

# POLITECNICO DI MILANO

FACOLTA' DI INGEGNERIA CIVILE, AMBIENTALE E TERRITORIALE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA PER L'AMBIENTE E TERRITORIO



Analisi con tecnica cromatografica della componente ionica e dei traccianti della combustione di biomassa nel particolato atmosferico.

Relatore: Prof. Lonati Giovanni

Correlatore: Dott.ssa Colombi Cristina

Tesi di Lorenza Corbella

Matricola 737846

Anno Accademico 2013-2014



# Indice

<b>SOMMARIO</b> .....	5
<b>INTRODUZIONE</b> .....	7
<b>1. IL PARTICOLATO ATMOSFERICO</b> .....	9
1.1 Definizioni e classificazione del particolato atmosferico .....	9
1.2 Origine del particolato .....	11
1.3 Comportamento in atmosfera.....	12
1.4 Composizione chimica del particolato.....	13
1.4.1 Levoglucosano .....	14
1.4.2 Ioni Inorganici .....	16
1.5 Effetti del particolato.....	18
1.5.1 Effetti sulla salute .....	18
1.5.2 Effetti sul clima e sul microclima .....	19
1.5.3 Effetti sugli ecosistemi.....	22
<b>2. CROMATOGRAFIA IONICA</b> .....	23
2.1 Descrizione del processo .....	23
2.2 Lo strumento IC .....	24
2.2.2 Colonna (fase stazionaria) .....	27
2.2.3 Eluente (fase mobile).....	30
2.2.4 Detector.....	32
2.2.5 Soppressore .....	34
2.3 Cromatogramma.....	35
<b>3. PROTOCOLLO</b> .....	40
3.1 Protocollo Anioni .....	41
3.2 Protocollo Cationi .....	44
3.3 Protocollo Carboidrati (Levoglucosano) .....	47
3.4 Analisi.....	49
3.4.1 Procedura di preparazione dei campioni.....	49
3.4.2 Procedura di analisi .....	49
<b>4. RISULTATI E DISCUSSIONE</b> .....	52
4.1 Individuazione della sorgente Biomass Burning: la campagna di Samolaco .....	53
4.1.1 Caratteristiche del sito.....	53
4.1.2 Analisi Meteorologica .....	54

4.1.3 Risultati analitici .....	56
4.1.4 Elaborazione dati.....	59
4.1.6 Conclusioni .....	73
4.2 Caratterizzazione delle tre frazioni granulometriche : la campagna PoAIR.....	75
4.2.1 Caratteristiche del sito .....	75
4.2.2 Analisi Meteorologica .....	78
4.2.3 Andamenti PM1, PM2.5 e PM10.....	81
4.2.4 Risultati analitici .....	83
4.2.5 Nitrato d’ammonio e solfato d’ammonio .....	88
4.2.7 Conclusioni .....	92
4.3 Confronto tra sito di fondo urbano e sito da traffico: Milano Pascal e Milano Senato 93	
4.3.1 Caratteristiche dei siti e meteorologia.....	93
4.3.2 Correlazione tra PM10 e PM2.5 a MI-Senato e MI-Pascal.....	96
4.3.3 Risultati analitici .....	101
4.3.4 Sodio e cloro: NaCl .....	116
4.3.5 Conclusioni .....	122
<b>5. CONCLUSIONI .....</b>	<b>123</b>
<b>ALLEGATI.....</b>	<b>126</b>
I . Concentrazioni giornaliere ottenute tramite le analisi in Cromatografia Ionica.....	126
II. Risultati della ripartizione del potassio totale nelle due componenti terrigena e non terrigena, in termini di concentrazioni giornaliere. ....	131
III. Principali parametri statistici relativi alle campagne nei siti di Milano Senato e Milano Pascal. ....	132
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>133</b>

## SOMMARIO

Il presente lavoro di tesi si propone come obiettivo iniziale la definizione di un protocollo da seguire per l'analisi sperimentale della componente ionica e del levoglucosano (marker univoco della combustione di biomasse) presenti nel particolato atmosferico tramite la tecnica di Cromatografia Ionica (IC).

Sono state condotte delle prove con lo scopo di definire un protocollo di misura che ottimizzi il funzionamento dello strumento IC nella sua totalità, in particolare verificando la procedura di preparazione dei campioni, degli standard e delle soluzioni eluenti necessarie all'analisi dei filtri.

Il protocollo definito tramite prove sperimentali è stato quindi applicato all'analisi di filtri di particolato atmosferico appartenenti a tre campagne di monitoraggio condotte in siti di diversa tipologia, condotte da ARPA Lombardia.

I dati grezzi relativi alle concentrazioni dei principali ioni e del levoglucosano sono stati elaborati al fine di individuarne i rispettivi andamenti temporali, anche alla luce della variabilità delle condizioni meteorologiche, di studiare la correlazione tra le diverse specie e di investigare alcuni aspetti relativi alle specifiche caratteristiche dei siti di campionamento, che possono quindi influenzare la composizione chimica del materiale particolato.

La prima campagna è stata condotta a Samolaco, un comune montano in provincia di Sondrio, dove la combustione di biomassa (biomass burning) è tuttora una significativa fonte di riscaldamento domestico. In questo caso l'attenzione è stata posta sulle componenti del particolato associate alla combustione della biomassa (levoglucosano e potassio), in particolare formulando un algoritmo in grado di separare il potassio nelle sue due componenti, terrigena e non terrigena, ovvero prodotta dalla combustione di biomassa.

Le altre due campagne sono state condotte a Milano in due stazioni di rilevamento collocate in contesti differenti: la prima, in via Pascal, classificabile come sito di fondo urbano e la seconda, in via Senato, come sito di traffico urbano.

Relativamente alla campagna di Milano Pascal, avendo a disposizione filtri appartenenti a tre distinte frazioni granulometriche (PM1, PM2.5 e PM10), è stato fatto un confronto

tra le rispettive speciazioni chimiche, valutando la distribuzione dimensionale delle diverse specie determinate con la cromatografia ionica.

Nella terza campagna, infine, sono stati messi a confronto gli andamenti temporali delle concentrazioni rilevate nelle due stazioni, vista la loro diversa collocazione nella città.

In tutte le analisi condotte, gli andamenti delle concentrazioni degli ioni sono risultati nella maggior parte dei casi ben correlati con il particolato, specialmente per quanto riguarda i nitrati, i solfati e lo ione ammonio.

I risultati appartenenti alla campagne di Milano indicano un'abbondanza delle specie ioniche nel PM10, a dimostrazione di quanto riportato in letteratura, riguardo all'abbondanza delle specie idrosolubili nell'aerosol ambientale.

Si nota anche come  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$  siano gli ioni presenti in concentrazioni maggiori, in accordo con quanto rilevato tipicamente in località caratterizzate da una significativa influenza antropogenica, come Milano, in associazione con elevate concentrazioni di precursori gassosi, quali  $\text{NO}_x$  ed  $\text{SO}_2$ , di origine non naturale.

Dal confronto tra i siti di Milano Pascal e Milano Senato emerge che dal punto di vista quantitativo non ci sono rilevanti differenze tra la massa di particolato nei due siti. Soprattutto nel periodo caratterizzato da un clima primaverile gli andamenti di PM2.5 e PM10 nei due siti risultano ben correlati tra loro con valori del coefficiente di correlazione  $R^2$  prossimi all'unità, 0.889 per PM2.5 e 0.931 per il PM10.

I risultati emersi dallo studio della componente ionica del particolato invece mostrano come per alcune specie ioniche ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) la corrispondenza tra gli andamenti nelle due stazioni di rilevamento sia buona, a differenza di quanto accade per  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Le elaborazioni dei dati ricavati sperimentalmente hanno inoltre evidenziato valori medi delle concentrazioni più bassi nei mesi primaverili rispetto a quelli invernali, in relazione sia al maggior spessore dello strato rimescolato durante la stagione primaverile, sia alla meteorologia, caratterizzata in tale periodo da numerosi eventi piovosi.

## INTRODUZIONE

L'inquinamento atmosferico è un tema al quale viene rivolta molta attenzione a causa degli effetti negativi sugli ecosistemi, sui materiali e in particolare sulla salute umana.

L'inquinante più critico al momento risulta essere il particolato sospeso in atmosfera, il quale a differenza degli inquinanti gassosi come  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{O}_3$ , che hanno caratteristiche chimiche ben definite, è composto da una miscela assai complessa e variabile di costituenti chimici che vanno considerati singolarmente.

In Italia la normativa vigente in materia ambientale, Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n.155, (recepimento della Direttiva Europea 2008/50/CE) definisce i limiti e le linee guida per la valutazione della qualità dell'aria ambiente sulla base di metodi e criteri comuni, attraverso il funzionamento delle stazioni delle reti di rilevamento.

In particolare per quanto riguarda il particolato atmosferico la normativa stabilisce che la valutazione del PM deve comprendere oltre alla concentrazione di massa totale anche le concentrazioni dei componenti più idonei al fine di determinarne la composizione chimica, tra i quali gli ioni inorganici ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Le conoscenze attuali relative alla composizione chimica del particolato atmosferico infatti riconoscono nella componente ionica, in predominanza nitrati, solfati e ammonio, uno dei principali costituenti sia dal punto di vista quantitativo sia dal punto di vista degli effetti; per tale motivo l'analisi degli ioni risulta fondamentale negli studi di caratterizzazione di questo rilevante inquinante ambientale.

Le principali sorgenti del particolato atmosferico sono i processi industriali e i processi di combustione come il traffico veicolare, la produzione di energia e il riscaldamento domestico, di conseguenza l'inquinamento atmosferico è più sviluppato nelle aree urbane, lungo le grandi infrastrutture e nelle zone industriali.

Un'ulteriore fonte, non trascurabile, di materiale particolato è rappresentata dalla combustione della biomassa, che a livello europeo rappresenta il 20-30% delle emissioni di  $\text{PM}_{2.5}$ . Un metodo per valutare il contributo della combustione al PM si basa sulla quantificazione del levoglucosano, uno zucchero anidro il cui studio ricopre un ruolo importante, in quanto viene emesso esclusivamente nel corso dei processi di pirolisi della cellulosa, e viene dunque considerato il marker biogenico univoco per la combustione della legna.

La tecnica analitica più utilizzata per la determinazione degli ioni inorganici è la cromatografia ionica, che offre il vantaggio di consentire la quantificazione di più elementi in un'unica corsa analitica.

Tale tecnica si dimostra valida anche per la determinazione del levoglucosano in alternativa a quella analitica tradizionale, ovvero la gascromatografia a spettrometria di massa (GC-MS).

Da studi precedenti sul confronto tra le due diverse metodiche di analisi è emerso che la cromatografia comporta una serie di vantaggi.

In primo luogo la procedura di preparazione del campione è semplice, economica e a minore impatto ambientale, in quanto l'estrazione avviene non in solventi organici ma in acqua ultrapura, non sono necessari trattamenti termici né l'utilizzo di uno standard interno e di soluzione derivatizzante, utile per ottenere un incremento della volatilità delle specie di interesse e quindi indispensabile nelle analisi in GC-MS.

Inoltre, una volta preparata la soluzione acquosa rappresentante il campione, essa può essere utilizzata sia per l'analisi della componente ionica (anioni e cationi inorganici) che per quella degli zuccheri anidri, in particolare in questo caso del levoglucosano.



# 1. IL PARTICOLATO ATMOSFERICO

## 1.1 Definizioni e classificazione del particolato atmosferico

Con il termine particolato atmosferico si intende l'insieme di particelle solide e liquide, di diverse caratteristiche chimico-fisiche e diverse dimensioni, che si trovano in sospensione in atmosfera.

Il particolato non è un inquinante dalle caratteristiche ben definite, come la gran parte degli inquinanti gassosi, ma piuttosto una miscela polidispersa di inquinanti che interagiscono tra loro, una parte della quale possiede le caratteristiche tipiche degli inquinanti primari (in particolare la stretta correlazione con le sorgenti di emissione) e un'altra parte manifesta invece le caratteristiche degli inquinanti secondari (correlazione indiretta con le sorgenti di emissione, formazione in tempi e luoghi anche lontani dalle emissioni primarie). La composizione caratteristica di queste particelle è data infatti da ioni inorganici solubili, materiale carbonioso, composti organici, composti inorganici di origine crostale, particelle da aerosol marini, metalli in tracce, frammenti di origine vegetale (pollini) e gas adsorbiti sulle particelle.

Con queste premesse è facile comprendere che la classificazione del particolato può essere effettuata sulla base di differenti caratteristiche, ovvero la loro dimensione, la tipologia di sorgente dalla quale è originato, oppure la loro origine primaria o secondaria.

Una popolazione di materiale particolato è in generale polidispersa, comprende cioè particelle di varie dimensioni la cui distribuzione in tutto l'intervallo granulometrico è un importante parametro per l'identificazione del sistema più idoneo alla captazione.

Le particelle aerodisperse in atmosfera presentano forme irregolari, per questo motivo è necessario introdurre, ai fini della loro classificazione e descrizione, il concetto di diametro aerodinamico equivalente. Si definisce diametro aerodinamico equivalente di una particella il diametro di una particella sferica di densità unitaria ( $\rho = 1 \text{ g/m}^3$ ) avente la stessa velocità di sedimentazione della particella in aria, nelle medesime condizioni di temperatura, pressione e umidità relativa. Il concetto di diametro aerodinamico equivalente è utile ai fini della classificazione del particolato in categorie sulla base della tipologia di campionamento. In tal senso si può ricorrere ai seguenti termini:

PTS (particelle totali sospese): sono le particelle di dimensioni tali da restare in sospensione per un tempo sufficiente ad essere campionate con un sistema di campionamento rispondente a specifiche caratteristiche geometriche in relazione a determinati flussi di prelievo.

PM10: frazione di materiale particolato sospeso in aria ambiente che passa attraverso un sistema specifico di campionamento in grado di selezionare il materiale particolato di diametro aerodinamico di 10  $\mu\text{m}$ , con una efficienza di campionamento pari al 50%.

PM 2.5: frazione di materiale particolato sospeso in aria ambiente che passa attraverso un sistema di separazione in grado di selezionare il materiale particolato di diametro aerodinamico di 2.5  $\mu\text{m}$ , con una efficienza di campionamento pari al 50%.

Convenzionalmente, PTS sono le particelle con diametro aerodinamico inferiore a 100 $\mu\text{m}$ , mentre il PM10 può essere suddiviso fra la frazione fine, le particelle che abbiamo definito PM2.5, e la restante frazione grossolana (coarse) le cui particelle sono prodotte da processi meccanici (erosione, risospensione meccanica o eolica, macinazione) e contengono in generale elementi presenti nel suolo e nei sali marini; essendo inoltre relativamente grandi esse tendono a sedimentare in tempi di poche ore o minuti, ritrovandosi spesso vicino alle sorgenti di emissione e tale vicinanza è in funzione dell'altezza delle sorgenti stesse.

La formazione della frazione fine avviene per coagulo di particelle ultrafini e attraverso i processi di conversione gas-particella (processo di nucleazione eterogenea) oppure per condensazione di gas su particelle preesistenti nell'intervallo di accumulazione.

I maggiori costituenti di queste particelle nelle aree industrializzate sono gli ioni solfato, nitrato e ammonio, e i composti carboniosi (carbonio elementare e organico), a questi si aggiungono particelle di origine biologica come spore fungine, lieviti e batteri.

All'interno della frazione fine (diametro aerodinamico  $\leq 2.5 \mu\text{m}$ ), si distingue la frazione ultrafine (diametro aerodinamico  $\leq 100 \text{ nm}$ ) ed una frazione di nanoparticelle (diametro aerodinamico  $\leq 50 \text{ nm}$ ). Queste ultime due frazioni sono presenti in atmosfera con una concentrazione in massa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) generalmente trascurabile per la loro dimensione, ma con concentrazione in numero ( $N_{\text{particelle}}/\text{cm}^3$  di aria) spesso elevatissime. Esse mostrano

inoltre proprietà molto differenti dalle particelle di dimensioni maggiori; in particolare presentano valori di superficie specifica molto più elevati, i quali rendono tali particelle efficienti vettori di tossicità in grado di penetrare a fondo nelle vie respiratorie.

## 1.2 Origine del particolato

I fenomeni che danno luogo alla formazione e immissione in atmosfera delle particelle costituenti il particolato possono avere origine naturale o antropica. Le principali sorgenti naturali sono l'erosione ed il risollevarimento del suolo, incendi, pollini, spray marino ed eruzioni vulcaniche (Seinfeld et al, 2006). Nelle zone urbanizzate la componente prevalente deriva dalle sorgenti antropiche, le quali si riconducono principalmente a processi di combustione come traffico autoveicolare, uso di combustibili, emissioni da impianti per la produzione di energia, da impianti di riscaldamento ed industriali di vario genere (USEPA,1999).

	origine	
	naturale	antropica
<b>Proprietà fisiche</b>	diametri grossolani forme irregolari	diametri fini forme regolari
<b>Composizione chimica</b>	sali carbonatici ossidi di ferro e alluminio composti di silice minerali della crosta	solforati nitrati composti organici del piombo idrocarburi
<b>Processi e attività di produzione</b>	erosione trasporto eolico evaporazione (spray marino)	edilizia agricoltura attività industriali combustione (processi industriali, riscaldamento civile,...)
<b>Fattori influenti</b>	tipologia di suolo copertura vegetale condizioni meteorologiche	combustibile processo di carburazione sistemi di abbattimento condizioni meteorologiche

Tabella 1.1: Caratteristiche generali del particolato di origine naturale e antropico

Tali sorgenti emettono in atmosfera particolato di tipo primario, ovvero particelle direttamente emesse dalle sorgenti inquinanti. Il particolato di tipo secondario, invece, è prodotto in atmosfera attraverso reazioni chimiche che coinvolgono particolari composti

detti precursori, come ad esempio NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e i composti organici volatili (COV), che insieme vanno a formare il particolato secondario inorganico (SIA – Secondary Inorganic Aerosol) e organico (SOA – Secondary Organic Aerosol) (Zereini et al, 2011).

### **1.3 Comportamento in atmosfera**

Una volta immesse in atmosfera, le particelle possono subire trasformazioni chimiche e chimico-fisiche quali condensazione, evaporazione, coagulazione, nucleazione e attivazione.

La loro concentrazione in aria può venir contenuta sia dalla naturale tendenza alla deposizione per effetto della gravità sia per deposizione secca o umida.

La deposizione secca è il trasferimento diretto alla superficie terrestre. Essa procede senza l'intervento delle precipitazioni, ma attraverso il trasporto turbolento operato dai moti vorticosi dell'atmosfera e i meccanismi di sedimentazione dovuti alla forza di gravità, questi ultimi soprattutto per quanto riguarda il particolato grossolano.

La deposizione umida, al contrario, è un fenomeno per il quale le precipitazioni atmosferiche si comportano come mezzo di inglobamento e trasporto degli inquinanti.

In presenza di precipitazioni atmosferiche i processi di rimozione delle particelle sospese sono notevolmente amplificati. Le particelle infatti vengono rimosse per inglobamento nelle gocce di pioggia che si stanno formando o nelle gocce già formate e in movimento verso il suolo (wash out), oppure le particelle stesse fungono da nuclei di condensazione delle gocce di pioggia (rain out) e queste precipitano verso il suolo, inglobando durante il percorso altre particelle non ancora sedimentate.

Oltre alle precipitazioni la permanenza in atmosfera delle particelle sospese è influenzata da altri parametri meteorologici, in particolare la temperatura dell'aria, il vento orizzontale e la stabilità atmosferica. Le particelle possono avere tempi di residenza in atmosfera non trascurabili e, in funzione della loro dimensione e natura, possono essere trasportate anche a grandi distanze. Le particelle con un diametro aerodinamico superiore a 50 µm sedimentano piuttosto velocemente causando fenomeni di inquinamento su scala molto ristretta, mentre le più piccole possono

rimanere in sospensione per molto tempo (A. Marconi, 2003); gli urti casuali e la reciproca attrazione le fanno collidere e legare assieme raggiungendo così dimensioni tali da acquistare una velocità di sedimentazione sufficiente a farle depositare al suolo. Il trasporto a lunga distanza, invece, assume un ruolo rilevante in presenza di condizioni meteorologiche idonee, in particolar modo durante episodi di vento forte. Il vento orizzontale è generato dalla componente geostrofica e modificato dal contributo delle forze d'attrito del terreno e da effetti meteorologici locali, come brezze marine, di monte e di valle, circolazioni urbano-rurali, ecc. Esso influenza il trasporto, la diffusione e la dispersione degli inquinanti.

La temperatura influenza lo spessore dello strato di rimescolamento, il quale è connesso con la quota della prima inversione termica, identificata come la quota fino alla quale gli inquinanti si diluiscono nell'aria ambiente. In estate con le temperature elevate l'altezza dello strato di rimescolamento è massima, mentre in inverno è minima. Le basse temperature infatti, associate a fenomeni di inversione termica, tendono a confinare gli inquinanti in prossimità della superficie.

La stabilità atmosferica, che è invece un indicatore della turbolenza atmosferica, influenza la concentrazione di un inquinante in atmosfera, la sua dispersione in altezza e la sua diluizione.

#### **1.4 Composizione chimica del particolato**

La composizione chimica del particolato dipende dalla tipologia delle sorgenti di emissione principali e, in presenza di fenomeni di trasporto, dall'area di provenienza.

Come introdotto in precedenza il particolato atmosferico contiene ioni inorganici come solfati, nitrati e ammonio, materiali organici, specie cristalline, sali marini, ioni idrogeno e acqua. Tra queste specie, il solfato, l'ammonio, il carbonio organico e alcuni metalli predominano nelle particelle fini, le quali sono legate principalmente a fonti secondarie. Tuttavia, nella frazione fine si trovano anche composti di origine primaria, come il carbonio elementare, alcuni metalli e gli IPA.

Al contrario, i materiali cristallini (silicio, calcio, magnesio, alluminio, ferro ecc.) e le particelle organiche biogeniche (polline, spore, frammenti di piante...) fanno parte in

generale della frazione grossolana, che deriva prevalentemente da fonti primarie. Alcuni componenti possono trovarsi invece sia nella frazione fine che in quella coarse, ma l'origine associata alle due frazioni è differente. Ad esempio il potassio è presente in entrambe le frazioni: nella frazione fine deriva prevalentemente da incendi e combustioni di biomassa, mentre nelle particelle di maggiori dimensioni deriva dall'erosione e dalla risospensione del suolo. Anche il carbonio organico è presente nelle due frazioni, nella fine come conseguenza di incendi, combustioni tra cui quelle dei motori di autoveicoli e in quella grossolana derivante dall'usura di pneumatici e asfalto.

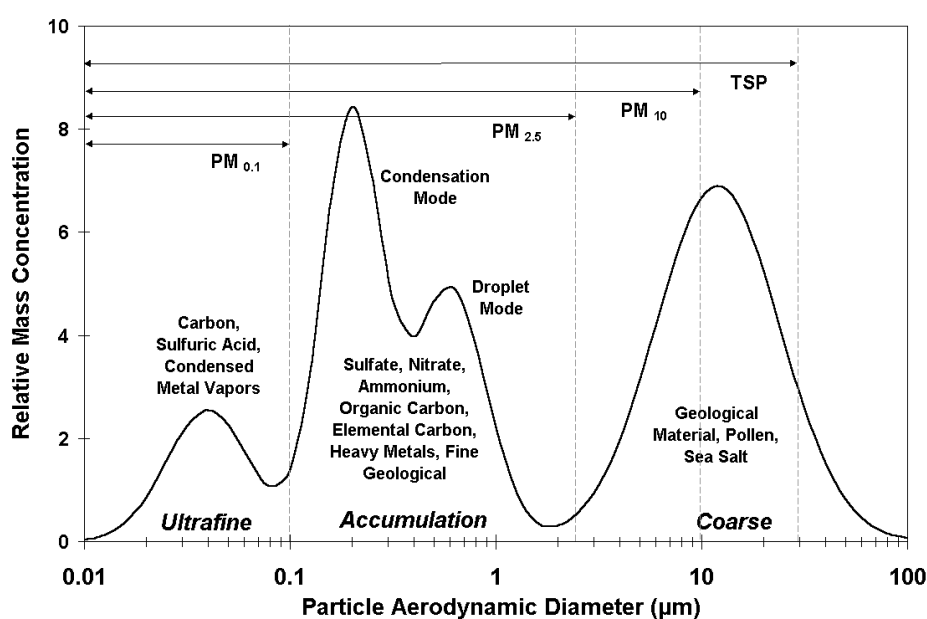


Figura 1.1 Distribuzione granulometrica in massa del particolato con indicazione dei componenti chimici principali per ciascuna moda.

### 1.4.1 Levoglucosano

Il carbonio totale, Total Carbon (TC), contiene carbonio organico (OC), carbonio elementare (EC) e in misura minore, (generalmente inferiore al 5%), carbonio carbonatico (CC).

$$TC = OC + EC + CC$$

Il carbonio elementare è un composto primario. Esso viene emesso durante le combustioni ed è utilizzato generalmente come marker per l'inquinamento da traffico veicolare. Il carbonio organico invece ha caratteristiche sia primarie che secondarie: può

essere emesso dalla combustione di combustibili fossili e di biomassa piuttosto che essere originato come Aerosol Organico Secondario (SOA) (Lonati et al, 2008). In questa classe di sostanze si trovano anche gli IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici), i quali sono generalmente presenti in concentrazioni ridotte ma risultano essere particolarmente dannosi per la salute umana. La IARC (International Agency for Research on Cancer) ha collocato dieci specie chimiche comprese tra gli IPA all'interno delle categorie di cancerogenesi 2A (probabile cancerogeno) e 2B (possibile cancerogeno) e una nella categoria 1 (cancerogeno).

Un'importante frazione del carbonio organico presente negli aerosol atmosferici è rappresentata dagli zuccheri anidri che risultano essere solubili in acqua. Essi vengono prodotti dalla degradazione termica di cellulosa ed emicellulosa e possono essere usati come marker per il contributo della combustione di biomassa alle emissioni di aerosol primario. Tra questi il componente principale è il Levoglucosano (Figura 1.2), molecola molto stabile in atmosfera ed emessa esclusivamente durante i processi di pirolisi della cellulosa, durante i quali la temperatura supera i 300 °C (Simoneit et al, 1999). Per questi motivi viene utilizzato come marker biogenico univoco per la combustione della biomassa legnosa.

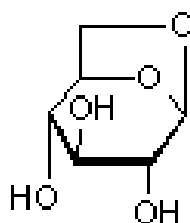


Figura 1.2 Struttura della molecola di Levoglucosano

Le emissioni degli isomeri del levoglucosano, ovvero mannosano e galattosano, sono tipicamente inferiori a quelle di levoglucosano (K.Saarnio et al, 2010).

A causa del consumo di legna nel riscaldamento residenziale, le concentrazioni di levoglucosano e dei suoi isomeri sono in genere alte durante i mesi invernali, mentre significativamente più basse durante i mesi estivi.

Le concentrazioni di levoglucosano riportate in letteratura sono quindi molto variabili in funzione del sito e della stagione e variano da concentrazioni inferiori a 1 ng/m<sup>3</sup> a concentrazioni maggiori di diversi ordini di grandezza.

## 1.4.2 Ioni Inorganici

Gli ioni inorganici costituiscono uno dei maggiori componenti del particolato atmosferico e proprio per questo motivo risulta interessante e utile la loro qualificazione e quantificazione. Le sorgenti che danno origine alla componente inorganica sono molteplici: gli ioni inorganici possono essere di origine primaria o secondaria, antropica o naturale.

I principali ioni di origine primari sono:

- Cloro ( $\text{Cl}^-$ ) di origine naturale (aerosol marino) e antropica (incenerimento dei rifiuti e combustione del carbone);
- Sodio ( $\text{Na}^+$ ) di origine naturale (aerosol marino e suolo);
- Calcio ( $\text{Ca}^+$ ) di origine naturale (terrigena, eruzioni vulcaniche e incendi forestali); e antropica (agricoltura e processi industriali, soprattutto cementiferi);
- Magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), di origine naturale (terrigena);
- Potassio ( $\text{K}^+$ ) di origine naturale (terrigena) e antropica (concimazioni agricole e combustione biomassa);
- Bromo ( $\text{Br}^-$ ) di origine antropica (pratiche agricole e traffico veicolare in quanto additivo nei lubrificanti).

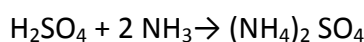
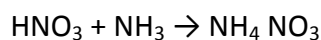
Gli ioni inorganici di origine secondaria (SIA) sono i nitrati, i solfati e l'ammonio. I loro precursori sono:

- gli ossidi di zolfo ( $\text{SO}_x$ ), prodotti principalmente dai processi di combustione di carbone e petrolio contenenti zolfo ovvero gli impianti di produzione energetica, impianti di riscaldamento a gasolio e in minor misura il traffico veicolare (diesel);
- gli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ), originati principalmente dalla combustione ad alta temperatura di combustibili fossili (traffico autoveicolare, riscaldamento domestico, produzione di energia e calore..);
- l'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) in parte derivante da attività metabolica dei microrganismi del suolo e marini e in parte prodotta industrialmente per la sintesi di concimi azotati.

I nitrati, i solfati e l'ammonio sono presenti nel particolato aerodisperso sotto forma di sali, in prevalenza nitrato d'ammonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) e solfato d'ammonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ).



Questi composti si formano, rispettivamente, da reazioni di equilibrio tra l'acido solforico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e l'acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) con l'ammoniaca (NH<sub>3</sub>):



L'ammoniaca (NH<sub>3</sub>) è il principale agente neutralizzante nei confronti degli acidi atmosferici come H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>, prodotti dall'ossidazione di SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> e, reagendo preferibilmente con l'acido solforico, permette di ottenere come prodotto di reazione particelle di solfato di ammonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>). In eccesso di ammoniaca, ovvero con concentrazioni superiori a quelle richieste per neutralizzare l'acido solforico, l'ammoniaca libera residua viene esaurita dalla reazione con l'acido nitrico per formare nitrato di ammonio, il quale rappresenta la forma finale di rimozione degli NO<sub>x</sub>. A basse concentrazioni di NH<sub>3</sub>, la neutralizzazione del solfato da parte dell'NH<sub>3</sub> è favorita rispetto alla formazione del nitrato di ammonio (Alastuey et al., 2004).

In aree con concentrazioni limitate di NH<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub> non può essere del tutto neutralizzato dall'ammoniaca per formare particelle fini di nitrato d'ammonio ma reagisce con particelle alcaline di origine terrigena, formando particelle grossolane.

Gli aerosol contenenti solfati sono termicamente stabili in condizioni atmosferiche ambientali, invece NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> può decomporsi termicamente e formare HNO<sub>3</sub> e NH<sub>3</sub> o, al contrario, condensare su particelle come NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> al variare delle condizioni ambientali (Seinfeld et al, 2006).

Il nitrato d'ammonio è una specie semivolatile, fattore che ne determina una ripartizione significativa tra fase gas e fase aerosol, ed aspetto particolarmente critico nella stagione calda, quando il particolato sicuramente rivela frazioni di nitrati inferiori a quanto presente complessivamente in atmosfera a causa dello spostamento appunto verso la fase gassosa.

In un'area urbana, come quella milanese, fra le specie ioniche, i nitrati ne rappresentano la concentrazione maggiore, seguiti da solfati, ammonio e cloruri, come dimostrato dai risultati del progetto PUMI, che indicano per tali ioni i seguenti contributi percentuali

sulla massa totale del PM: 27.7 % ( $\text{NO}_3^-$ ), 11.9% ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), 8.6% ( $\text{NH}_3^+$ ) e meno del 1% ( $\text{Cl}^-$ ) (G. Lonati et al, 2005).

I solfati presentano alte concentrazioni estive associate ad una maggiore reattività fotochimica. Le concentrazioni di nitrati ed ammonio sono invece generalmente maggiori nei periodi freddi dell'anno piuttosto che in quelli caldi, a causa della maggiore presenza dei precursori,  $\text{NO}_x$ , dovuta all'aumento delle emissioni legate al riscaldamento domestico presente in inverno e non in estate. Inoltre la reazione tra l'ammoniaca in fase gassosa e l'acido nitrico per formare nitrato di ammonio in fase particolata è favorita dalle basse temperature invernali (Stelson and Seinfeld, 1982).

## **1.5 Effetti del particolato**

Le particelle di materiale particolato svolgono un importante ruolo tra gli inquinanti atmosferici a causa dei conseguenti effetti negativi sulla salute umana e sull'ambiente. La presenza di polveri sospese in atmosfera è legata a fenomeni quali la formazione di nebbie e nubi, la variazione delle proprietà ottiche dell'atmosfera con effetti sulla visibilità e sul bilancio energetico terrestre, la contaminazione delle acque e del suolo attraverso deposizione secca e umida ed il danneggiamento dei materiali, del patrimonio artistico, architettonico ed archeologico.

### **1.5.1 Effetti sulla salute**

Il sistema maggiormente attaccato dal particolato è quello respiratorio.

La caratteristica importante per lo studio degli effetti è la dimensione delle particelle in quanto da essa dipende la capacità di penetrazione nelle vie respiratorie.

Dal punto di vista sanitario quindi il particolato può essere classificato come:

- . inalabile se in grado di penetrare nel sistema respiratorio;
- . toracico se in grado di superare il sistema naso-laringe e di penetrare nella trachea;
- . respirabile se in grado di penetrare negli alveoli polmonari.

Il particolato inalabile, ovvero quello che si deposita nel tratto superiore dell'apparato respiratorio (cavità nasali, faringe e laringe), può generare infiammazione e secchezza del naso e della gola o effetti più gravi nel caso in cui sulle particelle siano depositate e adsorbite sostanze acide come biossido di zolfo e ossidi di azoto.

Le particelle più piccole penetrano nel sistema respiratorio a varie profondità e possono trascorrere lunghi periodi di tempo prima che vengano rimosse, per questo sono le più pericolose. Queste, infatti, possono raggiungere gli alveoli polmonari dando luogo ad un possibile assorbimento nel sangue con la conseguenza di intossicare il soggetto interessato o aggravare le malattie respiratorie croniche come l'asma, la bronchite e l'enfisema (WHO,2005).

La rilevanza tossicologica di questi parametri viene valutata utilizzando due tipologie di approccio: studi epidemiologici e studi tossicologici.

L'indagine di tipo epidemiologico cerca di individuare le popolazioni a rischio, effettivamente esposte ad un certo grado di stimolo nocivo, partendo dal principio che per stimoli di bassa-media intensità la maggior parte della popolazione reagisce con effetti negativi di bassa-media intensità mentre una piccola parte della popolazione, la più sensibile, agli stessi stimoli reagisce con effetti dannosi più gravi. Questo tipo di studi prende in considerazione un elevato numero di persone scelte a campione tra la popolazione e analizza la forme di esposizione a bassi livelli di inquinamento, con l'obiettivo di ricercare correlazioni di tipo statistico tra i livelli di inquinamento ed effetti sanitari indesiderati.

Gli studi tossicologici, invece, sono effettuati in laboratorio con l'obiettivo di individuare la minima concentrazione accettabile misurando l'intensità di una disfunzione fisiologica al variare dell'intensità dello stimolo nocivo.

Gli effetti sulla salute umana possono essere a breve termine (malattie respiratorie acute) e a lungo termine (malattie respiratorie croniche, cancro polmonare). Nel caso in cui si cerchi di indagare su effetti cronici il tempo di esposizione da considerare è talmente elevato che la sperimentazione in laboratorio risulta essere poco soddisfacente e conviene quindi affidarsi a studi di tipo epidemiologico.

### **1.5.2 Effetti sul clima e sul microclima**

Tra le diverse componenti che influenzano il clima della Terra, oltre ai gas serra (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O e fluorurati), anche gli aerosol rivestono un ruolo importante. Mentre i gas

serra riducono l'emissione di radiazione termica riflessa dalla Terra verso lo spazio, e quindi riscaldano l'atmosfera, gli aerosol intervengono in maniera complessa sia sui flussi di energia incidente che su quelli emessi, in dipendenza della loro concentrazione, composizione, morfologia, proprietà ottiche e solubilità.

Queste particelle possono agire direttamente assorbendo, disperdendo o deviando (scattering) sia la luce solare incidente sia la radiazione terrestre a onda lunga, o indirettamente, influenzando la formazione di nubi. Il particolato ha quindi un'influenza diretta sul bilancio energetico terrestre, cui il clima è legato, e l'effetto complessivo dipenderà dal quantitativo relativo di energia luminosa riflessa verso lo spazio (backscattering) rispetto a quella trattenuta dall'atmosfera.

Il contributo antropogenico agli aerosol produce un effetto di raffreddamento, con un forzante radiativo totale diretto di  $-0.5 \text{ W/m}^2$  e un forzante indiretto, dovuto all'effetto albedo delle nuvole, di  $-0.7 \text{ W/m}^2$  (2007, SPM, WG1- AR4).

Il forzante radiativo (Figura 1.3) è la misura dell'influenza che un fattore ha nell'alterare il bilancio di energia in entrata e in uscita nel sistema Terra-atmosfera ed è un indice dell'importanza del fattore stesso come un potenziale meccanismo di cambiamento climatico. I forzanti positivi tendono a riscaldare la superficie mentre quelli negativi tengono a raffreddarla (2007, IPCC WGI Quarto Rapporto di Valutazione). In particolare, i solfati non mostrano bande di assorbimento nel visibile e perciò si considera che essi diano un contributo negativo all'incremento del flusso radiativo (radiative forcing), in quanto contribuiscono alla dispersione della radiazione solare che incide sulla superficie terrestre. Il carbonio elementare, invece, ha uno spettro di assorbimento che si estende dall'ultravioletto fino all'infrarosso e quindi può contribuire con un forcing radiativo sia positivo che negativo, in dipendenza della sua albedo, ovvero della frazione di luce riflessa; le valutazioni più recenti stimano che il forcing attuale sia positivo ed attorno a  $0.7 \text{ W/m}^2$ . Il carbonio organico assorbe nell'ultravioletto, è trasparente nel visibile ed ha un assorbimento di tipo molecolare nell'infrarosso per cui non presenta un forcing positivo per la radiazione incidente.

Importante è anche il ruolo indiretto degli aerosol nel forcing radiativo dovuto alle variazioni di nuvolosità indotte dalle particelle sospese nella atmosfera. Le particelle

attivano la crescita delle gocce delle nuvole o della nebbia, in presenza di una condizione di sovrasaturazione di vapor d'acqua, comportandosi da nuclei di condensazione. Da un lato esse riflettono la luce solare (riflessione più efficiente rispetto a quella degli oceani e delle terre emerse) portando ad un raffreddamento della superficie della Terra, dall'altro possono avere però anche un ruolo nei fenomeni d'assorbimento della radiazione infrarossa terrestre, contribuendo positivamente al riscaldamento della Terra.

Il particolato ha effetti anche sul microclima urbano: nei centri urbani l'inquinamento dell'aria contribuisce all'effetto "isola di calore", creato dall'elevata cementificazione delle città, inibendo la perdita di radiazioni ad onde lunghe durante la notte. Rispetto alle zone rurali circostanti, l'umidità relativa nelle aree urbane è generalmente più bassa del 2-8%; ciononostante sulle città le nubi e la nebbia si formano frequentemente grazie alla produzione di grandi quantità di particelle che fungono da nuclei di condensazione, favorendo appunto la formazione di nubi e nebbie. Quando i nuclei igroscopici sono numerosi il vapor d'acqua condensa rapidamente su di essi, a volte anche in situazioni di sottosaturazione, determinando così un aumento delle precipitazioni sulle città dovuto proprio al particolato atmosferico.

## Radiative Forcing Components

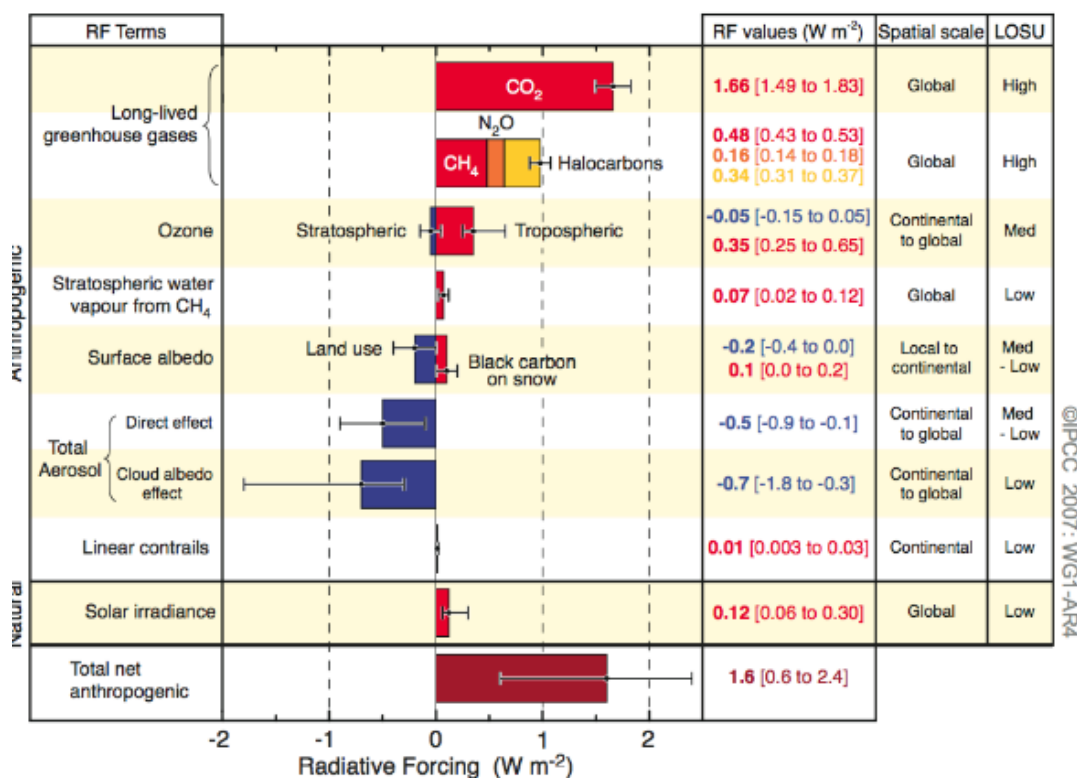


Figura 1.3 Componenti del Flusso Radiativo terrestre (IPCC 2007: WG1-AR4)

### 1.5.3 Effetti sugli ecosistemi

Gli effetti ambientali del particolato sono direttamente connessi con la pericolosità intrinseca delle sostanze che lo formano o che sono adsorbite su di esso.

In particolare, in seguito a deposizione secca o umida, esso può contribuire ai processi di acidificazione (associata a  $H_2SO_4$  e  $HNO_3$ ) e di eutrofizzazione (associata ai sali nitrati) degli ecosistemi terrestre ed acquatico. I danni principali sono relativi agli effetti sulla vita acquatica, la fertilità dei suoli e la produttività delle foreste. L'acidificazione di fiumi e laghi può comportare un impedimento a molti cicli riproduttivi, soprattutto in primavera, dal momento che lo sciogliersi delle nevi apportando un carico generalmente 5-10 volte più acido delle piogge, provoca uno shock acido (Wark e Wanner, 1981). L'acidificazione dei suoli favorisce la solubilizzazione sia di nutrienti (N e P) sia di elementi tossici, come l'alluminio, con rischi di danneggiamento della vegetazione e di percolazione nelle falde e trasporto superficiale in fiumi e laghi.

## 2. CROMATOGRAFIA IONICA

### 2.1 Descrizione del processo

La cromatografia include una serie di processi di separazione in cui i componenti da dividere sono distribuiti tra una fase stazionaria, contenuta all'interno di una colonna cromatografica, e una fase mobile (eluente), in base alle loro proprietà fisico-chimiche.

La separazione cromatografica di una miscela di componenti è da attribuire alla diversa affinità delle molecole e ioni nei confronti delle due fasi: più una sostanza è affine alla fase stazionaria, più a lungo questa è trattenuta e il suo flusso attraverso la colonna è rallentato rispetto a quello di altre sostanze meno affini. Durante l'eluizione, in ogni punto della colonna, si instaura un processo dinamico e reversibile di trasferimento da una fase all'altra, e viceversa (Cozzi et al, 1997).

Esistono diverse tecniche cromatografiche, le quali si possono classificare in base al meccanismo principale di separazione che avviene in ognuna di esse. La tecnica utilizzata per l'analisi delle particelle di aerosol è la cromatografia a scambio ionico (IC).

Le applicazioni di questo tipo di cromatografia si possono suddividere in due principali categorie, ovvero la separazione di molecole organiche, elettricamente cariche, e la separazione di ioni inorganici. In entrambi i casi si possono definire i fattori che influenzano le prestazioni della colonna e i tempi di ritenzione: la natura chimica, la porosità, la granulometria e la capacità della fase stazionaria, la carica e le dimensioni degli ioni, la temperatura, il pH e la forza ionica dell'eluente. La cromatografia ionica permette di riconoscere e separare gli ioni presenti in una soluzione attraverso uno scambio ionico che avviene tra la fase mobile che contiene il campione e la fase stazionaria che si trova all'interno della colonna. Per separare specie elettricamente cariche la fase stazionaria deve dunque avere la capacità di scambiare ioni con l'eluente. Questa fase è costituita da una colonna in resina polimerica inerte contenente siti attivi ionizzati o ionizzabili, costituiti a loro volta da gruppi funzionali sostituenti, mantenuti in equilibrio dai corrispondenti contro-ioni, i quali possono essere scambiati con altri ioni aventi carica dello stesso segno. Durante l'eluizione gli ioni in fase mobile vengono separati gli uni dagli altri e, in base alla loro affinità con i siti attivi della fase stazionaria,

prendono il posto dei contro-ioni della medesima carica legandosi alla resina. Quando i contro-ioni originali passano a concentrazione elevata attraverso la fase stazionaria, gli ioni appartenenti al campione vengono rimossi ed eluiti. Il meccanismo di separazione è basato dunque sulla competizione per i siti di scambio tra gli ioni presenti nella fase mobile e quelli presenti nel campione. Le interazioni che si verificano tra le sostanze da separare e le due fasi sono deboli: se così non fosse non ci sarebbero né trattenimento sulla fase stazionaria né eluizione. Per ogni ione, il processo di scambio è caratterizzato da un corrispondente equilibrio a scambio ionico. Per attraversare la colonna ogni componente del campione necessita di un tempo specifico e unico, che è funzione del flusso e del tipo di eluente. Tale tempo è detto tempo di ritenzione.

Nella cromatografia su colonna, la miscela da separare, introdotta sulla cima della colonna, viene trascinata all'interno della matrice stazionaria attraverso un'aggiunta continua di eluente (fase mobile).

Durante il percorso le varie componenti della miscela sono rallentate in misura variabile, in funzione della loro affinità con la fase stazionaria, e quindi tendono a separarsi e ad uscire in tempi diversi dalla colonna.

