cittadini (Masiol et al., 2013).

3 MATERIALI E METODI

3.1 Scelta dei siti di campionamento e del periodo di studio

Il lavoro di tesi, come già detto precedentemente, ha interessato sei stazioni rappresentative dell'intero territorio regionale. Ciascun sito identifica degli specifici microambienti quali:

- ❑ l'ambiente alpino: Belluno
- ❑ l'ambiente collinare: Conegliano
- ❑ l'ambiente di laguna: Venezia - Mestre
- ❑ l'ambiente di pianura: Vicenza, Padova e Rovigo.

La scelta è stata fatta al fine di evidenziare, sia da un punto di vista qualitativo che quantitativo, le differenze tra un sito e l'altro ed individuare, laddove possibile, le aree più critiche. Per ogni stazione sono stati considerati 60 campioni.

Nello specifico l'analisi dei campioni è avvenuta a mesi alterni e di fatto ha riguardato 6 mesi: aprile, giugno, agosto, ottobre, dicembre e febbraio. Tale scelta operativa muove dall'esigenza di confrontare i risultati emersi tra le varie stazioni e capire quali differenze stagionali si registrano all'interno di uno stesso sito o tra un sito e l'altro. In particolare si vogliono analizzare le differenze tra i mesi in cui gli impianti di riscaldamento sono spenti con quelle dei mesi in cui gli impianti sono funzionanti al fine di valutare quanto incide il riscaldamento domestico sulle emissioni. Il dispositivo di legge in materia di regolamentazione di accensione e spegnimento degli impianti di riscaldamento (legge n.10/91 e dpr n.412/93) include la provincia di Belluno nella zona F e le provincie di Venezia, Padova, Vicenza, Treviso e Rovigo nella zona E. La zona E stabilisce il periodo di accensione degli impianti di riscaldamento dal 15 ottobre al 15 aprile di ogni anno per 14 ore al giorno. La zona F, relativa alle località che registrano le temperature medie più basse nello scenario nazionale, non prevede limitazione alcuna.

3.2 Materiali utilizzati

- campionatore a basso volume della ditta "Tecora" e "Zambelli";

- filtri circolari in fibra di quarzo (Whatman QMA, GE Healthcare, USA, Ø 47 mm);
- pinze;
- fustella circolare (con diametro di 16 mm);
- mattonella in ceramica;
- bilancia analitica con precisione al centesimo di millimetro (Sartorius);
- provette in vetro da 10 mL con tappo;
- bagno a ultrasuoni (Vessetti 2000);
- acetonitrile (CH₃CN) (Sigma-Aldrich, grado HPLC ≥ 99,9%);
- acqua ultrapura Milli-Q;
- filtri con membrana in PTFE, 0.20 µm (Minisart SRP 25 – Sartorius stedim, GE);
- siringa monouso in polipropilene con attacco Luer da 5 e 10 mL (InJ/Light);
- vials da 2 mL con tappo a vite in polipropilene (Agilent technologies);
- cromatografo liquido ad alte prestazioni, HPLC (High Resolution Liquid Chromatograph): Alliance HPLC (Waters 2695);
- colonna cromatografica (Supelco, LC-PAH 15 cm x 3 mm, 5µm);
- rilevatore a fluorescenza (Waters 2475 - Multi and Fluorescence Detector);
- standard esterno per la retta di taratura: PAH Mixture PM-613A (Ultra Scientific, USA);
- materiale di riferimento certificato Fine Dust (PM10- like) (ERM-CZ100 JRC, Belgium);
- standard certificato di B[a]P da 10 mg L⁻¹ (Dr. Ehrenstorfer GmbH);
- piastre eutettiche: per evitare l'eccessivo riscaldamento dei campioni durante l'estrazione;
- congelatore: per la conservazione dei campioni.

3.3 Campionamento del PM_{2,5}

La raccolta dei campioni, ovvero dei filtri di PM_{2,5}, è stata condotta da ARPAV (Agenzia Regionale per la Prevenzione la Protezione Ambientale del Veneto) nelle sei stazioni di rilevamento scelte. L'intervallo temporale di riferimento è l'anno intercorso tra aprile 2012 e aprile 2013.

Il campionamento è stato condotto conformemente alla norma europea UNI EN 14907: 2005 del 29 novembre 2005: "Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato di misurazione gravimetrico per la determinazione della frazione

massima PM_{2.5} del particolato in sospensione". Esso ha previsto l'utilizzo di campionatori a basso volume (*Low Volume Sampler, LVS*) con portata nominale pari a 2.3 m³/h, che prelevano l'aria in continuo per 24 ore a partire dalla mezzanotte. La frazione di PM_{2.5} viene raccolta su appositi filtri in fibra di quarzo (Whatman QMA, GE Healthcare, USA) aventi un diametro di 47 mm. Nella stazione di Mestre è stato adoperato un campionatore della ditta "Zambelli", mentre nelle altre 5 stazioni sono stati utilizzati campionatori della ditta "Tecora".

Le particelle vengono separate in base alla misura del diametro aerodinamico (D_{ae}). I campionatori sono costituiti da una serie di ugelli selettivi che lasciano passare le particelle con diametro uguale o inferiore a 2.5 μm , mentre impediscono il passaggio di particelle con diametro maggiore.

3.4 Quantificazione del PM_{2.5}

Prima di procedere con l'analisi strumentale i campioni raccolti subiscono uno specifico trattamento.

Per prima cosa i filtri, prima di essere introdotti nel campionatore, vengono posti all'interno di una camera termostata per un periodo di almeno 48 ore. La cabina di condizionamento (Sartorius), predisposta all'interno del Dipartimento ARPAV, garantisce una temperatura di $20 \pm 1^\circ\text{C}$ e un'umidità relativa di $50 \pm 5\%$.

Trascorso il periodo di condizionamento, i filtri vengono pesati mediante l'utilizzo di una bilancia analitica e successivamente vengono introdotti nei campionatori. Dopo il campionamento, i filtri vengono nuovamente condizionati mantenendo inalterati i parametri utilizzati precedentemente.

A questo punto i filtri vengono sottoposti a una nuova pesatura al fine di stabilire la quantità di particolato raccolto su ciascun filtro. La determinazione della massa di particolato effettiva si ottiene rilevando la differenza di peso tra la seconda e la prima pesata. Per ultimo i campioni vengono inseriti nelle "capsule Petri" e conservati in apposito congelatore ad una temperatura di -20°C .

Al fine di correggere i valori di particolato e valutare eventuale contaminazione dei filtri vengono raccolti dei "bianchi". Con questo termine vengono identificati i filtri che vengono posti all'interno del campionatore, ma non vengono esposti al flusso d'aria.

I filtri non sono stati utilizzati interamente, ma ognuno di essi è stato suddiviso in tre sottocampioni (diametro di 16 mm) mediante l'uso di una fustella circolare (Fig. 7). Questa scelta assume che una fustella sia rappresentativa di un intero filtro e che il particolato sia distribuito omogeneamente sulla superficie (Hueglin et al., 2005; Zhao et al., 2013; Zhou et al., 2012).

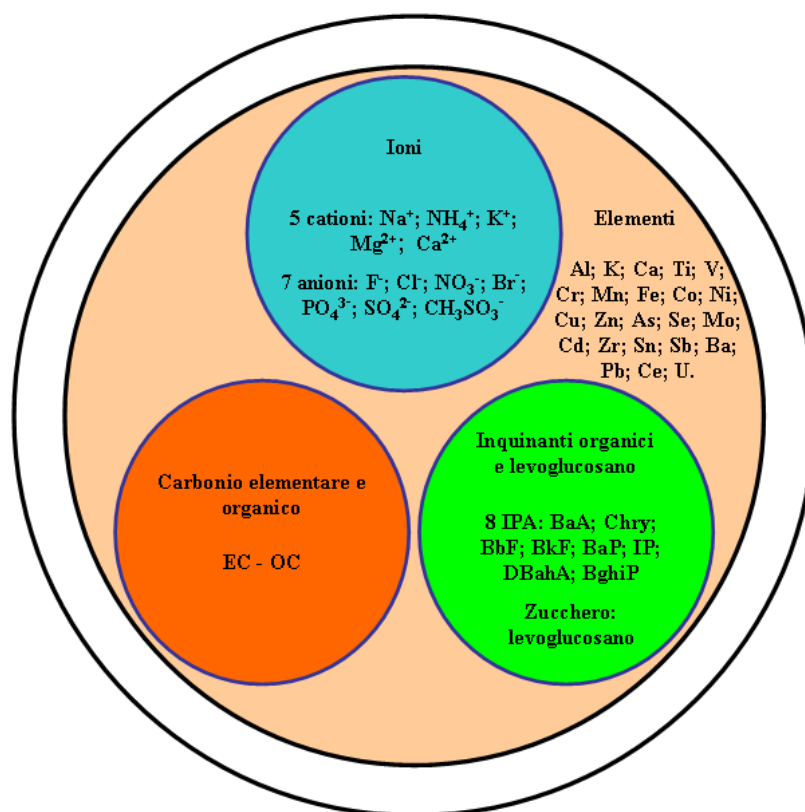


Figura 7: Suddivisione del filtro in tre sottocampioni

Ogni sottocampione così ottenuto ha subito un trattamento diverso a seconda del tipo di inquinante considerato. Questo progetto di tesi ha previsto l'analisi di uno dei tre sottocampioni, rappresentante la componente organica presente nel $\text{PM}_{2.5}$. In particolare sono stati identificati e quantificati otto IPA: benzo[a]antracene (B[a]A), crisene (Chry), benzo[b]fluorantene (B[b]F), benzo[k]fluorantene (B[k]F), benzo[a]pirene (B[a]P), dibenzo[a,h]antracene (DB[ah]A), benzo[g,h,i]perilene (B[ghi]P) e indeno[1,2,3-c,d]pirene (IP). La procedura di studio dei campioni si è concretizzata nell'analisi dei dati provenienti da 10 campioni relativi a 10 giorni consecutivi dei mesi scelti per ciascuna stazione per un totale complessivo di 360 campioni.

3.5 Analisi e quantificazione degli IPA

La fase analitica del lavoro si è articolata in diverse fasi.

Per prima cosa i filtri sono stati incisi mediante l'uso di una fustella circolare in modo da prelevare il sottocampione di nostro interesse. Ogni fustella è stata poi posta all'interno di provette in vetro a cui sono stati aggiunti 5 o 3 mL di acetonitrile (CH_3CN). Per i mesi di giugno e agosto, caratterizzati da concentrazioni notoriamente più basse di IPA, si è deciso di utilizzare una minore quantità di solvente: così facendo, si limitano le perdite e si ottiene un campione più concentrato. Il passo successivo ha previsto l'estrazione dei campioni mediante bagno ad ultrasuoni. Per ottimizzare la resa l'operazione è stata ripetuta due volte, ogni fase ha avuto una durata media di 25 minuti. Un particolare accorgimento ha richiesto l'uso di due piastre eutettiche, in modo da evitare un eccessivo riscaldamento dei campioni. Una volta conclusa l'estrazione si è proceduto con la filtrazione dei campioni mediante l'uso di siringhe in polipropilene a cui è attaccato un filtro in PTFE avente porosità pari a $0.2 \mu\text{m}$. Il prodotto filtrato è stato poi posto all'interno di fiale.

Per l'analisi degli otto congeneri è stato utilizzato un cromatografo liquido ad alta prestazione (HPLC) fornito di auto campionatore, pompa quaternaria, un sistema di degassaggio e colonna termostata. La fase mobile è costituita da una miscela di acqua ultrapura (Milli-Q) e acetonitrile (CH_3CN). All'interno del contenitore con l'acqua è stato fatto gorgogliare un gas inerte, elio, per eliminare gli eventuali gas disciolti in essa. Al fine di aumentare la forza eluente e migliorare le separazioni è stata effettuata un'eluizione a gradiente. Il rapporto tra la percentuale di acqua e acetonitrile durante la corsa ha subito variazioni (fase iniziale: 20% H_2O e 80% CH_3CN ; 100% CH_3CN dopo 13 minuti di corsa; fase finale: 20% H_2O e 80% CH_3CN). La colonna cromatografica è a fase inversa (*reversed phase*): con fase stazionaria non polare e fase mobile polare (H_2O e CH_3CN). La colonna è mantenuta ad una temperatura di $25 \text{ }^\circ\text{C}$ mentre i campioni vengono mantenuti a una temperatura di $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Il sistema inietta in colonna una piccola aliquota del campione ($5 \mu\text{L}$) con flusso pari a 0.5 mL min^{-1} . L'eluente viene spinto all'interno della fase stazionaria grazie alla pressione applicata da una pompa in testa alla colonna. Questo sistema garantisce

analisi in tempi brevi e una buona risoluzione. I composti in uscita dalla colonna vengono rilevati con rivelatore a fluorescenza, che segnala la presenza dei composti e genera un segnale in funzione del tempo. Il fluorimetro misura l'energia rilasciata sottoforma di fotoni da particolari classi di sostanze fluorescenti, IPA nel nostro caso, quando vengono eccitate con radiazione ultravioletta.

La luce UV proveniente da una lampada (impostata su una specifica lunghezza d'onda, λ) passa attraverso una cella a flusso. Quando il campione fluorescente passa attraverso la cella, assorbe la radiazione, viene eccitato ed emette la radiazione di fluorescenza ad una maggiore λ . L'intensità della luce emessa viene misurata attraverso un fotomoltiplicatore posto a 90° rispetto al fascio incidente. Il rivelatore utilizzato, durante ciascuna corsa, compie due cambi di lunghezza d'onda, passando dai 270 nm iniziali ai 290 e infine ai 300 nm. Ogni congenere emette ad una precisa lunghezza d'onda, specifica di ciascun composto.

3.5.1 Quality Assurance/Quality Control (QA/QC)

Per controllare la linearità e la calibrazione delle risposte strumentali è stato utilizzato uno standard certificato PAH-Mixture PM-613A. La retta di taratura è ottenuta per 5 diluizioni successive (0.1-1.0-10.0-50.0 e 100.0 $\mu\text{g L}^{-1}$) dello standard.

Il limite di rilevamento (LOD) per tutti i congeneri analizzati è pari a 0.02 ng m^{-3} . Questo valore si ottiene dividendo 0.1 (che rappresenta il punto più basso della retta di taratura) per 5 (che equivale al coefficiente di concentrazione dei filtri). Il coefficiente di concentrazione si ottiene dal rapporto tra un volume di aria campionato di circa 25 m^3 e 5 mL di diluizione con acetonitrile. Il valore del LOD dato è quello che abitualmente ARPAV utilizza nelle analisi. Essendo 0.1 $\mu\text{g L}^{-1}$ il primo punto della retta di taratura si ha la certezza di non dare mai risultati al di fuori della stessa.

La qualità analitica è stata controllata attraverso l'analisi del materiale di riferimento certificato ERM-CZ100 PAHs con ripetibilità intermedia di 9.4% e incertezza di $\pm 19.1\%$. L'errore è calcolato sulla ripetibilità intermedia ottenuta dai risultati del recupero del materiale di riferimento.

Durante l'analisi, per valutare le risposte dello strumento, ogni dieci campioni sono stati posti un bianco (acetonitrile) e due controlli. I controlli sui livelli di 1.0 e 10.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ sono diluizioni successive dello standard certificato di BaP.

3.6 Dati automatici di inquinanti e centraline meteorologiche

Accanto al campionamento del PM_{2.5}, ARPAV e il Centro Meteorologico di Teolo hanno rilevato in automatico le concentrazioni di una serie di inquinanti gassosi assieme ad alcuni parametri micro-meteorologici. I dati provengono da sei centraline dislocate sul territorio regionale e rappresentative delle aree di campionamento considerate nel presente studio.

Gli inquinanti gassosi rilevati sono: CO, NO, NO₂, NO_x, SO₂ e O₃. Da tenere presente che le centraline di riferimento per quel che riguarda gli inquinanti gassosi (BL centro, TV-Conegliano, VI-Quartiere Italia, PD-Mandria, Mestre-Parco Bissuola, RO centro: le stesse considerate per il campionamento del particolato) sono distinte da quelle relative ai parametri micro-meteorologici (BL aeroporto, TV-Conegliano Veneto, VI-S. Agostino, PD-orto botanico, VE-Favaro Veneto, RO-Concadirame). I parametri micro-meteorologici orari e giornalieri rilevati sono: pioggia (mm), pressione atmosferica (mbar), temperatura media dell'aria (°C), radiazione solare (W m⁻²), umidità relativa (%) e velocità media del vento (m s⁻¹).

3.7 Elaborazione dei dati

3.7.1 Rapporti diagnostici (*Diagnostic Ratios DR*)

Gli IPA, come detto precedentemente, hanno origine da una grande varietà di fonti. Un metodo utile per individuare le possibili sorgenti da cui possono essere generati è il calcolo dei rapporti diagnostici tra singoli IPA o gruppi di IPA. In questo studio sono stati calcolati i seguenti rapporti diagnostici: (IP/(IP+BhiP), BaP/(BaP+Chry), BbF/BkF, BaP/BghiP, IP/BghiP e BaA/(BaA+Chry). I risultati ottenuti sono stati poi confrontati con i dati presenti in letteratura.

3.7.2 Contributi locali ed esterni

Rose dei venti:

Al fine di valutare l'influenza delle condizioni locali sulla qualità dell'aria ed, in particolare, sulle concentrazioni di IPA presenti nei vari siti considerati, sono state costruite le rose dei venti. Il programma utilizzato per la costruzione delle rose dei venti è il WRPLOT View della Lakes Environmental. La rosa dei venti raffigura la frequenza dei venti per ciascuna direzione specificata e le classi di velocità per un determinato luogo e periodo di tempo. Le matrici caricate nel programma contengono i seguenti dati: anno, mese, giorno, ora, direzione del vento, velocità del vento e pioggia per ciascun sito di campionamento. Oltre a queste informazioni bisogna specificare la stazione di campionamento e i corrispondenti valori di latitudine e longitudine.

Retro traiettorie (back-trajectories):

Le traiettorie sono state simulate utilizzando il programma HYSPLIT versione 4.9 della NOAA/ARL (National Oceanic and Atmospheric Administration/Air Resources Laboratory) (Rolph, 2011; Draxler e Rolph, 2011).

I file caricati nel programma sono file GDAS scaricabili dall'archivio della Air Resources Laboratory (NOAA, USA). Ogni traiettoria è stata calcolata impostando un *total run time* pari a -120 ore, i valori di latitudine e longitudine delle stazioni considerate, una quota di base pari a 200 m, cioè all'interno dello strato di mescolamento e un'altezza del modello pari a 10000 m. Per ciascun giorno sono state determinate sei traiettorie riferite a sei ore diverse (01:00, 05:00, 09:00, 13:00, 17:00 e 21:00 UTC). Nel complesso sono state calcolate 360 traiettorie per ciascun sito di campionamento. Date le caratteristiche del modello e le complesse dinamiche dei venti, la scelta di "calcolare" sei back-trajectories al giorno è sembrata la più idonea. Successivamente è stata eseguita un'analisi dei *cluster* sulle *back-trajectories* ottenute in modo da unire le masse d'aria con caratteristiche simili.

3.7.3 Analisi statistiche

L'elaborazione dei dati ha incluso l'analisi della varianza (ANOVA) e il calcolo del coefficiente di correlazione di Pearson.

L'analisi della varianza è stata eseguita al fine di confrontare le medie di ciascuna stazione e valutare la presenza o meno di significatività delle differenze. È stata

calcolata la concentrazione media di ogni singolo congenere (B[a]A, Chry, B[b]F, B[k]F, B[a]P, DB[ah]A, B[ghi]P, IP) per ciascun sito di campionamento e, successivamente, a gruppi di due, sono state messe a confronto le medie tra le stazioni.

Il coefficiente di correlazione di Pearson (r), invece, è stato calcolato per valutare il grado di correlazione tra le variabili. Esso misura l'intensità della relazione lineare tra le variabili di interesse. L'indice può variare tra -1 e +1: gli estremi rappresentano legami associativi perfetti (perfetta correlazione). Quando il coefficiente vale zero c'è assenza di relazione tra le due variabili.

3.7.4 Fattori di cancerogenicità e mutagenicità ($BaP_{TEQ-MEQ}$)

Ogni IPA possiede una propria tossicità e un proprio grado di mutagenicità. In questo studio sono stati calcolati i valori di TEQ e MEQ equivalenti per ciascuno degli otto congenere. Inoltre, sono stati stimati i valori stagionali e annuali di BaP_{TEQ} e BaP_{MEQ} delle sei stazioni:

$$BaP_{TEQ} = \sum_8 (IPA_i \times TEF_i)$$

$$BaP_{MEQ} = \sum_8 (IPA_i \times MEF_i)$$

dove IPA_i , TEF_i e MEF_i indicano rispettivamente la concentrazione specifica ($ng\ m^{-3}$), il valore di TEF e di MEF del congenere i .

4 RISULTATI E DISCUSSIONE

4.1 Andamento annuale del PM_{2.5} (1 aprile 2012 - 31 marzo 2013)

Nel 2012 le concentrazioni medie annuali di PM_{2.5} hanno superato il limite di legge (25 µg m⁻³) nella metà delle stazioni di campionamento considerate e in particolare nelle aree di Vicenza (26.3 µg m⁻³), Padova (28.0 µg m⁻³) e Rovigo (26.6 µg m⁻³). La stazione di Mestre ha una media annuale pari al valore limite (25 µg m⁻³). Solo le stazioni di Belluno e Conegliano registrano valori inferiori al limite di legge. Le medie stagionali e la media annuale del PM_{2.5} di ciascuna stazione sono riportate in tabella 6.

Tabella 6: Concentrazione media annuale del PM_{2.5} (µg m⁻³) nelle sei stazioni di campionamento.

PM _{2.5} (µg m ⁻³)						
	Belluno	Conegliano	Vicenza	Padova	Mestre	Rovigo
Primavera	13.5	18.4	22.0	20.2	17.9	20.7
Estate	11.9	11.7	15.1	17.2	16.4	14.5
Autunno	16.4	21.0	30.4	33.1	30.0	34.5
Inverno	25.4	37.3	41.1	44.3	39.6	41.0
Media annuale	16.4	20.7	26.3	28.0	25.0	26.6

Il grafico seguente (Fig. 8) rappresenta l'andamento annuale del PM_{2.5} nelle sei stazioni di campionamento, precisamente dal 01/04/2012 al 31/03/2013.

Andamento annuale PM_{2.5}

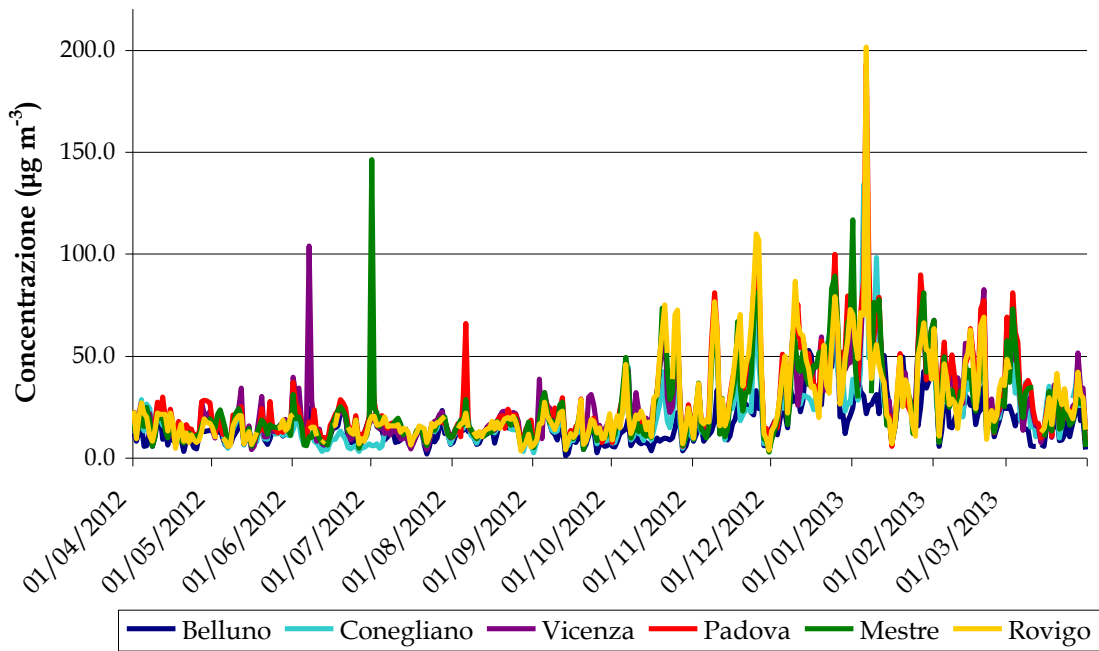


Figura 8: Andamento annuale del PM_{2.5} nei sei siti di campionamento

La figura 9 mostra nel dettaglio l'andamento stagionale del PM_{2.5} nei sei siti considerati.

