aria / Arpa Umbria / Università degli Studi di Perugia



agenzia regionale per la protezione ambientale

#### Arpa Umbria - Agenzia regionale

per la protezione ambientale via Pievaiola (loc. San Sisto) - Perugia tel: 075 515961 - fax 075 51596235 www.arpa.umbria.it arpa@arpa.umbria.it



Università degli Studi di Perugia Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale via G.Duranti 93 - Perugia tel: 075 5853862 - fax 075 5853864 www.ing.unipg.it david.cappelletti@unipg.it

#### Autori

David Cappelletti, Beatrice Moroni (Università degli Studi di Perugia)

#### Contributi

Monica Angelucci, Mirco Areni, Emanuele Bubu, Mara Galletti, Annarita Petrini, Andrea Pileri, Marco Pompei, Federica Rocchi (Arpa Umbria) Silvia Castellini, Francesco Scardazza (Università degli Studi di Perugia)

#### Progetto grafico Paolo Tramontana

Impaginazione Emanuele Capponi

Eventuali duplicazioni, anche di parti della pubblicazione, sono autorizzate a condizione che venga citata la fonte ©Copyright 2013 Arpa Umbria

# Caratterizzazione morfologica e chimica di polveri fini in Umbria 2012

Identificazione di sorgenti di particolato atmosferico locali ed a lungo raggio in Umbria

## Indice

Introduzione	7
Campagna di campionamento	9
Risultati	
Analisi statistica	
4.1 Risultati analisi PCA sulla frazione fine	
4.2 Risultati analisi PCA sulla frazione coarse	
4.3 Risultati analisi dei fattori (Factor Analysis)	
4.4 Analisi PMF (Positive Matrix Factorization)	
4.4.1 Identificazione delle sorgenti nella frazione fine	
4.4.2 Identificazione delle sorgenti nella frazione coarse	
Conclusioni e confronto con altri scenari	
Note bibliografiche	
Appendici	
Appendice A - Gravimetria	
Appendice B - Analisi chimiche	
	Introduzione   Campagna di campionamento   Risultati   Analisi statistica   4.1 Risultati analisi PCA sulla frazione fine   4.2 Risultati analisi PCA sulla frazione coarse   4.3 Risultati analisi dei fattori (Factor Analysis)   4.4 Analisi PMF (Positive Matrix Factorization)   4.4.1 Identificazione delle sorgenti nella frazione fine   4.4.2 Identificazione delle sorgenti nella frazione coarse   Conclusioni e confronto con altri scenari Note bibliografiche   Appendici Appendice A - Gravimetria.   Appendice B - Analisi chimiche Analisi chimiche

### 1. Introduzione

La valutazione della qualità dell'aria in Umbria è condotta in base a quanto stabilito dalla norma nazionale e dal Piano di Risanamento della qualità dell'aria (PRQA). Il controllo viene eseguito mediante stazioni fisse di monitoraggio, mezzi mobili e rivelatori passivi, e i dati valutati con l'ausilio di strumenti modellistici. Tutte queste valutazioni sono alla base della zonizzazione e classificazione regionale recepita nel PRQA. La strategia attuale, basata sulla nuova normativa nazionale (Decreto Legislativo n 155 del 13 agosto 2010) e sul nuovo Piano regionale in fase di stesura, impone un numero contenuto di stazioni fisse di alta qualità con una copertura significativa del territorio che individui le varie criticità e consenta di ottenere anche i valori di fondo in zone antropizzate e non.

Negli ultimi anni le attività di valutazione della qualità dell'aria hanno riguardato in particolare l'ambiente urbano, dove è maggiore l'esposizione della popolazione, e hanno messo in evidenza che le polveri fini sono l'inquinante con maggiori situazioni di criticità. D'altra parte proprio nelle aree urbane risulta molto difficoltoso valutare l'impatto delle varie sorgenti emissive (anche se è noto che una delle sorgenti prevalente è il traffico), come anche l'efficacia delle azioni locali (ad esempio il blocco del traffico) da mettere in atto. La difficoltà nasce dalla natura diffusa e delocalizzata delle fonti (da locali a regionali, fino a transfrontaliere) degli inquinanti atmosferici.

Proprio da questo punto di vista, la normativa italiana con il DLgs n. 155/10 (che ha recepito la Direttiva Europea 50/2008), tra le varie cose, individua gli eventi naturali acuti causa di superamento dei valori limite di molteplici inquinanti, come ad esempio le eruzioni vulcaniche, gli incendi e le intrusioni di sabbie sahariane. A tale proposito la direttiva suggerisce che il contributo di questi eventi sommato ad altri fenomeni naturali legati alle realtà locali, come ad esempio l'aerosol marino per Regioni che si affacciano sul mare, possa essere "sottratto" in qualche maniera al valore registrato dalla strumentazione della rete di monitoraggio, con evidenti implicazioni da un punto di vista della "ammini-strazione politica" degli eventi acuti d'inquinamento.

Già da alcuni anni in diverse postazioni fisse, oltre agli inquinanti classici, sono misurati Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) e metalli, i punti di misura non sono però omogeneamente diffusi nella regione poiché le misure vengono fatte nelle sole stazioni fisse della qualità dell'aria dove i campionatori di polveri fini sono adatti alla raccolta dei campioni per le misure di laboratorio.

Sulla base di queste considerazioni e della collaborazione che da alcuni anni esiste fra ARPA Umbria e l'Università degli Studi di Perugia (UNIPG) su tematiche dell'inquinamento dell'aria, è stato possibile realizzare nel recente passato (2009-2010) una campagna di misure, così come determinate dalla normativa vigente, su tutto il territorio regionale (Perugia, Terni, Narni, Spoleto, Gubbio) al fine di una conoscenza diffusa ed omogenea della concentrazione di inquinanti quali i metalli pesanti e gli IPA nel particolato atmosferico. I dati urbani sono stati integrati con quelli della stazione di fondo regionale dei monti Martani che hanno consentito di valutare l'impatto delle intrusioni Sahariane, ed in generale del trasporto di inquinanti a lungo raggio, sulla nostra regione. Inoltre nel caso della conca ternana, in cui è stato esaminato un numero di campioni superiore alla media, è stato possibile definire una metodologia statistica per individuare e stimare quantitativamente il contributo medio annuo delle sorgenti.

Su questa base è stato proposto di estendere questo approccio al sito della città di Foligno. Nel 2010-2011 sono stati effettuati a Foligno alcuni campionamenti preliminari che, opportunamente integrati nell'anno 2012, hanno consentito la individuazione e la quantificazione delle sorgenti di particolato mediante un insieme di metodiche di analisi statistica multivariata (Analisi delle Componenti Principali, Analisi dei Fattori, UNMIX, Positive Matrix Factorization).

In parallelo alla realizzazione dei campionamenti a Foligno sono state potenziate le stazioni fisse di monitoraggio di fondo urbano a Perugia (Parco Cortonese) e di fondo regionale (Monte Martano) con strumentazione di misura in tempo reale delle polveri fini, dei dati meteorologici e anche di altri inquinanti di tipo gassoso. L'integrazione e l'analisi statistica delle informazioni provenienti dalle tre postazioni costituisce una azione a lungo termine più generale del progetto e consentirà di interpretare con una chiave di lettura molto solida da un punto di vista scientifico i dati ambientali misurati. Infine si rileva che i dati acquisiti sono fondamentali anche per calibrare e validare i modelli di calcolo previsti dalla normativa e che sono in uso presso ARPA o in fase di sviluppo in collaborazione con UNIPG.

