



Università
Ca' Foscari
Venezia

**Dottorato di ricerca
in Scienze Ambientali
Scuola di dottorato in Scienze e Tecnologie (SDST)
Ciclo XXIV
(A.A. 2010 - 2011)**

***POLVERI SOTTILI E PARTICOLATO SECONDARIO
INORGANICO: DISTRIBUZIONE E ORIGINE
NELL'AREA VENEZIANA***

**SETTORE SCIENTIFICO DISCIPLINARE DI AFFERENZA: GEO/08
Tesi di dottorato di Stefania Squizzato, matricola 955604**

Coordinatore

Prof. Bruno Pavoni

Tutore del dottorando

Prof. Giancarlo Rampazzo

INDICE

SCOPO DELLA TESI	pag.5
1. INTRODUZIONE	pag.9
1.1. Influenza delle condizioni ambientali	pag.11
1.2. Principali reazioni chimiche in atmosfera	pag.13
1.3. Particolato secondario inorganico	pag.15
1.3.1. Distribuzioni dimensionali	pag.18
1.3.2. Sorgenti di emissione dei composti dell'azoto	pag.19
1.3.3. Formazione del nitrato di ammonio	pag.24
1.3.4. Zolfo e solfato di ammonio	pag.28
1.4. Componente organica	pag.32
1.4.1. Composti organici volatili in ambiente urbano e rurale	pag.32
1.4.2. Formazione dei perossiacetilnitrati (PAN)	pag.34
1.4.3. Aerosol secondario organico	pag.35
1.5. Metalli nel particolato atmosferico	pag.38
1.6. Effetti sulla salute	pag.40
1.6.1. Particolato atmosferico	pag.40
1.6.2. Metalli	pag.42
2. AREA DI STUDIO	pag.45
2.1. Sorgenti di emissioni gassose: Veneto	pag.45
2.2. Sorgenti di emissione: Venezia	pag.49
2.3. Studi precedenti	pag.55
2.4. Stazioni di campionamento	pag.56
3. INQUADRAMENTO METEOROLOGICO	pag.61
3.1. Condizioni meteorologiche medie	pag.61
3.2. Descrizione dell'anno 2009 e dei periodi di campionamento	pag.62
3.3. Stima della provenienza delle masse d'aria	pag.69
4. CAMPIONAMENTO ED ANALISI DEI CAMPIONI	pag.71
4.1. Scelta del mezzo filtrante e artefatti di campionamento	pag.72

4.2. Strategia di campionamento	pag.74
4.3. Determinazione della concentrazione di PM _{2.5}	pag.74
4.4. Trattamento dei campioni per le determinazioni analitiche	pag.75
4.4.1. Dissoluzione della componente solubile per analisi in cromatografia ionica	pag.75
4.4.2. Digestione acida dei campioni per analisi in ICP-OES e ICP-MS	pag.75
4.5. Analisi dei campioni in cromatografia ionica	pag.77
4.5.1. Principi della cromatografia ionica	pag.77
4.5.2. Determinazione della componente solubile	pag.78
4.6. Analisi dei campioni in spettrometria ottica e di massa	pag.79
4.6.1. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)	pag.79
4.6.2. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)	pag.81
4.7. Limiti di rilevabilità in IC, ICP-OES e ICP-MS	pag.82
4.8. Recuperi del materiale certificato "NIST SRM 1648 Urban Dust"	pag.84
5. RISULTATI E DISCUSSIONE	pag.85
5.1. Trattamento dei dati	pag.86
5.1.1. Il modello termodinamico E-AIM	pag.86
5.1.2. Relazione con la micrometeorologia locale e il trasporto a lunga distanza	pag.87
5.1.3. Identificazione, quantificazione e stima della provenienza delle sorgenti di emissione	pag.88
5.2. Concentrazioni del PM _{2.5}	pag.91
5.3. Componente solubile e aerosol secondario inorganico	pag.94
5.4. Acidità dell'aerosol	pag.102
5.4.1. Applicazione del modello E-AIM (Aerosol Inorganic Model)	pag.104
5.4.2. Contenuto d'acqua del particolato	pag.106
5.5. Formazione del nitrato di ammonio	pag.109
5.6. Inquinanti gassosi e relazione con il particolato secondario inorganico	pag.115
5.6.1. Grado di ossidazione degli ossidi di zolfo e di azoto in atmosfera	pag.117
5.7. Relazione con la micrometeorologia locale e il trasporto a	

lunga distanza	pag.120
5.7.1. Relazione con le condizioni ambientali dei principali ioni	pag.120
5.7.2. Relazione con il trasporto regionale e a lunga distanza	pag.121
5.7.3. Relazione con la circolazione atmosferica locale	pag.124
5.7.4. Relazione tra la circolazione locale e il trasporto regionale e a lunga distanza	pag.131
5.8. Composizione elementare	pag.136
5.9. Confronto tra le stazioni: analisi discriminante	pag.139
5.10. Identificazione, quantificazione e stima della provenienza delle sorgenti di emissione	pag.144
5.10.1. Punta Sabbioni	pag.140
5.10.2. Via Lissa	pag.150
5.10.3. Malcontenta	pag.157
CONCLUSIONI	pag. 165
BIBLIOGRAFIA	pag. 171

SCOPO DELLA TESI

La qualità dell'aria nell'area veneziana è ormai da anni oggetto di studio, in particolare per quanto riguarda il particolato atmosferico. Dall'esigenza di una migliore e più approfondita conoscenza dell'inquinamento dell'aria, riguardo l'origine della frazione secondaria, si è sviluppata una collaborazione tra Università Ca' Foscari Venezia- Dipartimento di Scienze Ambientali Informatica e Statistica (DAIS), Ente della Zona Industriale di Porto Marghera, Eni, Enel, Edison e Polimeri Europa. Gli obiettivi principali del progetto di ricerca possono essere così riassunti: (i) la caratterizzazione della frazione secondaria del particolato fine ($PM_{2.5}$); (ii) l'identificazione delle maggiori sorgenti di emissione; (iii) la quantificazione della componente secondaria del particolato, mettendone in luce i processi di formazione; (iv) la valutazione delle differenze della qualità dell'aria in zone interessate da differenti sorgenti di emissione; (v) l'implementazione di un modello matematico per l'analisi dei parametri meteorologici e la stima delle principali sorgenti inquinanti; (vi) il confronto dei risultati sperimentali con quelli modellistici.

Qualsiasi studio approfondito che abbia come oggetto l'inquinamento atmosferico richiede un grande numero di informazioni e misurazioni per poter raggiungere risultati affidabili e significativi. L'attuazione del progetto ha quindi seguito un approccio multidisciplinare, considerando tre aspetti principali:

1. Studio e caratterizzazione della frazione inorganica del $PM_{2.5}$
2. Studio e caratterizzazione della frazione organica del $PM_{2.5}$
3. Implementazione di una catena modellistica per la stima del particolato fine e dei principali inquinanti.

All'interno di questo progetto di ricerca è stata quindi inserita questa tesi di dottorato cui è stato associato lo sviluppo della prima linea di ricerca.

Lo scopo principale di questa tesi è quello di fornire una descrizione della composizione chimica del $PM_{2.5}$ e della componente secondaria inorganica ponendo l'attenzione sui processi di formazione e di diffusione in relazione con le condizioni meteo climatiche ed i trasporti a lunga distanza in un'area influenzata da un complesso scenario emissivo che comprende le attività industriali di Porto Marghera, il traffico navale e aeroportuale, il traffico urbano nell'area urbana di Mestre e il

traffico extraurbano legato alla tangenziale di Mestre e, recentemente, al Passante di Mestre.

Gli obiettivi di questa tesi sono quindi: (i) la caratterizzazione della frazione inorganica nel $PM_{2.5}$ nell'area veneziana (sia primaria che secondaria); (ii) lo studio della composizione del $PM_{2.5}$ in relazione ai principali ioni ed elementi, valutandone l'andamento temporale e la stagionalità e la relazione con i principali parametri meteo-climatici; (iii) l'identificazione delle sorgenti e/o i processi di formazione del particolato.

Nel periodo gennaio 2009 - gennaio 2010 è stata portata a termine una campagna di misura per la raccolta di campioni di $PM_{2.5}$ in collaborazione con ARPAV (Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto) – Dipartimento Provinciale di Venezia. Sono state selezionate tre stazioni di campionamento caratterizzate da diverse condizioni ambientali ed emissive: (i) Via Lissa, rappresentativa di uno scenario di tipo urbano, collocata nelle zona urbana di Mestre e nelle vicinanze della Tangenziale; (ii) Malcontenta, Via Lago di Garda, stazione di tipo industriale, situata presso la zona industriale di Porto Marghera, sottovento rispetto alla direzione prevalente dei venti in quest'area (NE) e quindi ritenuta area di ricaduta industriale; (iii) Punta Sabbioni, Faro, stazione considerata di background semi-rurale poiché non direttamente influenzata da agglomerati urbani o siti industriali e localizzata sopravento rispetto alle maggiori sorgenti di emissione.

Di tale periodo di campionamento sono stati selezionati quattro sottoperiodi, rappresentativi delle diverse stagioni:

- Primavera: 26 febbraio – 3 aprile 2009
- Estate: 11 giugno – 16 luglio 2009
- Autunno: 20 settembre – 31 ottobre 2009
- Inverno: 22 dicembre – 31 gennaio 2010

In totale sono stati analizzati 449 campioni per la determinazione della componente solubile e 331 per la composizione elementare (primavera, estate ed inverno). L'obiettivo è quindi quello di fornire una descrizione il più completa possibile della composizione chimica inorganica e dei meccanismi che regolano la formazione e la dispersione del particolato in un'area dalle peculiari caratteristiche ambientali ed emissive.

Lo svolgimento di questa tesi ha visto la collaborazione di diverse figure, ci teniamo quindi a ringraziare per il supporto logistico ARPAV - Dipartimento Provinciale di

Venezia, nelle persone del dott. Biancotto e del dott. Tarabotti e per il supporto analitico il prof. Pinna, la dott.ssa Signoretto, la dott.ssa Ghedini, il prof. Argese e la dott.ssa Minello (Dipartimento di Science Molecolari e Nanosistemi - Università Ca' Foscari) e il dott. Canal (Servizi Porto Marghera S.c.a.r.l.).

1. INTRODUZIONE

L'aerosol, comunemente identificato anche come materiale particolato (PM, Particulate Matter) (Pandis et al., 1995; Putaud et al., 2004, Van Dingenen et al., 2004) può essere definito come una miscela complessa di particelle sia liquide che solide, disperse in un mezzo gassoso. Le dimensioni, la composizione e la concentrazione di questa miscela possono variare in funzione delle sorgenti di emissione e di alcuni altri fattori, come per esempio la posizione geografica e le condizioni meteo climatiche. L'aerosol può essere distinto in primario, se direttamente emesso dalle sorgenti o secondario, se formato da processi chimici che avvengono in atmosfera.

A differenza dei principali inquinanti atmosferici il materiale particolato non presenta una specifica entità chimica ma è una miscela di particelle provenienti da diverse sorgenti, di diverse dimensioni, composizione e proprietà (EPA, 2004). A seconda delle sorgenti di emissione, l'aerosol si può poi distinguere in naturale e antropogenico. Le sorgenti di particolato di origine naturale includono la polvere di origine crostale, il "sea salt" di origine marina, il materiale biologico composto di pollini, spore o detriti animali e vegetali e le emissioni vulcaniche. Negli ambienti urbani domina invece la componente di origine antropica che solitamente ha un maggiore impatto ambientale e sanitario. Questa è principalmente costituita da emissioni derivanti da sorgenti mobili, come gli autoveicoli o da sorgenti stazionarie come le industrie, le centrali elettriche e il riscaldamento domestico.

Le particelle fini (diametro aerodinamico medio¹ $\leq 2.5 \mu\text{m}$) provengono principalmente dai processi di combustione industriali e residenziali, dalle emissioni degli autoveicoli e dalla conversione secondaria di composti in fase gassosa a composti in fase particellare (Alastuey et al., 2004). La frazione di particolato atmosferico che deriva dalla conversione secondaria di composti in fase gassosa è identificata come particolato secondario. Questa è prodotta in atmosfera attraverso reazioni chimiche che coinvolgono particolari composti chiamati precursori, come ad esempio NO_x , SO_2 , NH_3 e i composti organici volatili (COV), che possono reagire con l'ozono, il radicale ossidrilico ($\cdot\text{OH}$) e altre molecole (e.g.: radicali organici) formando il

¹Diametro aerodinamico (d_a): è definito come il diametro di una sfera a densità standard che si deposita alla stessa velocità terminale della particella di interesse (De Carlo et al., 2004).

particolato secondario inorganico (SIA – Secondary Inorganic Aerosol) e organico (SOA – Secondary Organic Aerosol).

Le principali componenti del SIA sono i nitrati e i solfati, in prevalenza nitrato d'ammonio (NH_4NO_3) e solfato d'ammonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). In particolare, questi composti si formano, rispettivamente, da reazioni di equilibrio tra l'acido solforico (H_2SO_4) e l'acido nitrico (HNO_3) con l'ammoniaca (Stockwell et al., 2003; Chang et Lee, 2007). Ammonio, solfato e nitrato sono le componenti inorganiche principali dell'aerosol fine e le loro concentrazioni dipendono dalla scala temporale di trasferimento tra fase gas e particellare. La cinetica di tali processi dipende dalla temperatura ambientale, dall'umidità relativa e dalla concentrazione dei gas costituenti in atmosfera (Baek et al., 2004).

I processi di conversione gas-particella portano quindi alla formazione di nuove particelle attraverso il meccanismo della nucleazione. Tali particelle hanno dimensioni comprese tra 3 e 20 nm (moda di nucleazione o talvolta moda ultrafine) e possono crescere fino a 100 nm in 1-2 giorni (Kulmala e Kerminen, 2008).

A livello continentale, la crescita delle particelle nucleate continua durante tutta la giornata, incrementandone la concentrazione lungo distanze di centinaia di Km. Tali eventi sono stati osservati in aree forestali, aree remote, aree rurali continentali, in diversi centri urbani e in regioni inquinate e megacittà. Inoltre, la formazione di nuove particelle costituisce una sorgente significativa di aerosol anche sopra gli oceani e i mari (O' Dowd e Hoffmann, 2005).

L'inquinamento da polveri sottili costituisce un importante fattore di rischio ambientale sia per la salute umana, per i disturbi da esso generati, che per i possibili effetti sul clima e sugli ecosistemi (e.g.: acidificazione, eutrofizzazione, effetti sul bilancio radiativo, corrosione e degrado dei materiali) (Lazaridis et al., 1999). I solfati e i nitrati sono importanti per quanto riguarda l'acidità dell'aerosol da cui dipendono anche alcuni effetti sulla salute umana come l'asma per broncocostrizione e l'indebolimento del sistema immunitario.

Recentemente è cresciuto l'interesse della comunità scientifica per i livelli dell'inquinamento da particolato atmosferico, dovuto alla forte correlazione tra morbilità, intesa come stato di malattia, mortalità e concentrazione di particelle inalabili e respirabili (PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$), messa in evidenza da numerosi studi epidemiologici (Dockery e Pope, 1996; Brunekreef et al., 1997; Englert, 2004; Oberdoster et al., 2005;). L'associazione tra i livelli di concentrazione delle particelle

fini e l'incremento del rischio è stata già dimostrata, mentre i meccanismi biologici che determinano gli effetti sulla salute rimangono ancora parzialmente oscuri.

Le particelle di aerosol e i gas in traccia incidono quindi sulla qualità della vita in modi diversi. Negli ambienti urbani inquinati, influenzano la salute umana e deteriorano la visibilità. Su scala globale e regionale, le particelle di aerosol ed i gas possono potenzialmente cambiare i comportamenti climatici e il ciclo idrogeologico. Una miglior comprensione dei diversi effetti in atmosfera richiede informazioni dettagliate su come le differenti sorgenti (incluse quelle della biosfera) e i processi di trasformazione possano modificare le proprietà delle particelle di aerosol e dei gas in traccia.

Nelle aree urbane le tradizionali strategie per la riduzione del particolato si basano sulla riduzione delle emissioni controllabili dei composti che formano il particolato. Tuttavia bisogna ricordare che le fonti di rilascio di particolato fine primario sono numerose, tra queste troviamo i processi di combustione (mobili o stazionari), la preparazione di alimenti, le attività che risospendono la polvere (traffico, agricoltura) e le fonti naturali come lo spray marino. Alle sorgenti primarie va poi ad aggiungersi la formazione del particolato secondario.

Inoltre, le particelle con diametro aerodinamico inferiore a 2.5 μm possono rimanere sospese in aria per lunghi periodi di tempo. Di fronte a questa complessità, la corretta gestione delle strategie per la riduzione del particolato necessita di strumenti che mostrino le principali fonti inquinanti e il loro apporto in termini di concentrazione di particolato.

1.1 Influenza delle condizioni ambientali

L'inquinamento da polveri sottili si presenta a livello europeo spesso come situazioni episodiche. Nel nord Europa condizioni di inversione termica al suolo, atmosfera stabile e basse velocità del vento sono i fattori chiave. Anche la topografia locale può influire, limitando in alcuni casi la circolazione atmosferica. Il materiale particolato e gli ossidi di azoto, in particolare NO_2 sono i principali inquinanti con episodi di inquinamento elevato che si verificano tipicamente in inverno (NO_2) e in primavera (PM). Nel Nord e Centro Europa, la risospensione delle particelle, per esempio dalla superficie stradale, è una importante sorgente di particelle grossolane. Nel Sud e Centro Europa, atmosfera stabile, basse velocità del vento, modelli di circolazione a

mesoscala, topografia e radiazione solare sono i fattori più importanti che generano episodi di inquinamento fotochimico, incluse la formazione di ozono e di nuove particelle, che si riscontrano comunemente durante il periodo primaverile ed estivo (Valkama and Kukkonen, 2004). Numerosi autori hanno analizzato dati relativi alla qualità dell'aria relazionandoli con dati meteorologici per interpretare i livelli di particolato in diverse città europee (e.g.: Querol et al., 2004; Kukkonen et al., 2005; Perrino et al., 2010) evidenziando come gli episodi di maggiore inquinamento siano associati ad elevate pressioni atmosferiche e ad eventi di inversione termica.

In generale, quindi, gli episodi caratterizzati da elevati livelli di inquinanti, in particolare di particolato atmosferico, sono principalmente legati a: (i) elevate emissioni da traffico veicolare; (ii) condizioni di scarsa dispersione atmosferica a livello locale (calma di vento, inversione termica); (iii) condizioni climatiche a scala sinottica che favoriscono il trasporto a lunga distanza di particelle; (iv) sorgenti naturali di particelle, per lo più grossolane, non facilmente controllabili (*sea-salt*, *wind dust*) (Vardoulakis e Kassomenos, 2008).

La concentrazione di qualsiasi inquinante segue dei cicli temporali poiché i fenomeni ambientali e i parametri che influenzano la dispersione degli inquinanti seguono anch'essi comportamenti ciclici (e.g.: l'intensità della radiazione solare determina la variazione nel tempo degli inquinanti fotochimici). La variabilità di questi fattori influenza soprattutto le concentrazioni medie a breve termine degli inquinanti (orarie o giornaliere). Queste inoltre possono dipendere da eventi eccezionali che portano a livelli elevati di inquinamento. Le medie a lungo termine (stagionali o annuali) risentono solo marginalmente di queste fluttuazioni cicliche o degli eventi eccezionali, quindi le variazioni dei livelli di inquinanti su base stagionale o annuale possono dipendere unicamente da variazioni prolungate ed elevate o anomalie particolari (Perrino et al., 2010).

Il particolato atmosferico misurato in un determinato sito è quindi la risultante di un insieme di processi e di caratteristiche che configurano un adeguato scenario per fornire un aerosol dalle caratteristiche uniche e specifiche. La conoscenza delle sorgenti locali è un punto di partenza per caratterizzare diverse proprietà dell'aerosol ma devono essere considerati anche quei fenomeni che avvengono a scale più larghe (regionale o a lunga distanza). Questi processi possono coinvolgere arrivi di masse d'aria cariche di particolato di origine naturale o antropica, che possono modificare le caratteristiche dell'aerosol locale (Salvador et al., 2007).

1.2 Principali reazioni chimiche in atmosfera

La troposfera è la regione dell'atmosfera terrestre in cui vengono generalmente emessi i composti chimici risultanti dalle attività umane. Gli ossidi di azoto ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$), i composti organici volatili e i composti dello zolfo (SO_2 , SO_3 , acido metansulfonico - MSA, dimetilsolfoniopropionato - DMSP) partecipano ad una complessa serie di trasformazioni chimiche e fisiche che portano alla formazione di ozono, alla deposizione acida e alla formazione di particolato secondario attraverso una partizione gas/particella (Atkinson, 2000).

L'ozono (O_3) si forma per via fotochimica nella troposfera dalle interazioni tra COV e NO_x in presenza di luce (figura 1.1).

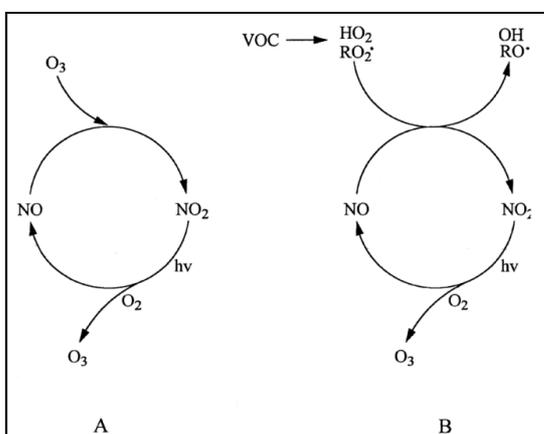
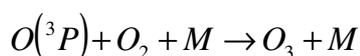


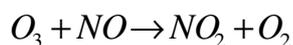
Figura 1.1. Schema delle reazioni che coinvolgono la conversione di NO a NO₂ e la formazione di O₃ nel sistema NO-NO₂-O₃ in assenza (A) e in presenza di composti organici volatili (B) (Fonte: Atkinson, 2000).

La formazione di composti secondari avviene mediante una serie di reazioni che dipendono sia dalle concentrazioni dei gas precursori, e quindi dalle emissioni delle diverse sorgenti, ma anche dalle condizioni micro meteorologiche presenti, in particolare da parametri quali l'umidità relativa, la temperatura e la radiazione solare. Le principali reazioni possono essere così riassunte (Atkinson, 2000; Fosco e Schmeling, 2006):

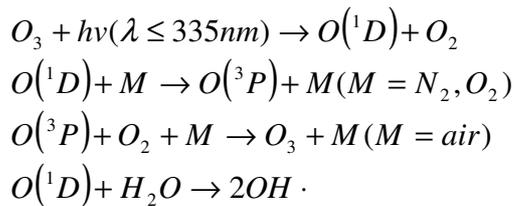
a) Produzione di ozono (O_3):



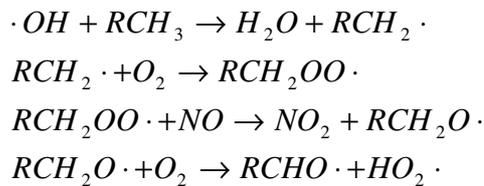
b) Stato foto-stazionario:



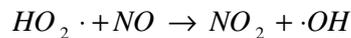
c) Distruzione dell'ozono e produzione del radicale ossidrilico in atmosfera pulita:



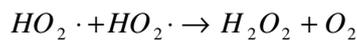
d) Produzione di radicali perossidrilici da composti organici volatili:



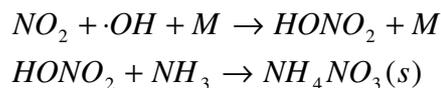
e) Produzione di NO₂ e del radicale ossidrilico:



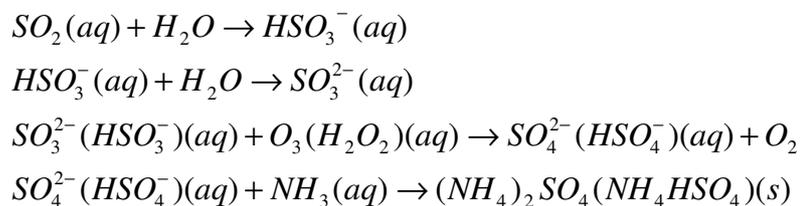
f) Produzione di perossido di idrogeno:



g) Formazione del nitrato di ammonio / cattura di NO_x e dei radicali ossidrilici:



h) Formazione del solfato di ammonio:



La sequenza di reazioni porta alla formazione di solfato e nitrato di ammonio e comporta la produzione di ozono (a) e di NO₂, con l'NO₂ che può essere presente anche per emissione diretta in atmosfera da attività industriali e traffico veicolare. La produzione di ozono, essendo una reazione fotochimica, è predominante durante il giorno e nella stagione estiva quando si ha la massima radiazione solare.

In assenza di altre specie reattive si instaura uno stato foto-stazionario tra ozono, NO e NO₂ in accordo con le reazioni (a) e (b). L'ozono può essere distrutto per via fotochimica (c), rappresentando una via preferenziale per la formazione del radicale ossidrilico nelle aree urbane.

NO_x e i radicali ossidrilici si formano anche a seguito delle reazioni con COV come evidenziato nelle reazioni (d) ed (e).

I radicali perossidrili producono perossido di idrogeno, uno dei maggiori ossidanti in atmosfera, come nella reazione (f).

Durante il giorno, il diossido di azoto viene rimosso dalle reazioni di formazione dell'ozono (a) mediante l'ossidazione dei radicali ossidrili portando alla formazione dell'acido nitrico (g).

L'ozono può inoltre reagire con il biossido di zolfo mediante una reazione eterogenea sulle gocce di acqua formando acido solforico (h). Un'altra possibile via di formazione, ma di minore importanza, dell'acido solforico è rappresentata dall'ossidazione dell' SO_2 ad opera del perossido di idrogeno.

Infine, il solfato di ammonio (o bisolfato di ammonio) e il nitrato di ammonio in fase particellare si formano quando in fase gas è presente ammoniaca, che neutralizza queste specie.

Gli acidi carbossilici, come l'acido ossalico, che si trovano nell'aerosol urbano si formano a seguito di una serie complessa e ancora non ben definita serie di reazioni di ossidazione che coinvolgono i composti organici volatili, l'ozono e i radicali ossidrili.

1.3 Particolato secondario inorganico

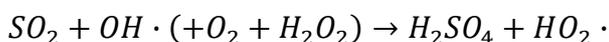
Le particelle di origine secondaria presentano dimensioni prevalentemente inferiori a $2.5 \mu\text{m}$ (Chang et Lee, 2007). La più nota reazione di conversione gas-particella riguarda l'ossidazione in fase gassosa di biossido di zolfo (SO_2) ad acido solforico (H_2SO_4) e la successiva neutralizzazione da parte di ammoniaca (NH_3) atmosferica con formazione di particelle di solfato di ammonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o NH_4HSO_4). In eccesso di ammoniaca, con concentrazioni superiori a quelle richieste per neutralizzare l'acido solforico, questa può reagire con l'acido nitrico, se presente, formando nitrato di ammonio (Erisman e Schaap, 2004; Pavlovic et al., 2006). Il nitrato di ammonio rappresenta la forma finale di rimozione degli NO_x mediante la loro conversione a HNO_3 , N_2O_5 e nitrati organici (Gómez-Moreno et al., 2007). In generale, il nitrato di ammonio si forma quindi in aree con elevate concentrazioni di ammoniaca e acido nitrico e a basse temperature. A basse concentrazioni di NH_3 , la neutralizzazione del solfato da parte dell' NH_3 è favorita rispetto alla formazione del nitrato di ammonio, la quale coinvolge una reazione omogenea in fase gas tra ammoniaca e acido nitrico (Pathak et al., 2009). Quindi, il nitrato di ammonio nel

PM_{2.5} è associato a particelle di solfato neutralizzato o ricco in ammonio (Seinfeld e Pandis, 2006). Inoltre, in aree con concentrazioni limitate di NH₃, HNO₃ non può essere del tutto neutralizzato dall'ammoniaca ma reagisce con particelle di origine terrigena, formando particelle grossolane.

La condensazione di composti gassosi in fase liquida e/o solida avviene quando la loro concentrazione è superiore alla pressione di vapore all'equilibrio sopra la superficie della particella. In atmosfera diversi processi possono determinare tale stato di supersaturazione:

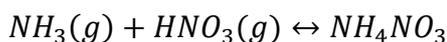
- a) Reazioni chimiche in fase gassosa che portano alla formazione di composti gassosi con una bassa pressione di vapore;

Es. ossidazione di SO₂ a H₂SO₄



pH₂SO₄ < 1.3 * 10⁻⁴ ppt (RH=50%, T=20 °C)

- b) Abbassamento della temperatura, che porta ad una diminuzione della pressione di vapore all'equilibrio;



- c) Formazione di aerosol multicomponente: per i singoli composti la pressione di vapore all'equilibrio sulla superficie della particella si abbassa per la presenza di altre specie nell'aerosol (effetto di Raoult).

Es. importante il meccanismo di nucleazione che coinvolge il sistema ternario H₂SO₄-H₂O-NH₃.

Le reazioni omogenee in fase gas costituiscono un meccanismo di conversione gas-particella, e vanno a formare specie condensabili (p.e. l'ossidazione del biossido di zolfo ad acido solforico). Le specie condensabili possono inoltre, attraverso il processo di nucleazione, formare nuove particelle, oppure possono condensare sulla superficie di particelle esistenti (condensazione). Un'altra importante classe di meccanismi di conversione gas-particella sono le reazioni eterogenee che coinvolgono sia componenti in fase gas sia in fase particellare. Le trasformazioni che avvengono sulla superficie delle particelle, come l'assorbimento di acido nitrico sulla superficie di particelle di carbonato di calcio con produzione di nitrato di calcio, sono un tipo di reazione eterogenea.

Le reazioni in fase acquosa, come la dissoluzione del biossido di zolfo nelle particelle igroscopiche di nebbia o delle nuvole, seguita dall'ossidazione del biossido dissolto

in solfato e dall'evaporazione delle gocce, costituiscono un importante meccanismo di conversione dei gas in particelle.

Le reazioni eterogenee portano all'addizione di materiale particellare a particelle già esistenti. La nucleazione porta ad un incremento nel numero di particelle nonché ad un aumento della massa delle particelle. La condensazione porta solo ad un incremento della massa e dell'area superficiale e non nel numero totale di particelle (EPA, 1996).

Questi processi chimici possono portare, a seconda delle condizioni atmosferiche, alla formazione di nuove particelle molto piccole ($D_a < 0.1 \mu\text{m}$) o all'accrescimento di particelle preesistenti per condensazione su di esse dei prodotti di reazione. Molte di queste reazioni, che portano a formazione di particelle a partire da reagenti gassosi, sono di natura fotochimica. I fattori che condizionano la formazione dell'aerosol secondario sono: (i) la concentrazione dei precursori e delle specie gassose più reattive come ozono, radicali ossidrilici e radicali perossidi; (ii) le condizioni atmosferiche, come radiazione solare, umidità e temperatura, che vanno ad influenzare le reazioni chimiche; (iii) le interazioni tra gas primari e lo strato sottile di acqua che può avvolgere la particella solida (Marcazzan et al., 2001; Nguyen e Dabdub, 2002; Kleeman et al., 2005; Wang et al., 2005).

Inoltre, la formazione di solfato d'ammonio e di nitrato d'ammonio dipende fortemente, oltre che dalle condizioni ambientali, anche dalla disponibilità di ammoniaca, che è funzione dei processi di emissione (l'ammoniaca viene emessa da diverse sorgenti tra cui allevamenti, traffico e fertilizzazione dei terreni) e dal grado di neutralizzazione dei solfati (Erisman e Schaap, 2004).

Le maggiori trasformazioni chimiche che portano alla formazione del nitrato e del solfato sono state identificate e comprese. Al contrario, sono ancora oggetto di numerosi studi i processi che portano alla formazione del particolato secondario organico. Ciò è dovuto all'elevata varietà di precursori coinvolti; molti dei dettagli relativi alle cinetiche di formazione devono ancora essere determinati e molti dei prodotti di ossidazione degli idrocarburi devono ancora essere identificati (EPA, 2004; Kroll e Seinfeld, 2008).

1.3.1 Distribuzioni dimensionali

La maggior parte delle distribuzioni di particolato e delle specie inorganiche sono bimodali o trimodali, con dimensioni che variano da 0.052 μm a 10 μm (Zhuang et al., 1999). La componente secondaria inorganica dell'aerosol presenta particelle con un diametro aerodinamico inferiore a 0.5 μm , composte in prevalenza da solfati e nitrati, mentre la frazione organica secondaria si ritrova in prevalenza nell'intervallo submicrometrico (Van Dingenen et al., 2004).

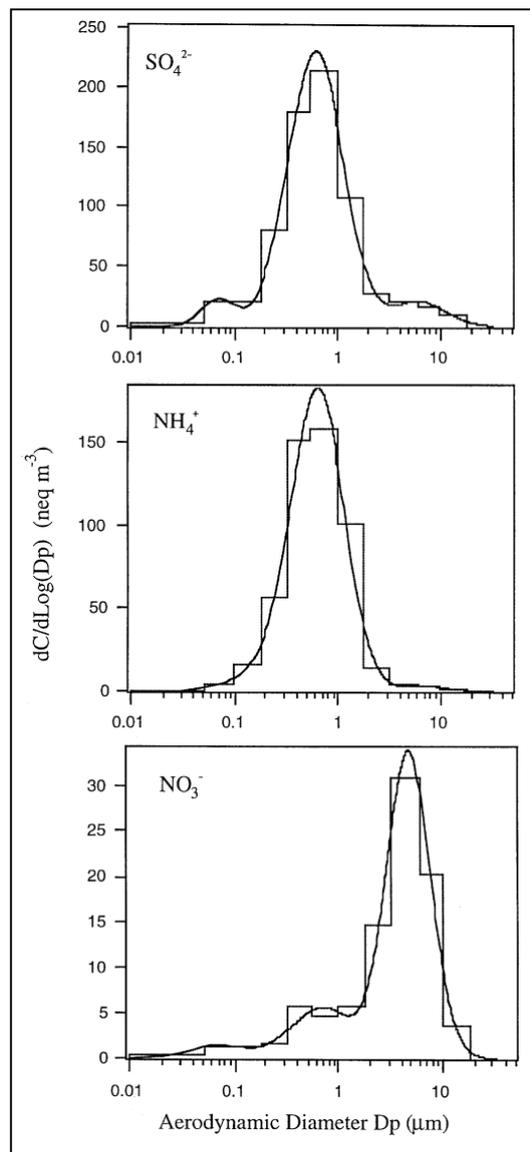


Figura 1.2. Distribuzione granulometrica tipica per solfato, nitrato e ammonio (Fonte: Zhuang et al., 1999)

Nitrato e solfato presentano 2 mode submicroniche e una moda grossolana (> 1 μm). Solfato e ammonio si ritrovano in prevalenza nelle particelle fini, la loro distribuzione

dimensionale è caratterizzata da una moda principale a 0.7 μm e da una seconda moda a 0.2 μm . Il nitrato può presentarsi sia nella frazione fine, sia nella frazione grossolana, in funzione delle caratteristiche del sito; nella Pianura Padana si ritrova in prevalenza nella frazione submicronica (Van Dingenen et al., 2004), ma è stata osservata anche una moda grossolana a 3-4 μm , come risultato delle reazioni dell'acido nitrico con l'aerosol di origine crostale (Lonati e Giugliano, 2006).

In un recente studio (Alastuey et al., 2004) è stato evidenziato che circa il 60% del solfato è presente nella frazione < 1.5 μm nella forma del solfato di ammonio. Una frazione maggiore del 95% di solfato d'ammonio è stata trovata nella frazione < 0.7 μm . La componente più grossolana del solfato si presenta maggiormente in forma di solfato di calcio e solfato di sodio. Questa separazione del solfato è dovuta ai diversi meccanismi di formazione: il solfato di ammonio si forma principalmente dai processi di nucleazione e condensazione, mentre il solfato di calcio e di sodio si formano rispettivamente per reazione tra l' H_2SO_4 e le particelle grossolane, di origine prevalentemente crostale e marina, di CaCO_3 e di NaCl (Querol et al., 1998). La presenza di nitrato nella frazione più grossolana è determinata dalla reazione dell'acido nitrico con le particelle grossolane di CaCO_3 formando $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ o con quelle di NaCl formando NaNO_3 (Alastuey et al., 2004). Nello stesso studio è stato determinato che circa il 95% del nitrato è presente nella frazione con diametro maggiore di 1.5 μm . La presenza di nitrato in questo intervallo viene attribuita alla reazione dell'acido nitrico con le particelle di CaCO_3 o di NaCl formando rispettivamente $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e NaNO_3 . Il nitrato di sodio risulta concentrato nell'intervallo 0.7- 6 μm mentre il nitrato di calcio presenta particelle maggiori di 6 μm . Nei periodi estivi e durante gli eventi di fumigazione il nitrato si può presentare soprattutto sottoforma di $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e quindi di particelle più grossolane. Questo fatto è legato alla bassa stabilità termica del nitrato d'ammonio che per temperature elevate tende a volatilizzare (Alastuey et al., 2004) formando acido nitrico in fase gassosa prodotto per via fotochimica che reagisce con le particelle grossolane di origine marina e crostale (Rodriguez et al., 2002).

1.3.2 Sorgenti di emissione dei composti dell'azoto

L'utilizzo di combustibili fossili, di fertilizzanti minerali e gli allevamenti di bestiame sono tra le maggiori sorgenti di azoto fissato reattivo. Questo comporta una serie di

effetti a cascata e l'azoto viene trasportato e trasformato nell'ambiente. Come risultato delle emissioni in atmosfera si hanno gli impatti su: (i) salute umana, (ii) visibilità, (iii) coltivazioni, (iv) acidificazione e (v) eutrofizzazione.

Al fine di limitare gli effetti legati alle emissioni dei 4 inquinanti gassosi principali (SO_2 , NO_x , COV, NH_3) è stato stilato il "Protocollo di Goteborg".

Le diverse forme di azoto di origine antropica, presenti nell'ambiente, possono essere riassunte in:

- NO emesso dal suolo e da incendi di origine naturale oppure prodotto nella troposfera per via fotochimica;
- ossidi di azoto (NO_x e NO_2) emessi in atmosfera da processi di combustione, le sorgenti di emissione sono quindi le industrie, i trasporti e la produzione di energia elettrica;
- emissioni di ammoniaca (NH_3) in atmosfera da allevamenti, produzione e utilizzo di fertilizzanti in agricoltura, combustione di carbone;
- emissioni di ossido nitroso (N_2O) in atmosfera da utilizzo di fertilizzanti, catalizzatori a tre vie, attività industriali e produzione di acido nitrico;
- formazione di perossiacetilnitrato (PAN);
- dilavamento di nitrati e di altre forme di azoto, dal suolo alle acque dolci e agli ambienti marini.

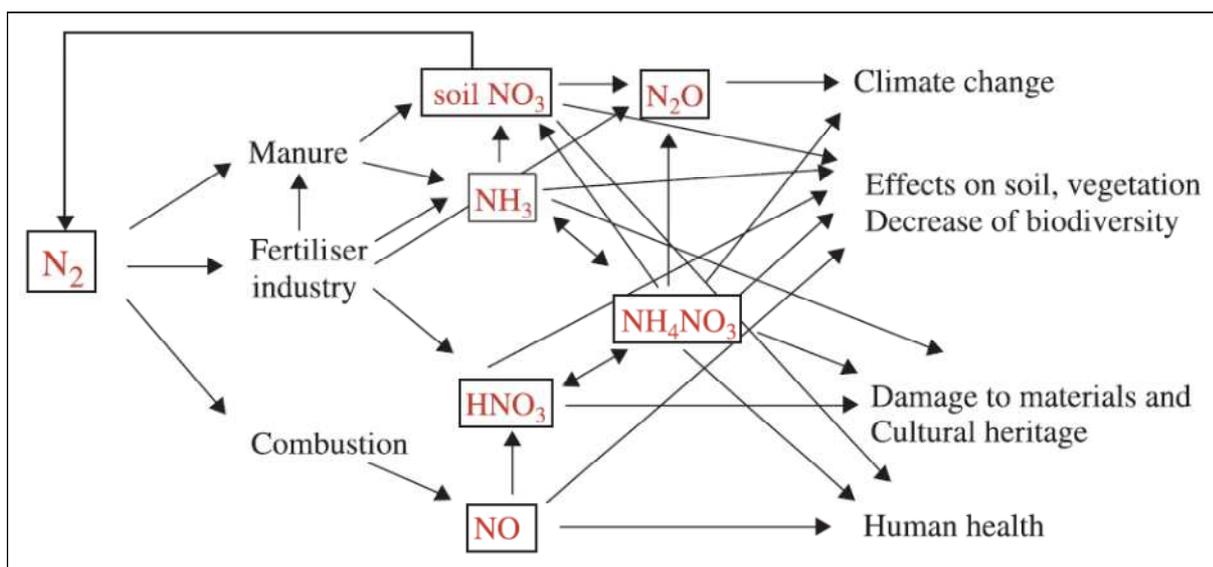


Figura 1.3. Sorgenti ed effetti delle diverse forme di azoto nell'ambiente e loro relazioni (Fonte: Erisman et al, 2003).

In generale le emissioni di NO_x sono maggiori nelle città e nelle zone industrializzate, mentre quelle di NH_3 nelle zone che presentano elevata densità di allevamenti di bestiame.

La diminuzione della concentrazione di azoto totale, intesa come la somma delle diverse forme sopra elencate, risulta difficile per le relazioni esistenti tra le diverse forme presenti. Per esempio, in agricoltura, la riduzione delle emissioni di NH_3 può aumentare quelle di nitrati e di N_2O ; nei trasporti, la riduzione delle emissioni di NO_x comporta l'aumento delle emissioni di NH_3 e di N_2O .

L'Europa ha ridotto efficacemente le emissioni di svariati inquinanti azotati nelle ultime decadi. Dal 1990 al 1998, la diminuzione delle emissioni dei composti gassosi dell'azoto è stata stimata essere del 10% per N_2O , del 21% per NO_x e del 14% per NH_3 , e sono il risultato del decremento delle attività industriali e agricole nell'Europa dell'Est (Erisman et al., 2003). I grafici in figura 1.4, 1.5 e 1.6 mostrano la variazione delle emissioni annuali di NO_x , N_2O e NH_3 in Italia dal 1970 al 2005 per le sorgenti di emissione prevalenti (EDGAR, 2010).

L'andamento delle emissioni totali di NO_x mostra una diminuzione a partire dal 1995, successiva ad un incremento negli anni '80-'90. Tale diminuzione è legata ad un minor contributo derivante per la maggior parte dal trasporto su strada e, in forma minore dall'industria manifatturiera e delle costruzioni e dalla produzione di energia elettrica. Nel 2005, le tre sorgenti appena citate, rappresentano rispettivamente il 55%, l'8% e il 16% delle emissioni totali.

Le emissioni totali di N_2O e di NH_3 sono rimaste pressoché invariate a partire dal 1970. Sempre riferendosi al 2005, per l' N_2O le principali sorgenti sono la produzione di sostanze chimiche (28%), l'emissione diretta dal suolo (24%) e l'emissione indiretta dalle produzioni agricole (10%) mentre per l'ammoniaca i contributi emissivi maggiori si hanno dalla gestione dei reflui zootecnici (49%) e dal suolo per emissione diretta (47%).

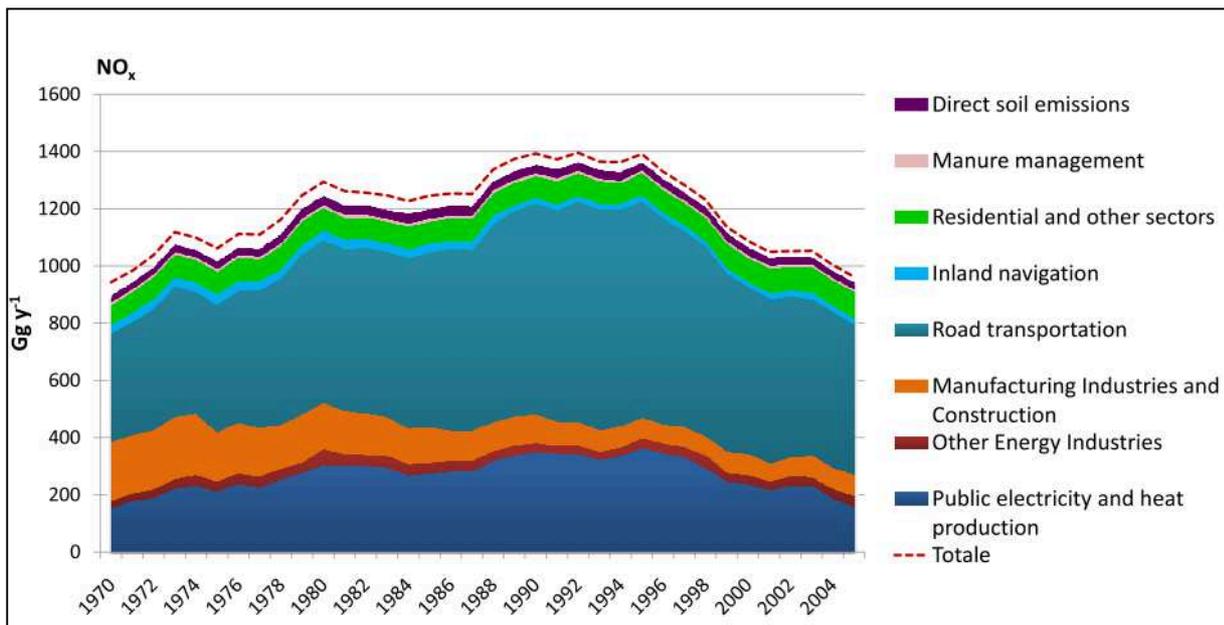


Figura 1.4. Emissioni annuali di NO_x dal 1970 al 2005 in Italia (EDGAR, 2010).

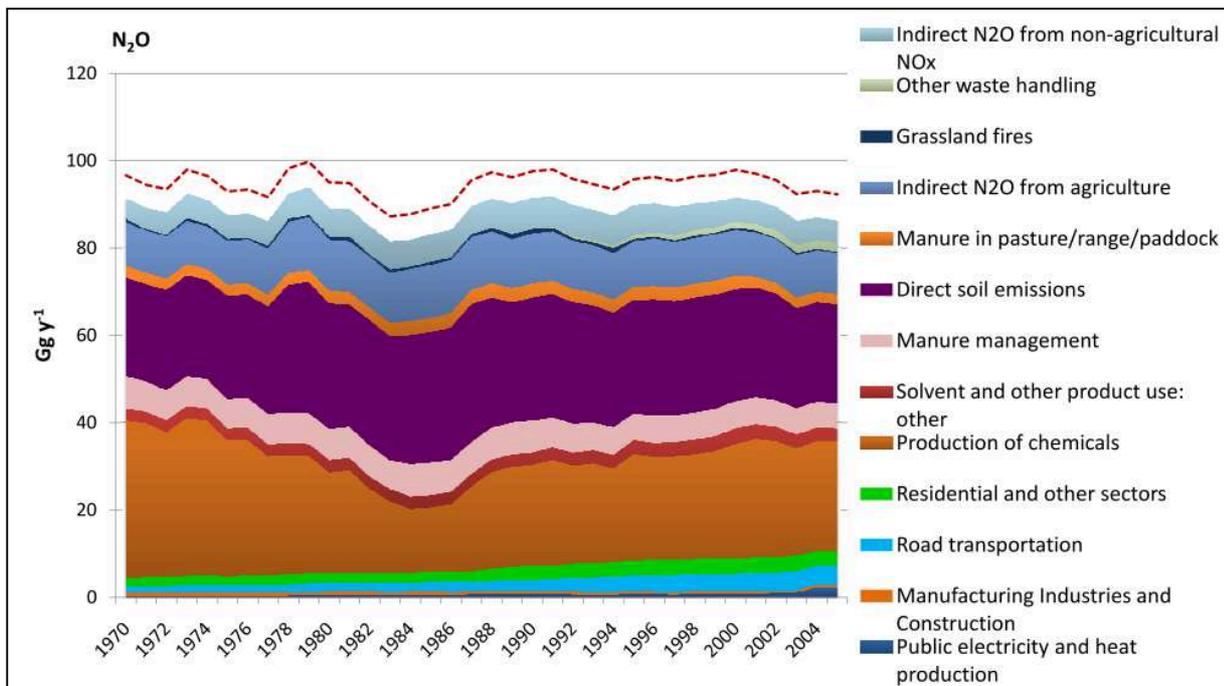


Figura 1.5. Emissioni annuali di N₂O dal 1970 al 2005 in Italia (EDGAR, 2010).

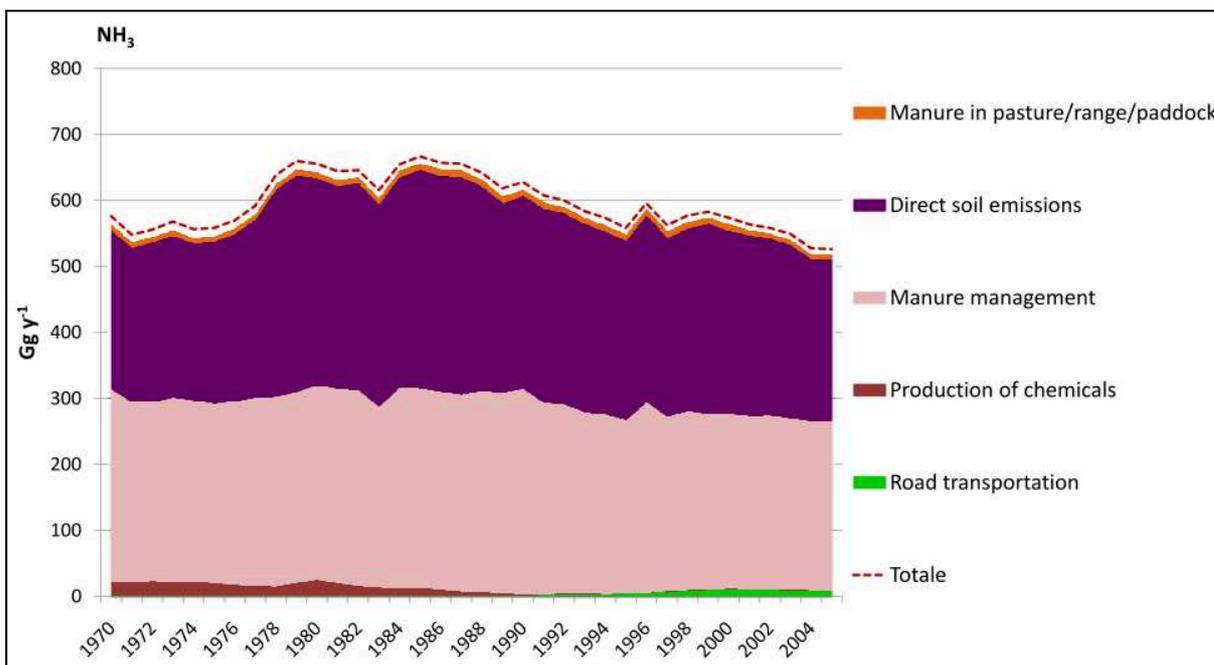


Figura 1.6. Emissioni annuali di NH₃ dal 1970 al 2005 in Italia (EDGAR, 2010).

In base ai dati emissivi del 2009, dichiarati dalle attività produttive che rientrano nelle categorie indicate dal regolamento europeo 166/2006 (CE, 2006), e pubblicati dalla comunità europea nel registro on-line E-PRTR “The European Pollutant Release and Transfer Register” (E-PRTR, 2011), l’Italia è tra i maggiori contribuenti alle emissioni di NH₃. La seguente tabella seguente riassume per i composti dell’azoto la posizione dell’Italia rispetto agli altri paesi nell’Europa, il contributo percentuale sulle emissioni totali europee, il numero di attività industriali che dichiarano al quantità emessa in atmosfera e i macrosettori che apportano i contributi maggiori in %.

Tabella 1.1. Contributi emissivi dei composti dell’azoto dell’Italia rispetto all’Europa a 27 paesi (E-PRTR, 2011).

Composto	Posizione	Contributo % in Europa	Attività industriali	Macrosettori	Contributo % macrosettori
NO _x /NO ₂	6 [^]	7%	281	Centrali termoelettriche e altri processi di combustione	62%
				Trattamento delle acque di scarico urbane;	29%
N ₂ O	9 [^]	3%	33	Produzione di sostanze organiche di base;	26%
				Produzione di fertilizzanti	14%
NH ₃	4 [^]	9%	525	Allevamento di pollame o suini	80%

In figura 1.7 vengono illustrati i collegamenti esistenti tra le principali sorgenti di inquinanti a carattere regionale, i problemi che questi comportano e i siti di impatto. In grigio sono evidenziati le relazioni, i problemi e gli effetti che coinvolgono le diverse forme di azoto.

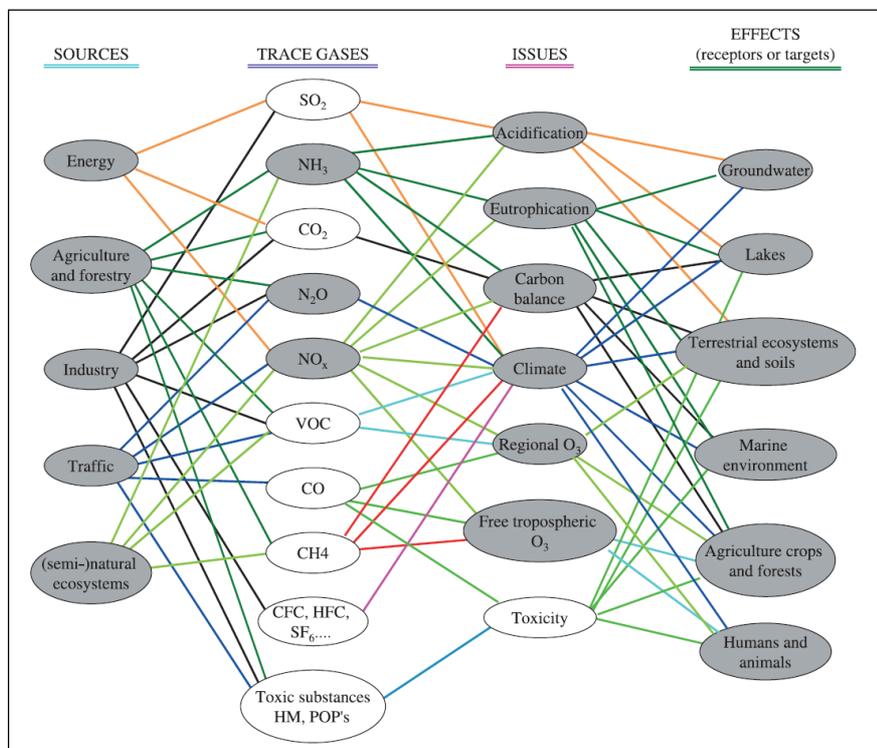


Figura 1.7. Relazioni tra sorgenti, composti, problemi ambientali e i siti di impatto, per i principali inquinanti atmosferici (Fonte: Erisman et al., 2003).

1.3.3 Formazione del nitrato d'ammonio

In generale le condizioni meteo climatiche invernali contribuiscono all'incremento della concentrazione delle particelle di nitrato d'ammonio poiché la loro formazione è termodinamicamente favorita dalle basse temperature (Salvador et al., 2004), l'elevata umidità, le elevate concentrazioni di ammoniaca (NH₃) e le basse concentrazioni di solfati e di cloruri (Stockwell et al., 2000). Il nitrato è lo step finale dei processi di ossidazione dei composti gassosi dell'azoto in atmosfera e l'acido nitrico ne costituisce il precursore diretto (Seinfeld e Pandis, 2006).

Per formare le particelle di nitrato d'ammonio, gli ossidi di azoto (NO_x) devono essere convertiti in acido nitrico (HNO₃) attraverso processi fotochimici durante il giorno, e attraverso reazioni chimiche eterogenee durante la notte. Circa il 90% degli NO_x viene emesso come NO e il 10% come NO₂ da diversi processi di

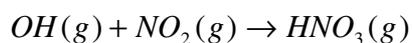
combustione, ma NO viene rapidamente convertito a NO₂ per reazione con HO₂·, radicali organici (·RO₂) e ozono (O₃).

La formazione di HNO₃ è la via più importante di rimozione di azoto dall'atmosfera. Poiché HNO₃ è soggetto alla ripartizione tra la fase gas e la fase particellare, l'influenza degli ossidi di azoto non è limitata alla chimica in fase gassosa, ma si estende anche alla composizione delle particelle di aerosol troposferico. Durante le ore diurne la formazione di HNO₃ avviene mediante la reazione tra NO₂ e ·OH. Nelle ore notturne invece, l'idrolisi eterogenea dell'N₂O₅ sulla superficie delle particelle di aerosol rappresenta un'ulteriore via di rimozione degli NO_x dall'atmosfera portando anche alla formazione di acido nitrico (Stockwell et al., 2000; Pun e Seigneur, 2001; Riemer et al., 2003). Le velocità dei processi che convertono NO_x ad acido nitrico (HNO₃) durante la notte sono inferiori a quelle diurne ma è comunque noto che il processo genera NO₃ e N₂O₅.

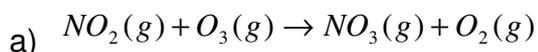
L'evoluzione giornaliera del nitrato è funzione della temperatura, che influenza la partizione gas/particella delle specie azotate: HNO₃(g) + NH₃(g) ↔ 2NH₄NO₃ (s o aq). Temperature diurne maggiori favoriscono la formazione di acido nitrico (HNO₃), mentre il raffreddamento notturno porta alla formazione del nitrato (NH₄NO₃).

Riassumendo esistono due vie di produzione di acido nitrico (Pun e Seigneur, 2001; Nguyen and Dabdub, 2002; Kleeman et al., 2005; Seinfeld e Pandis, 2006; Gómez-Moreno et al., 2007):

- 1) Durante il giorno, reazione con OH, quando la disponibilità di HO è maggiore, il nitrato è presente prevalentemente come nitrato di calcio o di sodio (dalla reazione dell'HNO₃ con CaCO₃ o NaCl):



- 2) Durante la notte, reazione con NO₃ e N₂O₅:



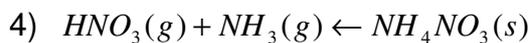
- c) $N_2O_5(g) + H_2O(s) \rightarrow 2HNO_3(s)$ reazione favorita da umidità relativa elevata e da basse temperature.

Durante il giorno, l'acido nitrico viene principalmente prodotto dalla reazione (1) e la produzione viene limitata dalla concentrazione del radicale ossidrile. La seconda serie di reazioni (2) avviene nel periodo notturno. Di giorno la reazione (a) non avviene in quanto il radicale NO₃ subisce una rapida fotolisi e le alte temperature

possono contribuire alla volatilizzazione del nitrato d'ammonio (Schaap et al., 2004). La formazione di N_2O_5 attraverso le reazioni (a) e (b) è seguita dalla formazione di acido nitrico (c). Questa reazione avviene su particelle di aerosol idrato piuttosto che in fase gassosa e avviene a bassa velocità. Il radicale NO_3 reagisce inoltre con NO , abbastanza velocemente da non rendere possibile la coesistenza di NO e NO_3 (3).

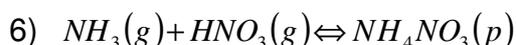
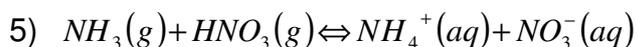


Esistono due possibili vie di trasferimento dell'acido nitrico dalla fase gas alla fase aerosol. La prima possibilità è la neutralizzazione attraverso una base rappresentata dall'ammoniaca che nelle aree urbane viene rilasciata dagli autoveicoli dotati di marmitta catalitica (Perrino et al., 2002), la quale può reagire con l'acido nitrico formando nitrato di ammonio ($NH_4NO_3(s)$) (4).



Questo equilibrio è influenzato dalle condizioni ambientali (temperature e umidità) e dalla presenza di altri composti inorganici, specialmente solfati. Una volta presente l'acido nitrico può inoltre reagire con le particelle di cloruro di sodio.

L'ammoniaca reagisce in via preferenziale con il solfato e successivamente, solo se in eccesso, con l'acido nitrico. La reazione con l'ammoniaca (NH_3) per formare nitrato d'ammonio ($NH_4NO_3(s)$) è reversibile ed è ritenuta la sorgente primaria di aerosol nitrato ($NH_4NO_3(s)$) nelle aree urbane. Le reazioni possono quindi essere riscritte come:

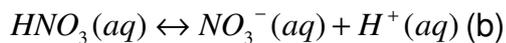


La costante di equilibrio di queste reazioni dipende sia dall'umidità relativa (Baek et al., 2004), sia dalla temperatura. La formazione delle particelle di nitrato d'ammonio è favorita da condizioni di umidità relativa elevata e di basse temperature.

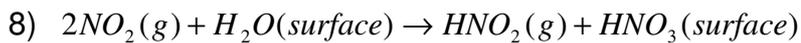
Oltre che dalle condizioni ambientali e meteorologiche, la formazione di nitrato d'ammonio dipende anche dalla concentrazione di solfati (SO_4^{2-}). A prescindere dalla temperatura, le concentrazioni di particolato secondario inorganico decrescono all'incirca linearmente con le concentrazioni di SO_4^{2-} , quando il solfato non viene completamente neutralizzato. Alle basse temperature, fino a $0^\circ C$, la diminuzione di SO_4^{2-} viene compensata dalla formazione di NO_3^- , fintantoché tutto il nitrato

disponibile è in fase particolato, oltre, la concentrazione $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$ decresce linearmente con quella dei solfati (Erisman e Schaap, 2004).

La seconda possibilità è l'assorbimento di acido nitrico nelle gocce di acqua con la conseguente produzione di aerosol acido. L'acido nitrico è uno dei gas atmosferici più solubili in acqua e, dopo la dissoluzione (7a), si dissocia in nitrato (7b) aumentando la sua solubilità e l'acidità delle gocce di acqua (Seinfeld e Pandis, 2006).



Un'ulteriore strada di formazione di nitrato, raramente menzionata, è la seguente reazione eterogenea che coinvolge NO_2 e acqua:



Questa reazione viene solitamente considerata per la formazione dell'acido nitroso e non per la generazione di HNO_3 , poiché risulta essere una reazione di tipo superficiale. I meccanismi di reazione citati per la formazione del nitrato di ammonio dipendono da diverse variabili, tra le quali le proprietà dell'aerosol e dei gas e la loro composizione e le condizioni meteorologiche e ambientali, che devono essere tenute in considerazione nel loro studio (Gómez-Moreno et al., 2007).

Quindi l'acido nitrico è, come l'ammoniaca, il reagente limitante nella formazione del nitrato in forma particellare. Inoltre, la formazione di acido nitrico è più sensibile alla disponibilità di ossidanti che alla disponibilità di NO_x . Infatti, una diminuzione delle emissioni di NO_x può avere come effetto inverso un incremento del nitrato in forma particellare (Pun e Seigneur, 2001).

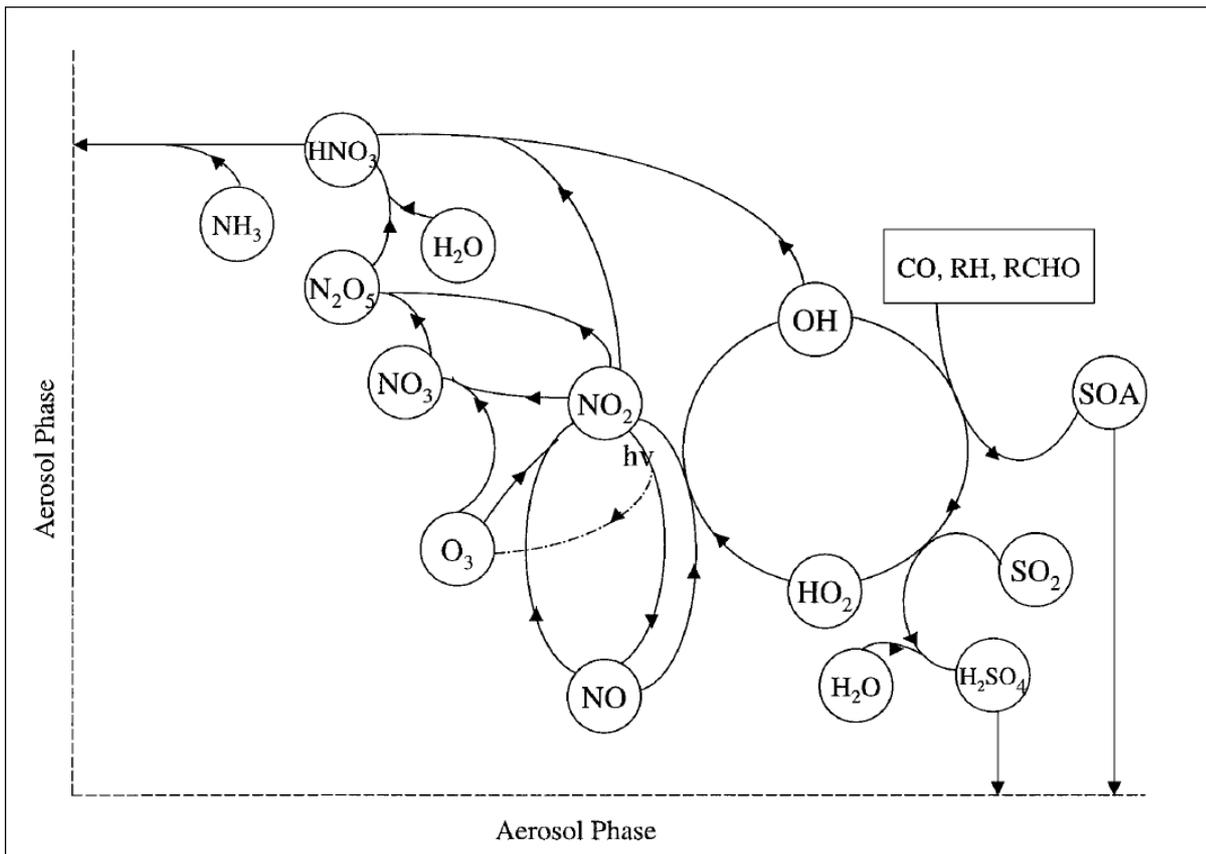


Figura 1.8. Interazioni tra ozono e aerosol e le due vie principali di formazione di ammonio e nitrato attraverso NO_2 con HO durante il giorno e NO_2 con O_3 durante la notte.

La frazione molare di NO_x convertito a particolato nitrato è di circa il 33% e questo valore è stabile nel tempo (Stockwell et al., 2000). Esprimendo la conversione in massa, per ogni grammo di NO_x emessi vengono prodotti 0.3 g circa di nitrato d'ammonio.

La deposizione di ammoniaca, acido nitrico e nitrato d'ammonio apporta importanti nutrienti al suolo. Input eccessivi possono sviluppare processi di acidificazione e eutrofizzazione degli ecosistemi. Il nitrato d'ammonio può esistere sia in fase gas che in fase particellare in funzione della temperatura dell'aria, dell'umidità relativa e della composizione dell'aerosol in atmosfera.

1.3.4 Zolfo e solfato d'ammonio

Il contenuto medio di zolfo nella litosfera è pari a circa lo 0.05% ripartito tra carbone, gas naturale miniere di solfuri, zolfo elementare e petrolio. Le miniere contenenti zolfo nativo si trovano unicamente nei livelli più alti della crosta terrestre e sono sia di origine sedimentaria che vulcanica. Le seconde sono depositi di zolfo (solfatare)

associate a crateri vulcanici e si sono formate dall'ossidazione dell'idrogeno solforato (H_2S). I gessi rappresentano il deposito più importante dello zolfo.

Lo zolfo si presenta insieme a diversi altri elementi come maggiore costituente di vari minerali. Inoltre, è presente nel carbone, la cui combustione produce SO_2 che viene liberato in atmosfera se non correttamente rimosso dai gas di scarico.

A livello mondiale, la litosfera e l'atmosfera rappresentano le riserve maggiori di zolfo sia di origine naturale che antropica. Inoltre parte dello zolfo è contenuto nell'idrosfera come conseguenza delle continue perdite da parte degli ecosistemi terrestri. Una volta in acqua rientra naturalmente in atmosfera attraverso lo spray marino, i batteri solforiduttori che rilasciano H_2S e DMSP, oppure viene trattenuto nei sedimenti come solfuro metallico.

In atmosfera, parte della SO_2 si ossida a SO_3 , successivamente reagiscono con l'umidità presente producendo gocce di acido solforico. Le stesse reazioni avvengono per i composti gassosi dello zolfo provenienti da sorgenti antropiche come la combustione di combustibili fossili, le raffinerie di petrolio e le fonderie che influiscono maggiormente sul bilancio globale dello zolfo. Infatti, le emissioni antropogeniche in atmosfera sono stimate essere 2 o 3 volte maggiori quelle naturali (Arnhold e Stoeppler, 2004).

