



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**  
**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA**

**Traccianti di combustione di biomassa nel  $PM_{2.5}$   
dell'area urbana di Padova**

Relatore: Prof. **Andrea Tapparo**  
Controrelatore: Prof. **Cristiano Zonta**

Laureanda: **Martina Pasquale**

**ANNO ACCADEMICO 2022/2023**



## INDICE

1.	INTRODUZIONE.....	1
1.1	IL PARTICOLATO ATMOSFERICO: DEFINIZIONE, CLASSIFICAZIONE E ORIGINE ...	1
1.2	IL PARTICOLATO ATMOSFERICO: CLASSIFICAZIONE DIMENSIONALE, MECCANISMI DI FORMAZIONE E RIMOZIONE .....	3
1.3	QUALITÀ DELL'ARIA ED EFFETTI SULLA SALUTE UMANA .....	6
1.4	NORMATIVA DI RIFERIMENTO PER LA QUALITÀ DELL'ARIA .....	8
1.5	COMPOSIZIONE CHIMICA DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO .....	9
1.5.1	Componente ionica .....	10
1.5.2	Componente carboniosa: OC E EC.....	11
1.5.3	Componente elementare .....	11
1.6	COMBUSTIONE DI BIOMASSA LEGNOSA PER IL RISCALDAMENTO DOMESTICO .	12
1.7	TRACCIANTI DI COMBUSTIONE DI BIOMASSA .....	16
1.7.1	Levogluosano .....	16
1.7.2	Potassio .....	17
1.7.3	Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) .....	18
1.8	SCOPO DELLA TESI.....	18
2.	MATERIALI E METODI.....	21
2.1	SITO DI CAMPIONAMENTO .....	21
2.2	CAMPIONAMENTO E MISURA DEL PM <sub>2.5</sub> .....	22
2.3	ANALISI DELLE COMPONENTI DEL PM <sub>2.5</sub> .....	23
2.4	DETERMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA).....	23
2.4.1	Reagenti .....	24
2.4.2	Strumentazione .....	24
2.4.3	Procedura sperimentale.....	24
2.4.4	Metodo cromatografico .....	25
2.5	DETERMINAZIONE DEGLI IONI SOLUBILI.....	27
2.5.1	Analisi dei cationi inorganici .....	27
2.5.1.1	Reagenti .....	27
2.5.1.2	Strumentazione .....	27
2.5.1.3	Procedura sperimentale e metodo cromatografico .....	27
2.6.1	Analisi degli anioni .....	28
2.6.1.1	Reagenti .....	28
2.6.1.2	Strumentazione .....	29
2.6.1.3	Procedura sperimentale e metodo cromatografico .....	29
2.7	LIMITE DI RILEVABILITÀ.....	31

2.8	ANALISI DEL CARBONIO ORGANICO (OC) E CARBONIO ELEMENTARE (EC) .....	32
2.9	ANALISI DEGLI ANIDROZUCCHERI.....	34
3.	RISULTATI E DISCUSSIONE.....	35
3.1	OTTIMIZZAZIONE PROCEDURA ANALITICA PER L'ANALISI DEGLI IPA .....	35
3.2	CONCENTRAZIONE DEL PM <sub>2.5</sub> .....	38
3.3	COMPONENTE IONICA .....	43
3.4	COMPONENTE CARBONIOSA .....	44
3.5	GAS PRECURSORI.....	46
3.6	TRACCIANTI DI COMBUSTIONE DI BIOMASSA .....	47
3.6.1	Anidrozuccheri.....	47
3.6.2	Potassio .....	48
3.6.3	Idrocarburi policiclici aromatici (IPA) .....	48
3.7	COMPOSIZIONE MEDIA DEL PM <sub>2.5</sub> .....	50
3.8	ANALISI DI CORRELAZIONE DI SPEARMAN.....	53
3.9	POLAR PLOT .....	54
3.10	STIMA PRELIMINARE DELLE SORGENTI DI PM <sub>2.5</sub> .....	59
4.	CONCLUSIONI.....	65
	BIBLIOGRAFIA .....	67
	RINGRAZIAMENTI.....	73
	APPENDICE .....	75
	ALLEGATO I.....	75
	ALLEGATO II.....	76
	ALLEGATO III .....	77
	ALLEGATO IV.....	80
	ALLEGATO V .....	81
	ALLEGATO VI.....	82
	ALLEGATO VII .....	83
	ALLEGATO VIII.....	84

# 1. INTRODUZIONE

L'inquinamento atmosferico, a causa del rapido sviluppo economico e dell'urbanizzazione, fenomeni estremamente rilevanti negli ultimi anni, ha suscitato l'attenzione scientifica e dell'opinione pubblica a livello globale [1]. Per inquinamento atmosferico si intende una alterazione nella composizione chimica media dell'atmosfera a livello locale dovuta a emissioni di sostanze da fonti variegata che possono danneggiare ed avere effetti negativi quantificabili sulla salute umana, sul clima e sugli ecosistemi [2]. Il particolato atmosferico rappresenta uno degli inquinanti più preoccupanti: è definito cancerogeno di tipo 1 dallo IARC [3] e l'esposizione della popolazione ad alte concentrazioni di particelle sospese in atmosfera può portare all'incremento di malattie e di ricoveri ospedalieri per problemi respiratori e cardiovascolari, nonché all'aumento del tasso di mortalità [4].

Di conseguenza, appare necessario comprendere i meccanismi di formazione, trasporto e composizione del PM non solo per conoscerne i rischi, ma anche per sviluppare delle strategie efficaci nella sua regolazione e limitazione in atmosfera. Questo diviene particolarmente significativo in zone con caratteristiche morfologiche peculiari, come la Pianura Padana, in cui il rispetto dei valori limite di legge imposti dalla normativa in merito alla qualità dell'aria risulta complesso [5], [6].

## 1.1 IL PARTICOLATO ATMOSFERICO: DEFINIZIONE, CLASSIFICAZIONE E ORIGINE

Il particolato atmosferico, convenzionalmente chiamato PM, dall'inglese "Particulate Matter", è un inquinante atmosferico ubiquitario ed eterogeneo. È costituito da una miscela eterogenea di particelle solide e liquide sospese in aria contraddistinta da una elevata variabilità spaziale e temporale sia in dimensioni, che in composizione chimica. Il particolato atmosferico presenta una complessità elevata rispetto agli altri inquinanti atmosferici, non solo perché costituito da una miscela di differenti sostanze chimiche, ma anche perché le singole particelle hanno un'ampia gamma dimensionale. Sia la composizione chimica che le dimensioni possono fornire indicazioni preziose sulle sorgenti delle particelle aerodisperse e questi parametri determinano anche il comportamento e il destino delle particelle in atmosfera, oltre a influenzarne gli effetti sulla salute umana [7].

Il particolato atmosferico può essere definito o classificato in numerosi modi, tuttavia, il diametro aerodinamico è uno dei criteri principali utilizzato per descriverne la capacità di trasporto nell'atmosfera e/o l'abilità di essere inalato nelle vie respiratorie [8]. Nello specifico, dal momento che le particelle aerodisperse in atmosfera presentano forme irregolari e una densità variabile, per la loro descrizione viene utilizzato il diametro aerodinamico, definito come il diametro di una particella sferica avente densità unitaria e comportamento aerodinamico analogo a quello della particella in esame nelle medesime condizioni di temperatura, pressione e umidità relativa.

Sebbene le sorgenti di PM siano numerose e variegata, è possibile suddividerle in due categorie principali: sorgenti naturali e sorgenti antropiche. Tra le sorgenti naturali più significative si riscontrano l'attività vulcanica, gli incendi boschivi, i pollini, l'aerosol marino, la disgregazione di suolo e rocce e l'erosione; tra quelle antropiche, rilevanza fondamentale è attribuita ai processi combustivi e al traffico veicolare, nello specifico, combustione dei combustibili fossili (e non) per la produzione di energia (carbone, biomassa), combustione dei motori (diesel e benzina), attività industriali (miniere, edilizia), erosione dell'asfalto da traffico stradale, abrasione di pneumatici e combustione di residui agricoli [3].

