

Caratterizzazione morfologica e chimica di polveri fini (PM₁₀, PM_{2.5}) in alcune realtà umbre

Uno studio analitico integrato chimico-morfologico delle varie frazioni dimensionali del particolato atmosferico nelle città di Terni e Perugia nel periodo Maggio 2006-Aprile 2007

Unità operative

Luca Barcherini, David Cappelletti, Fabio Marmottini, Francesco Scardazza
Sezione di Tecnologie Chimiche e Materiali per l'Ingegneria, Dipartimento di Ingegneria Civile ed Ambientale, Università di Perugia

Beatrice Moroni
Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Perugia

Laura Cartechini
I.S.T.M., CNR, Perugia

Monica Angelucci, Manola Castellani, Laura Mascelloni, Eugenia Peirone, Marco Pompei, Marco Vecchiocattivi
ARPA Umbria

INDICE

1. Sinossi	3
2. Campagna di campionamento	4
3. Metodologie analitiche	5
4. Andamento della concentrazione delle polveri in atmosfera	7
5. Analisi Chimica Elementare	7
5.1 Considerazioni generali	7
5.2 Elementi cristallini	8
5.3 Alluminio	8
5.4 Metalli pesanti	9
Cromo	9
Ferro	9
Manganese	10
Nickel	11
Piombo	11
Zinco	12
5.5 Correlazioni fra le concentrazioni giornaliere di alcuni elementi di interesse	12
5.6 Frazione Ionica solubile	12
6. Analisi di immagine e analisi frattale	13
7. Osservazioni in microscopia elettronica a scansione e microanalisi EDS	14
7.1 Dati morfometrici	14
7.2 Chimica delle fasi	15
7.3 Particelle metalliche e fibre artificiali vetrose	17
7.4 Origine del particolato	18
8. Conclusioni	20
9. Prospettive	20
10. Bibliografia	21
Tabelle	23
Figure	26

1. Sinossi

Il particolato atmosferico è costituito da una miscela di particelle di fase fisica eterogenea (solida e liquida) dotate di dimensioni e composizione chimica variabile [1, 2]. Gli studi epidemiologici hanno dimostrato chiaramente oramai da oltre un decennio [3] le associazioni fra i livelli di polveri sottili ed aumenti di mortalità per malattie respiratorie e cardiovascolari a breve ed a lungo termine. Tali effetti sono stati riscontrati per piccoli incrementi delle concentrazioni delle polveri spesso al di sotto degli standard di riferimento. I meccanismi biologici operativi non sono ancora stati chiariti e soprattutto resta da definire quali siano i parametri biologicamente più rilevanti fra i quali ricordiamo la frazione dimensionale, il numero o la massa delle particelle, la composizione chimica delle stesse. Queste ultime caratteristiche sono certamente influenzate dal tempo di residenza in atmosfera delle particelle e dalle condizioni meteo-climatiche ma fondamentale (e ciò costituisce la motivazione primaria del loro studio) esse mantengono una certa memoria delle fonti emissive in atmosfera. Fonti che possono essere naturali o antropogeniche e quindi con *patterns* morfologico/composizionali completamente differenti.

L'obiettivo primario di questo progetto è stato quello di mettere a punto e di dimostrare l'efficacia di un percorso analitico integrato volto ad una esaustiva caratterizzazione del particolato atmosferico mediante tecniche di analisi chimica e di immagine. In questa fase, da considerarsi necessariamente iniziale ed esplorativa, il procedimento di analisi è stato applicato a campioni di PM₁₀ e PM_{2,5} provenienti dalle due maggiori realtà urbane umbre, Perugia e Terni. Per la campagna di campionamento si è fatto uso della rete Regionale di campionatori dell'ARPA e la caratterizzazione è avvenuta in parallelo alle analisi chimico fisiche previste dalle vigenti norme di qualità dell'aria (D.M. 60/2002), eseguite giornalmente dal Laboratorio di ARPA, in modo da poter inter-confrontare, per ciascun campione, le tecniche d'indagine usate nello studio con quelle stabilite per legge e realizzate quotidianamente dall'ARPA.

I risultati ottenuti hanno mostrato significative differenze fra le due realtà urbane ed una interessante fenomenologia di materiale particellare aerodisperso. L'analisi simultanea e comparata delle informazioni chimiche e morfologiche si è rivelata fondamentale ed ha consentito di delineare un primo quadro di plausibili scenari di inquinamento e di caratterizzare, anche se in via preliminare, la componente naturale delle polveri sottili presente in Umbria. Infine, sono stati messi in evidenza i limiti del progetto iniziale e le possibili soluzioni tecniche per estendere e migliorare l'approccio al fine di completare la caratterizzazione in corso.

In particolare per il necessario approfondimento futuro risulta evidente la necessità di avere una stazione mobile autonoma, dedicata al progetto, dotata di impattatore multistadio ad alto volume per avere una risoluzione dimensionale migliore nelle frazioni grossolana e fine, di contatore di particelle per definire la distribuzione dimensionale delle frazioni fine ed ultrafine, di due linee di

campionamento standard PM_{10} e $PM_{2.5}$ per i dovuti raffronti con la normativa vigente e l'integrazione dei risultati con la rete di monitoraggio ARPA.

2. Campagna di campionamento

La campagna di campionamento è stata concentrata su tre postazioni urbane, due localizzate a Perugia ed una a Terni, da cui sono stati prelevati i campioni nell'arco della durata annuale del progetto. In particolare i prelievi sono stati effettuati da Maggio 2006 ad Aprile 2007. I siti di seguito elencati verranno denominati nel report con una sigla indicata in corsivo.

TRA: postazione urbana (sito di fondo urbano) ubicata in una zona residenziale della città rispetto al centro cittadino, presso un terrazzo al quarto piano dell'edificio dell'ARPA a Terni;

PGB: postazione urbana (sito orientato al traffico) ubicata a Piazza del Bacio a Perugia, vicino alla stazione Fontivegge, ad una distanza di circa 10 m da una strada caratterizzata da traffico medio-alto, ma quasi sempre scorrevole;

PGC: postazione ubicata nella zona di Parco Cortonese a Perugia (sito di fondo urbano).

Sia la stazione di raccolta in *TRA* che quella locata in *PGB* hanno fornito filtri con classi dimensionali distinte ($PM_{2.5}$ e PM_{10}) campionati in parallelo tramite una coppia di impattatori inerziali a singolo stadio. La postazione di *PGC*, dotata di un unico campionatore, ha fornito esclusivamente la frazione PM_{10} . Per esigenze analitiche sono stati utilizzati in massima parte filtri in teflon (PTFE). Per alcuni campionamenti dedicati ad analisi SEM sono stati impiegati invece supporti in policarbonato (PC). Per avere la massima rappresentatività temporale dei campioni, ed evitare false correlazioni dovute a periodi e condizioni di campionamento analoghe, sono stati selezionati per le analisi un numero di filtri inferiore al totale di quelli campionati, preferendo i casi con concentrazioni vicine alla media del periodo, di giorni della settimana diversi e, possibilmente, anche di giorni con diverse condizioni meteorologiche. Uno schema sinottico dei filtri analizzati è riportato nella Tabella 1.

Come si può notare dalla tabella per *TRA* e *PGB*, relativamente alla frazione $PM_{2.5}$, la copertura del periodo di studio è stata omogenea, mentre per la frazione PM_{10} di *PGB* e *PGC* è stato possibile investigare un periodo temporale limitato (in particolare per *PGC* solo il mese di Ottobre 2006). Tali limitazioni sono da imputare essenzialmente alla mancanza di una strumentazione di campionamento dedicata al progetto ed alle esigenze di servizio di ARPA Umbria che ha utilizzato parte dei filtri campionanti per esigenze interne.

3. Metodologie analitiche

Una analisi preliminare di tipo non-invasivo, per caratterizzare la composizione qualitativa delle polveri, è stata condotta sulla totalità dei filtri campionati nel periodo Giugno 2006-Dicembre 2006 nelle postazioni *TRA* e *PGB* mediante spettroscopia a fluorescenza indotta da raggi-X (XRF). La sorgente di raggi X impiegata nell'analisi è costituita da un anodo in tungsteno mantenuto ad una corrente di 0,05 mA e ad un voltaggio di 38 KV, prodotta dalla EIS S.r.l. nel 2001. Essa è accoppiata ad un rivelatore di raggi X di tipo silicon drift detector (SDD) che opera in dispersione di energia. Il rivelatore è stato posizionato in modo da formare un angolo di 45° rispetto alla direzione del raggio incidente ortogonale al campione. Su ogni filtro sono stati analizzati 4 spot diversi. Questa analisi ha consentito di verificare la sostanziale omogeneità delle polveri depositate sui filtri, condizione necessaria per le successive operazioni, individuando gli elementi più abbondanti (nello specifico S, Fe Ca, Cr, Mn e Zn).

Un certo numero di filtri sono stati quindi suddivisi in quattro parti per essere destinati alle diverse determinazioni analitiche, in modo da poter confrontare direttamente le informazioni ottenibile dalle varie tecniche. Il restante numero di filtri è stato destinato in maniera specifica alle singole tecniche per aumentare la sensibilità al dato analitico.

Per la caratterizzazione della frazione ionica solubile sono state sperimentate varie metodologie di estrazione [4]. Il miglior compromesso fra resa e semplicità di esecuzione è consistito nell'immergere i filtri in acqua ultrapura (18 MΩ) e quindi mantenerli sotto sonicazione per un ora. Una aliquota della soluzione è stata destinata alla analisi in cromatografia ionica (IC) ed alla spettrofotometria UV-VIS. Nel caso della IC è stato usato un cromatografo DIONEX 500, corredato da moduli per la rivelazione sia in conducibilità soppressa che spettrofotometrica. Le analisi di solfati, nitrati e cloruri sono state fatte utilizzando KOH come eluente, a concentrazione fissa e a gradiente, a seconda dei casi. Le analisi UV-VIS sono state condotte con lo spettrometro CARY50 della VARIAN, utilizzando kit e metodiche commerciali (MERCK n. 1.14548.0001 per i solfati e n.1.14764.0001 per i nitrati).

Una frazione residua di soluzione, insieme al filtro, è stata quindi trattata con H₂O₂ (30%, 1mL, Suprapur Merck) ed HNO₃ (70%, 5mL, Suprapur Merck) e quindi digerita in forno a microonde, modello MARS (CEM), con una metodica già collaudata nel nostro laboratorio in passato, che consiste in varie rampe di temperatura della durata complessiva di 1 ora, fino ad una T_{max} di 170°C ed una P_{max} di 300psi. L'efficacia di tale metodica è stata validata con test di recupero su un campione di terreno standard (cat.n. 140-025-111, CP-1, AGROMAT, SCP Science). La soluzione ottenuta è stata quindi analizzata per caratterizzare la componente metallica mediante spettroscopia ad emissione atomica con plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES), utilizzando lo spettrometro ULTIMA 2000 della Jobin-Yvon, con nebulizzatore pneumatico di tipo Meinhard. La

potenza del plasma utilizzata è stata di 1200 W per tutti i metalli rivelati che sono stati in una prima fase Na, K, Ca, Mg, Ba, Fe, Ni, Cd, Zn, Cr, Ir, Mn, e Ti. In seguito il numero dei metalli analizzati è stato ridotto a quelli ritenuti più significativi. In particolare Ir e Cd non hanno mai mostrato concentrazioni misurabili e quindi non verranno discussi in seguito. Per le curve di calibrazione sono state utilizzate opportune soluzioni standard multielementari (1.11355.0100 e 1.09495.0100, CertiPUR, Merck). Ogni 10 campioni analizzati la risposta dello strumento è stata verificata con una soluzione certificata (cat.n.140-025-032, EP-H-1, EnviroMAT).

Per l'osservazione e l'analisi in microscopia elettronica a scansione il particolato è stato estratto dal filtro e depositato su di un filtro in policarbonato (diametro dei pori 0.4 μm). Il procedimento di estrazione è reso necessario dalla impossibilità a trattare le singole particelle direttamente sul filtro in teflon a motivo della struttura fibrosa tridimensionale del filtro e dell'eccessivo addensamento del particolato su di esso a seguito dei tempi di raccolta. La scelta del filtro in policarbonato quale supporto per l'osservazione e l'analisi in microscopia elettronica è legata al fatto che, a differenza del teflon, il policarbonato mostra una superficie liscia e uniforme sulla quale le particelle risaltano in maniera eccellente. Per essere rappresentativo il frammento deve avere area sufficiente a garantire una buona raccolta del campione stesso evitando nel contempo un eccessivo addensamento delle particelle sul nuovo supporto da utilizzare. Il procedimento di estrazione è stato eseguito sul frammento immerso in etanolo sottoponendolo prima ad agitazione per 1 ora e poi ad estrazione mediante ultrasuoni per due ore. L'efficacia del trattamento di estrazione è stata verificata sottoponendo il filtro in teflon ad analisi diffrattometrica e poi all'osservazione al SEM per evidenziare l'eventuale presenza di particolato residuo. Dopo la fase di estrazione il particolato è stato recuperato mediante lavaggio in etanolo e filtrazione sulla membrana in policarbonato. Una volta asciutto il nuovo supporto è stato suddiviso in alcuni frammenti a loro volta incollati su portacampioni in alluminio per essere destinati, previa metallizzazione mediante carbone, all'osservazione e all'analisi in microscopia elettronica a scansione (SEM-EDX).

Le osservazioni e le analisi al SEM-EDX sono state eseguite presso il Centro Universitario di Microscopia Elettronica di Perugia utilizzando un microscopio elettronico Philips XL30 (Philips Electron Optics) in linea con sistema EDAX DX-4I di microanalisi e software di acquisizione ed elaborazione dati GENESIS (EDAX). Il procedimento di lavoro è stato articolato in due fasi distinte, la prima di osservazione e raccolta delle immagini, la seconda di microanalisi e di mappatura della composizione delle singole particelle. I parametri operativi adottati sono stati diversi nei due casi (tensione di accelerazione di 15 kV e di 20 kV; *spot size* di 4 e di 5). I tempi di conteggio per ogni punto analisi variano da 20 a 40 secondi in funzione delle dimensioni dei granuli da analizzare. In entrambi i casi la distanza di lavoro è stata fissata a 10 mm.

4. Andamento della concentrazione delle polveri in atmosfera

L'andamento delle concentrazioni delle polveri nelle due realtà urbane di Terni e Perugia è riportato nelle figure 2-4. In particolare si può notare come il valor medio 2006 del PM_{10} (che in prima approssimazione fornisce l'andamento delle polveri totali) risulta chiaramente più alto a *TRA* ($40 \pm 2 \mu\text{m m}^{-3}$) rispetto a *PGB* ($27 \pm 3 \mu\text{m m}^{-3}$).

Il dato di *TRA* risulta leggermente superiore anche al valor medio registrato nel 2006 nelle altre centraline di Terni, Verga e Carrara ($37.5 \pm 3 \mu\text{m m}^{-3}$). Entrambi i valori di *TRA* e *PGB* risultano inoltre sensibilmente superiori al dato riscontrato nel sito di fondo urbano *PGC* ($20 \pm 2 \mu\text{m m}^{-3}$) valido per il mese di Ottobre 2006. Il valore anomalo misurato a Giugno 2006 a *TRA* è stato correlato con un trasporto di sabbie africane. Evento non riscontrato nella stazione di *PGB* ed in maniera comunque minore anche nelle altre stazioni di Terni. Il trend stagionale delle polveri totali risulta diverso nelle due città con valori sostanzialmente costanti a *PGB* e fortemente accentuati in inverno a *TRA*.

Differentemente dai dati ottenuti per la frazione PM_{10} , l'andamento delle polveri sottili ($PM_{2.5}$) risulta abbastanza simile a *TRA* e *PGB* sia nei valori medi riscontrati nel periodo Mag06-Apr07 ($18.4 \pm 2 \mu\text{m m}^{-3}$ a *PGB* contro $19.6 \pm 3 \mu\text{m m}^{-3}$ a *TRA*) sia negli andamenti stagionali che mostrano in entrambe le città un massimo nel periodo invernale (Fig. 4). Occorre comunque notare la diversa entità del massimo nel periodo Dic-Gen (circa il 30% superiore a *TRA*).

Alcune considerazioni che si possono trarre da questa semplice analisi indicano che, sicuramente, *TRA* non è la migliore stazione di fondo urbano possibile per Terni (ad esempio perché influenzata da fenomeni meteo e perché fornisce valori più alti dei valori medi misurati a Terni). Per contro *PGB* è stata correttamente identificata come stazione da traffico (valori costanti durante l'anno) e *PGC* sembra essere una buona stazione di fondo urbano per Perugia. Si deve comunque sottolineare che le polveri sottili ($PM_{2.5}$) mostrano elevate concentrazioni assolute in entrambe le città (sopra le soglie di attenzione proposte sia da UE che da EPA, che variano tra 10 e $15 \mu\text{g/m}^{-3}$).