A partire dagli anni '80, le emissioni di SO_2 sono diminuite di circa il 60%, (Erisman e Schaap, 2004) mentre, come si è precedentemente osservato, la diminuzione delle emissioni di NO_x e NH_3 è stata inferiore. Nonostante ciò, il solfato, che rappresenta la forma prevalente di zolfo in atmosfera, costituisce un importante contributo alle concentrazioni di PM in Europa (Putaud et al., 2004). La combustione di combustibili fossili, come il carbone e i derivati del petrolio, è ancora un'importante sorgente emissiva di SO_2 in molti paesi. In figura 1.9 si riportano le emissioni totali annuali dal 1970 al 2005 ed i contributi relativi alle sorgenti (EDGAR, 2010). Nel 2005, le due sorgenti principali, ossia la produzione pubblica di energia elettrica e di calore e l'industria, apportano il 61% e il 21% delle emissioni totali, rispettivamente. Queste sorgenti hanno subito, a partire dagli anni '80 un deciso decremento, tra il 50 e il 70% rispetto agli anni di massima emissione.

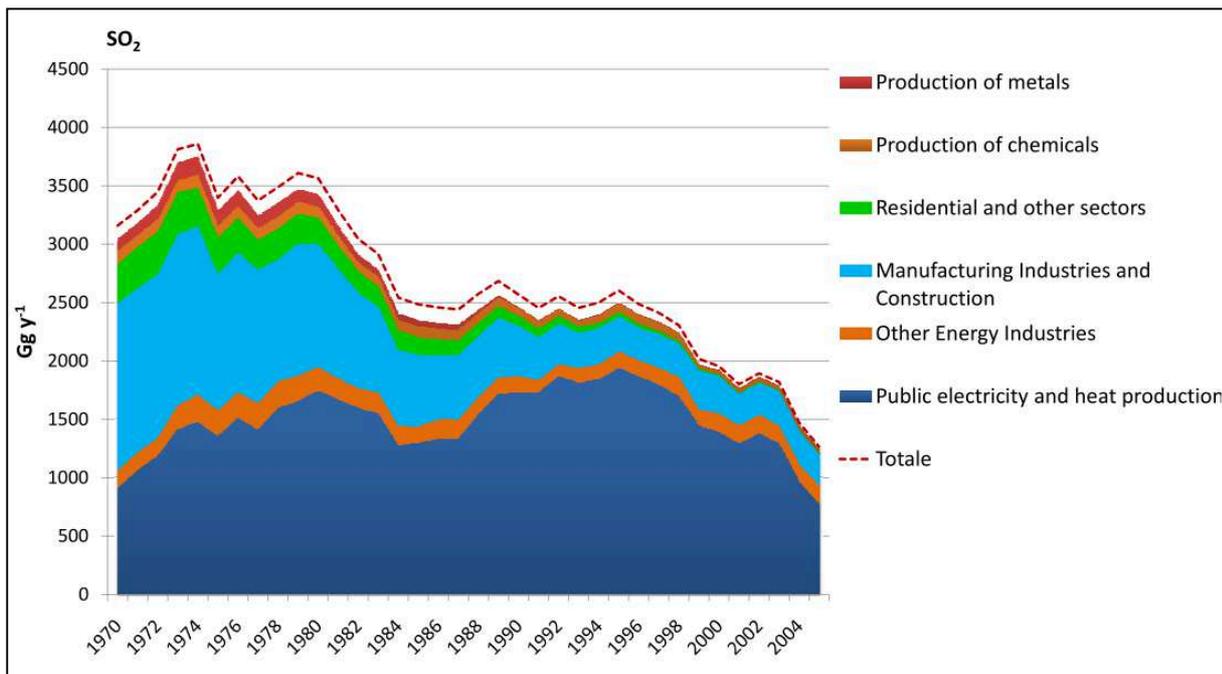


Figura 1.9. Emissioni annuali di SO₂ dal 1970 al 2005 in Italia (EDGAR, 2010).

Nei dati raccolti nel 2009 (E-PRTR, 2011), le industrie italiane contribuiscono al 4% delle emissioni di SO_x/SO₂ europee con 84 attività dichiaranti. Il 72% di queste emissioni deriva dalle centrali termoelettriche e da altri processi di combustione.

Una volta in aria, l'ossidazione del SO₂, seguita dalla nucleazione binaria H₂SO₄-H₂O o terziaria H₂SO₄-H₂O-NH₃, porta alla formazione di nuove particelle di dimensioni inferiori al μm. Al contrario, in condizioni di basse concentrazioni di ammoniaca e in ambienti ricchi in polvere minerali o spray marino, l'acido solforico può reagire con queste particelle formando rispettivamente CaSO₄ o Na₂SO₄ di dimensioni più grossolane (Pio and Lopes, 1998; Querol et al., 1998; Moreno et al., 2003).

Il solfato d'ammonio presenta una bassa tensione di vapore, questo lo porta a condensarsi facilmente sulla superficie delle particelle e delle gocce di pioggia anche in condizioni di bassa umidità relativa. Gli ioni solfato sono quindi presenti nel particolato fine principalmente come sali di ammonio (Almeida et al., 2005).

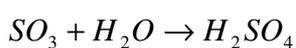
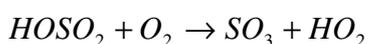
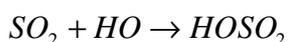
In Marcazzan et al. (2001) lo zolfo viene considerato principalmente come solfato (SO₄²⁻), in particolare come solfato di ammonio in presenza di sufficiente ammoniaca, e viene quindi considerato un tracciante dell'aerosol secondario. La loro somma contribuisce al 40-45% e al 25-30% della massa di PM₁₀ e di PM_{2.5} rispettivamente. Assumendo il solfato di ammonio come la forma principale di solfato secondario negli ambienti urbani, questa componente costituisce il 15.4% e il 14.7% del PM₁₀, e il

17.6% e il 18.4% del PM_{2.5}, rispettivamente, in inverno e in estate. Il prevedibile incremento dovuto all'intensa attività fotochimica durante l'estate si contrappone alla diminuzione legata alla maggiore capacità di dispersione dell'atmosfera. Il bilanciamento di questi due fattori, può spiegare la sostanziale stabilità delle concentrazioni di zolfo nel periodo estivo e invernale.

Il solfato d'ammonio si presenta in due forme: (NH₄)₂SO₄ e NH₄HSO₄ (Kuhns et al., 2003; Almeida et al., 2006). Nel periodo estivo, l'incremento di temperatura, e la maggiore formazione di radicali ossidrilici (HO) promuovono la formazione di solfati secondari, che vengono trasportati a lunga distanza come i precursori gassosi, e l'evaporazione del nitrato d'ammonio. Come conseguenza la percentuale di solfati nella frazione fine può essere maggiore nel periodo estivo rispetto al periodo invernale (Almeida et al., 2006).

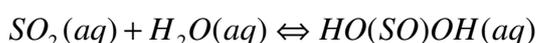
Il solfato si genera dalla reazione tra acido solforico e ammoniaca. La reazione chimica tra l'acido solforico e l'ammoniaca è la reazione chimica preferenziale in atmosfera (Baek et al., 2004). L'acido solforico deriva dall'ossidazione del SO₂, per la maggior parte proveniente dalla combustione di combustibili fossili come carbone e petrolio (Alastuey et al., 2004). Una volta in aria, all'ossidazione del SO₂ può seguire la nucleazione binaria (H₂SO₄-H₂O) o terziaria (H₂SO₄-H₂O-NH₃) portando alla formazione di nuove particelle di diametro inferiore al micron (Korhonen et al., 1999). In ambienti poveri di ammoniaca e ricchi di aerosol minerale e marino, l'acido solforico può reagire con queste particelle formando particelle grossolane di CaSO₄ e (Na)₂SO₄ (Moreno et al., 2003).

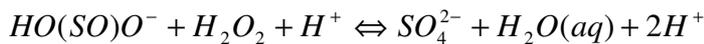
La produzione dei solfati ha inizio, in fase gas, dalla reazione del biossido di zolfo con il radicale ossidrilico (Stockwell et al., 2003):



Il radicale ossidrilico viene inizialmente prodotto negli ambienti urbani attraverso reazioni fotolitiche che coinvolgono l'ozono e la formaldeide.

L'ossidazione in fase acquosa del biossido di zolfo avviene invece per formazione dello ione bisolfato (HO(SO)O⁻) e successiva reazione con perossido di idrogeno (Stockwell et al., 2003):





Nelle zone costiere è importante identificare il contributo in solfati legato all'aerosol marino. Negli studi condotti da Horng e Cheng (2008) e Almeida et al. (2006) per identificare la componente di solfati non di origine marina (non-sea salt sulfate) è stata applicata la seguente formula, dove il rapporto $[SO_4^{2-}]/[Na^+]$ in acqua di mare è pari a 0.251:

$$[SO_4^{2-}]_{nss} = [SO_4^{2-}] - [Na^+] \times \left(\frac{[SO_4^{2-}]}{[Na^+]} \right)_{seawater}$$

Il nss- SO_4^{2-} mostra generalmente livelli più elevati (1.2 – 2.0 volte) durante il giorno, probabilmente legato ai maggiori livelli di SO_2 , anche a causa dell'abbattimento del plume e per il maggiore tasso di conversione fotochimica dell' SO_2 a SO_4 (Alastuey et al., 2004).

1.4 Componente organica

1.4.1 Composti organici volatili in ambiente urbano e rurale

Grandi quantità di composti organici volatili vengono emessi nella troposfera da sorgenti antropogeniche e biogeniche. Tra questi possiamo distinguere il metano ed un'ampia classe definita come composti organici non metanici.

Il metano viene emesso in atmosfera sia da sorgenti biogeniche (zone umide naturali) che antropogeniche (ruminanti domestici, risiere, discariche, combustione di biomassa ed emissioni legate a combustibili fossili).

I composti organici non metanici (NMVOC) vengono emessi sia dalla vegetazione che da sorgenti antropogeniche tra cui i processi di combustione (emissioni veicolari e da centrali termoelettriche), stoccaggio e trasporto di carburante, utilizzo di solventi organici, emissioni da trattamenti industriali, discariche e trattamento di rifiuti pericolosi. Composti caratteristici sono l'isoprene (2-methyl-1,3-butadiene), una serie di monoterpeni ($C_{10}H_{16}$), sesquiterpeni ($C_{15}H_{24}$) e composti organici volatili ossigenati come metanolo, 2-methyl-3-buten-2-ol e linalool. Importanti COV di origine principalmente antropogenica sono i BTEX (benzene, toluene, etilbenzene e xilene).

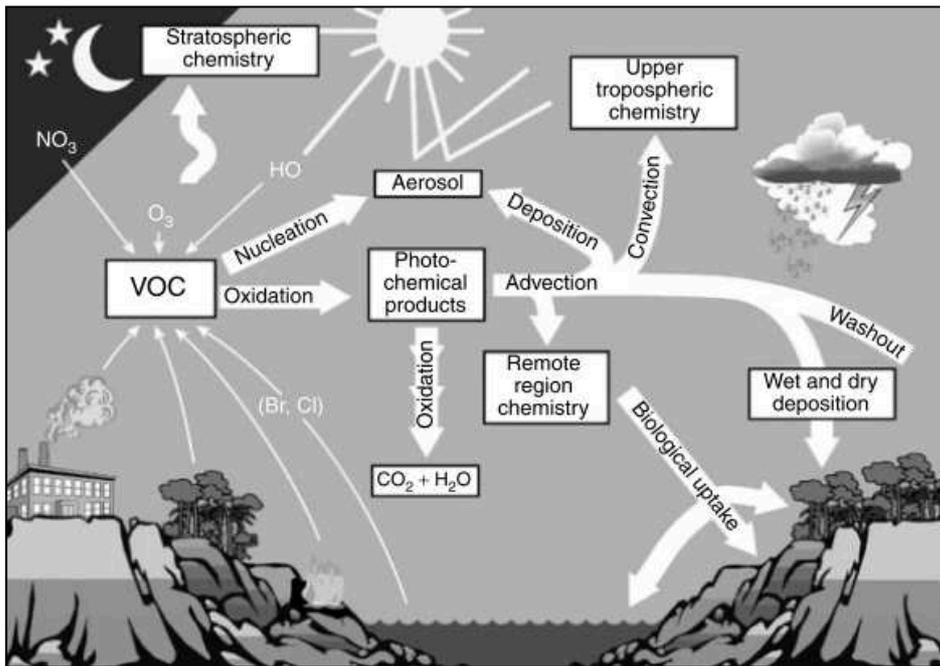


Figura 1.10. Schema dei possibili processi che determinano il destino dei VOC in atmosfera (Fonte: Williams and Koppman 2007).

In atmosfera i composti organici si ripartiscono tra la fase gassosa e quella particellare; la fase con cui il composto esiste può significativamente influenzare i processi di rimozione e il tempo di vita (figura 1.10).

Se nelle aree urbane dominano i composti di origine antropogenica rispetto a quelli di origine biogenica, nelle aree rurali e remote domina la componente biogenica rappresentata soprattutto dall'isoprene (Atkinson, 2000).

In figura 1.11 viene rappresentato l'andamento delle emissioni di NMVOC in Italia dal 1970 al 2005 e le relative sorgenti di emissione (EDGAR, 2010). A partire dalla metà degli anni '90 si osserva una netta diminuzione delle emissioni totali legata al decremento delle emissioni legate al traffico su strada. Nel 2005 le tre sorgenti principali erano il trasporto su strada (45%), l'utilizzo di solventi e altri prodotti nelle vernici (21%) ed emissioni diffuse legate al petrolio e al gas.

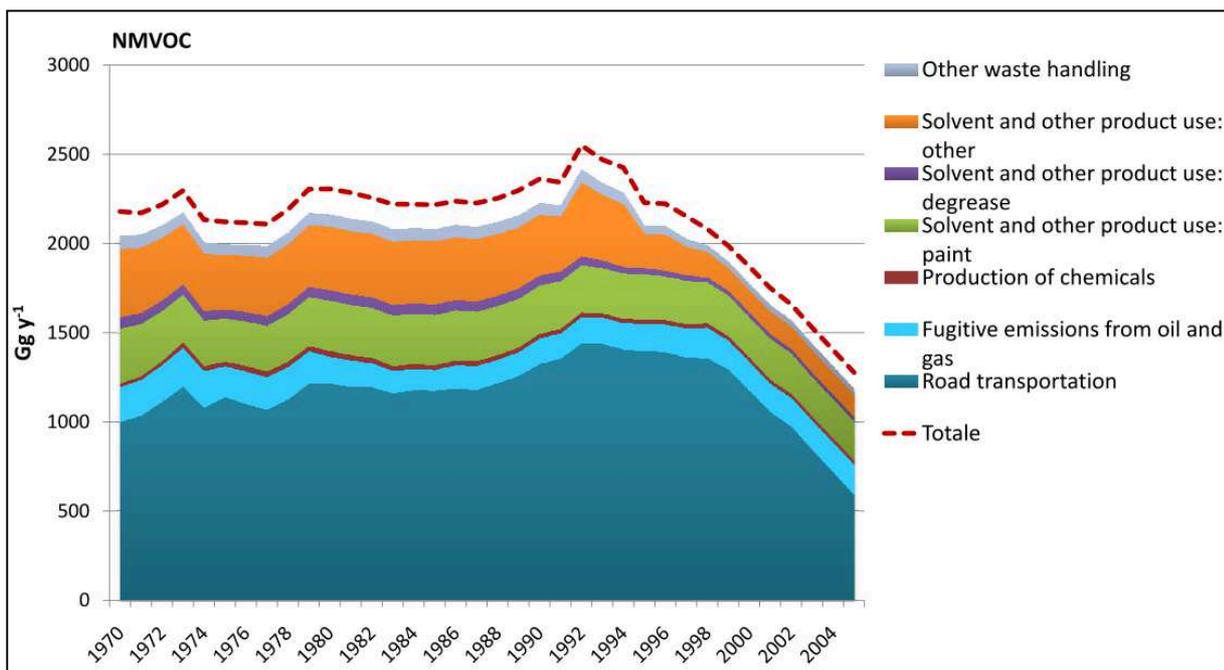


Figura 1.11. Emissioni annuali di NMVOC dal 1970 al 2005 in Italia (EDGAR, 2010).

A livello europeo, le industrie italiane che dichiarano questo tipo di emissioni sono 80 e contribuiscono al 9% delle emissioni totali europee. I settori principali che emettono NMVOC sono le raffinerie di petrolio e gas (30%), i trattamenti superficiali che utilizzano solventi organici (18%) e la produzione di sostanze chimiche organiche (15%) (E-PRTR, 2011).

1.4.2 Formazione dei perossiacetilnitrati (PAN)

I perossiacetilnitrati (PANs - peroxy-carboxylic nitric anhydrides) sono tra i composti organici più importanti in atmosfera. La loro formazione coinvolge i composti organici volatili e gli ossidi di azoto attraverso una chimica complessa che porta inoltre alla formazione di ozono (figura 1.12).

Come tali, questi composti, sono eccellenti indicatori del grado di estensione della fotochimica tra COV e NO_x e l'abbondanza relativa dei vari composti può fornire informazioni sulla miscela di COV presenti in atmosfera che viene coinvolta nella formazione dell'ozono. Ad alte concentrazioni i PAN possono portare ad effetti nocivi sulla salute umana e fitotossici.

Nonostante la loro struttura altamente polare, la forma alchilica più semplice, R-C(O)OONO₂, è abbastanza stabile nella media ed alta troposfera; come conseguenza, possono essere trasportati per lunghe distanze rilasciando lentamente

NO₂ e portando ad un sostanziale impatto nella formazione di ozono nelle aree remote (Roberts, 2007).

Il composto più semplice che si trova in atmosfera è il perossiacetilnitrato (CH₃C(O)OONO₂).

La formazione dei PAN in atmosfera avviene attraverso una serie di reazioni che inizia con la produzione del radicale acile RC(O). Questi radicali si formano primariamente dalla reazione tra le aldeidi e i radicali ossidrili, ma possono inoltre essere prodotti dalla fotolisi di chetoni e dicarbonili (figura 1.12). I radicali alchile e acile più semplici possono essere decomposti o reagire con l'ossigeno formando i radicali perossiacil (Roberts, 2007):

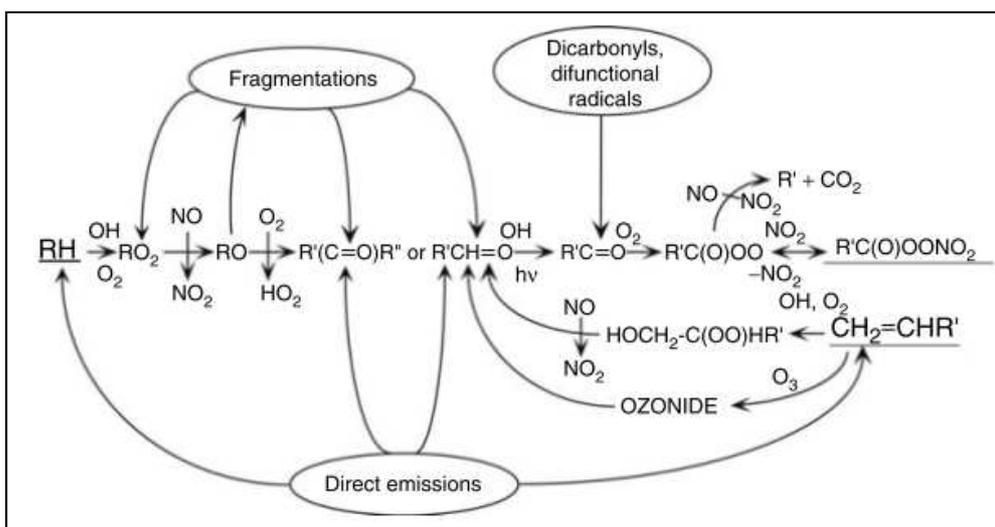
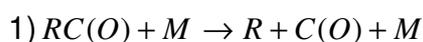


Figura 1.12. Fotochimica della fase gas VOC-NO_x che porta alla formazione dei PAN (Fonte: Roberts, 2007).

1.4.3 Aerosol secondario organico

La frazione carboniosa costituisce una porzione sostanziale della massa totale di particolato atmosferico (Jones e Harrison, 2005). Tale componente consiste sia in carbonio elementare, che deriva dalla combustione incompleta dei combustibili fossili e dalla pirolisi di materiale biologico durante la combustione, sia in carbonio organico, che può essere primario o secondario. Possibili sorgenti di particolato organico primario sono la combustione di materiale organico e la degradazione di prodotti contenenti carbonio come i pneumatici o la vegetazione con formazione di

particelle di dimensioni maggiori rispetto alle particelle originate dai processi di combustione. Il carbonio di origine secondaria si forma attraverso la condensazione o l'assorbimento su altre particelle di COV. La componente di origine secondaria viene comunemente chiamata aerosol secondario organico (SOA - Secondary Organic Aerosol).

I processi chimici e fisici associati alla formazione del SOA sono molto complessi e, nonostante i progressi ottenuti negli ultimi anni, non è stata ancora raggiunta una comprensione completa in termini quantitativi e predittivi sulla formazione dell'aerosol secondario organico (Hallquist et al., 2009). In sintesi la formazione di SOA in atmosfera è il risultato di tre passaggi:

- ossidazione dei VOC con formazione di prodotti a bassa volatilità;
- equilibrio tra fase gas e particellare;
- ulteriori reazioni che abbassano la volatilità dei composti in fase particellare.

Inoltre, ai fenomeni di nucleazione e quindi di formazione di nuove particelle, si affiancano i processi di condensazione.

Dal momento che i COV sono composti altamente volatili, la formazione del SOA deve per forza essere accompagnata da una modificazione della loro struttura chimica che porti ad un incremento della pressione di vapore. La pressione di vapore di una molecola è determinata per lo più dalla sua polarità e dimensione. Di conseguenza, fattori chiave della volatilità di un prodotto di ossidazione, sono le reazioni che aggiungono gruppi funzionali polari rispetto a quelle che rompono lo scheletro di carbonio. L'aggiunta di un qualsiasi gruppo funzionale contenente ossigeno ha forti effetti sulla pressione di vapore e aumenta la massa del composto. Tuttavia, questi cambiamenti sono moderati per aldeidi e chetoni i quali sono relativamente non polari.

Elevata diminuzione di volatilità si ha con l'aggiunta dei gruppi idrossile, perossidico, nitrato e acido, ognuno dei quali può diminuire la pressione di vapore di oltre due ordini di grandezza.

Le reazioni più importanti nella formazione del SOA comprendono vie di formazione di composti organici a bassa volatilità caratterizzati da una sufficientemente bassa pressione di vapore per essere presenti interamente nella fase condensata (composti organici non volatili) come pure in quantità apprezzabili sia nella fase gas che particellare (composti organici semivolatili).

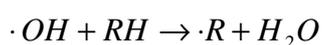
Il concetto chiave è che il SOA è composto prevalentemente da composti semivolatili in equilibrio tra la fase gassosa e quella particellare. La partizione è descritta dalla teoria di Pankow (1994a, 1994b), che definisce il coefficiente di ripartizione K_p :

$$K_p = \frac{F / TSP}{A}$$

dove TSP ($\mu\text{g m}^{-3}$) è la concentrazione del particolato totale sospeso, F ($\mu\text{g m}^{-3}$) e A ($\mu\text{g m}^{-3}$) sono, rispettivamente, la concentrazione in massa della specie semivolatile di interesse in fase particellare e in fase gas.

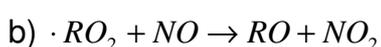
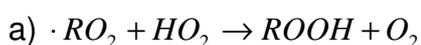
Questo meccanismo, che governa la volatilità dei prodotti di ossidazione, può essere suddiviso in tre rami:

1. l'attacco iniziale di un ossidante (radicale ossidante ($\cdot\text{OH}$), radicale nitrato (NO_3), ozono (O_3), per esempio



2. la reazione del radicale organico perossidico ($\cdot\text{RO}_2$), il radicale alchile che si forma dall'ossidazione iniziale, reagisce rapidamente formando i radicali $\cdot\text{RO}_2$ che giocano un ruolo chiave nella produzione di prodotti a bassa volatilità.

Alcune possibili reazioni sono:



- c) $\cdot\text{RO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{ROONO}_2 + \text{M}$, questa reazione forma il perossinitrato, che a temperatura ambiente si trasforma in alchilperossinitrato e successivamente in perossiacilnitrato (PAN);

3. le reazioni del radicale alcossidico ($\cdot\text{RO}$).

Un'esemplificazione di queste reazioni chimiche è riportata in figura 1.13.

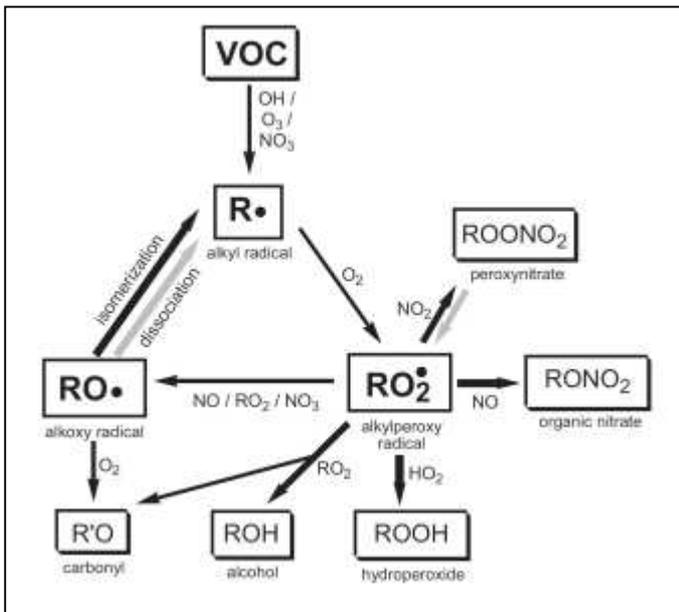


Figura 1.13. Meccanismo semplificato per l'ossidazione in atmosfera di un generico VOC. Le frecce più spesse indicano le reazioni che possono portare ad una sostanziale diminuzione della volatilità; le frecce grigie indicano le reazioni portano ad un aumento della volatilità (Fonte: Kroll and Seinfeld, 2008).

1.5 Metalli nel particolato atmosferico

L'aerosol atmosferico ha un ruolo chiave nei cicli biogeochimici e nel trasporto dei metalli in atmosfera. In massa i metalli in traccia rappresentano una piccola percentuale dell'aerosol (<1%). Tra questi si hanno i metalli di transizione (p.e.: vanadio, cromo, manganese, ferro, cobalto, nichel, rame, etc.) in diversi stati di ossidazione e possono partecipare in diverse importanti reazioni redox. Questi metalli sono componenti comuni dell'aerosol.

La concentrazione dei metalli in traccia in atmosfera è funzione delle sorgenti di emissione. Le emissioni naturali derivano da differenti processi che agiscono sui minerali della crosta terrestre (p.e.: erosione, effetto del vento, eruzioni vulcaniche), da incendi di origine naturale e dagli oceani. Su scala globale, la polvere superficiale da risospensione (resuspended surface dust) rappresenta un grande contributo alle emissioni naturali totali di metalli in traccia in atmosfera (p.e.: più del 50% di Cr, Mn e V, e più del 20% di Cu, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn), mentre le eruzioni vulcaniche generano circa il 20% di Cd, Hg, As, Cr, Cu, Ni, Pb e Sb. L'aerosol marino, generato dall'azione del vento e delle onde, può contribuire per circa il 10% delle emissioni dei metalli in traccia. La combustione di biomassa contribuisce alle emissioni di Cu, Pb e Zn.

Le sorgenti antropogeniche predominanti sono legate a processi ad alta temperatura, combustione di biomassa, combustione di combustibili fossili, attività industriali ed inceneritori. I processi antropogenici ad alta temperatura rilasciano metalli in forma di vapore che possono formare particelle per condensazione o per reazioni di conversione gas-particella. La combustione di combustibili fossili è la più importante sorgente antropogenica in atmosfera di Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn e V (Moreno et al., 2006; Grgić, 2008) e contribuisce inoltre alle emissioni di As, Cr, Cu, Mn e Zn. I processi metallurgici producono la maggior parte delle emissioni di As, Cd, Cu, Ni e Zn. Inoltre, V e Ni sono tipicamente associati alle emissioni da combustione di carbone e petrolio (Almeida et al., 2005; Elminir et al., 2005; Hueglin et al., 2005; Moreno et al., 2007). Fe, Ba, Br, Pb, Cu, Zn e Cd sono riconducibili all'inquinamento da traffico veicolare (Sternbeck et al., 2002; Moreno et al., 2006), infatti, le emissioni dei gas di scarico dei veicoli a benzina e diesel contribuiscono all'apporto di Pb, Fe, Cu, Zn, Ni e Cd, mentre lo Zn deriva principalmente dall'abrasione dei pneumatici. Negli ultimi decenni, l'utilizzo di nuove marmitte catalitiche hanno contribuito alle emissioni di elementi del gruppo del platino (Pt, Pd, Rh) (PGEs – Platinum Group Elements).

La composizione dell'aerosol e la distribuzione granulometrica dei diversi metalli dipende quindi dal bilanciamento delle diverse sorgenti.

La sorgente dei metalli in traccia nell'acqua atmosferica è la dissoluzione delle particelle di aerosol incorporate nelle gocce d'acqua. La solubilità dei metalli è influenzata da diversi fattori come il pH della fase acquosa, il tipo di aerosol e la dimensione, la foto riduzione, la presenza di composti organici e carboniosi. I metalli in traccia disciolti, specialmente Fe, Mn e Cu, sono coinvolti in diversi processi chimici che avvengono sia nell'aerosol in fase acquosa che in acqua libera. Gli ioni metallici di transizione e i loro complessi possono partecipare a varie reazioni tra le quali l'ossidazione dello zolfo (IV) e dei composti organici e catalizzare l'ossidazione dello zolfo (VI). Questi ioni possono reagire in modo efficiente con diversi composti ossidanti e riducenti e quindi andare ad influenzare la quantità di radicali liberi presenti nella fase liquida (Grgić, 2008).

1.5 Effetti sulla salute

Negli ultimi decenni sono state pubblicate diverse ricerche sugli effetti sulla salute umana dell'inquinamento dell'aria. Numerosi studi hanno collegato gli inquinanti atmosferici a diversi problemi di salute di tipo respiratorio, cardiovascolare, neurologico, immunologico, ematologico e riproduttivo fino alla morte.

Inoltre è stato osservato che alcuni problemi di natura respiratoria e cardiovascolare si presentano anche per concentrazioni in aria di inquinanti ben al di sotto degli standard fissati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità. L'inquinamento dell'aria è quindi associato con l'elevato aumento della spesa sanitaria, della morbilità ed è stato stimato che sia la causa di circa 800000 morti premature nel mondo (Curtis et al., 2006).

L'impatto dell'inquinamento dell'aria sulla salute umana può essere espresso in termini di riduzione dell'aspettativa di vita, morti premature, ricoveri ospedalieri e utilizzo di farmaci. Sulla base delle emissioni antropiche nel 2000, il programma europeo CAFE (Clean Air For Europe) ha stimato per l'Europa un totale di 348000 morti premature per anno legate all'esposizione a PM_{2.5} di origine antropica, inoltre a questi livelli l'aspettativa di vita si riduce di circa un anno e può raggiungere i due anni nelle zone più inquinate come Belgio, Olanda, Italia settentrionale, Polonia e Ungheria (figura 1.14) (EEA, 2007).

1.5.1. Particolato atmosferico

Diversi articoli di letteratura epidemiologica riportano come esista una associazione statisticamente significativa tra le concentrazioni di particolato atmosferico e i tassi di mortalità e di morbilità nelle popolazioni umane (Dockery e Pope, 1996; Brunekreef et al., 1997; HEI, 2002; Englert, 2004; Oberdoster et al., 2005; Grgić, 2008; Lippmann, 2009). Inoltre è stata evidenziata l'associazione tra l'esposizione al particolato atmosferico e il presentarsi di infezioni respiratorie acute, cancro ai polmoni e disturbi cardiovascolari e respiratori cronici (de Kok et al., 2006).

La concentrazione di particolato viene quasi sempre espressa in termini di massa, nonostante recenti studi suggeriscano come la concentrazione espressa in numero di particelle mostri una correlazione più elevata con alcuni effetti sulla salute (Lippmann, 2009).

La dimensione delle particelle e la loro forma sono fattori chiave che controllano il grado di penetrazione delle particelle all'interno dell'apparato respiratorio. I potenziali effetti sulla salute dipendono, inoltre, da diversi altri fattori come le caratteristiche chimiche e fisiche dell'aerosol, la quantità di sostanze tossiche in esso contenute e la loro solubilità nei fluidi biologici (Grgić, 2008). La tossicità, è legata specialmente alle componenti solubili (Voutsas e Samara, 2002) che costituiscono un importante fattore di rischio nelle infiammazioni ai polmoni soprattutto per la loro biodisponibilità.

Il danno provocato ad una persona da parte delle particelle inalate può dipendere da: (i) fattori di predisposizione genetica; (ii) condizioni di salute al momento dell'inalazione (specialmente dell'apparato respiratorio e cardiaco); (iii) età (i bambini e gli anziani sono più suscettibili); (iv) sesso (le donne rispetto agli uomini hanno una minor superficie polmonare e una velocità di deposizione negli alveoli molto più elevata); (v) luogo in cui la persona si trova (prossimità a sorgenti di particolato con elevata umidità relativa); (vi) dimensione delle particelle, dalla composizione delle particelle e dal modo in cui un individuo respira (naso, bocca, che causa una diversa modalità di deposizione nel tratto respiratorio) (McKenna et al., 2008).

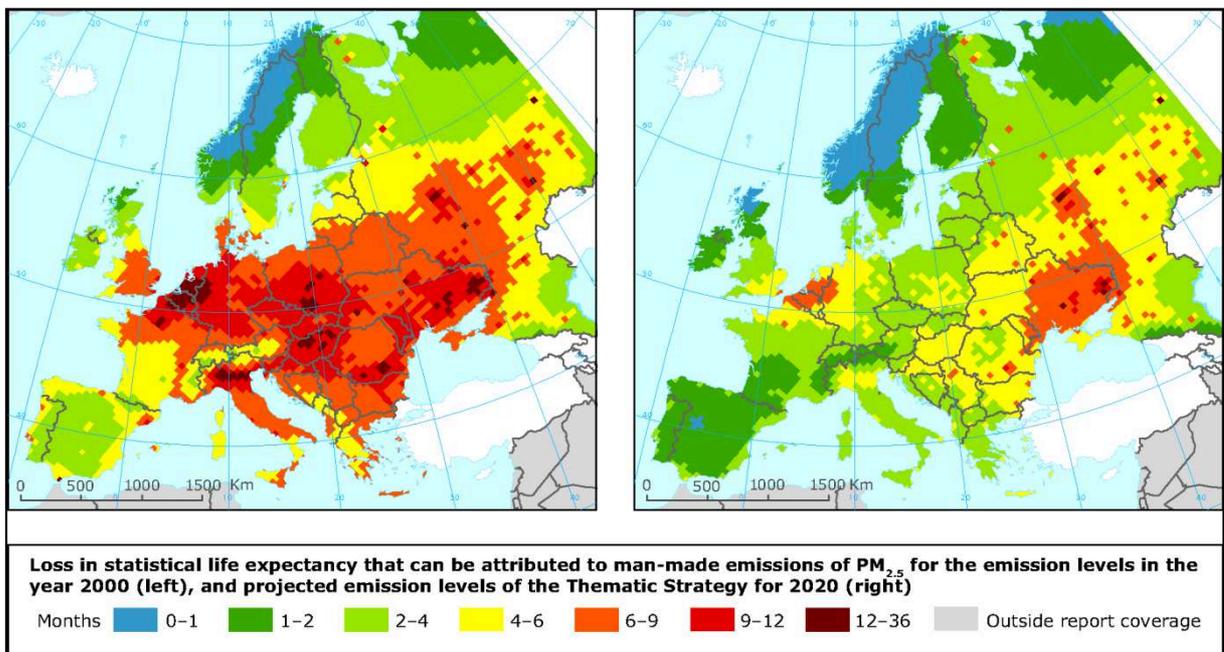


Figura 1.14. Stima statistica della perdita in mesi di vita che può essere attribuita a contributi antropogenici di $PM_{2.5}$ per il livelli di emissione nel 2000 (a sinistra), e la proiezione per il 2020 (a destra) (EEA, 2007).

1.5.2. Metalli

I metalli giocano un doppio ruolo nei sistemi biologici: sono sia cofattori essenziali in un'ampia gamma di reazioni biochimiche che sostanze estremamente tossiche per le cellule. Per far fronte allo stress legato all'incremento della concentrazione dei metalli in ambiente, le cellule eucariote hanno sviluppato delle proteine sensibili alla tossicità dei metalli, che rispondono a concentrazioni elevate e stimolano la risposta cellulare ad attivare meccanismi di detossificazione. La membrana cellulare non controlla solo l'accesso dei metalli tossici ma aiuta inoltre a determinarne l'assorbimento, la distribuzione e l'escrezione dal corpo.

La tossicità diminuisce all'aumentare della stabilità della configurazione elettronica. Gli ioni metallici del sottogruppo IA (Li, Na, K) e IIA (Mg, Ca, Ba) sono altamente elettropositivi e si presentano principalmente in ambiente come cationi liberi. In questo caso la tossicità aumenta con l'incremento del numero atomico (Geldmacher-v. Mallinckrodt e Schaller, 2006):

IA : Na < K < Rb < Cs

IIA : Mg < Ca < Sr < Ba

Nei gruppi IB, IIB, IIIA invece, la tossicità acuta aumenta all'aumentare dell'elettropositività:

IB : Cu < Ag < Au

IIB : Zn < Cd < Hg

IIIA : Al < Ga < In < Tl

L'aumento della tossicità può essere spiegato dall'incremento dell'affinità di questi elementi con i gruppi amino-, imino- e sulfidril-, che costituiscono il centro attivo di molti enzimi.

I metalli del sesto periodo (Ba, Pt, Hg, Tl, Pb) e i loro composti sono potenzialmente i più tossici dell'intero sistema periodico. Generalmente, la bassa solubilità in acqua maschera il loro elevato grado di tossicità che diventa evidente nel caso dei sali di piombo, mercurio e tallio i quali sono solo relativamente solubili.

Gli ioni metallici del quarto periodo (K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br) formano per lo più legami covalenti, complessi con leganti biologici e idrossiacidi nei quali il metallo fa la parte dell'anione.

In aggiunta alle caratteristiche elettrochimiche e alla solubilità del metallo e dei suoi composti, ciò che influenza la biodisponibilità è lo stato di ossidazione in cui è presente l'elemento. Per esempio i composti con manganese (VII) sono molto più

tossici di quelli con manganese (II), lo stesso vale per ossido di arsenico (III) che è più tossico dell'ossido di arsenico (V).

Nonostante queste considerazioni, la diversità di sintomi, successivi all'assorbimento di una dose eccessiva di un qualche metallo in un organismo sano, non è stata ancora adeguatamente spiegata. Gli effetti si manifestano su tessuti molto diversi tra loro ed in parte con una specificità piuttosto alta per alcuni metalli e i loro composti.

I sintomi di un avvelenamento acuto o cronico da parte dello stesso metallo possono essere completamente differenti, per esempio un avvelenamento acuto da mercurio per ingestione orale di una grande quantità di sale di mercurio porta ad intensa nausea, vomito e diarrea e possibile morte entro 24-36 ore.; l'avvelenamento cronico causato dallo stesso composto danneggia prima il sistema nervoso e successivamente i reni.

Numerosi metalli sono inoltre responsabili di malattie immunologicamente mediate e possono influenzare lo sviluppo degli embrioni e dei feti causando malformazioni e morte dell'embrione, ciò è legato anche alla loro teratogenicità. Oltre ad agire da agenti teratogenici possono risultare anche mutagenici e cancerogenici (Geldmacher-v. Mallinckrodt e Schaller, 2006). Ciò è legato alla loro capacità di interagire con il DNA, inducendone cambiamenti nella struttura chimica quindi nell'attività biologica. Generalmente la struttura, la stabilità e la reattività del DNA è governata da dei cationi essenziali presenti in piccole quantità nelle cellule la cui mancanza porterebbe il fermo delle replicazioni. I metalli, e gli agenti chimici, determinano specifiche interazioni basate su processi di ionizzazione che avvengono a diversi livelli della macromolecola di DNA seguiti dalla coordinazione di ioni metallici. L'interazione tra DNA e ioni metallici produce cambiamenti nella struttura del doppio filamento che causano destabilizzazione della macromolecola e la formazione di vari complessi (Garban, 2004).

2. AREA DI STUDIO

La città di Venezia rappresenta uno dei maggiori poli turistici italiani ed è caratterizzata da un ampio centro urbano (Mestre) e da un'importante zona industriale (Porto Marghera). Il centro storico è collocato all'interno della Laguna di Venezia, un ampio ambiente di transizione nella parte nord occidentale del Mare Adriatico, che copre circa 550 km² e alterna differenti condizioni ambientali legate alle interazioni tra gli interventi e le attività antropiche con le funzionalità naturali.

Gli effetti dell'elevata pressione antropica sull'ecosistema laguna è da molti anni oggetto di numerosi studi, principalmente legati all'idrosfera e alla biosfera. Negli ultimi decenni è però cresciuto l'interesse per l'inquinamento dell'aria per gli effetti sulla salute umana, sugli ecosistemi e sui manufatti. Nell'area veneziana, soprattutto durante i periodi freddi, le concentrazioni medie giornaliere di PM_{2.5} rilevate superano frequentemente il valore obiettivo di 20 µg m⁻³ fissato dalla direttiva europea 2008/50/CE con un elevato contributo di particolato di origine secondaria (Prodi et al., 2009). Diventa quindi importante l'identificazione delle principali sorgenti di emissione, sia di gas precursori che di particolato.

2.1 Sorgenti di emissioni gassose: Veneto

Nel capitolo introduttivo è stato inquadrato il ruolo dell'Italia nei contributi emissivi delle principali emissioni gassose coinvolte nella formazione del particolato secondario. Mediante l'utilizzo del registro on-line E-PRTR (E-PRTR, 2011) è stato possibile ottenere informazioni anche in merito alla regione Veneto riguardo alle emissioni gassose di interesse e ai settori che contribuiscono al loro rilascio in atmosfera. A livello nazionale le regioni che dichiarano le maggiori emissioni di NO_x, N₂O e NH₃ sono Puglia (16% NO_x), Piemonte (61% di N₂O) e Lombardia (80% NH₃). Il Veneto per gli ossidi di azoto, NO_x e N₂O (figura 2.1 e 2.2), e l'ammoniaca (figura 2.3) contribuisce rispettivamente all'8%, 6% e 3% delle emissioni nazionali. Le attività industriali che contribuiscono maggiormente alle emissioni di NO_x sono le aziende produttrici di clinker e calce in forni o altri tipi di fornaci (35%), le centrali termoelettriche (29%) e la produzione di vetro e fibre di vetro (18%).

Per l' N_2O il contributo maggiore deriva dalla produzione di ghisa o acciaio compresa la colata continua (64.2%). Le emissioni di ammoniaca sono invece legate all'allevamento intensivo di pollame o suini (88%).

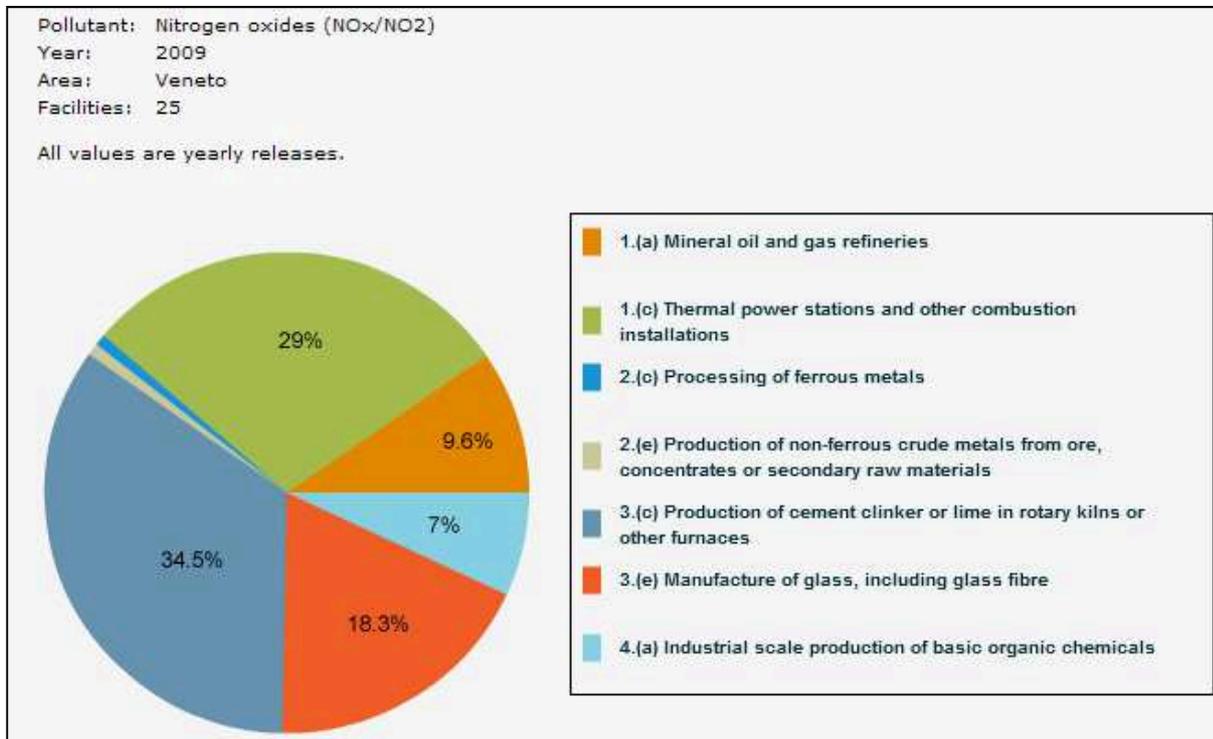


Figura 2.1. Contributi dei diversi settori alle emissioni di NO_x/NO_2 (E-PRTR, 2011).

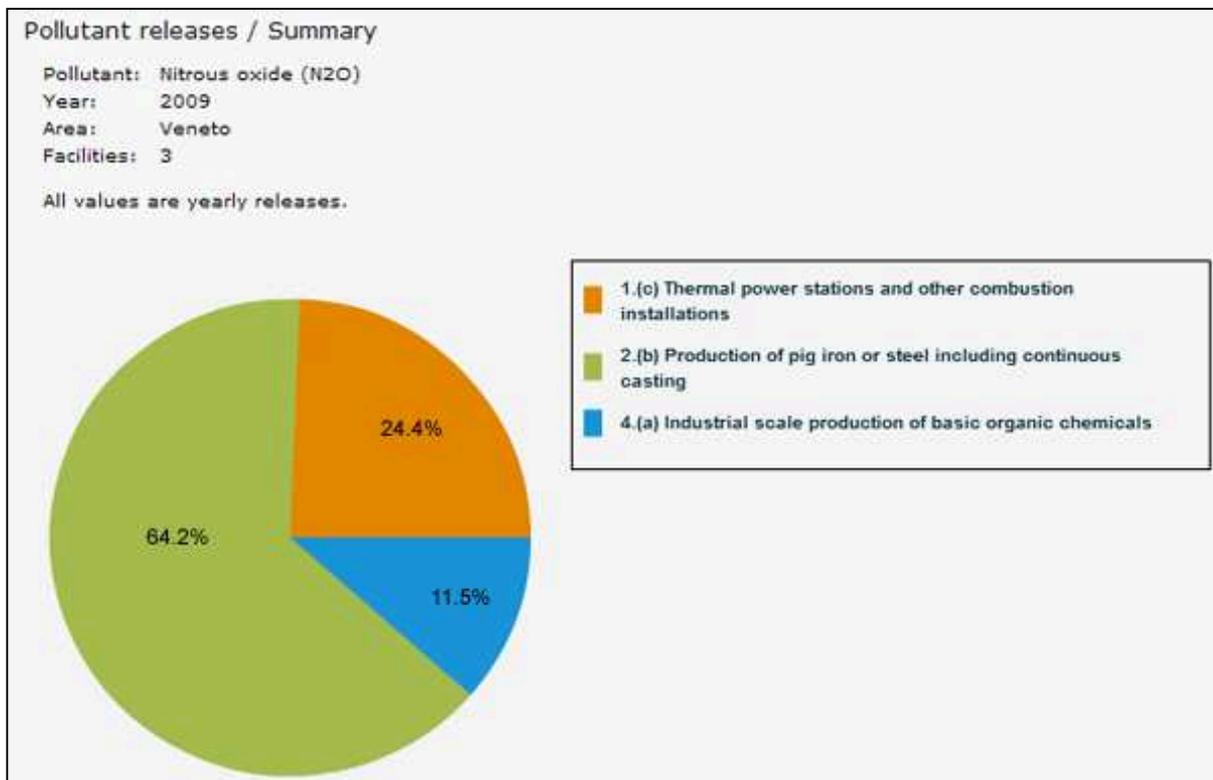


Figura 2.2. Contributi dei diversi settori alle emissioni di N_2O (E-PRTR, 2011).

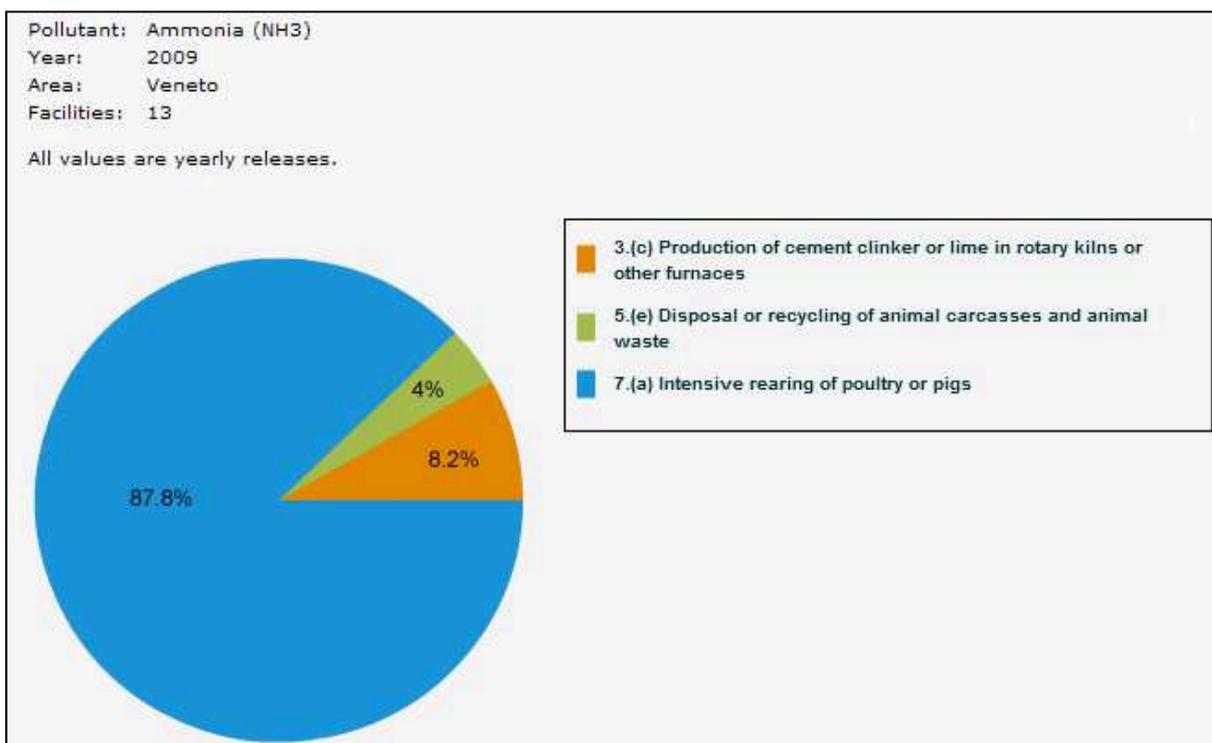


Figura 2.3. Contributi dei diversi settori alle emissioni di NH₃ (E-PRTR, 2011).

Per gli ossidi di zolfo ed i composti organici volatili non metanici (NMVOC) la regione con i contributi maggiori è la Sicilia (23% SO_x/SO₂, 27% NMVOC). Il Veneto contribuisce per il 6% di SO_x/SO₂ e per il 10% di NMVOC.

Le attività principali che contribuiscono alle emissioni di SO_x/SO₂ (figura 2.4) sono le raffinerie di petrolio e gas (35%), le centrali termoelettriche (31%) e alla produzione di vetro e relative fibre (22%) mentre per i composti organici non metanici il contributo maggiore è dato dall'utilizzo di solventi organici nel trattamento di superfici e oggetti (73%) (figura 2.5).

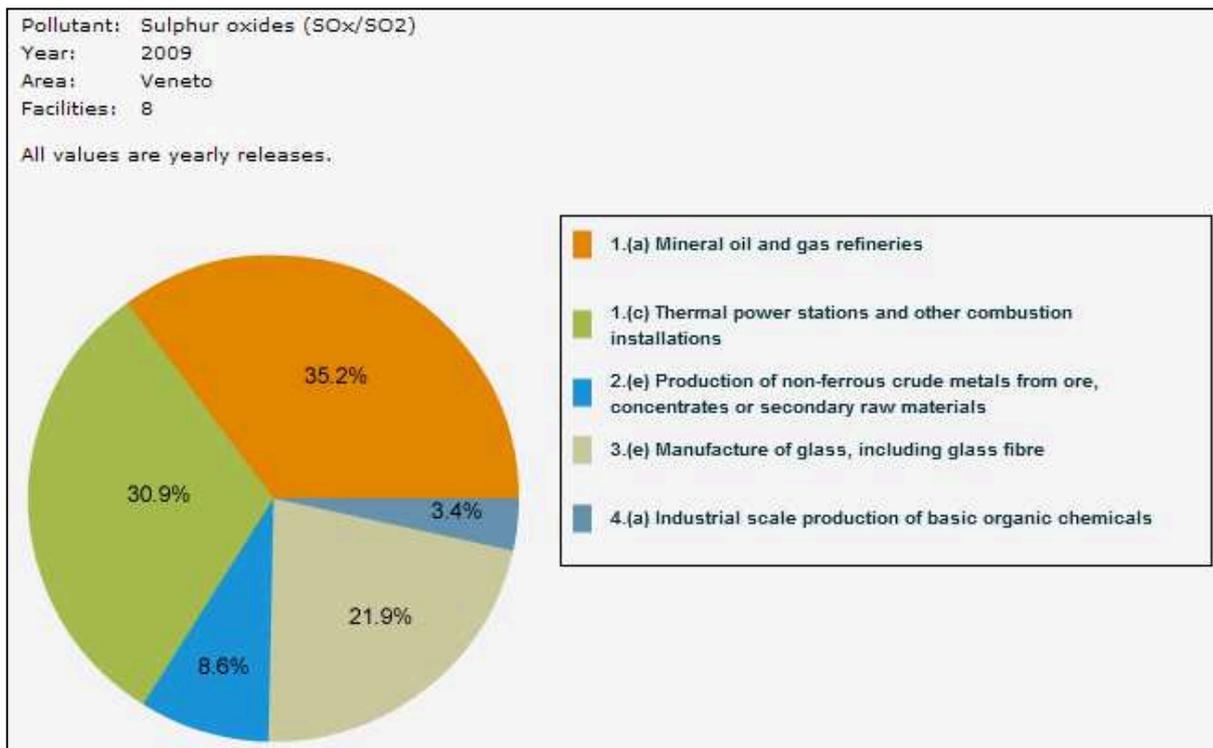


Figura 2.4. Contributi dei diversi settori alle emissioni di SO_x/SO₂ (E-PRTR, 2011).

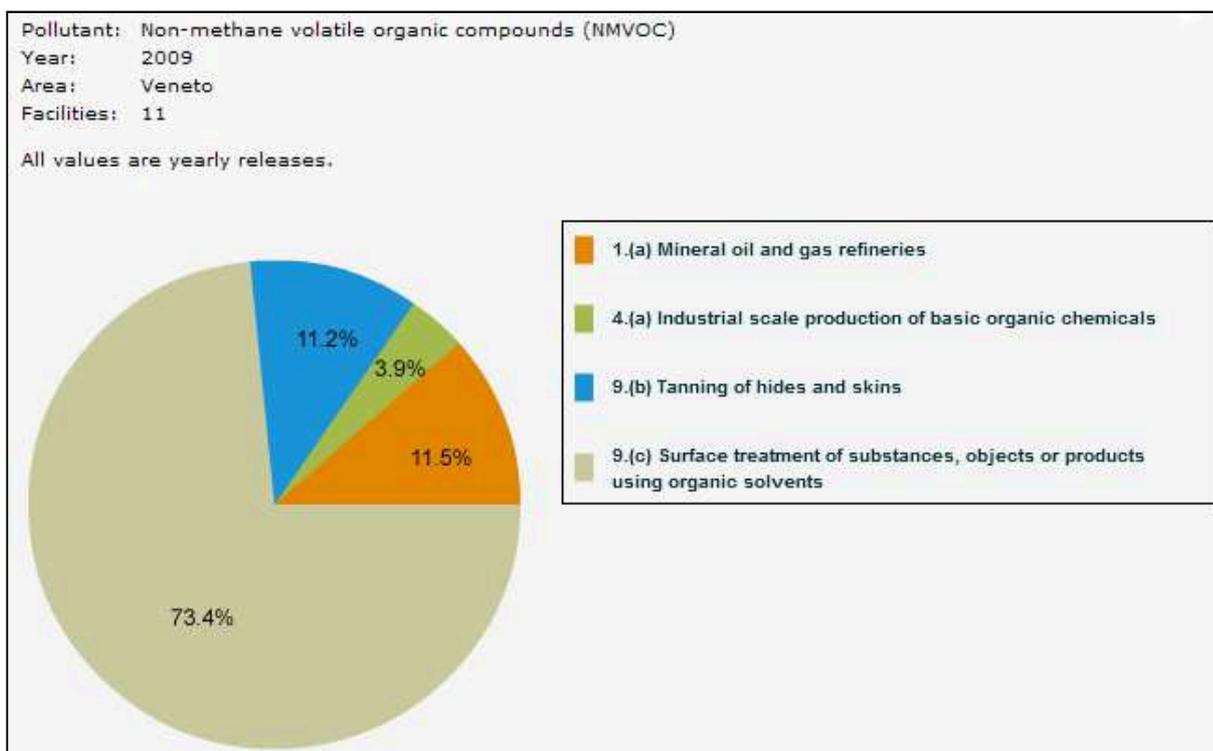


Figura 2.5. Contributi dei diversi settori alle emissioni di NMVOC (E-PRTR, 2011).

2.2 Sorgenti di emissione: Venezia

L'area di Venezia è caratterizzata da diverse sorgenti di emissione tra cui: (i) l'area urbana di Mestre con circa 180.000 abitanti; (ii) l'area industriale di Porto Marghera, con un'estensione di circa 12 km²; (iii) una rete stradale fitta e trafficata; (iv) l'industria del vetro artistico di Murano; (v) il traffico acquatico (commerciale, turistico, pubblico e privato); (vi) l'aeroporto Marco Polo.

Negli ultimi anni sono stati stimati i contributi emissivi delle diverse sorgenti. In figura 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 2.10, 2.11 e 2.12 sono rappresentati i contributi percentuali dei macrosettori produttivi alle emissioni di particolato (PM₁₀ e PM_{2.5}), NH₃, NO + NO₂, N₂O, SO₂ + SO₃ e NMVOC per la provincia di Venezia (ISPRA, 2005). I macrosettori che contribuiscono maggiormente alle emissioni di particolato sono il trasporto su strada, altre sorgenti di tipo mobile e i processi di combustione non industriali. Per le emissioni di ammoniaca e di ossido nitroso, il maggiore contributo è dato dal macrosettore agricoltura. I contributi maggiori alle emissioni di ossidi di azoto (NO + NO₂) e SO₂ derivano dalla produzione di energia e trasformazione di combustibili. Per quanto riguarda i composti organici volatili non metanici (NMVOC), i macrosettori legati all'utilizzo di solventi e al trasporto (su strada e non) sono i principali contribuenti.

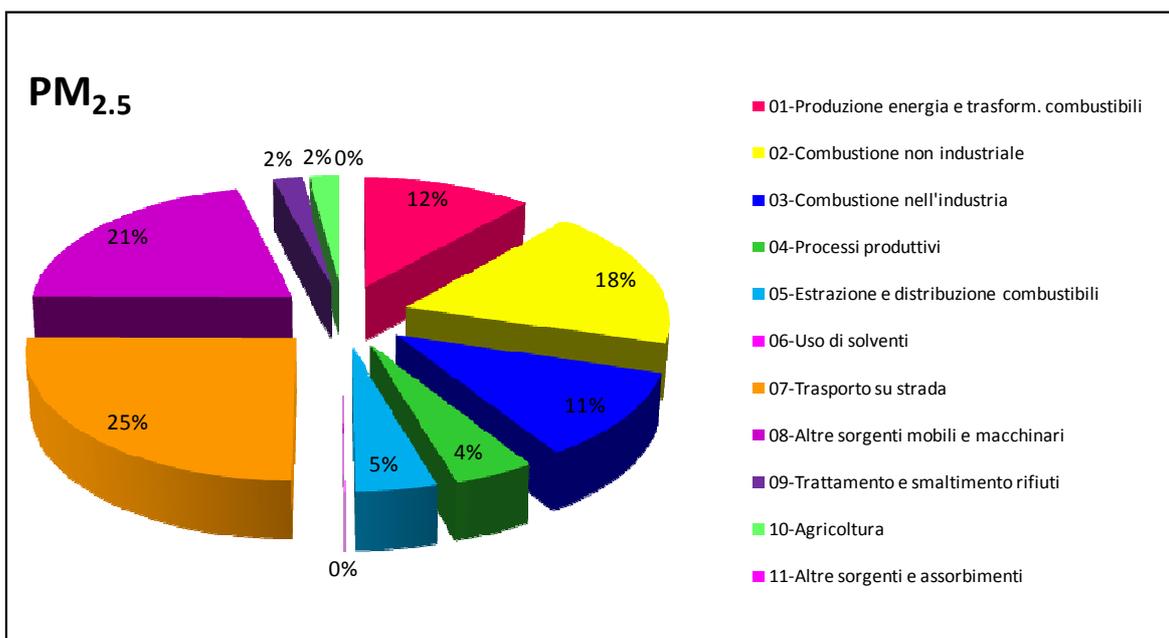


Figura 2.6. Contributi percentuali dei macrosettori al PM_{2.5} per l'anno 2005 (ISPRA, 2005).

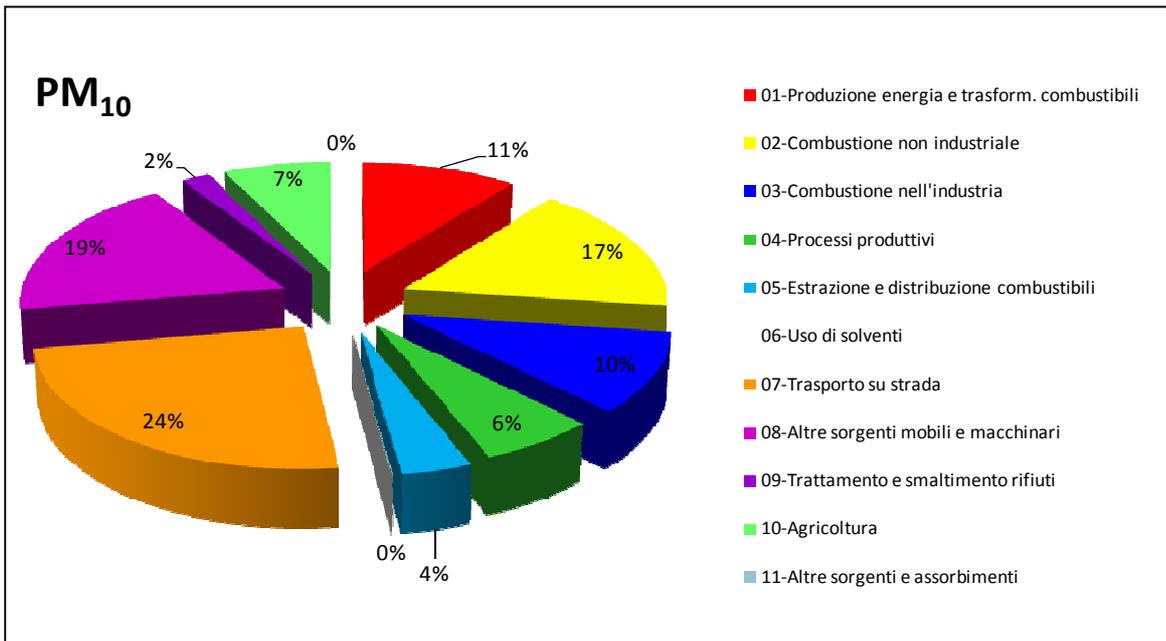


Figura 2.7. Contributi percentuali dei macrosettori al PM₁₀ per l'anno 2005 (ISPRA, 2005).

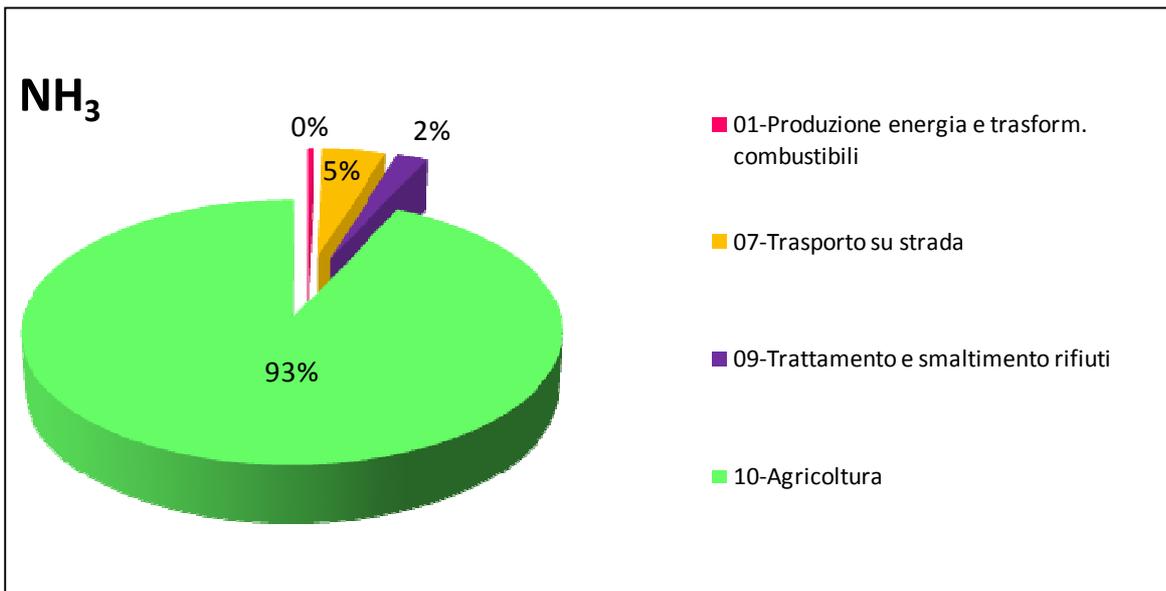


Figura 2.8. Contributi percentuali dei macrosettori all' NH₃ per l'anno 2005 (ISPRA, 2005).

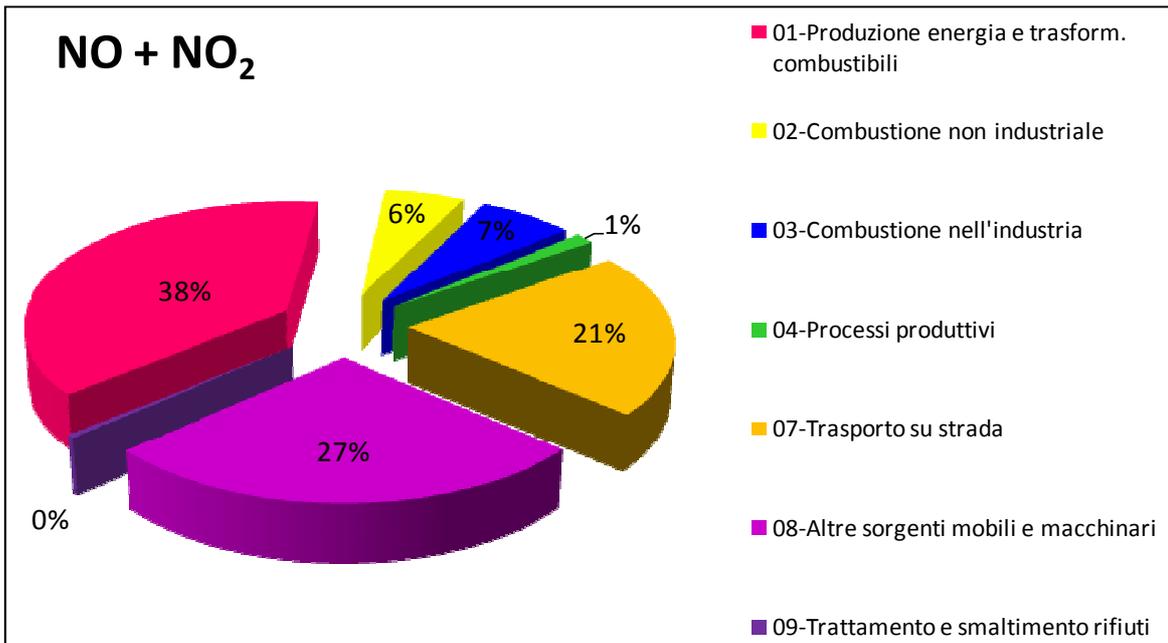


Figura 2.9. Contributi percentuali dei macrosettori a NO + NO₂ per l'anno 2005 (ISPRA, 2005).

