DIPARTIMENTO
DI BIOLOGIA AMBIENTALE

SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

RELAZIONE TECNICO-SCIENTIFICA

Studio Ambientale Colleferro

Progetto *ComunitAria*, contaminazione dell'aria a Colleferro

Responsabili scientifici Sapienza – Dipartimento di Biologia Ambientale
Silvia Canepari
Lorenzo Massimi

Gruppo di lavoro Sapienza:
Maria Agostina Frezzini (analisi chimiche)
Caterina Tiraboschi (analisi chimiche)
Emanuele Vaccarella (analisi chimiche)

Responsabile scientifico CNR – Istituto sull'Inquinamento Atmosferico
Cinzia Perrino

Gruppo di lavoro CNR:
Salvatore Pareti (analisi chimiche)
Tiziana Sargolini (analisi chimiche)
Elena Rantica (analisi chimiche)

Indice

Attività previste 3
Siti di campionamento 3
Modalità di campionamento 4
Strumentazione e metodi di analisi 5
Metodo di interpretazione dei risultati 8
Generalità 8
Macro-componenti del PM 10
Traccianti di sorgente e frazionamento chimico 11
Micro-inquinanti organici 12
Stabilità atmosferica 12
Risultati e discussioni 13
PM_{10} e le sue macro-sorgenti 13
Sorgenti emissive specifiche di PM_{10} 15
Profili chimici 16
Contributi al PM_{10} 22
Contributi al potenziale ossidativo del PM_{10} 26
Appendice 32

Attività previste

Il programma della ricerca, concordato tra le parti contraenti: l'Ente Centro di Documentazione sui Conflitti Ambientali (CDCA) e il Dipartimento di Biologia Ambientale (DBA) della Sapienza Università di Roma (Sapienza-DBA), è finalizzato allo svolgimento di attività volte ad approfondire il tema dell'inquinamento atmosferico mediante la caratterizzazione chimica e l'individuazione delle principali sorgenti emissive delle particelle atmosferiche di diametro aerodinamico inferiore o uguale a 10 µm (PM_{10}) nella zona di Colleferro.

Nel suo insieme, il programma di lavoro prevedeva lo svolgimento di 6 campagne di misura della qualità dell'aria, di 1-2 mesi ciascuna, per un monitoraggio complessivo di circa 1 anno in 4 siti dislocati sul territorio di interesse, per un totale di 1 caratterizzazione mensile per ogni sito e di 6 campagne di misura della composizione chimica del PM_{10} durante 6 periodi di campionamento: 22 luglio – 15 settembre 2021; 15 settembre – 10 novembre 2021; 10 novembre 2021 – 10 gennaio 2022; 10 gennaio 2022 – 7 marzo 2022; 7 marzo 2022 – 2 maggio 2022; 2 maggio – 27 giugno 2022.

Lo studio ambientale ha riguardato la caratterizzazione chimica completa del particolato atmosferico e l'identificazione del contributo delle sue principali sorgenti emissive in 4 postazioni nel territorio di Colleferro, collocate in modo da massimizzare le differenze imputabili alla presenza di sorgenti emissive locali, quali la presenza delle cave, l'area industriale, il traffico veicolare e l'utilizzo di biomasse (come legna o pellet) per il riscaldamento domestico. La localizzazione dei siti è riportata nella Figura 1.

Per l'individuazione dei siti ove effettuare i campionamenti di PM_{10} previsti è stato eseguito dal personale Sapienza-DBA un sopralluogo in data 24 giugno 2021. Nel corso del sopralluogo sono state individuate le 4 stazioni di misura: 1, 2, 3 e 4 (Figura 1).

Nel periodo 21 - 22 luglio 2021 sono state allestite le 4 stazioni di misura presso i siti 1, 2, 3 e 4. Durante l'intero anno di monitoraggio, con frequenza bimestrale, sono stati effettuati presso i siti di misura il controllo della strumentazione e la sostituzione dei supporti di campionamento. Nel periodo 27 – 28 giugno 2022 il personale Sapienza-DBA ha effettuato la rimozione della strumentazione utilizzata per la campagna di monitoraggio.

A partire dal mese di settembre 2021, sui campioni man mano disponibili, sono state eseguite le analisi di concentrazioni in massa e composizione chimica giornaliera del PM_{10} (specie ioniche, macro-elementi, carbonio elementare, carbonio organico, anidrozuccheri, frazione idrosolubile e residua dei micro-elementi e degli elementi in traccia. Sono inoltre state eseguite analisi di potenziale circa ossidativo del PM_{10} mediante i metodi della 2',7'-diclorofluoresceina (DCFH), dell'acido ascorbico (AA) e del ditiotreitolo (DTT).

Siti di campionamento

Nella Figura 1 è mostrata la localizzazione dei siti di misura individuati per le 6 campagne di monitoraggio nell'area di studio di Colleferro.

Figura 1. Localizzazione dei siti di misura

Il sito 1 (coordinate geografiche: 41.740350°, 13.001536°) all'interno del giardino della scuola primaria Barchiesi, è posto a Nord-Ovest dell'impianto Italcementi (ca. 600 m) e nelle immediate vicinanze della linea ferroviaria (ca. 80 m). Il sito 2 (coordinate geografiche: 41.732489°, 13.011291°) è posto in una abitazione privata nell'area residenziale a Sud-Est dell'impianto (ca. 900 m) e dista circa 200 m dalla linea ferroviaria. Nelle immediate vicinanze del sito di prelievo non sono presenti strade particolarmente trafficate. Il sito 3 (coordinate geografiche: 41.725013°, 13.009676°) è ospitato dalla centralina ARPA di viale Europa, posta all'interno di un parcheggio, nei pressi di strade a densità di traffico abbastanza sostenuta. La cava di estrazione è posta a circa 1 Km dal sito in direzione Sud. Il sito 4 (coordinate geografiche: 41.726395°, 13.001889°) è posto in un'abitazione privata nel centro urbano in un'area a elevata densità abitativa che dista circa 500 m dal nastro trasportatore (direzione Nord-Ovest).

Modalità di campionamento

Per consentire l'effettuazione di tutte le analisi chimiche previste sul materiale particellare, ad ognuno dei 4 siti di prelievo sono stati disposti 2 campionatori, equipaggiati, rispettivamente, con membrane in Teflon e in fibra quarzo.

I campionamenti delle polveri atmosferiche sono stati effettuati mediante campionatori a bassissima portata "High Spatial Resolution Samplers" (FAI Instruments, Fontenuova - RM),

operanti alla portata di 0.5 L m^{-1} ed equipaggiati con teste di prelievo per PM_{10}. Infatti, il progetto è basato sull'impiego di sistemi innovativi per il campionamento di particolato atmosferico (PM), che consentono di ottenere un'efficace rappresentazione spaziale del particolato proveniente da singole sorgenti emissive. Tali sistemi di campionamento, di costo nettamente inferiore a quello dei campionatori convenzionali, hanno consentito di accumulare particolato su un unico filtro per tempi molto lunghi (1-2 mesi), fornendo un campione altamente rappresentativo del sito di campionamento che può essere sottoposto ad analisi chimica. L'equivalenza tra i risultati ottenuti con questi campionatori e quelli ottenuti utilizzando i campionatori certificati presenti nelle centraline ARPA è stata dimostrata in un recente studio[1] . Le caratteristiche di questi campionatori (basso costo iniziale, possibilità di campionare per lunghi periodi con conseguente riduzione del numero di analisi chimiche da effettuare) rendono possibile l'acquisizione simultanea di dati di concentrazione e di composizione chimica del PM in diversi siti, requisito fondamentale per ottenere informazioni sulla variabilità spaziale del peso relativo delle diverse sorgenti emissive nell'area di studio.

Ciascuno dei 6 periodi di (22 luglio – 15 settembre 2021; 15 settembre – 10 novembre 2021; 10 novembre 2021 – 10 gennaio 2022; 10 gennaio 2022 – 7 marzo 2022; 7 marzo 2022 – 2 maggio 2022; 2 maggio – 27 giugno 2022) ha avuto la durata di circa 2 mesi.

L'analisi chimica dei campioni è stata effettuata con una metodica analitica (Figura 2) piuttosto articolata che ha previsto l'analisi di quasi 100 diversi parametri chimici (Tabelle 1.1, 1.2 e 1.3 in appendice).

Strumentazione e metodi di analisi

Il programma delle misure prevede la determinazione sul PM_{10} delle seguenti specie:

- Massa;
- Macro-elementi (ED-XRF): Al, Ca, Cl, Si, Ti;
- Ioni inorganici (IC): Cl^-, NO_3^-, $SO_4^=$, Na^+, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+};
- Frazione elementare solubile (bioaccessibile) di micro-elementi ed elementi in traccia (As, Ba, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, La, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Tl, U, V, Zn);
- Frazione insolubile (residua) di micro-elementi ed elementi in traccia (As, Ba, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, La, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Tl, U, V, Zn);
- Carbonio organico (OC) e carbonio elementare (EC);
- Levoglucosano, utile per quantificare il contributo dovuto all'utilizzo di biomasse per il riscaldamento domestico;
- Idrocarburi policilici aromatici (IPA), non ancora disponibili per l'elaborazione;
- Potenziale ossidativo mediante tre diversi metodi di analisi (2',7'-diclorofluoresceina – DCFH, acido ascorbico – AA e ditiotreitolo – DTT).

[1] Catrambone, M., Canepari, S., Cerasa, M., Sargolini, T., & Perrino, C. (2019). Performance evaluation of a very-low-volume sampler for atmospheric particulate matter. *Aerosol and Air Quality Research*, *19*(10), 2160-2172.

Ai 4 siti la massa del PM_{10} raccolta sulle membrane filtranti è stata determinata per gravimetria, utilizzando una bilancia di precisione automatizzata con divisione 1 µg. Al fine di ottenere una pesata riproducibile, sia prima che dopo il campionamento, i filtri sono stati condizionati per 48 h alla temperatura di 20°C e umidità relativa del 50%; per la correzione di eventuali derive strumentali sono stati utilizzati filtri-spia in alluminio.

Successivamente, la polvere raccolta sulle membrane in Teflon è stata sottoposta ad analisi in fluorescenza di raggi X a dispersione di energia (ED-XRF), mediante strumentazione precedentemente calibrata utilizzando campioni di materiale particellare atmosferico raccolto su membrane filtranti in Teflon del tutto analoghi a quelli risultanti dai campionamenti effettuati nell'ambito di questo studio. Con questo metodo, non distruttivo, sono stati quantificati i seguenti elementi: Al, Ca, Cl, Si, Ti.

Dopo l'analisi XRF, le membrane sono state estratte in acqua deionizzata. Su una prima aliquota degli estratti è stata effettuata la determinazione del levoglucosano mediante cromatografia a scambio ionico ad alte prestazioni con rivelatore amperometrico (HPAEC-PAD); una seconda aliquota è stata sottoposta ad analisi per cromatografia ionica (IC) per la determinazione degli anioni (Cl^-, NO_3^-, $SO_4^=$) e dei cationi (Na^+, NH_4^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}).

Una terza aliquota è stata filtrata (porosità: 0.45 µm) ed analizzata per la frazione estraibile degli elementi (As, Ba, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, La, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Tl, U, V, Zn) mediante spettroscopia atomica al plasma accoppiato induttivamente con rivelazione di massa (ICP-MS). Successivamente i residui presenti sull'originario filtro in Teflon e sulla membrana di filtrazione sono stati sottoposti a digestione acida assistita da microonde con una miscela ossidante HNO_3:H_2O_2 2:1; la soluzione è stata nuovamente filtrata a 0.45 µm e quindi analizzata con la stessa strumentazione per la valutazione della frazione residua degli stessi elementi. Questa metodica di frazionamento dei contributi di ogni singolo elemento in base al comportamento chimico-fisico facilita l'identificazione delle fonti di emissione ed agevola gli studi di attribuzione delle sorgenti[2].

Altre 3 aliquote della frazione estratta in acqua del PM campionato su membrane filtranti in Teflon sono state sottoposte alle analisi di potenziale ossidativo mediante i saggi della 2',7'-diclorodiidrofluoresceina (DCFH), dell'acido ascorbico (AA) e del ditiotreitolo (DTT), per la stima della capacità del particolato atmosferico di indurre stress ossidativo negli organismi viventi. Il DTT è considerato un surrogato chimico dei riduttori cellulari (come NADH o NADPH) che riducono l'O_2 in anione superossido ($O_{2\cdot}$) e inducono lo stress ossidativo. L'AA utilizzato nel test è un antiossidante fisiologico che impedisce l'ossidazione di lipidi e proteine. I saggi di DDT e AA prevedono l'incubazione dell'antiossidante (DTT o AA) negli estratti acquosi del PM in condizioni controllate e la misurazione del loro consumo nel tempo. Il tasso di consumo degli antiossidanti rappresenta la capacità delle specie redox nell'aerosol di trasferire elettroni dal DTT o dal AA all'ossigeno. Il saggio del DCFH, invece, è stato sviluppato in passato per la determinazione in vitro delle ROS nelle cellule biologiche, ma negli ultimi anni è stato adattato e applicato come metodo acellulare a campioni di PM. In questo saggio, la DCFH non fluorescente viene ossidata a diclorofluoresceina (DCF) fluorescente dai ROS in presenza di perossidasi di rafano (HRP). La fluorescenza della DCF formata può essere facilmente misurata alle lunghezze d'onda di eccitazione e di emissione. Sebbene questi metodi siano spesso applicati per prevedere gli effetti biologici del PM, c'è ancora un gap di

[2] Massimi, L., Pietrodangelo, A., Frezzini, M. A., Ristorini, M., De Francesco, N., Sargolini, T., ... & Perrino, C. (2022). Effects of COVID-19 lockdown on PM10 composition and sources in the Rome Area (Italy) by elements' chemical fractionation-based source apportionment. *Atmospheric Research*, *266*, 105970.

conoscenze sulla relazione tra la concentrazione e la composizione chimica del PM e i risultati di potenziale ossidativo ottenuti con questi saggi. Ciascuno di questi metodi è sensibile al PM proveniente da diverse fonti di emissione e caratterizzato da proprietà chimico-fisiche molto diverse. Pertanto, sono stati utilizzati tutti e 3 i metodi su tutti i campioni di PM_{10} prelevati per ottenere una stima complessiva del potenziale impatto sulla salute delle polveri campionate.

Una porzione (1.5 cm^2) delle membrane in fibra di quarzo è stata prelevata mediante una fustella metallica ed il materiale particellare raccolto su di essa sottoposto ad analisi termo-ottica (TOA) per la determinazione del contenuto di carbonio organico (OC) e carbonio elementare (EC).

La restante porzione del filtro in quarzo di PM è stata dedicata all'analisi degli IPA (non ancora disponibili per l'elaborazione). I filtri sono stati estratti mediante ultrasuoni con toluene, previa aggiunta di una soluzione standard di IPA deuterati. L'operazione è stata eseguita per tre volte, raccogliendo il solvente di estrazione nella stessa provetta. Dopo l'estrazione, i campioni sono stati ridotti a piccolo volume sotto flusso d'azoto, ripresi con solvente e frazionati/purificati mediante cromatografia su allumina. Sono state eluite 3 frazioni a polarità crescente: la prima con trimetilpentano, la seconda con una soluzione di trimetilpentano:diclorometano (3:2) e la terza con una soluzione di diclorometano:acetone (1:1). La seconda frazione è stata utilizzata per la caratterizzazione degli IPA in GC-MS (singolo quadrupolo) in modalità SIM utilizzando una colonna siliconica (Rx-ms Restek). L'analisi quantitativa è stata effettuata utilizzando il metodo dello standard interno.

Lo schema riassuntivo del metodo utilizzato per la caratterizzazione chimica del PM campionato sui filtri in Teflon e in quarzo è riportato in Figura 2.

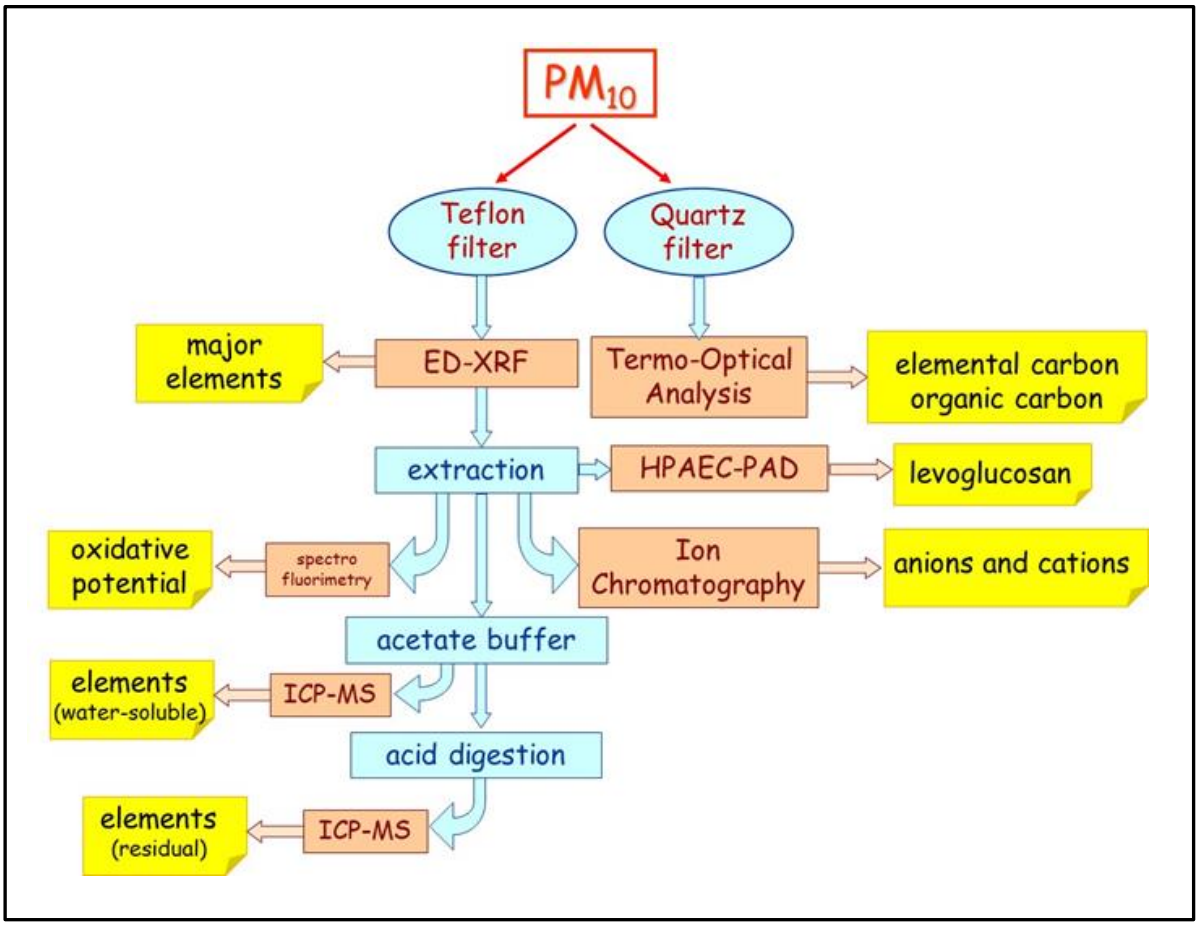


Figura 2. Schema del metodo utilizzato per l'analisi chimica dei campioni di PM_{10}.