Una importante distinzione è tra particelle atmosferiche primarie e secondarie. Le particelle primarie sono direttamente emesse in atmosfera da una sorgente e includono particelle sia derivanti da sorgenti di combustione, che da processi meccanici. Le particelle secondarie sono formate in atmosfera a partire da precursori gassosi (composti organici e inorganici volatili) attraverso processi di conversione gas-particella. Il particolato secondario si origina in seguito a reazione chimiche degli inquinanti gassosi in atmosfera, oppure attraverso processi di condensazione di sostanze a bassa tensione di vapore, precedentemente formatesi in atmosfera [9]. Il meccanismo con cui le particelle secondarie sono originate prende il nome di nucleazione e si riferisce ai processi per cui molecole a bassa volatilità condensano per formare il materiale particolato liquido o solido. Ci sono due diversi tipi di processi di nucleazione: la nucleazione eterogenea e omogenea. La prima è la responsabile della formazione della maggior parte delle particelle secondarie e si verifica mediante condensazione di nuove sostanze formatesi su particelle esistenti causandone la crescita. I processi di condensazione risultano particolarmente efficienti su particelle di dimensioni piccole o medie. Si parla di

nucleazione omogenea, invece, quando alcune molecole appena formate hanno una pressione di vapore estremamente bassa e, in assenza di un'abbondanza di particelle preesistenti, condenseranno tra loro per generare delle particelle completamente nuove. Un esempio emblematico di nucleazione omogenea si riferisce alla formazione in atmosfera dell'acido solforico ( $H_2SO_4$ ) per ossidazione del biossido di zolfo ( $SO_2$ ). L'acido può nucleare con il vapore acqueo (nucleazione binaria) o con vapore acqueo e ammoniaca (nucleazione ternaria) per formare goccioline di una soluzione di solfato. In generale, da una prospettiva di inquinamento atmosferico, la componente secondaria è formata principalmente dal solfato derivante dall'ossidazione del biossido di zolfo, nitrato dall'ossidazione degli ossidi di azoto ( $NO_x$ ), ammonio dalla neutralizzazione acida dell'ammoniaca ( $NH_3$ ) e composti organici secondari formati dalla ossidazione dei composti organici volatili (VOCs) [7].

## **1.2 IL PARTICOLATO ATMOSFERICO: CLASSIFICAZIONE DIMENSIONALE, MECCANISMI DI FORMAZIONE E RIMOZIONE**

Il comportamento delle particelle in atmosfera e nell'apparato respiratorio umano è ampiamente determinato, sebbene non completamente, dalle loro proprietà fisiche che hanno una forte dipendenza dalle dimensioni della stessa. In figura 1 viene mostrata la distribuzione dimensionale tipica delle particelle atmosferiche. È possibile notare che le particelle sono concettualmente divise in tre sottogruppi che si originano in modo diverso e hanno comportamento differente in atmosfera; per questo motivo, la classificazione avviene in riferimento a frazioni dimensionali dette in inglese “mode” di distribuzione [7].

In generale, si parla di nucleation mode per le particelle con diametri  $\leq 50$  nm, tuttavia, esiste una ulteriore distinzione: per le particelle con diametri  $\leq 10$  nm si parla di nucleation mode vero e proprio, mentre, per le particelle con diametri compresi tra 10-50 nm di Aitken mode. Queste particelle si formano o per nucleazione omogenea in atmosfera o per processi di nucleazione a seguito di emissioni da sorgenti ad alta temperatura che conducono all'emissione delle particelle primarie di nucleazione [7]. Le particelle entrano a far parte della categoria Aitken per crescita a seguito di condensazione o coagulazione di particelle in nucleation mode, oppure possono essere di origine primaria e derivare da processi di combustione incompleta. Questa tipologia di particelle ha una esistenza limitata in atmosfera dal momento che vengono efficientemente trasformate in

particelle più grandi (coagulazione) a causa della loro natura diffusiva dovuta alla loro bassa massa individuale e alta tendenza al moto browniano. Inoltre, risultano quelle maggiormente presenti in numero in atmosfera però, date le loro dimensioni ridotte, costituiscono solo una piccola percentuale della massa di particolato atmosferico.

Si parla di accumulation mode per particelle con diametri compresi tra 50 nm e 1  $\mu\text{m}$  che derivano dall'accrescimento delle particelle formatesi per nucleazione principalmente per condensazione di vapori sovrasaturi oppure come risultato dei processi di coagulazione. Queste particelle hanno dimensioni troppo elevate per essere soggette al moto browniano, ma troppo ridotte per sedimentare per gravità. La loro crescita ulteriore è inibita dal fatto che non coagulano così rapidamente come le particelle fini. Inoltre, esistono limiti alla loro crescita per condensazione; per questo motivo, hanno tempi di vita in atmosfera relativamente lunghi, 7-30 giorni, e possono essere trasportate per lunghe distanze [7].

Si parla di coarse mode per l'ultima frazione dimensionale considerata e costituita da particelle con un diametro  $\geq 1 \mu\text{m}$  che sono tipicamente originate meccanicamente piuttosto che per nucleazione e condensazione. All'interno di questo range dimensionale, le velocità di sedimentazione diventano apprezzabili e, di conseguenza, si riduce il tempo di permanenza in atmosfera che, nonostante sia significativo, è minore rispetto alle particelle in accumulation mode [7].

Come detto in precedenza, la classificazione dimensionale non è univoca; spesso, infatti, è convenzione suddividere il particolato atmosferico in funzione del diametro aerodinamico in tre classi dimensionali distinte:

- particelle ultrafini: diametro aerodinamico compreso tra  $< 0.1 \mu\text{m}$ ; queste particelle sono solitamente costituite dai prodotti della nucleazione omogenea dei vapori sovrasaturi e tendono a diminuire in presenza di concentrazioni elevate di granulometrie superiori che si comportano da elementi di rimozione non solo della frazione ultrafine attraverso diffusione, ma anche dei precursori gassosi per adsorbimento;
- particelle fini: diametro aerodinamico compreso tra 0.1 e 2.5  $\mu\text{m}$ ; la loro formazione avviene per coagulazione di particelle ultrafini e attraverso processi di conversione gas-particella, processo di nucleazione eterogenea, oppure per condensazione di gas su particelle preesistenti;

- particelle grossolane (coarse): diametro aerodinamico compreso tra 2.5 e 100  $\mu\text{m}$ ; frazione prodotta maggiormente da processi meccanici (erosione, risospensione meccanica) contenente particelle di dimensioni relativamente grandi che tendono a sedimentare in tempi brevi, poche ore o minuti, per questo vengono spesso ritrovate vicino alle sorgenti di emissione in funzione della loro altezza.

Riprendendo quanto detto precedentemente, il tempo di residenza in atmosfera delle particelle di particolato è influenzato dalla dimensione e dalle condizioni meteorologiche. I processi di rimozione possono essere raggruppati in due categorie principali: la rimozione secca (dry deposition) e la rimozione umida (wet deposition) [10]. Nel primo caso, non c'è alcuna influenza da parte delle precipitazioni atmosferiche e, infatti, si parla di rimozione delle particelle attraverso esposizione diretta sulla superficie terrestre. Questo meccanismo è favorito dalla presenza di moti convettivi e concerne principalmente fenomeni di deposizione gravitazionale e diffusione. Nel secondo caso, invece, le precipitazioni atmosferiche, in particolar modo la pioggia, neve o nebbia, giocano un ruolo cruciale dal momento che sono il mezzo attraverso cui il particolato viene depositato sulla superficie terrestre.

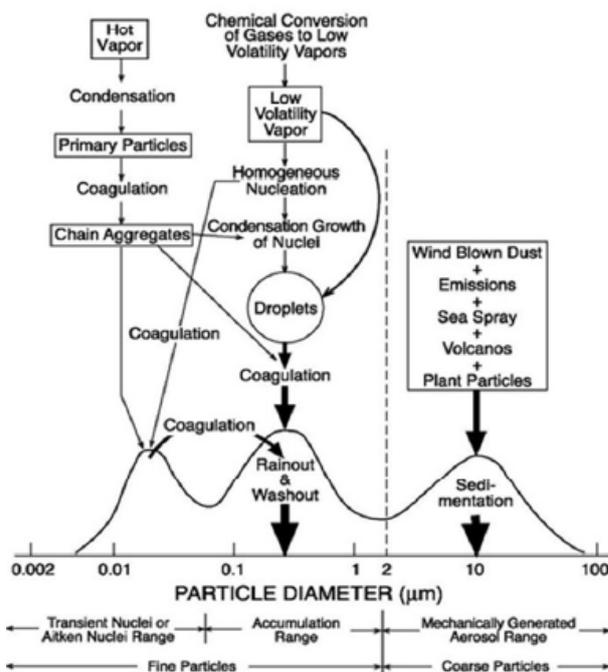


Figura 1: Classificazione dimensionale, meccanismi di formazione e rimozione del PM [11].