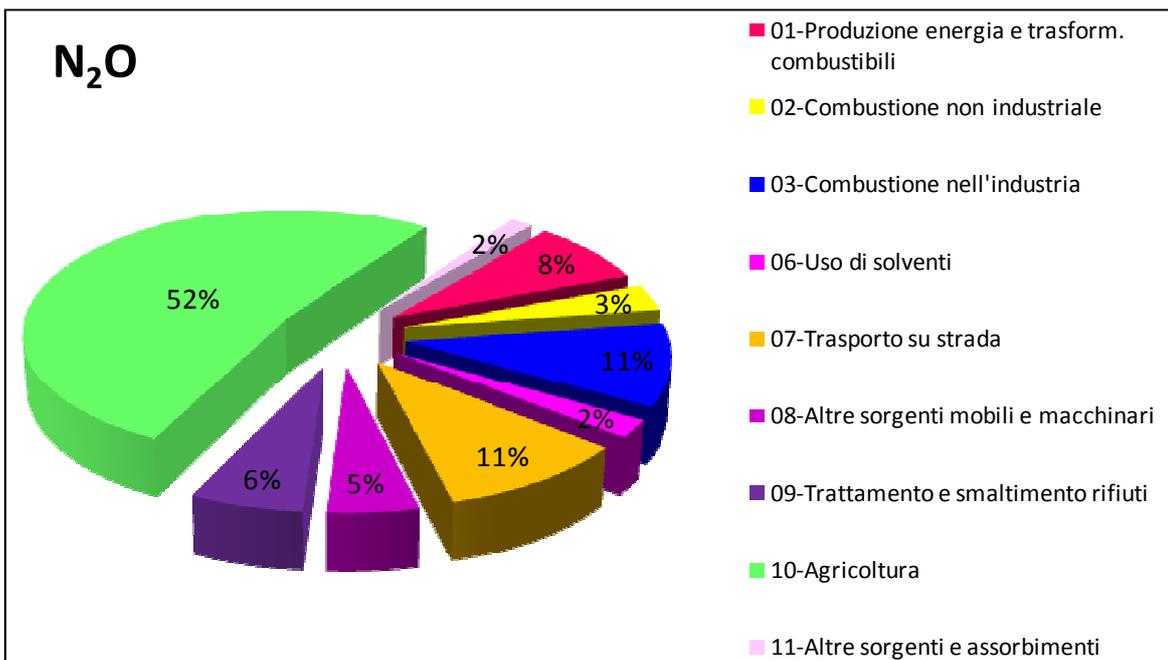


Figura 2.10. Contributi percentuali dei macrosettori all' N₂O per l'anno 2005 (ISPRA, 2005).

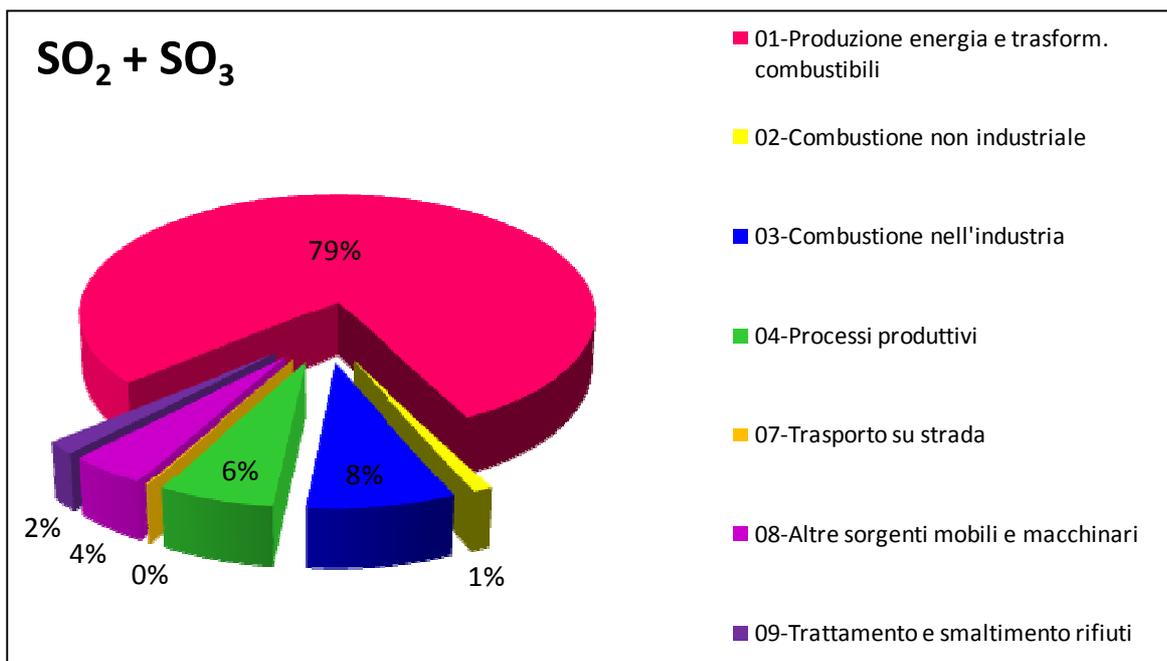


Figura 2.11. Contributi percentuali dei macrosettori all' SO₂ + SO₃ per l'anno 2005 (ISPRA, 2005).

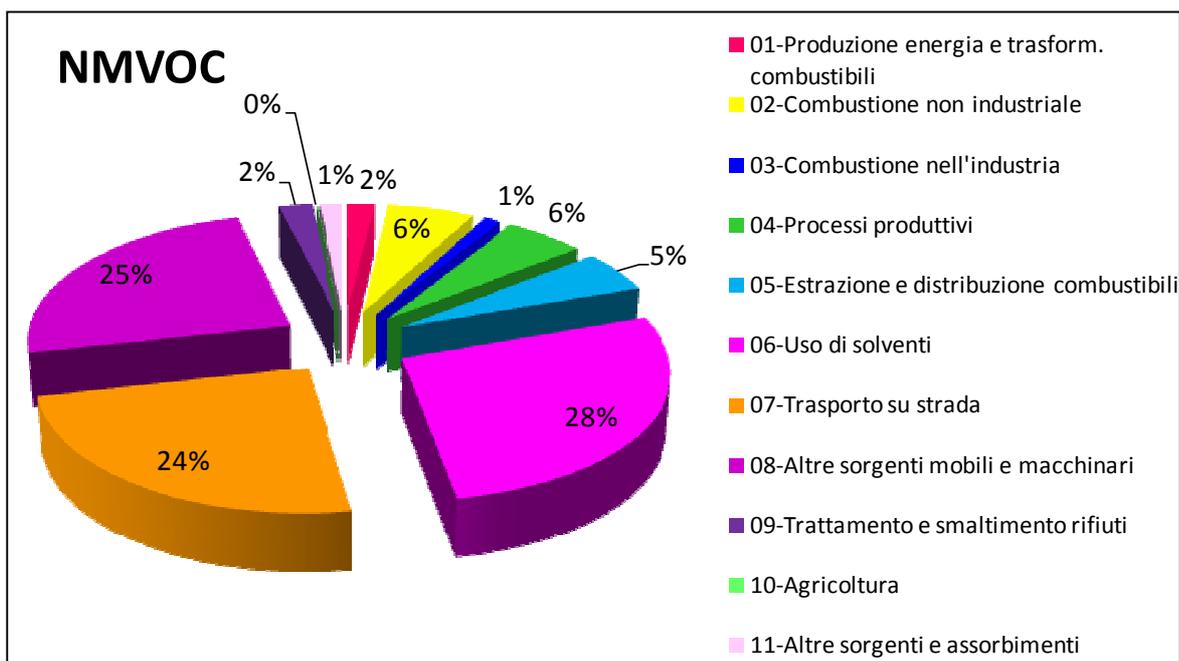


Figura 2.12. Contributi percentuali dei macrosettori all' NMVOC per l'anno 2005 (ISPRA, 2005).

Nel corso del progetto di ricerca sono state stimate le emissioni per l'anno 2009 legate a: (i) aeroporto Marco Polo; (ii) traffico (non autostradale); (iii) industrie del vetro di Murano; (iv) traffico navale. Attualmente è in corso l'elaborazione di un modello di calcolo specifico per la stima delle emissioni da vaporette per la realtà veneziana.

Ad integrazione di queste stime si hanno a disposizione anche i dati di emissione dei principali inquinanti gassosi, PM₁₀ e PM_{2.5} relativi all'area di Porto Marghera per il 2009. I dati sono stati forniti dalle aziende partecipanti al progetto (Polimeri, Edison, ENEL ed ENI).

Tabella 2.1. Emissioni totali dell'area di Porto Marghera per l'anno 2009 (esprese in t).

SO ₂	CO	NMVOC	NH ₃	NO _x	PM ₁₀	PM _{2.5}
13714	1436	933	6	8940	348	59

In tabella 2.2 sono riportate le stime delle emissioni di NO_x, HC e CO relative all'aeroporto Marco Polo (Pecorari, 2011a).

Relativamente al traffico, la stima è stata effettuata per giorno tipo (sabato, domenica e feriale) e per stagione (inverno e primavera) (tabella 2.3) (Perale, 2010).

Tabella 2.2. Stima delle emissioni aeroportuali per l'anno 2009.

Numero movimenti 2009	71228
NO _x (t y ⁻¹)	2584.734
HC (t y ⁻¹)	99.8816
CO (t y ⁻¹)	435.1714

Tabella 2.3. Stima delle emissioni da traffico non autostradale per giorno tipo nel periodo invernale e primaverile (kg).

Giorno tipo	CO	NO _x	VOC	PM	NMVOC
Domenica - Inverno	687	268	80	7	76
Sabato - Inverno	845	348	99	10	94
Feriale - inverno	840	466	104	14	98
Domenica - Primavera	652	258	76	7	72
Sabato - Primavera	850	352	101	10	95
Feriale - primavera	853	487	107	15	100

I grafici in figura 2.13 e 2.14 riportano le stime relative all'industria di produzione del vetro di Murano e al traffico navale per il 2005 e per il 2009 (Pecorari, 2011b). Le stime di emissione per il traffico navale per il 2005 sono state effettuate da ARPAV (Biancotto et al., 2007).

Gli NO_x vengono emessi da tutte le attività produttive considerate mentre per l'SO₂ le emissioni derivano principalmente dal traffico navale e dalle industrie.

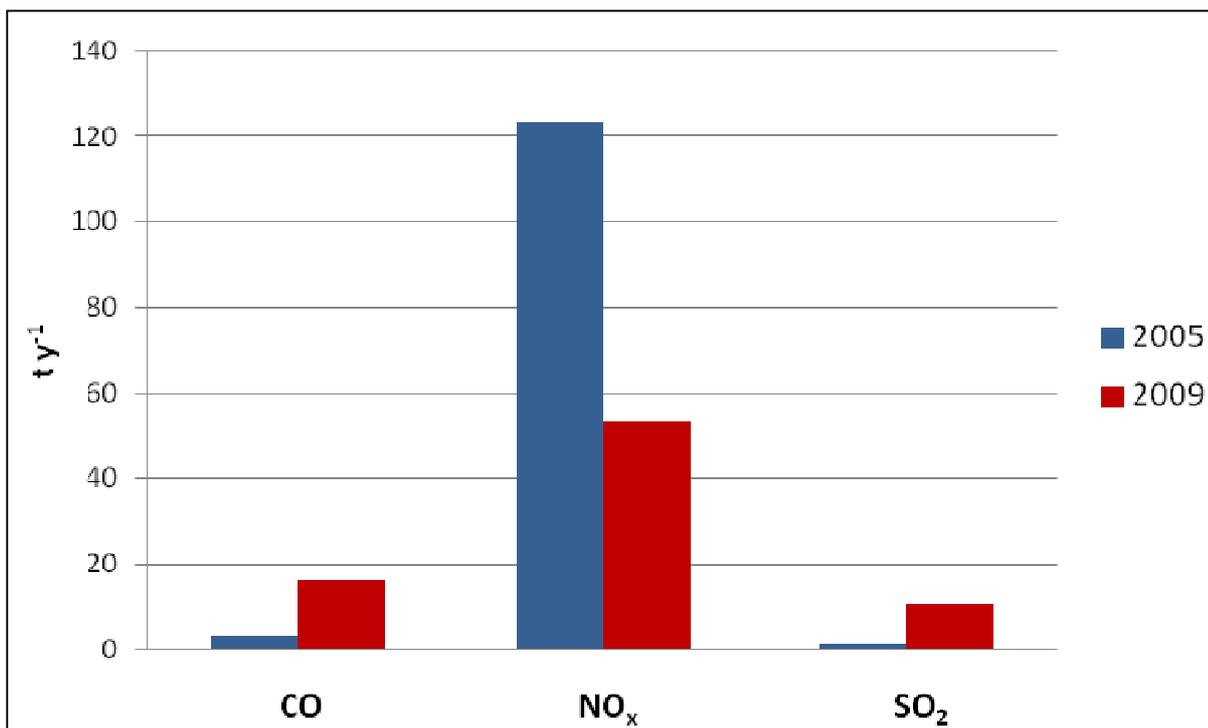
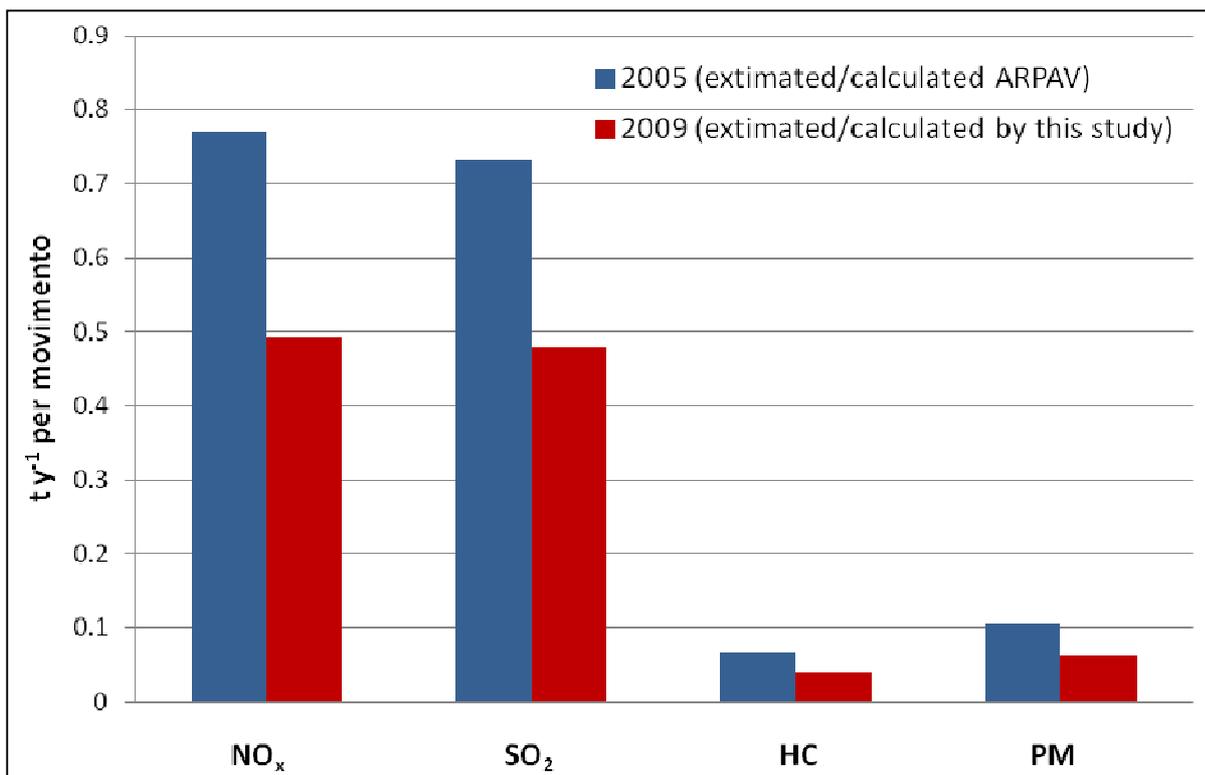


Figura 2.13. Stima delle emissioni della produzione del vetro di Murano per il 2005 e il 2009 (Pecorari, 2011b).



2.14. Stima delle emissioni calcolate per movimento, legate al traffico navale per il 2005 e per il 2009, utilizzando lo stesso carburante di partenza, con un numero di movimenti pari a 5426 (3502 commerciali + 1924 passeggeri) nel 2005 e 4540 (3031 commerciali + 1509 passeggeri) nel 2009 (Pecorari, 2011b).

2.3 Studi precedenti

Nel corso degli ultimi 20 anni sono stati condotti diversi studi riguardanti il comparto atmosfera nel territorio veneziano, sia all'interno del centro storico di Venezia che nella zona industriale di Porto Marghera e nella zona urbana di Mestre. Lo studio del particolato passa dall'interesse per le deposizioni atmosferiche (Guerzoni et al., 2004; Rossini et al., 2005; Guerzoni et al., 2005; Gambaro et al., 2009; Rossini et al., 2010) allo studio del PM₁₀, attraverso studi che ne caratterizzano la composizione, l'origine e la caratterizzazione di alcune specifiche sorgenti (Rampazzo et al., 2008a; Masiol et al., 2010; Barbaro et al., 2011; Contini et al., 2011) considerando anche le emissioni gassose (Rampazzo et al., 2008b). Diverse pubblicazioni sono inoltre presenti sulla componente organica presente in atmosfera (Gambaro et al., 2004; Manodori et al., 2006a; Manodori et al., 2006b).

L'interesse per quanto riguarda la frazione fine (PM_{2.5}) si è sviluppato nel corso degli ultimi anni a seguito dell'entrata in vigore della normativa europea 2008/50/CE con studi che hanno avuto come obiettivo principale la caratterizzazione della composizione chimica e delle possibili sorgenti (Squizzato, 2007; Prodi et al., 2009; Stortini et al., 2009).

Per quanto riguarda la componente ionica, nello studio di Prodi et al. (2009), è stato osservato che le concentrazioni di solfato e ammonio sono comparabili, sia in primavera che in inverno, con quelle misurate in altre città europee come Zurigo e Barcellona, ma più basse di quelle rilevate nella città di Milano. Per il nitrato le concentrazioni sono invece simili a quelle di una zona di background di Milano. Le forme principali solubili sono il solfato e il nitrato di ammonio. Elevate concentrazioni di nitrato (in media 6.1 µg m⁻³) sono state determinate in campioni prelevati durante la notte ed in inverno, a causa delle elevate concentrazioni di NO_x e della maggiore stabilità del nitrato a basse temperature. La concentrazione media di solfato non varia tra il periodo estivo e quello primaverile (rispettivamente 3.3 µg m⁻³, 4.4 µg m⁻³), probabilmente legata al fatto che esiste un accumulo di solfato a scala regionale che predomina sulla produzione fotochimica locale. Per quanto riguarda la componente naturale, il solfato di origine marina che deriva dall'ossidazione del dimetilsulfide (DMS) rappresenta circa il 10% e non è quindi trascurabile mentre il contributo dell'aerosol marino stimato a partire dalle concentrazioni di Na è molto basso. Tra i composti organici solubili, il contributo maggiore è dato dall'acido ossalico che ne rappresenta circa il 55%.

Riguardo le concentrazioni elementari, alcuni elementi presentano concentrazioni più basse rispetto ad altre città italiane (Pb, Fe, Mn) mentre altri raggiungono livelli simili (Zn, Ni) o maggiori (Cr). La presenza di piombo in aria è stata ricondotta al traffico veicolare come anche per il Fe e il Mn, mentre le alte concentrazioni di Cr sono state associate alle attività industriali ed in particolare all'incenerimento dei rifiuti.

Le principali sorgenti identificate sono il traffico, i processi di combustione (V, Ni), i processi industriali di produzione del vetro (As, Se, Cd) e la risospensione di materiale crostale (K, Fe, Mn). Tali sorgenti sono comuni a più siti di misura all'interno dell'aria di Venezia, tra cui Parco della Bissuola (centro urbano di Mestre), Malcontenta (limitrofa a Porto Marghera), Isola di Sacca San Biagio e Isola della Giudecca (centro storico di Venezia) (Squizzato, 2007; Stortini et al., 2009). Inoltre, e' stato osservato come il PM sia omogeneamente distribuito nell'area di studio (ARPAV, 2006) come anche alcuni elementi (V, Sb, Pb) (Squizzato, 2007).

2.4 Stazioni di campionamento

La campagna di misura è stata effettuata in tre diverse stazioni dell'area veneziana che rappresentano differenti scenari emissivi e condizioni ambientali :

- Punta Sabbioni, Faro;
- Mestre - Via Lissa;
- Malcontenta – Via Lago di Garda.

La stazione di Punta Sabbioni è stata collocata presso il faro posto all'estremità della bocca di porto del Lido. Il campionatore è stato posto al secondo piano della struttura ad un'altezza di circa 10 m. Tale stazione è stata considerata di tipo costiero e di background semi-rurale secondo la normativa europea poiché non direttamente influenzata da agglomerati urbani o siti industriali e collocata sopravvento rispetto alle maggiori sorgenti di emissione (CE, 2008). Nella zona sussiste comunque una pressione antropica legata alle attività di tipo agricolo, prevalentemente ortofrutticole, che caratterizzano il litorale del Cavallino-Treporti, al traffico veicolare, prevalentemente nel periodo estivo per l'accesso alla spiaggia e ai numerosi campeggi, e al traffico navale, la bocca di porto è infatti il punto di accesso delle navi da crociera e dei traghetti diretti a Venezia.

Via Lissa è una stazione di background urbano appartenente alla rete regionale di controllo della qualità dell'aria (ARPAV, 2010), posta nelle vicinanze della

Tangenziale di Mestre e della strada comunale Via Miranese ma ad una distanza maggiore di 50 m (Cavalcavia della Giustizia). E' quindi interessata prevalentemente da emissioni veicolari, sia di traffico leggero che pesante. Inoltre la stazione è posta a ridosso della stazione ferroviaria di Mestre.

La stazione di Malcontenta (Via Lago di Garda) è una stazione industriale suburbana appartenente alla rete provinciale di controllo di qualità dell'aria (ARPAV, 2010), situata sottovento all'area industriale di Porto Marghera, rispetto alla direzione prevalente dei venti (NE) viene considerata un sito di ricaduta delle emissioni industriali. Inoltre, dista poche centinaia di metri dalla strada statale n. 309 "Romea" che fa parte della strada europea E55 e collega Mestre a Ravenna.

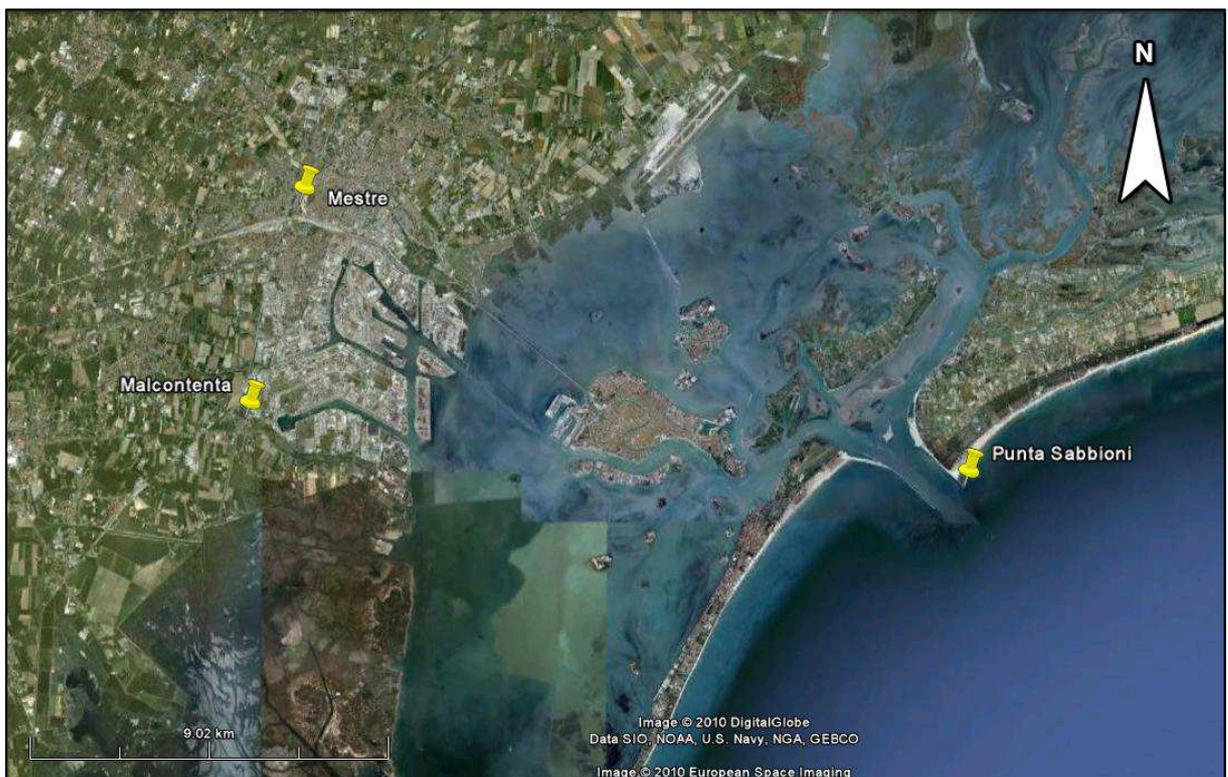


Figura 2.15. Localizzazione delle stazioni di misura all'interno dell'area di indagine.

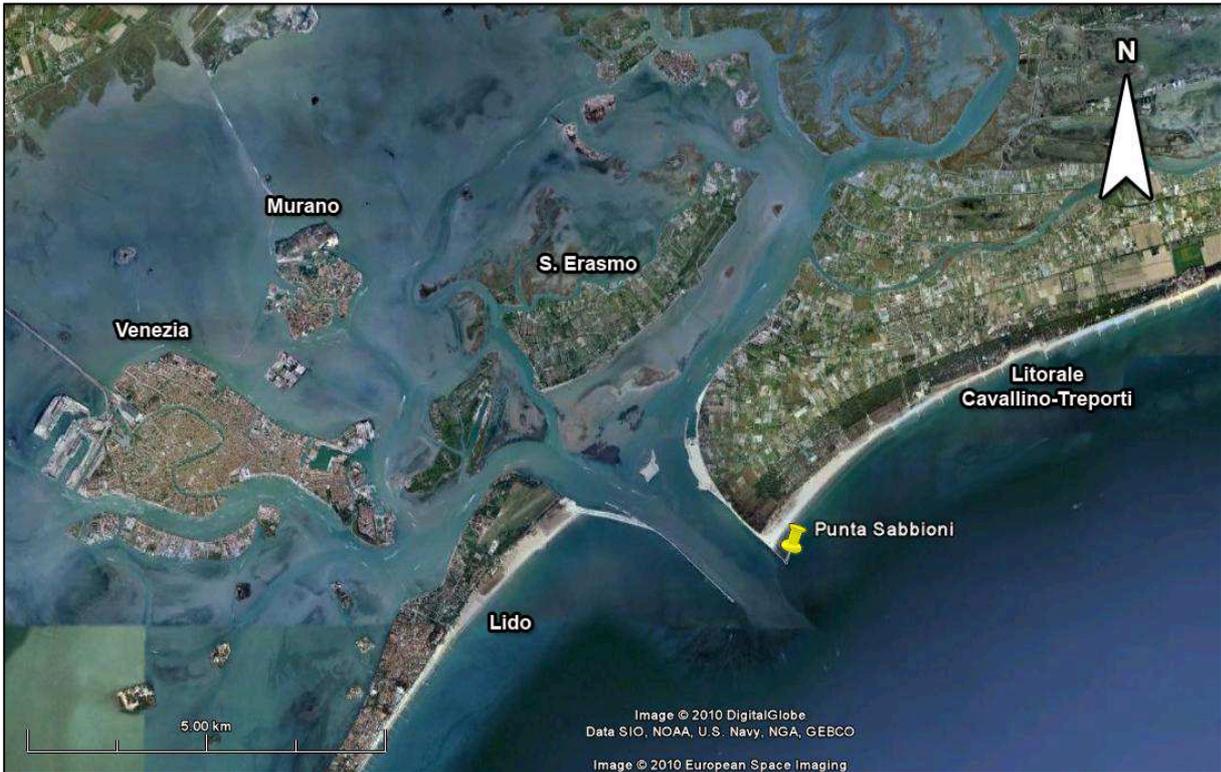


Figura 2.16. Stazione di Punta Sabbioni.

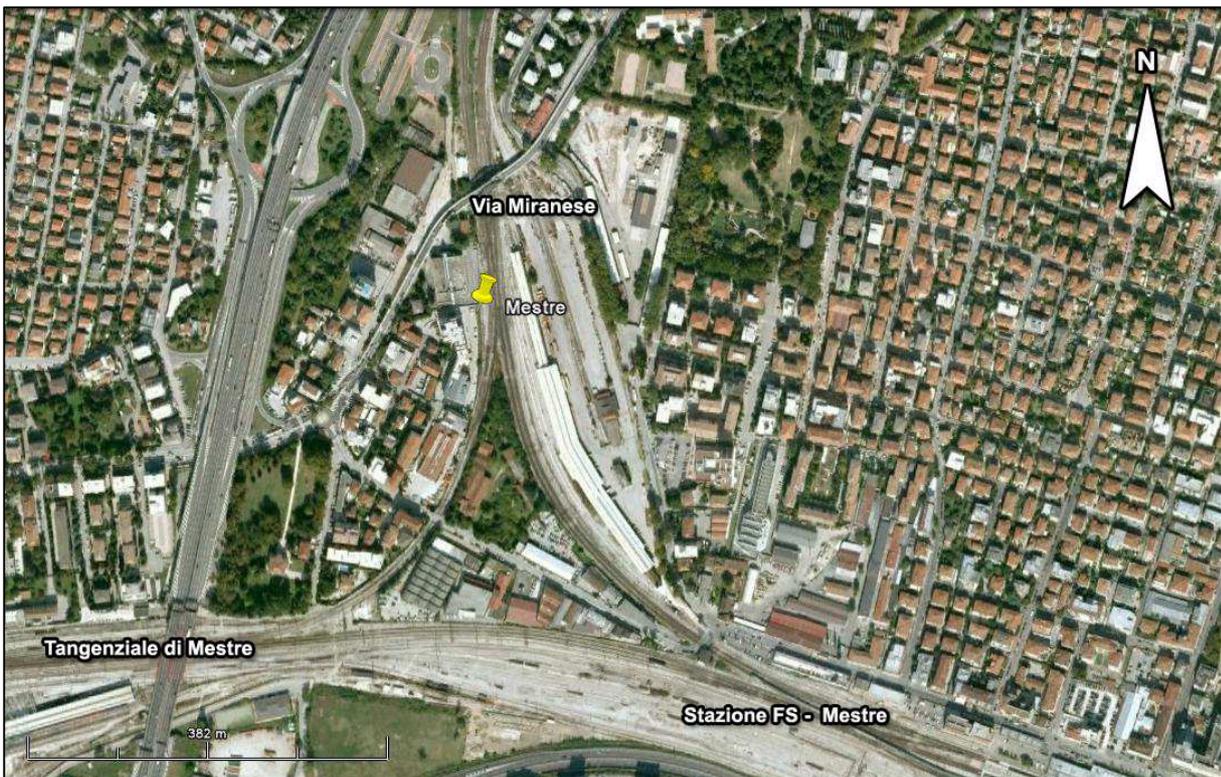


Figura 2.17. Stazione di Mestre, Via Lissa.



Figura 2.18. Stazione di Malcontenta, Via Lago di Garda.

3. INQUADRAMENTO METEOROLOGICO

In Europa, le basse velocità del vento e la stabilità atmosferica sono i fattori chiave che portano ad avere episodi di inquinamento elevato. Inoltre il trasporto di materiale particolato a lunga distanza può influenzare la qualità dell'aria, sia nelle aree urbane che rurali.

Le concentrazioni di particolato atmosferico registrate in un determinato sito variano seguendo scale temporali che vanno da pochi minuti a giorni. Questa variabilità quindi può essere legata sia a processi a carattere locale che alla storia delle masse d'aria che arrivano nel punto di campionamento (Salvador et al., 2008). Per questa ragione è importante conoscere le condizioni meteorologiche locali, attraverso i parametri che più influenzano i processi di formazione, rimozione e dispersione del particolato e delle sue componenti (temperatura, umidità e velocità del vento), e identificare la provenienza delle masse d'aria che raggiungono il sito di misura portando con esse emissioni caratteristiche della loro provenienza.

Per ciascun periodo di indagine è stata quindi effettuata una caratterizzazione delle condizioni meteorologiche utilizzando i seguenti parametri: velocità del vento, precipitazioni, pressione, radiazione solare incidente, temperatura e umidità relativa. Sono state inoltre calcolate le rose dei venti e le retrotraiettorie delle masse d'aria.

3.1 Condizioni meteorologiche medie

Le condizioni meteorologiche medie prevalenti nell'area urbana di Venezia, tra il 1975 e il 2009, sono state caratterizzate mediante i dati storici registrati presso le postazioni meteorologiche di Ente Zona Industriale. Nell'area presa in esame, prevalgono le seguenti condizioni meteorologiche medie annuali:

- direzione prevalente del vento da NNE e NE;
- velocità del vento non elevate (in prevalenza $2-4 \text{ m s}^{-1}$);
- prevalenza della classe di stabilità debole (E), seguita dalla condizione di neutralità (D) e di stabilità moderata (F), tali condizioni, mediamente, non favoriscono la dispersione degli inquinanti nell'atmosfera;
- temperatura media dell'anno tipo a 10 m s.l.m. più elevata nel mese di luglio e minima nel mese di gennaio;

- precipitazioni piovose medie dell'anno tipo con due massimi, uno primaverile avanzato (maggio/giugno) ed uno autunnale (ottobre), con un minimo invernale nel mese di febbraio (ARPAV, 2010).

3.2 Descrizione dell'anno 2009 e dei periodi di campionamento

L'anno 2009 ha presentato, soprattutto nei mesi invernali (gennaio, febbraio e dicembre) e negli altri mesi critici per il ristagno di polveri sottili (marzo, ottobre, novembre) un maggior numero di giorni piovosi. L'andamento della precipitazione totale mensile, durante l'anno 2009, si è discostato in modo significativo dall'anno tipo, in particolare nei mesi di maggio, luglio e agosto 2009, risultati essere molto meno piovosi. Nel dettaglio, gennaio e novembre risultano più piovosi rispetto a tutte le serie di riferimento, ottobre più o ugualmente piovoso, febbraio più piovoso rispetto alla serie climatologica e al 2008, marzo e dicembre più piovosi della serie climatologica, ma meno piovosi del 2008 (ARPAV, 2010).

Per la caratterizzazione delle condizioni meteo-climatiche durante i periodi di campionamento sono stati considerati i seguenti parametri:

- Velocità (m s^{-1}) e direzione del vento
- Precipitazioni (mm)
- Pressione atmosferica (mbar)
- Radiazione solare incidente (W m^{-2})
- Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
- Umidità relativa (%)

I dati utilizzati sono stati rilevati presso la stazione 5 (temperatura, direzione e velocità del vento a 10 m s.l.m.) e la stazione 23 (radiazione solare incidente, precipitazioni, umidità relativa, pressione a 6 m s.l.m.) dell'Ente della Zona Industriale di Porto Marghera (E.Z.I.) e presso la stazione agrometeorologica di Cavallino-Treporti gestita da ARPAV- Centro Meteorologico di Teolo (C.T.) (temperatura, direzione e velocità del vento, radiazione solare incidente, precipitazioni, umidità relativa, pressione a 1 m s.l.m.) presa come rappresentativa di Punta Sabbioni.

Tabella 3.1. Valori medi per velocità del vento (V.V.), pressione (P), temperatura (T) e umidità relativa (U.R.) e il massimo di precipitazioni e radiazione solare incidente (R.S.I) per i singoli periodi di indagine (C.T. – Cavallino Treporti, E.Z.I. – Stazione 5 Ente della Zona Industriale).

		V.V. (m s ⁻¹)	Precipitazioni Max (mm)	P (mbar)	R.S.I Max (W m ⁻²)	T (°C)	U.R. (%)
Primavera	C.T.	1.8	8	1013	797	9	82
	E.Z.I.	2.9	5	1011	673	11	79
Estate	C.T.	1.5	11	1014	910	23	79
	E.Z.I.	2.7	30	1011	845	24	75
Autunno	C.T.	1.6	4	1016	664	16	80
	E.Z.I.	2.2	35	1015	596	17	77
Inverno	C.T.	1.7	6	1010	434	3	89
	E.Z.I.	2.0	6	1009	378	4	86

In tabella 3.1 si riportano i valori medi per velocità del vento (V.V.), pressione (P), temperatura (T) e umidità relativa (U.R.) e il massimo di precipitazioni e radiazione solare incidente (R.S.I.) per i singoli periodi di indagine. I grafici riportati nelle figura 3.1, 3.2, 3.3, e 3.4 mostrano invece, le variazioni dei principali parametri meteo climatici nelle due stazioni considerate. Come si nota non sono presenti differenze significative tra le due stazioni se non in termini di precipitazioni e di velocità del vento. La stazione di Cavallino-Treporti mostra in generale minori precipitazioni, velocità del vento inferiori e percentuali maggiori di calma anemometrica (velocità del vento < 0.5 m s⁻¹) rispetto a quelle rilevate presso la stazione 5 dell'Ente della Zona Industriale di Porto Marghera. Le direzione prevalenti dei venti sono invece simili tra loro (figura 3.5 e 3.6).

Il periodo primaverile (26 febbraio-3 aprile 2009) ed invernale (22 dicembre 2009-31 gennaio 2010) sono caratterizzati da maggiori precipitazioni rispetto al periodo estivo (11 giugno-16 luglio 2009) ed autunnale (20 settembre-31 ottobre 2009). In accordo con i maggiori eventi piovosi, si può osservare come questi periodi siano caratterizzati da una maggiore variabilità in termini di pressione atmosferica. Inoltre in corrispondenza degli abbassamenti di pressione si può notare un aumento della velocità del vento.

Per quanto riguarda l'umidità relativa, questa è mediamente simile nei quattro periodi anche se il periodo estivo è caratterizzato da una minore variabilità.

Confrontando la rosa dell'anno 2009 in entrambe le stazioni con la rosa calcolata sui giorni di campionamento si può notare come i periodi selezionati siano nell'insieme effettivamente rappresentativi dell'intero anno. Ogni periodo è inoltre caratterizzato

da differenti condizioni meteorologiche, non solo in termini di temperatura e radiazione solare incidente, le quali variano stagionalmente, ma anche in termini di circolazione atmosferica locale. Le rose calcolate per ciascun periodo di indagine mostrano infatti diversi regimi di vento per quanto riguarda la direzione prevalente. Se la velocità media è pressoché costante, la direzione prevalente invece varia a seconda del periodo dell'anno considerato. In particolare il periodo primaverile è caratterizzato da vento con velocità media di 1.8 m s^{-1} e 2.9 m s^{-1} rispettivamente a C.T. e E.Z.I. La direzione prevalente del vento è NNE (15% C.T., 19% E.Z.I.) ma con frequenza meno elevata rispetto al periodo autunnale (18% C.T., 23% E.Z.I.) ed invernale (23% C.T., 32% E.Z.I.). Inoltre in quest'ultimi sono frequenti anche i venti da NE nella stazione di Cavallino-Treporti (17% in autunno e in inverno) e da N nella stazione dell'Ente della Zona Industriale di Porto Marghera (15% in autunno e 13% in inverno).

Caratteristiche sono le rose dei venti calcolate per il periodo estivo dove è evidente l'instaurarsi del regime di brezze. La brezza di mare è un vento diurno che spira nelle zone costiere dal mare verso terra, in questo caso con direzione SE-ESE. È causato dal minimo depressionario che si forma sopra la terraferma a causa del diverso calore specifico. L'acqua ha un maggiore calore rispetto al terreno, per cui si riscalda e si raffredda più lentamente rispetto al suolo che, invece, tende a cedere il calore all'aria con una maggiore velocità di scambio. Il terreno, quindi, di giorno si scalda, e riscalda l'aria che lo sovrasta e questa tende ad innalzarsi. Questo comporta un abbassamento della pressione al livello della superficie terrestre, di conseguenza l'aria che si trova sopra la superficie del mare, più fresca e in una zona a pressione maggiore si sposta quindi verso la debole depressione generatasi sopra la terraferma inducendo un vento debole. Durante la notte la situazione si inverte. Il terreno si raffredda più velocemente del mare: la zona di bassa pressione si sviluppa quindi sopra l'acqua. Questa situazione genera un vento dalla terraferma verso il mare, detta brezza di terra, con direzione NNE-NE.

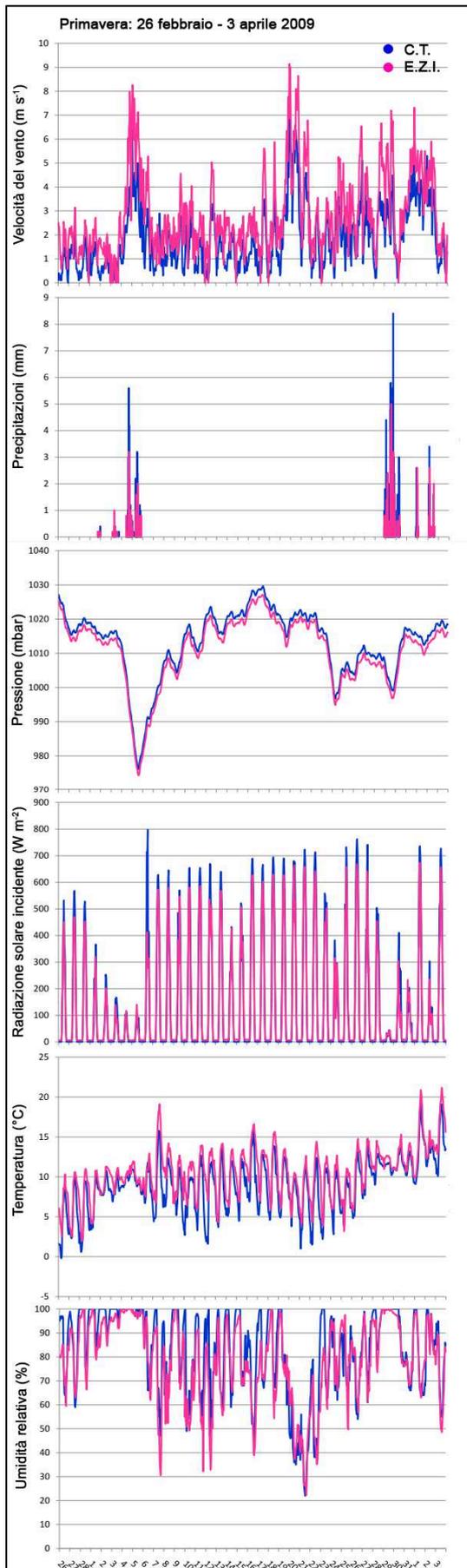


Figura 3.1. Andamento dei parametri meteo climatici: primavera.

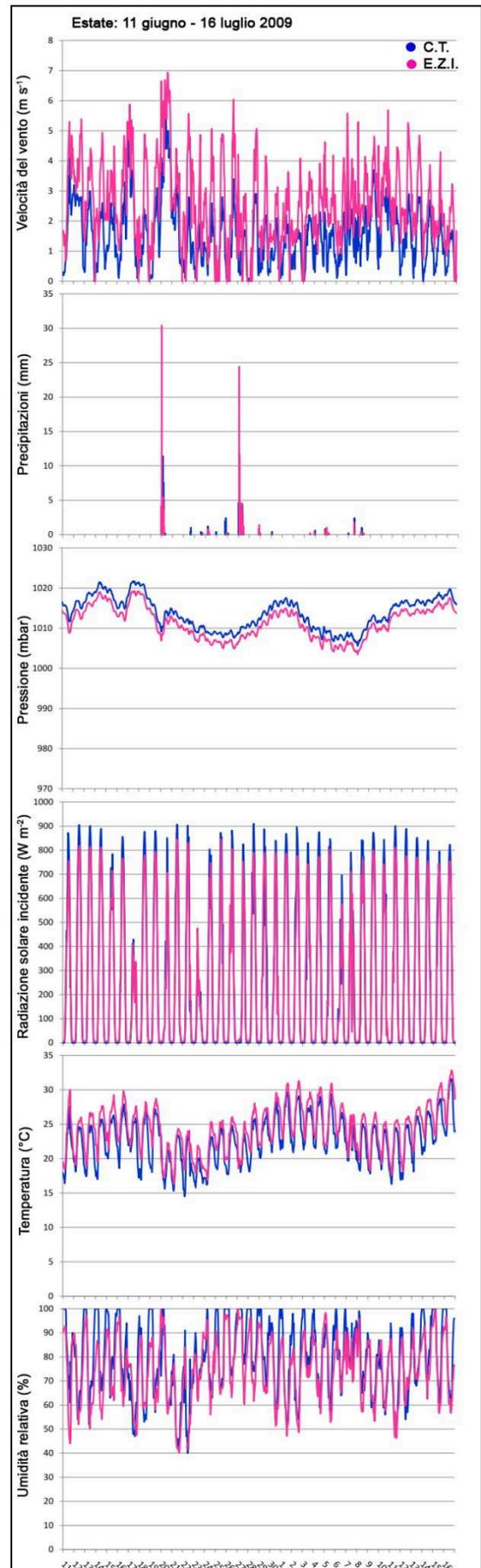


Figura 3.2. Andamento dei parametri meteo climatici: estate.

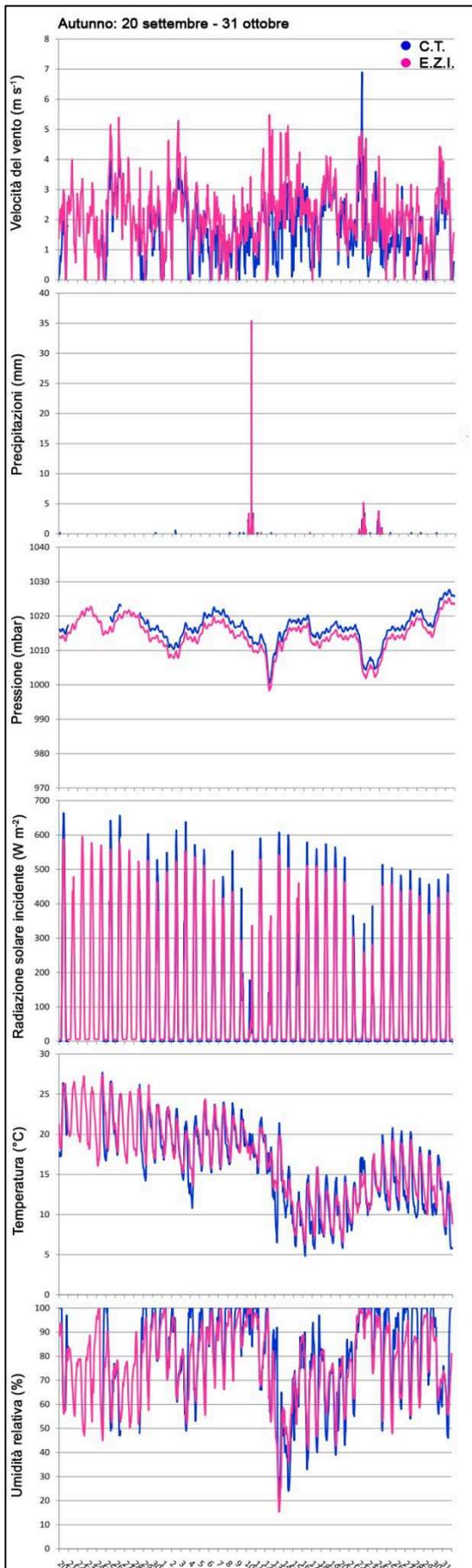


Figura 3.3. Andamento dei parametri meteo climatici: autunno.

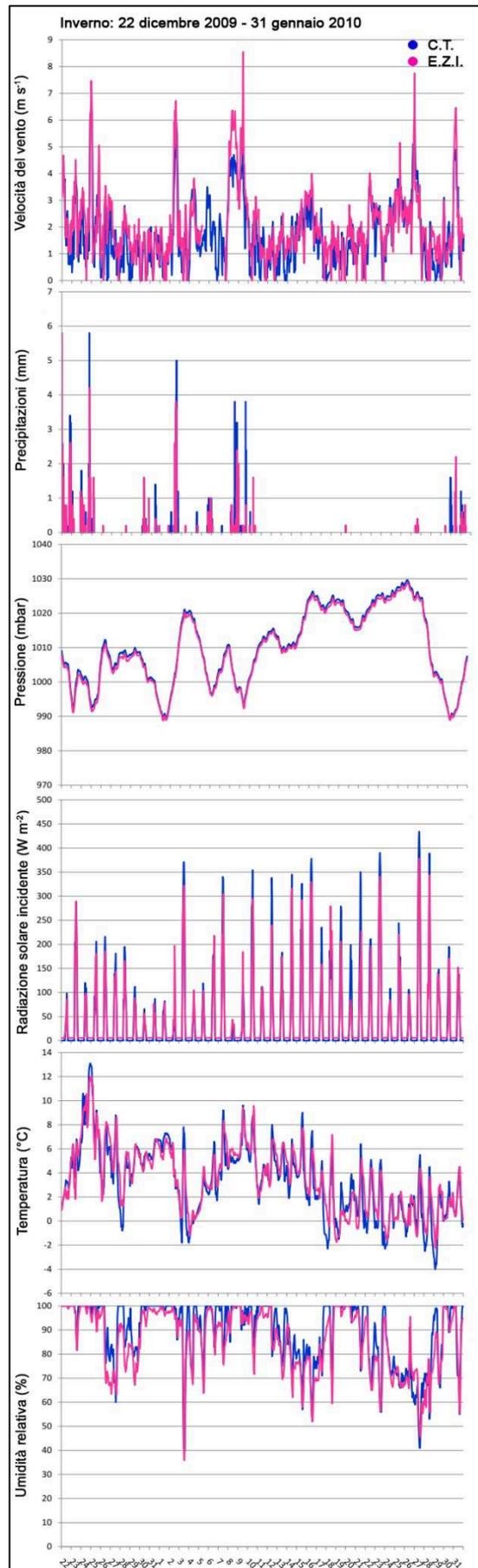


Figura 3.4. Andamento dei parametri meteo climatici: inverno.

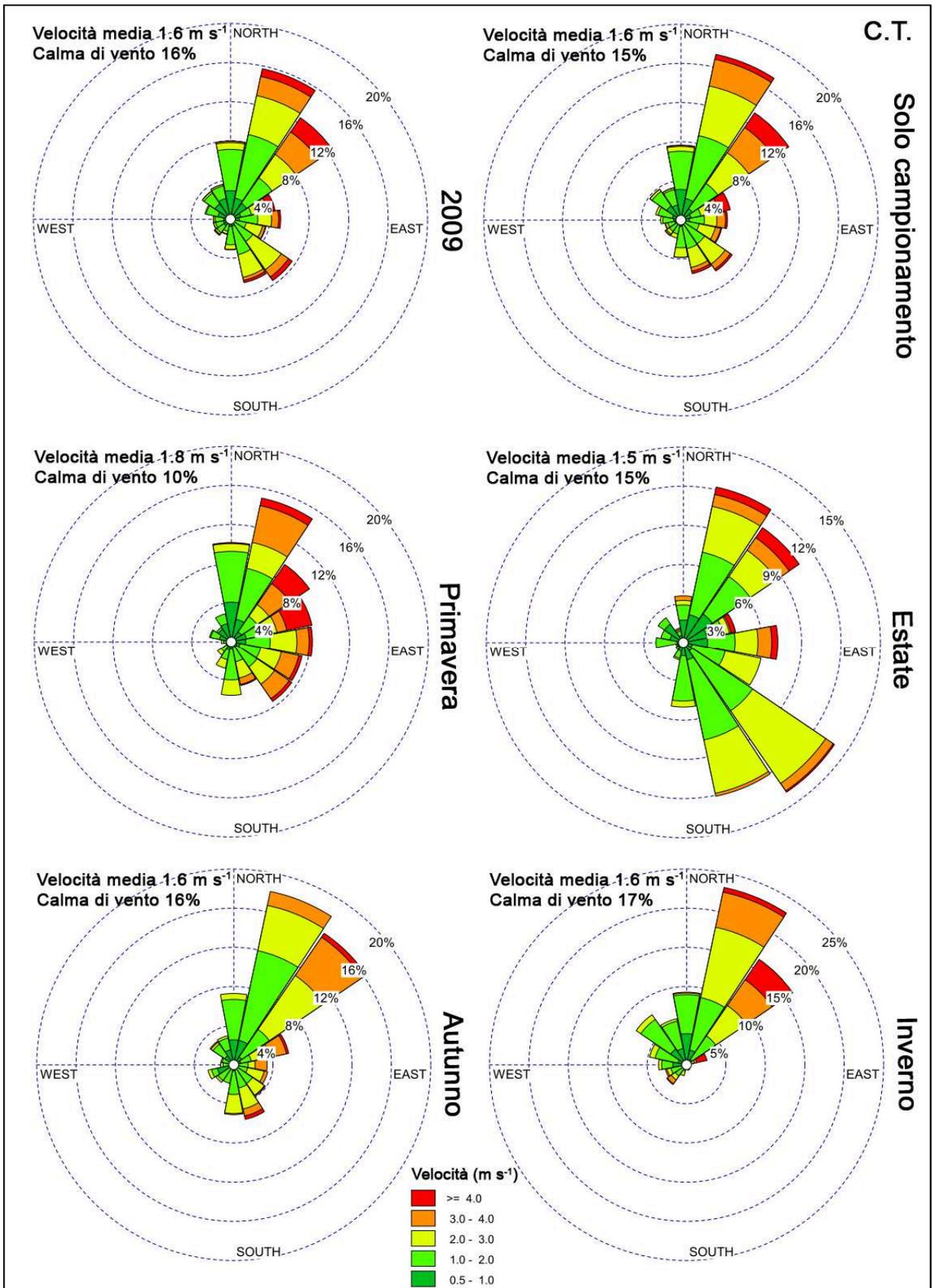


Figura 3.5. Rose dei venti ottenute dall'elaborazione dei dati relative alla stazione agrometeorologica di Cavallino-Treporti (ARPAV-Centro Meteorologico di Teolo).

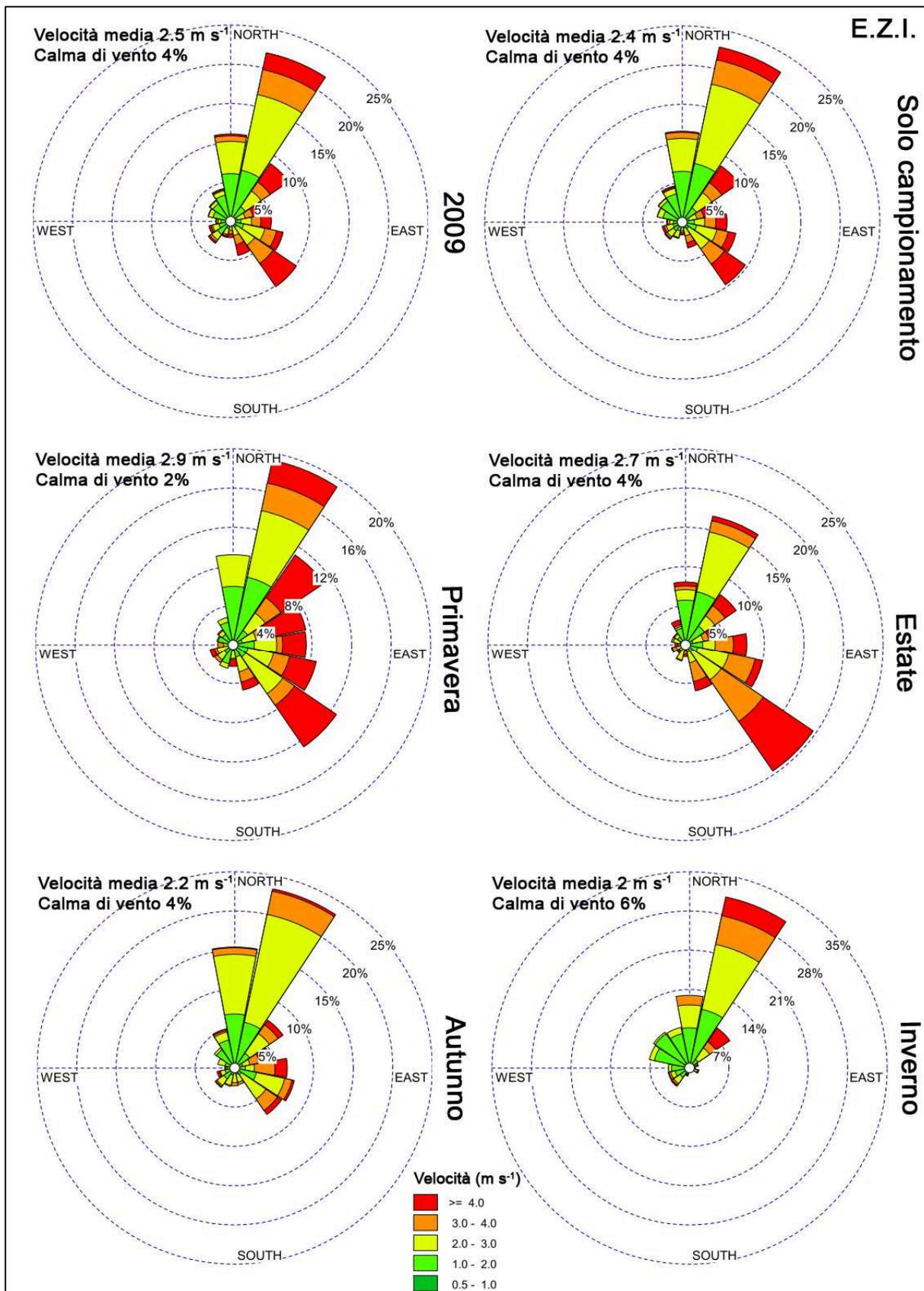


Figura 3.6. Rose dei venti ottenute dall'elaborazione dei dati relative alla stazione 5 dell'Ente della Zona Industriale di Porto Marghera.

3.3 Stima della provenienza delle masse d'aria

Uno dei fattori esterni che contribuiscono alle fluttuazioni nei livelli dell'aerosol è il passaggio di masse d'aria che hanno attraversato regioni differenti nei giorni immediatamente precedenti al campionamento, caricandosi delle emissioni caratteristiche di quelle aree. Questi carichi di aerosol vengono comunemente considerati come trasporti a lunga distanza (*long range transport*).

Per identificare le differenti regioni che una massa d'aria attraversa prima di raggiungere il sito di campionamento e quindi per individuare eventuali processi di trasporto degli inquinanti a lunga distanza risulta utile il calcolo delle retro-traiettorie (*back-trajectories*).

Per il calcolo è stato utilizzato il modello HYSPLIT vs. 4.9 (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) (Rolph, 2011; Draxler e Rolph, 2011) fornito dalla NOAA/ARL (National Oceanic and Atmospheric Administration/Air Resources Laboratory) e disponibile in rete (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). I dati meteorologici utilizzati appartengono al sistema GDAS1 (Global Data Assimilation System). Come altezza di partenza è stata utilizzata l'altezza di mescolamento (H_{mix}) calcolata mediante l'utilizzo di due specifici modelli meteorologici: MINERVE (Aria Technologies, 2001) e SURFPRO (Arianet, 2005).

In questo studio sono state calcolate le retro-traiettorie per ciascun giorno di campionamento per le 96 ore precedenti al giorno stesso (4 giorni), con arrivo alle ore 12:00 e utilizzando l'opzione della velocità verticale con l'ipotesi cinematica. Solitamente la scala temporale per il calcolo varia da 3 a 5 giorni. Questo generalmente rappresenta un compromesso tra avere il tempo necessario per descrivere il trasporto a lunga distanza e avere sufficiente accuratezza nella descrizione della traiettoria, la quale decresce all'aumentare dei giorni considerati (Stohl, 1998). Come stazione di riferimento, ossia come punto di arrivo delle traiettorie, è stata scelta quella di Malcontenta.

Il modello permette inoltre di effettuare un'analisi dei cluster per classificare le diverse traiettorie in gruppi, in base alle regioni che attraversano prima di arrivare nell'area di studio (Draxler et al., 2009). Sulla base della varianza spaziale sono stati individuati 7 gruppi di retro-traiettorie cui è associata la percentuale di frequenza nel periodo di campionamento, rappresentate in figura 3.7:

- Nord Europa, 4%
- Europa Centrale, 19%

- Area mediterranea, 7%
- Pianura Padana, 40%
- Europa Occidentale, 5%
- Europa Nord Occidentale, 19%
- Area atlantica, 6%

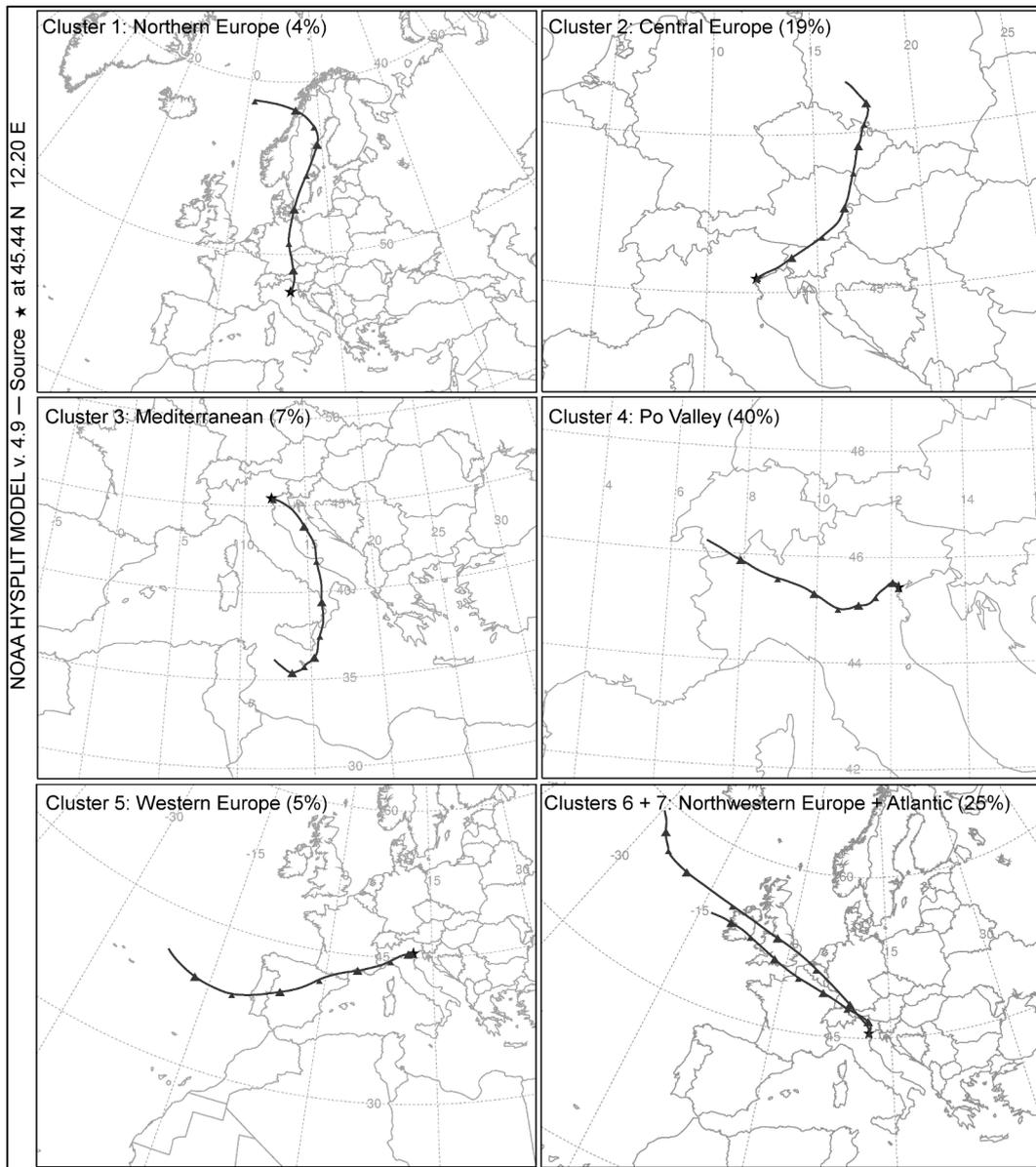


Figura 3.7. Gruppi di retro-traiettorie individuate mediante il modello Hysplit.

4. CAMPIONAMENTO ED ANALISI DEI CAMPIONI

Il campionamento delle particelle aerodisperse nell'atmosfera viene eseguito per rispondere a diversi quesiti tra i quali determinare la conformità con gli standard di qualità dell'aria; valutare l'estensione e le cause delle deposizioni e della riduzione della visibilità; migliorare le conoscenze delle proprietà chimico fisiche dell'inquinamento atmosferico; attribuire i vari costituenti chimici del materiale particolato aerodisperso alle loro sorgenti emissive (Marconi, 2003).

A seconda dell'obiettivo posto, sia esso la valutazione di standard di qualità dell'aria, o degli effetti sulla salute umana o sugli ecosistemi, è necessario selezionare la miglior metodologia di campionamento e la miglior metodologia analitica.

I requisiti generali necessari a soddisfare tutti gli obiettivi del campionamento dell'aerosol atmosferico sono: l'efficienza del campionamento, la selezione di ben definite frazioni dimensionali; mezzi filtranti compatibili con i metodi di analisi scelti; volumi di aria campionata stabili e in grado di fornire un deposito sufficiente per le analisi desiderate (senza intasamento del filtro); superfici di campionamento che non reagiscano con le specie da misurare; costi accettabili della strumentazione, operante con procedure pratiche semplici. Nella realtà non esiste un unico sistema di campionamento che soddisfi ad un tempo tutte le necessità ed è inoltre molto difficile misurare e caratterizzare le particelle aerodisperse nell'atmosfera.

In questo studio è stato scelto il $PM_{2.5}$ come frazione di interesse. La scelta di questa frazione è dipesa principalmente da due considerazioni: (i) approfondire lo studio della distribuzione e della composizione chimica del $PM_{2.5}$ nell'area veneziana in seguito all'emanazione della direttiva europea 2008/50/CE (CE, 2008); (ii) selezionare la frazione nella quale si presenta il particolato secondario inorganico poiché le particelle di solfato e di nitrato presentano dimensioni inferiori a $2.5 \mu m$ con mode di $0.5 \mu m$ (Erisman e Schaap, 2004).

Il metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del $PM_{2.5}$ è descritto nella norma UNI EN 14907:2005 "Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato di misurazione gravimetrico per la determinazione della frazione massica $PM_{2.5}$ del particolato in sospensione".

4.1 Scelta del mezzo filtrante e *artefatti* di campionamento

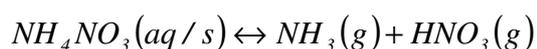
La scelta del mezzo filtrante rappresenta un compromesso fra le seguenti esigenze:

- efficienza di filtrazione elevata per particelle submicroniche;
- perdita di carico ridotta sul mezzo filtrante durante il campionamento;
- minimizzazione degli artefatti nella fase di campionamento (cattura di gas da parte del mezzo filtrante, evaporazione di sostanze volatili);
- bianchi idonei all'analisi chimica dei composti che costituiscono il campione di PM_{2.5}.

Il giusto compromesso tra queste esigenze è stato raggiunto mediante l'utilizzo di filtri in fibra di quarzo (Whatman, QM-A, Ø 47 mm). Tale tipologia di filtri è tra quelle consigliate dalla norma UNI EN 14907:2005 poiché presenta un'elevata efficienza di filtrazione ($\geq 99.5\%$) (Ziemacki, 2003), una ridotta perdita di carico e bianchi idonei all'analisi chimica soprattutto per quanto riguarda la determinazione della componente ionica solubile in acqua.