Concentrazione annuale PM_{2.5}

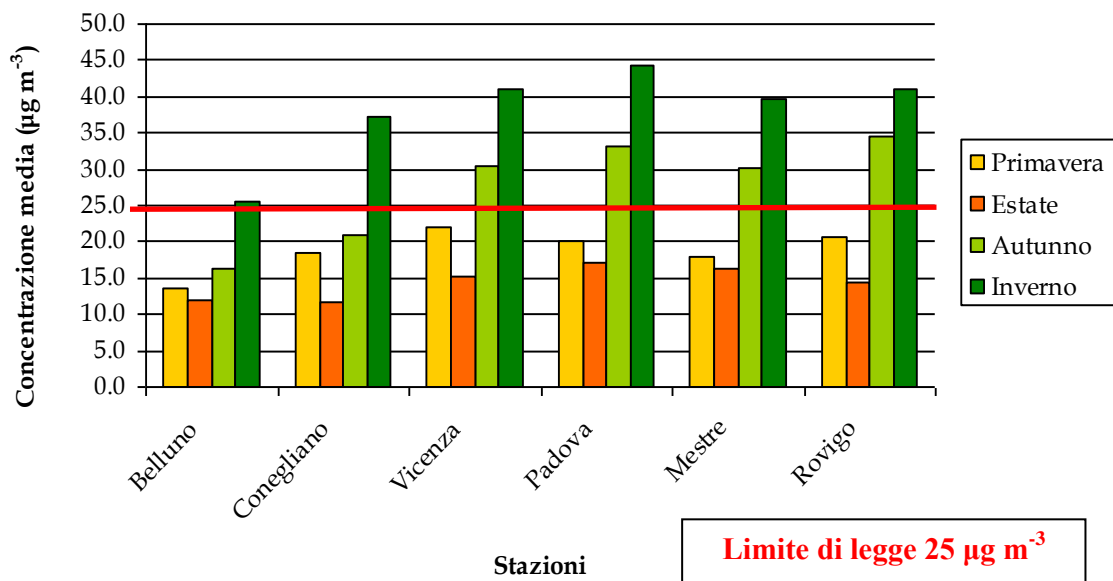


Figura 9: Concentrazione media mensile del PM_{2.5} nelle sei stazioni

Come si può osservare in figura, l'anno è stato suddiviso in 4 sotto-periodi corrispondenti alle 4 stagioni dell'anno: primavera (1 aprile - 20 giugno 2012 + 21-31 marzo 2013), estate (21 giugno - 22 settembre 2012), autunno (23 settembre - 20 dicembre 2012) e inverno (21 dicembre 2012 - 20 marzo 2013). In tutte le sei stazioni le concentrazioni più alte si registrano in autunno e in inverno, mentre l'estate è la stagione con le concentrazioni minori. Questo andamento rispecchia quanto sostenuto da molti autori in letteratura: il periodo invernale, caratterizzato da basse temperature, risulta il più inquinato di tutto l'anno (Larsen et al., 2012). Le concentrazioni di PM_{2.5}, in genere, sono inversamente proporzionali alla temperatura dell'aria (Squizzato et al., 2012). Il sito urbano di Padova è quello con concentrazioni più alte in inverno, seguito quasi a pari merito da Vicenza e Rovigo. Il sito con le concentrazioni invernali più basse risulta quello di Belluno. In tutte le stazioni considerate l'estate risulta la stagione con le concentrazioni minori rispetto all'intero arco dell'anno. Nella tabella 7 sono riportati i valori minimi e massimi di PM_{2.5} calcolati per ciascun sito.

Tabella 7: Valori di minimo e massimo del PM_{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$) nelle sei stazioni

	Belluno	Conegliano	Vicenza	Padova	Mestre	Rovigo
MIN	0.9	2.5	4.0	5.1	2.8	3.4
MAX	58.7	136.8	132.2	193.4	146.1	201.6

L'intervallo di variazione del PM_{2.5} è notevolmente ampio per tutte le stazioni considerate, ad eccezione di Belluno dove la differenza tra i valori di minimo e massimo risulta nettamente inferiore. I valori massimi più elevati si attestano oltre i 130 $\mu\text{g m}^{-3}$ in tutte le stazioni, ad eccezione di Belluno, e raggiungono valori altissimi nella stazione di Padova (193.4 $\mu\text{g m}^{-3}$) e di Rovigo (201.6 $\mu\text{g m}^{-3}$), dove si oltrepassano i 200 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Un incremento molto considerevole delle concentrazioni di PM_{2.5} si registra nei primi giorni del mese di gennaio e, in particolare, in occasione della festa dell'Epifania, il giorno 6 gennaio, dove per tradizione vengono bruciati molti falò.

4.2 Andamento del PM_{2.5} durante il periodo di studio considerato

Il periodo di studio esaminato in questo lavoro prende in considerazione sei mesi dell'anno: aprile 2012, giugno 2012, agosto 2012, ottobre 2012, dicembre 2012 e

febbraio 2013. Di ciascun mese sono stati scelti 10 campioni relativi a 10 giorni consecutivi:

- 13-22 aprile in tutte le stazioni fatta eccezione di Conegliano 13-21 + 23 aprile;
- 16-18 + 22-28 giugno;
- 17-26 agosto;
- 12-21 ottobre;
- 12-21 dicembre;
- 13-22 febbraio.

L'andamento del PM_{2.5} durante il periodo di studio è rappresentato in figura 10.

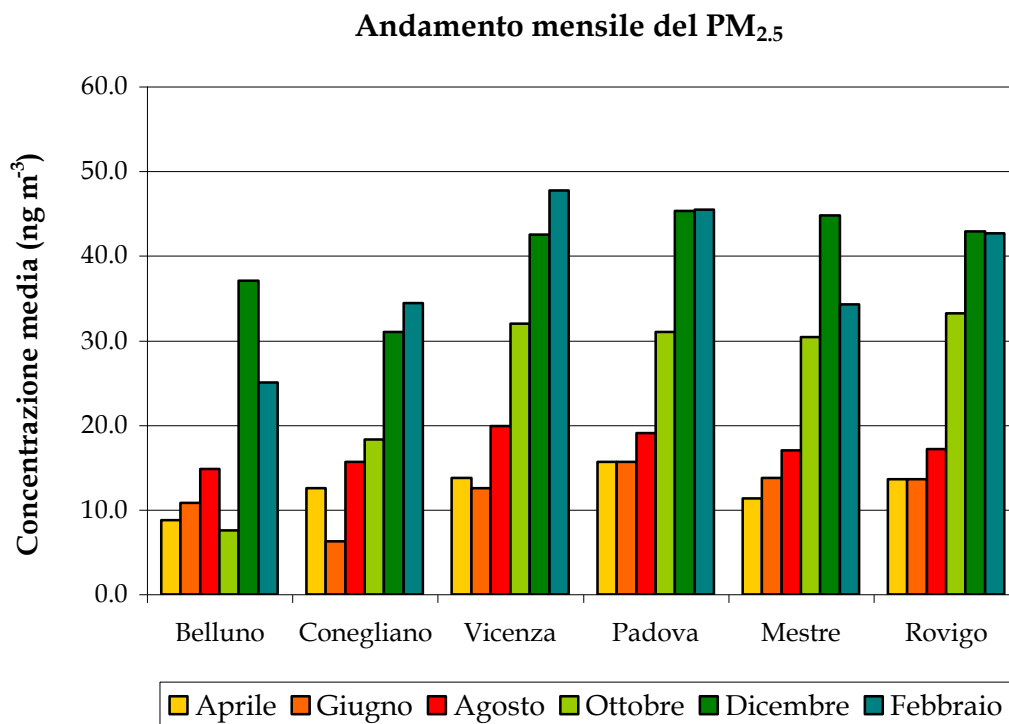


Figura 10: Andamento mensile del PM_{2.5} nelle sei stazioni

La figura pone a confronto le medie mensili di PM_{2.5} tra le sei stazioni di campionamento. Nonostante i diversi livelli di concentrazione, in tutti i siti si osserva un andamento abbastanza comune. Si registrano infatti concentrazioni più elevate durante i mesi freddi (dicembre e febbraio) e concentrazioni minori durante i mesi più caldi, come sostenuto da molti autori in letteratura (Gualtieri et al., 2009; Masiol et al., 2012b; Piazzalunga et al., 2013). Questo andamento, nei periodi freddi, è influenzato principalmente da fattori meteorologici (basse temperature, frequenti fenomeni di inversione termica e ridotto mescolamento degli strati inferiori

dell'atmosfera) (Pecorari et al., 2013) e dal frequente utilizzo di legna per il riscaldamento domestico. L'estate, invece, è la stagione in cui, a causa del rimescolamento termico, l'inquinamento da polveri sottili diventa meno significativo (ARPAV, 2012). Tuttavia, osservando il grafico, si nota che il mese di agosto presenta valori abbastanza alti di PM_{2.5} (con concentrazioni comprese tra i 14.9-19.9 µg m⁻³) e superiori a quelli dei mesi di giugno e aprile in tutte le stazioni. Belluno, rispetto agli altri siti, registra concentrazioni più basse nei mesi di aprile, agosto, ottobre e febbraio. Vicenza, Padova e Rovigo sono le stazioni che registrano le concentrazioni più alte durante il periodo freddo, con valori medi di PM_{2.5} superiori ai 42.5 µg m⁻³ sia durante il mese di dicembre che durante quello di febbraio. Se si confrontano i dati riportati nella tabella 8 si osserva un aumento più o meno significativo delle concentrazioni medie di PM_{2.5} passando dal mese di ottobre a quello di dicembre. La crescita è considerevole se si fa riferimento alle stazioni di Belluno e di Conegliano (si passa rispettivamente da 7.6 a 37.1 µg m⁻³ a Belluno e da 18.3 a 31 µg m⁻³ a Conegliano). Nelle altre stazioni, invece, l'aumento è più contenuto. In contrapposizione a quanto appena affermato, invece, si osserva un calo, più o meno marcato, delle concentrazioni tra febbraio e aprile in tutte le stazioni.

In linea di massima si nota che le stazioni di Vicenza, Padova, Mestre e Rovigo sono simili tra loro, in quanto le concentrazioni mostrano un andamento temporale analogo. Le stazioni di Belluno e di Conegliano invece risultano più variabili. Per quanto riguarda i valori di minimo e massimo (Tab. 8) si osserva che il valore massimo più elevato si registra a Vicenza (82.7 µg m⁻³), seguita da Rovigo (75.1 µg m⁻³), Venezia-Mestre (73.5 µg m⁻³) e Padova (77.2 µg m⁻³). I valori di minimo e massimo più bassi sono quelli di Belluno, rispettivamente 3.0 µg m⁻³ e 52.6 µg m⁻³.

Tabella 8: Concentrazione media mensile e valori di minimo e massimo del PM_{2.5} nelle sei stazioni

	BL-URB	TV-URB	VI-URB	PD-URB	VE-URB	RO-TRA
Aprile	8.8	12.6	13.8	15.7	11.3	13.6
Giugno	10.8	6.3	12.5	15.7	13.8	13.6
Agosto	14.9	15.7	19.9	19.1	17.0	17.2
Ottobre	7.6	18.3	32.0	31.0	30.4	33.2
Dicembre	37.1	31.0	42.5	45.4	44.8	42.9
Febbraio	25.1	34.4	47.7	45.5	34.3	42.7
MIN	3.0	3.1	5.8	7.8	4.9	4.6
MAX	52.6	56.9	82.7	77.2	73.5	75.1

4.3 Quantificazione degli IPA

Per ciascuna stazione è stata calcolata la somma di IPA (Σ_8 IPA) relativa ai mesi considerati e all'intero periodo di studio (Tab. 9).

Tabella 9: Somma IPA (ng m^{-3}) e relativa deviazione standard mensile e annuale delle sei stazioni

Σ_8 IPA (ng m^{-3})						
	Belluno	Conegliano	Vicenza	Padova	Mestre	Rovigo
Aprile	21.51 ± 17.18	10.98 ± 8.32	6.61 ± 3.15	5.61 ± 2.21	5.34 ± 2.20	5.07 ± 2.86
Giugno	0.72 ± 0.30	0.63 ± 0.26	0.68 ± 0.27	1.27 ± 1.25	0.55 ± 0.23	0.97 ± 0.88
Agosto	0.66 ± 0.35	0.44 ± 0.16	0.75 ± 0.28	1.13 ± 0.87	0.56 ± 0.23	0.70 ± 0.19
Ottobre	17.32 ± 2.92	7.77 ± 2.65	3.83 ± 1.38	6.15 ± 2.46	5.57 ± 2.04	3.40 ± 1.52
Dicembre	50.88 ± 7.57	41.52 ± 5.08	26.46 ± 8.53	34.47 ± 14.71	30.21 ± 7.14	20.12 ± 7.54
Febbraio	26.59 ± 8.12	18.49 ± 6.73	13.43 ± 1.57	17.68 ± 4.86	15.20 ± 7.45	11.74 ± 1.68
Annuale	19.61 ± 19.02	13.30 ± 14.94	8.63 ± 9.84	11.05 ± 13.45	9.57 ± 11.33	7.00 ± 7.72

Come si può osservare in tabella, si nota che in ciascuna stazione i valori più alti corrispondono al mese di dicembre e, successivamente, a quello di febbraio, mentre i valori più bassi sono quelli relativi al periodo estivo (giugno e agosto) (in cui tutti i siti presentano concentrazioni inferiori a 1.3 ng m^{-3}). Le variazioni maggiori si registrano tra ottobre e dicembre (netto incremento delle concentrazioni), dicembre-febbraio, febbraio-aprile e aprile-giugno (diminuzione più o meno marcata delle concentrazioni). Le stazioni che mostrano una maggiore fluttuazione nei livelli di IPA sono quella di Belluno e quella di Conegliano. Se si fa riferimento, ad esempio, ai mesi di ottobre e dicembre si nota che l'aumento di IPA è molto marcato; a Belluno si passa da 17.32 a 50.88 ng m^{-3} e a Conegliano da 7.77 a 41.52 ng m^{-3} . Se consideriamo invece il passaggio tra aprile e giugno si osserva un drastico calo delle concentrazioni (in particolare a Belluno, dove si passa da 21.51 a 0.72 ng m^{-3}). Un altro aspetto da tenere presente è che, a differenza delle altre stazioni, Belluno e Conegliano presentano una maggiore diminuzione tra aprile e giugno, piuttosto che tra febbraio e aprile. Le concentrazioni registrate a Belluno manifestano dei valori significativamente superiori a quelle delle altre località ad aprile, ottobre, dicembre, febbraio e durante l'intero anno. Molto alto risulta il valore nel mese di aprile (21.51 ng m^{-3}), dato che negli altri siti è compreso tra 5-11 ng m^{-3} . A questo valore di aprile è associata un'alta deviazione standard, che indica una notevole fluttuazione delle

concentrazioni durante i dieci giorni considerati. Questo andamento può essere dovuto al fatto che Belluno rientra tra le località che registrano le temperature medie più basse dello scenario nazionale e che di conseguenza, seconda la legge, non prevede limitazione alcuna in merito al periodo di riscaldamento domestico. Seconda a Belluno, per quanto riguarda le concentrazioni relative ai mesi di dicembre e febbraio, troviamo Conegliano (rispettivamente 41.52 e 18.49 ng m⁻³), seguita da Padova (34.47 e 17.68 ng m⁻³) e Mestre (30.21 e 15.20 ng m⁻³). La stazione con le concentrazioni minori in tutti i mesi, eccetto quelli estivi (giugno e agosto), risulta Rovigo che registra una concentrazione annuale pari a 7.00 ng m⁻³. I valori relativi alla deviazione standard, riferiti alle concentrazioni annuali, risultano elevati. Nell'arco dei sei mesi considerati e, in particolare, nei 60 giorni di studio, la concentrazione di IPA (Σ_8 IPA) varia notevolmente.

Le figure seguenti (Fig. 11-12-13-14-15-16) mostrano le abbondanze relative degli otto congeneri di IPA per ciascuna stazione.

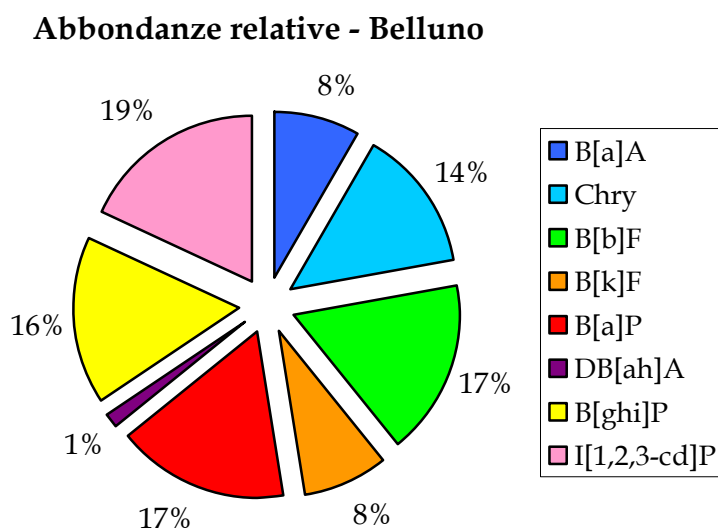


Figura 11: Abbondanze relative nella stazione di Belluno Centro (BL-URB)

Abbondanze relative - Conegliano

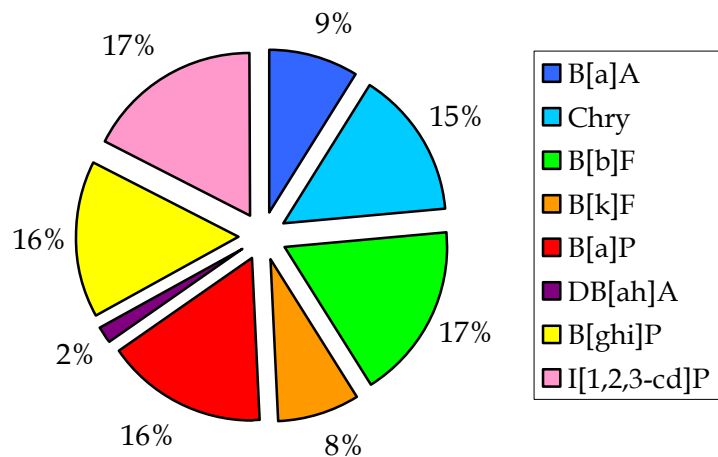


Figura 12: Abbondanze relative nella stazione di Conegliano (TV-URB)

Abbondanze relative - Vicenza

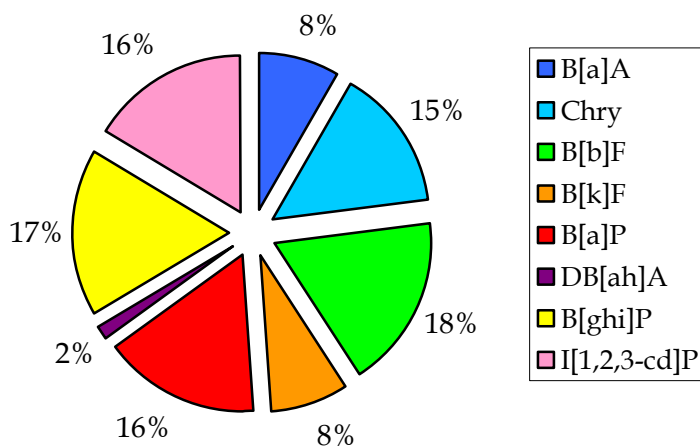


Figura 13: Abbondanze relative nella stazione di Vicenza Quattiere Italia (VI-URB)

Abbondanze relative - Padova

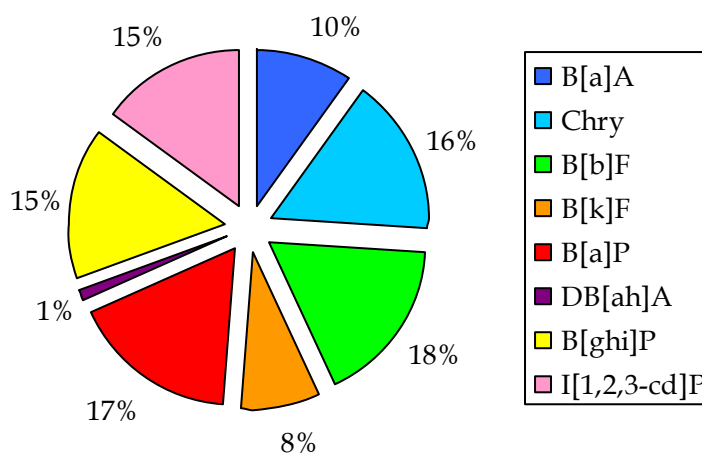


Figura 14: Abbondanze relative nella stazione di Padova Mandria (PD-URB)

Abbondanze relative - Mestre

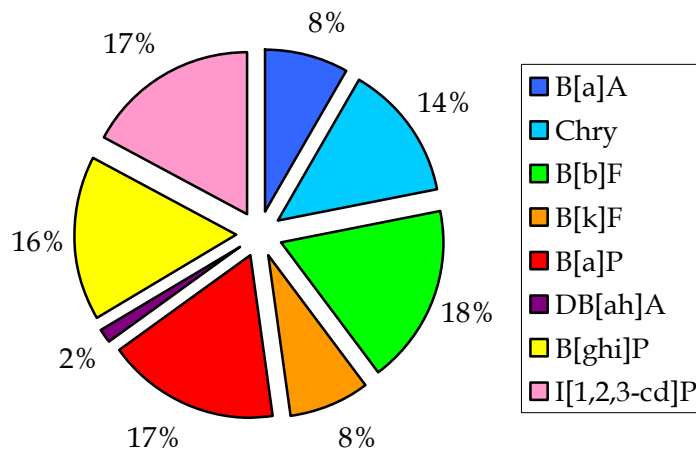


Figura 15: Abbondanze relative nella stazione di Mestre Parco Bissuola (VE-URB)

Abbondanze relative - Rovigo

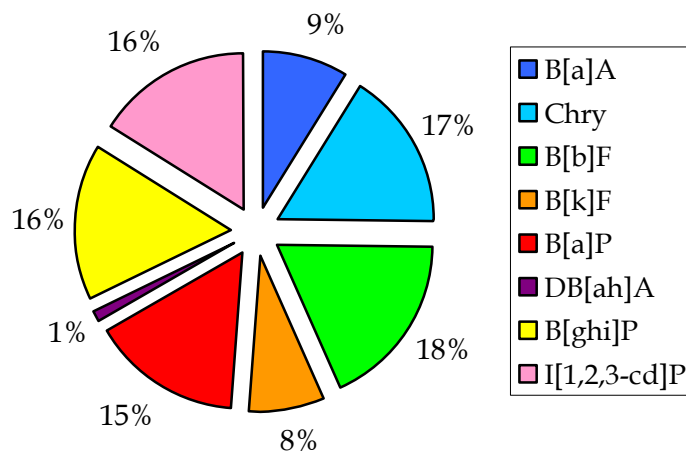


Figura 16: Abbondanze relative nella stazione di Rovigo Centro (RO-TRA)

Non si osservano grandi differenze tra una stazione e l'altra e, in media, i congeneri più abbondanti sono: B[b]F (18%), IP (17%), B[a]P (16%), B[ghi]P (16%), Chry (15%), B[a]A (9%), B[k]F(8%) e DB[ah]A (2%).

Le tabelle seguenti (Tab. 10-11-12-13-14-15) mostrano le concentrazioni mensili (ng m^{-3}) di ciascun congenere nelle sei stazioni. Per ogni congenere è riportata la concentrazione media e la relativa deviazione standard.

Tabella 10: Concentrazione media mensile (ng m^{-3}) e relativa deviazione standard degli otto congeneri nella stazione di Belluno

Belluno Centro						
	Aprile	Giugno	Agosto	Ottobre	Dicembre	Febbraio
B[a]A	1.51 ± 1.34	0.06 ± 0.03	0.03 ± 0.01	1.07 ± 0.24	5.23 ± 0.57	2.29 ± 0.70
Chry	2.30 ± 2.26	0.17 ± 0.05	0.11 ± 0.04	1.61 ± 0.42	8.35 ± 0.94	4.13 ± 1.24
B[b]F	3.74 ± 2.80	0.17 ± 0.07	0.15 ± 0.05	3.18 ± 0.56	8.51 ± 1.39	4.88 ± 1.45
B[k]F	2.31 ± 1.50	0.06 ± 0.03	0.05 ± 0.02	1.48 ± 0.25	4.10 ± 0.65	2.30 ± 0.71
B[a]P	3.21 ± 2.59	0.08 ± 0.04	0.11 ± 0.04	3.01 ± 0.62	9.30 ± 1.55	4.48 ± 1.42
DB[a,h]A	0.40 ± 0.28	0.02 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.23 ± 0.13	0.61 ± 0.12	0.35 ± 0.11
B[ghi]P	4.25 ± 3.43	0.14 ± 0.07	0.13 ± 0.13	3.66 ± 0.61	7.51 ± 1.35	4.05 ± 1.29
IP	3.80 ± 3.06	0.07 ± 0.06	0.10 ± 0.05	3.09 ± 0.46	7.27 ± 1.22	4.09 ± 1.24

Come si può osservare in tabella 10, i mesi che presentano le più alte concentrazioni per ciascun congenere sono, in ordine decrescente, dicembre, febbraio e aprile. Agosto, invece, registra i valori più bassi (concentrazioni $\leq 1.5 \text{ ng m}^{-3}$) per tutti i congeneri, fatta eccezione del benzo[a]pirene e dell'indeno. Il congenere più abbondante nel mese di dicembre è il B[a]P con una concentrazione media pari a 9.30 ng m^{-3} .

Tabella 11: Concentrazione media mensile (ng m^{-3}) e relativa deviazione standard degli otto congeneri nella stazione di Conegliano

Conegliano						
	Aprile	Giugno	Agosto	Ottobre	Dicembre	Febbraio
B[a]A	0.73 ± 0.63	0.06 ± 0.03	0.02 ± 0.01	0.39 ± 0.15	4.33 ± 0.65	1.69 ± 0.79
Chry	1.27 ± 0.92	0.20 ± 0.08	0.08 ± 0.02	0.76 ± 0.28	6.84 ± 0.97	3.17 ± 1.19
B[b]F	2.08 ± 1.41	0.16 ± 0.09	0.12 ± 0.04	1.45 ± 0.48	7.03 ± 0.89	3.43 ± 1.05
B[k]F	1.04 ± 0.76	0.04 ± 0.03	0.03 ± 0.02	0.66 ± 0.23	3.33 ± 0.45	1.58 ± 0.52
B[a]P	1.38 ± 1.14	0.02 ± 0.01	0.07 ± 0.03	1.25 ± 0.51	7.55 ± 1.11	2.89 ± 1.26
DB[a,h]A	0.28 ± 0.25		0.01 ± 0.01	0.13 ± 0.04	0.51 ± 0.09	0.24 ± 0.07
B[ghi]P	2.23 ± 1.73	0.08 ± 0.05	0.07 ± 0.04	1.74 ± 0.70	5.93 ± 0.89	2.76 ± 0.94
IP	1.97 ± 1.54	0.19 ± 0.10	0.08 ± 0.03	1.40 ± 0.47	6.00 ± 0.86	2.73 ± 0.96

Un andamento simile si osserva anche nella stazione di Conegliano. Il valore di B[a]P nel mese di dicembre è pari a 7.55 ng m^{-3} e scende a 2.89 ng m^{-3} nel mese di

febbraio. In entrambe le stazioni si manifesta un evidente aumento delle concentrazioni da ottobre a dicembre e un calo tra dicembre-febbraio e febbraio-aprile.