Metodo di interpretazione dei risultati

Generalità

Il materiale particolato sospeso è un inquinante atmosferico di particolare complessità in quanto costituito da una miscela di particelle solide e/o liquide individualmente disperse in aria, che possono differire tra loro per dimensioni, forma, densità, carica elettrica, igroscopicità, composizione chimica, sorgenti, flussi emissivi ed effetti sulla salute e sull'ecosistema, e che possono interagire tra loro e con l'aria in cui sono sospese, modificando nel tempo la loro dimensione e la loro composizione chimica. A causa della particolare complessità di questo inquinante, è utile effettuare alcune classificazioni sia del PM stesso che delle sue sorgenti.

Una prima classificazione prende in considerazione la provenienza del PM e lo distingue in "naturale" ed "antropogenico". Il PM di origine naturale comprende quello prodotto dall'erosione del suolo, dal disseccamento dello spray marino, degli incendi spontanei e dalle eruzioni vulcaniche. Comprende inoltre un ampio settore, denominato "bioaerosol primario", che include le particelle rilasciate in aria dalla biosfera (frammenti di animali, principalmente insetti, frammenti di piante, pollini, spore ed ife fungine, batteri ed elementi vitali di vario tipo). Il PM di origine antropogenica deriva invece prevalentemente da sorgenti di tipo combustivo (traffico, riscaldamento domestico, impianti per la produzione di energia) e di tipo industriale.

Una seconda classificazione prende in considerazione il meccanismo di formazione: le particelle che sono direttamente emesse in atmosfera dalle sorgenti vengono definite come "primarie" (ad esempio le emissioni vulcaniche o le emissioni da traffico), mentre quelle che si formano in atmosfera dalla trasformazione chimica di precursori in fase gassosa vengono definite come "secondarie" (fra queste, ad esempio, le particelle di solfato di ammonio, prodotte per ossidazione fotochimica del biossido di zolfo e successiva reazione con ammoniaca)

Una ulteriore classificazione prende in considerazione le dimensioni del PM, che possono variare da pochi nanometri (10^{-9} metri) ad alcune decine di micrometri (10^{-6} metri). Le dimensioni delle particelle sono strettamente legate alla loro modalità di formazione: quelle generate per via meccanica (abrasione meccanica ed erosione di superfici, fra cui la superficie terrestre) hanno diametro superiore ad 1 μm (frazione grossolana), mentre quelle prodotte per nucleazione, condensazione o coagulazione oppure emesse da processi di combustione hanno diametro inferiore (frazione fine). Le particelle di origine naturale si trovano quindi quasi esclusivamente nella frazione grossolana, mentre quelle di derivazione antropogenica o di formazione secondaria sono prevalentemente contenute nella frazione fine. Nel PM_{10}, che comprende tutte le particelle aventi diametro aerodinamico inferiore a 10 μm e quindi tutta la frazione fine e buona parte di quella grossolana, coesistono quindi particelle di diversa dimensione, sorgente e modalità di formazione.

La dimensione delle particelle influenza direttamente il tempo di residenza in atmosfera: le particelle grossolane hanno un tempo di residenza dell'ordine di minuti-ore in quanto sono rapidamente rimosse per sedimentazione (effetto della gravità), mentre le particelle fini possono persistere in atmosfera per periodi fino ad alcune settimane; le più piccole tra queste (particelle ultrafini, di diametro inferiore a 0.1 μm), tendono tuttavia ad essere rapidamente rimosse per coagulazione a formare particelle più grandi e la loro persistenza in atmosfera è quindi molto più breve. La durata della permanenza in atmosfera ha ovvie ripercussioni sulla distanza che la singola particella può percorrere a partire dal punto di emissione/formazione: le particelle fini possono essere

trasportate dal vento anche a notevoli distanze dal punto di origine (centinaia-migliaia di chilometri), mentre quelle grossolane possono influenzare solo un'area di dimensioni limitate intorno al punto di generazione (distanza pari ad alcune centinaia di metri). Nel caso delle sabbie sahariane, sorgente massiva che inietta le particelle ad un'altezza anche di migliaia di metri dal suolo, il trasporto a lunga distanza riguarda anche particelle grossolane.

La dimensione delle particelle ha anche una influenza diretta sulle modalità di penetrazione all'interno dell'organismo umano: le particelle grossolane di fermano nella parte superiore delle vie aeree, ove possono comunque causare effetti nocivi, mentre quelle fini e ultrafini penetrano nella parte più profonda, non ciliata, dell'albero respiratorio, dove i processi di rimozione sono notevolmente ridotti e possono anche passare nel circolo sanguigno, venendo così trasportate in altri distretti dell'organismo.

Per quanto riguarda le sorgenti del PM, oltre alla classificazione in "naturali" ed "antropogeniche", è possibile effettuare una differenziazione legata alla loro variazione spaziale e temporale. Dal punto di vista spaziale, le sorgenti di PM si possono distinguere in "locali" e "remote"; le sorgenti locali hanno un'influenza sul punto recettore che può coinvolgere il PM di tutte le dimensioni, mentre l'influenza delle sorgenti remote riguarda solo le particelle fini, in grado di percorrere lunghe distanze.

Dal punto di vista temporale, considerando un intervallo di 24 ore, è possibile distinguere fra sorgenti "costanti", la cui emissione non varia sensibilmente fra un giorno e l'altro (ad esempio stabilimenti industriali operanti in continuo, traffico veicolare), sorgenti "stagionali", la cui emissione è sostanzialmente confinata in un determinato periodo dell'anno (ad esempio il riscaldamento domestico), e sorgenti "occasionali", attive solo sporadicamente. Fra queste sono da annoverare attività industriali a ciclo discontinuo, attività artigianali, attività agricole, combustioni illecite non controllate (es. fuochi a cielo aperto), fuochi d'artificio, trasporto di sabbia dalle aree desertiche, eruzioni vulcaniche ecc..

Per valutare le variazioni di concentrazione del materiale particolato e il contributo delle diverse sorgenti è infine necessario, come per tutti gli inquinanti atmosferici, considerare il grado di rimescolamento della parte dell'atmosfera più vicina al suolo (strato limite). A seconda delle condizioni meteorologiche, infatti, gli inquinanti emessi possono accumularsi negli strati più bassi dell'atmosfera oppure essere diluiti in uno strato molto più ampio, con ovvie conseguenze sulla loro concentrazione misurata a livello del suolo. La valutazione dei parametri meteorologici, ed in particolare del rimescolamento atmosferico, è quindi irrinunciabile per differenziare le variazioni nella concentrazione degli inquinanti che dipendono da variazioni nell'intensità delle emissioni da quelle che dipendono, invece, da variazioni nelle capacità di accumulo in atmosfera.

La complessità del quadro generale finora tracciato chiarisce come l'identificazione delle sorgenti che contribuiscono al particolato atmosferico e la valutazione dell'intensità di tali contributi richiedano un approccio articolato. In questo studio è stato applicato un metodo basato sulla determinazione e la stima delle macro-sorgenti e delle sorgenti specifiche del PM_{10}, sull'identificazione di traccianti di sorgente il più possibile selettivi, sulla valutazione del potenziale ossidativo delle polveri rilasciate dalle diverse sorgenti, e sulla misura di micro-costituenti organici del PM come gli IPA che hanno una particolare nocività per la salute; ciò ha richiesto l'utilizzo contemporaneo e sinergico di più tecniche analitiche e l'analisi statistica multivariata dei dati di caratterizzazione chimica e di potenziale ossidativo del PM ottenuti.

Macro-componenti del PM

Il primo e fondamentale passo verso l'individuazione e la caratterizzazione delle sorgenti del PM consiste nell'analisi chimica dei suoi macro-componenti. Le specie chimiche che, nelle varie situazioni ambientali, costituiscono una frazione quantitativamente apprezzabile della massa del particolato atmosferico sono in numero limitato. Considerando come limite inferiore l'1% della massa del PM_{10}, le specie di interesse si limitano ad alcuni metalli (alluminio, silicio, ferro), ai principali anioni (cloruro, nitrato, solfato, carbonato) e cationi (sodio, ammonio, magnesio, calcio), al carbonio elementare ed al materiale organico considerato nel suo complesso. Benché i composti organici nel loro insieme costituiscano una percentuale importante del PM (30-60%), il numero delle singole specie presenti è dell'ordine delle centinaia-migliaia e nessuna di esse, considerata singolarmente, costituisce una frazione superiore all'1% della massa totale.

Una volta effettuata l'analisi completa dei macro-componenti del PM, è possibile effettuare una stima quantitativa dell'importanza delle macro-sorgenti, pressoché ubiquitarie, del PM: suolo, mare, formazione secondaria di specie inorganiche, combustione, biosfera (specie organiche primarie e secondarie). Per ottenere questa stima, la concentrazione dei componenti rilasciati dal suolo (Al, Si, Fe, Ti, $CO_3^{=}$, frazione non idrosolubile di Na, K, Mg e Ca) viene determinata in base ad un algoritmo che tiene conto degli ossidi dei metalli. La concentrazione dell'aerosol marino è calcolata moltiplicando la concentrazione di cloruro di sodio per un fattore che tiene conto degli altri elementi presenti nel sale marino ($SO_4^{=}$, Mg^{++}, Ca^{++}, K^{+}). La concentrazione di inquinanti secondari inorganici è calcolata come la somma del solfato di origine non marina ($nssSO_4^{=}$), del nitrato e dell'ammonio. La concentrazione delle specie derivanti dai processi di combustione da traffico viene stimata sommando la concentrazione di carbonio elementare (EC) ad una uguale concentrazione di materiale organico (OM). I principali studi riportati nella letteratura internazionale stimano, infatti, che nelle emissioni veicolari il contributo dei composti organici del carbonio sia quantitativamente confrontabile a quello del carbonio elementare. Durante la stagione invernale, tuttavia, è necessario tenere conto anche di emissioni da combustione derivante dall'uso di legna e altre biomasse per il riscaldamento domestico. Infine, la concentrazione delle specie organiche, derivanti dalla biosfera, è data dalla quantità di materiale organico rimanente dopo il calcolo della frazione derivante dalla combustione e può essere anch'essa dominata dalla combustione di biomasse per riscaldamento.

Questa metodica è stata applicata a numerosi studi di valutazione del PM atmosferico e consente di ricostruire la composizione di oltre il 90% della massa di particolato raccolto (*mass closure*), con coefficienti di correlazione fra la massa determinata per via gravimetrica o per attenuazione beta e la somma delle determinazioni analitiche superiori allo 0.9.

L'analisi dell'insieme dei macro-componenti del PM (componenti che rappresentano orientativamente più dell'1% della massa totale campionata; macroelementi, ioni inorganici, carbonio elementare ed organico) consente di dipingere un quadro complessivo delle macro-sorgenti e delle variazioni della loro forza nel periodo esaminato. Vengono prese in esame le seguenti macro-sorgenti: il suolo (componenti di origine crustale), il mare (aerosol marino), i processi di combustione ed industriali (inquinanti antropogenici primari), la biosfera (specie organiche), e le reazioni in atmosfera (inquinanti inorganici secondari).

Per la determinazione delle macro-sorgenti viene applicato il seguente metodo:

- la concentrazione dei componenti di origine crustale (Al, Si, Fe, $CO_3^{=}$, frazione non idrosolubile di Na, K, Mg e Ca, calcolata per differenza fra il dato XRF ed il dato IC) è stimata in base ad un algoritmo che tiene conto degli ossidi dei metalli;
- la concentrazione dell'aerosol marino è stimata moltiplicando la concentrazione di cloruro di sodio per un fattore che tiene conto degli altri elementi presenti nel sale marino ($SO_4^{=}$, Mg^{++}, Ca^{++}, K^{+});
- la concentrazione degli inquinanti antropogenici primari è stimata sommando la concentrazione di carbonio elementare ad un'uguale concentrazione di materiale organico (OM) – i principali studi riportati nella letteratura internazionale riportano infatti che nelle emissioni veicolari il contributo dei composti organici del carbonio è quantitativamente confrontabile a quello del carbonio elementare;
- la concentrazione di inquinanti secondari inorganici è data dalla somma del solfato di origine non marina (*nss*$SO_4^{=}$), del nitrato e dell'ammonio;
- la concentrazione degli inquinanti organici è stimata a partire dalla quantità di materiale organico rimanente dopo il calcolo della frazione antropogenica primaria.
- il materiale organico (OM) viene calcolato moltiplicando la determinazione del OC per un fattore (1.8) che tiene conto degli atomi diversi da C presenti nelle molecole organiche.

Traccianti di sorgente e frazionamento chimico

Per una valutazione più precisa dell'impatto delle diverse sorgenti sulle polveri atmosferiche è utile riferirsi a particolari specie chimiche che possono essere considerate come "traccianti di sorgente". Questo metodo si basa sulla considerazione che ciascuna sorgente emissiva produce particelle con una particolare composizione chimica (profilo di sorgente), che costituisce quindi una sorta di impronta digitale della sorgente emissiva. Tanto maggiore sarà il numero di parametri chimici presenti nel profilo di sorgente (traccianti di sorgente emissiva), tanto più dettagliata sarà l'impronta digitale. La presenza nel profilo di specie chimiche altamente caratteristiche della sorgente (traccianti selettivi), aumenta notevolmente l'affidabilità dei risultati. Ad esempio, l'analisi del levoglucosano, uno zucchero che viene rilasciato in atmosfera durante la combustione della cellulosa, permette di tracciare in modo molto affidabile la combustione di biomasse. Purtroppo, l'applicazione di questi metodi di attribuzione delle sorgenti emissive è, in generale, limitata dal numero molto elevato di possibili sorgenti emissive, dalla scarsa selettività dei traccianti e dalla carenza di profili di sorgente affidabili.

In questo contesto, un valido aiuto può venire dall'analisi elementare, che consente di ottenere un elevato numero di parametri chimici con costi e tempi accettabili. Inoltre, la determinazione dei molti elementi dotati di tossicità costituisce un utile supporto per la valutazione degli effetti sulla salute. Il principale svantaggio dell'impiego dell'analisi elementare per gli studi di attribuzione di sorgenti emissive del PM è costituito dalla scarsa selettività degli elementi come traccianti delle sorgenti emissive, dovuta al fatto che ogni elemento può essere immesso in atmosfera da moltissime sorgenti diverse. Una possibile soluzione consiste nella conoscenza delle specie chimiche in cui gli elementi sono presenti (speciazione), dato che sorgenti diverse generalmente emettono lo stesso

elemento in forme chimiche diverse. I lavori di speciazione richiedono però tempi e costi analitici molto elevati e non trovano quindi applicazione pratica nelle campagne di monitoraggio.

Una valida alternativa è costituita dall'impiego di metodi semplificati, che, senza effettuare una completa speciazione, frazionano il contenuto elementare totale sulla base della solubilità (frazionamento chimico). In particolare, il frazionamento chimico tra due sole frazioni, una solubile in soluzione acquosa ed una residua, risulta essere un buon compromesso tra costi, tempi analitici e quantità di informazioni ottenibili. L'applicazione di queste tecniche consente di migliorare la selettività degli elementi come traccianti di sorgente, poiché sfrutta le differenze di solubilità tra le specie chimiche prodotte dalle diverse sorgenti emissive. Occorre inoltre considerare che l'impatto sull'ambiente e sulla salute delle sostanze inquinanti è determinato anche dalla capacità dell'inquinante di interagire con i sistemi con i quali viene a contatto. Da questo punto di vista, le informazioni sulla solubilità elementare riflettono, anche se non in modo rigoroso, le caratteristiche di mobilità ambientale e di bio-accessibilità delle forme chimiche in cui gli elementi si trovano.

Micro-inquinanti organici

I microinquinanti organici presi in considerazione in questo studio (IPA) provengono da fonti prevalentemente antropiche e sono caratterizzate da elevata persistenza nell'ambiente (resistenza alla degradazione), semi-volatilità (bassa, ma apprezzabile, pressione di vapore che li porta ad una distribuzione nelle varie matrici ambientali), bassa solubilità in acqua ed elevata solubilità nei grassi. L'esposizione a lungo termine dell'uomo e dell'ecosistema a questi inquinanti determina un bioaccumulo nei tessuti adiposi degli organismi viventi, responsabile, a sua volta, di effetti tossici.

Gli IPA sono prodotti da processi di combustione incompleta e sono quindi rilasciati in atmosfera sia da sorgenti naturali (incendi boschivi, attività vulcanica) che da sorgenti antropiche (impianti di riscaldamento domestico, inceneritori di rifiuti, centrali termoelettriche a carbone e ad olio e a scarichi auto-veicolari). La legislazione europea ed il relativo decreto di recepimento in Italia pongono un valore-obbiettivo solo per un congenere degli IPA, il benzo(a)pirene; tale valore, relativo alla concentrazione media annuale, è pari ad 1 ng/m^3.