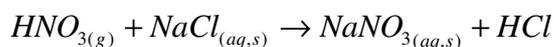
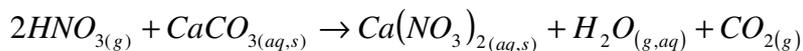
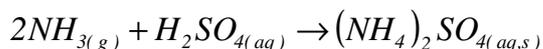
In determinate condizioni ambientali (temperatura e umidità) possono però presentarsi degli artefatti legati all'interazione tra le particelle raccolte, all'interazione tra gas e particelle, alla cattura di gas da parte del filtro o all'evaporazione di sostanza volatili e semivolatili. Tali interazioni possono modificare la composizione delle particelle raccolte. In funzione della composizione dell'aerosol, della temperatura e dell'umidità relativa, gli artefatti di campionamento per il nitrato e l'ammonio possono diventare significativi (Pathak et al., 2009).

Il prelievo di campioni contenenti nitrato di ammonio risulta essere problematico a causa della perdita per evaporazione del nitrato o per l'assorbimento di acido nitrico in fase gas. Infatti, mentre il solfato di ammonio è stabile nella fase condensata, il nitrato di ammonio è semivolatile ed esiste in un equilibrio di fase reversibile con acido nitrico in fase gas:

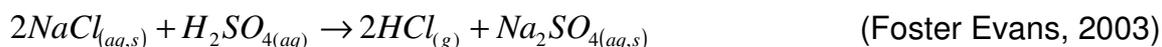
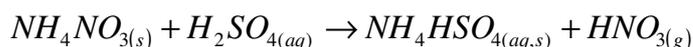


L'equilibrio dipende dalla temperatura e dall'umidità relativa, quindi nei periodi caldi la concentrazione di acido nitrico attesa sarà maggiore e in condizioni di elevata umidità relativa i precursori gassosi del nitrato di ammonio, acido nitrico e ammoniaca, possono dissolversi all'interno delle gocce di aerosol (Foster Evans, 2003; Fosco e Schmelting, 2007).

Gli artefatti possono generarsi dall'interazione tra i gas e le particelle pre-raccolte, esempi di queste interferenze sono:



Le interazioni particella particella possono altresì portare alla perdita di alcune specie di interesse. Esempi di queste reazioni sono.



In estate solitamente la concentrazione di nitrato è generalmente inferiore a quella invernale. Ciò può essere legato alla formazione o meno di aerosol nitrato oppure può essere dovuto all'evaporazione durante il prelievo dei campioni del nitrato d'ammonio. La volatilizzazione dipende, oltre che dalle condizioni ambientali, dal tipo di filtro utilizzato. L'evaporazione porta a sottostimare le concentrazioni di nitrato, come dimostrano alcune misurazioni effettuate a livello di Pianura Padana nel progetto INTERCOMP98 (Schaap et al., 2004).

L'effettiva concentrazione di nitrato può altresì essere sovrastimata a causa dell'assorbimento di acido nitrico e di acido nitroso in fase gas, soprattutto nei filtri in nitrato di cellulosa.

E' stato accertato che la perdita di nitrato di ammonio su filtri in Teflon e in fibra di quarzo è sostanziale solo quando le temperature superano i 20 °C durante la campagna di misura. Nei filtri in fibra di quarzo si ha un'elevata evaporazione per temperature superiori ai 25°C e una captazione totale sotto i 20°C. Tra i 20°C e i 25°C la capacità di trattenere il nitrato è in media del 50%. Dunque, la perdita di ammonio nitrato durante le 24 ore di campionamento non è solo in funzione delle condizioni ambientali e dello strumento di campionamento ma anche della strategia di campionamento e quindi della scelta del mezzo filtrante e del momento della giornata in cui il cambio del filtro viene effettuato (Schaap et al., 2004).

Nonostante gli artefatti di campionamento possano influenzare significativamente la massa di PM, l'indicazione data all'interno della norma UNI EN 14907:2005 è che vengano considerati zero per convenzione (Bernardoni, 2008).

4.2 Strategia di campionamento

La campagna di raccolta dei campioni di particolato atmosferico ($PM_{2.5}$) è iniziata nel mese di gennaio 2009 e si è conclusa nel mese di gennaio 2010.

La raccolta dei campioni e la successiva determinazione della massa di particolato è stata effettuata secondo la normativa 2008/50/CE, recepita a livello nazionale dal D.Lgs n. 155 del 13 agosto 2010.

I campioni sono stati quindi raccolti su filtri preconditionati e il campionamento è stato organizzato in cicli giornalieri da 24 ore (inizio 0:05 , fine 23:55 UTC), con flusso pari a 38.33 L min^{-1} , ovvero $2.3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Il condizionamento dei filtri pre e post campionamento è stato effettuato in stanza condizionata con temperatura e umidità costante, presso ARPAV (Agenzia Regionale Protezione dell'Ambiente del Veneto), Dipartimento Provinciale di Venezia e Dipartimento Provinciale di Padova. Una volta raccolti i filtri sono stati conservati in congelatore a -18°C fino all'analisi.

Gli strumenti utilizzati per la raccolta sono dei campionatori a basso volume (Low Volume Sampler – LVS) della ditta Zambelli (stazioni di Malcontenta e Via Lissa) e della ditta Tecora (stazione di Punta Sabbioni), con testa selezionatrice per $PM_{2.5}$, che garantisce un'efficienza di taglio del 50% al volume di campionamento utilizzato. In contemporanea sono stati raccolti anche i campioni destinati all'analisi della componente organica mediante campionatori HYDRA Dual Sampler (FAI Instruments).

4.3 Determinazione della concentrazione di $PM_{2.5}$

La massa di particolato è stata determinata secondo normativa UNI EN 14907 per via gravimetrica, come differenza tra la massa del filtro campionato e la massa del filtro non campionato. Le operazioni di pesatura sono state effettuate con bilancia automatica Sartorius Climatic Cabinet con precisione $1 \mu\text{g}$. Il controllo della qualità della pesata è stato effettuato mediante una massa di controllo, per valutare invece la variabilità della pesata, legata alle diverse condizioni di temperatura e umidità fra il momento della pesata del filtro bianco e quello del filtro campionato, sono stati utilizzati dei filtri bianchi di controllo, chiamati filtri spia.

Per la determinazione della concentrazione di particolato è stato utilizzato il volume attuale.

4.4 Trattamento dei campioni per le determinazioni analitiche

I campioni selezionati sono stati trattati al fine di determinarne la composizione chimica inorganica in termini di ioni solubili in acqua e di elementi.

Ciascun campione è stato quindi diviso in due parti mediante forbici con lame in ceramica. Il filtro intero e le due parti tagliate sono state pesate per determinare il rapporto sul filtro intero in modo da poter correttamente risalire alla concentrazione iniziale. Una parte è stata destinata all'analisi in cromatografia ionica per la determinazione degli ioni solubili, l'altra parte invece è stata analizzata mediante ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) e ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) per la determinazione della composizione elementare.

4.4.1 Dissoluzione della componente solubile per analisi in cromatografia ionica

L'estrazione o dissoluzione della frazione solubile in acqua è stata effettuata mediante aggiunta di 15 ml di acqua MilliQ[®] (resistività 18 MΩ cm) al campione e successivo bagno ad ultrasuoni per 60 minuti. Una volta estratto il campione è stato conservato a 4 °C fino al momento dell'analisi.

4.4.2 Digestione acida dei campioni per analisi in ICP-OES e ICP-MS

La disgregazione dei campioni è stata effettuata mediante digestione acida in microonde (Microwave-Assisted Extration, MAE).

La digestione acida dei campioni di particolato atmosferico seguita da analisi in spettrometria ottica (ICP-OES) e di massa (ICP-MS) è una delle metodologie più usate per la determinazione della composizione elementare dei campioni di particolato atmosferico.

La scelta dei reagenti di digestione è essenziale per la misurazione della composizione elementare nei campioni di aerosol ed è uno dei passaggi critici della determinazione analitica (Karanasiou et al., 2005). Il particolato atmosferico include emissioni primarie di particelle metalliche e carboniose da processi di combustione e attività industriali; materiale crostale dai processi erosivi di rocce e suoli; inquinanti di origine secondaria come solfati, nitrati e aerosol organico (Pekney e Davidson,

2006). I reagenti scelti devono dissolvere il campione nel modo più completo possibile e mantenere stabili gli elementi in soluzione. In questo studio il metodo di digestione utilizzato prevede la digestione acida in microonde con HNO_3 , H_2O_2 , HF (4mL:1mL:0.3mL). L'utilizzo dell'acido nitrico (HNO_3) soddisfa i requisiti sopradescritti per diversi elementi ma non può dissolvere completamente i silicati e gli elementi inclusi nei materiali silicatici e quindi il filtro stesso in fibra di quarzo, è quindi necessaria l'aggiunta di acido fluoridrico. L'utilizzo di elevate quantità di acido fluoridrico (Mantovan et al., 2003; De Lazzari et al., 2004; Squizzato, 2007; Rampazzo et al., 2008b) porta sicuramente alla disgregazione completa del materiale silicatico ma senza considerarne la pericolosità e le difficoltà operative.

La miscela scelta, che prevede l'utilizzo di una quantità minima di HF, è stata utilizzata in numerosi studi, tra cui Pekney e Davidson (2005) e Karthikeyan et al. (2006) senza l'aggiunta di acido borico (H_3BO_3) per tamponare l'acido fluoridrico in eccesso. Pekney e Davidson hanno infatti dimostrato che per la digestione completa dei campioni di particolato su filtri in nitrato di cellulosa è necessaria una minima quantità di acido fluoridrico (0.2 - 0.5 mL) che non necessita dell'aggiunta dell'acido borico. Karthikeyan et al. (2006) applicano la stessa miscela anche ai filtri in fibra di quarzo, teflon e zeflour con recuperi del materiale certificato tra l'85% e il 110%.

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

Per la disgregazione vengono utilizzati contenitori chiusi in Teflon TFM (tetrafluoromethoxil), caricato al carbonio. Tale materiale è trasparente all'azione delle microonde, inerte all'azione degli acidi anche per temperature superiori a 230 °C e presenta un'elevata resistenza alle alte pressioni ed alla rottura.

Il digestore utilizzato per la disgregazione dei campioni è il modello Ethos 1600 della Milestone[®]. Ciascuna soluzione è stata poi portata a volume finale di 25 mL con acqua MilliQ[®] e trasferita in boccette in Teflon FEP (Fluorinated Ethylen Propilene), fornite dalla Nalgene[®]. Tutti gli acidi utilizzati sono suprapuri.

4.5 Analisi dei campioni in cromatografia ionica

4.5.1 Principi della cromatografia ionica

Gli ioni maggiori presenti nel $PM_{2.5}$ sono SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} e K^+ , principalmente in forma di $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 , $NaCl$, KCl , $CaCl_2$, e sono generalmente analizzati mediante cromatografia a scambio ionico.

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

Le principali componenti del cromatografo ionico sono:

- Fase stazionaria
- Fase mobile
- Soppressore
- Rivelatore

La fase stazionaria è costituita da una colonna in resina polimerica (miscela di stirene e divinilbenzene) su cui sono presenti gruppi funzionali sostituenti: per l'analisi dei cationi si hanno gruppi acidi (es. acido solfonico – $SO_3^-H^+$), mentre per l'analisi degli anioni gruppi basici (es. ammine quaternarie – $N(CH_3)_3^+OH^-$).

La fase mobile è costituita da una soluzione acquosa, con una certa concentrazione di composti ionici in grado di sostituirsi agli ioni analiti ai gruppi funzionali della fase stazionaria: per l'analisi dei cationi una soluzione acida (es. HCl o MSA), per l'analisi degli anioni una soluzione basica (es. $Na_2CO_3/NaHCO_3$).

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

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

conducibilità della soluzione è, quindi, direttamente proporzionale alla presenza e alla mobilità degli ioni in soluzione.

Gli ioni vengono identificati in base al tempo di ritenzione e quantificati in base al picco di conducibilità. La cromatografia ionica è auspicabile soprattutto per i campioni di particelle perché rivela diversi ioni con una sola analisi e ci si può avvalere di una piccola porzione del filtro per l'estrazione dato il basso limite di rilevabilità.

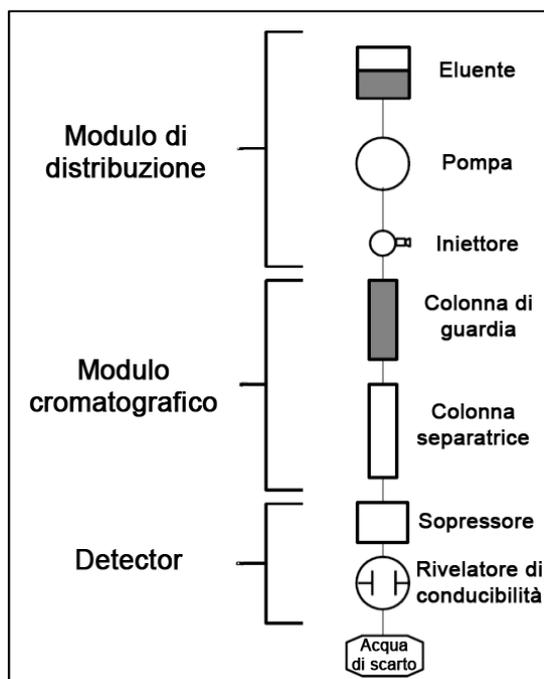


Figura 4.1. Rappresentazione schematica di un cromatografo ionico.

4.5.2 Determinazione della componente solubile

Le analisi sono state effettuate mediante cromatografo ionico Dionex 500. Per la determinazione degli anioni (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) la fase stazionaria è costituita da una colonna anionica AS14, preceduta da una colonna di guardia AG14. La fase mobile, in eluizione isocratica, è data da una soluzione tampone di ioni carbonato/bicarbonato ($Na_2CO_3 / NaHCO_3$) 3.5 mM in acqua MilliQ[®] (conducibilità 1.30 μS), con flusso di 1.2 mL min^{-1} e corrente di 100 mA.

Per la determinazione dei cationi (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) la fase stazionaria è costituita da una colonna CS12, preceduta da una colonna di guardia CG12A. La fase mobile, in eluizione isocratica, è una soluzione di acido solforico (H_2SO_4) 20 mN in acqua MilliQ[®] (conducibilità 1.30 μS), con flusso di 1 mL min^{-1} e corrente di 100 mA.

In tabella 1 e 2 sono riportate le specifiche tecniche delle colonne e colonne di guardia utilizzate.

Tabella 4.1. Specifiche tecniche per le colonne anioniche.

Tipo di colonna	Altezza	Ø	Ø delle particelle di riempimento	Capacità della colonna $\mu\text{eq colonna}^{-1}$	Gruppo funzionale
AS14	250 mm	4 mm	9 μm	65	Alchil ammonio quaternario
AG14	50 mm	4 mm	9 μm	13	Alchil ammonio quaternario

Tabella 4.2. Specifiche tecniche per le colonne cationiche.

Tipo di colonna	Altezza	Ø	Ø delle particelle di riempimento	Capacità della colonna $\mu\text{eq colonna}^{-1}$	Gruppo funzionale
CS12A	250 mm	4 mm	8 μm	5.6	Acido carbossilico/ fosforico
CG12A	50 mm	4 mm	8 μm	2.8	Acido carbossilico/ fosforico

4.6 Analisi dei campioni in spettrometria ottica e di massa

4.6.1 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

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

Lo strumento è costituito da 5 parti principali:

- Nebulizzatore;
- Spray chamber;
- Torcia al plasma;
- Coni sampler e skimmer;
- Spettrometro di massa.

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

- Desolvatazione: processo di separazione del solvente e scomposizione del campione in particelle microscopiche,
- Vaporizzazione: processo di decomposizione delle particelle in gas molecolare;
- Atomizzazione: dissociazione degli atomi;
- Ionizzazione: dissociazione degli ioni.

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

In questo studio si sono utilizzati i modelli ELAN 6100 (Perkin Elmer) e Agilent Agilent 7500i. Gli elementi analizzati in ICP-MS e le relative masse utilizzate sono riportati in tabella 4.3.

Tabella 4.3. Elementi analizzati in ICP-MS e relativo numero di massa.

Elemento	Numero di massa	Elemento	Numero di massa
V	51	As	75
Cr	52	Sr	88
Mn	55	Cd	111
Co	59	Sb	121
Ni	60	Ba	137
Cu	63	Pb	208
Zn	64		

4.6.2 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)

L'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer) è uno strumento largamente utilizzato per la determinazione delle concentrazioni elementari in campioni allo stato liquido. Le tecniche spettroscopiche sono basate sulla rivelazione della radiazione elettromagnetica emessa o assorbita dagli atomi e/o molecole del campione esaminato. Con la tecnica ICP-OES viene analizzato lo spettro elettromagnetico nella banda del visibile e UV emesso dal campione opportunamente eccitato per sondare la sua composizione elementare. Il campione liquido, trasportato dal gas-carrier inerte Ar, viene nebulizzato e flussato attraverso una torcia al plasma indotto a radiofrequenza dove subisce desolvatazione seguita da vaporizzazione, atomizzazione, eccitazione e ionizzazione degli elementi che lo compongono. Quando questi ultimi (atomi eccitati e ioni) ritornano ad un livello energetico inferiore o al loro "ground state" emettono una radiazione elettromagnetica caratteristica per ogni elemento; l'intensità della luce emessa a determinate lunghezze d'onda (λ) viene rivelata per determinare la concentrazione degli elementi di interesse. Questa sorgente di eccitazione termica permette la contemporanea eccitazione di tutti gli elementi contenuti nel campione con diverse transizioni energetiche. La luce policromatica emessa dal campione eccitato viene trasmessa attraverso un sistema ottico dove viene selezionata in funzione della lunghezza d'onda. Le intensità di ciascuna λ vengono infine convertite in segnali elettrici da un rivelatore CCD (Charge-Coupled device Detector).

Il modello utilizzato è stato l'Optima™ 5300 DV (Perkin-Elmer) caratterizzato da un sistema a doppio detector: il detector UV lavora ad una lunghezza d'onda compresa tra 165 e 403 nm, mentre il detector VIS tra 404 e 782 nm, così da coprire un elevato range di lunghezze d'onda.

La torcia è posta in posizione orizzontale, con la possibilità di scegliere la configurazione radiale o assiale del plasma, in base alla concentrazione dei diversi elementi. La configurazione assiale viene solitamente utilizzata quando la concentrazione dell'analita è poco elevata. La configurazione radiale viene preferita perché presenta un rumore di fondo inferiore a quella assiale.

Le lunghezze d'onda prese in considerazione per i diversi elementi analizzati (Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn¹) sono riportate in tabella 4.4.

¹ Zn: analizzato in ICP-OES solo per i campioni della serie invernale

Il Manganese è stato analizzato sia in ICP-MS che in ICP-OES, la scelta sul valore da utilizzare è stata fatta di volta in volta in base ai recuperi del materiale certificato.

Tabella 4.4. Elementi analizzati in ICP-OES e relativa lunghezza d'onda.

Elemento	λ (nm)
S	180.669
Zn	206.200
Fe	239.562
Mn	257.610
Mg	285.213
Ca	317.933
Ti	336.121
Al	394.401
Na	589.592
K	766.490

4.7 Limiti di rilevabilità in IC, ICP-OES e ICP-MS

In generale, le prestazioni di differenti procedimenti analitici vengono spesso messe a confronto facendo riferimento ai rispettivi limiti di rivelabilità. Il limite di rivelabilità non è però soltanto una caratteristica importante di un procedimento analitico, ma la sua conoscenza è requisito indispensabile per esprimere in modo corretto il risultato di un'analisi chimica. Considerata la matrice analizzata e il supporto di campionamento (il filtro) si è deciso di esprimere il limite di rivelabilità (LOD – Limit Of Detection) come limite di rivelabilità del metodo (MDL – Measured Detection Limit) che viene riferito alle condizioni sperimentali applicate ed è numericamente uguale a tre volte la deviazione standard (3σ) del valore medio dei bianchi filtro (Istituto Superiore di Sanità, 2001). Per ciascuna serie di campioni è stato determinato il LOD partendo dai bianchi filtro della serie stessa. Le tabelle seguenti riassumono i diversi LOD espressi in μg assoluti per le analisi svolte in cromatografia a scambio ionico (tabella 4.5), in ICP-MS (tabella 4.6) e in ICP-OES (tabella 4.7) nelle tre stazioni di misura (PS - Punta Sabbioni, VL - Via Lissa, MC - Malcontenta).

Tabella 4.5. Limiti di rivelabilità per le analisi condotte in cromatografia a scambio ionico.

µg ass.	Primavera			Estate			Autunno			Inverno		
	PS	VL	MC	PS	VL	MC	PS	VL	MC	PS	VL	MC
F ⁻	2.2	1.4	2.4	5.6	3.3	4.1	1.4	7.1	12.2	1.8	0.3	10.5
Cl ⁻	0	2.3	0.3	2.4	1.0	0.1	1.0	4.9	2.7	0.7	0.4	2.5
NO ₃ ⁻	0	2.2	4.9	3.7	3.1	0	1.1	0	2.2	0	0.8	3.8
SO ₄ ²⁻	0	0	3.4	0	0	0	0	0	0	0	0	2.0
Na ⁺	17.0	1.8	7.3	3.2	0.8	3.5	1.3	0.21	0	2.2	2.9	2.6
NH ₄ ⁺	0	0	0	0	0	0	2.3	2.3	3.7	0.8	1.5	0.4
K ⁺	0	0	4.4	1.0	0	2.3	0.6	0.01	1.7	0.8	0.4	0.6
Mg ²⁺	1.8	6.6	3.8	0.8	2.2	1.8	0.9	0.6	0.7	2.0	0.9	0.8
Ca ²⁺	20.1	35.1	23.9	12.0	15.2	34.7	18.2	2.7	4.7	15.8	3.8	12.7

Tabella 4.6. Limiti di rivelabilità per le analisi condotte in ICP-MS.

µg ass.	Primavera			Estate			Inverno		
	PS	VL	MC	PS	VL	MC	PS	VL	MC
V	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.00	0.20	0.00
Cr	1.47	1.03	1.89	0.06	0.04	0.15	0.13	0.11	0.08
Mn	0.05	0.09	0.14	0.06	0.01	0.07	0.03	0.09	0.04
Co	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00
Ni	0.04	0.44	2.14	0.11	0.05	0.02	0.05	0.05	0.06
Cu	0.02	0.06	0.00	0.04	0.02	0.05	0.02	0.00	0.05
Zn	0.00	0.58	1.79	1.03	0.22	0.34	3.72	0.58	1.68
As	0.02	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01
Sr	0.04	0.33	0.05	0.25	0.04	0.41	0.14	0.06	0.15
Cd	0.02	0.01	0.00	0.01	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
Sb	-	-	-	0.11	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02
Ba	0.00	0.59	1.04	0.01	0.18	1.35	0.20	0.20	0.67
Pb	0.01	0.03	0.11	0.01	0.00	0.02	0.11	0.05	0.01

Tabella 4.7. Limiti di rivelabilità per le analisi condotte in ICP-OES.

ug ass.	Primavera			Estate			Inverno		
	PS	VL	MC	PS	VL	MC	PS	VL	MC
S	3.6	3.9	3.0	0.0	0.0	0.0	14.5	5.5	15.9
Zn	-	-	-	-	-	-	0.1	0.3	1.0
Fe	0.2	0.1	5.6	0.8	0.8	1.1	0.4	0.6	1.2
Mn	-	-	-	0.02	0.0	0.1	0.01	0.04	0.04
Mg	3.2	38.6	5.4	24.5	18.8	4.4	4.6	21.8	14.9
Ca	75.3	83.0	113.5	48.5	42.5	1.3	9.2	57.0	43.6
Ti	-	-	-	0.02	0.6	0.1	0.1	0.3	0.01
Al	2.3	40.6	60.0	16.3	14.4	2.9	6.3	22.2	12.4
Na	19.4	240.6	140.8	143.0	126.9	8.9	28.5	116.5	87.0
K	11.9	10.2	22.2	5.0	3.5	1.1	2.0	6.6	5.6

4.8 Recupero del materiale certificato “NIST SRM 1648 Urban Dust”

I materiali di riferimento certificati sono materiali che presentano valori di specifici parametri sufficientemente omogenei e ben stabilizzati in modo da poter essere usati per operazioni di taratura o valutazione dei metodi. L'uso del materiale di riferimento certificato dà la sicurezza dell'accuratezza e della precisione del dato.

Per testare e valutare la qualità del metodo di dissoluzione e di disgregazione utilizzato sono state preparate ed analizzate delle aliquote di materiale certificato “NIST SRM 1648 Urban Dust” allo stesso modo dei campioni.

Dei 21 elementi rilevati, il Cr e il Na non sono stati presi in considerazione nella discussione dei dati, poiché le analisi non sono state ritenute affidabili in base ai valori determinati nel materiale certificato (recupero medio inferiore all'80%) mentre l'antimonio è stato analizzato solo nei campioni del periodo estivo e invernale e quindi non è stato utilizzato come variabile nelle elaborazioni totali.

5. PRESENTAZIONE DEI RISULTATI E DISCUSSIONE

Lo scopo di questa tesi è quello di fornire una descrizione della composizione chimica del $PM_{2.5}$ e della componente secondaria inorganica ponendo l'attenzione sui processi di formazione e di diffusione in relazione con le condizioni meteo climatiche ed i trasporti a lunga distanza. A tal fine la discussione dei risultati è stata organizzata in due parti principali. La prima parte di discussione riguarda il $PM_{2.5}$ e la componente solubile con particolare attenzione alla frazione di origine secondaria mentre nella seconda parte i dati relativi alla componente solubile vengono uniti a quelli della composizione elementare per determinare le sorgenti e/o processi di emissione che contribuiscono alla massa del $PM_{2.5}$.

I risultati saranno quindi presentati seguendo l'ordine seguente:

- Confronto delle concentrazioni di $PM_{2.5}$ in base ai limiti vigenti e a dati storici e valutazione della distribuzione areale;
- Componente solubile e aerosol secondario inorganico: concentrazioni, diffusione, andamenti stagionali;
- Valutazione dell'acidità dell'aerosol e del contenuto d'acqua mediante l'utilizzo di un modello termodinamico E-AIM (Aerosol Inorganic Model);
- Condizioni di formazione del nitrato di ammonio;
- Inquinanti gassosi e relazione con il particolato secondario inorganico;
- Relazione con la micrometeorologia locale e il trasporto a lunga distanza;
- Confronto tra le stazioni: analisi discriminante;
- Identificazione, quantificazione e stima della provenienza delle sorgenti di emissione.

Nei paragrafo 5.1 vengono illustrate alcune specifiche relative al trattamento dei dati a disposizione riguardo i modelli utilizzati (E-AIM e modelli a recettore) e l'approccio statistico utilizzato per relazionare il dato chimico alle condizioni ambientali sia locali che legate ai trasporti a lunga distanza.

5.1 Trattamento dei dati

5.1.1 Il modello termodinamico E-AIM

Il modello E-AIM è un modello chimico termodinamico (Aerosol Inorganic Model: E-AIM) che permette di stimare alcuni parametri non direttamente misurabili quali l'acidità *in-situ* dell'aerosol e il contenuto di acqua (Clegg et al., 1998).

Le temperature medie ambientali sulle 24 h, l'umidità relativa e le concentrazioni, espresse in moli di H⁺ nella soluzione acquosa (acidità totale) e le moli di NH₄⁺, SO₄²⁻ e NO₃⁻ misurate nel PM_{2.5} sono state utilizzate come input del modello E-AIM II, al fine di ottenere l'acidità *in-situ* ([H⁺]_{free}) dell'aerosol e le moli di HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ in fase liquida e dei sali che si possono formare in fase solida all'equilibrio. La concentrazione di ioni H⁺ nella soluzione acquosa è stata stimata usando il bilancio ionico degli ioni più rilevanti (Lippmann et al., 2000; Pathak et al., 2009):

$$[H^+]_{Totale} = (2x[nssSO_4^{2-}] + [NO_3^-]) - ([NH_4^+])$$

I campioni la cui acidità totale si presentava pari a zero o negativa, ovvero caratterizzati da particelle completamente neutralizzate o con eccesso di ammoniaca rispetto a solfato e nitrato, non sono stati trattati con il modello (Pathak et al., 2004). Nel totale la simulazione è stata effettuata per 125 campioni relativi a Punta Sabbioni, 101 campioni di Via Lissa e 95 campioni di Malcontenta.

Il sistema chimico che viene rappresentato attraverso il modello è composto da una fase gassosa, una fase solida inorganica ed organica e fino a due fasi liquide. Una di queste fasi liquide è acquosa e può contenere sia elettroliti inorganici che composti organici disciolti. L'altra fase è di carattere idrofobico e può contenere solo composti organici. Le possibili fasi condensate descritte dal modello sono:

- solidi inorganici ed organici;
- fase acquosa contenente sia ioni inorganici che composti organici;
- fase liquida organica idrofobica.

La seconda fase liquida può essere in equilibrio con la fase acquosa e tutte le fasi condensate possono equilibrarsi con la fase gassosa.

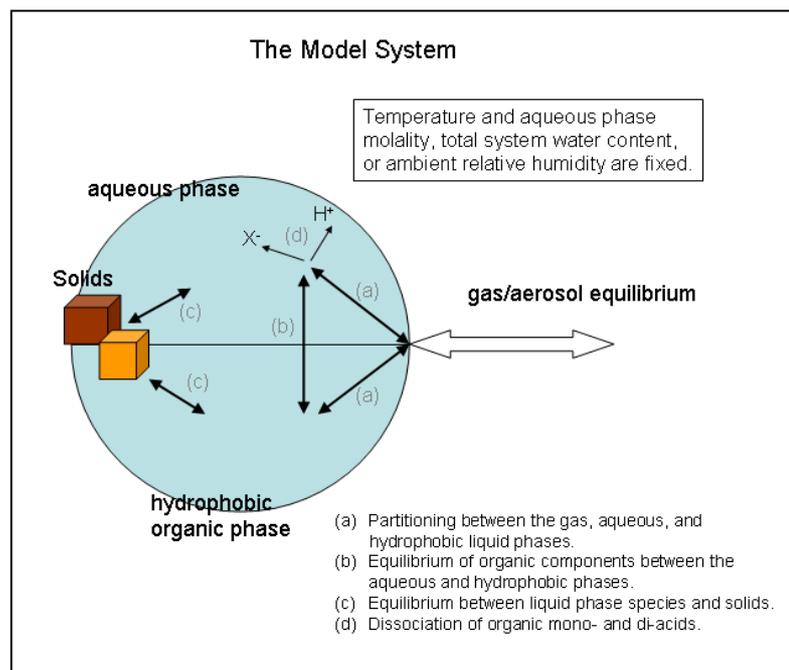


Figura 5.1. Rappresentazione del modello E-AIM (Fonte: <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/info/description.html>).

La figura 5.1 mostra il sistema rappresentato dal modello e corrisponde a quanto descritto da Clegg et al. (2007). Ogni reazione di equilibrio indicata dalle frecce può essere inclusa od esclusa per ogni singolo componente organico.

Anche se la figura mostra il sistema come una gocciolina di aerosol in equilibrio con l'ambiente circostante, il calcolo e risultati sono gli stessi che si otterrebbero considerando un sistema più complesso. Gli effetti legati alle dimensioni delle particelle di aerosol, come l'aumento delle pressioni di equilibrio parziale dell'acqua e delle componenti volatili per le particelle inferiori a circa $0.1 \mu\text{m}$ di diametro, non sono ancora inclusi nel modello. Il sistema considera la dissociazione dell' NH_4^+ e dell'acqua che consente l'applicazione a sistemi neutri o alcalini.

5.1.2 Relazione con la micrometeorologia locale e il trasporto a lunga distanza

Per uno studio accurato sul particolato atmosferico in una determinata area è necessaria la conoscenza delle relazioni esistenti tra le concentrazioni di particolato e delle proprie componenti con i parametri meteo climatici e i processi di trasporto, siano questi locali, legati alla circolazione atmosferica locale, regionali e a lunga distanza. I dati relativi alle concentrazioni di $\text{PM}_{2.5}$ e della componente solubile sono stati così studiati:

- Relazione con i parametri che più influenzano i processi di formazione dell'aerosol secondario inorganico, ovvero temperatura e umidità relativa;
- Relazione con la circolazione atmosferica locale, ovvero direzione e velocità del vento;
- Relazione con il trasporto regionale e a lunga distanza;
- Confronto tra circolazione locale e trasporto a lunga distanza per determinarne l'importanza relativa in episodi di inquinamento elevato e stima del contributo locale.

L'approccio statistico utilizzato prevede 4 passaggi principali (Squizzato et al., in press):

1. Valutazione dell'influenza dei trasporti a lunga distanza attraverso stima della provenienza delle masse d'aria e raggruppamento delle stesse in cluster mediante HYSPLIT (Draxler et al., 2009), per ogni cluster è stata poi calcolata la concentrazione media di $PM_{2.5}$ e di ioni.
2. Identificazione di gruppi di campioni caratterizzati da similarità composizionale attraverso un'analisi dei cluster q -mode, metodo agglomerativo di Ward ed utilizzo della distanza euclidea al quadrato sulla matrice dei dati standardizzata, utilizzando come variabili Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ e K^+ , e costruzione delle rose dei venti per ciascun gruppo individuato per interpretare i risultati in accordo con la circolazione atmosferica locale.
3. Confronto tra i gruppi ottenuti dall'analisi dei cluster sulle retrotraiettorie e sui dati chimici per valutare l'importanza relativa del trasporto a lunga distanza e della circolazione atmosferica locale.
4. Stima del contributo di origine locale al PM e al SIA nelle stazioni di Via Lissa e di Malcontenta in base all'approccio di Lenschow (Lenschow et al., 2001), utilizzando la stazione di Punta Sabbioni come rappresentativa di un inquinamento di background regionale.

5.1.3 Identificazione, quantificazione e stima della provenienza delle sorgenti di emissione

L'identificazione dei diversi processi o sorgenti di emissione di particolato fine e la quantificazione del loro contributo al PM e ai diversi elementi e ioni considerati vengono solitamente utilizzati i modelli a recettore (Watson et al., 2002; Bruinen de

Bruin et al., 2006) che includono: (i) analisi delle componenti principali (PCA – Principal Component Analysis); (ii) bilancio di massa (CMB – Chemical Mass Balance); (iii) “positive matrix factorization” (PMF); (iv) UNMIX, “multi-linear engine”; (v) approccio di Lendchow.

Tra tutti, PCA e PMF sono i modelli più usati poiché non richiedono un’elevata conoscenza in termini quantitativi delle sorgenti e dei profili di emissione nell’area di studio ma solo in termini qualitativi (Viana et al., 2008).

I modelli a recettore descrivono i dati ambientali originali come funzione dei profili delle sorgenti e dei loro contributi secondo l’equazione del bilancio di massa $X = GF + E$, dove X è la matrice iniziale delle concentrazioni degli elementi e/o composti, G è la matrice dei contributi delle sorgenti, F è la matrice dei profili delle sorgenti, E rappresenta la porzione di concentrazione delle variabili iniziali che non viene descritta dal modello (Hopke et al., 2003).

In questo studio è stata utilizzata l’analisi fattoriale seguita dalla regressione multipla lineare (FA-MLRA, Factor Analysis – Multiple Linear Regression Analysis) secondo l’approccio proposto da Thurston e Spengler (1985a). Per identificare le principali sorgenti si utilizza l’analisi fattoriale con rotazione Varimax (Thurston e Splenger, 1985b; Salvador et al., 2004). In questo modo l’insieme iniziale di variabili è ridotto ad un numero minore di variabili indipendenti (i fattori) tramite una trasformazione ortogonale (rotazione), attraverso la diagonalizzazione della matrice di correlazione, determinando autovalori e autovettori. Questi fattori sono una combinazione lineare delle variabili originali, che spiegano il massimo della variabilità totale dell’insieme di dati e sono tra loro incorrelati. Ad ogni variabile saranno associati dei coefficienti di combinazione lineare (loadings o pesi fattoriali) che rappresentano il grado di correlazione tra la variabile originale e il fattore. Di conseguenza, l’elemento o composto che presenta in assoluto i pesi maggiori viene interpretato come tracciante di una specifica sorgente di emissione.

I rispettivi contributi al $PM_{2.5}$ sono stati poi calcolati applicando la regressione multipla lineare utilizzando il $PM_{2.5}$ come variabile dipendente e i punteggi fattoriali assoluti (AFS – Absolute Factor Scores) ottenuti dalla seconda analisi fattoriale come variabili indipendenti, secondo Thurston e Spengler (1985a).

Tale metodologia presenta però alcuni limiti:

- l’interpretazione delle sorgenti è soggettiva poiché si basa sui traccianti presenti nel fattore, questo può essere legato all’assenza di alcuni traccianti

nella matrice iniziale o al fatto che un elemento può essere tracciante di più sorgenti;

- l'analisi fattoriale non riesce a separare sorgenti che variano insieme nel tempo con il risultato, in alcune occasioni, di profili che identificano sorgenti miste;
- i profili delle sorgenti possono non avere significato fisico poiché i contributi ottenuti dalla regressione multipla lineare possono assumere valori negativi (Viana et al., 2008).

Il modello FA-MLRA è stato applicato ai dati raccolti in ciascuna stazione, le variabili che presentano una percentuale di dati mancanti, ovvero di valori inferiori al limite di rivelabilità, maggiore del 30% non sono state utilizzate nell'elaborazione. Lo zolfo non è stato incluso nell'analisi poiché è presente nel PM in gran parte come solfato, inoltre vista la vicinanza della laguna, per le due stazioni di terra, e la posizione di Punta Sabbioni sulla costa, si è deciso di utilizzare il $nss-SO_4^{2-}$.

La stima della capacità del modello di predire le variabili è stata effettuata confrontando le concentrazioni misurate con quelle calcolate, nel caso del PM e attraverso il coefficiente R_{adj}^2 che è pari a:

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{n-1}{n-k-1} \frac{RSS}{TSS}$$

Dove n è il numero di osservazioni, k il numero di regressori, RSS (Residual Sum of Squares) la devianza residua e TSS (Total Sum of Squares) la devianza totale espresse come:

$$RSS = \sum_{i=1}^n \left(y_i - \hat{y}_i \right)^2$$

$$TSS = \sum_{i=1}^n \left(y_i - \bar{y} \right)^2$$

Con y_i che rappresenta i dati osservati, \hat{y}_i i dati stimati dal modello e \bar{y} la media dei dati osservati.

Infine, con lo scopo di mettere in relazione la circolazione atmosferica locale con le sorgenti identificate è stata effettuata l'analisi dei cluster q -mode mediante metodo agglomerativo di Ward ed utilizzo della distanza euclidea al quadrato sulla matrice degli scores assoluti (AFS) secondo il metodo presentato in Masiol et al. (2010). Per

ciascun gruppo identificato è stata poi costruita la rosa dai venti per interpretare l'analisi dei cluster in accordo con la circolazione atmosferica locale.

5.2 Concentrazioni del PM_{2.5}

Il decreto Legislativo n. 155 del 13 agosto 2010, recepisce la direttiva europea 2008/50/CE “relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa”. Tale decreto fissa il valore limite per il PM_{2.5} di 25 µg m⁻³ come media annuale da raggiungere entro il 1 gennaio 2015. Nella fase transitoria, che ha avuto inizio dal recepimento della Direttiva, il valore limite di riferimento sarà ottenuto sommando al valore limite previsto per il 2015 il cosiddetto ‘margine di tolleranza’. La Direttiva ipotizza un margine di tolleranza iniziale pari al 20% del limite (5 µg m⁻³) da ridurre progressivamente di una percentuale costante, in modo da raggiungere lo 0% entro il 1° gennaio 2015.

Il PM_{2.5} è monitorato in tre diverse stazioni del comune di Venezia: (i) Malcontenta, (ii) Via Lissa e (iii) Via Circonvallazione (disattivata il 30 giugno 2009). Le prime due stazioni corrispondono a quelle utilizzate in questo studio.

L'andamento delle medie mensili di PM_{2.5} rilevate a Mestre (Via Lissa e Via Circonvallazione) e Malcontenta a partire dal 2006 (figura 5.2), evidenzia che le concentrazioni più elevate sono state registrate nei mesi autunnali ed invernali, con una netta tendenza al superamento non solo del valore limite annuale al 2015 per il PM_{2.5} di 25 µg m⁻³ fissato dalla direttiva 2008/50/CE, ma anche del valore limite annuale per il PM₁₀ di 40 µg m⁻³ fissato dal DM 60/02. Si osserva che le medie mensili di PM_{2.5} a Malcontenta, Via Lissa e Via Circonvallazione presentano lo stesso andamento, con valori di concentrazione molto simili. Nel corso del 2009 nelle tre stazioni si sono osservati valori medi mensili di PM_{2.5} analoghi a quelli misurati nel 2008, come evidenziato nei grafici in figura 5.3, fatta eccezione per i mesi di febbraio, giugno e ottobre 2009, inferiori a quelle del 2008, e di novembre e dicembre 2009, superiori a quelle del 2008, in analogia a quanto rilevato per il PM₁₀ (ARPAV, 2010).

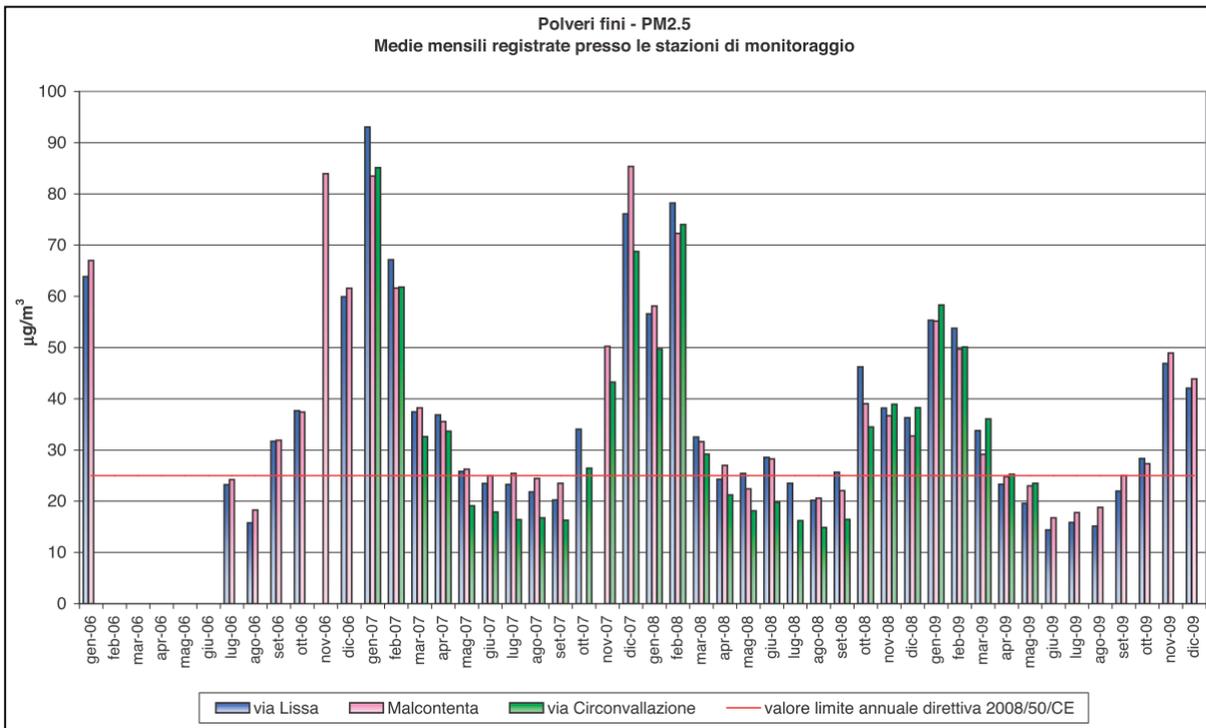


Figura 5.2. Medie mensili di PM_{2.5} registrate presso le tre stazioni di monitoraggio nel Comune di Venezia da gennaio 2006 a dicembre 2009 (Fonte: ARPAV, 2010).

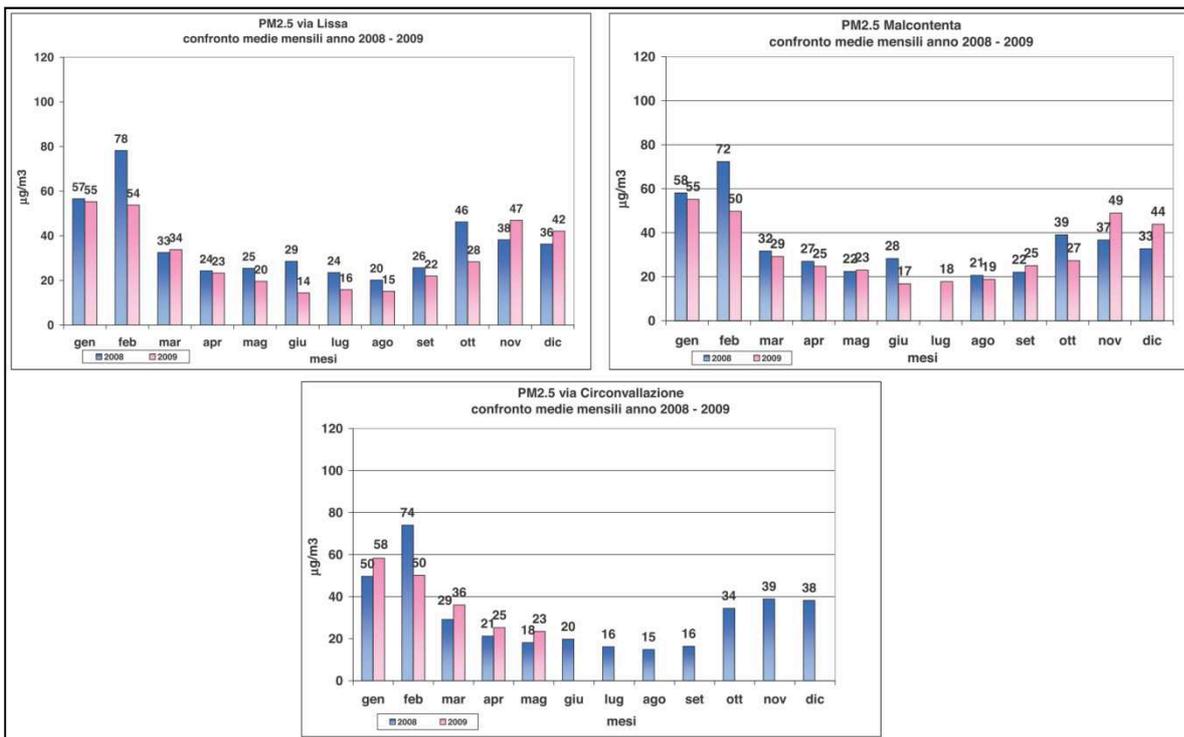


Figura 5.3. Confronto delle medie mensili di PM_{2.5} registrate durante l'anno 2008 e 2009 presso le tre stazioni di monitoraggio (Fonte: ARPAV, 2010).

Durante l'anno di campionamento (gennaio 2009 – gennaio 2010), le concentrazioni medie di PM_{2.5} sono state di 25.9, 33.1, 32.7 µg m⁻³ rispettivamente nella stazione di Punta Sabbioni (PS), Via Lissa (VL) e Malcontenta (MC). L'andamento delle medie

mensili presenta le concentrazioni più elevate nei mesi freddi (novembre, dicembre, gennaio, febbraio, marzo). Le concentrazioni medie annuali hanno superato il valore obiettivo di $25 \mu\text{g m}^{-3}$ fissato dalla normativa 2008/50/CE. In figura 5.4 è rappresentato l'andamento delle concentrazioni medie di $\text{PM}_{2.5}$ durante l'anno di campionamento, nelle tre stazioni utilizzate per la raccolta dei campioni.

I livelli di $\text{PM}_{2.5}$ mostrano andamenti simili nelle tre stazioni come evidenziato dagli elevati coefficienti di correlazione di Pearson (r) (tabella 5.1), questo indica che nelle tre stazioni sono presenti processi simili che contribuiscono alla formazione, al trasporto e alla rimozione del particolato atmosferico. Come dimostrato in studi precedenti (Squizzato, 2007), le polveri fini ($\text{PM}_{2.5}$) presentano una diffusione pressoché omogenea in un'area più ampia del centro urbano di Mestre.

Su base stagionale le correlazioni più elevate si osservano nel periodo autunnale, invernale e primaverile ($r > 0.84$) rispetto al periodo estivo ($r_{\text{VL/MC}} = 0.89$; $r_{\text{VL/PS}} = 0.76$; $r_{\text{MC/PS}} = 0.72$).

Per valutare la similarità in termini di concentrazione media tra le diverse stazioni è stato utilizzato il coefficiente di divergenza (CD). Su base annuale, le stazioni di Malcontenta e di Via Lissa presentano un CD molto basso ($\text{CD}_{\text{VL/MC}} = 0.1$) ovvero concentrazioni medie di particolato molto simili tra loro (tabella 5.1). Tale considerazione vale anche per il periodo primaverile, estivo e invernale. Durante il periodo autunnale invece anche Punta sabbioni presenta concentrazioni medie simili ($\text{CD}_{\text{PS/VL}} = 0.05$; $\text{CD}_{\text{PS/MC}} = 0.06$).

Tabella 5.1. Coefficienti di correlazione di Pearson (r) e coefficienti di divergenza (CD) calcolati tra le concentrazioni di $\text{PM}_{2.5}$ nelle tre stazioni di misura.

$r \text{ PM}_{2.5}$	PS	VL	MC	CD $\text{PM}_{2.5}$	PS	VL	MC
PS	1.00			PS	0		
VL	0.93	1.00		VL	0.14	0	
MC	0.95	0.98	1.00	MC	0.19	0.05	0

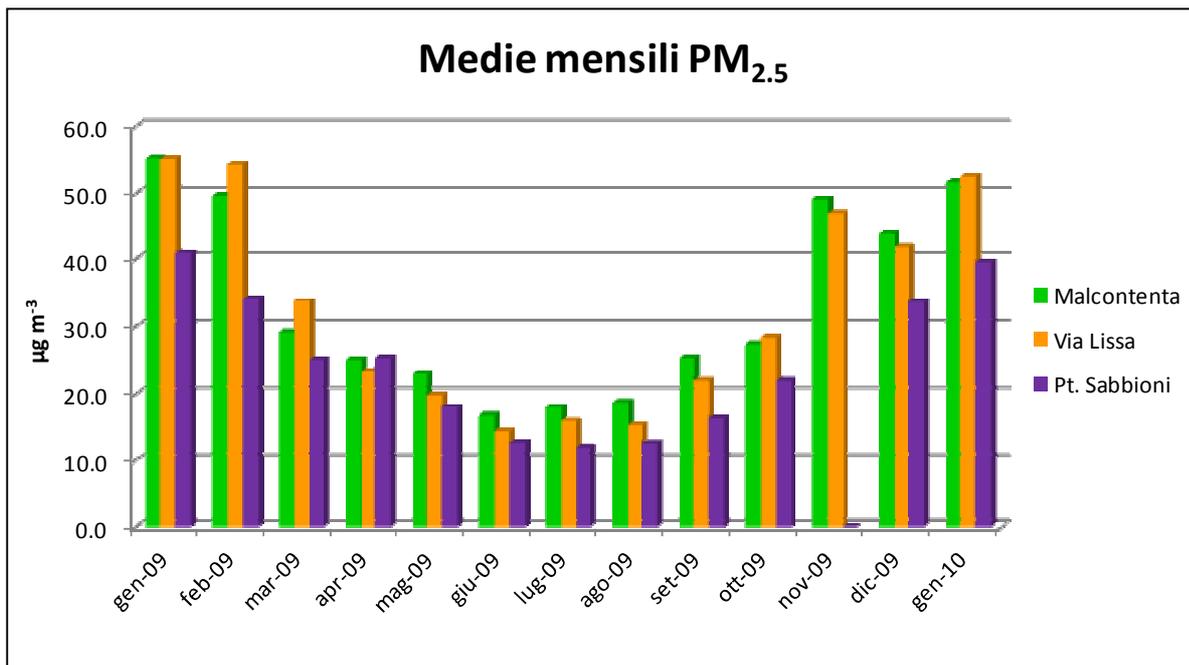


Figura 5.4. Andamento delle concentrazioni medie mensili del PM_{2.5}.

5.3 Componente solubile e aerosol secondario inorganico

Le specie ioniche solubili in acqua contribuiscono in larga parte alla massa del PM_{2.5}. Su base annuale la percentuale in peso delle specie solubili sul PM_{2.5} è pari al 40%, 31% e 32% rispettivamente nella stazione di Punta Sabbioni, Via Lissa e Malcontenta.

Le tre specie che contribuiscono maggiormente alla massa del PM_{2.5} sono lo ione nitrato (NO₃⁻), lo ione solfato (SO₄²⁻) e lo ione ammonio (NH₄⁺). La somma, in massa, di queste tre specie può essere utilizzata come stima del SIA (Perrino et al., 2009). Considerata la vicinanza della laguna e del mare e quindi la possibile presenza di solfato di origine marina (sea-salt SO₄²⁻), si è deciso di esprimere lo ione SO₄²⁻ come solfato non marino (non-sea-salt SO₄²⁻) indirettamente calcolato utilizzando il rapporto in acqua di mare ($nssSO_4^{2-} = SO_4^{2-} - 0.25 \cdot Na^+$).

Le altre specie ioniche, F⁻ e Cl⁻ per gli anioni e Na⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ per i cationi rappresentano una minima parte della massa di particolato con un peso maggiore durante il periodo estivo. In tabella 5.2 si riportano mediana e media del PM_{2.5} e degli ioni in esso determinati per ciascun periodo di campionamento e su base annuale. Su base annuale la percentuale di SIA sulla massa di particolato è in media del 36%, 27% e 28% rispettivamente nella stazione di Punta Sabbioni, Via Lissa e Malcontenta. Il contributo sulla massa di PM è inferiore rispetto a quanto determinato in altre aree urbane della Pianura Padana (Lonati et al., 2005; Giugliano et al., 2005)

e nell'area di Venezia, dove la somma degli ioni principali nel corso di una campagna primaverile varia dal 51% fino a quasi al 100% del PM_{2.5}.

Tabella 5.2. Concentrazioni medie del PM_{2.5} e della componente solubile su base annuale e nei singoli periodi di indagine.

Punta Sabbioni (PS)															
µg m ⁻³	Primavera			Estate			Autunno			Inverno			Annuale		
	N	Mediana	Media	N	Mediana	Media	N	Mediana	Media	N	Mediana	Media	N	Mediana	Media
PM _{2.5}	37	21	27	36	11	11	40	24	26	41	38	38	154	21	26
F ⁻	13	0.01	0.04	1	0.01	0.01	0	-	-	11	0.03	0.03	25	0.02	0.04
Cl ⁻	37	0.27	0.33	36	0.03	0.04	40	0.11	0.16	41	0.37	0.44	154	0.17	0.25
NO ₃ ⁻	37	4.2	5.8	36	0.5	0.9	40	1.3	3.5	41	4.0	5.1	154	2.3	3.9
SO ₄ ²⁻	37	2.2	2.4	36	2.4	2.7	40	3.3	4.6	41	3.4	4.0	154	2.5	3.5
nssSO ₄ ²⁻	37	2.1	2.3	36	2.4	2.7	40	3.2	4.5	41	3.3	4.0	154	2.4	3.4
Na ⁺	37	0.2	0.2	34	0.1	0.1	40	0.3	0.4	38	0.1	0.2	149	0.2	0.2
NH ₄ ⁺	37	1.7	2.2	36	1.0	1.1	40	2.1	2.6	40	2.7	2.9	153	1.7	2.2
K ⁺	37	0.2	0.3	36	0.0	0.1	39	0.2	0.2	41	0.3	0.4	153	0.2	0.2
Mg ²⁺	11	0.03	0.04	5	0.01	0.02	17	0.01	0.02	3	0.02	0.03	36	0.02	0.02
Ca ²⁺	10	0.04	0.1	7	0.1	0.1	6	0.1	0.1	0	-	-	23	0.1	0.1
SIA	37	7.3	10.2	36	4.5	4.6	40	8.7	10.6	41	10.8	11.9	154	7.1	9.5
SIA %	37	38	36	36	41	42	40	39	36	41	31	30	154	36	36
Σ WSII	37	8.0	11.2	36	4.6	4.9	40	9.9	11.4	41	11.9	13.0	154	8.0	10.2
Σ WSII %	37	42	41	36	43	44	40	43	41	41	34	33	154	41	40

Via Lissa (VL)															
µg m ⁻³	Primavera			Estate			Autunno			Inverno			Annuale		
	N	Mediana	Media	N	Mediana	Media	N	Mediana	Media	N	Mediana	Media	N	Mediana	Media
PM _{2.5}	37	28	37	36	15	15	38	28	30	38	50	51	149	27	33
F ⁻	30	0.03	0.06	12	0.05	0.04	11	0.01	0.01	13	0.06	0.07	66	0.03	0.05
Cl ⁻	36	0.08	0.17	24	0.01	0.02	34	0.06	0.10	38	0.46	0.52	132	0.09	0.23
NO ₃ ⁻	37	3.4	6.4	36	0.4	0.5	38	0.9	2.9	38	4.7	6.1	149	1.7	4.0
SO ₄ ²⁻	37	1.8	2.4	36	2.6	2.7	38	3.8	4.3	38	3.2	3.8	149	2.5	3.3
nssSO ₄ ²⁻	37	1.7	2.3	36	2.6	2.6	38	3.7	4.3	38	3.2	3.8	149	2.5	3.2
Na ⁺	36	0.1	0.3	35	0.1	0.3	38	0.1	0.1	36	0.1	0.1	145	0.1	0.2
NH ₄ ⁺	37	1.4	2.4	35	1.0	1.0	38	1.9	2.4	38	3.5	3.3	148	1.6	2.3
K ⁺	37	0.2	0.3	35	0.1	0.1	38	0.2	0.2	38	0.5	0.6	148	0.2	0.3
Mg ²⁺	31	0.04	0.05	26	0.02	0.04	28	0.02	0.03	29	0.02	0.04	114	0.02	0.04
Ca ²⁺	32	0.3	0.4	25	0.2	0.3	26	0.1	0.1	6	0.1	0.1	89	0.2	0.3
SIA	37	6.6	11.1	36	3.9	4.0	38	7.7	9.6	38	13.0	13.1	149	6.5	9.5
SIA %	37	26	26	36	27	26	38	28	28	38	26	26	149	26	27
Σ WSII	37	7.3	12.3	36	4.4	4.7	38	8.4	10.2	38	14.3	14.5	149	7.4	10.5
Σ WSII %	37	32	32	36	32	32	38	30	31	38	29	28	149	31	30

	Malcontenta (MC)														
	Primavera			Estate			Autunno			Inverno			Annuale		
$\mu\text{g m}^{-3}$	N	Mediana	Media	N	Mediana	Media	N	Mediana	Media	N	Mediana	Media	N	Mediana	Media
PM _{2.5}	30	30	32	33	15	18	42	30	30	41	50	50	146	29	33
F ⁻	30	0.08	0.15	20	0.03	0.04	28	0.04	0.05	20	0.05	0.07	98	0.04	0.08
Cl ⁻	30	0.26	0.49	31	0.01	0.05	42	0.08	0.11	41	0.48	0.52	144	0.13	0.29
NO ₃ ⁻	30	5.3	5.4	33	0.3	0.7	42	1.1	2.9	41	4.7	5.8	146	2.5	3.7
SO ₄ ²⁻	30	2.3	2.4	33	2.2	3.4	42	3.7	4.4	41	3.6	3.9	146	2.7	3.6
nssSO ₄ ²⁻	30	2.2	2.3	33	2.2	3.3	42	3.6	4.4	41	3.6	3.9	146	2.6	3.6
Na ⁺	29	0.3	0.5	33	0.2	0.3	42	0.1	0.1	41	0.1	0.1	145	0.1	0.2
NH ₄ ⁺	30	2.3	2.3	33	0.9	0.9	42	1.8	2.4	41	3.5	3.4	146	1.8	2.3
K ⁺	30	0.2	0.3	33	0.1	0.1	42	0.2	0.2	41	0.5	0.6	146	0.2	0.3
Mg ²⁺	30	0.05	0.06	32	0.03	0.05	28	0.02	0.03	23	0.03	0.04	113	0.03	0.05
Ca ²⁺	30	0.4	0.4	19	0.2	0.7	27	0.2	0.3	18	0.2	0.3	94	0.2	0.4
SIA	30	9.7	10.0	33	4.0	4.9	42	7.4	9.6	41	13.3	13.1	146	7.7	9.6
SIA %	30	32	32	33	26	26	42	29	29	41	26	27	146	28	28
Σ WSII	30	11.6	12.0	33	4.2	5.9	42	8.0	10.3	41	14.2	14.5	146	9.0	10.8
Σ WSII %	30	40	40	33	30	31	42	33	31	41	29	30	146	32	32

Come si può osservare dal grafico in figura 5.5, esiste una forte relazione tra le concentrazioni di PM_{2.5} e di SIA. Di conseguenza i livelli di PM_{2.5} dipendono dalle variazioni della massa di aerosol secondario inorganico, il SIA rappresenta quindi una frazione importante del particolato.

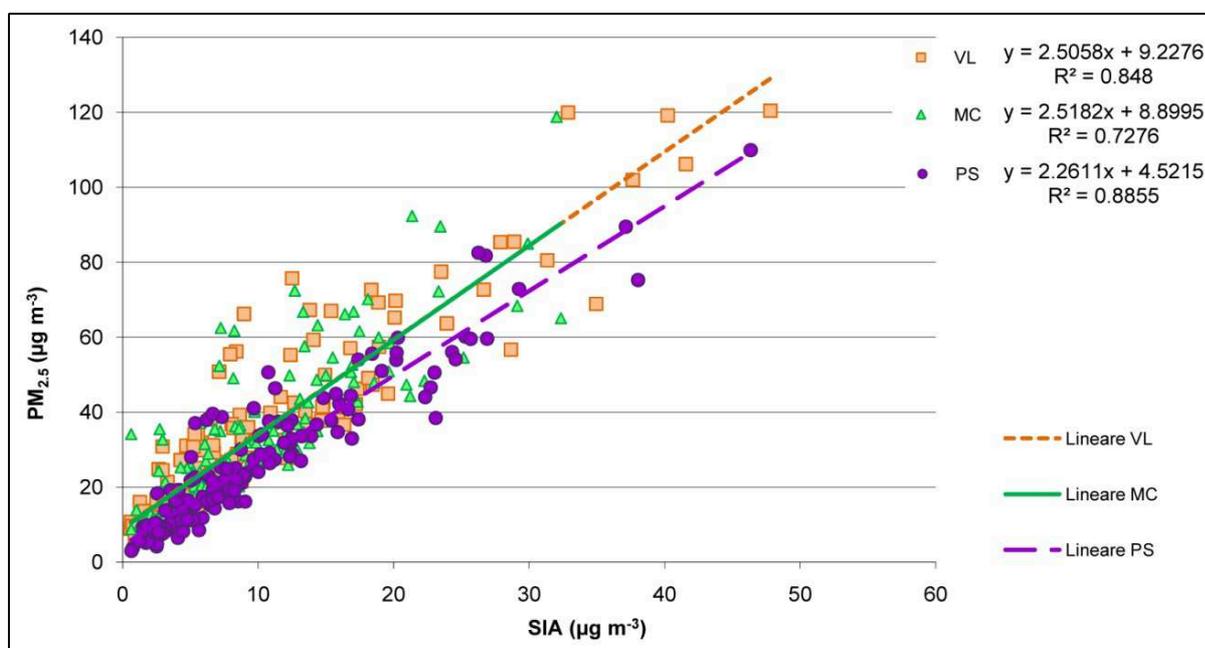


Figura 5.5. Regressione tra le concentrazioni di PM_{2.5} e SIA.

I grafici riportati in figura 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 mostrano la distribuzione media degli ioni nel PM_{2.5} nei 4 periodi di indagine nelle tre stazioni di misura, espressi in neq m⁻³.

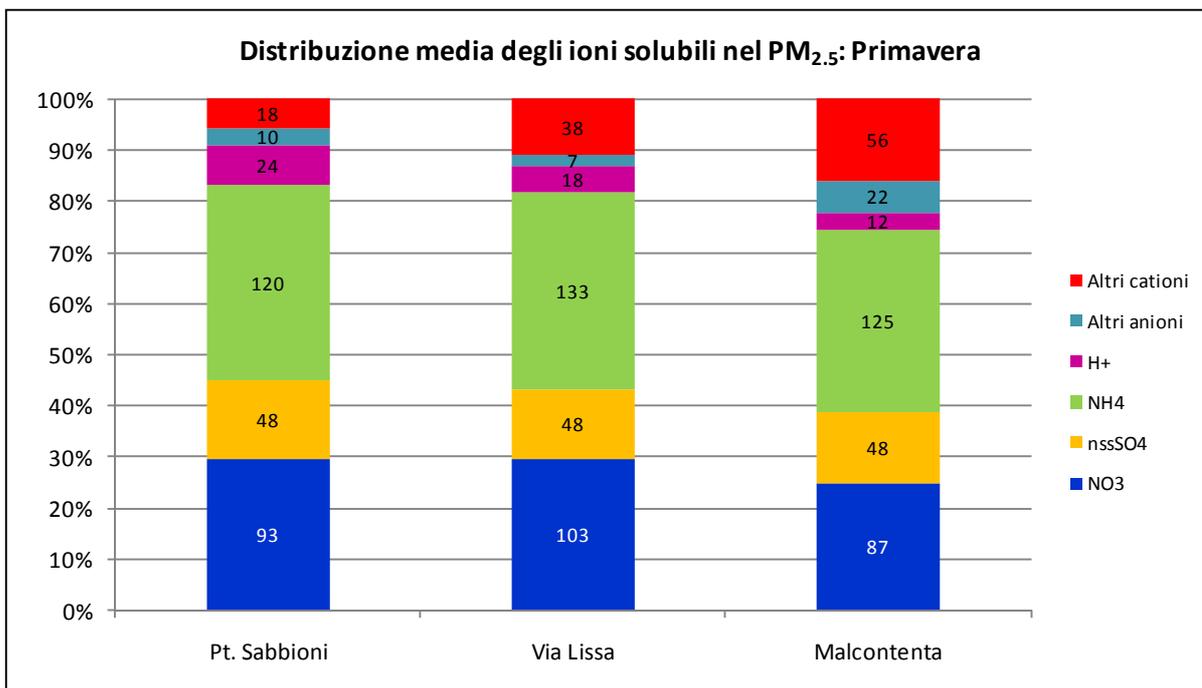


Figura 5.6. Distribuzione media percentuale delle specie ioniche solubili in acqua nel PM_{2.5} per il periodo primaverile. I numeri all'interno rappresentano le concentrazioni medie (neq m⁻³).

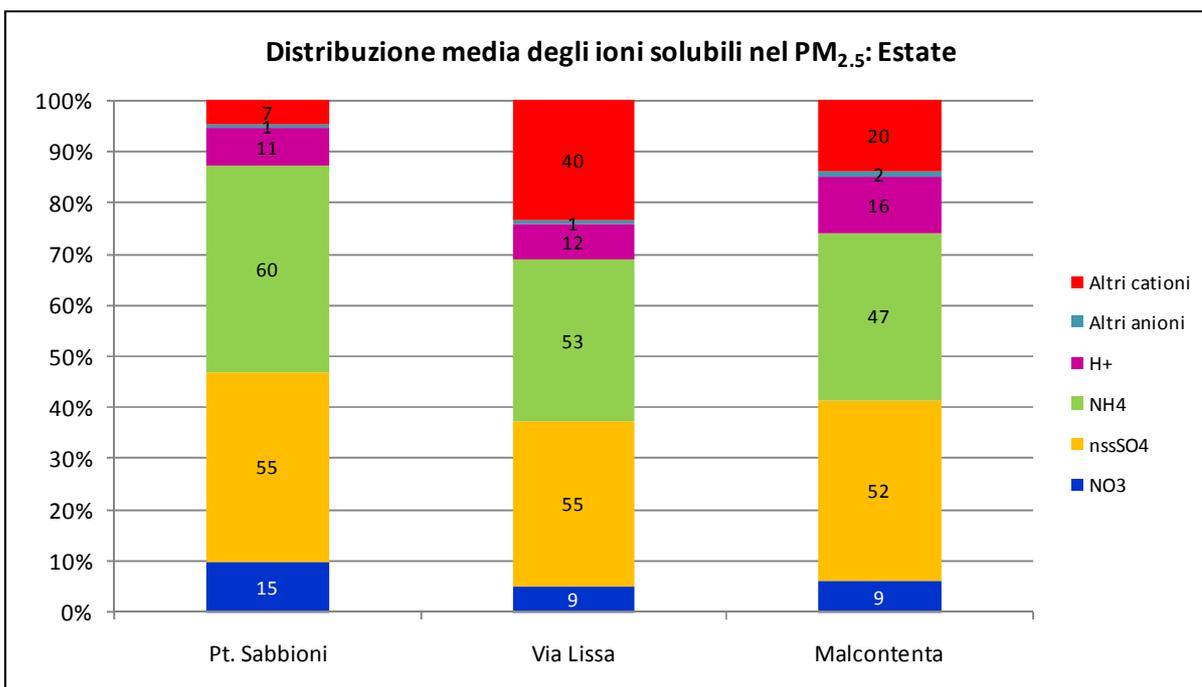


Figura 5.7. Distribuzione media percentuale delle specie ioniche solubili in acqua nel PM_{2.5} per il periodo estivo. I numeri all'interno rappresentano le concentrazioni medie (neq m⁻³).