Tabella 12: Concentrazione media mensile (ng m^{-3}) e relativa deviazione standard degli otto congeneri nella stazione di Vicenza

Vicenza - Quartiere Italia						
	Aprile	Giugno	Agosto	Ottobre	Dicembre	Febbraio
B[a]A	0.35 ± 0.16	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.21 ± 0.09	2.70 ± 1.03	1.14 ± 0.24
Chry	0.60 ± 0.22	0.14 ± 0.05	0.11 ± 0.03	0.41 ± 0.11	4.61 ± 1.60	1.89 ± 0.32
B[b]F	1.28 ± 0.62	0.17 ± 0.05	0.16 ± 0.04	0.77 ± 0.24	4.60 ± 1.30	2.27 ± 0.27
B[k]F	0.56 ± 0.28	0.05 ± 0.02	0.06 ± 0.02	0.34 ± 0.13	2.08 ± 0.61	1.11 ± 0.14
B[a]P	0.87 ± 0.47	0.08 ± 0.03	0.11 ± 0.04	0.66 ± 0.33	4.43 ± 1.61	2.39 ± 0.38
DB[a,h]A	0.17 ± 0.09		0.01 ± 0.01	0.06 ± 0.02	0.31 ± 0.10	0.16 ± 0.03
B[ghi]P	1.50 ± 0.73	0.17 ± 0.07	0.15 ± 0.09	0.78 ± 0.27	4.05 ± 1.58	2.39 ± 0.28
IP	1.27 ± 0.64	0.12 ± 0.07	0.12 ± 0.06	0.61 ± 0.23	3.68 ± 1.10	2.08 ± 0.24

Nella stazione di Vicenza, a differenza di prima, si osservano concentrazioni inferiori a 1 ng m^{-3} per quasi tutti i congeneri nel mese di aprile. Il B[a]P, in particolare, registra una concentrazione media pari a 0.87 ng m^{-3} ad aprile.

Tabella 13: Concentrazione media mensile (ng m^{-3}) e relativa deviazione standard degli otto congeneri nella stazione di Padova

Padova Mandria						
	Aprile	Giugno	Agosto	Ottobre	Dicembre	Febbraio
B[a]A	0.39 ± 0.19	0.08 ± 0.09	0.09 ± 0.09	0.43 ± 0.21	3.81 ± 1.88	1.81 ± 0.61
Chry	0.65 ± 0.31	0.22 ± 0.20	0.24 ± 0.18	0.72 ± 0.27	6.22 ± 2.82	2.77 ± 0.82
B[b]F	1.14 ± 0.41	0.27 ± 0.24	0.25 ± 0.17	1.22 ± 0.46	5.65 ± 1.71	2.93 ± 0.70
B[k]F	0.51 ± 0.19	0.11 ± 0.12	0.09 ± 0.06	0.53 ± 0.22	2.63 ± 0.97	1.42 ± 0.38
B[a]P	0.75 ± 0.36	0.15 ± 0.17	0.15 ± 0.10	1.09 ± 0.53	6.10 ± 3.10	3.25 ± 1.10
DB[a,h]A	0.12 ± 0.05	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.08 ± 0.05	0.39 ± 0.15	0.23 ± 0.05
B[ghi]P	1.17 ± 0.45	0.26 ± 0.24	0.15 ± 0.14	1.15 ± 0.43	4.93 ± 2.39	2.70 ± 0.68
IP	0.88 ± 0.34	0.25 ± 0.26	0.15 ± 0.13	0.92 ± 0.39	4.73 ± 1.93	2.57 ± 0.61

La stazione di Padova, come Vicenza, registra un drastico calo del B[a]P tra i mesi di dicembre, febbraio e aprile. Si passa rispettivamente da 6.10 ng m^{-3} a 3.25 e infine a 0.75 ng m^{-3} . Il mese di agosto è quello con le concentrazioni minori per quasi la totalità dei congeneri considerati (con concentrazioni $\leq 0.25 \text{ ng m}^{-3}$).

Tabella 14: Concentrazione media mensile (ng m^{-3}) e relativa deviazione standard degli otto congeneri nella stazione di Mestre

Mestre - Parco Bissuola						
	Aprile	Giugno	Agosto	Ottobre	Dicembre	Febbraio
B[a]A	0.30 ± 0.11	0.05 ± 0.03	0.05 ± 0.04	0.30 ± 0.14	3.00 ± 0.97	1.17 ± 0.71
Chry	0.52 ± 0.19	0.14 ± 0.09	0.10 ± 0.02	0.56 ± 0.18	4.76 ± 1.40	1.94 ± 0.92
B[b]F	1.10 ± 0.44	0.12 ± 0.05	0.13 ± 0.05	1.16 ± 0.52	5.28 ± 1.07	2.69 ± 1.16
B[k]F	0.48 ± 0.19	0.04 ± 0.02	0.04 ± 0.02	0.50 ± 0.21	2.44 ± 0.53	1.31 ± 0.62
B[a]P	0.68 ± 0.31	0.05 ± 0.02	0.08 ± 0.03	0.96 ± 0.41	5.44 ± 1.51	2.88 ± 1.63
DB[a,h]A	0.15 ± 0.09	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.09 ± 0.04	0.38 ± 0.07	0.24 ± 0.13
B[ghi]P	1.25 ± 0.55	0.10 ± 0.04	0.08 ± 0.05	1.10 ± 0.34	4.61 ± 0.89	2.48 ± 1.26
IP	0.87 ± 0.35	0.13 ± 0	0.07 ± 0.04	0.92 ± 0.31	4.31 ± 0.91	2.47 ± 1.09

Mestre ha un andamento analogo alle stazioni di Vicenza e Padova. Il B[a]P ha un valore di 5.44 ng m^{-3} a dicembre e diminuisce fino a 0.68 ng m^{-3} ad aprile.

Tabella 15: Concentrazione media mensile (ng m^{-3}) e relativa deviazione standard degli otto congeneri nella stazione di Rovigo

Rovigo Centro						
	Aprile	Giugno	Agosto	Ottobre	Dicembre	Febbraio
B[a]A	0.45 ± 0.28	0.08 ± 0.09	0.04 ± 0.01	0.25 ± 0.12	2.01 ± 1.02	0.96 ± 0.21
Chry	0.78 ± 0.41	0.25 ± 0.25	0.15 ± 0.02	0.52 ± 0.24	3.63 ± 1.56	1.78 ± 0.25
B[b]F	1.05 ± 0.59	0.23 ± 0.22	0.16 ± 0.04	0.70 ± 0.30	3.59 ± 1.14	2.02 ± 0.30
B[k]F	0.44 ± 0.27	0.08 ± 0.08	0.05 ± 0.02	0.29 ± 0.13	1.59 ± 0.54	0.95 ± 0.16
B[a]P	0.59 ± 0.40	0.09 ± 0.09	0.09 ± 0.02	0.53 ± 0.27	3.19 ± 1.39	2.08 ± 0.45
DB[a,h]A	0.09 ± 0.04	0.02 ± 0.02	0.01 ± 0	0.04 ± 0.02	0.24 ± 0.08	0.14 ± 0.03
B[ghi]P	0.94 ± 0.51	0.15 ± 0.09	0.11 ± 0.04	0.63 ± 0.27	3.05 ± 0.98	2.10 ± 0.47
IP	0.73 ± 0.41	0.25 ± 0.11	0.09 ± 0.03	0.44 ± 0.22	2.82 ± 0.89	1.71 ± 0.24

La concentrazione più bassa di B[a]P nel mese di dicembre viene raggiunta nella stazione di Rovigo (3.19 ng m^{-3}).

In generale gli IPA mostrano una chiara variazione stagionale: essi raggiungono concentrazioni elevate durante i periodi freddi e subiscono un netto calo durante i periodi più caldi (Mazquiarán and Cantón Ortiz de Pinedo, 2007; van Drooge and Ballesta, 2009). Questo specifico andamento si osserva in tutte le sei stazioni e può essere dovuto a una serie di fattori quali: le condizioni meteorologiche, come ad esempio la stabilità atmosferica, il tasso di reattività con specie ossidanti, il tipo e l'influenza delle sorgenti di emissione (Mazquiarán and Cantón Ortiz de Pinedo, 2007; Piazzalunga et al., 2013). I valori più alti sono quelli relativi al mese di dicembre, i valori più bassi, invece, sono associati al mese di agosto, dove tutti i congeneri hanno concentrazioni inferiori a 0.26 ng m^{-3} .

La stazione che presenta una maggiore fluttuazione temporale nei livelli di concentrazioni e, allo stesso tempo, le medie più alte di B[a]P è Belluno. In questo sito è stata calcolata una concentrazione media pari a 9.30 ng m⁻³ nel mese di dicembre e a 4.48 ng m⁻³ nel mese di febbraio. Anche i mesi di aprile e di ottobre mostrano livelli nettamente elevati di B[a]P (rispettivamente 3.21 e 3.01 ng m⁻³) rispetto agli altri siti considerati. La seconda stazione con alte concentrazioni di benzo[a]pirene è Conegliano con concentrazioni di 7.55 ng m⁻³ a dicembre e 2.89 ng m⁻³ a febbraio. Il sito con la minore concentrazione di B[a]P e con le più basse concentrazioni di IPA è Rovigo. In tutte le sei stazioni il congenere meno abbondante è il DB[a,h]A, con valori sempre inferiori a 0.62 ng m⁻³. Al fine di dare una spiegazione a quanto emerso i risultati ottenuti verranno interpretati sulla base di alcuni parametri micro-meteorologici. Nelle tabelle 16 e 17 sono riportate le concentrazioni medie (ng m⁻³) e le relative deviazioni standard di ciascun congenere e i valori di minimo e massimo calcolati per ciascuna stazione. I dati riportati si riferiscono all'intero periodo di studio (60 giorni per ciascuna stazione).

Tabella 16: Concentrazione media (ng m⁻³) ± deviazione standard e valori di minimo e massimo degli otto congeneri relativi alle stazioni di BL, TV e VI

	Belluno Centro			Treviso - Conegliano			Vicenza - Quartiere Italia		
	Media ± Dev.st	MIN	MAX	Media ± Dev.st	MIN	MAX	Media ± Dev.st	MIN	MAX
B[a]A	1.70 ± 1.89	0.02	6.01	1.20 ± 1.59	0.01	5.22	0.75 ± 1.05	0.02	4.57
Chry	2.78 ± 3.06	0.08	10.02	2.05 ± 2.50	0.06	8.17	1.29 ± 1.74	0.08	7.15
B[b]F	3.44 ± 3.20	0.11	11.02	2.38 ± 2.52	0.05	8.39	1.56 ± 1.67	0.08	6.96
B[k]F	1.72 ± 1.59	0.03	6.04	1.12 ± 1.21	0.02	4.06	0.70 ± 0.77	0.01	3.19
B[a]P	3.37 ± 3.41	0.03	11.40	2.19 ± 2.73	0	9.31	1.42 ± 1.71	0.02	7.28
DB[a,h]A	0.27 ± 0.25	0.00	1.11	0.24 ± 0.21	0	0.68	0.14 ± 0.12	0.01	0.51
B[ghi]P	3.29 ± 3.01	0.05	12.99	2.13 ± 2.18	0.01	7.36	1.51 ± 1.56	0.04	7.98
IP	3.67 ± 2.77	0.03	11.67	2.39 ± 2.18	0.04	7.28	1.45 ± 1.38	0.06	5.93

Tabella 17: Concentrazione media (ng m^{-3}) \pm deviazione standard e valori di minimo e massimo degli otto congeneri relativi alle stazioni di PD, VE e RO

	Padova - Mandria			Mestre - Parco Bissuola			Rovigo Centro		
	Media \pm Dev.st	MIN	MAX	Media \pm Dev.st	MIN	MAX	Media \pm Dev.st	MIN	MAX
B[a]A	1.10 \pm 1.57	0.02	7.8	0.81 \pm 1.16	0.01	4.73	0.63 \pm 0.81	0.01	4.33
Chry	1.80 \pm 2.47	0.08	12.21	1.34 \pm 1.79	0.05	7.22	1.18 \pm 1.39	0.05	7.12
B[b]F	1.91 \pm 2.06	0.09	9.53	1.75 \pm 1.93	0.07	6.89	1.29 \pm 1.32	0.04	6.12
B[k]F	0.88 \pm 1.00	0.03	5.01	0.80 \pm 0.92	0.02	3.22	0.57 \pm 0.60	0.02	2.84
B[a]P	1.92 \pm 2.53	0.03	14.02	1.68 \pm 2.14	0.02	7.83	1.10 \pm 1.31	0.01	6.60
DB[a,h]A	0.14 \pm 0.15	0	0.76	0.15 \pm 0.15	0	0.47	0.09 \pm 0.09	0	0.41
B[ghi]P	1.73 \pm 1.95	0.01	11.34	1.60 \pm 1.71	0.03	5.75	1.16 \pm 1.18	0.04	5.28
IP	1.68 \pm 1.85	0.03	9.74	1.70 \pm 1.65	0.03	5.56	1.15 \pm 1.09	0.06	4.93

In tutti i siti la concentrazione di B[a]P risulta superiore al limite di legge (1 ng m^{-3}), raggiungendo il massimo nella stazione di Belluno (3.37 ng m^{-3}). Nelle restanti cinque stazioni è stata calcolata una media di B[a]P pari a 2.19 ng m^{-3} (Conegliano), 1.42 ng m^{-3} (Vicenza - Quartiere Italia), 1.92 ng m^{-3} (Padova - Mandria), 1.68 ng m^{-3} (Mestre - Parco Bissuola) e 1.10 ng m^{-3} (Rovigo Centro). Si tratta tuttavia di valori indicativi, che non possono rappresentare le reali concentrazioni annuali presenti nelle sei stazioni. Per affermare con certezza la presenza di concentrazioni di B[a]P superiori al limite di legge andrebbero considerati tutti i giorni dell'anno e non solo i 60 giorni esaminati in questo lavoro. I valori di massimo del B[a]P raggiungono concentrazioni molto alte nelle stazioni di Padova (14.02 ng m^{-3}) e nella stazione di Belluno (11.40 ng m^{-3}). I valori di massimo più bassi sono quelli relativi alle stazioni di Rovigo (6.60 ng m^{-3}) e Vicenza (7.28 ng m^{-3}). Nel complesso, a conferma di quanto già detto, la stazione di Belluno è quella caratterizzata dalle concentrazioni più alte per tutti i tipi di congeneri, mentre quella con le concentrazioni più basse è Rovigo. I valori relativi alla deviazione standard risultano molti elevati e, quasi nella totalità dei casi, superano la media. Questo fatto sta ad indicare che in certi giorni i valori di concentrazione dei congeneri sono simili, mentre in altri variano notevolmente raggiungendo valori molto alti (dicembre-febbraio) o bassi (giugno-agosto). Se ne deduce che all'interno dei 60 giorni considerati le concentrazioni di ciascun congenere fluttuano notevolmente.

4.3.1 Benzo[a]pirene

La differenza tra le concentrazioni di B[a]P è rappresentata nelle figure 18 e 19 della pagina successiva. Entrambi i grafici fanno riferimento all'intero periodo di studio considerato (60 giorni per ciascuna stazione). Il grafico in figura 17 pone a confronto le concentrazioni medie totali di B[a]P (ng m^{-3}) misurate nelle sei stazioni. La figura 18, invece, rappresenta l'abbondanza relativa (%). Osservando i grafici si nota che la concentrazione media nella stazione di Belluno è nettamente superiore a quella presente negli altri siti.

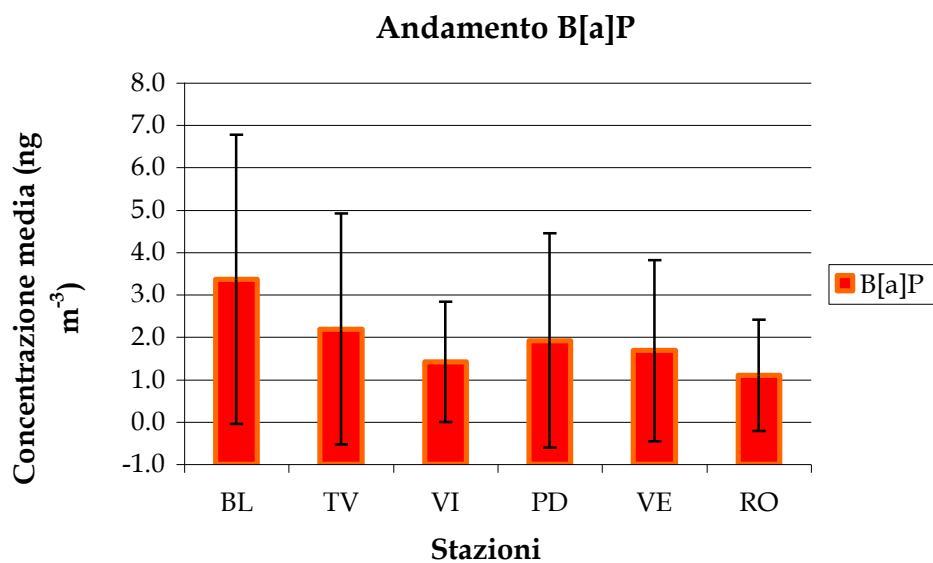


Figura 17: Concentrazione media di B[a]P nelle sei stazioni durante il periodo di studio

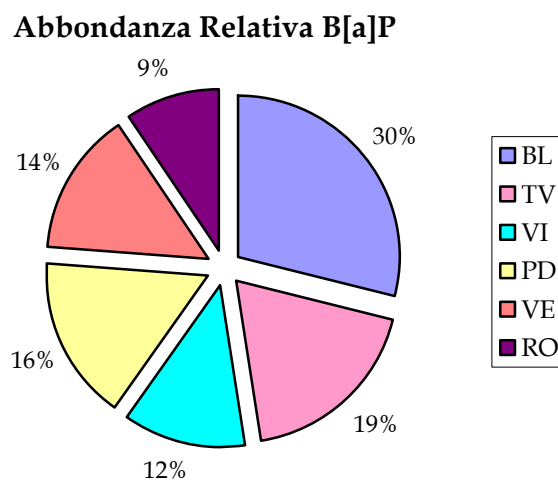


Figura 18: Abbondanza relativa di B[a]P nelle sei stazioni di studio

La differenza risulta più evidente se facciamo riferimento al grafico in figura 19. Il benzo[a]pirene rappresenta il 30% nella stazione di Belluno e il 19% nella stazione di Conegliano. Le altre stazioni si attestano al di sotto del 16% con un minimo in corrispondenza di Rovigo (9%).

Le concentrazioni di B[a]P sono state confrontate con alcuni studi condotti in Italia, Europa e nel mondo (Tab. 18). Il confronto però non è facile in quanto i valori di BaP presenti in tabella fanno riferimento a periodi diversi e a diverse frazioni di particolato (PM₁₀ e PM_{2.5}). Inoltre andrebbero prese in considerazione una serie di variabili come ad esempio la temperatura, la radiazione solare, la direzione e la velocità del vento.

Tabella 18: Concentrazioni di BaP in diverse aree del mondo

Paese	Città	PM ₁₀	PM _{2.5}	Valori BaP (ng m ⁻³)	Autore
ITALIA	Napoli	X		[BaP] media in tre siti (residenziale, suburbano e industriale): (24 set-30 set): a) 1.43 , b) 1.08 , c) 0.20 (26 feb-4 mar): a) 3.89 , b) 3.70 , c) 1.33 (25 giu-1 lug): a) 1.38 , b) 5.13 , c) 1.75 .	Caricchia et al., 1999
	Genova	X		[BaP] media in area urbana 1998: Feb-Apr: 1.57 ± 0.73 ; Mag-Giu: 1.10 ± 0.69 ; media periodi: 1.35 ± 0.66 ; gen-dic '98: 1.41 ± 0.85 .	Piccardo et al., 2003
	Roma e Parco dei Monti Simbruini	X		Media annuale febbraio 2000-gennaio 2001: 1.128 Roma (UR) 0.016 Parco dei Monti Simbruini (BG)	Menichini et al., 2007
	Prato	X		Media marzo-novembre 2002: 1.06 ± 0.46 (IND)	Cincinelli et al., 2007
	Malagrotta	X	X	[BaP]media 18-25 luglio 2003: 0.198 ± 0.004 (IND); 0.108 ± 0.022 (sito semi-rurale)	Di Filippo et al., 2007
	Bari e Taranto			[BaP] media febbraio 2006: 0.56 ± 0.41 (Bari-UR); 2.05 ± 2.90 (Taranto-IND)	Bruno et al., 2007
	Alessandria			[BaP] media febbraio 2007: a) 10.4 ± 0.1 (HW); b) 4.3 ± 0.1 (IND)	Bonetta et al., 2009
	Milano			Media novembre 2005-febbraio 2006: 2.30 ± 0.59 (UR)	Gualtieri et al., 2009

	Firenze e Livorno		X	Media annuale marzo 2009-marzo 2010: a) 0.59 Firenze (UR); b) 0.26 Firenze (strade secondarie); c) 0.099 Livorno (sito urbano-suburbano).	Martellini et al., 2012
	Venezia-Mestre		X	Media annuale 2009-2010: a) 1.16 (UR); b) 1.18 (IND); c) 0.63 (SRC)	Masiol et al., 2012
	Susa e Torino	X		Media ottobre 2006 - marzo 2007: a) Susa (UR): 1.33 ± 1.33 ; b) Torino (UR): 1.27 ± 1.51	Piazzalunga et al., 2013
BRASILE	San Paolo	X	X	[BaP] media 13 Maggio - 19 luglio 2002: 0.52 ± 0.26 (PM 2.5) 1.32 ± 0.97 (PM 2.5-10).	Bourotte et al., 2005
FRANCIA	Marsiglia			[BaP] media 22 - 29 luglio 2004: 0.1 (area urbana); 0.058 (area sub-urbana); 0.018 (area rurale).	Albinet et al., 2007
CALIFORNIA	Los Angeles		X	[BaP] Gennaio 2005 e febbraio-marzo 2006: a) 0.172 ± 0.128 (autostrada) 0.159 ± 0.132 (background); b) 0.147 ± 0.085 (autostrada) 0.057 ± 0.025 (background).	Phuleria et al., 2007
IRAN	Teheran	X		[BaP] media ottobre 2004 - settembre 2005: 2.68 (area metropolitana)	Halek et al., 2008
CINA	Beijing	X	X	Media dicembre 2005 -gennaio 2006: 17.83 ± 32.74 (PM 2.5) 8.39 ± 8.99 (PM 2.5-10)	Wang et al., 2008
CROAZIA	Zagabria	X		[BaP] media annuale: 1.37 ± 2.218 (2001); 1.24 ± 1.906 (2002); 1.79 ± 2.639 (2003); 1.17 ± 1.595 (2004).	Sisovic et al., 2008
GRECIA	Atene	X	X	[BaP] media stagionale 2002-2003: Atene (UR) estate: 0.05 (PM 2.5) 0.05 (PM 10)	Saarnio et al., 2008
SPAGNA	Barcellona	X	X	[BaP] media stagionale 2002-2003: Barcellona (UR) primavera: 0.08 (PM 2.5) e 0.08 (PM 10)	
GERMANIA	Duisburg	X	X	[BaP] media stagionale 2002-2003: Duisburg (UR) autunno: 1.05 (PM 2.5) e 1.10 (PM10)	
FINLANDIA	Helsinki	X	X	[BaP] media stagionale 2002-2003: Helsinki (UR) primavera: 0.14 (PM 2.5) e 0.15 (PM 10)	

OLANDA	Amsterdam	X	X	[BaP] media stagionale 2002-2003: Amsterdam (UR) inverno: 0.33 (PM 2.5) e 0.35 (PM 10)	
REPUBBLICA CECA	Praga	X	X	[BaP] media stagionale 2002-2003: Praga (UR) inverno: 3.03 (PM 2.5) e 3.15 (PM10)	
STATI UNITI	Atlanta		X	[BaP] media gennaio-dicembre 2005: a) sito urbano: 0.117 ; b) suburbano: 0.201 ; c) rurale: 0.103 .	Li et al., 2009
LITUANIA	Kaunas		X	[BaP] media gennaio - febbraio 2009 in due siti urbani: a) sito 1: 6.2 ± 3.9 ; b) sito 2: 3.2 ± 1.0	Kliucininkas et al., 2010
GERMANIA	Dettenhausen e Bechtoldsweiler			[BaP] in 2 aree residenziali: Dettenhausen: 1.6 (inv. 2005-2006) Bechtosweiler: 0.8 (inv. 2006-2007)	Bari et al., 2010
INDIA	Delhi	X	X	[BaP] media nel PM 10 (2007-2008) area urbana: 6.9 ± 2.1 (inverno) e 3.1 ± 1.9 (estate) [BaP] media nel PM 2.5 (2007-2008)area urbana: 9.9 ± 3.2 (inverno) e 5.1 ± 2.9 (estate)	Singh et al., 2011

4.3.2 Rapporti diagnostici

In tabella 19 sono riportati i rapporti diagnostici di riferimento per le varie fonti di emissione, tratti da (Katsoyiannis et al., 2011; Ravindra et al., 2008).

Tabella 19: Rapporti diagnostici tipici delle varie fonti. a) Ravindra et al. (2008); b) Katsoyiannis et al. (2011)

	Valori di riferimento
IP/(IP+BghiP)	0.18 (macchine) ^a ; 0.37 (diesel) ^a ; 0.56 (carbone) ^a ; 0.62 (combustione legna) ^a ; 0.20-0.50 (traffico) ^b ; >0.5 (combustione di piante/carbone/legna) ^b
BaP/(BaP+Chry)	0.50 (diesel) ^a 0.73 (benzina) ^a
BbF/BkF	>0.50 (diesel) ^a

BaP/BghiP	0.50-0.60 (traffico) ^a ; >1.25 (lignite) ^a ; <0.6 (non traffico) ^b ; >0.6 (traffico) ^b
IP/BghiP	<0.40 (benzina) ^a ; 1 (diesel) ^a

Secondo quanto riportato in letteratura i rapporti BaP/BghiP e IP/(IP+BghiP) possono essere utilizzati per valutare l'importanza del traffico veicolare come sorgente di emissione. In particolare, per stimare il contributo apportato dai motori diesel, vengono utilizzati i rapporti BaP/(BaP+Chry), BbF/BkF e IP/BghiP. In tabella 20 sono riportati i valori ottenuti dal calcolo dei rapporti diagnostici. I risultati indicano come principale fonte di IPA il traffico veicolare e, in particolar modo, le automobili diesel.