In questa categoria si hanno due diverse possibilità: se la particella agisce da nucleo di condensazione, cioè l'acqua condensa su di essa generandone la precipitazione, si ha il fenomeno di "rain-out", mentre, se la particella viene in un secondo momento intercettata e inglobata si ha il "wash-out". La deposizione umida è considerata il meccanismo di rimozione principale per il particolato atmosferico fine che, infatti, presenta un calo di concentrazione a seguito di fenomeni di precipitazione.

### **1.3 QUALITÀ DELL'ARIA ED EFFETTI SULLA SALUTE UMANA**

Negli ultimi anni è diventato sempre più evidente che le attività volte a migliorare le condizioni di vita di una popolazione sempre più numerosa, facendo crescere intensamente l'economia globale, stanno degradando fasce sempre più ampie dell'ambiente naturale. Il deterioramento della qualità ambientale costituisce una seria minaccia per la salute umana. Le patologie associate all'inquinamento ambientale non sono ristrette solamente al sistema respiratorio, alla circolazione sanguigna o all'insorgenza di carcinomi specifici, dal momento che esse danno origine ad altre malattie croniche così come deficienze immunologiche, malattie neurologiche e neurodegenerative, problemi all'apparato riproduttivo e danni al sistema ormonale [12]. Il miglioramento della qualità dell'aria, dunque, risulta un argomento prioritario per le istituzioni che si occupano di conservazione ambientale, poiché influenza tutti gli aspetti della natura, comprendendo anche la salute della popolazione umana. In figura 2 viene mostrato uno schema riassuntivo degli effetti dell'inquinamento atmosferico su altri elementi ambientali [12].

Sono state definite delle frazioni dimensionali per la protezione della salute umana. Questa convenzione classifica le particelle in particolato inalabile, toracico e respirabile in base alla loro differente capacità di penetrare nell'apparato respiratorio. La rappresentazione di queste tre frazioni distinte avviene sulla base di tre funzioni matematiche che indicano la probabilità di una particella di una determinata dimensione di penetrare all'interno di uno specifico tratto del sistema respiratorio [13]. La frazione inalabile è in grado di penetrare all'interno di naso e bocca, la frazione toracica di raggiungere i bronchi, mentre la frazione respirabile può penetrare fino agli alveoli polmonari. Le tre frazioni dimensionali hanno una probabilità di penetrazione del 50 % per particelle con diametro rispettivamente di 100, 10 e 4  $\mu\text{m}$  (Figura 3).

Studi clinici ed epidemiologici sugli effetti dell'esposizione a breve e lungo termine all'inquinamento atmosferico (comprese le varie frazioni dimensioni del PM) hanno fornito prove a supporto degli effetti negativi sulla salute umana. Inoltre, studi epidemiologici e dati patofisiologici hanno mostrato una correlazione tra morbilità generale e mortalità generale a causa di malattie respiratorie e cardiovascolari. Nello specifico, le particelle possono provocare infiammazioni, irritazioni e reazioni allergiche una volta depositate nelle vie respiratorie; le particelle più piccole, in particolar modo, riuscendo a penetrare fino agli alveoli polmonari, possono alterare lo scambio di gas che si verifica normalmente nei polmoni ed iniettare nel flusso sanguigno alcune componenti del PM, causando danni aggiuntivi alla salute [14]. Da ciò si evince che la composizione stessa del PM è un discriminante per quanto concerne le proprietà di rischio; di conseguenza, la tossicità del particolato atmosferico risiede sia nelle caratteristiche fisiche, quali forma, dimensioni e area superficiale, sia nella composizione chimica. Questi due fattori influenzano rispettivamente la capacità di penetrazione nel sistema respiratorio e la superficie di contatto tra le particelle e le mucose interne dell'organismo, e la quantità e biodisponibilità delle sostanze tossiche contenute nel PM [15]. Tra queste ultime, si riscontrano gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), sostanze organiche tossiche riconosciuti cancerogeni dallo IARC [16] e per cui, in riferimento al benzo(a)pirene, cancerogeno di tipo I, viene predisposto un valore obiettivo medio annuale di  $1 \text{ ng m}^{-3}$  [5], oppure alcuni metalli, come lo zinco che può interagire con le proteine cellulari e alterarne il normale funzionamento [17].

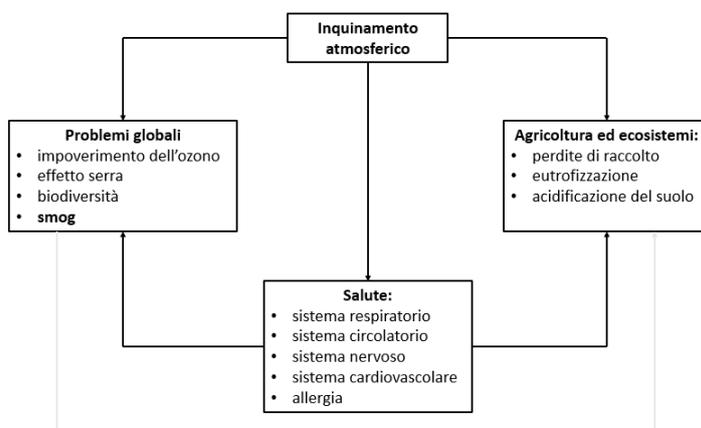


Figura 2: Effetti dell'inquinamento atmosferico sul clima, l'ambiente e la salute umana [12].

#### 1.4 NORMATIVA DI RIFERIMENTO PER LA QUALITÀ DELL'ARIA

L'inquinamento atmosferico può causare effetti negativi sulla società e sull'economia, in particolar modo nelle zone in cui la dispersione degli inquinanti atmosferici non è favorita e in cui esistono molteplici attività che emettono inquinanti in atmosfera (zone industriali e urbane). Di conseguenza, è stata necessaria l'introduzione di leggi e normative per la valutazione e il monitoraggio della qualità dell'aria.

Le norme in questione sono di derivazione europea, nello specifico si ha la direttiva 2008/50/CE relativa alla "qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa", recepita in Italia con il D. Lgs. 155/2010 che è attualmente in vigore e che affianca il testo unico ambientale (D. Lgs. 152/2006). La normativa individua le specie chimiche da rendere oggetto di monitoraggio, i metodi di campionamento e analisi e fissa i limiti di emissione giornalieri/annuali per la concentrazione di determinati inquinanti in aria [11]. Dunque, il D. Lgs. 155/2010 prevede l'utilizzo di metodi normati per la misura degli inquinanti oggetto di monitoraggio che sono:

- biossido di zolfo
- biossido di azoto e ossidi di azoto
- benzene
- monossido di carbonio
- ozono
- PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>

Secondo il D. Lgs. 155/2010, infatti, il particolato atmosferico viene distinto in due frazioni, PM<sub>10</sub> e PM<sub>2.5</sub>, definite come il materiale particolato che penetra attraverso un ingresso dimensionale selettivo conforme al metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM con un'efficienza di penetrazione del 50 % per materiale particolato con diametro aerodinamico di 10 µm e 2.5 µm rispettivamente. Le norme di riferimento sono la UNI EN 12341 per il PM<sub>10</sub> e la UNI EN 14907 per il PM<sub>2.5</sub>.

Il quadro normativo unitario italiano per quanto concerne la qualità dell'aria, inoltre, stabilisce dei valori limite di concentrazione in aria per il PM: in particolare, per il PM<sub>2.5</sub> viene definito solo un limite sulla concentrazione media annuale di 25 µg m<sup>-3</sup>, mentre per il PM<sub>10</sub> viene stabilito un limite giornaliero di 50 µg m<sup>-3</sup>, da non superare più di 35 volte in un anno, e un valore limite come media annuale di 40 µg m<sup>-3</sup>.