## 2. Campagna di campionamento

Le attività di monitoraggio delle polveri fini in Umbria nell'anno 2012 vanno ad integrare i progetti 2008-2009 e 2010. In particolar modo la campagna 2012 è stata mirata ad identificare e quantificare le sorgenti di polveri fini che insistono sulla città di Foligno. Il campionamento è stato condotto mediante impattore multistadio ad alto volume (HVS) a sette classi dimensionali (Dp <0.39, 0.39-0.69, 0.69-1.3, 1.3-2.1, 2.1-4.2, 4.2-10.2, > 10.2 µm) con le stesse modalità utilizzate nelle precedenti campagne di studio. Il campionatore è stato collocato presso la postazione della rete regionale di Foligno, con il vantaggio di poter confrontare i dati dell'HVS con quelli ottenuti dal campionatore bicanale (PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub>) a basso volume che, per norma di legge, viene utilizzato nella rete di centraline fisse. Gravimetria e pretrattamento dei campioni sono stati condotti da personale UNIPG. Le analisi chimiche sono state effettuate presso i laboratori ARPA utilizzando spettrometria di massa (ICPM) per i metalli, gascromatografia (GCMS) per IPA e levoglucosano, cromatografia ionica (CI) per anioni e cationi. L'analisi statistica dei dati è stata condotta da UNIPG. Lo schema dei campionamenti è riportato in tabella 1, Appendice A.

I campioni sono stati aggregati (sempre in analogia allo studio precedentemente condotto) in quattro frazioni (<0.39, 0.39-1.3, 1.3-4.2 e >4.2  $\mu$ m) per le analisi chimiche. I dati di massa sono riportati nella tabella in Appendice A, anche per le due frazioni principali *fine* (Dp<1.3 $\mu$ m), *coarse* (Dp>1.3 $\mu$ m), PM<sub>2.1</sub> e PM<sub>10</sub>. Il dato di PM<sub>2.1</sub> ottenuto dall'HVS è assimilabile a quello di PM<sub>2.5</sub> misurato convenzionalmente con gli impattori a basso volume. I dati chimici sono riportati nelle tabelle di Appendice B.

## 3. Risultati

Le Fig. 1 e 2 illustrano i dati gravimetrici ARPA ( $PM_{10} e PM_{2.5}$ ) ed in arancione i campionamenti HVS di questa campagna. Questi risultano ben distribuiti durante l'anno in relazione all'andamento delle concentrazioni di polveri. Infatti i dati della stazione di Monte Martano (in basso e in blu nelle figure) evidenziano la presenza di intrusioni sahariane nel periodo giugno-ottobre, e almeno due campionamenti HVS cadono in eventi sahariani. Inoltre si notano picchi estremi di massa a Gennaio e a Dicembre, non riconducibili ad eventi sahariani, e almeno un campionamento HVS (gennaio) cade in coincidenza con questi eventi.



Fig.1 - Valori annui di PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> registrati a Foligno e a Monte Martano. Le frecce individuano gli eventi di intrusione Sahariana.



**Fig.2** - In arancio i periodi ci campionamento con impattore ad alto volume (HVS) della presente campagna a Foligno. Le frecce individuano intrusioni Sahariane.

Gli stessi eventi estremi interessano l'andamento degli ossidi di azoto (Fig.3) e di altri inquinanti. In particolare si rileva che in queste giornate la concentrazione di NO supera quella di NO<sub>2</sub> in concomitanza con un abbassamento evidente della radiazione solare. Un'analisi complessiva dei dati di centraline limitrofe indica che il fenomeno non è locale, ma imputabile ad eventi di inversione termica estesa con stratificazione degli inquinanti, probabilmente anche associata a nebbie diffuse.



Fig.3 - Andamento annuale di NO (blu) ed NO, (rosso) registrati presso la stazione di Foligno nel 2012.

Il rapporto  $PM_{2.1}/PM_{10}$ , che quantifica il rapporto tra frazione *coarse* (grossolana) e *fine* delle polveri, è abbastanza in linea con quanto misurato in altri siti in Umbria nelle campagne 2009-2010, anche se mostra valori tendenzialmente più bassi (0.64 contro 0.76). Tali valori rientrano comunque nella casistica Europea<sup>(1)</sup>.



Fig.4 – Correlazione tra la frazione fine e coarse delle polveri registrata in Umbria nel periodo 2009-2012.

L'abbondanza percentuale della frazione ionica complessiva (aerosol secondario) è simile alla media umbra del 2009 ed inferiore a quella registrata nel sito di fondo. Essa contribuisce per un 15-20% (valore relativamente costante nel corso dell'anno) alla massa delle polveri. Questa percentuale, considerando un valore medio annuo di 40  $\mu$ g/m<sup>3</sup> si traduce in una concentrazione media dell'ordine degli 8  $\mu$ g/m<sup>3</sup>.



**Fig. 5** – Andamento annuo dell'abbondanza relativa (massa/massa) dei principali ioni secondari  $(SO_4^{=}, NO_3^{-}, NH_4^{+})$ , della somma delle specie associate alla combustione delle biomasse (K<sup>+</sup>, Cl<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e del Levoglucosano.

Il Levoglucosano mostra invece un marcato andamento stagionale anche nella composizione %, riflettendo una stagionalità della fonte che lo produce (combustione biomasse). A questa stagionalità sono associate, anche se in misura minore e con un leggero shift stagionale, le abbondanze di K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> e in parte  $NH_4^+$ , specie che possono anche avere altre fonti, oltre a quella delle combustioni.



L'abbondanza complessiva degli IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) è in linea con il resto della regione (Fig. 6).

**Fig. 6** – Abbondanza relativa della somma dei principali IPA nel  $PM_{10}$  e nella frazione più fine  $PM_{0.4}$ . I dati di Foligno (FOL) sono confrontati con quanto registrato nella campagna 2009 in Umbria<sup>(2)</sup>.

Il profilo degli IPA misurati a Foligno sembra invece più simile a quello registrato a Terni rispetto a quello registrato a Perugia (stazione di Fontivegge sito specifico di traffico, vecchio posizionamento).

Questo si verifica sia in estate che in inverno, sebbene il profilo cambi da una stagione all'altra, a causa della fotodegradazione degli IPA e delle temperature molto diverse che ne influenzano la volatilità.

Le concentrazioni dei vari metalli analizzati singolarmente a Foligno nel 2012 in nessun caso superano i valori obiettivo stabiliti dalla norma. I livelli dei metalli di provenienza tipicamente crostale (Ca, Fe, Al), e cioè dovuti all'erosione del suolo, non mostrano differenze significative rispetto alle medie registrate nel 2009 nel resto della regione. Nel caso del Ca (i cui valori sono, peraltro, da considerare con cautela per un variabile effetto di contaminazione da parte degli stessi filtri di campionamento), questo fatto ci permette di escludere, con buona approssimazione, una influenza significativa dei processi di erosione legati alla presenza di cave di calce nei pressi di Foligno. Una stima per eccesso delle concentrazioni di calce (o calcite), ottenuta attribuendo tutto il Ca a quest'ultima sorgente, ha fornito valori non superiori al 5 - 10 % in peso rispetto alla massa totale di particolato campionato. Tali valori sono comunque bassi rispetto a quelli ottenuti per le altre sorgenti di particolato atmosferico (cfr. Par.4.4).

I valori dei metalli pesanti di origine industriale (Cr, Pb, Ni) misurati a Foligno sono inferiori a quelli registrati a Terni nel 2009-2010. Ciò ci permette



**Fig. 7** – Profilo di concentrazione dei principali IPA nella frazione più fine PM<sub>0.4</sub>. misurata nella stagione invernale a Foligno (FOL) rispetto a Terni Verga (TRV) e Perugia Fontivegge (PGF). I dati di Foligno (FOL) sono le medie invernali di molti campionamenti.

di escludere un impatto significativo di tale fonte a Foligno. Più interessante è l'esame di altri metalli (tra cui Zn e Ba) di origine tipicamente urbana in quanto legati a meccanismi di usura degli autoveicoli (gomme e freni), i cui livelli mostrano incrementi significativi proprio in relazione a Ca, Fe e Al. Questo fatto ci porta a ritenere che tutte queste componenti individuino un suolo urbano legato al disfacimento del manto stradale (*road dust*) oltre che a fenomeni di erosione naturale.

I valori di concentrazione dei metalli sono riportati nelle tabelle di Appendice B.