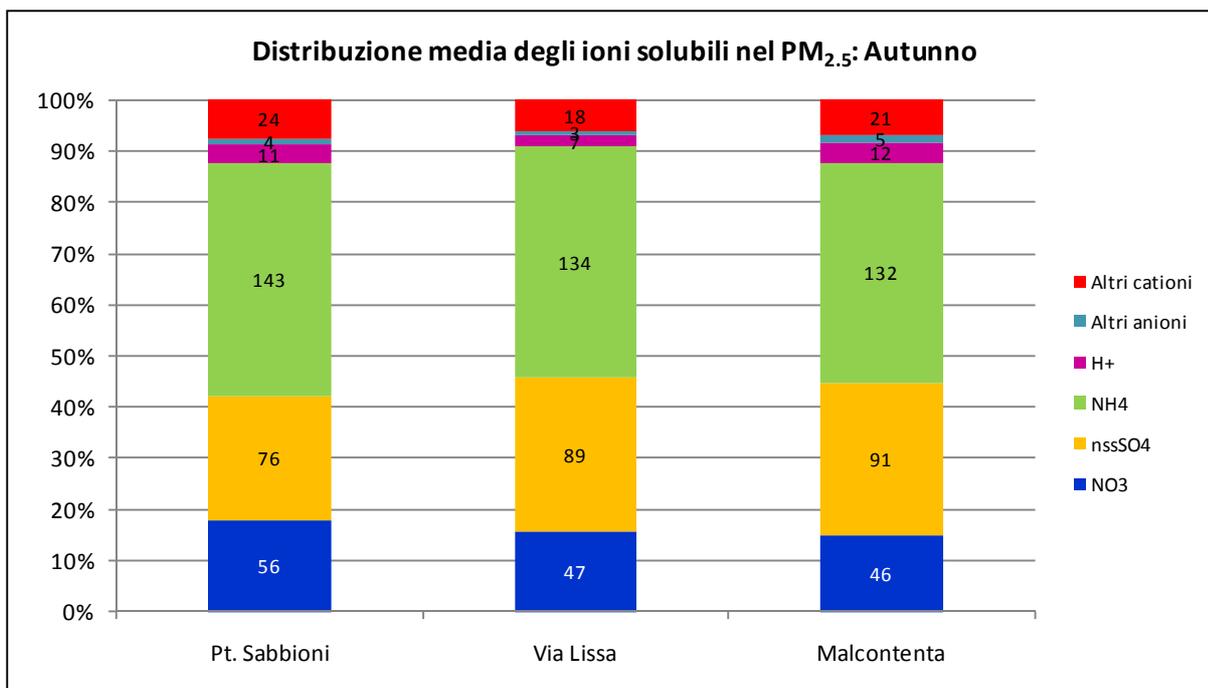


Figura 5.8. Distribuzione media percentuale delle specie ioniche solubili in acqua nel PM_{2.5} per il periodo autunnale. I numeri all'interno rappresentano le concentrazioni medie (neq m⁻³).

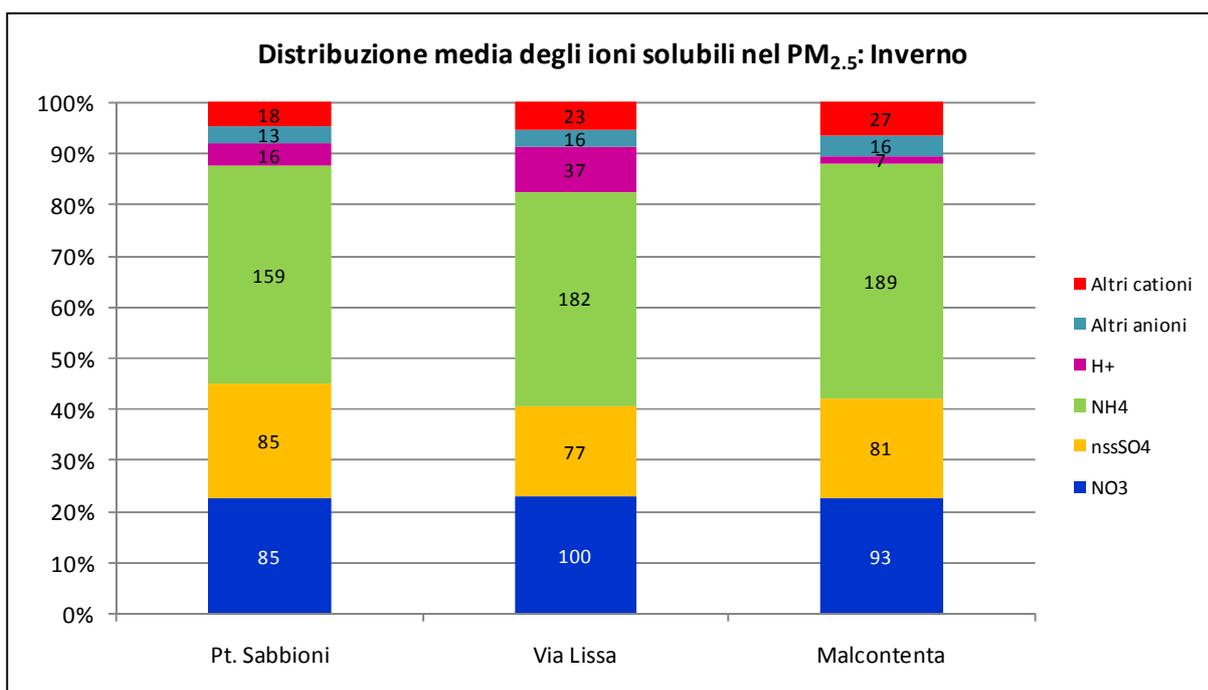


Figura 5.9. Distribuzione media percentuale delle specie ioniche solubili in acqua nel PM_{2.5} per il periodo invernale. I numeri all'interno rappresentano le concentrazioni medie (neq m⁻³).

Durante il periodo primaverile ed invernale lo ione nitrato risulta essere più abbondante dello ione solfato mentre nel periodo estivo ed autunnale, in condizioni di temperatura ambientale più elevata, è favorita la formazione del solfato d'ammonio, rispetto a quella del nitrato d'ammonio. Lo ione solfato risulta quindi essere più abbondante. Nei grafici in figura 5.10, 5.11 e 5.12 sono riportate le abbondanze

relative dello ione nitrato e solfato e l'andamento delle concentrazioni di $PM_{2.5}$ durante i periodi di campionamento.

Per valutare le variazioni stagionali e le differenze della componente solubile e della frazione di SIA tra le tre stazioni sono stati calcolati i coefficienti di correlazione di Pearson (r), i coefficienti di divergenza (CD) ed infine le medie sono state confrontate mediante l'analisi della varianza (ANOVA). In tabella 5.3 si riportano i coefficienti di divergenza e i coefficienti di correlazione per i principali ioni, l'aerosol secondario inorganico e la sua percentuale sul $PM_{2.5}$, per l'intero periodo di campionamento.

Su base annuale, i coefficienti di correlazione di Pearson (r) mostrano una correlazione elevata tra le diverse stazioni per i principali ioni (NH_4^+ , NO_3^- , $nssSO_4^{2-}$) e il SIA ($r > 0.9$). Coefficienti di correlazione più bassi si hanno per la percentuale di SIA sul $PM_{2.5}$ e le concentrazioni dello ione Cl^- e Na^+ . Correlazioni simili si osservano anche analizzando i singoli periodi di campionamento, ad eccezione dello ione Cl^- che presenta correlazioni inferiori ($r < 0.3$) nel periodo estivo rispetto all'intero periodo di campionamento.

I coefficienti di divergenza e il test one-way ANOVA hanno evidenziato come le concentrazioni medie di NH_4^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , $nssSO_4^{2-}$ e SIA non presentino differenze significative (significatività > 0.05) tra le tre stazioni. Per quanto riguarda le concentrazioni di K^+ , queste sono risultate mediamente simili nelle stazioni di Via Lissa e di Malcontenta, mentre risulta differente la stazione di Punta Sabbioni che presenta concentrazioni in media minori rispetto alle altre due. Nonostante non siano presenti differenze significative in termini di concentrazione di SIA, varia la sua % sulla massa di particolato infatti, la stazione di Punta Sabbioni non differisce dalle altre due stazioni per la concentrazione dei principali ioni inorganici (NH_4^+ , NO_3^- , $nssSO_4^{2-}$) ma per il contributo maggiore che questi forniscono alla massa di $PM_{2.5}$.

Sulla base di quanto evidenziato dai coefficienti calcolati è chiaro che nell'area di studio sussistono delle condizioni tali da portare ad una distribuzione omogenea del $PM_{2.5}$ e dei principali ioni solubili inorganici in esso contenuti. Inoltre poiché gli andamenti delle concentrazioni sono simili durante il periodo di campionamento, saranno altresì simili i meccanismi e le sorgenti che portano alla formazione e alla diffusione del particolato.

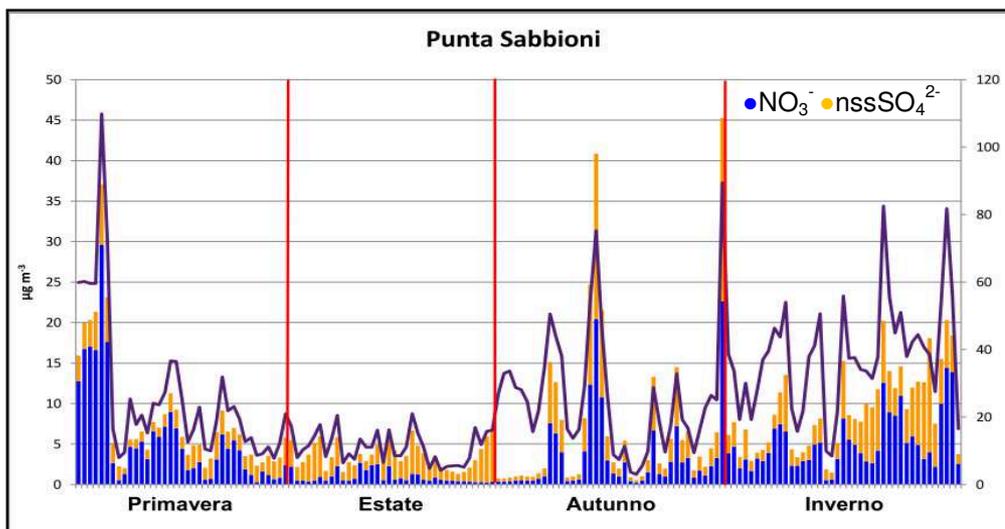


Figura 5.10. Punta Sabbioni: andamento delle concentrazioni di $\text{PM}_{2.5}$ (linea continua) e delle abbondanze di NO_3^- e SO_4^{2-} nei periodi di indagine.

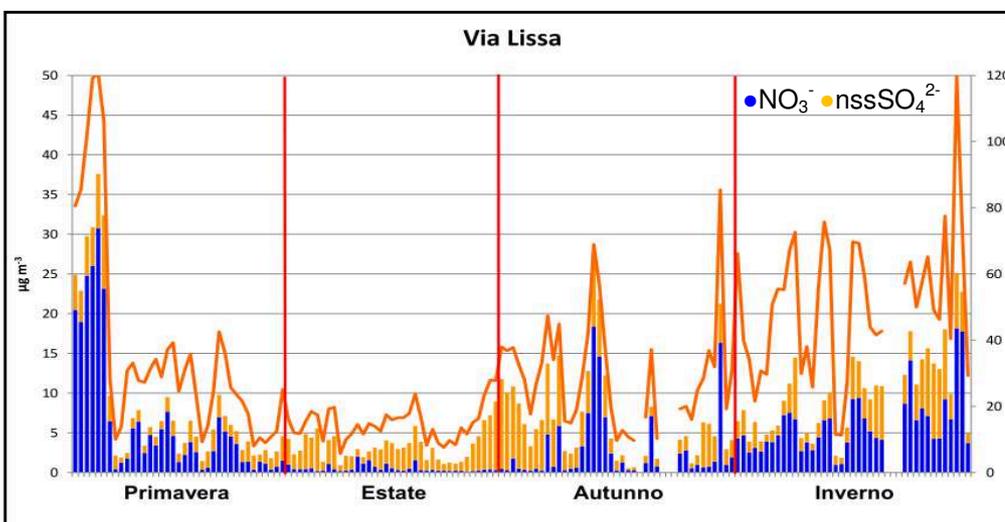


Figura 5.11. Via Lissa: andamento delle concentrazioni di $\text{PM}_{2.5}$ (linea continua) e delle abbondanze di NO_3^- e SO_4^{2-} nei periodi di indagine.

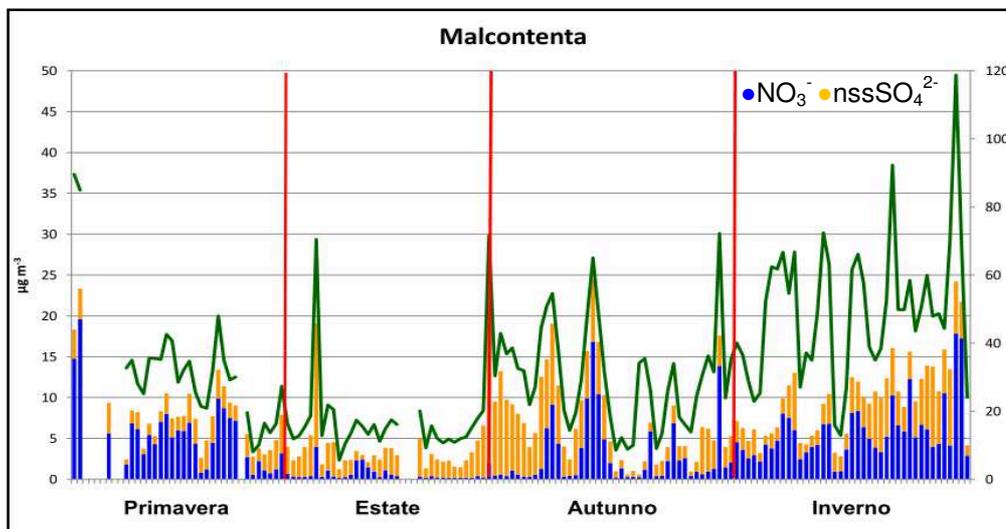


Figura 5.12. Malcontenta: andamento delle concentrazioni di $\text{PM}_{2.5}$ (linea continua) e delle abbondanze di NO_3^- e SO_4^{2-} nei periodi di indagine.

Tabella 5.3. Coefficienti di correlazione di Pearson (r) e coefficienti di divergenza per i principali ioni solubili inorganici.

r NH ₄ ⁺	PS	VL	MC	CD NH ₄ ⁺	PS	VL	MC
PS	1.00			PS	0		
VL	0.90	1.00		VL	0.02	0	
MC	0.92	0.92	1.00	MC	0.05	0.03	0

r NO ₃ ⁻	PS	VL	MC	CD NO ₃ ⁻	PS	VL	MC
PS	1.00			PS	0		
VL	0.91	1.00		VL	0.01	0	
MC	0.90	0.94	1.00	MC	0.01	0.02	0

r nssSO ₄ ²⁻	PS	VL	MC	CD nssSO ₄ ²⁻	PS	VL	MC
PS	1.00			PS	0		
VL	0.94	1.00		VL	0.03	0	
MC	0.93	0.91	1.00	MC	0.03	0.04	0

r SIA	PS	VL	MC	CD SIA	PS	VL	MC
PS	1.00			PS	0		
VL	0.91	1.00		VL	0.00	0	
MC	0.92	0.94	1.00	MC	0.00	0.03	0

r SIA%	PS	VL	MC	CD SIA%	PS	VL	MC
PS	1.00			PS	0		
VL	0.57	1.00		VL	0.15	0	
MC	0.54	0.76	1.00	MC	0.15	0.04	0

r K ⁺	PS	VL	MC	CD K ⁺	PS	VL	MC
PS	1			PS	0		
VL	0.85	1		VL	0.17	0	
MC	0.88	0.95	1	MC	0.17	0.02	0

r Cl ⁻	PS	VL	MC	CD Cl ⁻	PS	VL	MC
PS	1.00			PS	0.00		
VL	0.73	1.00		VL	0.02	0.00	
MC	0.52	0.56	1.00	MC	0.02	0.14	0

r Na ⁺	PS	VL	MC	CD Na ⁺	PS	VL	MC
PS	1.00			PS	0.00		
VL	-0.06	1.00		VL	0.12	0.00	
MC	-0.03	0.12	1.00	MC	0.12	0.09	0

5.4 Acidità dell'aerosol

Aerosol con caratteristiche acide sono stati largamente osservati nell'atmosfera e possono portare a conseguenze significative sia per la salute umana sia per gli ecosistemi. Le particelle acide tendono ad essere maggiormente igroscopiche rispetto alla forma neutra e ciò aumenta la capacità di riflettere la luce e di fungere da nucleo di condensazione delle goccioline che compongono le nubi, aumentando l'influenza delle particelle acide sulla visibilità e sul clima (Pathak et al., 2004; Zhang et al., 2007).

L'acidità dell'aerosol è data dagli acidi e dai loro precursori presenti in atmosfera sia in fase gas che acquosa. Le caratteristiche acide dell'aerosol possono essere così riassunte: (i) acidità totale, che rappresenta il contributo degli acidi forti (H_2SO_4 , HNO_3) nell'estratto acquoso derivante dalla dissoluzione del campione di particolato e (ii) acidità *in-situ* dalla quale dipendono i processi eterogenei che avvengono sulla superficie delle particelle di aerosol, come l'ossidazione del SO_2 , l'idrolisi del N_2O_5 e la formazione della componente secondaria inorganica (Pathak et al., 2009).

E' possibile inoltre distinguere un'acidità forte, riferita principalmente alla presenza di acido solforico o di particelle di acido parzialmente neutralizzato, e un'acidità debole, data da una serie di composti inorganici (acido nitroso, fosfati idrogenati) e organici (acidi carbossilici). Alcuni studi hanno evidenziato un'omogeneità spaziale dell'acidità delle particelle su vaste aree geografiche. Tale omogeneità si verifica principalmente durante i periodi caldi e in occasione di episodi di formazione di smog fotochimico.

Per descrivere la natura acida dell'aerosol viene solitamente utilizzata l'acidità totale e il rapporto $[\text{NH}_4^+]/([\text{SO}_4^{2-}]+[\text{NO}_3^-])$ denominato "neutralization ratio" (rapporto di neutralità) (Bencs et al., 2008) o "acidity ratio" (rapporto di acidità) (Engelhart et al., 2011). Come si osserva nei grafici in figura 5.13, 5.14 e 5.15, lo ione solfato e lo ione nitrato sono quasi totalmente neutralizzati dallo ione ammonio. La parte di solfato e di nitrato non neutralizzata dallo ione ammonio, calcolata in base al bilancio ionico, è pari in media al 17% a Punta Sabbioni, al 9% in Via Lissa e al 7% a Malcontenta.

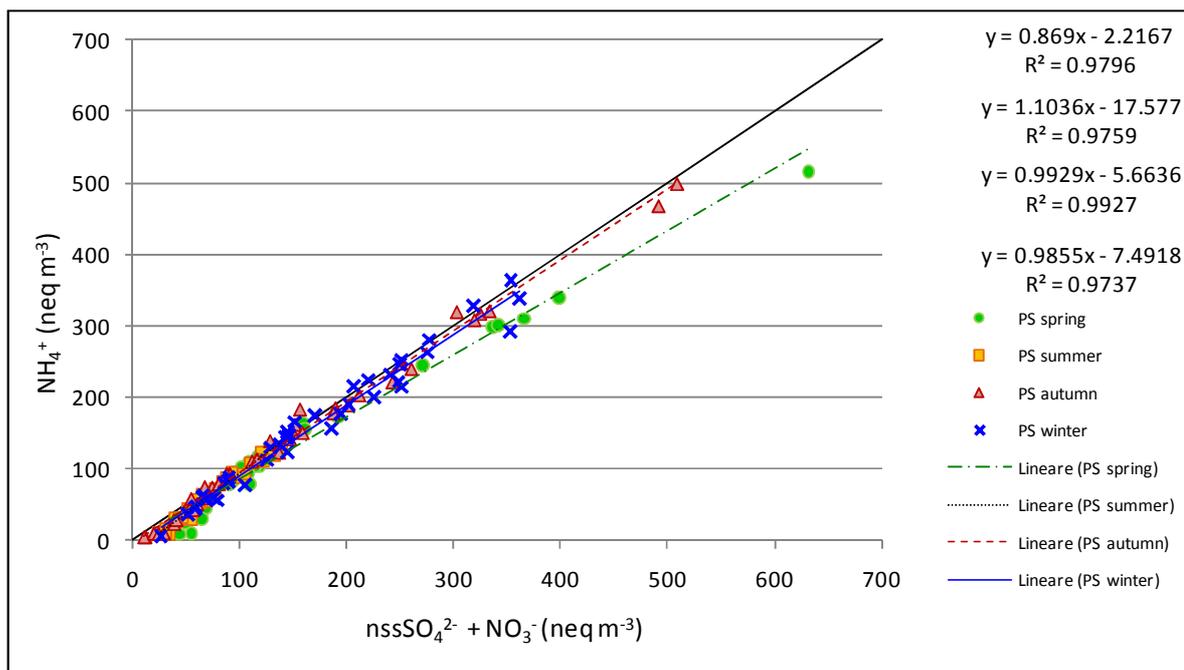


Figura 5.13. Concentrazione dello ione ammonio in funzione della somma di nss-solfato e nitrato nei campioni della stazione di Punta Sabbioni. Le equazioni si riferiscono ai 4 periodi d'indagine, partendo dall'alto, primavera, estate, autunno e inverno.

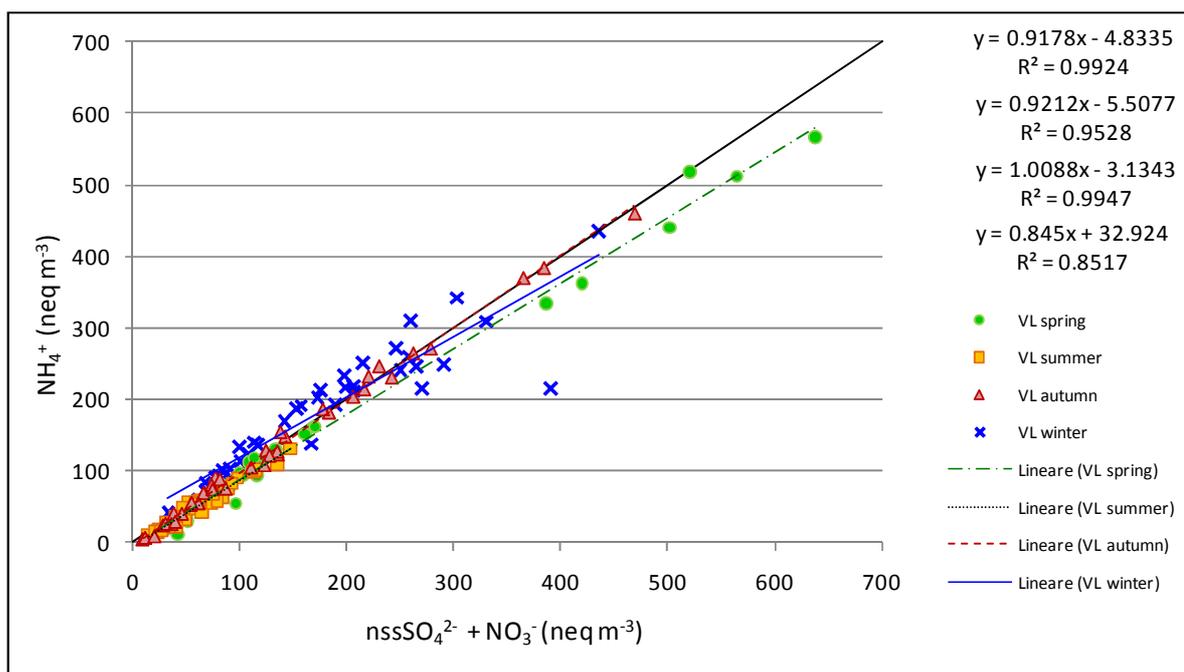


Figura 5.14. Concentrazione dello ione ammonio in funzione della somma di nss-solfato e nitrato nei campioni della stazione di Via Lissa. Le equazioni si riferiscono ai 4 periodi d'indagine, partendo dall'alto, primavera, estate, autunno e inverno.

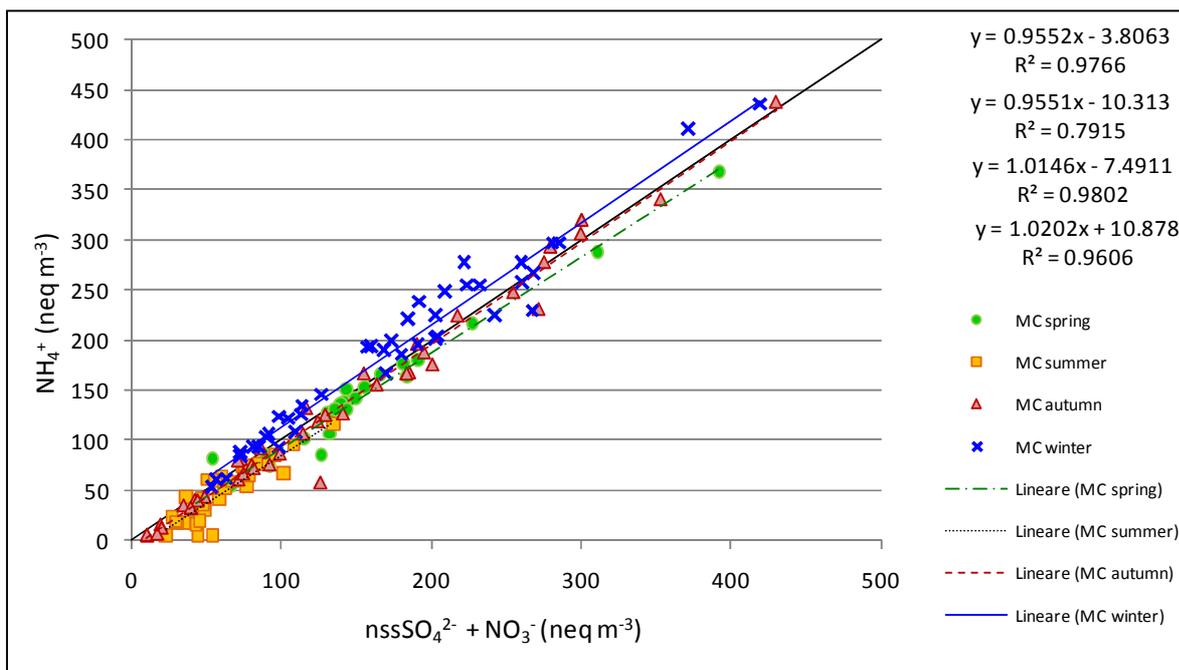


Figura 5.15. Concentrazione dello ione ammonio in funzione della somma di nss-solfato e nitrato nei campioni della stazione di Malcontenta. Le equazioni si riferiscono ai 4 periodi d'indagine, partendo dall'alto, primavera, estate, autunno e inverno.

5.4.1 Applicazione del modello E-AIM (Aerosol Inorganic Model)

I parametri sopra descritti non sono però sufficienti a descrivere l'acidità *in-situ* dell'aerosol, la quale potrebbe essere molto rilevante in merito alla reattività e all'impatto sull'ambiente. L'acidità *in-situ*, definita anche come acidità libera ($[H^+]_{free}$) dipende dal grado di dissociazione dello ione bisolfato, la quale aumenta in funzione del contenuto in acqua dell'aerosol. Per la stima dell'acidità *in-situ* è stato utilizzato il modello termodinamico E-AIM mentre l'acidità totale è stata calcolata usando il bilancio ionico degli ioni più rilevanti (Lippmann et al., 2000).

I grafici in figura 5.16, 5.17 e 5.18 sintetizzano l'andamento stagionale dei parametri caratterizzanti l'acidità dell'aerosol nelle tre stazioni di misura, calcolati a partire dai dati misurati (rapporto di neutralità) e stimati attraverso il bilancio ionico ($[H^+]_{totale}$) e il modello E-AIM ($[H^+]_{free}$ e pH).

Nel periodo invernale, nella stazione di Via Lissa e di Malcontenta, il rapporto di neutralità è maggiore di 1 e si ha quindi un eccesso dello ione ammonio. La maggior parte dei campioni è però caratterizzata da rapporti inferiori a 1.

Per quanto riguarda l'acidità totale ($[H^+]_{totale}$) e l'acidità libera ($[H^+]_{free}$) le tre stazioni presentano comportamenti indipendenti.

A partire dai valori del coefficiente di attività dello ione H^+ e dalla sua frazione molare in fase acquosa forniti dal modello, è stato determinato il pH teorico dell'aerosol secondo la formula:

$$pH = -\log(fH_{aq}^+ * xH_{aq}^+) \quad (\text{Zhang et al., 2007})$$

L'andamento stagionale del pH è rappresentato nei grafici in figura 5.19.

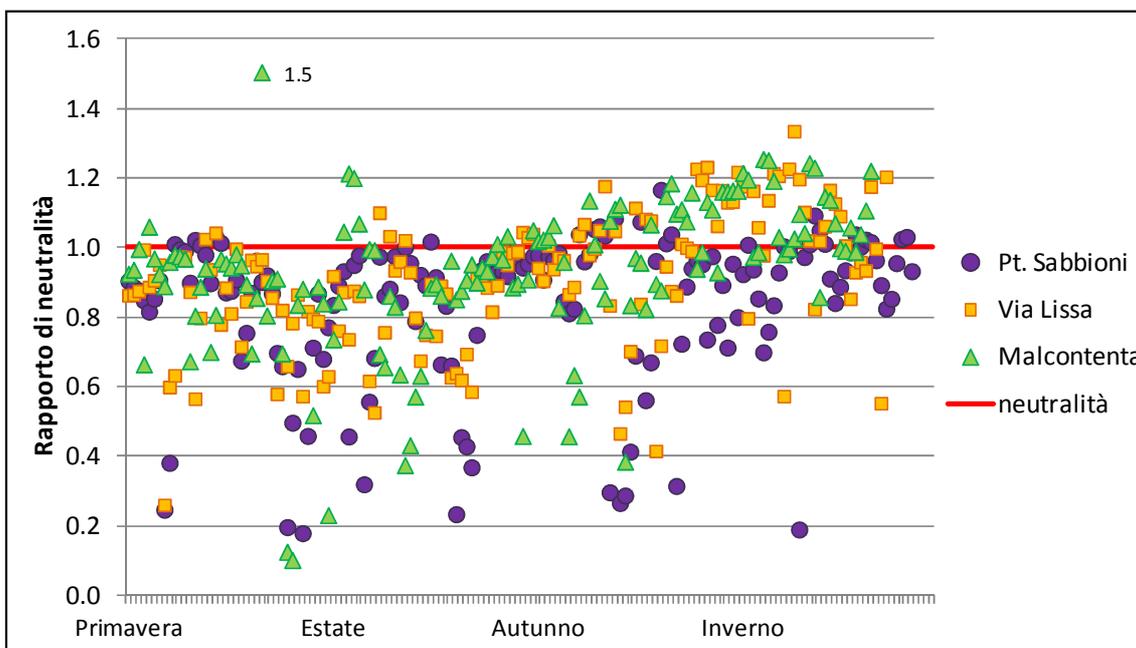


Figura 5.16. Andamento nelle quattro stagioni del rapporto di neutralità nelle tre stazioni di indagine.

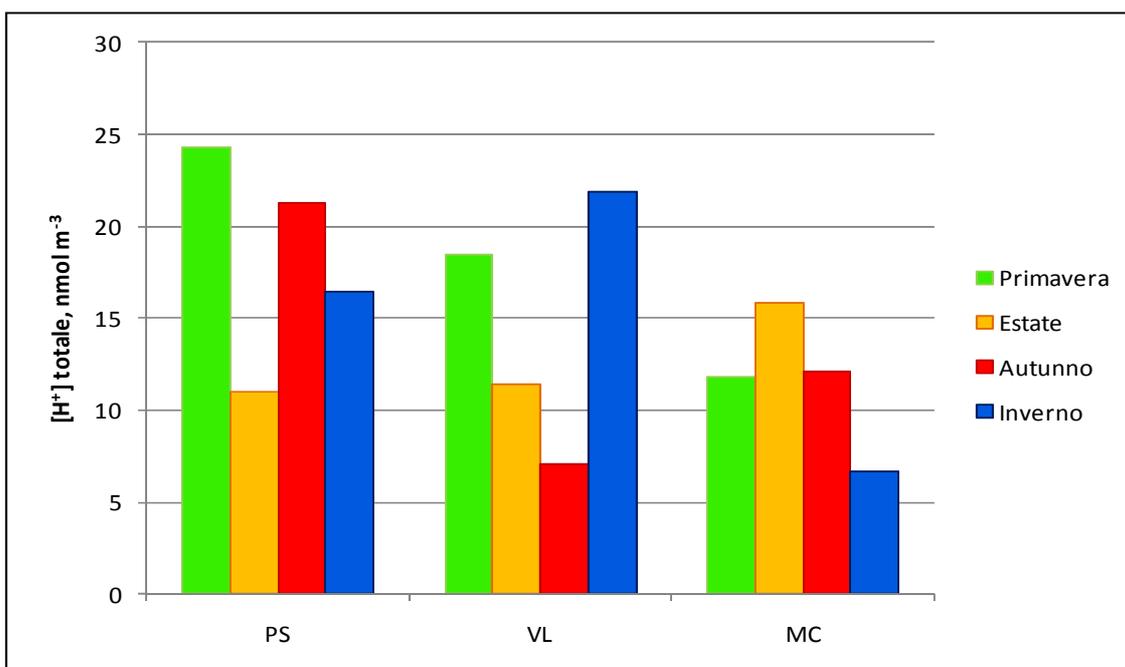


Figura 5.17. Andamento nelle quattro stagioni della concentrazione media di $[H^+]$ totale espresso in $nmol\ m^{-3}$ nelle tre stazioni di indagine.

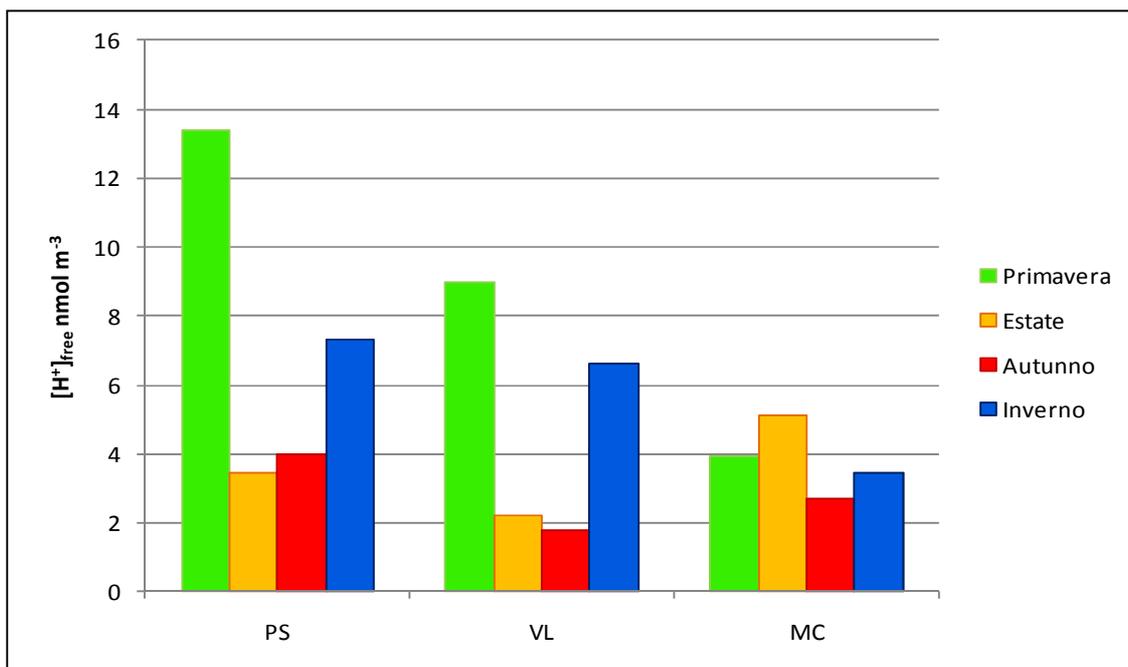


Figura 5.18. Andamento nelle quattro stagioni della concentrazione media di $[H^+]_{free}$ espresso in $nmol\ m^{-3}$, calcolato attraverso il modello E-AIM, nelle tre stazioni di indagine.

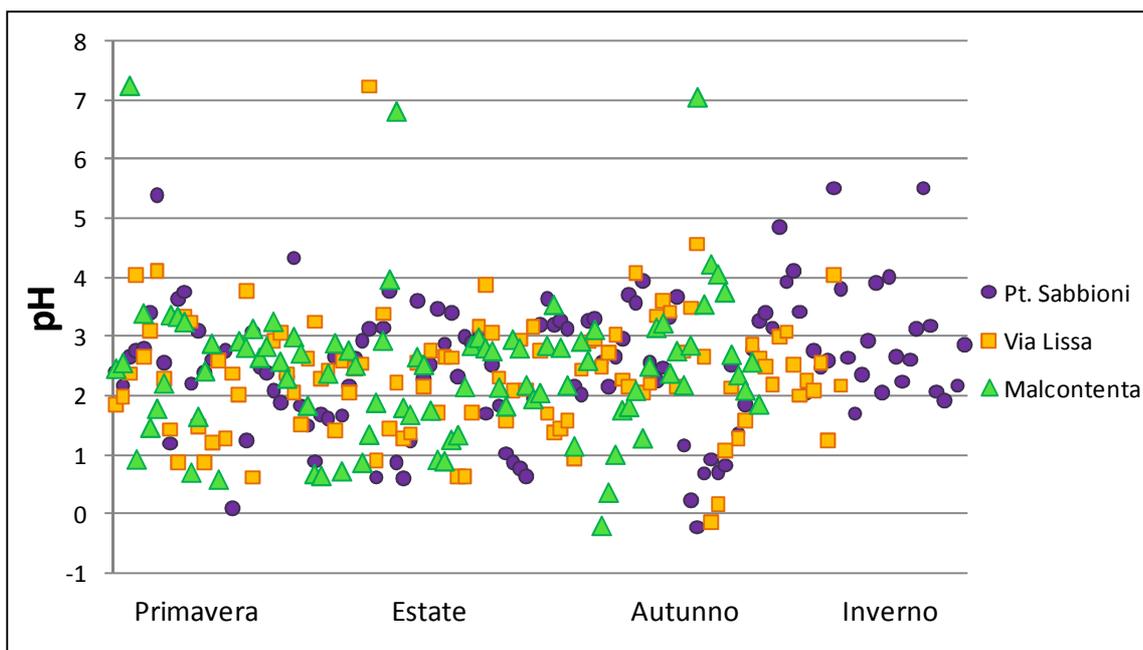


Figura 5.19. Andamento nelle quattro stagioni del rapporto di neutralità nelle tre stazioni di indagine.

5.4.2 Contenuto d'acqua del particolato

Il particolato atmosferico, a seconda della composizione chimica, è in grado di catturare o cedere vapore acqueo dall'atmosfera a seconda che esso si muova verso zone con maggiore o minore concentrazione di vapore. Temperatura e umidità relativa (RH) sono i due principali fattori che regolano la chimica dell'aerosol. In

condizioni di elevata umidità relativa, le particelle sono presenti come goccioline in soluzione acquosa; attraverso la condensazione o l'evaporazione dell'acqua queste goccioline aumentano o diminuiscono le loro dimensioni fino a raggiungere l'equilibrio con l'umidità relativa circostante (Ruehl et al., 2010).

L'acqua quindi rappresenta un importante componente del particolato atmosferico e funge da medium per le reazioni in fase acquosa che avvengono nelle particelle. Inoltre influenza le dimensioni delle particelle e la loro composizione, determinando variazioni nella massa di particolato, nelle proprietà ottiche (Engelhart et al., 2011) e dell'acidità poiché in funzione dal contenuto d'acqua dell'aerosol dipende il grado di dissociazione dello ione bisolfato.

Il contenuto in acqua (AWC – Aerosol Water Content) dipende dall'igroscopicità delle particelle di aerosol e dall'umidità. Può essere distinto in acqua legata o di idratazione e in acqua non legata che viene assorbita dalle particelle. L'acqua di idratazione è l'acqua chimicamente legata ai sali inorganici all'interno dei cristalli solidi. Non tutti i sali contengono acqua di idratazione. In tal caso, i sali sono solidi fino a quando l'umidità relativa ambientale non raggiunge un certo valore chiamato umidità relativa di deliquescenza (DRH – deliquescence relative humidity) (tabella 5.4).

In corrispondenza di questo valore le sostanze assorbono l'umidità producendo una soluzione acquosa satura. All'aumentare dell'umidità relativa per mantenere l'equilibrio termodinamico ulteriore acqua condensa all'interno della soluzione salina. Questo contenuto di acqua viene chiamato acqua non legata la cui concentrazione dipende dall'equilibrio termodinamico.

Quando l'umidità relativa sopra la soluzione acquosa inizia a decrescere, l'acqua non legata inizia ad evaporare. Tuttavia la soluzione generalmente non ricristallizza raggiunto il punto di deliquescenza ma spesso rimane soprassatura fino ad un livello più basso di umidità, punto in cui avviene infine la cristallizzazione (Pilinis et al., 1989).

In condizioni di umidità relativa al 50%, le particelle possono ancora contenere fino al 40% di acqua in volume. La frazione media calcolata di acqua nel PM₁₀ and PM_{2.5}, in Europa, varia tra il 20 e il 35% e dipende dalla massa e dal tipo di componenti solubili presenti nel PM (Tsyro, 2005). Questo stato liquido persistente potrebbe essere legato all'acidità delle particelle (Engelhart et al., 2011).

Tabella 5.4. Umidità relativa di deliquescenza (DRH) per alcuni composti solidi che potrebbero formarsi all'interno dell'aerosol.

Specie	DRH (%)
NH_4HSO_4	40
NaHSO_4	52
NH_4NO_3	62
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	69
NaNO_3	74
NaCl	76
NH_4Cl	80
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	80
Na_2SO_4	93

Il contenuto potenziale di acqua nei campioni di $\text{PM}_{2.5}$ è stato calcolato mediante l'utilizzo del modello E-AIM, in figura 5.20 si riporta il contenuto medio d'acqua espresso in $\mu\text{g m}^{-3}$ nei diversi periodi di campionamento nelle tre stazioni di misura. Nei due periodi freddi (primavera ed inverno) il contenuto potenziale di acqua è decisamente maggiore rispetto ai due periodi caldi (estate e autunno) in tutte e tre le stazioni. La stazione di Punta Sabbioni presenta generalmente un maggiore contenuto d'acqua ad eccezione del periodo invernale dove il contributo è maggiore nelle stazioni di Via Lissa e Malcontenta.

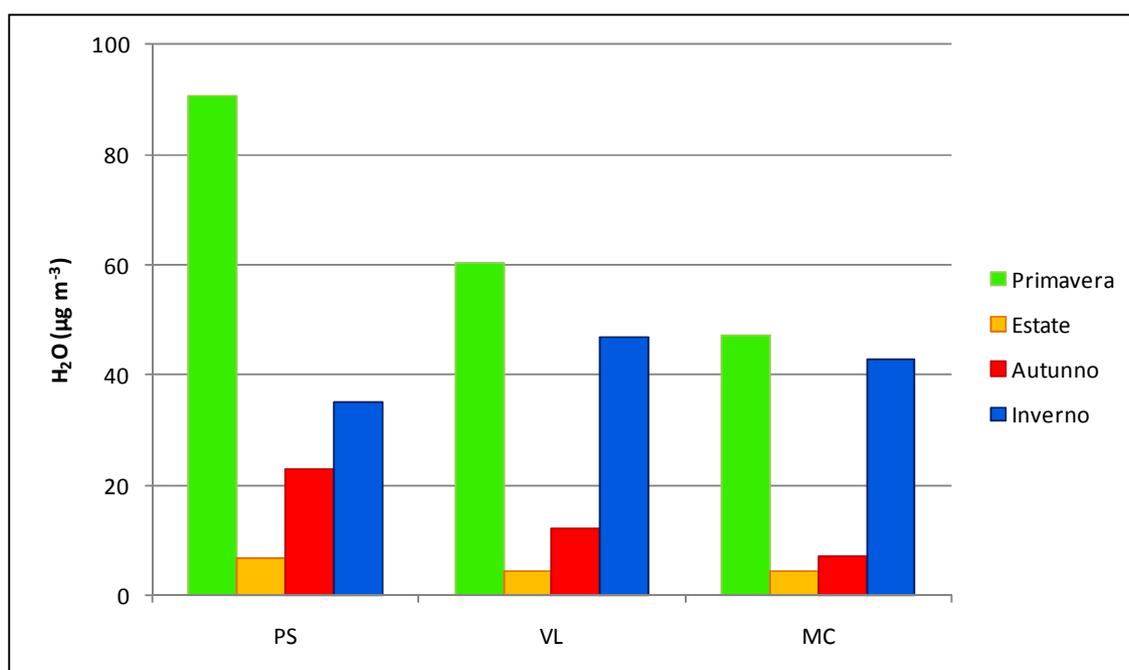


Figura 5.20. Andamento nelle quattro stagioni della concentrazione media di H_2O espressa in $\mu\text{g m}^{-3}$, calcolata attraverso il modello E-AIM, nelle tre stazioni di indagine.

5.5 Formazione del nitrato di ammonio

Per definire la via di formazione del nitrato e di neutralizzazione dell'aerosol in condizioni di diversa composizione atmosferica può essere utilizzato il rapporto tra ammonio e solfato (Huang et al., 2011). Numerosi studi (Pathak et al., 2004; Pathak et al., 2009; Arsene et al., 2011; Huang et al., 2011) hanno evidenziato un incremento della concentrazione dello ione nitrato per rapporti $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] > 1.5$. In questo caso è lo ione ammonio che stabilizza lo ione nitrato. In campioni che invece presentano un rapporto $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] < 1.5$, la neutralizzazione dello ione nitrato è indipendente dalla concentrazione di ammonio e può essere legata a: (i) reazione di HNO_3 in fase gas con particelle di sea-salt (p.e. $\text{NaCl} + \text{HNO}_{3(\text{g})} \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{HCl}_{(\text{g})}$) o di particelle fini di origine crostale (p.e. CaCO_3); (ii) idrolisi eterogenea del N_2O_5 nelle ore notturne sulla superficie di particelle preesistenti di solfato di ammonio in condizioni di elevata umidità relativa. In generale, l'idrolisi, e quindi l'*uptake* di N_2O_5 , è funzione dell'umidità relativa, della temperatura e della composizione delle particelle di aerosol; al decrescere della temperatura aumenta l'assorbimento di N_2O_5 da parte delle particelle di solfato di ammonio (Griffiths e Cox, 2009).

Per valutare a che rapporto $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ si ha la formazione del nitrato d'ammonio è stata effettuata un'analisi dei cluster q-mode con metodo di Ward considerando le variabili standardizzate NO_3^- ($\mu\text{g m}^{-3}$) e il rapporto $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$.

In base al dendrogramma (figura 5.21) sono stati identificati 3 gruppi di campioni rappresentati in figura 5.22. La tabella 5.5 riassume per ciascun gruppo la media e la relativa deviazione standard per le concentrazioni di $\text{PM}_{2.5}$, NO_3^- e i rapporti molari $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ e $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$.

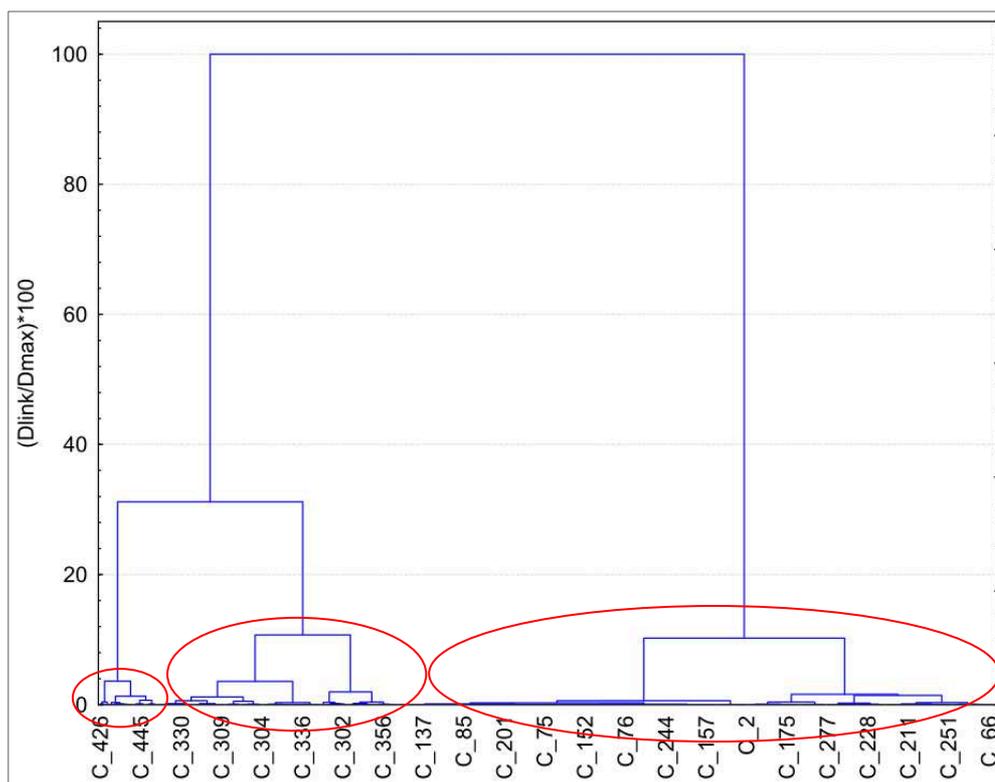


Figura 5.21. Dendrogramma risultante dall'analisi dei cluster q-mode.

Il gruppo 1 è composto prevalentemente da campioni raccolti durante il periodo primaverile, estivo e autunnale, caratterizzati da basse concentrazioni di $PM_{2.5}$ e di NO_3^- . Lo ione solfato risulta essere più abbondante dello ione nitrato. Questo è probabilmente legato sia ad un'atmosfera foto-chimicamente più attiva, caratteristica dei periodi più caldi, sia alla minore disponibilità di NH_4^+ per la produzione di NH_4NO_3 . Questi campioni sono infatti caratterizzati da un rapporto molare medio $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ pari a 2 e circa la metà presentano comunque un rapporto inferiore a 2, indicante un deficit di NH_4^+ . Inoltre le temperature elevate non favoriscono la formazione del nitrato di ammonio.

I gruppi 2 e 3 includono in prevalenza campioni del periodo primaverile ed invernale. Rispetto al gruppo 1, il gruppo 2 presenta concentrazioni medie simili di SO_4^{2-} ma una maggiore disponibilità di NH_4^+ che porta, favorita da temperature ambientali minori, a concentrazioni medie più elevate di NO_3^- . A parità di rapporto molare $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$ e quindi di ammonio disponibile per la formazione di NH_4NO_3 , i campioni del gruppo 3 presentano concentrazioni maggiori di NO_3^- e un elevato rapporto $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ nonostante concentrazioni in media maggiori di SO_4^{2-} . Ciò può essere legato sia a condizioni più favorevoli per la formazione del nitrato di ammonio (bassa temperatura ambientale ed elevata umidità relativa) sia ad una maggiore

disponibilità di HNO₃ legata a maggiori emissioni di NO_x e/o ad una atmosfera più ossidante che favorisce la formazione dell'acido nitrico a partire dagli ossidi di azoto.

Tabella 5.5. Media e deviazione standard dei gruppi individuati per PM_{2.5} (µg m⁻³), NO₃⁻ (µg m⁻³), nssSO₄²⁻ (µg m⁻³) e i rapporti molari [NH₄⁺]/[SO₄²⁻] e [NO₃]/[SO₄²⁻].

Gruppo	N	N	N	N	N	PM _{2.5}	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	[NH ₄ ⁺]/[SO ₄ ²⁻]	[NO ₃]/[SO ₄ ²⁻]
		Primavera	Estate	Autunno	Inverno					
1	297	51	95	98	51	22±13	2±2	3±3	2±1	1±1
2	118	38	5	15	60	43±18	6±2	3±2	7±2	4±2
3	30	15	0	7	8	82±24	18±5	5±2	7±2	6±2

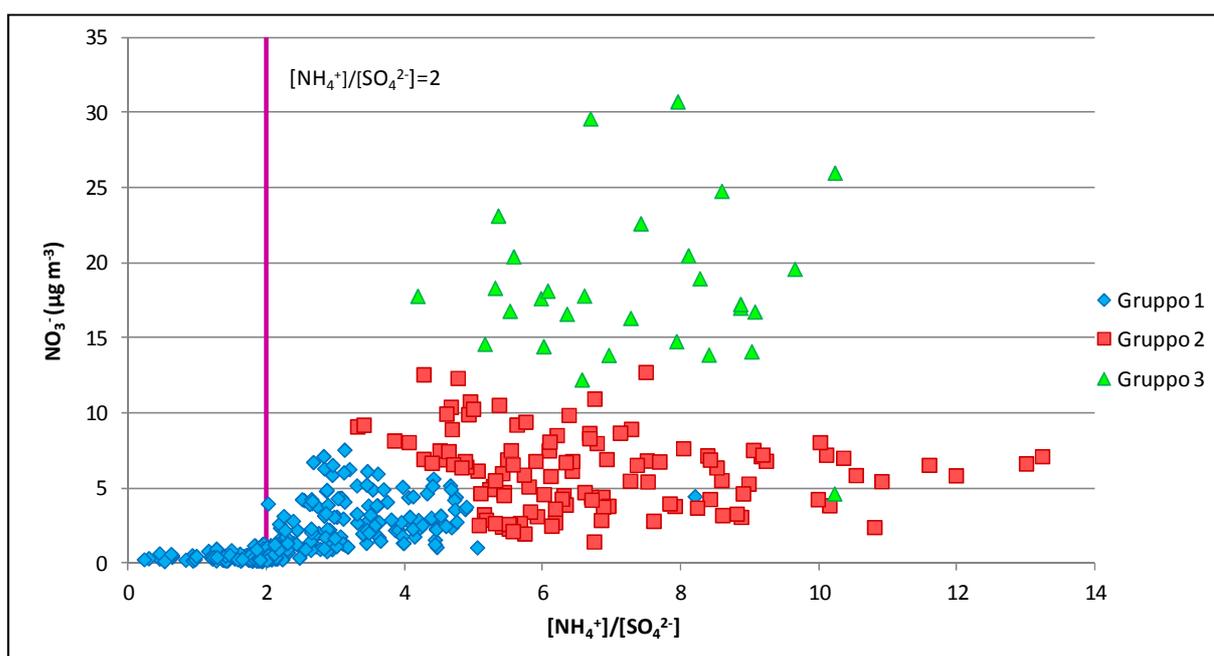


Figura 5.22. Relazione tra la concentrazione di NO₃⁻ e il rapporto molare [NH₄⁺]/[SO₄²⁻] nei gruppi individuati mediante l'analisi dei cluster.

L'ammonio in eccesso può essere definito come $\text{excess}[\text{NH}_4^+] = ([\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] - 2) \times [\text{SO}_4^{2-}]$. Tale eccesso di ammonio presenta concentrazioni simili a quelle dello ione nitrato (rapporto 1:1) (figura 5.23). La concentrazione dello ione nitrato aumenta quindi similmente all'incremento dello ione ammonio in eccesso attraverso una reazione omogenea in fase gas tra l'ammoniaca e l'acido nitrico in campioni ricchi di ammonio, formando nitrato di ammonio o sali misti di nitrato e solfato di ammonio (Pathak et al., 2009).

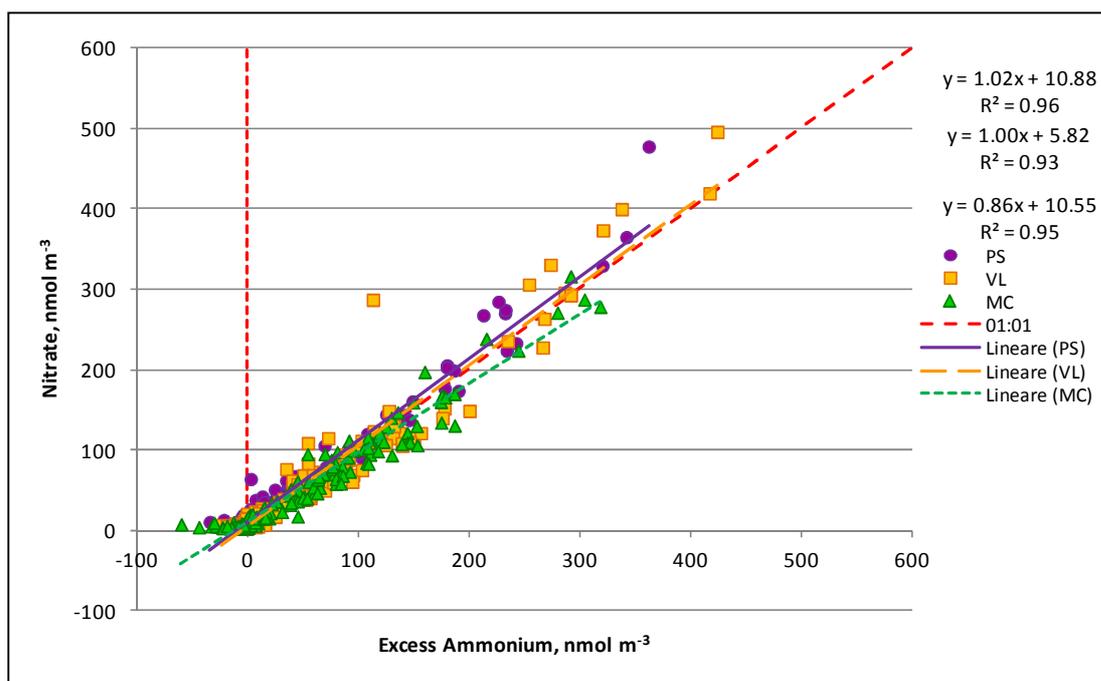


Figura 5.23. Concentrazione del nitrato in funzione dell'ammonio in eccesso "Excess Ammonium".

Sulla base di queste considerazioni possiamo classificare i campioni in due categorie. Per rapporti $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] \leq 2$ si parla di campioni poveri in ammonio (*poor*) mentre per $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] > 2$ si hanno campioni ricchi in ammonio (*rich*). Nei campioni *poor* possiamo assumere una neutralizzazione parziale della componente acida, in quelli *rich* una neutralizzazione totale. In figura 5.24 viene rappresentata la variazione del rapporto $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ in funzione del rapporto $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$. Si osserva come effettivamente per rapporti molari $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] > 2$ si abbia un netto incremento del rapporto molare $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ e quindi della concentrazione di NO_3^- . Nel caso *poor* non è presente sufficiente NH_3 per neutralizzare il solfato a disposizione e quindi l'aerosol può risultare acido. In queste condizioni l'acido solforico, o il solfato presente come bisolfato (HSO_4^-), tende a protonare il nitrato, formando acido nitrico in fase gassosa. Considerata la bassa pressione parziale di NH_3 , anche la pressione parziale del sistema $\text{NH}_3\text{-HNO}_3$ sarà bassa e quindi i livelli di nitrato di ammonio tenderanno a zero. Nel caso (*rich*) invece si verifica una più ampia neutralizzazione della fase aerosol e l'ammoniaca che non reagisce con il solfato è disponibile per reagire con il nitrato formando NH_4NO_3 (Seinfeld e Pandis, 2006).

Riassumendo, nei campioni *rich* l'abbondanza relativa dello ione nitrato aumenta con l'incremento del rapporto $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$. Tale incremento può essere rappresentato da $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] > 2$, ciò suggerisce che la maggior parte dell'aerosol nitrato viene

introdotto nel sistema solfato-nitrato-ammonio in seguito all'incremento della concentrazione di ammonio.

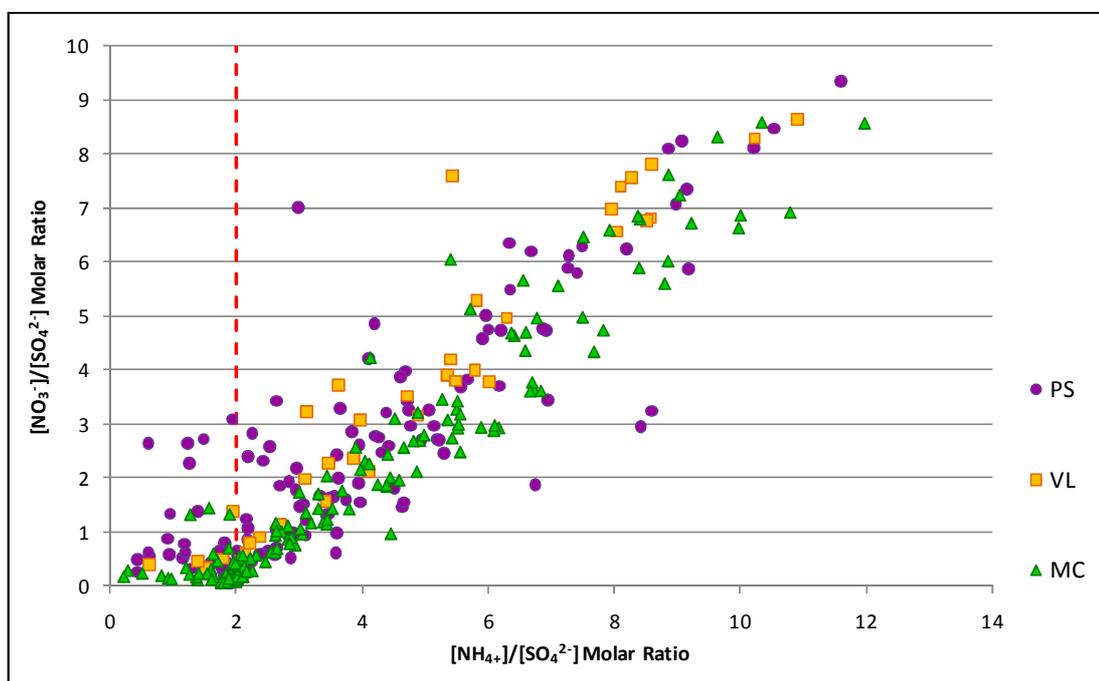


Figura 5.24. Rapporto molare nitrato-solfato in funzione del rapporto molare ammonio-solfato.

Se consideriamo l'intero periodo di campionamento (tabella 5.6) la maggior parte dei campioni presentano eccesso di ammonio (*rich*) e si può notare come le concentrazioni medie di nitrato e di solfato siano maggiori in questi campioni. Il periodo estivo presenta la percentuale maggiore di campioni *poor*, in particolare per quanto riguarda la stazione di Via Lissa e di Malcontenta. Nei campioni *poor* la formazione del nitrato di ammonio non può essere dovuta alla reazione omogenea tra ammoniaca e acido nitrico. La presenza di nitrato in campioni con deficit di ammonio può essere ricondotta alla reazione di HNO_3 in fase gas con particelle di sea-salt o di origine crostale oppure all'idrolisi eterogenea del N_2O_5 nelle ore notturne sulla superficie di particelle preesistenti di solfato di ammonio in condizioni di elevata umidità relativa.

A differenza di alcuni studi nei quali si osserva un incremento dello ione nitrato in campioni *poor*, legato al meccanismo di idrolisi eterogenea dell' N_2O_5 (Pathak et al., 2009), nei campioni analizzati il meccanismo prevalente di formazione di nitrato di ammonio è la stabilizzazione dello ione nitrato da parte dello ione ammonio in condizioni di eccesso di ammonio.

Tabella 5.6. Campioni rich e poor e relative concentrazioni medie di SO_4^{2-} e NO_3^- .

Totale	N	Rich %	Poor %	Totale (neq m ⁻³)	SO_4^{2-} Rich	NO_3^- Rich	SO_4^{2-} Poor	NO_3^- Poor
Pt. Sabbioni	153	73	27	PS	74.9	82.4	61.1	9.2
Via Lissa	148	74	26	VL	72.0	85.8	57.9	6.4
Malcontenta	145	75	25	MC	73.4	78.3	62.7	5.4
Primavera	N	Rich %	Poor %	Primavera (neq m ⁻³)	SO_4^{2-} Rich	NO_3^- Rich	SO_4^{2-} Poor	NO_3^- Poor
Pt. Sabbioni	37	76	24	PS	50.5	118.8	40.0	13.0
Via Lissa	37	86	14	VL	50.5	117.6	29.4	8.9
Malcontenta	30	90	10	MC	48.2	95.7	43.2	11.1
Estate	N	Rich %	Poor %	Estate (neq m ⁻³)	SO_4^{2-} Rich	NO_3^- Rich	SO_4^{2-} Poor	NO_3^- Poor
Pt. Sabbioni	36	50	50	PS	62.6	22.0	48.1	7.4
Via Lissa	35	29	71	VL	46.3	16.6	58.8	5.4
Malcontenta	32	25	72	MC	39.4	21.0	56.0	4.6
Autunno	N	Rich %	Poor %	Autunno (neq m ⁻³)	SO_4^{2-} Rich	NO_3^- Rich	SO_4^{2-} Poor	NO_3^- Poor
Pt. Sabbioni	40	68	33	PS	91.8	78.9	97.0	9.1
Via Lissa	38	82	18	VL	94.2	56.7	83.6	7.1
Malcontenta	42	76	24	MC	93.2	58.7	84.0	5.7
Inverno	N	Rich %	Poor %	Inverno (neq m ⁻³)	SO_4^{2-} Rich	NO_3^- Rich	SO_4^{2-} Poor	NO_3^- Poor
Pt. Sabbioni	40	98	2	PS	86.4	86.6	16.6	10.1
Via Lissa	38	97	3	VL	79.7	100.6	24.6	15.1
Malcontenta	41	100	0	MC	81.2	93.4	–	–

5.6 Inquinanti gassosi e relazione con il particolato secondario inorganico

Tra i precursori gassosi del particolato secondario gli ossidi di azoto e di zolfo vengono comunemente monitorati presso le centraline per il controllo della qualità dell'aria. ARPAV - Dipartimento Provinciale di Venezia ha fornito i valori di concentrazione relativi ai periodi di indagine di SO₂, NO_x, NO, NO₂ e CO per le stazioni di Via Lissa e di Malcontenta. Tra questi possiamo distinguere inquinanti primari (SO₂, NO e CO) e inquinanti secondari derivanti da reazioni chimiche in atmosfera (NO₂).

Durante il periodo di indagine la stazione di Malcontenta presenta concentrazioni medie di SO₂, NO_x e NO (6 µg m⁻³, 82 µg m⁻³ e 28 µg m⁻³) più elevate rispetto alla stazione di Via Lissa (4 µg m⁻³, 75 µg m⁻³ e 22 µg m⁻³). Mentre le concentrazioni medie maggiori di NO₂ e CO si osservano nella stazione di Via Lissa (44 µg m⁻³ e 0.6 mg m⁻³) rispetto a Malcontenta (38 µg m⁻³ e 0.5 mg m⁻³). Tali concentrazioni sono state confrontate con i valori limite fissati dal D.M. 60/02 (figura 5.25). Per quanto riguarda il biossido di zolfo, il valore limite calcolato sulle 24 ore per la protezione della salute umana di 125 µg m⁻³ non viene mai superato ad eccezione di un solo caso nella stazione di Malcontenta.

Gli ossidi di azoto (NO_x) presentano una concentrazione media calcolata sul periodo di campionamento di 75 µg m⁻³ e 82 µg m⁻³ rispettivamente nella stazione di Via Lissa e di Malcontenta. Prendendo come riferimento il valore limite annuale per la protezione della vegetazione pari a 30 µg m⁻³, questo viene superato in entrambe le stazioni di monitoraggio. Per quanto riguarda il biossido di azoto (NO₂) invece, il valore limite annuale per la protezione della salute umana, di 40 µg m⁻³, viene superato unicamente nella stazione di Via Lissa che presenta una concentrazione media del periodo di campionamento pari a 44 µg m⁻³ mentre la stazione di Malcontenta presenta una concentrazione media di 38 µg m⁻³.

Per il monossido di carbonio (CO), il valore limite per la protezione della salute umana, espresso come media massima sulle 8 ore, di 10 mg m⁻³ non viene mai superato.