5. Analisi Chimica Elementare

5.1 Considerazioni generali

I dati analitici sono discussi in termini sia di *abbondanza in atmosfera* (massa metallo/volume aria) che di *concentrazione relativa* (massa metallo/massa polveri) dei vari metalli nella *frazione fine* ($PM_{2.5}$) per i siti *TRA* e *PGB* e nella *frazione grossolana* ($PM_{10}-PM_{2.5}$) per il solo sito *TRA*. Quando ritenuto utile si è valutato il dato analitico in termini di abbondanza nelle polveri totali, ovvero nella frazione PM_{10} . Questa scelta è dovuta al fatto che mentre per il sito *TRA* sono stati disponibili campionamenti regolari giornalieri di PM_{10} e $PM_{2.5}$, per *PGB* i campioni di PM_{10} a

disposizione sono stati troppo sporadici per valutare la frazione grossolana mentre per *PGC* si è potuto analizzare solo PM_{10} di Ottobre 2006. Per tutti gli elementi sono illustrati i *trend* stagionali e discusse le differenze estate/inverno. Per alcune coppie di metalli sono infine presentate alcune correlazioni fra le concentrazioni giornaliere, per stabilire eventuali dinamiche comuni di emissione in atmosfera.

I valori medi annui di abbondanza dei vari metalli misurati nelle varie postazioni sono riportati per le due frazioni dimensionali nelle Tabelle 2-5 ed in forma grafica nelle figure 4 e 5. I fattori di arricchimento per i vari elementi sono mostrati in figura 6. Una prima analisi degli andamenti stagionali è riportata nelle figure 7-9. Si può notare come Ca, Al, K, Mg rimangano abbastanza costanti mentre tutti i metalli pesanti (incluso il Fe) aumentano di inverno a *TRA*.

5.2 Elementi crostali

Nell'ambito degli elementi ad affinità crostale, gli alcali mostrano un comportamento differenziato nell'ambito della frazione fine e di quella grossolana.

Il K, pur con diversi margini di variabilità, mostra tenori equivalenti nei due siti tanto nella frazione fine quanto in quella grossolana. Diversamente dal K, il Ca rivela tenori equivalenti nella frazione grossolana mentre risulta arricchito nella frazione fine del sito *PGB*. Il Na segue il Ca nel suo arricchimento nella frazione fine di *PGB* mentre si associa ad Al nel rimarchevole arricchimento nella frazione grossolana del sito *TRA*. Il Mg, infine, risulta in un caso ($PM_{2.5}$) più abbondante a Terni e nell'altro ($PM_{10-2.5}$) più abbondante a Perugia. In ogni caso i valori dei fattori di arricchimento sono prossimi a quelli crostali per Ca e K, mentre risultano significativamente inferiori per Na e Mg (Fig. 6).

Tutte queste osservazioni pongono l'accento sulla possibilità che tali elementi vadano a costituire fasi distinte a loro volta diversamente rappresentate in termini quantitativi nelle due frazioni granulometriche investigate.

5.3 Alluminio

L'abbondanza in atmosfera di alluminio misurata nella frazione fine del particolato è abbastanza simile a *Terni e Perugia*. Il rapporto tra i valori medi annui (*TRA / PGB*) è leggermente inferiore ad 1 ed il trend stagionale è analogo con valori più alti nella stagione invernale (Fig.10) in entrambi i siti. In figura 11 sono riportati i risultati relativi alla frazione di PM_{10} : le concentrazioni medie mensili misurate a *TRA* e *PGB* in estate e in autunno si mantengono al di sopra del valore di fondo di *PGC* del mese di Ottobre, raggiungendo, invece, valori corrispondenti alla soglia di fondo nei mesi successivi. Dalla figura 12 emerge una prevalenza della concentrazione relativa di alluminio nella frazione fine nel sito *TRA* nei mesi autunnali e primaverili, mentre nei mesi estivi ed invernali

la situazione si inverte a favore del sito *PGB*. Nel sito *TRA* l'alluminio risulta distribuito in misura preponderante nella frazione fine: il rapporto tra i valori medi annui delle concentrazioni relative di alluminio nella frazione fine e grossolana è di circa 2 a 1 (Tab.5, Fig.12).

Dai diagrammi di concentrazione media *PGB* vs *TRA* (Figg. 7 e 8) emerge che i valori medi delle concentrazioni di alluminio, sia nella campagna estiva che in quella invernale, sono più elevati nel sito *PGB*. La concentrazione media relativa al mese di Ottobre registrata a *TRA* prevale rispetto a quella riscontrata nel sito di fondo urbano *PGC* (Fig.9).

5.4 Metalli pesanti

Cromo

Il rapporto tra i valori medi annui della concentrazione di cromo nella frazione fine, misurato nelle due postazioni urbane *TRA* e *PGB* è pari a 4 (Fig.13). Questo metallo risulta quindi sensibilmente più abbondante a Terni. In figura 14 sono riportati i risultati relativi alla frazione di PM_{10} : le concentrazioni medie mensili misurate a *TRA* si mantengono costantemente al di sopra del valore di fondo di *PGC* del mese di Ottobre, raggiungendo valori di picco nei mesi invernali. I valori registrati a *PGB* oscillano intorno al valore di fondo con massimi nei mesi estivi. I risultati riportati in figura 15 evidenziano come la percentuale di cromo nella frazione fine sia nettamente più elevata nel sito *TRA* rispetto al sito *PGB*: inoltre, l'andamento della concentrazione relativa a *TRA* segue un tipico trend stagionale con valori minimi estivi e massimi invernali. Nel sito *TRA* il cromo, mediamente, è distribuito quasi in uguale misura nelle frazioni fine e grossolana con leggera prevalenza della frazione fine (Tab.5, Fig.15). I valori medi delle concentrazioni di cromo, sia nel $PM_{2,5}$ che nel PM_{10} , sono nettamente più elevati nella stagione invernale nel sito *TRA* e, al contrario, risultano maggiori nella stagione estiva nel sito *PGB* (Fig.7). I diagrammi di concentrazione media *PGB* vs *TRA*, riportati nelle figure 7 e 8, confermano una maggior concentrazione di cromo, sia nella campagna estiva che in quella invernale, nel sito *TRA*. Il diagramma di correlazione delle concentrazioni elementari di ferro - cromo relativo alla frazione di PM_{10} , nel sito *TRA* (Fig.9) stabilisce uno stretto rapporto tra le concentrazioni in atmosfera di questi elementi.

Ferro

I valori medi rilevati sono di un ordine di grandezza maggiori rispetto a quelli degli altri metalli pesanti analizzati. Il rapporto tra i valori medi annui della concentrazione di ferro nella frazione fine, nelle due postazioni urbane *TRA* e *PGB* è di 3:2 (Fig. 16). Per quanto riguarda la distribuzione del ferro nel PM_{10} (Fig.17), nella postazione *PGB*, le concentrazioni pervenute si mantengono costantemente al di sopra del valore di fondo di *PGC* secondo un rapporto 2:1; nel sito *TRA*, i valori

medi mensili tendono a superare in modo netto la soglia, relativa al mese di Ottobre, di *PGC* a partire dai mesi invernali, mantenendosi, invece, attorno al valore di fondo nei mesi precedenti. I risultati visibili in figura 16 evidenziano che la concentrazione relativa di ferro nella frazione fine è più abbondante nel sito *TRA* rispetto al sito *PGB*: tuttavia, gli andamenti relativi ai due siti non seguono un tipico trend stagionale. Nel sito *TRA* il ferro, mediamente, è distribuito in misura preponderante nella frazione grossolana: il rapporto tra i valori medi annui delle concentrazioni relative di ferro nella frazione grossolana e fine è di 2:1 (Tab.5, Fig.18). I valori medi delle concentrazioni di ferro, sia nel $PM_{2,5}$ che nel PM_{10} , sono nettamente più elevati nella stagione invernale nel sito *TRA* e, viceversa, risultano maggiori nella stagione estiva nel sito *PGB*. I diagrammi di concentrazione media *PGB* vs *TRA*, riportati nelle figure 7 e 8, evidenziano una concentrazione di ferro nella campagna estiva circa uguale nei siti *TRA* e *PGB*; nella campagna invernale, invece, la concentrazione tende a crescere nel sito *TRA*. Dal diagramma di concentrazione media *PGC* vs *TRA* emerge che la concentrazione media relativa al mese di Ottobre registrata a *TRA* è confrontabile a quella riscontrata a *PGC* (Fig.9).

Manganese

I valori rilevati in Umbria risultano di un ordine di grandezza inferiori rispetto al valore guida proposto dalla WHO (Fig.19). Il rapporto tra i valori medi annui della concentrazione di manganese nella frazione fine, nelle due postazioni urbane *TRA* e *PGB* è circa 2:1 (Fig.20). In figura 21 sono riportati i risultati relativi alla frazione di PM_{10} : le concentrazioni medie mensili misurate a *TRA* si mantengono costantemente al di sopra del valore di fondo di *PGC* del mese di Ottobre, raggiungendo valori di picco nei mesi invernali. Anche i valori registrati a *PGB* superano il valore di fondo con massimi nei mesi estivi. La prevalenza di manganese nel sito *TRA* rispetto ai valori di fondo di *PGC* è apprezzabile anche in figura 8.

I risultati mostrati in figura 22 evidenziano che la percentuale di manganese nella frazione fine è nettamente più abbondante nel sito *TRA* rispetto al sito *PGB*: inoltre, osservando le due distribuzioni è possibile notare che l'andamento delle concentrazioni relative mensili a *TRA* presenta valori massimi invernali, mentre a *PGB* i valori massimi sono relativi ai mesi estivi. Nel sito *TRA* il manganese, mediamente, è distribuito quasi in uguale misura nelle frazioni fine e grossolana con leggera prevalenza della frazione grossolana (Tab.5, Fig.22). I valori medi delle concentrazioni di manganese, sia nel $PM_{2,5}$ che nel PM_{10} , sono nettamente più elevati nella stagione invernale nel sito *TRA* e, al contrario, risultano maggiori nella stagione estiva nel sito *PGB*. I diagrammi di concentrazione media *PGB* vs *TRA*, riportati nelle figure 7-8, evidenziano una concentrazione di manganese nella campagna estiva all'incirca uguale nei siti *TRA* e *PGB*; nella campagna invernale, invece, la concentrazione tende a prevalere nel sito *TRA*.

Nickel

La concentrazione media annua rilevata nel sito urbano *TRA* è leggermente superiore al limite proposto dalla direttiva Europea (Fig.24). Il rapporto tra i valori medi annui della concentrazione di nickel nella frazione fine, nelle due postazioni urbane *TRA* e *PGB* è di 3:2 (Fig.23). I risultati riportati in figura evidenziano che la concentrazione percentuale media mensile di Ni nella frazione fine è generalmente più abbondante nel sito *TRA* rispetto al sito *PGB*, eccetto che nei mesi invernali in cui si osserva una leggera prevalenza nel sito *PGB*. Dal punto di vista dimensionale i risultati prodotti da questo studio mostrano che il nichel risulta principalmente distribuito nella frazione fine, nel sito *TRA*: il rapporto tra i valori medi annui delle concentrazioni relative di nickel nella frazione fine e grossolana è di 2:1 (Tab.5, Fig. 25). I valori medi delle concentrazioni di nichel registrati a *TRA* nella frazione di $PM_{2,5}$ sono circa uguali nella stagione invernale e in quella estiva; nel PM_{10} , invece, i valori medi invernali sono prevalenti. Al contrario, nel sito *PGB*, nella stagione estiva si registrano concentrazioni medie maggiori sia nel $PM_{2,5}$ che nel PM_{10} . I diagrammi di concentrazione media *PGB* vs *TRA*, evidenziano una concentrazione di nickel, sia nella campagna estiva che in quella invernale, leggermente prevalente nel sito *TRA*. Dal diagramma di concentrazione media *PGC* vs *TRA* emerge che la concentrazione media relativa al mese di Ottobre registrata a *TRA* prevale rispetto a quella riscontrata a *PGC*.

Piombo

I valori medi rilevati risultano di circa un ordine di grandezza inferiori rispetto al valore guida proposto dalla WHO (Fig.26). Il rapporto tra i valori medi annui della concentrazione di piombo nella frazione fine, nelle due postazioni urbane *TRA* e *PGB* è di 2:1 (Fig.27). In figura 28 sono riportati i risultati relativi alla frazione di PM_{10} : le concentrazioni medie mensili misurate a *TRA* si mantengono costantemente al di sopra del valore di fondo di *PGC* del mese di Ottobre (eccetto il mese di Agosto), raggiungendo valori di picco nei mesi invernali. I valori registrati a *PGB* superano il valore di fondo specialmente nei mesi estivi. La prevalenza di piombo nel sito *TRA* rispetto ai valori di fondo di *PGC* è visibile anche in figura 8. I risultati ottenuti in questo studio evidenziano che la percentuale di piombo nella frazione fine è nettamente più abbondante nel sito *TRA* nei mesi invernali; nei mesi estivi, invece, le concentrazioni relative sono maggiori a *PGB*. Nel sito *TRA*, il piombo risulta principalmente distribuito nella frazione fine: il rapporto tra i valori medi annui delle concentrazioni relative di piombo nella frazione fine e grossolana è di 3:2 (Tab.5). I valori medi delle concentrazioni di piombo, sia nel $PM_{2,5}$ che nel PM_{10} , sono nettamente più elevati nella stagione invernale nel sito *TRA* e, viceversa, risultano maggiori nella stagione estiva nel sito *PGB*.

Zinco

Il rapporto tra i valori medi annui della concentrazione di zinco nella frazione fine, nelle due postazioni urbane *TRA* e *PGB* è di circa 8:1 (Fig.30). I risultati ottenuti evidenziano che la percentuale di zinco nella frazione fine è quasi totalmente assente nel sito *PGB*: nel sito *TRA*, invece, la distribuzione media mensile presenta valori piuttosto costanti. Ciò consente di dedurre che le concentrazioni rilevate non dipendono fortemente dal periodo stagionale in cui sono state determinate. Nel sito *TRA* lo zinco, mediamente, è distribuito quasi in uguale misura nelle frazioni fine e grossolana con leggera prevalenza della frazione fine. I diagrammi di concentrazione media *PGB vs TRA*, evidenziano una concentrazione di zinco, sia nella campagna estiva che in quella invernale, nettamente prevalente nel sito *TRA*. Dal diagramma di concentrazione media *PGC vs TRA* emerge che la concentrazione media relativa al mese di Ottobre registrata a *TRA* prevale rispetto a quella riscontrata a *PGC* (Fig.8).

5.5 Correlazioni fra le concentrazioni giornaliere di alcuni elementi di interesse

I diagrammi di correlazione delle concentrazioni elementari Fe - Cr e Fe - Mn, misurati sui singoli campioni, relativi alla frazione di PM₁₀, nel sito *TRA* (Figg.32 e.33), evidenziano una marcata linearità e suggerendo una relazione tra le concentrazioni in atmosfera e quindi anche tra le sorgenti emmissive, di Fe, Cr e Mn. Simili correlazioni sono presenti anche per la frazione fine. Occorre notare che il grado di linearità in simili correlazioni si abbassa notevolmente nel caso del sito *PGB* anche se il dato è meno significativo statisticamente a causa del limitato numero di campioni analizzati.

5.6 Frazione ionica solubile

Nel corso del progetto alcuni filtri selezionati sono stati dedicati alla determinazione della frazione ionica solubile. In particolare sono state valutate le abbondanze relative di solfati, nitrati e cloruri nelle due classi dimensionali fine e grossolana per i siti di campionamento *TRA* e *PGB*. A causa delle modalità di estrazione (sonicazione in acqua pura) occorre ricordare che le abbondanze determinate costituiscono un limite inferiore alla concentrazione di tali specie nelle polveri.

Brevemente, i nitrati mostrano concentrazioni maggiori nella frazione grossolana in entrambi i siti urbani. Il rapporto tra i valori medi annui della concentrazione nelle due postazioni urbane *TRA* e *PGB* è pari a 3:1. I solfati, invece, presentano concentrazioni pressoché coincidenti nei due siti per quanto riguarda la frazione fine. Nella frazione grossolana il valore medio annuo è nettamente superiore nel sito *TRA* e praticamente coincidente con quanto presente nella frazione fine.

Il confronto relativo ai cloruri tra i due siti è più difficile a causa della scarsità di dati per il sito *PGB*. Tuttavia, è evidente, nel sito *TRA*, che la concentrazioni di cloruri nella frazione grossolana è nettamente più bassa rispetto a quella di nitrati e solfati di quasi un ordine di grandezza.

Le analisi effettuate in questa fase del progetto suggeriscono, per il proseguo del lavoro, una campagna di analisi della frazione ionica più dettagliata al fine di ricostruire gli andamenti mensili delle concentrazioni delle specie ioniche investigate, nelle frazioni fine e grossolana di particolato. Inoltre, risulterà sicuramente interessante estendere le analisi ad altre specie ioniche, finora trascurate, come l'ammonio.