**Fig. 8** – Profilo di concentrazione dei principali IPA nella frazione più fine PM<sub>0.4</sub>. misurata nella stagione estiva a Foligno (FOL) rispetto a Terni Verga (TRV) e Perugia Fontivegge (PGF). I dati di Foligno (FOL) sono le medie estive di molti campionamenti.

## 4. Analisi statistica

L'analisi statistica è stata condotta a vari livelli. In prima istanza il trattamento dei dati mediante analisi delle componenti principali (PCA) su tutto l'insieme dei campioni e delle variabili (inclusi i gas) ha permesso di identificare le relazioni principali e selezionare le variabili più significative tra tutte quelle disponibili (45).

Successivamente sono state condotte tre analisi di sorgente (Factor Analysys, UNIMIX e PMF), cercando in una fase di ottimizzazione convergenze utili sui set di variabili per la identificazione "chimica" delle sorgenti. Infine è stata condotta la quantificazione delle sorgenti e l'analisi delle dipendenze stagionali utilizzando esclusivamente il metodo PMF (Positive Matrix Factorization). Questa analisi è stata condotta aggregando i campioni in due frazioni (*fine* e *coarse*) ed utilizzando solo i dati delle polveri. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti con PCA, analisi dei fattori e PMF. I risultati del metodo UNMIX sono in linea con gli altri anche se meno stabili numericamente e quindi non verranno commentati.

#### 4.1 Risultati analisi PCA sulla frazione *fine*

L'analisi è stata condotta sulle frazioni con diametro Dp < $0.39 \,\mu\text{m} = 0.39 \,\text{Cp} < 1.3 \,\mu\text{m}$ . La prima componente principale (PC1) indica una tipologia chimica combustiva. I dati dei gas (NO,  $C_6H_6$ ) usati come variabili aggiuntive correlano con questa componente. La PC2 contiene una varietà di metalli crostali ed in parte antropici.

La PC3 ha le caratteristiche di un aerosol secondario (solfato di ammonio), cioè trasporto da medio e lungo raggio.



Fig. 9 – Distribuzione delle variabili nello spazio PCA1/PCA2 nella frazione fine.



Fig. 10 – Distribuzione delle variabili nello spazio PCA2/PCA3 nella frazione fine.

#### 4.2 Risultati analisi PCA sulla frazione coarse

Le componenti risultano meno risolte che nella frazione *fine*. La PC1 è anticorrelata (negativa) per tutti suggerendo un generale mescolamento delle sorgenti. La PC2 separa in parte la componente veicolare-combustiva (IPA) da quella legata al suolo e di origine secondaria (metalli vari, NO<sub>3</sub> e SO<sub>4</sub>). La PC3 consente di distinguere due gruppi di metalli caratteristici. Il primo gruppo, che comprende Ba, Cr, Cu, Zn ma anche Al rivela una matrice *road dust* mista a suolo. Ciò conforta le osservazioni preliminari sui dati geochimici. Il secondo gruppo, formato da Na, Mg, Cl, Pb, As ed anche NO<sub>3</sub> ed SO<sub>4</sub>, è molto eterogeneo e quindi più difficile da identificare, ma identifica probabilmente una miscela di *road dust* ed emissioni da traffico veicolare di origine pressoché locale (traffico sulla superstrada e/o sulla Flaminia), che potremmo definire *traffic dust*.



Fig. 11 – Distribuzione delle variabili nello spazio PCA1/PCA2 nella frazione coarse.



Fig. 12 - Distribuzione delle variabili nello spazio PCA2/PCA3 nella frazione coarse.

#### 4.3 Risultati dell'analisi dei fattori (Factor Analysis)

La Factor Analysis è stata condotta sulle componenti estratte dalla PCA, utilizzando una rotazione dei fattori di tipo VARIMAX NORMALIZED. Ciò permette di definire un certo numero di fattori in base all'affinità delle variabili, quantificata dai *loadings* delle variabili stesse. Più i *loadings* sono alti, maggiori sono le affinità fra di esse. In genere dalla analisi delle variabili con i *loadings* superiori ad una certa soglia (per esempio 0.50) è possibile associare il fattore ad una certa sorgente.

#### Frazione fine

Si ottengono 4 fattori (4 potenziali sorgenti). I numeri rappresentano i *loadings* (le celle verdi indicano le variabili in comune alla analisi PMF di seguito riportata). Abbiamo ritenuto significativi i *factor loadings* > 0.5. In rosso i loadings superiori a 0.6, in blu quelli superiori a 0.5.

	Factor Load	lings (Varim	ax normaliz	ed) (Fine.sta	а)										
	Extraction: Principal components														
	(Marked loa	idings are >	.600000)		1										
	Factor	Factor	Factor	Factor											
Variable	1	2	3	4											
NH4	-0.056028	-0.320850	0.864742	0.149949											
К	0.423628	0.022586	0.019913	0.794364											
CI	0.394797	0.569756	-0.080200	0.432305											
NO3	0.077232	-0.028190	0.126850	0.888636											
SO4	-0.059938	0.126463	0.822174	-0.361436											
Al	0.060166	0.673174	-0.141544	-0.144932											
Cr	-0.212591	0.802189	-0.147074	0.064177											
Fe	-0.055178	0.696840	0.257209	-0.177026											
Pb	0.119143	0.505069	0.565217	0.316782											
Cu	-0.330864	0.368778	0.140846	-0.188994											
V	-0.130285	0.623478	0.540443	-0.350032											
Zn	-0.209544	0.826359	0.053529	0.144949											
Fluo	0.932246	-0.126317	0.093703	0.191848											
Pyr	0.920196	-0.096167	-0.051795	0.304066											
BaP	0.532766	-0.119632	-0.440171	0.541838											
I(123cd)P	0.574491	-0.052904	-0.323153	0.652926											
LEV	0.397370	-0.117660	-0.345443	0.720473											
Expl.Var	3.072056	3.545966	2.617715	3.465006											
Prp.Totl	0.180709	0.208586	0.153983	0.203824											

Tabella 1 – Loadings delle variabili per la frazione fine. In rosso i loadings superiori a 0.6, in blu quelli superiori a 0.5

Nota - le celle verdi indicano le variabili in comune alla analisi PMF di seguito riportata

Il peso dei vari fattori è in qualche modo quantificato dall'autovalore che definisce la quantità di varianza spiegata dal fattore (Expl. Var.). Come si può vedere la Factor Analysis non suggerisce particolare differenza tra i 4 fattori individuati nella frazione *fine*. In particolare tanto il fattore 1 quanto il fattore 4 mostrano una natura chimica di tipo combustivo. Il fattore 2 riunisce un insieme di metalli di tipo *road dust* mentre il fattore 3 è correlato al solfato di ammonio quindi indica il contributo dell'aerosol secondario (trasporto da medio e lungo raggio).

#### Frazione coarse

Sono state identificate 3 sorgenti con autovalori >1.

	Factor Load Extraction: (Marked loa	d) (coarse.sta)		
	Factor	Factor	Factor	
Variable	1	2	3	
NH4	0.797952	0.117750	0.381037	
NO3	0.566755	-0.043576	0.716747	
Al	-0.289570	0.408111	0.667835	
Ва	0.308646	0.823767	0.065230	
Cr	0.377011	0.859858	0.205746	
Fe	0.151630	0.776446	0.488492	
Cu	0.036757	0.798780	0.108261	
V	-0.030745	0.384652	0.811406	
Zn	0.427295	0.730377	0.398993	
BaP	0.910110	0.236290	-0.117357	
I(123cd)P	0.946977	0.186448	0.040272	
B(ghi)P	0.946532	0.241297	0.016697	
LEV	0.909125	0.225062	-0.061267	
Expl.Var	4.934556	3.722066	2.238853	
Prp.Totl	0.379581	0.286313	0.172219	

Tabella 2 - Loadings delle variabili per la frazione coarse. In rosso i loadings superiori a 1, in blu quelli superiori a 0.5

Nota - le celle verdi indicano le variabili in comune alla analisi PMF di seguito riportata

Nella frazione *coarse*, a differenza della frazione *fine*, i 3 fattori sono meno chiaramente identificabili. In particolare il fattore 3 mostra una natura crostale (Al, Fe), il fattore 2 una provenienza veicolare da erosione di gomme e freni (Zn, Ba, Cu, Fe), mentre il fattore 1 mostra una forte relazione nei confronti di sorgenti combustive (IPA, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>) non ben identificate.