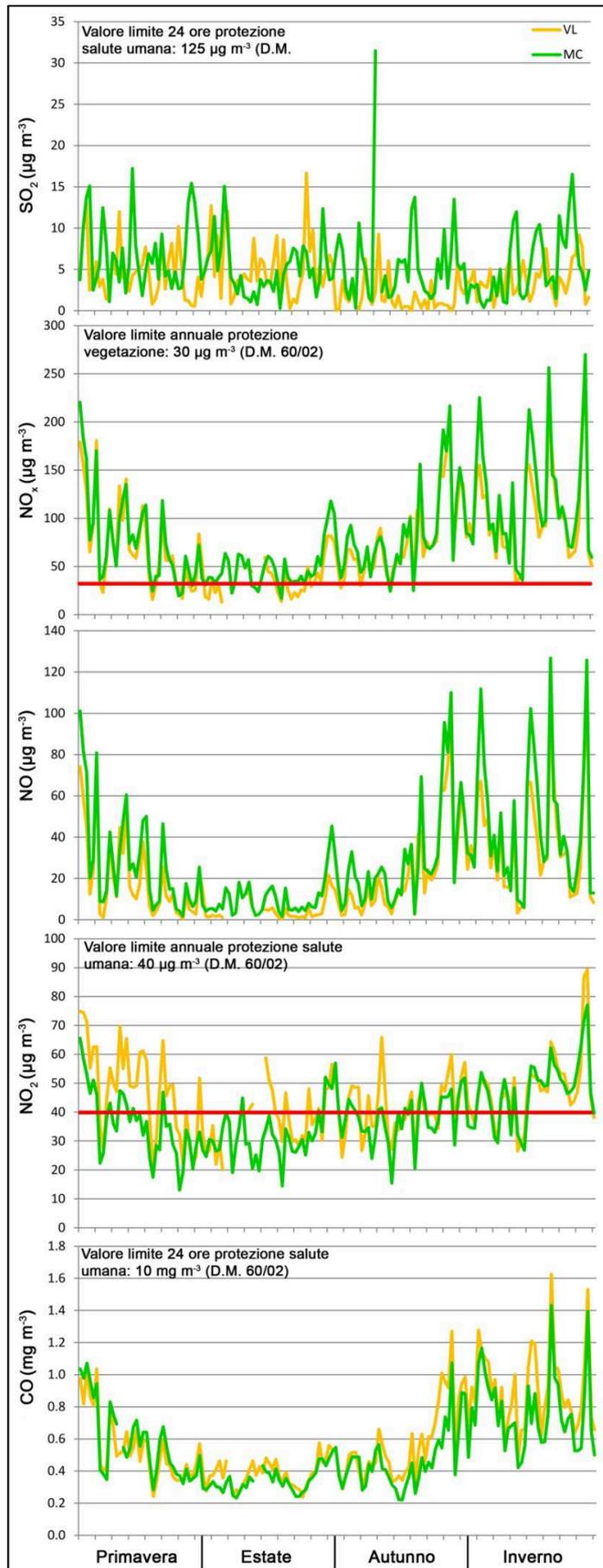


Figura 5.25. Andamento delle concentrazioni di SO₂, NO_x, NO, NO₂ e CO durante il periodo di indagine (VL, Via Lissa; MC, Malcontenta).

5.6.1 Grado di ossidazione degli ossidi di zolfo e di azoto in atmosfera

Per determinare il grado di conversione in atmosfera del SO_2 a SO_4^{2-} e del NO_2 a NO_3^- possono essere utilizzati i rapporti di ossidazione dello zolfo e dell'azoto: *SOR* (Sulfur Oxidation Ratio) e *NOR* (Nitrogen Oxidation Ratio) (Wang et al., 2005; Gu et al., 2011; Bencs et al., 2008):

$$SOR = \frac{n - n_{SS}SO_4^{2-}}{(n - n_{SS}SO_4^{2-}) + n - SO_2}$$

$$NOR = \frac{n - NO_3^-}{(n - NO_3^-) + n - NO_2}$$

Il *SOR* esprime il grado di ossidazione dello zolfo in termini di frazione di zolfo convertito in solfato sullo zolfo totale. Il rapporto può essere usato per valutare il grado di trasformazione del SO_2 gassoso a solfato in fase acquosa. Valori di *SOR* inferiori a 0.1 indicano la presenza di inquinanti primari (Wang et al., 2005).

Il *NOR* esprime, invece, il grado di ossidazione dell'azoto in termini di frazione di azoto convertito in nitrato sull'azoto totale.

I rapporti sono stati calcolati unicamente per le stazioni Via Lissa e di Malcontenta, utilizzando per SO_2 e NO_2 i dati forniti da ARPAV – Dipartimento Provinciale di Venezia.

In tabella 5.7 vengono presentati i valori medi e la relativa deviazione standard dei rapporti di ossidazione calcolati su base annuale e stagionale.

Rapporti elevati di *SOR* e *NOR* suggeriscono l'ossidazione delle specie gassose e concentrazioni maggiori di aerosol secondario in atmosfera. Il *SOR* presenta rapporti in media più elevati del *NOR*, ciò può essere legato sia alle caratteristiche delle stazioni di campionamento (lontane da sorgenti di emissione di solfato primario) sia a fenomeni di trasporto a lunga distanza (Bencs et al., 2008). I rapporti maggiori di *NOR* si osservano nei periodi primaverile ed invernale, poiché le basse temperature favoriscono la formazione del nitrato di ammonio.

Tabella 5.7. Rapporti di ossidazione *SOR* (Sulfur Oxidation Ratio) e *NOR* (Nitrogen Oxidation Ratio) (media e deviazione standard).

	Annuale		Primavera		Estate		Autunno		Inverno	
	VL	MC	VL	MC	VL	MC	VL	MC	VL	MC
<i>SOR</i>	0.40	0.32	0.28	0.22	0.28	0.31	0.62	0.35	0.41	0.38
	±0.23	±0.20	±0.16	±0.09	±0.13	±0.20	±0.25	±0.23	±0.19	±0.19
<i>NOR</i>	0.05	0.06	0.07	0.10	0.01	0.02	0.04	0.05	0.08	0.08
	±0.06	±0.05	±0.07	±0.05	±0.01	±0.02	±0.05	±0.06	±0.04	±0.04

Per quanto riguarda il NOR, si osserva un'elevata correlazione tra le due stazioni sia su base annuale che stagionale, ad eccezione del periodo estivo. Tale relazione non si osserva invece per il SOR (tabella 5.8).

Tabella 5.8. Coefficienti di correlazione di Pearson calcolati per SOR e NOR tra le stazioni di Via Lissa e Malcontenta.

	Annuale	Primavera	Estate	Autunno	Inverno
r_{SOR}	0.325	-0.082	0.468	0.252	0.217
r_{NOR}	0.847	0.754	0.147	0.906	0.958

Nelle tabelle 5.9 e 5.10 vengono presentate le matrici di correlazione per la stazioni di Via Lissa e di Malcontenta tra i rapporti di ossidazione (SOR e NOR), le concentrazioni degli ioni di origine secondaria (NH_4^+ , NSSO_4^{2-} , NO_3^-), gli inquinanti gassosi (SO_2 e NO_2) e i parametri ambientali (temperatura e umidità relativa).

In entrambe le stazioni, gli elevati coefficienti di correlazione tra $\text{PM}_{2.5}$, NO_3^- , NO_2 , NOR e NH_4^+ evidenziano come l'aumento delle concentrazioni di $\text{PM}_{2.5}$ dipenda fortemente dall'andamento delle concentrazioni di nitrato di ammonio e suggerisce una formazione a livello locale di tale componente secondaria legata alle concentrazioni di NO_2 . Inoltre, la correlazione positiva tra NOR e NH_4^+ mette in evidenza come NH_4NO_3 possa essere la principale forma chimica dell' NO_3^- (Wang et al., 2005) e come la produzione di nitrato di ammonio possa avvenire a livello locale. $\text{PM}_{2.5}$, NO_3^- , NO_2 , NOR e NH_4^+ sono inversamente correlati alla temperatura, ciò riflette l'andamento tipico annuale delle concentrazioni di particolato, con i valori più elevati nel periodo freddo, con una maggiore formazione di nitrato di ammonio, favorita dalle basse temperature.

Lo ione solfato presenta coefficienti di correlazione con $\text{PM}_{2.5}$, SO_2 , SOR e NH_4^+ più bassi rispetto allo ione nitrato. A differenza di quanto osservato in altri studi (Wang et al., 2005) non esiste una significativa correlazione positiva tra SOR e temperatura. Questo indica una probabile origine esterna del solfato di ammonio, che viene quindi trasportato all'interno dell'area di indagine e non prodotto a livello locale.

Tabella 5.9. Matrice di correlazione tra i rapporti di ossidazione (SOR e NOR), le concentrazioni degli ioni di origine secondaria (NH_4^+ , nssSO_4^{2-} , NO_3^-), gli inquinanti gassosi (SO_2 e NO_2) e i parametri ambientali (temperatura e umidità relativa) per la stazione di Via Lissa (VL).

VL	$\text{PM}_{2.5}$	nssSO_4^{2-}	SO_2	SOR	NO_3^-	NO_2	NOR	NH_4^+	T (°C)	R.H
$\text{PM}_{2.5}$	1.00									
nssSO_4^{2-}	0.51	1.00								
SO_2	0.15	0.18	1.00							
SOR	0.20	0.46	-0.60	1.00						
NO_3^-	0.89	0.35	0.13	0.13	1.00					
NO_2	0.66	0.30	0.37	-0.11	0.59	1.00				
NOR	0.87	0.34	0.04	0.18	0.96	0.48	1.00			
NH_4^+	0.91	0.69	0.16	0.31	0.89	0.59	0.87	1.00		
T (°C)	-0.51	0.07	0.08	0.05	-0.44	-0.35	-0.51	-0.33	1.00	
R.H	0.34	0.08	0.01	0.06	0.35	0.04	0.43	0.33	-0.25	1.00

Tabella 5.10. Matrice di correlazione tra i rapporti di ossidazione (SOR e NOR), le concentrazioni degli ioni di origine secondaria (NH_4^+ , nssSO_4^{2-} , NO_3^-), gli inquinanti gassosi (SO_2 e NO_2) e i parametri ambientali (temperatura e umidità relativa) per la stazione di Malcontenta (MC).

MC	$\text{PM}_{2.5}$	nssSO_4^{2-}	SO_2	SOR	NO_3^-	NO_2	NOR	NH_4^+	T (°C)	R.H
$\text{PM}_{2.5}$	1.00									
nssSO_4^{2-}	0.47	1.00								
SO_2	-0.04	0.14	1.00							
SOR	0.45	0.59	-0.52	1.00						
NO_3^-	0.79	0.14	0.04	0.23	1.00					
NO_2	0.73	0.30	0.09	0.12	0.53	1.00				
NOR	0.65	0.11	-0.02	0.26	0.92	0.28	1.00			
NH_4^+	0.82	0.52	0.12	0.46	0.84	0.62	0.75	1.00		
T (°C)	-0.52	0.15	-0.04	0.09	-0.53	-0.53	-0.48	-0.44	1.00	
R.H	0.25	0.03	-0.17	0.33	0.31	0.02	0.37	0.32	-0.24	1.00

5.7 Relazione con la micrometeorologia locale e il trasporto a lunga distanza

5.7.1 Relazione con le condizioni ambientali dei principali ioni

Pur non esistendo una relazione lineare tra le concentrazioni di NO_3^- , le concentrazioni di SO_4^{2-} e i rapporti molari $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$ e $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ rispetto alle variazioni delle condizioni ambientali, temperatura e umidità influenzano in modo diretto i processi di formazione e di trasformazione del particolato, in particolar modo quelli legati all'aerosol secondario inorganico. In particolare, in condizioni di elevata temperatura e bassa umidità relativa il nitrato d'ammonio volatilizza passando dalla fase solida a quella gassosa. Temperature superiori ai 25°C prevengono la formazione di quantità significative di nitrato di ammonio. Al contrario, in condizioni di bassa temperatura ed elevata umidità relativa la formazione viene favorita. Durante i periodi più caldi, come la stagione estiva, caratterizzati da una maggiore attività fotochimica, si nota un aumento della concentrazione dello ione solfato. Ciò è legato sia all'elevata attività fotochimica sia alle elevate concentrazioni del radicale ossidrilico che vanno ad incrementare l'ossidazione della SO_2 e il tasso di conversione a SO_4^{2-} . I grafici in figura 5.26 riportano le variazioni delle concentrazioni di NO_3^- in funzione della temperatura ambientale e dell'umidità relativa nei 3 gruppi precedentemente individuati dall'analisi dei cluster. Le concentrazioni maggiori dello ione nitrato si osservano per i gruppi 2 e 3 (composti in prevalenza da campioni primaverili ed invernali) con temperature inferiori a 10°C ed elevata umidità relativa (80-100%). Inoltre, come osservato in precedenza, la formazione avviene in un ambiente che presenta eccesso di ammonio con un rapporto molare $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}] > 2$. Le minori concentrazioni di nitrato caratteristiche del periodo estivo possono quindi essere ricondotte sia alle maggiori temperature che portano alla trasformazione dell' NH_4^+ in NH_3 rendendo l'ammoniaca non più disponibile per la formazione del nitrato di ammonio, ma anche ad una minore disponibilità di ammoniaca e di ossidi di azoto come precursori. Il nitrato dunque, nel periodo estivo, rimane nella forma di HNO_3 . Per quanto riguarda lo ione solfato, le concentrazioni maggiori si presentano nel periodo autunnale, invernale e primaverile. Il periodo estivo, pur caratterizzato da una intensa attività fotochimica presenta una maggiore dispersione atmosferica e minori concentrazioni di SO_2 . La minore dispersione caratteristica dei periodi freddi, emissioni di SO_2 più elevate, maggiori concentrazioni di ossidanti e umidità relativa

elevata (il tasso di produzione di SO_4^{2-} è maggiore nella fase acquosa) favoriscono comunque la formazione del solfato di ammonio (Sharma et al., 2007).

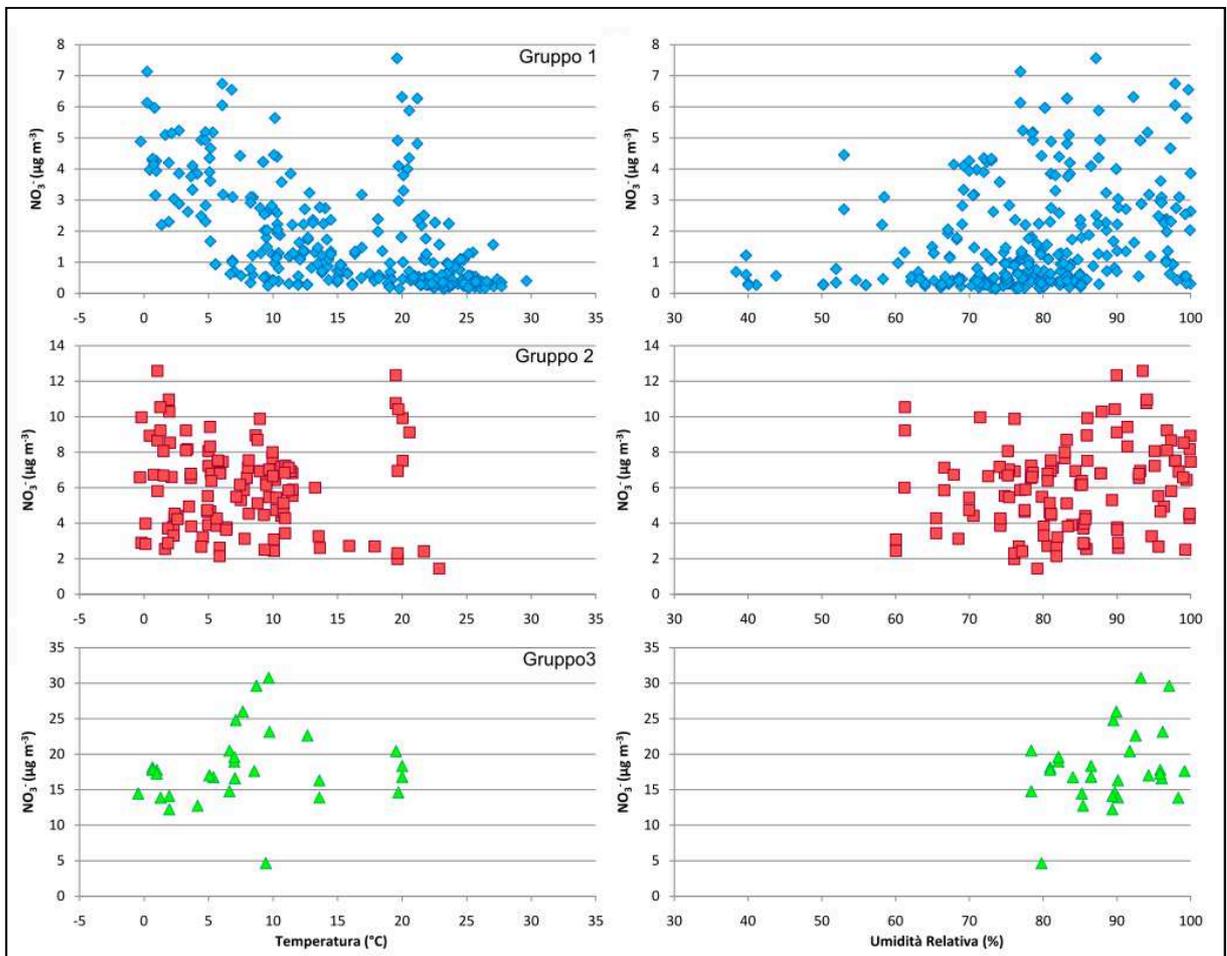


Figura 5.26. Variazione delle concentrazioni dello ione nitrato in funzione di temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidità relativa (%).

5.7.2 Relazione con il trasporto regionale e a lunga distanza

Per valutare l'influenza del trasporto regionale e a lunga distanza sulla composizione del $\text{PM}_{2.5}$ nell'area di studio è stata utilizzata l'analisi dei cluster sulle retro-traiettorie delle masse d'aria (*air mass back-trajectories*).

L'utilizzo delle retrotraiettorie per identificare i trasporti a lunga distanza è una metodologia ampiamente utilizzata come anche l'identificazioni di gruppi di traiettorie caratterizzati da storia e direzione simile (e.g.: Salvador et al., 2007; Salvador et al., 2008; Vardoulakis e Kassomenos, 2008; Caggiano et al., 2010; Baker, 2010; Perrino et al., 2010; Sfetsos e Vlachogiannis, 2010) cui vengono associati i dati relativi alla

concentrazione di particolato atmosferico, alla composizione chimica e ai gas inquinanti.

Successivamente al calcolo delle retro traiettorie per ogni giorno di campionamento, sono stati individuati 7 gruppi di retro- traiettorie (paragrafo 4.3). Per ciascun gruppo è stata poi calcolata la media e la deviazione standard per il $PM_{2.5}$ e i principali ioni (tabella 5.11).

Nel gruppo 1 ricade il 5% dei giorni di campionamento con traiettorie che provengono dal Nord Europa. Tali giorni sono caratterizzati da concentrazioni molto basse sia di $PM_{2.5}$ che degli ioni. Il gruppo 2 rappresenta il 20% dei giorni di campionamento con masse d'aria provenienti dall'Europa Centrale e concentrazioni medie simili a quelle dell'intero periodo. Il gruppo 3 (6%) lega i giorni con masse d'aria provenienti dall'area del Mediterraneo con basse concentrazioni di $PM_{2.5}$ e degli ioni eccetto il sodio. Il gruppo 4 raggruppa le retro-traiettorie più frequenti (39%) le quali attraversano la Pianura Padana. Le concentrazioni medie sono le più elevate di tutti i gruppi individuati e per tutte le variabili. Il gruppo 5 (5%) è composto da traiettorie provenienti dall'Ovest Europa con concentrazioni medie generalmente basse di particolato e ioni ad eccezione dello ione sodio e calcio. I gruppi 6 (19%) e 7 (6%) includono masse d'aria provenienti dal Nord-Ovest Europa con concentrazioni medie vicine alla media di tutto il periodo. Questi risultati mostrano come sia presente una forte influenza regionale sulla composizione del particolato atmosferico nell'area veneziana, infatti quando le masse d'aria attraversano la Pianura Padana si osserva un incremento rilevante delle concentrazioni di $PM_{2.5}$ e degli ioni associati all'aerosol secondario inorganico (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4).

Tabella 5.11. Concentrazioni medie del PM_{2.5} e dei principali ioni per ciascun gruppo individuato dall'analisi dei cluster effettuata sulle retro-traiettorie.

		Gruppo 1	Gruppo 2	Gruppo 3	Gruppo 4	Gruppo 5	Gruppo 6	Gruppo 7
		Nord Europa	Est Europa	Mediterraneo	Pianura Padana	Ovest Europa	NO Europa	Nord Atlantico
Punta Sabbioni (PS)								
N		8	29	10	61	8	29	9
PM_{2.5}	µg m ⁻³	10±6	23±13	11±4	36±22	18±7	20±14	26±22
Cl⁻	µg m ⁻³	0.18±0.06	0.14±0.16	0.3±0.32	0.3±0.28	0.27±0.25	0.24±0.17	0.24±0.18
NO₃⁻	µg m ⁻³	1.1±0.9	2.4±2.5	0.9±0.8	5.7±6.3	2±1.1	3.4±3.7	5±3.1
SO₄²⁻	µg m ⁻³	1.2±1	4.2±2.9	2.6±1.9	4.6±2.9	2.3±1	1.9±1.2	2.3±2.1
nssSO₄²⁻	µg m ⁻³	1.1±1	4.2±2.9	2.5±1.9	4.6±2.9	2.2±1	1.8±1.2	2.3±2.1
Na⁺	µg m ⁻³	0.44±0.34	0.2±0.22	0.35±0.33	0.21±0.19	0.32±0.24	0.26±0.23	0.21±0.11
NH₄⁺	µg m ⁻³	0.5±0.6	2.1±1.2	0.9±0.9	3.2±2.2	1.2±0.5	1.4±1.3	2.2±1.5
K⁺	µg m ⁻³	0.07±0.06	0.19±0.14	0.11±0.05	0.29±0.25	0.13±0.08	0.19±0.15	0.25±0.19
Mg²⁺	µg m ⁻³	0.02±0.01	0.01±0.01	0.06±0.04	0.01±0.03	0.01±0.01	0.03±0.03	—
Ca²⁺	µg m ⁻³	0.09±0.05	0.08±0.06	0.04±0.02	0.07±0.05	—	0.04±0.06	0.07±0.07
SIA	µg m ⁻³	2.7±2.4	8.6±4.9	4.2±2.7	13.5±9.7	5.5±2.1	6.6±5.6	9.5±6.5
SIA	%	25±9	38±9	34±12	38±11	32±9	31±7	38±5
ΣWSII	µg m ⁻³	3.5±2.5	9.2±5.1	5.1±2.8	14.3±10	6.3±2.3	7.4±5.7	10.3±6.8
ΣWSII	%	34±9	41±8	43±11	41±11	36±9	36±7	42±5
		Gruppo 1	Gruppo 2	Gruppo 3	Gruppo 4	Gruppo 5	Gruppo 6	Gruppo 7
		Nord Europa	Est Europa	Mediterraneo	Pianura Padana	Ovest Europa	NO Europa	Nord Atlantico
Via Lissa (VL)								
N		6	29	10	60	8	28	8
PM_{2.5}	µg m ⁻³	14±6	29±17	14±7	46±29	22±8	27±19	27±8
Cl⁻	µg m ⁻³	0.02±0.03	0.12±0.22	0.1±0.08	0.39±0.37	0.22±0.19	0.13±0.16	0.07±0.04
NO₃⁻	µg m ⁻³	0.9±0.9	2.5±4	0.9±0.7	6.3±7.1	2.1±1.3	3.1±4.8	3.6±1.8
SO₄²⁻	µg m ⁻³	1±0.9	3.8±2.9	2.4±2.2	4.5±2.4	2.4±1.1	1.7±1.1	1.5±0.6
nssSO₄²⁻	µg m ⁻³	1±0.9	3.8±2.9	2.3±2.2	4.5±2.5	2.3±1.1	1.6±1.1	1.4±0.6
Na⁺	µg m ⁻³	0.1±0.02	0.19±0.16	0.41±0.35	0.18±0.17	0.37±0.38	0.22±0.28	0.15±0.03
NH₄⁺	µg m ⁻³	0.5±0.6	2±1.6	0.9±0.8	3.4±2.4	1.6±0.7	1.4±1.5	1.4±0.7
K⁺	µg m ⁻³	0.1±0.06	0.23±0.18	0.1±0.07	0.44±0.49	0.2±0.13	0.23±0.21	0.18±0.06
Mg²⁺	µg m ⁻³	0.04±0.02	0.03±0.04	0.03±0.01	0.04±0.07	0.02±0.02	0.04±0.03	0.04±0.03
Ca²⁺	µg m ⁻³	0.3±0.2	0.2±0.21	0.28±0.13	0.2±0.24	0.38±0.33	0.3±0.27	0.39±0.28
SIA	µg m ⁻³	2.5±2.4	8.3±6.9	4.1±2.8	14.2±10.6	5.9±1.9	6.1±7	6.4±2.8
SIA	%	16±9	27±7	28±7	30±9	28±10	21±7	23±7
ΣWSII	µg m ⁻³	3.1±2.5	9.1±7.3	5±2.7	15.3±10.9	7.1±1.6	7±7.1	7.3±2.7
ΣWSII	%	21±9	30±7	36±10	33±9	35±11	25±9	27±7

Malcontenta (MC)								
N		8	29	9	57	8	26	9
PM _{2.5}	µg m ⁻³	21±12	31±17	21±19	43±23	20±6	26±15	36±22
Cl ⁻	µg m ⁻³	0.17±0.23	0.25±0.45	0.19±0.19	0.34±0.35	0.23±0.21	0.23±0.32	0.57±0.79
NO ₃ ⁻	µg m ⁻³	1±1.4	2.8±3	1.2±0.7	5.2±5	1.9±1.3	2.9±2.9	6.1±2.7
SO ₄ ²⁻	µg m ⁻³	1.3±1	4.1±2.8	4.4±5.6	4.7±2.8	2.3±0.9	2±1.3	2.3±1.6
nssSO ₄ ²⁻	µg m ⁻³	1.3±0.9	4.1±2.8	4.3±5.6	4.7±2.8	2.3±0.9	2±1.3	2.2±1.6
Na ⁺	µg m ⁻³	0.22±0.26	0.22±0.23	0.52±0.46	0.18±0.14	0.27±0.17	0.27±0.33	0.35±0.37
NH ₄ ⁺	µg m ⁻³	0.7±0.7	2.3±1.4	1.3±0.5	3.2±1.9	1.4±0.7	1.5±1.2	2.4±1.4
K ⁺	µg m ⁻³	0.09±0.07	0.24±0.15	0.11±0.04	0.38±0.37	0.21±0.09	0.24±0.23	0.36±0.37
Mg ²⁺	µg m ⁻³	0.04±0.03	0.04±0.04	0.11±0.17	0.05±0.09	0.02±0.02	0.03±0.02	0.07±0.05
Ca ²⁺	µg m ⁻³	0.4±0.29	0.34±0.27	0.79±1.64	0.41±0.8	0.08±0.08	0.28±0.2	0.47±0.33
SIA	µg m ⁻³	2.9±3	9.1±5.5	6.7±6	13.1±7.8	5.5±1.9	6.3±4.4	10.7±5.4
SIA	%	15±10	28±7	33±7	31±9	27±7	24±9	31±8
ΣWSII	µg m ⁻³	4±3.6	10.2±5.9	8.5±7.6	14.4±8.2	6.4±2	7.4±4.9	12.8±6.3
ΣWSII	%	21±12	32±8	44±13	34±9	32±7	28±10	37±11

5.7.3 Relazione con la circolazione atmosferica locale

La velocità e la direzione del vento sono parametri fondamentali per valutare le possibili sorgenti di emissione a scala locale. La concentrazione di inquinanti in aria è solitamente inversamente proporzionale alla velocità del vento mentre la direzione diventa utile per fornire informazioni sulla localizzazione delle sorgenti. Studi precedenti sul particolato atmosferico nell'area veneziana hanno dimostrato come la qualità dell'aria sia strettamente dipendente dalla circolazione locale. In particolare Masiol et al. (2010) hanno dimostrato come episodi di inquinamento elevato siano legati ad emissioni locali antropogeniche che si accumulano in atmosfera in assenza di un significativo trasporto avvevativo.

Per valutare come le condizioni micro-meteorologiche possano influenzare le concentrazioni di PM_{2.5} e degli ioni in esso contenuti, i dati sperimentali sono stati accoppiati alla circolazione atmosferica locale (direzione e velocità del vento) come illustrato nel paragrafo 5.1.2.

Per ciascun sito di campionamento sono stati individuati 4 gruppi di campioni composti all'incirca dagli stessi giorni di misura. Le concentrazioni medie per ogni gruppo individuate sono riassunte in tabella 5.12 mentre nelle figure 5.27, 5.28, 5.29 si riportano le rose dei venti relative ai gruppi e per confronto la rosa dei venti dell'intero periodo di campionamento.

Il gruppo 1 presenta le concentrazioni minori per tutte le variabili e valori elevati dei traccianti dell'aerosol marino (Na^+ , Cl^-) ad eccezione della stazione di via Lissa dove la concentrazione media di Cl^- è molto bassa. I venti prevalenti derivano dal I e II quadrante con una velocità media relativamente elevata ($\sim 3.4 \text{ m s}^{-1}$ MC e VL, PS 1.9 m s^{-1}) e basse percentuali di ore con calma di vento ($\sim 1.5\%$ MC e VL, 8% PS). In accordo con quanto osservato in Masiol et al. (2010), l'incremento della componente marina è legato a processi di generazione locale che avvengono lungo la costa in occasione di venti provenienti da NE con velocità media relativamente elevata. Tali condizioni inoltre favoriscono la dispersione degli inquinanti in atmosfera con conseguenti basse concentrazioni di $\text{PM}_{2.5}$, SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ e K^+ .

Il gruppo 2 è composto da campioni che presentano elevate concentrazioni di $\text{PM}_{2.5}$ e dei relativi ioni, eccetto Na^+ e Cl^- . Rispetto al gruppo 1, non è presente una direzione prevalente del vento, la velocità è inferiore ($\sim 1.5 \text{ m s}^{-1}$ MC and VL, 0.9 m s^{-1} PS) e si ha una maggiore percentuale di ore di calma di vento ($\sim 8\%$ MC and VL, 16% PS). Durante questi giorni, la scarsa mobilità delle masse d'aria porta ad avere una minore dispersione degli inquinanti con conseguente accumulo degli stessi.

Il gruppo 3 raggruppa la maggior parte dei campioni (50% , 44% e 64% per VL, MC e PS rispettivamente), con concentrazioni medie simili alla media dell'intero periodo di misura. La rosa dei venti calcolata per questo gruppo non presenta differenze significative con quella totale. Questo gruppo di campioni può rappresentare l'inquinamento generale di fondo nell'area di indagine, ovvero la composizione tipica del $\text{PM}_{2.5}$ in condizioni di normale circolazione atmosferica.

Nel gruppo 4 sono compresi campioni con elevate concentrazioni di SO_4^{2-} e $\text{PM}_{2.5}$. Tali giorni sono caratterizzati da basse velocità del vento ed elevate percentuale di ore di calma anemometrica. Inoltre i campioni di questo gruppo appartengono quasi unicamente al periodo invernale motivo per cui tali campioni possono rappresentare la composizione tipica del $\text{PM}_{2.5}$ durante i periodi caratterizzati da basse temperature ambientali.

In conclusione, la qualità dell'aria nella zona di studio è fortemente influenzata dalla circolazione atmosferica locale. In condizioni di circolazione normale si osserva un inquinamento generale di fondo sul quale si innestano episodi di elevato inquinamento dell'aria in particolari condizioni atmosferiche.

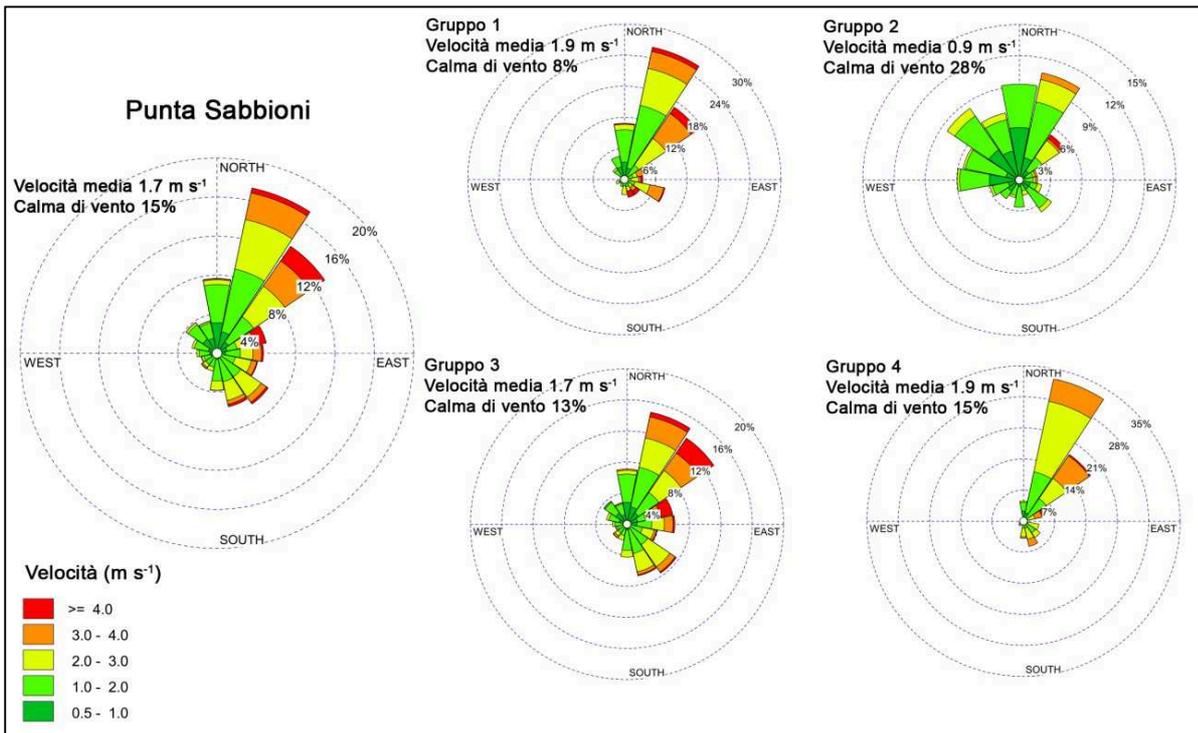


Figura 5.27. Rose dei venti calcolate per i gruppi individuati dall'analisi dei cluster per la stazione di Punta Sabbioni.

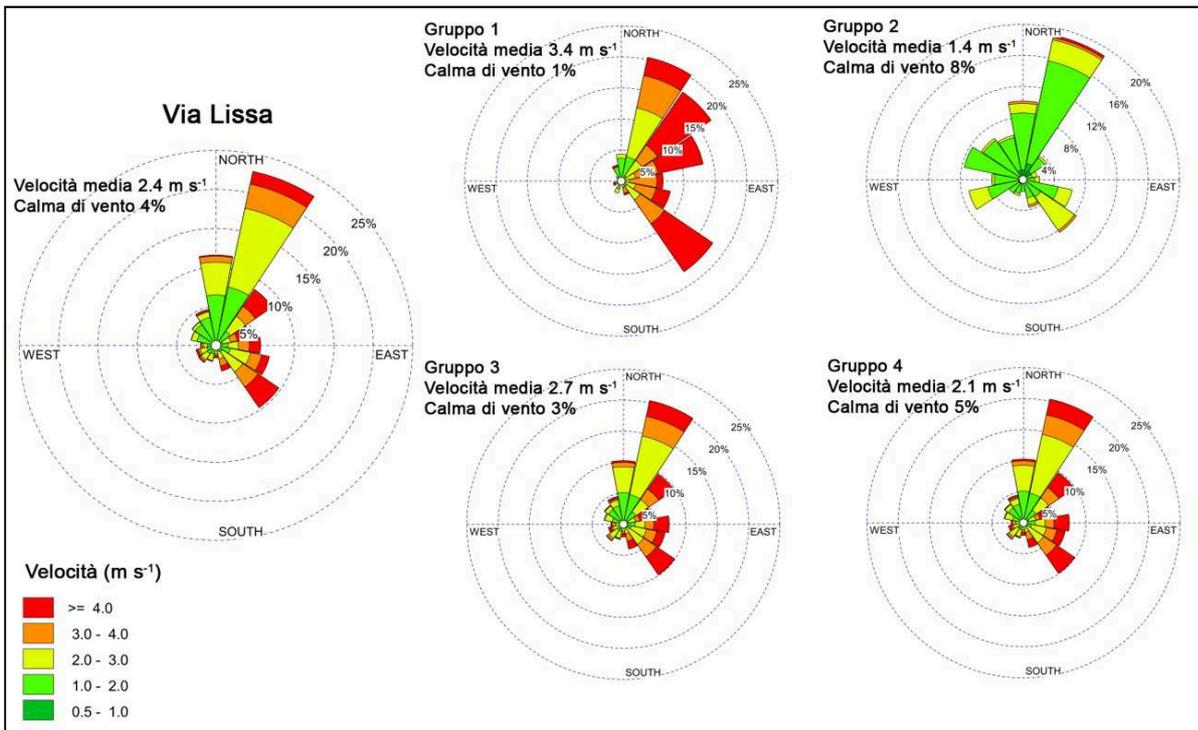


Figura 5.28. Rose dei venti calcolate per i gruppi individuati dall'analisi dei cluster per la stazione di Via Lissa.

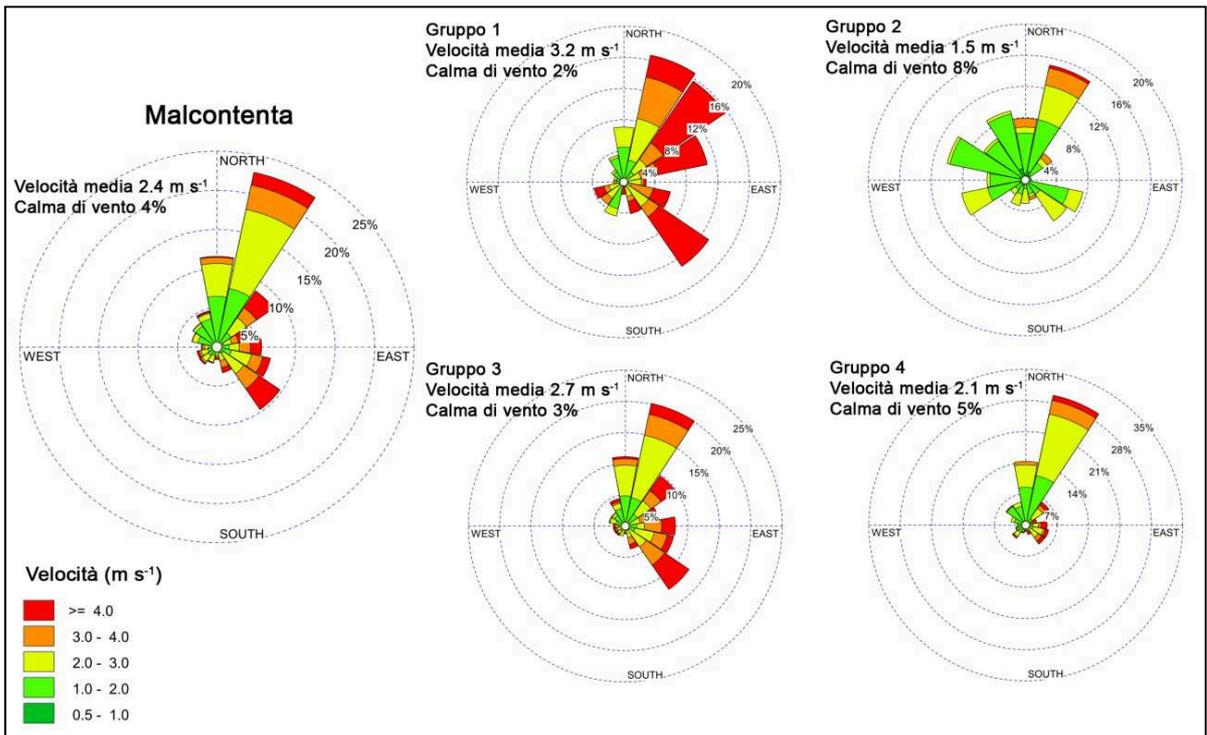


Figura 5.29. Rose dei venti calcolate per i gruppi individuati dall'analisi dei cluster per la stazione di Malcontenta.

Tabella 5.12. Concentrazioni medie del PM_{2.5} e dei principali ioni per ciascun gruppo individuato dall'analisi dei cluster.

	Totale	Primavera	Estate	Autunno	Inverno	PM _{2.5}	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	nssSO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	SIA	%SIA
	N	N	N	N	N	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	%
Via Lissa (VL)															
Gruppo 1 (aerosol marino)	13	7	6	0	0	14	0.06	0.8	2.3	2.1	0.88	0.8	0.08	3.6	26
Gruppo 2 (inquinamento elevato)	15	6	0	3	6	86	0.70	17.9	5.9	5.8	0.16	6.9	0.89	30.6	36
Gruppo 3 (inquinamento di fondo)	75	22	23	19	11	21	0.08	1.9	1.7	1.6	0.12	1.1	0.17	4.6	22
Gruppo 4 (periodo freddo)	46	2	7	16	21	41	0.27	3.9	5.4	5.4	0.16	3.2	0.37	12.4	31
Malcontenta (MC)															
Gruppo 1 (aerosol marino)	14	14	0	0	0	25	0.68	4.4	2.6	2.4	0.90	2.0	0.22	8.7	35
Gruppo 2 (inquinamento elevato)	12	2	0	4	6	71	0.62	13.3	5.3	5.2	0.17	5.9	0.75	24.4	36
Gruppo 3 (inquinamento di fondo)	64	4	31	25	4	18	0.06	0.9	2.4	2.4	0.18	1.0	0.11	4.3	24
Gruppo 4 (periodo freddo)	54	10	0	13	31	48	0.42	6.3	4.6	4.6	0.14	3.7	0.47	14.6	31
Punta Sabbioni (PS)															
Gruppo 1 (aerosol marino)	20	3	0	15	2	18	0.35	2.3	2.1	1.9	0.73	1.2	0.15	5.3	29
Gruppo 2 (inquinamento elevato)	19	6	0	2	11	64	0.56	13.7	5.4	5.3	0.20	5.6	0.56	24.6	38
Gruppo 3 (inquinamento di fondo)	98	28	36	12	22	18	0.18	2.3	2.4	2.4	0.15	1.4	0.16	6.0	35
Gruppo 4 (periodo freddo)	17	0	0	11	6	38	0.12	3.9	9.1	9.1	0.21	4.2	0.27	17.2	45

Per le stazioni di Via Lissa e di Malcontenta, l'approccio metodologico è stato inoltre applicato ad una matrice che include: particolato fine ($PM_{2.5}$); specie principali di origine secondaria (NH_4^+ , NO_3^- , $nssSO_4^{2-}$); specie gassose che fungono da precursori (SO_2 e NO_2); rapporti di ossidazione (SOR e NOR); temperatura media ambientale e umidità relativa.

L'analisi dei cluster ha individuato 3 gruppi di campioni per ciascuna stazione (tabella 5.13) e le rispettive rose sono riportate in figura 5.30 e 5.31. Il gruppo 1 comprende il maggior numero di campioni in entrambe le stazioni. E' caratterizzato dalle concentrazioni medie più basse di PM , degli ioni considerati ed dell' NO_2 . Inoltre la temperatura e l'umidità relativa media del gruppo sono inferiori a quelle dei gruppi 2 e 3 e rispecchiano le condizioni medie annuali. La rosa dei venti è simile a quella calcolata per l'intero periodo di campionamento con velocità medie del vento più elevate rispetto al gruppo 2 e 3 (2.8 m s^{-1} VL, 2.7 m s^{-1} MC) e basse percentuali di calma anemometrica (3% VL, 4% MC). Il gruppo 1 rappresenta quindi una condizione di inquinamento medio di fondo, normalmente presente nell'area di indagine, in condizioni meteo climatiche caratteristiche dell'area di studio.

Passando al gruppo 2 e 3 si può osservare un aumento delle concentrazioni di PM , NH_4^+ , SO_2 , NO_2 ed in particolare di NO_3^- . Inoltre, nella stazione di Via Lissa, pur osservando un aumento della concentrazione di SO_2 non si ha un aumento della concentrazione media di $nssSO_4^{2-}$ come invece accade nella stazione di Malcontenta. Nel contempo si hanno temperature medie inferiori e umidità relativa più elevata. La velocità media del vento si abbassa e aumenta la percentuale di ore di calma anemometrica. Il gruppo 3 include quindi gli episodi di inquinamento più elevato, tipico dei periodi freddi, in condizioni di temperatura, umidità e circolazione atmosferica locale che favoriscono la formazione di nuove particelle come il nitrato di ammonio e l'accumulo degli inquinanti presenti. Come precedentemente descritto nel paragrafo 5.5.1, la formazione di nitrato di ammonio può avvenire a scala locale, è infatti evidente come all'aumentare della concentrazione di NO_2 si abbia un incremento di NO_3^- e quindi del rapporto di ossidazione NOR . Ciò avviene per basse temperature e in condizioni di umidità relativa elevata. Nella stazione di Via Lissa la presenza dello ione solfato pare essere non collegata alla concentrazione di SO_2 . Al contrario nella stazione di Malcontenta, all'aumentare dell' SO_2 si ha un aumento dello ione solfato e del rapporto di ossidazione SOR .

Tabella 5.13. Gruppi di campioni individuati dall'analisi dei cluster q-mode, considerando come variabili PM_{2.5}, NH₄⁺, nssSO₄²⁻, SO₂, SOR, NO₃⁻, NO₂, NOR, temperatura e umidità relativa.

VL	N	PM _{2.5}	NH ₄ ⁺	nssSO ₄ ²⁻	SO ₂	SOR	NO ₃ ⁻	NO ₂	NOR	T (°C)	U.R (%)
Annuale	139	34.5	2.4	3.3	3.7	0.4	4.2	43.9	0.1	13.2	79.5
Gruppo 1	89	21.1	1.2	1.9	3.8	0.3	2.0	39.9	0.0	14.7	77.3
Gruppo 2	38	48.2	3.6	5.9	3.2	0.6	4.5	47.2	0.1	11.2	81.6
Gruppo 3	12	90.1	7.4	5.8	5.0	0.5	20.3	63.5	0.2	8.7	88.5
MC	N	PM _{2.5}	NH ₄ ⁺	nssSO ₄ ²⁻	SO ₂	SOR	NO ₃ ⁻	NO ₂	NOR	T (°C)	U.R (%)
Annuale	145	33.1	2.3	3.6	5.6	0.3	3.7	38.1	0.06	13.5	78.6
Gruppo 1	76	21.9	1.2	3.4	6.0	0.3	1.1	33.7	0.02	18.8	72.6
Gruppo 2	36	32.4	2.2	2.3	3.9	0.3	4.5	36.9	0.08	8.6	87.2
Gruppo 3	33	59.7	4.7	5.4	6.7	0.5	8.7	49.2	0.12	6.6	82.9

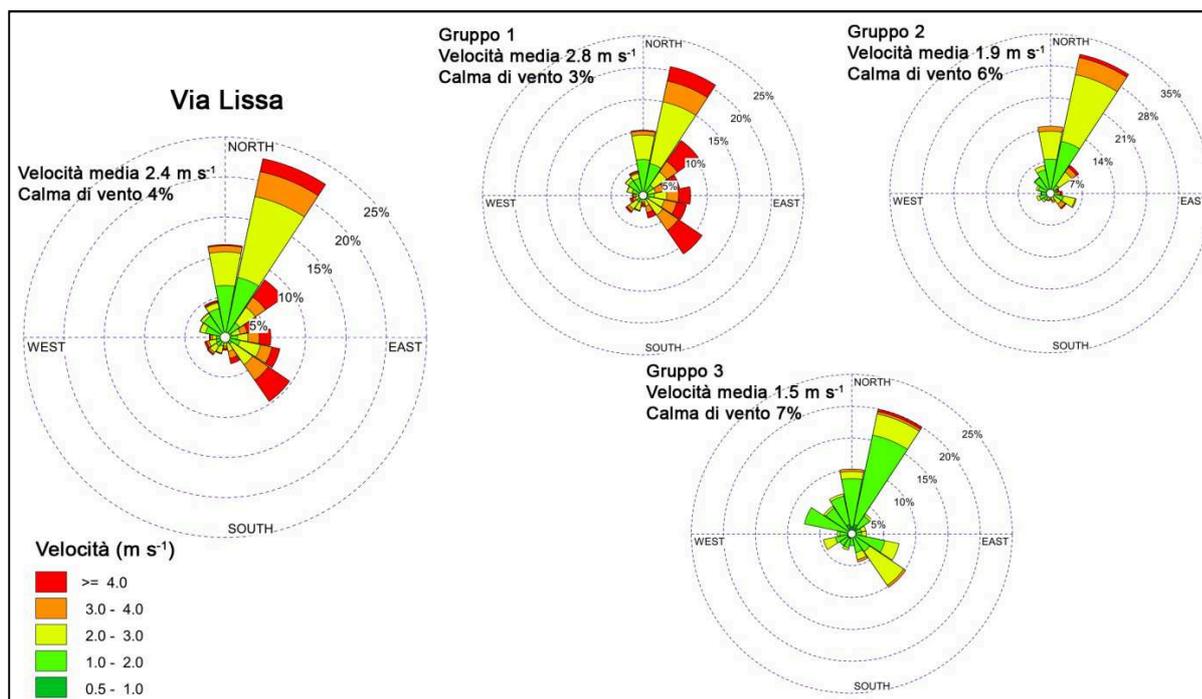


Figura 5.30. Rose dei venti calcolate per i gruppi individuati dall'analisi dei cluster per la stazione di Via Lissa.

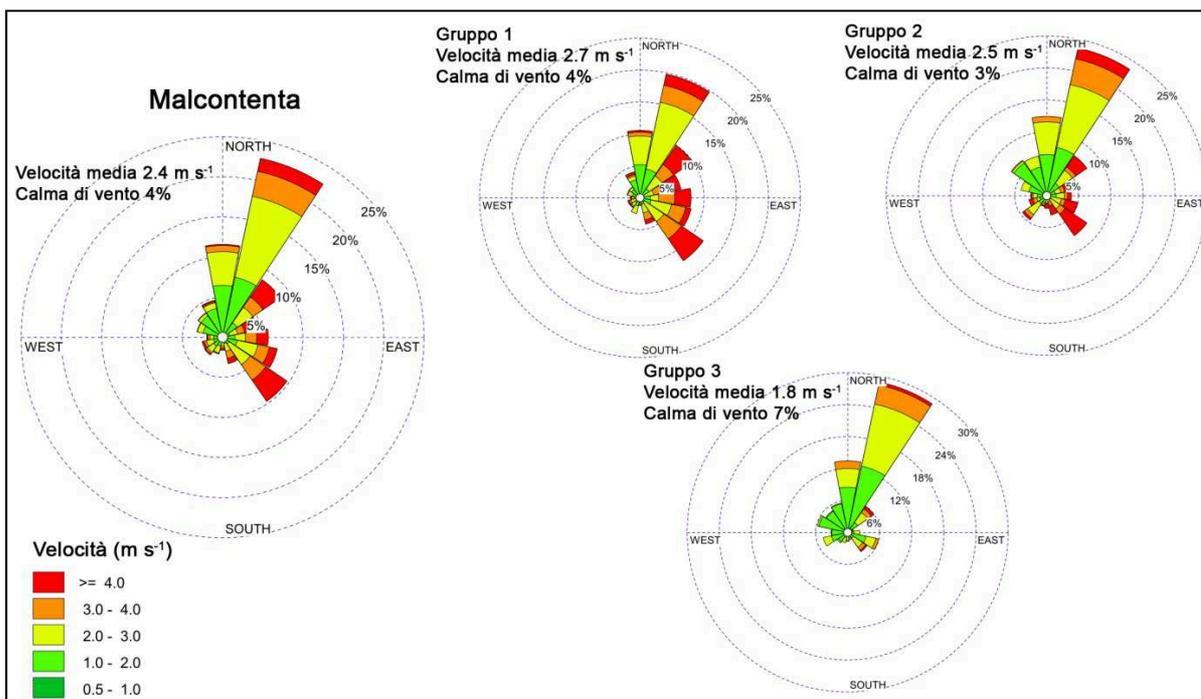


Figura 5.31. Rose dei venti calcolate per i gruppi individuati dall'analisi dei cluster per la stazione di Malcontenta.

5.7.4 Relazione tra la circolazione locale e il trasporto regionale e a lunga distanza

Come precedentemente osservato, la qualità dell'aria nell'area veneziana è fortemente influenzata dalla circolazione atmosferica locale. Inoltre, l'analisi dei cluster applicata alle retro-traiettorie delle masse d'aria ha mostrato una forte influenza anche del trasporto regionale. In particolare concentrazioni elevate di $PM_{2.5}$ e di SIA sono state osservate in corrispondenza di masse d'aria che provengono dalla Pianura Padana.

Per valutare l'importanza sulla qualità dell'aria sia del trasporto regionale e a lunga distanza sia della circolazione atmosferica locale, le retro traiettorie calcolate sono state messe in relazione ai gruppi individuati dall'analisi dei cluster sui dati chimici (tabella 5.14). Il gruppo 1- aerosol marino non presenta un'origine preferenziale delle masse d'aria poiché come visto l'incremento delle componenti legate all'aerosol marino è legato a processi di formazione locale. I campioni che compongono il gruppo 2 e il gruppo 4 sono principalmente associati a masse d'aria provenienti dalla Pianura Padana. Il gruppo 3 rappresenta come detto, la composizione tipica del $PM_{2.5}$ dell'area di indagine ed è stato definito come l'inquinamento generale di fondo. Rappresentando quindi una condizione "media", i giorni che lo compongono sono associati alle retro traiettorie più frequenti all'interno dell'intero periodo di

campionamento le quali provengono dall'Europa Centrale, dalla Pianura Padana e dall'Europa Nord Occidentale.

A partire dalla concentrazione di aerosol secondario inorganico, sono stati definiti ed individuati degli episodi di elevato inquinamento, quando l'ammontare di SIA eccede la media annuale. Questi giorni sono associati ai gruppi 2 e 4 per le stazioni di Via Lissa e di Malcontenta e anche al gruppo 3 per la stazione di Punta Sabbioni. Le retro-traiettorie provenienti dalla Pianura Padana rappresentano il 73%, 60% e 68% degli eventi totali rispettivamente in Via Lissa, Malcontenta e Punta Sabbioni.

Il gruppo 2 e il gruppo 4 sono caratterizzati da bassa velocità del vento (1.4 m s^{-1} e 2.1 m s^{-1}) ed elevata percentuale di ore di calma di vento (8% and 5%). In queste condizioni di scarsa mobilità atmosferica, gli inquinanti provenienti dalla Pianura Padana si sommano all'inquinamento di fondo generando episodi con elevato carico di $\text{PM}_{2.5}$ e di SIA. Ciò indica che i livelli di SIA e di conseguenza le concentrazioni di $\text{PM}_{2.5}$ sono influenzati sia dalla circolazione atmosferica locale che dai processi di trasporto a scala regionale associati alle masse d'aria provenienti dalla Pianura Padana.

Inoltre, l'analisi dei cluster e la costruzione delle relative rose dei venti, includendo tra le variabili i rapporti di ossidazione (SOR e NOR), la temperatura e l'umidità relativa, ha messo in evidenza come nelle giornate in cui si osservano basse velocità del vento, percentuali elevate di calma anemometrica e bassa temperatura si abbia una possibile formazione a livello locale di nitrato di ammonio. Tali giornate sono inoltre caratterizzate da masse d'aria provenienti dalla Pianura Padana con apporto di solfato di ammonio e di parte del nitrato d'ammonio.

Sulla base di queste osservazioni è stato applicato l'approccio di Lenschow per stimare il contributo locale di PM e degli ioni secondari nelle stazioni di Via Lissa e di Malcontenta.

Su base annuale, il contributo locale al $\text{PM}_{2.5}$ è pari a $9.8 \mu\text{g m}^{-3}$ ovvero al 28% e al 30% della massa, rispettivamente in Via Lissa e a Malcontenta. Stagionalmente, i maggiori contributi di origine locale si osservano in primavera ed in inverno, in particolare per $\text{PM}_{2.5}$, NO_3^- and NH_4^+ . Durante il periodo estivo, il contributo locale è minore rispetto alle altre stagioni ma pesa maggiormente sulla massa di PM (tabella 5.15). Il contributo locale al nssSO_4^{2-} è minore rispetto agli altri ioni e mostra concentrazioni medie e percentuali simili nelle diverse stagioni e durante gli episodi

caratterizzati da apporti di SIA elevati. Su queste basi, i livelli di nssSO_4^{2-} sono principalmente legati a processi di trasporto regionale.

Durante gli episodi di maggiore inquinamento, che si verificano in prevalenza quando le masse d'aria provengono dalla Pianura Padana, si osserva un aumento del contributo locale al PM pari i media a $16.4 \mu\text{g m}^{-3}$ (26%) e a $12.6 \mu\text{g m}^{-3}$ (24%) rispettivamente in Via Lissa e a Malcontenta. Tuttavia, considerando il contributo percentuale sulla massa, non si osservano significative variazioni rispetto al totale dei campioni e alle singole stagioni. Quindi, nei giorni caratterizzati da bassa velocità del vento ($\sim 1.9 \text{ m s}^{-1}$) ed elevata percentuale di calma di vento ($\sim 5\%$), gli inquinanti che provengono dalla Pianura Padana vengono trattenuti. In conclusione, questi eventi sono da imputare maggiormente al contributo regionale e vengono favoriti da una scarsa dispersione atmosferica che tende ad intrappolare gli inquinanti.

Tabella 5.14. Relazione tra i gruppo individuati dall'analisi dei cluster sulle retro traiettorie e i gruppi della qHCA.

	Total	Gruppo 1 (%)	Gruppo 2 (%)	Gruppo 3 (%)	Gruppo 4 (%)	Gruppo 5 (%)	Gruppo 6 (%)	Gruppo 7 (%)
	N	Nord Europa	Est Europa	Mediterraneo	Pianura Padana	Ovest Europa	NO Europa	Nord Atlantico
Via Lissa (VL)								
Intero periodo	149	4	19	7	42	3	20	5
Gruppo 1 (aerosol marino)	13	8	15	15	23	8	31	0
Gruppo 2 (inquinamento elevato)	15	0	7	0	87	0	7	0
Gruppo 3 (inquinamento di fondo)	75	7	23	8	20	3	29	11
Gruppo 4 (periodo freddo)	46	0	20	4	67	2	7	0
Eventi con SIA elevato	48	0	17	2	73	0	6	2
Malcontenta (MC)								
Intero periodo	144	6	20	6	39	1	22	6
Gruppo 1 (aerosol marino)	14	7	21	21	0	0	43	7
Gruppo 2 (inquinamento elevato)	12	0	8	0	83	0	0	8
Gruppo 3 (inquinamento di fondo)	64	6	23	6	27	3	27	8
Gruppo 4 (periodo freddo)	54	6	19	4	54	0	15	4
Eventi con SIA elevato	58	2	19	0	60	0	10	9
Punta Sabbioni (PS)								
Intero periodo	154	5	19	6	41	3	20	6
Gruppo 1 (aerosol marino)	20	20	15	15	20	0	20	10
Gruppo 2 (inquinamento elevato)	19	0	10	0	68	0	16	5
Gruppo 3 (inquinamento di fondo)	98	4	19	7	36	4	23	6
Gruppo 4 (periodo freddo)	17	0	29	0	65	0	6	0
Eventi con SIA elevato	56	0	16	0	68	0	13	4

Tabella 5.15. Contributi locali di $PM_{2.5}$, NO_3^- , $nssSO_4^{2-}$ e NH_4^+ espressi in $\mu g m^{-3}$ e in percentuale sulla massa totale.

	$PM_{2.5, locale}$		$NO_3^-_{ locale}$		$nssSO_4^{2-}_{ locale}$		$NH_4^+_{ locale}$	
	$\mu g m^{-3}$	%	$\mu g m^{-3}$	%	$\mu g m^{-3}$	%	$\mu g m^{-3}$	%
Via Lissa (VL)								
Intero periodo	9.8	27.7	1.6	23.8	0.5	11.6	0.6	24.3
Primavera	11.3	26.3	2.9	23.1	1.0	20.7	0.8	24.2
Estate	4.5	31.2	0.1	18.3	0.4	11.3	0.1	13.8
Autunno	5.7	24.5	1.6	32.6	0.2	10.1	0.3	20.2
Inverno	15.5	28.6	1.4	23.0	0.4	9.3	0.8	30.4
Eventi con SIA elevato	16.4	25.7	2.4	24.8	0.7	13.4	1.0	20.0
Malcontenta (MC)								
Intero periodo	9.8	29.9	1.4	27.8	0.7	18.5	0.6	29.3
Primavera	10.4	31.7	1.9	35.6	0.5	17.4	0.8	39.0
Estate	8.9	40.5	0.9	37.3	1.3	20.3	0.1	18.6
Autunno	6.6	25.4	0.7	24.3	0.5	18.6	0.3	23.0
Inverno	12.5	24.8	1.3	21.9	0.6	17.7	0.8	30.6
Eventi con SIA elevato	12.6	23.8	1.8	28.4	1.2	17.3	0.9	24.1

5.8 Composizione elementare

L'analisi elementare è stata condotta nei campioni del periodo primaverile (26 febbraio – 3 aprile 2009), estivo (11 giugno – 16 luglio 2009) e invernale (22 dicembre 2009 – 31 gennaio 2010). In totale sono stati analizzati 331 campioni di cui 113 della stazione di Punta Sabbioni, 111 della stazione di Via Lissa e 107 della stazione di Malcontenta. Per la successiva elaborazione statistica, eventuali dati mancanti, ovvero valori al di sotto del LOD, sono stati sostituiti con il LOD/2.

In tabella 5.16 vengono presentate le concentrazioni espresse come media e mediana degli elementi considerati per le stazioni, distinte per periodo di indagine.

Gli elementi sono stati ordinati in base alla loro concentrazione sulla crosta terrestre espressa in percentuale, possiamo quindi distinguere:

- elementi in traccia (Ni, Zn, Cu, Co, Pb, As, Cd e Sb) aventi percentuale inferiore allo 0.1%;
- elementi minori (Ti, Mn, Ba, Sr, S e V) presenti in concentrazioni comprese tra 1 e 0.1%;
- elementi maggiori (Al, Fe, Ca, Mg e K) presenti in percentuale superiore all'1%.

Tra gli elementi in traccia Zn, Pb, Ti e Ba presentano le concentrazioni più elevate in tutte e tre le stazioni. In particolare la stazione di Malcontenta presenta livelli più elevati di Zn, Ti, Pb, Ni e V. Lo zolfo, pur essendo considerato dal punto di vista geochimico un elemento minore, presenta mediamente le concentrazioni più elevate, anche rispetto agli elementi maggiori.

Il grafico in figura 5.32 riporta il confronto tra le concentrazioni medie nelle tre stazioni sul totale dei campioni raccolti.

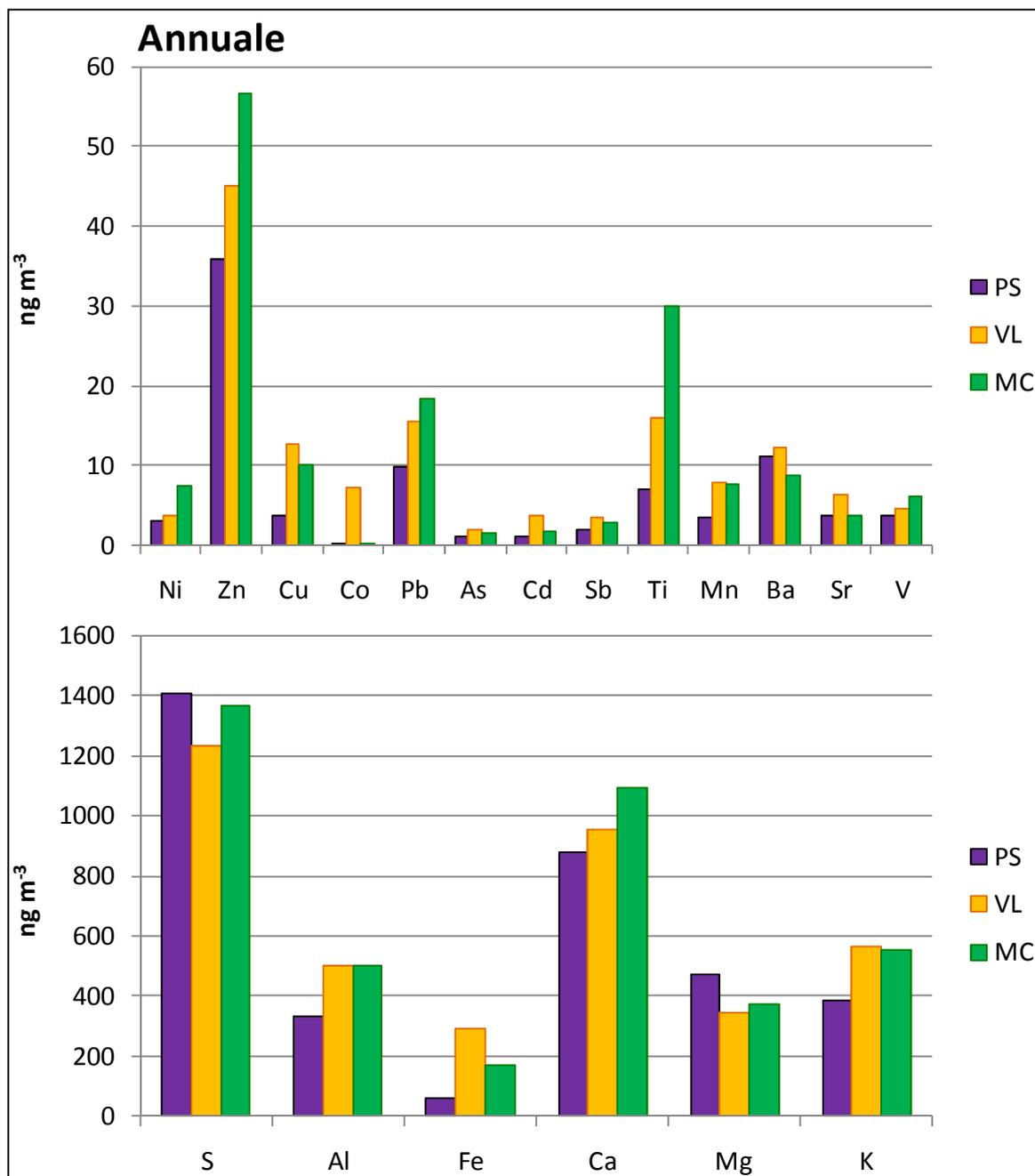


Figura 5.32. Confronto tra le concentrazioni elementari medie nelle tre stazioni espresse in ng m^{-3} .

Tabella 5.16. Concentrazioni degli elementi determinati nel PM_{2.5} espresse come media e mediana.