6. Analisi di immagine e analisi frattale

Le immagini raccolte (ingrandimento 5000x, risoluzione 4096x3200 pixel) sono state sottoposte ad un procedimento standardizzato di elaborazione mediante operazioni di filtraggio per migliorare la qualità dell'immagine (*contrast enhancement, remove noise*) seguito dall'applicazione di algoritmi puntuali di soglia (*threshold*) per ottenere la binarizzazione dell'immagine. Tale fase preliminare di elaborazione è stata eseguita mediante il programma Corel Photo-Paint 11. Le immagini binarie così ottenute sono state analizzate mediante il programma di analisi di immagine Image Tool 3.0 (<http://ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html>) e mediante il programma di analisi frattale MorphoUt 1.0 [5]. Il primo consente di misurare una serie di parametri morfometrici degli oggetti (tra cui area, perimetro, lunghezza e angolo di inclinazione degli assi, elongazione, arrotondamento, diametro di Feret; Tab. 1), il secondo consente di ricavare la dimensione frattale degli oggetti, ossia il parametro che ne individua la complessità morfologica [6]. Al termine di questo procedimento tutte le particelle identificate in una immagine risultano caratterizzate mediante un corredo di dati quantitativi che le descrive dal punto di vista sia morfologico che morfometrico. La precisione analitica è intorno al 5% sia per l'analisi di immagine che per l'analisi frattale. Una stima del numero di granuli da misurare per ottenere una descrizione attendibile della distribuzione morfometrica di un campione di particolato è stata ottenuta dal calcolo del parametro morfometrico statistico *sorting* definito come:

$$\sigma_{\varphi} = \frac{P_{84} - P_{16}}{2} \quad (1)$$

dove P_{84} e P_{16} sono i percentili corrispondenti alla frequenza di 84% e 16%. Il *sorting* è stato calcolato per un numero progressivamente crescente di granuli e la curva dei valori del *sorting* risultante è stata approssimata mediante una funzione gaussiana. In pratica è stato osservato che la funzione relativa al PM_{10} si stabilizza per un numero di granuli pari a circa 700 mentre la funzione relativa al $PM_{2.5}$ si assesta sul valore minimo per un numero di granuli di circa 300. Pertanto per

ottenere misure statisticamente significative della popolazione dei granuli appartenenti al PM_{10} e al $PM_{2.5}$ occorre misurare almeno 1000 granuli di cui due terzi appartenenti al PM_{10} e un terzo appartenente al $PM_{2.5}$. E' chiaro tuttavia che i dati vanno in ogni caso riferiti alla massa e alla densità di granuli di ogni singolo campione.

7. Osservazioni in microscopia elettronica a scansione e microanalisi EDS

Le indagini in microscopia elettronica hanno riguardato una selezione di 20 campioni provenienti dalla stazione di Via Cesi e da quella di Fontivegge-Piazza del Bacio, relativi al periodo giugno 2006-febbraio 2007 (Tab. 1). Di tali campioni 18 provengono da Terni e sono stati raccolti sia su filtri in teflon (16 campioni) che su filtri in policarbonato (2 campioni), mentre solo 2 campioni provengono da Perugia. Tale sproporzione è dovuta in primo luogo al numero effettivamente diverso di campioni disponibili nei due siti, e inoltre alla assenza per i due siti di campioni relativi allo stesso identico intervallo di campionamento. C'è comunque da rilevare che per la postazione di Fontivegge sono già disponibili dati morfometrici e composizionali ottenuti nel corso di campagne di misura effettuate in passato [7].

7.1 Dati morfometrici

La distribuzione dimensionale del particolato risulta sostanzialmente unimodale con massimi di frequenza che, a Fontivegge, sono compresi tra 0.25 e 0.49 μm nel PM_{10} , e compresi tra 0.20 e 0.25 μm nel $PM_{2.5}$ (Fig. 31). I risultati del trattamento su base statistica del set completo di dati morfometrici riferiti alla stessa coppia di campioni di figura 34 sono visualizzati in Tabella 7. Osservando i valori dei *loadings* (β_i) delle singole variabili si deduce che l'area (e quindi il diametro di Feret), il perimetro e l'elongazione sono le variabili maggiormente selettive mentre l'arrotondamento, la compattezza e la dimensione frattale sono le variabili in assoluto meno discriminanti. In ogni caso e come evidenziato nel diagramma ternario di figura 35 i granuli mostrano una sequenza continua di valori dimensionali senza dar luogo a raggruppamenti chiaramente individuabili.

In figura 36 sono riportate le curve di distribuzione del diametro equivalente dei granuli nell'ambito di campioni di PM_{10} su teflon rappresentativi di diverse situazioni stagionali nei siti di monitoraggio urbano di Perugia e Terni. Nei grafici il diametro equivalente dei granuli viene efficacemente rappresentato dal diametro di Feret: in cui A è l'area delle particelle. I grafici evidenziano differenze sostanziali tra i campioni provenienti da Perugia e quelli prelevati a Terni. Infatti mentre a Perugia si registra la presenza rimarchevole della frazione medio-fine con massimi di frequenza compresi tra 0.20 e 0.49 μm , viceversa a Terni si rileva la prevalenza della frazione

medio-grossolana con massimi di frequenza compresi tra 0.92 e 2.18 μm . Inoltre i valori stagionali dei massimi di frequenza nei due siti urbani mostrano andamenti diametralmente opposti passando dalla stagione estiva a quella invernale facendo registrare un raddoppio dei valori a Perugia e un dimezzamento a Terni.

I campioni di Terni prelevati su policarbonato, pur mantenendo dimensioni granulometriche superiori rispetto a quelli di Perugia, mostrano tuttavia dimensioni medie decisamente inferiori rispetto a quelle di campioni dello stesso periodo e dello stesso luogo prelevati sui filtri in teflon (Fig. 37A). Il grafico della distribuzione dimensionale rivela inoltre la presenza di piccoli massimi relativi corrispondenti alle dimensioni di circa 1 μm sia nel campione di Terni che, assai meno pronunciato, in quello di Perugia (Fig. 37B). Questo fatto, chiaramente evidenziato dalle caratteristiche di apparenza dei campioni (Fig. 38), dipende senz'altro dalla diversa (e al momento inspiegabile) efficienza del procedimento di estrazione nei campioni di Terni e di Perugia. Più in generale, ciò pone l'accento sulla effettiva criticità del trattamento di estrazione reso necessario per l'analisi delle particelle e, quindi, sull'esigenza di prelevare campioni direttamente sul filtro di analisi allorquando si vogliono eseguire indagini morfometriche accurate. A riprova di ciò l'esame morfometrico del campione su policarbonato ha evidenziato parametri dimensionali più simili a quelli ricavati utilizzando il contatore di particelle (Fig. 39).

Il confronto tra i dati morfometrici dei campioni di PM10 di Terni e di Perugia ha evidenziato significative differenze nel diametro di Feret e nel perimetro a indicare dimensioni mediamente superiori ed un maggior grado di complessità morfologica nei primi (Fig. 40). La tabella allegata alla figura evidenzia inoltre la sostanziale uguaglianza dei valori degli altri parametri morfologici nei due siti confermandone quindi il carattere scarsamente discriminativo già evidenziato dall'analisi statistica.

7.2 Chimica delle fasi

La perdita durante il procedimento di estrazione di una cospicua componente granulometrica di dimensioni fini e ultrafini ha posto il problema della rappresentatività dei campioni estratti non solo sul piano morfologico, ma, ovviamente, anche su quello compositivo. Per stabilire, o almeno stimare, l'entità di tale perdita e quindi stabilire l'effettiva rappresentatività del campione ottenuto mediante estrazione è stata fatta una serie di osservazioni sia in modalità SE (rivelazione del segnale degli elettroni secondari) che in modalità BSE (rivelazione del segnale degli elettroni retrodiffusi). Il segnale BSE, infatti, è condizionato dalla densità elettronica del campione e pertanto risulta modulato in funzione del suo numero atomico medio. L'osservazione del segnale in elettroni retrodiffusi può pertanto fornire informazioni non tanto e non solo sulla topografia dei granuli quanto sulla loro composizione in termini di elementi più o meno "pesanti" (cioè a numero atomico

più o meno elevato).

L'osservazione dei campioni in elettroni secondari e retrodiffusi ha posto chiaramente in evidenza la presenza preponderante nella frazione fine e ultrafine di particelle caratterizzate da un chiaro segnale in elettroni secondari ma prive di segnale retrodiffuso. Le stesse particelle sono inoltre caratterizzate da uno spettro EDX praticamente privo di righe (Fig. 41). In base a queste osservazioni possiamo affermare che si tratta di particelle ultraleggere. Le caratteristiche dello strumento SEM utilizzato e inoltre la metallizzazione al carbonio propedeutica all'osservazione non consentono di stabilire con certezza la natura di queste particelle, tuttavia si presume che essa sia carboniosa. Alla luce di queste considerazioni possiamo quindi concludere che il procedimento di estrazione, per quanto altamente selettivo in termini morfometrici, non apporta sostanziali modificazioni a livello della composizione del particolato analizzato dal momento che il procedimento di estrazione in etanolo a permesso di recuperare efficacemente la componente minerale, l'unica effettivamente analizzabile al SEM, e non quella organica.

In base ai risultati dell'analisi chimica semiquantitativa al SEM-EDX sono state individuate le seguenti categorie di fasi (Fig. 42):

1. silicati: quarzo, feldspati, smectiti (Fig. 43A);
2. carbonati: calcite, dolomite e witherite;
3. solfati: gesso (Fig. 43C), solfati alcalini (di Na e K) e barite (Fig. 43D);
4. particolato metallico: ossidi di Fe, Ti, Cr, Ni, Mn, Zn (Fig. 43E);
5. particolato carbonioso: particelle costituite quasi esclusivamente da C con tracce di solfati e di metalli (Fig. 43F).
6. altre fasi: fibre artificiali vetrose (Fig. 43B), cloruri, ossido di bario.

In considerazione dei problemi incontrati nel corso dell'estrazione dalla membrana le particelle carboniose non sono state considerate nel computo della abbondanza percentuale nei campioni, pertanto non sono state riportate nel grafico di figura 42.

In termini generali, i carbonati risultano assai più abbondanti a Perugia mentre le particelle metalliche sono molto più presenti a Terni. Alcune fasi quali feldspati, dolomite, witherite, barite, fibre artificiali vetrose, cloruri e ossido di bario sono state individuate solo a Terni dove, quindi, la composizione del particolato risulta molto più varia. Inoltre mentre a Terni (campioni *TRA*) si ha una presenza assai significativa di fasi metalliche a Cr, Mn, Ni e Zn, a Perugia si trovano fasi esclusivamente a Cu o Zn (campioni *PGB*). Infine, nel sito *PGB* i solfati alcalini risultano decisamente più abbondanti che nel sito *TRA*. La composizione delle smectiti è, invece, sostanzialmente la stessa a Terni e a Perugia.

Un elemento che accomuna i campioni di Terni a quelli di Perugia è la mancanza di precise

correlazioni tra dimensioni e composizione delle fasi, vale a dire che le fasi individuate non mostrano particolari condizioni di affinità nei riguardi delle classi morfometriche esaminate (Fig. 44). Tuttavia è stato rilevato che le smectiti e i solfati si collocano nell'intervallo granulometrico 0.5-2.5 μm , e che i solfati possono dar luogo (specie a Terni) ad aggregati di dimensioni decisamente superiori (Fig. 43C). I minerali di Ba hanno, in genere, dimensioni piuttosto grandi: i granuli di barite hanno dimensioni comprese tra 2 e 5 μm , il BaO ha dimensioni comprese tra 5 e 10 μm , e solo la witherite ha dimensioni di 1-2 μm . Le particelle metalliche, pur nella loro composizione variabile, hanno dimensioni comprese nel range 0.2-1.5 μm (Fig. 45), mentre le fibre artificiali vetrose sono caratterizzate da un diametro minore di 3 μm e da un rapporto di elongazione superiore a 3. Queste osservazioni confermano e in parte spiegano i dati di composizione del campione in massa ricavati dall'analisi chimica, in particolare giustificano le anomalie positive di Ca e Na riscontrate nel PM_{2.5} del sito *PGB* con la maggiore abbondanza di calcite e solfati alcalini effettivamente evidenziata all'analisi al SEM-EDX. Trova inoltre spiegazione nella presenza di feldspati alcalini l'anomalia positiva di Na e Al individuata nella frazione grossolana del sito *TRA*.

7.3 Particelle metalliche e fibre artificiali vetrose

Queste due tipologie di particelle hanno destato particolare interesse nella ricerca svolta per le problematiche di igiene ambientale e industriale ad esse legate (*e.g.* [8-11]).

L'esame morfometrico delle particelle metalliche ha evidenziato una buona correlazione tra dimensioni (rappresentate dal diametro di Feret) e grado di complessità morfologica (rappresentata dal rapporto Perimetro/Area), tale che al diminuire del diametro aumenta di molto il grado di complessità delle particelle stesse (Fig. 46). Questo fatto, unitamente alle dimensioni effettivamente ridotte delle particelle riflette il crescente sviluppo della superficie specifica nel materiale via via più fine con importanti conseguenze in termini di reattività superficiale.

Si è già detto che la composizione del particolato metallico è, a Terni, molto più variabile e complessa che a Perugia in quanto caratterizzata dalla presenza di Fe, Cr, Ni, Mn e Zn. Al fine di ricavare informazioni sulla natura mineralogica di tali particelle, e assumendo che si trattasse di spinelli (ossidi caratterizzati dalla formula generale AB_2O_4), è stata calcolata la formula chimica corrispondente a partire dai dati in ossidi delle singole particelle. I risultati, evidenziati nel grafico di figura 47, hanno confermato l'appartenenza a spinelli di tipo diretto costituiti da una soluzione solida di sei componenti mineralogici principali.

I caratteri morfochimici salienti delle fibre artificiali vetrose sono riportati in Tabella 8. Da notare le dimensioni e il rapporto di elongazione (L/\emptyset) che ne individuano il carattere di inalabilità e che permettono di classificarle tra le fibre per scopi speciali [12]. Dal punto di vista chimico le particelle mostrano alti tenori di silice e risultano totalmente prive di Fe. Un elemento

particolarmente interessante è, poi, la presenza di tenori apprezzabili di Ba e Zn al loro interno. Il tenore in ossidi di metalli alcalini e alcalino-terrosi è, mediamente e anche se di poco, superiore al 18% in peso e pertanto le particelle vengono classificate come lane minerali [13].

7.4 Origine del particolato

Per quanto riguarda l'origine del particolato, il quarzo, i silicati e la calcite sono di origine naturale cioè derivano dal disfacimento dei suoli, mentre il particolato carbonioso, gli ossidi metallici, i solfati alcalini e i solfati metallici sono di origine antropica e derivano dalle emissioni industriali e/o dalle emissioni dei gas di scarico degli autoveicoli [14]. A Terni, in particolare, le particelle metalliche sono chiaramente legate all'attività della locale industria siderurgica. Il gesso deriva dalla interazione tra le particelle di calcite e i composti dello zolfo di origine antropica originatisi a seguito dei processi di combustione.

Il bario è un metallo pesante la cui presenza in atmosfera è legata tradizionalmente a processi industriali legati all'estrazione, al raffinamento e alla produzione di bario e di prodotti chimici a base di bario [15]. La presenza nel particolato atmosferico ternano di bario sotto forma di carbonati (witherite) e solfati (barite) testimonia pertanto l'esistenza in zona di attività industriali in cui solfati e carbonati rappresentano i prodotti di recupero e/o di abbattimento delle emissioni industriali.

Le fibre artificiali vetrose vengono prodotte in ambito industriale e trovano molteplici utilizzi nel campo dell'isolamento termo-acustico e come materiali di rinforzo nei prodotti plastici e nell'industria tessile [16]. Come coibentanti sono principalmente utilizzate nella produzione di componenti di impianti siderurgici e di forni per ceramica. La presenza di fibre di questo genere nell'atmosfera ternana può essere posta in relazione con l'attività industriale degli impianti siderurgici della zona, oppure con l'utilizzo di prodotti di rinforzo nell'edilizia civile, nel qual caso testimonierebbe la bassa qualità del prodotto impiegato.

8. Conclusioni

Di seguito sono riportate una serie di considerazioni dedotte dall'analisi in parallelo dei risultati sperimentali ottenuti dall'analisi chimica e da quella morfochimica integrati con i dati dell'inventario regionale delle emissioni nonché da informazioni sulle condizioni climatiche nell'anno di studio del progetto.

Il sito di fondo *PGC* fa registrare concentrazioni medie mensili (nel PM_{10}) dei metalli di interesse igienico-sanitario, Cr, Fe, Mn, Pb e Zn, pressochè trascurabili, e ciò suggerisce la scarsa rilevanza di sorgenti naturali dei suddetti elementi, quantomeno per la frazione grossolana delle polveri. Tale informazione è importante ma preliminare e limitata nel presente studio al mese di Ottobre 2006; quindi va confermata ed estesa anche alla frazione fine delle polveri ($PM_{2,5}$). Si ritiene inoltre necessario individuare e caratterizzare un sito di fondo regionale che permetta di definire le caratteristiche del particolato atmosferico "naturale" presente in Umbria. Solo in possesso di tale dato si potrà valutare con serietà l'impatto antropogenico.