## **2.2 Lo strumento IC**

Lo strumento IC permette di separare anioni (con o senza soppressione), cationi, carboidrati, ammine e amminoacidi, in funzione della tipologia di colonna di separazione utilizzata (Orsini et al, 2003). I principali componenti di un sistema IC utilizzato nel presente lavoro di tesi sono (Figura 2.1):

- Colonna di separazione
- Precolonna
- Pompa
- Iniettore del campione
- Detector conduttimetrico o amperometrico
- Soppressore (anioni)
- Eluente
- Unità degasatore



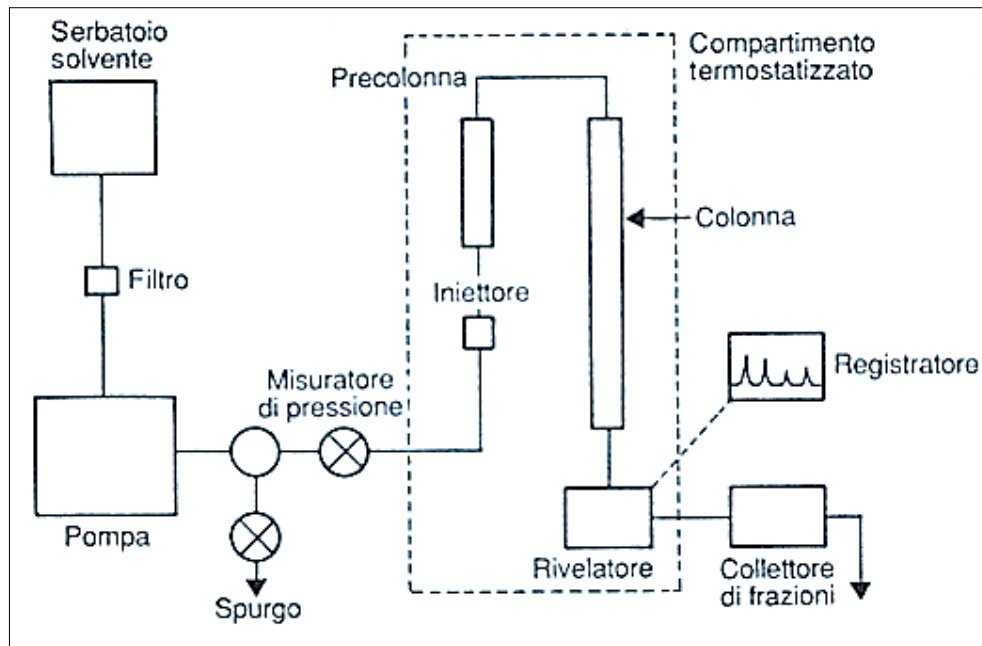


Figura 2.1 Schema di processo IC

Tutti i liquidi, e quindi anche le fasi mobili usate in cromatografia in fase liquida, contengono una certa quantità di gas disciolti con i quali sono in equilibrio. Tali gas possono liberare bolle nelle teste delle pompe durante la fase di aspirazione del solvente e rilasciare altre bolle all'uscita della colonna dove avviene una brusca diminuzione di pressione, comportando pertanto interferenze durante la misura. Ciò viene espresso nel cromatogramma da una linea di base instabile poiché la pompa ad alta pressione può sollevare fasi liquide e non fasi gassose. L'accadimento di questo fenomeno può seriamente compromettere il funzionamento delle pompe, provocando irregolarità del flusso fino ad annullarlo.

All'interno di un cromatografo sono presenti diverse tipologie di pompe: una pompa ad alta pressione che viene utilizzata per aspirare l'eluente e pomparlo attraverso il sistema; essa deve fornire un flusso costante e riproducibile. Inoltre, per resistere alle condizioni di acidità e basicità del sistema, deve essere costruita in materiale inerte, come il polieterechetone (PEEK), materiale molto resistente che assicura un'elevata inerzia chimica. Ad esse è associata una valvola di spurgo usata per deaerarla. La pompa ad alta pressione infatti può operare perfettamente solo se la testa della pompa non

contiene più bolle d'aria, va quindi deaerata ad ogni start-up e dopo ogni cambio di eluente.

Una pompa peristaltica è invece usata per pompare il campione dall'autocampionatore e le soluzioni ausiliarie del soppressore.

### 2.2.1 Sistema di iniezione del campione

L'iniezione del campione in colonna prevede l'utilizzo di una tipica valvola di iniezione, integrata da un capillare (loop) di volume opportuno, in cui viene iniettato il campione manualmente mediante una normale siringa oppure tramite un autocampionatore.

Ad ogni tipologia di analisi che si vuole condurre (anioni, cationi o carboidrati), e quindi ad ogni colonna utilizzata, deve essere associato un determinato loop; in base alla dimensione del loop infatti varia il volume del campione iniettato in colonna.

La valvola di iniezione può assumere due posizioni (Figura 2.2): FILL (A) e INJECT (B).

In posizione FILL la soluzione del campione fluisce attraverso il loop al contenitore degli scarti, mentre l'eluente nel frattempo fluisce direttamente alla colonna di separazione.

In posizione INJECT invece l'eluente fluisce nel loop fino alla colonna di separazione.

Se il campione è presente nel loop nel momento in cui la valvola viene invertita, la soluzione campione viene convogliata insieme all'eluente all'interno della colonna e quindi separata.

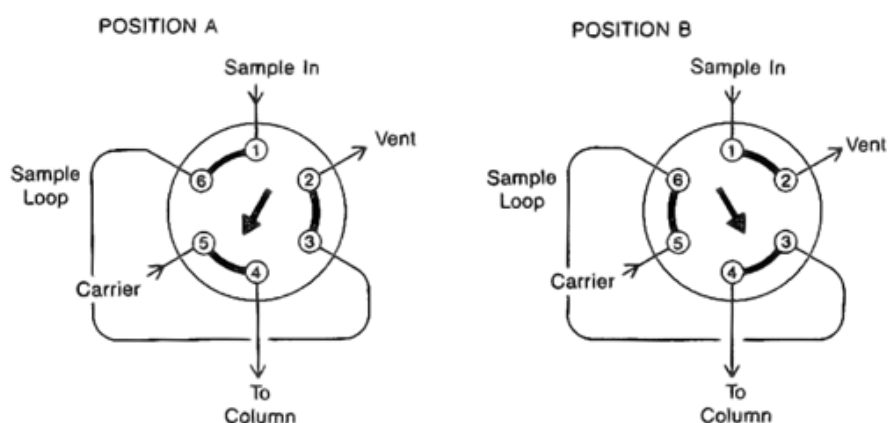


Figura 2.2 Schema della valvola di iniezione, a sinistra in posizione di FILL (A) e a destra in posizione di INJECT (B).

Il filtro e la precolonna presenti nel circuito servono ad evitare eventuali danneggiamenti della colonna analitica, a causa dell'eventuale presenza di solidi sospesi nel solvente. In

particolare, le precolonne eliminano le contaminazioni critiche che potrebbero reagire con il materiale presente nella colonna e inoltre eliminano efficacemente le contaminazioni batteriche.

### **2.2.2 Colonna (fase stazionaria)**

La colonna rappresenta il fulcro di un sistema di cromatografia ionica ed è solitamente preceduta da una precolonna che, come emerso precedentemente, protegge la colonna analitica dalle possibili contaminazioni provenienti dal campione o dall'eluente e quindi prolunga il tempo di vita della colonna analitica senza influenzare le sue capacità di separazione cromatografica.

Le colonne possono essere in acciaio o in plastica, di varie lunghezze e diametri e sono costituite da un substrato, un gruppo spaziale e uno funzionale

La fase stazionaria più comune è costituita da particelle microporose di silice ad elevata purezza, permeabili al solvente e con elevata area superficiale (alcune centinaia di  $m^2/g$ ). Diametri minori del materiale di riempimento della colonna comportano superfici di scambio maggiori e quindi la ridotta dimensione delle particelle costituenti la fase stazionaria fornisce un notevole contributo all'efficienza di separazione della colonna.

La capacità di separazione di una colonna viene determinata in funzione della tipologia di fase stazionaria utilizzata, e varia in proporzione alla quantità di materiale di riempimento utilizzato; ciò significa che cresce all'aumentare della lunghezza e del diametro della colonna.

Nel presente lavoro, la determinazione degli anioni è stata effettuata utilizzando la colonna Metrosep A Supp 5-150/4 (Figura 2.3 e Tabella 2.1), con precolonna Metrosep A Supp 4/5 Guard/4.0.

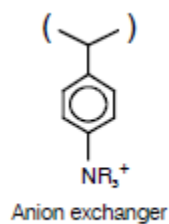


Figura 2.3 Scambiatore anionico contenente gruppo ammonico ( $-NR_3^+$ )

<b>Substrato</b>	Polyvinyl alcohol with quaternary ammonium groups
<b>Dimensioni colonna</b>	150 x 4.0 mm
<b>Materiale corpo colonna</b>	Peek
<b>Flusso standard</b>	0.7 mL/min
<b>Pressione massima</b>	11 MPa
<b>Dimensione particelle</b>	5 $\mu$ m
<b>Range pH</b>	3 - 12
<b>Range Temperatura</b>	20 - 60 °C

Tabella 2.1: Informazioni tecniche colonna anioni Metrosep A Supp 5-150/4.

La determinazione dei cationi è stata effettuata utilizzando la colonna Metrosep C 4-250/4.0 (Figura 2.4 e Tabella 2.2), con precolonna Metrosep C 4 Guard/4.0.

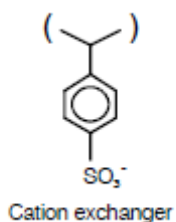


Figura 2.4 Scambiatore cationico contenente gruppo solfonato ( $-SO_3^-$ )

<b>Substrato</b>	Silica gel with carboxyl groups
<b>Dimensioni colonna</b>	250 x 4.0 mm
<b>Materiale corpo colonna</b>	peek
<b>Flusso standard</b>	0.9 mL/min
<b>Pressione massima</b>	20 MPa
<b>Dimensione particelle</b>	5 µm
<b>Range pH</b>	2 - 7
<b>Range Temperatura</b>	20 - 60 °C

Tabella 2.2: Informazioni tecniche colonna cationi Metrosep C 4-250/4.0

Anche a questa colonna viene associata una precolonna (Metrosep C 4 Guard/4.0) con la stessa funzione esposta nel caso precedente.

La determinazione degli zuccheri è stata effettuata utilizzando la colonna Carb 1 - 150/4.0 (Figura 2.5 e Tabella 2.3), con precolonna Metrosep A Supp 15/150.

Questa Colonna è molto stabile in condizioni alcaline e fornisce una rapida separazione di carboidrati, di monosaccaridi e disaccaridi. Si può utilizzare inoltre per l'analisi di polialcoli, oligosaccaridi e amminoacidi.

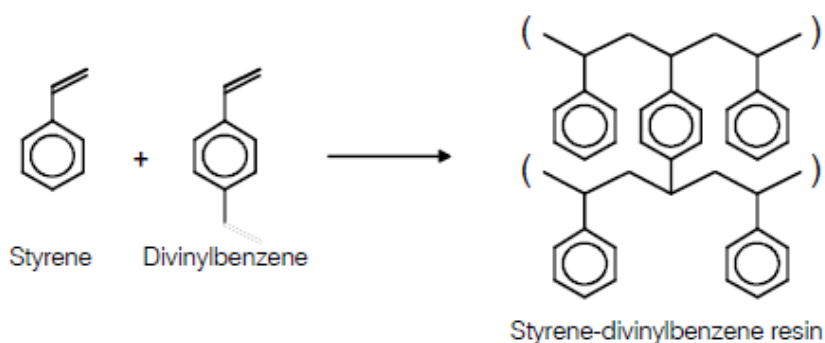


Figura 2.5 Substrato contenuto nella colonna Carb 1 -150/4.0

<b>Substrato</b>	Styrene/divinylbenzene copolymer
<b>Dimensioni colonna</b>	150 x 4.0 mm
<b>Materiale corpo colonna</b>	peek
<b>Flusso standard</b>	1.0 mL/min
<b>Pressione massima</b>	12 MPa
<b>Dimensione particelle</b>	5 µm
<b>Range pH</b>	0 - 14
<b>Range Temperatura</b>	20...50 °C

Tabella 2.3: Informazioni tecniche colonna carboidrati Carb 1 -150/4.0

### 2.2.3 Eluente (fase mobile)

La scelta della fase mobile dipende innanzitutto dal tipo di sostanze che si vogliono separare e dalla fase stazionaria utilizzata; l'eluente infatti deve avere maggiore affinità con il campione, rispetto alla fase stazionaria, perché deve essere in grado di separare gli ioni al suo passaggio in colonna.

E' necessario considerare alcune variabili della fase mobile che interessano la ritenzione di un soluto ionico in una colonna a scambio ionico, come la forza ionica e il pH (Cavalli et al, 2004).

La forza ionica, che può essere ottenuta con l'aiuto di soluzioni tampone come l'acetato di sodio e il borato di sodio, è legata alla concentrazione ed alla carica degli ioni disciolti nell'eluente, influenza significativamente il grado di dissociazione delle sostanze in soluzione e, soprattutto, determina il numero di siti attivi accessibili sulla fase stazionaria. Questa forza rappresenta la misura del numero di contro-ioni presenti nella fase mobile moltiplicata per la sua carica, il quale stabilisce il delicato equilibrio sui siti

attivi dello scambiatore di ioni e permette che il campione venga alternativamente attratto e spostato durante il suo movimento attraverso la colonna.

Se la concentrazione dei contro-ioni nella fase mobile è troppo elevata, i siti attivi sono pochi e poco accessibili, e gli ioni del campione non saranno pertanto ritardati, soprattutto se essi sono elettroliti deboli. Al contrario, se la concentrazione dei contro-ioni è troppo bassa, gli ioni del campione non verranno eluiti dalla colonna.

Il secondo parametro che influenza la ritenzione di un soluto ionico è il pH, in particolare nel caso di scambi anionici o cationici deboli. Il pH dell'eluente è decisivo per la riuscita della separazione.

Una diminuzione del pH, ovvero un aumento della concentrazione di ioni idrogeno, comporta una riduzione della ionizzazione di scambiatori di cationi deboli. Allo stesso modo, un aumento di pH può ridurre la ionizzazione di deboli scambiatori di anioni.

Con scambiatori anionici o cationici forti, oppure quando vengono analizzati campioni altamente ionizzati, le variazioni di pH hanno influenza nulla o limitata sui tempi di ritenzione dei componenti del campione.

Un eluente deve rispondere a determinati requisiti, quali bassa viscosità, immiscibilità con la fase stazionaria, basso costo e facile reperibilità, capacità di solubilizzare il campione, bassa volatilità, compatibilità con il rivelatore, minima tossicità possibile, bassa corrosività ed elevata purezza.

Gli eluenti qui utilizzati nelle analisi cromatografiche sono:

- Anioni: soluzione di  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$  rispettivamente in concentrazione 3.5mM e 1.0mM
- Cationi:  $\text{HNO}_3$  in concentrazione 3.5 mM
- Carboidrati:  $\text{NaOH}$  70 mM

I contenitori destinati allo stoccaggio dell'eluente in ingresso devono essere di materiale inerte e devono avere una capacità tale da assicurare l'esecuzione di un certo numero d'analisi, per questo motivo si utilizzano contenitori in vetro o in plastica inerte (teflon PTFE) .

## 2.2.4 Detector

Per le analisi di Anioni e Cationi il detector è conduttimetrico mentre per l'analisi dei carboidrati si utilizza un detector amperometrico.

Il detector conduttimetrico (Figura 2.6) è costituito da una cella conduttimetrica, all'interno della quale viene applicata una differenza di potenziale tra anodo e catodo e quindi un campo elettrico. Gli ioni migrano all'interno del campo elettrico: gli anioni verso l'anodo e i cationi verso il catodo.

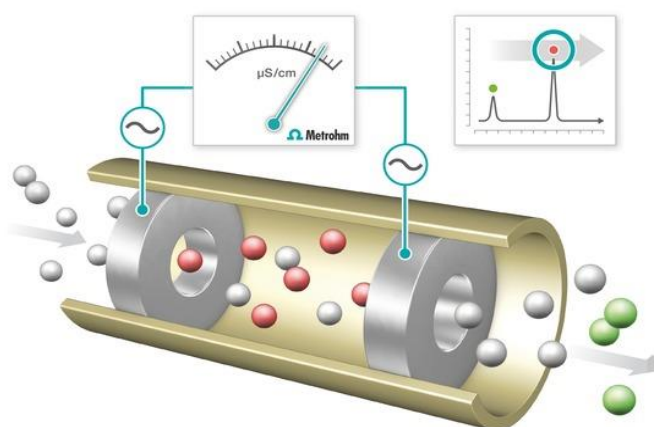


Figura 2.6 Detector conduttimetrico

Il rivelatore misura la resistenza elettrica degli ioni presenti nella soluzione e quindi la loro conducibilità.

La conducibilità è definita come la capacità delle soluzioni elettrolitiche di trasportare corrente a causa della migrazione di ioni in un campo elettrico applicato tra due elettrodi. La relazione tra il voltaggio applicato  $U$  e la corrente  $I$  è data dalle leggi di Ohm:

$$R = \frac{U}{I} \quad [ohm]$$

Dove  $R$  è la resistenza.

Si può definire il reciproco della resistenza ohmica, ovvero la conduttanza  $G$

$$G = \frac{1}{R} \quad [s]$$

La conduttanza di una soluzione elettrolitica dipende dalla superficie dell'elettrodo e dalla distanza tra i due elettrodi ( $l$ ).

La variabile misurata è la conducibilità  $k$ , data dalla relazione:



$$k = G * K_c$$

ovvero dalla seguente sommatoria di tutti gli ioni (anioni e cationi) :

$$\kappa = \sum (\Lambda_i * z_i * c_i)$$

$c_i$  = concentrazione dello ione  $i$  [mol/l]

$\Lambda_i$  = conducibilità equivalente [ S\*cm<sup>2</sup>/mol ]

$z_i$  = carica [ ]

Il rivelatore amperometrico (Figura 2.7), invece, è un misuratore di corrente, costituito da una cella amperometrica, che permette l'analisi di composti elettroattivi che possono essere cioè ossidati o ridotti.

La cella amperometrica è dotata di tre elettrodi: un elettrodo di lavoro (WE), un elettrodo di riferimento (RE) e un elettrodo ausiliario (AE), o controelettrodo, e da una parte elettronica in grado di misurare la corrente o la carica risultante dall'ossidazione o riduzione delle molecole di analita alla superficie dell'elettrodo di lavoro quando è applicato un potenziale adeguato tra WE e RE.

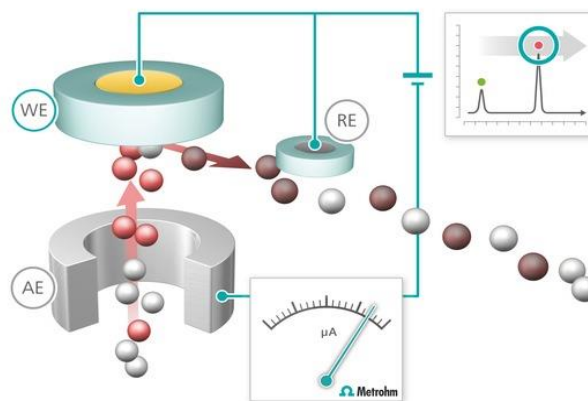


Figura 2.7 Detector Amperometrico

Il processo di riduzione o ossidazione fornisce una quantità di corrente proporzionale alla concentrazione di analita. I composti cedono o acquistano elettroni (cioè si ossidano o riducono) alla superficie di un elettrodo di lavoro.

Viene mantenuto un adeguato potenziale costante tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento, e la corrente, dovuta al passaggio elettronico, viene misurata tra l'elettrodo di lavoro e il controlettrodo ed è proporzionale alla concentrazione di analita nel campione.

La rivelazione amperometrica può essere diretta, applicando un potenziale prefissato e misurando la corrente, oppure pulsata, applicando potenziali diversi in rapida sequenza e misurando la corrente transiente che ne deriva; nello strumento in esame la rivelazione è del primo tipo.

### 2.2.5 Soppressore

Il soppressore è uno scambiatore di ioni di segno opposto rispetto agli analiti ed ha lo scopo di diminuire il segnale di fondo dato dagli ioni contenuti nell'eluente e, insieme, aumentare la rilevabilità degli analiti.

Il soppressore qui utilizzato (Figura 2.8) è costituito da tre unità di soppressione posizionate su un rotore; mentre un'unità opera come soppressore la seconda viene rigenerata con  $H_2SO_4$  e la terza viene risciacquata con acqua. Dopo l'esecuzione di un'analisi il rotore viene ruotato di 120 gradi e la colonna che è appena stata rigenerata e sciacquata viene usata come soppressore.



Figura 2.8 Soppressore di conducibilità.

Questa colonna è situata tra la colonna di separazione ed il detector.

Il principio di soppressione chimica per un'applicazione di cromatografia anionica viene illustrato dallo schema riportato in Figura 2.9, ove l'eluente è  $NaHCO_3$  e l'analita è

rappresentato dall'anione cloro . La soppressione viene eseguita con uno scambiatore cationico fortemente acido, tipo H<sup>+</sup>.

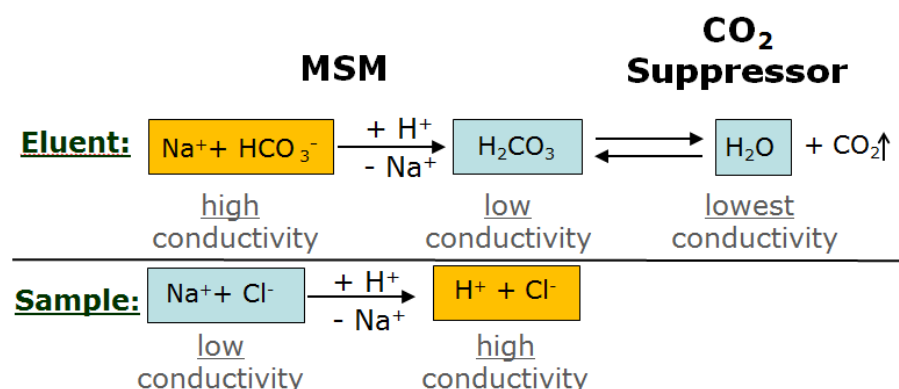


Figura 2.9 Schema di soppressione chimica, in cui l'eluente è NaHCO<sub>3</sub> e l'analita Cl<sup>-</sup>.

Lo schema qui riportato mostra che l'eluente bicarbonato di sodio viene neutralizzato secondo la prima reazione, in cui gli ioni sodio vengono sostituiti da protoni. Questo abbassa drasticamente la conducibilità dell'eluente. L'analita Cl<sup>-</sup> non viene alterato ma il suo controione Na<sup>+</sup> viene sostituito con H<sup>+</sup> che ha una conducibilità equivalente notevolmente maggiore. Poichè il detector registra come segnale la somma delle conducibilità dell'analita e del suo contro-ione, le due reazioni descritte hanno come risultato un chiaro miglioramento della sensibilità. Tutti gli analiti, trasformati in acidi forti (H<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>,...), restituiscono un segnale mentre l'eluente, ora H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> poco dissociato, non viene rivelato.

Uno svantaggio di questa colonna è che il passaggio della soluzione concentrata dell'eluente, ne causa l'esaurimento precoce e quindi dovrà essere rigenerata con soluzioni contenenti H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 2.3 Cromatogramma

Il cromatogramma è il risultato visivo di ogni separazione. Esso descrive l'andamento del segnale del rivelatore in funzione del tempo, a partire dall'istante in cui la miscela viene introdotta nella colonna (t<sub>0</sub>).

Il segnale dovuto al passaggio dell'eluente è costante nel tempo, per cui al passare degli analiti attraverso il detector il segnale aumenta fino a raggiungere un massimo e poi torna alla linea di base. Il segnale completo che viene registrato per ogni sostanza eluita viene chiamato picco cromatografico. Ogni picco del cromatogramma corrisponde a un componente del campione iniettato, ed è contraddistinto da un'abbondanza relativa e da uno specifico valore del tempo di ritenzione ( $t_R$ ), ovvero il tempo che un componente della miscela iniettata impiega a percorrere la colonna, da  $t_0$  all'istante in cui è registrato il massimo del segnale cromatografico. L'area totale sottesa ai picchi è proporzionale alla quantità di ogni singolo componente separato e viene quindi utilizzata come parametro nelle analisi quantitative.

Il tempo di ritenzione di ogni molecola è un valore relativo, che dipende dal tipo di fase stazionaria, dalla lunghezza della colonna e dalla fase mobile. Utilizzando lo stesso sistema cromatografico nelle stesse condizioni di analisi, il tempo di ritenzione rimane una caratteristica costante e fondamentale per l'identificazione di ogni molecola della miscela.

Oltre al tempo di ritenzione  $t_R$  si possono definire altri parametri che caratterizzano i picchi cromatografici (Figura 2.10):

- $h$  altezza del picco: distanza tra il punto più alto del picco e la tangente alla linea di base
- $t_0$  tempo morto: tempo necessario alla fase mobile per fluire all'interno della sistema di separazione
- $t'_R$  tempo di ritenzione netto = tempo di ritenzione  $t_R$  – tempo morto  $t_0$
- $s_t$  deviazione standard
  
- $w_{0.5}$  ampiezza in corrispondenza del 50% di altezza del picco =  $2.354 s_t$
- $w_b$  ampiezza del picco alla base =  $4 s_t$

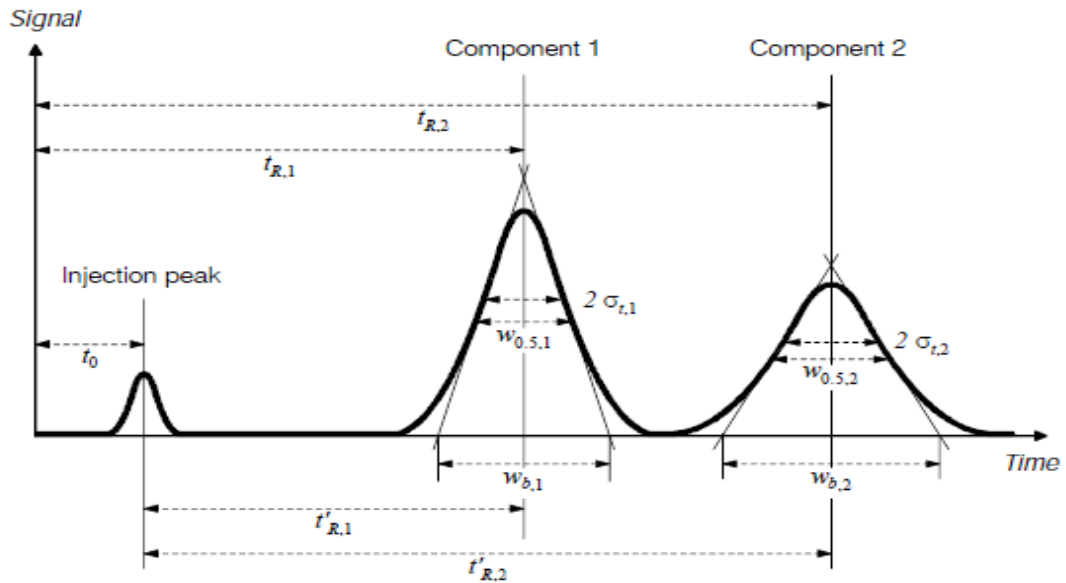


Figura 2.10 Esempio di cromatogramma con riportati i parametri caratterizzanti i picchi cromatografici.

I parametri precedentemente elencati sono utili per la definizione di ulteriori parametri usualmente utilizzati per descrivere analiticamente le separazioni cromatografiche (Metrohm Monograph). Ad esempio, il fattore di capacità è calcolato con la seguente equazione:

$$k' = \frac{t'_R}{t_0} = \frac{(t_R - t_0)}{t_0} = \frac{t_R}{t_0} - 1$$

Bassi valori di questo fattore indicano che gli ioni corrispondenti sono eluiti vicino al picco di iniezione (picco in corrispondenza di  $t_0$ ) e che la separazione di conseguenza è limitata. Valori ottimali sono compresi tra 1 e 5, mentre valori più elevati comportano sensibilità del rivelatore più bassa e lunghi tempi di analisi.

Il fattore di selettività rappresenta l'efficienza di separazione di un sistema cromatografico ed è definito come il rapporto tra i fattori di capacità di due picchi

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{t_{R,2} - t_0}{t_{R,1} - t_0} \quad (k'_2 > k'_1)$$

Il numero di piatti teorici è una misura quantitativa dell'efficienza di un sistema di separazione.

Un piatto teorico è definito come quella zona del sistema di separazione all'interno della quale si stabilisce un equilibrio termodinamico tra la concentrazione di un componente nella fase stazionaria e nella fase mobile.

Tale parametro viene generalmente valutato sia mediante la comune espressione:

$$N = \left( \frac{t_R}{\sigma_t} \right)^2 = 5.54 \left( \frac{t_R}{w_{0.5}} \right)^2 = 16 \left( \frac{t_R}{w_b} \right)^2$$

La misura della qualità della separazione tra due picchi vicini effettivamente riscontrata è la risoluzione R. Essa è funzione non solo della differenza dei tempi di ritenzione ma anche delle ampiezze dei due picchi. Si può calcolare tramite la seguente formula:

$$R = \frac{2(t_{R,2} - t_{R,1})}{w_{b,1} + w_{b,2}}$$

Che si può riscrivere come:

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \times \frac{k_2'}{1 + k_2'}$$

Se le ampiezze alla base dei due picchi sono approssimativamente le stesse, la risoluzione R rappresenta il numero di volte che l'ampiezza del picco  $w_b$  può ripetersi all'interno della distanza tra le sommità dei picchi.

Per analisi quantitative sono desiderabili valori di R superiori a 1.5; per valori più alti si rischia di avere tempi di analisi troppo lunghi.

Come si denota nella seconda espressione, la risoluzione R dipende anche dal fattore di capacità della sostanza eluita più tardi ( $k_2'$ ), dalla selettività  $\alpha$  e dal numero di piatti teorici N della colonna.

Per incrementare la risoluzione si va ad agire proprio su questi tre ultimi parametri, avendo a disposizione tre possibilità:

1. Alterare i valori di  $k'$ :

I fattori di capacità dei singoli componenti dipendono principalmente dalla forza eluente della fase mobile, di conseguenza cambiando la concentrazione e la forza ionica dell'eluente si modificano anche i valori di  $k'$ .

Tuttavia anche la capacità della colonna e anche del rivelatore sono fattori limitanti di cui bisogna tenere conto.

2. Incrementare il numero di piatti teorici  $N$ :

All' aumentare del numero di piatti teorici, si ha un miglioramento della risoluzione seguito però da un incremento dei tempi di ritenzione e quindi anche dei tempi di analisi.

L'aumento del numero di piatti si ottiene dall'aumento dell'efficienza e della lunghezza della colonna.

3. Incrementare la selettività  $\alpha$ :

Questa è la più efficace tra le opzioni per incrementare la risoluzione. Ciò è ottenibile tramite l'utilizzo di una colonna differente meglio adatto al problema di separazione o in alternativa cambiando la composizione dell'eluente.

### 3. PROTOCOLLO

La direttiva europea di qualità dell'aria 2008/50/EC richiede la misura delle concentrazioni di  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  nel  $\text{PM}_{2.5}$  in ambienti di rural background. Il CEN Technical Report fornisce una descrizione della metodica da seguire per misurare un gruppo specifico di anioni e cationi nel  $\text{PM}_{2.5}$ .

La norma descrive un metodo per la determinazione della massa di ioni solubili presenti sui filtri usati per campionare aria ambiente che comprende il campionamento di anioni e cationi come parte della fase particolata di  $\text{PM}_{2.5}$ , l'estrazione ed analisi dei campioni tramite cromatografia ionica. Esso non è un metodo che si può applicare solo ai siti rurali ma risulta ugualmente applicabile a tutte le tipologie di siti.

Questo metodo è diviso in due parti principali: il campionamento svolto in campo e la procedura analitica condotta in laboratorio.

Il lavoro svolto riguarda la parte di analisi in laboratorio, il metodo è stato applicato nella pratica e adattato ove necessario.

Una prima fase del lavoro è stata dedicata alla stesura di un protocollo che descriva la metodica da seguire per ottenere come output le concentrazioni delle specie di interesse in fase particolato.

Tale protocollo descrive innanzitutto quali soluzioni (eluenti e rigeneranti) devono essere utilizzate, le rispettive concentrazioni e le procedure di preparazione delle stesse; descrive anche le procedure di calibrazione, ovvero la scelta delle concentrazioni e la preparazione degli standard, la taratura dello strumento. Infine viene descritto il procedimento per la preparazione dei campioni e per l'utilizzo e il trattamento dei dati grezzi forniti dallo strumento.

Sono state fatte prove con lo scopo di definire la metodologia che ottimizzi il funzionamento dello strumento nella sua totalità, in particolare agendo sulla procedura di preparazione dei campioni, per ridurre sia gli sprechi di materiale utilizzato, che le perdite di campione passando da un contenitore all'altro.



### 3.1 Protocollo Anioni

Si procede per prima cosa con la preparazione dell'eluente e della soluzione rigenerante da introdurre nel soppressore.

L'eluente da utilizzare nell'analisi della componente anionica è una soluzione di due sali,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaHCO}_3$ , rispettivamente in concentrazione 3.5mM e 1.0mM. I sali utilizzati nella preparazione dell'eluente devono essere puri in modo da evitare l'interferenza di eventuali contaminazioni con il risultato dell'analisi cromatografica.

Noti i pesi molecolari dei due sali e la molarità voluta, si ricavano le quantità da diluire in 2 litri di acqua milliQ.

$\text{NaHCO}_3$ :  $(0.001 \text{ mol/l} * \text{PM}) * 2 \text{ l} = (0.001 \text{ mol/l} * 84 \text{ g/mol}) * 2 \text{ l} = 0.084 \text{ g/l} * 2 \text{ l} = 0.168 \text{ g}$

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ :  $(0.0035 \text{ mol/l} * \text{PM}) * 2 \text{ l} = (0.0035 \text{ mol/l} * 106 \text{ g/mol}) * 2 \text{ l} = 0.371 \text{ g/l} * 2 \text{ l} = 0.742 \text{ g}$

la miscela preparata viene così posta su un agitatore magnetico per 20 minuti, in modo tale da garantire la diluizione ottimale dei due sali e, contemporaneamente, degasata tramite pompa a vuoto.

L'acido necessario al soppressore,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , deve essere a concentrazione 70mM. Per ottenere una soluzione di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 70 mM partendo da  $\text{H}_2\text{SO}_4$  puro al 96% bisogna definire innanzitutto il volume di acido da diluire in acqua milliQ tramite la formula:

$$v = \frac{PM \times M \times V}{c\% \times \rho \times 10}$$

Dove:

PM è il peso molecolare dell'acido

M è la concentrazione che si vuole ottenere in termini di molarità

V è il volume finale

c% è la concentrazione percentuale dell'acido puro

$\rho$  è la densità dello stesso.

Applicando la formula, il volume di acido da diluire in acqua milliQ per ottenere un litro di soluzione ausiliaria risulta essere 3.89 ml/L, ovvero in termini di massa equivale 7.15 g.

Per ottenere una maggiore precisione la preparazione è avvenuta per pesata.

La calibrazione avviene utilizzando una serie di standard a vari livelli di concentrazione scelti in intervalli adeguati al tipo di campione in esame, preparati per diluizione dalle soluzioni madre.

A seguito di diverse prove, si è stabilito di preparare standard multi componente, in cui le concentrazioni dei singoli ioni siano le stesse.

Le soluzioni madre utilizzate sono:

Cl	1000 ppm
Br	1000 ppm
NO <sub>3</sub>	4429,5 ppm
SO <sub>4</sub>	1000 ppm

La diluizione delle soluzioni madre si definisce secondo la formula:

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

Dove:  $C_i$  = concentrazione iniziale

$V_i$  = volume iniziale

$C_f$  = concentrazione finale

$V_f$  = volume finale

Nel caso in cui le concentrazioni delle soluzioni madre siano elevate conviene preparare una soluzione a concentrazione intermedia.

Tale soluzione (soluzione A) può avere concentrazioni che vanno da 20 a 100 ppm.

La scelta è dettata dalla comodità di preparazione degli standard, ovvero se la concentrazione nominale da ottenere è molto bassa si deve prelevare dalla soluzione di partenza un volume trascurabile.

A parità di volume finale  $V_f$ , al variare della concentrazione finale  $C_f$  varia anche il volume da prelevare  $V_i$ . Concentrazioni molto basse comportano volumi da prelevare molto bassi, quasi trascurabili, e tale operazione risulta complessa.

$$V_i = (C_f \cdot V_f) / C_i$$

A partire dalla soluzione A si preparano gli standard:

Stabilite concentrazioni nominali e volumi di diluizione, applicando la formula precedentemente riportata, si ottiene il volume di soluzione madre da prelevare.

Tramite bilancia e pipette tarate, si misurano tali volumi pesando la soluzione, la quale si assume avere densità unitaria (g=ml). Una volta raggiunto il peso voluto si diluisce la soluzione con acqua milliQ fino ad arrivare a un volume prefissato che può variare a discrezione dell'operatore in base alle esigenze specifiche. Dai risultati della pesatura si ricalcolano le concentrazioni effettive.

Si impostano le condizioni operative sul software e si avvia lo strumento, dopo aver impostato l'ordine di uscita dei vari ioni, noto da letteratura, ognuno corrispondente al suo tempo di ritenzione.

Le rette di calibrazione si costruiscono correlando le aree dei picchi cromatografici con le concentrazioni note.

La calibrazione va fatta periodicamente, e in ogni corsa è opportuno effettuare alcuni controlli per verificare che la calibrazione sia ancora valida.

Nella figura seguente (Figura 3.1) si osservano le rette di calibrazione degli anioni appartenenti alla taratura del dicembre 2013. Le concentrazioni nominali degli standard sono di: 0.1, 0.25, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2.5 ppm.

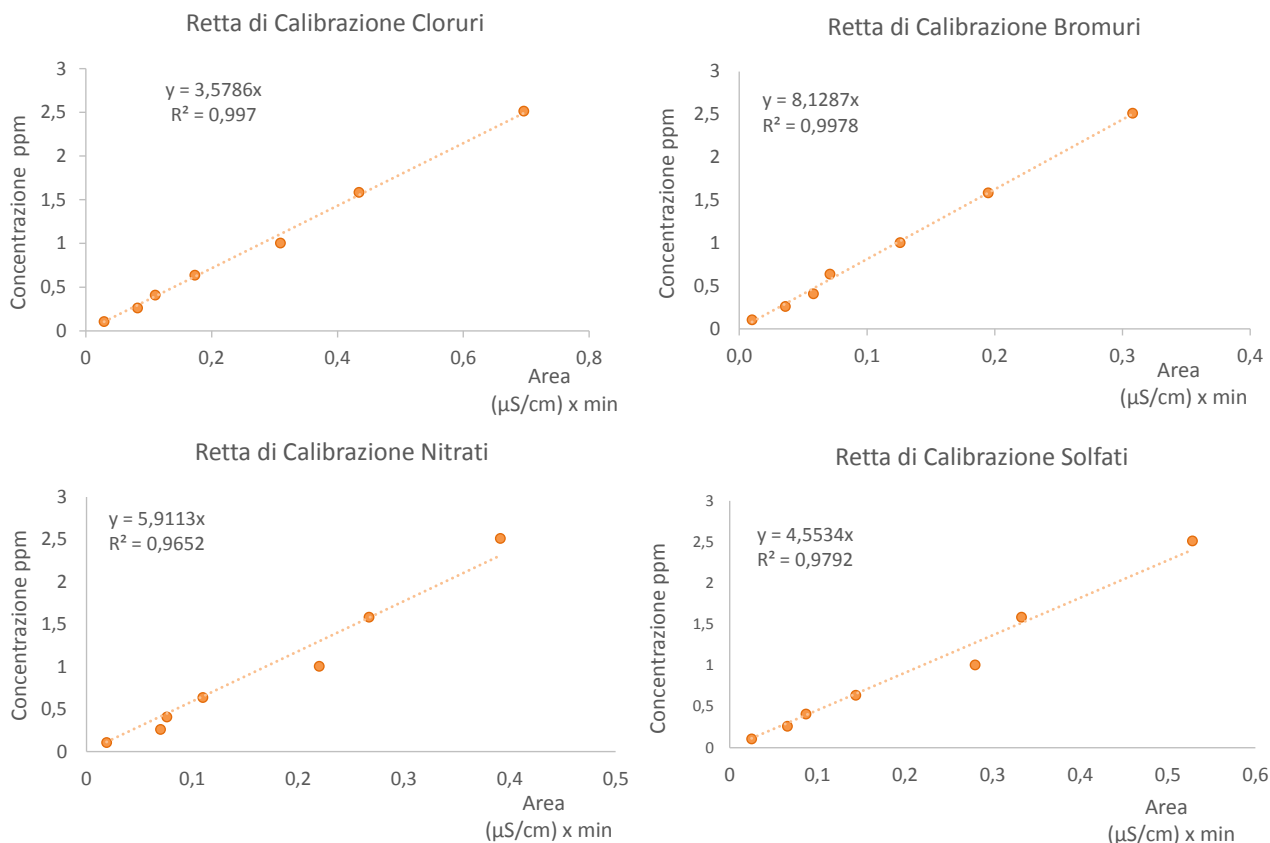


Figura 3.1 Rette di Calibrazione degli anioni (dic. 2013)

### 3.2 Protocollo Cationi

La fase mobile nel caso di analisi cationica è costituita da acido nitrico  $\text{HNO}_3$ .

Secondo indicazioni tecniche fornite da letteratura, l'eluente deve riportare concentrazioni che vanno da 2.5 a 5 mM. Si è scelto in primo luogo di utilizzare una concentrazione di 4 mM ma, dalle analisi condotte a tale concentrazione, essa si è rivelata essere troppo elevata: i picchi di sodio e ammonio non sono risultati definiti e del tutto separati tra loro.

Questo è dovuto al fatto che al variare della concentrazione dell'eluente variano anche le interazioni che regolano il fenomeno di separazione all'interno della colonna. Ad esempio sodio e ammonio sono risultati sovrapposti in quanto a tale concentrazione l'ammonio viene trattenuto per un tempo inferiore all'interno della colonna ed eluito velocemente, e quindi il suo tempo di ritenzione diminuisce andando ad uguagliare quello del sodio.

L'eluente è stato dunque ripreparato con una concentrazione di 3.5 mM, comportando un evidente miglioramento nella separazione dei picchi.

Per ottenere una soluzione di HNO<sub>3</sub> a 3.5 mM partendo da HNO<sub>3</sub> puro al 69% bisogna definire innanzitutto il volume di acido da diluire in acqua milliQ tramite la formula:

$$v = \frac{PM \times M \times V}{c\% \times \rho \times 10}$$

Dove: PM è il peso molecolare dell'acido

M è la concentrazione che si vuole ottenere in termini di molarità

V è il volume finale

c% è la concentrazione percentuale dell'acido puro

ρ è la densità dello stesso.

Applicando la formula, il volume di acido da diluire in acqua milliQ per ottenere un litro di eluente risulta essere 0.235 ml, ovvero 0.47 ml in 2l di acqua MilliQ

Nota la densità dell'acido HNO<sub>3</sub> (ρ<sub>69%</sub> = 1.42 g/ml) e calcolato il volume da diluire, tale valore può essere espresso in massa e quindi pesato: m = 0.47 ml \* 1.42 g/ml = 0.6674 g di HNO<sub>3</sub> al 69%.

In seguito come per l'eluente per gli anioni il recipiente contenente la miscela appena preparata viene posto sull'agitatore e infine degasato.

Il procedimento di preparazione degli standard è il medesimo illustrato nel paragrafo precedente in riferimento agli standard degli anioni.

Le soluzioni madre di ogni catione sono a concentrazione di 1000 ppm e il volume da prelevare da esse per la preparazione degli standard si ottiene dalla formula:

$$V_i = (C_f \cdot V_f) / C_i$$

In figura 3.2 sono riportati degli esempi di rette di calibrazione, appartenenti alla taratura del dicembre 2013.

Per tale calibrazione sono stati preparati standard a concentrazioni nominali di 0.1, 0.5, 1, 2, 2.5 e 5 ppm.

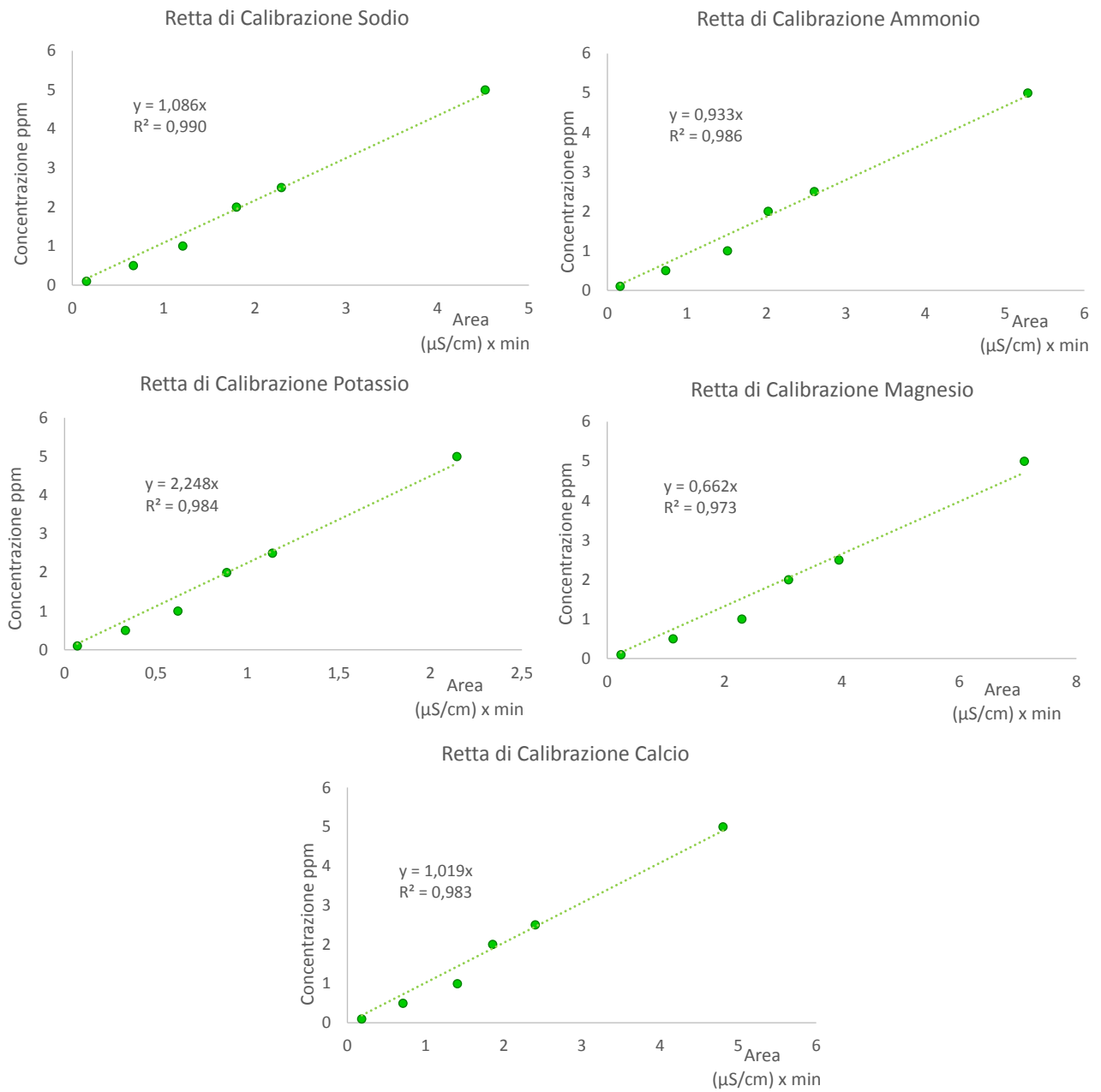


Figura 3.2 Rette di Calibrazione dei cationi (dic. 2013)

### 3.3 Protocollo Carboidrati (Levoglucosano)

L'eluente utilizzato nelle analisi di levoglucosano è NaOH ad una concentrazione di 70 mM.

La preparazione dell'eluente avviene con la stessa metodica illustrata per l'acido nitrico nell'analisi cationica, ovvero, applicando la formula riportata in seguito, si calcola il volume di soda caustica pura da diluire per ottenere un eluente alla concentrazione desiderata di 70mM.

$$v = \frac{PM \times M \times V}{c\% \times \rho \times 10}$$

Prelevato tale volume, 3.5 ml per litro, si aggiunge acqua milliQ fino a raggiungere il volume voluto. Anche in questo caso l'eluente va poi posto sull'agitatore e degasato.

Dal momento che la soda caustica in acqua è poco stabile, conviene che all'inizio di ogni corsa l'eluente sia fresco per evitare malfunzionamenti e interferenze nel segnale in uscita dallo strumento.

È stata definita la procedura di preparazione di standard monocomponente in quanto all'inizio del presente lavoro, pur essendo possibile la quantificazione simultanea di diversi zuccheri anidri, l'attenzione è stata rivolta unicamente al levoglucosano.