Stabilità atmosferica

La genesi di un evento di inquinamento atmosferico, ovvero di una situazione in cui una o più classi di inquinanti raggiungono un livello di concentrazione sensibilmente più elevato dei valori tipici del periodo oppure dei valori limite stabiliti dalla legislazione, è il risultato di un complesso processo di interazione fra chimica e meteorologia. La concentrazione di una specie inquinante in atmosfera dipende, infatti, non solo dal tasso di emissione dalle sorgenti, dalla velocità delle eventuali trasformazioni chimico-fisiche e dalla velocità di deposizione, ma anche dalla possibilità di diluizione all'interno degli strati atmosferici più vicini al suolo. La conoscenza delle dinamiche di rimescolamento dello strato limite costituisce quindi un'informazione basilare per l'interpretazione di un qualsiasi evento di inquinamento atmosferico. Appare quindi particolarmente importante individuare le situazioni di scarso rimescolamento atmosferico, caratteristiche soprattutto del periodo freddo, che conducono ad un incremento della concentrazione degli inquinanti.

Risultati e discussioni

PM_{10} e le sue macro-sorgenti

La composizione media percentuale delle 5 macro-sorgenti di PM_{10} individuate in ciascun sito nell'area di studio di Colleferro durante l'intero periodo di monitoraggio è riportata in Figura 3.

Come si può notare, le macro-sorgenti più abbondanti sono quelle degli "organici", che rappresentano in tutti i siti una percentuale superiore al 35%, e della componente crustale ("suolo"), che, con la sola eccezione del sito 3, costituisce circa il 35% dell'intera massa del PM.

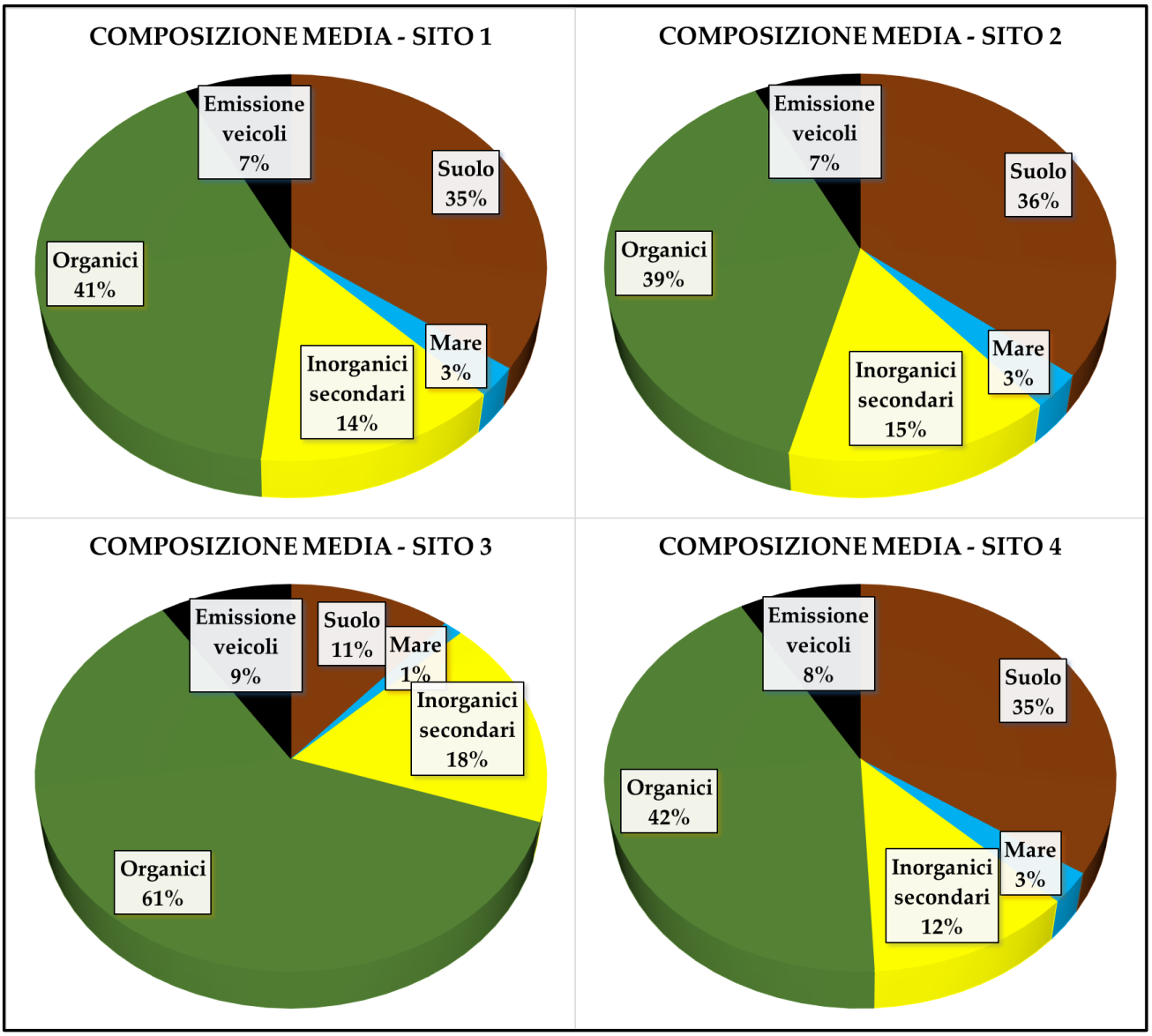


Figura 3. Composizione media percentuale del PM_{10} ai 4 siti di misura

Ulteriori informazioni possono essere ottenute osservando la Figura 4, nella quale è riportata graficamente la concentrazione di massa totale del PM_{10} e il contributo delle macro-sorgenti in ciascun campione. Si precisa che la concentrazione di massa del PM_{10} in ciascun periodo e sito di prelievo corrisponde alla sommatoria dei contributi in massa di ogni macro-sorgente individuata e

quindi può non coincidere ed essere sottostimata rispetto al dato di concentrazione di massa del PM_{10} acquisito per via gravimetrica e riportato in Tabella 1.1 in appendice.

Si nota come, in tutti i siti, il contributo crustale diminuisce passando dalla stagione estiva a quella invernale. Poiché il contributo crustale è essenzialmente legato alla risospensione di polvere dal suolo, esso aumenta nei periodi più secchi, in cui il materiale crustale è più facilmente risospeso, e tende a diminuire nei periodi umidi. Si può inoltre osservare come il contributo della macro-sorgente "organici" aumenti nel periodo invernale; essa include infatti le emissioni legate all'impiego di biomasse (come legna o pellet) per il riscaldamento domestico. Inoltre, i mesi più freddi dell'anno sono solitamente caratterizzati da frequenti fenomeni di inversione termica che portano a lunghi periodi di stabilità atmosferica con conseguente accumulo degli inquinanti in atmosfera e aumento delle concentrazioni di massa del PM. Come si può osservare dalla Figura 4, ciò determina un aumento delle concentrazioni di massa del PM_{10} nei mesi invernali in tutte e 4 le stazioni di misura. Tuttavia, concentrazioni di massa del PM_{10} più elevate rispetto al periodo invernale sono state riscontrate nei mesi più caldi di maggio e giugno 2022 a causa del maggiore contributo emissivo della macro-sorgente "suolo" nell'estate del 2022 che è stata caratterizzata da numerosi eventi di incursione di polvere di suolo da regioni desertiche.

Per quanto riguarda le differenze tra i siti, si può osservare come, in tutte le campagne, il contributo del risollevamento di suolo sia decisamente più basso al sito 3. Tale sito è quindi quello che sembra risentire meno della presenza di polveri crustali, almeno parzialmente imputabili alle attività del cementificio. Nessuna differenza sostanziale tra i siti è stata invece riscontrata per il contributo emissivo delle altre macro-sorgente individuate.

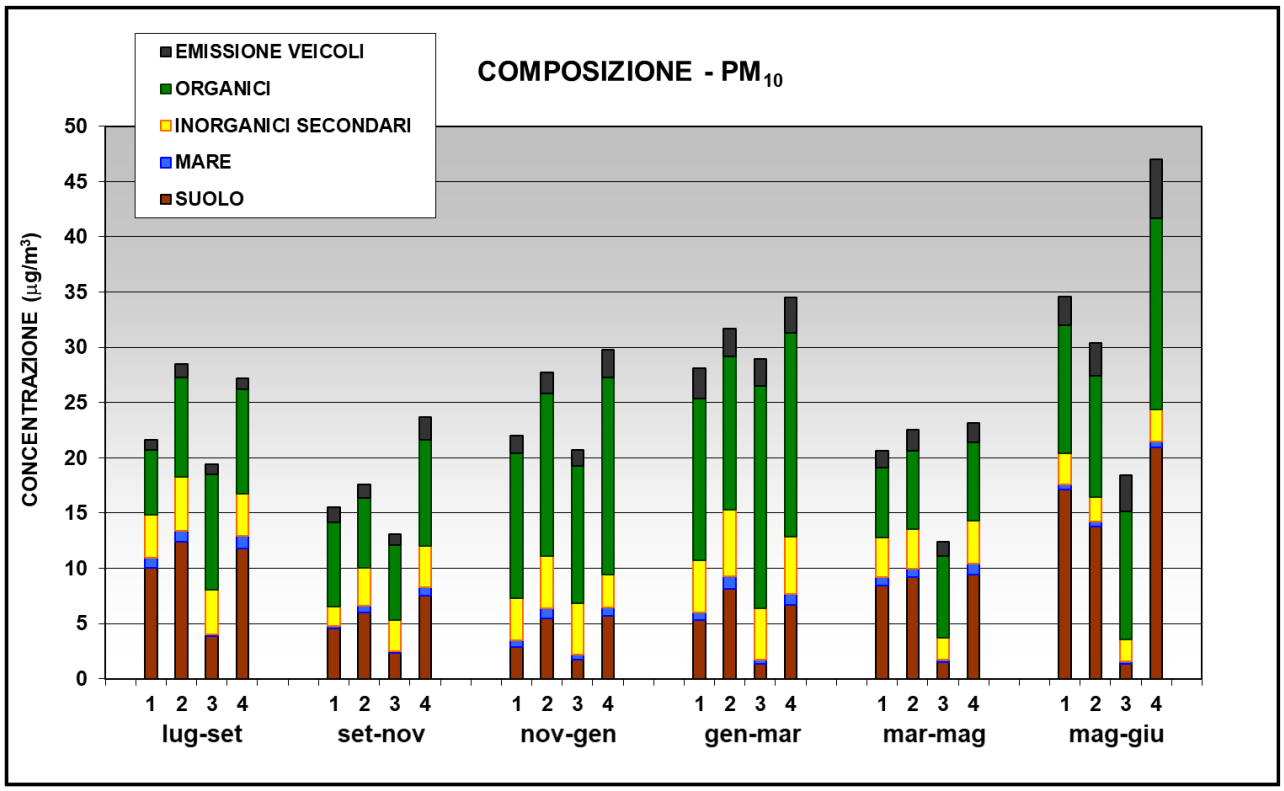


Figura 4. Contributo al PM_{10} delle 5 macro-sorgenti in ciascun periodo e sito.

Sorgenti emissive specifiche di PM_{10}

Per individuare ulteriori sorgenti di PM maggiormente specifiche, occorre identificare micro-traccianti più opportuni e utilizzare tecniche statistiche avanzate di analisi multivariata dei dati di composizione chimica, più affidabili se eseguite su database più corposi.

Per questo motivo, i dati di caratterizzazione chimica del PM_{10} acquisiti ai 4 siti nell'area di Colleferro sono stati elaborati insieme a dati analoghi acquisiti a altri 8 siti della Valle del Sacco in campagne di monitoraggio della qualità dell'aria condotte in collaborazione con ARPA Lazio in un periodo subito antecedente e nello stesso periodo di misura di questo studio ambientale.

I dati di composizione chimica del PM_{10} sono stati elaborati mediante analisi statistica multivariata per tracciare i profili chimici e valutare il contributo alla concentrazione di massa del PM_{10} di specifiche sorgenti emissive individuate ai diversi siti di misura della Valle del Sacco, compresi i siti 1, 2, 3 e 4 dell'area di studio di Colleferro. Sui dati di caratterizzazione chimica del PM_{10} è stato applicato un modello a recettore basato sulla fattorizzazione a matrice positiva (PMF)[3].

L'analisi statistica dei dati mediante PMF è stata effettuata su un dataset comprendente più di 100 campioni e 32 variabili chimiche (selezionate dalle quasi 100 variabili analizzate sulla base della loro documentata selettività nel tracciare diverse sorgenti emissive) e ha consentito di tracciare profili chimici di sorgente molto robusti e di individuare il contributo al PM nell'intera area di studio di ben 9 sorgenti emissive:

- 2 sorgenti stagionali locali legate alla combustione di legna o pellet per il riscaldamento dimestico ("Combustione Biomasse 1" e "Combustione Biomasse 2"),
- 1 sorgente associata alla combustione di carbone e oli pesanti ("Combustione Oli Pesanti") dai motori diesel delle navi o di mezzi di trasporto pesanti e parzialmente riconducibile all'incursione di polveri emesse da centrali a carbone in aree remote (come le regioni balcaniche, Europa orientale e Nord Africa);
- 1 sorgente locale legata al traffico ("Traffico Veicolare") comprendente sia la componente del PM emessa da fenomeni combustivi che quella rilasciata da fenomeni meccanico-abrasivi degli impianti frenanti dei veicoli.
- 1 sorgente associata alla risospensione di polveri (in parte di origine crustale e da abrasione meccanica dei freni dei veicoli e probabilmente in minima parte anche riconducibili alle attività del cementificio) dal manto stradale al passaggio dei veicoli ("Polvere Stradale");
- 1 sorgente di polvere di suolo ("Polvere Crustale") comprendente particelle di suolo locale risospese, parzialmente imputabili alle attività del cementificio, e particelle trasportate da regioni desertiche remote;
- 1 sorgente di spray marino ("Aerosol Marino") proveniente dai mari circostanti la penisola italiana e trasportato nell'area di studio da fenomeni avvettivi;
- 2 sorgenti di specie inorganiche tipicamente presenti in atmosfera nel PM di origine secondaria nei periodi estivi ("Solfato di Ammonio") e invernali ("Nitrato di Ammonio").

[3] Paatero, P., & Tapper, U. (1994), Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics, 5*, 111-126.

Profili chimici

Nella Figura 5 è riportata la percentuale media nell'intero periodo di monitoraggio della concentrazione di massa del PM_{10} e delle sue componenti chimiche rilasciate dalle 9 sorgenti emissive individuate in tutta l'area di studio. Il profilo chimico di ciascuna sorgente emissiva e la percentuale del potenziale ossidativo (misurato mediante i saggi del DCFH, AA e DTT) a essa associato è riportato nelle Figure 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13 e 14 mentre le concentrazioni di massa di ogni specie chimica considerata sono riportate nelle Tabelle 1.1, 1.2 e 1.3 in appendice.

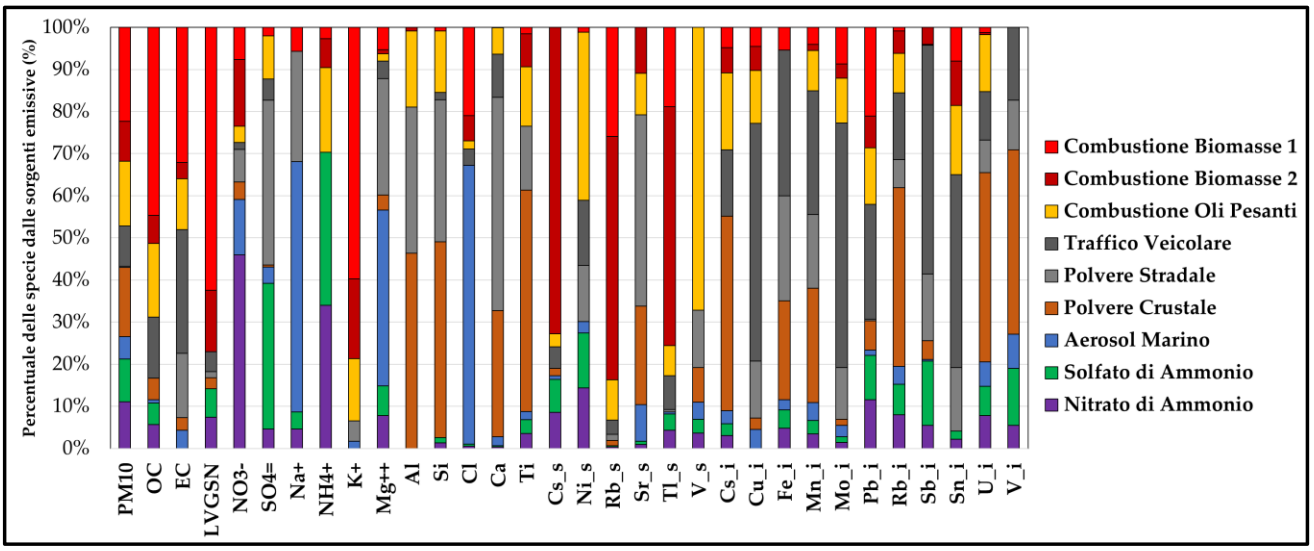


Figura 5. Percentuale media della concentrazione di massa del PM_{10} e delle sue componenti chimiche rilasciate dalle sorgenti emissive individuate.

La sorgente emissiva "Combustione Biomasse 1" è descritta principalmente da OC, EC, LVGSN e K^+, che rappresentano rispettivamente il 48%, il 32%, il 68% e il 60% del contributo di massa del PM_{10} attribuito a questa fonte. Sia LVGSN che K^+ sono ampiamente riconosciuti come traccianti selettivi della combustione di biomasse[4]. I rapporti EC/OC, LVGSN/OC e K^+/LVGSN osservati nel profilo "Combustione Biomasse 1" rientrano nell'intervallo dei profili disponibili in SPECIEUROPE[5], archivio europeo dei profili chimici di sorgenti del PM.

Il potenziale ossidativo misurato mediante il metodo del DCFH e del DTT sembra essere prevalentemente associato alle polveri emesse da questa sorgente emissiva con percentuali del 50% e del 25%, rispettivamente. Questi risultati sono perfettamente in linea con diverse evidenze scientifiche presenti in letteratura e dimostrano come la capacità ossidante delle polveri e le possibili ripercussioni sulla salute siano prevalentemente associate al PM rilasciato dalla combustione della legna o di altre biomasse per il riscaldamento domestico (spesso contenente elevate concentrazioni di composti organici tossici).