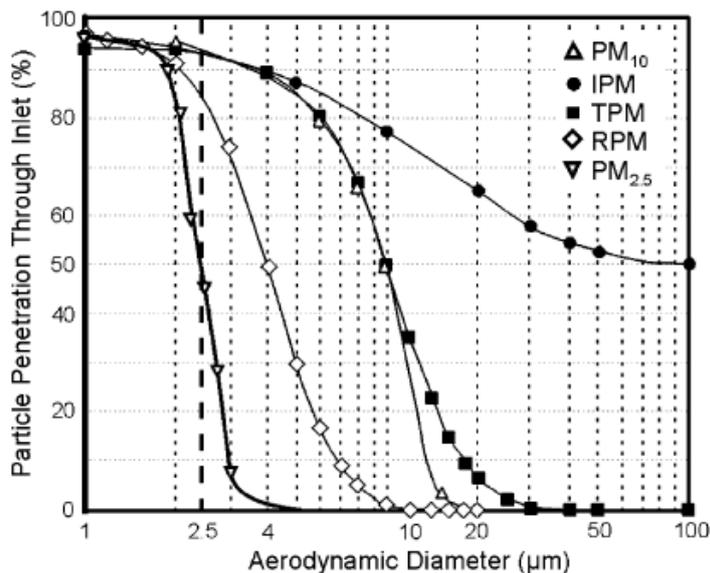


Figura 3: Funzioni di taglio per le diverse frazioni di PM. Nell'ordine: PM<sub>2.5</sub>, particolato respirabile (RPM), particolato toracico (TPM), PM<sub>10</sub> e particolato inalabile (IPM) [13].

Tuttavia, i valori previsti dalla legislazione risultano maggiori di quelli proposti dall'OMS (Organizzazione Mondiale della Sanità) da cui vengono consigliate concentrazione medie annuali di  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  per il PM<sub>2.5</sub>, per cui è previsto anche una media giornaliera di  $25 \mu\text{g m}^{-3}$ , e concentrazione media annuale di  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  per il PM<sub>10</sub> [18].

In figura 3 vengono riportate le funzioni di taglio per le diverse frazioni di particolato:

### 1.5 COMPOSIZIONE CHIMICA DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Il particolato atmosferico, come già detto, è una miscela eterogenea e di composizione variabile a seconda del sito e del periodo di riferimento [19]. Può contenere tutti gli elementi presenti nella tavola periodica che combinati tra loro danno luogo a composti organici ed inorganici [2]. Tuttavia, è possibile raggruppare i costituenti chimici in tre classi fondamentali:

- componente ionica
- componente carboniosa: OC e EC
- componente elementare.

### 1.5.1 Componente ionica

Gli ioni solfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) sono gli ioni predominanti all'interno del particolato atmosferico e derivano da reazioni di ossidazione in atmosfera a partire da precursori gassosi, quali biossido di zolfo ( $\text{SO}_2$ ) e ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ). Insieme allo ione ammonio ( $\text{NH}_4^+$ ), altro componente presente in elevate quantità nel PM e derivante dall'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ), sono gli ioni associati alla componente di particolato atmosferico di origine secondaria.

Il biossido di zolfo di origine naturale viene prodotto attraverso eruzioni vulcaniche, manifestazioni geotermiche o particelle di solfato marino che vengono disperse dal mare attraverso gli aerosol marini; il contributo antropico è dovuto a processi di combustione di combustibili contenenti zolfo.

Il biossido di zolfo, come precedentemente affermato, costituisce il precursore gassoso per la formazione dello ione solfato. Esso, infatti, viene rapidamente ossidato in atmosfera, dove si trasforma in triossido di zolfo ( $\text{SO}_3$ ) che, in presenza di vapore acqueo, subisce una reazione di idratazione per formare acido solforico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Quest'ultimo, a sua volta, può dare luogo ad ulteriori reazioni, per esempio, può reagire con l'ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) e portare alla formazione di sali di ammonio (solfato di ammonio ( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{SO}_4$ ) e solfato acido di ammonio ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ) che contribuiscono al particolato atmosferico secondario.

Gli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) comprendono la somma del monossido di azoto ( $\text{NO}$ ) e il biossido di azoto ( $\text{NO}_2$ ). Sono prodotti principalmente da fonti antropiche a seguito di processi di combustione ad elevata temperatura: le sorgenti predominanti sono il traffico veicolare, le attività industriali e il riscaldamento domestico.

Come nel caso dell' $\text{SO}_2$ , gli  $\text{NO}_x$  sono i precursori gassosi per la formazione del nitrato di origine secondaria, mentre il nitrato primario è contenuto nell'aerosol marino. In particolare, il biossido di azoto viene ossidato in atmosfera ad acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ) e, per successiva neutralizzazione con ammoniaca, dà luogo ai sali di nitrato di ammonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) che vengono poi ritrovati nel particolato.

Della frazione ionica fanno parte anche gli ioni derivanti dall'erosione di rocce e suolo, come calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) e potassio ( $\text{K}^+$ ), che però, essendo costitutivi degli organismi, hanno anche un'origine biogenica e, di conseguenza, possono essere ritrovati nel particolato atmosferico quando si verificano fenomeni di combustione di biomassa.

Inoltre, tra gli ioni inorganici si trovano anche quelli di origine di primaria, solitamente presenti in quantità minori rispetto ai precedenti. In particolare, il cloruro (Cl<sup>-</sup>) e il sodio (Na<sup>+</sup>) derivano dall'aerosol marino, oppure da combustione di rifiuti contenenti materiale plastico o dall'uso di sali per lo scioglimento del ghiaccio sul manto stradale.

### **1.5.2 Componente carboniosa: OC E EC**

Il carbonio nel particolato atmosferico è presente in forme differenti e dà luogo a una miscela complessa di sostanze con diverse proprietà ottiche e chimico-fisiche, che costituiscono la frazione spesso predominante della massa di particelle fini in atmosfera [20], [21].

Convenzionalmente, il contenuto di carbonio totale (TC) del particolato atmosferico è definito dalla somma di carbonio organico (OC) e carbonio elementare (EC) [20], [10].

Il carbonio organico può essere di origine primaria, quindi provenire da emissione diretta in atmosfera, oppure, può essere formato a seguito di condensazione di sostanze derivanti dalla foto-ossidazione e polimerizzazione in atmosfera di composti organici volatili (VOCs) [20], [22].

Il carbonio elementare, al contrario, è soltanto di origine primaria e viene prodotto a seguito di processi di combustione incompleta di combustibili a base di carbonio, come la legna per il riscaldamento domestico e i combustibili fossili utilizzati per i trasporti, produzione di energia e processi industriali [20].

### **1.5.3 Componente elementare**

La componente elementare corrisponde agli elementi considerati minoritari che presentano concentrazioni in peso tra 0.1 % e 0.4 %, o gli elementi in tracce, con concentrazioni in peso <0.1 %, che affiancati ai componenti maggioritari descrivono la composizione del PM.

Tra questi si annoverano i metalli, come piombo (Pb), zinco (Zn) e cadmio (Cd) che derivano da processi di combustione industriale, oppure, i metalli cristallini quali ferro (Fe), alluminio (Al), silicio (Si) che hanno origine terrigena. Di conseguenza, alcuni elementi o associazioni di elementi, essendo specifici per sorgente, possono essere utilizzati per l'individuazione di sorgenti di emissione caratteristiche [23], [24].

## 1.6 COMBUSTIONE DI BIOMASSA LEGNOSA PER IL RISCALDAMENTO DOMESTICO

La combustione di biomassa è la combustione di vegetazione vivente o non vivente e include sia gli incendi di origine umana e sia naturale. La combustione di biomassa è una sorgente significativa di gas e particolato nell'atmosfera regionale e globale.