Dalla soluzione madre a 1000 ppm sono stati preparati 10 standard utilizzando la seguente formula, già citata per le altre analisi.

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

Correlando le concentrazioni nominali degli standard con le aree dei picchi nei cromatogrammi si ottiene il coefficiente della retta di calibrazione, da utilizzare nell'elaborazione dei risultati riferiti ai campioni.

In figura 3.3 è riportata la retta di calibrazione degli standard di Levoglucosano preparati il 24/03/2014 ed analizzati in data 09/04/2014, ricavata dai valori in tabella 3.3

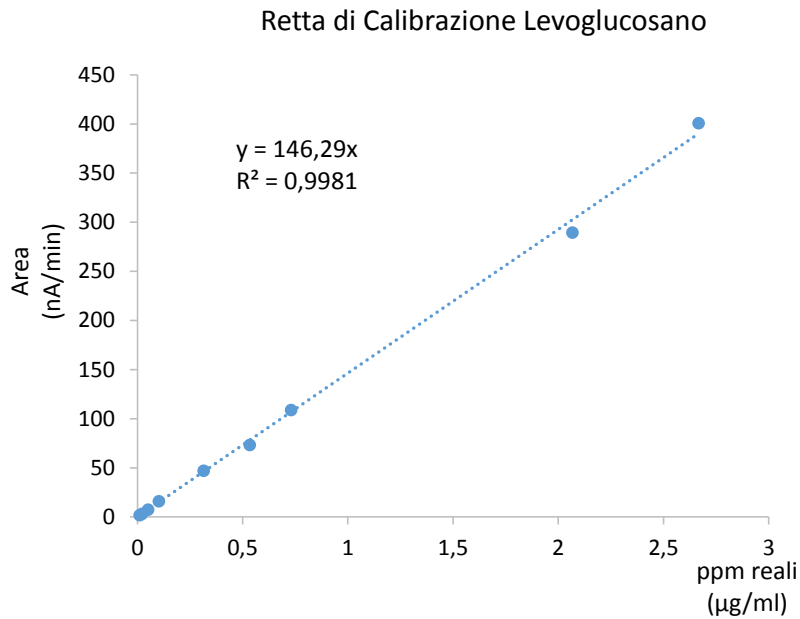


Figura 3.3 Retta di Calibrazione Levoglucosano del 09/04/2014

	Area nA/min	ppm reali µg/ml
<b>Standard 1</b>	1,68	0,01
<b>Standard 2</b>	2,91	0,02
<b>Standard 3</b>	7,37	0,05
<b>Standard 4</b>	15,75	0,10
<b>Standard 5</b>	46,89	0,31
<b>Standard 6</b>	73,28	0,53
<b>Standard 7</b>	108,65	0,73
<b>Standard 8</b>	289,31	2,07
<b>Standard 9</b>	400,59	2,67

Tabella 3.1 Valori delle aree e dei corrispondente ppm degli standard di Levoglucosano analizzati il 09/04/2014



### **3.4 Analisi**

La procedura da seguire per la preparazione dei campioni e per l'analisi è unica e viene dunque esposta senza fare distinzioni tra anioni, cationi e levoglucosano.

#### **3.4.1 Procedura di preparazione dei campioni**

Per l'estrazione della componente solubile di un filtro è possibile utilizzare il filtro intero oppure selezionarne una parte che sia rappresentativa di tutto il filtro.

Utilizzando un dispositivo tagliente si possono ottenere punch di varie forme e misure. Il filtro, o quanto selezionato, viene poi posto in una provetta, la quale viene riempita con un determinato volume di acqua milliQ, generalmente 15 ml.

Le provette di estrazione devono essere esposte in un bagno ad ultrasuoni per almeno 30 minuti in modo da ottenere una completa estrazione.

Durante il periodo di analisi ci si è resi conto che in alcuni casi, soprattutto in presenza di filtri più sporchi, 30 minuti non risultavano sufficienti alla solubilizzazione dei composti e dunque si è deciso di aumentare il tempo di esposizione al bagno ad ultrasuoni ad un'ora.

Dopo la solubilizzazione, i campioni in soluzione vengono filtrati direttamente nei vials dell'autocampionatore, tramite cartucce filtranti per siringa con luci di 0.45 o 0.2  $\mu\text{m}$  in modo da rimuovere eventuali particelle solide presenti nella soluzione che potrebbero danneggiare il funzionamento dello strumento.

#### **3.4.2 Procedura di analisi**

Preparati i campioni, essi vengono posti sull'autocampionatore collegato allo strumento. In ogni corsa di analisi è importante posizionare oltre ai campioni anche alcuni standard, vials contenenti acqua ultrapura e campioni di bianchi, ovvero di matrici su cui è stato effettuato il campionamento.

L'acqua va analizzata sia perché ne venga controllata la qualità, sia per risciacquare le parti dello strumento interessate dal passaggio dei campioni come i tubi, la colonna e il

detector. Questo procedimento è utile nel caso di campioni molto contaminati che potrebbero sporcare lo strumento e quindi compromettere le analisi successive.

I bianchi di laboratorio sono filtri mai esposti all'aria ambiente e quindi non soggetti a contaminazione durante le procedure di pesata e di trasporto a campo, che subiscono il medesimo processo analitico dei campioni. L'analisi dei filtri bianchi permette di verificare la qualità dei filtri utilizzati nei campionamenti e di riconoscere le impurezze proprie delle matrici filtranti.

Nel caso si utilizzino filtri in fibra di quarzo, occorre tenere conto del fatto che tali filtri hanno una composizione non completamente costante tra i diversi lotti di produzione, pertanto è opportuno effettuare l'analisi di un certo numero di filtri bianchi per ogni lotto di filtri utilizzato.

Completate le analisi, dai cromatogrammi si estraggono i valori delle aree dei singoli picchi e si calcolano le rispettive concentrazioni espresse in ppm utilizzando i coefficienti angolari ottenuti delle rette di regressione degli standard. Si moltiplicano quindi i valori in ppm per il volume del campione ( $V_s$ ), per il rapporto tra l'area totale del filtro ( $A_f$ ) e l'area effettivamente estratta ( $A_e$ ) e si divide il tutto per il volume campionato ( $V_c$ ). In questo modo si ottengono le concentrazioni espresse in termini di  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

$$C \left( \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right) = \text{ppm} \cdot V_s \cdot \frac{A_f}{A_e} \cdot \frac{1}{V_c}$$

Ai dati grezzi ottenuti per i campioni reali va sottratto il valore del bianco, in modo da ottenere per ogni specie le concentrazioni effettive in aria ambiente.

Di seguito (Figura 3.4) sono riportati degli esempi di cromatogrammi forniti dallo strumento.

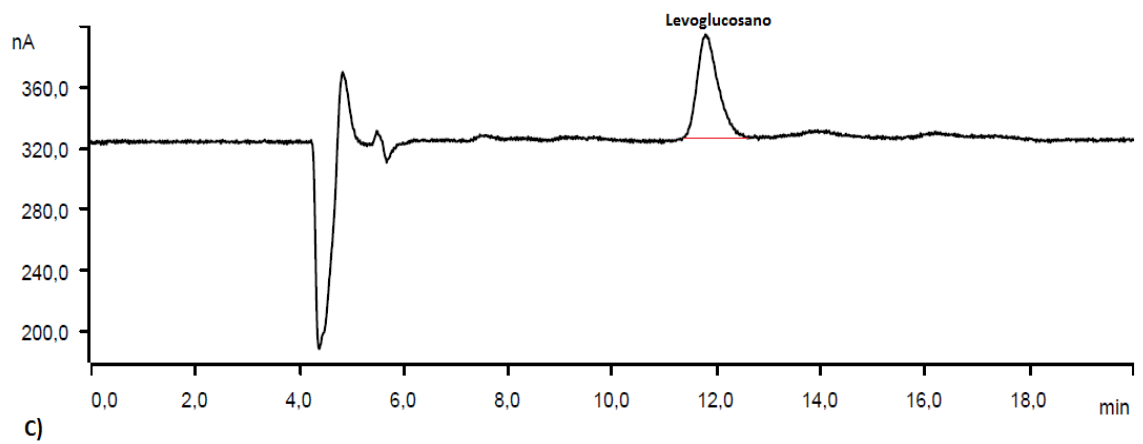
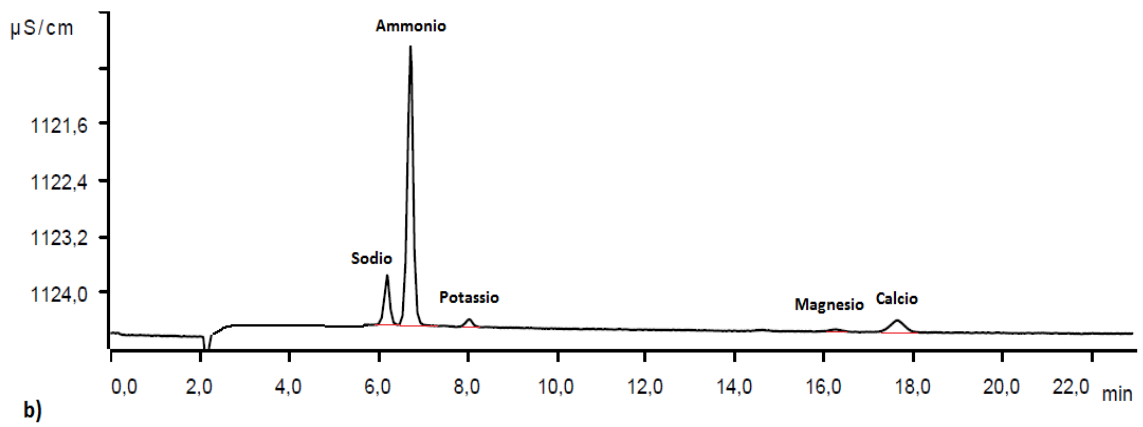
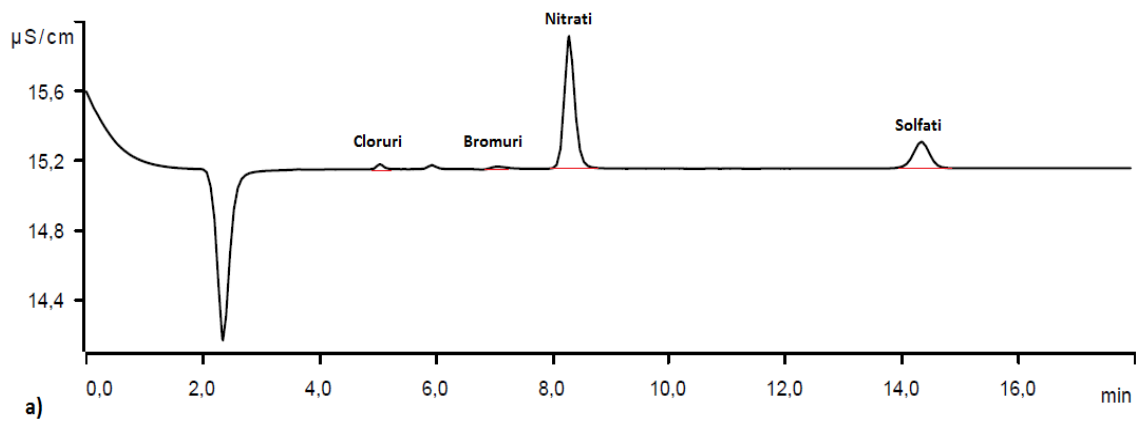


Figura 3.4 Esempi di cromatogrammi: a) anioni, b) cationi, c) levoglucosano

## 4. RISULTATI E DISCUSSIONE

Utilizzando la metodica messa a punto, esposta nei paragrafi precedenti, sono stati analizzati in cromatografia ionica 445 campioni appartenenti a diverse campagne di monitoraggio, condotte da Arpa Lombardia. Fra i numerosi dati ricavati sperimentalmente, si è scelto di riportare ed elaborare i campioni relativi a tre specifiche campagne svolte in siti con caratteristiche diverse tra loro.

L'approccio seguito non è stato quello di riportare e commentare i dati analitici applicando uno schema comune per i tre casi di studio, ma piuttosto di mostrare tre esempi di applicazioni differenti che sono possibili a partire dai dati ricavati in cromatografia ionica, andando ad indagare aspetti legati alle particolarità di ogni sito.

Le campagne di misura e i relativi aspetti considerati sono:

- La campagna di Samolaco, interessante dal punto di vista della combustione di biomassa, tuttora una significativa fonte di riscaldamento domestico, sulla quale si sono concentrate le elaborazioni.
- Un periodo invernale del supersito di Milano Pascal, volto alla caratterizzazione e al confronto fra le diverse granulometrie (PM1, PM2.5 e PM10).
- Le campagne relative a due siti della stessa città (Milano) con differente classificazione, ovvero Milano Senato, sulla circonvallazione dei Bastioni, sito influenzato dal traffico veicolare (TU), e Milano Pascal, sito di background urbano (UB), i cui dati sono serviti per elaborare un confronto tra le componenti del particolato nelle due tipologie di siti.

#### **4.1 Individuazione della sorgente Biomass Burning: la campagna di Samolaco**

Nella primavera dello scorso anno (20 marzo – 11 maggio 2013) è stata effettuata una campagna per il monitoraggio del PM10 a Samolaco, un comune di circa 3000 abitanti, situato in Provincia di Sondrio, a nord del lago di Novate Mezzola, nel fondo valle della Valtellina, ad un'altitudine di 236 m.s.l.m.

Utilizzando un campionatore sequenziale sono stati raccolti campioni giornalieri di PM10 da avviare all'analisi chimica; per motivi contingenti non sono stati disponibili i campioni relativi ai periodi che vanno dal 27 marzo al 4 aprile e dal 7 al 9 aprile.

##### **4.1.1 Caratteristiche del sito**

Per quanto riguarda l'economia della zona, le attività agricole e l'allevamento hanno un ruolo rilevante. Anche il settore secondario è ben sviluppato, specialmente quello relativo alle lavorazioni per il comparto edile: legname, prodotti in calcestruzzo, cemento e metallo.

Nel territorio comunale sono inoltre presenti diverse cave di materiali lapidei.

Indicazioni sul ruolo delle diverse sorgenti emmissive sul territorio comunale di Samolaco possono essere ricavate dall'inventario regionale delle emissioni, INEMAR (Inventario Emissioni Aria), nella sua versione più recente, riferita all'anno 2010 - public review.

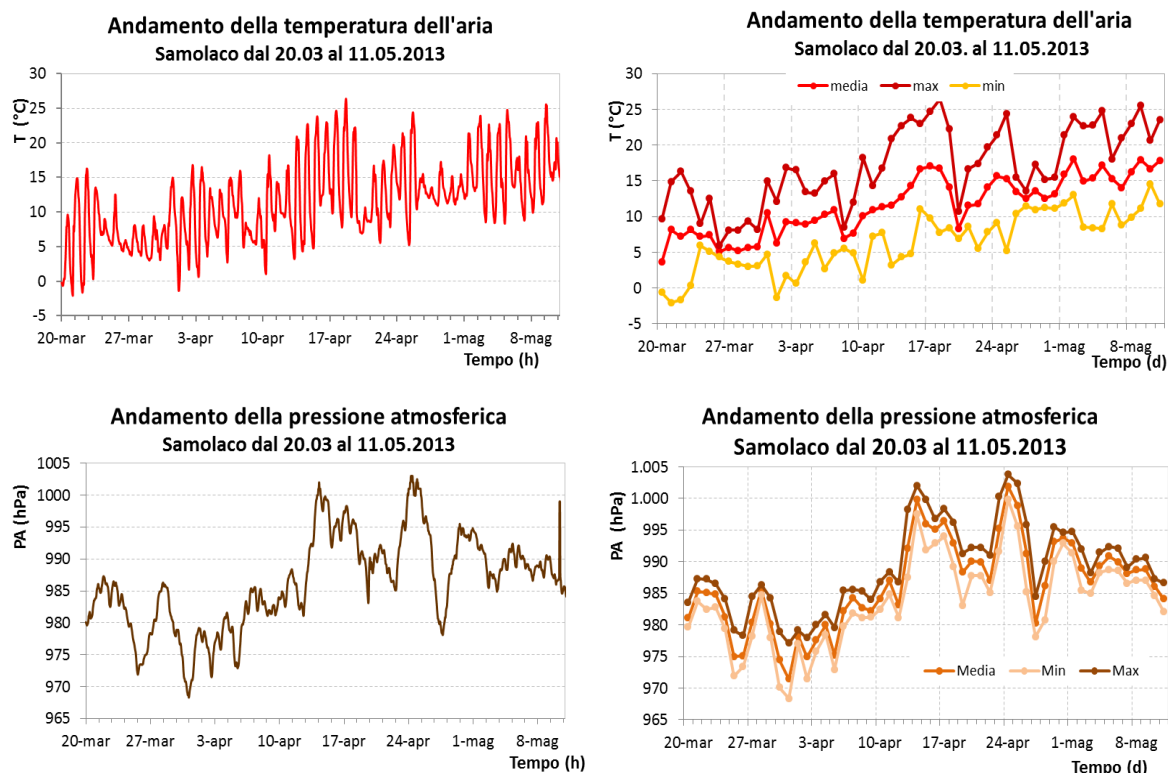
In particolare, con riferimento al PM10, secondo i dati INEMAR 2010 la principale fonte emissiva a Samolaco è la combustione non-industriale, ovvero il riscaldamento domestico e le combustioni all'aperto, che, con 11 t/anno, determinano il 53% delle emissioni totali. Relativamente a questa sorgente, la quasi totalità delle emissioni è legata all'uso della biomassa (legna e pellet).

Un'altra fonte rilevante è l'agricoltura (stoccaggio dei mangimi, lavorazione dei terreni, mantenimento delle stalle e degli allevamenti) con un'emissione annua di 7 t/anno, pari a circa il 35% del totale di PM10. Il trasporto su strada incide in modo meno rilevante, con 2.1 t/anno, che rappresentano il 10% delle emissioni totali, delle quali più della metà (1.21 t/anno) deriva dal risollevarimento. Tale entità del risollevarimento è giustificabile considerate le specifiche attività industriali della zona, che comportano un'abbondanza di polveri depositate sulle strade e quindi risollevaribili.

### 4.1.2 Analisi Meteorologica

Poiché i livelli di concentrazione degli inquinanti atmosferici in un sito dipendono non solo dalla quantità e dalle modalità di emissione degli inquinanti stessi nell'area ma anche dalle condizioni meteorologiche che influiscono sia sulla loro dispersione che sul loro accumulo, oltre che sulla formazione di sostanze secondarie nell'atmosfera stessa, prima di presentare i risultati analitici e le relative elaborazioni, si propone una breve valutazione dei parametri meteorologici.

La prima metà della campagna (20 marzo – 15 aprile) è stata caratterizzata da un clima variabile e fresco, con precipitazioni nevose a causa delle basse temperature e giornate primaverili con cielo sereno e temperature fino a 18°C di massima. La seconda metà della campagna (16 aprile – 11 maggio) è stata invece caratterizzata da condizioni primaverili di clima mite ma piovoso; responsabile di questa instabilità è stato un flusso perturbato sudoccidentale legato ad un periodo di bassa pressione. Nella Figura 4.1 si riportano gli andamenti orari e giornalieri dei principali parametri meteorologici: temperatura dell'aria, pressione atmosferica, umidità relativa e velocità del vento.



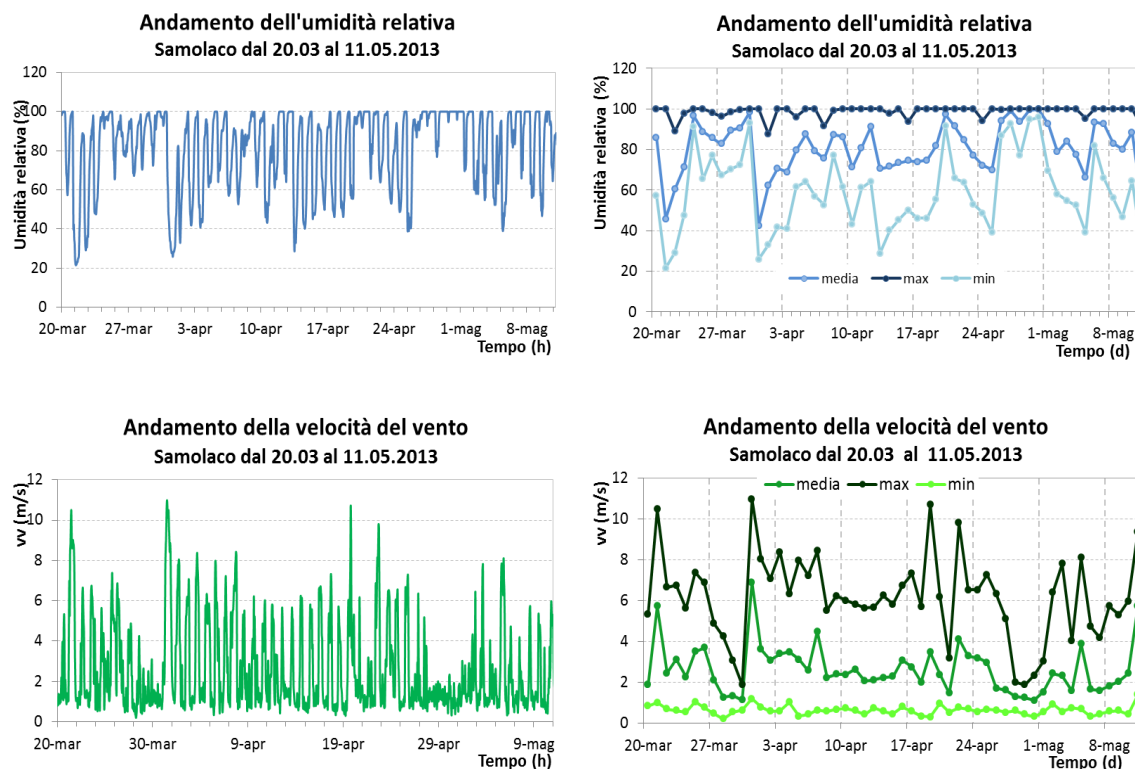


Figura 4.1 Andamenti orari e giornalieri (max, min, medi) di temperatura e pressione, umidità relativa e velocità del vento a Samolaco (SO) dal 20.03 al 11.05.2013.

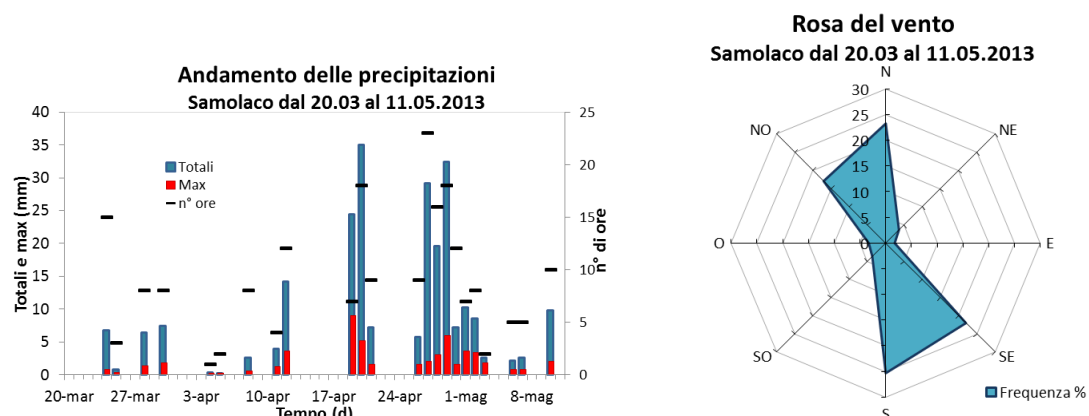


Figura 4.2 Andamento delle precipitazioni e rosa del vento a Samolaco (SO) dal 20.03 al 11.05.2013

Nel grafico relativo alle precipitazioni, riportato in figura 4.2, si nota come gli eventi caratterizzati da cumulata giornaliera rilevante siano di tipo debole e abbondante, ovvero di lieve intensità, ma prolungati nel tempo, escluso il giorno 19 aprile durante il quale le piogge sono state moderate, con intensità di 3.5 mm/h e massima oraria di 9 mm in corrispondenza delle 19.00.

Dalla rosa dei venti si può osservare come le direzioni del vento prevalenti siano N-NO e S-E.

### Andamento delle precipitazioni e del PM10 Samolaco dal 20.03 al 11.05.2013

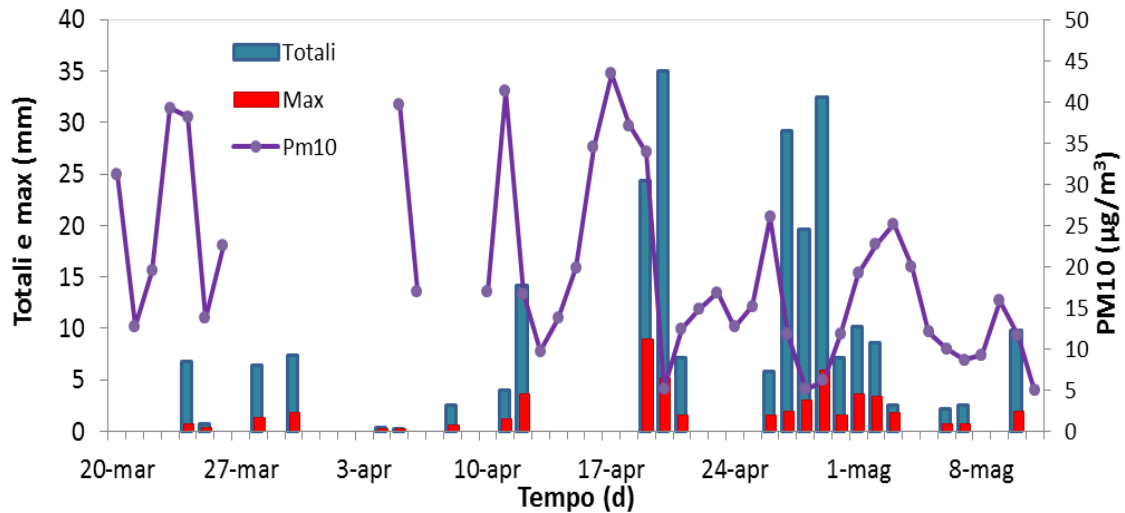


Figura 4.3 Andamento delle concentrazioni medie giornaliere di PM10 e delle precipitazioni (cumulate giornaliere e massime orarie) a Samolaco dal 20.03 al 11.05.2013

Sovrapponendo il grafico dell'andamento del PM10 con quello relativo alle precipitazioni (figura 4.3), si valuta l'influenza della situazione meteorologica sulle concentrazioni del particolato sospeso. Si è scelto di prendere in considerazione, tra i parametri meteorologici studiati, solo le precipitazioni in quanto la pioggia è il parametro che in maniera più evidente mostra un effetto sul PM10, contribuendo all'abbattimento della frazione coarse. Si può notare come, in corrispondenza degli eventi di pioggia più intensi e continui, si siano registrate delle diminuzioni significative delle concentrazioni di PM10 dovute al dilavamento dell'atmosfera per azione delle precipitazioni.

#### 4.1.3 Risultati analitici

Tramite le analisi in cromatografia ionica (IC), condotte mediante i protocolli precedentemente illustrati, sono stati ricavati i valori delle concentrazioni di anioni e levoglucosano.

I risultati analitici ottenuti in IC sono riportati per esteso, giorno per giorno, nell'Allegato 1, mentre qui di seguito sono rappresentati graficamente gli andamenti temporali delle concentrazioni dei singoli ioni a confronto con il PM10.



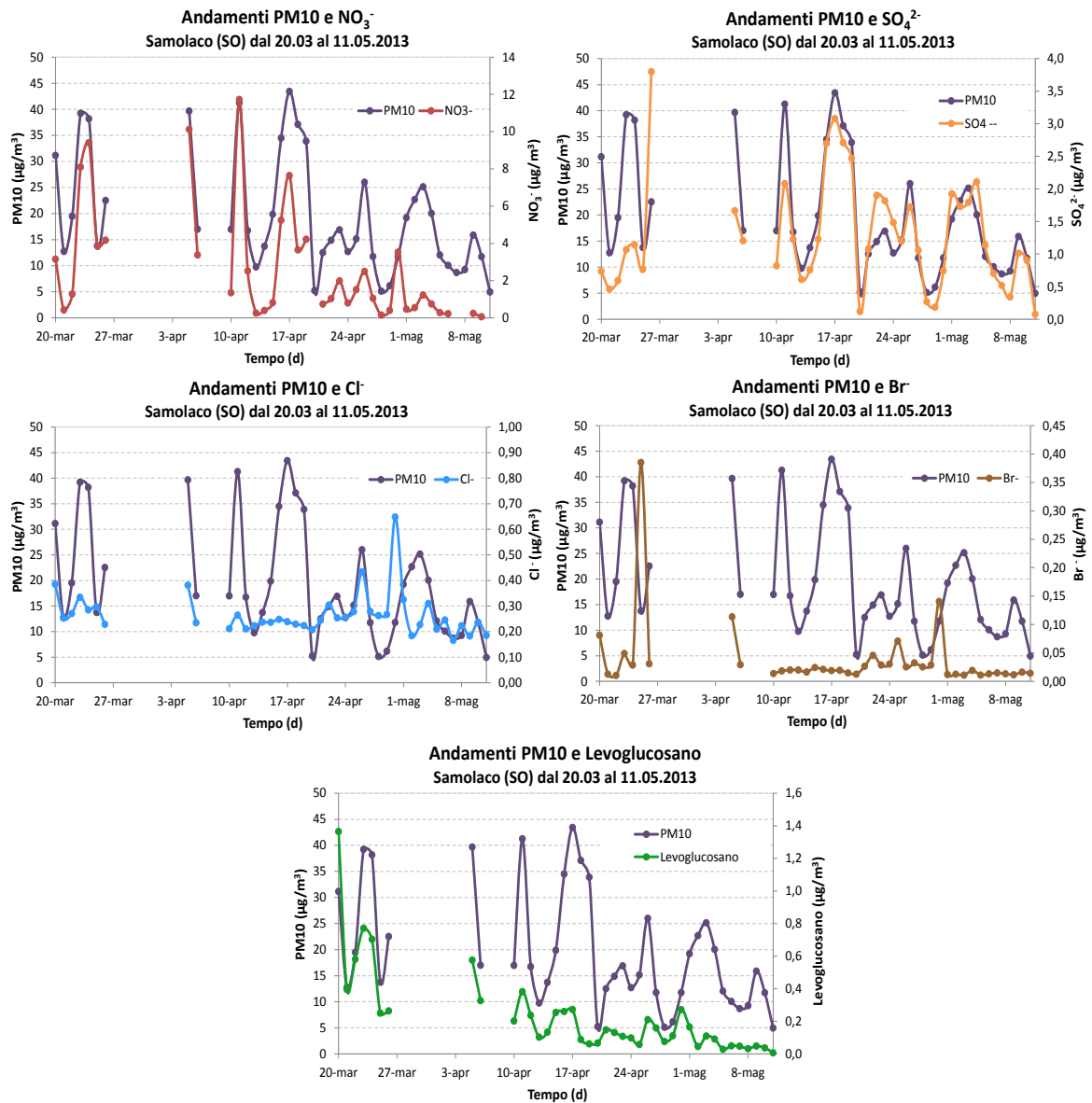


Figura 4.4 Andamenti temporali delle concentrazioni di nitrati, solfati, cloruri, bromuri e levoglucosano in confronto con il PM10 a Samolaco dal 20.03 all'11.05.2013.

Dai grafici si nota che il nitrato è lo ione presente in concentrazioni maggiori, seguito dal solfato e dal levoglucosano. Gli andamenti delle concentrazioni di queste tre specie chimiche mantengono una buona corrispondenza con l'andamento del PM10 durante tutto l'intervallo temporale e tendono a diminuire nell'ultimo periodo, relativo agli ultimi giorni di aprile e all'inizio di maggio.

Per quanto riguarda invece gli ioni cloruro e bromuro le concentrazioni risultano tendenzialmente costanti fatta eccezione di alcuni picchi isolati.

Per comprendere ed indagare meglio le variazioni temporali delle concentrazioni, nella Tabella 4.1 sono presentati i valori medi, le deviazioni standard, minimo e massimo per ogni mese.

	marzo				aprile				maggio			
	media	dev.st	min	max	media	dev.st	min	max	media	dev.st	min	max
PM10	25,29	11,00	12,74	39,21	20,09	12,11	5,13	43,42	14,52	6,48	4,95	25,14
Cl-	0,29	0,05	0,23	0,39	0,28	0,10	0,21	0,65	0,23	0,05	0,17	0,33
Br-	0,09	0,13	0,01	0,39	0,03	0,03	0,01	0,14	0,01	0,01	0,01	0,02
NO3-	4,34	3,32	0,42	9,41	2,95	3,19	0,15	11,72	0,47	0,37	0,05	1,22
SO4 --	1,22	1,16	0,46	3,80	1,40	0,82	0,12	3,08	1,11	0,69	0,07	2,11
Lvg	0,62	0,39	0,25	1,36	0,19	0,12	0,06	0,58	0,06	0,05	0,01	0,17

Tabella 4.1 Media aritmetica, intervallo dei valori (Minimo-Massimo), deviazione standard delle varie specie chimiche analizzate a Samolaco dal 20 marzo all'11 maggio 2013. Tutti i valori sono espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Dalla tabella si nota che nel mese di maggio le concentrazioni medie sono inferiori a quelle dei mesi precedenti, in particolare per quanto riguarda il nitrato e il levoglucosano (Lvg), per i quali si è registrata una differenza di un ordine di grandezza tra marzo e maggio.

La riduzione delle concentrazioni delle specie chimiche è coerente con la diminuzione delle concentrazioni del PM10, che si può imputare alle variazioni meteorologiche verificatesi nel periodo di interesse. Le temperature crescenti infatti comportano un aumento dello spessore dello strato di rimescolamento dell'aria e quindi una maggiore dispersione degli inquinanti e le precipitazioni più frequenti favoriscono una maggiore deposizione umida del materiale particolato.

La significativa diminuzione delle concentrazioni di nitrato e levoglucosano nel mese di maggio è inoltre ascrivibile alla conclusione della stagione fredda che comporta un notevole calo delle emissioni legate al riscaldamento domestico.

Le concentrazioni medie dello ione solfato nei tre mesi si mantengono pressoché costanti, in quanto la diminuzione legata alla maggiore capacità di dispersione dell'atmosfera e all'azione delle precipitazioni è bilanciata dalla maggiore reattività fotochimica dei relativi precursori. Con l'aumento delle ore di luce si ha infatti un maggiore tasso di conversione fotochimica dell'SO<sub>2</sub> a ione solfato. (Alastuey et al., 2004).

#### 4.1.4 Elaborazione dati

I risultati ottenuti sperimentalmente sono stati utilizzati per ulteriori elaborazioni che riguardano lo ione solfato ed il levoglucosano.

##### Ione solfato

Per quanto riguarda lo ione solfato le concentrazioni ricavate in IC sono state validate utilizzando i dati relativi alla concentrazione di zolfo elementare determinate tramite analisi in fluorescenza a raggi X (XRF). A tale scopo la validazione è stata effettuata confrontando le concentrazioni dello ione solfato  $\text{SO}_4^{2-}$  con quelle calcolate a partire dalle concentrazioni di zolfo elementare S, nell'ipotesi che tutto lo zolfo presente nel PM10 sia in forma di solfato. Dati di letteratura mostrano infatti che lo zolfo è presente preferibilmente come solfato, in particolare come ammonio solfato se in presenza di sufficienti quantità di ammoniaca (Sweet and Gatz, 1998). Il calcolo si effettua moltiplicando le concentrazioni di zolfo elementare S per un fattore 3, che rappresenta il rapporto molare tra  $\text{SO}_4$  (massa molare= 96) e S (massa molare = 32).

Il confronto tra gli andamenti temporali di ione solfato e zolfo (Figura 4.5) suggerisce la correlazione tra le due serie di valori di ione solfato che, in effetti, risulta ottima, come evidenziato nel grafico a dispersione di Figura 4.6, nel quale la linea continua rappresenta la retta di regressione mentre la linea tratteggiata la bisettrice del quadrante.

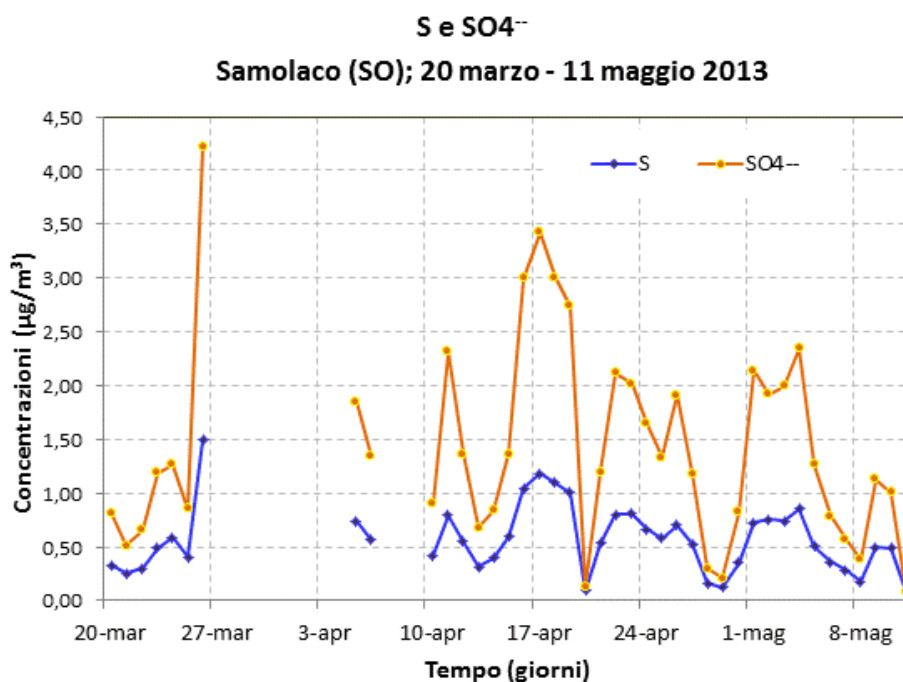


Figura 4.5 Andamenti temporali dello ione solfato (SO<sub>4</sub>) e dell'elemento zolfo (S) a Samolaco (SO) dal 20.03 al 11.05.2013.

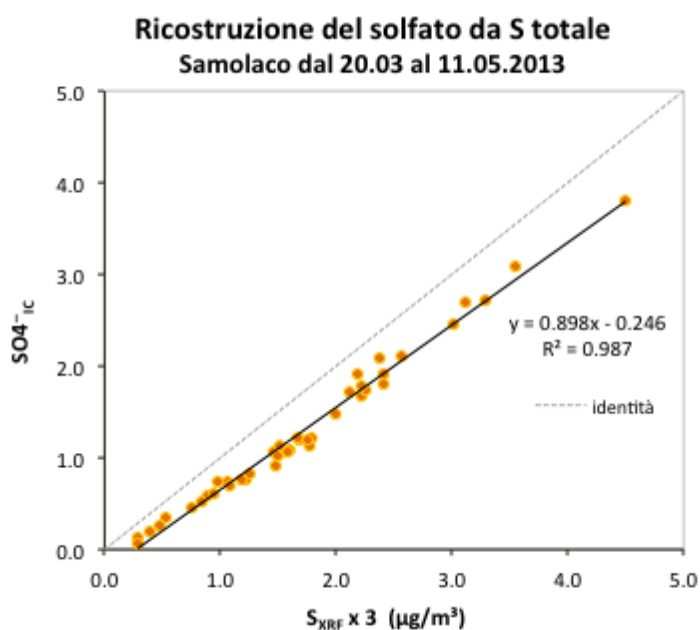


Figura 4.6 Grafico a dispersione, raffigurante la correlazione tra lo ione solfato, determinato in IC, e la ricostruzione di SO<sub>4</sub> dallo zolfo totale S, determinato in XRF. Samolaco (SO) dal 20.03 al 11.05.2013

L'ottima correlazione tra le due serie di dati è dimostrata dal valore del coefficiente di correlazione  $R^2$  prossimo all'unità. Il grafico in figura 4.6 mette in evidenza una differenza tra il solfato calcolato a partire dalle concentrazioni di zolfo e quello determinato tramite IC. Il coefficiente angolare della retta, inferiore ad 1, e il confronto

con la bisettrice del quadrante indicano che il solfato determinato in IC è minore di quello ricavato dallo zolfo, o in alternativa che ci sia una quota del solfato totale caratterizzata da bassa solubilità, non estratta durante la preparazione dei campioni e quindi non rilevata in IC.

Il valore negativo dell'intercetta suggerisce tuttavia l'esistenza di una quota di zolfo non associata al solfato.

Nella figura sottostante è rappresentato il grafico a dispersione dei residui

$(SO_{4\text{ XRF}} - SO_{4^{2-}\text{IC}})$  in funzione del solfato ricavato dai valori di zolfo determinati in XRF.

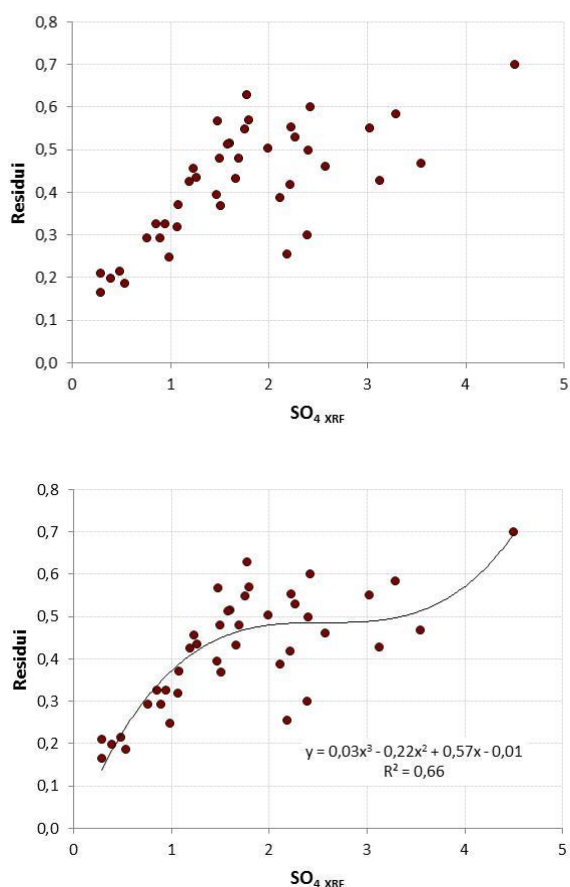


Figura 4.7 Grafico dei residui delle concentrazioni  $(SO_{4\text{ XRF}} - SO_{4^{2-}\text{IC}})$  in funzione del solfato ricavato dai valori di zolfo determinati in XRF.

Osservando il grafico sulla sinistra si nota come i residui non sembrano essere correlati linearmente con le concentrazioni del solfato, la regressione lineare fornisce infatti un valore del coefficiente  $R^2$  di 0.49; la correlazione invece risulta migliore utilizzando una regressione polinomiale di ordine 3 (grafico a destra), con la quale si ottiene un  $R^2$  di 0.66.

## Levoglucosano e Potassio: i marker del Biomass Burning

Per i criteri esposti nel paragrafo 4.1.1, a Samolaco la sorgente prevalente di PM è la combustione di biomassa. Da letteratura è noto che levoglucosano e potassio sono i principali marker di questo tipo di sorgente, il primo dei quali esclusivo in quanto presente solamente nella cellulosa (Simoneit et al, 2002).

Il potassio è un macro-nutriente di tutte le piante. Il legno contiene una percentuale di potassio variabile tra lo 0.1% e lo 0.8% nella propria massa secca. Di conseguenza durante la combustione del legno viene emesso potassio. Il potassio presente nell'aria ambiente deriva tuttavia anche da ulteriori fonti, prima fra tutte la risospensione di polvere dal suolo.

Tipicamente, in siti ove la combustione di biomassa è significativa, si trova una buona correlazione tra il potassio e il levoglucosano. Dal momento che per il Comune di Samolaco l'inventario INEMAR mostra alte percentuali di combustione non industriale all'emissione di PM, si è voluto verificare l'esistenza e l'entità di tale correlazione.

Nel grafico di Figura 4.8 si riporta l'andamento delle concentrazioni giornaliere di PM10, Levoglucosano da analisi in IC e potassio, determinato tramite analisi dei campioni con fluorescenza a raggi X ( $K_{XRF}$ ).

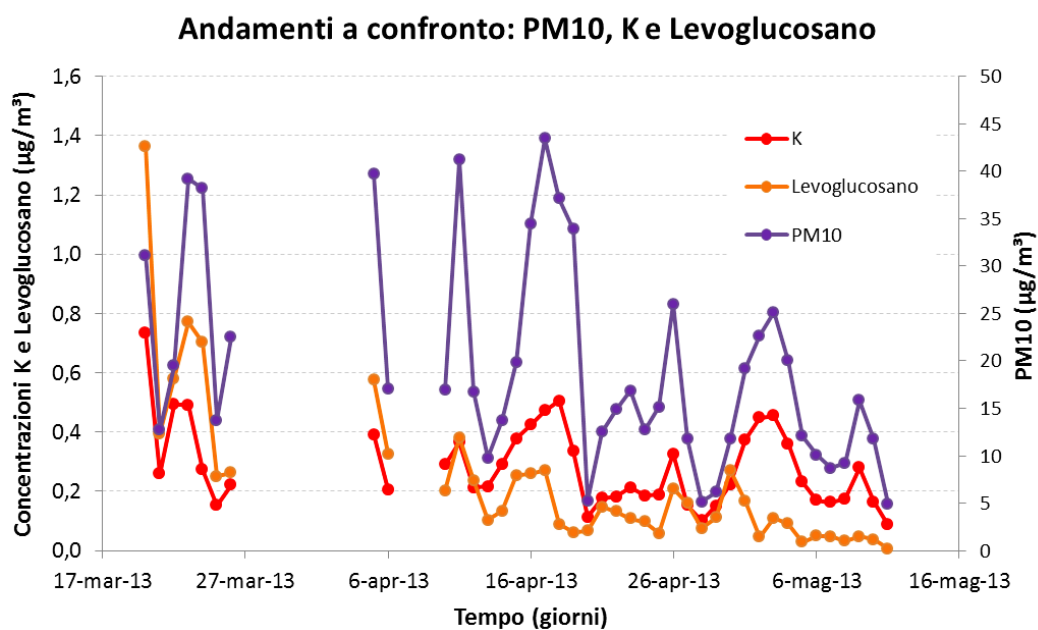


Figura 4.8 Confronto tra gli andamenti di PM10, potassio ( $K_{XRF}$ ) e Levoglucosano (IC) a Samolaco (SO) dal 20.03 al 11.05.2013.

All'evidente corrispondenza tra gli andamenti di potassio e levoglucosano non corrisponde tuttavia un'effettiva correlazione tra le due serie di dati, come evidenziato dal valore del coefficiente di correlazione  $R^2$ , che si attesta attorno a 0,41 come indicato nella Figura 4.9.