[4] Liu, B., Wu, J., Zhang, J., Wang, L., Yang, J., Liang, D., ... & Zhang, Q. (2017). Characterization and source apportionment of PM2. 5 based on error estimation from EPA PMF 5.0 model at a medium city in China. *Environmental Pollution*, *222*, 10-22.

[5] Pernigotti, D., Belis, C. A., & Spano, L. (2016). SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles. *Atmospheric Pollution Research*, *7*(2), 307-314.

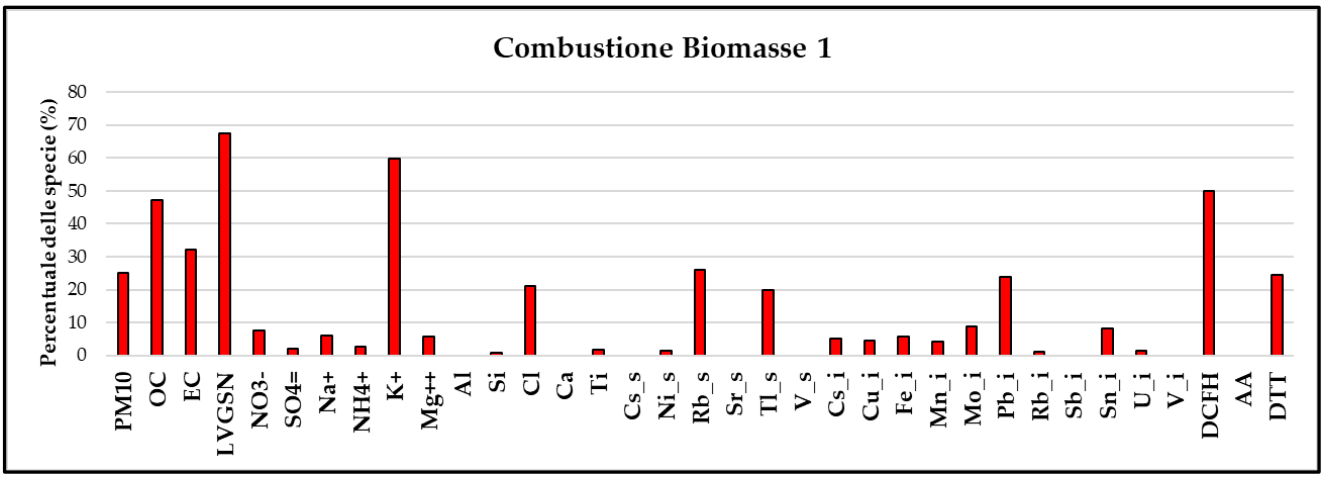


Figura 6. Percentuale della concentrazione di massa del PM_{10} e delle sue componenti chimiche rilasciate dalla sorgente: "Combustione Biomasse 1" e del potenziale ossidativo ad essa associato.

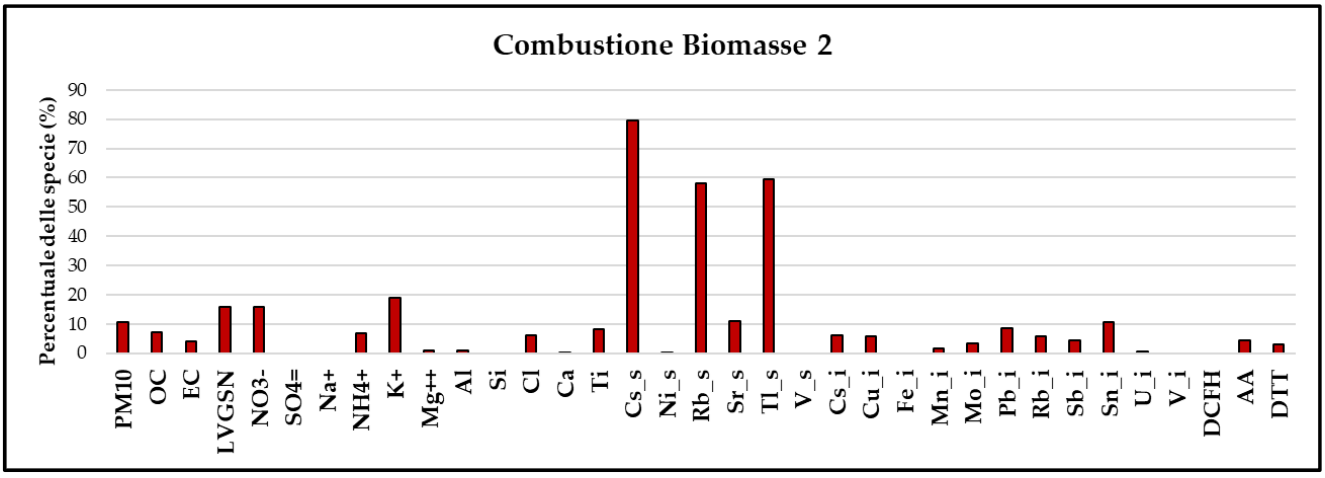


Figura 7. Percentuale della concentrazione di massa del PM_{10} e delle sue componenti chimiche rilasciate dalla sorgente: "Combustione Biomasse 2" e del potenziale ossidativo ad essa associato.

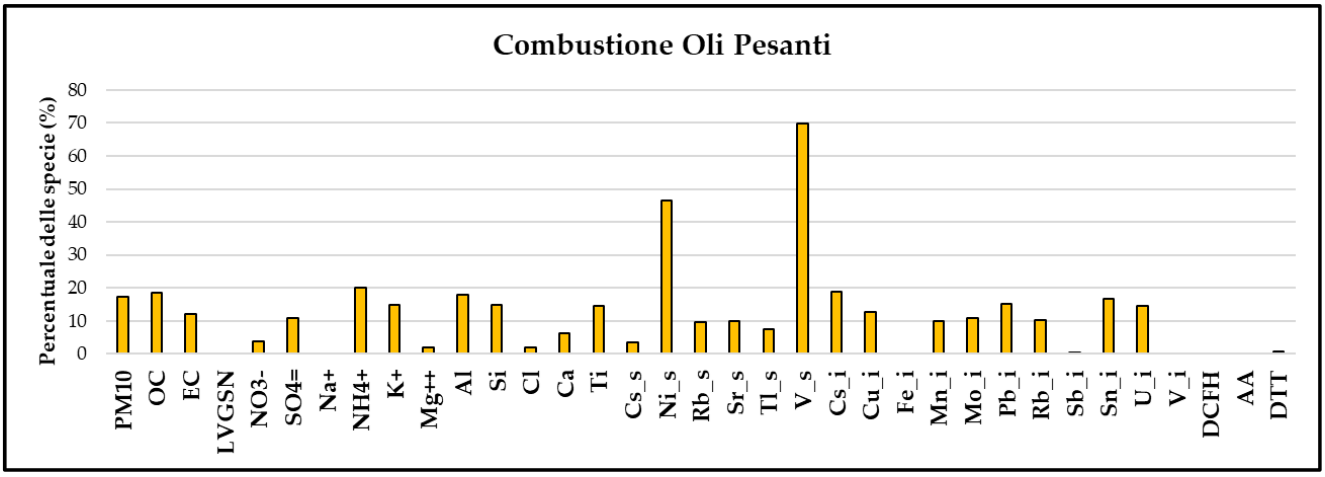


Figura 8. Percentuale della concentrazione di massa del PM_{10} e delle sue componenti chimiche rilasciate dalla sorgente: "Combustione Oli Pesanti" e del potenziale ossidativo ad essa associato.

La fonte di PM "Combustione Biomasse 2" è invece caratterizzata da percentuali più basse dei tipici traccianti da riscaldamento domestico a biomasse e da percentuali piuttosto elevate delle frazioni solubili di Cs, Rb e Tl, rispettivamente del 80%, 59% e 60%. Questi tre elementi nella frazione solubile del PM sono stati spesso considerati come traccianti altamente selettivi della combustione di legna o pellet per il riscaldamento domestico[6], tuttavia, solitamente sono associati alla stessa tipologia di sorgente tracciata da OC, EC, LVGSN e K^+. Al contrario, nella Valle del Sacco, questi traccianti elementari sembrano essere associati a un'altra sorgente relativa alla combustione di biomasse; è altamente probabile che i due profili di emissione siano associati a due diverse tipologie di biomassa bruciata (ad esempio legna o pellet o diverse qualità di legna) o a diversi impianti di combustione per il riscaldamento domestico (camini aperti o chiusi, termo-camini, stufe, stufe a pellet ecc…) impiegati nell'area di studio. Cs, Rb e Tl solubili sono traccianti molto più selettivi della combustione della biomassa rispetto al contenuto totale degli stessi elementi. Infatti, utilizzando l'elemento totale, il tracciamento delle fonti può essere perturbato dall'influenza di altre sorgenti (come ad esempio la polvere crustale), che sono meglio contrassegnate dalla frazione insolubile degli stessi elementi. Va notato che il rapporto Cs/Rb è stato raramente considerato come rapporto diagnostico della combustione di biomassa, tuttavia, considerando esclusivamente la frazione solubile, il rapporto di Cs/Rb rientra all'interno dei profili di combustione di biomassa della SPECIEUROPE e questi elementi possono essere quindi confermati come traccianti specifici di questa fonte di emissione di PM. Il potenziale ossidativo non sembra essere associato a questa tipologia di combustione di biomasse per il riscaldamento domestico, presumibilmente poiché non vengono rilasciate elevate quantità di composti organici (comprendenti componenti tossiche) da questa sorgente emissiva.

La sorgente "Combustione Oli Pesanti" è descritta principalmente dalla frazione solubile di V e Ni, rispettivamente per il 48% e il 70%. Come si può notare dalla Figura 8, questo profilo chimico risulta essere piuttosto "sporco", infatti ad esso sono associate percentuali discretamente elevate di numerose altre componenti chimiche (come ad esempio OC, EC, SO_4^{2-}, NH_4^+, K^+, Al, Si e Ti)[6] che presentano un cospicuo contributo in massa, ciò spiega l'elevato contributo relativo di questa sorgente emissiva alla concentrazione di massa totale del PM_{10}. Il ruolo di V e Ni come traccianti selettivi della combustione di oli grezzi è ben noto, in particolare per quanto riguarda gli scarichi dei motori diesel delle navi o di mezzi di trasporto pesanti. Infatti, V e Ni si trovano nei composti petroliferi (nella fuliggine, nel carbone e in altre particelle di carbonio emesse dai motori marini, da mezzi pesanti e dalle centrali a carbone) formando cristalli o micro-cristalli con S e Ca e agendo come nuclei per la condensazione dei composti aromatici durante la combustione. Il contributo della combustione di oli pesanti può essere inoltre associato a eventi di trasporto a lunga distanza di polveri provenienti dalle industrie del carbone, presenti nelle regioni dei Balcani e dell'Europa orientale nonché nelle regioni del Nord Africa, che attraversano il Mare Mediterraneo verso l'Italia centrale e meridionale, in accordo con quanto riportato recentemente in diversi studi[7]. L'identità di questo profilo chimico è stata verificata rispetto a diversi profili di sorgenti da letteratura e ai profili delle sorgenti presenti in SPECIEUROPE. I confronti dei rapporti V/Ni confermano che la sorgente ricca di V e Ni di questo

[6] Massimi, L., Pietrodangelo, A., Frezzini, M. A., Ristorini, M., De Francesco, N., Sargolini, T., ... & Perrino, C. (2022). Effects of COVID-19 lockdown on PM10 composition and sources in the Rome Area (Italy) by elements' chemical fractionation-based source apportionment. *Atmospheric Research*, *266*, 105970.

[7] Campanelli, M., Iannarelli, A. M., Mevi, G., Casadio, S., Diémoz, H., Finardi, S., ... & Argentini, S. (2021). A wide-ranging investigation of the COVID-19 lockdown effects on the atmospheric composition in various Italian urban sites (AER–LOCUS). *Urban Climate*, *39*, 100954.

studio rientra nei profili di combustione di oli pesanti presenti nell'archivio SPECIEUROPE. Anche questa sorgente non sembra emettere polveri con elevata capacità ossidante.

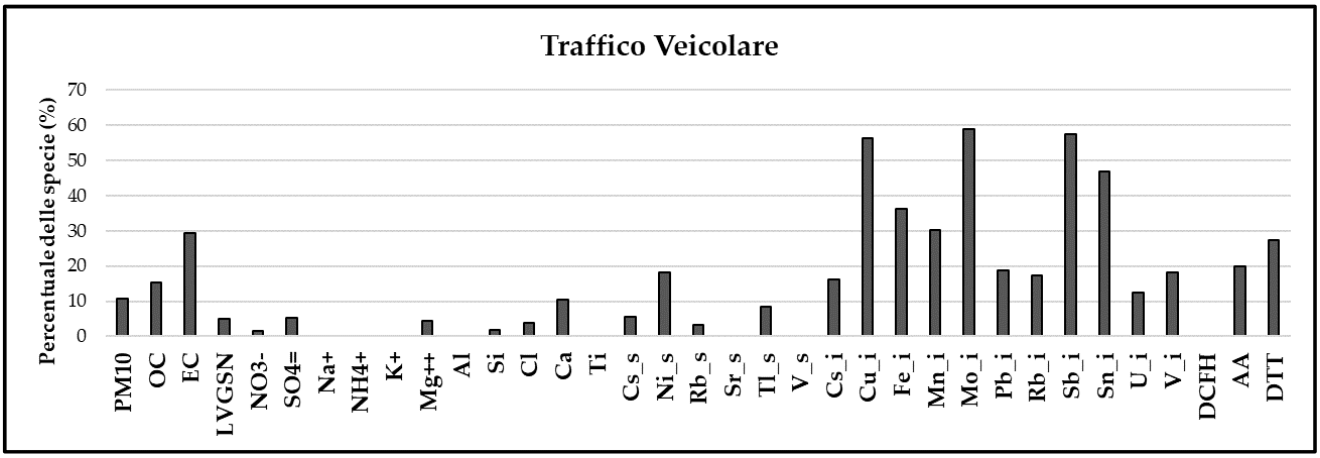


Figura 9. Percentuale della concentrazione di massa del PM_{10} e delle sue componenti chimiche rilasciate dalla sorgente: "Traffico Veicolare" e del potenziale ossidativo ad essa associato.

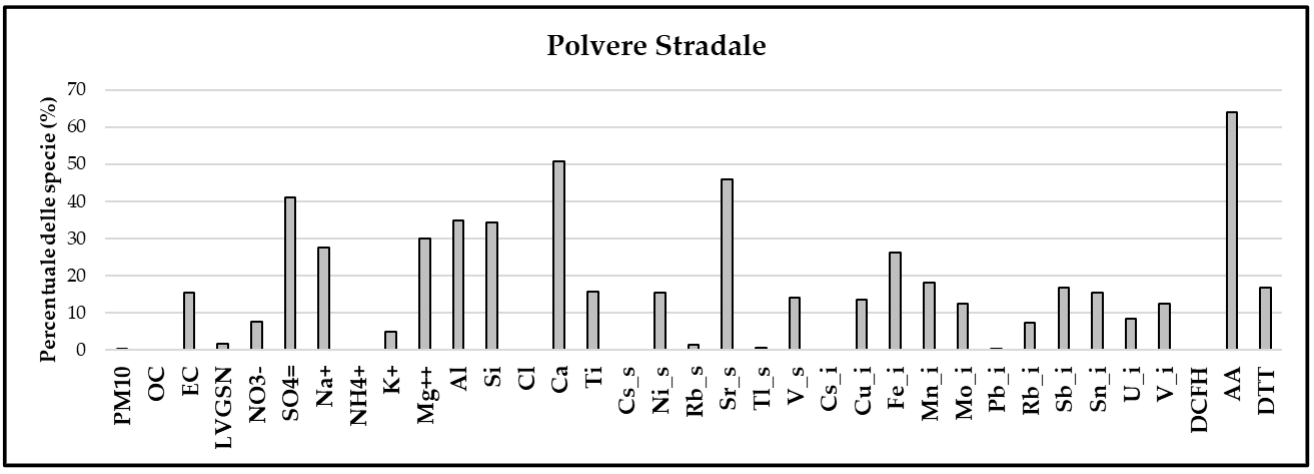


Figura 10. Percentuale della concentrazione di massa del PM_{10} e delle sue componenti chimiche rilasciate dalla sorgente: "Polvere Stradale" e del potenziale ossidativo ad essa associato.

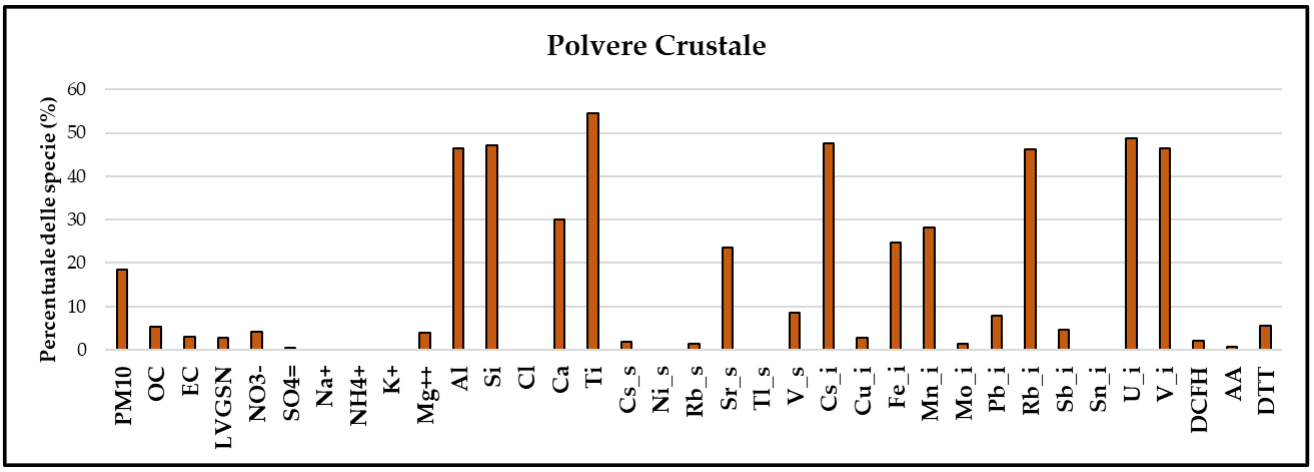


Figura 11. Percentuale della concentrazione di massa del PM_{10} e delle sue componenti chimiche rilasciate dalla sorgente: "Polvere Crustale" e del potenziale ossidativo ad essa associato.