Nei due siti urbani di Terni e Perugia i valori medi annui della concentrazione dei metalli sopra citati, quali Cr, Fe, Mn, Pb e Ni, sono risultati chiaramente superiori ai valori di fondo. In particolare, nella frazione fine di particolato ($PM_{2,5}$) i metalli pesanti sono risultati più abbondanti, sia in atmosfera che in percentuale in peso, nel sito *TRA* rispetto a *PGB*, con differenze massime nel caso dello Zn per il quale si è raggiunto un rapporto tra le concentrazioni medie annuali di circa 8:1. Di contro valori di concentrazione media piuttosto simili nei due siti sono stati registrati per quanto riguarda Al e gli altri elementi cristallini, per il quale, evidentemente, la componente naturale è prevalente rispetto a quella antropica. Le concentrazioni assolute dei metalli analizzati, nel sito *TRA*, sono risultate maggiori nel periodo invernale: ciò è legato presumibilmente al maggior impiego dell'autovettura privata associato all'utilizzo degli impianti domestici di riscaldamento e alle condizioni climatiche che determinano situazioni di ristagno dell'aria urbana.

Le sostanziali differenze di carattere morfochimico riscontrate tra Perugia e Terni delineano due diversi contesti emissivi nelle due realtà urbane, e precisamente un quadro influenzato in maniera preponderante dal traffico veicolare nel caso di Perugia, e un quadro caratterizzato in ugual misura dalle sorgenti tipicamente urbane e dalle emissioni industriali legate all'attività siderurgica nel caso di Terni. In questo secondo caso la presenza piuttosto significativa nell'atmosfera urbana di particelle di natura metallica e di particelle a carattere fibroso desta particolare interesse per questioni di igiene ambientale che richiederebbero ulteriori studi di dettaglio per essere chiarite. Queste osservazioni preliminari, supportate dai risultati delle analisi chimiche sul campione totale e suffragate dall'esame di nuovi campioni da prelevare in prossimità delle principali fonti emissive di origine antropica, permetteranno di individuare le fonti e prevedere la diffusione degli aerosol nel territorio. Inoltre, dalla conoscenza della composizione del particolato atmosferico su scala

temporale potrà derivare la possibilità di utilizzare queste misurazioni per valutare l'efficacia di eventuali strategie di abbattimento delle emissioni.

9. Prospettive

La strategia di analisi integrata chimico-morfologica si è rivelata fondamentale per una comprensione significativa dei dati ottenuti, ed ha consentito di discernere chiaramente due scenari di inquinamento diversi a Terni e Perugia. Si ritiene importante poter valutare meglio la dipendenza della composizione elementare dalla morfologia con campagne di campionamento mirate alla raccolta di più frazioni dimensionali (impattatori multistadio) e contemporaneamente poter correlare il dato con le distribuzioni dimensionali di particelle fini ed ultrafini, che presumibilmente vengono emesse come particelle primarie dalle fonti. Il quadro compositivo delle polveri va inoltre completato con una più esaustiva analisi della frazione ionica solubile, che includa fra gli altri lo ione ammonio. In futuro sarà infine interessante estendere la caratterizzazione alla frazione organica del particolato, ad oggi non considerata nel presente studio.

Bibliografia

- [1] J.H. Seinfeld e S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, J.Wiley & Sons, NY (1998).
- [2] *Aerosol Measurements*, P.A. Baron e K. Willeke Eds., 2nd Edition, Wiley Interscience, (2001).
- [3] W. Dockery e C.A. Pope, *Ann. Rev. Public Health*, 15, 107 (1994).
- [4] M. Derrick and J. Moyers, *Anal. Lett.*, 14, 1637 (1981).
- [5] D. Perugini, *Comp. Geosci.*, 28, 73-79 (2002).
- [6] B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*, W.H. Freeman, NY (1982).
- [7] B. Moroni, L. Pitzurra, M. Areni, N. Barbagianni, E. Peirone, M. Pompei, G. Marchetti e G. Poli, *Atti VI Congresso Nazionale CIRIAF*, 379-384.
- [8] K. Oravijärvi, K.L. Timonen, T. Wiikinkoski, A.R. Ruuskanen, K. Heinänen e J. Ruuskanen, *Atmos. Environ.*, 37, 1013-1022 .
- [9] M.L. Sammut, Y. Noack e J. Rose, *J. Geo. Exp.*, 88, 239-242 (2006).
- [10] World Health Organization, *Man-made mineral fibres. Environmental Health Criteria*, no 77, Geneva (1988).
- [11] D.H. Warheit, *Fiber toxicology.*, Academic Press, NY (1993).
- [12] World Health Organization, *Reference methods for measuring airborne Man-Made Mineral Fibres*. Environmental Health Report No. 4, Copenhagen (1985).
- [13] Direttiva 97/69/CE della Commissione del 05.12.97 recante 23° adeguamento al progresso tecnico della direttiva 67/548/CE. G.U. U.E. L343 del 13.12.97.
- [14] T. Moreno, W. Gibbons, T. Jones e R. Richards, *Atmos. Environ.*, 37, 4265-4276 (2003).
- [15] A.A. Francis e C.S. Forsyth., *Toxicity summary for barium*, U.S. Dept. of Energy, Contr. DE-AC05-84OR21400, Oak Ridge, Tennessee (1997).
- [16] NIOSH, *Criteria for a recommended standard occupational exposure to refractory ceramic fibers*, Publ. No. 2006-123, Cincinnati, Ohio (2006).

TABELLE**TABELLA 1** – Quadro sinottico dei filtri campionati nei siti *TRA*, *PGB* e *PGC* nel periodo Mag06-Apr07.

Sito	Frazione	2006								2007			
		M	G	L	A	S	O	N	D	G	F	M	A
<i>PGB</i>	PM ₁₀	2	1	1	-	1	-	-	-	4	1	5	4
<i>PGB</i>	PM _{2,5}	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<i>PGC</i>	PM ₁₀	-	-	-	-	1	13	-	-	-	-	-	-
<i>TRA</i>	PM ₁₀	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
<i>TRA</i>	PM _{2,5}	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

TABELLA 2 - Concentrazioni medie annue (e relative deviazioni standard) per gli elementi indicati, contenuti nella frazione fine (PM_{2,5}) nei siti *TRA* e *PGB*.

Elemento	TRA	PGB
	[ng/mc]	[ng/mc]
Na	222 (75)	578 (256)
K	151 (31)	168 (72)
Mg	91,7 (24)	64 (20)
Ca	698 (188)	1540 (790)
Cr	27,1 (3,4)	7,0 (1,8)
Mn	11,8 (1,3)	6,0 (0,7)
Fe	253 (39)	165 (29)
Ni	17,6 (2,8)	13,4 (4,2)
Zn	77,9 (12,6)	9,8 (7,3)
Al	410 (94)	465 (137)
Pb	11,3 (1,8)	6,9 (2,6)

LOD=Limite di rivelabilità

*Per il sito *PGC* non sono disponibile campionamenti di PM_{2.5}

TABELLA 3 - Concentrazioni medie annue (e relative deviazioni standard) per gli elementi indicati, contenuti nella frazione grossolana (PM10-PM2,5) nei siti *TRA* e *PGB**.

Elemento	<i>TRA</i>	<i>PGB</i>
Na	224 (127)	0,0 (384)
K	149 (82)	91 (204)
Mg	52,9 (34)	124 (83)
Ca	1405 (379)	1391 (1142)
Cr	20,3 (6,8)	4,5 (3,5)
Mn	13,0 (3,0)	10,7 (3,5)
Fe	545 (96)	752 (235)
Ni	6,7 (4,1)	0,0 (5,2)
Zn	39,0 (20,4)	0,0 (6,8)
Al	161 (133)	0,0 (189)
Pb	7,6 (3,1)	4,8 (5,2)

*Per il sito *PGC* non sono disponibile campionamenti di PM2.5. I maggiori errori statistici per il dato di *PGB* sono dovuti all'oscuro numero di campioni di PM₁₀ analizzati.

TABELLA 4 - Concentrazioni medie annue (e relative deviazioni standard) per gli elementi indicati, contenuti nella frazione PM₁₀ nei siti *TRA*, *PGB* e *PGC*.

Elemento	<i>TRA</i>	<i>PGB</i>	<i>PGC</i>
	[ng/mc]	[ng/mc]	[ng/mc]
Na	489,2 (138,8)	450,2 (285,9)	<LOD
K	293,8 (83,4)	273,6 (191,7)	<LOD
Mg	132,4 (24,5)	187,8 (80,1)	3,8 (2,2)
Ca	1999,3 (355,3)	2935,7 (828,3)	1648 (715)
Cr	46,7 (8,1)	11,5 (3,0)	4,8 (0,3)
Mn	24,4 (3,2)	16,7 (3,4)	6,9 (2,9)
Fe	758,7 (115,1)	917,0 (233,0)	265 (102)
Ni	25,5 (3,6)	11,6 (3,0)	<LOD
Zn	116,1 (22,7)	3,4 (1,3)	<LOD
Al	567,9 (119,0)	459,8 (130,0)	272 (18)
Pb	18,9 (3,1)	11,6 (4,4)	2,5 (1,7)

LOD=Limite di rivelabilità

TABELLA 5 - Distribuzione media percentuale annua degli elementi nelle frazioni fine e grossolana di particolato nel sito *TRA**

	% fine	% grossolana
Na	1,4 (0,6)	2,1 (0,5)
K	0,8 (0,2)	1,4 (0,8)
Mg	0,5 (0,2)	0,5 (0,2)
Ca	3,9 (1,1)	10,0 (2,0)
Cr	0,15 (0,02)	0,12 (0,03)
Mn	0,06 (0,01)	0,08 (0,01)
Fe	1,3 (0,2)	2,9 (0,4)
Ni	0,12 (0,02)	0,07 (0,01)
Zn	0,37 (0,04)	0,30 (0,04)
Al	2,8 (0,7)	1,5 (0,6)
Pb	0,06 (0,01)	0,04 (0,01)

*Per i siti *PGB* e *PGC* il numero dei campioni sperimentali analizzati non è stato sufficiente per riportare dati significativi.

TABELLA 6 - Parametri morfometrici.

-
- Area (A) = numero totale di pixel dell'immagine dell'oggetto
 - Perimetro (P) = lunghezza del contorno esterno dell'oggetto
 - Asse maggiore dell'ellisse (L) = lunghezza della linea più lunga che può essere tracciata attraverso l'oggetto
 - Asse minore dell'ellisse (l) = lunghezza della linea più lunga che può essere tracciata attraverso l'oggetto perpendicolare all'asse maggiore
 - Angolo dell'asse maggiore = angolo tra l'asse orizzontale e l'asse maggiore, in gradi
 - Angolo dell'asse minore = angolo tra l'asse orizzontale e l'asse minore, in gradi
 - Elongazione = L/l
 - Arrotondamento = $4\pi A / P^2$
 - Diametro di Feret = diametro equivalente = $\sqrt{4A/\pi}$
 - Compattezza = $\sqrt{4\pi A / L}$
 - Dimensione frattale (D) = coefficiente angolare della retta $\text{Log}[N(L)] = \text{Log}[c] - D(\text{Log}[L])$
-

TABELLA 7 - Risultati della analisi statistica PCA: valori dei *loadings* (β_i) delle variabili morfometriche.

Variabile	β_{i_1}	β_{i_2}	β_{i_3}
Area	0.389	-0.034	0.904
Perimetro	0.412	0.049	-0.193
Asse maggiore dell'ellisse	0.410	0.104	-0.217
Asse minore dell'ellisse	0.404	-0.177	-0.118
Elongazione	0.044	0.971	0.048
Arrotondamento	0.030	-0.062	0.147
Diametro di Feret	0.414	-0.047	-0.135
Compattezza	-0.012	-0.068	0.053
Dimensione frattale	0.008	0.004	-0.083

TABELLA 8 - Caratteri morfochimici delle fibre artificiali vetrose a Terni.

(N=10)	Minimo	Massimo	Media	Dev.st.
Na ₂ O (wt%)	9.4	13.4	11.7	1.3
MgO	0.0	3.3	1.0	1.3
Al ₂ O ₃	6.9	10.3	8.2	1.1
SiO ₂	66.3	72.0	69.2	2.1
K ₂ O	1.8	2.9	2.2	0.4
CaO	0.0	2.1	1.5	0.7
TiO ₂	0.0	2.3	0.9	1.1
BaO	0.0	6.0	2.0	2.5
ZnO	0.0	6.4	3.4	2.0
L (μm)	3.7	21.1	7.9	4.6
\emptyset (μm)	0.4	1.3	0.6	0.3
L/ \emptyset	6.0	21.3	13.1	4.9

FIGURE

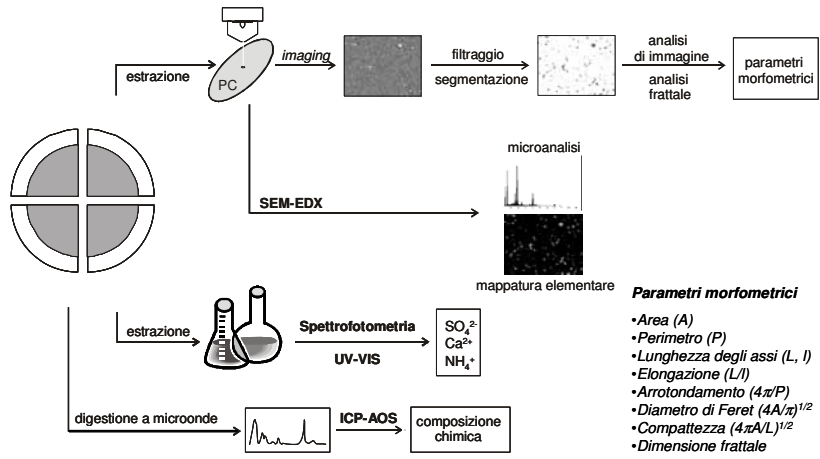


Figura 1 – Procedimento analitico adottato.

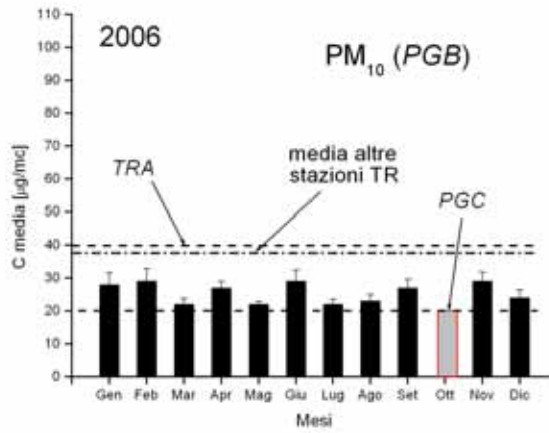


Figura 2 – Andamento del valore medio mensile di PM₁₀ nella stazione di PGB nell'anno 2006.

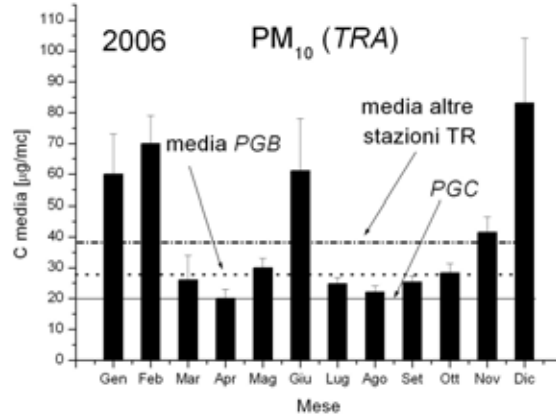


Figura 3 – Andamento del valore medio mensile di PM₁₀ nella stazione di TRA nell'anno 2006.

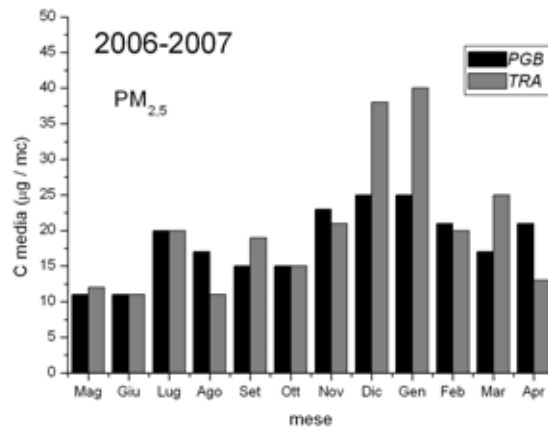


Figura 4 – Andamento del valore medio mensile delle polveri sottili, PM_{2.5}, nella stazioni PGB e TRA nel periodo Mag 06-Apr07.