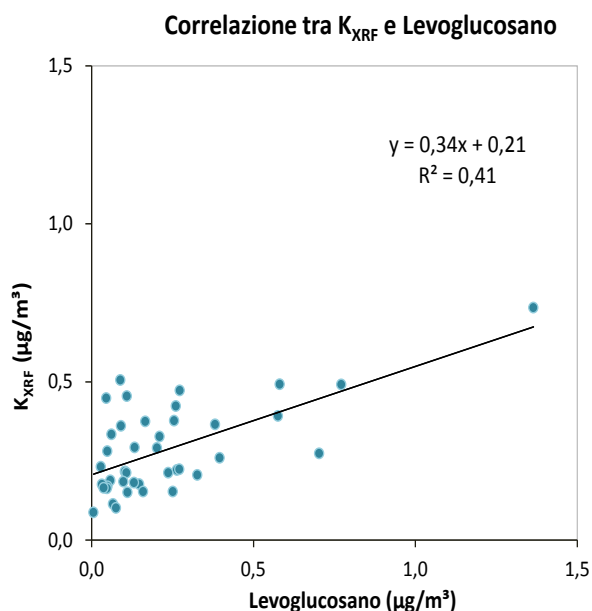


Figura 4.9 Grafico a dispersione rappresentante la correlazione tra Levoglucosano e potassio  $K_{XRF}$  a Samolaco (SO) dal 20.03 al 11.05.2013

La scarsa correlazione riscontrata risulta incoerente con quanto esposto in precedenza e ciò ha suggerito l'ipotesi di tenere conto che alla presenza di potassio nel particolato possano concorrere anche altre fonti diverse dalla combustione di legna, ed in particolare la risospensione di materiale terrigeno. A tale scopo sono stati sviluppati ed applicati due metodi numerici per la ripartizione del potassio nelle sue componenti (terrigena e non): il primo metodo utilizza un algoritmo basato sui fattori di arricchimento mentre il secondo un algoritmo basato sui minimi quadrati. La validità di tali algoritmi è stata quindi valutata attraverso l'esame della correlazione tra la concentrazione calcolata per la componente non terrigena del potassio, che si assume proveniente dalla combustione di biomassa, e le concentrazioni di levoglucosano.

### Metodo 1:

Un indicatore importante per valutare l'origine, antropica o naturale, degli elementi presenti nel PM10 è costituito dai fattori di arricchimento. Il fattore di arricchimento per un elemento x ( $FA_x$ ) è definito come il quoziente tra il rapporto tra la concentrazione nel particolato atmosferico e nel suolo dell'elemento x ed il medesimo rapporto per un elemento di riferimento:

$$FA_x = \frac{\frac{C_{aria}^{elemento\ x}}{C_{aria}^{elemento\ rif.}}}{\frac{C_{suolo}^{elemento\ x}}{C_{suolo}^{elemento\ rif.}}}$$

Come elemento di riferimento si usa tipicamente il silicio, in quanto si ipotizza che la concentrazione del silicio in aria sia dovuta solo alla risospensione del suolo, ovvero che la sua origine sia esclusivamente di origine naturale (Mason, 1966).

Se l'elemento che si vuole analizzare è esclusivamente terrigeno, il fattore di arricchimento sarà uguale a 1. Un FA maggiore o uguale a 2 indica che per quell'elemento prevale una sorgente diversa dalla risospensione del suolo dovuta alle turbolenze dell'aria, e che pertanto alla quota di origine naturale si aggiunga una quota di origine antropica (G.M. Marcazzan et al, 2001).

Poiché non si avevano a disposizione analisi di terreno di Samolaco, è stato utilizzato il profilo di suolo più idoneo presente nel database ARPA di profili di terreno analizzati. A tal proposito si è utilizzato il profilo ottenuto per il terreno boschivo di Senna Comasco, sito a circa 55 km di distanza in linea d'aria da Samolaco, caratterizzato dalla presenza di un'industria che lavora e movimentata cemento e manufatti e quindi assimilabile alle attività di Samolaco.

Calcolati i fattori di arricchimento giornalieri per il potassio totale determinato in XRF, è stato possibile calcolare gli andamenti temporali della sua componente terrigena, come  $[K_{terr1}] = [K_{tot}]/FA$ , e di quella non terrigena, come  $[K_{non\ terr1}] = [K_{tot}] - [K_{terr1}]$ , mostrati in Figura 4.10 insieme con gli andamenti giornalieri del PM10 e del levoglucosano.



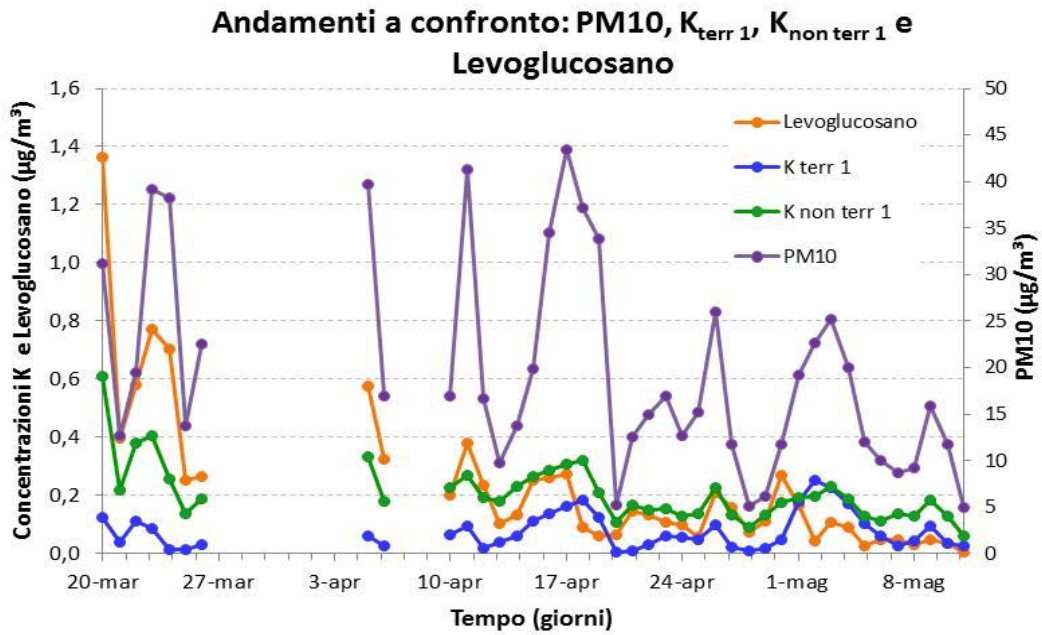


Figura 4.10 Metodo 1: confronto tra gli andamenti di PM10, Levoglucosano, Potassio terrigeno e Potassio non terrigeno a Samolaco (SO) dal 20.03 al 11.05.2013

L'analisi di correlazione con il levoglucosano, sviluppata distintamente per la componente terrigena,  $K_{terr1}$ , e di quella non terrigena,  $K_{non\ terr1}$ , indica una decisa correlazione ( $R^2 = 0,74$ ) per quanto riguarda la componente non terrigena, ovvero per la quota di potassio imputabile alla combustione di biomassa, e una correlazione praticamente inesistente ( $R^2=0.002$ ) tra la componente terrigena e il levoglucosano, come mostrato in Figura 4.11.

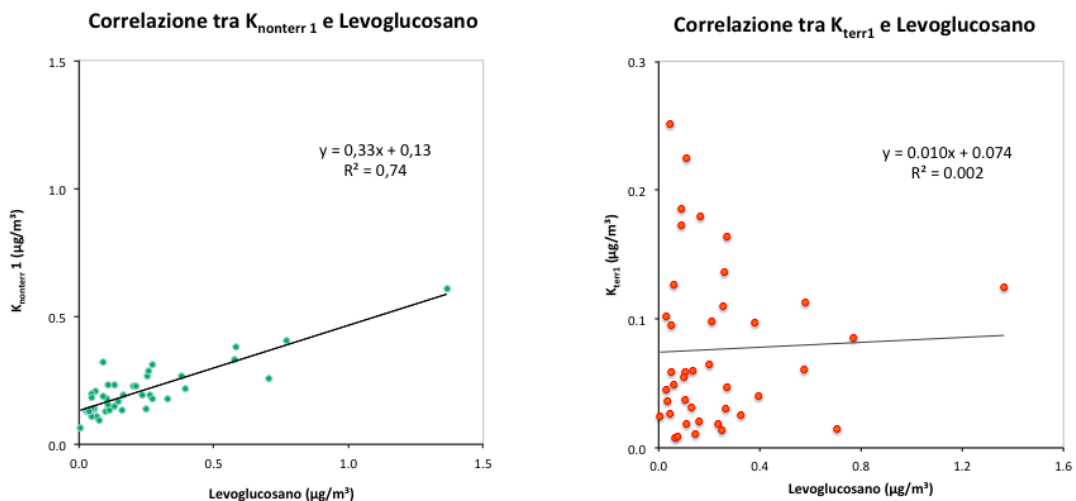


Figura 4.11 Correlazione tra la componente non terrigena del potassio (metodo 1) e il Levoglucosano. Samolaco (SO) dal 20.03 al 11.05.2013

Per quanto riguarda la componente non terrigena il valore medio di concentrazione ottenuto tramite il primo metodo di ripartizione è di  $0,207 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , che rappresenta il 73% del potassio totale determinato in XRF, mentre per la componente terrigena si ha un valore medio di  $0,076 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , equivalente al 27% del potassio totale.

L'andamento comparato del rapporto tra il potassio non terrigeno e il potassio terrigeno, e della temperatura riportato in figura 4.12 evidenzia comportamenti opposti: la temperatura aumenta progressivamente tra l'inizio e la fine dell'intervallo temporale mentre il rapporto tra le due componenti del potassio, anche se in modo meno marcato, diminuisce. Pertanto, la prevalenza della componente non terrigena su quella terrigena diminuisce all'aumentare della temperatura, coerentemente con il fatto che in presenza di temperature maggiori le emissioni da riscaldamento e da combustione della legna sono minori.

In particolare, si osservano quattro episodi caratterizzati da valori del rapporto molto elevati, superiori a 10 a fronte di valori generalmente dell'ordine di 2-4, verificatisi il 24 marzo, il 12, il 20-21 e il 28 aprile. Esaminando il calendario si è potuto osservare che tre di questi giorni erano domeniche (24 marzo, 21 aprile e 28 aprile) e che il 12, il 20, il 21 e il 28 aprile sono stati giorni piovosi, situazioni in cui le persone tendono a rimanere in casa e di conseguenza a riscaldare maggiormente le abitazioni e inoltre la pioggia comporta l'abbattimento della frazione coarse, di cui la risospensione è la principale componente. Tra l'altro, nei giorni del 20-21 aprile si è osservata una brusca riduzione della temperatura, dell'ordine di quasi  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  rispetto ai giorni immediatamente precedenti.

Al contrario, in corrispondenza dei giorni iniziali della campagna, nonostante i valori bassi della temperatura (attorno ad  $8 \text{ }^\circ\text{C}$ ) si osserva che il rapporto è relativamente modesto (attorno a 5). Indagando sulle condizioni meteorologiche si è riscontrato che in tali giorni la velocità del vento era superiore alla media, il che può spiegare la maggiore quota di potassio associata alla risospensione e quindi il valore relativamente basso del rapporto  $K_{\text{non terr1}}/K_{\text{terr1}}$ .

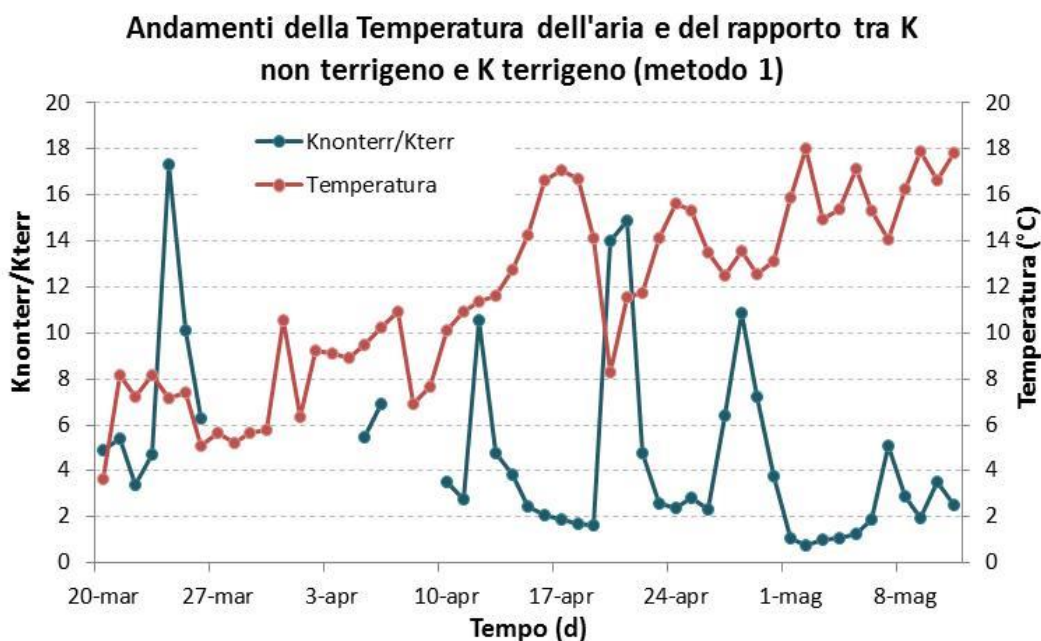


Figura 4.12 Andamenti della temperatura dell'aria e del rapporto tra K non terrigeno e K terrigeno (metodo 1). Samolaco (SO) dal 20.03 al 11.05.2013

I valori dei principali parametri statistici relativi ai rapporti  $K_{non\ terr}/K_{terr}$  aggregati su base mensile riportati in Tabella 4.2, evidenziano in termini quantitativi la progressiva riduzione del rapporto  $K_{non\ terr}/K_{terr}$  sia per quanto riguarda i valori medi sia per i massimi ed i minimi

	Marzo	Aprile	Maggio
<b>media</b>	7,45	5,20	2,10
<b>dev.st</b>	4,85	3,90	1,32
<b>min</b>	3,37	1,64	0,79
<b>max</b>	17,35	14,89	5,09

Tabella 4.2 Media aritmetica, intervallo dei valori (Minimo-Massimo), deviazione standard del rapporto tra K non terrigeno e K terrigeno ottenuti tramite il metodo 1. Samolaco (SO) dal 20 marzo all' 11 maggio 2013.

Un'ulteriore conferma dei risultati relativi alla ripartizione del potassio nelle sue due componenti, è stata ottenuta utilizzando come elemento di riferimento per il fattore di arricchimento il calcio, anch'esso disponibile dall'analisi in XRF, che come il silicio è dovuto solo alla risospensione dal suolo.

In particolare, l'analisi della correlazione tra Ca e K totale e le due sue componenti (Figura 4.13), indica valori di  $R^2$  rispettivamente pari a 0.630 (Ca- $K_{tot}$ ), a 0.253 (Ca- $K_{non\ terr}$ )

e a 0.919 (Ca-K<sub>terr</sub>). La forte correlazione tra il calcio e la componente terrigena del potassio e la bassa correlazione con la componente non terrigena risultano del tutto coerenti con la ripartizione del potassio totale nelle sue due componenti ottenuta utilizzando il silicio.

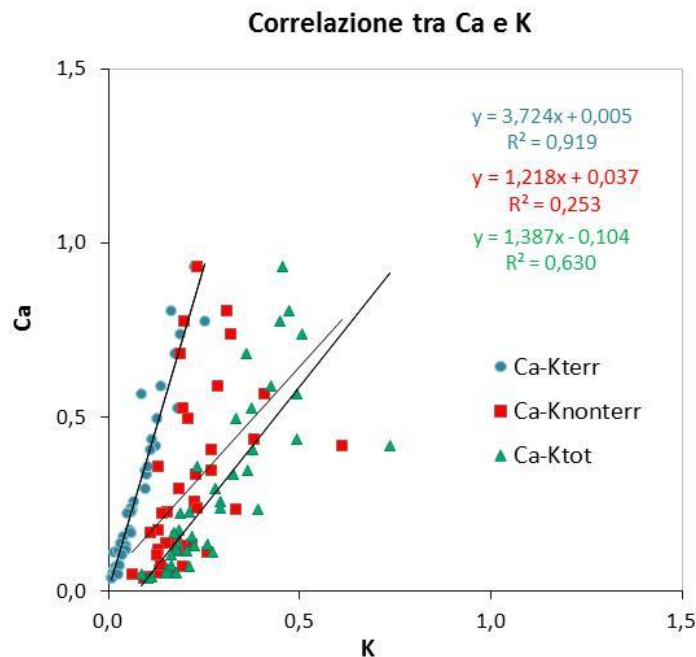


Figura 4.13 Correlazioni tra le concentrazioni di Calcio e quelle del potassio (totale e nelle due componenti)

## Metodo 2:

Questo approccio intende stimare il contributo delle due componenti del potassio senza disporre dell'informazione sul potassio totale e senza dover ricorrere al profilo analitico di composizione chimica del terreno per quantificare i fattori di arricchimento. Il metodo si propone di ricostruire il potassio totale  $K_{tot}$  come la somma delle sue componenti terrigena e non:

$$K_{tot} = K_{terr} + K_{nonterr} = \alpha \cdot Si_i + \beta \cdot lev_i$$

assumendo che esse siano linearmente proporzionali al contenuto di Silicio e di levoglucosano, tramite i parametri alfa e beta, rispettivamente.

I parametri alfa e beta si stimano minimizzando la somma S degli scarti quadratici tra la concentrazione di potassio totale misurata e il potassio totale stimato come somma di

componente terrigena, stimata a partire dalla concentrazione di Si, e componente non terrigena, ricavata da quella del levoglucosano.

$$S = \sum_{i=1}^n (K_{tot,i} - \alpha \cdot Si_i - \beta \cdot lev_i)^2$$

Secondo il metodo dei minimi quadrati, si deriva la sommatoria sia in funzione di  $\alpha$  che di  $\beta$ , e si pone la derivata uguale a zero per ottenere i valori dei parametri  $\alpha$  e  $\beta$  che rendono minima la differenza, dove l'indice  $i$  varia sull'intervallo temporale.

$$\begin{cases} \frac{\partial \sum_{i=1}^n (K_{tot,i} - \alpha \cdot Si_i - \beta \cdot lev_i)^2}{\partial \alpha} = 0 \\ \frac{\partial \sum_{i=1}^n (K_{tot,i} - \alpha \cdot Si_i - \beta \cdot lev_i)^2}{\partial \beta} = 0 \end{cases}$$

Per la campagna di Samolaco si ottengono i seguenti valori:  $\alpha = 0.224$  e  $\beta = 0.411$ .

Moltiplicando tali valori rispettivamente per le concentrazioni di silicio e levoglucosano, si sono ottenute le concentrazioni delle due componenti del potassio giorno per giorno, e di conseguenza anche la concentrazione stimata del potassio totale.

Nella Figura 4.14 si riportano gli andamenti temporali delle due componenti così ottenute in confronto con quelli di PM10 e levoglucosano.

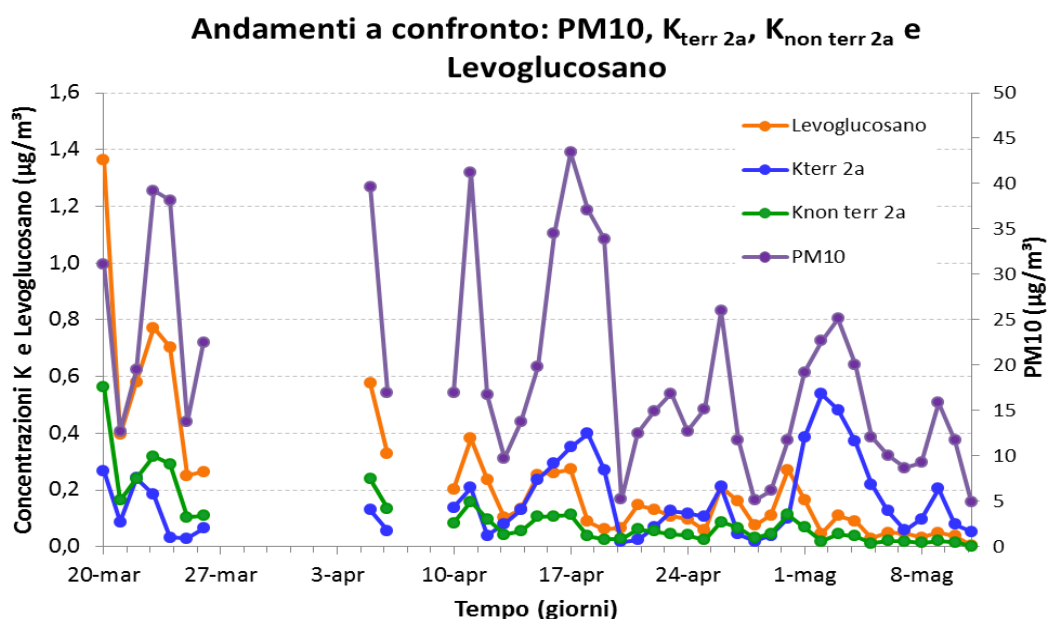


Figura 4.14 Confronto tra gli andamenti di PM10, Levoglucosano, Potassio terrigeno e Potassio non terrigeno (metodo 2a). Samolaco (SO) dal 20.03 al 11.05.2013

I valori del potassio totale così ottenuti presentano chiaramente un'ottima correlazione con i valori del potassio misurati mediante fluorescenza a raggi X (Figura 4.15) utilizzati per la taratura dei parametri  $\alpha$  e  $\beta$ , ma tuttavia si discostano da essi di uno scarto variabile giornalmente.

Si osserva nel grafico in figura 4.15 che lo scarto tra il potassio calcolato e il potassio misurato in XRF è positivo per i valori di concentrazione misurati più alti, mentre è negativo per le concentrazioni misurate prossime allo zero.

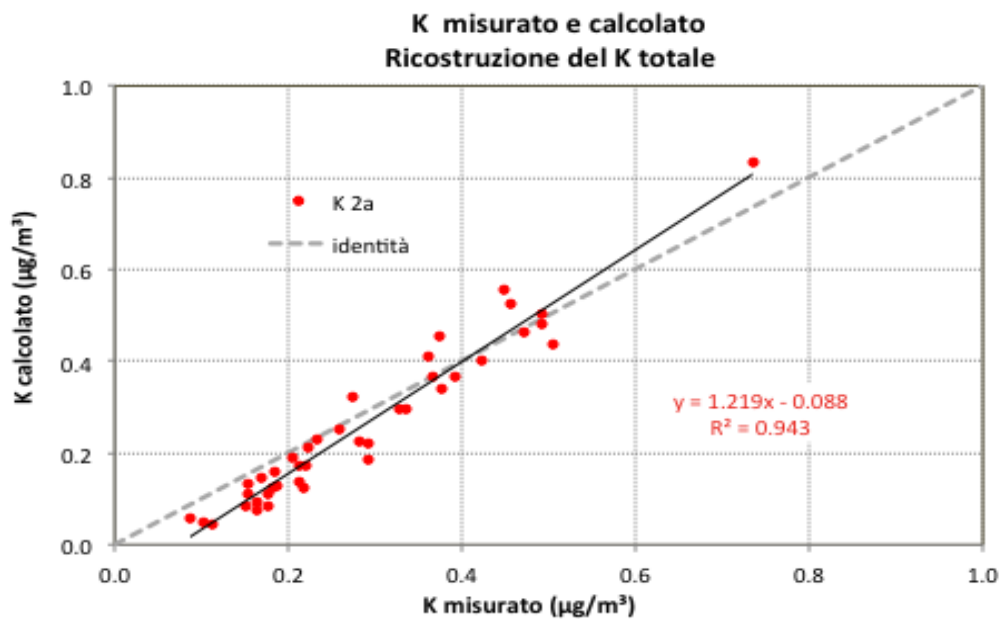


Figura 4.14 Grafico a dispersione rappresentante la correlazione tra il potassio misurato in XRF e quello ricostruito dalla somma di K terrigeno e K non terrigeno ottenuti tramite il metodo 2a. Samolaco (SO) dal 20.03 al 11.05.2013

Un ulteriore affinamento del metodo, di seguito indicato come metodo 2b, ha inteso distribuire tale scarto tra le due componenti (terrigena e non). Sono state ricalcolate le due componenti introducendo un termine correttivo proporzionale allo scarto, secondo le formule seguenti:

$$K_{terr} = K_{terr,2a} + \Delta(K_{mis} - K_{stim}) \cdot \frac{K_{terr,2a}}{K_{stim}}$$

$$K_{nonterr} = K_{nonterr,2a} + \Delta(K_{mis} - K_{stim}) \cdot \frac{K_{nonterr,2a}}{K_{stim}}$$

Nel grafico sottostante sono riportati gli andamenti delle concentrazioni delle due componenti del potassio così ottenute, posti a confronto con il PM10 e il levoglucosano.

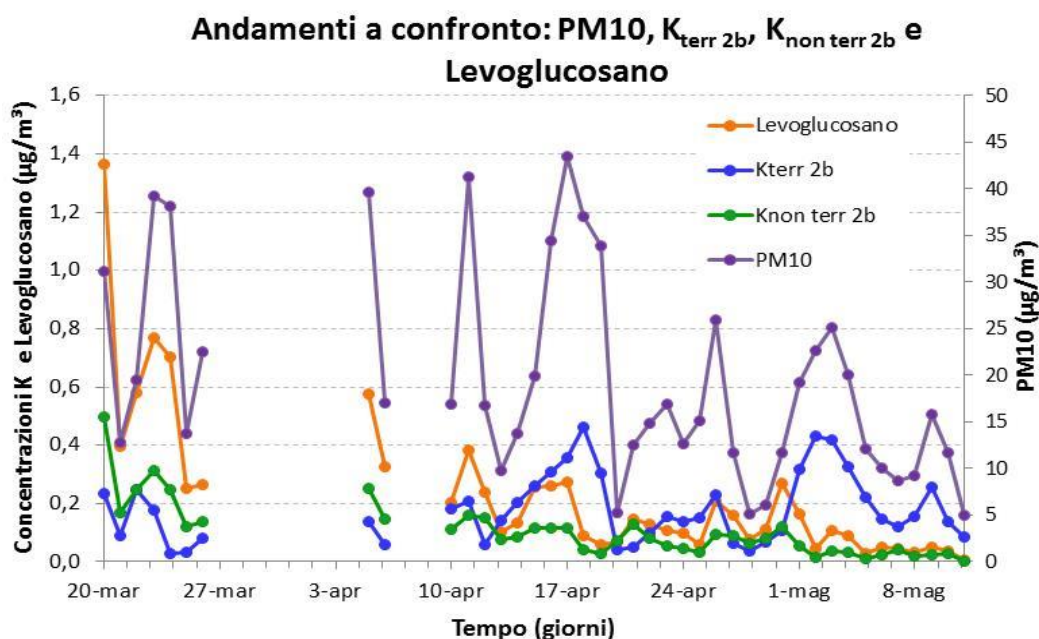


Figura 4.16 Confronto tra gli andamenti di PM10, Levoglucosano, Potassio terrigeno e Potassio non terrigeno ( metodo 2b). Samolaco (SO) dal 20.03 al 11.05.2013

La componente terrigena presenta una concentrazione media di  $0.179\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  e la componente non terrigena di  $0.105\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ , rappresentando rispettivamente il 62% e il 38% del potassio totale determinato in XRF.

Come per il metodo 1 sono stati calcolati i rapporti giornalieri tra il potassio non terrigeno e il potassio terrigeno e rappresentati graficamente in relazione alla temperatura.

In questo caso la tendenza opposta dei due andamenti risulta ancora più evidente rispetto ai risultati ottenuti con il metodo 1.

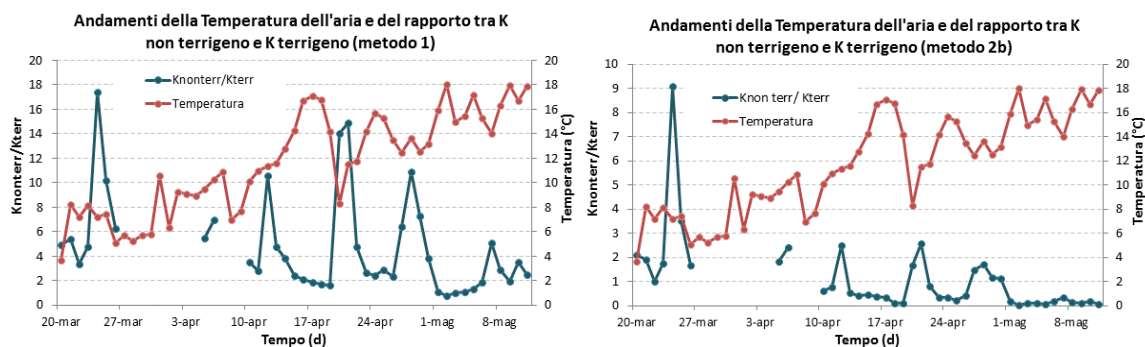


Figura 4.17 Andamenti della temperatura dell'aria e del rapporto tra K non terrigeno e K terrigeno ricavato dai valori ottenuti con il metodo 1 e con il metodo 2b. Samolaco (SO) dal 20.03 al 11.05.2013

Gli andamenti del rapporto ricavati dai due metodi risultano molto simili tra loro, si riconoscono infatti gli stessi picchi in entrambi i grafici. Tuttavia nel secondo metodo i rapporti hanno valori decisamente inferiori e ciò può essere associato alla diversa metodologia utilizzata per ottenere la ripartizione del potassio totale. La differenza dei valori ottenuti con i due metodi risulta ancora più evidente osservando la tabella 4.3 la quale riporta il confronto tra i valori medi, massimi e minimi e la deviazione standard mese per mese dei due metodi considerati.

	Metodo 1			Metodo 2b		
	Marzo	Aprile	Maggio	Marzo	Aprile	Maggio
<b>media</b>	7,45	5,20	2,10	3,01	0,97	0,13
<b>dev.st</b>	4,85	3,90	1,32	2,80	0,80	0,09
<b>min</b>	3,37	1,64	0,79	1,00	0,09	0,03
<b>max</b>	17,35	14,89	5,09	9,10	2,56	0,34

Tabella 4.3 Media aritmetica, intervallo dei valori (Minimo-Massimo), deviazione standard del rapporto tra K non terrigeno e K terrigeno ottenuti tramite il metodo 1 e il metodo 2b. Samolaco (SO) dal 20 marzo all' 11 maggio 2013



#### 4.1.6 Conclusioni

Sono stati sviluppati due metodi matematici per la ripartizione del potassio totale nelle sue due componenti, terrigena e non, utilizzando dati di partenza differenti. Il primo metodo ha permesso di fare una distinzione, tramite l'utilizzo dei fattori di arricchimento, tra la quota di potassio di origine terrigena e la componente rimanente, la cui origine non è legata alla risospensione del terreno.

Il secondo metodo invece, partendo dalle concentrazioni di levoglucosano, marker specifico della combustione di biomassa, ha permesso di riconoscere nelle concentrazioni di potassio totale non tutta la componente non terrigena ma più nello specifico la quota legata alla combustione della biomassa.

Le concentrazioni delle due componenti ottenute dai due metodi presentano infatti valori medi e percentuali sul potassio totale differenti tra loro. I risultati ricavati tramite il primo metodo presentano per la componente terrigena un valore medio di  $0.076 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e per quella non terrigena di  $0.207 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , rispettivamente il 27% e il 73% del potassio totale ( $0.284 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mentre i risultati del secondo metodo associano alla componente terrigena un valore medio di  $0.179 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e a quella non terrigena di  $0.105 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , i quali rappresentano il 62% e il 38% del totale. Appare evidente la differenza tra i due metodi: il primo permette di ottenere una stima specifica del contenuto di potassio terrigeno, il secondo invece, all'interno della quota di potassio di origine non terrigena, permette una stima specifica del contributo dovuto al biomass burning.

Ulteriori studi potrebbero verificare se combinando i due metodi si potesse giungere alla stima del potassio derivante da altre fonti.

In conclusione per fare un confronto tra i due algoritmi sviluppati sono riportati i grafici rappresentanti le correlazioni tra levoglucosano e potassio non terrigeno e tra Silicio e potassio terrigeno in riferimento ai due metodi utilizzati.

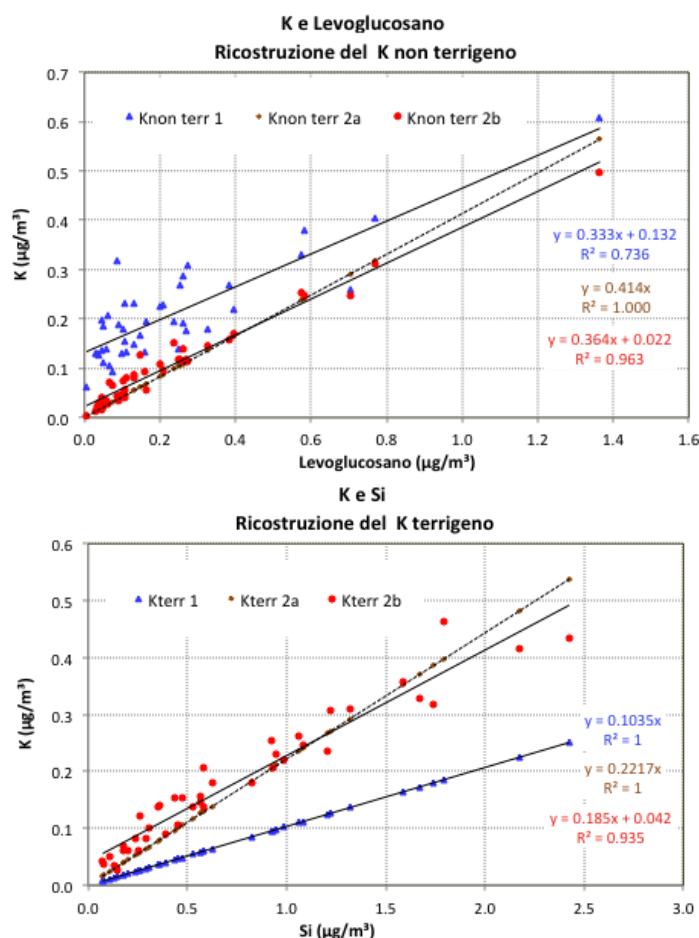


Figura 4.18 Correlazioni tra levoglucosano e K non terrigeno e tra Silicio e K terrigeno ottenute con i due metodi sviluppati a confronto.

I grafici in figura 4.18 mettono in evidenza come entrambi i metodi presentino delle buone correlazioni e come tali correlazioni siano maggiori nel secondo metodo, coerentemente con il diverso approccio matematico utilizzato.

Essendo la ripartizione delle due componenti molto sito specifica, non si è potuto con la letteratura dare un riscontro ai risultati ottenuti e verificarne la ragionevolezza.

## **4.2 Caratterizzazione delle tre frazioni granulometriche : la campagna PoAIR**

Nel Supersito ARPA di Milano Pascal vengono effettuati giornalmente campionamenti delle tre frazioni del PM (PM1, PM2.5 e PM10) sulle quali vengono condotte analisi chimiche per definire la speciazione e la composizione del particolato.

Sono stati analizzati i campioni appartenenti ad un periodo che va dal 28 gennaio al 28 febbraio 2014, sui quali sono state condotte in cromatografia ionica analisi di anioni, levoglucosano e a differenza della campagna condotta a Samolaco anche cationi.

### **4.2.1 Caratteristiche del sito**

La stazione di rilevamento di Milano Pascal è classificata come sito rappresentativo dei livelli di inquinamento di fondo urbano (FU), in quanto posta in un'area urbana non direttamente esposta ad una particolare fonte di emissione, ma in prossimità di un parcheggio all'interno del campus del Politecnico di Milano all'interno del quale si può accedere solo se autorizzati e quindi poco trafficato.

Dai dati contenuti nell'inventario INEMAR 2010, riferiti alla città di Milano, risulta che per quanto riguarda le polveri totali sospese (PTS) la fonte di emissione principale è il trasporto su strada con 1.809 t/anno, equivalenti al 58% delle emissioni totali. Un'altra fonte rilevante è la combustione non industriale, che determina un'emissione di 688 t/anno, pari circa al 22% del totale (Figura 4.19).

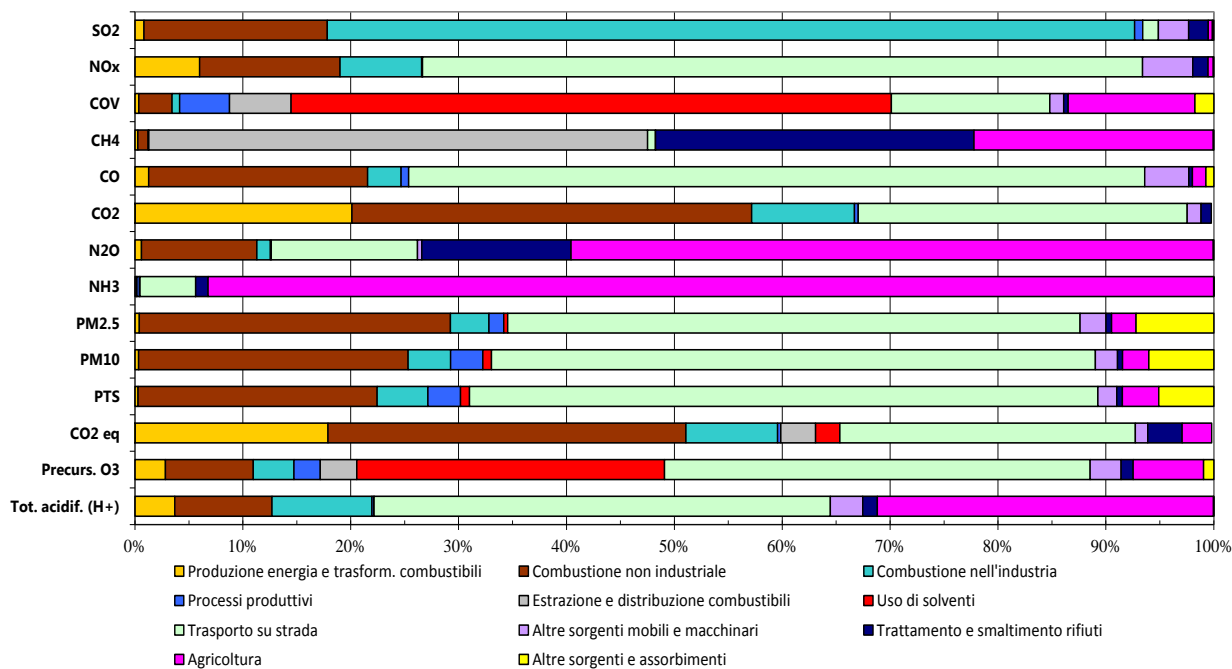


Figura 4.19 Distribuzione percentuale delle emissioni in provincia di Milano nel 2010 dati finali (Fonte: INEMAR ARPA LOMBARDIA)

Più nello specifico nella Tabella 4.4 sono riportati anche i valori delle emissioni annue di PM2.5 e di PM10 e le rispettive distribuzioni percentuali sul totale.

	Emissioni annuali (t/anno)			Distribuzione percentuale delle emissioni		
	PM2.5	PM10	PTS	PM2.5	PM10	PTS
Produzione energia e trasform. combustibili	8,8	8,8	8,8	0 %	0 %	0 %
Combustione non industriale	633	657	688	29 %	25 %	22 %
Combustione nell'industria	78	104	146	4 %	4 %	5 %
Processi produttivi	30	78	94	1 %	3 %	3 %
Estrazione e distribuzione combustibili						
Uso di solventi	8,2	21	26	0 %	1 %	1 %
Trasporto su strada	1.164	1.471	1.809	53 %	56 %	58 %
Altre sorgenti mobili e macchinari	53	54	54	2 %	2 %	2 %
Trattamento e smaltimento rifiuti	11	12	16	1 %	0 %	1 %
Agricoltura	50	64	105	2 %	2 %	3 %
Altre sorgenti e assorbimenti	158	158	158	7 %	6 %	5 %
	<b>2.194</b>	<b>2.629</b>	<b>3.106</b>	<b>100 %</b>	<b>100 %</b>	<b>100 %</b>

Tabella 4.4 Emissioni annuali e distribuzioni percentuali delle emissioni di PM10 e PM2.5- dati finali (Fonte: INEMAR ARPA LOMBARDIA)

La tabella conferma l'entità del contributo sulle emissioni totali di PM10 e di PM2.5 legato al trasporto su strada, con percentuali sul totale rispettivamente del 56% e del 53%.

Si osserva inoltre come la combustione industriale sia la seconda fonte di emissione con percentuali del 25% sulla massa del PM10 e del 29% sul PM2.5.

Milano è infatti una grande città, caratterizzata da elevata densità abitativa (7240.6 ab/km<sup>2</sup>), da numerose attività commerciali e da un volume di traffico veicolare consistente; è inoltre collocata all'interno della pianura padana, che rappresenta l'area più industrializzata del Nord Italia.

Per queste caratteristiche il particolato atmosferico rappresenta il principale inquinante ed è un problema nella stagione invernale a causa delle caratteristiche meteorologiche che contraddistinguono il territorio.

In tale area, dove le influenze marine e collinari non sono più avvertibili in modo apprezzabile, il clima assume una sua propria fisionomia che si contraddistingue per una maggiore escursione termica giornaliera, un'attenuazione della ventosità con aumento delle calme anemologiche, un incremento dell'umidità dell'aria e nel periodo invernale un aumento del numero di giorni con gelo, persistenza dei fenomeni di inversione termica e un conseguente aumento di frequenza delle formazioni nebbiose, che quindi si manifestano più intense e persistenti.

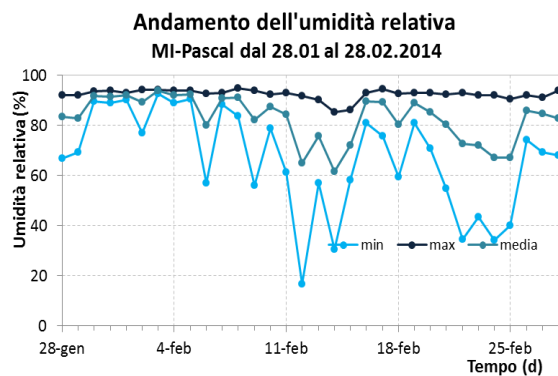
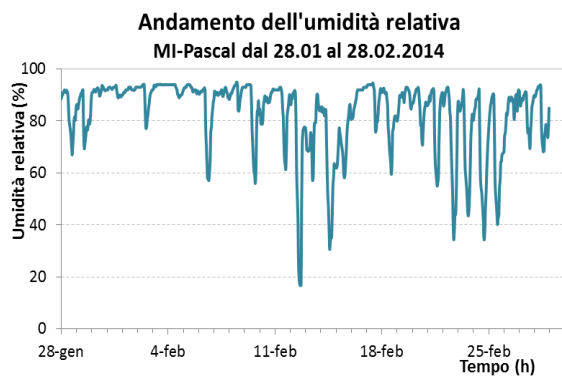
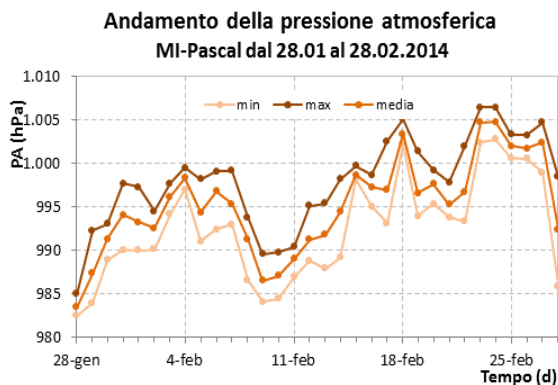
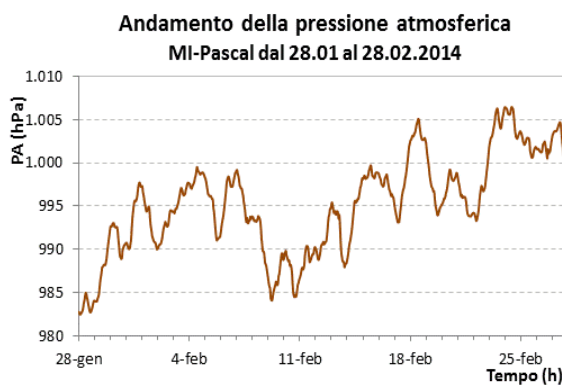
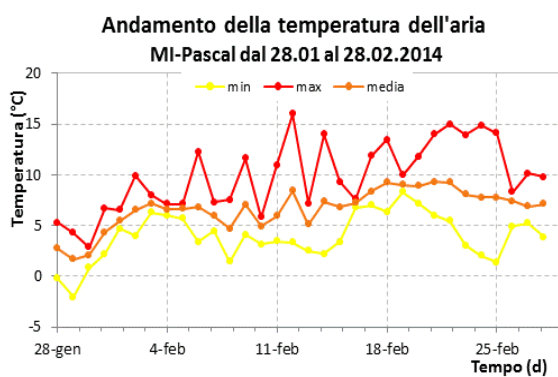
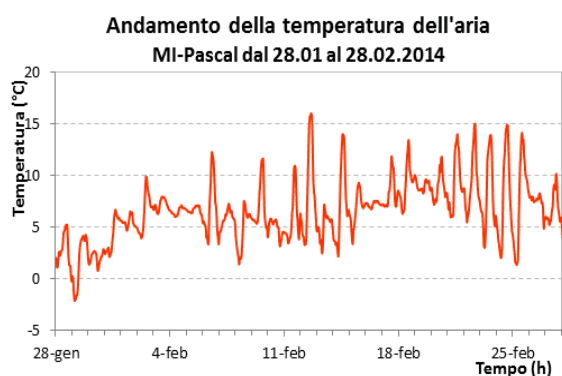
L'inversione termica si verifica in condizioni anticicloniche, caratterizzate da circolazione orizzontale molto scarsa, correnti verticali a prevalente componente discendente e condizioni meteorologiche non perturbate, in cui l'atmosfera è caratterizzata da condizioni di stabilità. Durante la discesa i venti si riscaldano in seguito a compressione adiabatica e generano perciò inversioni di quota che possono perdurare per settimane, ovvero gradienti di temperatura positivi (temperature crescenti con la quota), che provocano condizioni di stabilità dell'atmosfera.

Nella stagione invernale il fenomeno dell'inversione termica acquista un'intensità maggiore, infatti il raffreddamento notturno del suolo provoca un ulteriore repentino raffreddamento degli strati d'aria prossimi al suolo, creando uno strato di inversione di alcune decine di metri di altezza.

L'inversione termica comporta un progressivo accumulo delle concentrazioni di inquinanti all'interno negli strati atmosferici prossimi al suolo, impedendo la diluizione delle sostanze gassose verso l'alto.

#### 4.2.2 Analisi Meteorologica

Prima di presentare i risultati analitici ottenuti e le relative elaborazioni, si propone una breve valutazione dei parametri meteorologici (Figura 4.20 e 4.21), in quanto tali parametri possono influire sulla dispersione e l'accumulo degli inquinanti in atmosfera.



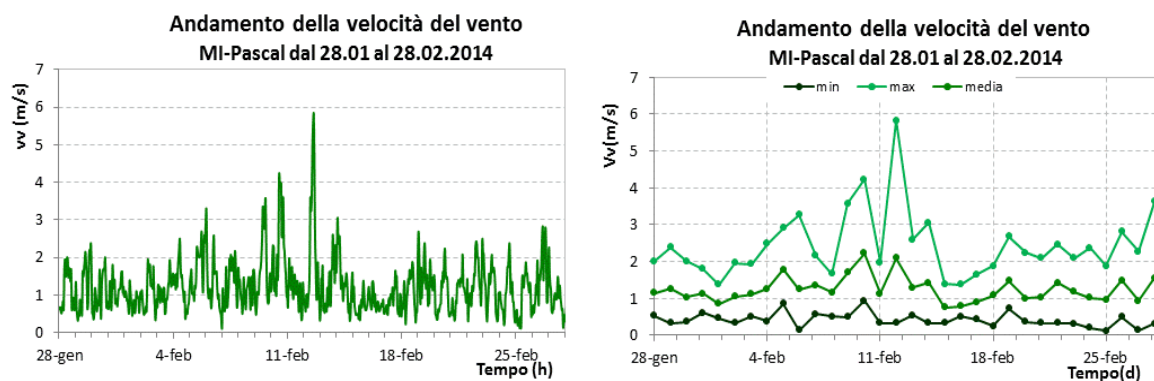


Figura 4.20 Andamenti orari e giornalieri (max, min, medi) di temperatura e pressione, umidità relativa e velocità del vento a Milano Pascal dal 28.01 al 28.02.2014.