Le specie più abbondanti che descrivono la fonte "Traffico Veicolare" sono il carbonio organico e il carbonio elementare (Tabella 1.1) mentre le percentuali più elevate delle diverse variabili prese in considerazione sono state riscontrate per il carbonio elementare, emesso dai processi combustivi dei veicoli, e per diversi elementi presenti nella frazione insolubile del PM_{10} rilasciati dall'abrasione meccanica degli impianti frenanti dei veicoli: Cu, Fe, Mn, Mo, Sb e Sn. I rapporti EC/OC sono paragonabili all'intervallo di variabilità dei profili di traffico determinati nelle città italiane negli ultimi anni presenti in SPECIEROPE. Va notato che in questa sorgente è inclusa anche la componente non combustiva del PM emessa dal traffico veicolare. Il modello PMF non è stato in grado di disaggregarla dalla parte combustiva a causa dell'indisponibilità di traccianti selettivi per l'emissione da scarico, mentre sono stati ampiamente utilizzati traccianti non combustivi rilasciati dall'abrasione dei freni dei veicoli (Cu, Fe, Mn, Mo, Sb e Sn insolubili). La percentuale dell'EC rilasciato dai processi combustivi dei veicoli è del 30% mentre quella di Cu, Fe, Mn, Mo, Sb e Sn rilasciati nella frazione insolubile del PM da processi meccanico-abrasivi varia dal 30% al 60%.

Le specie più abbondanti che descrivono la fonte "Polvere Stradale" sono il SO_4^{2-} e il Ca (Tabella 1.1) mentre SO_4^{2-}, Al, Si, Ca e Sr (frazione solubile) mostrano le percentuali maggiori (> 30%) per questa sorgente emissiva. Queste specie sembrano essere buoni traccianti per la risospensione della polvere stradale, in accordo con studi precedenti[8]. Infatti il Ca viene solitamente rilasciato dall'abrasione dell'asfalto e SO_4^{2-}, Al, Si, Ca e Sr sono componenti di polvere crustale, risospese dal manto stradale al passaggio dei veicoli. Il potenziale ossidativo misurato mediante il metodo del AA sembra essere prevalentemente associato alle polveri emesse da questa sorgente emissiva, con una percentuale del 65%.

La sorgente "Polvere Crustale" è rappresentata principalmente da Al, Si, Ca e Ti (che sono le specie più abbondanti emesse da questa fonte, Tabella 1.1) e dalla frazione insolubile di Cs, Rb, U e V. Tutte queste specie presentano percentuali superiori al 30% per questa sorgente emissiva e sono traccianti molto robusti delle polveri minerali[9]. Inoltre, il rapporto Cs/Rb per quanto riguarda la loro frazione insolubile rientra nell'intervallo del rapporto Cs/Rb dei profili presenti in SPECIEUROPE per le polveri crustali nel PM_{10}. Vale la pena notare che Cs e Rb nella loro frazione solubile erano tra le specie più rappresentative della sorgente "Combustione Biomasse 2". Tuttavia, le specie insolubili di Cs e Rb sono state rilasciate principalmente nella polvere di suolo. Ciò conferma l'efficacia della procedura di frazionamento chimico nell'aumentare la selettività degli elementi come traccianti di sorgente. Le specie di questo profilo di emissione, oltre ad essere associate alla polvere di suolo locale risospesa, possono essere state rilasciate dalle attività del cementificio nonché trasportate da eventi di avvezione di polvere dai deserti africani, date le elevate percentuali di Ti e V (frazione insolubile) che sono comunemente riportati in letteratura come traccianti di incursione di polveri dalle regioni del Sahara e del Sahel[10]. Tuttavia, non si possono escludere contributi rilevanti dei materiali crostali locali su questo profilo chimico. Dalla Figura 11, si può osservare che la polvere di suolo contribuisce in misura minima al potenziale ossidativo delle polveri.

[8] Pant, P., & Harrison, R. M. (2012). Critical review of receptor modelling for particulate matter: a case study of India. *Atmospheric Environment*, *49*, 1-12.

[9] Perrino, C., Catrambone, M., & Canepari, S. (2020). Chemical composition of PM10 in 16 urban, industrial and background sites in Italy. *Atmosphere*, *11*(5), 479.

[10] Linares, C., Culqui, D., Belda, F., López-Bueno, J. A., Luna, Y., Sánchez-Martínez, G., ... & Diaz, J. (2021). Do Saharan Dust Intrusions Affect the Incidence and Severity of COVID-19 in Spain?.

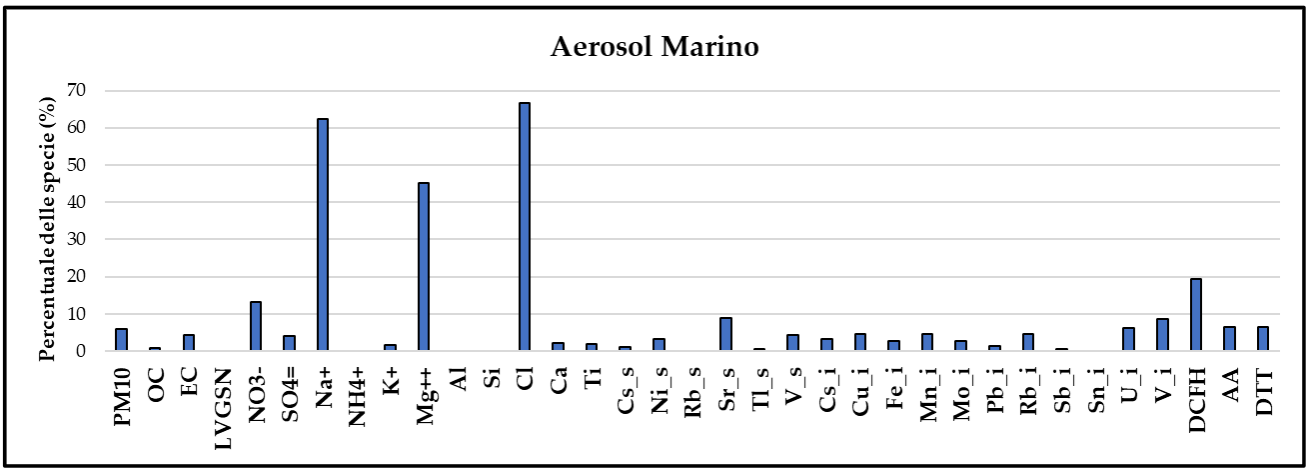


Figura 12. Percentuale della concentrazione di massa del PM_{10} e delle sue componenti chimiche rilasciate dalla sorgente: "Aerosol Marino" e del potenziale ossidativo ad essa associato.

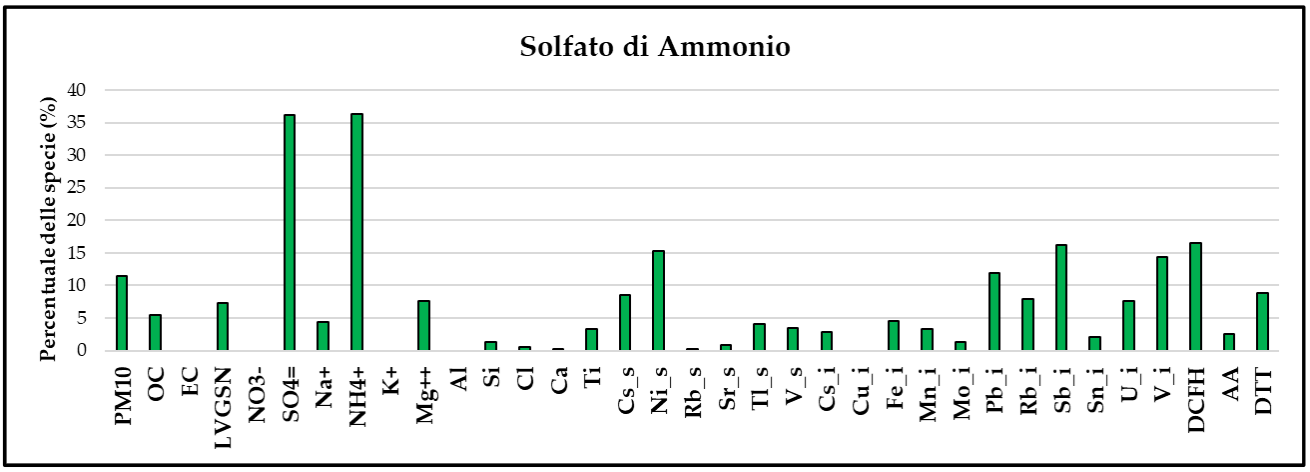


Figura 13. Percentuale della concentrazione di massa del PM_{10} e delle sue componenti chimiche rilasciate dalla sorgente: "Solfato di Ammonio" e del potenziale ossidativo ad essa associato.

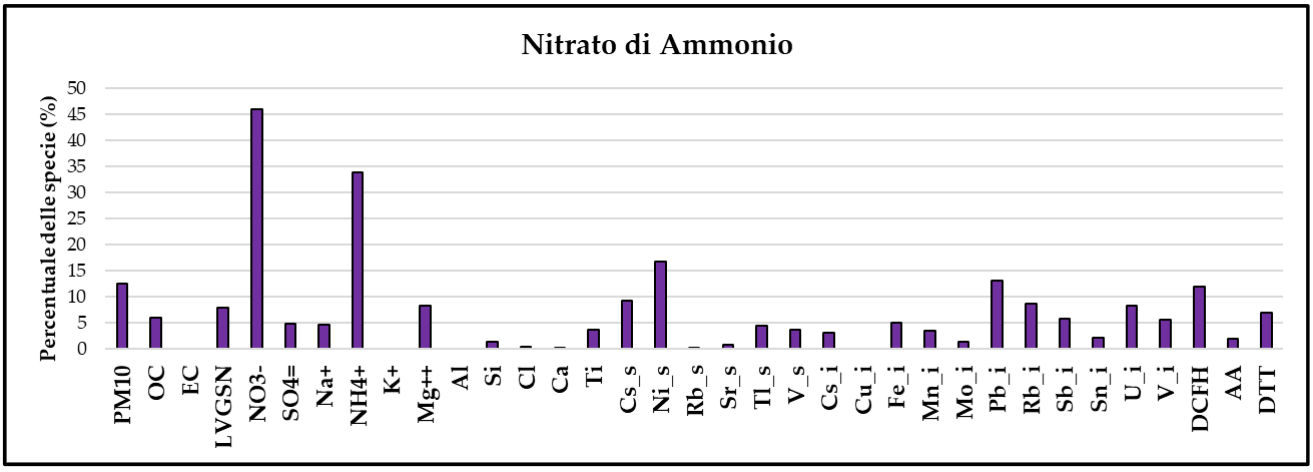


Figura 14. Percentuale della concentrazione di massa del PM_{10} e delle sue componenti chimiche rilasciate dalla sorgente: "Nitrato di Ammonio" e del potenziale ossidativo ad essa associato.

La fonte "Aerosol Marino" è identificata dalle abbondanze dominanti nel profilo di Na^+, Mg^{2+} e Cl (Tabella 1.1). Le abbondanze di queste specie assomigliano strettamente a quelle del sale marino fresco[11]. Na^+, Mg^{2+} e Cl sono le specie con percentuali maggiori (dal 45% al 68%) in questo profilo chimico poiché sono gli ioni maggiormente presenti nell'acqua di mare e comunemente presenti nel PM rilasciato dallo spray marino e trasportato nell'entroterra da fenomeni avvettivi. Il rapporto diagnostico Na^+/Mg^{2+} rientra pienamente nell'intervallo dei profili disponibili in SPECIEUROPE. Anche questa fonte di emissione non sembra contribuire al potenziale ossidativo del particolato atmosferico, solamente il potenziale ossidativo misurato tramite il metodo del DCFH presenta un'associazione discreta (20%) con il PM rilasciato da questa sorgente.

Il PM di origine secondaria è descritto dai profili chimici del "Solfato di Ammonio" e del "Nitrato di Ammonio". Entrambi i profili presentano percentuali di NH_4^+ maggiori del 30% e del SO_4^{2-} e NO_3^- rispettivamente del 36% e 46%. La formazione di solfato e nitrato di ammonio è favorita dalle emissioni di precursori gassosi derivanti dai grandi flussi di traffico veicolare, dall'uso intensivo della combustione di legna e di altre biomasse e dalle attività agricole e colturali intensive che emettono ammoniaca[12]. I rapporti diagnostici NH_4^+/ SO_4^{2-} e NH_4^+/ NO_3^- presentano valori all'interno dei profili di solfato e nitrato di ammonio presenti in SPECIEUROPE e questi ioni possono essere quindi confermati come traccianti specifici dell'aerosol inorganico secondario. Per quanto riguarda il potenziale ossidativo, il PM inorganico di origine secondaria sembra contribuire solo parzialmente alla capacità ossidante complessiva delle polveri per il saggio del DCFH (percentuali intorno al 10-15%) e del DTT (percentuali di poco superiori al 5%).

Contributi al PM_{10}

Come si può osservare dalla Figura 15, la concentrazione di massa totale del PM_{10} (sommatoria dei diversi contributi emissivi corrispondente alla concentrazione di massa del PM_{10} misurata gravimetricamente) e il contributo emissivo di ciascuna sorgente presenta variazioni stagionali discrete e variabilità spaziale limitata.

In generale, concentrazioni di massa più elevate sono state registrate nei mesi più freddi a causa del maggiore contributo della combustione di biomasse per il riscaldamento domestico e della maggiore stabilità atmosferica invernale che porta a un accumulo degli inquinanti in atmosfera e all'aumento delle concentrazioni di massa del PM_{10}. Concentrazioni di massa piuttosto elevate sono state riscontrate anche nel periodo estivo del 2022, in particolar modo nei mesi di maggio e giugno (Figura 15), a causa del maggiore contributo al PM_{10} della polvere crustale, risollevata maggiormente nel periodo più caldo e secco e in parte trasportata dalle regioni desertiche remote.

Il solfato di ammonio è prevalentemente presente come specie secondaria, con concentrazioni di massa intorno ai 4 $\mu g\ m^{-3}$ nei mesi più caldi (da luglio a novembre 2021 e da marzo a giugno 2022), mentre il nitrato di ammonio è maggiormente presente nel PM di origine secondaria nei mesi invernali (da novembre 2021 a marzo 2022), con concentrazioni intorno ai 5 $\mu g\ m^{-3}$. Quando l'ammoniaca viene rilasciata in atmosfera, solitamente da fonti agricole, può essere rimossa per deposizione secca

[11] Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (1998). From air pollution to climate change. *Atmospheric chemistry and physics*, *1326*.

[12] Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolai, G., ... & Querol, X. (2016). AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *16*(5), 3289-3309.

o umida, oppure l'NH_3 può reagire con aerosol contenenti acido solforico e acido nitrico per formare particelle come nitrato di ammonio (NH_4NO_3) o solfato di ammonio ($(NH_4)_2SO_4$). Le alte temperature che caratterizzano il clima mediterraneo nel periodo estivo possono portare all'aumento degli aerosol di solfato rispetto agli aerosol di nitrato perché la maggiore attività fotochimica determina un aumento del tasso di ossidazione di SO_2 e la sua conversione in solfato (SO_4^{2-}). L'anidride solforosa viene ossidata a H_2SO_4 mediante reazioni omogenee in fase gassosa seguite da condensazione dell'H_2SO_4 sia su particelle preesistenti che in nuove particelle di solfato d'ammonio. Al contrario, ad elevate temperature c'è una riduzione dei nitrati dovuta al passaggio alla fase gassosa. Infatti in condizioni di alta temperatura, il nitrato tende ad essere volatile e a trasformarsi in acido nitrico gassoso. Quindi, durante l'estate c'è una riduzione della concentrazione di nitrato in atmosfera e di conseguenza l'NH_3 preferisce combinarsi con SO_2 per formare solfato d'ammonio. Inoltre, le concentrazioni di NH_4^+ generalmente aumentano in corrispondenza della stagione secca perché aumenta l'applicazione di fertilizzanti e di letame alla terra.