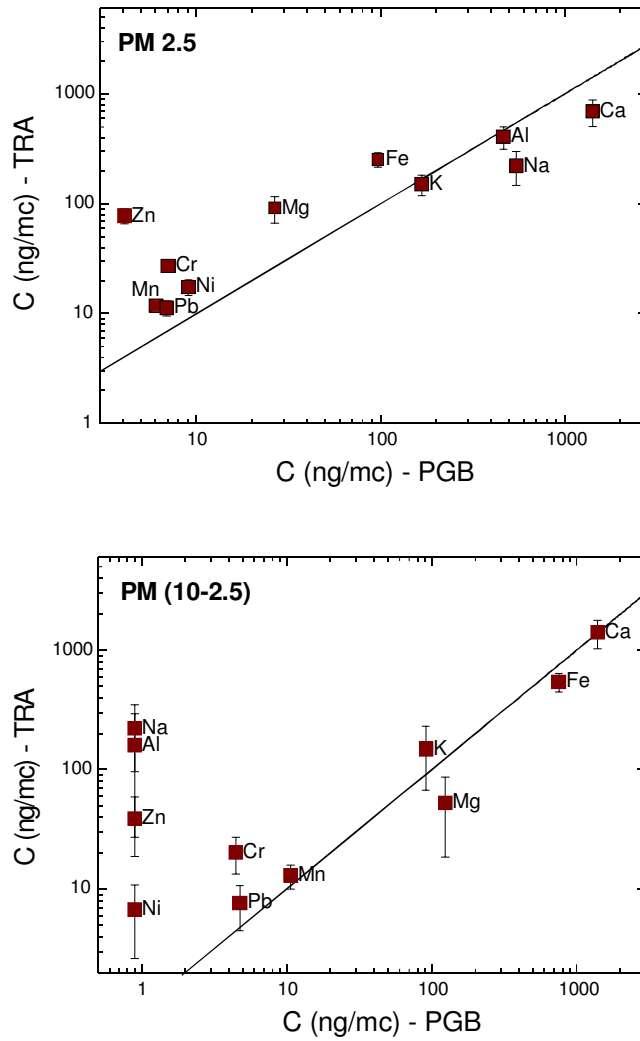


Figura 5 - Diagrammi di correlazione *PGB vs TRA* fra le concentrazioni medie in atmosfera degli elementi nella frazione fine (PM2.5) e in quella grossolana (PM10-2.5) nell'intero periodo di misura.

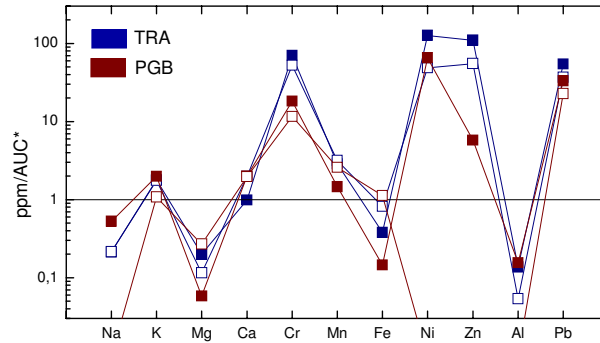


Figura 6 - Fattori di arricchimento degli elementi analizzati nella frazione fine (simboli pieni) e in quella grossolana (simboli vuoti) nei siti TRA e PGB. Dati normalizzati ai valori medi crostali (AUC; Taylor & McLennan, 1985).

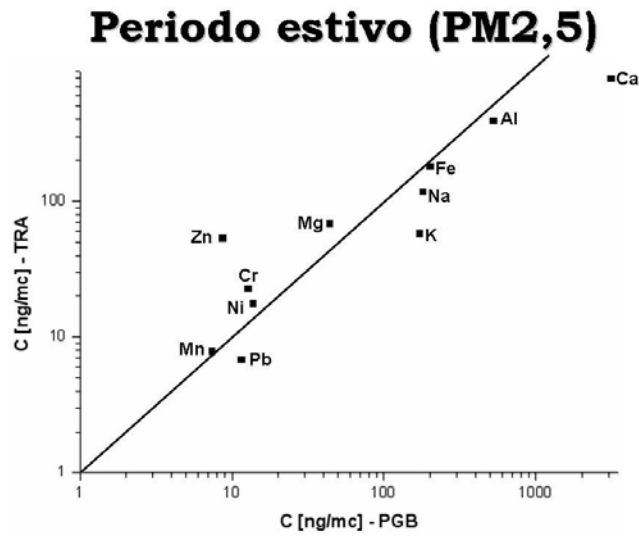


Figura 7 – Correlazione TRA vs PGB fra le concentrazioni medie in atmosfera misurate nel periodo estivo (Mag-Sett) degli elementi rilevanti presenti nella frazione fine PM_{2,5} delle polveri.

Periodo invernale (PM_{2,5})

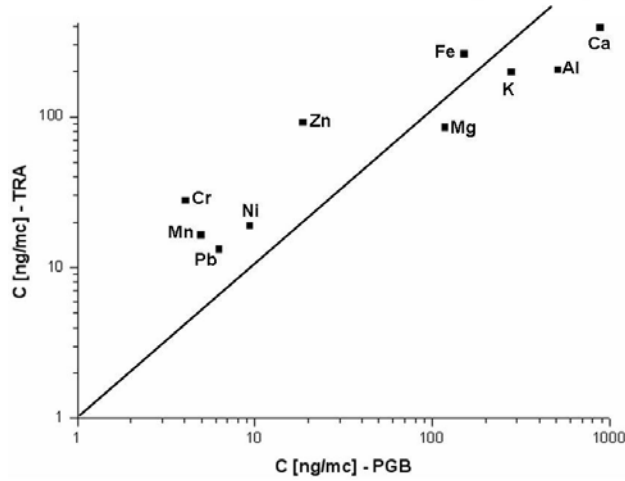


Figura 8 – Correlazione TRA vs PGB fra le concentrazioni medie in atmosfera misurate nel periodo invernale (Ott-Apr) degli elementi rilevanti presenti nella frazione fine PM_{2,5} delle polveri.

Ottobre (PM₁₀)

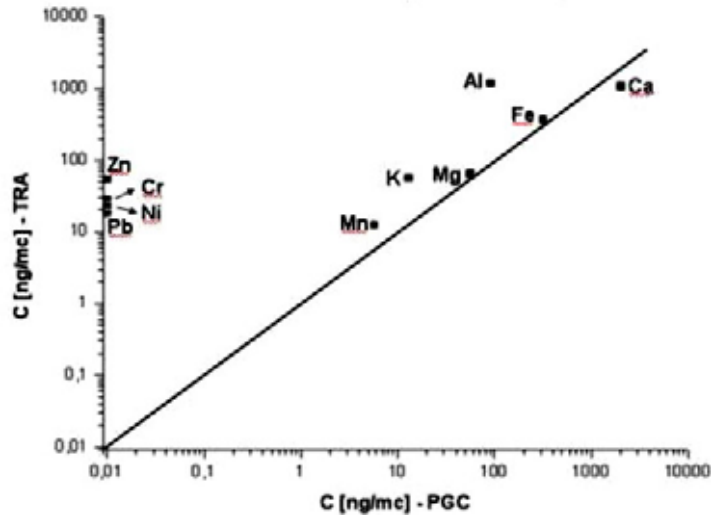


Figura 9 – Correlazione TRA vs PGC fra le concentrazioni medie in atmosfera misurate nel mese di Ottobre 2006 degli elementi rilevanti presenti nella frazione PM₁₀ delle polveri.

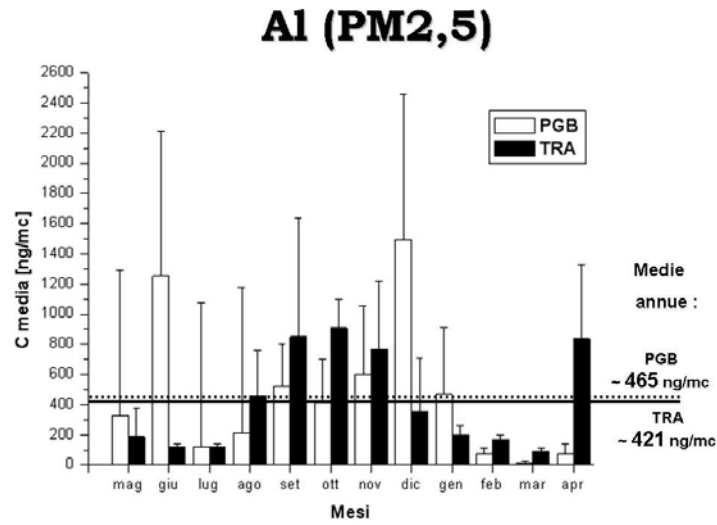


Figura 10 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Al presenti nella frazione fine PM_{2,5} delle polveri.

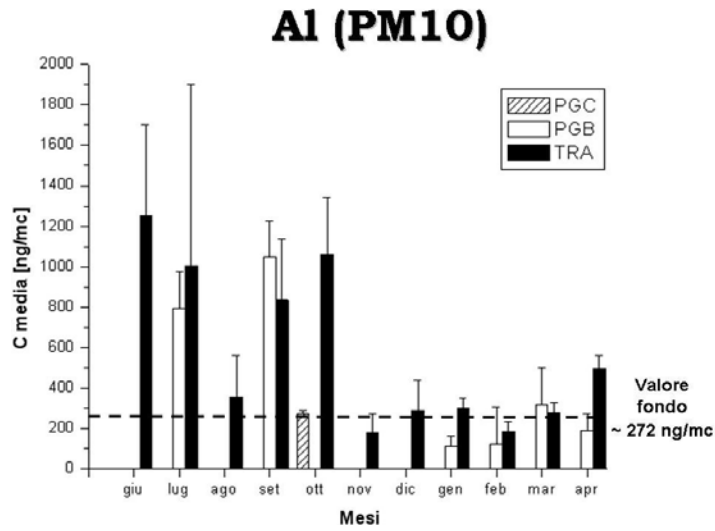


Figura 11 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Al presenti nella frazione PM₁₀ delle polveri.

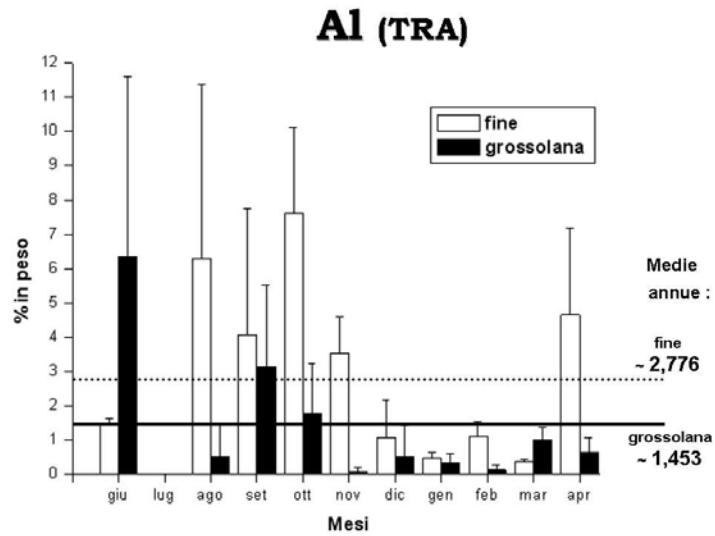


Figura 12 – Andamento delle percentuali medie di Al presenti nella frazioni fine e grossolana delle polveri nella stazione di campionamento TRA.

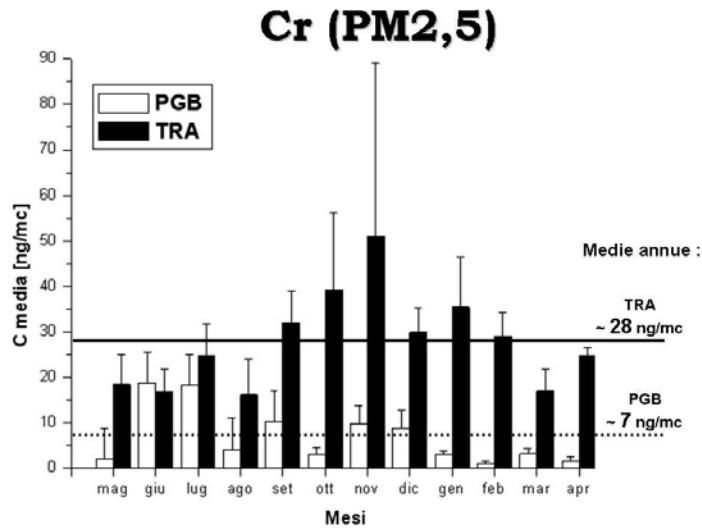


Figura 13 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Cr presenti nella frazione fine PM_{2,5} delle polveri.

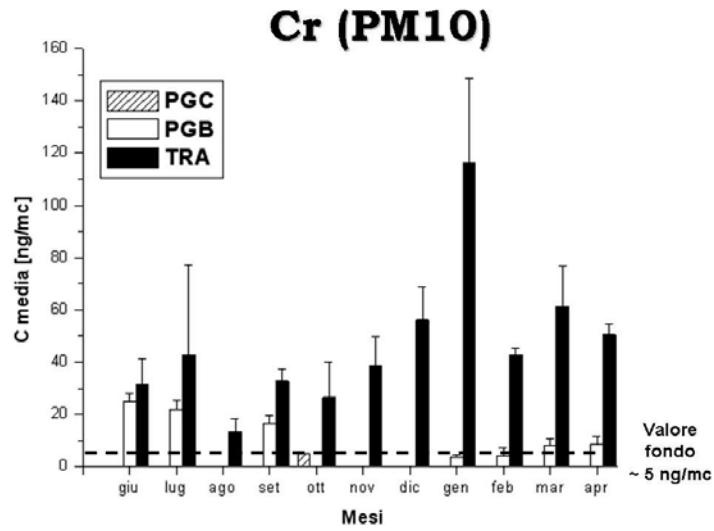


Figura 14 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Cr presenti nella frazione PM₁₀ delle polveri.

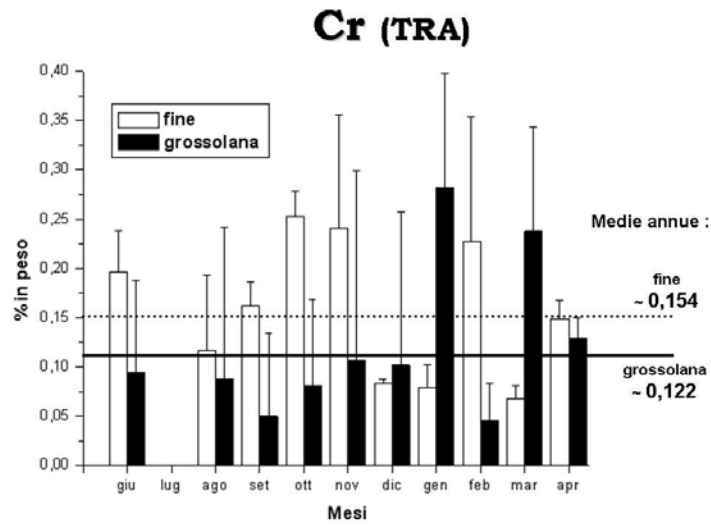


Figura 15 – Andamento delle percentuali medie di Cr presenti nella frazioni fine e grossolana delle polveri nella stazione di campionamento TRA.

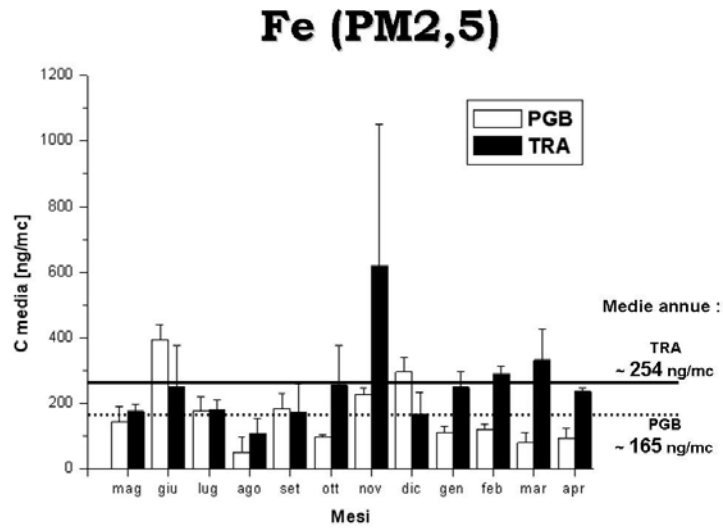


Figura 16 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Fe presenti nella frazione fine PM_{2,5} delle polveri.