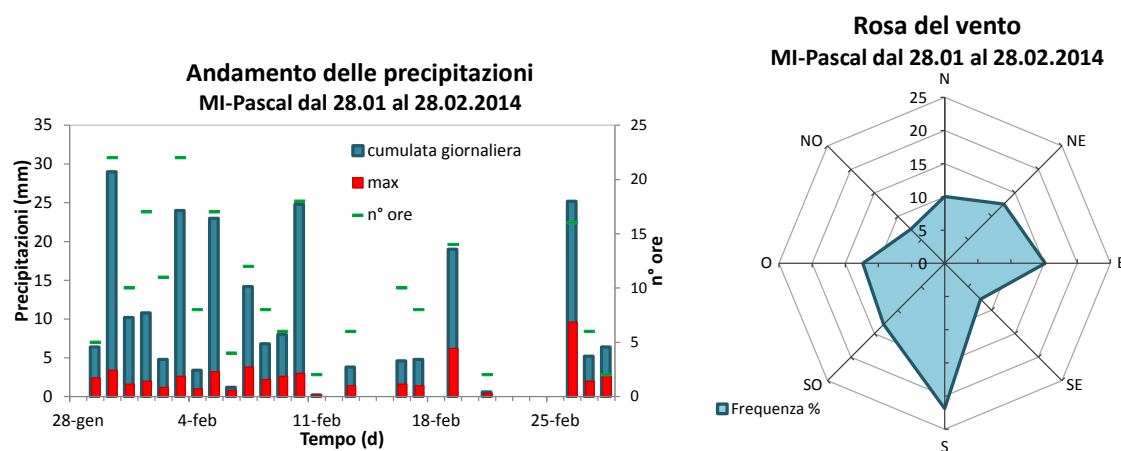


Figura 4.21 Andamento delle precipitazioni e rosa del vento a Milano Pascal dal 28.01 al 28.02.2014

Le temperature si sono mantenute superiori alla media delle temperature invernali tipiche della città (Servizio Meteorologico Regionale di ARPA Lombardia). La maggiore anomalia si è avuta nei valori minimi: la temperatura minima media (pari a 3.9°C) è stata superiore a quelle medie degli ultimi 20 anni di 2-3°C e solo in un episodio la temperatura minima giornaliera è scesa sotto lo zero. Questo può essere associato alla frequente presenza di nuvolosità nel periodo considerato, come si può intuire dal cospicuo numero di eventi piovosi rappresentati nel grafico relativo alle precipitazioni, che limita il calo notturno della temperatura dovuto all'irraggiamento da parte del suolo. Anche le temperature massime sono state nel complesso superiori ai valori solitamente osservati, anche se in modo meno significativo, con un valore medio di 10°C contro una media degli ultimi 20 anni di 9.85°C.

In totale, nel periodo considerato sono caduti ben 236.4 mm rispetto ad una media invernale di 185 mm. La prima metà della campagna (28 gennaio - 11 febbraio) è stata caratterizzata da precipitazioni frequenti e abbondanti, mentre nella seconda metà (12 febbraio - 28 febbraio) si sono verificati due importanti eventi di precipitazioni intense, uno il 19 e l'altro il 26 febbraio (precoce episodio temporalesco con grandine).

Per valutare l'influenza delle condizioni meteorologiche sulle concentrazioni di PM10, tra i parametri meteorologici analizzati in precedenza sono stati presi in considerazione le precipitazioni, la temperatura e la velocità del vento (Figura 4.22).

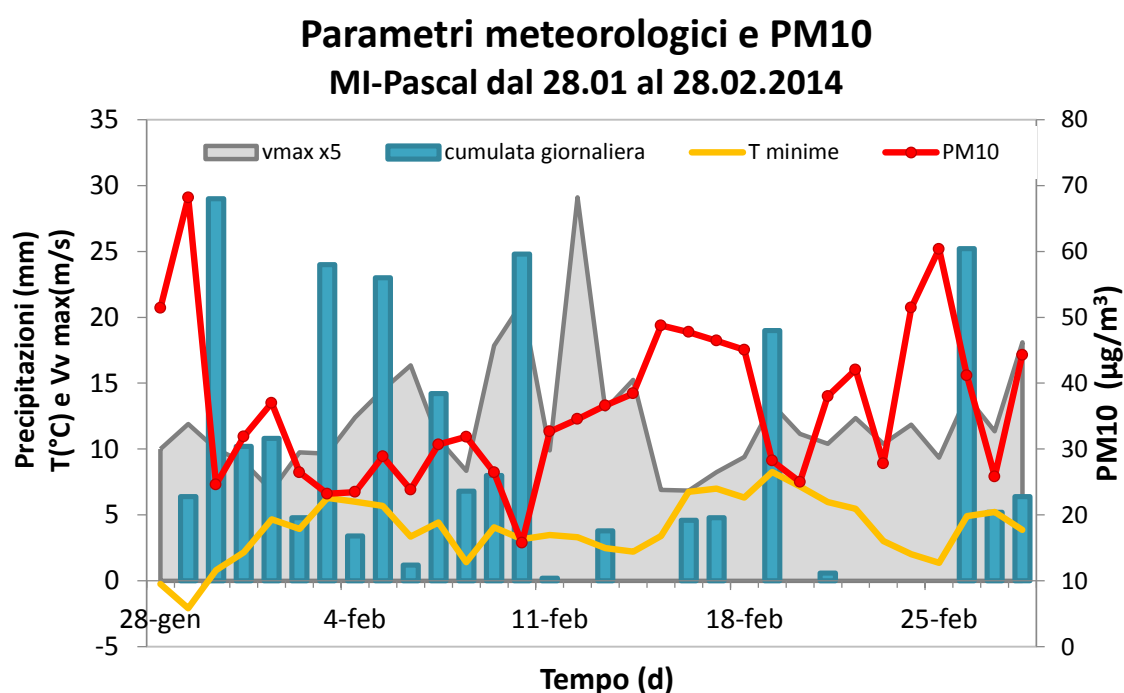


Figura 4.22 Andamento delle concentrazioni medie giornaliere di PM10, delle precipitazioni (cumulate giornaliere e massime orarie) e della temperatura a Milano Pascal dal 28.01 al 28.02.2014.

Durante la prima metà della campagna, ad esclusione dei primi due giorni in cui le concentrazioni sono state superiori a  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , i livelli di PM10 si sono attestati tra  $30$  e  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , con una media in corrispondenza degli eventi di pioggia pari a  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ed un valori minimo assoluto per il periodo di circa  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in corrispondenza dell'ultimo giorno di questa prima metà. Si nota inoltre che la massima concentrazione di PM10 ( $68.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) si è registrata in corrispondenza del 29 gennaio, giorno caratterizzato da bassa pressione, nebbia e temperature inferiori allo zero nelle prime ore della giornata con minima di  $-2.1 \text{ }^\circ\text{C}$ : il picco di PM10 potrebbe essere associato al fenomeno



dell'inversione termica dovuta esclusivamente all'irraggiamento notturno da parte del suolo che riduce il rimescolamento dell'aria e quindi la diluizione degli inquinanti.

Nella seconda metà della campagna si notano la tendenza al progressivo aumento delle concentrazioni di PM10 nei giorni di tempo secco, in particolare tra il 12 ed il 18 febbraio e tra il 19 ed il 25 febbraio, fino a valori di circa  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nel primo periodo e ad un picco di  $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nel secondo ed il brusco abbassamento delle concentrazioni in corrispondenza degli eventi di precipitazione intensa del 19 e 26 febbraio, ad indicare il ruolo della pioggia nell'abbattimento delle concentrazioni del materiale particolato, tramite deposizione umida.

Per quanto riguarda la velocità del vento durante il periodo di studio si sono registrati valori prevalentemente moderati, fatta eccezione di un fenomeno di vento forte ( $5.8\text{m/s}$ ) il 12 febbraio che, al quale si può attribuire l'aumento delle concentrazioni di PM10 registrato dal 12 al 18 febbraio. Tale fenomeno di vento forte si è ripercosso oltre che sulla quantità anche sulla qualità del particolato atmosferico, come verrà esposto successivamente nel paragrafo 4.2.4.

### 4.2.3 Andamenti PM1, PM2.5 e PM10

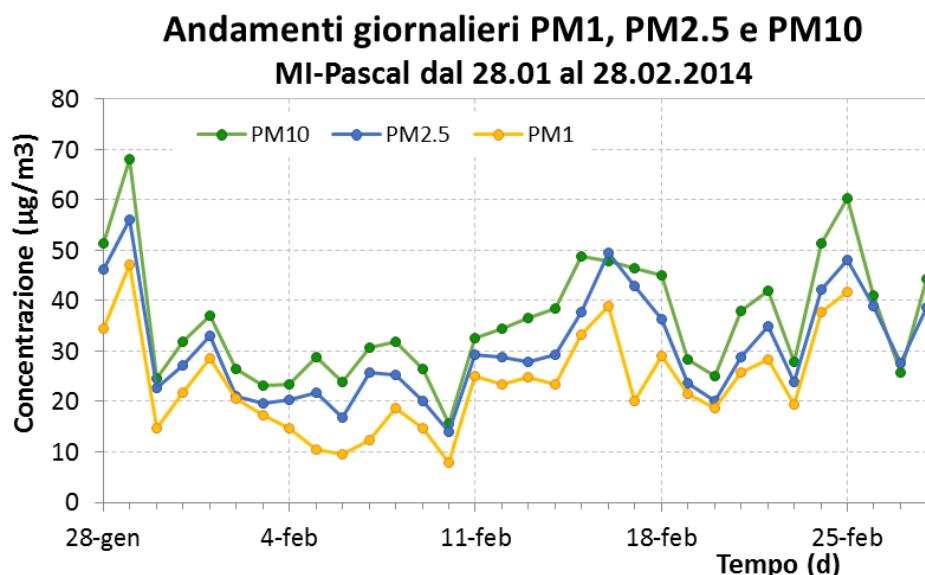


Figura 4.23 Andamenti delle concentrazioni del PM1, PM2.5 e PM10 a Milano Pascal dal 28.01 al 28.02.2014.

Gli andamenti temporali delle concentrazioni delle tre frazioni granulometriche, rappresentati in Figura 4.23, appaiono tra loro ben correlati, come confermato dai valori dei coefficienti di correlazione (rispettivamente pari a 0.93 per PM10 e PM2.5, a 0.85 per PM10 e PM1 e a 0.84 per PM2.5 e PM1)

I principali parametri statistici relativi alle tre serie di dati (Tabella 4.5) ed ai rapporti di concentrazione giornalieri tra le tre frazioni (PM2.5/PM10, PM1/PM10 e PM1/PM2.5).

<b>Parametri statistici</b>	<b>PM1</b> $\mu\text{g}/\text{m}^3$	<b>PM2.5</b> $\mu\text{g}/\text{m}^3$	<b>PM10</b> $\mu\text{g}/\text{m}^3$
<b>Media</b>	23	30	36
<b>Dev.st</b>	9	10	12
<b>Min</b>	8	14	16
<b>Max</b>	47	56	68

Tabella 4.5a Media aritmetica, deviazione standard e intervallo di valori (min e max) delle serie di PM1, PM2.5 e PM10.

<b>Parametri statistici</b>	<b>PM2.5/PM10</b>	<b>PM1/PM10</b>	<b>PM1/PM2.5</b>
<b>Media</b>	0,84	0,64	0,77
<b>Dev.st</b>	0,08	0,12	0,14
<b>Min</b>	0,71	0,37	0,47
<b>Max</b>	1,07	0,82	0,97

Tabella 4.5b. Media aritmetica, deviazione standard e intervallo di valori (min e max) dei rapporti PM2.5/PM10, PM1/PM10 e PM1/PM2.5

I due rapporti indicano l'entità delle componenti fini nel PM10. Secondo le attese il valore medio del rapporto PM2.5/PM10 è maggiore di quello del rapporto PM1/PM10.

I valori medi di tali rapporti risultano in accordo con i risultati ottenuti da altre ricerche condotte nell'area di interesse, come il progetto PARfil del 2004 che riportava per la città di Milano valori del rapporto PM2.5/PM10 pari a 0.8, e quanto riportato da Giuliano et al. nel 2005 per un sito di fondo urbano collocato nella città di Milano (PM2.5/PM10= 0.64-0.77 e PM1/PM10=0.56-0.71). Anche uno studio condotto a livello europeo (Querol et al, 2004) ha mostrato delle analogie con i risultati in tabella 4.5b: confrontando siti di

fondo urbano in diverse città europee sono stati ricavati valori del rapporto PM2.5/PM10 compresi nell'intervallo 0.5-0.8.

Tali valori suggeriscono la prevalenza della frazione fine rispetto alla frazione grossolana (coarse) e quindi delle specie primarie e secondarie rispetto alla componente terrigena crostale, che influenza invece la massa di particolato caratterizzato da un diametro compreso nell'intervallo tra i 2.5 e i 10 micron.

#### 4.2.4 Risultati analitici

Tramite le analisi in cromatografia ionica sono stati ricavati i valori delle concentrazioni di anioni, cationi e levoglucosano nel PM1, PM2.5 e PM10, in modo da poter valutare la ripartizione delle specie di interesse nelle tre frazioni granulometriche.

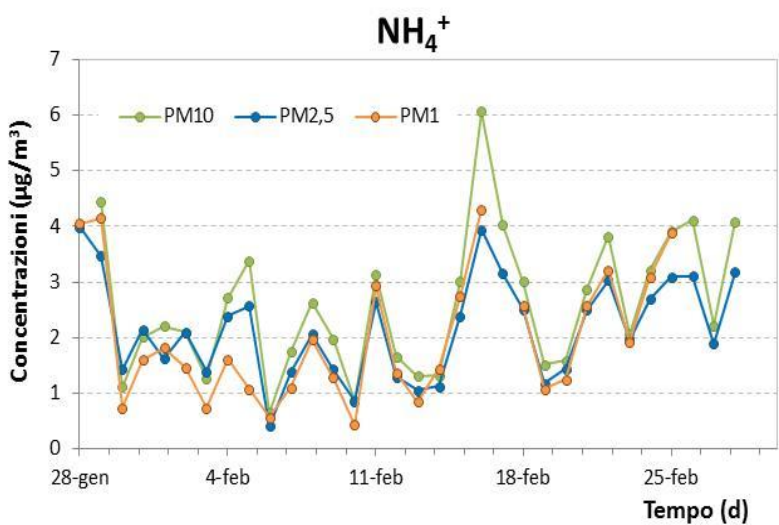
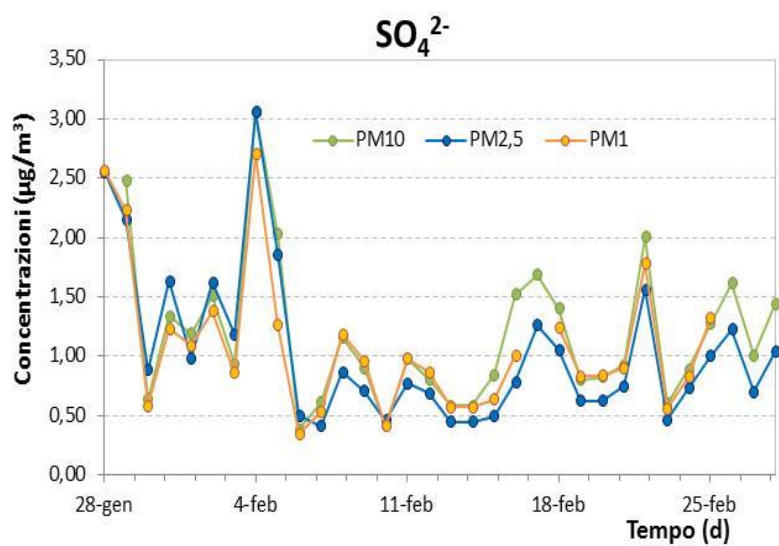
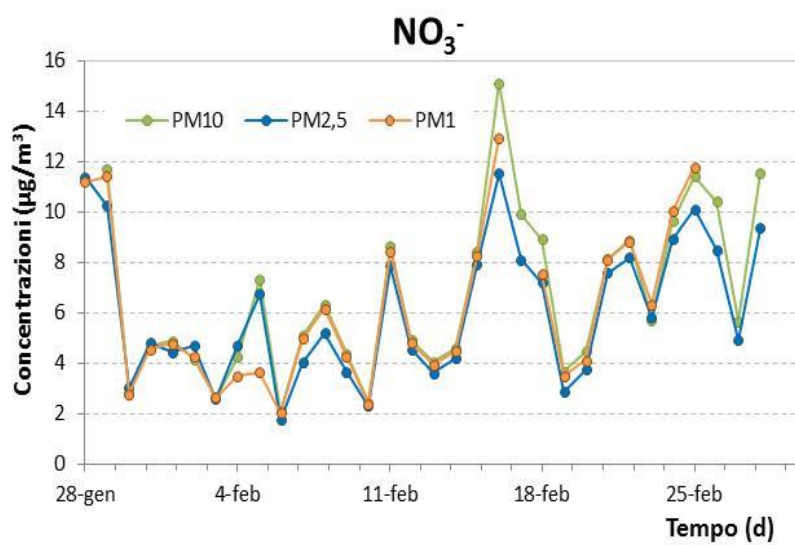
Nella tabella 4.6 si riassumono i valori medi, massimi e minimi delle concentrazioni degli ioni e del levoglucosano ricavati per le tre frazioni granulometriche; il dettaglio dei valori giornalieri di concentrazione è riportato nell'allegato 1.

	PM1				PM2.5				PM10			
	Media	Dev.st	Min	Max	Media	Dev.st	Min	Max	Media	Dev.st	Min	Max
<b>PM</b>	23,59	9,88	7,77	47,23	30,58	10,46	14,05	56,07	36,19	11,92	15,75	68,17
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	6,14	3,17	2,04	12,96	6,29	2,83	1,75	11,55	6,69	3,28	2,09	15,11
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	1,08	0,60	0,35	2,70	1,05	0,64	0,41	3,05	1,17	0,61	0,38	3,06
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	1,99	1,16	0,42	4,30	2,17	0,91	0,41	3,99	2,58	1,24	0,65	6,07
<b>Lvg</b>	0,50	0,30	0,07	1,47	0,57	0,29	0,20	1,52	0,68	0,39	0,05	2,03

Tabella 4.6 Tabella riassuntiva dei risultati analitici ottenuti in IC. Media, deviazione standard, minimo e massimo per ogni specie chimica analizzata. Tutti i valori sono espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Si nota come NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> siano presenti in concentrazioni rilevanti, in accordo con quanto rilevato tipicamente in località caratterizzate da una significativa influenza antropogenica, come Milano, in associazione con elevate concentrazioni di precursori gassosi, quali NOx ed SO<sub>2</sub>, legati anche loro ad un elevato grado di antropizzazione.

Per analizzare meglio l'apporto delle singole specie ioniche rilevate, si riportano gli andamenti temporali delle componenti mediamente più abbondanti, ossia le componenti inorganiche secondarie (SIA) rappresentate da nitrati, solfati ed ammonio, e del levoglucosano a confronto nelle classi PM1, PM2.5 e PM10.



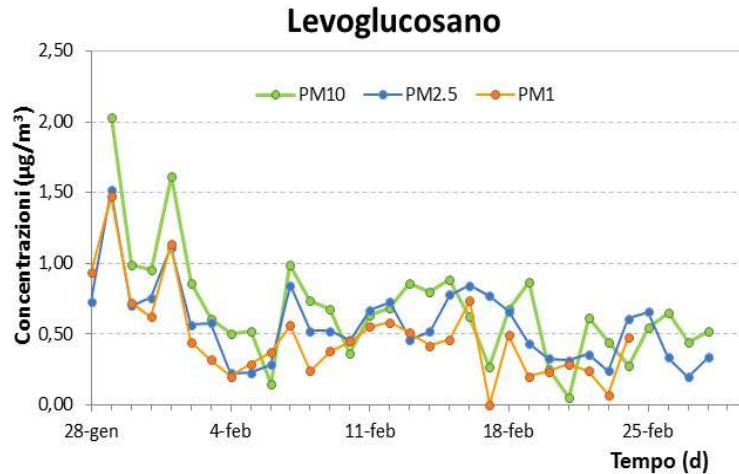


Figura 4.24 Andamenti delle concentrazioni di  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e levoglucosano nelle tre frazioni granulometriche (PM1, PM2.5 e PM10). Milano Pascal dal 28.01 al 28.02.2014.

Osservando gli andamenti si riscontrano dei giorni in corrispondenza dei quali i valori delle concentrazioni ricavate presentano delle anomalie, ovvero concentrazioni maggiori nei campioni di granulometria minore rispetto a quelli del PM10.

Tali anomalie rientrano nel margine del 10% associato all'errore sperimentale, di cui il 5% è relativo alla misura in IC e il restante 5% al campionamento.

A titolo di esempio è riportato, in figura 4.25, il grafico delle concentrazioni di levoglucosano nelle tre frazioni, nel quale sono state introdotte le barre di errore del 10%.

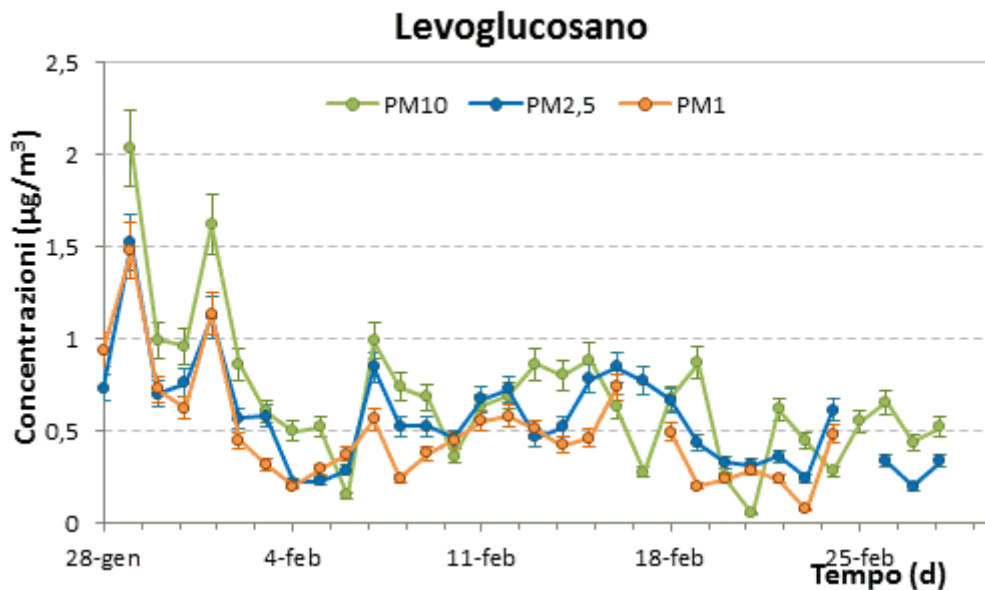


Figura 4.25 Andamenti delle concentrazioni di levoglucosano nelle tre frazioni granulometriche (PM1, PM2.5 e PM10) con barre di errore del 10%. Milano Pascal dal 28.01 al 28.02.2014

Osservando tale grafico si può notare che in corrispondenza dei punti caratterizzati da concentrazioni anomale di levoglucosano, le barre di errore associate alle tre serie di dati si sovrappongono tra loro.

Per valutare la ripartizione delle specie ioniche e del levoglucosano nelle tre frazioni granulometriche di particolato sono stati calcolati i rapporti medi tra le concentrazioni delle specie chimiche suddette nelle granulometrie più fini e quelle nel PM10 (tabella 4.7).

Parametri statistici	NO <sub>3</sub>		SO <sub>4</sub>		NH <sub>4</sub>		Lvg	
	PM1/PM10	PM2.5/PM10	PM1/PM10	PM2.5/PM10	PM1/PM10	PM2.5/PM10	PM1/PM10	PM2.5/PM10
<b>Media</b>	0,85	0,89	0,83	0,86	0,77	0,84	0,63	0,79
<b>Dev.st</b>	0,10	0,08	0,09	0,21	0,17	0,13	0,27	0,27
<b>Min</b>	0,45	0,76	0,56	0,51	0,32	0,63	0,16	0,43
<b>Max</b>	1,00	1,12	0,93	1,39	1,09	1,28	1,24	1,34

Tabella 4.7 Statistiche descrittive dei rapporti PM1/PM10 e PM2.5/PM10 relativi alle specie ioniche e al levoglucosano.

Si osserva come le specie di interesse siano presenti prevalentemente nelle frazioni fini e come atteso i rapporti PM2.5/PM10 risultino superiori a quelli PM1/PM10. Per quanto riguarda lo ione ammonio e il levoglucosano si nota una differenza apprezzabile tra i contributi associati al PM1 e al PM2.5 diversamente da quanto accade per nitrati e solfati per i quali i rapporti PM1/PM10 e PM2.5/PM10 si discostano in quantità meno evidente tra di loro.

Dal momento che il periodo considerato è stato caratterizzato da condizioni meteorologiche variabili, è stato possibile condurre un'analisi sulla variazione della ripartizione delle specie tra le tre classi granulometriche facendo una distinzione tra giorni piovosi e giorni secchi, dove con giorni piovosi si intende i giorni caratterizzati da precipitazioni cumulate maggiori di 0.2 mm.

	PM1		PM2.5		PM10	
	Pioggia	Secco	Pioggia	Secco	Pioggia	Secco
<b>PM</b>	20,54	28,59	28,66	34,25	33,13	41,29
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	5,12	7,12	5,47	7,28	6,17	7,63
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,99	1,11	1,10	0,94	1,26	1,01
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	1,61	2,59	2,06	2,38	2,52	2,69
<b>Lvg</b>	0,53	0,45	0,57	0,56	0,76	0,53

Tabella 4.8 Concentrazioni medie di PM1, PM2.5, PM10 e delle principali specie analizzate in IC nei giorni di pioggia e nei giorni di tempo secco. Tutti i valori sono espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

La distinzione tra i giorni di pioggia e i giorni secchi mette in evidenza l'effetto di dilavamento dell'atmosfera operato dalle precipitazioni; nei giorni caratterizzati dalla presenza di precipitazioni le concentrazioni sia del particolato che delle sue componenti prese in considerazione presentano infatti valori inferiori rispetto a quelli determinati per i giorni di tempo secco.

Nella tabella si notano dei risultati anomali, in particolare per quanto riguarda il levoglucosano e lo ione solfato, i quali presentano concentrazioni maggiori nei giorni di pioggia piuttosto che in quelli secchi.

Un altro aspetto da prendere in considerazione, già citato nel paragrafo relativo l'analisi meteorologica, è costituito dal fenomeno di vento forte che si è verificato nel sito il 12 febbraio.

Come già accennato, in corrispondenza di tale evento si è registrato un aumento delle concentrazioni di PM10, legato al cambiamento di masse d'aria portato dal fenomeno ventoso.

Ciò ha avuto degli effetti anche sulla composizione chimica del particolato, come si nota osservando i grafici in figura 4.24, relativi allo ione nitrato e all'ammonio. Gli andamenti di questi due ioni presentano infatti un aumento considerevole in corrispondenza del 12 febbraio, picco non presente invece negli andamenti dello ione solfato e del levoglucosano.

Dal momento che si ha un aumento delle concentrazioni di  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NH}_4^+$  ma non di  $\text{SO}_4^{2-}$  si può supporre un apporto di nitrato d'ammonio o dei relativi precursori da parte del fenomeno ventoso, non derivante quindi da fonti locali. Lo stesso emerge dal grafico in figura 4.27 relativo alle concentrazioni del nitrato d'ammonio.

Inoltre tenendo in considerazione ancora le principali specie analizzate in cromatografia ionica, sono stati calcolati i contributi degli ioni inorganici e del levoglucosano alla massa del PM10, del PM2.5 e del PM1, ottenendo i risultati riportati nella tabella 4.8.

<b>Ione</b>	<b>PM10 (% in peso)</b>	<b>PM2.5 (% in peso)</b>	<b>PM1 (% in peso)</b>
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	18 ± 6	19 ± 5	26 ± 7
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	3 ± 2	4 ± 3	5 ± 3
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	7 ± 3	7 ± 2	8 ± 3
<b>Lvg</b>	2 ± 1	1.8 ± 0.8	2.3 ± 1.2

Tabella 4.8 Contributi degli ioni inorganici alla massa di particolato PM10, Pm2.5 e PM1. Milano Pascal dal 28.01 al 28.02.2014

Per quanto riguarda nitrato e solfato si nota che il contributo relativo sulla massa del particolato aumenta al diminuire della granulometria, mentre per l'ammonio la percentuale si mantiene poco variabile tra le tre classi (intorno al 7%): ciò sta a significare che la distribuzione del nitrato e del solfato è caratterizzata dall'arricchimento delle frazioni più fini mentre quella dello ione ammonio è sostanzialmente indipendente dalla dimensione del particolato, presente in quantità non trascurabili anche nella frazione grossolana.

Coerentemente con i livelli assoluti di concentrazione, il nitrato risulta essere la componente predominante, come tipicamente accade nella stagione invernale, raggiungendo percentuali del 26% per quanto riguarda il PM1, mentre i solfati contribuiscono alla massa di particolato mediamente in percentuali inferiori al 5%.

#### **4.2.5 Nitrato d'ammonio e solfato d'ammonio**

In atmosfera nitrato, solfato ed ammonio (SIA) si legano al particolato sotto forma di sali, ovvero come nitrato di ammonio e solfato d'ammonio, i quali secondo studi precedenti sulla qualità dell'aria milanese, confermati dal presente lavoro, rappresentano una parte rilevante della composizione chimica del particolato.

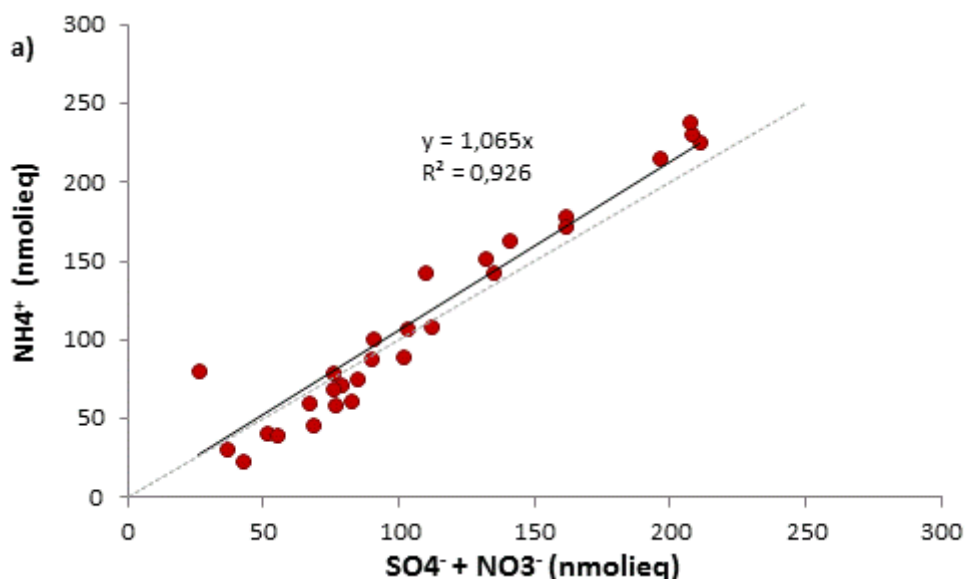


Il progetto PUMI del 2003 attribuiva alla somma di questi tre ioni percentuali del 33% e del 46% della massa totale rispettivamente di PM10 e PM2.5, uno studio del 2008 riportato nell'articolo "Primary and secondary components of PM2.5 in Milan" di Lonati et al, aveva determinato per tali ioni nella stagione invernale un contributo del 43% della composizione del PM2.5.

Per il periodo in considerazione, per quanto riguarda il PM10 i solfati e i nitrati di ammonio rappresentano il 29% della massa totale, nel PM2.5 il 31% e nel PM1 il 41%.

Il bilancio ionico in termini di nano-moli equivalenti può essere utile per verificare quanto noto in letteratura, ovvero che lo ione ammonio si presenta in aria prevalentemente legato a solfato e nitrato.

La figura 4.26 mostra i grafici a dispersione e quindi la correlazione tra la somma di solfato e nitrato lo ione ammonio, nel PM1 (a), PM2.5 (b) e PM10 (c). Le linee tratteggiate rappresentano le bisettrici dei quadranti, le linee continue rappresentano le rette di regressione lineare delle serie di dati.



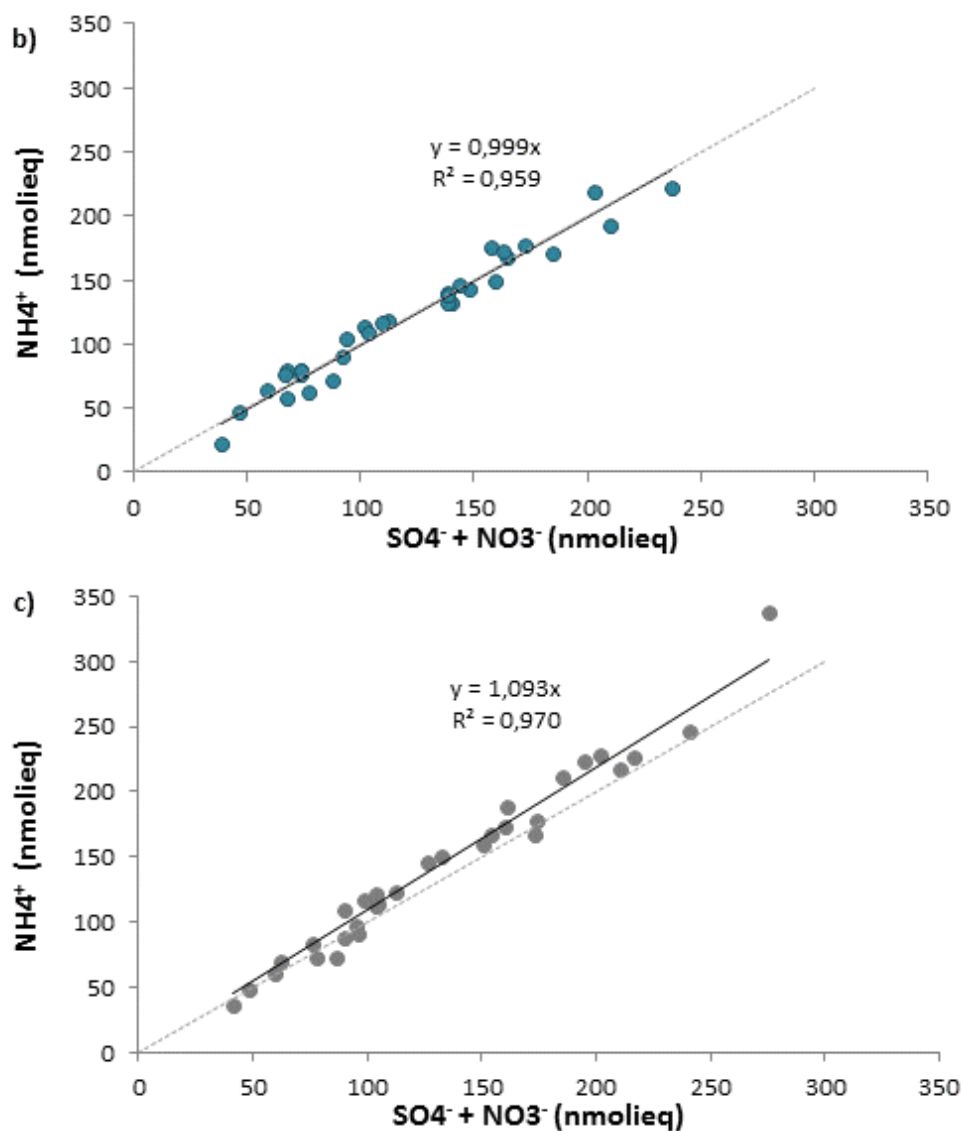


Figura 4.26 Bilancio ionico in termini di nanomoli equivalenti tra lo ione ammonio e la somma di solfato e nitrato, nel PM<sub>1</sub> (a), PM<sub>2.5</sub> (b) e PM<sub>10</sub> (c). Milano Pascal dal 28.01 al 28.02.2014.

La correlazione tra lo ione ammonio e la somma di nitrato e solfato risulta ottima per tutte le tre frazioni granulometriche, con valori del coefficiente di correlazione prossimi all'unità: 0.926 per il PM<sub>1</sub>, 0.959 per il PM<sub>2.5</sub> e 0.973 per il PM<sub>10</sub>.

I valori dei coefficienti angolari delle rette di regressione suggeriscono che lo ione ammonio sia legato interamente con la coppia di anioni, e che quindi l'intera massa di ammonio sia da attribuire alla presenza in aria di ammonio nitrato e ammonio solfato. Per questo motivo è stato possibile determinare le concentrazioni dei due sali,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , tramite un approccio stechiometrico, ripartendo le concentrazioni dello ione

ammonio tra  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , associando rispettivamente al primo un terzo delle concentrazioni di  $\text{NH}_4$  e al secondo i restanti due terzi.

Nella figura sottostante sono riportati gli andamenti temporali dei due sali nelle tre frazioni granulometriche.

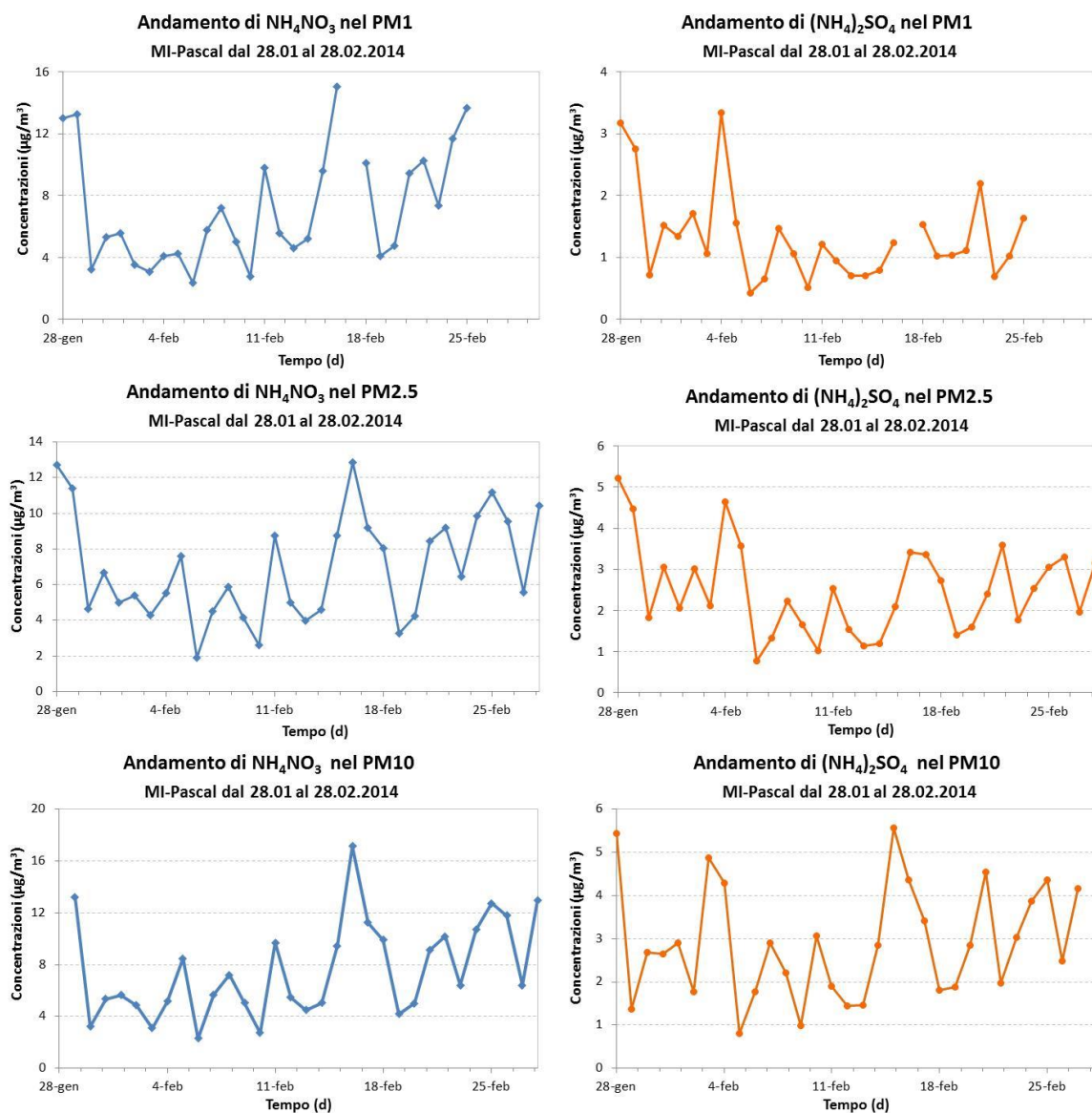


Figura 4.27 Andamenti temporali delle concentrazioni di solfato e nitrato d'ammonio nel PM10, nel PM2.5 e nel PM1 a Milano Pascal dal 28.01 al 28.02.2014

#### 4.2.7 Conclusioni

I risultati analitici confermano quanto noto in letteratura sia riguardo il ruolo degli agenti meteorologici, in particolar modo le precipitazioni, nell'abbattimento delle concentrazioni del particolato atmosferico, sia riguardo la composizione chimica delle particelle in un'area urbana come quella milanese.

I valori ottenuti sottolineano un forte contributo della fonte atmosferica secondaria, in particolar modo della produzione di nitrati, solfati, ammonio.

Le analisi eseguite hanno confermato infatti che la componente secondaria inorganica (SIA) rappresenta il principale costituente della massa di PM<sub>10</sub>. Questa predominanza aumenta nelle frazioni fini nelle quali la somma di nitrato e solfato rappresenta rispettivamente il 31% (PM<sub>2.5</sub>) e il 41% (PM<sub>1</sub>) della massa di PM di riferimento.

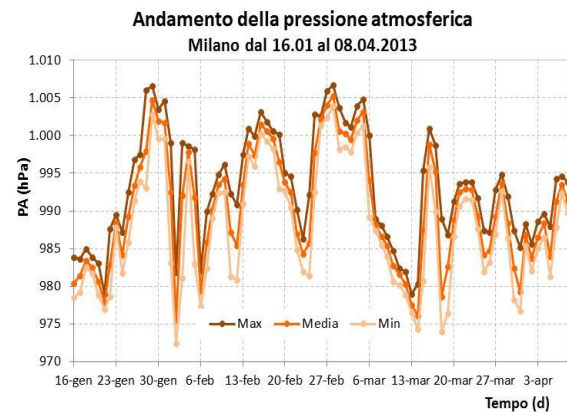
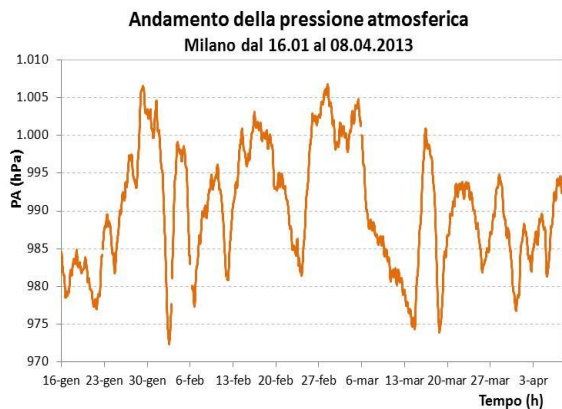
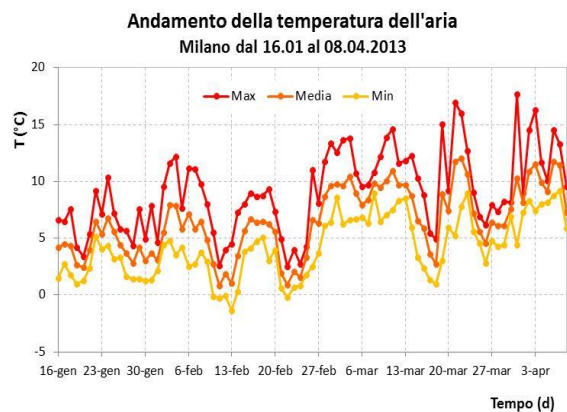
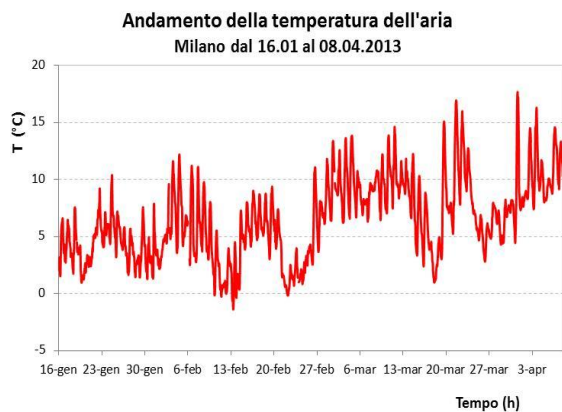
Tra gli ioni analizzati è emerso come  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$  siano gli ioni presenti in concentrazioni maggiori, in accordo con quanto rilevato tipicamente in località caratterizzate da una significativa influenza antropogenica, come Milano, in associazione con elevate concentrazioni di precursori gassosi, quali NO<sub>x</sub> ed SO<sub>2</sub>, legati anche loro ad un elevato grado di antropizzazione.





Figura 4.29 Centraline di via Senato (sinistra) e centralina di via Pascal (destra).

Il periodo di campionamento che è stato preso in considerazione va dal 16 gennaio all'8 aprile 2013 e interessa una prima parte (dal 16.01 al 05.03) tipicamente invernale caratterizzata da temperature mediamente intorno ai 5 °C e si conclude con un periodo primaverile (dal 06.03 al 08.04) con temperature in crescita e massime superiori ai 15 °C.



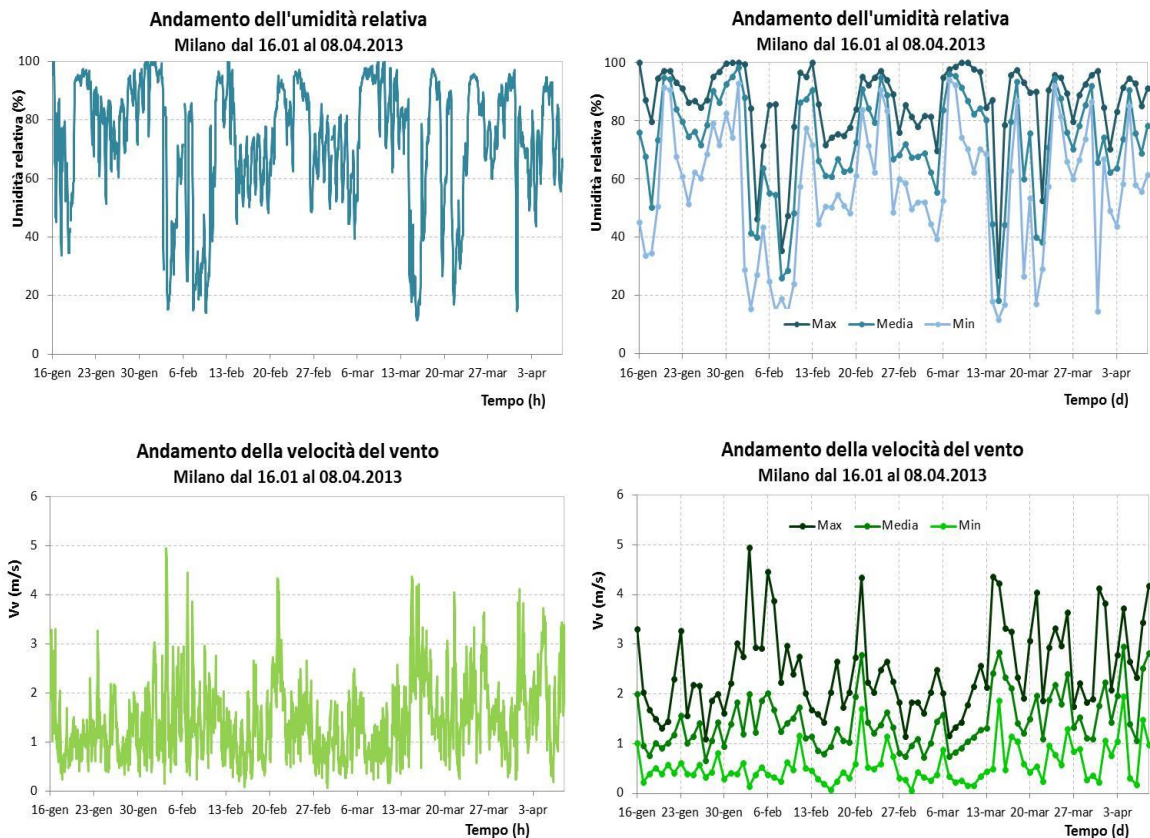


Figura 4.30 Andamenti orari e giornalieri (max, min, medi) di temperatura e pressione, umidità relativa e velocità del vento a Milano dal 16.01 all'08.04.2013.