#### 4.4 Analisi PMF (Positive Matrix Factorization)

Il metodo PMF è oggi considerato l'approccio statistico multivariato più robusto per l'individuazione e la quantificazione delle sorgenti. Nel presente lavoro la PMF è stata eseguita con inserimento progressivo delle variabili, seguendo le indicazioni fornite dalle precedenti analisi. Lo scopo era quello di riuscire a caratterizzare le sorgenti con una soluzione "stabile" da un punto di vista statistico, sfruttando un ragionevole numero di variabili, abbastanza basso per poter essere confrontato con il campione ma sufficiente per caratterizzare chimicamente la sorgente. A seguito di varie prove in cui sono stati eliminati campioni *outliers*, si è scelto di cambiare il peso nel modello delle specie chimiche mal rappresentate e di inserire solo le specie chimiche meglio modellate senza eliminare alcun campione perché il numero era esiguo in partenza.

Al termine del processo sono state individuate 4 sorgenti per la frazione *fine*, caratterizzate da un ben definibile andamento stagionale così come mostrato dai grafici allegati. L'inserimento dei metalli ha causato problemi alla soluzione mentre gli idrocarburi sono stati ben modellati e hanno mostrato tutti lo stesso andamento, per cui si è scelto di inserirne solo due al fine della caratterizzazione. La frazione *coarse* ha mostrato una maggiore "instabilità" generale del modello creando però meno problemi nella caratterizzazione della componente metalli-ca. Ciò a fronte di notevoli difficoltà nell'inserimento della componente ionica. Non si è ritenuto utile per questa frazione granulometrica l'inserimento di IPA e levoglucosano.

#### 4.4.1 - Identificazione delle sorgenti nella frazione fine

**Sorgente 1** –Aerosol secondario, trasporto da medio e lungo raggio (combustioni, zootecnia, agricoltura,..)



Fig. 13 – Peso delle variabili ed andamento stagionale della sorgente 1.



Sorgente 2 – Combustioni (riscaldamento domestico e industriale, traffico, ...)

Fig. 14 - Peso delle variabili ed andamento stagionale della sorgente 2.



**Sorgente 3** – Suolo urbano, *road dust*, (emissione diretta veicolare e risollevamento)



Sorgente 4 – combustione biomasse (caminetti, potature, ...)

Fig. 16 - Peso delle variabili ed andamento stagionale della sorgente 4.

Come si può vedere le sorgenti identificate dalla PMF sono molto simili a quelle messe in evidenza dalla analisi dei fattori. L'analisi PMF ha consentito quindi di valutare quantitativamente il peso delle varie sorgenti identificatre.

La quantificazione è espressa in termini percentuali sulla massa della frazione *fine* e riportata in Figura 17.



Fig. 17 - Ripartizione percentuale delle sorgenti nella frazione fine ottenuta da PMF.

Fattore 1 – Aerosol secondario (trasporto da medio lugo raggio)	25.5 ± 5.1 %
Fattore 2 – Combustioni generiche (riscaldamento, traffico, industria, ect)	30.2 ± 4.5 %
Fattore 3 – Suolo urbano ( <i>road dust</i> )	8.2 ± 2.5 %
Fattore 4 – Combustione biomasse	36.1 ± 5.4 %

#### 4.4.2 - Identificazione delle sorgenti nella frazione coarse

Il set della variabili utilizzate è stato in questo caso leggermente differente come del resto anche nel caso della Factor Analysis.

Sorgente 1 –Aerosol secondario (sorgenti combustive non locali)



Fig. 18 – Peso delle variabili ed andamento stagionale della sorgente 1 coarse.



#### **Sorgente 2** – Polvere urbana stradale (gomme e freni)

Fig. 19 – Peso delle variabili ed andamento stagionale della sorgente 2 coarse.



Sorgente 3 – Crostale (substrato locale)

Fig. 20 - Peso delle variabili ed andamento stagionale della sorgente 3 coarse.

Anche nel caso della frazione *coarse* la quantificazione delle sorgenti è stata fatta sulla base della analisi PMF. I dati sono riportati in figura 21.



Fig. 21 – Ripartizione percentuale delle sorgenti nella frazione coarse ottenuta da PMF.

Sorgente 1 – Aerosol secondario (sorgenti di combustione non locali)	$23.9~\pm~4.8~\%$
Sorgente 2 – Suolo urbano (usura gomme e freni + risollevamento, traffic dust)	$2.2~\pm~0.9~\%$
Sorgente 3 – Crostale (substrato)	73.9 ± 3.7 %

## 5. Conclusioni e confronto con altri scenari

In conclusione, le sorgenti di polveri dominanti nell'area della città di Foligno risultano chiaramente quelle combusitive, in particolare in inverno la combustione delle biomasse (legna e sfalci di potatura) ed il traffico veicolare. I fenomeni di inquinamento invernale sembrano essere in parte esacerbati da fenomeni metereologici di inversione termica e strato di rimescolamento basso, tipico di valli e bacini dell'Italia centrale. Si escludono contributi rilevanti da industria e da attività estrattive.

Nella tabella seguente sono riportati in maniera sintetica i risultati di quantificazione di sorgenti di polveri nel caso di Foligno, confrontati con il caso di Terni, per cui uno studio simile era stato condotto nel 2009<sup>(2)</sup>. I dati sono espressi in termini percentuali e ripartiti per le frazioni *fine e coarse* oltre che per il PM<sub>10</sub>. Come si può facilmente notare la differenza saliente tra Foligno e Terni risiede nella combustione delle biomasse, prevalente a Foligno, e nel contributo industriale, prevalente a Terni. Le altre sorgenti non mostrano significative differenze in relazione all'errore sperimentale. Si sottolinea che nello studio eseguito a Terni la componente Levoglucosano (target della combustione delle biomasse ) non è stata analizzata e per tale sorgente sono stati utilizzati altri target (es potassio) meno specifici che potrebbero avere parzialmente sottostimato il contributo di tale sorgente.

I dati riportati si intendono come media annua ma chiaramente il peso delle varie sorgenti è diverso durante le stagioni, come evidenziato dallo studio.

Frazione	sorgente	tipologia	Foligno	Terni
Fine	Traffico (diretto ) e riscaldamento	locale	30.2	36.7
	Combustione biomasse	locale/ regionale	36.1	3.7
	Aerosol secondario	regionale	25.5	15.4
	Polvere urbana (locale)	locale	8.2	7.4
	Industriale			36.7
Coarse	Traffico (usura di gomme e freni )	locale	2.2	6.3
	Crostale	locale	73.9	59.4
	Industriale	locale		12.5
	Aerosol secondario	non locale	23.9	21.9
PM <sub>10</sub>	Traffico/riscaldamento		19.5	24.3
	Industria			26.8
	Combustione biomasse		22.3	3.6
	Suolo urbano		33.2	27.5
	Aerosol secondario		24.9	17.8

**Tabella 3** – Abbondanza relativa (%) delle varie sorgenti di polveri identificate a Foligno e Terni <sup>(3)</sup>. I dati si intendono come media annua.

Fine Dp <1.3  $\mu m;$  Coarse Dp >1.3  $\mu m;$  PM  $_{_{10}}$  contiene la parte fine e coarse

## Note bibliografiche

#### (1)

J.-P. Putaud, R. Van Dingenen et al., *A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe*, Atmospheric Environment 44 (2010) 1308-1320.