Le particelle solide con diametro aerodinamico  $\leq 10 \mu\text{m}$  che costituiscono una frazione del particolato, come particelle di fumo o fuliggine, sono prodotte durante il processo di combustione di biomassa e rilasciate in atmosfera. Queste particelle assorbono e diffondono la luce incidente e, di conseguenza, impattano sul clima locale, regionale e globale. Inoltre, il processo di gestione e combustione della biomassa legnosa:

1. è una sorgente globale di  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , entrambi gas serra che hanno ripercussioni sul riscaldamento globale;
2. è una sorgente globale di  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , idrocarburi non metanici e ossidi di azoto. Questi gas conducono alla produzione fotochimica di ozono troposferico, inquinante con un impatto negativo su piante, animali e salute umana;
3. produce metil-cloruro e metil-bromuro che, nonostante si parli di quantità molto ridotte, hanno un impatto negativo sull'ozono stratosferico;
4. produce particolato che assorbe e diffonde la radiazione solare incidente con effetto diretto sul clima. Inoltre, il particolato prodotto da questo processo conduce ad una scarsa visibilità atmosferica: alcuni studi suggeriscono un'introduzione diretta delle particelle di combustione nella stratosfera attraverso intense correnti termoconvettive verticali prodotte durante i grandi incendi;
5. produce particelle che diventano un nucleo di condensazione per le nubi (CCN) e ne influisce sulla loro formazione e distribuzione;
6. produce particolato di dimensioni ridotte, fine e ultrafine, che conduce a gravi problemi respiratori una volta inalato [25].

Nonostante gli aspetti negativi, la biomassa legnosa resta una risorsa rinnovabile di origine naturale e ampiamente disponibile, specialmente in determinate aree geografiche, come nazioni ricche di foreste, paesi in cui vi è eccedenza di terreni agricoli o paesi a bassa latitudine in cui è possibile ottenere una resa elevata di biomassa. Il vantaggio principale della biomassa rispetto alle altre energie rinnovabili risiede proprio nel fatto

che la rigenerazione delle piante, processo da cui deriva, è relativamente rapida, si parla di pochi anni, il che permette una presenza costante di questa fonte energetica.

A livello nazionale, l'utilizzo della biomassa è in continuo aumento: nel 2021 l'energia termica complessiva ottenuta in Italia dall'impiego della biomassa solida per riscaldamento, si considera quindi legna da ardere, pellet, charcoal/carbone vegetale, ammonta a 300000 TJ, in crescita di quasi il 7% rispetto all'anno precedente [26], [27].

I consumi diretti sono pari a 283719 TJ, in aumento anch'essi rispetto al 2020 (+9%), e la maggioranza di questi sono associati al settore residenziale, si parla di circa il 97%, in cui hanno particolare rilevanza camini, caldaie, stufe a legna e così via [27].

In tabella 1 vengono riportati i dati sull'impiego di biomassa solida nel settore termico negli ultimi anni [27]. Nello specifico, considerando i consumi diretti di biomassa solida nel settore residenziale nelle regioni e nelle province autonome si vede che nel 2021 l'energia termica da biomassa in questo settore corrisponde ad oltre 274000 TJ e, inoltre, che l'impiego di questa fonte energetica per il riscaldamento delle abitazioni è un fenomeno diffuso in tutte le regioni del Paese [27].

Tabella 1: Consumi diretti e produzione di calore di biomassa solida nel settore termico. Serie di dati dal 2016 al 2021.

	2016 (TJ)	2017 (TJ)	2018 (TJ)	2019 (TJ)	2020 (TJ)	2021 (TJ)	Variazione % 2021/2020
<b>Consumi diretti</b>	<b>268041</b>	<b>292025</b>	<b>270383</b>	<b>270256</b>	<b>260352</b>	<b>283719</b>	<b>9.00%</b>
Residenziale	258465	282916	261746	261375	251751	274208	8.90%
Commercio e servizi	2961	2746	2695	2972	3062	3416	11.60%
Industria	5422	4886	4509	4468	4089	4498	10.00%
Agricoltura	1462	1477	1433	1442	1451	1597	10.10%
<b>Produzione di calore derivato</b>	<b>22149</b>	<b>22295</b>	<b>22026</b>	<b>21111</b>	<b>20469</b>	<b>16100</b>	<b>-21.30%</b>
da impianti congenerativi	18898	19018	18667	17537	16431	12359	-24.80%
da impianti di sola produzione termica	3251	3276	3359	3574	4038	3741	-7.40%
<b>Totale</b>	<b>290191</b>	<b>314320</b>	<b>292410</b>	<b>291367</b>	<b>280821</b>	<b>299819</b>	<b>6.80%</b>

In figura 4 viene mostrata la distribuzione regionale dei consumi diretti di biomassa solida nel settore residenziale nel 2021 (%) [27]. A livello regionale, con riferimento all'INEMAR Veneto 2019, sono stati introdotti nel Macrosettore 2 (Combustione non industriale) i fattori di emissione dei generatori di calore alimentati a biomasse legnose, che costituiscono la fonte emissiva di PM primario più significativa a livello regionale. In particolare, il DM n. 186 del 07/11/2017 ha introdotto una classificazione che attribuisce cinque classi ambientali diverse ai generatori di calore che utilizzano come combustibile le biomasse legnose. La classificazione viene espressa in stelle da 2 a 5. I valori da rispettare per la conformità delle diverse classi ambientali si riferiscono al particolato primario, il carbonio organico totale, gli ossidi di azoto, il monossido di carbonio, il rendimento e variano a seconda del generatore utilizzato [28], [29].

In figura 5 viene mostrata la ripartizione dei consumi di biomasse legnose per tipologia di apparecchio. In Veneto si stima che siano presenti circa 700000 impianti a biomassa legnosa, di cui circa 145000 a pellet e quasi 100000 caminetti aperti. Il consumo stimato per il 2019 è pari a circa 1260000 tonnellate di legna da ardere e 215000 tonnellate di pellet. In generale, si vede una diversa distribuzione tra i consumi pro capite di legna da ardere e pellet a seconda dell'area geografica: si ha una predominanza della legna nel territorio montano e pedemontano, mentre pellet nelle aree di pianura [28].

Per riuscire ad implementare i fattori di emissione differenziati per la classe ambientale, l'attribuzione delle stelle è stata eseguita usufruendo dell'età degli impianti. Focalizzandosi sulle emissioni dei principali inquinanti, riportate in figura 6, si nota la predominanza di impianti a bassa efficienza a cui si associano i fattori di emissione più elevati [28]. Tra gli inquinanti riportati si nota anche il benzo(a)pirene, un idrocarburo policiclico aromatico, la cui emissione in atmosfera è dovuta quasi totalmente al comparto della combustione non industriale (88%). In particolare, il contributo predominante deriva proprio dagli impianti residenziali a biomassa legnosa con una prevalenza delle emissioni prodotte dalla legna (98%) rispetto al pellet (2%) [28].



## 1.7 TRACCIANTI DI COMBUSTIONE DI BIOMASSA

I traccianti o marcatori chimici sono singole specie o un gruppo di esse e/o rapporti di concentrazione in grado di distinguere le fonti del particolato atmosferico. Elementi specifici di questo tipo, come il potassio e il levoglucosano, sono stati ampiamente utilizzati come efficienti traccianti di combustione di biomassa [30]. La composizione del PM è fondamentale per comprendere il contributo alla chimica dell'atmosfera della componente organica dovuta alle emissioni di combustione di biomassa. La variazione delle condizioni di temperatura durante la combustione determinano l'alterazione delle molecole e la trasformazione dei composti organici emessi della biomassa. Inoltre, l'intensità del riscaldamento, l'aerazione e la durata del processo di combustione influenzano le emissioni risultanti [31].

Ulteriori indicatori analizzati per stimare il contributo delle combustioni sono gli idrocarburi policiclici aromatici, una famiglia di molecole organiche costituite da due o più anelli benzenici condensati a formare una struttura generalmente planare [32].