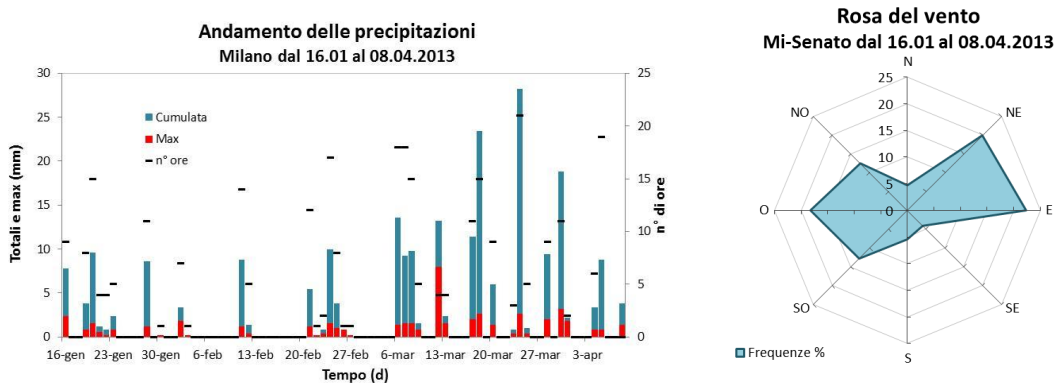


Figura 4.31 Andamento delle precipitazioni e rosa del vento a Milano dal 16.01 all'08.04.2013.

L'analisi meteorologica mette in evidenza nella parte invernale due eventi caratterizzati da basse temperature, inferiori a  $0^{\circ}\text{C}$ , in corrispondenza dei quali si sono verificate precipitazioni di tipo nevoso, la prima concentrata nei giorni 11 e 12 febbraio e la seconda meno abbondante ma distribuita su più giorni, ovvero dal 21 al 25 febbraio. La seconda parte della campagna è caratterizzata invece da precipitazioni di tipo piovoso più frequenti e abbondanti, tipiche del clima primaverile.

### 4.3.2 Correlazione tra PM10 e PM2.5 a MI-Senato e MI-Pascal

Nei diagrammi in figura 4.32 e 4.33 sono riportati gli andamenti temporali delle concentrazioni di PM10, PM2.5 e del rapporto PM2.5/PM10 nei due siti.

Nella serie di filtri di PM10 campionati nel sito di Milano Senato alcuni filtri risultano mancanti, in particolare quelli relativi ai giorni dal 21 al 28 gennaio, dall'8 al 13 febbraio, dal 7 al 10 marzo e al 17 marzo.

Entrambi i grafici mostrano una buona corrispondenza tra le concentrazioni di PM10 e PM2.5, in particolare con una correlazione di 0.963 per il sito di Milano Senato e di 0.952 per il sito di Milano Pascal.

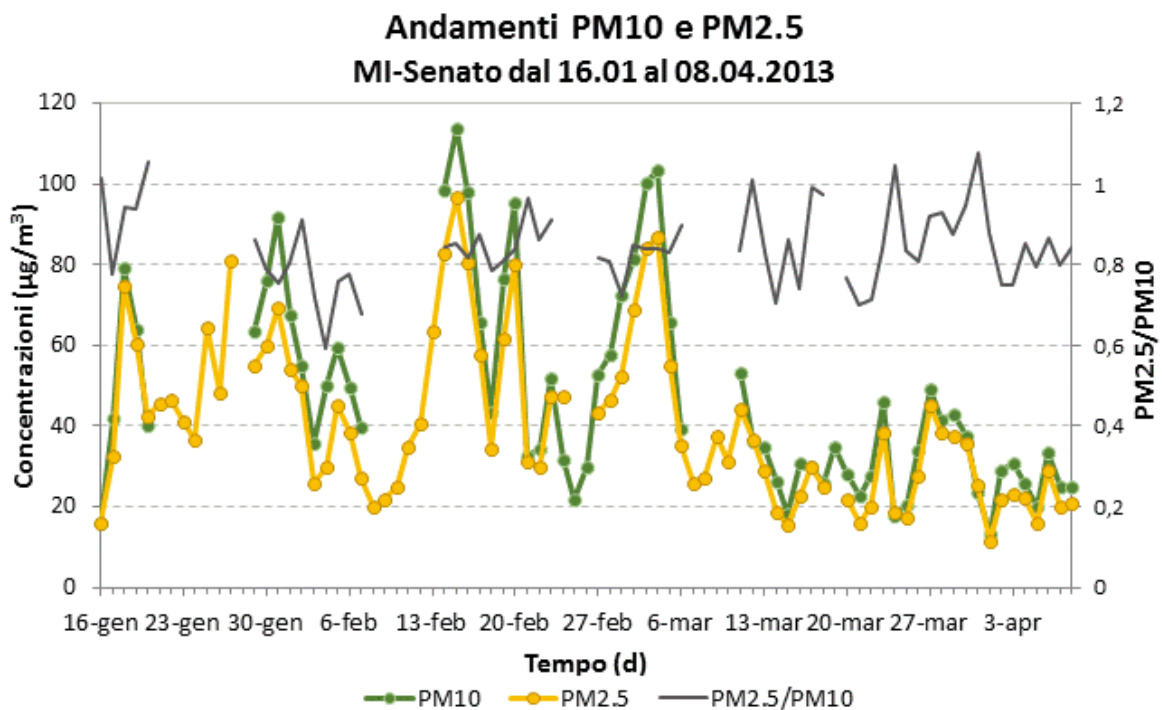


Figura 4.32 Andamenti delle concentrazioni di PM10 e PM2.5 e del rapporto PM2.5/PM10 a Milano Senato dal 16.01 all'08.04.2013



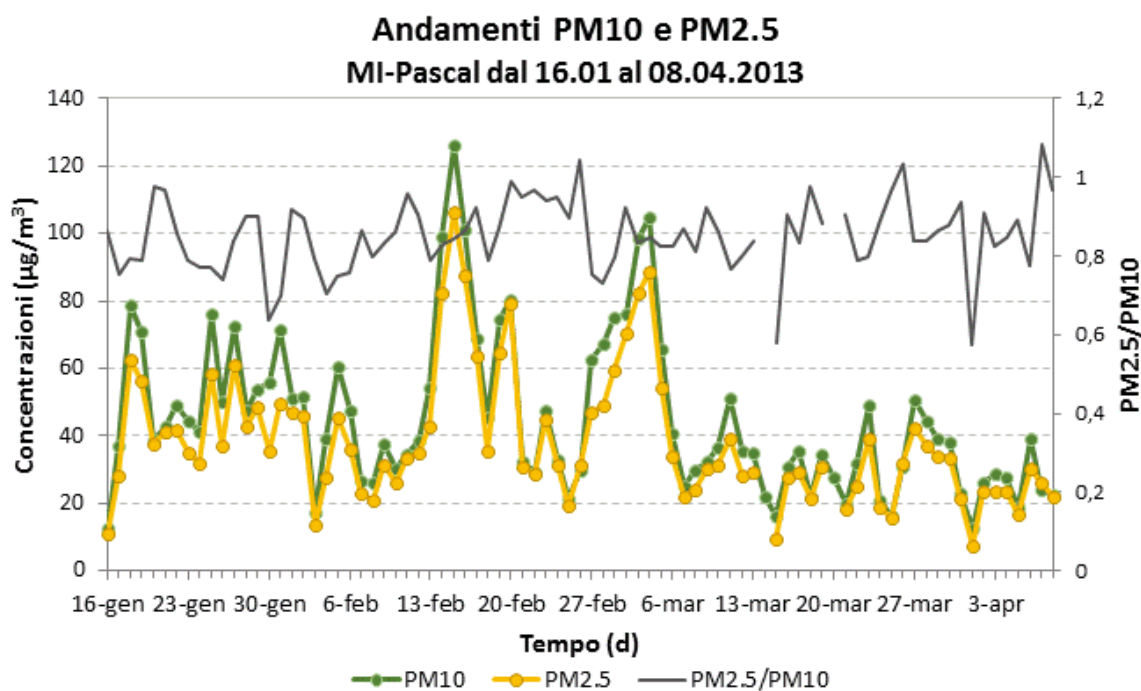


Figura 4.33 Andamenti delle concentrazioni di PM10 e PM2.5 e del rapporto PM2.5/PM10 a Milano Pascal dal 16.01 all'08.04.2013

I grafici mettono in evidenza come nella prima parte della campagna le concentrazioni di PM2.5 e PM10 in entrambi i siti siano in media superiori al valore limite giornaliero per il PM10 di  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; in particolare, si notano due episodi (15 febbraio e 4 marzo) in cui sono state registrate concentrazioni superiori a  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Nella seconda parte, quella più primaverile, i livelli di concentrazione si mantengono invece più contenuti, con solo un superamento del limite a Milano Senato (11 marzo) e due superamenti a Milano Pascal (11 e 27 marzo).

Questo andamento può essere compreso in relazione sia alle condizioni meteorologiche più piovose nel secondo periodo e alla conseguente rimozione del particolato per via umida, sia in relazione allo spessore dello strato rimescolato, parametro che influenza in modo rilevante le capacità disperdenti dell'atmosfera. Infatti, con temperature più elevate lo spessore dello strato di rimescolamento aumenta e di conseguenza aumenta il volume di aria in cui gli inquinanti possono disperdersi e le concentrazioni diminuiscono. Infine, non si può escludere che le emissioni, tanto di PM primario quanto dei precursori gassosi della componente secondaria, siano più contenute nel secondo periodo, soprattutto con riferimento a quelle dovute al riscaldamento domestico.

Il rapporto PM2.5/PM10 si mantiene prossimo all'unità in tutto il periodo di interesse, suggerendo la prevalenza della frazione fine primaria e di specie secondarie sul contributo terrigeno crostale, che invece influenza tipicamente la massa di particolato caratterizzato da un diametro compreso nell'intervallo tra i 2.5 e i 10 micron.

Il confronto tra gli andamenti di PM2.5 e PM10 nei due siti di campionamento, riportato nelle figure 4.32 e 4.33, evidenzia schemi temporali simili e, in particolar modo per quanto riguarda la parte finale della campagna di campionamento, quasi perfettamente sovrapponibili; nei giorni iniziali le concentrazioni di Milano Senato risultano invece mediamente maggiori rispetto a quelle di Milano Pascal.

Statistiche descrittive	MI-Senato			MI-Pascal		
	PM10 µg/m <sup>3</sup>	PM2.5 µg/m <sup>3</sup>	PM2.5/PM10 µg/m <sup>3</sup>	PM10 µg/m <sup>3</sup>	PM2.5 µg/m <sup>3</sup>	PM2.5/PM10 µg/m <sup>3</sup>
<b>Media</b>	61,69	50,82	0,83	55,09	46,22	0,85
<b>Dev.st</b>	25,45	20,00	0,09	24,70	20,77	0,09
<b>Min</b>	15,97	16,21	0,60	12,70	11,00	0,64
<b>Max</b>	113,70	96,92	1,05	126,40	106,30	1,04

Tabella 4.11 Media aritmetica, deviazione standard, valori massimi e minimi delle concentrazioni di PM10 e di PM2.5 e del rapporto PM2.5/PM10 a Milano Senato e Milano Pascal dal 16.01 al 05.03.2013.

Statistiche descrittive	MI-Senato			MI-Pascal		
	PM10 µg/m <sup>3</sup>	PM2.5 µg/m <sup>3</sup>	PM2.5/PM10 µg/m <sup>3</sup>	PM10 µg/m <sup>3</sup>	PM2.5 µg/m <sup>3</sup>	PM2.5/PM10 µg/m <sup>3</sup>
<b>Media</b>	30,80	26,84	0,86	30,57	26,47	0,86
<b>Dev.st</b>	9,57	8,83	0,10	9,90	8,22	0,10
<b>Min</b>	13,16	11,56	0,70	12,70	7,30	0,57
<b>Max</b>	53,14	45,30	1,08	51,30	42,50	1,08

Tabella 4.12 Media aritmetica, deviazione standard, valori massimi e minimi delle concentrazioni di PM10 e di PM2.5 e del rapporto PM2.5/PM10 a Milano Senato e Milano Pascal dal 06.03 all'08.04.2013.

Quanto osservato in precedenza in riferimento ai grafici rappresentanti gli andamenti temporali di PM10 e PM2.5 nei due siti e del rapporto PM2.5/PM10, si riscontra anche nei valori riportati nelle tabelle 4.11 e 4.12.

Nel primo periodo della campagna di rilevamento, quello tipicamente invernale, le concentrazioni medie di PM10 e PM2.5 nel sito di Milano Senato risultano maggiori di quelle registrate a Milano Pascal rispettivamente del 11% e del 9%, mentre nel secondo

periodo, primaverile, le concentrazioni a Milano Senato eccedono quelle a Milano Pascal dello 0.8% per il PM10 e dell'1.35% per il PM2.5.

Tale differenza presente tra le concentrazioni nei due periodi emerge anche graficamente osservando gli andamenti delle concentrazioni di PM10 e PM2.5 nei due siti, posti a confronto nelle figure 4.34 e 4.35.

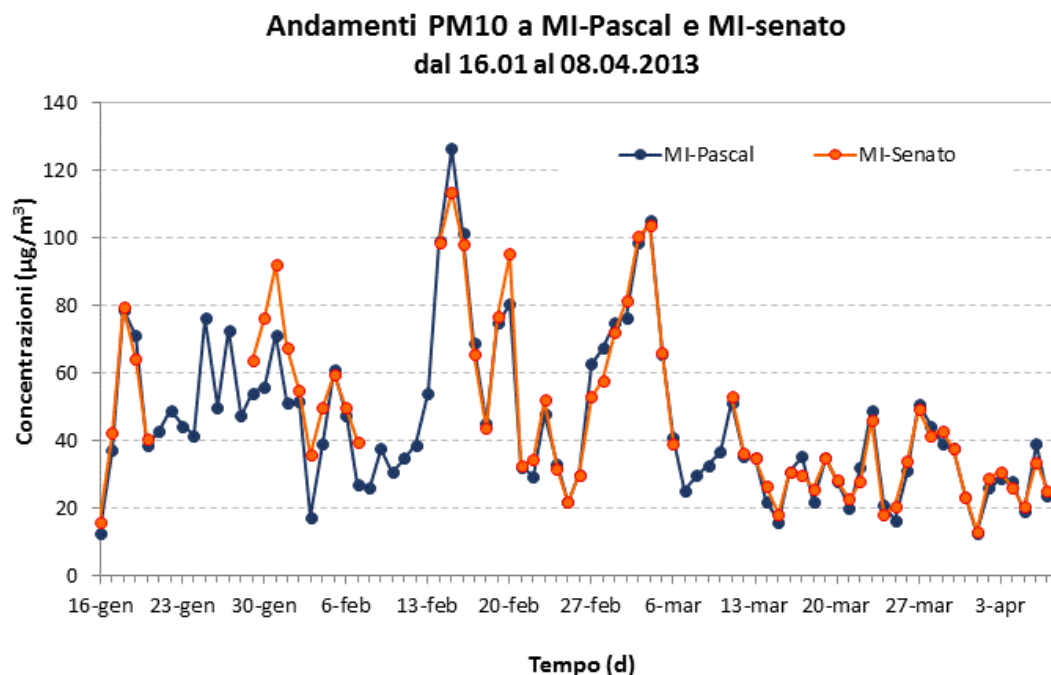


Figura 4.34 Confronto tra gli andamenti delle concentrazioni di PM10 a Milano Pascal e a Milano Senato.

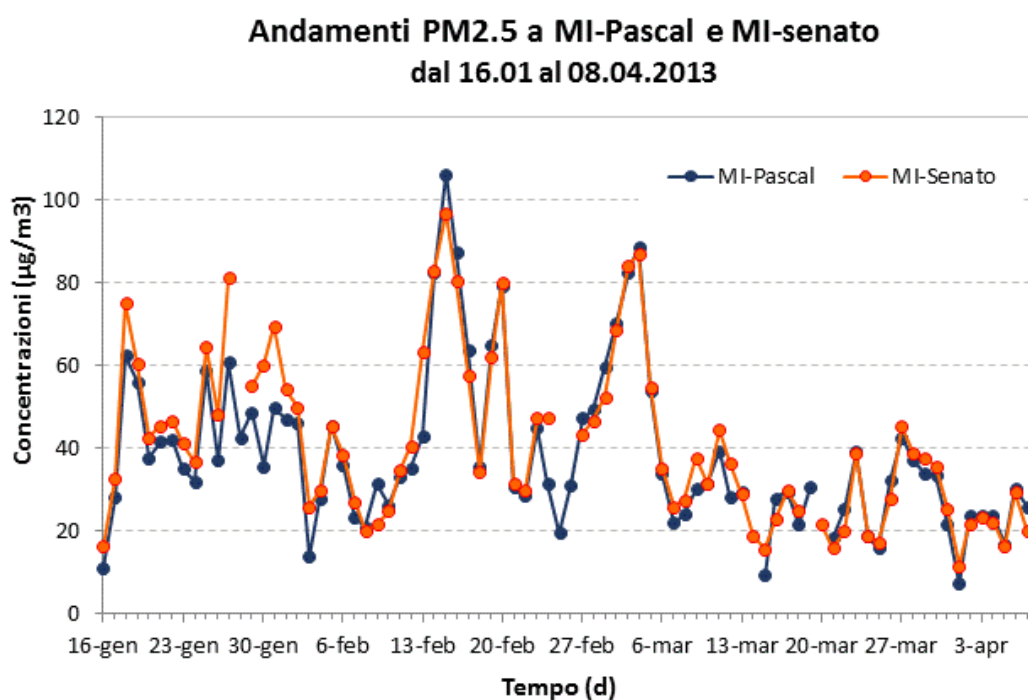


Figura 4.35 Confronto tra gli andamenti delle concentrazioni di PM2.5 a Milano Pascal e a Milano Senato.

Gli andamenti di PM2.5 e PM10 nei due siti risultano ben correlati tra loro, in particolar modo per quanto riguarda la parte finale della campagna di campionamento; nella prima parte le concentrazioni a Milano Senato risultano invece mediamente maggiori rispetto a quelle registrate a Milano Pascal.

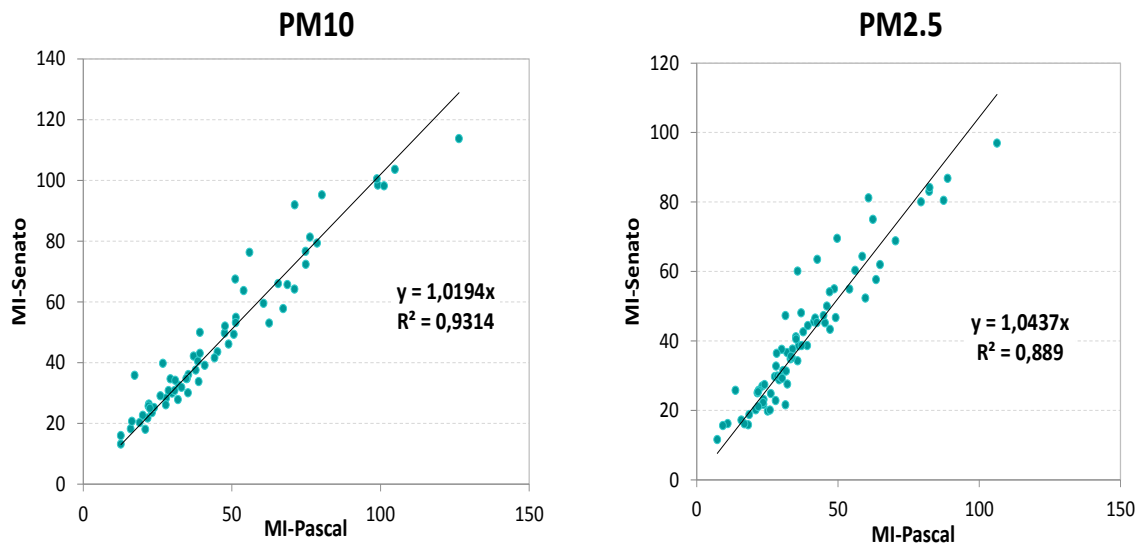


Figura 4.36 Correlazioni tra le concentrazioni delle due frazioni granulometriche di PM determinate per i due siti, Milano Senato e Milano Pascal.

La correlazione risulta ottima per entrambe le frazioni granulometriche. Le concentrazioni di particolato nel sito di Milano Senato sono maggiori di quelle a Milano Pascal di una quantità trascurabile, a dimostrazione del ruolo uniformante che ha la rilevante componente secondaria la cui formazione si sviluppa su ampia scala spaziale non essendo strettamente connessa alle fonti di precursori locali (Cernuschi et al, 2007).

### 4.3.3 Risultati analitici

Si è dimostrato come dal punto di vista quantitativo non ci siano rilevanti differenze tra il particolato nei due siti, si vuole ora verificare se ciò sia valido anche relativamente alle specie ioniche presenti nel particolato campionato nelle due centraline, con riferimento ai cationi Sodio (Na), Ammonio (NH<sub>4</sub>), Potassio (K), Magnesio (Mg), Calcio (Ca) ed agli anioni Nitrato (NO<sub>3</sub>), Solfato (SO<sub>4</sub>), Cloruro (Cl), Bromuro (Br), Fosfato (PO<sub>4</sub>); per questi ultimi, sempre al di sotto dei limiti di rilevabilità, non si riportano i risultati.

Poiché i dati riguardanti la caratterizzazione chimica del PM<sub>2.5</sub> al momento della stesura di questo lavoro di tesi erano ancora in fase di analisi, vengono riportati i risultati analitici e le successive elaborazioni relative solo ai campioni di PM<sub>10</sub>.

Gli andamenti temporali delle concentrazioni (Figura 4.37 e 4.38) evidenziano che in entrambi i siti tutti gli ioni risultano quasi sempre ben correlati con l'andamento del PM<sub>10</sub>. Inoltre, come riassunto nelle Tabelle 4.11 e 4.12 in entrambi i siti NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sono gli ioni presenti in concentrazioni maggiori, in associazione con le elevate concentrazioni di precursori gassosi, quali NO<sub>x</sub> ed SO<sub>2</sub>, che caratterizzano le zone con un elevato grado di antropizzazione.

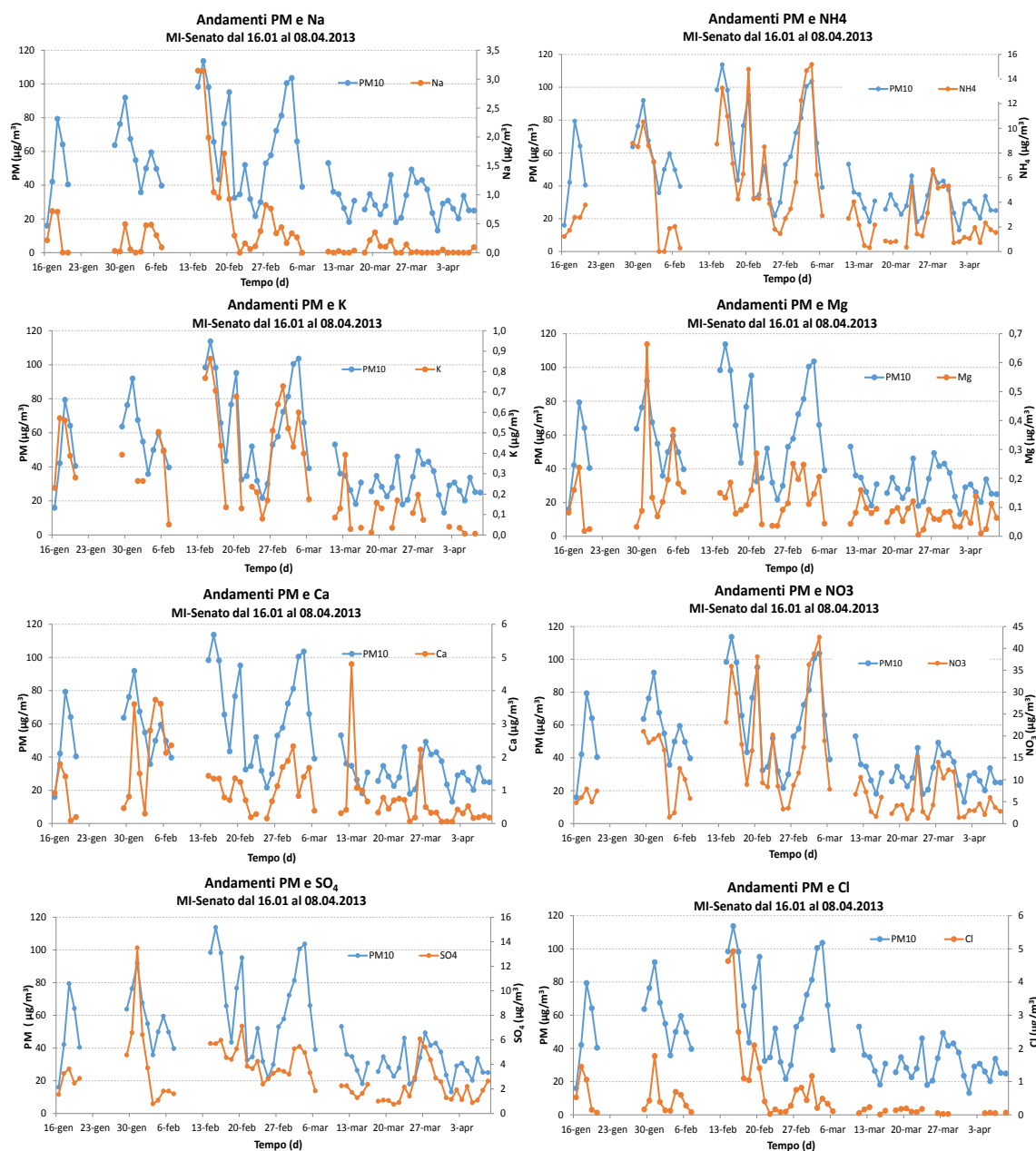


Figura 4.37 Andamenti temporali delle specie ioniche analizzate (IC) in relazione all'andamento del PM10. MI-Senato dal 16.01 all'08.04.2013

Statistiche descrittive	Na <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	K <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	Mg <sup>2+</sup> µg/m <sup>3</sup>	Ca <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> µg/m <sup>3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> µg/m <sup>3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> µg/m <sup>3</sup>
<b>Media</b>	0,512	4,473	0,297	0,115	1,033	0,606	11,153	3,189
<b>Dev.st</b>	0,731	3,983	0,240	0,101	1,020	0,995	10,319	2,157
<b>Min</b>	0,012	0,285	0,007	0,005	0,056	0,010	1,069	0,743
<b>Max</b>	3,150	15,180	0,863	0,664	4,805	4,927	42,546	13,500

Tabella 4.11 Media aritmetica, deviazione standard e intervallo dei valori (minimo e massimo). Milano Senato dal 16.01 all'08.04.2013.

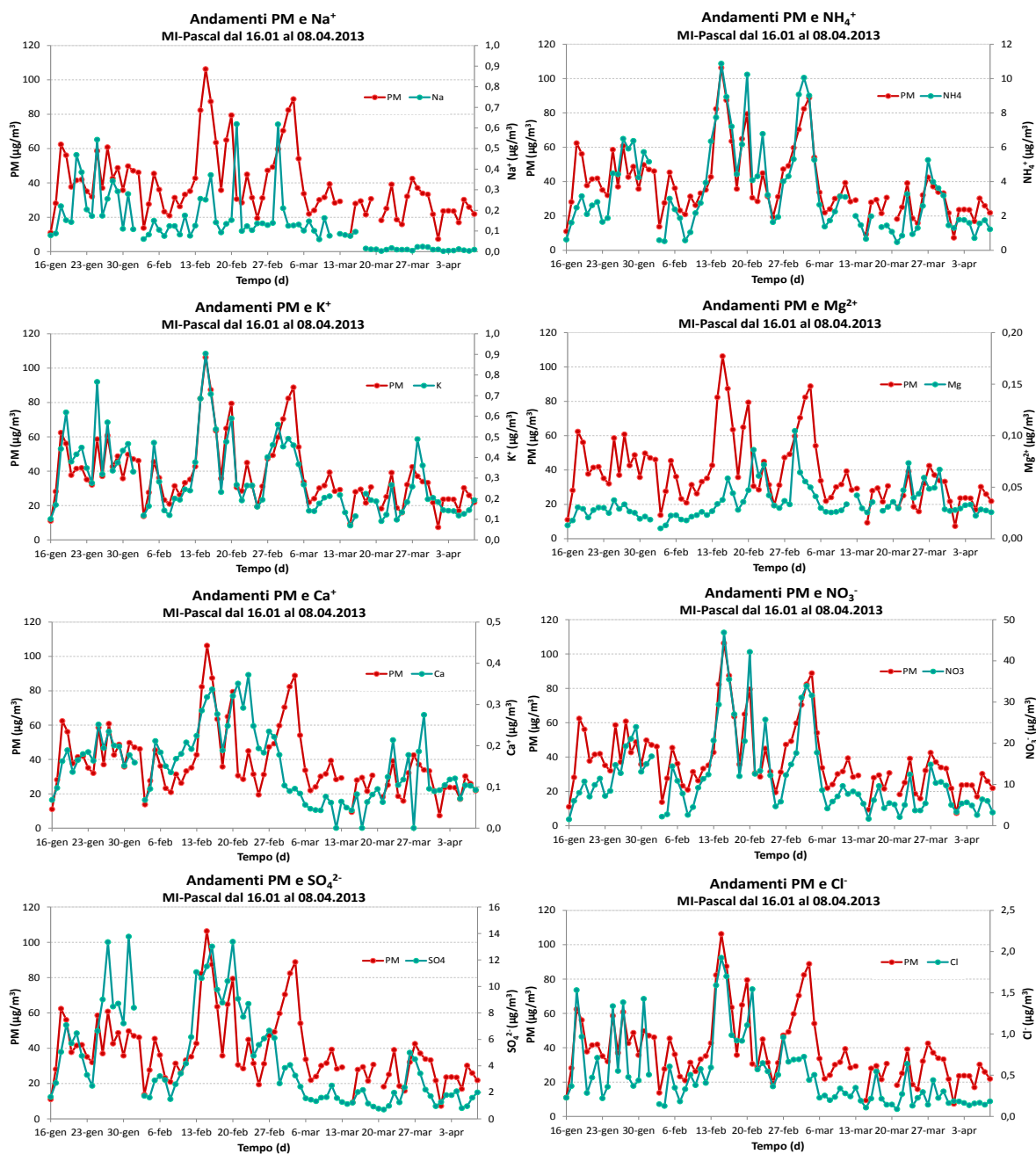


Figura 4.38 Andamenti temporali delle specie ioniche analizzate (IC) in relazione all'andamento del PM10. MI-Senato dal 16.01 all'08.04.2013

Statistiche descrittive	Na <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	K <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	Mg <sup>2+</sup> µg/m <sup>3</sup>	Ca <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> µg/m <sup>3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> µg/m <sup>3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> µg/m <sup>3</sup>
Media	0,131	3,429	0,298	0,035	0,157	0,509	11,106	4,441
Dev.st	0,134	2,546	0,177	0,017	0,081	0,422	8,984	3,569
Min	0,002	0,471	0,069	0,010	0,043	0,088	1,431	0,698
Max	0,619	10,871	0,904	0,105	0,372	1,925	41,382	13,762

Tabella 4.12 Media aritmetica, deviazione standard e intervallo dei valori (minimo e massimo). Milano Pascal dal 16.01 all'08.04.2013.

La rappresentazione grafica congiunta degli andamenti temporali delle singole specie ioniche misurate nei due siti (Figura 4.39) mostra, al di là delle differenze nei valori assoluti di concentrazione, una corrispondenza generalmente buona solo per  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ; per gli ioni rimanenti ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) tale corrispondenza non sussiste ed anche i livelli di concentrazione mostrano differenze molto più marcate, in particolare per quanto riguarda Magnesio e Calcio, le cui concentrazioni misurate a Senato si differenziano quasi di un ordine di grandezza rispetto a quelle misurate a Pascal.

Il fatto che le concentrazioni di calcio e magnesio siano maggiori nel particolato campionato nel sito di traffico urbano, è riconducibile alla natura di queste due specie chimiche e in accordo con i risultati di uno studio sperimentale sulla caratterizzazione del PM10 in siti di diversa classificazione (Biancotto et al, 2007). Il calcio e il magnesio sono infatti tipici elementi crostali, la loro abbondanza nel particolato è dettata dalla risospensione, ragionevolmente maggiore al crescere del volume di traffico.

A conferma di quanto dedotto graficamente, la regressione lineare ha fornito i seguenti valori dei coefficienti di correlazione tra le serie nei due siti:

	$\text{Na}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
Coefficiente di correlazione	0,110	0,909	0,701	0,007	1,82E-05	0,583	0,947	0,653



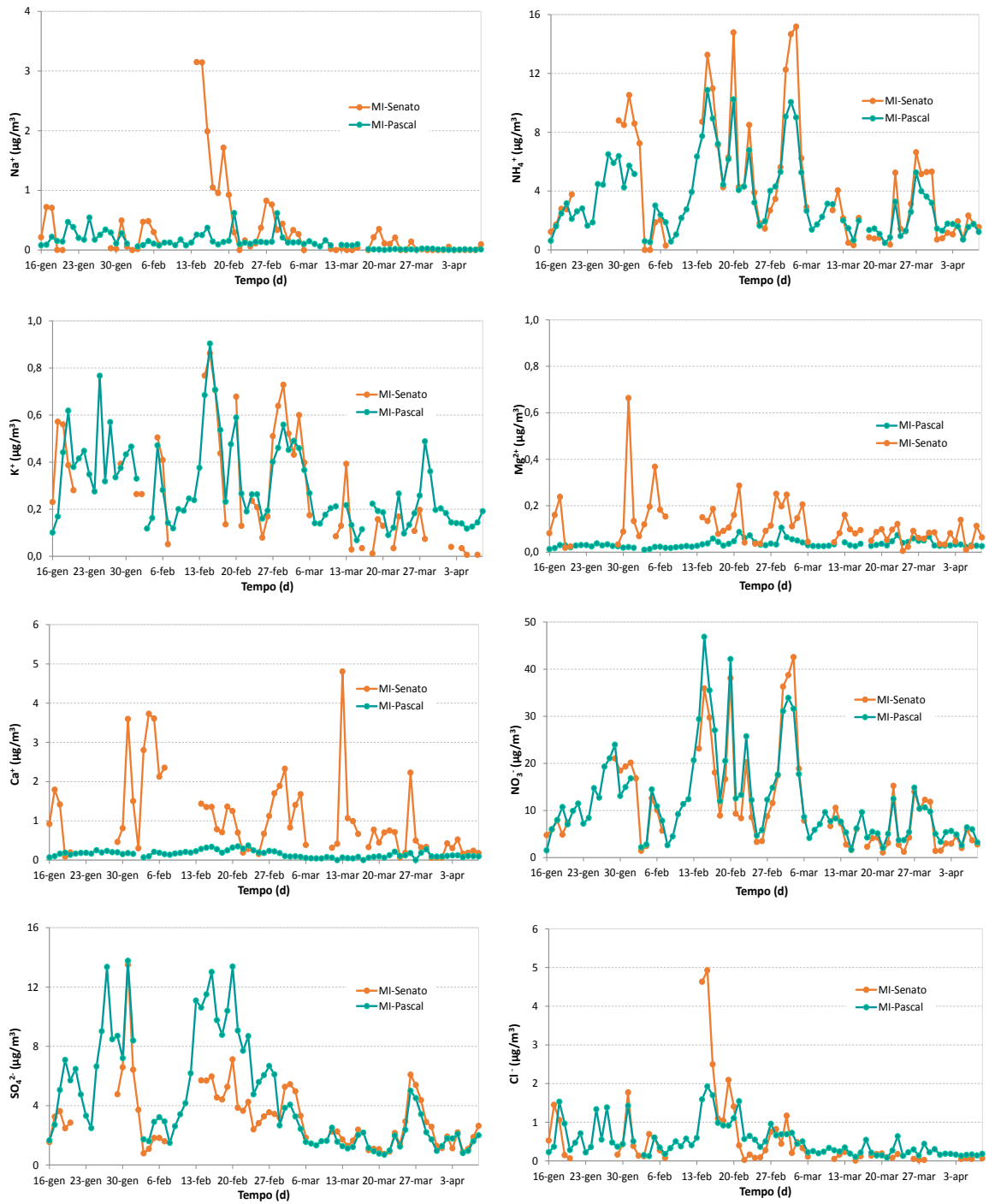


Figura 4.39 Confronto tra gli andamenti delle specie ioniche analizzate (IC) nei i due siti, Milano Senato e Milano Pascal.

Nelle tabelle 4.13 e 4.14 sono presentati i valori delle concentrazioni medie del PM10 e della componente ionica, i valori degli altri principali parametri statistici sono riportati nelle già citate tabelle dell'allegato III.

Considerando che nel periodo di interesse si ha il passaggio dalla stagione invernale a quella primaverile, l'intervallo temporale è stato diviso in due parti, la prima che va dall'inizio della campagna fino al 5 marzo e la seconda dal 6 marzo all'08 aprile.

In entrambe le tabelle è presente anche una terza riga contenente il rapporto tra le concentrazioni medie a Milano Senato e quelle a Milano Pascal.

Concentrazioni medie giornaliere									
Sito	PM10	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>
<b>MI-Senato</b>	61,69	0,65	6,36	0,42	0,15	1,38	0,88	15,91	4,11
<b>MI-Pascal</b>	55,09	0,19	4,41	0,38	0,03	0,19	0,70	14,25	6,34
<b>Senato/Pascal</b>	1,12	3,33	1,44	1,12	4,45	7,08	1,25	1,12	0,65

Tabella 4.13 Concentrazioni medie degli ioni e del PM10 a Milano Senato e a Milano pascal e rapporto tra le concentrazioni medie nei due siti dal 16.01 al 05.03.2013.

Concentrazioni medie giornaliere									
Sito	PM10	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>
<b>MI-Senato</b>	30,83	0,10	2,25	0,10	0,07	0,63	0,10	5,41	2,07
<b>MI-Pascal</b>	30,57	0,04	1,96	0,18	0,04	0,10	0,23	6,53	1,75
<b>Senato/Pascal</b>	1,01	2,58	1,15	0,55	2,00	6,35	0,43	0,83	1,18

Tabella 4.14 Concentrazioni medie degli ioni e del PM10 a Milano Senato e a Milano pascal e rapporto tra le concentrazioni medie nei due siti dal 06.03 all' 08.04.2013.

Si osservino i minori livelli mediamente ottenuti per tutte le specie nel secondo periodo rispetto al primo e ciò in relazione sia alle diverse condizioni termiche, che si riflettono sullo spessore dello strato rimescolato, sia alle abbondanti precipitazioni rilevate nel periodo primaverile e alla conseguente rimozione del particolato per via umida.

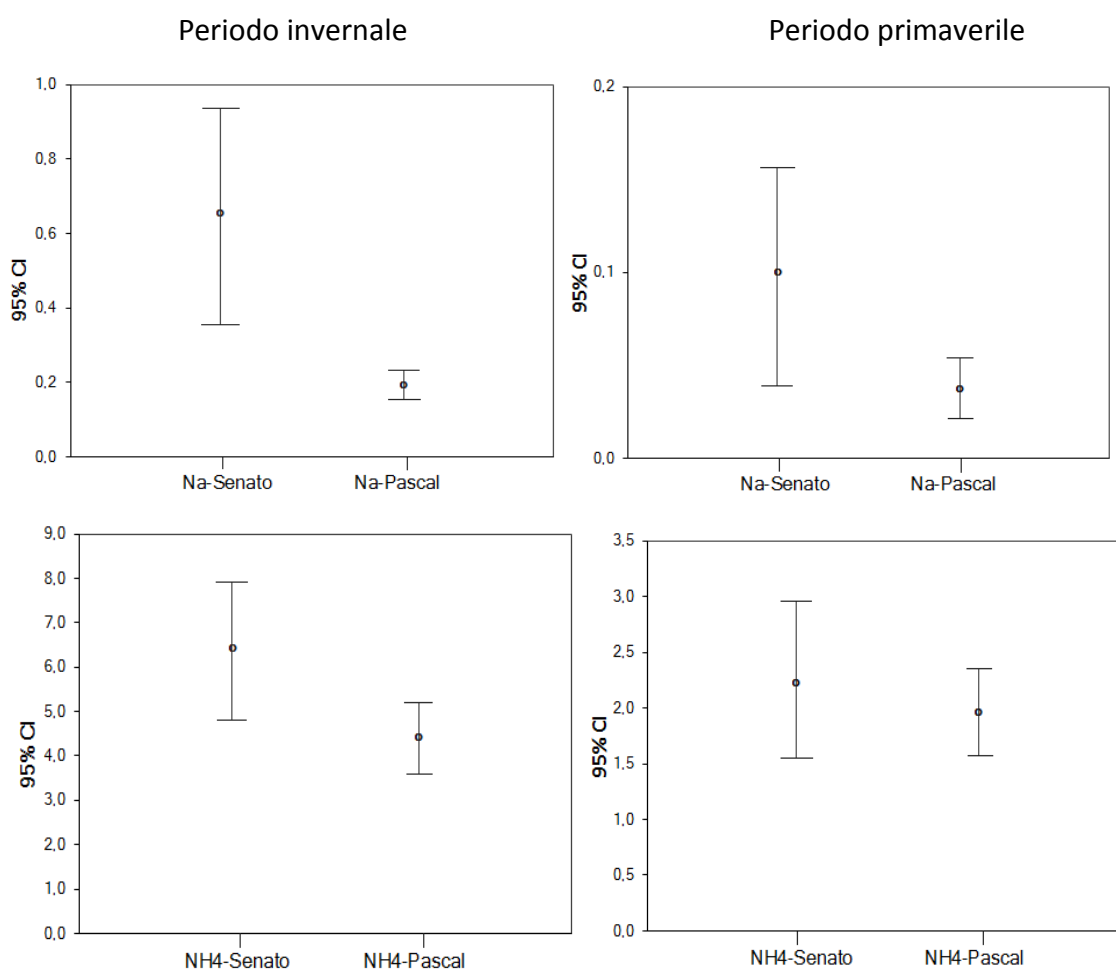
Concentrandosi sul confronto tra i due siti si nota che nel primo periodo le concentrazioni ricavate per il sito di Milano Senato risultano più elevate di quelle a

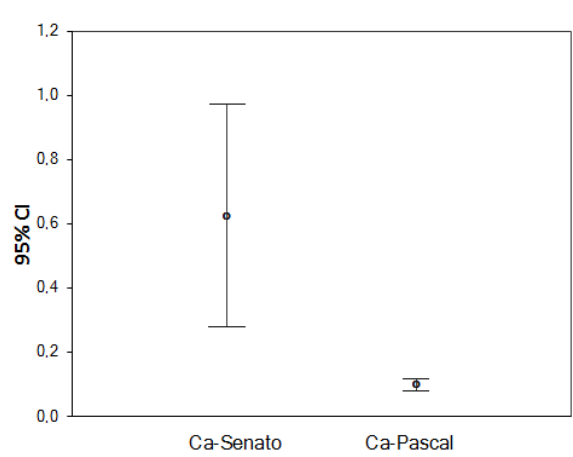
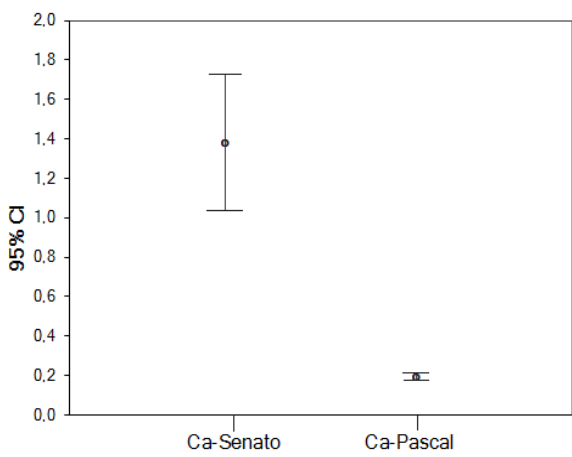
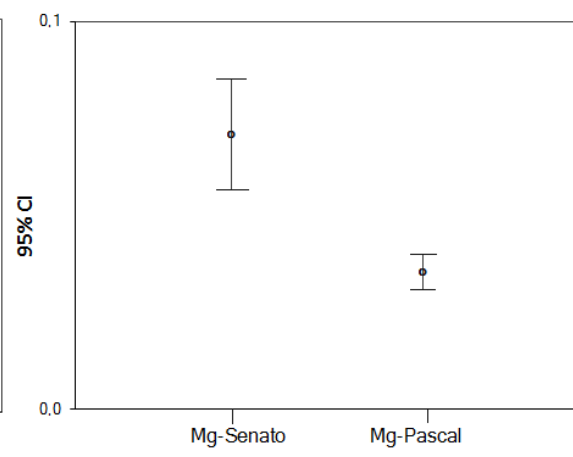
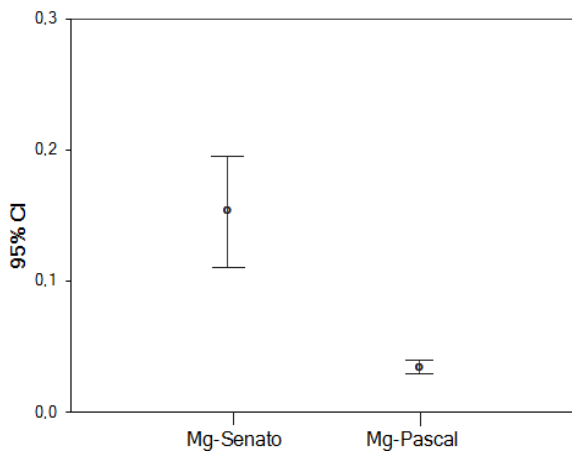
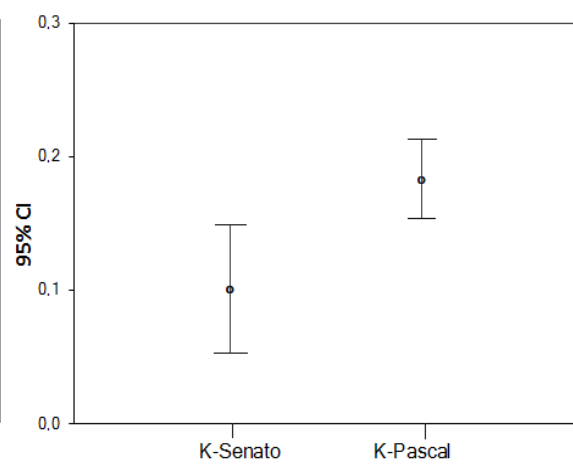
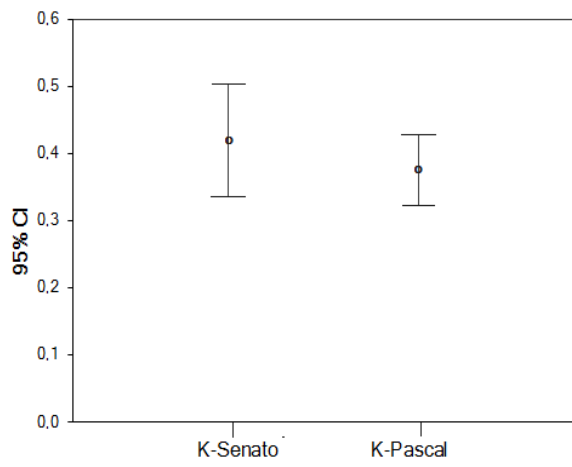
Milano Pascal, fatta eccezione per il solfato, per il quale il rapporto della concentrazione media a Senato su quella a Pascal fornisce un valore di 0.65.