#### (2)

D. Cappelletti, B. Moroni et al., *Caratteristiche morfologiche e chimiche delle polveri fini in Umbria*, Arpa Umbria (2012) http://www.arpa.umbria.it/resources/ docs/polvereweb.pdf

#### (3)

B. Moroni, D. Cappelletti et al., *Integrated single particle-bulk chemical approach for the characterization of local and long range sources of particulate pollutants*, Atmospheric Environment 50 (2012) 267-277

## **APPENDICI**

# APPENDICE A Gravimetria

data	stadio	id	C (µg/m³)		C (µg/m³)		C (µg/m³)		C (µg/m³)
12-13 gen	< 0.39	BK1	38.1	<0.39	38.1	fine	104.8	PM0.4	38.1
-	0.39-0.69	6	54.8	0.39-1.3	66.8	coarse	11.1	PM2.1	108.9
week 2	0.69-1.3	5	12.0	1.3-4.2	8.0			PM10	116.0
	1.3-2.1	4	4.1	>4.2	3.2				
	2.1-4.2	3	3.9						
	4.2-10.2	2	2.4						
	10.2- ∞	1	0.7						
25-26-27 gen	<0.39	BK2	20.6	<0.39	20.6	fine	31.6	PM0.4	20.6
	0.39-0.69	7	7.4	0.39-1.3	11.0	coarse	14.3	PM2.1	34.6
week 4	0.69-1.3	12	3.6	1.3-4.2	7.0			PM10	45.9
	1.3-2.1	11	3.0	>4.2	7.3		0.0		
	2.1-4.2	10	4.0						
	4.2-10.2	9	6.7						
	10.2- ∞	8	0.7						
7-8-9-10 feb	<0.39	BK3	10.3	<0.39	10.3	fine	26.2	PM0.4	10.3
	0.39-0.69	13	8.5	0.39-1.3	15.9	coarse	14.1	PM2.1	29.4
week b	0.69-1.3	14	7.4	1.3-4.2	6.4			PM10	40.3
	1.3-2.1	15	3.2	>4.2	7.8		0.0		
	2.1-4.2	16	3.2						
	4.2-10.2	17	6.6						
	10.2- ∞	18	1.2						
02-03-04-05 mar	<0.39	BK8	10.5	<0.39	10.5	fine	27.4	PM0.4	10.5
	0.39-0.69	43	9.6	0.39-1.3	16.9	coarse	21.6	PM2.1	32.3
Week 9	0.69-1.3	44	7.3	1.3-4.2	10.3			PM10	49.0
	1.3-2.1	45	4.9	>4.2	11.2		0.0		
	2.1-4.2	46	5.4						
	4.2-10.2	47	11.1						
	10.2- ∞	48	0.1						
05-06-07-08-09 mar	<0.39	BK9	12.9	<0.39	12.9	fine	21.3	PM0.4	12.9
wook 10	0.39-0.69	49	5.3	0.39-1.3	8.3	coarse	8.0	PM2.1	22.4
Week IU	0.69-1.3	50	3.1	1.3-4.2	2.5			PM10	29.3
	1.3-2.1	51	1.1	>4.2	5.5		0.0		
	2.1-4.2	52	1.4						
	4.2-10.2	53	4.8						
	10.2-∞	54	0.7						
09-10-11-12 mar	< 0.39	BK10	8.1	< 0.39	8.1	fine	12.6	PM0.4	8.1
week 11	0.39-0.69	55	2.4	0.39-1.3	4.5	coarse	9.9	PM2.1	13.7
WOOK II	0.69-1.3	56	2.1	1.3-4.2	3.4			PM10	22.6
	1.3-2.1	57	1.1	>4.2	6.5		0.0		
	2.1-4.2	58	2.3						
	4.2-10.2	59	5.7						
45 40 47 40 40	10.2-∞	6U	0.8	.0.00	10.4	E	20.2		10.4
15-16-17-18-19 mar	<0.39	BKII	13.4	<0.39	13.4	Tine	29.2	PIVIU.4	13.4
week 12	0.39-0.69	01	8.5	0.39-1.3	15.8	coarse	27.1	PIVI2.1	34.0
	0.69-1.3	62	1.3	1.3-4.2	10.2		0.0	PIVI10	56.3
	1.3-2.1	63	4.8	>4.2	10.8		0.0		
	2.1-4.2	64 CF	0.0 10.7						
	4.2-10.2	60	12.7						
	10.2-∞	00	4.1						

data	stadio	id	C (µg/m³)		C (µg/m³)		C (µg/m³)		C (µg/m³)
2-3-4-5-6-7 mag	<0.39	BK12	8.1	<0.39	8.1	fine	20.7	PM0.4	8.1
	0.39-0.69	67	2.3	0.39-1.3	12.6	coarse	14.0	PM2.1	22.7
week 18	0.69-1.3	68	10.3	1.3-4.2	5.7			PM10	34.7
	1.3-2.1	69	2.0	>4.2	8.3		0.0		
	2.1-4.2	70	3.7						
	4.2-10.2	71	6.4						
	10.2- ∞	72	1.9						
8-9-10-11-12 giu	<0.39	BK14	9.9	<0.39	9.9	fine	16.9	PM0.4	9.9
	0.39-0.69	78	4.1	0.39-1.3	7.0	coarse	22.0	PM2.1	19.9
week 23	0.69-1.3	79	2.8	1.3-4.2	8.2			PM10	38.9
	1.3-2.1	80	3.1	>4.2	13.8		0.0		
	2.1-4.2	81	5.2						
	4.2-10.2	82	10.7						
	10.2- ∞	0.2-∞ 83 3.0							
20-21-22-23 giu	<0.39	BK15	11.6	<0.39	11.6	fine	20.5	PM0.4	11.6
	0.39-0.69	84	4.4	0.39-1.3	8.9	coarse	32.1	PM2.1	26.3
week 25	0.69-1.3	85	4.5	1.3-4.2	13.6			PM10	52.6
	1.3-2.1	86	5.7	>4.2	18.4		0.0		
	2.1-4.2	87	7.9						
	4.2-10.2	88	14.4						
	10.2- ∞	89	4.0						
16-17-18-19-20-21-	<0.39	BK16	8.2	<0.39	8.2	fine	12.9	PM0.4	8.2
22 lug	0.39-0.69	90	2.6	0.39-1.3	4.7	coarse	19.1	PM2.1	15.2
	0.69-1.3	91	2.2	1.3-4.2	5.6			PM10	32.0
week 29	1.3-2.1	92	2.3	>4.2	13.5				
	2.1-4.2	93	3.3						
	4.2-10.2	94	9.7						
	10.2- ∞	95	3.8						
16-lug	<0.39	BK17		<0.39	0.0	fine	0.0	PM0.4	0.0
bianco di campo	0.39-0.69	96		0.39-1.3	0.0	coarse	0.0	PM2.1	0.0
	0.69-1.3	97		1.3-4.2	0.0			PM10	0.0
	1.3-2.1	98		>4.2	0.0				
	2.1-4.2	99							
	4.2-10.2	100							
	10.2- ∞	101							
29-30-31 ago	<0.39	BK18	12.7	<0.39	12.7	fine	21.1	PM0.4	12.7
	0.39-0.69	102	4.1	0.39-1.3	8.4	coarse	31.8	PM2.1	26.4
week 35	0.69-1.3	103	4.3	1.3-4.2	12.7			PM10	52.9
	1.3-2.1	104	5.3	>4.2	19.2				
	2.1-4.2	105	7.3						
	4.2-10.2	106	13.1						
	10.2- ∞	107	6.1						
17-18-19-20 sett	<0.39	BK19	7.7	<0.39	7.7	fine	13.8	PM0.4	7.7
	0.39-0.69	108	3.6	0.39-1.3	6.2	coarse	14.2	PM2.1	15.4
week 38	0.69-1.3	109	2.5	1.3-4.2	4.0			PM10	28.0
	1.3-2.1	110	1.5	>4.2	10.2				
	2.1-4.2	111	2.4						
	4.2-10.2	112	7.3						
	10.2- ∞	113	2.9						