Tabella 20: Rapporti diagnostici

	Belluno	Conegliano	Vicenza	Padova	Mestre	Rovigo
IP/(IP+BghiP)	0.53	0.53	0.49	0.49	0.51	0.50
BaP/(BaP+Chry)	0.55	0.52	0.52	0.52	0.56	0.48
BbF/BkF	2.00	2.13	2.23	2.16	2.18	2.28
BaP/BghiP	1.02	1.03	0.94	1.11	1.05	0.94
IP/BghiP	1.12	1.12	0.96	0.97	1.06	0.99

Nelle stazioni di Belluno, Conegliano e Mestre il rapporto IP/(BghiP+IP) è > 0.50; questo risultato indicherebbe come fonte principale di emissione di IPA la combustione di legna/piante e carbone (Katsoyiannis et al., 2011).

Tuttavia, l'utilizzo dei rapporti diagnostici non identifica con certezza le sorgenti. Infatti il calcolo di questi rapporti si basa su due assunzioni: la specificità della sorgente e la stabilità degli inquinanti (Galarneau, 2008), fattori difficili da riscontrare in situazioni reali.

4.4 Andamento temporale degli IPA in relazione ai dati meteorologici

Le concentrazioni medie di IPA ottenute sono state messe in relazione ad alcuni parametri micro-meteorologici, al fine di valutare quanto e se questi fattori influiscono sulla dispersione degli inquinanti in atmosfera. Nelle tabelle seguenti (21-22-23-24-25-26) sono riportati alcuni dati meteorologici: pioggia (mm), pressione (mbar), radiazione solare ($W m^{-2}$), temperatura media ($^{\circ}C$), umidità relativa (%) e velocità del vento ($m s^{-1}$). Questi dati sono forniti dal centro meteorologico di Teolo. Solo il dato relativo alla velocità del vento di Rovigo è stato fornito da una centralina Arpav lì vicina. In alcune tabelle ci sono dei dati mancanti in quanto non pervenuti dalle centraline.

Tabella 21: Dati meteorologici relativi alla stazione di Belluno

	Pioggia (mm)	P (mbar)	Radiazione ($W m^{-2}$)	T media a 2 m ($^{\circ}C$)	UR media a 2 m (%)	Velocità vento media vettoriale a 10 m (m/s)
Aprile	6.8	957.3	1.0	9.1	83.5	1.1
Giugno	1.7	972.8	2.0	21.7	68.9	1.1
Agosto	3.0	972.4	1.8	23.5	69.0	1.1
Ottobre	6.4	970.9	0.8	11.8	87.3	0.8
Dicembre	3.1	971.8	0.3	-1.5	88.1	0.5
Febbraio	0.6	969.2	0.7	1.0	81.3	0.8

Belluno è caratterizzata da piogge più abbondanti durante la stagione primaverile (aprile) ed autunnale (ottobre) e più scarse durante il mese di febbraio. La temperatura media raggiunge valori molto bassi in inverno ($-1.5^{\circ}C$) e si attesta intorno ai $24^{\circ}C$ in agosto. La velocità del vento risulta mediamente debole in tutti i periodi dell'anno ($\leq 1.1 m s^{-1}$) e l'umidità relativa è compresa tra il 69-88%.

Tabella 22: Dati meteorologici relativi alla stazione di Conegliano

Conegliano					
	Pioggia (mm)	Radiazione ($W m^{-2}$)	T media a 2 m ($^{\circ}C$)	UR media a 2 m (%)	Velocità vento media vettoriale a 10 m (m/s)
Aprile	5.8	1.2	11.5	69.2	1.8
Giugno	1.1	2.4	25.8	54.2	1.9
Agosto	0.9	1.8	28.0	51.2	1.7
Ottobre	6.7	0.7	14.7	80.2	1.3
Dicembre	3.4	0.3	4.5	66.0	1.3
Febbraio	0.1	0.8	5.0	56.0	2.0

La stazione di Conegliano, rispetto a quella di Belluno, registra temperature medie più alte in tutte le stagioni. Le precipitazioni sono più diffuse nei mesi di ottobre e di aprile e molto scarse nel mese di agosto e di febbraio. L'umidità relativa oscilla tra il 51 e l'80%. La velocità del vento è superiore rispetto a Belluno e i valori si attestano sempre al di sopra di 1.3 m s^{-1} .

Tabella 23: Dati meteorologici relativi alla stazione di Vicenza

Vicenza					
	Pioggia (mm)	Radiazione (W m^{-2})	T media a 2 m ($^{\circ}\text{C}$)	UR media a 2 m (%)	Velocità vento media vettoriale a 2 m (m/s)
Aprile	3.7	1.2	11.8	81.8	1.1
Giugno	0	2.2	25.2	62.5	1.2
Agosto	0.96	1.8	27.1	61.9	0.9
Ottobre	2.38	0.7	13.8	90.5	0.5
Dicembre	5.02	0.3	1.6	92.1	0.5
Febbraio	0.88	0.7	3.2	81.6	0.7

La piovosità a Vicenza raggiunge il suo valore più alto a dicembre e nullo a giugno. Le temperature medie sono simili a quelle presenti nella stazione di Conegliano, ad eccezione dei mesi di dicembre e febbraio, dove si registrano temperature più basse. L'umidità relativa è compresa tra il 62-92%; la velocità media del vento è compresa tra $0.5\text{-}1.2 \text{ m s}^{-1}$.

Tabella 24: Dati meteorologici relativi alla stazione di Padova

Padova					
	Pioggia (mm)	Radiazione (W m^{-2})	T media a 2 m ($^{\circ}\text{C}$)	UR media a 2 m (%)	Velocità vento media vettoriale a 5 m (m/s)
Aprile	5.2	0.9	12.3	75.6	0.2
Giugno	0.0	1.5	26.0	55.7	0.2
Agosto	0.1	1.2	27.6	55.4	0.1
Ottobre	2.5	0.3	14.5	86.4	0.0
Dicembre	3.6	0.1	2.5	88.1	0.0
Febbraio	0.7	0.4	4.4	69.8	0.3

Padova è caratterizzata da quasi totale assenza di pioggia durante l'estate (0 mm a giugno e 0.1 mm ad agosto). Le temperature medie raggiungono i 2.5°C a dicembre e oltre i 27°C in estate. L'umidità relativa è compresa tra il 55 e l'88%; la velocità del vento è molto debole in tutti i mesi considerati (velocità media inferiore a 0.3 m s^{-1}).

Tabella 25: Dati meteorologici relativi alla stazione di Mestre

Mestre			
	T media a 2 m (°C)	UR media a 2 m (%)	Velocità vento media vettoriale a 5 m (m/s)
Aprile	11.2	82.5	1.1
Giugno	23.6	68.4	0.9
Agosto	25.6	67.1	0.9
Ottobre	13.0	90	0.3
Dicembre	1.7	91.7	0.6
Febbraio	3.3	72.1	1.1

Nella stazione di Mestre le temperature medie oscillano da un minimo di 3°C a un massimo di 25°C e l'umidità relativa è compresa nell'intervallo 67-92%. La velocità media del vento è minore nei mesi di ottobre (0.3 m s⁻¹) e dicembre (0.6 m s⁻¹).

Tabella 26: Dati meteorologici relativi alla stazione di Rovigo

Rovigo				
	Pioggia (mm)	T media a 2 m (°C)	UR media a 2 m (%)	Velocità vento media vettoriale a 10 m (m/s)
Aprile	3.1	12.2	76.1	1.5
Giugno	0.0	25.7	57.9	1.6
Agosto	0.0	27.3	57.8	1.4
Ottobre	3.1	14.3	89.8	1.0
Dicembre	0.9	1.9	94.8	-
Febbraio	0.1	3.0	82.1	-

La stazione di Rovigo, infine, è caratterizzata da maggiore piovosità durante i mesi di aprile e ottobre e totale assenza nei mesi di giugno e agosto. Le temperature medie sono comprese tra i 3-27°C. Rispetto agli altri siti, l'umidità relativa risulta più variabile (58-95%). La velocità media del vento è superiore a 1 m s⁻¹ in tutte le stagioni. Il dato relativo ai mesi di dicembre e febbraio è mancante.

Dall'osservazione delle tabelle si nota che i siti di Belluno e di Padova presentano delle caratteristiche specifiche (rispettivamente temperatura media e velocità media del vento), che le distinguono dalle altre stazioni. La stazione di Belluno, infatti, è caratterizzata da temperature medie nettamente inferiori durante il periodo invernale (dicembre e febbraio) e durante il mese di aprile (9.1°C). Padova, invece, è caratterizzata da venti molto deboli, con velocità media < 0.3 m s⁻¹ e nulla nei mesi di ottobre e dicembre. In generale, le condizioni che favoriscono un aumento delle concentrazioni di inquinanti nell'aria, sono le basse temperature, la scarsa

radiazione solare, gli alti valori di umidità relativa e la scarsa ventilazione. La significatività dei dati in tabella risulta più efficace se corredata dall'utilizzo dei grafici riportati nella pagina successiva (relativi al rapporto tra Σ_8 IPA e la temperatura) e in Appendice 1 (relativi al rapporto tra Σ_8 IPA e la radiazione solare).

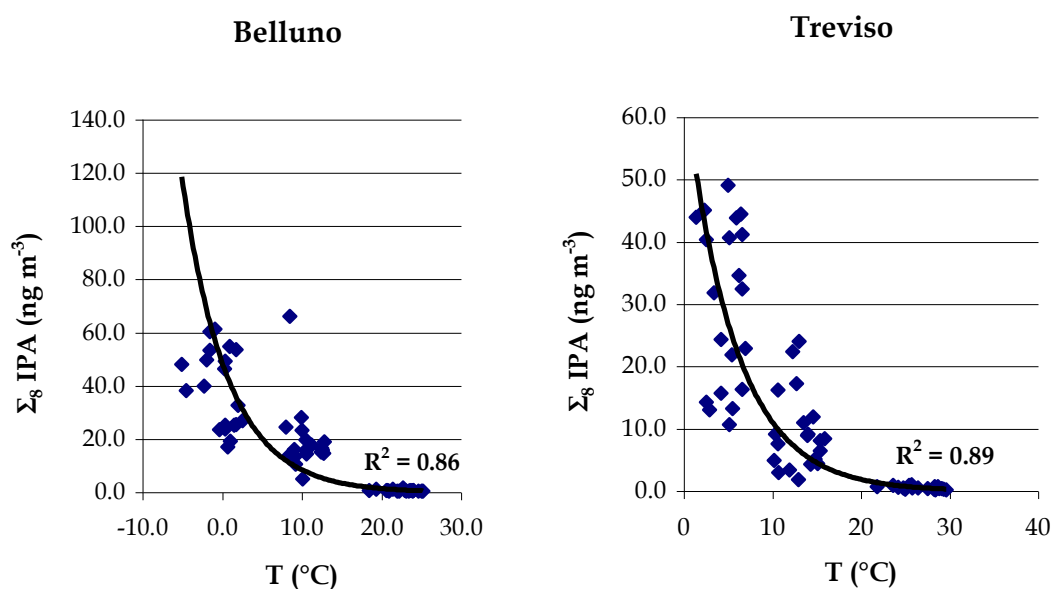


Figura 19: Relazione tra IPA (Σ_8 IPA) e T (°C) nelle stazioni di Belluno e Treviso

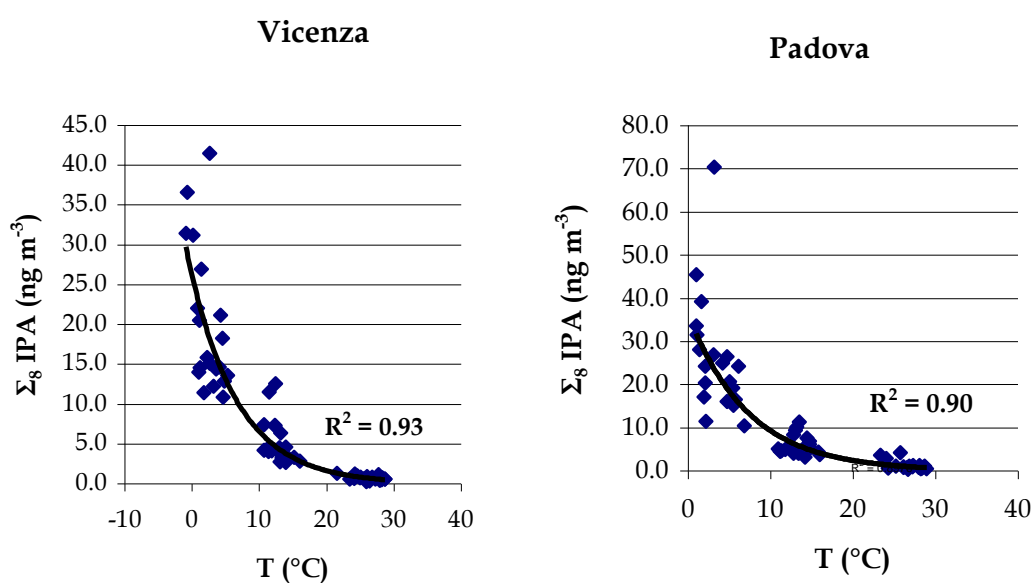


Figura 20: Relazione tra IPA (Σ_8 IPA) e T (°C) nelle stazioni di Vicenza e Padova

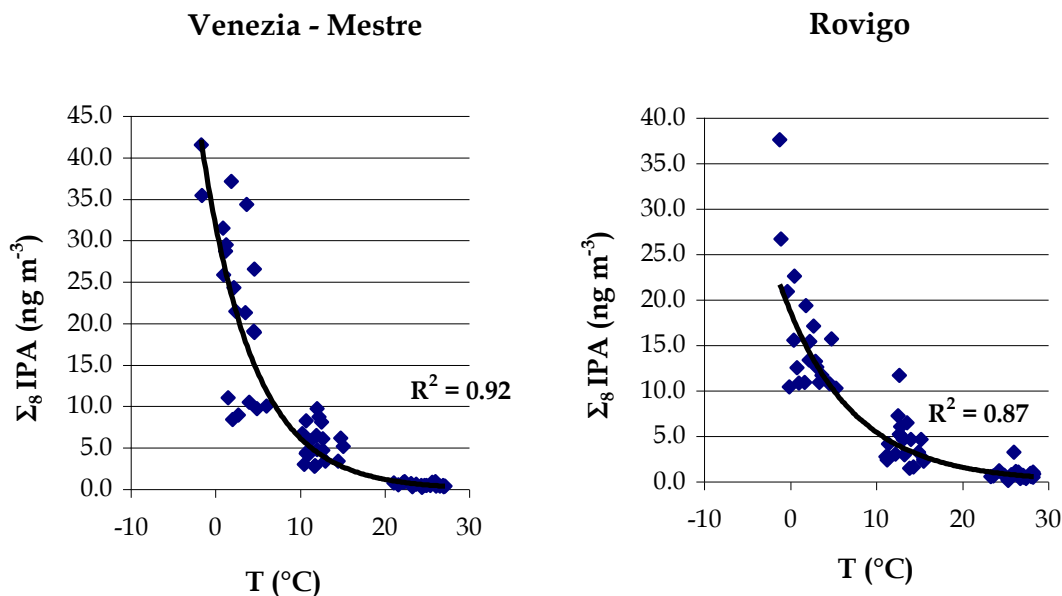


Figura 21: Relazione tra IPA (Σ_8 IPA) e T (°C) nelle stazioni di Venezia - Mestre e Rovigo

Le figure 19-20-21 indicano che la relazione che unisce gli IPA (Σ_8 IPA) e la temperatura è di tipo esponenziale. Si osserva infatti che le concentrazioni di IPA decrescono esponenzialmente all'aumentare della temperatura. I valori di (R^2) descrivono quanto bene le curve approssimino i dati. In tutte le stazioni si osserva un alto valore di R^2 (> 0.86). Anche la relazione tra gli IPA e la radiazione solare ($W m^{-2}$) è di tipo esponenziale (Appendice 1: Fig. 36-37-38-39): una maggiore quantità di luce favorisce la degradazione fotochimica degli inquinanti e di conseguenza ne riduce le concentrazioni in atmosfera (Masiol et al., 2013).

Un altro fattore da considerare, in merito alla dispersione degli IPA, è il vento.

In un recente studio pubblicato da Masiol et al. (2012) e condotto nell'area di Venezia Mestre, è stato osservato che la presenza di venti veloci può determinare il movimento di grandi masse d'aria e ridurre le concentrazioni di IPA nell'aria. Condizioni di scarsa ventilazione, invece, impediscono la dispersione degli IPA e ne favoriscono l'accumulo negli strati bassi dell'atmosfera (Masiol et al., 2012a). L'influenza del vento sulle concentrazioni di IPA in atmosfera verrà trattata nel capitolo successivo.

4.5 Contributi locali

4.5.1 Rose dei venti

Al fine di interpretare i dati sulla base della circolazione atmosferica locale sono state costruite 7 rose dei venti per ciascuna stazione (una per ogni mese e una complessiva, relativa all'intero periodo di studio). A seguire, sono riportate le rose relative al mese di agosto e dicembre di ciascuna stazione (Fig. 22-23-24-25-26-27). Questi due mesi sono caratterizzati rispettivamente dai minimi e massimi livelli di IPA rilevati. Il confronto tra i venti presenti in agosto e dicembre può essere utile al fine di valutare se e quanto la velocità del vento influisce sulle concentrazioni riscontrate. L'intensità del vento è suddivisa in sei classi dimensionali e la % di calma si riferisce a venti con velocità inferiore a 0.5 m s^{-1} .

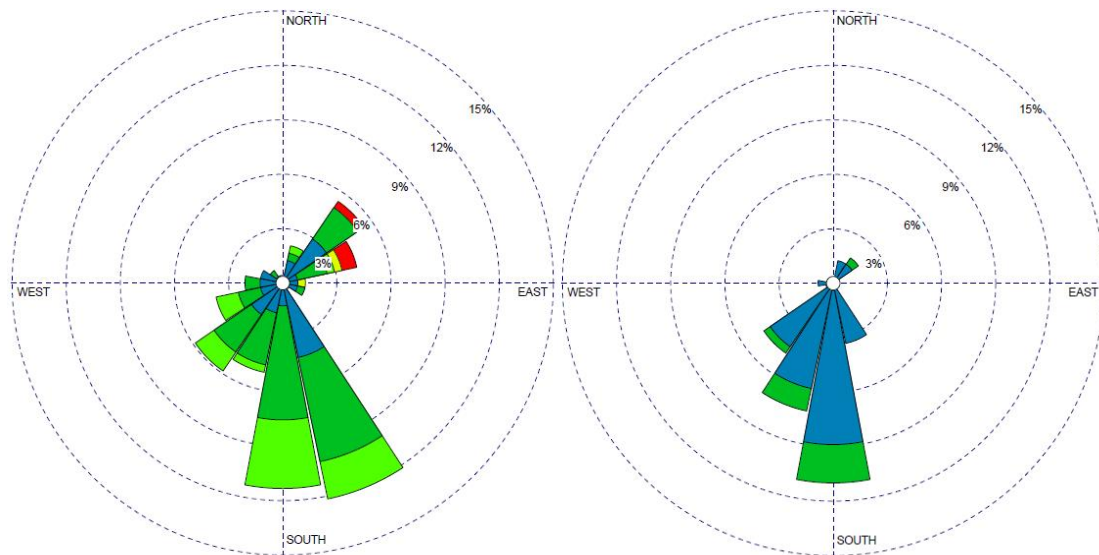


Figura 22: Rose dei venti dei mesi di agosto e dicembre della stazione di Belluno

Dall'osservazione di entrambe le rose dei venti si nota che a Belluno prevale una componente Sud/Sud-Est. La velocità del vento è bassa (0.8 m s^{-1} in agosto) e (0.2 m s^{-1} a dicembre) e le percentuali di calma raggiungono il 34.1% e il 62% rispettivamente.

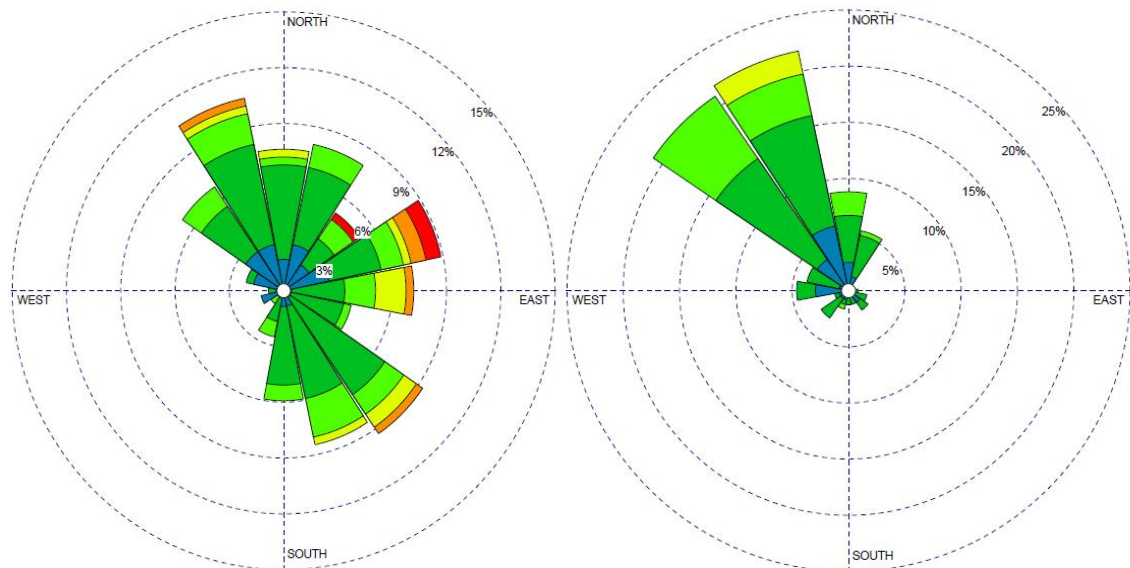


Figura 23: Rose dei venti dei mesi di agosto e dicembre della stazione di Conegliano

Nella stazione di Conegliano il vento proviene da Nord-Ovest, Sud-Est e Nord-Est in agosto e da Nord-Ovest a dicembre. La velocità media del vento è minore a dicembre (1.1 m s^{-1}) e più alta in agosto (1.8 m s^{-1}). Treviso è caratterizzata da venti più forti rispetto a Belluno, che è influenzata da percentuali nettamente inferiori di calma (10.6% e 20.2%).

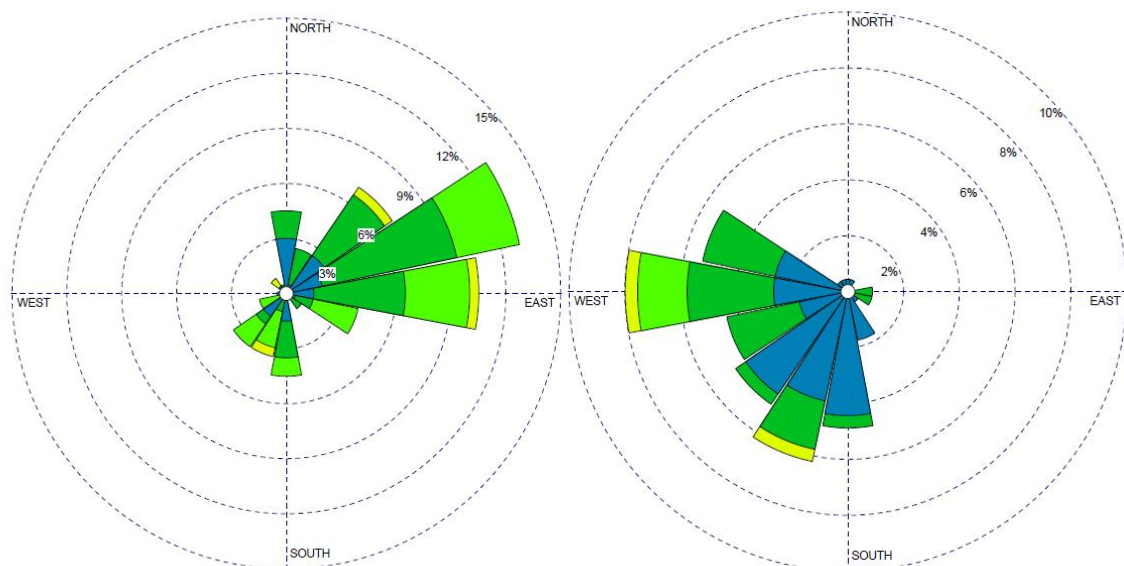


Figura 24: Rose dei venti dei mesi di agosto e dicembre della stazione di Vicenza

La stazione di Vicenza è caratterizzata da una percentuale media di calma durante il mese di dicembre (35%) e velocità media pari a 0.4 m s^{-1} con prevalenza da Ovest Sud-Ovest. In agosto invece la velocità del vento raggiunge 1 m s^{-1} con prevalenza da Nord-Est. La calma è pari al 23.3%.