Nel secondo periodo invece le concentrazioni medie di potassio, cloro e nitrato sono maggiori nel sito di Milano Pascal, mentre quelle di sodio, ammonio, magnesio, calcio e solfato risultano maggiori nel sito di Milano Senato.

Per verificare se tali differenze siano casuali o imputabili ad un fattore specifico, viene condotta un'analisi statistica sulla significatività delle stesse.

I grafici in figura 4.40 mostrano gli intervalli di confidenza al 95%, ovvero una significatività  $\alpha$  di 0.05, delle medie in termini assoluti di concentrazione per ogni specie ionica nei due siti di rilevamento, a sinistra nel periodo invernale e a destra in quello primaverile.





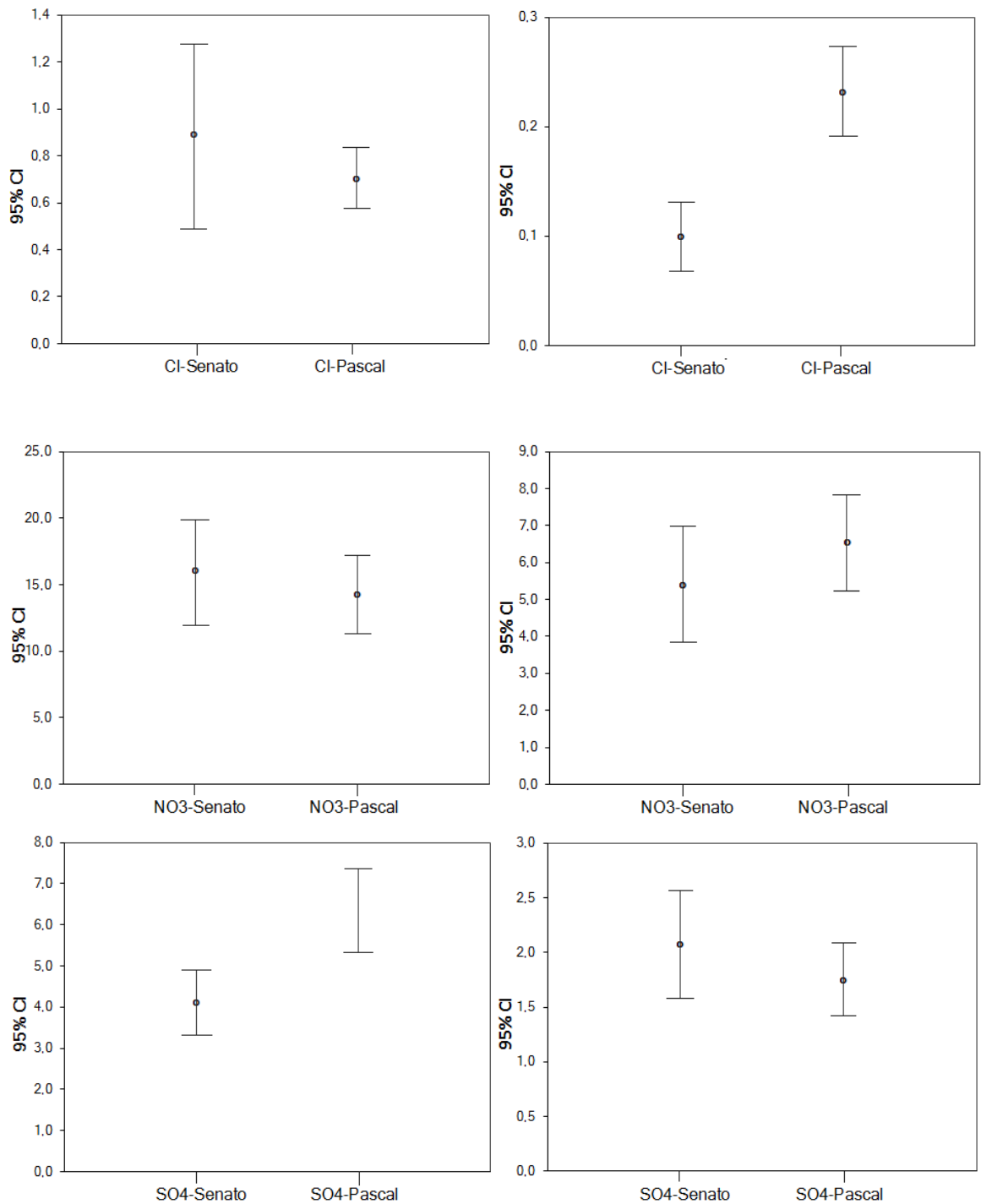


Figura 4.40 Intervalli di confidenza al 95% per le medie delle concentrazioni assolute delle specie ioniche nei due siti di rilevamento, a sinistra nel periodo invernale e a destra in quello primaverile. Tutti i valori sono espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

L'analisi statistica mostra che le differenze tra le concentrazioni medie invernali e primaverili riscontrate per entrambi i siti nelle tabelle 4.13 e 4.14 sono significative, e ciò

è imputabile alle variazioni climatiche tra i due periodi, ad esclusione del magnesio nel sito di Milano Pascal.

Analizzando poi le differenze tra le concentrazioni degli ioni nei due siti in entrambi i periodi in termini di intervalli di confidenza, si nota che:

- I grafici relativi a sodio, magnesio e calcio confermano la prevalenza di tali specie nel sito di Milano Senato, come ricavato già dall'analisi dei valori medi assoluti; inoltre gli intervalli di confidenza non sovrapposti mostrano che le differenze tra i due siti in entrambi i periodi diversi sono significative, ovvero non dettate dal caso.
- Lo ione ammonio e il nitrato non presentano differenze significative tra i due siti in entrambi i periodi.
- Le differenze relative a potassio e cloro tra le concentrazioni nel sito di Senato e nel sito di Pascal non sono significative nel periodo invernale, mentre lo sono in quello primaverile in cui le concentrazioni di questi ioni a Pascal superano quelle a Senato.
- Infine per quanto riguarda lo ione solfato nel primo periodo della campagna presenta differenze significative. Nel secondo periodo invece gli intervalli si sovrappongono.

La prevalenza significativa di uno ione in un sito piuttosto che nell'altro va giustificata con la presenza di una sorgente locale nel sito caratterizzato da concentrazioni maggiori. In particolare le concentrazioni di sodio, magnesio e calcio, sempre superiori a Senato, sono associate alla risospensione dal suolo, essendo questi ioni di origine terrigena; la risospensione è ragionevolmente maggiore in un sito di traffico, come Milano Senato, caratterizzato dal passaggio intenso e continuo di veicoli.

Le differenze significative presenti nella concentrazione dello ione solfato tra i due siti nel primo periodo della campagna, suggeriscono la presenza, nel periodo invernale, di una sorgente locale in prossimità del sito, per esempio impianti di riscaldamento alimentati a gasolio.

Anche per il cloro e il potassio le concentrazioni del secondo periodo significativamente maggiori a Milano Pascal, fanno supporre l'esistenza di sorgenti locali a Milano Pascal nel periodo primaverile.

Anche le concentrazioni di cloro e di potassio, significativamente maggiori a Milano Pascal nel secondo periodo, fanno supporre l'esistenza di sorgenti locali a Milano Pascal nel periodo primaverile.

L'analogia tra i comportamenti di cloro e potassio a Milano Pascal si può confermare osservando gli andamenti temporali di questi due ioni nel sito di interesse. La rappresentazione congiunta degli andamenti mostra una buona corrispondenza tra le concentrazioni di potassio e cloro, che quindi si può ipotizzare legati al particolato sotto forma di KCl e probabilmente derivanti da una fonte comune.

Si indaga inoltre sulle differenze del contributo percentuale delle singole componenti ioniche sulla massa totale del particolato nei due siti, confrontando le percentuali medie ottenute dai rapporti tra le concentrazioni delle singole specie e quelle del particolato PM10, facendo sempre la distinzione tra i due periodi, invernale e primaverile.

Percentuali medie sul PM								
Sito	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
MI-Senato	0,94%	10,12%	0,62%	0,26%	2,41%	1,18%	25,08%	6,97%
MI-Pascal	0,46%	9,03%	0,81%	0,08%	0,48%	1,53%	28,22%	14,53%

Tabella 4.15 Contributi percentuali alla massa di PM10 nei siti di Milano Senato e Milano Pascal dal 16.01 al 05.03.2013

Percentuali medie sul PM								
Sito	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
MI-Senato	0,31%	6,60%	0,28%	0,24%	2,05%	0,31%	15,86%	6,80%
MI-Pascal	0,16%	7,52%	0,74%	0,15%	0,42%	0,94%	24,47%	7,19%

Tabella 4.16 Contributi percentuali alla massa di PM10 nei siti di Milano Senato e Milano Pascal dal 06.03 all' 08.04.2013.

Come si osserva nelle tabelle sodio, magnesio e calcio risultano presenti in percentuali maggiori a Milano Senato in entrambi i periodi; tra questi il sodio mostra, nella seconda parte della campagna, una riduzione del contributo percentuale, in accordo con la riduzione in termini assoluti di concentrazione, mentre per magnesio e calcio la riduzione in termini assoluti di concentrazione non si riscontra nei contributi percentuali. Il contributo percentuale del calcio si mantiene pressoché costante tra i due periodi in entrambi i siti, mentre quello del magnesio a Milano Senato rimane costante e a Milano Pascal aumenta.

Questi dati si possono spiegare considerando che tra il periodo invernale e quello primaverile la massa di PM<sub>10</sub> diminuisce e che le concentrazioni di alcuni ioni diminuiscono in modo più marcato rispetto a quelle di altri, tutto ciò porta a modificare la composizione percentuale media del PM.

Per quanto riguarda il magnesio invece nel sito di Pascal i valori di concentrazione assoluta si mantengono simili nei due periodi a fronte di una diminuzione sia della massa di PM che delle concentrazioni di tutti gli altri ioni e ciò comporta un aumento significativo del contributo percentuale al PM<sub>10</sub> del magnesio nel periodo primaverile.

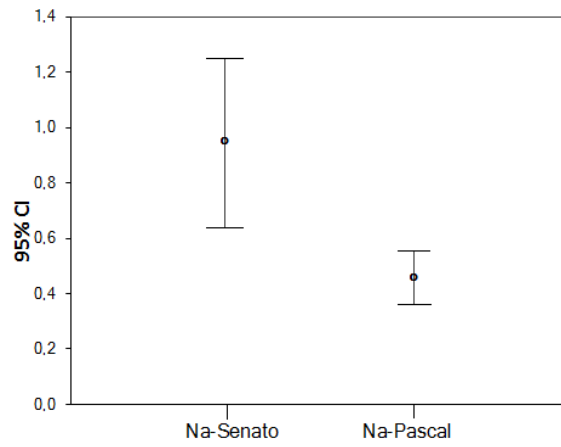
Al contrario nitrati, cloruri e potassio risultano essere, durante tutta la campagna, componenti predominanti nel particolato campionato a Pascal piuttosto che in quello di via Senato, sebbene nel periodo invernale in valore assoluto presentino concentrazioni maggiori nel sito di traffico. L'ammonio invece ha un contributo percentuale più alto a Senato solo nel primo periodo.

Le percentuali relative a calcio e magnesio invece confermano quanto già suggerito dai valori assoluti di concentrazione, in merito alla maggiore risospensione dovuta al traffico.

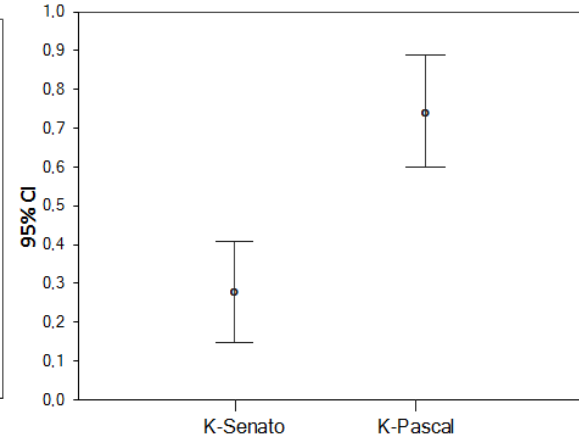
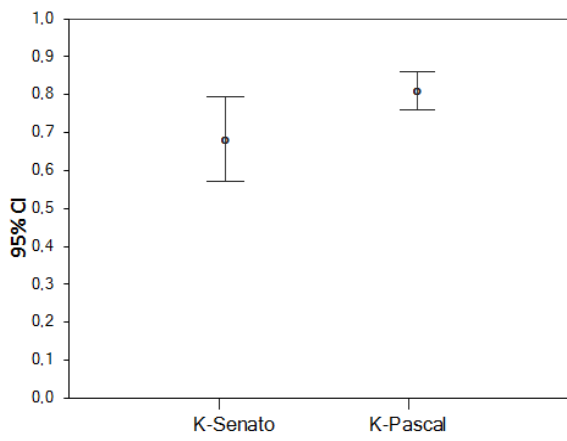
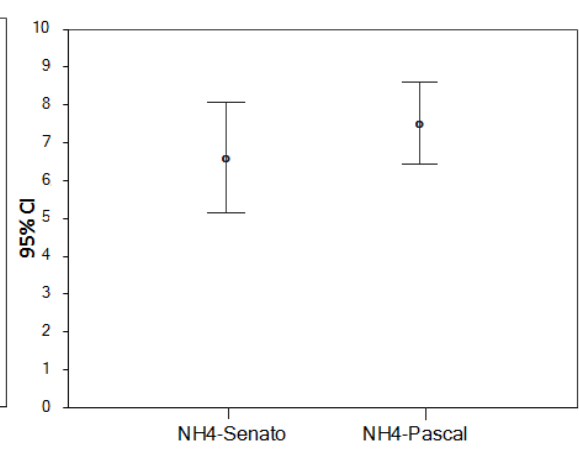
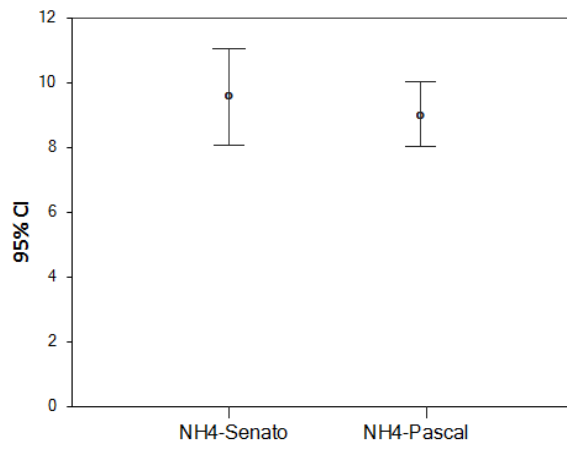
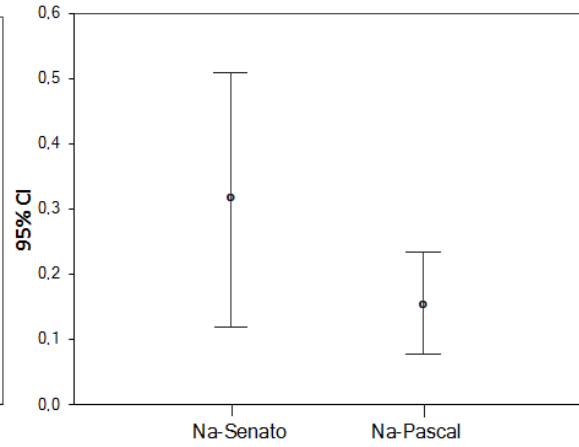
Anche in riferimento alla composizione percentuale è stata condotta un'analisi statistica volta al riconoscimento della significatività o meno delle differenze tra i due siti di riferimento e tra i due periodi della campagna. Nei grafici seguenti (figura 4.41) sono posti a confronto gli intervalli di confidenza al 95% sulle medie dei contributi percentuali delle singole specie ioniche nei due siti di rilevamento, a sinistra relativi al periodo invernale e a destra a quello primaverile.

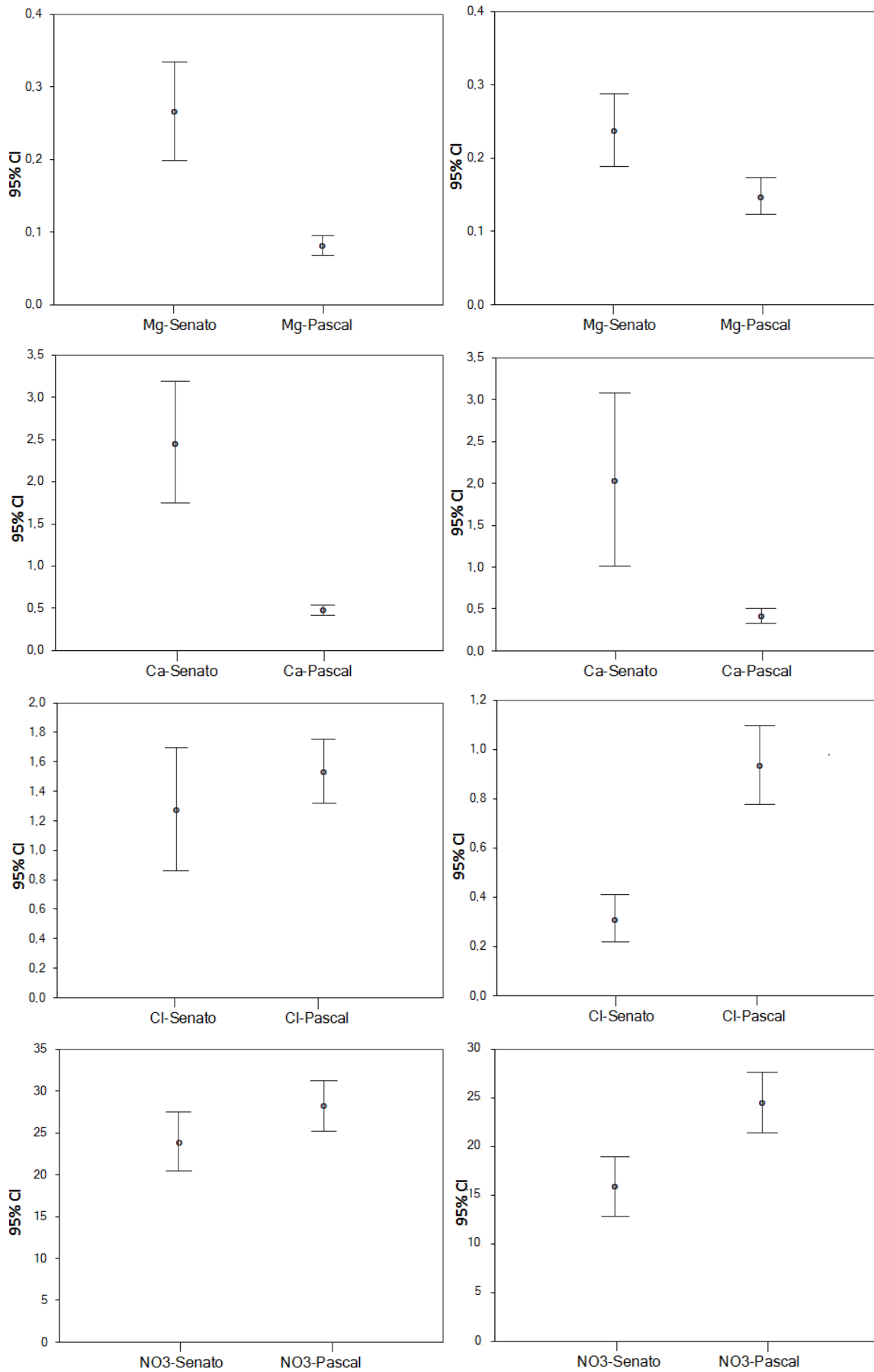


Percentuali invernali



Percentuali primaverili





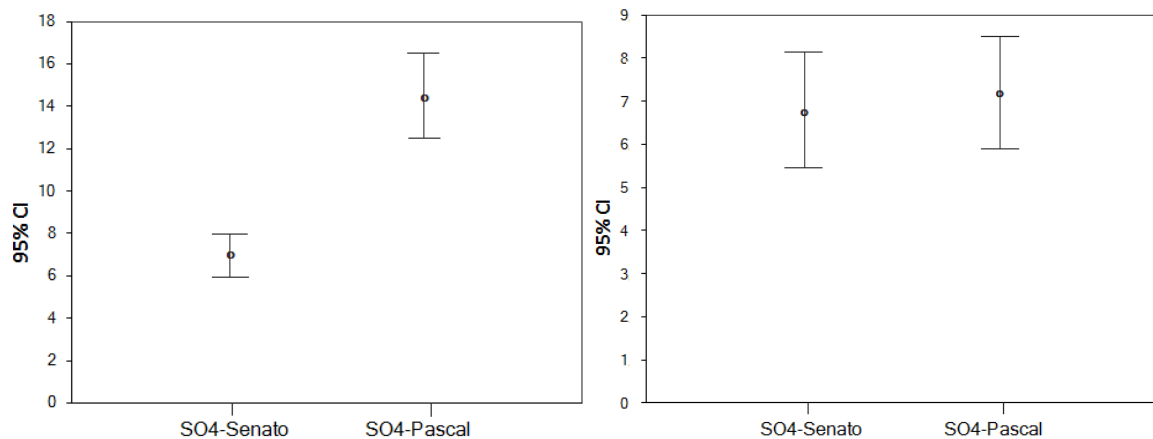


Figura 4.41 Intervalli di confidenza al 95% per le medie delle concentrazioni assolute delle specie ioniche nei due siti di rilevamento, a sinistra nel periodo invernale e a destra in quello primaverile. Tutti i valori sono espressi in percentuali.

Nei grafici si nota che:

- Per quanto riguarda il sito di Senato la composizione percentuale media del periodo primaverile risulta significativamente più povera di sodio, ammonio, potassio, cloro e nitrato, mentre solfato, magnesio e calcio rimangono costanti.
- Nel sito di Pascal invece sodio, magnesio, calcio, solfato presentano differenze statisticamente significative tra i contributi percentuali nei due periodi.
- I grafici relativi al sodio ne confermano la prevalenza nel sito di Senato, già riscontrata in termini di concentrazioni assolute, che risulta statisticamente significativa solo nel periodo invernale.
- Le differenze del contributo percentuale dello ione ammonio nei due siti non sono significative in entrambi i periodi, in accordo con quanto stabilito per le medie delle concentrazioni assolute.
- Gli intervalli di confidenza relativi al potassio, sovrapposti nel periodo invernale, si discostano significativamente nel periodo primaverile, indicando un arricchimento del PM di Pascal in termini di potassio.
- I contributi percentuali di magnesio e calcio risultano significativamente maggiori in entrambi i periodi a Milano Senato, come accade per le concentrazioni medie.
- Il cloro presenta intervalli sovrapposti nel periodo invernale e non sovrapposti nel periodo primaverile. Il contributo percentuale nel sito di Pascal cresce nella seconda parte della campagna.

- Le medie percentuali dei nitrati non presentano differenze significative nel periodo invernale, mentre si discostano significativamente in quello primaverile
- Il solfato invece prevale nel sito di Pascal solo nel primo periodo e nel secondo è simile nei due siti.

Questi dati confermano quanto emerso dall'analisi statistica relativa alle medie delle concentrazioni assolute.

#### 4.3.4 Sodio e cloro: NaCl

Osservando i diagrammi relativi a sodio (Na) e cloro (Cl) nel sito di Milano Senato (fig.4.37) si notano delle evidenti analogie tra i due andamenti, ancora più visibili se posti in relazione nello stesso grafico, come rappresentato in figura 4.42.

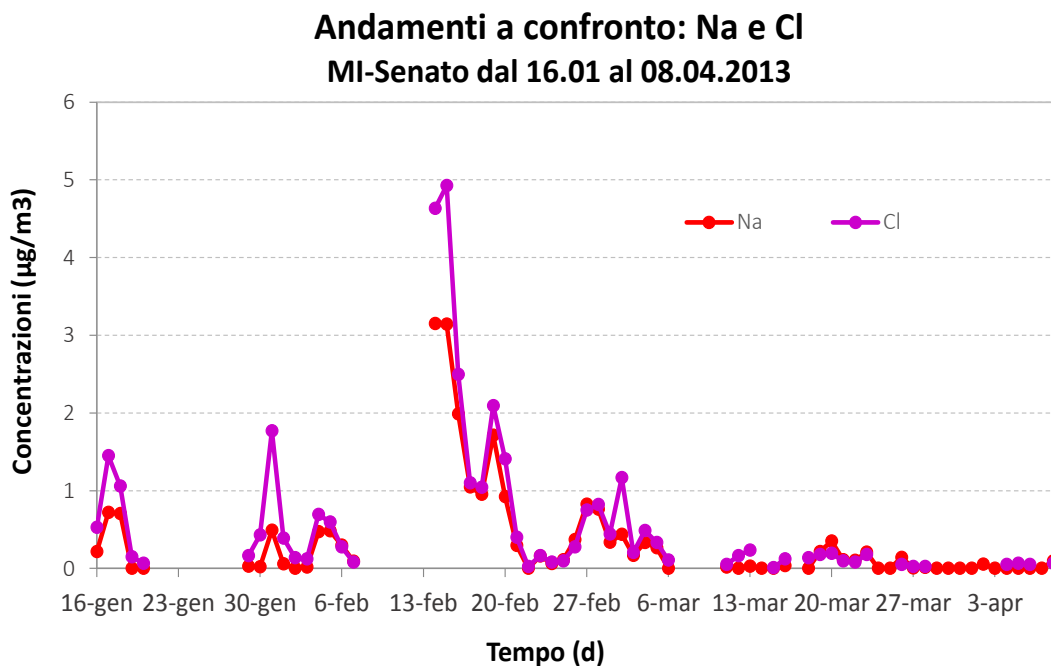


Figura 4.42 Andamenti temporali delle concentrazioni di sodio e cloro ricavate per il sito di Milano Senato dal 16.01 all'08.04.2013.

Il confronto indica in generale una buona corrispondenza fra gli andamenti.

Solitamente la coppia di ioni è presente in aria ambiente sotto forma di cloruro di sodio NaCl. Studiando dunque la correlazione presente tra le due concentrazioni si può verificare in quale misura i due ioni siano legati tra loro.

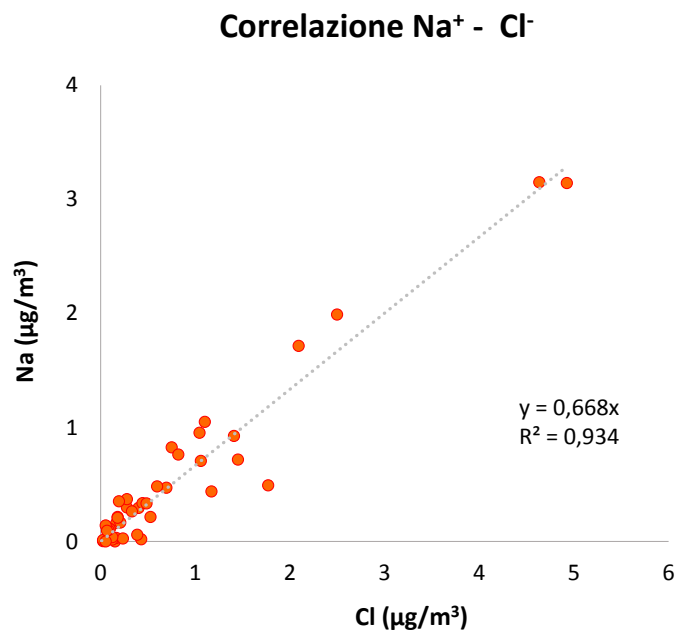


Figura 4.43 Correlazione tra le concentrazioni di sodio e cloro ricavate per il sito di Milano Senato dal 16.01 all'08.04.2013.

Il valore del coefficiente  $R^2$  dimostra un'ottima correlazione tra le due specie, con un coefficiente angolare della retta interpolante, pari a 0.667, del tutto coerente con il rapporto tra i pesi atomici dei due elementi: Na<sup>+</sup> (23) e Cl<sup>-</sup> (35).

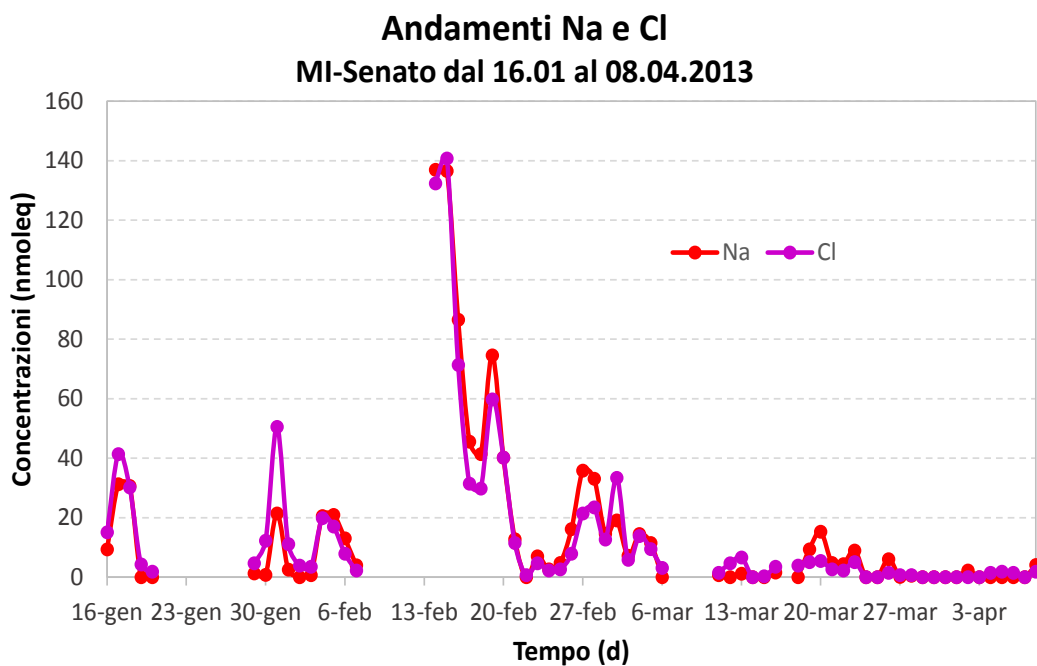


Figura 4.44 Andamenti temporali delle concentrazioni di sodio e cloro, espresse in moli equivalenti, a Milano Senato dal 16.01 all'08.04.2013.

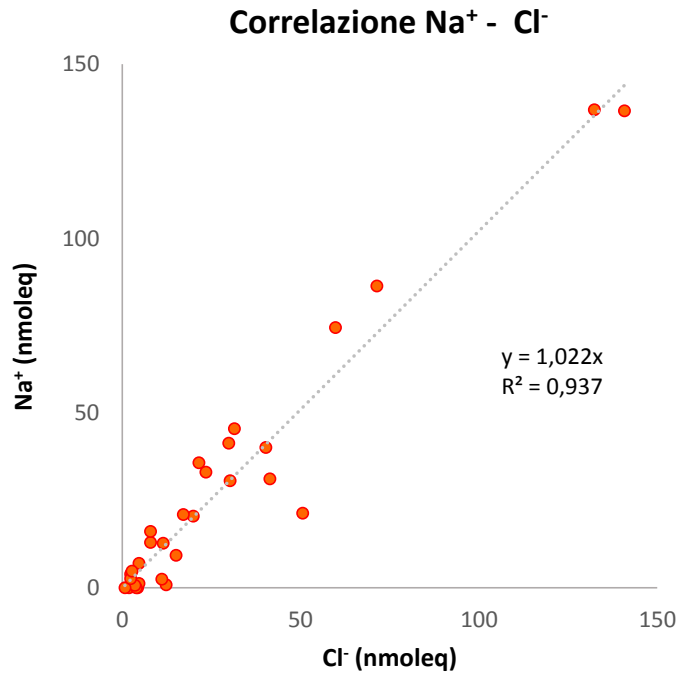


Figura 4.45 Correlazione tra le concentrazioni di sodio e cloro, espresse in moli equivalenti, a Milano Senato dal 16.01 all'08.04.2013.

L'analisi in termini di concentrazioni molarie equivalenti evidenzia ancor di più la stretta relazione tra i due ioni, sia in termini di andamento temporale sia in termini di correlazione, con un valore del coefficiente angolare della regressione pressoché unitario (1.022), ribadendo che il sodio presente nel particolato atmosferico è legato al cloro per formare NaCl.

Osservando gli andamenti si notano due principali eventi in cui entrambi gli ioni presentano un picco di concentrazione, il primo che inizia in corrispondenza del 15 febbraio, data in cui il cloro è presente in concentrazione di  $4.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e il sodio di  $3.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , e il secondo il 28 febbraio, in cui il cloro ha una concentrazione di  $0.82 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e il sodio di  $0.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

La presenza di questi picchi si può imputare allo spargimento del sale sulle strade come misura preventiva alla formazione di ghiaccio in seguito alle nevicate dell'11 e del 21-22-23-24-25 febbraio. Nel grafico in figura 4.46 si può notare infatti come i picchi di NaCl coincidano con i giorni successivi alle nevicate.

Nei giorni successivi al picco del 15 febbraio si è registrata una brusca diminuzione delle concentrazioni di sodio e cloro, le quali rispettivamente passano da valori di  $3.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $4.93 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a valori di  $0.95 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $1.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Nel periodo interessato da tale diminuzione, in particolare il 17 febbraio, si è verificato un episodio ventoso caratterizzato da velocità massima del vento di  $2.7 \text{ m/s}$  al quale si potrebbe attribuire la quota di diminuzione avvenuta tra il 16 e il 17 febbraio.

Si riconosce anche un picco di sodio e cloro in corrispondenza del 19 febbraio, la cui causa si può ricondurre alla risospensione del suolo favorita da una fase di incremento della velocità del vento iniziata il giorno 18 febbraio e che raggiunge il culmine il giorno 21 febbraio ( $4.3 \text{ m/s}$ ).

Osservando gli andamenti riportati in figura 4.46 si nota come questo l'episodio di forte vento, in concomitanza degli effetti delle precipitazioni nevose, abbia portato ad un'ulteriore diminuzione delle concentrazioni di sodio e cloro fino a valori quasi nulli.

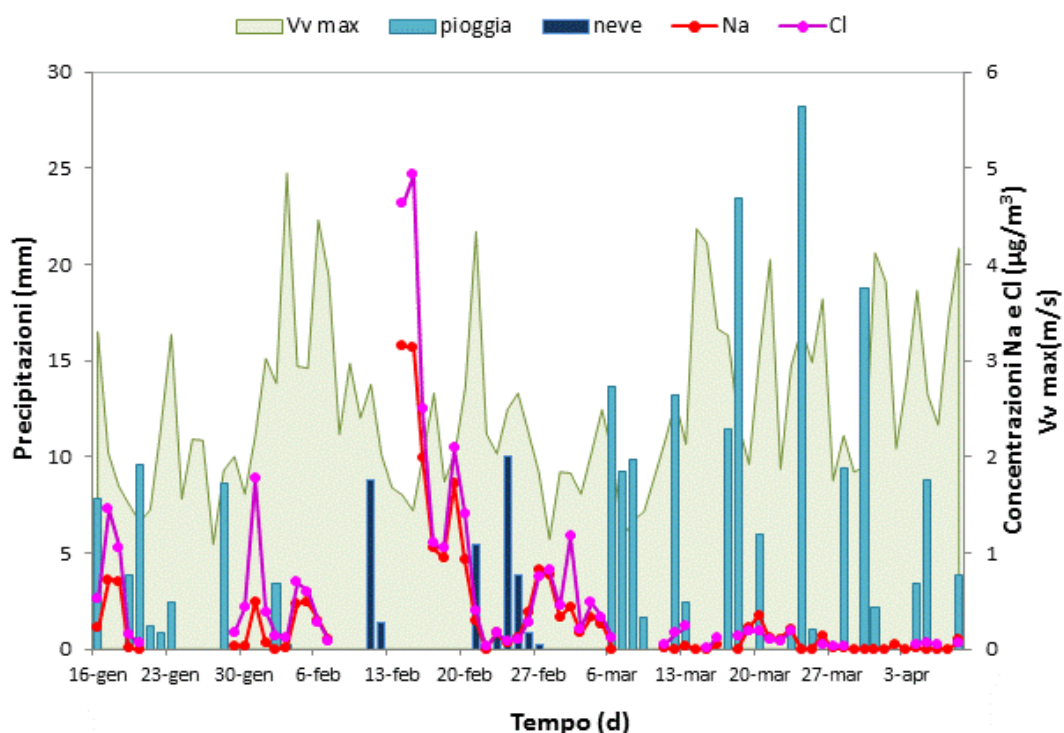


Figura 4.46 Andamenti temporali di sodio e cloro associati alle cumulate di pioggia e neve e alla velocità massima del vento a Milano dal 16.01 all'08.04.2013.

Le stesse analisi sviluppate per il sito di Milano Pascal mostrano andamenti temporali dei livelli di concentrazione meno simili e valori meno correlati rispetto al sito di Milano Senato (Fig. 4.47 e 4.48); anche in termini di concentrazione molari equivalente gli

andamenti risultano abbastanza difformi e la correlazione scarsa, sempre mostrando un eccesso di disponibilità di cloro rispetto al sodio (Fig. 4.49 e 4.50).

Valori così bassi del coefficiente angolare e del coefficiente di correlazione  $R^2$  suggeriscono che gli ioni sodio e cloro presenti in aria ambiente, nel sito e nel periodo studiati, non siano legati tra loro nella loro totalità.

In questo si nota una differenza rilevante tra il sito di Milano Senato e quello di Milano Pascal.

Tale differenza è probabilmente da imputare al fatto che il sito di Pascal non si trova nei pressi di una strada principale, lungo la quale sia necessario uno spargimento frequente e abbondante del sale antighiaccio in modo da garantire sempre una fluente viabilità anche in caso di neve, come accade invece per il sito di via Senato.

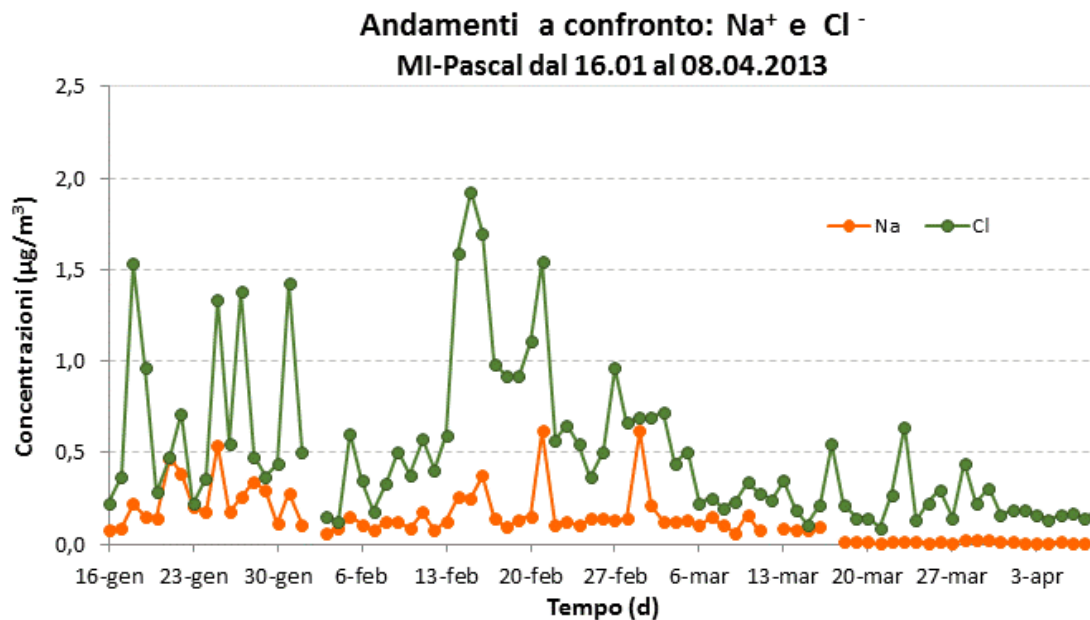


Figura 4.47 Andamenti temporali delle concentrazioni di sodio e cloro ricavate per il sito di Milano Pascal dal 16.01 all'08.04.2013



### Correlazione Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup>

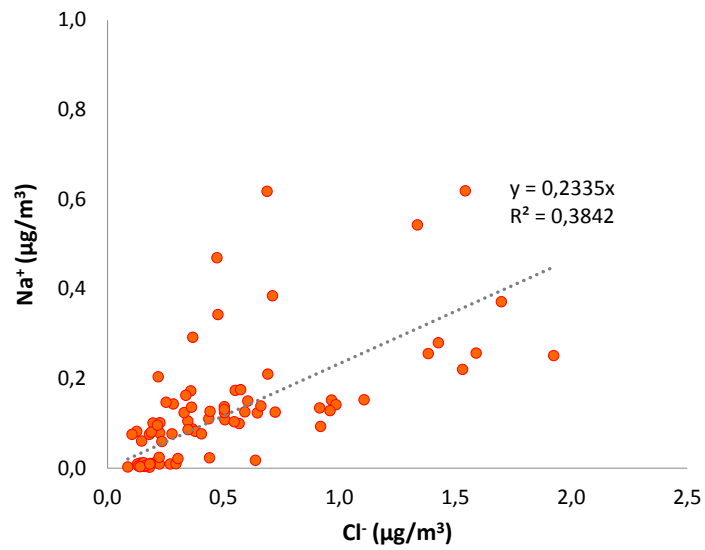


Figura 4.48 Correlazione tra le concentrazioni di sodio e cloro ricavate per il sito di Milano Pascal dal 16.01 all'08.04.2013.

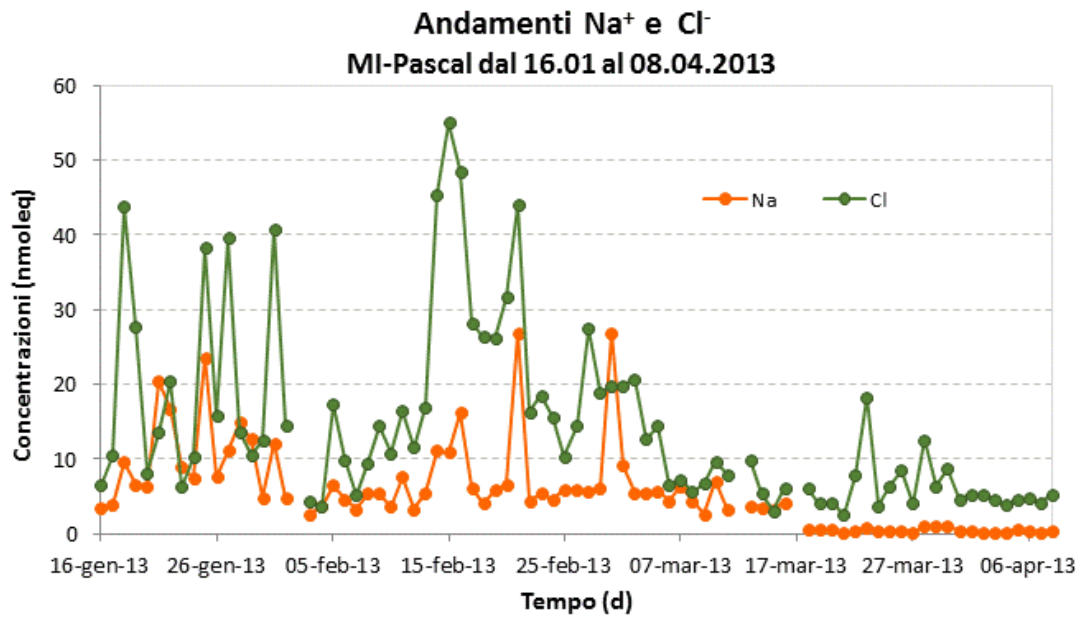


Figura 4.49 Andamenti temporali delle concentrazioni di sodio e cloro, espresse in moli equivalenti, a Milano Pascal dal 16.01 all'08.04.2013.

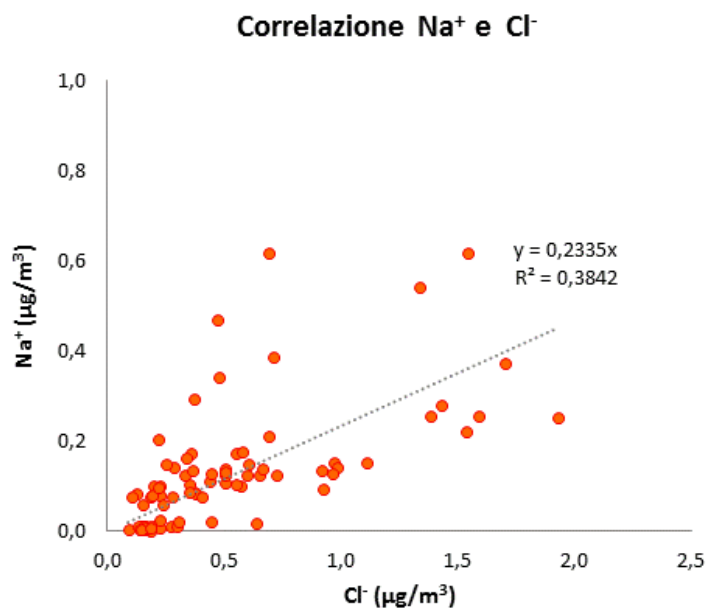


Figura 4.50 Correlazione tra le concentrazioni di sodio e cloro, espresse in moli equivalenti, a Milano Pascal dal 16.01 all'08.04.2013.

#### 4.3.5 Conclusioni

Dal confronto tra i siti di Milano Pascal e Milano Senato emerge come, dal punto di vista quantitativo, non ci siano rilevanti differenze tra la massa di particolato nei due siti. Soprattutto nel periodo caratterizzato da un clima primaverile gli andamenti di PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> nei due siti risultano ben correlati tra loro con valori del coefficiente di correlazione  $R^2$  prossimi all'unità, 0.889 per PM<sub>2.5</sub> e 0.931 per il PM<sub>10</sub>.

I risultati emersi dallo studio della componente ionica del particolato invece mostrano come per alcune specie ioniche (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) la corrispondenza tra gli andamenti nelle due stazioni di rilevamento sia buona, mentre per Magnesio e Calcio ci sia quasi un ordine di grandezza di differenza tra le concentrazioni misurate a Pascal e quelle misurate a Senato.

Le elaborazioni dei dati ricavati sperimentalmente hanno inoltre evidenziato valori medi delle concentrazioni più bassi nei mesi primaverili rispetto a quelli invernali, in relazione sia al maggior spessore dello strato rimescolato durante la stagione primaverile, sia alla meteorologia, caratterizzata in tale periodo da numerosi eventi piovosi.

## 5. CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi ha condotto alla definizione di un protocollo da seguire per l'analisi sperimentale della componente ionica e del levoglucosano (marker univoco della combustione di biomasse) presenti nel particolato atmosferico tramite la tecnica di Cromatografia Ionica.

Le prove sperimentali hanno permesso di definire la metodica in grado di ottimizzare il funzionamento dello strumento IC nella sua totalità. In tal modo sono stati definiti un protocollo per la determinazione degli anioni, uno per i cationi e uno per il levoglucosano. Tali protocolli descrivono innanzitutto quali soluzioni (eluenti e rigeneranti) devono essere utilizzate, le rispettive concentrazioni nominali e le procedure di preparazione delle stesse; descrivono inoltre le procedure di calibrazione, ovvero la scelta delle concentrazioni e la preparazione degli standard e la taratura dello strumento.

Infine viene descritto il procedimento, valido per tutti i protocolli, per la preparazione dei campioni e per l'utilizzo ed il trattamento dei dati grezzi forniti dallo strumento.

Tramite questi protocolli sono state condotte tutte le analisi utilizzate per le elaborazioni riportate nella tesi.

I risultati analitici ottenuti per tutte e tre le campagne confermano quanto noto in letteratura sia riguardo all'influenza degli agenti meteorologici sulle concentrazioni del particolato atmosferico, sia riguardo all'abbondanza degli ioni inorganici nell'aerosol ambientale.