data	stadio	id	C (µg/m³)		C (µg/m³)		C (µg/m³)		C (µg/m³)
7-8-9 nov	<0.39	BK20	26.1	<0.39	26.1	fine	37.6	PM0.4	26.1
	0.39-0.69	114	7.1	0.39-1.3	11.6	coarse	16.0	PM2.1	39.7
week 45	0.69-1.3	115	4.5	1.3-4.2	5.2			PM10	53.6
	1.3-2.1	116	2.0	>4.2	10.8				
	2.1-4.2	117	3.2						
	4.2-10.2	118	8.5						
	10.2- ∞	119	2.3						
23-24-25-26 nov	<0.39	BK21	29.2	<0.39	29.2	fine	66.0	PM0.4	29.2
	0.39-0.69	120	17.2	0.39-1.3	36.8	coarse	25.9	PM2.1	77.8
week 47	0.69-1.3	121	19.6	1.3-4.2	17.0			PM10	91.8
	1.3-2.1	122	11.8	>4.2	8.9				
	2.1-4.2	123	5.2						
	4.2-10.2	124	6.0						
	10.2- ∞	125	2.9						
05-06-07 dic	<0.39	BK22	17.7	<0.39	17.7	fine	31.5	PM0.4	17.7
1.40	0.39-0.69	126	6.5	0.39-1.3	13.8	coarse	9.7	PM2.1	35.9
week 49	0.69-1.3	127	7.3	1.3-4.2	5.7			PM10	41.2
	1.3-2.1	128	4.4	>4.2	4.0				
	2.1-4.2	129	1.3						
	4.2-10.2	130	3.5						
	10.2- ∞	131	0.5						
07-08-09-10 dic	<0.39	BK23	14.4	<0.39	14.4	fine	21.0	PM0.4	14.4
1 50	0.39-0.69	132	3.8	0.39-1.3	6.7	coarse	10.4	PM2.1	21.8
Week 50	0.69-1.3	133	2.9	1.3-4.2	2.8			PM10	31.5
	1.3-2.1	134	0.7	>4.2	7.6				
	2.1-4.2	135	2.1						
	4.2-10.2	136	6.7						
	10.2- ∞	137	0.9						
10/12/2013	<0.39	BK24		<0.39	0.0	fine	0.0	PM0.4	0.0
bianco di campo	0.39-0.69	138		0.39-1.3	0.0	coarse	0.0	PM2.1	0.0
	0.69-1.3	139		1.3-4.2	0.0			PM10	0.0
	1.3-2.1	140		>4.2	0.0				
	2.1-4.2	141							
	4.2-10.2	142							
	10.2- ∞	143							
10-11-12-13 dic	< 0.39	BK25	28.6	<0.39	28.6	fine	57.3	PM0.4	28.6
wook F1	0.39-0.69	144	17.2	0.39-1.3	28.7	coarse	32.5	PM2.1	63.1
WEEK JI	0.69-1.3	145	11.5	1.3-4.2	12.4			PM10	89.9
	1.3-2.1	146	5.7	>4.2	20.1				
	2.1-4.2	147	6.6						
	4.2-10.2	148	14.2						
	10.2- 00	1/19	59						

# APPENDICE B Analisi chimiche

 $\label{eq:label_label} \textbf{Tabella 1}\text{-} Contenuto degli ioni e metalli più abbondanti nella frazione PM_{10} (PM in \mu g/m^3; ioni in ng/m^3)$ 

week	PM	Na	$\mathbf{NH}_4$	К	Mg	Ca	CI	NO <sub>3</sub>	<b>SO</b> 4	AI	As	Ba	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Cu	Ti	٧	Zn
2	115.96	0.18	1.05	0.95	0.03	1.57	0.52	7.47	1.60	1505.04	0.98	38.64	5.04	573.61	27.16	4.57	9.25	29.24	16.09	1.18	26.40
4	45.94	0.20	0.64	0.44	0.03	0.91	0.65	3.68	0.97	64.84	0.51	20.98	1.62	235.34	5.25	3.56	3.39	31.58	23.19	0.51	15.88
6	40.31	0.85	1.47	0.27	0.10	0.66	1.02	1.38	5.52	86.26	1.21	13.46	0.69	196.32	4.99	3.20	8.17	13.11	14.06	1.93	13.61
9	48.99	0.29	1.36	0.35	0.04	0.94	0.34	4.55	2.69	143.46	0.58	18.49	1.92	307.60	6.69	3.56	7.28	37.34	7.38	2.22	44.93
10	29.29	0.46	1.37	0.22	0.06	0.58	0.54	3.69	2.60	86.97	0.47	10.68	1.29	160.98	3.22	2.86	4.75	20.08	4.48	0.65	86.25
11	22.57	0.70	0.73	0.17	0.09	0.53	0.80	2.70	2.08	44.91	0.63	8.15	0.64	122.50	4.94	1.70	1.05	14.96	3.20	0.32	9.08
12	56.29	0.26	1.24	0.37	0.04	0.83	0.16	4.38	2.32	221.19	0.55	11.32	2.51	336.94	7.77	2.29	4.26	52.66	8.35	2.36	19.26
18	34.70	1.82	0.25	0.08	0.06	0.55	0.13	0.72	1.32	215.87	0.07	88.52	3.00	179.17	3.47	0.53	2.15	84.94	5.44	1.79	71.04
23	38.85	3.12	0.59	0.11	0.14	0.80	0.30	1.44	4.16	356.54	0.12	124.45	5.01	358.02	8.39	2.35	5.21	51.29	9.14	4.12	215.18
25	52.59	2.65	0.54	0.11	0.11	1.23	0.13	1.65	3.58	835.56	0.17	135.87	5.29	615.91	13.60	1.99	3.32	40.77	17.03	4.45	93.54
29	31.99	1.51	0.25	0.10	0.05	0.57	0.13	0.93	1.53	205.04	0.25	89.68	3.46	345.55	8.62	1.34	2.06	63.29	8.57	1.66	54.54
35	52.88	4.52	0.43	0.11	0.10	0.95	0.16	1.61	1.99	520.42	0.15	170.26	6.13	352.69	9.38	1.12	4.51	138.91	12.52	2.47	85.16
38	28.04	3.07	0.59	0.10	0.08	0.69	0.12	1.50	2.25	230.72	0.28	125.29	6.51	216.25	5.51	3.41	2.84	132.60	6.52	1.36	43.87
45	53.64	4.35	0.23	0.33	0.11	1.39	0.19	2.60	0.64	289.32	0.33	198.31	6.19	313.01	7.27	0.90	4.00	105.52	7.94	0.48	74.47
47	91.84	3.00	0.71	0.65	0.07	0.98	0.30	3.60	1.28	165.64	0.32	113.92	4.84	153.95	4.22	0.91	6.72	34.73	3.85	0.45	45.02
49	41.20	4.04	1.12	0.37	0.05	0.74	0.19	4.52	0.64	215.07	0.11	191.64	8.55	200.65	6.60	0.67	4.24	43.85	7.53	0.25	218.42
50	31.46	3.32	0.50	0.29	0.09	0.81	0.57	2.16	1.15	206.90	0.22	129.44	5.42	183.21	23.93	0.36	2.47	31.91	6.14	0.39	73.79
51	61.13	2.84	0.80	0.48	0.06	0.72	0.39	3.55	0.71	208.57	0.19	138.29	6.31	254.91	6.49	0.48	5.26	34.65	6.64	0.42	48.22
media	49.79	1.66	0.73	0.27	0.07	0.82	0.34	2.61	2.23	304.22	0.41	68.94	3.31	275.53	7.46	2.12	4.31	52.86	9.03	1.63	54.17