### 1.7.1 Levoglucosano

Il levoglucosano (1,6-anidro- $\beta$ -D-glucopiranosio) è un prodotto di combustione della cellulosa riconosciuto come marcatore chimico di combustione di biomassa [33]. In particolare, le reazioni chimiche primarie che avvengono a temperature  $> 300$  °C includono pirolisi, cleavage, fissione e formazione di prodotti catramosi e volatili; a temperatura  $< 300$  °C, i composti organici e i loro prodotti sono rilasciati per effetto di strappaggio/volatilizzazione di vapore [31]. L'estensione di questi processi è altamente dipendente dal contenuto di umidità della biomassa. Il levoglucosano è il tracciante principale della decomposizione termica della cellulosa [31], infatti, quando questa viene scaldata oltre 300 °C, subisce molteplici processi pirolitici e dà origine ad un tar altamente combustibile, il cui componente principale è proprio il levoglucosano, glucosio anidro contenente un gruppo funzionale chetale. Una parte del levoglucosano viene consumato nelle varie reazioni durante la combustione, ma, ciononostante, è emesso in elevate quantità nelle particelle prodotte. Per questa ragione, può essere utilizzato come un tracciante specifico per la presenza di emissioni da una sorgente di combustione di biomassa nel particolato atmosferico. A differenza di altri marcatori, il levoglucosano è un tracciante specifico per la combustione di qualunque combustibile contenente cellulosa. Inoltre, è relativamente stabile in acqua e in atmosfera, non mostrando

degradazione per più di 10 giorni in condizioni acide [33]. Ciò vuol dire che il levoglucosano rimane pressoché invariato durante il trasporto dalla sorgente di emissione. Tuttavia, è stato recentemente evidenziato che gli anidrozuccheri subiscono degradazione ad opera dei raggi ultravioletti e in condizioni di umidità relativa del 50%, cioè condizioni simili a quelle diurne [34].

Dalla degradazione termica della cellulosa vengono prodotti anche due stereoisomeri del levoglucosano, il galattosano (1,6-anidro- $\beta$ -D-galattopiranosio) e il mannosano (1,6-anidro- $\beta$ -D-mannopiranosio), due anidrozuccheri con proprietà chimiche e fisiche simili a quelle del levoglucosano e presenti in quantità minori [33].

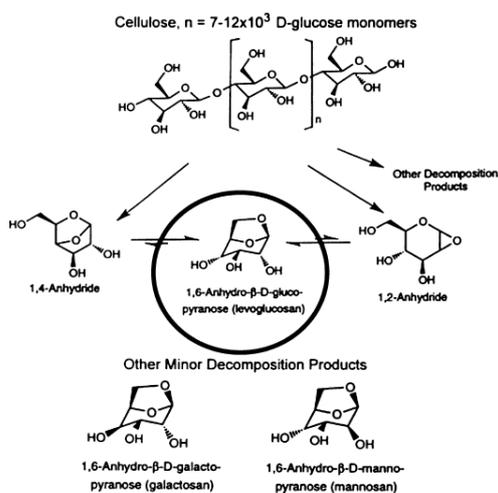


Figura 7: Struttura del levoglucosano e stereoisomeri [33].

### 1.7.2 Potassio

Il potassio è un componente importante del particolato fine ( $PM_{2.5}$ ). Esistono molteplici sorgenti di potassio in atmosfera, come lo spray marino, l'erosione crostale e la combustione di biomassa. In base alla sua solubilità in acqua, il potassio può essere classificato in potassio insolubile in acqua (K) e potassio solubile in acqua ( $K^+$ ). La combustione di biomassa è la sorgente primaria di  $K^+$ , principalmente nella forma di KCl,  $K_2SO_4$  e  $KNO_3$ . Alla frazione solubile contribuisce anche il potassio marino, mentre la frazione insolubile deriva soprattutto dal terreno e dalle polveri e si riscontra in presenza di minerali alluminosilicati [35].

Il potassio è una specie emessa dalla combustione di biomassa poiché la combustione del materiale vegetale, che contiene  $K^+$  come elettrolita maggioritario nel citoplasma, rilascia quantità elevate di particelle ricche in potassio [36].

Sebbene molteplici studi abbiano dimostrato il contributo della combustione di biomassa utilizzando il potassio, altri studi riportano che questa specie non sia ideale come marcatore di questa sorgente se non quando si ha la certezza che l'emissione derivi effettivamente da combustione di biomassa [35]. Di conseguenza, il potassio, a differenza del levoglucosano, non può essere considerato un tracciante specifico, dal momento che può derivare anche da ulteriori processi combustivi oppure essere presente nell'aerosol marino.

### **1.7.3 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)**

Gli idrocarburi policiclici aromatici sono composti organici semivolatili con potenziale cancerogeno e mutageno derivanti dai processi di combustione incompleta e pirolisi di materiale carbonioso, come legno e carbone [32], [37].

Gli IPA a più basso peso molecolare, due o tre anelli aromatici, si trovano preferenzialmente in fase gassosa, mentre quelli a più alto peso molecolare, da quattro a sei anelli aromatici, si trovano principalmente adsorbiti sulla superficie delle particelle sospese [1].

Anche nel caso degli IPA non è possibile parlare di marker specifici di combustione di biomassa poiché la loro emissione, come già detto, è associata a tutti i processi di combustione e le sorgenti ad essi correlabili sono sicuramente la combustione di biomassa, ma anche la combustione di carbone, il traffico veicolare e le attività industriali [38].

## **1.8 SCOPO DELLA TESI**

Il presente lavoro di tesi consiste nello studio della composizione del particolato atmosferico, frazione PM<sub>2.5</sub>, nell'area urbana di Padova, per valutare il contributo emissivo relativo alla combustione di biomassa ed effettuarne una stima quantitativa.

In tutta la regione Veneto, a causa di politiche che ne promuovono l'utilizzo, la biomassa legnosa come combustibile per il riscaldamento domestico sta assumendo sempre più rilevanza, a discapito degli obiettivi di miglioramento della qualità dell'aria del D. Lgs. n. 155/2010 in Italia.

Il sito di studio e campionamento è collocato presso la città di Padova, l'area urbana più popolosa della regione Veneto e situata all'estremità orientale della Pianura Padana, in cui il contributo emissivo dovuto all'utilizzo di sistemi di combustione tradizionali a

scarsa efficienza energetica è sicuramente diffuso ma, al tempo stesso, è possibile riscontrare ulteriori sorgenti emissive tipiche delle aree urbane.

I campionamenti sono stati effettuati al sesto piano del Dipartimento di Scienze Chimiche, in via Marzolo 1, e i risultati sono stati oggetto di confronto con i valori acquisiti presso la stazione di fondo urbano “Padova – Mandria” della rete di monitoraggio della qualità dell’aria di ARPAV (Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto). Il periodo di campionamento si articola in due momenti temporali differenti: prima campagna autunnale nel mese di novembre 2022 e seconda campagna invernale nel mese di gennaio 2023; inoltre, per conferma di alcuni dati inerenti alla frazione ionica solubile, è stata effettuata una terza campagna, con un numero di campioni ridotti, nel mese di giugno 2023.

Per stimare il contributo emissivo dovuto alla combustione di biomassa sono state condotte diverse analisi chimiche dei possibili traccianti di questa sorgente, in particolare, idrocarburi policiclici aromatici, potassio e anidrozuccheri. Inoltre, per avere un quadro più approfondito di composizione del PM nei periodi di riferimento, sono state effettuate analisi della frazione ionica solubile, con lo scopo di individuare la componente secondaria e, grazie alla collaborazione con ARPAV, analisi del carbonio organico ed elementare.

La stima di un effettivo contributo emissivo da combustione di biomassa nell’area urbana di Padova rappresenta un punto di partenza per future elaborazioni modellistiche. Essa infatti contribuisce a comprendere gli impatti sulla qualità dell’aria da parte della combustione di biomassa in un’area soggetta a numerose sorgenti di emissione. In futuro, potrebbero quindi essere condotte analisi anche della componente elementare del PM<sub>2.5</sub> per completare l’individuazione della composizione della frazione fine ed effettuare studi di “source apportionment”, allo scopo di identificare e quantificare con maggiore accuratezza le potenziali sorgenti di emissioni nell’area in esame.