Dal confronto tra gli andamenti dei parametri meteorologici e quelli del particolato si rileva in corrispondenza dei giorni piovosi un abbattimento delle concentrazioni di particolato dovute all'effetto dilavante delle precipitazioni. Tale effetto appare evidente confrontando gli andamenti del PM10 rilevati a Milano Pascal nello stesso periodo dell'anno ma in anni diversi, caratterizzati da un diverso livello di piovosità: la campagna effettuata dal 28.01 al 28.02.2014, periodo molto piovoso (233.6 mm), ha mostrato un valore medio di PM10 di  $36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre la campagna condotta nel 2013 a Milano Pascal nello intervallo temporale, periodo poco piovoso (43.8 mm), ha mostrato una concentrazione media di PM10 di  $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Nelle campagne di Samolaco e Milano Senato, che interessano periodi più lunghi, si osserva una tendenza di graduale diminuzione della concentrazione di PM nel passaggio dalla stagione invernale a quella primaverile. Questo andamento può essere compreso considerando l'aumento progressivo delle temperature dell'aria ambiente che comporta un incremento dello spessore dello strato di rimescolamento e di conseguenza della capacità disperdente dell'atmosfera.

L'influenza del vento appare evidente soprattutto considerando l'episodio di vento forte del 12 febbraio 2014 al quale si può attribuire un aumento delle concentrazioni di PM10.

I risultati analitici appartenenti alla campagna di Samolaco (SO) sono stati utilizzati per la definizione di due metodi matematici volti alla separazione del potassio nelle sue componenti terrigena, legata alla risospensione, e non terrigena, principalmente dovuta alla combustione della biomassa. Il primo metodo, tramite i fattori di arricchimento, permette di fare una distinzione tra la quota di potassio di origine terrigena e la componente rimanente, la cui origine non è legata alla risospensione del terreno; il secondo metodo invece, sfruttando i dati relativi al levoglucosano (marker BB), consente all'interno della quota di potassio di origine non terrigena una stima specifica del contributo dovuto alla combustione della biomassa.

Nelle campagne condotte a Milano l'abbondanza degli ioni inorganici risulta accentuata, inoltre dai dati emerge come  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NH}_4^+$  (SIA) siano gli ioni presenti in concentrazioni maggiori, in accordo con quanto rilevato tipicamente in località caratterizzate da una significativa influenza antropogenica, dove è alta la presenza in atmosfera dei precursori gassosi, quali  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_2$ .

Per quanto riguarda il periodo di inizio anno a Milano Pascal, il bilancio ionico, in termini di nanomoli equivalenti, indica che solfato e nitrato sono quasi totalmente neutralizzati dall'ammonio e, infatti, i valori dei coefficienti angolari delle rette di regressione tra  $\text{NH}_4^+$  e ( $\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ ) sono prossimi all'unità: 1.065 per il PM1, 0.999 per il PM2.5 e 1.093 per il PM10. Ciò suggerisce che lo ione ammonio sia legato interamente alla coppia di anioni, e che quindi l'intera massa di ammonio sia da attribuire alla presenza in aria di ammonio nitrato e ammonio solfato, che rappresentano il 29% della massa totale di PM10, il 31% di PM2.5 e il 41% di PM1.

Il confronto tra i siti di Milano Pascal e Milano Senato mostra che dal punto di vista quantitativo non ci sono rilevanti differenze tra la massa di particolato nei due siti. Soprattutto nel periodo caratterizzato da un clima primaverile gli andamenti di PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> nei due siti risultano ben correlati tra loro con valori del coefficiente di correlazione  $R^2$  prossimi all'unità, 0.889 per PM<sub>2.5</sub> e 0.931 per il PM<sub>10</sub>. I risultati emersi dallo studio della componente ionica del particolato mostrano come per alcune specie ioniche ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) la corrispondenza tra gli andamenti nelle due stazioni di rilevamento sia buona, a differenza di quanto accade per il calcio e il magnesio che presentano concentrazioni medie a Milano Senato largamente superiori a quelle di Milano Pascal, nello specifico il calcio nel primo sito ha una concentrazione media ( $1.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) superiore di quasi sette volte a quella del secondo sito ( $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e il magnesio una concentrazione ( $0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) superiore di circa tre volte ( $0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Calcio e magnesio sono tipici elementi cristallini, la cui abbondanza nel particolato è dettata dalla risospensione, ragionevolmente maggiore al crescere del volume di traffico.

In ultimo si sono confrontate le misure di levoglucosano ricavate nel sito montano di Samolaco nella prima parte della campagna (marzo) e nel sito di fondo urbano di Milano Pascal (febbraio).

Le concentrazioni di levoglucosano nel PM<sub>10</sub> nei due siti risultano simili in termini di valori medi assoluti, a Samolaco  $0.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e a Milano Pascal  $0.69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , mentre si differenziano maggiormente in termini di contributi percentuali alla massa di PM<sub>10</sub>, a Samolaco il 2.5% e a Milano l' 1.8%, e ciò in accordo con i diversi scenari di emissione dei due siti. Ci si aspetterebbe un divario maggiore anche tra le concentrazioni in valore assoluto, considerata la sorgente di provenienza del levoglucosano. Bisogna tenere conto del fatto che le campagne di misura sfruttate per questa elaborazione non hanno interessato gli stessi periodi dell'anno e sarebbe dunque utile un ulteriore studio che approfondisca tale confronto considerando medesimi intervalli temporali.

## ALLEGATI

I . Concentrazioni giornaliere ottenute tramite le analisi in Cromatografia Ionica.  
Campagna di Samolaco (SO) dal 20 marzo all'11 maggio 2013.

Data	ID Campioni	Cl <sup>-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Br <sup>-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Lvg (µg/m <sup>3</sup> )
20-mar-13	SM 001	0,39	0,08	3,15	0,74	1,36
21-mar-13	SM 002	0,25	0,01	0,42	0,46	0,40
22-mar-13	SM 003	0,27	0,01	1,27	0,59	0,58
23-mar-13	SM 004	0,33	0,05	8,09	1,07	0,77
24-mar-13	SM 005	0,28	0,03	9,41	1,14	0,70
25-mar-13	SM 006	0,30	0,39	3,88	0,77	0,25
26-mar-13	SM 007	0,23	0,03	4,17	3,80	0,26
5-apr-13	SM 009	0,38	0,11	10,12	1,67	0,58
6-apr-13	SM 010	0,23	0,03	3,37	1,20	0,33
10-apr-13	SM 013	0,21	0,01	1,35	0,82	0,20
11-apr-13	SM 014	0,26	0,02	11,72	2,08	0,38
12-apr-13	SM 015	0,21	0,02	2,51	1,23	0,24
13-apr-13	SM 016	0,22	0,02	0,26	0,61	0,10
14-apr-13	SM 017	0,24	0,02	0,40	0,76	0,13
15-apr-13	SM 018	0,24	0,02	0,81	1,23	0,25
16-apr-13	SM 019	0,25	0,02	5,24	2,70	0,26
17-apr-13	SM 020	0,24	0,02	7,64	3,08	0,27
18-apr-13	SM 021	0,23	0,02	3,65	2,71	0,09
19-apr-13	SM 022	0,22	0,01	4,21	2,47	0,06
20-apr-13	SM 023	0,21	0,01		0,12	0,07
21-apr-13	SM 024	0,24	0,03	0,74	1,08	0,15
22-apr-13	SM 025	0,30	0,05	1,03	1,90	0,13
23-apr-13	SM 026	0,25	0,03	1,98	1,81	0,11
24-apr-13	SM 027	0,26	0,03	0,80	1,48	0,10
25-apr-13	SM 028	0,28	0,07	1,52	1,20	0,06
26-apr-13	SM 029	0,43	0,03	2,49	1,72	0,21
27-apr-13	SM 030	0,28	0,03	1,05	1,06	0,16
28-apr-13	SM 031	0,26	0,03	0,15	0,27	0,08
29-apr-13	SM 032	0,27	0,03	0,40	0,19	0,11
30-apr-13	SM 033	0,65	0,14	3,52	0,74	0,27
1-mag-13	SM 034	0,33	0,01	0,46	1,92	0,17
2-mag-13	SM 035	0,18	0,01	0,55	1,73	0,05
3-mag-13	SM 036	0,23	0,01	1,22	1,79	0,11
4-mag-13	SM 037	0,31	0,02	0,75	2,11	0,09
5-mag-13	SM 038	0,21	0,01	0,28	1,14	0,03
6-mag-13	SM 039	0,24	0,01	0,22	0,70	0,05
7-mag-13	SM 040	0,17	0,01		0,52	0,05
8-mag-13	SM 041	0,22	0,01		0,34	0,03
9-mag-13	SM 042	0,18	0,01	0,24	1,01	0,05
10-mag-13	SM 043	0,24	0,02	0,05	0,90	0,04
11-mag-13	SM 044	0,19	0,01		0,07	0,01

Campagna PoAIR: Milano Pascal dal 28 gennaio al 28 febbraio 2014.

In ordine sono riportate le concentrazioni giornaliere delle specie analizzate nel PM1, nel PM2.5 e per ultimo nel PM10.

Data	Cl <sup>-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Br <sup>-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Na <sup>+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	K <sup>+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Lvg (µg/m <sup>3</sup> )
28/01/14	0,29	< LOD	10,08	2,31	< LOD	4,05	0,24	0,05	0,46	0,936
29/01/14	0,38	< LOD	10,29	2,01	0,89	4,14	0,52	0,08	< LOD	1,475
30/01/14	0,03	< LOD	2,51	0,53	0,79	0,73	0,14	0,05	0,32	0,724
31/01/14	0,11	< LOD	4,12	1,11	0,86	1,60	0,27	0,08	< LOD	0,622
01/02/14	0,20	< LOD	4,31	0,98	0,79	1,82	0,38	0,04	0,31	1,133
02/02/14	< LOD	< LOD	0,00	1,24	0,84	1,46	0,12	0,05	0,31	0,446
03/02/14	< LOD	< LOD	2,39	0,77	0,76	0,73	0,09	0,04	0,24	0,317
04/02/14	< LOD	< LOD	3,16	2,43	0,64	1,61	0,02	0,08	0,48	0,201
05/02/14	< LOD	< LOD	3,29	1,13	0,72	1,07	0,00	0,07	< LOD	0,288
06/02/14	< LOD	< LOD	1,84	0,31	< LOD	0,57	< LOD	0,08	< LOD	0,371
07/02/14	0,07	< LOD	4,47	0,48	< LOD	1,10	0,05	0,13	< LOD	0,561
08/02/14	0,01	< LOD	5,57	1,07	0,07	1,97	0,07	0,07	< LOD	0,240
09/02/14	< LOD	< LOD	3,87	0,78	< LOD	1,28	0,10	0,09	< LOD	0,379
10/02/14	< LOD	< LOD	2,15	0,37	0,17	0,42	0,04	0,06	< LOD	0,448
11/02/14	< LOD	< LOD	7,60	0,88	0,21	2,94	0,09	0,05	< LOD	0,554
12/02/14	< LOD	< LOD	4,33	0,69	0,93	1,36	0,53	0,05	< LOD	0,581
13/02/14	0,02	< LOD	3,56	0,51		0,84	0,11	0,08	< LOD	0,507
14/02/14	< LOD	< LOD	4,04	0,51	0,80	1,44	0,12	0,04	0,39	0,420
15/02/14	0,35	< LOD	7,43	0,57	0,77	2,74	0,21	0,05	0,33	0,460
16/02/14	0,41	< LOD	11,66	0,90	0,67	4,30	0,17	0,07	0,36	0,734
17/02/14	< LOD	< LOD	6,79							
18/02/14	0,29	< LOD	7,84	1,12	0,51	2,57	0,18	0,04	0,33	0,492
19/02/14	0,11	< LOD	3,16	0,75	0,52	1,08	0,13	0,04	0,23	0,201
20/02/14	0,06	< LOD	3,70	0,75	0,55	1,24	0,04	0,03	0,26	0,238
21/02/14	0,02	< LOD	7,32	0,81	0,48	2,56	0,01	0,04	0,23	0,288
22/02/14	< LOD	< LOD	7,96	1,60	0,51	3,21	0,06	0,04	0,24	0,238
23/02/14	< LOD	< LOD	5,71	0,50	0,51	1,93		0,04	0,32	0,072
24/02/14	0,09	< LOD	9,05	0,74	0,61	3,09	0,18	0,04	0,33	0,480
25/02/14	0,20	< LOD	10,60	1,19	0,67	3,88	0,24	0,08	0,53	< LOD

Data	Cl <sup>-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Br <sup>-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Na <sup>+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	K <sup>+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Lvg (µg/m <sup>3</sup> )
28/01/14	0,48	0,02	11,39	2,55	0,04	3,99	0,29	0,05	0,44	0,73
29/01/14	0,55	0,04	10,26	2,15	0,08	3,47	0,47	0,04	0,34	1,52
30/01/14	0,32	0,02	3,04	0,88	0,02	1,42	0,26	0,01	0,07	0,70
31/01/14	0,35	0,02	4,83	1,63	0,08	2,14	0,35	0,02	0,13	0,76
01/02/14	0,25	0,02	4,44	0,98	0,01	1,62	0,31	0,01	0,03	1,11
02/02/14	0,22	0,02	4,71	1,62	0,07	2,09	0,25	0,01	0,13	0,57
03/02/14	0,15	0,02	2,58	1,18	< LOD	1,39	0,25	0,02	0,06	0,58
04/02/14	0,04	0,02	4,74	3,05	0,16	2,39	0,13	< LOD	0,06	0,22
05/02/14	0,10	0,02	6,75	1,86	0,19	2,57	0,25	0,01	0,05	0,23
06/02/14	0,10	0,02	1,75	0,50	0,19	0,41	0,21	0,02	0,27	0,28
07/02/14	0,15	< LOD	4,03	0,41	0,03	1,38	0,27	0,01	0,05	0,84
08/02/14	0,11	< LOD	5,20	0,86	0,02	2,05	0,17	0,02	0,08	0,52
09/02/14	0,09	0,01	3,68	0,70	0,06	1,43	0,19	0,02	0,07	0,52
10/02/14	0,32	0,02	2,32	0,46	0,21	0,86	0,40	0,07	0,35	0,46
11/02/14	0,08	0,01	7,88	0,77	0,02	2,64	0,17	0,02	0,25	0,67
12/02/14	0,30	0,02	4,57	0,69	0,16	1,29	0,30	0,08	0,74	0,72
13/02/14	0,23	< LOD	3,61	0,45	0,04	1,05	0,24	0,04	0,46	0,46
14/02/14	0,26	0,01	4,22	0,44	0,04	1,12	0,23	0,05	0,68	0,52
15/02/14	0,31	0,01	7,94	0,50	0,05	2,39	0,26	0,03	0,34	0,78
16/02/14	0,43	0,02	11,55	0,78	0,01	3,94	0,21	0,01	< LOD	0,84
17/02/14	0,35	0,02	8,12	1,26	0,03	3,16	0,32	0,02	0,10	0,77
18/02/14	0,27	0,02	7,19	1,05	0,05	2,51	0,27	0,03	0,27	0,66
19/02/14	0,11	0,02	2,87	0,62	0,03	1,17	0,22	0,02	0,04	0,43
20/02/14	0,07	< LOD	3,76	0,62	0,01	1,44	0,17	0,01	0,08	0,33
21/02/14	0,10	0,02	7,59	0,75	0,04	2,49	0,17	0,02	0,22	0,31
22/02/14	0,11	0,02	8,20	1,56	0,05	3,03	0,22	0,02	0,19	0,36
23/02/14	0,06	0,02	5,81	0,47	0,01	1,97	0,10	0,02	0,16	0,24
24/02/14	0,15	< LOD	8,94	0,73	0,04	2,69	0,28	0,05	0,48	0,61
25/02/14	0,21	0,02	10,13	1,00	0,07	3,09	0,30	0,05	0,50	0,66
26/02/14	0,11	0,01	8,50	1,22	0,04	3,11	0,18	0,02	0,14	0,34
27/02/14	0,07	0,02	4,92	0,70	0,02	1,89	0,07	0,01	0,06	0,20
28/02/14	0,12	0,01	9,36	1,03	0,02	3,18	0,21	0,02	0,16	0,34



Data	Cl <sup>-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Br <sup>-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Na <sup>+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	K <sup>+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Mg <sup>2+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Ca <sup>2+</sup> (µg/m <sup>3</sup> )	Lvg (µg/m <sup>3</sup> )
28/01/14										
29/01/14	0,54	< LOD	11,71	2,48	0,21	4,45	0,58	0,10	0,97	2,03
30/01/14	0,04	0,01	2,85	0,64	< LOD	1,12	0,16	0,02	0,13	0,99
31/01/14	0,14	0,01	4,68	1,34	< LOD	2,02	0,24	0,02	0,28	0,96
01/02/14	0,23	< LOD	4,91	1,19	< LOD	2,21	0,37	0,01	0,16	1,61
02/02/14	0,02	0,01	4,16	1,51	< LOD	2,11	0,12	0,02	0,12	0,86
03/02/14	< LOD	< LOD	2,66	0,93	< LOD	1,28	0,08	-0,01	0,04	0,60
04/02/14	0,04	0,04	4,25	3,06	0,01	2,72	0,01	0,02	0,28	0,50
05/02/14	0,08	0,01	7,35	2,03	< LOD	3,39	0,02	0,02	0,20	0,52
06/02/14	0,07	0,04	2,09	0,38	< LOD	0,66	0,05	0,04	0,34	0,15
07/02/14	0,29	0,01	5,09	0,61	< LOD	1,75	0,21	0,02	0,32	0,99
08/02/14	0,10	0,04	6,34	1,16	< LOD	2,64	0,08	0,02	0,15	0,74
09/02/14	0,05	< LOD	4,40	0,90	< LOD	1,98	0,13	0,02	0,15	0,68
10/02/14	0,09	0,01	2,44	0,41	< LOD	0,88	0,05	0,01	0,08	0,36
11/02/14	0,08	0,01	8,65	0,98	< LOD	3,14	0,09	0,02	0,35	0,63
12/02/14	0,08	0,01	4,93	0,80	0,08	1,66	0,14	0,06	0,68	0,69
13/02/14	0,35	0,07	4,05	0,58	0,03	1,31	0,27	0,08	0,78	0,86
14/02/14	0,02	< LOD	4,59	0,58	< LOD	1,32	0,11	0,08	0,91	0,80
15/02/14	0,55	< LOD	8,46	0,84	0,08	3,01	0,24	0,08	0,63	0,88
16/02/14	0,71	0,04	15,11	1,52	0,11	6,08	0,26	0,03	0,12	0,63
17/02/14	0,46	0,04	9,92	1,68	< LOD	4,04	0,20	0,04	0,45	0,27
18/02/14	0,67	0,07	8,91	1,40	0,32	3,02	0,38	0,11	1,04	0,67
19/02/14	0,20	0,01	3,69	0,80	< LOD	1,53	0,13	0,02	0,22	0,87
20/02/14	0,18	0,01	4,49	0,82	0,12	1,59	0,13	0,04	0,33	0,25
21/02/14	0,05	0,04	8,15	0,93	< LOD	2,88	< LOD	0,05	0,52	0,05
22/02/14	< LOD	0,01	8,90	2,00	< LOD	3,83	0,07	0,04	0,30	0,61
23/02/14	< LOD	0,01	5,72	0,60	< LOD	2,07	0,04	0,03	0,24	0,44
24/02/14	0,07	0,04	9,64	0,89	< LOD	3,22	0,19	0,05	0,63	0,28
25/02/14	0,31	0,01	11,43	1,27	0,11	3,92	0,33	0,09	1,15	0,55
26/02/14	0,16	0,04	10,43	1,61	0,02	4,12	0,10	0,04	0,43	0,65
27/02/14	0,08	0,07	5,67	1,01	< LOD	2,23	< LOD	0,01	0,17	0,44
28/02/14	0,30	0,04	11,57	1,44	0,03	4,10	0,18	0,04	0,57	0,52

Campagna di confronto tra sito da traffico e sito di fondo urbano: Milano Senato e Milano Pascal  
dal 16 gennaio all'8 aprile 2013.

Nella tabella sulla sinistra sono riportati i risultati analitici relativi alla centralina di Milano

Senato, mentre nella tabella a destra quelli relativi a Milano Pascal.

Data	Na <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	K <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	Mg <sup>2+</sup> µg/m <sup>3</sup>	Ca <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> µg/m <sup>3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> µg/m <sup>3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> µg/m <sup>3</sup>	Data	Na <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	K <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	Mg <sup>2+</sup> µg/m <sup>3</sup>	Ca <sup>+</sup> µg/m <sup>3</sup>	Cl <sup>-</sup> µg/m <sup>3</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> µg/m <sup>3</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> µg/m <sup>3</sup>
16-gen-13	0,21	1,23	0,23	0,08	0,92	0,53	4,76	1,54	16-gen-13	0,08	0,62	0,10	0,01	0,07	0,23	1,52	1,65
17-gen-13	0,72	1,73	0,57	0,16	1,79	1,45	5,96	3,25	17-gen-13	0,09	1,61	0,17	0,02	0,10	0,37	5,26	2,71
18-gen-13	0,71	2,79	0,56	0,24	1,42	1,06	7,88	3,63	18-gen-13	0,22	2,48	0,44	0,03	0,16	1,53	7,39	5,05
19-gen-13	0,00	2,76	0,39	0,02	0,08	0,15	4,87	2,48	19-gen-13	0,15	3,15	0,62	0,03	0,19	0,97	8,22	7,08
20-gen-13		3,77	0,28	0,02	0,20	0,07	7,45	2,86	20-gen-13	0,14	2,10	0,38	0,02	0,14	0,28	6,28	5,70
21-gen-13									21-gen-13	0,47	2,62	0,42	0,03	0,17	0,47	9,46	6,47
22-gen-13									22-gen-13	0,38	2,81	0,45	0,03	0,18	0,71	9,41	4,75
23-gen-13									23-gen-13	0,20	1,65	0,35	0,03	0,18	0,22	8,89	3,31
24-gen-13									24-gen-13	0,17	1,87	0,28	0,02	0,16	0,36	5,84	2,49
25-gen-13									25-gen-13	0,54	4,48	0,77	0,04	0,25	1,34	9,31	6,65
26-gen-13									26-gen-13	0,17	4,43	0,32	0,03	0,19	0,55	12,52	9,02
27-gen-13									27-gen-13	0,26	6,50	0,57	0,03	0,23	1,38	16,96	13,35
28-gen-13									28-gen-13	0,34	5,91	0,34	0,03	0,20	0,48	18,36	8,48
29-gen-13	0,03	8,79	0,39	0,03	0,46	0,16	21,04	4,77	29-gen-13	0,29	6,38	0,38	0,03	0,20	0,37	19,55	8,71
30-gen-13	0,02	8,50		0,09	0,81	0,43	18,46	6,58	30-gen-13	0,11	4,24	0,43	0,02	0,15	0,44	11,38	7,21
31-gen-13	0,49	10,53		0,66	3,60	1,77	19,31	13,50	31-gen-13	0,28	5,72	0,47	0,02	0,18	0,43	13,21	13,76
01-feb-13	0,06	8,59	0,26	0,13	1,50	0,39	20,14	6,42	01-feb-13	0,11	5,16	0,33	0,02	0,16	0,51	16,41	8,39
02-feb-13		7,25	0,26	0,07	0,30	0,14	16,81	3,71	02-feb-13							14,08	
03-feb-13	0,02			0,12	2,80	0,12	1,45	0,78	03-feb-13	0,06	0,58	0,12	0,01	0,07	0,15	1,66	1,73
04-feb-13	0,47			0,20	3,73	0,69	2,46	1,08	04-feb-13	0,08	0,53	0,16	0,01	0,10	0,13	2,36	1,61
05-feb-13	0,48	1,87	0,50	0,37	3,60	0,60	12,60	1,82	05-feb-13	0,15	3,01	0,47	0,02	0,21	0,61	12,10	2,90
06-feb-13	0,30	2,03	0,41	0,18	2,13	0,28	10,07	1,82	06-feb-13	0,11	2,38	0,28	0,02	0,18	0,35	9,68	3,22
07-feb-13	0,09	0,28	0,05	0,15	2,35	0,08	5,70	1,60	07-feb-13	0,08	1,87	0,14	0,02	0,15	0,18	6,45	2,94
08-feb-13									08-feb-13	0,12	0,57	0,12	0,02	0,14	0,33	2,56	1,49
09-feb-13									09-feb-13	0,12	1,05	0,20	0,02	0,17	0,51	2,62	2,62
10-feb-13									10-feb-13	0,08	2,17	0,19	0,02	0,18	0,38	7,52	3,42
11-feb-13									11-feb-13	0,17	2,75	0,25	0,03	0,21	0,57	9,18	4,17
12-feb-13									12-feb-13	0,08	3,94	0,24	0,02	0,19	0,41	9,89	6,18
13-feb-13									13-feb-13	0,13	6,35	0,38	0,03	0,22	0,59	18,10	11,09
14-feb-13	3,15	8,71	0,77	0,15	1,44	4,63	23,14	5,71	14-feb-13	0,26	7,74	0,69	0,03	0,29	1,59	28,97	10,62
15-feb-13	3,14	13,26	0,86	0,13	1,35	4,93	35,90	5,69	15-feb-13	0,25	10,87	0,90	0,04	0,32	1,92	41,38	11,51
16-feb-13	1,99	10,98	0,71	0,19	1,36	2,50	29,74	5,97	16-feb-13	0,37	8,94	0,71	0,06	0,34	1,70	28,87	13,02
17-feb-13	1,05	7,12	0,44	0,08	0,79	1,10	18,06	4,55	17-feb-13	0,14	7,21	0,54	0,04	0,28	0,99	24,57	9,76
18-feb-13	0,95	4,25	0,14	0,09	0,71	1,04	8,92	4,41	18-feb-13	0,09	4,43	0,23	0,03	0,19	0,92	9,49	8,77
19-feb-13	1,71	6,28		0,11	1,36	2,09	16,64	5,27	19-feb-13	0,13	6,16	0,48	0,04	0,25	0,92	16,21	10,40
20-feb-13	0,92	14,79	0,68	0,16	1,25	1,41	38,10	7,12	20-feb-13	0,15	10,24	0,59	0,05	0,32	1,11	35,34	13,38
21-feb-13	0,29	4,27	0,13	0,29	0,70	0,40	9,32	3,85	21-feb-13	0,62	4,07	0,27	0,09	0,35	1,54	10,78	9,06
22-feb-13		4,31		0,04	0,19	0,02	8,35	3,65	22-feb-13	0,10	4,31	0,19	0,06	0,29	0,57	9,96	7,71
23-feb-13	0,16	8,49	0,24		0,28	0,16	20,24	4,25	23-feb-13	0,12	6,78	0,26	0,07	0,37	0,65	19,41	8,69
24-feb-13	0,06	3,89	0,21	0,04		0,08	8,54	2,40	24-feb-13	0,10	3,22	0,26	0,04	0,25	0,55	9,86	4,76
25-feb-13	0,11	1,80	0,08	0,04	0,16	0,09	3,29	2,82	25-feb-13	0,14	1,63	0,16	0,03	0,19	0,36	3,25	5,59
26-feb-13	0,37	1,45	0,17	0,09	0,67	0,28	3,50	3,27	26-feb-13	0,14	1,94	0,19	0,03	0,18	0,50	4,97	6,06
27-feb-13	0,82	2,68	0,51	0,11	1,13	0,75	8,75	3,55	27-feb-13	0,13	4,01	0,40	0,04	0,23	0,96	9,77	6,67
28-feb-13	0,76	3,46	0,64	0,25	1,70	0,82	11,56	3,43	28-feb-13	0,14	4,31	0,46	0,03	0,22	0,66	11,32	6,11
01-mar-13	0,34	5,62	0,73	0,20	1,89	0,44	17,42	3,19	01-mar-13	0,62	5,31	0,56	0,10	0,18	0,69	17,77	2,67
02-mar-13	0,44	12,25	0,52	0,25	2,33	1,17	36,28	5,27	02-mar-13	0,21	9,07	0,45	0,06	0,10	0,69	34,95	3,85
03-mar-13	0,17	14,67	0,43	0,11	0,83	0,21	38,74	5,45	03-mar-13	0,13	10,05	0,49	0,06	0,09	0,72	37,11	4,07
04-mar-13	0,33	15,18	0,60	0,15	1,40	0,49	42,55	4,97	04-mar-13	0,13	9,01	0,46	0,05	0,10	0,44	38,22	3,27
05-mar-13	0,26	6,23	0,40	0,21	1,68	0,33	18,89	3,31	05-mar-13	0,13	5,26	0,37	0,04	0,08	0,50	18,32	2,43
06-mar-13		2,90	0,17	0,04	0,39	0,11	7,83	1,84	06-mar-13	0,10	2,65	0,27	0,03	0,06	0,23	9,47	1,55
07-mar-13									07-mar-13	0,15	1,38	0,14	0,03	0,05	0,25	4,43	1,45
08-mar-13									08-mar-13	0,10	1,73	0,14	0,03	0,04	0,20	7,29	1,33
09-mar-13									09-mar-13	0,06	2,25	0,18	0,03	0,04	0,24	6,57	1,61
10-mar-13									10-mar-13	0,16	3,14	0,20	0,03	0,08	0,34	9,99	1,63
11-mar-13	0,02	2,69	0,09	0,04	0,31	0,05	6,67	2,26	11-mar-13	0,08	3,11	0,21	0,03	0,06	0,28	2,51	2,51
12-mar-13		4,04	0,13	0,08	0,42	0,16	10,55	2,26	12-mar-13						0,24	8,55	1,57
13-mar-13	0,03	2,16	0,39	0,16	4,80	0,23	7,24	1,72	13-mar-13	0,09	2,00	0,22	0,04	0,06	0,35	7,36	1,27
14-mar-13		0,48	0,03	0,10	1,07		2,75	1,28	14-mar-13	0,08	1,46	0,13	0,03	0,05	0,19	5,33	1,12
15-mar-13		0,32		0,08	0,99	0,01	1,59	1,64	15-mar-13	0,08	0,66	0,07	0,03	0,04	0,11	1,43	1,22
16-mar-13	0,04	2,17	0,03	0,09	0,66	0,12	6,01	2,38	16-mar-13	0,10	1,98	0,11	0,04	0,08	0,22	6,57	2,02
17-mar-13									17-mar-13						0,54	6,35	2,18
18-mar-13		0,85	0,01	0,05	0,33	0,14	2,27	1,00	18-mar-13	0,01	1,35	0,22	0,03	0,06	0,21	3,92	1,15
19-mar-13	0,21	0,76	0,16	0,09	0,78	0,18	4,09	1,08	19-mar-13	0,01	1,45	0,19	0,03	0,08	0,14	4,75	0,92
20-mar-13	0,35	0,83	0,13	0,10	0,45	0,19	4,24	1,06	20-mar-13	0,01	1,08	0,19	0,04	0,09	0,14	5,25	0,76
21-mar-13	0,11			0,05	0,70	0,09	1,07	0,74	21-mar-13	0,00	0,47	0,09	0,03	0,06	0,09	1,59	0,70
22-mar-13	0,10	0,36	0,03	0,10	0,75	0,08	3,10	0,90	22-mar-13	0,01	0,85	0,12	0,05	0,12	0,27	3,70	0,98
23-mar-13	0,21	5,25	0,17	0,12	0,71	0,18	15,23	2,16	23-mar-13	0,02	3,27	0,27	0,07	0,21	0,64	15,40	1,98
24-mar-13		1,42		0,01	0,07		2,72	1,40	24-mar-13	0,01	0,94	0,10	0,04	0,10	0,13	4,40	1,24
25-mar-13		1,27		0,02	0,18		1,21	2,94	25-mar-13	0,01	1,30	0,13	0,04	0,12	0,22	3,35	2,38
26-mar-13	0,14	3,13	0,11	0,09	2,23	0,05	4,24	6,08	26-mar-13	0,01	2,58	0,18	0,06	0,18	0,30	5,76	5,00
27-mar-13	0,00	6,64	0,20	0,06	0,50	0,02	14,00	5,39	27-mar-13	0,00	5,26	0,26	0,05		0,14	16,96	4,51
28-mar-13	0,01	5,15	0,07	0,06	0,32	0,02	10,36	4,37	28-mar-13	0,02	3,99	0,49	0,05	0,19	0,44	10,34	3,43
29-mar-13		5,29		0,08	0,33		12,25	2,90	29-mar-13	0,02	3,62	0,36	0,07	0,28	0,22	11,70	2,21
30-mar-13		5,32		0,08	0,06		11,82	2,58	30-mar-13	0,02	3,19	0,20					

II. Risultati della ripartizione del potassio totale nelle due componenti terrigena e non terrigena, in termini di concentrazioni giornaliere.

Data	ID Campioni	K <sub>tot</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	K <sub>terr 1</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	K <sub>non terr 1</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	K <sub>terr 2a</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	K <sub>non terr 2a</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	K <sub>terr 2b</sub> (µg/m <sup>3</sup> )	K <sub>non terr 2b</sub> (µg/m <sup>3</sup> )
20-mar-13	SM 001	0,735	0,125	0,610	0,267	0,564	0,236	0,499
21-mar-13	SM 002	0,260	0,040	0,219	0,087	0,163	0,090	0,170
22-mar-13	SM 003	0,492	0,113	0,380	0,241	0,240	0,247	0,246
23-mar-13	SM 004	0,492	0,086	0,406	0,183	0,319	0,179	0,312
24-mar-13	SM 005	0,274	0,015	0,259	0,032	0,291	0,027	0,247
25-mar-13	SM 006	0,153	0,014	0,139	0,029	0,104	0,034	0,119
26-mar-13	SM 007	0,221	0,030	0,191	0,065	0,109	0,083	0,138
5-apr-13	SM 009	0,392	0,061	0,331	0,130	0,238	0,138	0,254
6-apr-13	SM 010	0,206	0,026	0,180	0,056	0,135	0,060	0,146
10-apr-13	SM 013	0,291	0,065	0,226	0,138	0,084	0,181	0,110
11-apr-13	SM 014	0,365	0,097	0,269	0,207	0,158	0,207	0,158
12-apr-13	SM 015	0,212	0,018	0,194	0,039	0,098	0,061	0,152
13-apr-13	SM 016	0,216	0,037	0,179	0,080	0,043	0,141	0,075
14-apr-13	SM 017	0,293	0,060	0,232	0,129	0,055	0,205	0,087
15-apr-13	SM 018	0,378	0,110	0,267	0,236	0,105	0,261	0,116
16-apr-13	SM 019	0,423	0,137	0,287	0,292	0,108	0,310	0,114
17-apr-13	SM 020	0,473	0,164	0,309	0,351	0,113	0,358	0,115
18-apr-13	SM 021	0,506	0,186	0,320	0,398	0,037	0,463	0,043
19-apr-13	SM 022	0,334	0,127	0,208	0,271	0,025	0,306	0,029
20-apr-13	SM 023	0,113	0,008	0,106	0,016	0,027	0,042	0,071
21-apr-13	SM 024	0,177	0,011	0,166	0,024	0,061	0,050	0,127
22-apr-13	SM 025	0,181	0,031	0,150	0,067	0,054	0,100	0,081
23-apr-13	SM 026	0,212	0,059	0,153	0,126	0,044	0,157	0,055
24-apr-13	SM 027	0,185	0,055	0,130	0,118	0,040	0,137	0,047
25-apr-13	SM 028	0,188	0,049	0,139	0,105	0,024	0,153	0,035
26-apr-13	SM 029	0,327	0,098	0,229	0,211	0,087	0,231	0,096
27-apr-13	SM 030	0,153	0,021	0,132	0,044	0,066	0,061	0,091
28-apr-13	SM 031	0,101	0,009	0,093	0,018	0,031	0,037	0,064
29-apr-13	SM 032	0,150	0,018	0,132	0,039	0,046	0,069	0,081
30-apr-13	SM 033	0,224	0,047	0,177	0,100	0,112	0,106	0,118
1-mag-13	SM 034	0,375	0,180	0,195	0,385	0,069	0,318	0,057
2-mag-13	SM 035	0,448	0,251	0,197	0,537	0,019	0,433	0,015
3-mag-13	SM 036	0,455	0,225	0,230	0,482	0,045	0,416	0,039
4-mag-13	SM 037	0,361	0,173	0,187	0,371	0,038	0,327	0,033
5-mag-13	SM 038	0,232	0,102	0,129	0,219	0,012	0,220	0,012
6-mag-13	SM 039	0,169	0,059	0,110	0,126	0,020	0,146	0,024
7-mag-13	SM 040	0,163	0,027	0,137	0,057	0,019	0,122	0,041
8-mag-13	SM 041	0,176	0,045	0,131	0,097	0,013	0,154	0,021
9-mag-13	SM 042	0,280	0,096	0,185	0,205	0,020	0,255	0,025
10-mag-13	SM 043	0,164	0,036	0,128	0,078	0,015	0,137	0,027
11-mag-13	SM 044	0,087	0,025	0,062	0,053	0,002	0,083	0,004

III. Principali parametri statistici relativi alle campagne nei siti di Milano Senato e Milano Pascal.

**Milano Senato**

	Periodo invernale				Periodo primaverile			
	Media	Dev.st	Min	Max	Media	Dev.st	Min	Max
<b>PM10</b>	61,69	25,45	15,97	113,70	30,83	9,73	13,16	53,14
<b>Na<sup>+</sup></b>	0,67	0,81	0,02	3,15	0,10	0,10	0,01	0,35
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	6,36	4,36	0,28	15,18	2,25	1,81	0,32	6,64
<b>K<sup>+</sup></b>	0,42	0,22	0,05	0,86	0,10	0,10	0,01	0,39
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	0,15	0,12	0,02	0,66	0,07	0,04	0,01	0,16
<b>Ca<sup>+</sup></b>	1,38	0,99	0,08	3,73	0,63	0,91	0,06	4,80
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0,88	1,15	0,02	4,93	0,10	0,06	0,01	0,23
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	15,91	11,49	1,45	42,55	5,41	4,10	1,07	15,23
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	4,11	2,30	0,78	13,50	2,07	1,30	0,74	6,08

**Milano Pascal**

	Periodo invernale				Periodo Primaverile			
	Media	Dev.st	Min	Max	Media	Dev.st	Min	Max
<b>PM10</b>	55,09409	24,70292	12,7	126,4	30,57196	9,901339	12,7	51,3
<b>Na<sup>+</sup></b>	0,19	0,14	0,06	0,62	0,04	0,05	0,01	0,16
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	4,41	2,77	0,53	10,87	1,96	1,09	0,47	5,26
<b>K<sup>+</sup></b>	0,38	0,18	0,10	0,90	0,18	0,08	0,07	0,49
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	0,03	0,02	0,01	0,10	0,04	0,01	0,02	0,07
<b>Ca<sup>+</sup></b>	0,19	0,07	0,07	0,37	0,10	0,05	0,04	0,28
<b>Cl<sup>-</sup></b>	0,70	0,45	0,13	1,92	0,23	0,12	0,09	0,64
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	14,25	10,18	1,52	41,38	6,53	3,63	1,43	16,96
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	6,34	3,52	1,49	13,76	1,75	0,96	0,70	5,00

## BIBLIOGRAFIA

- Cernuschi, Giugliano, Grosso, Lonati, Il particolato fine in atmosfera, Cipa Editore (2007)
- A.Aldrovandi, M.Ascanelli, D.Ceccato, L.Culmone, F.Ferrari, V.Gianelle, P.Leuci, C.Martinelli, R.Mingozzi, C.Pironi, A.Pirozzi, F.Rovere, S.Sandrini, M.Zamagni, B.Zani, L.Tositti, M.Tosi, F.Venturini, C.Volta, Relazione conclusiva progetto Speciazione PM10 ai sensi della Direttiva 107/2004, 2009
- 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.
- Alessandro Di Menno di Bucchianico, Silvia Bartoletti, Alessandra Gaeta, Giuseppe Gandolfo, Anna Maria Caricchia, Mario Carmelo Cirillo, Qualità dell'aria in Italia: il particolato sospeso PM10 anno 2005, APAT, 2007
- Andrea Piazzalunga, Vera Bernardoni, Paola Fermo, Roberta Vecchi, Optimisation of analytical procedures for the quantification of ionic and carbonaceous fractions in the atmospheric
- ARPA Lombardia, Archivio dati meteorologici
- CEN TR 16269 , Ambient Air: Guide for the measurement of anion and cations in PM2.5, 2001
- Christine Hack, IC Application Work AW DE 8-0725-042009, Determination of levoglucosan in fine dust samples, Metrohm ,2009
- Cozzi Renato, Protti Pierpaolo, Ruaro Tarcisio, ANALISI CHIMICA STRUMENTALE Seconda edizione Vol. C: Metodi cromatografici. Metodi di misura e trattamento dei dati, cap. 12 e cap.16, Zanichelli, 1997
- D.Cesari, D. Contini, A. Genga, M. Siciliano, C. Elefante, F. Baglivi, L.Daniele, Analysis of raw soils and their re-suspended PM10 fractions: Characterisation os source profiles and enrichment factors, *Applied Geochemistry* 27 (2012) 1238-1246
- DECRETO LEGISLATIVO 13 agosto 2010 , n. 155,Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualita' dell'aria ambiente e per un'aria piu' pulita in Europa, Allegato IV
- Douglas A. Orsini, Yilin Ma, Amy Sullivan, Berko Sierau,Karsten Baumann, Rodney J. Weber, Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition, *Atmospheric Environment* 37 (2003) 1243–1259

European Environmental Agency Air Pollution in Europe 1990-2004. (2007) EEA Report No 2/2007, Copenhagen

Fathi Zereini, Clare L. S. Wiseman, Urban Airborne Particulate Matter: Origin, Chemistry, Fate and Health Impacts, 2011 Springer

Giovanni Lonati, Michele Giugliano, Paola Butelli, Laura Romele, Ruggero Tardivo, Major chemical components of PM<sub>2.5</sub> in Milan (Italy), Atmospheric Environment 39 (2005) 1925-1934

Grazia M. Marcazzan, Stefano Vaccaro, Gianluigi Valli, Roberta Vecchi, Characterisation of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particulate matter in the ambient air of Milan (Italy), Atmospheric Environment 35 (2001) 4639-4650

Guenter Engling, Christian M. Carrico, Sonia M. Kreidenweis, Jeffrey L. Collett Jr., Derek E. Day, William C. Malm, Emily Lincoln, Wei Min Hao, Yoshiteru Iinuma, Hartmut Herrmann, Determination of levoglucosan in biomass combustion aerosol by high-performance anion-exchange chromatography with pulsed amperometric detection, Atmospheric Environment, Volume 40, Supplement 2, 2006, Pages 299-311

Helwig Schäfer, Markus Läubli, Roland Dörig, Ion Chromatography, theory, columns and Eluents, Metrohm Monograph 8.014.5003

IC Application Work AW CH6-1022-122009, Anhydrosugars in summer and winter season aerosol filters using a Metrosep Carb 1 – 150 combined with a Metrosep A Supp 15 – 150, Metrohm

INEMAR (Inventario Emissioni Aria), nella sua versione più recente "Emissioni in Lombardia nel 2010 - dati per revisione pubblica"

International Agency for Research on Cancer (IARC) Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volumes 1-111

IPCC, 2007: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

J. Tursic, M. Viana, A. Wiedensohler, F. Raes, A European aerosol phenomenology e 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, Atmospheric Environment 44 (2010) 1308-1320

J.-P. Putaud, R. Van Dingenen, A. Alastuey, H. Bauer, W. Birmili, J. Cyrys, H. Flentje, S. Fuzzi, R. Gehrig, H.C. Hansson, R.M. Harrison, H. Herrmann, R. Hitzenberger, C. Hüglin, A.M. Jones, A. Kasper-Giebl, G. Kiss, A. Kouss, T.A.J. Kuhlbusch, G. Löschau, W.

Maenhaut ,A. Molnar , T. Moreno , J. Pekkanen , C. Perrino , M. Pitz , H. Puxbaum , X. Querol ,S. Rodriguez, I. Salma , J. Schwarz , J. Smolik , J. Schneider , G. Spindler , H. ten Brink ,

John H. Seinfeld, Spyros N. Pandis, Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 2nd Edition, Wiley, New York,2006

"Karri Saarnio, Kimmo Teinilä, Minna Aurela, Hilka Timonen, Risto Hillamo, High-performance anion-exchange chromatography–mass spectrometry method for determination of levoglucosan, mannosan, and galactosan in atmospheric fine particulate matter, Analytical and Bioanalytical Chemistry

2010, 398, 2253-2264"

Kenneth Wark, Cecil Francis Warner, Air pollution: its origin and control, Harper and Row, 1981

Lonati, Giugliano e Ozgen, 2008, Primary and secondary components of PM2.5 in Milan, Environment International 34 (2008) 665–670

M.R. Perrone, A. Piazzalunga, M. Prato , I. Carofalo, Composition of fine and coarse particles in a coastal site of the central Mediterranean: Carbonaceous species contributions, Atmospheric Environment 45 (2011) 7470e7477

Marconi, Materiale particellare aerodisperso: definizioni, effetti sanitari, misura e sintesi delle indagini ambientali effettuate a Roma, Istituto Superiore della Sanità. 39: 329-42. (2003).

Mason B. (1966). Principles of geochemistry, 3rd Edition. Wiley, Newyork, pp 46-47.

Michele Giugliano, Giovanni Lonati, Paola Butelli, Laura Romele,Ruggero Tardivo, Mario Grosso, Fine particulate (PM2.5 and PM1) at urban sites with different traffic exposure, Atmospheric Environment 39 (2005) 2421–2431

P.D. Hien, V.T. Bac, N.T.H. Thinh, Investigation of sulfate and nitrate formation on mineral dust particles by receptor modeling, Atmospheric Environment 39 (2005) 7231–7239

Pashynska V, Vermeylen R, Vas G, Maenhaut W, Claeys M (2002) Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosolsJ Mass Spectrom 37:1249–1257

Progetto PARFIL Il particolato atmosferico fine nella regione Lombardia, relazione 2004

Progetto PUMI Il Particolato Fine nell'Atmosfera Urbana Milanese, Relazione sintetica finale, 2003.

R. Biancotto, M. Piovesan, S. Pistollato, M. Rosa, C. Zemello, Studio pilota sulla caratterizzazione del PM10 in provincia di Venezia, 2007, Arpav

Roberta Cerasi Urban, Michele Lima-Souza, Letícia Caetano-Silva, Maria Eugênia C. Queiroz, Raquel F.P. Nogueira, Andrew G. Allen, Arnaldo A. Cardoso, Gerhard Held, Maria Lucia A.M. Campos, Use of Levoglucosan, potassium and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols, *Atmospheric Environment* 61 (2012) 562e569

Silvano Cavalli, Corrado Sarzanini, IC: Attualità, Evoluzione e Prospettive, Tecniche Nuove, 2004

Simoneit B.R.T., J. J. Schauer, C. G. Nolte, D. R. Oros, V. O. Elias M. P. Fraser, W. F. Rogge, and G. R. Cass. 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmospheric Environment* 33, 173-182.

Simoneit, B.R.T., Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Applied Geochemistry*, 2002. 17(3), p. 129-162.

Stelson, A.W. and J.H. Seinfeld, 1982: Relative Humidity and Temperature Dependence of the Ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment*, 16, 983-992

Sweet, C.W., Gatz, D.F., 1998. Summary and analysis of available PM2.5 measurements in Illinois. *Atmospheric Environment* 32, 1129-1133.

Timothy B. Jordan, Andrew J. Seen, Geraldine E. Jacobsen, Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke, *Atmospheric Environment* 40 (2006) 5316-5321

US Environmental Protection Agency (USEPA), Air Quality Criteria for Particulate Matter (1999)

World Health Organization (WHO) Air quality guidelines for Europe ; second edition, (WHO regional publications. European series ; No. 91)

X. Querol,, A. Alastueya, C.R. Ruiz, B. Artin~ ano, H.C. Hansson, R.M. Harrison, E. Buringh, H.M. ten Brink, M. Lutz, P. Bruckmann, P. Straehl, J. Schneider, Speciation and origin of PM10 and M2.5 in selected European cities, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 6547-6555