Punta Sabbioni (PS)													
ng m ⁻³	Primavera				Estate			Inverno			Annuale		
	N	Media	Mediana	N	Media	Mediana	N	Media	Mediana	N	Media	Mediana	
Ni	37	4.2	3.1	17	2.6	1.2	40	2.3	1.8	94	3.1	2.2	
Zn	37	44.9	31.9	36	12.2	9.0	40	48.6	41.2	113	35.8	27.8	
Cu	37	3.6	2.0	36	2.2	0.9	40	5.3	4.9	113	3.8	2.1	
Co	37	0.1	0.1	0	< LOD	< LOD	19	0.2	0.2	56	0.2	0.2	
Pb	36	11.2	8.9	36	4.9	3.8	40	13.1	12.1	112	9.9	7.8	
As	37	1.1	0.8	36	0.8	0.4	40	1.6	1.2	113	1.2	0.9	
Cd	36	1.3	0.6	22	0.6	0.2	23	1.4	0.9	81	1.1	0.6	
Sb	-	-	-	23	0.7	0.5	40	2.6	2.2	63	1.9	1.5	
Ti	37	12.1	12.4	23	1.6	1.4	13	2.4	2.2	73	7.1	4.6	
Mn	36	3.2	2.2	31	1.7	1.4	40	5.4	4.7	107	3.6	2.2	
Ba	16	11.9	3.3	18	5.1	2.8	33	14.2	2.9	67	11.2	2.9	
Sr	37	4.3	4.4	36	4.7	4.1	36	2.4	1.7	109	3.8	3.7	
S	37	948	871	36	1450	1343	40	1797	1537	113	1409	1127	
V	37	4.7	4.2	36	4.5	3.7	27	1.2	1.0	100	3.7	2.8	
Al	24	214	181	28	118	117	39	561	456	91	333	225	
Fe	37	68	52	36	40	28	37	68	71	110	59	49	
Ca	19	468	360	26	238	174	39	1506	1318	84	879	563	
Mg	24	243	159	21	96	77	40	807	715	85	472	394	
K	37	268	221	35	114	84	40	731	682	112	385	237	

Via Lissa (VL)													
ng m ⁻³	Primavera				Estate			Inverno			Annuale		
	N	Media	Mediana	N	Media	Mediana	N	Media	Mediana	N	Media	Mediana	
Ni	26	4.9	2.6	33	4.7	3.4	37	2.3	1.83	96	3.8	2.5	
Zn	37	62.0	45.7	34	20.1	15.2	38	50.8	49.49	109	45.0	35.7	
Cu	37	12.9	10.4	36	6.1	5.4	38	18.7	14.30	111	12.7	8.7	
Co	34	14.3	9.4	30	0.1	0.0	4	0.9	0.90	68	7.2	1.1	
Pb	37	19.8	17.3	36	7.7	7.5	38	18.5	16.47	111	15.4	12.6	
As	37	2.1	2.0	36	1.7	1.2	38	2.1	1.80	111	1.9	1.7	
Cd	37	8.1	2.2	36	1.3	0.5	35	1.3	0.76	108	3.6	0.9	
Sb	-	-	-	36	2.7	2.4	38	4.5	4.22	74	3.6	3.2	
Ti	29	24.0	23.5	4	15.4	14.4	22	5.7	4.67	55	16.1	11.4	
Mn	37	8.3	6.3	36	3.8	3.5	38	11.3	10.77	111	7.9	6.2	
Ba	35	11.4	5.2	24	5.3	4.8	36	17.8	7.54	95	12.3	5.5	
Sr	36	8.2	7.9	25	5.2	5.6	38	5.6	3.48	99	6.5	4.8	
S	37	1092	823	36	1340	1359	38	1267	1146	111	1232	1051	
V	37	5.0	4.9	36	5.4	4.2	18	2.4	2.07	91	4.6	3.7	
Al	37	758	707	19	220	187	10	97	68	66	503	443	
Fe	37	462	400	36	164	152	38	255	231	111	294	209	
Ca	37	1686	1454	22	354	338	19	211	208	78	951	544	
Mg	37	651	573	15	73	60	31	115	111	83	347	156	
K	37	542	469	34	134	129	38	967	766	109	563	430	

Malcontenta (MC)												
ng m ⁻³	Primavera			Estate			Inverno			Annuale		
	N	Media	Mediana	N	Media	Mediana	N	Media	Mediana	N	Media	Mediana
Ni	26	9.8	7.0	36	10.4	6.7	40	3.5	3.3	102	7.5	5.1
Zn	30	70.9	60.4	32	32.7	23.8	41	64.9	63.4	103	56.7	52.5
Cu	29	9.1	8.2	36	6.8	5.3	41	13.5	10.9	106	10.0	7.8
Co	19	0.1	0.1	11	0.3	0.0	1	0.5	0.5	31	0.2	0.1
Pb	30	21.5	18.8	36	9.7	7.8	41	23.7	22.8	107	18.4	16.1
As	28	1.5	1.4	36	1.3	1.1	41	1.8	1.8	105	1.5	1.5
Cd	30	2.2	1.4	27	0.9	0.7	34	1.8	0.9	91	1.7	0.9
Sb	-	-	-	36	2.0	1.8	41	3.8	3.2	77	2.9	2.5
Ti	30	56.1	69.4	8	21.5	21.6	28	4.5	4.4	66	30.0	11.0
Mn	30	8.3	6.8	33	4.7	3.0	41	9.5	8.9	104	7.6	6.4
Ba	28	7.2	5.9	22	4.6	4.0	36	12.3	5.1	86	8.7	5.0
Sr	29	3.1	2.1	14	2.4	0.8	41	4.8	3.8	84	3.8	3.0
S	30	996	920	36	1719	1141	41	1322	1113	107	1364	1111
V	30	5.5	4.9	36	8.6	7.0	32	3.9	3.5	98	6.1	4.8
Al	26	801	626	15	217	108	19	317	331	60	502	475
Fe	30	251	241	36	113	98	41	169	135	107	173	141
Ca	26	1423	1259	25	1122	439	23	691	684	74	1094	629
Mg	30	513	269	18	217	87	17	300	365	65	375	199
K	30	376	348	27	151	110	41	951	761	98	555	390

5.9 Confronto tra le stazioni: analisi discriminante

L'analisi discriminante è un metodo di classificazione che misura l'importanza dei fattori che determinano l'appartenenza di un'osservazione ad un gruppo. In questo studio l'analisi è stata effettuata sulle variabili rankizzate al fine di minimizzare le differenze tra i valori di una variabile.

L'analisi si applica ad un insieme di valori all'interno del quale sono stati precedentemente definiti dei gruppi. L'obiettivo è quello di valutare se e quanto sono "differenti" statisticamente i siti di campionamento. Tale tecnica individua alcune variabili rilevanti al fine della distinzione tra i gruppi. Le combinazioni lineari delle variabili discriminanti formano le funzioni discriminanti che massimizzano la separazione o la distanza tra i gruppi stessi. Tale separazione viene evidenziata da un grafico a dispersione che è una rappresentazione della distribuzione dei gruppi (periodi o stazioni) in base alla correlazione tra le variabili discriminanti e le funzioni discriminanti. Si assume che emissioni continue nel tempo e uniformi nell'area diano un apporto alla composizione "stabile" o "di fondo" del particolato atmosferico, mentre le sorgenti di emissione in prossimità delle stazioni di campionamento contribuiscano alle componenti

caratteristiche del particolato del sito considerato. Secondo questa assunzione, gli elementi “non discriminanti” tra i gruppi sono elementi presenti nell’area di studio in modo ubiquitario, come componente di fondo dell’aerosol, mentre gli elementi che risultano “discriminanti” sono da attribuire ad emissioni specifiche di una data stazione. Una variabile viene definita discriminante in base al test di uguaglianza delle medie di gruppo (tabella 5.17). Fissato un livello di significatività e nota la Lambda di Wilks’, che esprime la correlazione tra le medie dei gruppi per la variabile considerata, una variabile non accetta il test di uguaglianza per Sig. < 0.05 e per $\Lambda < 0.9$ e viene quindi definita *discriminante*, per valori superiori la variabile accetta il test ed è considerata *non discriminante*. L’F di Fisher esprime il rapporto tra la variabilità tra i gruppi e la variabilità nel gruppo, se il rapporto tende a uno, le variabilità sono simili.

Tabella 5.17. Test di uguaglianza delle medie di gruppo.

Test di uguaglianza delle medie di gruppo					
	Wilks' Lambda	F	df1	df2	Sig.
PM _{2.5}	0.965	6.012	2.0	328	0.003
Ni	0.855	27.910	2.0	328	0.000
Zn	0.944	9.749	2.0	328	0.000
Cu	0.643	91.118	2.0	328	0.000
Pb	0.881	22.119	2.0	328	0.000
As	0.880	22.430	2.0	328	0.000
Cd	0.893	19.634	2.0	328	0.000
Mn	0.817	36.815	2.0	328	0.000
S	0.994	0.950	2.0	328	0.388
V	0.930	12.405	2.0	328	0.000
Fe	0.540	139.819	2.0	328	0.000
Ca	0.993	1.168	2.0	328	0.312
Mg	0.969	5.263	2.0	328	0.006
K	0.976	4.024	2.0	328	0.019
Cl	0.978	3.726	2.0	328	0.025
NO ₃ ⁻	0.999	0.215	2.0	328	0.807
nssSO ₄ ²⁻	0.994	0.979	2.0	328	0.377
Na ⁺	0.986	2.278	2.0	328	0.104
NH ₄ ⁺	0.996	0.700	2.0	328	0.497
K ⁺	0.989	1.742	2.0	328	0.177

Su base annuale, le variabili non discriminanti, e quindi con concentrazioni mediamente simili nell’area di studio, sono: S, Ca, NO₃⁻, nssSO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺ e K⁺. Come precedentemente descritto nel paragrafo 5.3, nell’area di studio sussistono delle

condizioni tali da portare ad una distribuzione omogenea dei principali ioni solubili inorganici in esso contenuti e in particolar modo della frazione secondaria.

Il grafico a dispersione in figura 5.33 riporta la posizione dei campioni rispetto alle due funzioni discriminanti. In base ai risultati della classificazione, le due funzioni permettono una buona distinzione tra i campioni delle tre stazioni ad eccezioni di alcuni giorni pari al 6% dei casi a Punta Sabbioni, al 20% in Via Lissa e al 28% a Malcontenta.

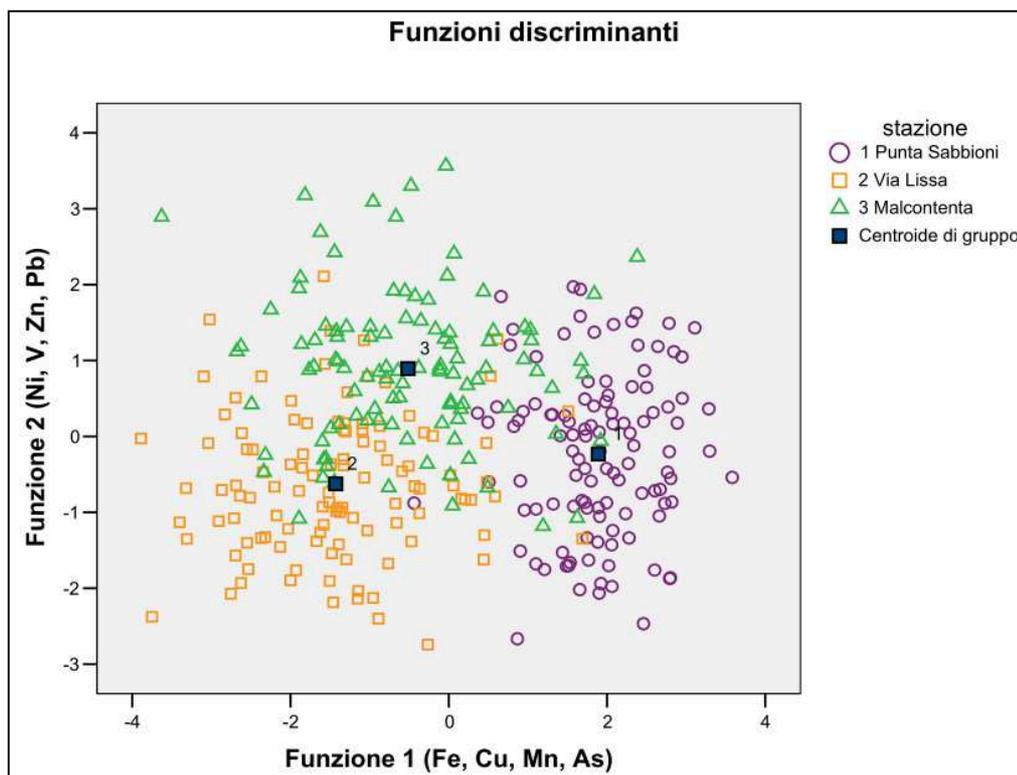


Figura 5.33. Grafico a dispersione ottenuto dall'analisi discriminante su base annuale. Per ogni funzione si riportano le variabili che hanno la più grande correlazione in assoluto con la funzione discriminante.

Essendo lontana dalle principali sorgenti di emissione la stazione di Punta Sabbioni mantiene maggiormente le sue caratteristiche. Invece nell'entroterra, in occasione di particolari regimi di vento, i campioni di una stazione diventano classificabili nell'altra:

- Via Lissa: i campioni non correttamente classificati dall'analisi discriminante e che ricadono nel gruppo di Malcontenta mostrano concentrazioni elevate di Zn, Pb, Ba e K^+ rispetto alla media, in corrispondenza di vento con direzione prevalente SE con velocità maggiori di 3 m s^{-1} .
- Malcontenta: i campioni non correttamente classificati dell'analisi discriminante e che ricadono nel gruppo di Via Lissa presentano in media concentrazioni elevate

di Fe e concentrazioni più basse, o nella media, delle altre componenti, la direzione prevalente del vento è N-NE con velocità moderata (2.10 m s^{-1}).

L'analisi discriminata è stata infine ripetuta prendendo in considerazione le singole stagioni e sono state quindi individuate le variabili non discriminanti:

- Primavera: S, V, NO_3^- , nssSO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ ;
- Estate: nssSO_4^{2-} , NH_4^+ ;
- Inverno: S, K, Cl^- , NO_3^- , nssSO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ .

In figura 5.34, 5.35, 5.36 si riportano i grafici a dispersione per ogni stagione. Le funzioni discriminanti estratte dall'analisi permettono una buona separazione dei campioni. In particolare Fe e Cu, in prima funzione, permettono di discriminare le due stazioni dell'entroterra dalla stazione di Punta Sabbioni indipendentemente dalla stagione considerata. Le concentrazioni medie di questi elementi sono infatti molto maggiori nella stazione di Via Lissa e in quella di Malcontenta. Un altro elemento discriminante è il Ni in seconda funzione che caratterizza la stazione di Malcontenta, presentando concentrazioni medie maggiori delle altre due stazioni soprattutto nel periodo estivo ed invernale.

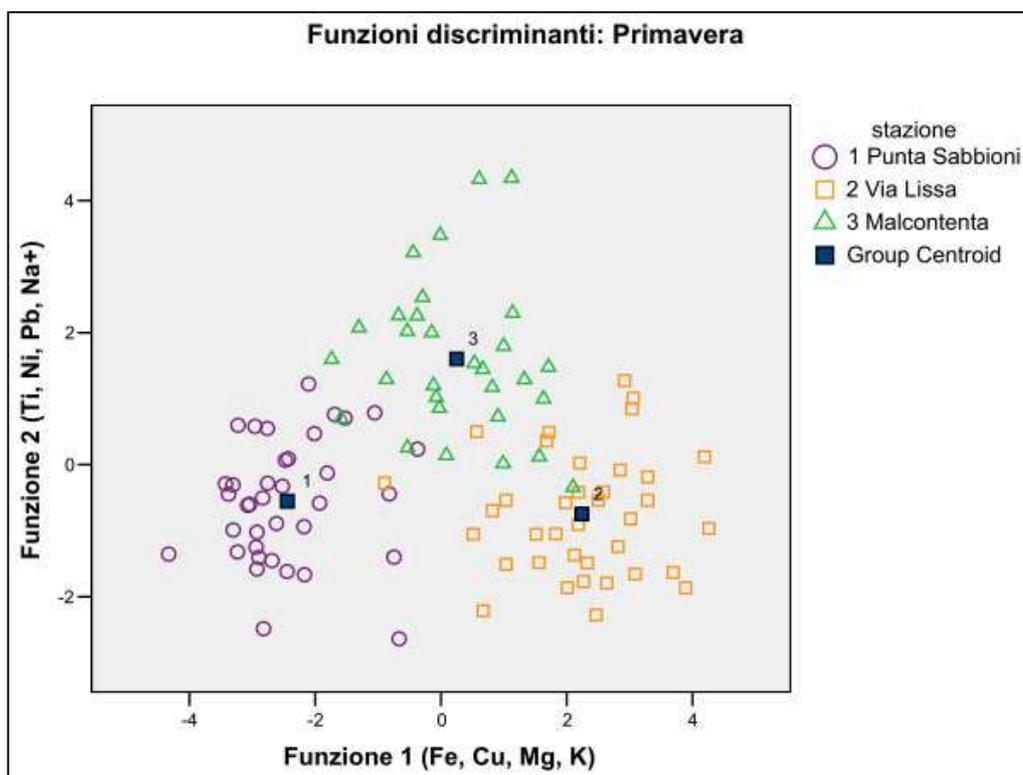


Figura 5.34. Grafico a dispersione ottenuto dall'analisi discriminante per i campioni primaverili. Per ogni funzione si riportano le variabili che hanno la più grande correlazione in assoluto con la funzione discriminante.

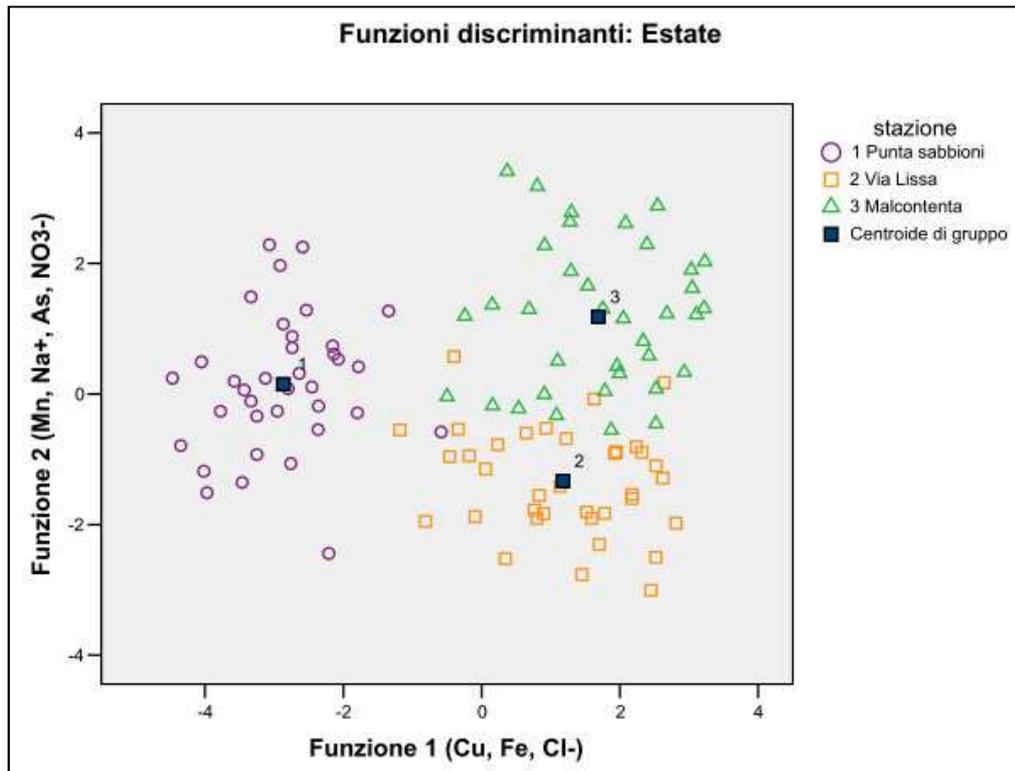


Figura 5.35. Grafico a dispersione ottenuto dall'analisi discriminante per i campioni estivi. Per ogni funzione si riportano le variabili che hanno la più grande correlazione in assoluto con la funzione discriminante.

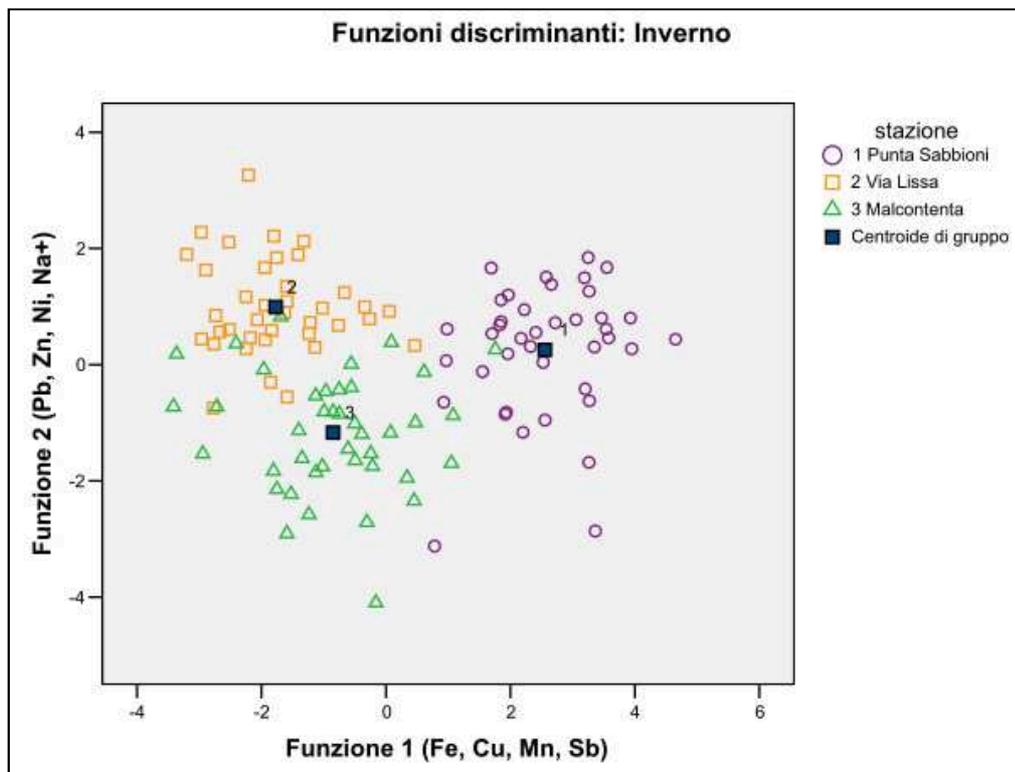


Figura 5.36. Grafico a dispersione ottenuto dall'analisi discriminante per i campioni invernali. Per ogni funzione si riportano le variabili che hanno la più grande correlazione in assoluto con la funzione discriminante.

5.10 Identificazione, quantificazione e stima della provenienza delle sorgenti di emissione

5.10.1 Punta Sabbioni

- Analisi fattoriale

L'analisi fattoriale per la stazione di Punta Sabbioni ha estratto 5 fattori per una % di varianza spiegata pari al 78.5%. In tabella 5.18 si riportano i *loading* relativi ai fattori e la comunaltà per ciascun elemento o composto considerato.

Il primo fattore mette in relazione Zn, Cu, Pb, Mn, Fe, K, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ e K⁺. Tali variabili sono principalmente traccianti del traffico (Zn, Cu, Pb, Mn, K), di processi di combustione (K⁺, Cl⁻) e dell'aerosol secondario inorganico (NO₃⁻, NH₄⁺). In particolare lo Zn viene emesso sia dai gas di scarico che dall'abrasione dei pneumatici e dei freni, Cu e Fe possono derivare dall'usura delle pastiglie dei freni o del motore (Lough et al., 2005) mentre Mn e Pb sono legati all'erosione della pavimentazione stradale (Amato et al., 2009). L'associazione K e Cl⁻ e più nello specifico il K⁺ sono identificativi dei processi di combustione di biomassa (Johnson et al., 2006; Kundu et al., 2010) o possono derivare dalle emissioni dei veicoli a benzina (Spencer et al., 2006). Tale fattore è stato quindi interpretato come l'inquinamento di fondo che caratterizza il sito poiché lega i principali processi e sorgenti di emissione presenti nell'area.

Il secondo fattore è caratterizzato dall'associazione di elementi tipicamente crostali (Al, Ca, Mg, K) con il solfato. Considerando l'altezza a cui è stata effettuata la campionatura e la collocazione della stazione si pensa che questo fattore rappresenti la parte più fine di materiale legato alla risospensione e all'erosione dei suoli e ad altre attività di tipo agricolo ed edile. Nelle vicinanze è infatti presente il cantiere di costruzione del MO.S.E. (MOdulo Sperimentale Elettromeccanico per la salvaguardia di Venezia) e nel litorale del Cavallino sono presenti molte aziende agricole soprattutto per la produzione di ortaggi. La presenza del solfato indica la possibile presenza di particelle di solfato di calcio legata alla reazione tra l'H₂SO₄ e le particelle grossolane di CaCO₃ (Querol et al., 1998).

Tabella 5.18. Risultati dell'analisi fattoriale condotta per Punta Sabbioni.

Punta Sabbioni (PS)						
	1	2	3	4	5	Comunalità
Ni	0.384	-0.183	-0.107	0.519	0.023	0.46
Zn	0.593	0.213	<i>0.457</i>	0.121	0.031	0.62
Cu	0.641	0.070	0.033	-0.069	-0.250	0.48
Pb	0.749	0.123	<i>0.430</i>	0.137	0.011	0.78
As	0.322	0.153	0.823	-0.049	-0.074	0.81
Cd	0.092	-0.108	0.865	0.016	0.078	0.77
Mn	0.585	0.385	<i>0.496</i>	0.250	0.038	0.80
V	-0.155	-0.386	0.007	0.741	0.015	0.72
Al	0.106	0.945	0.078	-0.034	0.010	0.91
Fe	0.556	0.220	0.261	0.509	0.069	0.69
Ca	0.139	0.925	0.052	-0.093	0.002	0.89
Mg	0.198	0.919	0.005	-0.156	0.020	0.91
K	0.736	0.561	0.129	-0.057	-0.060	0.88
Cl ⁻	0.807	0.060	0.047	-0.079	<i>0.461</i>	0.88
NO ₃ ⁻	0.758	0.039	0.344	0.394	0.031	0.85
nssSO ₄ ²⁻	0.205	0.603	0.039	0.552	0.105	0.72
Na ⁺	-0.017	0.036	0.026	0.068	0.955	0.92
NH ₄ ⁺	0.656	0.320	0.326	0.517	0.029	0.91
K ⁺	0.892	0.242	0.115	0.169	0.021	0.90
Var. spiegata %	28.2	20.6	12.7	10.4	6.4	78.5
	Inquinamento di fondo	Materiale risospeso	Produzione del vetro	Processi di combustione	Aerosol marino	

Il terzo fattore lega As e Cd e secondariamente Mn. In accordo con Rampazzo et al. (2008a), tali elementi sono traccianti dei processi di produzione del vetro. Nell'area di studio questa associazione è stata osservata oltre che nel PM₁₀ anche nel PM_{2.5} da Stortini et al. (2009).

Il quarto fattore rappresenta i processi di combustione e associa V, Ni, nssSO₄²⁻ e NH₄⁺. V e Ni sono tipici traccianti dei processi di combustione di combustibili fossili (Almeida et al, 2005; Elminir et al., 2005; Hueglin et al., 2005; Moreno et al., 2007) da cui deriva inoltre gran parte dello zolfo presente in atmosfera (Arnhold e Stoeppler, 2004) emesso principalmente come SO₂. In questo caso il solfato è presente come solfato d'ammonio di origine secondaria.

Il quinto e ultimo fattore lega Cl⁻ e Na⁺, comunemente identificati come traccianti dell'aerosol marino.

- Regressione multipla lineare

I risultati della regressione multipla lineare, rappresentati dai contributi delle sorgente identificati al PM e ai suoi componenti sono presentati in tabella 5.19.

In particolare si riportano in figura 5.37 il confronto tra il PM misurato e quello calcolato mediante la regressione e in figura 5.38 i grafici relativi ai contributi al $PM_{2.5}$ per l'intero periodo e suddivisi per stagione.

In base ai coefficienti di determinazione (r^2) il modello presenta una buona riproduzione del PM soprattutto nel periodo primaverile dove la pendenza è pari a 1 e l'intercetta è minore rispetto agli altri due periodi.

Nichel, Zn, Cu e Fe presentano bassi coefficienti R^2_{adj} mentre in generale per gli altri elementi la predizione è buona ($R^2_{adj}>0.6$).

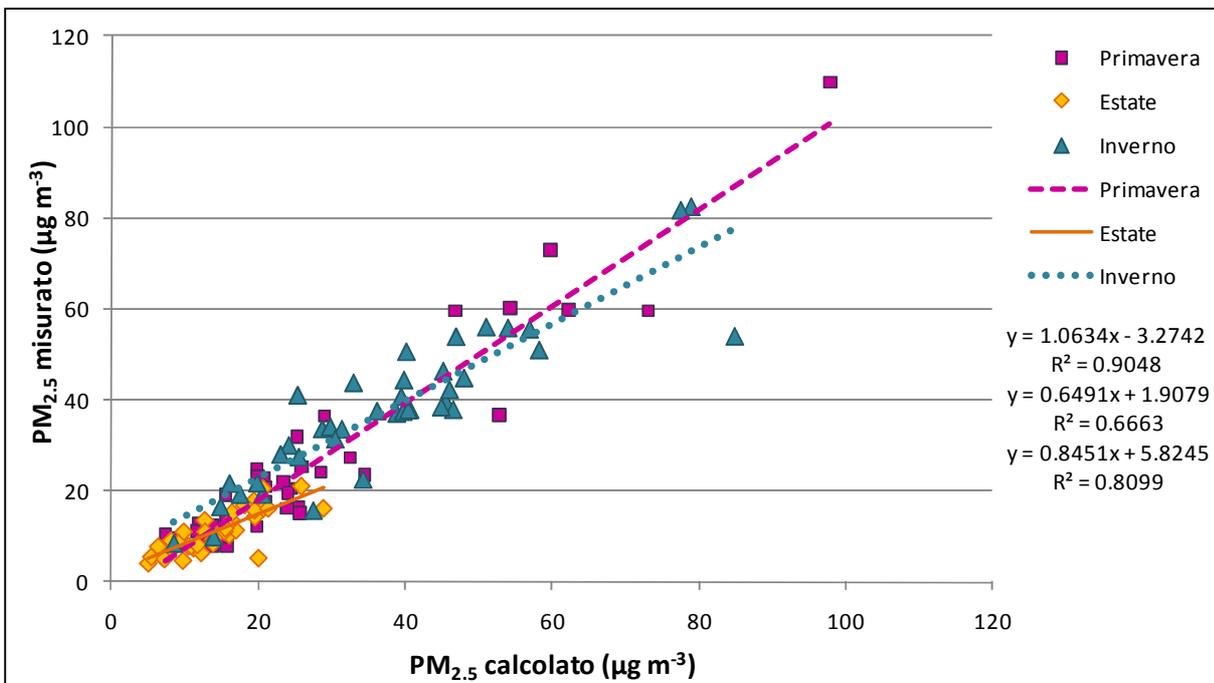


Figura 5.37. Confronto tra $PM_{2.5}$ misurato e calcolato mediante la regressione per la stazione di Punta Sabbioni.

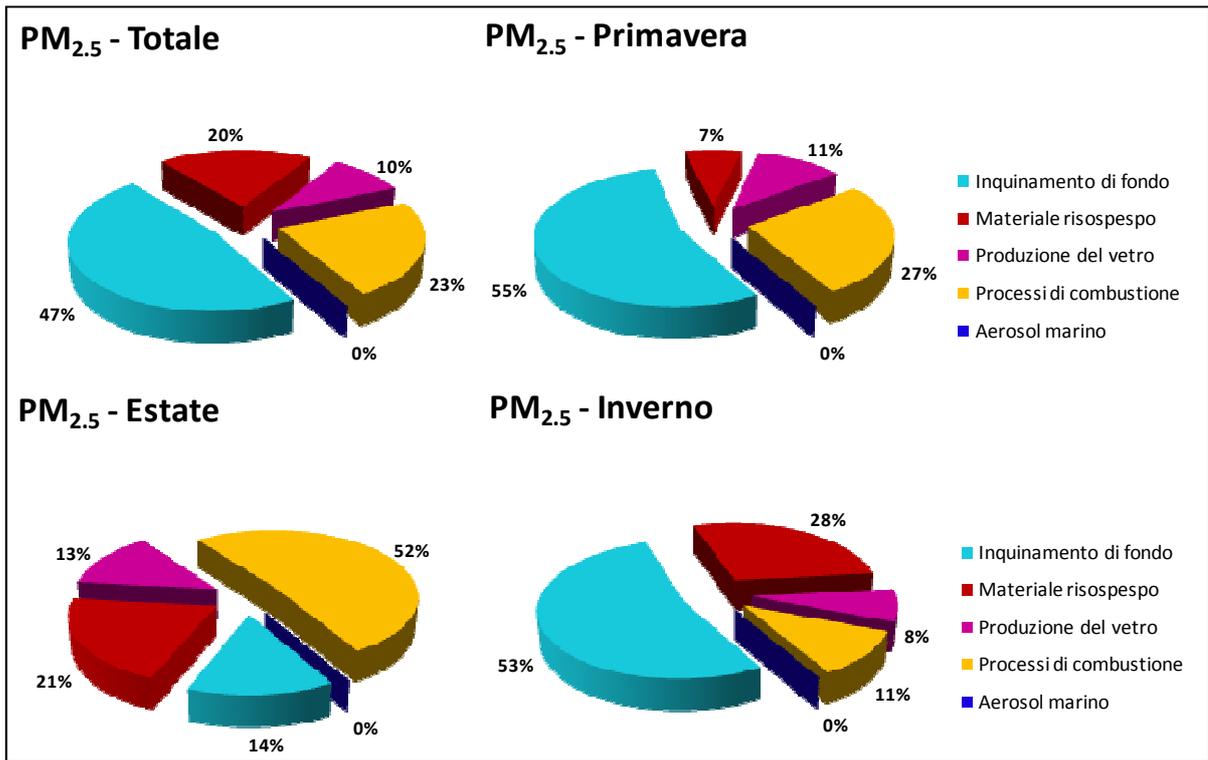


Figura 5.38. Contributo percentuale delle sorgenti al PM_{2.5} per la stazione di Punta Sabbioni.

Tabella 5.19. Contributi delle diverse sorgenti espressi in percentuale per la stazione di Punta Sabbioni (1: inquinamento di fondo; 2: materiale risospeso; 3: produzione del vetro; 4: processi di combustione; 5: aerosol marino).

Punta Sabbioni																					
	Primavera					Estate					Inverno					Totale					R ² _{adi}
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
PM _{2.5}	55	7	11	27	-	14	21	13	52	-	53	28	8	11	-	47	20	10	23	-	0.9
Ni	29	-	-	61	-	29	-	-	62	-	5	-	-	83	-	48	-	-	42	-	0.4
Zn	49	7	26	-	-	13	19	31	-	-	45	25	17	-	-	41	18	22	-	-	0.5
Cu	62	-	-	-	-	66	-	-	-	-	21	-	-	-	-	72	-	-	-	-	0.4
Pb	46	9	17	-	-	52	3	19	-	-	14	10	23	-	-	53	14	13	-	-	0.7
As	24	5	56	-	-	6	13	57	-	-	26	22	41	-	-	21	14	49	-	-	0.8
Cd	-	-	98	-	-	-	-	98	-	-	-	-	97	-	-	-	-	98	-	-	0.8
Mn	41	10	26	23	-	9	25	27	38	-	37	38	16	9	-	33	27	21	19	-	0.7
V	-	-	-	62	-	-	-	-	66	-	-	-	-	65	-	-	-	-	51	-	0.7
Al	16	66	10	-	-	2	85	6	-	-	5	90	2	-	-	7	85	4	-	-	0.9
Fe	35	5	12	48	-	7	12	11	70	-	41	26	10	23	-	31	15	11	42	-	0.6
Ca	16	45	-	-	-	2	62	-	-	-	7	80	-	-	-	8	70	-	-	-	0.9
Mg	26	44	-	-	-	4	65	-	-	-	12	78	-	-	-	13	69	-	-	-	0.9
K	73	19	8	-	-	23	65	12	-	-	47	49	4	-	-	52	42	6	-	-	0.9
Cl ⁻	54	2	1	-	44	26	10	2	-	62	62	8	1	-	29	55	6	1	-	39	0.9
NO ₃ ⁻	50	-	14	36	-	13	-	17	69	-	67	-	13	20	-	50	-	15	35	-	0.8
nssSO ₄ ²⁻	14	15	-	58	14	2	25	-	66	6	13	57	-	23	8	11	36	-	44	9	0.7
Na ⁺	-	1	-	7	87	-	3	-	15	72	-	6	-	5	83	-	3	-	8	83	0.9
NH ₄ ⁺	38	7	12	43	-	8	15	12	65	-	42	30	9	19	-	33	19	11	37	-	0.9
K ⁺	72	7	6	15	-	25	26	9	39	-	65	25	4	6	-	63	19	5	13	-	0.9

L'inquinamento di fondo, legato alle emissioni di diverse sorgenti e alla presenza del nitrato di ammonio, è maggiore nel periodo primaverile ed invernale e minore nel periodo estivo poiché la formazione del nitrato e la sua stabilità dipende fortemente dalla temperatura. Inoltre in estate alcune sorgenti come il riscaldamento domestico sono assenti. Nel periodo estivo domina il contributo legato ai processi di combustione per due motivi: (i) le temperature più elevate e l'elevata radiazione solare favoriscono la formazione del solfato d'ammonio; (ii) l'assenza di alcune sorgenti di emissione legate all'inquinamento di fondo fanno aumentare in proporzione il contributo legato alla combustione. Il contributo legato alla produzione del vetro è pressoché costante nelle stagioni mentre quello legato al materiale risospeso è maggiore nel periodo estivo ed invernale. Per quanto riguarda l'aerosol marino, questo non contribuisce significativamente alla massa di PM.

Il nitrato e l'ammonio sono principalmente legati al contributo dell'inquinamento di fondo ad eccezione del periodo estivo, dove il contributo deriva dai processi di combustione. Il contributo maggiore per il solfato è dovuto ai processi di combustione e, soprattutto nel periodo invernale, al materiale risospeso in seguito alla formazione di solfato di calcio.

- Analisi dei cluster e relazione con la circolazione atmosferica locale

L'analisi dei cluster condotta sugli AFS ha portato all'identificazione di 5 gruppi di campioni. Le concentrazioni medie di PM, elementi e ioni, e il valore medio assunto dagli AFS nel gruppo sono riportati in tabella 5.20 mentre le rispettive rose dei venti sono presentate in figura 5.39.

Il gruppo 1 è composto da 11 campioni appartenenti al periodo invernale e presenta, rispetto alla media di tutti i periodi, le concentrazioni più elevate di elevate di Mn, Al, Ca, Mg, K, nssSO_4^{2-} e NH_4^+ ed inoltre elevati AFS per il fattore identificato come materiale risospeso. Questo gruppo quindi raccoglie quei campioni che sono caratterizzati da un elevato contributo di materiale risospeso. La rosa dei venti mostra NNE come direzione prevalente con una velocità media di 1.7 m s^{-1} e una bassa percentuale di calma di vento (8%) rispetto all'intero periodo di misura.

Il gruppo 2 (N=15) è riconducibile alla sorgente aerosol marino in quanto presenta le concentrazioni più elevate di Cl^- e Na^+ . In accordo con quanto già osservato in Masiol et al. (2010), la generazione di aerosol marino si ha in condizioni di venti moderatamente forti come si può notare dalla rispettiva rosa dei venti che mostra una velocità media di 2.2 m s^{-1} e solo il 6% di calma.

Tabella 5.20. Valore medio delle concentrazioni del PM e delle sue componenti (in ng m⁻³) per ciascun gruppo individuato dall'analisi dei cluster sugli scores assoluti per la stazione di Punta Sabbioni.

Punta Sabbioni (PS)						
	Gruppo 1	Gruppo 2	Gruppo 3	Gruppo 4	Gruppo 5	Media periodi
N	11	15	57	13	17	113
PM _{2.5} ^a	45.6	18.5	18.0	16.7	52.6	25.80
Ni	1.8	2.4	1.7	4.9	5.6	2.75
Zn	64.7	33.5	25.0	14.5	71.5	35.78
Cu	5.6	1.8	3.0	1.3	8.6	3.76
Pb	14.1	7.4	7.7	4.6	19.8	9.78
As	2.0	0.7	1.0	0.6	2.2	1.17
Cd	1.0	0.5	0.5	0.2	2.8	0.84
Mn	8.4	2.8	1.9	1.4	7.3	3.40
V	1.0	2.7	2.2	8.8	4.8	3.29
Al	1024.2	227.6	214.6	162.8	166.8	281.97
Fe	104.8	47.9	39.7	43.7	105.1	57.41
Ca	2645.8	704.9	664.2	393.8	478.9	803.50
Mg	1265.6	329.8	322.7	169.1	260.8	388.42
K	927.4	260.0	289.4	128.6	642.0	382.16
Cl ⁻	297.1	453.3	183.2	58.7	559.2	272.41
NO ₃ ⁻	6342.9	2312.6	2250.7	1496.8	11812.3	3862.77
nssSO ₄ ²⁻	6240.3	2811.7	2042.9	3748.6	3930.9	2852.43
Na ⁺	108.1	410.3	108.7	149.7	182.1	164.43
NH ₄ ⁺	3996.3	1393.0	1208.3	1705.8	4520.2	1950.49
K ⁺	383.5	169.0	168.9	96.3	528.6	235.56
AFS-Inq. Di fondo	0.87	0.61	0.57	0.14	2.18	0.79
AFS-Mat. risospeso	3.31	0.70	0.67	0.56	0.35	0.74
AFS-Prod. vetro	1.01	0.36	0.37	0.17	1.51	0.56
AFS-Processi Comb.	1.45	0.78	0.73	2.60	1.81	1.17
AFS-Aerosol marino	0.50	2.92	0.66	0.76	1.16	1.05

^aespresso in µg m⁻³

Il gruppo 3 raccoglie il maggior numero di campioni (N=57) con concentrazioni di PM e dei vari componenti nella media o inferiori e non presenta AFS elevati per le sorgenti. Tale gruppo rappresenta quindi la condizione media di inquinamento nella stazione di Punta Sabbioni, infatti la rosa dei venti è simile alla rosa dell'intero periodo di misura.

Il gruppo 4 (N=13) presenta concentrazioni elevate di Ni e V e AFS elevati per i processi di combustione in occasione di venti da SE. Considerata la posizione del sito di campionamento vicino alla bocca di porto del Lido e l'intenso traffico navale (sia commerciale che passeggeri), questo gruppo unisce campioni raccolti in corrispondenza del passaggio delle navi e ciò si verifica quando il vento spira da SE.

Il gruppo 5 (N=17) lega campioni caratterizzati dalle concentrazioni più elevate di PM, Ni, Zn, Cu, Pb, As, Cd, Fe, Cl⁻, NO₃⁻, NH₄⁺ e K⁺ in occasione di venti caratterizzati da

bassa velocità del vento (0.9 m s^{-1}) ed alta percentuale di calma di vento (19%). In queste condizioni si verifica quindi un accumulo di quegli elementi e ioni che caratterizzano l'inquinamento di fondo dell'area.

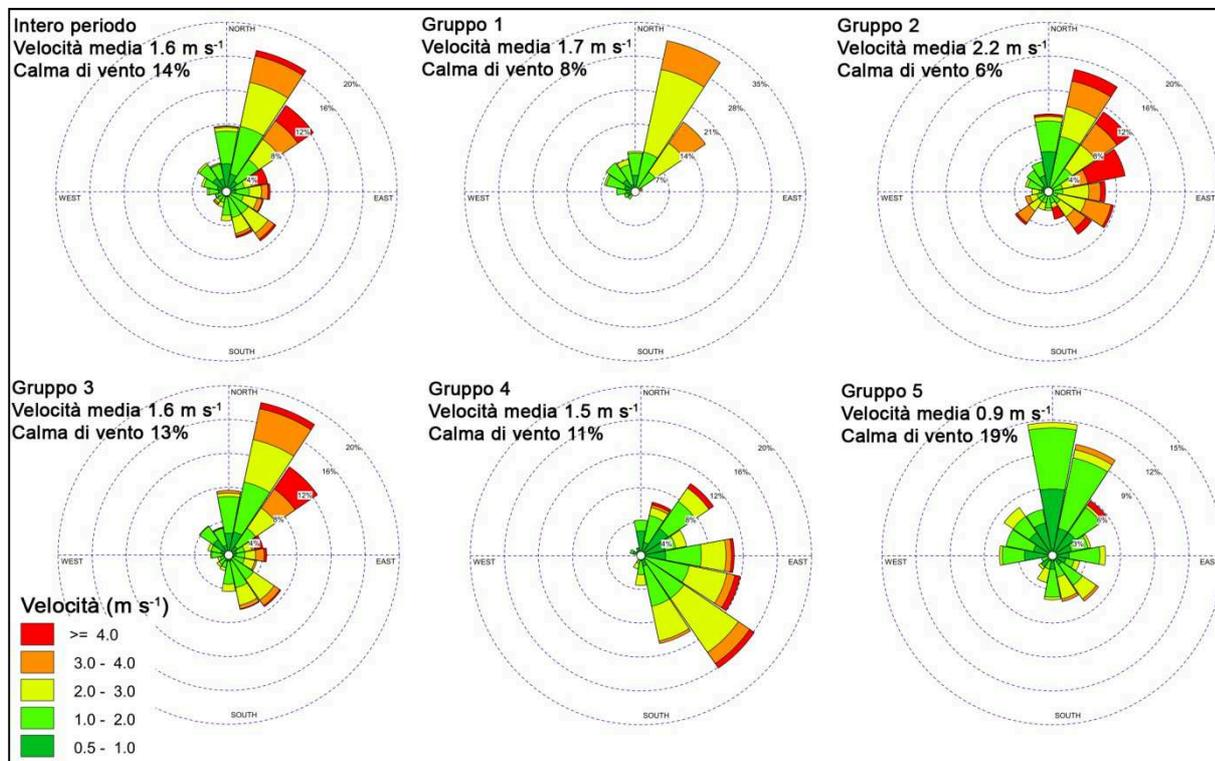


Figura 5.39. Rose dei venti costruite per i gruppi individuati dall'analisi dei cluster per Punta Sabbioni.

5.10.2 Via Lissa

- Analisi fattoriale

L'analisi fattoriale per la stazione di Via Lissa ha estratto 5 fattori con una percentuale di varianza spiegata pari al 78.8% (tabella 5.21).

Il primo fattore lega Zn, Pb, As, Mn, Cl^- , NO_3^- , nssSO_4^{2-} , NH_4^+ e secondariamente K^+ . Come per la stazione di Punta Sabbioni, questo fattore associa elementi e ioni riconducibili a diverse sorgenti e/o processi e si ritiene quindi associato all'inquinamento di fondo.

Il secondo fattore è caratterizzato da Cu, Ba, K, Cl^- , K^+ e secondariamente dal Pb. Ba e Cu sono traccianti del traffico veicolare rispettivamente legati all'abrasione dei pneumatici e dei freni (Sternbeck et al., 2002; Adachi e Tainosho, 2004; Lough et al., 2005; Querol et al., 2007; Amato et al., 2009). Il potassio individua invece le emissioni legate ai veicoli a benzina come anche il Cl^- (Spencer et al., 2006).

Il terzo fattore presenta *loading* elevati per Fe e Mg e secondariamente per lo Zn. In base alla collocazione del sito, adiacente alla linea ferroviaria e posto nelle vicinanze della Tangenziale di Mestre e di Via Miranese, questo fattore è riconducibile a materiale derivante dall'erosione del manto stradale e alla risospensione delle particelle legate al traffico .

Il quarto fattore (Ni, V) identifica i processi di combustione di combustibili fossili mentre il 5 fattore (Cd e secondariamente As e Ni) la produzione del vetro o attività di tipo industriale.

Tabella 5.21. Risultati dell'analisi fattoriale per la stazione di Via Lissa.

	Via Lissa (VL)					Comunalità
	1	2	3	4	5	
Ni	-0.02	0.01	0.04	0.68	0.35	0.59
Zn	0.70	0.21	0.41	-0.07	0.33	0.81
Cu	0.26	0.79	0.14	-0.06	0.32	0.81
Pb	0.72	0.48	0.33	0.02	0.08	0.87
As	0.52	0.07	0.06	0.32	0.40	0.54
Cd	-0.05	-0.01	0.09	0.10	0.83	0.71
Mn	0.60	0.31	0.20	-0.06	0.47	0.72
Ba	-0.06	0.93	0.04	0.13	-0.08	0.89
V	0.04	-0.14	0.20	0.86	-0.12	0.82
Fe	0.15	0.01	0.70	0.09	0.15	0.54
Mg	0.08	0.11	0.89	0.14	-0.01	0.83
K	0.38	0.89	0.02	-0.15	0.00	0.96
Cl ⁻	0.65	0.56	-0.08	-0.28	0.11	0.83
NO ₃ ⁻	0.87	0.13	0.29	-0.06	-0.08	0.87
nssSO ₄ ²⁻	0.73	0.19	-0.29	0.28	-0.09	0.74
NH ₄ ⁺	0.95	0.17	0.08	0.00	-0.08	0.94
K ⁺	0.46	0.84	0.05	-0.11	-0.05	0.94
Var. spiegata %	27.7	22.3	10.9	9.2	8.7	78.8
	Inquinamento di fondo	Traffico veicolare	Materiale risospeso	Processi di combustione	Produzione del vetro	

In tabella 5.22 si presentano i fattori estratti dall'analisi fattoriale condotta sulle sole variabili primarie includendo anche le emissioni gassose.

La composizione dei fattori è simile alla precedente. A conferma dell'interpretazione data, gli ossidi di azoto e il monossido di carbonio sono associati al primo fattore dell'inquinamento di fondo mentre l'SO₂ al fattore processi di combustione con Ni e V.

Tabella 5.22. Risultati dell'analisi fattoriale condotta per Via Lissa considerando anche gli inquinanti gassosi.

	Via Lissa (VL)					Comunalità
	1	2	3	4	5	
Ni	-0.039	-0.010	0.561	0.037	<i>0.455</i>	0.52
Zn	0.725	0.162	0.026	<i>0.408</i>	0.215	0.77
Cu	0.381	0.747	-0.037	0.109	0.306	0.81
Pb	0.732	<i>0.440</i>	0.138	0.328	-0.002	0.86
As	0.515	0.031	0.354	0.059	0.360	0.52
Cd	-0.020	-0.001	0.035	0.125	0.784	0.63
Mn	0.715	0.231	0.008	0.159	0.415	0.76
Ba	-0.039	0.949	0.088	0.057	-0.051	0.92
V	-0.105	-0.102	0.871	0.221	-0.047	0.83
Fe	0.196	-0.022	0.075	0.666	0.179	0.52
Mg	0.074	0.123	0.124	0.901	0.001	0.85
K	0.481	0.846	-0.111	-0.002	-0.027	0.96
Cl ⁻	0.746	<i>0.487</i>	-0.172	-0.119	0.026	0.84
NO ₃ ⁻	0.837	0.079	0.061	0.299	-0.203	0.84
nssSO ₄ ²⁻	0.625	0.166	0.384	-0.266	-0.165	0.66
NH ₄	0.913	0.110	0.134	0.081	-0.207	0.91
K ⁺	0.532	0.802	-0.069	0.037	-0.095	0.94
SO ₂	0.097	0.024	0.854	0.014	0.030	0.74
NO _x	0.801	0.198	-0.116	0.166	0.172	0.75
CO	0.837	0.275	-0.218	-0.080	0.065	0.83
Var. spiegata %	31.9	17.6	11.3	9.3	7.3	77.4
	Inquinamento di fondo	Traffico veicolare	Processi di combustione	Materiale risospeso	Produzione del vetro	

- Regressione multipla lineare

I risultati della regressione multipla lineare, rappresentati dai contributi delle sorgenti identificati al PM e ai suoi componenti sono presentati in tabella 5.23.

In figura 5.40 si riporta il confronto tra il PM misurato e quello calcolato mediante la regressione e in figura 5.41 i grafici relativi ai contributi al PM_{2.5} per l'intero periodo e suddivisi per stagione.

Il modello mostra buona riproducibilità per il PM e le altre variabili considerate ad eccezione di Ni, As e Fe.

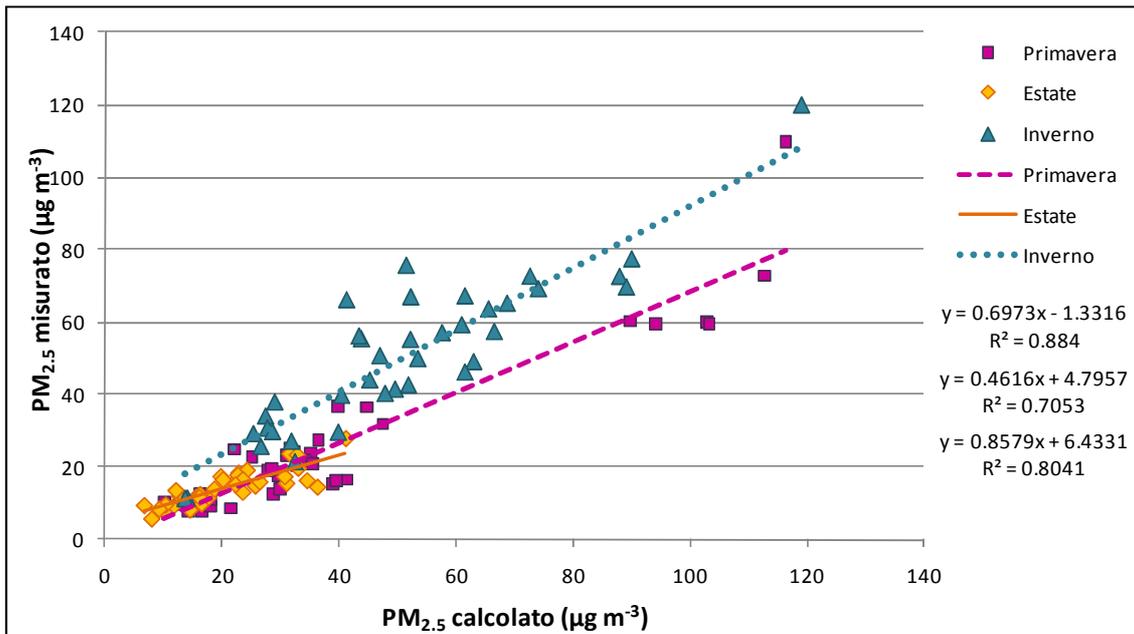


Figura 5.40. Confronto tra PM_{2,5} misurato e calcolato mediante la regressione per la stazione di Via Lissa.

Le sorgenti che contribuiscono significativamente alla massa di PM sono l'inquinamento di fondo, il traffico e il materiale risospeso. L'inquinamento di fondo apporta i contributi maggiori sia su base annuale che stagionale. Il periodo estivo è caratterizzato da un maggiore apporto di materiale risospeso mentre quello invernale dal traffico. A differenza della stazione di Punta Sabbioni, i tre ioni principali del particolato secondario dipendono fortemente dal contributo dell'inquinamento di fondo e in modo minore dalle altre sorgenti, ad eccezione del solfato che presenta nel periodo estivo i processi di combustione come sorgente principale. Rispetto al PM e agli altri ioni, il solfato presenta una percentuale di massa non spiegata che varia tra il 22% del periodo estivo al 15% del periodo invernale.

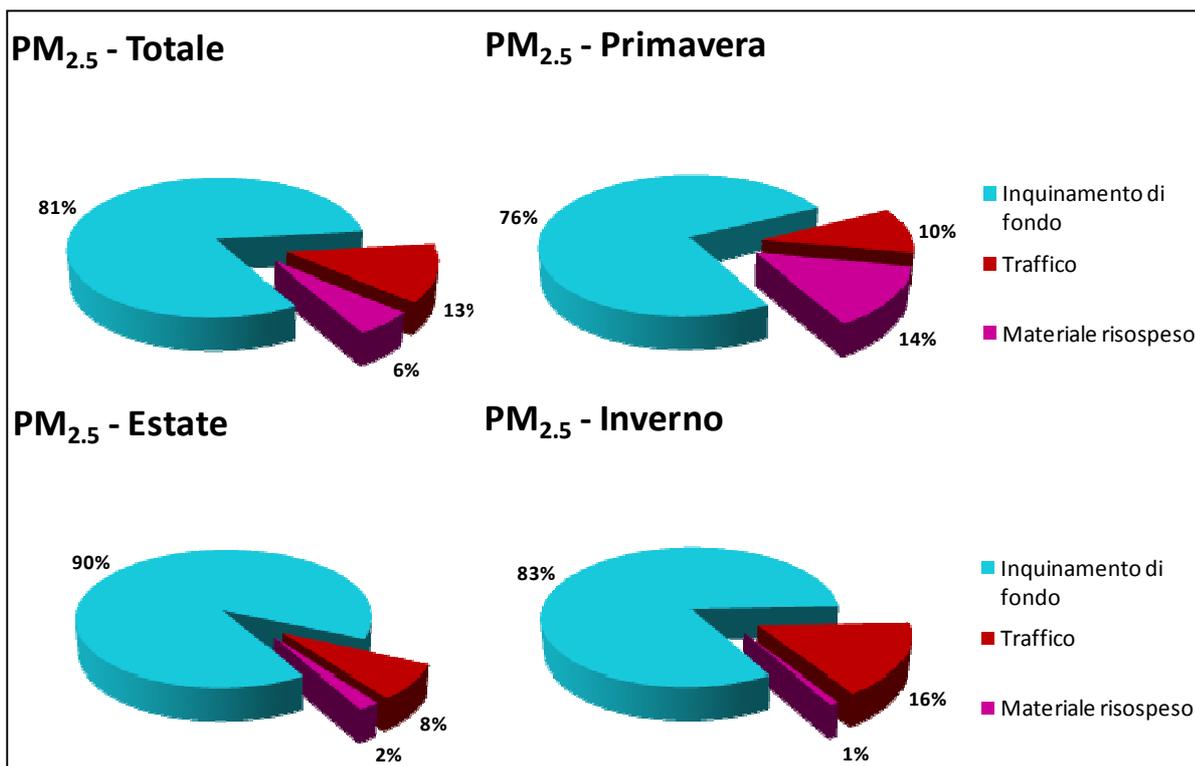


Figura 5.41. Contributo percentuale delle sorgenti al PM_{2.5} per la stazione di Via Lissa.

Tabella 5.23. Contributi delle diverse sorgenti espressi in percentuale per la stazione di Via Lissa (1: inquinamento di fondo; 2: traffico; 3: materiale risospeso; 4: processi di combustione; 5: produzione del vetro).

Via Lissa																					
	Primavera					Estate					Inverno					Totale					R ² _{adj}
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
PM _{2.5}	76	10	14	-	-	90	8	2	-	-	83	16	1	-	-	81	13	6	-	-	0.9
Ni	-	-	-	80	20	-	-	-	91	9	-	-	-	64	36	-	-	-	81	19	0.6
Zn	45	5	36	-	14	70	5	7	-	18	70	12	3	-	15	59	8	18	-	15	0.8
Cu	24	32	17	-	20	31	27	3	-	22	26	51	1	-	15	26	40	7	-	18	0.8
Pb	49	13	31	-	4	70	12	6	-	4	65	26	2	-	3	59	19	15	-	4	0.9
As	35	-	-	27	16	24	-	-	40	10	50	-	-	12	16	37	-	-	25	14	0.5
Cd	-	-	-	-	100	-	-	-	-	100	-	-	-	-	100	-	-	-	-	100	0.8
Mn	43	9	19	-	20	51	7	3	-	20	56	17	1	-	18	50	12	9	-	19	0.7
Ba	-	70	-	30	-	-	41	-	59	-	-	92	-	8	-	-	75	-	25	-	0.9
V	-	-	20	80	-	-	-	1	98	-	-	-	5	95	-	-	-	10	90	-	0.8
Fe	-	-	72	-	7	-	-	17	-	11	-	-	18	-	19	-	-	51	-	10	0.5
Mg	-	3	80	8	-	-	4	22	39	-	-	24	26	14	-	-	7	61	15	-	0.8
K	44	41	-	-	-	46	28	-	-	-	38	52	-	-	-	41	45	-	-	-	1.0
Cl ⁻	69	24	-	-	7	76	17	-	-	7	64	32	-	-	5	67	27	-	-	6	0.8
NO ₃ ⁻	67	4	29	-	-	91	4	5	-	-	90	8	2	-	-	81	6	14	-	-	0.8
nssSO ₄ ²⁻	52	5	-	26	-	37	3	-	39	-	65	10	-	10	-	53	7	-	23	-	0.7
NH ₄ ⁺	84	6	10	-	-	94	4	1	-	-	90	10	1	-	-	89	7	4	-	-	0.9
K ⁺	57	43	-	-	-	68	32	-	-	-	48	52	-	-	-	54	46	-	-	-	0.9

- Analisi dei cluster e relazione con la circolazione atmosferica locale

L'analisi dei cluster sugli AFS ha individuato 5 gruppi di campioni. Le concentrazioni medie di PM, elementi e ioni, e il valore medio assunto dagli AFS nel gruppo sono riportati in tabella 5.24 mentre le rispettive rose dei venti sono presentate in figura 5.42.

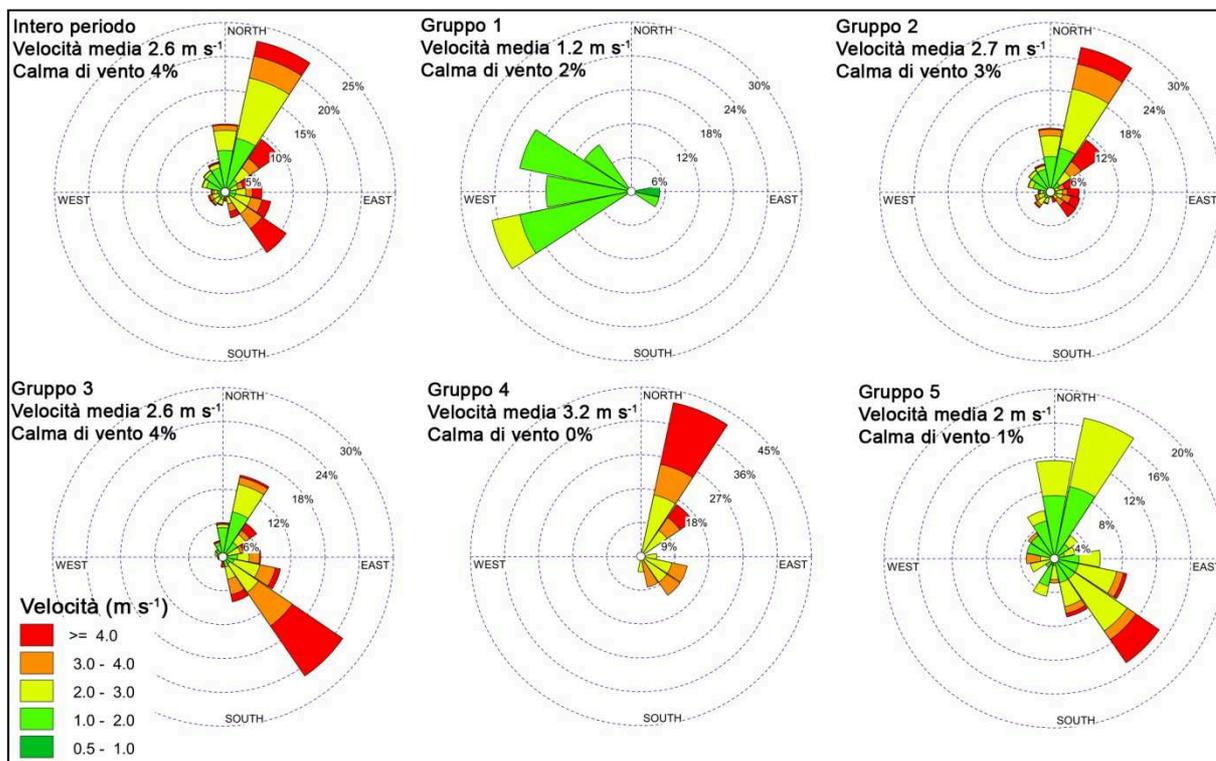


Figura 5.42. Rose dei venti costruite per i gruppi individuati dall'analisi dei cluster per Via Lissa.

Il gruppo 1 è composto da un unico campione (1 gennaio 2010) che presenta le concentrazioni più elevate di PM, Cu, Pb, Ba, K, Cl⁻, nssSO₄²⁻, NH₄⁺ e K⁺ ed elevato AFS medio per il secondo fattore. E' quindi riconducibile ai festeggiamenti di Capodanno. Il vento ha bassa velocità (1.2 m s⁻¹) ma la calma di vento è inferiore alla media (2%).

Il secondo gruppo raccoglie la maggior parte dei campioni (N=73) e presenta concentrazioni simili alla media di tutti i periodi. Come visto per la stazione di Punta Sabbioni, tale gruppo rappresenta la condizione media di inquinamento ed è caratterizzato da una circolazione del vento simile a quella di tutto il periodo analizzato. Inoltre l'inquinamento di fondo presenta la media degli AFS pari alla media di tutto il periodo.

Tabella 5.24. Valore medio delle concentrazioni del PM e delle sue componenti (in ng m⁻³) per ciascun gruppo individuato dall'analisi dei cluster sugli scores assoluti per la stazione di Via Lissa.

Via Lissa (VL)						
	Gruppo 1	Gruppo 2	Gruppo 3	Gruppo 4	Gruppo 5	Media periodi
N	1	73	25	1	11	111
PM _{2.5} ^a	72.7	34.5	26.8	21.4	47.6	34.3
Ni	2.5	2.3	7.5	12.0	3.8	3.7
Zn	63.5	40.7	29.0	128.9	92.8	44.2
Cu	86.6	11.7	8.7	33.6	19.5	12.7
Pb	55.5	14.2	12.7	16.4	25.8	15.4
As	2.0	1.7	2.4	4.2	2.5	1.9
Cd	0.6	1.3	2.4	172.6	6.3	3.5
Mn	13.5	7.5	6.0	16.9	13.2	7.9
Ba	352.6	7.5	3.9	12.1	17.2	10.8
V	2.0	2.1	8.4	6.0	5.0	3.8
Fe	98.4	219.1	273.6	595.2	832.3	294.5
Mg	537.8	201.2	264.1	489.7	1039.5	304.1
K	5328.4	565.5	287.9	345.5	660.6	553.3
Cl ⁻	1432.6	285.0	79.8	219.9	200.7	240.2
NO ₃ ⁻	6743.5	4147.9	3166.9	1298.4	8789.6	4384.7
nssSO ₄ ²⁻	7728.5	2773.0	3442.2	1471.5	2115.6	2891.5
NH ₄ ⁺	3878.0	2212.8	1948.0	539.7	3001.7	2231.3
K ⁺	3309.5	318.7	167.7	128.1	413.0	319.2
AFS - Inq. di fondo	0.2	1.2	1.1	0.3	1.4	1.2
AFS - Traffico	10.1	0.5	0.3	0.5	0.6	0.6
AFS - Mat. risospeso	0.0	0.3	0.4	0.9	2.9	0.6
AFS - Processi di comb.	2.4	0.8	2.7	2.1	1.2	1.3
AFS - Prod. del vetro	0.0	0.5	0.5	8.9	0.8	0.6

^aespresso in µg m⁻³

Il terzo gruppo (N=25) presenta concentrazioni elevate di Ni, V e nssSO₄²⁻ e rappresenta i giorni, in prevalenza del periodo estivo e primaverile, in cui il contributo al PM legato ai processi di combustione è massimo. La rosa dei venti mostra come direzione prevalente SSE con una velocità media di 2.6 m s⁻¹ e una bassa percentuale di calma di vento (4%). In accordo con la direzione prevalente del vento, la possibile origine di questi contributi è l'area industriale di Porto Marghera.

Il gruppo 4 è costituito da un unico campione (27 marzo 2009) che presenta concentrazioni elevate di Ni, Zn, As, Cd e Mn e AFS medio elevato per la produzione del vetro. In questa occasione il vento ha direzione prevalente NNE con velocità elevata (3.2 m s⁻¹) e assenza di calma anemometrica.

Il gruppo 5 (N=11) è caratterizzato da elevate concentrazioni di PM, Zn, Pb, Fe, Mg, K, NO₃⁻, NH₄⁺ e K⁺ e presenta bassa velocità media del vento (2 m s⁻¹) con direzione

prevalente NNE e SSE. La bassa velocità del vento porta ad un accumulo delle componenti più locali legate sia all'inquinamento di fondo che al materiale risospeso come evidenziato dagli elevati AFS.

5.10.3 Malcontenta

- Analisi fattoriale

L'analisi fattoriale condotta sui campioni raccolti nella stazione di Malcontenta ha estratto 4 fattori con una percentuale di varianza spiegata pari al 72% (tabella 5.25).

Tabella 5.25. Risultati dell'analisi fattoriale per la stazione di Malcontenta.

	Malcontenta (MC)				Comunalità
	1	2	3	4	
Ni	-0.048	-0.144	0.823	0.238	0.76
Zn	0.818	0.191	0.037	0.043	0.71
Cu	0.416	0.734	0.326	-0.062	0.82
Pb	0.804	0.377	0.219	0.103	0.85
As	0.680	0.063	0.202	-0.381	0.65
Cd	0.664	-0.147	0.003	-0.136	0.48
Mn	0.646	0.315	0.457	0.102	0.74
Ba	-0.197	0.848	0.040	0.016	0.76
V	-0.198	-0.262	0.654	-0.262	0.60
Fe	0.710	0.048	0.184	0.161	0.57
Ca	0.232	0.098	0.737	0.178	0.64
K	0.339	0.883	-0.072	-0.035	0.90
Cl ⁻	0.498	0.404	-0.144	0.495	0.68
NO ₃ ⁻	0.812	0.307	-0.138	0.051	0.77
nssSO ₄ ²⁻	0.228	0.268	0.750	-0.100	0.70
Na ⁺	-0.103	-0.133	0.176	0.827	0.74
NH ₄ ⁺	0.748	0.380	-0.081	-0.127	0.73
K ⁺	0.410	0.862	-0.114	-0.044	0.93
Var. spiegata %	29.2	20.4	15.3	7.4	72.3
	Inquinamento di fondo	Traffico veicolare	Processi di combustione	Aerosol marino	

Il primo fattore mette in relazione Zn, Pb, As, Cd, Mn, Fe, NO₃⁻, NH₄⁺ e secondariamente Cl⁻. Questo fattore è simile al primo fattore estratto nelle altre due stazioni e rappresenta quindi l'inquinamento di fondo (figura 5. 43). A componenti omogeneamente distribuite in tutta l'area (NO₃⁻, NH₄⁺, K⁺) e presenti con *loading* elevati anche a Punta Sabbioni e in Via Lissa (Zn, Pb, Mn), associa inoltre As e Cd che caratterizzano quindi l'inquinamento di fondo della stazione di Malcontenta.