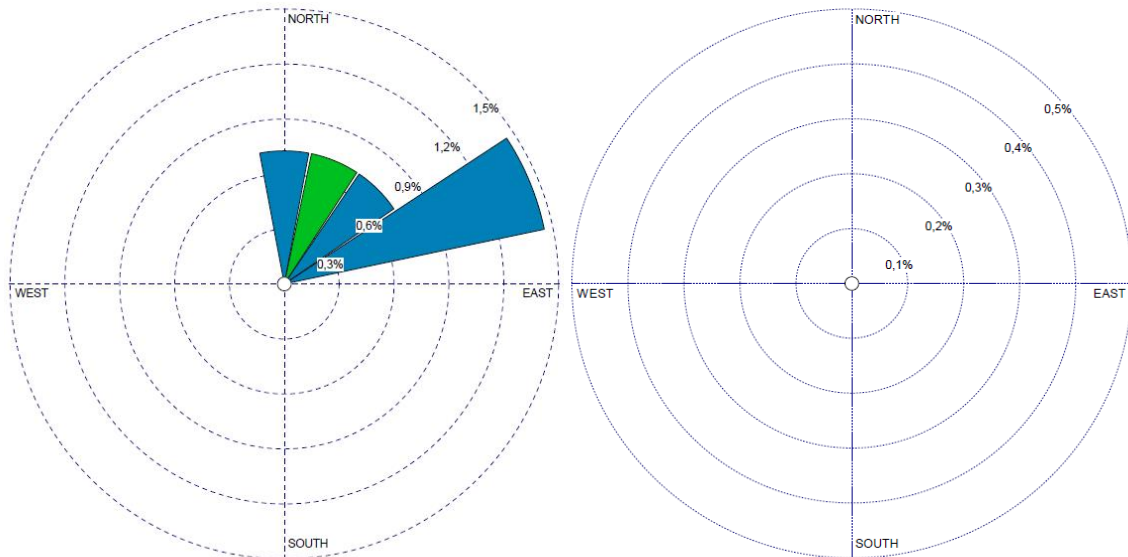


Figura 25: Rose dei venti relative ai medi di agosto e dicembre della stazione di Padova

Padova è caratterizzata da venti molto deboli provenienti dal quadrante nord-orientale. La percentuale di calma è quasi la stessa in entrambi i mesi (rispettivamente 18.2% in agosto e 18.5% a dicembre).

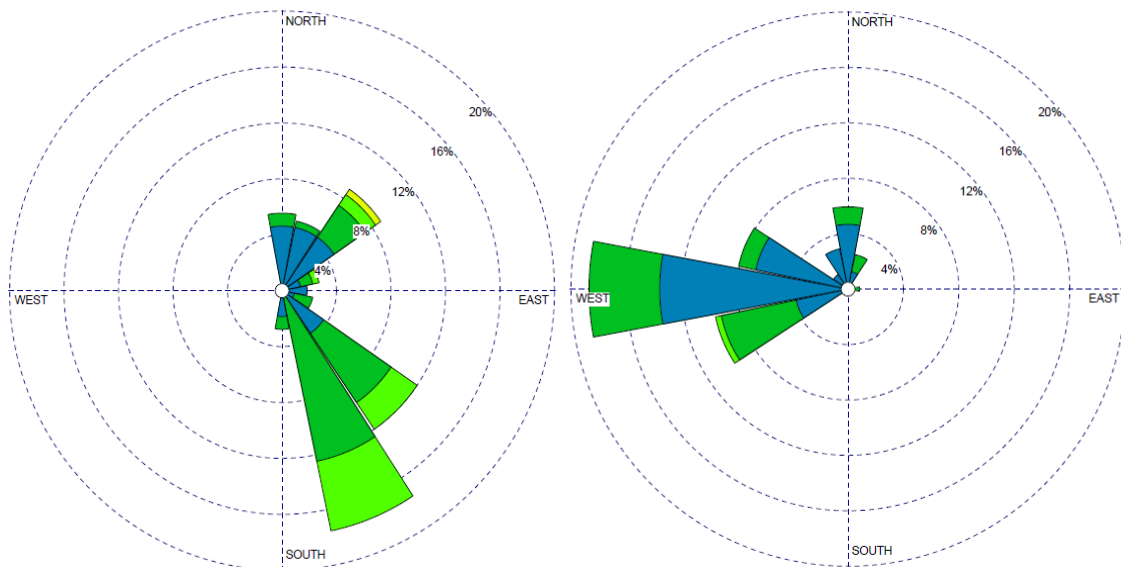


Figura 26: Rose dei venti relative ai mesi di agosto e dicembre della stazione di Mestre

Nella stazione di Mestre entrambi i mesi sono caratterizzati da venti deboli (0.8 m s^{-1} in agosto e 0.4 m s^{-1} a dicembre) che spirano prevalentemente da Sud-Est e Ovest. Il mese di dicembre ha una percentuale di calma pari al 30.6%, mentre il mese di agosto presenta un valore pari al 24%.

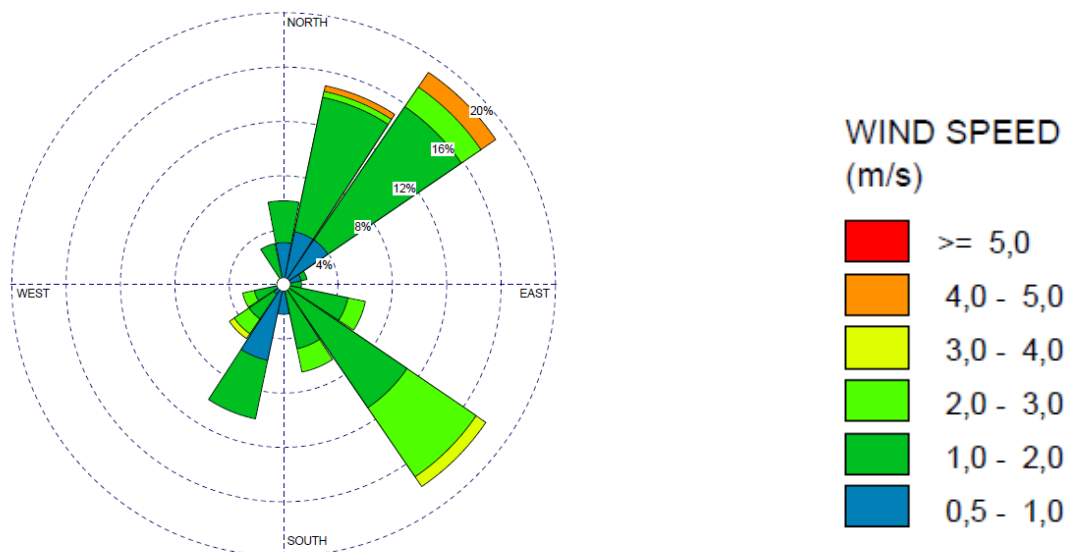


Figura 27: Rosa dei venti del mese di agosto della stazione di Rovigo

La stazione di Rovigo registra una percentuale molto bassa di calma non solo nel mese di agosto (0.9%), ma anche nei mesi di ottobre, giugno e aprile. In questi ultimi due mesi la calma è nulla (0%) (Appendice 2: Fig. 55). La velocità media risulta più elevata rispetto alle altre stazioni e rientra nella seconda classe (1.4 m s^{-1}), i venti soffiano da Nord-Est e Sud-Ovest. La rosa dei venti relativa al mese di dicembre non è stata costruita a causa della mancanza di dati.

In generale i venti risultano di media-scarso intensità in tutte le sei stazioni (in particolare nella stazione di Padova). Rovigo e Padova possono essere distinte dalle altre stazioni: la prima perché caratterizzata da bassissime percentuali di calma in tutte le stagioni e durante l'intero periodo considerato (Appendice 2, Fig. 55-56); Padova perché è caratterizzata da venti molto deboli. La presenza di venti molto deboli favorisce l'accumulo di IPA e di conseguenza alte concentrazioni nell'aria. Questo potrebbe giustificare l'alta concentrazione ($\Sigma_8 \text{ IPA} = 70.4 \text{ ng m}^{-3}$) registrata il giorno 15 dicembre a Padova. Tuttavia, dall'osservazione delle rose dei venti non è possibile individuare una relazione evidente tra la concentrazione di IPA ($\Sigma_8 \text{ IPA}$) e la velocità del vento. Se si prendono in considerazione tutti i 60 giorni del periodo di studio (per ciascuna stazione), l'indice di correlazione tra la variabile "velocità del vento" e la variabile "concentrazione" presenta valori tra 0 e -0.5. Pur essendo negativi (in accordo con quanto riportato in letteratura) non identificano una relazione forte tra le due variabili. Infatti, dal confronto dei valori di IPA giornalieri e le velocità medie del vento emerge che vi sono giorni in cui le concentrazioni

risultano elevate anche in presenza di venti mediamente più intensi rispetto alla media.

4.5.2 *Trasporto a lunga distanza*

Il calcolo delle *back-trajectories*, mediante l'utilizzo di dati meteorologici archiviati, è uno strumento potenzialmente utile per identificare le aree di origine degli inquinanti presenti in un sito (Baker, 2010). Esse descrivono il tragitto percorso da una particella in un determinato periodo di tempo e quindi permettono di capire da quale località essa proviene (Abdalmogith and Harrison, 2005). Ad una singola traiettoria è associato un elevato tasso di incertezza, che dipende dall'accuratezza dei dati meteorologici usati e dal livello di approssimazione del modello. Il problema può essere superato mediante il calcolo di un gran numero di traiettorie, le quali vengono successivamente raggruppate attraverso un'analisi dei cluster (Baker, 2010). Questa tecnica di analisi multivariata raggruppa i dati in diversi gruppi (*clusters*), in base alla loro somiglianza.

In questo studio, sono state calcolate 6 *back-trajectories* per ogni giorno di campionamento considerato. Per ogni stazione sono state ottenute in totale 360 traiettorie, su cui successivamente è stato fatto un raggruppamento (clustering), in modo tale da accomunare le masse d'aria con caratteristiche simili. In totale, per ciascun sito, sono state ottenute 7 *back-trajectories* (Fig. 28-29-30-31-32-33).

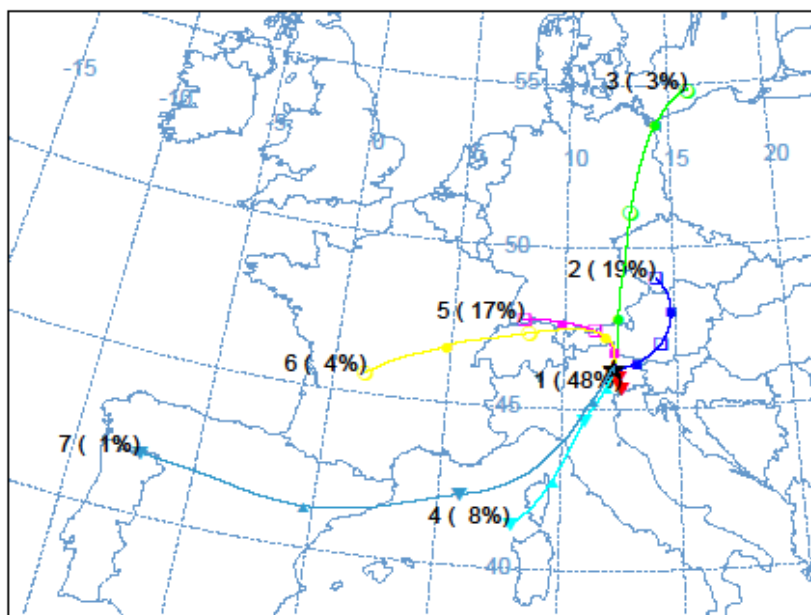


Figura 28: Cluster Belluno

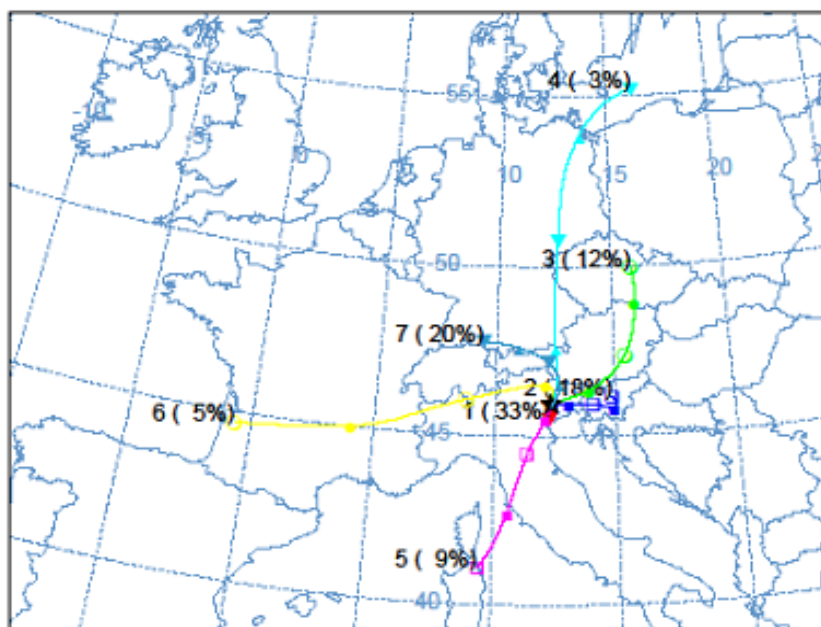


Figura 29: Cluster Conegliano

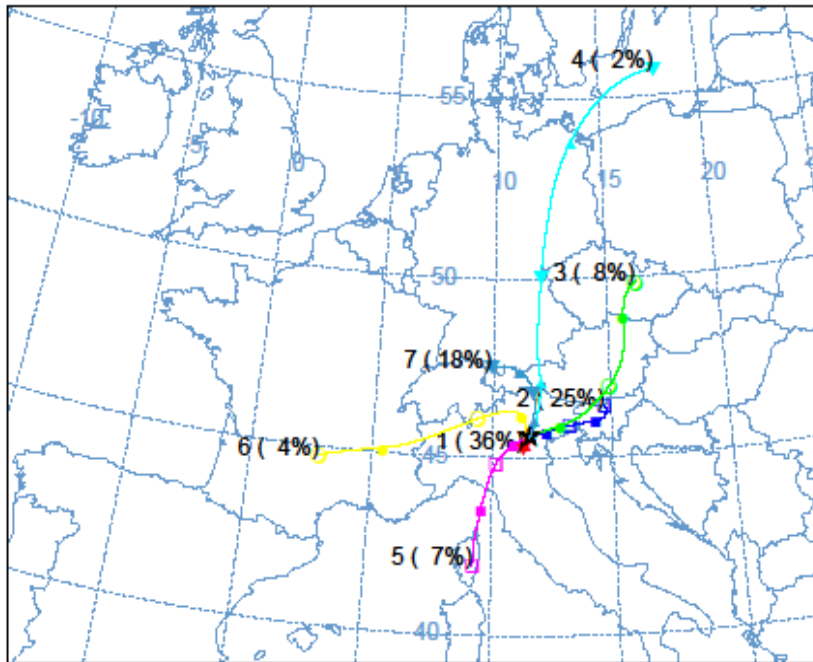


Figura 30: Cluster Vicenza

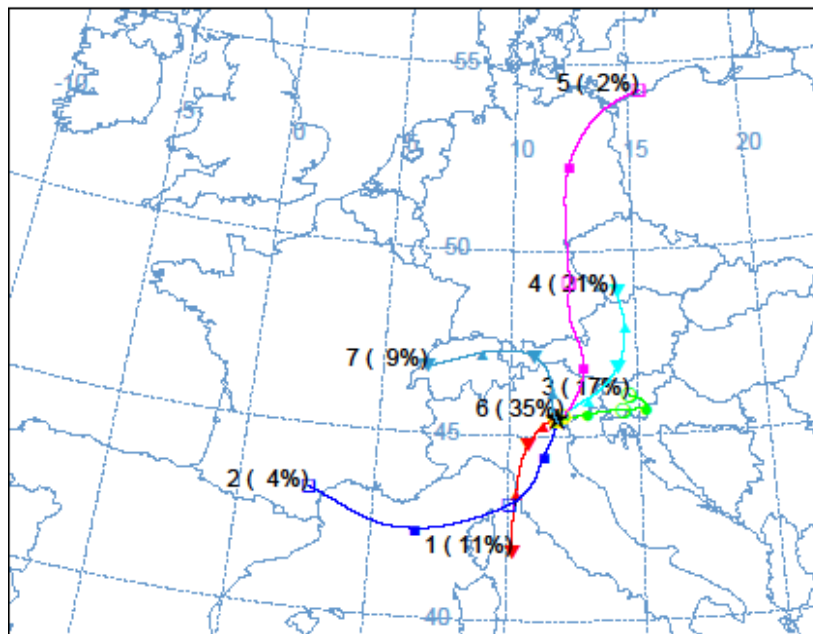


Figura 31: Cluster Padova

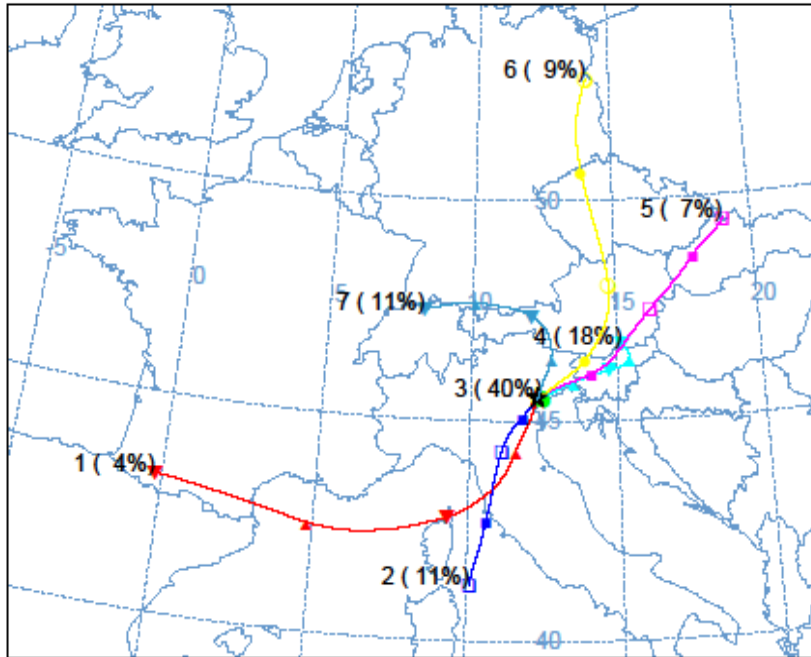


Figura 32: Cluster Venezia - Mestre

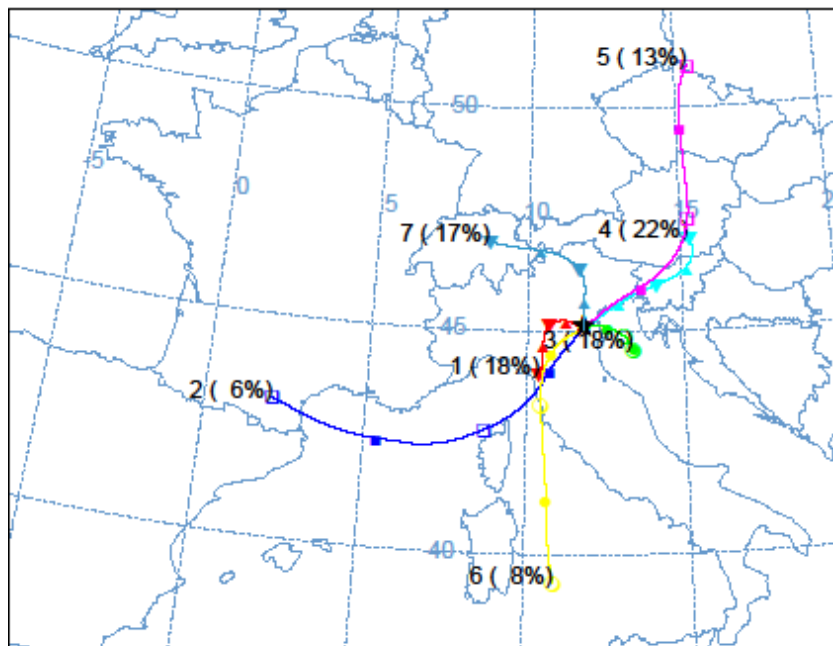


Figura 33: Cluster Rovigo

Dall'osservazione delle figure si possono individuare sei aree di provenienza delle masse d'aria:

- Mediterraneo;
- Area Atlantica;
- Pianura Padana;

- Europa centrale;
- Europa del Nord;
- Europa dell'Est.

In tabella 27 sono riportate le percentuali relative alle masse d'aria per ciascuna stazione.

Tabella 27: Percentuale di provenienza delle masse d'aria nelle sei stazioni

	Mediterraneo	Area Atlantica	Pianura Padana	Europa centrale	Europa del Nord	Europa dell'Est
Belluno	8%	1%	48%	40%	3%	-
Conegliano	9%	5%	33%	32%	3%	18%
Vicenza	7%	-	36%	30%	2%	25%
Padova	11%	-	35%	34%	2%	17%
Mestre	11%	4%	40%	29%	9%	7%
Rovigo	26%	6%	-	17%	13%	40%

In tutte le stazioni, ad eccezione di Rovigo, si può notare una componente locale rilevante, Pianura Padana, che presenta valori tra il 33-48%. Un'altra componente abbondante è quella relativa all'Europa centrale (17-40%).

4.6 Gli IPA e gli inquinanti atmosferici

La concentrazione di IPA in atmosfera è fortemente legata anche alla presenza di inquinanti atmosferici quali, CO, NO, NO₂, NO_x, SO₂ e O₃ (Masiol et al., 2013). In particolare è stata calcolata la correlazione tra IPA (Σ_8 IPA) e NO₂, SO₂ e O₃ (Tab. 28), mediante il calcolo del coefficiente di Pearson (r).

Tabella 28: Correlazione tra IPA e inquinanti atmosferici (r)

Correlazione				
	NO	NO ₂	O ₃	SO ₂
Belluno	0.81	0.77	-0.69	0.34
Conegliano	0.85	0.90	-0.76	-
Vicenza	0.78	0.76	-0.69	-
Padova	0.81	0.78	-0.62	0.64
Mestre	0.84	0.76	-0.71	-0.19
Rovigo	0.86	0.78	-0.67	0.58

Dall'osservazione della tabella si nota che in tutte le stazioni è presente una forte correlazione positiva tra IPA, NO e NO₂ e una forte correlazione negativa tra IPA e ozono. Risultati simili sono stati trovati in alcuni studi precedenti (Schauer, 2003; Tham et al., 2008; Vasilakos et al., 2007). Il rilascio di NO e NO₂ in atmosfera è legato, principalmente, ai gas di scarico delle automobili. La forte correlazione con gli IPA può essere dovuta al fatto che entrambi gli inquinanti, come gli IPA, vengono emessi dalle stesse sorgenti di combustione; le basse temperature possono favorire alte concentrazioni di NO₂ e la ripartizione degli IPA in fase particellare (Tham et al., 2008; Vasilakos et al., 2007). In tutte le stazioni è stata osservata inoltre una forte correlazione negativa con O₃. La formazione di O₃ in atmosfera è favorita dalla presenza di alte temperature ed elevata intensità luminosa, condizioni che, al contrario, determinano un'evaporazione degli IPA presenti in fase particellare. Una maggiore concentrazione di ozono in atmosfera può determinare una crescita delle reazioni di ozonolisi, con conseguente diminuzione di IPA e perciò l'instaurarsi di una correlazione negativa (Vasilakos et al., 2007). È stato calcolato l'indice di Pearson anche per quanto riguarda l'SO₂, che però presenta situazioni contrastanti nelle varie stazioni. Nelle stazioni di Padova e Rovigo è stata rilevata una correlazione positiva e questo risultato concorda con quanto rinvenuto da Tham et

al. (2008), anche se, nel nostro caso, i valori risultano più bassi. Questo risultato potrebbe essere attribuito alla presenza di fonti di emissione simili. Nella stazione di Mestre, invece, si osserva un valore negativo. Sarebbe necessario uno studio più approfondito al fine di spiegare il motivo alla base di questo diverso comportamento.

4.7 Analisi statistiche

4.7.1 Analisi della varianza

Al fine di valutare se la differenza tra le concentrazioni medie dei congeneri è significativa o meno tra le sei stazioni, è stata effettuata l'analisi della varianza (ANOVA).

Nelle tabelle seguenti (dalla 29 alla 36) è riportato il risultato ottenuto dall'analisi statistica. È presente una tabella per ciascun congenere. Il termine "OK" indica differenza significativa tra le medie dei gruppi (e che quindi la media è diversa tra un gruppo e l'altro), mentre il termine "NO" indica che non c'è differenza significativa (e che quindi le medie dei gruppi sono uguali).