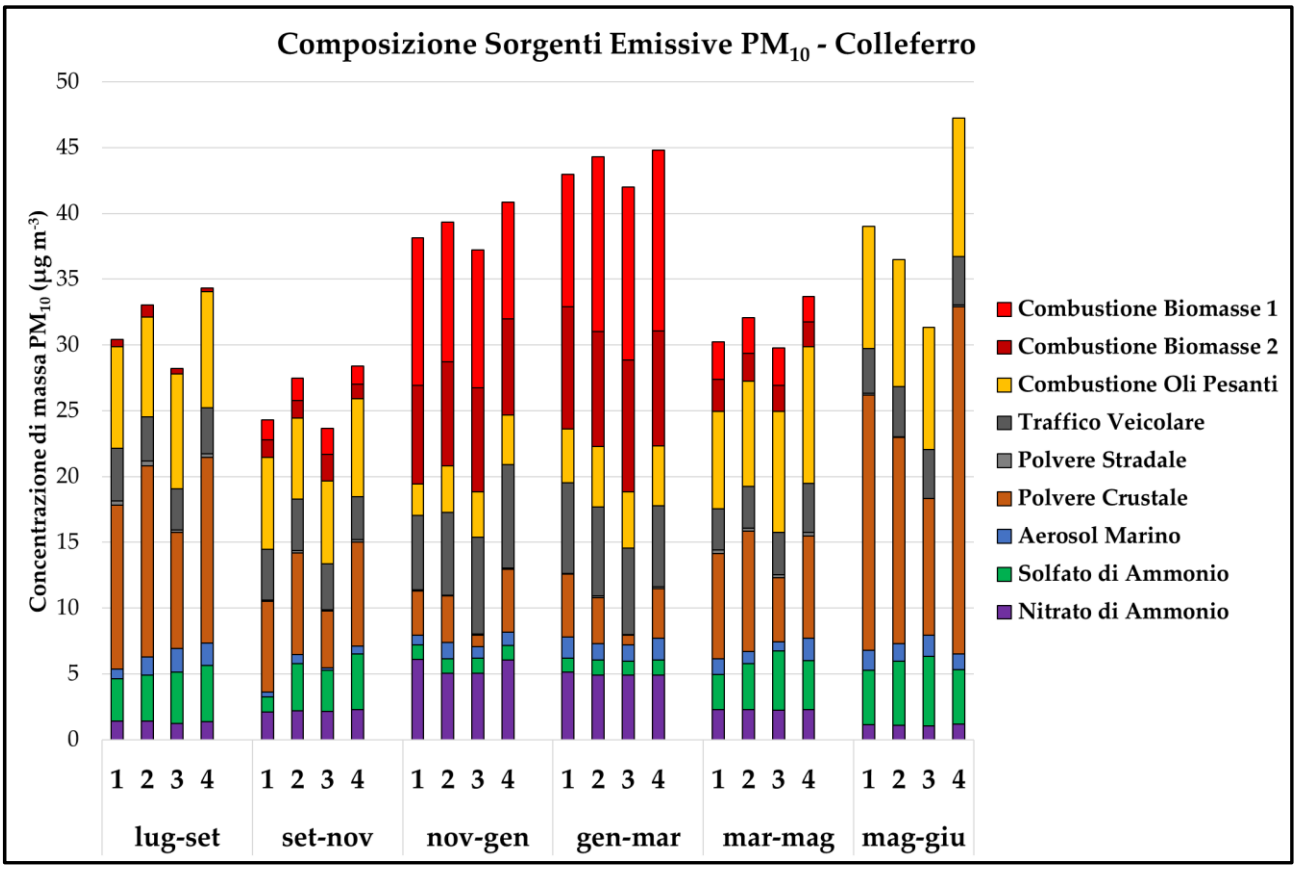


Figura 15. Contributo al PM_{10} delle 9 sorgenti specifiche individuate in ciascun periodo e sito a Colleferro.

Il contributo di aerosol marino alla concentrazione di massa del PM_{10} è invece piuttosto scarso (intorno a 2 µg m^{-3}) e costante durante l'intero periodo di monitoraggio.

Il PM emesso dalla combustione di oli pesanti e carbone ha contributi maggiori (6-10 µg m^{-3}) nei periodi estivi rispetto ai mesi invernali (2-4 µg m^{-3}), in cui sono meno frequenti le incursioni di polveri dalle regioni remote dove sono presenti centrali a carbone.

Un discorso analogo riguarda il contributo delle polveri di suolo al PM_{10} che aumenta considerevolmente nei periodi più caldi (da 1-4 µg m^{-3} in inverno a ben 4-21 µg m^{-3} in estate) sia per

la maggiore risospensione di materiale crustale (parzialmente emesso dalle attività del cementificio) nella stagione più secca sia per i più frequenti episodi di avvezione di polvere dalle regioni desertiche in estate.

Il contributo della polvere stradale alla massa del PM_{10} è invece decisamente scarso (< 1 µg m^{-3}) e non varia durante l'intero periodo di misura.

Al contrario, il contributo del traffico nell'area di studio è abbastanza cospicuo e va dai 3 µg m^{-3} in estate a 8 µg m^{-3} in inverno. Il contributo del traffico veicolare alla concentrazione di massa del PM_{10} aumenta nei mesi più freddi prevalentemente a causa della maggiore stabilità atmosferica invernale che porta a un accumulo in atmosfera degli inquinanti emessi dai veicoli, in particolar modo dell'EC e dell'OC (che contribuiscono notevolmente alla concentrazione di massa del PM) emessi da processi combustivi in particelle più fini e quindi maggiormente suscettibili alle variazioni di stabilità atmosferica.

Infine, il contributo delle due diverse sorgenti emissive da combustione di biomasse alla concentrazione di massa del PM_{10} nell'intera area di studio è decisamente elevato nel periodo invernale (9-14 µg m^{-3} per la sorgente "Combustione Biomasse 1" e 7-10 µg m^{-3} per la sorgente "Combustione Biomasse 2") in cui vengono raggiunti nei mesi di gennaio e marzo 2022 contributi complessivi di 23 µg m^{-3} sui 45 µg m^{-3} di concentrazione di massa totale del PM_{10} misurata. In generale, la combustione di biomasse per il riscaldamento domestico, il cui contributo è pressoché nullo in estate, è la sorgente emissiva che contribuisce maggiormente alla concentrazione di massa del PM_{10} a Colleferro nel periodo invernale, rappresentando più della metà del PM rilasciato nei mesi freddi. Al contrario, il risollevamento di polvere crustale è la sorgente predominante nel periodo estivo, rappresentando più dei 2/3 della concentrazione di massa totale del PM_{10} nei mesi caldi.

L'unica differenza di contributo emissivo tra i siti è rappresentata proprio da questa sorgente emissiva che presenta il minore contributo al sito 3 (1-8 µg m^{-3}) in tutto il periodo di monitoraggio, mentre il contributo di polvere di suolo negli altri 3 siti di misura è decisamente elevato (3-21µg m^{-3}) e di circa 3 volte superiore rispetto al sito 3.

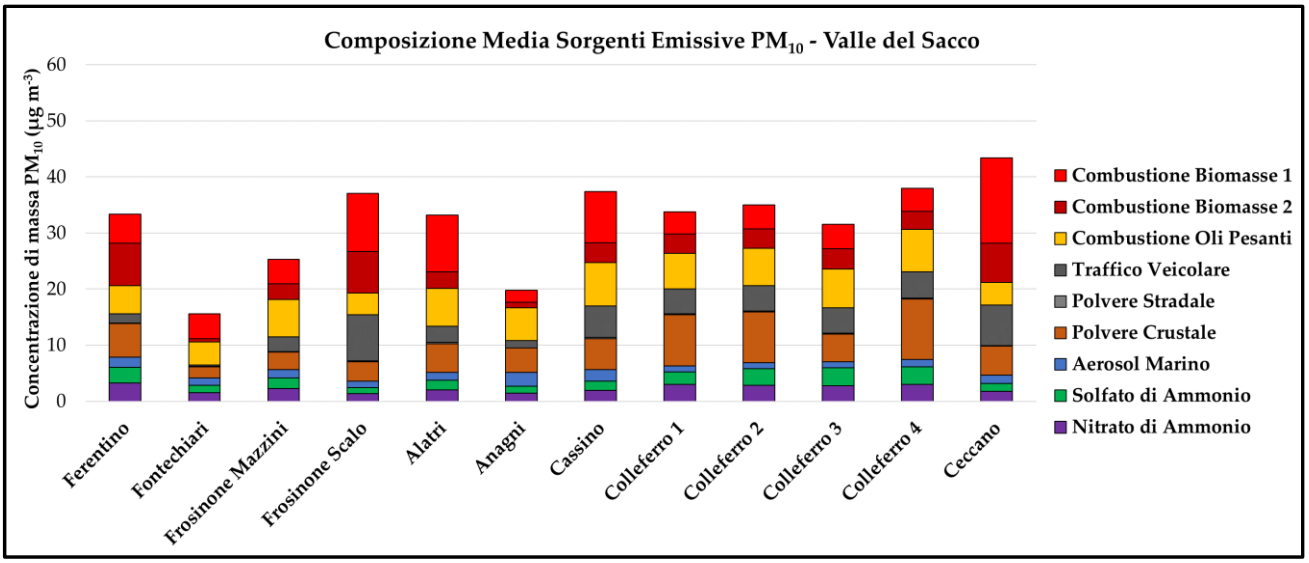


Figura 15. Contributo medio al PM_{10} delle 9 sorgenti specifiche individuate in ciascun sito nell'intera Valle del Sacco durante l'intero periodo di monitoraggio (comprendente mesi freddi e caldi).

L’elevato contributo di polvere di suolo nell’area di studio di Colleferro può essere parzialmente imputabile alle attività del cementificio che rilasciano elevate concentrazioni di materiale crustale attraverso diversi processi produttivi, trasporto di polveri del cemento mediante mezzi pesanti e risollevamento di materiale crustale dal manto stradale al passaggio dei veicoli.

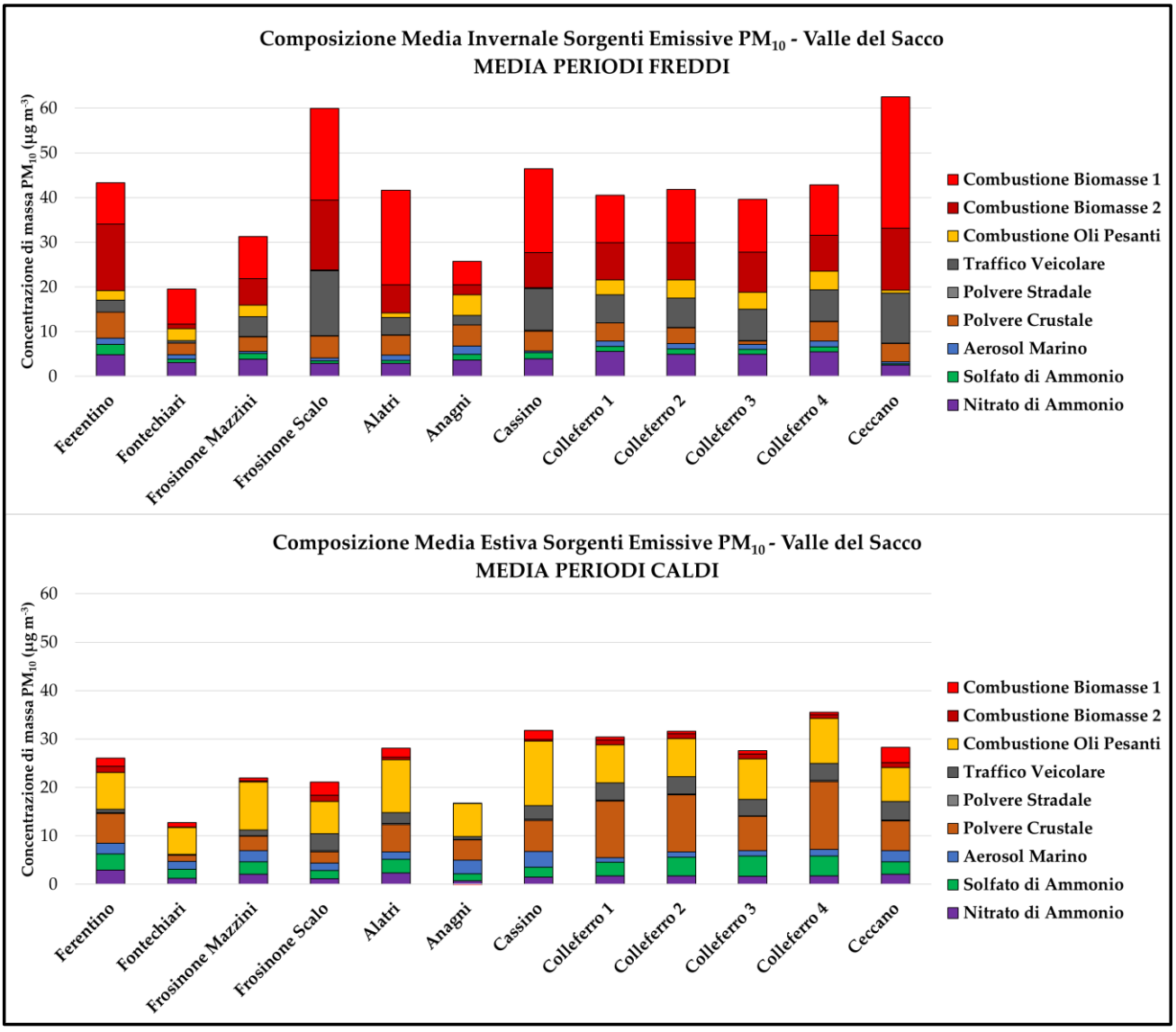


Figura 16. Contributo medio al PM_{10} delle 9 sorgenti specifiche individuate in ciascun sito nell’intera Valle del Sacco durante i periodi di monitoraggio freddi e caldi.

Confrontando i contributi delle sorgenti emissive individuate ai 4 siti di Colleferro con i contributi emissivi a altri siti di misura nella Valle del Sacco stimati dai dati ottenuti in collaborazione con ARPA Lazio (Figura 15) si po' notare che complessivamente il contributo di tutte le sorgenti emissive individuate è piuttosto omogeneo nell’intera Valle del Sacco mentre il contributo della polvere crustale è decisamente più elevato nell’area di studio di Colleferro, probabilmente proprio a causa della presenza del cementificio in questa zona. Come si può notare dalla Figura 16, le differenze con gli altri siti di misura sono ancora più evidenti se viene preso in considerazione esclusivamente il contributo medio della polvere di suolo nei periodi più caldi e secchi, in cui il materiale crustale viene risollevato più facilmente.

Invece, per quanto riguarda la combustione di biomasse, il contributo nel periodo invernale nell'area di Colleferro è in linea con il contributo medio nell'intera Valle del Sacco. In generale, il contributo della combustione di biomasse è decisamente elevato nella Valle del Sacco a causa della frequente combustione di legna e altre biomasse per il riscaldamento domestico e per la conformazione geomorfologica del territorio che limita la circolazione orizzontale dei venti e determina un aumento della stabilità atmosferica con conseguente accumulo degli inquinanti aerodispersi e incremento della concentrazione di massa del PM.

Contributi al potenziale ossidativo del PM_{10}

Come si può osservare dalla Figura 17, e come accennato precedentemente, la sorgente "Combustione Biomasse 1" rilascia particelle che contribuiscono notevolmente al potenziale ossidativo misurato mediante i metodi del DCFH e del DTT. In particolare il 50% del potenziale ossidativo misurato con il saggio del DCFH e il 25% del potenziale ossidativo misurato con il saggio del DTT dipende dalle polveri emesse dalla combustione di biomasse per il riscaldamento domestico.

Il DTT risponde marcatamente anche al PM_{10} emesso dal traffico veicolare (per circa il 25%) e dalla polvere stradale (15%), mentre il saggio del AA risponde prevalentemente alla polvere stradale (per circa il 65%) e al traffico veicolare (20%), questi risultati sono piuttosto in linea con evidenze scientifiche da letteratura[13].

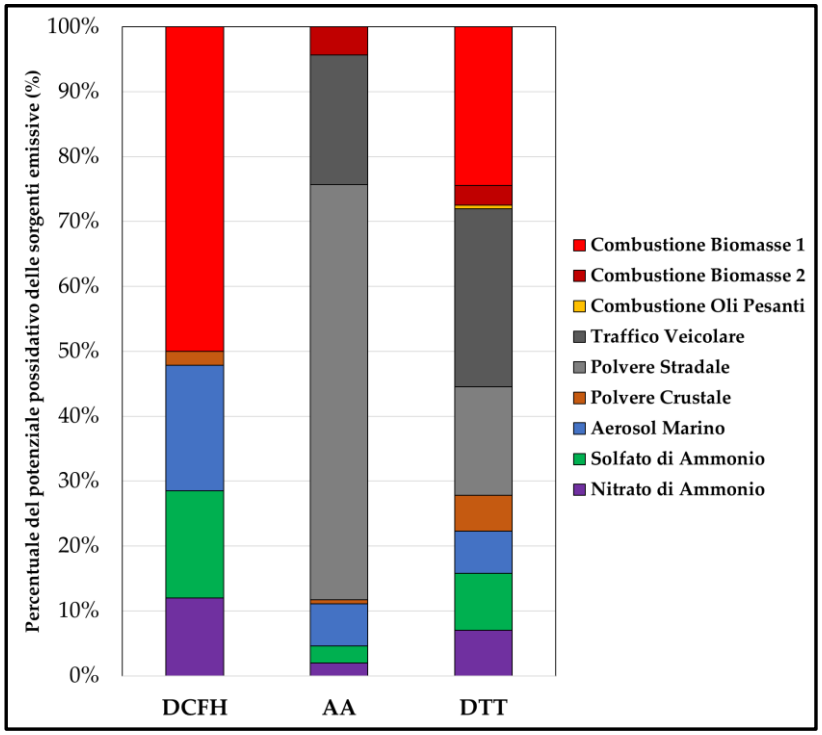


Figura 17. Percentuale del potenziale ossidativo, misurato mediante i saggi del DCFH, AA e DTT, associato al PM_{10} rilasciato dalle 9 sorgenti emissive individuate.

[13] Massimi, L., Ristorini, M., Simonetti, G., Frezzini, M. A., Astolfi, M. L., & Canepari, S. (2020). Spatial mapping and size distribution of oxidative potential of particulate matter released by spatially disaggregated sources. *Environmental Pollution*, *266*, 115271.

Dalla Figura 18, è possibile notare come, durante l'intero periodo di monitoraggio, il PM_{10} emesso dalla combustione di biomasse (sorgente "Combustione Biomasse 1") è il principale responsabile del potenziale ossidativo misurato mediante il saggio del DCFH, con valori che vanno da 0.02 a 0.15 nmol H_2O_2 m^{-3}. In particolare, nei mesi invernali, in cui il contributo della combustione di biomasse per il riscaldamento domestico è maggiore, il potenziale ossidativo misurato tramite il metodo del DCFH presenta valori più elevati, raggiungendo valori di 0.1 nmol H_2O_2 m^{-3} nei mesi di gennaio e marzo 2022, con valori massimi di 0.15 nmol H_2O_2 m^{-3} nel medesimo periodo di misura al sito 3, che è il sito con il maggiore contributo relativo in massa di PM_{10} da combustione di biomasse (Figura 15). Valori modesti di potenziale ossidativo per il DCFH sono stati registrati anche per l'aerosol inorganico di origine secondaria (sorgenti "Solfato di Ammonio" e "Nitrato di Ammonio") e per lo spray marino (sorgente "Aerosol Marino"). Tutte le altre sorgenti emissive non presentano contributi rilevanti al potenziale ossidativo del PM_{10}. Poiché il saggio del DCFH stima la quantità di specie reattive dell'ossigeno (ROS) adese al materiale particolato, è altamente plausibile che la combustione incompleta di legna o di altre biomasse generi un numero elevato di ROS e determini una maggiore capacità ossidante delle polveri emesse da questa sorgente con possibili ripercussioni nocive per la salute.