## 2. MATERIALI E METODI

### 2.1 SITO DI CAMPIONAMENTO

La Pianura Padana viene definita, ad oggi, uno dei più preoccupanti e pochi rimasti hotspot europei: livelli elevati di inquinanti pericolosi sono comunemente registrati su una vasta area di riferimento. La pressione antropogenica e alcune caratteristiche geomorfologiche peculiari conducono spesso al superamento dei valori limite imposti per gli inquinanti dalle direttive europee. La regione del Veneto è collocata nella parte orientale della pianura padana e si estende circa per  $18.4 \cdot 10^3$  km<sup>2</sup>. Da un punto di vista amministrativo si divide in 7 province e la pressione antropogenica è riscontrata in modo continuo: il contributo relativo al traffico veicolare e riscaldamento domestico è diffuso attraverso tutta la regione. In particolare, durante la stagione invernale, si registra la peggiore qualità dell'aria a causa di fenomeni di inversione termica che generano un abbassamento dello strato di rimescolamento (PBL, Planetary Boundary Layer) con conseguente accumulo di inquinanti in atmosfera. Le città più urbanizzate del Veneto, quali Verona, Vicenza, Venezia e Padova, mostrano un livello di inquinamento molto elevato soprattutto nei periodi invernali [39].

Nelle campagne di campionamento realizzate in questo lavoro, il sito di studio scelto è il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli Studi di Padova, situato in Via Marzolo 1 (figura 8). Il sito di campionamento è collocato in un'area urbana in cui le emissioni predominanti sono dovute al trasporto su strada e al riscaldamento [40].

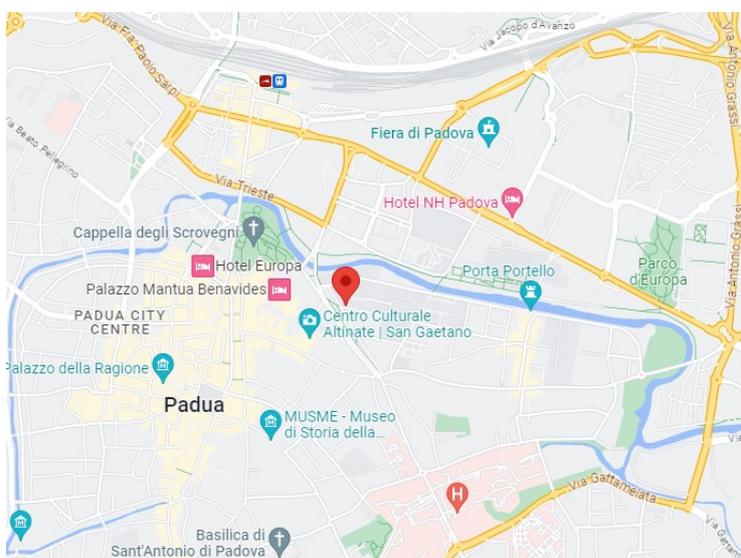


Figura 8: Mappa della città di Padova. La zona con il cursore rosso indica il sito di campionamento.

Il campionamento del  $PM_{2.5}$  è stato eseguito con un campionatore fisso situato al 6° piano del Dipartimento di Scienze Chimiche in due periodi temporali differenti: una prima campagna di campionamento autunnale è stata effettuata dal 2 novembre 2022 al 21 novembre 2022 e una seconda invernale dal 10 gennaio al 27 gennaio 2023, escludendo in entrambi i casi i giorni festivi; inoltre, per un'ulteriore conferma dei dati raccolti inerenti agli ioni solubili, è stata effettuata una terza campagna con un numero ridotto di campioni dal 14 giugno 2023 al 21 giugno 2023. In totale, i campioni di  $PM_{2.5}$  raccolti e analizzati sono 33.

## 2.2 CAMPIONAMENTO E MISURA DEL $PM_{2.5}$

La raccolta del  $PM_{2.5}$  è stata effettuata su filtri Whatman di quarzo da 47 mm precedentemente condizionati. Il processo di condizionamento prevede di porre i filtri di quarzo in una camera climatica in cui permangono a temperatura di 20 °C e umidità del 50 % per circa 48 h, poi sono successivamente pesati con una bilancia analitica. Raggiunto il peso costante, il filtro viene posto in un campionatore per il PM. Il prelievo del particolato atmosferico avviene attraverso l'aspirazione di un volume noto di aria per un periodo prefissato di 24 h, mediante una pompa operante ad un flusso di 2.3 m<sup>3</sup>/h e collegata ad una testa di separazione ad impatto inerziale che seleziona la frazione dimensionale di interesse, il  $PM_{2.5}$ . Terminato il periodo di campionamento, il filtro viene sottoposto nuovamente al processo iniziale di condizionamento e pesatura con il fine di calcolare la differenza di massa dalla quale, noto il volume di aria campionato, è possibile risalire alla concentrazione media di particolato in aria nel periodo di campionamento [41].

La misura del  $PM_{2.5}$  è stata eseguita manualmente utilizzando il campionatore Zambelli Explorer plus.



Figura 9: Testa di campionamento  $PM_{2.5}$  [43]

La misura del PM<sub>2.5</sub> è stata eseguita manualmente utilizzando il campionatore Zambelli Explorer plus. Il metodo adottato è analogo al metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione del PM<sub>2.5</sub> descritto nella norma UNI EN 12341:2014 “Aria ambiente – Metodo gravimetrico di riferimento per la determinazione della concentrazione in massa di particolato sospeso PM<sub>10</sub> o PM<sub>2.5</sub>” [42]: tuttavia, la norma prescrive di effettuare campionamenti giornalieri dalle ore 00:00 alle ore 24:00 mentre, nel suddetto lavoro, l’orario di campionamento è stato dalle ore 10:00 del giorno di campionamento fino alle ore 10:00 del giorno successivo.

I campioni raccolti sono stati conservati in freezer in attesa di essere analizzati.

### **2.3 ANALISI DELLE COMPONENTI DEL PM<sub>2.5</sub>**

Presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell’Università degli Studi di Padova sono state eseguite le analisi delle principali componenti del particolato atmosferico raccolto durante il periodo di campionamento. In particolare, sono state determinate le concentrazioni degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e degli ioni organici e inorganici solubili. Presso i laboratori ARPAV è stata eseguita la misurazione del carbonio organico, del carbonio elementare e degli anidrozuccheri, nello specifico levoglucosano, mannosano, galattosano e mannitolo. I filtri sono stati tagliati in quattro parti: un quarto del filtro è stato dedicato all’analisi degli IPA, un quarto di filtro all’analisi degli ioni, l’ulteriore quarto di filtro all’analisi del carbonio (1 cm<sup>2</sup>) e degli anidrozuccheri (1/4 del filtro – 1 cm<sup>2</sup>), mentre l’ultimo quarto di filtro è stato conservato per eventuali approfondimenti futuri. Le analisi sono state effettuate in modo sequenziale, nel frattempo i filtri sono stati conservati in freezer.

### **2.4 DETERMINAZIONE DEGLI IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI (IPA)**

L’analisi degli IPA è stata effettuata sfruttando un metodo cromatografico, in particolare UHPLC (Ultra High Pressure Liquid Chromatography) con rivelazione fluorimetrica al fine di discriminare quindici idrocarburi policiclici aromatici di seguito riportati: naftalene, acenaftilene, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo(a)antracene, crisene, benzo(e)pirene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)pirene, dibenzo(a,h)antracene, benzo(g,h,i)perilene, indeno(1,2,3-c,d)pirene.

### **2.4.1 Reagenti**

- Acqua MilliQ
- Naftalene 99%, Aldrich
- Acenaftilene 85%, Aldrich
- Fluorene 98%, Aldrich
- Fenantrene, Aldrich
- Antracene 99%, Aldrich
- Fluorantene 98%, Aldrich
- Pirene 99%, Aldrich
- Benzo(a)antracene 98%, Aldrich
- Crisene 98%, Aldrich
- Benzo(e)pirene 98%, Aldrich
- Benzo(k)fluorantene 98%, Aldrich
- Benzo(a)pirene 98%, Aldrich
- Dibenzo(a,h)antracene 97%, Aldrich
- Benzo(g,h,i)perilene 98%, Aldrich
- Indeno(1,2,3-c,d)pirene analytical standard, Sigma Aldrich
- Acetonitrile, Carlo Erba

### **2.4.2 Strumentazione**

- UHPLC Shimadzu Prominence UFLC-XR composto da: autocampionatore SIL-20AC XR, pompe LC-20AD, degasatore DGU-20A5, regolatore di sistema CBM-20A
- Rivelatore fluorimetrico Shimadzu RF-20Axs
- Colonna analitica Kinetex 3.5  $\mu$ m PAH (100 X 2.1 mm)
- Precolonna Phenomenex AJO-9535

### **2.4.3 Procedura sperimentale**

Un quarto di filtro è stato estratto con 2 mL di una soluzione di acetonitrile sonicando per 45 minuti a 25 °C. L'estratto è stato filtrato (RC 0.2  $\mu$ m) in una provetta eppendorf da 1.5 mL. La soluzione viene iniettata in colonna ed analizzata applicando il metodo cromatografico appositamente scelto. Le soluzioni standard per la calibrazione sono state preparate per diluizione di soluzioni madre a concentrazione di 10 mg/L, ottenute per

dissoluzione di una specifica quantità di ogni composto (0.25 mg) in acetonitrile (25 mL). Da queste soluzioni è stata preparata una miscela contenente tutti gli idrocarburi policiclici aromatici in analisi a concentrazione di 100 µg/L per ognuno. A partire da quest'ultima sono state ottenute per diluizione le soluzioni di calibrazione contenenti tutti gli analiti a concentrazioni opportune (0.2, 0.5, 2 e 5 µg/L). Le rette di calibrazione sono state ottenute direttamente dal software strumentale (LabSolution) inserendo le concentrazioni nominali per ognuno dei livelli di concentrazione.