Tabella 29: Risultati ANOVA B[a]A

B[a]A						
	BL	TV	VI	PD	ME	RO
BL		NO	SI	NO	SI	SI
TV	NO		NO	NO	NO	NO
VI	SI	NO		NO	NO	NO
PD	NO	NO	NO		NO	NO
ME	SI	NO	NO	NO		NO
RO	SI	NO	NO	NO	NO	

Tabella 30: Risultati ANOVA Chry

Chry						
	BL	TV	VI	PD	ME	RO
BL		NO	SI	NO	SI	SI
TV	NO		NO	NO	NO	NO
VI	SI	NO		NO	NO	NO
PD	NO	NO	NO		NO	NO
ME	SI	NO	NO	NO		NO
RO	SI	NO	NO	NO	NO	

Tabella 31: Risultati ANOVA B[b]F

B[b]F						
	BL	TV	VI	PD	ME	RO
BL		NO	SI	SI	SI	SI
TV	NO		NO	NO	NO	SI
VI	SI	NO		NO	NO	NO
PD	SI	NO	NO		NO	NO
ME	SI	NO	NO	NO		NO
RO	SI	SI	NO	NO	NO	

Tabella 32: Risultati ANOVA B[k]F

B[k]F						
	BL	TV	VI	PD	ME	RO
BL		NO	SI	SI	SI	SI
TV	NO		NO	NO	NO	SI
VI	SI	NO		NO	NO	NO
PD	SI	NO	NO		NO	NO
ME	SI	NO	NO	NO		NO
RO	SI	SI	NO	NO	NO	

Tabella 33: Risultati ANOVA B[a]P

B[a]P						
	BL	TV	VI	PD	ME	RO
BL		NO	SI	SI	SI	SI
TV	NO		NO	NO	NO	SI
VI	SI	NO		NO	NO	NO
PD	SI	NO	NO		NO	NO
ME	SI	NO	NO	NO		NO
RO	SI	SI	NO	NO	NO	

Tabella 34: Risultati ANOVA DB[ah]A

DB[ah]A						
	BL	TV	VI	PD	ME	RO
BL		NO	SI	SI	SI	SI
TV	NO		SI	SI	SI	SI
VI	SI	SI		NO	NO	NO
PD	SI	SI	NO		NO	NO
ME	SI	SI	NO	NO		SI
RO	SI	SI	NO	NO	SI	

Tabella 35: Risultati ANOVA B[ghi]P

B[ghi]P						
	BL	TV	VI	PD	ME	RO
BL		NO	SI	SI	SI	SI
TV	NO		NO	NO	NO	SI
VI	SI	NO		NO	NO	NO
PD	SI	NO	NO		NO	NO
ME	SI	NO	NO	NO		NO
RO	SI	SI	NO	NO	NO	

Tabella 36: Risultati ANOVA IP

IP						
	BL	TV	VI	PD	ME	RO
BL		SI	SI	SI	SI	SI
TV	SI		SI	NO	NO	SI
VI	SI	SI		NO	NO	NO
PD	SI	NO	NO		NO	NO
ME	SI	NO	NO	NO		NO
RO	SI	SI	NO	NO	NO	

Dall'analisi della varianza emerge che alcune stazioni tra loro sono sempre uguali, mentre altre differiscono per uno o più congeneri. Nel caso di Belluno-Vicenza, Belluno-Rovigo e Belluno-Mestre le concentrazioni medie di ciascun congenerere mostrano differenza significativa. Le stazioni di Vicenza-Padova, Vicenza-Mestre, Vicenza-Rovigo, Padova-Mestre e Padova-Rovigo sono sempre uguali per tutti i congeneri, e di conseguenza le medie non mostrano mai differenza significativa. Anche il resto delle stazioni, quasi nella totalità dei casi, risultano uguali fatta eccezione per uno o due congeneri (principalmente DB[ah]A e IP). Due casi particolari sono Belluno-Padova e Treviso-Rovigo, che mostrano un andamento analogo: sono uguali solo per quanto riguarda il B[a]A e il Chry, mentre differiscono per quanto riguarda i congeneri restanti. La stazione che si discosta dalle altre e che presenta maggiore variabilità è quella di Belluno.

4.7.2 *Indice di Pearson (r)*

Al fine di esprimere in maniera quantitativa l'intensità del legame tra due variabili (stazioni di campionamento) è stato calcolato l'indice di correlazione di Pearson (r). Esso misura l'intensità della relazione lineare tra le stazioni per ciascun congenerere. L'indice può variare tra -1 e +1, dove gli estremi rappresentano legami associativi

perfetti (perfetta correlazione). Il valore zero indica assenza di relazione tra le due variabili. Le tabelle 37-38-39-40 rappresentano i valori dell'indice di Pearson per ciascun congenere. I valori evidenziati in rosso indicano correlazione.

Tabella 37: Indice di Pearson relativo al B[a]A e al Chry (N=60 e $p < 0.05$)

B[a]A							Chry						
r	BL	TV	VI	PD	VE	RO	r	BL	TV	VI	PD	VE	RO
BL	1.00	0.89	0.84	0.80	0.86	0.81	BL	1.00	0.89	0.85	0.81	0.87	0.83
TV		1.00	0.94	0.90	0.95	0.88	TV		1.00	0.95	0.91	0.96	0.90
VI			1.00	0.93	0.95	0.90	VI			1.00	0.95	0.96	0.91
PD				1.00	0.91	0.84	PD				1.00	0.92	0.85
VE					1.00	0.91	VE					1.00	0.92
RO						1.00	RO						1.00

Tabella 38: Indice di Pearson relativo al B[b]F e al B[k]F (N=60 e $p < 0.05$)

B[b]F							B[k]F						
r	BL	TV	VI	PD	VE	RO	r	BL	TV	VI	PD	VE	RO
BL	1.00	0.85	0.80	0.80	0.83	0.80	BL	1.00	0.83	0.77	0.74	0.79	0.76
TV		1.00	0.94	0.92	0.95	0.88	TV		1.00	0.94	0.90	0.94	0.86
VI			1.00	0.96	0.94	0.89	VI			1.00	0.96	0.93	0.88
PD				1.00	0.95	0.89	PD				1.00	0.93	0.86
VE					1.00	0.90	VE					1.00	0.89
RO						1.00	RO						1.00

Tabella 39: Indice di Pearson relativo al B[a]P (N=60 e $p < 0.05$) e DB[ah]A (N=48 e $p < 0.05$)

B[a]P							DB[ah]A						
r	BL	TV	VI	PD	VE	RO	r	BL	TV	VI	PD	VE	RO
BL	1.00	0.86	0.79	0.74	0.81	0.77	BL	1.00	0.58	0.61	0.59	0.67	0.66
TV		1.00	0.92	0.87	0.93	0.83	TV		1.00	0.82	0.73	0.80	0.68
VI			1.00	0.95	0.93	0.87	VI			1.00	0.86	0.82	0.76
PD				1.00	0.89	0.80	PD				1.00	0.83	0.80
VE					1.00	0.89	VE					1.00	0.83
RO						1.00	RO						1.00

Tabella 40: Indice di Pearson relativo al B[ghi]P (N=60 e p < 0.05) e IP (N=44 e p < 0.05)

B[ghi]P							IP						
r	BL	TV	VI	PD	VE	RO	r	BL	TV	VI	PD	VE	RO
BL	1.00	0.75	0.69	0.67	0.76	0.70	BL	1.00	0.67	0.62	0.62	0.67	0.63
TV		1.00	0.89	0.84	0.93	0.81	TV		1.00	0.89	0.84	0.90	0.80
VI			1.00	0.95	0.89	0.81	VI			1.00	0.93	0.89	0.83
PD				1.00	0.89	0.77	PD				1.00	0.90	0.80
VE					1.00	0.87	VE					1.00	0.87
RO						1.00	RO						1.00

Le stazioni risultano correlate per tutti i congeneri e, in alcuni casi, indicano quasi perfetta correlazione. Questa affermazione trova conferma nel fatto che l'indice di Pearson, assume valori superiori a 0.80 (fino a un massimo di 0.95) nella maggior parte dei casi (questi valori sono riportati in grassetto). I congeneri per cui le stazioni risultano più variabili sono il DB[ah]A, l'IP, il B[ghi]P, il B[a]P e il B[k]F. La stazione di Belluno, in particolare, è quella che risulta meno correlata alle altre. Per quanto riguarda il DB[ah]A, ad esempio, il legame associativo tra le stazioni di Belluno, Treviso e Vicenza è più debole (valori di (r) rispettivamente di 0.58 e 0.63). Le stazioni di Vicenza e Padova, al contrario, sono strettamente correlate tra loro (l'indice (r) assume valori ≥ 0.93 per ciascun congenere, eccetto il DB[ah]A) e quindi tendono a variare simultaneamente.

Un fattore comune associa l'analisi della varianza e il calcolo dell'indice di correlazione di Pearson: entrambe le analisi rilevano che la stazione di Belluno mostra un certo grado di variabilità rispetto alle altre stazioni. I congeneri variano diversamente e non simultaneamente con gli altri. La variazione temporale delle concentrazioni nella stazione Belluno, vista precedentemente, mostra quindi uno specifico significato statistico.

4.8 Fattori di tossicità e mutagenicità equivalente (BaP_{TEQ} – BaP_{MEQ})

Nelle sei stazioni sono stati calcolati gli indici di tossicità equivalente (BaP_{TEQ}) e di mutagenicità equivalente (BaP_{MEQ}) stagionali e annuali (cioè riferiti ai 60 campioni di ciascun sito). Nella tabella 41 sono riportati i valori di BaP_{TEQ} e BaP_{MEQ} annuali di ciascuna stazione.

Tabella 41: Valori di BaP_{TEQ} e BaP_{MEQ} annuali delle sei stazioni

Indici	Belluno	Conegliano	Vicenza	Padova	Mestre	Rovigo
BaP _{TEQ}	4.7	3.2	2.0	2.7	2.4	1.6
BaP _{MEQ}	6.4	4.3	2.7	3.5	3.2	2.2

I valori riportati in tabella mostrano che gli indici di tossicità e mutagenicità risultano più elevati nella stazione di Belluno con una media rispettivamente di 4.8 ng m⁻³ e 6.4 ng m⁻³. I valori minori, invece, fanno riferimento alla stazione di Rovigo. In particolare si nota che la differenza più marcata, tra le stazioni, si riscontra nell'indice di mutagenicità (BaP_{MEQ}). La media annuale BaP_{TEQ} (calcolata su tutti i 360 campioni) è pari a 2.8 ng m⁻³.

I valori equivalenti di TEQ e MEQ annuali calcolati nelle sei stazioni, per ciascun congenere, sono riportati in tabella 42.

Tabella 42: Valori di TEQ e MEQ annuali

	Belluno		Conegliano		Vicenza		Padova		Mestre		Rovigo	
	TEQ	MEQ	TEQ	MEQ	TEQ	MEQ	TEQ	MEQ	TEQ	MEQ	TEQ	MEQ
BaA	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Chry	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
BbF	0.3	0.9	0.2	0.6	0.2	0.4	0.2	0.5	0.2	0.4	0.1	0.3
BkF	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
BaP	3.4	3.4	2.2	2.2	1.4	1.4	1.9	1.9	1.7	1.7	1.1	1.1
IP	0.4	1.1	0.2	0.7	0.1	0.4	0.2	0.5	0.2	0.5	0.1	0.4
DBahA	0.3	0.1	0.2	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0
BghiP	0.0	0.6	0.0	0.4	0.0	0.3	0.0	0.3	0.0	0.3	0.0	0.2

Al fine di rendere più semplice la lettura e il confronto dei dati ottenuti in tabella sono stati costruiti due grafici rappresentanti i valori di BaP_{TEQ} e BaP_{MEQ} (ng m⁻³) di ciascuna stazione (media dei 60 campioni).

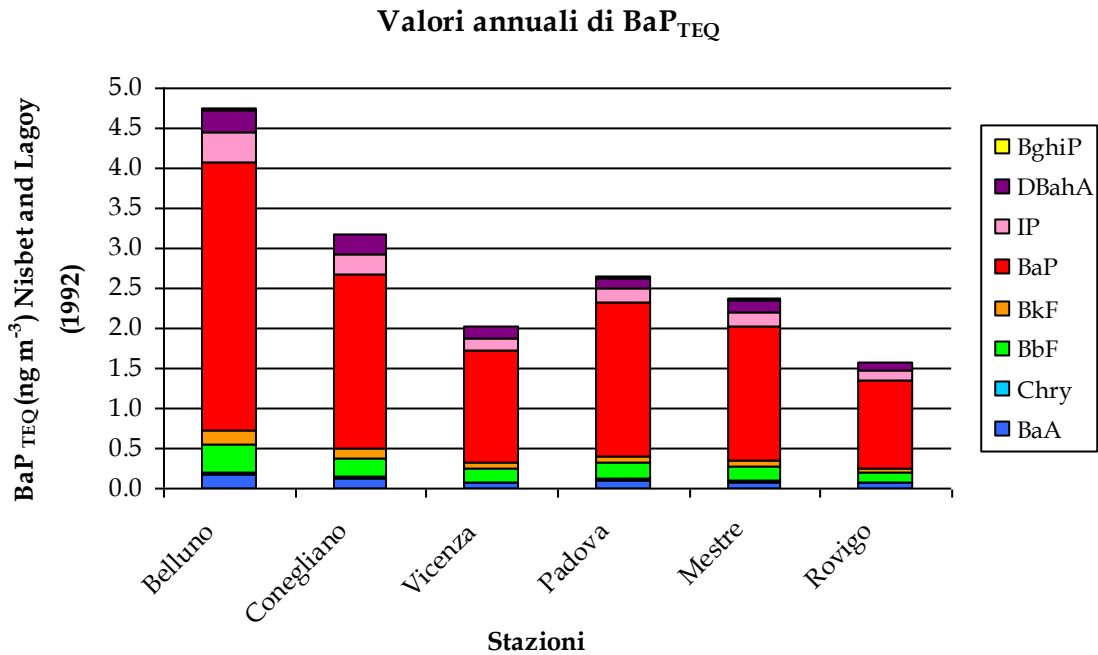


Figura 34: Valori annuali di BaP_{TEQ} (ng m⁻³) relativi alle sei stazioni

Se si confronta il grafico in figura 34 con quello in figura 35 si notano due aspetti: il primo riguarda il maggior contributo del BaP nella figura 34, il secondo concerne il manifestarsi del congenere B[ghi]P a fronte di un irrilevante significatività nel BaP_{TEQ}. Belluno, in accordo con quanto detto precedentemente, registra concentrazioni molto più elevate rispetto alle altre stazioni. Il livello di BaP (3.4 ng m⁻³), infatti, risulta tre volte superiore a quello calcolato a Rovigo (1.1 ng m⁻³). Questo risultato è dato dal fatto che le concentrazioni di BaP calcolate a Belluno sono superiori a quelle riscontrate negli altri siti.

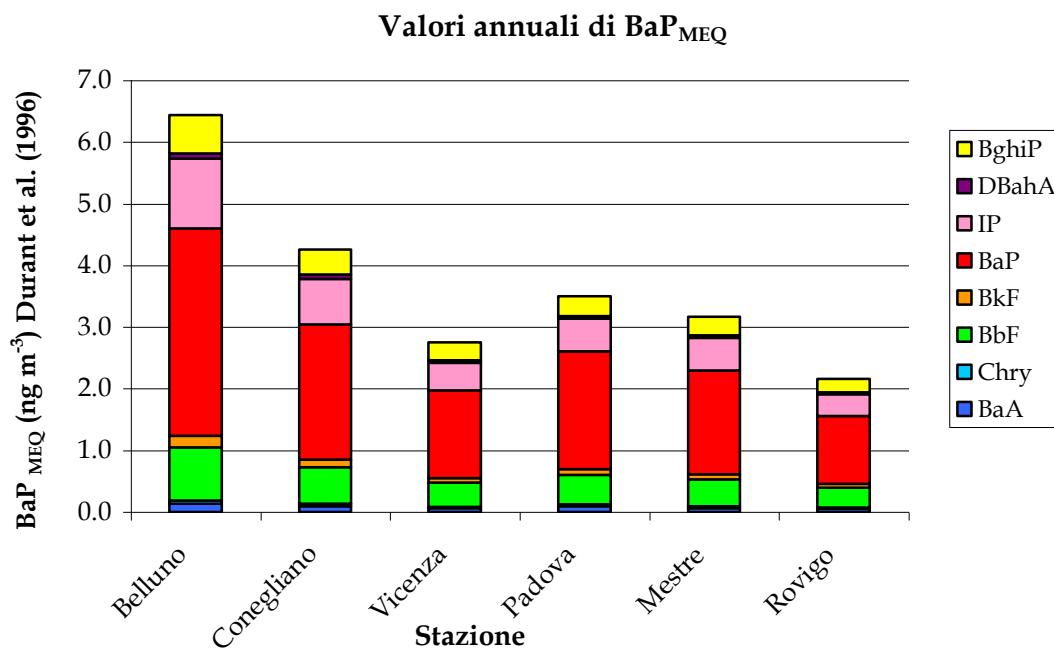


Figura 35: Valori annuali di BaP_{MEQ} (ng m⁻³) nelle sei stazioni

In generale, calcolando la media tra tutte le sei stazioni, il BaP da solo rappresenta il $70 \pm 1.9\%$ della tossicità equivalente. Il secondo contributo più alto è dato, a pari merito, dal BbF ($7 \pm 0.5\%$) e dall'IP ($7 \pm 0.4\%$), seguiti da DB[ah]A ($6 \pm 1\%$), BaA ($4 \pm 0.4\%$), BkF ($4 \pm 0.5\%$) e B[ghi]P (1%). Analogamente, il BaP rappresenta il $52 \pm 1\%$ della mutagenicità equivalente. Al secondo posto troviamo l'IP ($17 \pm 1\%$), seguito da BbF ($14 \pm 0.6\%$), B[ghi]P ($10 \pm 0.4\%$), BkF (3%), BaA ($2 \pm 0.4\%$), Chry (1%) e infine DB[ah]A ($1 \pm 0.5\%$).

Contributi simili di BaP sono stati stimati in altri studi (Bari et al., 2010; Masiol et al., 2013) e confermano il fatto che il BaP è un indicatore significativo per esprimere il potere cancerogeno di una miscela di IPA nell'aria ambiente (Halek et al., 2007).

5 CONCLUSIONI

Il lavoro proposto presenta uno studio del carico di inquinanti organici, idrocarburi policiclici aromatici, adsorbiti su campioni di particolato atmosferico (PM_{2.5}), su scala regionale. È stata effettuata l'analisi qualitativa e quantitativa di otto congeneri di IPA. I risultati ottenuti evidenziano valori di benzo(a)pirene ben al di sopra del limite fissato dalla legge (1 ng m⁻³) in tutte le sei stazioni. Le concentrazioni medie più alte sono state rilevate nelle stazioni di Belluno e Conegliano. L'andamento degli IPA, nei sei mesi considerati, è lo stesso in tutte le località e si manifesta in un aumento drastico delle concentrazioni tra ottobre e dicembre, in concomitanza con l'accensione degli impianti di riscaldamento, e in un calo nel mese di aprile (in tutte le stazioni eccetto Belluno), in corrispondenza con lo spegnimento degli stessi. Questo andamento è inoltre strettamente correlato ai cambiamenti di temperatura e al livello di radiazione solare. Gli altri parametri che sono stati utilizzati per l'interpretazione delle concentrazioni rilevate sono la velocità e la direzione del vento.

Dall'osservazione delle rose dei venti, tuttavia, non è emersa un'evidente relazione tra la concentrazione di IPA (Σ_8 IPA) in atmosfera e la velocità del vento. Si è, invece, manifestata una correlazione positiva con alcuni inquinanti atmosferici (NO, NO₂ e, in alcune stazioni, SO₂). Questo risultato suggerisce la presenza di fonti comuni di emissione. È stata, inoltre, rilevata una correlazione negativa con l'ozono, il cui ruolo nei meccanismi di rimozione degli IPA è noto. Il dato più importante, e di conseguenza più allarmante che emerge da questo studio, è l'alta concentrazione di IPA presente nella stazione di Belluno e, in particolare, gli alti livelli di B[a]P nei periodi freddi. La concentrazione media nel mese di dicembre raggiunge un valore molto elevato, pari a 9.30 ng m⁻³, e conseguenti valori di tossicità e mutagenicità elevati. Sono stati infatti calcolati valori di tossicità e mutagenicità molto elevati (rispettivamente 70 e 52%).

Il ruolo della combustione di biomassa per il riscaldamento domestico potrebbe essere la causa di queste alte concentrazioni. Molti autori infatti hanno stimato che la legna contribuisce in maniera rilevante ai livelli di IPA presenti nel particolato. In diverse aree della Pianura Padana centrale e in alcune valli alpine i livelli di BaP sono, per il 75% e oltre, dovuti alla combustione di legna (Belis et al., 2011). Il contributo di questa specifica sorgente di emissione troverebbe conferma nel rapporto diagnostico IP/(IP+BghiP) superiore a 0.50 e pari a 0.53.

L'analisi delle back-trajectories è stata funzionale all'individuazione di una rilevante componente locale, presente sul territorio della Pianura Padana, compresa tra il 33-48%.

La scelta delle sei stazioni si è rivelata in grado di evidenziare che la distribuzione degli IPA non è uniforme a livello regionale, ma mostra differenze più o meno marcate a seconda degli ambienti. Lo studio ha fornito informazioni significative sul grado di inquinamento, legato agli IPA, presente in Veneto e ha permesso di identificare le aree caratterizzate da maggiore criticità. I risultati di questa tesi suggeriscono che lo studio del rischio di cancerogenicità e mutagenicità nella nostra regione deve essere continuato ed ulteriormente approfondito tenendo conto delle particolari situazioni di esposizione e meteorologiche presenti nei diversi ambienti della regione.

6 BIBLIOGRAFIA

- Abdalmogith, S.S., Harrison, R.M., 2005. The use of trajectory cluster analysis to examine the long-range transport of secondary inorganic aerosol in the UK. *Atmos. Environ.* 39, 6686–6695.
- Akimoto, H., 2003. Global Air Quality and Pollution. *Science* 302, 1716–1719.
- Arey, J., Atkinson, R., 2003. Photochemical Reactions of PAHs in the Atmosphere, in: Douben, P.E.T. (Ed.), *PAHs: An Ecotoxicological Perspective*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 47–63.
- ARPAV, 2012. *Relazione Annuale Qualità Aria 2012*.
- Baek, S.O., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N., Perry, R., 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. *Water. Air. Soil Pollut.* 60, 279–300.
- Baker, J., 2010. A cluster analysis of long range air transport pathways and associated pollutant concentrations within the UK. *Atmos. Environ.* 44, 563–571.
- Bari, M.A., Baumbach, G., Kuch, B., Scheffknecht, G., 2010. Particle-phase concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air of rural residential areas in southern Germany. *Air Qual. Atmosphere Heal.* 3, 103–116.
- Barrado, A.I., García, S., Barrado, E., Pérez, R.M., 2012. PM_{2.5}-bound PAHs and hydroxy-PAHs in atmospheric aerosol samples: Correlations with season and with physical and chemical factors. *Atmos. Environ.* 49, 224–232.
- Belis, C.A., Cancelinha, J., Duane, M., Forcina, V., Pedroni, V., Passarella, R., Tanet, G., Douglas, K., Piazzalunga, A., Bolzacchini, E., Sangiorgi, G., Perrone, M.-G., Ferrero, L., Fermo, P., Larsen, B.R., 2011. Sources for PM air pollution in the Po Plain, Italy: I. Critical comparison of methods for estimating biomass burning contributions to benzo(a)pyrene. *Atmos. Environ.* 45, 7266–7275.
- Bieser, J., Aulinger, A., Matthias, V., Quante, M., 2012. Impact of Emission Reductions between 1980 and 2020 on Atmospheric Benzo[a]pyrene Concentrations over Europe. *Water. Air. Soil Pollut.* 223, 1393–1414.
- Boström, C.-E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannug, A., Törnqvist, M., Victorin, K., Westerholm, R., 2002. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environ. Health Perspect.* 110, 451.

- Brasseur, C., Brose, F., Pirlot, A., Douny, C., Eppe, G., Maghuin-Rogister, G., Scippo, M.-L., 2007. Validation of the analytical procedure for the determination of polyaromatic hydrocarbons in smoke flavourings using high performance liquid chromatography coupled to an ultraviolet, diode array or fluorescence detector. *Accreditation Qual. Assur.* 12, 535–542.
- Breivik, K., Vestreng, V., Rozovskaya, O., Pacyna, J.M., 2006. Atmospheric emissions of some POPs in Europe: a discussion of existing inventories and data needs. *Environ. Sci. Policy* 9, 663–674.
- Castro, L.M., Pio, C.A., Harrison, R.M., Smith, D.J.T., 1999. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmos. Environ.* 33, 2771–2781.
- Chester, R., 2000. *Marine Geochemistry*, 2^o ed. Blackwell Science, Oxford, UK.
- Chester, R., Nimmo, M., Alarcon, M., Saydam, C., Murphy, K., Sanders, G., Corcoran, P., 1993. Defining the chemical character of aerosols from the atmosphere of the mediterranean-sea and surrounding regions. *Ocean. Acta* 16, 231–246.
- Colbeck, I., Lazaridis, M., 2010. Aerosols and environmental pollution. *Naturwissenschaften* 97, 117–131.
- Crosier, J., Allan, J.D., Coe, H., Bower, K.N., Formenti, P., Williams, P.I., 2007. Chemical composition of summertime aerosol in the Po Valley (Italy), northern Adriatic and Black Sea. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 133, 61–75.
- Daisey, J.M., 1980. Organic Compounds in Urban Aerosols*. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 338, 50–69.
- Dallarosa, J., Calesso Teixeira, E., Meira, L., Wiegand, F., 2008. Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM10 and PM2.5 in the urban and rural areas of South Brazil. *Atmospheric Res.* 89, 76–92.
- Deng, X., Tie, X., Wu, D., Zhou, X., Bi, X., Tan, H., Li, F., Jiang, C., 2008. Long-term trend of visibility and its characterizations in the Pearl River Delta (PRD) region, China. *Atmos. Environ.* 42, 1424–1435.
- Denier van der Gon, H., van het Bolscher, M., Visschedijk, A., Zandveld, P., 2007. Emissions of persistent organic pollutants and eight candidate POPs from UNECE-Europe in 2000, 2010 and 2020 and the emission reduction resulting from the implementation of the UNECE POP protocol. *Atmos. Environ.* 41, 9245–9261.
- Devos, O., Combet, E., Tassel, P., Paturel, L., 2005. Exhaust emissions of PAHs of passenger cars. *Polycycl. Aromat. Compd.* 26, 69–78.

- Dongarrà, G., Varrica, D., 2004. *Geochimica e Ambiente*, I. ed. Edises, Napoli, Italy.
- Durant, J.L., Busby, W.F., Lafleur, A.L., Penman, B.W., Crespi, C.L., 1996. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat. Res. Toxicol.* 371, 123–157.
- EEA, 2013. *L'aria che respiriamo. Migliorare la qualità dell'aria in Europa*.
- EMEP, 2013. *Status Report, 2013. Persistent Organic Pollutants in the Environment*.
- Englert, N., 2004. Fine particles and human health—a review of epidemiological studies. *Toxicol. Lett.* 149, 235–242.
- European Commission, 2001. *Ambient air pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Position Paper*.
- European Environment Agency, 2012. *Air quality in Europe - Report 2012*.
- Finardi, S., Pellegrini, U., 2004. Systematic analysis of meteorological conditions causing severe urban air pollution episodes in the central Po Valley.
- Galarneau, E., 2008. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmos. Environ.* 42, 8139–8149.
- Godoi, R.H.M., Godoi, A.F.L., Worobiec, A., Andrade, S.J., Hoog, J. de, Santiago-Silva, M.R., Grieken, R.V., 2004. Characterisation of Sugar Cane Combustion Particles in the Araraquara Region, Southeast Brazil. *Microchim. Acta* 145, 53–56.
- Gualtieri, M., Mantecca, P., Corvaja, V., Longhin, E., Perrone, M.G., Bolzacchini, E., Camatini, M., 2009. Winter fine particulate matter from Milan induces morphological and functional alterations in human pulmonary epithelial cells (A549). *Toxicol. Lett.* 188, 52–62.
- Halasinski, T.M., Salama, F., Allamandola, L.J., 2005. Investigation of the Ultraviolet, Visible, and Near-Infrared Absorption Spectra of Hydrogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Their Cations. *Astrophys. J.* 628, 555.
- Halek, F., Nabi, G., Kavousi, A., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons study and toxic equivalency factor (TEFs) in Tehran, IRAN. *Environ. Monit. Assess.* 143, 303–311.
- Hamed, A., Joutsensaari, J., Mikkonen, S., Sogacheva, L., Dal Maso, M., Kulmala, M., Cavalli, F., Fuzzi, S., 2007. Nucleation and growth of new particles in Po Valley, Italy.