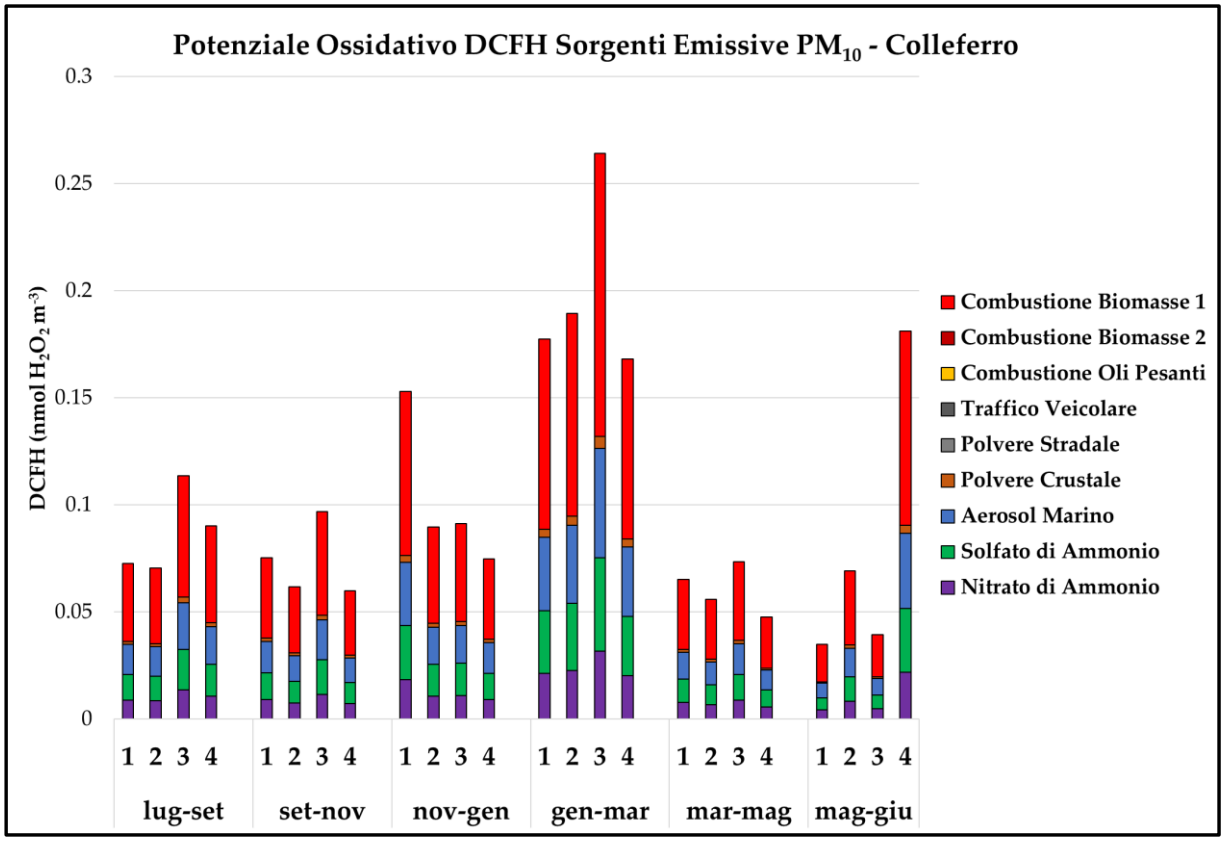


Figura 18. Contributo al potenziale ossidativo (misurato mediante il saggio del DCFH) del PM_{10} rilasciato da ciascuna delle 9 sorgenti emissive individuate in ciascun periodo e sito a Colleferro.

Dalla Figura 19 si può osservare che, seppure la polvere stradale sia la sorgente emissiva che contribuisce meno alla concentrazione di massa del PM_{10} (Figura 15), il potenziale ossidativo misurato mediante il saggio dell'AA ad essa associato è decisamente elevato e varia da 0.5 a 6 nmol AA min^{-1} m^{-3}. In particolare, il potenziale ossidativo misurato tramite il metodo del AA risulta essere particolarmente elevato nei mesi più caldi e secchi al sito 1, che si trova nelle immediate vicinanze

della linea ferroviaria (ca. 80 m), dove probabilmente in estate vengono maggiormente risospese polveri ricche di metalli di transizione (come Cu e Fe), a cui è noto rispondere selettivamente l'AA, rilasciate dalle frenate dei treni in arrivo alla stazione ferroviaria di Colleferro. Un'altra sorgente responsabile per buona parte del potenziale ossidativo del AA è il traffico veicolare (valori da 0.2 a 2 nmol AA min^{-1} m^{-3}), anche in questo caso, valori più elevati di AA sono stati registrati nei mesi estivi al sito 1, dove la polvere rilasciata dal traffico veicolare presenta un maggiore contenuto in Cu e Fe (a cui risponde notevolmente l'AA) a causa del maggiore contributo da abrasione meccanica degli impianti frenanti dei treni in questo sito.

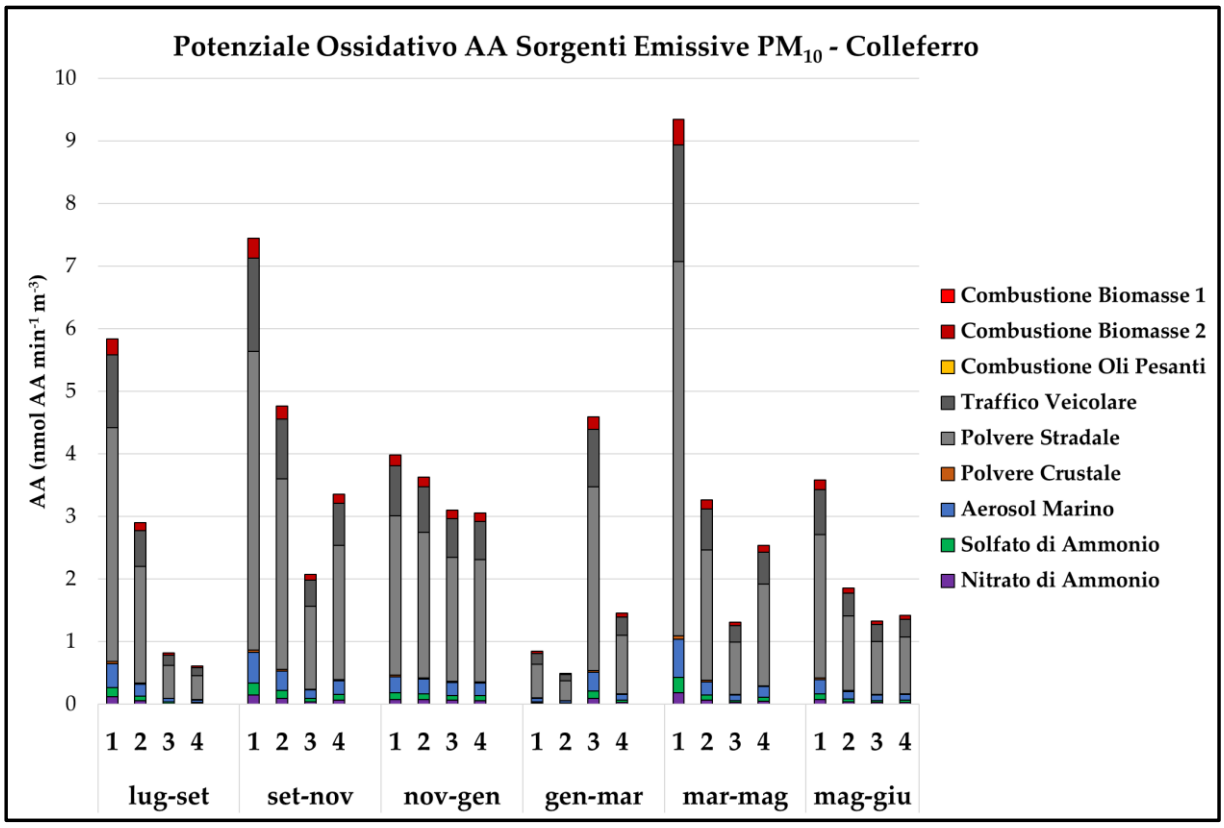


Figura 19. Contributo al potenziale ossidativo (misurato mediante il saggio del AA) del PM_{10} rilasciato da ciascuna delle 9 sorgenti emissive individuate in ciascun periodo e sito a Colleferro

Infine, dalla Figura 20 si può osservare che il PM_{10} rilasciato dal traffico veicolare, dalla polvere stradale e dalla combustione di biomasse (sorgente "Combustione Biomasse 1) è il principale responsabile del potenziale ossidativo per il saggio del DTT, che risulta essere il saggio che meglio stima la capacità ossidante complessiva delle polveri. In particolare, il traffico veicolare risulta essere la sorgente emissiva che maggiormente contribuisce al potenziale ossidativo misurato mediante il saggio del DTT (valori da 0.2 a 0.8 nmol AA min^{-1} m^{-3}) Tutte le altre sorgenti emissive individuate presentano contributi piuttosto trascurabili al potenziale ossidativo del PM_{10} emesso in tutta l'area di studio durante l'intero periodo di monitoraggio.

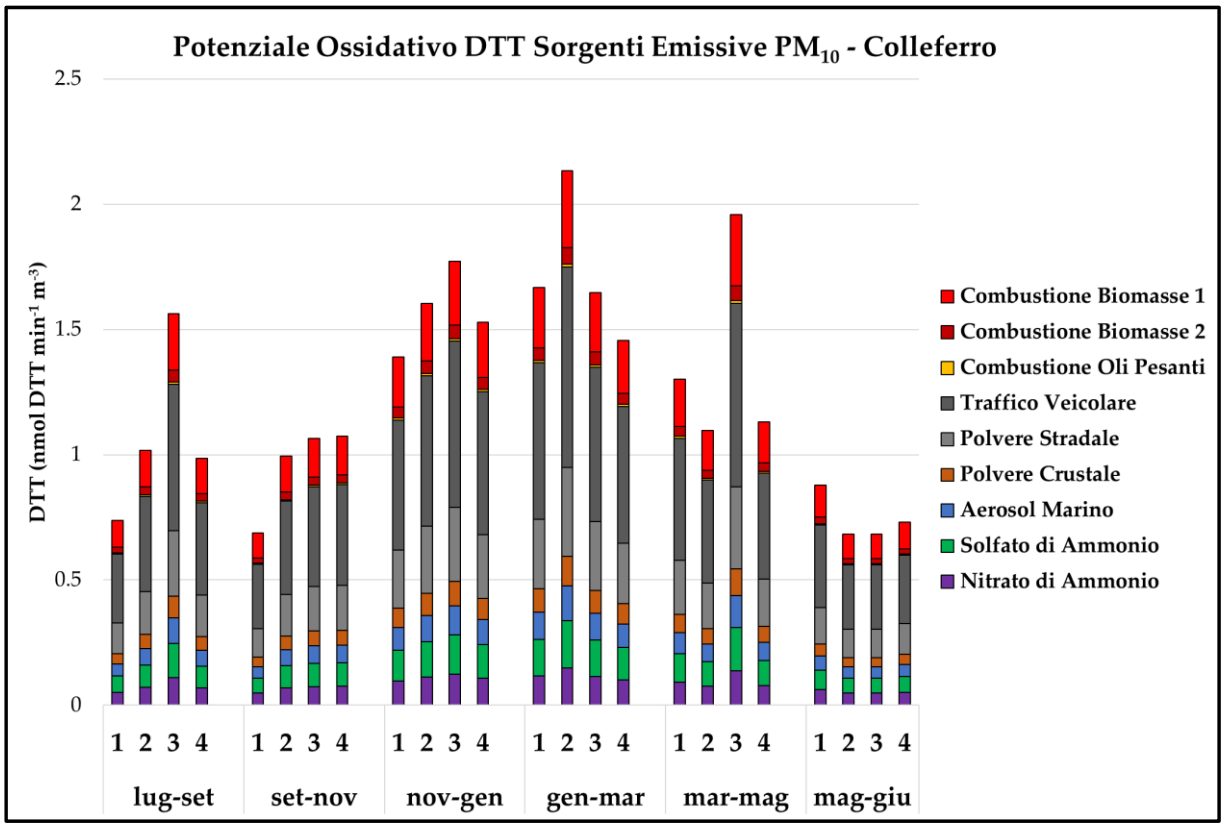


Figura 20. Contributo al potenziale ossidativo (misurato mediante il saggio del DTT) del PM_{10} rilasciato da ciascuna delle 9 sorgenti emissive individuate in ciascun periodo e sito a Colleferro

In conclusione, su tutti i dati di caratterizzazione chimica e di potenziale ossidativo delle polveri e sui dati dei contributi delle 9 diverse sorgenti emissive di PM_{10} individuate è stata applicata una tecnica statistica avanzata di analisi delle componenti principali (PCA) per individuare le diverse relazioni tra le variabili e tra i campioni presi in considerazione in questo studio ambientale.

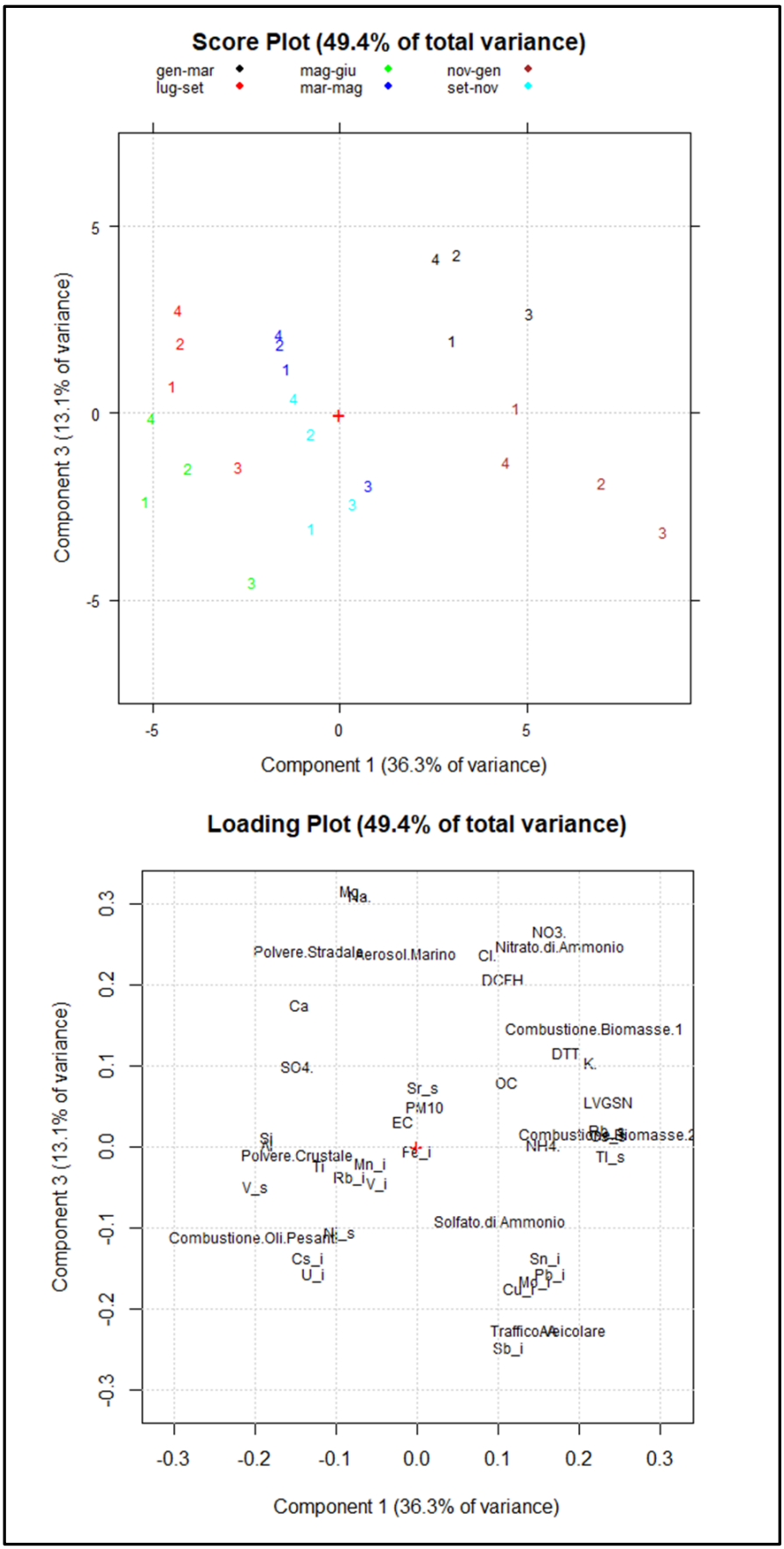


Figura 20. Score e loading plot dell'analisi delle componenti principali (PC1 e PC3) sui dati di caratterizzazione chimica e di potenziale ossidativo delle polveri e sui dati dei contributi delle 9 diverse sorgenti emissive di PM_{10} individuate.

Come si può osservare dalla Figura 20, gli output dell'elaborazione statistica multivariata confermano tutti i risultati ottenuti in questo studio. La maggiore variabilità tra i campioni analizzati (score plot Figura 20) deriva dalla diversa intensità emissiva delle sorgenti locali (PC3) e in particolar modo dalle diverse condizioni di stabilità atmosferica nei diversi periodi di monitoraggio (PC1). Il sito 3 è il sito di misura in cui sono state rilevate le concentrazioni di massa totali del PM_{10} e i contributi emissivi più bassi mentre ai siti 1, 2 e 4 le maggiori differenze nelle diverse concentrazioni di massa del PM_{10} dipendono prevalentemente dalla diversa intensità delle sorgenti emissive individuate, in particolare, dal diverso contributo durante l'intero periodo di misura della combustione di biomasse, del traffico veicolare e della polvere crustale.