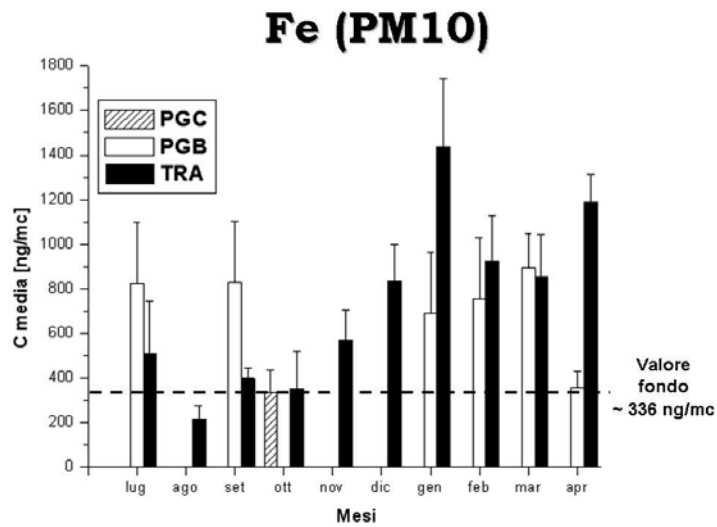


Figura 17 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Fe presenti nella frazione PM₁₀ delle polveri.

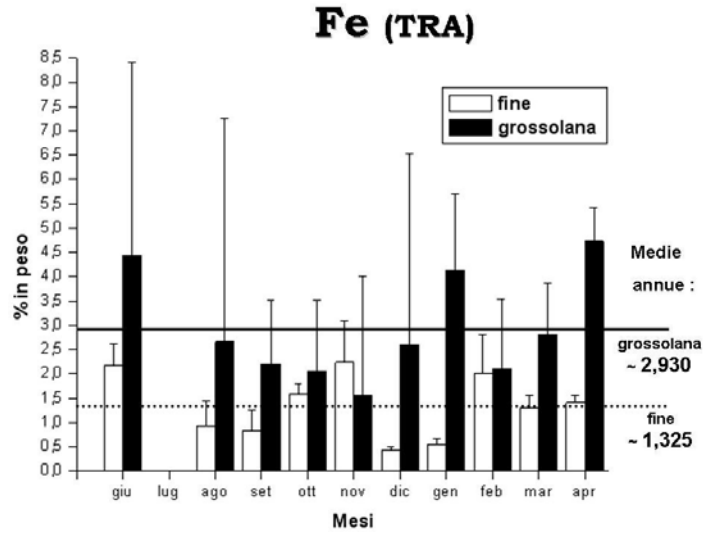


Figura 18 – Andamento delle percentuali medie di Fe presenti nella frazioni fine e grossolana delle polveri nella stazione di campionamento *TRA*.

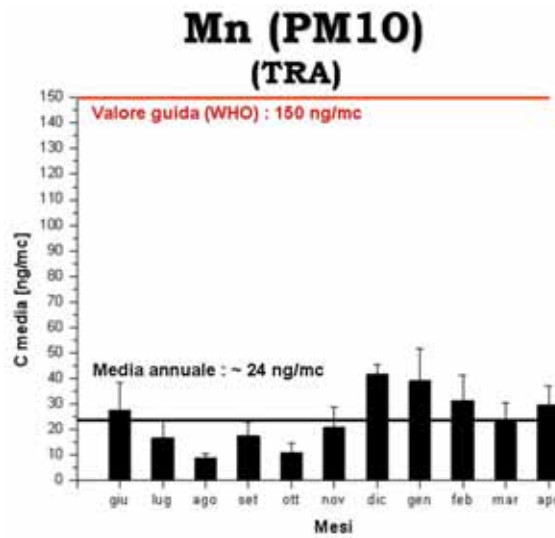


Figura 19 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Mn presenti nella frazione PM₁₀ delle polveri misurata a *TRA* e confrontata con il valore guida WHO.

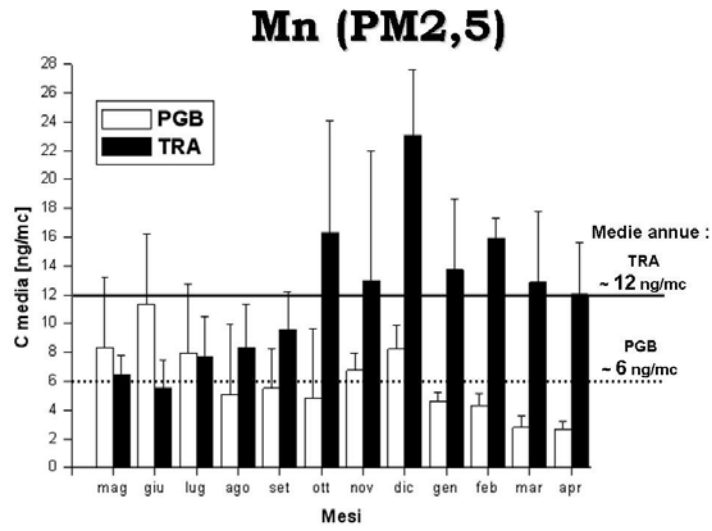


Figura 20 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Mn presenti nella frazione fine PM_{2,5} delle polveri.

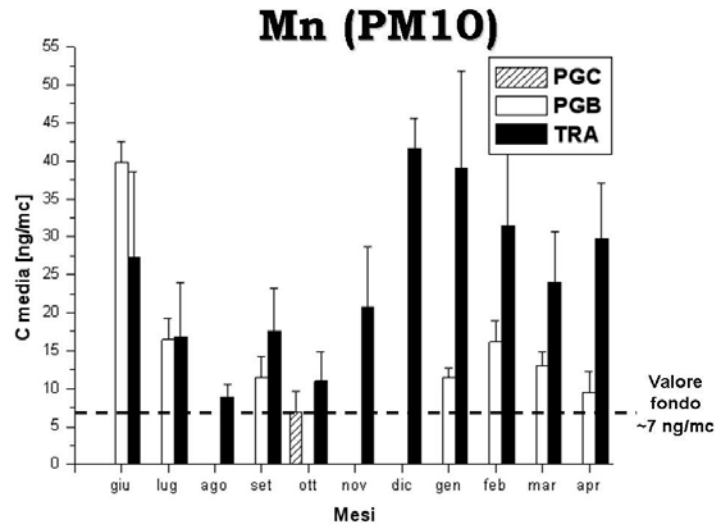


Figura 21 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Mn presenti nella frazione PM₁₀ delle polveri.

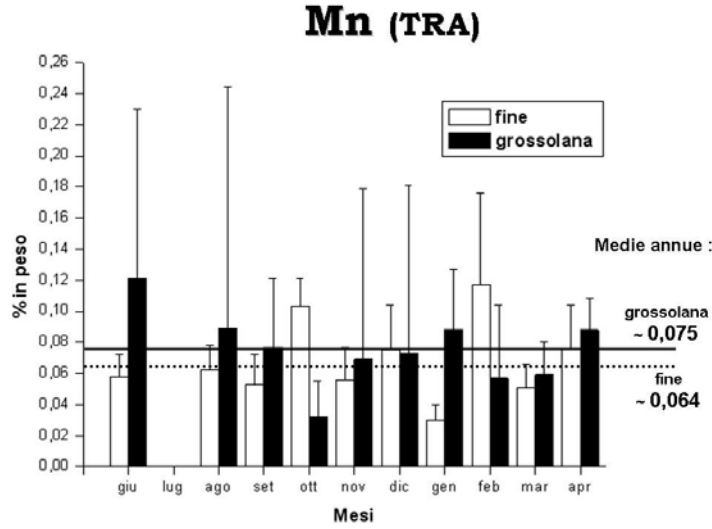


Figura 22 – Andamento delle percentuali medie di Mn presenti nella frazioni fine e grossolana delle polveri nella stazione di campionamento TRA.

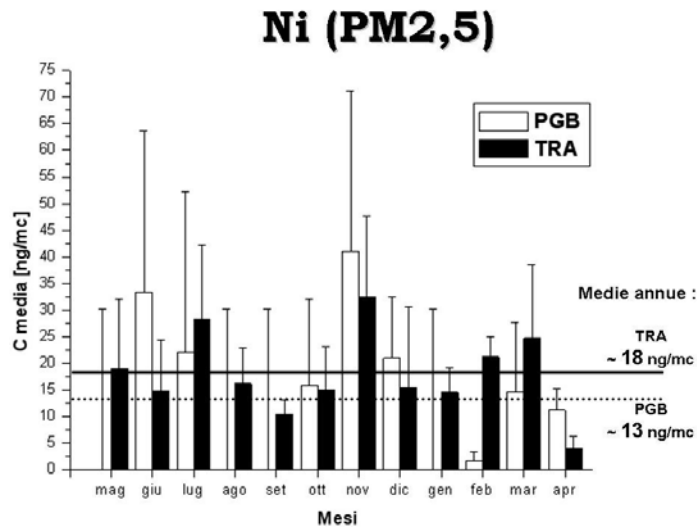


Figura 23 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Ni presenti nella frazione fine PM_{2,5} delle polveri.

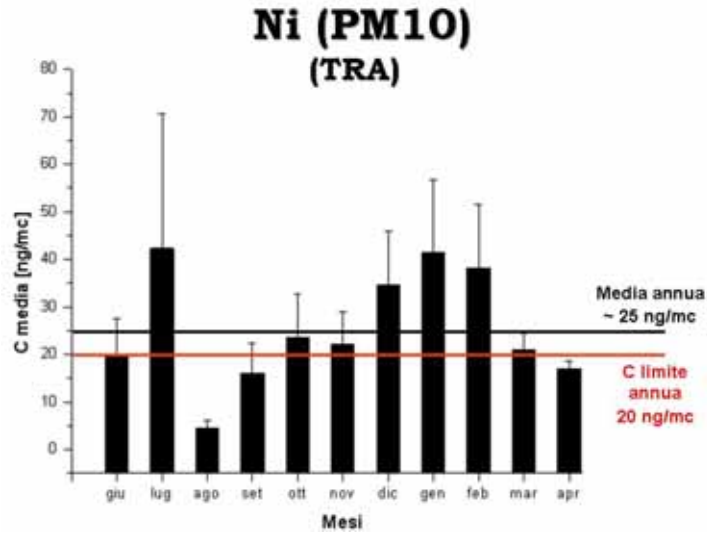


Figura 24 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Ni presenti nella frazione PM₁₀ delle polveri. In figura è riportata anche la concentrazione limite annua prevista dalla normativa vigente.

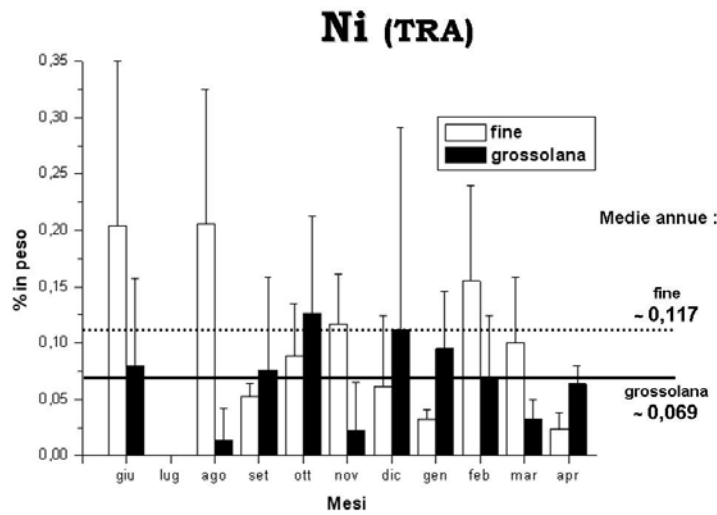


Figura 25 – Andamento delle percentuali medie di Ni presenti nella frazioni fine e grossolana delle polveri nella stazione di campionamento TRA.

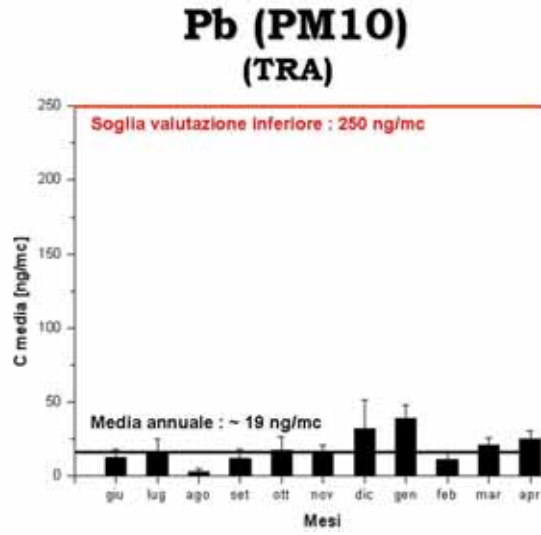


Figura 26 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Pb presenti nella frazione PM₁₀ delle polveri misurata a TRA e confrontata con la soglia di valutazione inferiore.

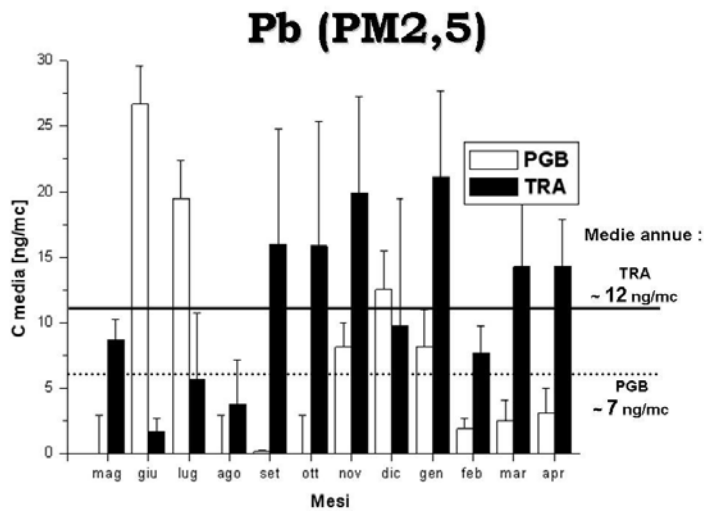


Figura 27 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Pb presenti nella frazione fine PM_{2,5} delle polveri.

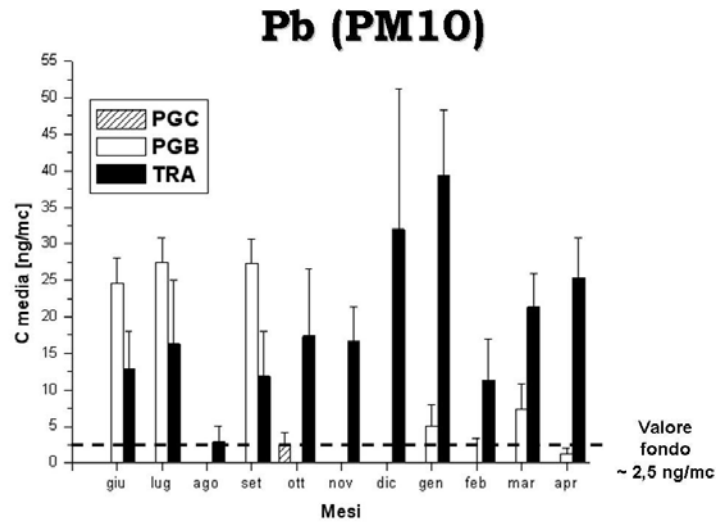


Figura 28 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Pb presenti nella frazione PM₁₀ delle polveri.

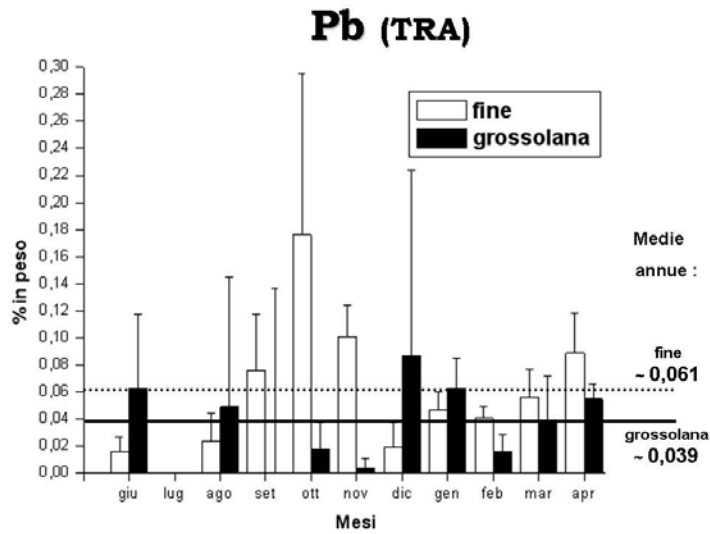


Figura 29 – Andamento delle percentuali medie di Pb presenti nella frazione fine e in quella grossolana delle polveri nella stazione di campionamento TRA.