week	PM	Na	$\mathbf{NH}_4$	К	Mg	Ca	CI	NO <sub>3</sub>	SO4	AI	As	Ba	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Cu	Ti	۷	Zn
2	104.81	0.18	1.04	0.95	0.03	1.34	0.49	7.17	1.52	1457.12	0.93	35.23	4.33	519.00	26.04	4.02	8.79	26.87	12.65	1.05	22.22
4	31.64	0.02	0.60	0.42	0.00	0.28	0.38	3.13	0.82	5.53	0.43	16.59	0.52	34.22	1.56	3.03	2.45	15.17	20.78	0.24	7.70
6	26.17	0.11	1.37	0.23	0.01	0.15	0.06	0.63	4.51	9.47	0.92	13.36	0.19	80.37	2.34	2.68	6.22	7.01	9.90	1.50	7.69
9	27.42	0.03	1.26	0.32	0.00	0.21	0.15	3.00	2.20	15.31	0.50	11.52	0.46	64.93	1.89	2.92	6.03	15.08	3.12	1.72	29.56
10	21.25	0.04	1.31	0.19	0.00	0.04	0.05	2.56	2.17	8.80	0.35	0.08	0.39	24.13	0.45	2.53	3.24	7.83	1.03	0.32	78.68
11	12.63	0.04	0.66	0.15	0.00	0.01	0.06	1.40	1.69	2.70	0.55	8.15	0.25	41.37	3.04	1.44	0.64	6.32	1.45	0.15	3.26
12	29.22	0.03	1.14	0.33	0.00	0.06	0.05	2.61	1.87	11.71	0.45	3.81	0.44	40.54	1.87	1.51	3.02	18.13	1.29	1.74	6.90
18	20.72	1.70	0.22	0.06	0.04	0.24	0.09	0.41	1.24	101.79	0.03	69.46	1.60	19.17	0.46	0.26	1.54	29.38	0.52	1.43	59.43
23	16.85	2.62	0.57	0.08	0.06	0.29	0.13	0.50	3.73	170.44	0.05	104.64	3.16	156.99	4.15	1.74	4.43	32.03	4.26	3.46	205.39
25	20.53	2.49	0.51	0.08	0.06	0.44	0.08	0.56	3.11	307.83	0.05	111.05	3.34	240.25	5.67	1.29	2.43	22.33	5.39	3.41	82.50
29	12.88	1.42	0.23	0.09	0.03	0.24	0.05	0.43	1.37	43.23	0.19	71.12	2.18	176.98	4.59	0.90	1.53	27.10	3.76	1.26	47.92
35	21.07	4.32	0.38	0.09	0.06	0.31	0.10	0.71	1.79	206.41	0.05	129.17	3.87	74.60	2.92	0.54	3.93	59.66	3.27	1.77	72.27
38	13.83	2.96	0.51	0.08	0.06	0.19	0.06	0.82	1.94	153.63	0.23	107.71	4.39	44.08	2.16	2.99	2.02	52.84	2.31	1.07	31.53
45	37.65	4.20	0.19	0.31	0.08	0.65	0.09	1.89	0.53	188.13	0.28	148.53	3.21	47.12	2.19	0.23	2.99	30.17	2.25	0.12	57.37
47	65.95	2.99	0.65	0.64	0.06	0.68	0.24	2.65	0.88	120.47	0.27	100.96	2.73	28.53	1.49	0.41	5.68	13.92	1.40	0.24	34.51
49	31.49	3.99	0.76	0.33	0.04	0.06	0.10	3.16	0.47	159.51	0.07	159.51	6.18	46.54	3.35	0.38	3.67	24.93	2.58	0.07	206.21
50	21.03	3.06	0.40	0.26	0.05	0.28	0.13	1.65	0.88	117.38	0.18	98.58	3.93	23.91	1.18	0.04	2.00	11.06	1.84	0.11	62.79
51	28.61	2.77	0.67	0.44	0.03	0.07	0.20	2.88	0.54	90.75	0.14	100.77	3.45	7.41	0.79	0.01	4.23	4.91	0.94	0.00	30.60
media	30.63	1.41	0.68	0.25	0.03	0.31	0.13	1.76	1.90	172.87	0.33	54.99	1.91	95.47	3.70	1.63	3.44	22.57	4.37	1.23	45.27

Tabella 2 - Contenuto degli ioni e metalli più abbondanti nella frazione fine (PM fine in µg/m<sup>3</sup>; ioni in ng/m<sup>3</sup>)

week	РМ	Na	$\mathbf{NH}_4$	К	Mg	Ca	CI	NO <sub>3</sub>	<b>SO</b> 4	AI	As	Ва	Cr	Fe	Mn	Ni	Pb	Cu	Ti	۷	Zn
2	11.14	0.00	0.01	0.01	0.00	0.23	0.03	0.30	0.08	47.92	0.05	3.40	0.70	54.62	1.12	0.55	0.46	2.38	3.44	0.13	4.18
4	14.30	0.18	0.04	0.02	0.03	0.63	0.27	0.55	0.16	59.31	0.08	4.39	1.10	201.11	3.69	0.53	0.94	16.41	2.41	0.28	8.18
6	14.14	0.75	0.11	0.03	0.10	0.51	0.96	0.74	1.01	76.79	0.30	0.10	0.50	115.95	2.66	0.52	1.96	6.10	4.16	0.43	5.92
9	21.57	0.27	0.10	0.03	0.04	0.74	0.19	1.55	0.50	128.15	0.08	6.97	1.46	242.68	4.79	0.65	1.25	22.26	4.26	0.50	15.37
10	8.03	0.42	0.06	0.02	0.06	0.54	0.49	1.13	0.44	78.17	0.12	10.61	0.90	136.85	2.77	0.33	1.50	12.25	3.45	0.32	7.57
11	9.95	0.66	0.07	0.03	0.08	0.52	0.74	1.31	0.39	42.21	0.08	0.00	0.38	81.13	1.90	0.26	0.41	8.64	1.75	0.17	5.82
12	27.07	0.23	0.10	0.03	0.03	0.77	0.11	1.77	0.46	209.48	0.10	7.50	2.07	296.39	5.90	0.77	1.24	34.53	7.06	0.63	12.35
18	13.98	0.12	0.03	0.02	0.02	0.31	0.05	0.31	0.07	114.08	0.04	19.06	1.39	159.99	3.00	0.27	0.61	55.56	4.93	0.37	11.61
23	22.00	0.50	0.03	0.03	0.08	0.51	0.17	0.94	0.42	186.10	0.06	19.81	1.85	201.02	4.24	0.61	0.79	19.26	4.88	0.66	9.78
25	32.06	0.16	0.02	0.03	0.05	0.78	0.05	1.08	0.47	527.73	0.12	24.81	1.95	375.66	7.92	0.71	0.89	18.44	11.64	1.04	11.05
29	19.10	0.09	0.01	0.02	0.02	0.34	0.08	0.50	0.16	161.82	0.06	18.56	1.28	168.56	4.03	0.44	0.53	36.19	4.81	0.40	6.62
35	31.81	0.19	0.05	0.02	0.04	0.64	0.05	0.91	0.20	314.01	0.10	41.09	2.26	278.09	6.46	0.58	0.58	79.25	9.25	0.70	12.89
38	14.20	0.11	0.07	0.02	0.02	0.50	0.06	0.68	0.31	77.09	0.05	17.58	2.13	172.17	3.35	0.42	0.82	79.76	4.21	0.28	12.33
45	16.00	0.15	0.04	0.02	0.03	0.74	0.10	0.71	0.11	101.19	0.05	49.77	2.98	265.89	5.08	0.67	1.01	75.35	5.69	0.36	17.11
47	25.89	0.01	0.06	0.01	0.00	0.30	0.06	0.95	0.40	45.17	0.05	12.96	2.11	125.42	2.73	0.50	1.04	20.80	2.45	0.20	10.51
49	9.70	0.06	0.35	0.04	0.01	0.68	0.09	1.35	0.17	55.56	0.04	32.13	2.38	154.11	3.25	0.28	0.56	18.93	4.95	0.18	12.21
50	10.44	0.26	0.11	0.03	0.04	0.52	0.44	0.51	0.27	89.51	0.04	30.86	1.48	159.30	22.75	0.32	0.48	20.85	4.31	0.29	11.00
51	32.52	0.07	0.13	0.03	0.03	0.65	0.19	0.67	0.17	117.82	0.06	37.52	2.87	247.49	5.69	0.47	1.03	29.74	5.70	0.42	17.62
media	19.17	0.25	0.05	0.02	0.04	0.51	0.21	0.85	0.33	131.36	0.08	13.95	1.40	180.05	3.76	0.49	0.88	30.29	4.66	0.40	8.90