La combustione di biomasse per il riscaldamento domestico, la polvere stradale e il traffico veicolare sono le fonti che maggiormente contribuiscono al potenziale ossidativo del PM_{10} nell'area di studio di Colleferro durante l'intero periodo di monitoraggio e risultano essere le sorgenti emissive di PM con la maggiore capacità ossidante e quindi con la maggiore potenzialità di indurre effetti dannosi sulla salute.

Appendice

Tabella 1.1. Concentrazioni di massa del PM_{10} (µg m^{-3}), valori di potenziale ossidativo per i saggi del DCFH (nmol H_2O_2 m^{-3}), AA (nmol AA min^{-1} m^{-3}) e DTT (nmol AA min^{-1} m^{-3}) e concentrazioni di massa di ioni e macro-elementi (µg m^{-3}).

Date Misura	**22/07/21 - 15/09/21**				**15/09/21 - 10/11/21**				**10/11/21 - 10/01/22**				**10/01/22 - 07/03/22**				**07/03/22 - 02/05/22**				**02/05/22 - 27/06/22**			
Siti Misura	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**
Massa PM_{10}	22	24	19	27	22	25	22	26	30	31	29	33	34	35	33	37	22	25	19	27	33	31	18	40
DCFH	0.114	0.097	0.091	0.264	0.073	0.039	0.090	0.060	0.075	0.168	0.048	0.181	0.071	0.062	0.090	0.189	0.056	0.069	0.073	0.075	0.153	0.177	0.065	0.035
AA	0.8	2.1	3.1	4.6	1.3	1.3	0.6	3.4	3.1	1.5	2.5	1.4	2.9	4.8	3.6	0.5	3.3	1.9	5.8	7.4	4.0	0.8	9.3	3.6
DTT	1.6	1.1	1.8	1.6	2.0	0.7	1.0	1.1	1.5	1.5	1.1	0.7	1.0	1.0	1.6	2.1	1.1	0.7	0.7	0.7	1.4	1.7	1.3	0.9
OC	3.5	5.4	6.1	5.5	4.6	3.9	4.1	5.9	7.8	8.7	7.3	10.6	8.9	8.4	11.9	11.2	4.0	4.5	4.5	4.5	7.2	6.9	7.4	11.2
EC	0.45	0.57	0.43	0.50	0.63	0.57	0.48	0.97	0.76	0.91	0.68	1.17	1.30	1.22	1.16	1.54	0.73	0.94	0.64	0.84	1.23	1.42	1.56	2.53
LVGSN	0.02	0.08	0.09	0.05	0.11	0.22	0.37	0.19	0.81	1.08	1.48	0.77	0.72	0.82	1.18	0.85	0.00	0.15	0.12	0.17	0.02	0.02	0.00	0.03
NO_3^-	1.38	1.65	0.56	1.48	0.70	1.40	0.54	1.49	2.31	3.14	2.57	1.86	2.97	3.93	2.48	3.37	1.60	1.84	0.32	1.88	0.94	0.77	0.09	0.96
$SO_4^=$	2.54	2.86	3.09	2.37	0.91	1.81	1.80	2.08	1.04	1.19	1.32	0.91	1.23	1.62	1.44	1.48	1.89	1.63	1.40	1.82	1.73	1.27	1.51	1.66
Na^+	0.45	0.59	0.15	0.56	0.15	0.30	0.10	0.36	0.25	0.35	0.20	0.26	0.36	0.51	0.17	0.45	0.42	0.37	0.14	0.52	0.31	0.32	0.10	0.36
NH_4^+	0.17	0.53	0.61	0.19	0.19	0.36	0.58	0.36	0.51	0.47	0.81	0.31	0.56	0.58	0.84	0.48	0.24	0.22	0.41	0.30	0.30	0.26	0.49	0.36
K^+	0.21	0.26	0.23	0.27	0.11	0.22	0.24	0.21	0.58	0.75	1.20	0.56	0.67	0.81	1.28	0.66	0.29	0.26	0.39	0.35	0.18	0.17	0.19	0.16
Mg^{2+}	0.09	0.11	0.04	0.10	0.03	0.06	0.03	0.07	0.05	0.07	0.04	0.06	0.07	0.10	0.05	0.08	0.09	0.08	0.05	0.10	0.08	0.05	0.03	0.08
Al	0.51	0.53	0.20	0.44	0.18	0.22	0.11	0.28	0.07	0.13	0.06	0.14	0.14	0.18	0.04	0.15	0.33	0.29	0.06	0.35	0.97	0.68	0.16	1.07
Si	1.70	1.87	0.71	1.65	0.70	0.84	0.42	1.10	0.27	0.50	0.20	0.51	0.52	0.73	0.18	0.61	1.28	1.18	0.26	1.40	3.37	2.47	0.61	3.85
Cl	0.30	0.26	0.02	0.39	0.10	0.24	0.02	0.28	0.31	0.47	0.21	0.36	0.25	0.44	0.10	0.38	0.20	0.27	0.02	0.32	0.08	0.07	0.07	0.09
Ca	1.97	2.86	0.59	3.09	0.92	1.42	0.27	1.73	0.56	1.46	0.22	1.37	1.36	2.55	0.26	2.00	1.89	2.59	0.18	2.32	2.98	3.07	0.31	4.44
Ti	0.0093	0.0122	0.0072	0.0090	0.0057	0.0062	0.0043	0.0058	0.0025	0.0080	0.0060	0.0053	0.0055	0.0084	0.0019	0.0062	0.0020	0.0023	0.0017	0.0032	0.0164	0.0102	0.0043	0.0136

Tabella 1.2. Concentrazioni di massa (ng m^{-3}) di micro-elementi ed elementi in traccia nella frazione solubile del PM_{10}.

Date Misura	22/07/21 - 15/09/21				15/09/21 - 10/11/21				10/11/21 - 10/01/22				10/01/22 - 07/03/22				07/03/22 - 02/05/22				02/05/22 - 27/06/22			
Siti Misura	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**
As	0.02	0.26	0.07	0.22	0.26	0.23	0.38	0.31	0.17	0.28	0.37	0.36	0.09	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.07	0.08	0.15	0.14	0.20	0.16
Ba	3.5	3.8	3.8	3.7	2.0	2.8	3.2	3.8	10.2	7.2	9.6	5.6	4.4	5.1	5.3	5.2	3.4	2.5	2.0	3.5	1.7	1.3	0.7	2.1
Bi	0.112	0.053	0.100	0.046	0.044	0.063	0.060	0.061	0.233	0.247	0.439	0.147	0.026	0.037	0.038	0.021	0.023	0.015	0.019	0.014	0.042	0.026	0.076	0.030
Cd	0.054	0.030	0.123	0.025	0.083	0.063	0.189	0.060	0.164	0.204	0.248	0.277	0.150	0.103	0.146	0.136	0.066	0.038	0.093	0.057	0.034	0.028	0.047	0.018
Ce	8.14	4.28	6.38	3.88	0.39	3.20	6.41	3.89	1.16	3.19	6.06	4.01	0.12	0.20	0.16	0.18	0.38	0.24	0.15	0.23	0.87	0.51	0.72	0.53
Co	0.41	1.52	0.21	0.30	0.16	0.14	0.16	0.17	0.11	0.14	0.11	0.15	0.24	0.17	0.11	0.15	0.20	0.16	0.12	0.18	1.58	1.43	2.74	1.57
Cr	0.15	0.22	0.16	0.18	0.20	0.26	0.28	0.21	0.21	0.31	0.49	0.38	0.29	0.25	0.29	0.21	0.18	0.17	0.18	0.15	0.20	0.19	0.26	0.19
Cs	0.016	0.032	0.025	0.013	0.032	0.033	0.048	0.028	0.119	0.147	0.183	0.152	0.104	0.096	0.109	0.093	0.030	0.025	0.027	0.023	0.014	0.009	0.010	0.009
Cu	13.5	5.1	6.0	4.6	8.0	4.6	3.2	3.9	5.5	7.9	5.7	13.4	8.2	4.2	1.5	2.4	7.9	3.8	2.0	2.7	5.9	2.6	1.3	2.3
Fe	18	24	20	22	25	20	26	21	10	23	18	44	31	13	3	13	19	14	5	11	18	13	8	12
La	1.042	0.576	0.852	0.523	0.417	0.432	0.847	0.524	0.154	0.424	0.810	0.532	0.013	0.021	0.020	0.017	0.038	0.022	0.017	0.024	0.103	0.055	0.084	0.055
Li	0.051	0.066	0.036	0.041	0.041	0.040	0.044	0.050	0.062	0.085	0.218	0.072	0.079	0.063	0.058	0.610	0.032	0.035	0.032	0.036	0.033	0.037	0.068	0.031
Mn	4.0	4.0	2.2	3.3	2.6	2.2	1.6	2.4	2.2	2.7	1.8	2.8	2.1	2.1	1.2	2.0	2.5	2.2	0.8	2.3	3.7	2.5	1.2	2.7
Mo	0.183	0.181	0.145	0.136	0.160	0.128	0.157	0.144	0.164	0.225	0.232	0.361	0.391	0.202	0.136	0.743	0.149	0.093	0.070	0.095	0.126	0.080	0.092	0.097
Ni	1.29	0.85	1.26	0.46	0.35	0.29	0.61	0.34	0.19	0.35	0.64	0.46	0.31	0.33	0.22	0.20	0.34	0.34	0.26	0.74	0.48	0.30	1.02	0.40
Pb	0.97	4.38	0.99	0.25	0.54	2.04	1.33	0.48	0.77	1.23	4.15	1.56	0.69	0.59	0.75	0.47	0.40	0.28	0.59	0.28	0.19	0.15	0.55	0.14
Rb	0.94	0.77	0.63	0.57	0.76	0.90	1.22	0.80	2.41	3.21	4.08	3.28	2.13	2.15	2.68	2.01	0.85	0.74	0.92	0.80	0.53	0.25	0.30	0.42
Sb	0.46	0.54	0.52	0.34	0.44	0.39	0.42	0.38	0.28	0.43	0.37	0.50	0.41	0.35	0.24	0.27	0.37	0.32	0.23	0.29	0.38	0.27	0.29	0.29
Sn	0.27	0.27	0.36	0.28	0.07	0.09	0.10	0.11	0.05	0.07	0.07	0.10	0.04	0.05	0.04	0.04	0.10	0.09	0.05	0.11	0.15	0.10	0.20	0.15
Sr	2.9	3.2	1.4	3.0	1.3	1.5	1.0	1.8	4.0	2.9	2.7	2.1	1.2	1.6	0.9	1.4	1.8	2.2	0.4	2.0	2.1	1.7	0.5	2.1
Tl	0.018	0.021	0.030	0.014	0.041	0.040	0.083	0.045	0.135	0.156	0.241	0.164	0.119	0.103	0.153	0.102	0.037	0.026	0.047	0.035	0.018	0.013	0.020	0.015
U	0.0081	0.0071	0.0048	0.0073	0.0019	0.0027	0.0027	0.0031	0.0026	0.0036	0.0014	0.0031	0.0024	0.0029	0.0016	0.0031	0.0036	0.0035	0.0020	0.0033	0.0081	0.0046	0.0020	0.0050
V	0.78	0.92	0.94	0.75	0.34	0.31	0.40	0.35	0.14	0.19	0.21	0.33	0.24	0.24	0.11	0.17	0.42	0.36	0.25	0.37	0.67	0.47	0.62	0.63
Zn	131	15	28	7	28	23	37	25	40	57	51	47	17	19	18	21	12	9	13	11	11	7	23	6

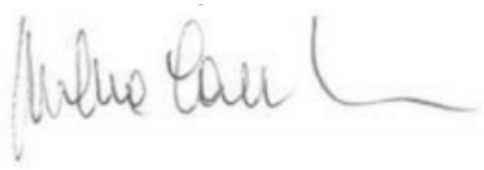
Tabella 1.3. Concentrazioni di massa (ng m^{-3}) di micro-elementi ed elementi in traccia nella frazione insolubile del PM_{10}.

Date Misura	22/07/21 - 15/09/21				15/09/21 - 10/11/21				10/11/21 - 10/01/22				10/01/22 - 07/03/22				07/03/22 - 02/05/22				02/05/22 - 27/06/22			
Siti Misura	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**	**1**	**2**	**3**	**4**
As	0.052	0.142	0.003	0.029	0.069	0.104	0.218	0.003	0.012	2.046	0.129	0.174	0.121	0.032	0.058	0.022	0.002	0.008	0.012	0.028	0.616	0.441	0.632	0.372
Ba	16.2	6.0	8.0	5.8	11.8	6.7	17.9	16.9	6.9	10.0	12.6	15.4	1.5	3.2	0.6	1.2	0.0	0.4	0.4	1.1	7.4	5.4	3.0	8.1
Bi	0.09	0.10	0.08	0.06	0.10	0.10	0.32	0.10	0.34	3.83	1.78	1.39	0.20	0.29	0.32	0.22	0.21	0.18	0.38	0.23	1.23	1.23	2.22	1.24
Cd	0.003	0.014	0.041	0.015	0.006	0.007	0.014	0.322	0.007	0.792	0.240	0.029	0.197	0.274	0.984	0.231	0.201	0.151	0.417	0.397	0.525	0.506	0.951	0.503
Ce	2.2	2.9	1.6	2.5	1.6	1.8	0.9	1.7	0.5	1.5	1.8	3.5	2.0	2.3	0.8	1.6	0.7	0.8	0.7	1.6	4.5	2.9	1.6	3.8
Co	0.24	0.28	0.09	0.27	0.18	0.18	0.17	0.12	0.03	0.33	0.11	0.16	1.04	1.29	1.65	1.16	0.90	0.64	1.41	0.85	1.74	1.49	2.77	1.66
Cr	6.1	5.8	5.6	4.3	5.1	4.1	6.2	4.4	5.0	13.9	7.4	5.3	5.2	5.2	5.6	3.7	3.5	2.6	5.4	3.4	4.4	3.3	4.6	3.4
Cs	0.061	0.077	0.048	0.064	0.039	0.043	0.025	0.038	0.021	0.044	0.049	0.039	0.047	0.050	0.013	0.033	0.016	0.018	0.015	0.026	0.163	0.114	0.117	0.126
Cu	4.2	4.3	1.8	2.7	4.6	3.4	2.8	3.2	6.7	12.6	11.8	8.4	5.0	5.0	1.6	2.8	4.8	3.0	2.7	3.3	8.2	4.8	5.1	4.8
Fe	280	337	172	244	255	240	133	247	187	331	335	275	256	257	84	179	133	119	99	165	384	216	13	292
La	0.228	0.300	0.155	0.262	0.177	0.180	0.079	0.163	0.043	0.148	0.162	0.383	0.213	0.222	0.067	0.162	0.053	0.077	0.050	0.148	0.588	0.381	0.279	0.520
Li	0.153	0.202	0.128	0.167	0.095	0.113	0.084	0.098	0.032	0.145	0.071	0.060	0.261	0.315	0.299	0.231	0.160	0.127	0.300	0.198	0.386	0.277	0.282	0.331
Mn	3.6	3.6	2.2	3.1	2.6	2.4	1.7	2.2	1.9	3.5	3.5	2.6	2.9	3.4	1.6	2.3	1.5	1.5	1.6	2.0	5.0	3.6	1.5	4.3
Mo	0.289	0.249	0.135	0.165	0.343	0.260	0.179	0.208	0.408	0.597	0.624	0.406	0.300	0.229	0.077	0.126	0.226	0.158	0.203	0.188	0.302	0.182	0.163	0.180
Ni	1.87	1.57	0.77	0.71	0.77	0.58	0.81	0.79	0.59	1.97	1.04	0.75	1.08	1.41	1.01	0.81	0.79	0.47	0.90	0.59	1.19	0.90	1.33	0.94
Pb	1.28	1.59	1.29	1.36	1.85	1.85	2.30	1.66	2.56	7.87	5.44	3.50	2.10	2.59	1.78	1.79	2.00	1.98	3.18	1.98	2.49	1.95	2.44	2.22
Rb	0.40	0.51	0.35	0.57	0.33	0.30	0.24	0.28	0.16	0.54	0.37	0.40	0.36	0.40	0.13	0.24	0.15	0.13	0.11	0.21	0.84	0.57	0.12	0.65
Sb	0.35	0.47	0.26	0.30	0.56	0.51	0.38	0.45	0.60	1.08	1.12	0.74	0.32	0.39	0.14	0.25	0.42	0.23	0.39	0.38	0.59	0.47	0.61	0.52
Sn	0.82	0.92	0.72	0.88	0.93	1.02	0.83	1.15	1.14	2.57	2.21	1.93	0.87	1.05	0.65	0.92	0.82	0.63	1.01	1.13	0.95	0.78	0.93	1.07
Sr	1.3	1.4	1.3	1.4	1.2	1.1	1.5	1.5	0.8	2.8	1.8	1.9	1.0	1.4	0.9	0.9	0.5	0.5	0.7	0.7	2.5	1.6	1.4	1.7
Tl	0.020	0.024	0.043	0.020	0.008	0.008	0.029	0.016	0.004	0.090	0.021	0.029	0.156	0.218	0.267	0.154	0.178	0.126	0.300	0.178	0.448	0.458	0.799	0.450
U	0.0158	0.0209	0.0114	0.0180	0.0118	0.0114	0.0057	0.0107	0.0055	0.0090	0.0118	0.0103	0.0125	0.0168	0.0054	0.0096	0.0045	0.0053	0.0041	0.0077	0.0704	0.0559	0.0768	0.0640
V	0.58	0.74	0.36	0.52	0.43	0.40	0.25	0.31	0.20	0.92	0.43	0.47	0.42	0.38	0.05	0.35	0.19	0.19	0.15	0.28	0.88	0.49	0.11	0.65
Zn	4.4	3.4	3.3	0.4	0.8	1.4	3.1	8.3	0.4	5.7	1.7	6.7	12.8	26.1	13.2	10.7	12.2	6.1	13.5	8.5	30.6	33.7	54.9	31.0

Roma, 16/02/2023

I RESPONSABILI SCIENTIFICI

Prof.ssa Silvia Canepari



Dr. Lorenzo Massimi

Dr.ssa Cinzia Perrino