- Han, S., Bian, H., Zhang, Y., Wu, J., Wang, Y., Tie, X., Li, Y., Li, X., Yao, Q., 2012. Effect of aerosols on visibility and radiation in spring 2009 in Tianjin, China. *Aerosol Air Qual Res* 12, 211–217.
- Harrison, R.M., Hester, R.E. (Eds.), 2009. Air Quality in Urban Environments, in: *Issues in Environmental Science and Technology*. Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. P011–P012.
- Harrison, R.M., Yin, J., 2000. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Sci. Total Environ.* 249, 85–101.
- Hitzenberger, R., Tohno, S., 2001. Comparison of black carbon (BC) aerosols in two urban areas – concentrations and size distributions. *Atmos. Environ.* 35, 2153–2167.
- Hou, B., Zhuang, G., Zhang, R., Liu, T., Guo, Z., Chen, Y., 2011. The implication of carbonaceous aerosol to the formation of haze: Revealed from the characteristics and sources of OC/EC over a mega-city in China. *J. Hazard. Mater.* 190, 529–536.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmos. Environ.* 39, 637–651.
- Husain, L., Dutkiewicz, V.A., Khan, A.J., Ghauri, B.M., 2007. Characterization of carbonaceous aerosols in urban air. *Atmos. Environ.* 41, 6872–6883.
- Improta, E., Alberti, G., 1979. *Nuovo dizionario medico illustrato*. De Agostini, Novara.
- Jang, M., McDow, S.R., 1995. Benz [a] anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2654–2660.
- Kamens, R.M., Guo, Z., Fulcher, J.N., Bell, D.A., 1988. The influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environ. Sci. Technol.* 22, 103–108.
- Katsoyiannis, A., Sweetman, A.J., Jones, K.C., 2011. PAH Molecular Diagnostic Ratios Applied to Atmospheric Sources: A Critical Evaluation Using Two Decades of Source Inventory and Air Concentration Data from the UK. *Environ. Sci. Technol.* 45, 8897–8906.
- Koelemeijer, R.B.A., Homan, C.D., Matthijsen, J., 2006. Comparison of spatial and temporal variations of aerosol optical thickness and particulate matter over Europe. *Atmos. Environ.* 40, 5304–5315.

- Lammel, G., Klánová, J., Ilić, P., Kohoutek, J., Gasić, B., Kovacić, I., Lakić, N., Radić, R., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in air on small spatial and temporal scales – I. Levels and variabilities. *Atmos. Environ.* 44, 5015–5021.
- Larsen, B.R., Gilardoni, S., Stenström, K., Niedzialek, J., Jimenez, J., Belis, C.A., 2012. Sources for PM air pollution in the Po Plain, Italy: II. Probabilistic uncertainty characterization and sensitivity analysis of secondary and primary sources. *Atmos. Environ.* 50, 203–213.
- Larssen, T., Lydersen, E., Tang, D., He, Y., Gao, J., Liu, H., Duan, L., Seip, H.M., Vogt, R.D., Mulder, J., 2006. Acid rain in China. *Environ. Sci. Technol.* 40, 418–425.
- Li, Z., Porter, E.N., Sjödin, A., Needham, L.L., Lee, S., Russell, A.G., Mulholland, J.A., 2009. Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta – Seasonal variations at urban, suburban, and rural ambient air monitoring sites. *Atmos. Environ.* 43, 4187–4193.
- Liu, L., Liu, Y., Lin, J., Tang, N., Hayakawa, K., Maeda, T., 2007. Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review. *J. Environ. Sci.* 19, 1–11.
- Lohmann, U., Feichter, J., 2005. Global indirect aerosol effects: a review. *Atmos Chem Phys* 5, 715–737.
- Manahan, 2000. *Environmental Chemistry*, 2000th ed. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida.
- Marconi, A., 2003. Materiale particellare aerodisperso: definizioni, effetti sanitari, misura e sintesi delle indagini ambientali effettuate a Roma. *Ann.-Ist. Super. SANITA* 39, 329–342.
- Masiol, M., Centanni, E., Squizzato, S., Hofer, A., Pecorari, E., Rampazzo, G., Pavoni, B., 2012a. GC-MS analyses and chemometric processing to discriminate the local and long-distance sources of PAHs associated to atmospheric PM_{2.5}. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19, 3142–3151.
- Masiol, M., Formenton, G., Pasqualetto, A., Pavoni, B., 2013. Seasonal trends and spatial variations of PM₁₀-bounded polycyclic aromatic hydrocarbons in Veneto Region, Northeast Italy. *Atmos. Environ.*
- Masiol, M., Hofer, A., Squizzato, S., Piazza, R., Rampazzo, G., Pavoni, B., 2012b. Carcinogenic and mutagenic risk associated to airborne particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: A source apportionment. *Atmos. Environ.* 60, 375–382.
- Masiol, M., Rampazzo, G., Ceccato, D., Squizzato, S., Pavoni, B., 2010. Characterization of PM₁₀ sources in a coastal area near Venice (Italy): An application of factor-cluster analysis. *Chemosphere* 80, 771–778.

- Masiol, M., Squizzato, S., Ceccato, D., Rampazzo, G., Pavoni, B., 2012c. A chemometric approach to determine local and regional sources of PM₁₀ and its geochemical composition in a coastal area. *Atmos. Environ.* 54, 127–133.
- Mastral, A.M., Callén, M.S., López, J.M., Murillo, R., García, T., Navarro, M.V., 2003. Critical review on atmospheric PAH. Assessment of reported data in the Mediterranean basin. *Fuel Process. Technol.* 80, 183–193.
- Mazquiarán, M.A.B., Cantón Ortiz de Pinedo, L., 2007. Organic composition of atmospheric urban aerosol: Variations and sources of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Res.* 85, 288–299.
- Molinaroli, E., Masiol, M., 2006. *Particolato atmosferico e ambiente mediterraneo. Il caso delle polveri sahariane.* Aracne Editrice, Roma, Italy.
- Nisbet, I.C., LaGoy, P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 16, 290–300.
- Oberdörster, G., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Fitzpatrick, J., Ausman, K., Carter, J., Karn, B., Kreyling, W., Lai, D., Olin, S., Monteiro-Riviere, N., Warheit, D., Yang, H., \$author.lastName, \$author.firstName, 2005. Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Part. Fibre Toxicol.* 2, 8.
- Pacyna, J.M., Breivik, K., Münch, J., Fudala, J., 2003. European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970–1995. *Atmos. Environ.* 37, Supplement 1, 119–131.
- Park, S.-Y., Lee, S.-M., Ye, S.-K., Yoon, S.-H., Chung, M.-H., Choi, J., 2006. Benzo[a]pyrene-induced DNA damage and p53 modulation in human hepatoma HepG2 cells for the identification of potential biomarkers for PAH monitoring and risk assessment. *Toxicol. Lett.* 167, 27–33.
- Pecorari, E., Squizzato, S., Masiol, M., Radice, P., Pavoni, B., Rampazzo, G., 2013. Using a photochemical model to assess the horizontal, vertical and time distribution of PM_{2.5} in a complex area: Relationships between the regional and local sources and the meteorological conditions. *Sci. Total Environ.* 443, 681–691.
- Penner, J.E., Dong, X., Chen, Y., 2004. Observational evidence of a change in radiative forcing due to the indirect aerosol effect. *Nature* 427, 231–234.
- Piazzalunga, A., Anzano, M., Collina, E., Lasagni, M., Lollobrigida, F., Pannocchia, A., Fermo, P., Pitea, D., 2013. Contribution of wood combustion to PAH and PCDD/F concentrations in two urban sites in Northern Italy. *J. Aerosol Sci.* 56, 30–40.

- Prospero, J.M., Charlson, R.J., Mohnen, V., Jaenicke, R., Delany, A.C., Moyers, J., Zoller, W., Rahn, K., 1983. The atmospheric aerosol system: An overview. *Rev. Geophys.* 21, 1607–1629.
- Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A.M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Koussa, A., Kuhlbusch, T.A.J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmos. Environ.* 44, 1308–1320.
- Raaschou-Nielsen, O., Andersen, Z.J., Beelen, R., Samoli, E., Stafoggia, M., et al., 2013. Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: prospective analyses from the European Study of Cohorts for Air Pollution Effects (ESCAPE). *Lancet Oncol.*
- Raes, F., Dingenen, R.V., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J.H., Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmos. Environ.* 34, 4215–4240.
- Rampazzo, G., Masiol, M., Visin, F., Pavoni, B., 2008a. Gaseous and PM10-Bound Pollutants Monitored in Three Sites with Differing Environmental Conditions in the Venice Area (Italy). *Water, Air, Soil Pollut.* 195, 161–176.
- Rampazzo, G., Masiol, M., Visin, F., Rampado, E., Pavoni, B., 2008b. Geochemical characterization of PM10 emitted by glass factories in Murano, Venice (Italy). *Chemosphere* 71, 2068–2075.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.* 42, 2895–2921.
- Saarnio, K., Sillanpää, M., Hillamo, R., Sandell, E., Pennanen, A.S., Salonen, R.O., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe. *Atmos. Environ.* 42, 9087–9097.
- Sagan, C., Khare, B.N., Thompson, W.R., McDonald, G.D., Wing, M.R., Bada, J.L., Vo-Dinh, T., Arakawa, E.T., 1993. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheres of Titan and Jupiter. *Astrophys. J.* 414, 399–405.
- Sánchez de la Campa, A.M., Pio, C., de la Rosa, J.D., Querol, X., Alastuey, A., González-Castanedo, Y., 2009. Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Doñana National Park (SW Spain). *Environ. Res.* 109, 671–681.

- Sancini, A., Tomei F., Tomei G., Caciari T., Di Giorgio V., Andrè J.-C., Palermo, P., Andreozzi, G., Nardone, N., Schifano, M., Fiaschetti, M., Cetica, C., Ciarrocca, M., 2012. Urban pollution.
- Schauer, J.J., 2003. Evaluation of elemental carbon as a marker for diesel particulate matter. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 13, 443–453.
- Schenone, G., Lorenzini, G., 1992. Effects of regional air pollution on crops in Italy. *Agric. Ecosyst. Environ.* 38, 51–59.
- Sciarra, G., 2003. Valori di riferimento ambientali e biologici degli idrocarburi policiclici aromatici. *G. Ital. Med. Lav. Ergon.* 25, 83–93.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Simkhovich, B.Z., Kleinman, M.T., Kloner, R.A., 2008. Air Pollution and Cardiovascular Injury *Epidemiology, Toxicology, and Mechanisms*. *J. Am. Coll. Cardiol.* 52, 719–726.
- Smith, K.R., 1993. Fuel Combustion, Air Pollution Exposure, and Health: The Situation in Developing Countries. *Annu. Rev. Energy Environ.* 18, 529–566.
- Sogacheva, L., Hamed, A., Facchini, M.C., Kulmala, M., Laaksonen, A., 2007. Relation of air mass history to nucleation events in Po Valley, Italy, using back trajectories analysis.
- Squizzato, S., Masiol, M., Brunelli, A., Pistollato, S., Tarabotti, E., Rampazzo, G., Pavoni, B., 2012. Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Valley (Italy). *Atmospheric Chem. Phys. Discuss.* 12, 16377–16406.
- Squizzato, Stefania, Masiol, M., Innocente, E., Pecorari, E., Rampazzo, G., Pavoni, B., 2012. A procedure to assess local and long-range transport contributions to PM_{2.5} and secondary inorganic aerosol. *J. Aerosol Sci.* 46, 64–76.
- Sram, R.J., Binkova, B., Beskid, O., Milcova, A., Rossner, P., Jr, P.R., Rossnerova, A., Solansky, I., Topinka, J., 2011. Biomarkers of exposure and effect—interpretation in human risk assessment. *Air Qual. Atmosphere Heal.* 4, 161–167.
- Stracquadano, M., Apollo, G., Trombini, C., 2007. A Study of PM_{2.5} and PM_{2.5}-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at an Urban Site in the Po Valley (Bologna, Italy).
- Tham, Y.W.F., Takeda, K., Sakugawa, H., 2008. Exploring the Correlation of Particulate PAHs, Sulfur Dioxide, Nitrogen Dioxide and Ozone, A Preliminary Study. *Water. Air. Soil Pollut.* 194, 5–12.

- Van Drooge, B.L., Ballesta, P.P., 2009. Seasonal and Daily Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations in PM10 in a Semirural European Area. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7310-7316.
- Vasilakos, C., Levi, N., Maggos, T., Hatzianestis, J., Michopoulos, J., Helmis, C., 2007. Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece. *J. Hazard. Mater.* 140, 45-51.
- Vione, D., Barra, S., de Gennaro, G., de Rienzo, M., Gilardoni, S., Perrone, M.G., Pozzoli, L., 2004. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere: Monitoring, Sources, Sinks and Fate. II: Sinks and Fate. *Ann. Chim.* 94, 257-268.
- Wang, X., Cheng, H., Xu, X., Zhuang, G., Zhao, C., 2008. A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM2.5 and PM2.5-10 in Beijing: Assessment of energy structure conversion. *J. Hazard. Mater.* 157, 47-56.
- Whytlaw-Gray, R., Speakman, J.B., Campbell, J.H.P., 1923. Smokes: Part I. A Study of their Behaviour and a Method of Determining the Number of Particles they Contain. *Proc. R. Soc. Lond. Ser.* 102, 600-615.
- World Health Organization, 2000. Air Quality Guidelines - Chapter 5.9 Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs).
- World Health Organization, 2013. Health effects of particulate matter Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia.
- Zhang, Y., Tao, S., 2009. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmos. Environ.* 43, 812-819.
- Zhao, X.J., Zhao, P.S., Xu, J., Meng, W., Pu, W.W., Dong, F., He, D., Shi, Q.F., 2013. Analysis of a winter regional haze event and its formation mechanism in the North China Plain. *Atmos Chem Phys* 13, 5685-5696.
- Zhou, J., Zhang, R., Cao, J., Chow, J.C., Watson, J.G., 2012. Carbonaceous and Ionic Components of Atmospheric Fine Particles in Beijing and Their Impact on Atmospheric Visibility. *Aerosol Air Qual. Res.* 12, 492-502.

<http://www.arpa.veneto.it/qualita-dellaria>

<http://www.eea.europa.eu/it>

<http://www.camera.it>

<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>

<http://www.treccani.it/enciclopedia>

7 APPENDICE

Appendice 1

Di seguito sono riportati i grafici che mettono in relazione le concentrazioni degli IPA (Σ_8 IPA) e la radiazione solare per le stazioni di Belluno, Conegliano, Vicenza e Padova.

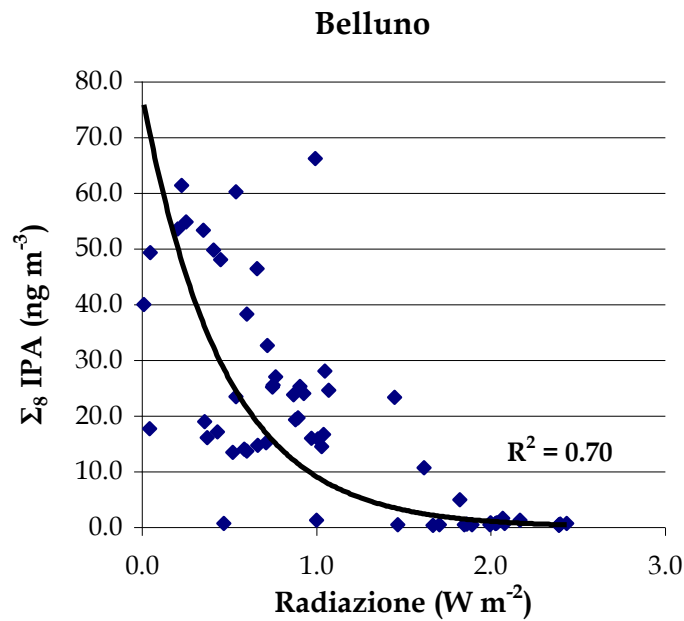


Figura 36: Correlazione tra IPA e radiazione solare a Belluno

Conegliano

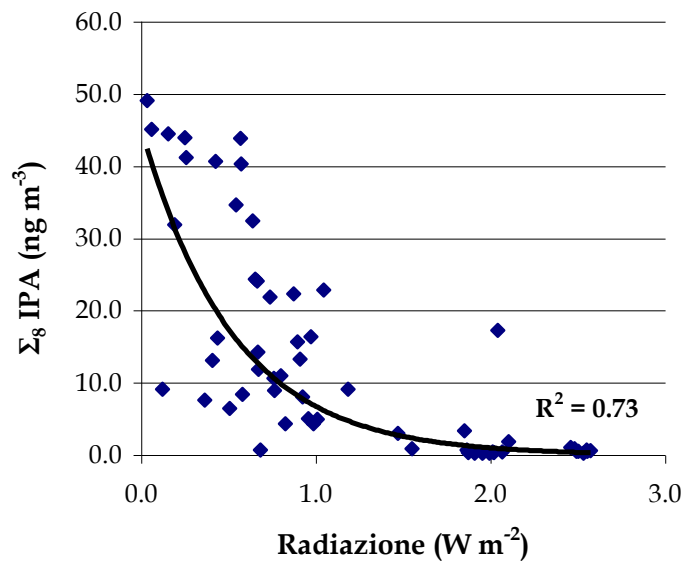


Figura 37: Correlazione tra IPA e radiazione solare a Conegliano

Vicenza

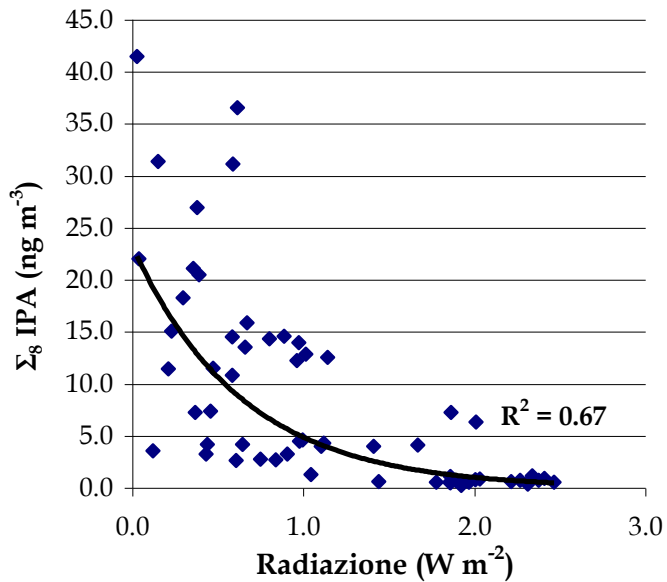


Figura 38: Correlazione tra IPA e radiazione solare a Vicenza

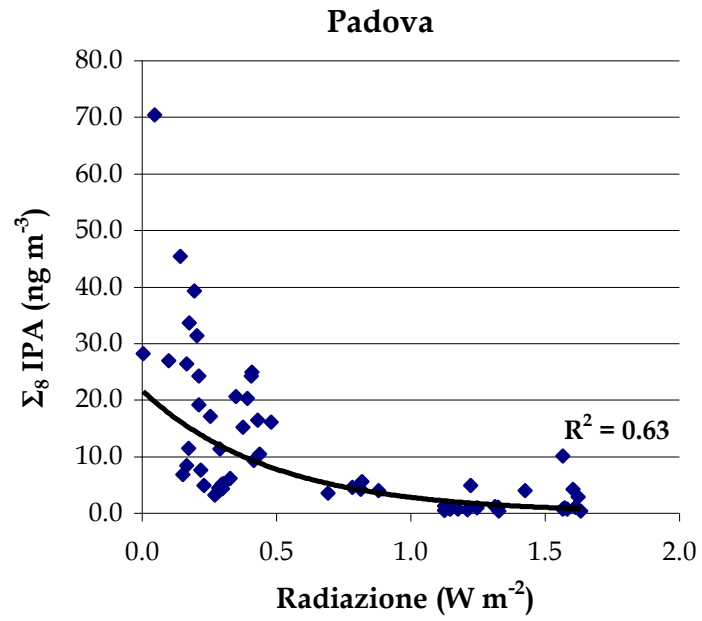


Figura 39: Correlazione tra IPA e radiazione solare a Padova

Appendice 2

Di seguito sono riportate le rose dei venti totali e quelle relative ai mesi di aprile, giugno, ottobre e febbraio di ciascuna stazione.