Tabella 3 - Contenuto degli ioni e metalli più abbondanti nella frazione coarse (PM coarse in µg/m³; ioni in ng/m³)

week	Fen	Flu	Pyr	BaA	Cry	BbF	BkF	BaP	l(123cd)P	B(ghi)P	LEV
2	0.53	2.73	3.15	3.03	3.96	4.78	1.25	2.82	2.31	2.43	1889.81
4	0.28	1.82	2.06	1.53	2.17	2.63	0.70	1.40	1.24	1.24	1016.50
6	1.15	2.01	1.45	0.57	1.06	1.44	0.36	0.49	0.60	0.52	341.64
9	0.11	0.28	0.32	0.30	0.61	1.12	0.28	0.41	0.53	0.56	593.33
10	0.13	0.27	0.23	0.10	0.28	0.52	0.12	0.17	0.24	0.25	279.91
11	0.07	0.19	0.19	0.10	0.21	0.33	0.08	0.13	0.16	0.17	284.44
12	0.08	0.24	0.25	0.19	0.41	0.80	0.19	0.25	0.37	0.39	372.84
18	0.03	0.03	0.04	0.03	0.05	0.09	0.02	0.02	0.05	0.07	45.58
23	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.28	0.07	0.07	0.16	0.17	24.40
25	0.03	0.03	0.03	0.00	0.02	0.10	0.02	0.02	0.05	0.06	34.94
29	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.07	0.02	0.02	0.03	0.04	58.93
35	0.11	0.07	0.09	0.05	0.08	0.23	0.05	0.08	0.11	0.14	38.37
38	0.11	0.10	0.14	0.20	0.29	0.52	0.15	0.25	0.24	0.27	69.96
45	0.22	0.32	0.41	0.70	1.01	2.21	0.60	1.33	1.01	1.16	1242.24
47	0.39	1.20	1.45	2.20	2.90	4.79	1.27	2.85	2.16	2.20	3040.58
49	0.23	0.50	0.60	0.81	1.32	2.15	0.57	0.93	1.01	1.03	1133.20
50	0.19	0.48	0.58	0.77	1.06	1.61	0.44	0.83	0.75	0.76	964.80
51	0.28	1.04	1.31	1.70	2.34	3.30	0.88	1.78	1.37	1.43	1627.43
media	0.20	0.56	0.60	0.55	0.80	1.21	0.34	0.63	0.58	0.61	559.86

Tabella 4 - Contenuto degli IPA più abbondanti e del levoglucosano (LEV) nella frazione PM<sub>10</sub> (in ng/m<sup>3</sup>)

Fen=fenantrene; Flu= fluorantene; Pyr= pirene; BaA=benzo-a-antracene; Cry= crisene; BbF=benzo-b-fluorantene; BaP=benzo-a-pirene; I(123cd)P= Indenopirene; B(ghi)P= benzoperilene;

week	Fen	Flu	Pyr	BaA	Cry	BbF	BkF	BaP	l(123cd)P	B(ghi)P	LEV
2	0.48	2.60	3.03	2.97	3.88	4.70	1.23	2.77	2.27	2.39	1836.59
4	0.26	1.75	2.00	1.47	2.10	2.51	0.67	1.33	1.18	1.19	949.71
6	0.99	1.79	1.30	0.52	0.96	1.30	0.32	0.44	0.54	0.46	327.04
9	0.09	0.26	0.30	0.28	0.58	1.07	0.27	0.39	0.50	0.53	556.43
10	0.10	0.23	0.20	0.10	0.25	0.48	0.11	0.16	0.22	0.23	263.58
11	0.06	0.18	0.18	0.09	0.20	0.31	0.08	0.12	0.15	0.16	270.50
12	0.08	0.22	0.24	0.18	0.39	0.76	0.18	0.24	0.35	0.37	344.53
18	0.03	0.03	0.04	0.03	0.05	0.09	0.02	0.02	0.05	0.07	41.80
23	0.03	0.03	0.04	0.04	0.05	0.27	0.07	0.07	0.16	0.17	20.98
25	0.03	0.03	0.03	0.00	0.02	0.10	0.02	0.02	0.05	0.06	31.71
29	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.07	0.02	0.02	0.03	0.04	54.42
35	0.09	0.06	0.08	0.05	0.08	0.22	0.05	0.08	0.11	0.14	35.22
38	0.09	0.10	0.13	0.20	0.28	0.50	0.14	0.24	0.23	0.26	63.55
45	0.18	0.28	0.37	0.66	0.95	2.11	0.57	1.27	0.96	1.11	1198.22
47	0.34	1.07	1.30	1.98	2.62	4.38	1.16	2.61	1.99	2.04	2782.13
49	0.18	0.43	0.52	0.74	1.20	1.96	0.52	0.86	0.93	0.95	1004.91
50	0.15	0.42	0.52	0.73	1.00	1.53	0.42	0.78	0.71	0.71	924.06
51	0.20	0.87	1.13	1.57	2.16	3.06	0.82	1.64	1.26	1.32	1528.12
media	0.18	0.52	0.56	0.52	0.75	1.15	0.33	0.60	0.55	0.58	525.25

Tabella 5 - Contenuto degli IPA più abbondanti e del levoglucosano (LEV) nella frazione fine (in ng/m<sup>3</sup>)

Fen=fenantrene; Flu= fluorantene; Pyr= pirene; BaA=benzo-a-antracene; Cry= crisene; BbF=benzo-b-fluorantene; BaP=benzo-a-pirene; I(123cd)P= Indenopirene; B(ghi)P= benzoperilene;

week	Fen	Flu	Pyr	BaA	Cry	BbF	BkF	BaP	l(123cd)P	B(ghi)P	LEV
2	0.05	0.13	0.12	0.06	0.08	0.08	0.02	0.05	0.04	0.05	53.22
4	0.02	0.07	0.07	0.06	0.08	0.11	0.03	0.06	0.06	0.06	66.79
6	0.15	0.22	0.15	0.05	0.09	0.14	0.04	0.05	0.06	0.05	14.60
9	0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.05	0.01	0.02	0.02	0.03	36.90
10	0.02	0.04	0.03	0.01	0.02	0.04	0.01	0.01	0.02	0.02	16.33
11	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	13.95
12	0.00	0.02	0.02	0.01	0.02	0.04	0.01	0.01	0.02	0.02	28.31
18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.78
23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	3.42
25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	3.23
29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.50
35	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	3.15
38	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	6.40
45	0.04	0.04	0.04	0.04	0.06	0.10	0.03	0.06	0.05	0.05	44.02
47	0.05	0.13	0.16	0.22	0.28	0.41	0.11	0.24	0.17	0.16	258.45
49	0.06	0.07	0.08	0.07	0.12	0.18	0.05	0.07	0.08	0.09	128.29
50	0.05	0.06	0.06	0.04	0.07	0.08	0.02	0.05	0.04	0.05	40.74
51	0.08	0.17	0.18	0.13	0.18	0.23	0.06	0.14	0.10	0.11	99.32
media	0.02	0.04	0.04	0.03	0.04	0.06	0.02	0.03	0.03	0.03	34.61

Tabella 6 - Contenuto degli IPA più abbondanti e del levoglucosano (LEV) nella frazione coarse (in ng/m<sup>3</sup>)

Fen=fenantrene; Flu= fluorantene; Pyr= pirene; BaA=benzo-a-antracene; Cry= crisene; BbF=benzo-b-fluorantene; BaP=benzo-a-pirene; I(123cd)P= Indenopirene; B(ghi)P= benzoperilene;