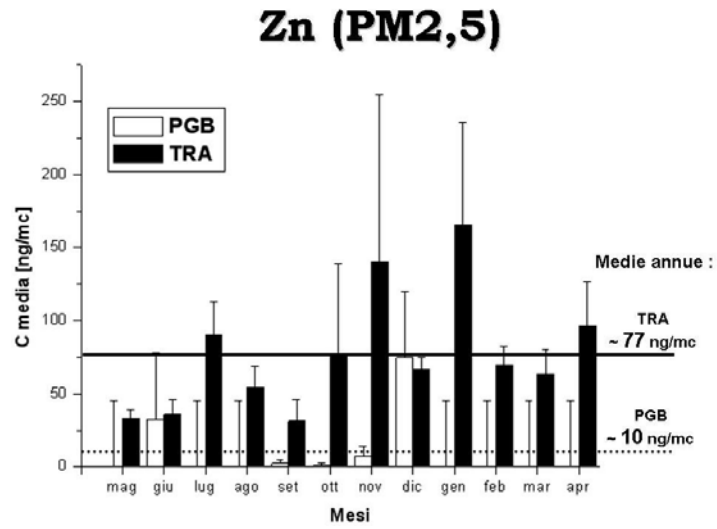


Figura 30 – Andamento delle concentrazioni medie in atmosfera di Zn presenti nella frazione fine PM_{2,5} delle polveri.

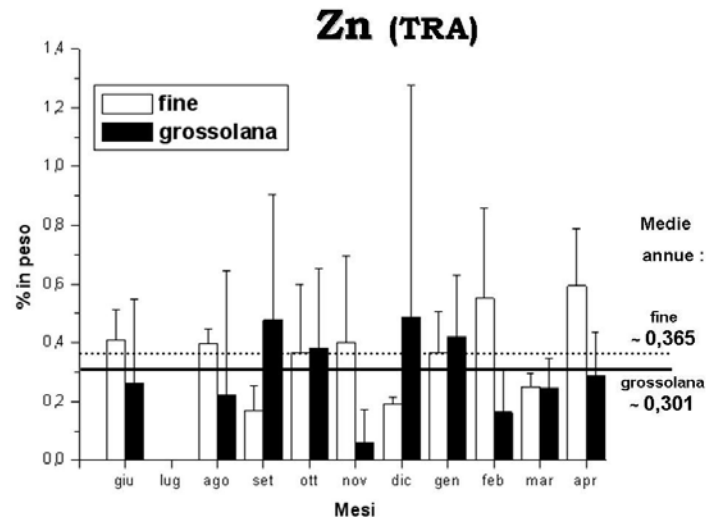


Figura 31 – Andamento delle percentuali medie di Zn presenti nella frazioni fine e grossolana delle polveri nella stazione di campionamento TRA.

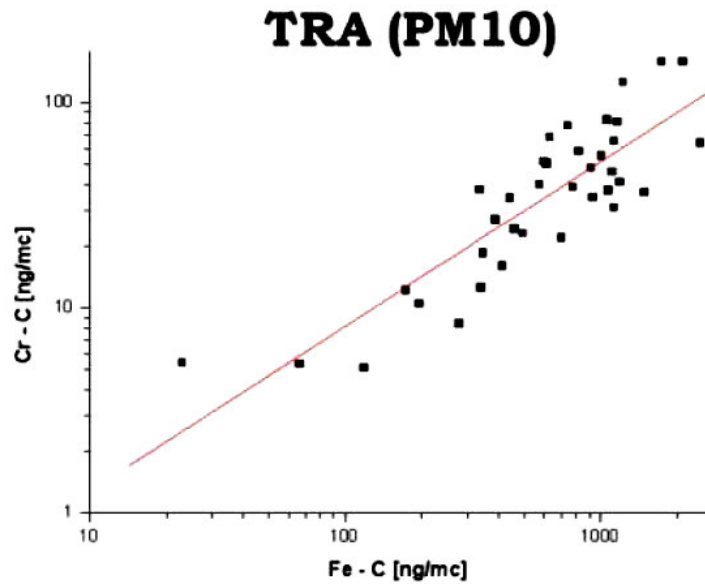


Figura 32 – Correlazione Cr-Fe nella frazione PM₁₀ delle polveri nella stazione di campionamento *TRA*.

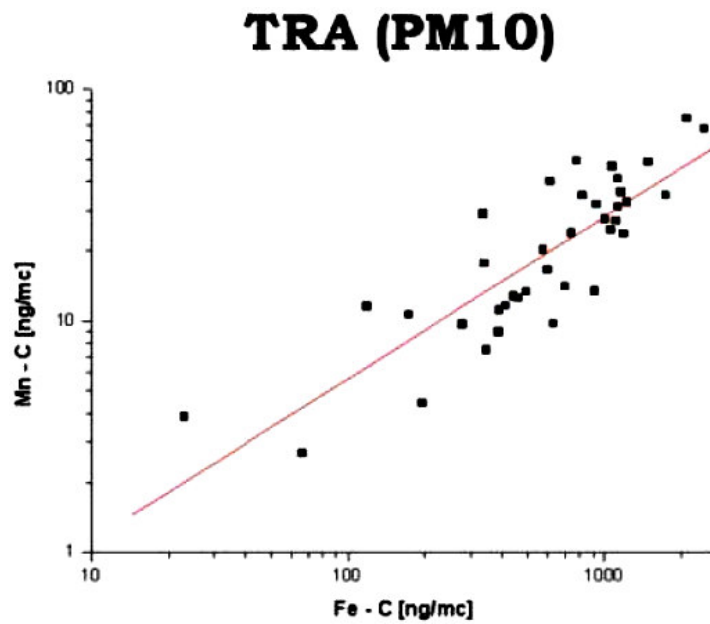


Figura 33 – Correlazione Mn-Fe nella frazione PM₁₀ delle polveri nella stazione di campionamento *TRA*.

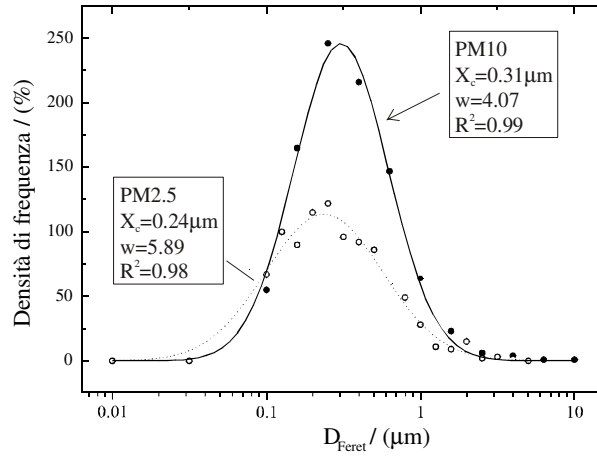


Figura 34 - Distribuzione dimensionale (diametro di Feret) del particolato nei campioni di PM₁₀ e PM_{2.5} [7] di Fontivegge. Nelle curve X_c è la posizione del massimo della gaussiana mentre w è la deviazione standard.

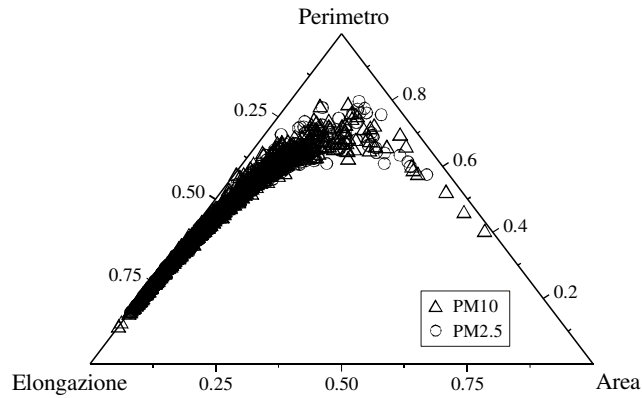


Figura 35 - Diagramma ternario Perimetro-Elongazione-Area riferito alla coppia di campioni di PM₁₀ e PM_{2.5} di figura 34.

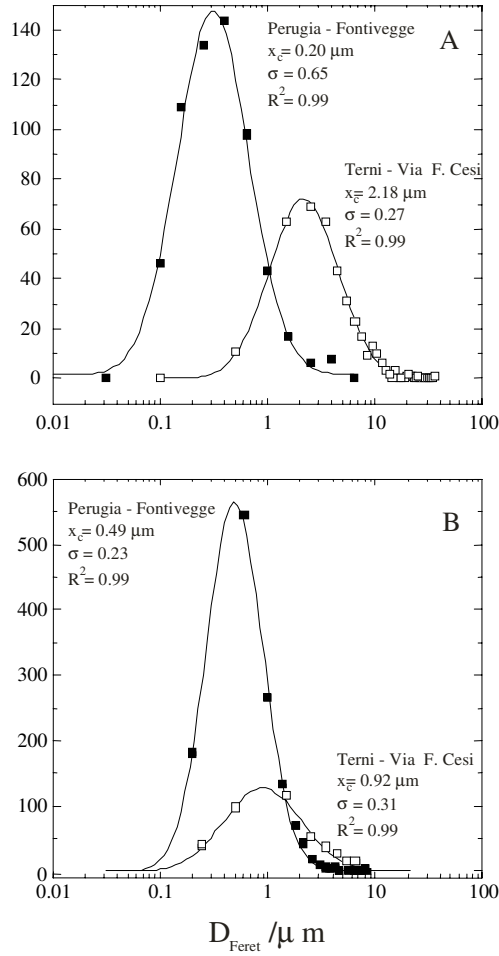


Figura 36 - Curve della distribuzione di frequenza del diametro equivalente (diametro di Feret) nei campioni di PM₁₀ di Perugia e Terni prelevati in estate (luglio 2006; A) e in inverno (dicembre 2006; B). Nelle curve \bar{x}_c è la posizione del massimo della gaussiana mentre σ è la deviazione standard.

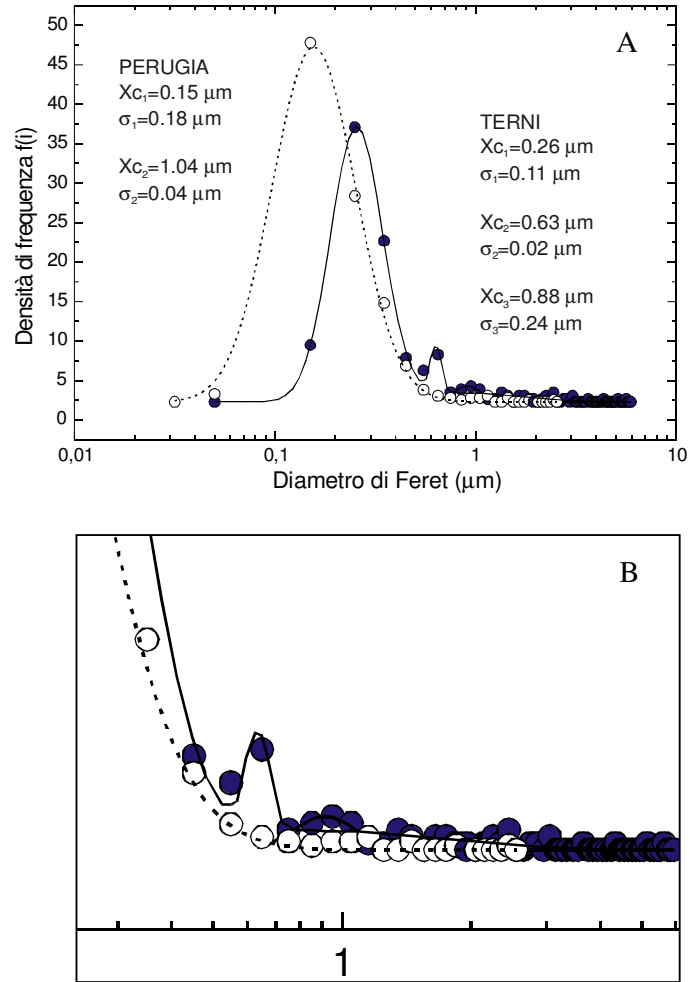


Figura 37 - Curve della distribuzione di frequenza del diametro equivalente (diametro di Feret) nei campioni di PM10 di Perugia su teflon (P10-31) e di Terni su policarbonato (T10-1): veduta generale (a) e dettaglio dello stesso grafico sui picchi secondari (b).

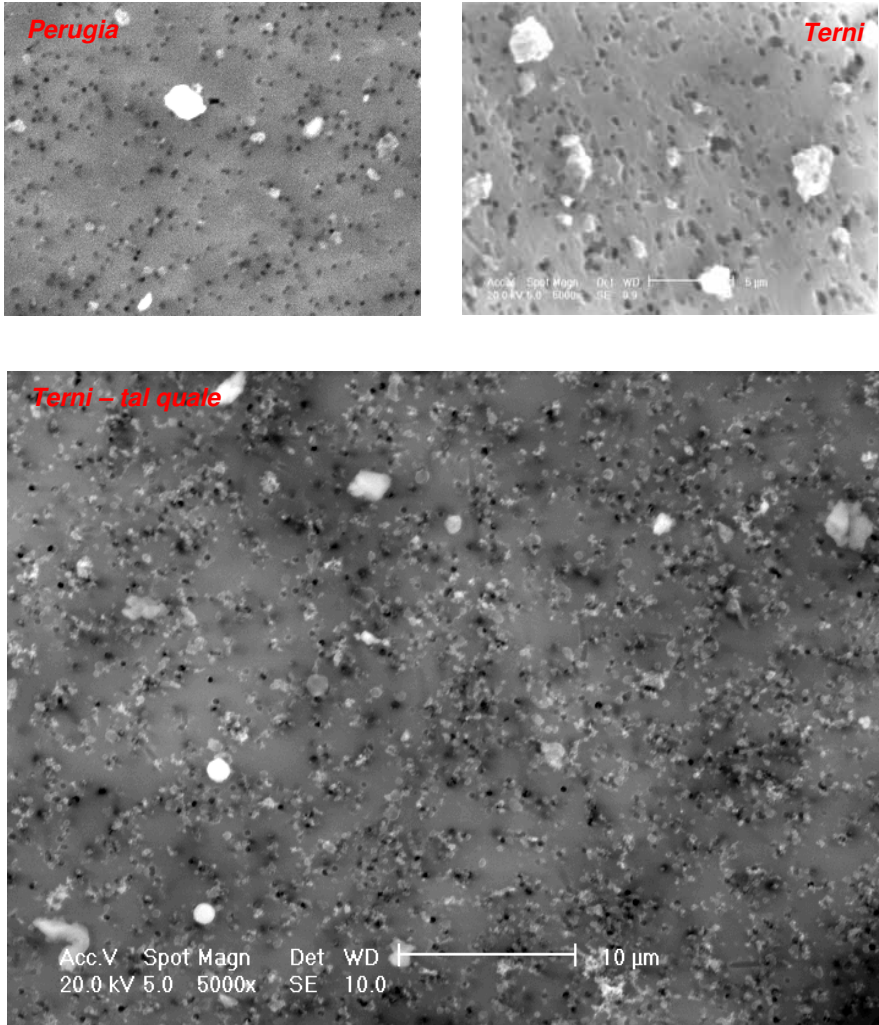


Figura 38 - Immagini da SEM (elettroni secondari) di campioni di PM₁₀ di Perugia (P10-31; Perugia) e di Terni (T10-1; Terni) dopo estrazione da filtro in teflon, e del campione di Terni su filtro in policarbonato (T10-1; Terni - tal quale).

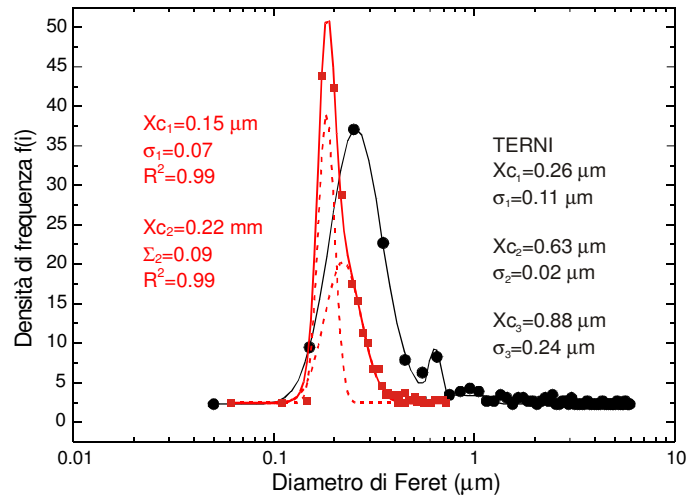


Figura 39 - Curve della distribuzione di frequenza del diametro equivalente (diametro di Feret) in due campioni di PM₁₀ di Terni di cui uno su filtro in teflon (T10-30; linee e simboli neri) e l'altro su filtro in policarbonato (T10-1; linee e simboli rossi).