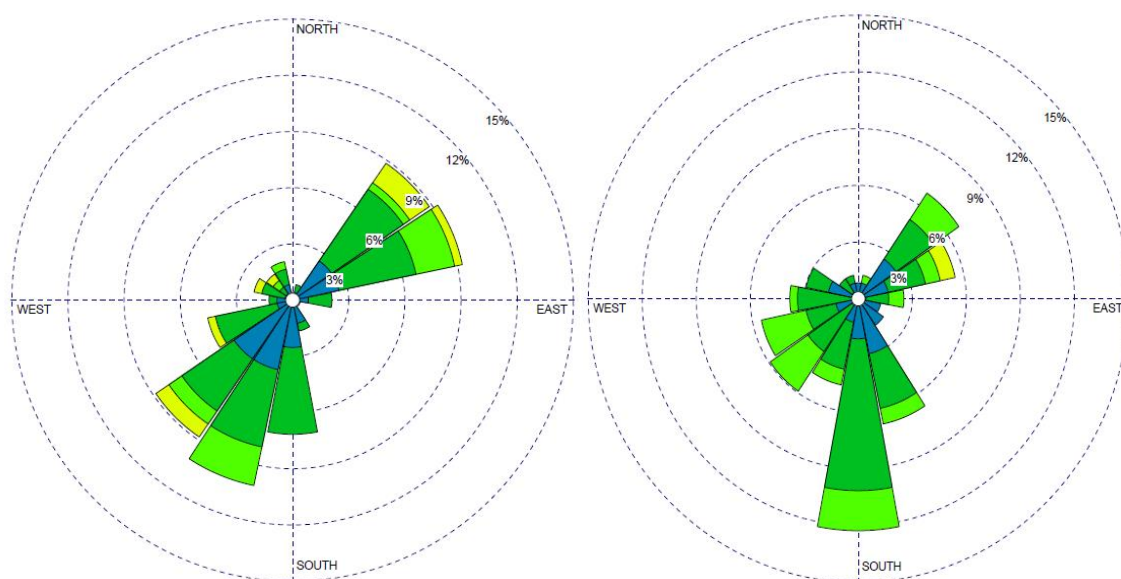


Figura 40: Belluno aprile e giugno

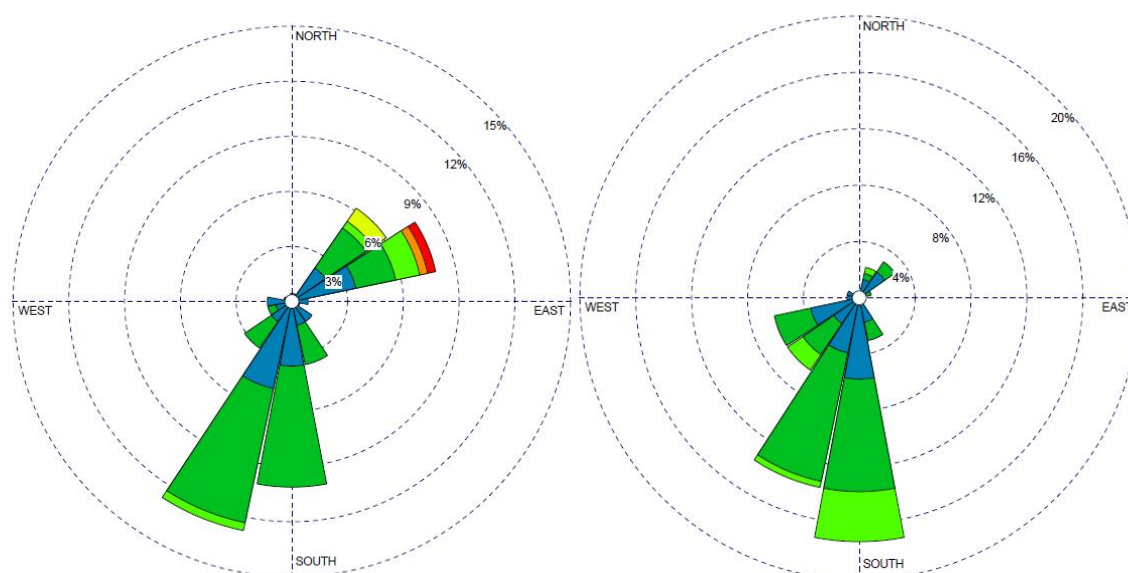


Figura 41: Belluno ottobre e febbraio

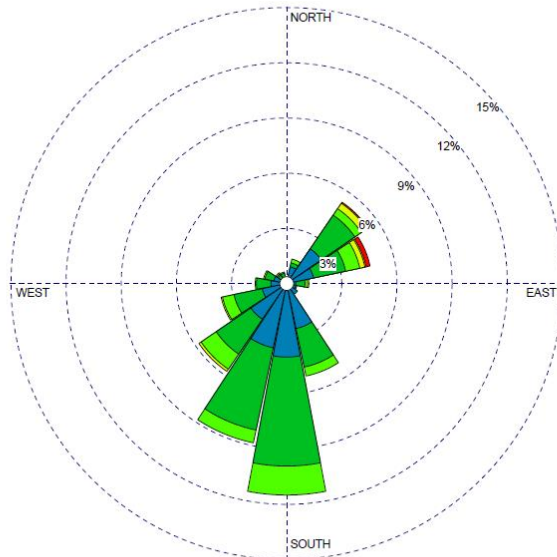


Figura 42: Belluno totale

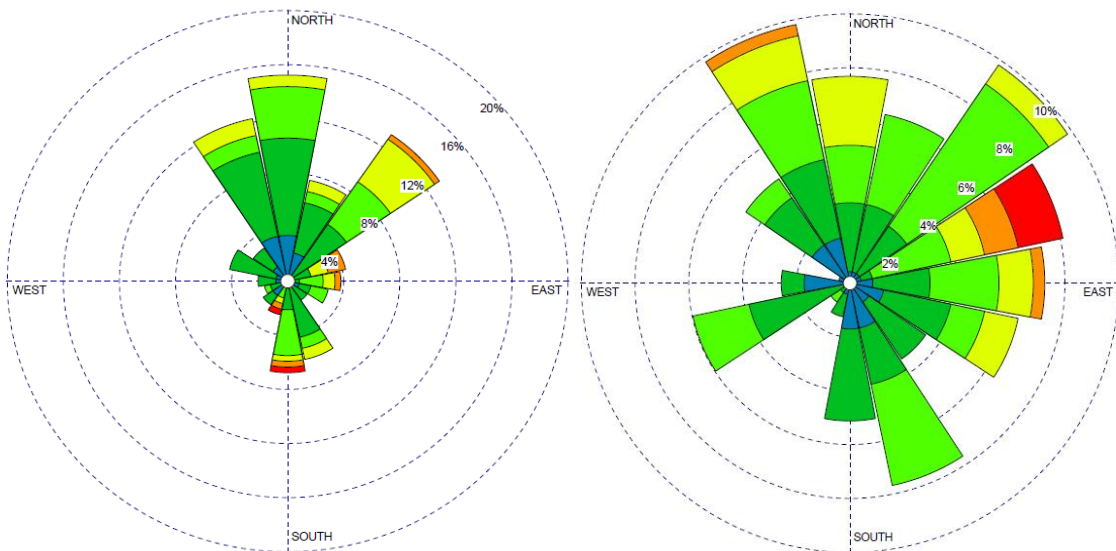


Figura 43: Conegliano aprile e giugno

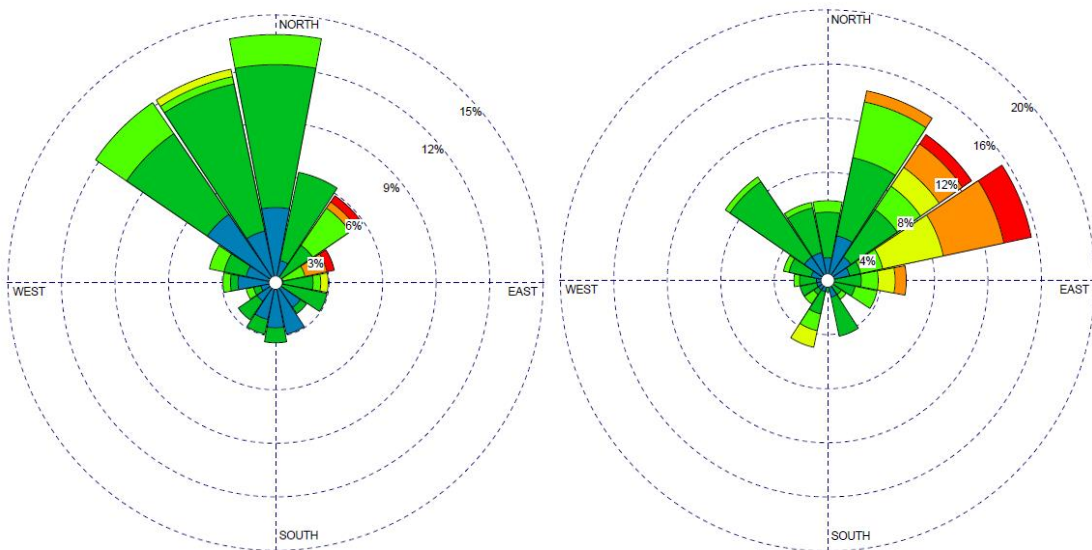


Figura 44: Conegliano ottobre e febbraio

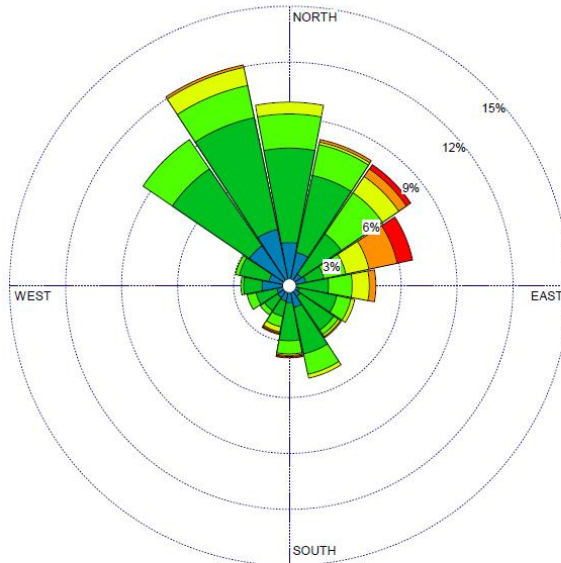


Figura 45: Conegliano totale

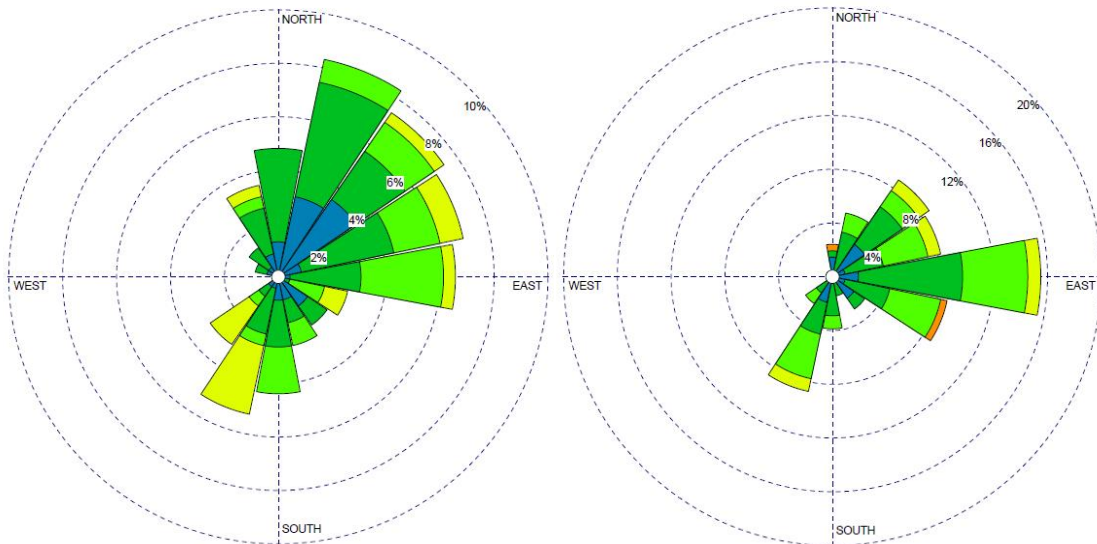


Figura 46: Vicenza aprile e giugno

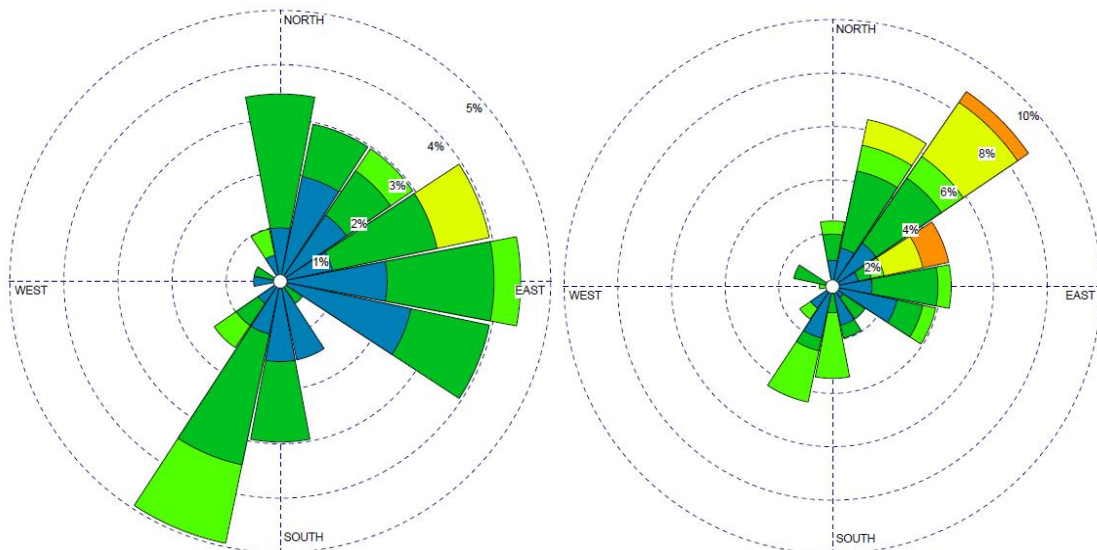


Figura 47: Vicenza ottobre e febbraio

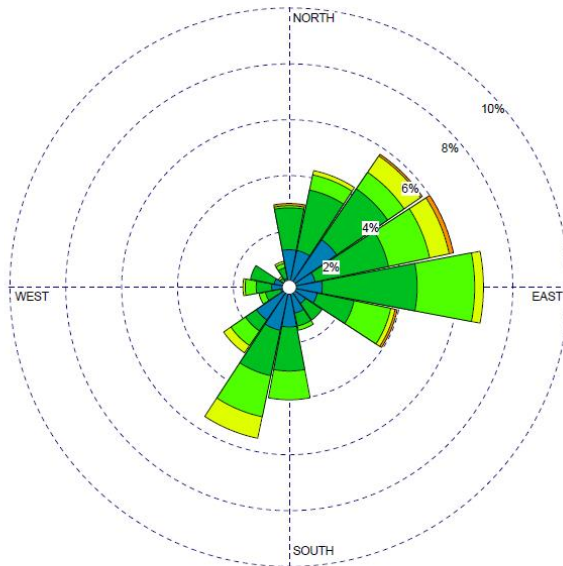


Figura 48: Vicenza totale

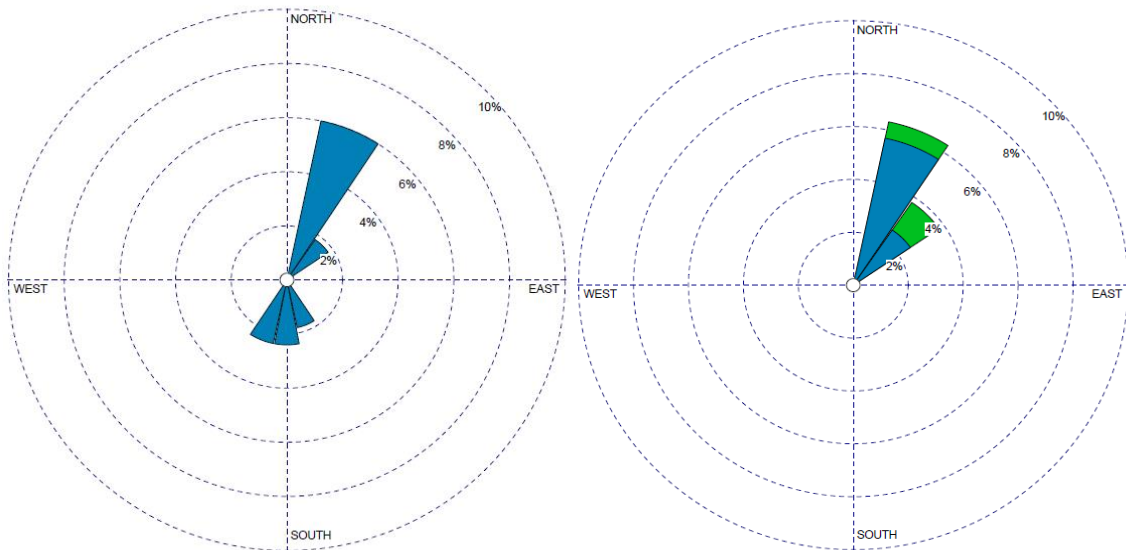


Figura 49: Padova aprile e giugno

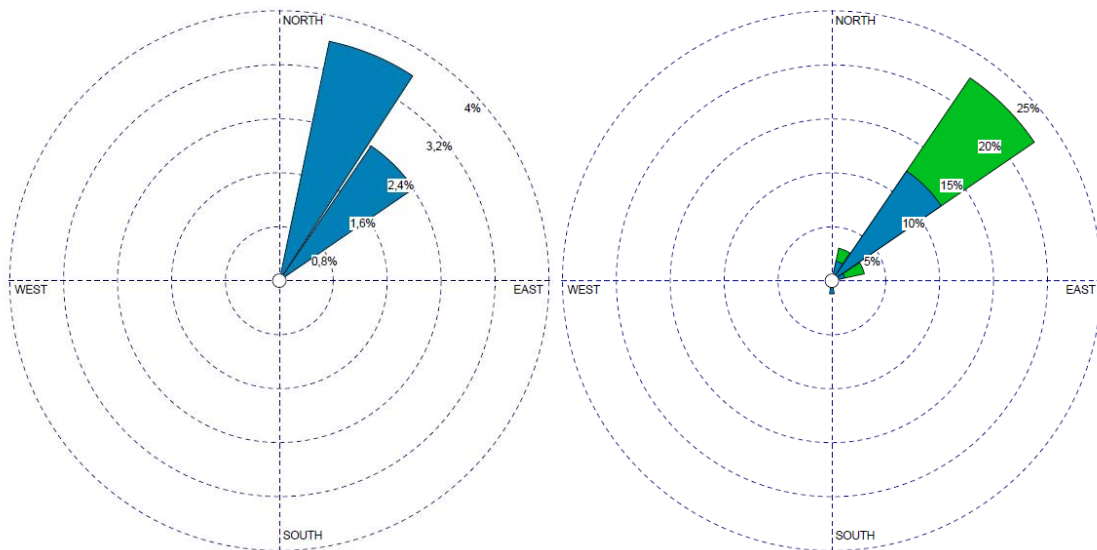


Figura 50: Padova ottobre e febbraio

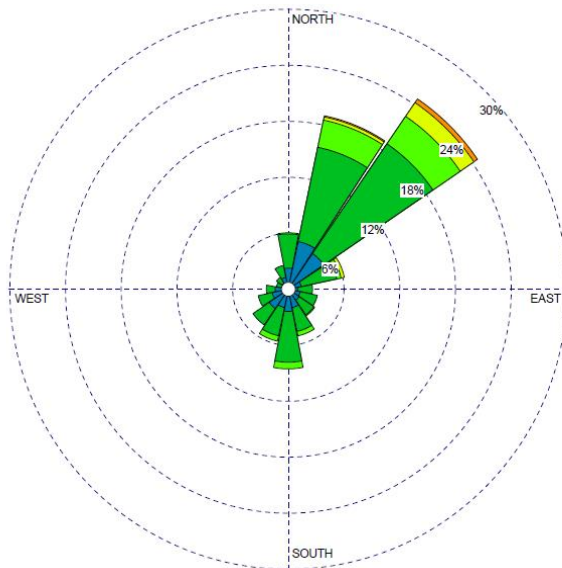


Figura 51: Padova totale

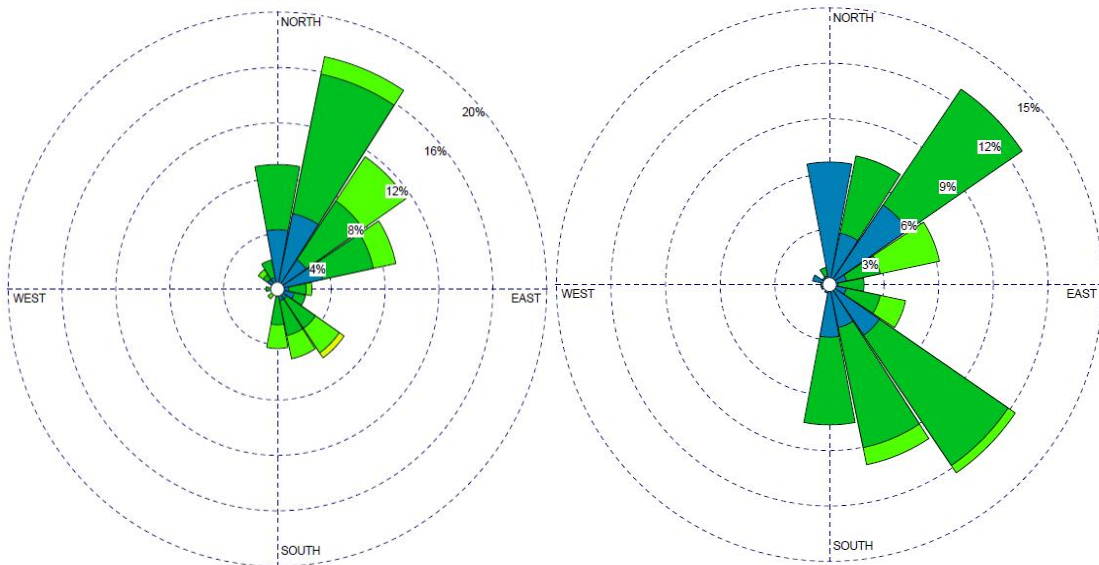


Figura 52: Mestri aprile e giugno

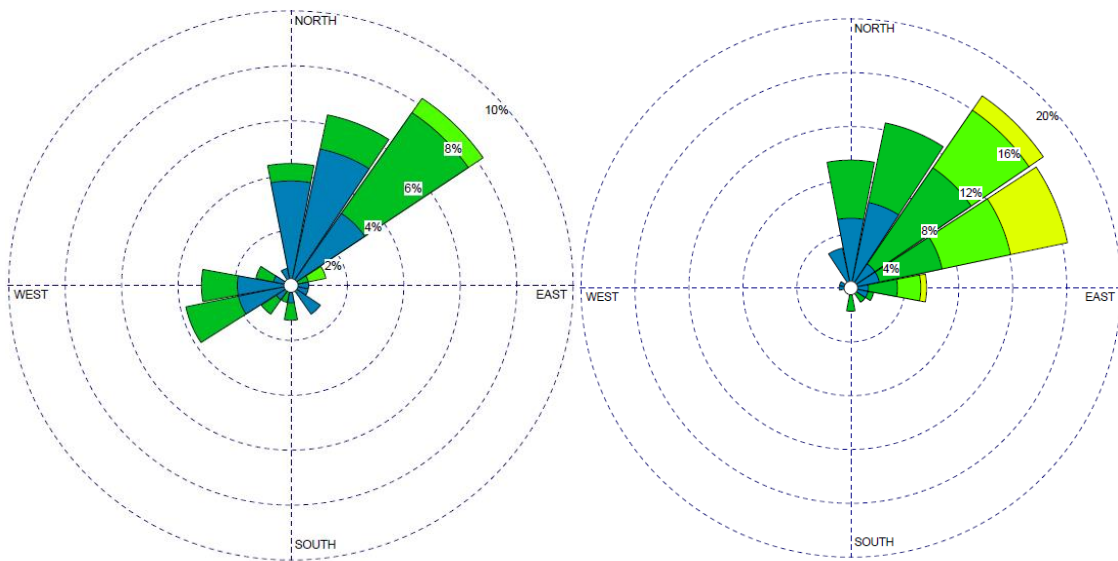


Figura 53: Mestri ottobre e febbraio

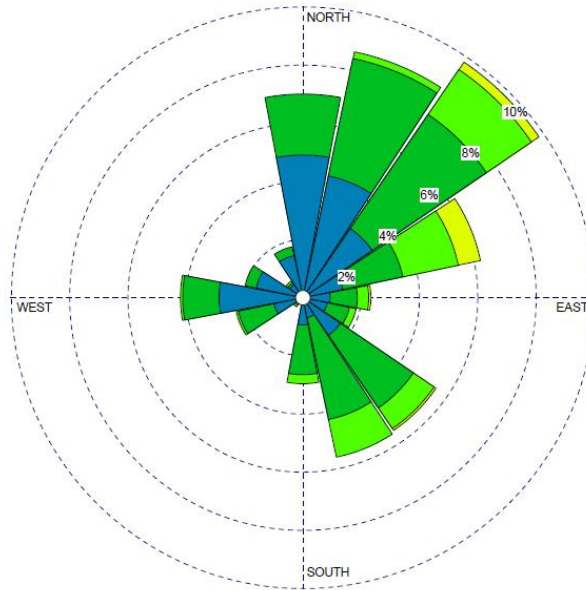


Figura 54: Mestre totale

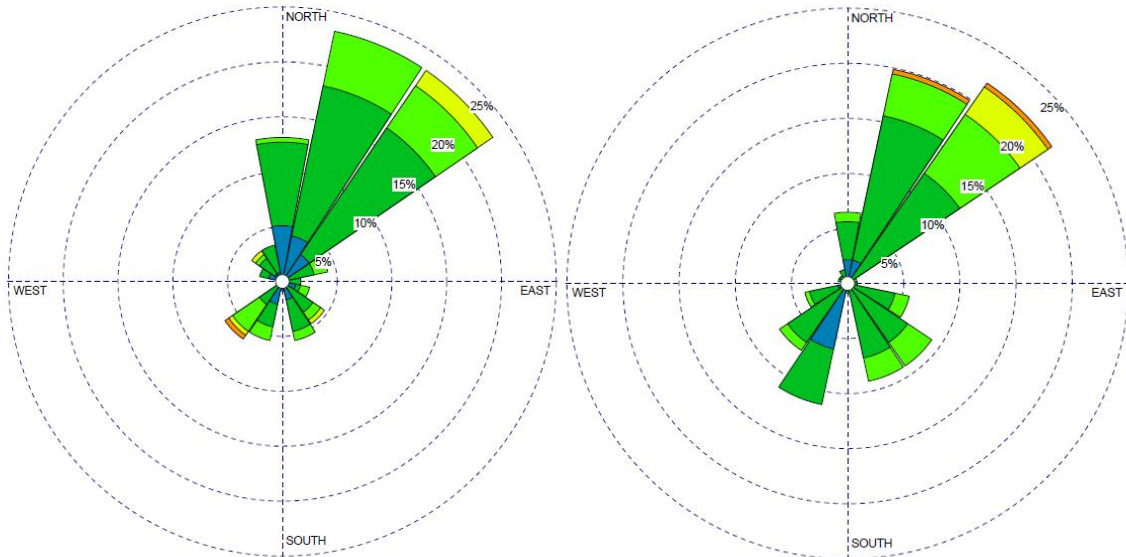


Figura 55: Rovigo aprile e giugno

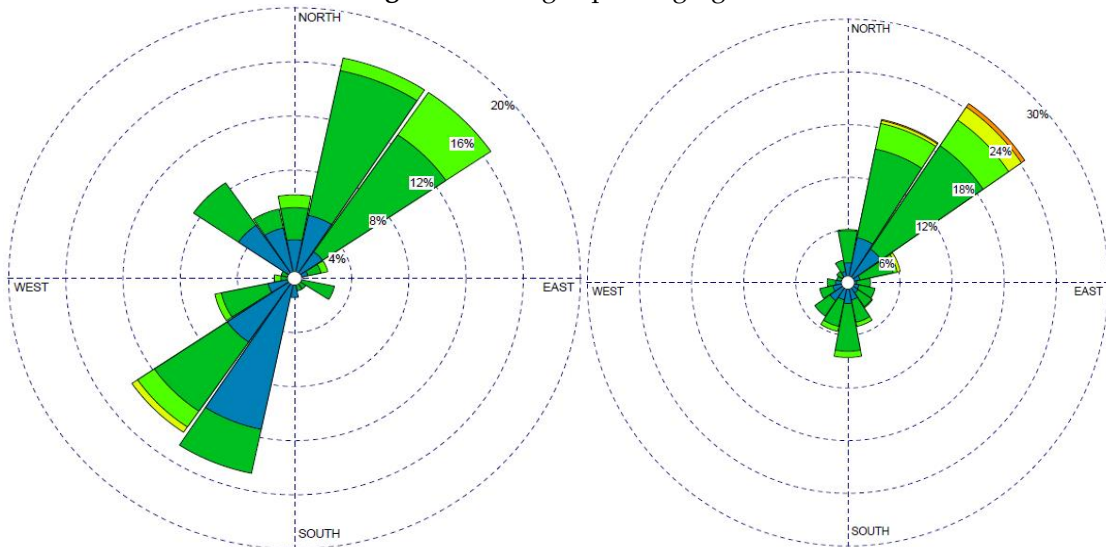


Figura 56: Rovigo ottobre e totale

RINGRAZIAMENTI

Vorrei ringraziare innanzitutto il Prof. Bruno Pavoni per la sua cortese disponibilità e per la possibilità concessami di compiere questa esperienza formativa.

Ringrazio cordialmente tutti i membri dell'ARPAV di Padova i quali mi hanno accolta con gentilezza e mi hanno affiancata durante il periodo di analisi. Desidero rivolgere un particolare ringraziamento al Dott. Sergio Milan, al Dott. Gianni Formenton e al "collega" Alberto Pasqualetto per la disponibilità concessami, per il supporto e per i consigli forniti.

Vorrei ringraziare anche il gruppo di lavoro, in particolare, Mauro, Francesca e Angelika per il sostegno e la simpatica accoglienza.

Infine ringrazio di cuore tutti coloro che mi sono stati vicini e mi hanno permesso di raggiungere questo importante traguardo, in particolare i miei genitori, mio fratello Antonio e Damiano.