Considerando le diverse tipologie di attività industriali presenti nell'area, questi elementi possono provenire sia dalla produzione del vetro che dalla combustione di carbone (As) che da altre attività di tipo industriale come le acciaierie (Cd) (Moreno et al., 2006).

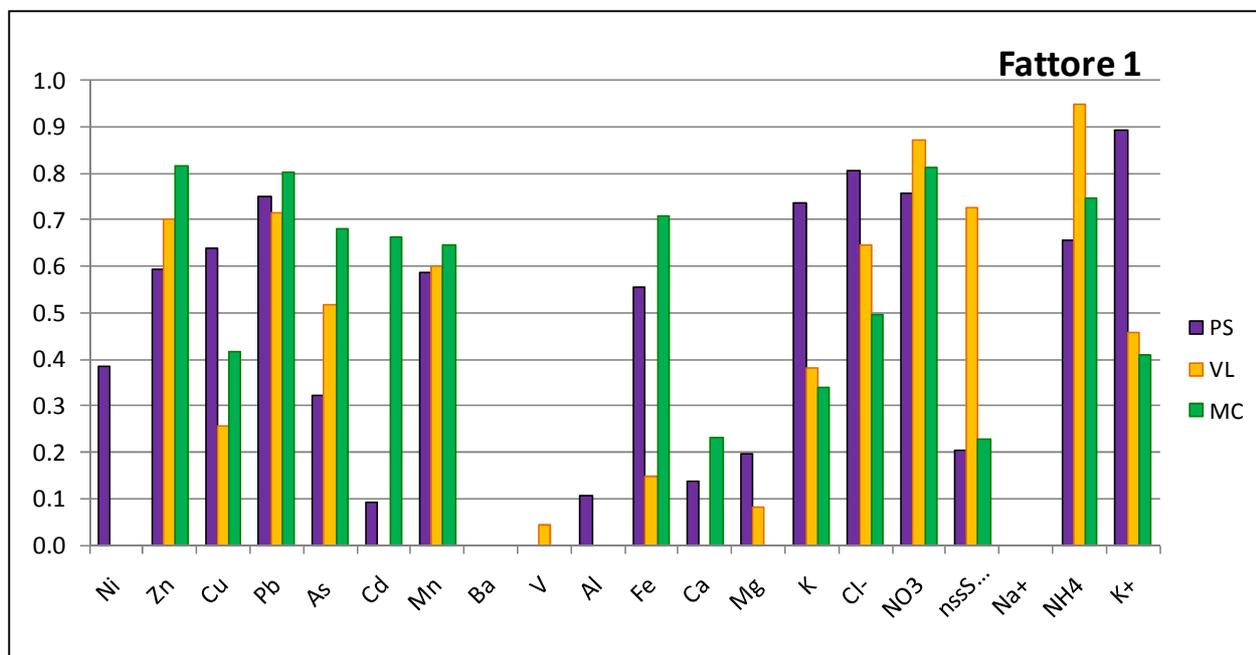
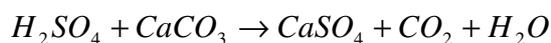


Figura 5.43 .Confronto tra il *loading* assunti dalle variabili nel primo fattore di ciascuna stazione.

Il secondo fattore lega, come per la stazione di Via Lissa, Ba, Cu, K, K⁺ e secondariamente Cl⁻ ed è quindi riconducibile alle emissioni da traffico.

Il terzo fattore (Ni, V, Ca, nssSO₄²⁻) caratterizza i processi di combustione inoltre la presenza del calcio sottolinea il fatto che il solfato può essere presente come solfato di calcio, secondo la reazione:



Il quarto fattore presenta *loading* elevato per il Na⁺ cui è secondariamente legato il Cl⁻ ed è quindi stato identificato come aerosol marino.

Ripetendo l'analisi fattoriale con l'inserimento degli inquinanti gassosi, si identificano 5 fattori (tabella 5.26). Il primo fattore mostra NO_x e CO associati alle variabili che caratterizzano l'inquinamento di fondo. Il secondo fattore lega quelle variabili riconducibili, come visto, alle emissioni da traffico veicolare e secondariamente il monossido di carbonio che viene emesso in prevalenza dagli autoveicoli. Il terzo e quarto fattore sono entrambi caratterizzati da traccianti dei processi di combustione di combustibili fossili (Ni, V, SO₂). In particolare il terzo fattore lega Ni, V, Ca e nssSO₄²⁻ e secondariamente Mn mentre il quarto fattore associa V e SO₂. L'introduzione della

variabile SO₂ permette quindi di distinguere la componente locale dei processi di combustione (V, SO₂) da quella che deriva invece da processi di trasporto regionale o a lunga distanza e che presenta la componente di origine secondaria (Ni, Mn, Ca, nssSO₄²⁻).

Tabella 5.26. Risultati dell'analisi fattoriale per la stazione di Malcontenta considerando anche gli inquinanti gassosi.

	Malcontenta (MC)					Comunalità
	1	2	3	4	5	
Ni	-0.078	-0.114	0.811	0.135	0.227	0.75
Zn	0.820	0.125	0.110	-0.053	0.042	0.71
Cu	0.473	0.689	0.346	0.016	-0.075	0.82
Pb	0.808	0.311	0.281	-0.045	0.107	0.84
As	0.679	0.091	0.174	0.325	-0.225	0.66
Cd	0.628	-0.178	0.042	0.052	-0.073	0.44
Mn	0.655	0.233	0.527	-0.079	0.021	0.77
Ba	-0.159	0.874	0.033	0.009	0.080	0.80
V	-0.206	-0.141	0.527	0.546	-0.125	0.65
Fe	0.728	-0.020	0.242	0.018	0.109	0.60
Ca	0.198	0.019	0.847	-0.232	0.018	0.81
K	0.420	0.828	-0.011	-0.227	-0.077	0.92
Cl ⁻	0.519	0.349	-0.055	-0.291	0.490	0.72
NO ₃	0.820	0.263	-0.098	-0.028	0.111	0.76
nssSO ₄ ²⁻	0.222	0.305	0.685	0.320	-0.027	0.71
Na ⁺	-0.104	-0.081	0.159	0.123	0.896	0.86
NH ₄ ⁺	0.774	0.380	-0.108	0.201	0.006	0.80
K ⁺	0.493	0.817	-0.074	-0.148	-0.049	0.94
SO ₂	0.111	-0.120	-0.015	0.852	0.128	0.77
NO _x	0.830	0.296	-0.073	-0.143	-0.181	0.83
CO	0.749	0.439	-0.123	-0.169	-0.176	0.83
Var. spiegata %	32.2	17.0	13.2	7.5	6.2	76.1
	Inquinamento di fondo	Traffico veicolare	Processi di combustione regionali	Processi di combustione locali	Aerosol marino	

- Regressione multipla lineare

I risultati della regressione multipla lineare, rappresentati dai contributi delle sorgente identificati al PM e ai suoi componenti sono presentati in tabella 5.27.

In particolare si riportano in figura 5.44 il confronto tra il PM misurato e quello calcolato mediante la regressione e in figura 5.45 i grafici relativi ai contributi al PM_{2.5} per l'intero periodo e suddivisi per stagione.

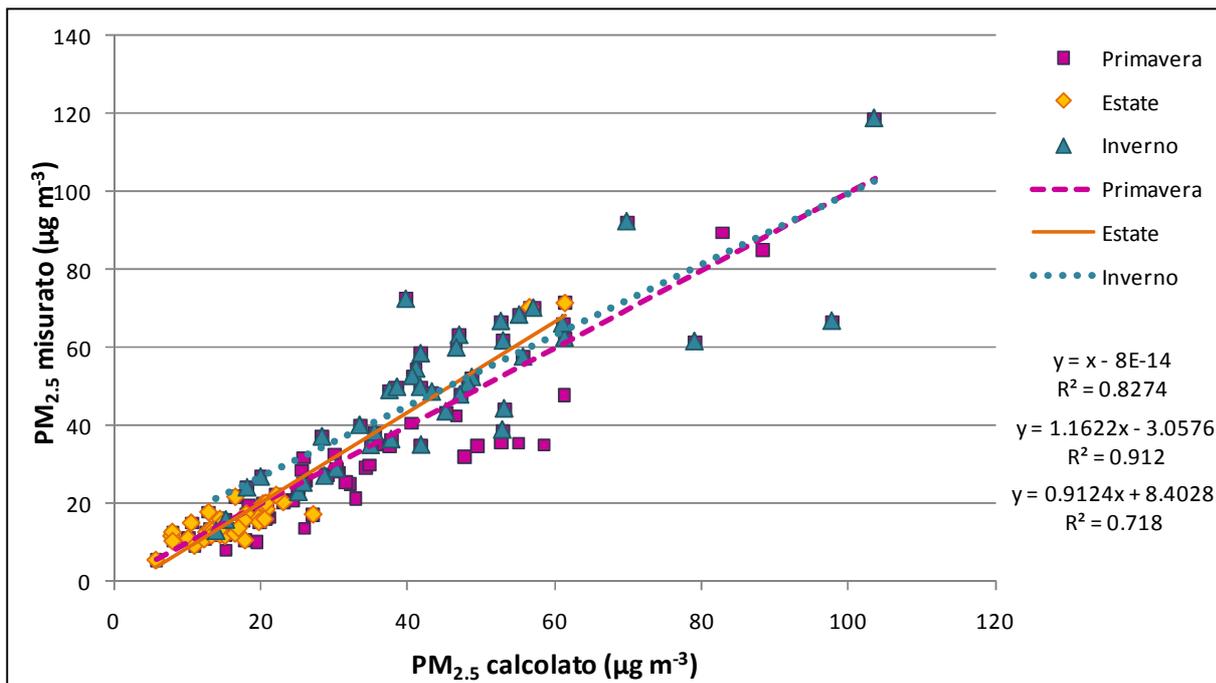


Figura 5.44. Confronto tra PM_{2.5} misurato e calcolato mediante la regressione per la stazione di Malcontenta.

Come per la stazione di Via Lissa, l'inquinamento di fondo è la sorgente principale sia su base annuale che stagionale.

Il contributo legato ai processi di combustione è maggiore nel periodo estivo mentre in inverno aumenta il contributo legato al traffico.

A differenza delle altre due stazioni, è presente una percentuale non trascurabile di massa di PM non conteggiata dal modello che varia dal 6% nel periodo invernale al 16% nel periodo estivo.

Il contributo maggiore per lo ione nitrato e per lo ione ammonio appartiene all'inquinamento di fondo e secondariamente dal traffico. La percentuale di contributo legata a quest'ultimo aumenta nel periodo invernale poiché le basse temperature, l'elevata umidità relativa e una maggiore disponibilità di ossidi di azoto favoriscono una maggiore conversione in fase particellare dei composti gassosi e una maggiore stabilità con formazione di nitrato di ammonio a livello locale.

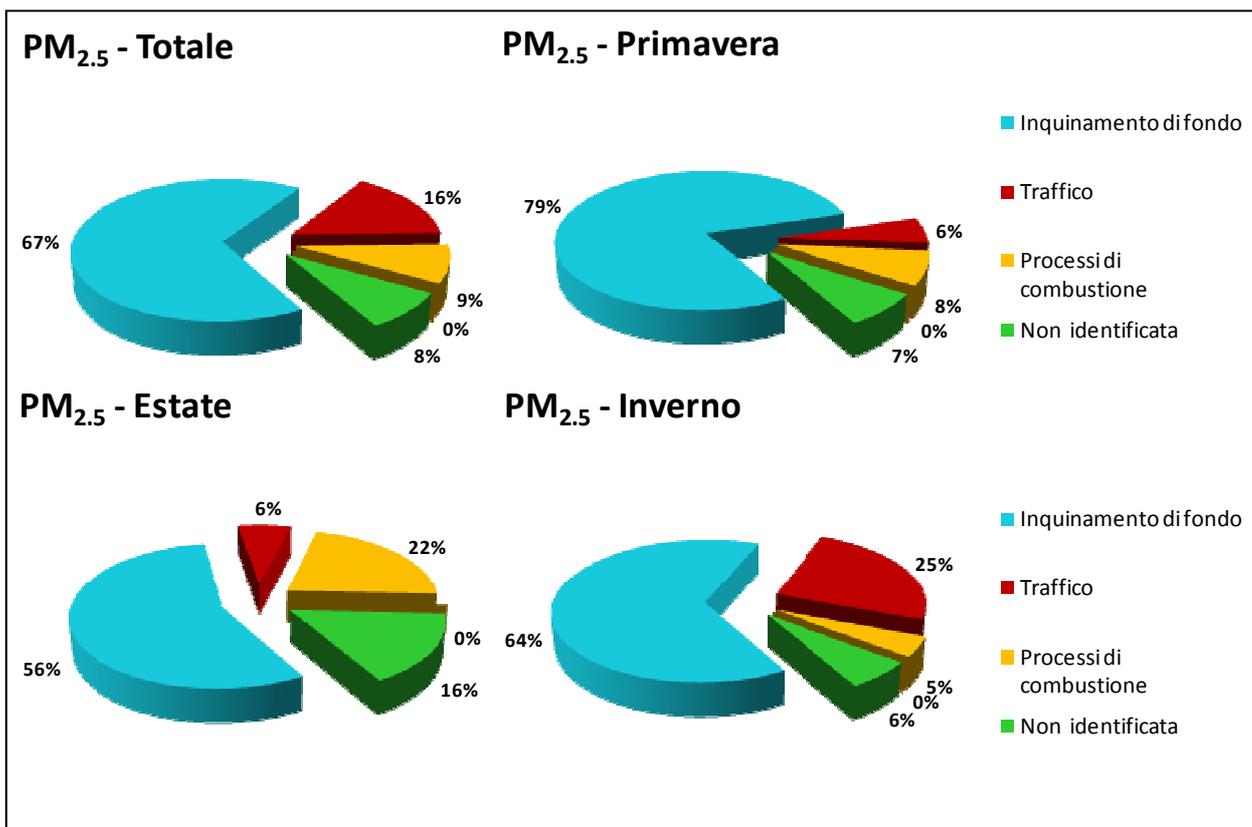


Figura 5.45. Contributo percentuale delle sorgenti al PM_{2.5} per la stazione di Malcontenta.

Tabella 5.27. Contributi delle diverse sorgenti espressi in percentuale per la stazione di Malcontenta (1: inquinamento di fondo; 2: traffico; 3: processi di combustione; 4: aerosol marino).

Malcontenta (MC)																	
	Primavera				Estate				Inverno				Totale				R ² adj.
	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	
PM _{2.5}	85	7	8	-	66	8	26	-	69	26	5	-	74	17	9	-	0.8
Ni	-	-	75	25	-	-	95	5	-	-	94	6	-	-	88	12	0.7
Zn	86	2	-	-	68	2	-	-	80	8	-	-	80	5	-	-	0.7
Cu	57	13	30	-	29	10	61	-	40	45	15	-	42	29	29	-	0.8
Pb	75	4	13	8	55	4	37	4	71	19	9	1	69	11	15	4	0.8
As	51	-	11	-	25	-	20	-	53	-	8	-	45	-	12	-	0.6
Cd	100	-	-	-	100	-	-	-	100	-	-	-	100	-	-	-	0.4
Mn	66	3	31	-	34	3	63	-	62	17	21	-	57	9	34	-	0.7
Ba	-	59	-	-	-	42	-	-	-	87	-	-	-	77	-	-	0.8
V	-	-	45	-	-	-	52	-	-	-	37	-	-	-	45	-	0.6
Fe	63	-	10	12	41	-	26	5	73	-	8	2	62	-	13	6	0.6
Ca	28	-	58	14	10	-	86	3	39	-	58	3	25	-	68	7	0.6
K	74	26	-	-	66	34	-	-	36	64	-	-	48	52	-	-	0.9
Cl ⁻	49	5	-	46	58	9	-	32	60	32	-	8	55	18	-	27	0.7
NO ₃ ⁻	96	4	-	-	95	5	-	-	84	16	-	-	90	10	-	-	0.8
nssSO ₄ ²⁻	30	4	66	-	10	2	88	-	30	21	48	-	23	10	67	-	0.7
Na ⁺	-	-	10	90	-	-	42	58	-	-	36	64	-	-	21	79	0.8
NH ₄ ⁺	85	5	-	-	69	6	-	-	71	20	-	-	75	13	-	-	0.7
K ⁺	69	19	-	-	52	21	-	-	39	54	-	-	48	41	-	-	0.9

- Analisi dei cluster e relazione con la circolazione atmosferica locale

L'analisi dei cluster sugli AFS ha permesso di individuare 5 gruppi di campioni. Le concentrazioni medie di PM, elementi e ioni, e il valore medio assunto dagli AFS nel gruppo sono riportati in tabella 5.28 mentre le rispettive rose dei venti sono presentate in figura 5.46.

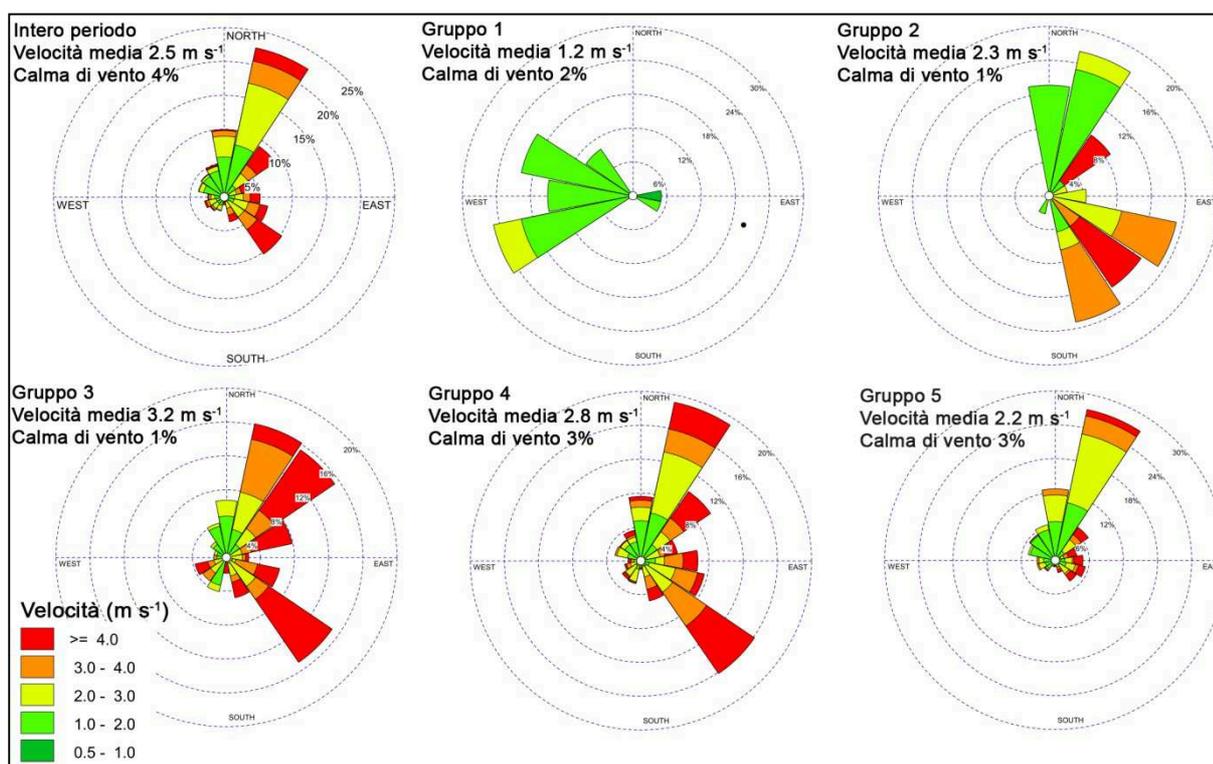


Figura 5.46. Valore medio delle concentrazioni del PM e delle sue componenti (in ng m^{-3}) per ciascun gruppo individuato dall'analisi dei cluster sugli scores assoluti per la stazione di Malcontenta.

Il primo gruppo è composto da un singolo campione del 1 gennaio 2009. Come precedentemente osservato per la stazione di Via Lissa, questo campione è caratterizzato da concentrazioni elevate di PM, Zn, Cu, Pb, As, Ba, K, Cl^- , NO_3^- , nssSO_4^{2-} , NH_4^+ e K^+ e AFS massimi per la sorgente traffico.

Il secondo gruppo lega 2 soli campioni del 16 giugno e del 16 luglio 2009, con venti prevalenti dal primo e secondo quadrante. Questi campioni mostrano elevate concentrazioni di PM e soprattutto di elementi legati ai processi di combustione (V, Ni) come dimostra anche la media elevata degli AFS.

Il terzo gruppo (N=12) è caratterizzato da concentrazioni elevate di Na^+ e Cl^+ che caratterizzano la componente di origine marina e presenta elevati AFS per l'aerosol marino. La rosa dei venti mostra 2 direzioni prevalenti (NE e SE) con velocità media elevata (3.2 m s^{-1}).

Il quarto gruppo (N=41) raggruppa quasi la totalità dei campioni estivi (N=33) e alcuni campioni invernali (N=8) e rappresenta le situazioni di minore inquinamento, la maggior parte degli elementi e degli ioni presentano infatti concentrazioni molto inferiori alla media. Il quinto gruppo (N=51) è composto da campioni del periodo primaverile ed invernale con concentrazioni simili alla media di tutto il periodo, rappresenta quindi l'inquinamento di fondo. Come negli altri casi, la rosa dei venti è simile alla rosa totale.

Tabella 5.28. Valore medio delle concentrazioni del PM e delle sue componenti (in ng m⁻³) per ciascun gruppo individuato dall'analisi dei cluster sugli scores assoluti per la stazione di Malcontenta.

Malcontenta (MC)						
	Gruppo 1	Gruppo 2	Gruppo 3	Gruppo 4	Gruppo 5	Media periodi
N	1	2	12	41	51	107
PM _{2.5}	66.8	71.0	25.3	16.4	48.0	34.0
Ni	1.6	49.2	7.5	7.0	5.9	7.3
Zn	67.4	77.1	65.8	25.4	74.5	54.7
Cu	51.9	26.4	7.6	5.8	12.4	9.9
Pb	41.3	44.8	20.6	7.9	24.8	18.4
As	1.5	2.1	0.9	1.2	1.9	1.5
Cd	0.4	1.2	0.8	0.6	2.3	1.4
Mn	12.3	29.5	7.1	2.9	10.2	7.4
Ba	238.1	6.2	11.2	4.9	5.3	8.0
V	2.3	15.6	4.2	7.2	4.4	5.7
Fe	91	227	195	98	229	173
Ca	1149	9808	702	327	977	864
K	4348	664	351	171	736	509
Cl ⁻	1119	397	792	75	457	353
NO ₃ ⁻	6052	2933	4551	851	6200	3903
nssSO ₄ ²⁻	6937	16747	2415	2358	3518	3229
Na ⁺	109	654	935	213	158	275
NH ₄ ⁺	4058	1498	2097	971	3273	2233
K ⁺	2275	252	216	114	467	316
AFS - Inq. di fondo	0.00	1.66	1.37	0.54	2.04	1.36
AFS - Traffico	8.96	1.01	0.34	0.18	0.65	0.52
AFS - Processi di comb.	1.63	7.26	0.90	1.10	1.05	1.17
AFS - Aerosol marino	0.00	1.61	2.62	0.19	0.32	0.55

CONCLUSIONI

Lo scopo principale di questa tesi è quello di fornire una descrizione della composizione chimica del $PM_{2.5}$ e della componente secondaria inorganica ponendo l'attenzione sui processi di formazione e di diffusione in relazione con le condizioni meteo climatiche ed i trasporti a lunga distanza.

L'area di studio è influenzata da diverse sorgenti di emissione, sia di particolato primario che di gas precursori del particolato secondario con concentrazioni sia di PM_{10} che di $PM_{2.5}$ che frequentemente superano i valori limite fissati delle normative europee e nazionali. In generale, le concentrazioni di $PM_{2.5}$ più elevate si osservano nel periodo autunnale ed invernale con superamento del valore limite di $25 \mu\text{g m}^{-3}$ fissato dalla direttiva 2008/50/CE. Inoltre, il PM è risultato essere omogeneamente distribuito nell'area di indagine, indice della presenza di processi simili che contribuiscono alla formazione, al trasporto e alla rimozione del particolato atmosferico.

La distribuzione del SIA è risultata essere anch'essa omogenea e strettamente correlata alle variazioni del particolato; questo è rappresentato dalla somma dei tre ioni maggiori (NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+) e contribuisce in media al 36%, 27% e 28% della massa di $PM_{2.5}$ rispettivamente nella stazione di Punta Sabbioni, Via Lissa e Malcontenta. Nonostante non siano presenti differenze significative in termini di concentrazione di SIA, varia la sua percentuale sulla massa di particolato infatti, la stazione di Punta Sabbioni non differisce dalle altre due stazioni per la concentrazione dei principali ioni inorganici (NH_4^+ , NO_3^- , nssSO_4^{2-}) ma per il contributo maggiore che questi forniscono alla massa di $PM_{2.5}$.

Solfato e nitrato risultano essere quasi totalmente neutralizzati dallo ione ammonio anche se una piccola parte rimane non neutralizzata rendendo l'aerosol tendenzialmente acido. Il rapporto di neutralità $[\text{NH}_4^+]/([\text{SO}_4^{2-}]+[\text{NO}_3^-])$ esprime il grado di neutralizzazione dell'aerosol; la maggior parte dei campioni è caratterizzata da rapporti inferiori a 1 eccetto nel periodo invernale, quando nella stazione di Via Lissa e di Malcontenta si osservano rapporti maggiori di 1 e si ha quindi un eccesso dello ione ammonio.

Possiamo definire quindi un'acidità totale, che rappresenta il contributo degli acidi forti (H_2SO_4 , HNO_3) nell'estratto acquoso derivante dalla dissoluzione del campione

di particolato e viene espressa dal bilancio dei tre ioni maggiori e un'acidità *in-situ* dalla quale dipendono i processi eterogenei che avvengono sulla superficie delle particelle di aerosol, come l'ossidazione dell'SO₂, l'idrolisi dell'N₂O₅ e la formazione della componente secondaria inorganica.

La determinazione dell'acidità *in-situ*, definita anche come acidità libera ($[H^+]_{free}$), è stata effettuata mediante l'utilizzo del modello termodinamico E-AIM che permette inoltre di stimare il pH e il contenuto d'acqua del particolato. Le tre stazioni presentano caratteristiche acide diverse, in generale comunque il periodo primaverile e invernale presenta campioni caratterizzati da una maggiore acidità totale e libera ad eccezione della stazione di Malcontenta dove le variazioni stagionali sono meno marcate. La maggior parte dei campioni presentano pH inferiore a 4 e in alcuni casi assumono caratteristiche superacide.

Nei due periodi freddi (primavera ed inverno) il contenuto potenziale di acqua è decisamente maggiore rispetto ai due periodi caldi (estate e autunno) in tutte e tre le stazioni. Ciò è legato all'elevata umidità relativa che caratterizza l'area di studio e che porta ad avere in prevalenza i sali presenti in fase liquida.

Le condizioni ambientali determinano quindi le caratteristiche chimiche del particolato ma anche influenzano i processi di formazione. In particolar modo la formazione del nitrato d'ammonio dipende dalla temperatura, poiché a 25 °C si ha la volatilizzazione del nitrato, e dalla disponibilità di ammonio. A basse concentrazioni di NH₃, la neutralizzazione del solfato da parte dell'NH₃ è favorita rispetto alla formazione del nitrato di ammonio, la quale coinvolge una reazione omogenea in fase gas tra ammoniacca e acido nitrico. A prescindere dalla temperatura, le concentrazioni di particolato secondario inorganico decrescono all'incirca linearmente con le concentrazioni di SO₄²⁻ quando il solfato non viene completamente neutralizzato.

Per valutare le condizioni di formazione del nitrato di ammonio viene solitamente utilizzato il rapporto $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}]$. E' stato osservato che per rapporti molari $[NH_4^+]/[SO_4^{2-}] > 2$ si ha un netto incremento del rapporto molare $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ e quindi della concentrazione di NO₃⁻, in particolare le concentrazioni maggiori di NO₃⁻ si hanno in condizioni di bassa temperatura e elevata umidità relativa caratteristiche del periodo invernale dove è maggiore la disponibilità di HNO₃, probabilmente legata all'incremento delle emissioni di NO_x per il riscaldamento domestico, e di ammonio.

Esiste infatti un'elevata correlazione tra la concentrazione dello ione nitrato, la concentrazione degli ossidi di azoto e il rapporto di ossidazione *NOR* (Nitrogen

Oxidation Ratio) suggerendo una formazione a livello locale di nitrato legata alle concentrazioni di NO_2 . Lo ione solfato presenta invece coefficienti di correlazione con SO_2 e SOR più bassi rispetto allo ione nitrato. A differenza di quanto osservato in altri studi non esiste una significativa correlazione positiva tra SOR e temperatura. Questo indica una probabile origine esterna del solfato di ammonio, che viene quindi trasportato all'interno dell'area di indagine e non prodotto a livello locale.

La temperatura e l'umidità ambientale regolano dunque i processi di formazione del particolato secondario inorganico soprattutto del nitrato di ammonio.

Quindi, la formazione di queste particelle può avvenire a livello locale ma la loro presenza nell'area di studio può dipendere anche da trasporti regionali o a lunga distanza. Per discriminare il ruolo della formazione a livello locale e quello del trasporto regionale e a lunga distanza il dato chimico è stato accoppiato alla circolazione atmosferica locale (velocità e direzione del vento) e all'analisi delle retrotraiettorie. I risultati mostrano l'influenza della circolazione atmosferica locale sugli episodi di inquinamento elevato poiché associati a giorni con bassa velocità del vento e elevata calma anemometrica ma senza una direzione preferenziale. Al contrario, regime di vento con velocità elevata favoriscono la dispersione atmosferica con conseguente diminuzione delle concentrazioni di SIA e PM. In condizioni di circolazione normale si può osservare un inquinamento generale di fondo sul quale si innestano episodi di elevato inquinamento dell'aria in particolari condizioni atmosferiche.

Rispetto al trasporto regionale e a lunga distanza, le concentrazioni maggiori di PM e SIA si osservano quando le masse d'aria attraversano la Pianura Padana. In particolare, gli eventi di inquinamento più elevato si verificano in corrispondenza di giorni caratterizzati da bassa mobilità atmosferica e masse d'aria provenienti dalla Pianura Padana. In queste circostanze il contributo regionale va a sommarsi all'inquinamento di fondo già presente generando episodi con elevate concentrazioni di PM e SIA.

In base alle relazioni tra PM, nitrato, solfato, precursori gassosi e condizioni ambientali si osserva una possibile formazione a livello locale di nitrato di ammonio nelle giornate caratterizzate da basse velocità del vento, percentuali elevate di calma anemometrica e bassa temperatura. E' infatti evidente come all'aumentare della concentrazione di NO_2 si abbia un incremento di NO_3^- e quindi del rapporto di ossidazione *NOR*. Ciò avviene per basse temperature e in condizioni di umidità

relativa elevata. Nella stazione di Via Lissa la presenza dello ione solfato pare essere non collegata alla concentrazione di SO_2 . Al contrario nella stazione di Malcontenta, all'aumentare dell' SO_2 si ha un aumento dello ione solfato e del rapporto di ossidazione *SOR*, parte del solfato viene quindi prodotto localmente.

I dati relativi alla componente solubile sono stati infine associati a quelli sulla composizione elementare. Lo scopo è quello di determinare le principali sorgenti di emissione di particolato nelle stazioni di misura, valutandone l'apporto alla massa di PM e la provenienza.

Alcune sorgenti sono comuni ai tre siti di misura, tra queste la sorgente principale di particolato è in realtà una sorgente mista, identificata come inquinamento di fondo, composta da una parte legata all'aerosol secondario inorganico (in prevalenza nitrato di ammonio) e da una parte di origine primaria derivante dalle emissioni legate al traffico e ai processi di combustione di biomassa e, nella stazione di Malcontenta, alle attività industriali.

Le altre sorgenti identificate rappresentano le emissioni legate a: (i) utilizzo di combustibili fossili; (ii) attività industriali come la produzione del vetro di Murano; (iii) risospensione di materiale depositatosi sulla superficie stradale e (iv) traffico veicolare (abrasione di pneumatici e freni, emissioni dei veicoli a benzina). Punta Sabbioni e Malcontenta presentano anche una componente legata all'aerosol marino.

Nella stazione di Via Lissa e di Malcontenta è stata svolta una seconda elaborazione includendo anche i dati relativi agli inquinanti gassosi. NO_x e CO risultano associati alle variabili che caratterizzano l'inquinamento di fondo in entrambe le stazioni. Riguardo l' SO_2 , è associata a V e Ni, e quindi ai processi di combustione. Nella stazione di Malcontenta l'introduzione della variabile SO_2 permette di distinguere la componente locale dei processi di combustione (V, SO_2) da quella che deriva invece da processi di trasporto regionale o a lunga distanza e che presenta la componente di origine secondaria (Ni, Mn, Ca, nssSO_4^{2-}).

Il calcolo dei contributi relativi alle diverse sorgenti mostra come l'inquinamento di fondo apporti la maggior parte della massa di PM eccetto durante il periodo estivo, nella stazione di Punta Sabbioni e di Malcontenta, in cui aumenta il contributo legato ai processi di combustione.

Per evidenziare le relazioni tra la circolazione atmosferica locale e le variazioni di PM e delle sue componenti, i contributi relativi alle diverse sorgenti individuate sono stati

messi in relazione con la direzione e la velocità del vento. Per ciascuna stazione sono stati individuati 5 gruppi di campioni, caratterizzati da particolari regimi di vento. In particolare si è osservato che in condizioni di normale circolazione atmosferica è possibile identificare la composizione media del particolato con contributi delle diverse sorgenti simili al contributo medio di tutto il periodo analizzato. Le concentrazioni di PM, elementi e ioni sono pari anch'esse alla media del periodo e possiamo quindi definire in questo modo l'inquinamento di fondo sul quale si innestano eventi caratterizzati da contributi elevati di singole sorgenti. Gli episodi di inquinamento più elevato si osservano con velocità del vento estremamente basse e percentuali elevate di calma anemometrica, in queste condizioni si ha un accumulo delle componenti più locali legate sia all'inquinamento di fondo, con elevate concentrazioni di nitrato e di ammonio, che al materiale risospeso nella sola stazione di Via Lissa.

A Punta Sabbioni per velocità del vento sostenute e bassa percentuale di calma anemometrica aumenta il contributo dell'aerosol marino con elevate concentrazioni di Na^+ e Cl^- , mentre nei giorni in cui il vento ha direzione SE aumenta il contributo legato ai processi di combustione con elevate concentrazioni di Ni e V. mentre con vento prevalente da NNE e velocità del vento nella media (1.7 m s^{-1}) si osserva un aumento della componente del materiale risospeso (Al, Ca, Mg, K) probabilmente legato ai lavori di realizzazione del MO.S.E..

Nella stazione di Via Lissa e di Malcontenta sono stati individuati gli effetti dei festeggiamenti di Capodanno, infatti, il primo giorno dell'anno costituisce un gruppo a se stante e presenta le concentrazioni più elevate di PM, Cu, Pb, Ba, K, Cl^- , nssSO_4^{2-} , NH_4^+ e K^+ con elevati contributi della sorgente identificata come traffico.

Nella stazione di Via Lissa, i corrispondenza di venti da SSE si notano elevate concentrazioni di Ni, V e nssSO_4^{2-} , in accordo con la direzione prevalente del vento, la possibile origine di questi contributi è l'area industriale di Porto Marghera.

Concludendo, nell'area di studio sussistono delle condizioni meteo-climatiche ed emissive che portano ad avere un inquinamento di fondo con composizione simile in tutta l'area. Le principali sorgenti individuate sono comuni alle tre stazioni con alcune sorgenti specifiche (aerosol marino) legate alla collocazione del sito di campionamento. La presenza di aerosol secondario inorganico dipende sia da trasporti regionali che da processi a livello locale, soprattutto nel periodo invernale, in cui le basse temperature, l'elevata umidità relativa, la scarsa mobilità atmosferica e

l'elevata disponibilità di ossidi di azoto favoriscono la formazione del nitrato di ammonio. Invece, il periodo estivo vede in proporzione l'aumento delle concentrazioni di solfato e del contributo derivante dai processi di combustione. In particolare, nella stazione di Malcontenta, si è osservato che esiste una componente locale legata ai processi di combustione e una componente che dipende invece dai trasporti regionali.

Nella pianificazione delle misure di controllo dell'inquinamento dell'aria bisogna quindi tenere in considerazione l'influenza legata al trasporto di masse d'aria provenienti dalla Pianura Padana e alla produzione di aerosol a livello locale. Le misure di abbattimento e controllo delle emissioni delle diverse sorgenti dovrebbero quindi essere coordinate quantomeno a livello di Pianura Padana.

Riguardo le emissioni dei gas precursori, negli ultimi anni si è osservato un effettivo decremento degli ossidi di zolfo, ciò non si è verificato invece per gli ossidi di azoto; inoltre l'ammoniaca, che rappresenta il gas precursore limitante per la formazione del particolato secondario inorganico, deriva principalmente dalle attività agricole (allevamenti e concimazione dei terreni) che non sono controllate. Un effettivo controllo dei livelli di particolato dovrà quindi considerare delle strategie per l'abbattimento delle emissioni di NO_x e di ammoniaca.

BIBLIOGRAFIA

- Adachi, K. e Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environment International* 30, 1009–1017.
- Alastuey, A., Querol, X., Rodriguez, S., Plana, F., Lopez-Soler, A., Ruiz, C., Mantilla, E., 2004. Monitoring of atmospheric particulate matter around sources of secondary inorganic aerosol. *Atmospheric Environment* 38, 4979–4992.
- Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., Trancoso, M. A., 2005. Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast. *Atmospheric Environment* 39, 3127–3138.
- Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., Trancoso, M. A., 2006. Approaching $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5 - 10}$ source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution. *Science of the Total Environment* 368, 663–674.
- Amato, F., Pandolfi, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Moreno, T., 2009. Spatial and chemical patterns of PM_{10} in road dust deposited in urban environment. *Atmospheric Environment* 43, 1650–1659.
- ARIANET, 2005. SURFPRO, SURface-atmosphere interFace PROcessor, Version 2.2., User's Guide. Arianet R2005.11, Milano, April 2005.
- Aria Technologies, 2001. MINERVE Wind Field Models Version 7.0, General Design ManualARIA Report. Aria Technologies, Paris.
- Arnhold, W., Stoeppler, M., 2004. Sulfur in Elements and their Compounds in the Environment, 2^a edizione, edito da E. Merian, M. Anke, M. Ihnat, M. Stoeppler. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- ARPAV, 2006. Rapporto annuale aria 2006: qualità dell'aria del Comune di Venezia.

- ARPAV, 2010. Rapporto annuale aria, qualità dell'aria nel comune di Venezia.
- Arsene, C., Olariu, R. I., Zampas, P., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., 2011. Ion composition of coarse and fine particles in Iasi, north-eastern Romania: Implications for aerosols chemistry in the area. *Atmospheric Environment* 45, 906-911.
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34, 2063-2101.
- Baek, B. H., Aneja, V. P., Tong, Q., 2004. Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles. *Environmental Pollution* 129, 89–98.
- Baker, J., 2010. A cluster analysis of long range air transport pathways and associated pollutant concentrations within the UK. *Atmospheric Environment* 44, 563-571.
- Barbaro, E., Zangrando, R., Moret, I., Barbante, C., Cescon, P., Gambaro, A., 2011. Free amino acids in atmospheric particulate matter of Venice, Italy. *Atmospheric Environment* 45, 5050-5057.
- Bencs, L., Ravindra, K., de Hoog, J., Rasoazanany, E. O., Deutsch, F., Bleux, N., Berghmans, p., Roekens, E., Krata, A., Van Grieken, R., 2008. Mass and ionic composition of atmospheric fine particles over Belgium and their relation with gaseous air pollutants. *Journal of Environmental Monitoring* 10, 1148-1157.
- Bernardoni, V., 2008. Il campionamento del particolato atmosferico. Intervento presentato al convegno Particolato atmosferico: dal campionamento all'analisi. Padova, 2008.
- Biancotto, R., Rosa, M., Pistollato, S., Zemello, C., 2007. Le emissioni da attività portuale. Rapporto Tecnico ARPAV.

- Bruinen de Bruin, Y., Koistinen, K., Yli-Tuomi, T., Kephelopoulos, S., Jantunen, M., 2006. A review of source apportionment techniques and marker substances available for identification of personal exposure, indoor and outdoor sources of chemicals. JRC—European Commission, p. 54.
- Brunekreef, B., Janssen, N. A. H., Harssema, H., Knape, M., Vliet, P. V., 1997. Air pollution from truck traffic and lung function in children living near motorways. *Epidemiology* 8, 8.
- Caggiano, R., Macchiato, M., Trippetta, S., 2010. Levels, chemical composition and sources of fine aerosol particles (PM₁) in an area of the Mediterranean basin. *Science of the Total Environment* 408, 884-895.
- CE (Comunità Europea), 2006. Regulation (EC) No. 166/2006 of the European parliament and of the council of 18 January 2006 concerning the establishment of a European Pollutant Release and Transfer Register and amending Council Directives 91/689/EEC and 96/61/EC. *Official J. Eur. Commun.* L33/1, 4/2/2006.
- CE (Comunità Europea), 2008. Council Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe. *Official J. Eur. Commun.* L152/1, 11/6/2008.
- Chang, S-C., Lee, C-T., 2007. Secondary aerosol formation through photochemical reactions estimated by using air quality monitoring data in Taipei City from 1994 to 2003. *Atmospheric Environment* 41, 4002–4017.
- Clegg, S. L., Brimblecombe, P., Wexler, A. S., 1998. A thermodynamic model of the system $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ at tropospheric temperatures. *The Journal of Physical Chemistry A* 102, 2137–2154.
- Clegg, S. L., Kleeman, M. J., Griffin, R. J., Seinfeld, J. H., 2007. Effects of uncertainties in the thermodynamic properties of aerosol components in an air quality model - Part I: Treatment of inorganic electrolytes and organic

compounds in the condensed phase. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8, 1057–1085.

Contini, D., Gambaro, A., Belosi, F., De Pieri, S., Cairns, W. R. L., Donateo, A., Zanotto, E., Citron, M., 2011. The direct influence of ship traffic on atmospheric PM_{2.5}, PM₁₀ and PAH in Venice. *Journal of Environmental Management* 92, 2119–2129.

Curtis, L., Rea, W., Smith-Willis, P., Fenyves, E., Pan, Y., 2006. Adverse health effects of outdoor air pollutants. *Environment International* 32, 815–830.

De Carlo, P. F., Slowik, J. G., Worsnop, D. R., Davidovits, P., Jimenez, J. L., 2004. Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology* 38, 1185–1205.

De Kok, T. M. C. M., Driee, H. A. L., Hogervorst, J. G. F., Briedè, J. J., 2006. Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: A review of recent studies. *Mutation Research* 613, 103-122.

De Lazzari, A., Rampazzo, G., Pavoni, B., 2004. Geochemistry of sediments in the Northern and Central Adriatic Sea. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 59,429–440.

Dockery, D.W., Pope, A., 1996. Epidemiology of acute health effects: summary of time-series studied. In: Wilson R., Spengler J.D. (Eds.), *Particles in Our Air: Concentration and Health Effects*, Harvard University Press, Cambridge, MA, USA, 123-147.

Draxler, R., Stunder, B., Rolph, G. D., Stein, A., Taylor, A., 2009. HYSPLIT4 User's Guide, Version 4.9., http://www.arl.noaa.gov/documents/reports/hysplit_user_guide.pdf (ultimo accesso: 1 febbraio 2011).

- Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2011. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- EDGAR, 2010. Emission Database for Global Atmospheric Research European Commission, Joint Research Centre (JRC)/Netherlands Environmental Assessment Agency (PBL)., versione 4.1. <http://edgar.jrc.ec.europa.eu>, 2010.
- EEA, 2007. Europe's environment-The fourth assessment. EEA, Copenhagen.
- Elminir, H. K., 2005. Dependence of urban air pollutants on meteorology. The Science of the Total Environment 350, 225– 237.
- Engelhart ,G. J., Hildebrandt, L., Kostenidou, E., Mihalopoulos, N., Donahue, N. M., Pandis, S. N., 2011. Water content of aged aerosol. Atmospheric Chemistry and Physics 11, 911–920.
- Englert, N., 2004. Fine particle and human health – a review of epidemiological studies. Toxicology Letters 149, 235-242.
- EPA, 1996. Air Quality Criteria for Particulate Matter. Volume I of III.
- EPA, 2004. Air Quality Criteria for Particulate Matter. Volume I of III.
- E-PRTR, 2011. The European Pollutant Release and Transfer Register, disponibile su <http://prtr.ec.europa.eu/Home.aspx>, (ultimo accesso 21 settembre 2011).
- Erismann, J. W., Grennfelt, P., Sutton, M., 2003. The European perspective on nitrogen emission and deposition. Environment International 29, 311 – 325.
- Erismann, J. W., Schaap, M., 2004. The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reductions in Europe. Environmental Pollution 129, 159-163.

- Fosco, T., Schmeling, M., 2006. Aerosol ion concentration dependence on atmospheric conditions in Chicago. *Atmospheric Environment* 40, 6638–6649.
- Fosco, T., Schmeling, M., 2007. Determination of Water-soluble Atmospheric Aerosols Using Ion Chromatography. *Environmental Monitoring and Assessment* 130, 187–199.
- Foster Evans, M. C., 2003. Characterization and Formation of Particulate Nitrate in a Coastal Area. PhD Thesis, University of South Florida.
- Gambaro, A., Manodori, L., Moret, I., Capodaglio, G., Cescon, P., 2004. Determination of polychlorobiphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric aerosol of the Venice Lagoon. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378, 1806–1814.
- Gambaro, A., Radaelli, M., Piazza, R., Stortini, A. M., Contini, D., Belois, F., Zangrando, R., Cescon, P., 2009. Organic micropollutants in wet and dry depositions in the Venice Lagoon. *Chemosphere* 76, 1017–1022.
- Garban, Z., 2004. Influence of Metals on DNA, in *Elements and Their Compounds in the Environment*. Edito da E. Merian, M. Anke, M. Ihnat and M. Stoepler. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Geldmacher-v. Mallinckrodt, M., Schaller, K-H., 2006. Acute and Chronic Toxicity of Metals and Metal Compounds for Man, in *Elements and Their Compounds in the Environment*. Edito da E. Merian^(†), M. Anke, M. Ihnat and M. Stoepler. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Giugliano, M., Lonati, G., Butelli, P., Romele, L., Tardivo, R., Grosso, M., 2005. Fine particulate (PM_{2.5}–PM₁) at urban sites with different traffic exposure. *Atmospheric Environment* 39, 2421–2431.

- Gómez-Moreno, F. J., Núñez, L., Plaza, J., Alonso, D., Pujadas, M., Artíñano, B., 2007. Annual evolution and generation mechanisms of particulate nitrate in Madrid. *Atmospheric Environment* 41, 394–406.
- Grgić, I., 2008. *Metals in Aerosols in Environmental Chemistry of Aerosols* edito da Ian Colbeck. Blackwell Publishing Ltd. ISBN: 978-1-405-13919-9.
- Griffiths, P. T. e Cox, R. A., 2009. Temperature dependence of heterogeneous uptake of N_2O_5 by ammonium sulfate aerosol. *Atmospheric Science Letters* 10, 159-163.
- Gu, J., Bai, Z., Li, W., Wu, L., Liu, A., Dong, H., Xie, Y., 2011. Chemical composition of $\text{PM}_{2.5}$ during winter in Tianjin, China. *Particuology*, doi:10.1016/j.partic.2011.03.001.
- Guerzoni, S., Rossini, P., Molinaroli, E., Rampazzo, G., Raccanelli, S., 2004. Measurement of atmospheric deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the Lagoon of Venice, Italy. *Chemosphere* 54, 1309–1317.
- Guerzoni, S., Rampazzo, G., Molinaroli, E., Rossini, P., 2005. Atmospheric bulk deposition to the Lagoon of Venice Part II. Source apportionment analysis near the industrial zone of Porto Marghera, Italy. *Environment International* 31, 975 – 982.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., Wildt, J., 2009. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 5155–5236, 2009.

- HEI, Health Effects Institute, 2002. Understanding the health effects of components of the particulate matter mix: progress and next steps. HEI Perspectives.
- Hopke, P. K., Ramadan, Z., Paatero, P., Norris, G. A., Landis, M. S., Williams, R. W., Lewis, C. W., 2003. Receptor modeling of ambient and personal exposure samples: 1998 Baltimore Particulate Matter Epidemiology-Exposure Study. *Atmospheric Environment* 37, 3289–3302.
- Hornig, C-L., Cheng, M-T, 2008. Distribution of PM_{2.5}, acidic and basic gases near highway in central Taiwan. *Atmospheric Research* 88, 1– 12.
- Huang, X., Qiu, R., Chan, C. K., Pathak, R. K., 2011. Evidence of high PM_{2.5} strong acidity in ammonia-rich atmosphere of Guangzhou, China: Transition in pathways of ambient ammonia to form aerosol ammonium at $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]=1.5$. *Atmospheric Research* 99, 488-495.
- Hueglin, C., Gehrig, R., Baltensperger, U., Gysel, M., Monn, C., Vonmont, H., 2005. Chemical characterisation of PM 2.5 , PM 10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment* 39, 637–651.
- ISPRA (Italian Institute for Environmental Protection and Research), 2011. Disaggregated emission inventory 2005. Available: http://www.sinanet.isprambiente.it/it/inventaria/disaggregazione_prov2005/.
- Istituto Superiore di Sanità, 2001. Parere Istituto Superiore di Sanità, 20 luglio 2001.
- Johnson, K. S., de Foy, B., Zuberi, B., Molina, L. T., Molina, M. J., Xie, Y., Laskin, A., Shutthanandan, V., 2006. Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 4591–4600.

- Jones, A. M., Harrison, R. M., 2005. Interpretation of particulate elemental and organic carbon concentrations at rural, urban and kerbside sites. *Atmospheric Environment* 39, 7114–7126.
- Karanasiou, A. A., Thomaidis, N. S., Eleftheriadis, K., Siskos, P. A., 2005. Comparative study of pretreatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* 65, 1196–1202.
- Karthykeyan, S., Joschi, U. M., Balasubramanian, R., 2006. Microwave assisted sample preparation for determining water-soluble fraction of trace elements in urban particulate matter: Evaluation of bioavailability. *Analytica Chimica Acta* 576, 23-30.
- Kleeman, M. J., Ying, Q., Kaduwela, A., 2005. Control strategies for the reduction of airborne particulate nitrate in California's San Joaquin Valley. *Atmospheric Environment* 39, 5325–5341.
- Korhonen, P., Kulmala, M., Laaksonen, A., Viisanen, Y., McGraw, R., Seinfeld, J. H., 1999. Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃ e H₂O in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 104, 26349-26353.
- Kroll, J. H., Seinfeld, J. H., 2008. Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 42, 3593–3624.
- Kuhns, H., Bohdan, V., Chow, J. C., Etyemezian, V., Green, M. C., Herlocker, D., Kohl, S., Mc Gown, M., Ramsdell, J., Stockwell, W. R., Toole, M., Watson, J., 2003. The Treasure Valley secondary aerosol study I: measurements and equilibrium modeling of inorganic secondary aerosols and precursors for southwestern Idaho. *Atmospheric Environment* 37, 511–524.

- Kukkonen, J., Pohjiola, M., Sokhi, R. S., Luhana, L., Kitwiroon, N., Fragkou, L., Rantamaki, M., Berge, E., Ødegaard, V., Harvard Slørdal, L., Denby, L., Finardi, S., 2005. Analysis and evaluation of selected local-scale PM₁₀ air pollution episodes in four European cities: Helsinki, London, Milan and Oslo. *Atmospheric Environment* 39, 2759-2773.
- Kulmala, M., Kerminen, V-M., 2008. On the formation and growth of atmospheric nanoparticles. *Atmospheric Research* 90, 132– 150.
- Kundu, S., Kawamura, K., Andreae, T. W., Hoffer, A., Andreae, M. O., 2010. Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil. *Aerosol Science* 41,118 – 133.
- Lazaridis, M., Semb, M., Hov, Ø., 1999. Long-range transport of Aerosol Particle. A Literature review. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC-Report 8/99.
- Lenschow, P., Abraham, H.-J., Kutzner, K., Lutz, M., Preuß, J.-D., Reichenbacher, W., 2001. Some ideas about the sources of PM10. *Atmospheric Environment* 35, S23-S33.
- Lippmann, M., Xiong, J.Q., Li, W., 2000. Development of a continuous monitoring system for PM10 and components of PM2.5. *Applied Occupational and Environmental Hygiene* 15, 57-67.
- Lippmann, M., 2009. Ambient air particulate matter, in *Environmental toxicants, human exposures and their health effects*, edito da Morton Lippmann. 3[^] Edizione, John Wiley & Sons, Inc.

- Lonati, G., Giugliano, M., Butelli, P., Romele, L., Tardivo, G., 2005. Major chemical components of PM_{2.5} in Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 39, 1925–1934.
- Lonati, G., Giugliano, M., 2006. Size distribution of atmospheric particulate matter at traffic exposed sites in the urban area of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 40, S264–S274.
- Lough, G., Schauer, J. J., Park, J. S., Shafer, M. M., Deminter, J. T., Weinstein, J. P., 2005. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environmental Science and Technology* 39, 826-836.
- Manodori, L., Gambaro, A., Moret, I., Capodaglio, G., Cairns, W. R. L., Cescon, P., 2006a. Seasonal evolution of gas-phase PCB concentrations in the Venice Lagoon area. *Chemosphere* 62, 449–458.
- Manodori, L., Gambaro, A., Zangrando, R., Turetta, C., Cescon, P., 2006b. Polychlorinated naphthalenes in the gas-phase of the Venice Lagoon atmosphere. *Atmospheric Environment* 40, 2020–2029.
- Mantovan, I., Rado, N., Rampazzo, G., Visin, F., 2003. Correlations among inorganic elements in particulate matter (PM₁₀) in urban area of Venezia-Mestre. *Annali di Chimica - Roma* 93, 421–428.
- Marcazzan, G. M., Vaccaro, S., Valli, G., Vecchi, R., 2001. Characterisation of PM₁₀ and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment* 35, 4639–4650.
- Marconi, A., 2003. Materiale particellare aerodisperso: definizioni, effetti sanitari, misura e sintesi delle indagini ambientali effettuate a Roma. *Annali Istituto Superiore Sanità* 39, 329–342.

- 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.
- McKenna, J. D., Turner, J. H., McKenna, J. P., 2008. Fine particle (2.5 microns) emissions. Regulation, Measurement, and Control. John Wiley & Sons, Inc.
- Moreno, T., Gibbons, W., Jones, T., & Richards, R., 2003. The geology of ambient aerosols: characterizing urban and rural/coastal silicate PM_{10-2.5} and PM_{2.5} using high-volume cascade collection and scanning electron microscopy. *Atmospheric Environment* 37, 4265–4276.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Salvador, P., Sanchez de la Campa, A., Artinano, B., de la Rosa, J., Gibbons, W., 2006. Variation in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment* 40, 6791-6803.
- Moreno, T., Alastuey, A., Querol, X., Font, O., Gibbons, W., 2007. The identification of metallic elements in airborne particulate matter derived from fossil fuels at Puetollano, Spain. *International Journal of Coal Geology* 71, 122-128.
- Nguyen, K., Dabdub, D., 2002. NO_x and VOC Control and Its Effects on the Formation of Aerosols. *Aerosol Science and Technology* 36, 560–572.
- Oberdorster, G., Oberdoster, E., Oberdorster, J., 2005. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives* 113, 823–829.
- O'Dowd, C. D. e Hoffmann, T.. 2005. Coastal new particle formation: a review of the current state-of-the-art. *Environmental Chemistry* 2, 245–255.
- Pandis, S. N., Wexler, A. S., Seinfeld, J. H., 1995. Dynamics of Tropospheric Aerosols. *Journal of Physical Chemistry* 99, 9646-9659.

- Pankow, J. F., 1994a. An absorption model of gas/particle partitioning of organic compound in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 28, 185–188.
- Pankow, J. F., 1994b. An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 28, 189–193.
- Pathak, R. K., Louie, P. K. K., Chan, C. K., 2004. Characteristics of aerosol acidity in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 38, 2965-2974.
- Pathak, R. K., Wu, W. S., Wang, T., 2009. Summertime PM_{2.5} ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 1711–1722.
- Pavlovic, T. R., Nopmongkol, U., Kimura, Y., Allen, D. T., 2006. Ammonia emissions, concentrations and implications for particulate matter formation in Houston, TX. *Atmospheric Environment* 40, S538–S551.
- Pecorari, E., 2011a. Studio delle emissioni di origine portuale: relazione tecnica per l’Autorità Portuale. Rapporto interno.
- Pecorari, E., 2011b. Studio preliminare della dispersione del particolato fine mediante modelli matematici nell’area veneziana. Relazione di fine progetto.
- Pekney, N. J., Davidson, C. I., 2005. Determination of trace elements in ambient aerosol samples. *Analytica Chimica Acta* 540, 269-277.
- Perale, S., 2010. Stime di emissioni di inquinanti provenienti da sorgenti di traffico nell’area veneziana. Tesi di Laurea Specialistica, Corso di Laurea in Scienze Ambientali, Anno Accademico 2009/2010.
- Perrino, C., Catrambone, M., Di Menno Di Bucchianico, A., Allegrini, I., 2002. Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. *Atmospheric Environment* 36, 5385–5394.

- Perrino, C., Canepari, S., Catrambone, M., Dalla Torre, S., Rantica, E., Sargolini, T., 2009. Influence of natural events on the concentration and composition of atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment* 43, 4766–4779.
- Perrino, C., Canepari, S., Pappalardo, S., Marconi, E., 2010. Time-resolved measurements of water-soluble ions and elements in atmospheric particulate matter for the characterization of local and long-range transport events. *Chemosphere* 80, 1291-1300.
- Pilinis, C., Seinfeld, J. H., Grosjean, D., 1989. Water content of atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment* 23, 1601-1606.
- Pio, C. A., Lopes, D. A., 1998. Chlorine loss from marine aerosol in a coastal atmosphere. *Journal of Geophysical Research* 103, 25263–25272.
- Prodi, F., Belosi, F., Contini, D., Santachiara, G., Di Matteo, L., Gambaro, A., Donato, A., Cesari, D., 2009. Aerosol fine fraction in the Venice Lagoon: Particle composition and sources. *Atmospheric Research* 92, 141–150.
- Pun, B. K., Seigneur, C., 2001. Sensitivity of Particulate Matter Nitrate Formation To Precursor Emissions in the California San Joaquin Valley. *Environmental Science and Technology* 35, 2979-2987.
- Putaud, J. P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Ródriguez, S., Scheneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A., 2004. A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38, 2579–2595.

- Querol, X., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Plana, F., Puigercus, J. A., Ruiz, C. R., 1998. Seasonal evolution of atmospheric suspended particles around a coal-fired power station: chemical characterization. *Atmospheric Environment* 32, 719–731.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C. R., Artiñano, B., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Buringh, E., ten Brink, H. M., Lutz, M., Brukman, P., 2004. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmospheric Environment* 38, 6547-6555.
- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., de la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artiñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M. C., Monfort, E., Gil, J. I., Ortega, L. A., Santamaría, J. M., Zabalza, J., 2007. Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmospheric Environment* 41, 7219–7231.
- Rampazzo, G., Masiol, M., Visin, F., Rampado, E., Pavoni, B., 2008a. Geochemical characterization of PM₁₀ emitted by glass factories in Murano, Venice (Italy). *Chemosphere* 71, 2068–2075.
- Rampazzo, G., Masiol, M., Visin, F., Pavoni, B., 2008b. Gaseous and PM₁₀ -Bound Pollutants Monitored in Three Sites with Differing Environmental Conditions in the Venice Area (Italy). *Water Air Soil and Pollution* 195, 161–176.
- Riemer, N., Vogel, H., Vogel, B., 2003. Impact of the heterogeneous hydrolysis of N₂O₅ on chemistry and nitrate aerosol formation in the lower troposphere under photochemical conditions. *Journal of geophysical research* 108, no. D4, 4144.
- Roberts, J. M., 2007. PAN and Related Compounds in Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, edito da Ralf Koppmann. Blackwell Publishing Ltd.

- Rodriguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Mantilla, E., 2002. Origin of high summer PM₁₀ and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain. *Atmospheric Environment* 36, 3101–3112.
- Rolph, G.D., 2011. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Rossini, P., Guerzoni, S., Molinaroli, E., Rampazzo, G., De Lazzari, A., Zancanaro, A., 2005. Atmospheric bulk deposition to the lagoon of Venice Part I. Fluxes of metals, nutrients and organic contaminants. *Environment International* 31, 959 – 974.
- Rossini, P., Matteucci, G., Guerzoni, S., 2010. Atmospheric fall-out of metals around the Murano glass-making district (Venice, Italy). *Environmental Science and Pollution Research* 17,40–48.
- Ruehl, C. R., Chuang, P. Y., Nene, A., 2010. Aerosol hygroscopicity at high (99 to 100%) relative humidities. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 1329–1344.
- Salvador, P., Artinano, B., Alonso, D. G., Querol et al., Alastuey, A., 2004. Identification and characterisation of sources of PM₁₀ in Madrid (Spain) by statistical methods. *Atmospheric Environment* 38, 435-447.
- Salvador, P., Artiñano, B., Querol, X., Alastuey, A., Costoya, M., 2007. Characterization of local and external contributions of atmospheric particulate matter at a background coastal site. *Atmospheric Environment* 41, 1-17.
- Salvador, P., Artiñano, B., Querol, X., Alastuey, A., 2008. A combined analysis of backward trajectories and aerosol chemistry to characterise long-range transport episodes of particulate matter: The Madrid air basin, a case study. *Science of The Total Environment* 390, 495-506.

- Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Streit, N., Müller, K., Brüggemann, E., Chi, X., Putaud, J. P., Hitztenberger, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U., ten Brink, H., 2004. Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmospheric Environment* 38, 6487-6496.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution To Climate Change*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.
- Sfetsos, A., Vlachogiannis, D., 2010. A new approach to discovering the causal relationship between meteorological patterns and PM₁₀ exceedances. *Atmospheric Research* 98, 500-511.
- Sharma, M., Kishore, S., Tripathi, S. N., Behera, S. N., 2007. Role of atmospheric ammonia in the formation of inorganic secondary particulate matter: A study at Kanpur, India. *Journal of Atmospheric Chemistry* 58, 1-17.
- Spencer, M. T., Shields, L. G., Sodeman, D. A., Toner, S. M., Prather, K. A., 2006. Comparison of oil and fuel particle chemical signatures with particle emissions from heavy and light duty vehicles. *Atmospheric Environment* 40, 5224–5235.
- Squizzato, S., 2007. Caratterizzazione geochimica del particolato fine (PM_{2.5}) in siti dell'area veneziana con differenti condizioni ambientali. Tesi di Laurea Specialistica, Corso di Laurea in Scienze Ambientali, Anno Accademico 2006/2007.
- Squizzato, S., Masiol, M., Innocente, E., Pecorari, E., Rampazzo, G., Pavoni, B., in press. A procedure to assess local and long-range transport contributions to PM_{2.5} and Secondary Inorganic Aerosol. *Aerosol Science*, doi:10.1016/j.jaerosci.2011.12.001.
- Sternbeck J., Sjodin, A., Andréasson, K., 2002. Metal emission from road traffic and the influence of reuspension: results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment* 36, 4735-4744.

- Stockwell, W. R., Watson, J., Robinson, N. F., Steiner, W., Sylte, W. W., 2000. The ammonium nitrate particle equivalent of NO_x emissions for wintertime conditions in Central California's San Joaquin Valley. *Atmospheric Environment* 34, 4711-4717.
- Stockwell, W. R., Kuhns, H., Etyemezian, V., Green, M. C., Chow, J. C., Watson, J. G., 2003. The Treasure Valley secondary aerosol study II: modeling of the formation of inorganic secondary aerosols and precursors for southwestern Idaho. *Atmospheric Environment* 37, 525–534.
- Stohl, A., 1998. Computation, accuracy and application of trajectories – a review and bibliography. *Atmospheric Environment* 32, 947-966.
- Stortini, A. M., Freda, A., Cesari, D., Cairns, W. R. L., Contini, D., Barbante, C., Prodi, F., Cescon, P., Gambaro, A., 2009. An evaluation of the PM_{2.5} trace elemental composition in the Venice Lagoon area and an analysis of the possible sources. *Atmospheric Environment* 43, 6296–6304.
- Thurston, G.D., Spengler, J.D., 1985a. A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston. *Atmospheric Environment* 19, 9–25.
- Thurston, G.D., Spengler, J.D., 1985b. A multivariate assessment of meteorological influences on inhalable particle source impacts. *Journal of Climate and Applied Meteorology* 24, 1245–1256.
- Tsyro, S. G., 2005. To what extent can aerosol water explain the discrepancy between model calculated and gravimetric PM₁₀ and PM_{2.5}?. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 515–532.
- UNI EN 14907:2005 “Qualità dell'aria ambiente - Metodo normalizzato di misurazione gravimetrico per la determinazione della frazione massica PM_{2.5} del particolato in sospensione”.

- Valkama, I., Kukkonen, J. (Eds.), 2004. Identification and classification of air pollution episodes in terms of pollutants, concentration levels and meteorological conditions. Deliverable 2.1 of the FUMAPEX Project, Helsinki, 30pp.
- Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J. P., Baltenspergeet, U., Charron, A., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H-C., Harrison, R. M., Hüglin, C., Jones, A. M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Scheider, J., ten Bronk, H., Tunved, P., Tørseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A., Wahlin, P., 2004. A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38, 2561-2577.
- Vardoulakis, S., Kassomenos, P., 2008. Sources and factors affecting PM₁₀ levels in two European cities: Implications for local air quality management. *Atmospheric Environment* 42, 3949-3963.
- Viana, M., Pandolfi, M., Minuillón, M. C., Querol, X., Alastuey, A., Monfort, E., Celades, I., 2008. Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area. *Atmospheric Environment* 42, 3820–3832.
- Voutsas, D. e Samara, C., 2002. Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas. *Atmospheric Environment* 36, 3583–3590.
- Wang, Y., Zhuang, G., Tang, A., Yuan, H., Sun, Y., Chen, S., Zheng, A., 2005. The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing. *Atmospheric Environment* 39, 3771–3784.
- Watson, J.G., Zhu, T., Chow, J.C., Engelbrecht, J., Fujita, E.M., Wilson, W.E., 2002. Receptor modeling application framework for particle source apportionment. *Chemosphere* 49, 1093–1136.

- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Worsnop, D. R., Canagaratna, M., 2007. A case study of urban particle acidity and its influence on secondary organic aerosol. *Environmental Science and Technology* 41, 3213-3219.
- Zhuang, H., Chan, C. K., Fang, M., Wexler, A. S., 1999. Size distributions of particulate sulfate, nitrate, and ammonium at a coastal site in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 33, 843—853.
- Ziemacki, G., 2003. Campioni di materiale particellare aerodisperso: campionamento, conservazione e trattamento. Rapporto ISTISAN 03/45.

RINGRAZIAMENTI

Nel corso di questi tre anni sono diverse le persone che mi hanno affiancato in questo percorso che in alcuni momenti si è mostrato sufficientemente tortuoso. Vorrei ringraziare per primo il prof Giancarlo Rampazzo che fin dalla tesi triennale ha avuto fiducia nelle mie capacità e mi ha dato l'opportunità di chiudere il mio percorso di studi (se si può definire chiuso ...) con il dottorato di ricerca. Un ringraziamento speciale va ai miei genitori che mi hanno sempre appoggiata e aiutata nelle decisioni di questi anni.

Ringrazio Mauro, spalla solida di appoggio scientifico e non, che un po' mi ha sicuramente sopportata soprattutto nell'ultimo mese di stesura ma soprattutto supportata.

Un grazie enorme va a tutte le persone che hanno collaborato al progetto di tesi e mi hanno aiutata a portarlo a termine, nella speranza di non dimenticare nessuno: Flavia, Eliana, Elena I., Elena C., Andrea, prof. Pavoni, Elena G., Tania, Fabiola, Enzo.