	Perimetro	Elongazione	Arrotondamento	Compattezza
PERUGIA	0.62±0.15	1.37±0.07	0.74±0.04	0.79±0.03
TERNI	0.93±0.13	1.35±0.06	0.72±0.04	0.81±0.03

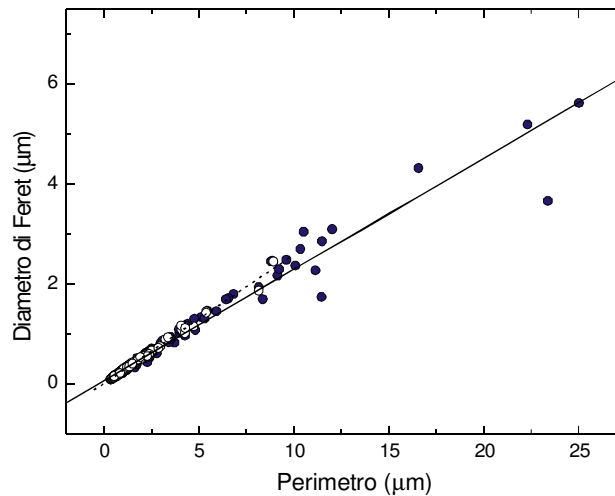


Figura 40 - Diagramma di correlazione perimetro-diametro equivalente (diametro di Feret) per i campioni di Figura 4. Simboli come in Figura 4. Viene evidenziata la dimensione superiore e la maggiore complessità morfologica del campione di Terni. I dati tabulati mostrano inoltre la sostanziale affinità dei due campioni sotto il profilo degli altri parametri morfometrici (elongazione, arrotondamento, compattezza).

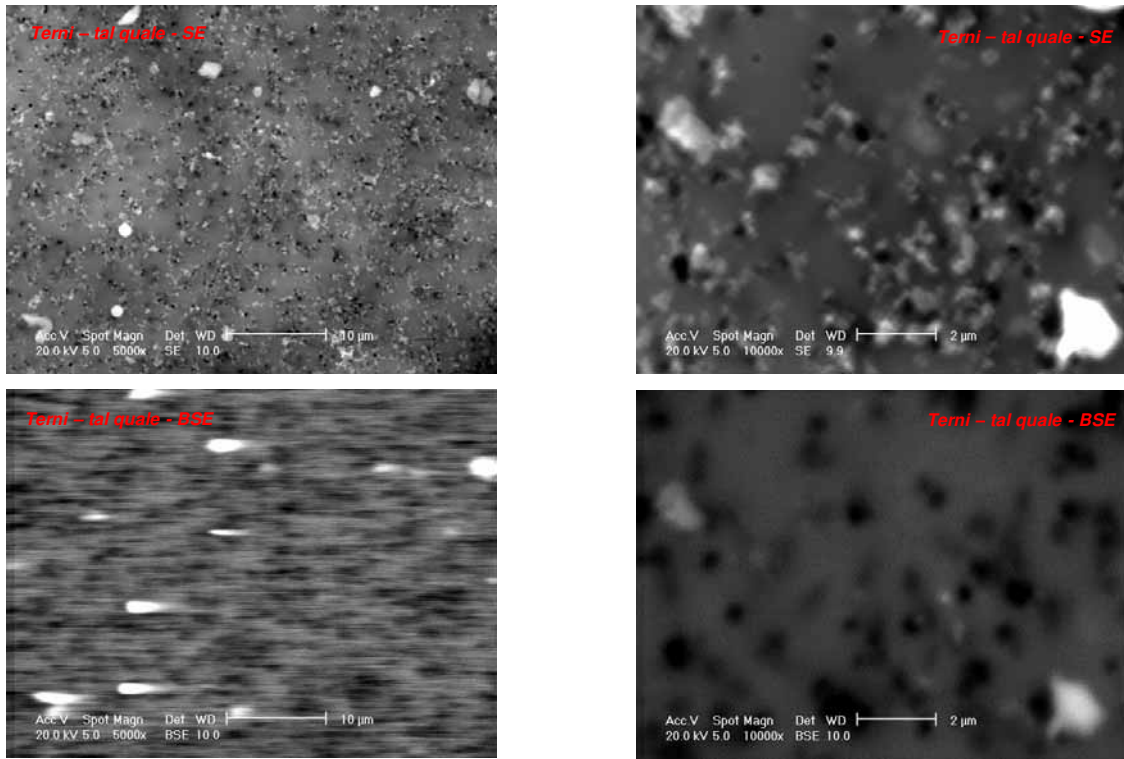


Figura 41 - Immagini a diverso ingrandimento (a sinistra, 5000x; a destra, 10000x) raccolte in elettroni secondari (SE; sopra) e in elettroni retrodiffusi (BSE; sotto) del campione T10-1 su polycarbonato. Da notare l'assoluta prevalenza di particelle fini e ultrafini, a granulometria omogenea, non retrodiffusive, attribuite a particolato carbonioso.

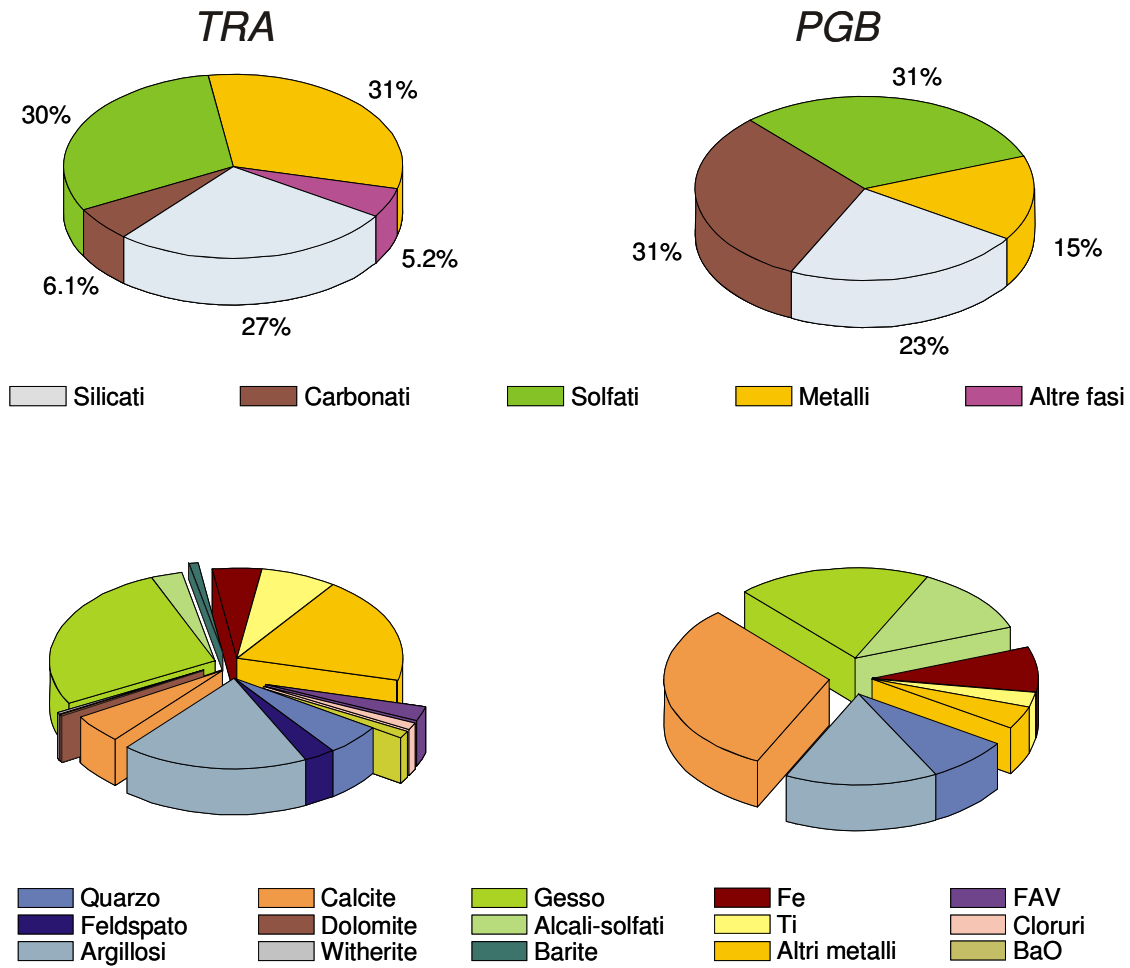


Figura 42 - Abbondanza relativa delle diverse categorie delle fasi mineralogiche nei siti *TRA* e *PGB* (sopra), e ripartizione delle fasi nei diversi raggruppamenti (sotto). Dati ottenuti su un totale di 171 particelle in *TRA*, e su un totale di 142 particelle in *PGB*.

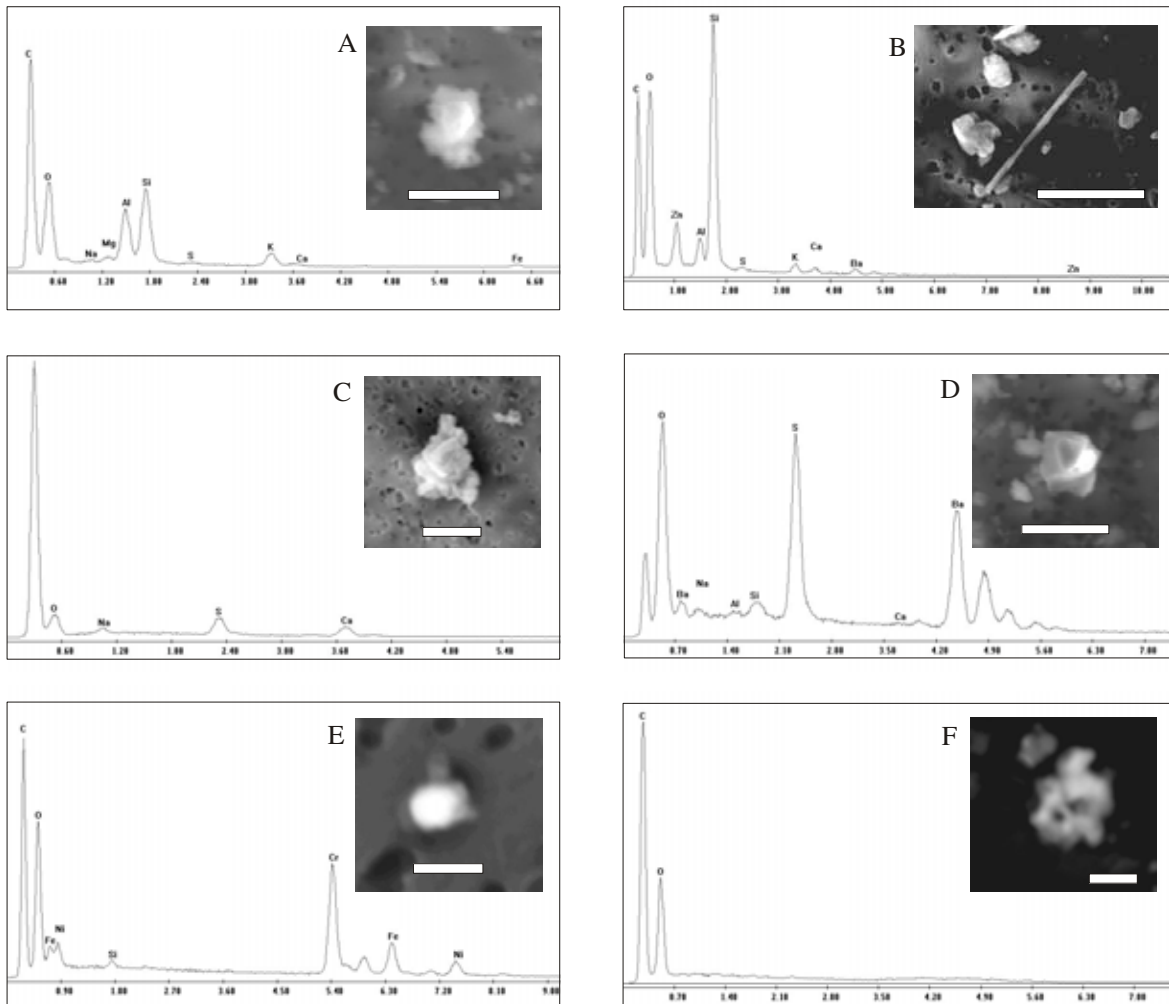


Figura 43 - Caratteri morfologici e spettri di composizione di alcune fasi significative nell'ambito del PM₁₀: (A) smectite (la barra misura 5 μm); (B) fibra artificiale vetrosa (la barra misura 5 μm); (C) gesso (la barra misura 5 μm); (D) barite (la barra misura 5 μm); (E) particella metallica (la barra misura 1 μm); (F) aggregato di particelle carboniose (la barra misura 10 μm).

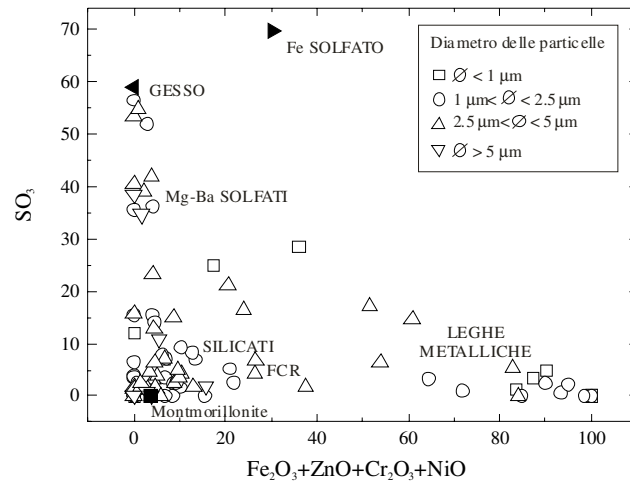


Figura 44 - Raggruppamenti di particelle nell'ambito del PM_{10} a Terni, distinte in base alle dimensioni. FAV = fibre artificiali vetrose.

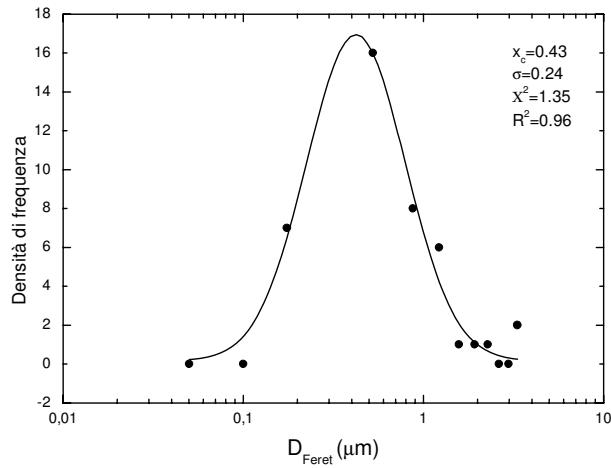


Figura 45 - Curve della distribuzione di frequenza del diametro equivalente (diametro di Feret) delle particelle metalliche a Terni (sito TRA).

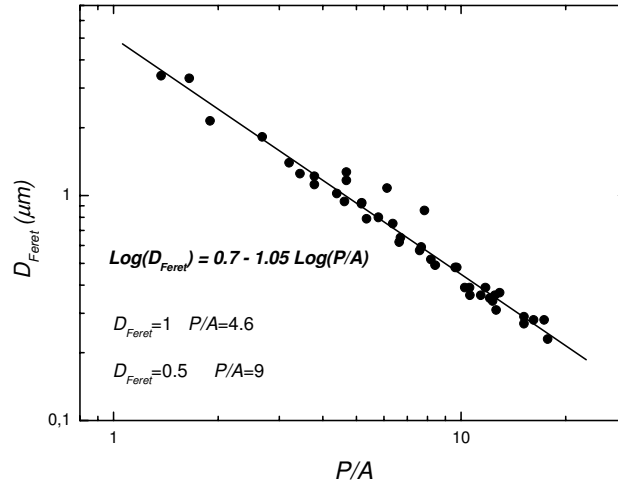


Figura 46 - Diagramma di correlazione Perimetro/Area vs diametro equivalente (diametro di Feret) per i campioni di particolato metallico di Terni (TRA).

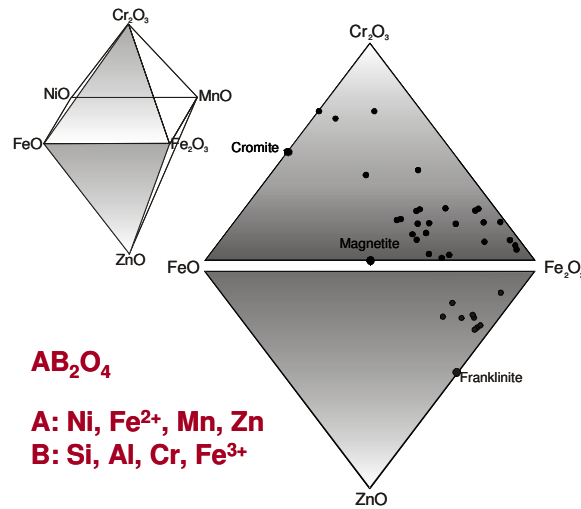


Figura 47 - Composizione delle particelle metalliche di Terni: proiezione sul piano ZnO-Fe₂O₃-Cr₂O₃-FeO.