#### 2.4.4 Metodo cromatografico

Le condizioni operative per la separazione cromatografica sono mostrate di seguito:

*Tabella 2: Condizioni di analisi cromatografica.*

Flusso	0.2 mL/min
Temperatura colonna	30 °C
Eluente A	Acqua MilliQ
Eluente B	Acetonitrile
Volume di iniezione	2 µL

Viene mostrato il programma di eluizione per la separazione degli idrocarburi policiclici aromatici analizzati:

*Tabella 3: Programma di eluizione per la separazione degli IPA.*

<b>Tempo (minuti)</b>	<b>Concentrazione eluente B</b>
0	50%
4	50%
12	100%, gradiente lineare
15	100%
15.10	50%, gradiente lineare
22.00	50%

La rivelazione fluorimetrica avviene eccitando gli analiti a una opportuna lunghezza d'onda specifica per ogni sostanza e misurandone poi l'emissione. Nella tabella seguente viene riportato il programma di rivelazione per i 15 analiti in esame:

Tabella 4: Coppie di lunghezze d'onda per la rivelazione fluorimetrica degli analiti di interesse.

Tempo (minuti)	$\lambda_{eccitazione}$ (nm)	$\lambda_{emissione}$ (nm)	Analita
0.01	270	330	Naftalene Acenaftilene Fluorene
4.90	280	410	Fenantrene
6.00	250	370	Antracene
7.30	280	410	Fluorantene Pirene
9.50	270	390	Benzo(a)antracene Crisene
11.50	280	410	Benzo(e)pirene Benzo(k)fluorantene Benzo(a)pirene Dibenzo(a,h)antracene Benzo(g,h,i)perilene
15.00	260	500	Indeno(1,2,3-c,d)pirene

Viene di seguito riportato un cromatogramma dello standard a 10  $\mu\text{g/L}$  della miscela dei 15 IPA:

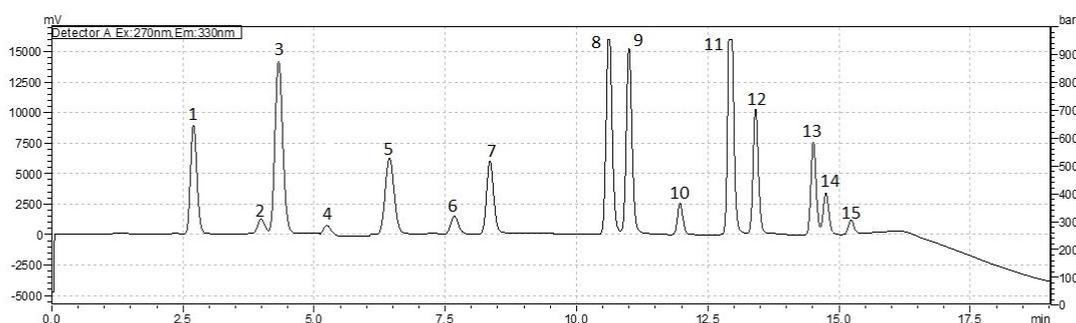


Figura 10: Cromatogramma miscela 15 IPA. Nell'ordine: 1. naftalene, 2. acenaftilene, 3. fluorene, 4. fenantrene, 5. antracene, 6. fluorantene, 7. pirene, 8. benzo(a)antracene, 9. crisene, 10. benzo(e)pirene, 11. benzo(k)fluorantene, 12. benzo(a)pirene, 13. dibenzo(a,h)antracene, 14. benzo(g,h,i)perilene, 15. indeno(1,2,3-c,d)pirene.

## **2.5 DETERMINAZIONE DEGLI IONI SOLUBILI**

L'analisi degli ioni solubili viene eseguita in cromatografia ionica (IC) con rivelazione conduttimetrica utilizzando due set-up sperimentali differenti, uno designato per la determinazione dei cationi inorganici, uno per gli anioni organici e inorganici.

### **2.5.1 Analisi dei cationi inorganici**

#### **2.5.1.1 Reagenti**

- Acqua MilliQ
- Cloruro di sodio  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich
- Cloruro di ammonio  $\geq 99.5\%$ , Sigma Aldrich
- Magnesio STD, per assorbimento atomico 1 mg/mL, AnalytiCals, Carlo Erba
- Calcio STD, per assorbimento atomico 1 mg/mL, AnalytiCals, Carlo Erba
- Potassio STD, per assorbimento atomico 1 mg/mL, AnalytiCals, Carlo Erba
- Acido metansolfonico 20 mM, eluente

#### **2.5.1.2 Strumentazione**

- Cromatografo ionico (IC) Dionex DX-500 composto da: forno cromatografico LC25, generatore di eluente EG40, pompa a gradiente GP50, rivelatore elettrochimico-conduttimetrico ED40
- Soppressore rigenerabile Dionex DRS 600
- Colonna analitica Dionex IonPac CS12A (2 x 250 mm)
- Precolonna Dionex IonPac GC12A (4 x 50 mm)

#### **2.5.1.3 Procedura sperimentale e metodo cromatografico**

Un quarto di filtro è stato estratto con 2 mL di acqua MilliQ per 60 minuti a 25 °C. L'estratto è stato filtrato (RC 0.2  $\mu\text{m}$ ) in una provetta eppendorf da 1.5 mL dalla quale sono stati prelevati 0.5 mL per l'analisi degli anioni (paragrafo 2.6.1). La soluzione è stata iniettata in colonna ed analizzata: la separazione cromatografica è avvenuta con eluizione isocratica di acido metansolfonico 20 mM al flusso costante di 0.3 mL/min. Per la calibrazione, sono state utilizzate 5 soluzioni standard a 1000 mg/L. Per sodio e ammonio, la soluzione madre a 1000 mg/L è stata preparata per dissoluzione di una specifica quantità di sale in 100 mL di acqua MilliQ. Per potassio, magnesio e calcio era già a disposizione la soluzione standard a 1000 mg/L. Da queste soluzioni sono state ottenute

per diluizione le soluzioni a 100 mg/L dalle quali sono state ottenute le quattro soluzioni di calibrazione contenenti tutti gli analiti, le cui concentrazioni teoriche sono riportate in tabella:

Tabella 5: Concentrazioni teoriche delle soluzioni di calibrazione per l'analisi dei cationi inorganici.

	<b>Analita</b>	<b>Mix 1 (mg/L)</b>	<b>Mix 2 (mg/L)</b>	<b>Mix 3 (mg/L)</b>	<b>Mix 4 (mg/L)</b>
1	Sodio	0.5	1.0	2.5	5.0
2	Ammonio	2.5	10	20	40
3	Potassio	0.5	1.0	2.5	5.0
4	Magnesio	0.5	1.0	2.5	5.0
5	Calcio	0.5	1.0	2.5	5.0

Per il potassio è stato aggiunto un ulteriore punto di calibrazione a concentrazione di 10 mg/L. Le rette di calibrazione sono state poi ottenute interpolando i punti di calibrazione registrati in doppio e aggiungendo il punto a concentrazione 0 mg/L.

Viene di seguito riportato un cromatogramma del Mix 2 della miscela dei 5 cationi:

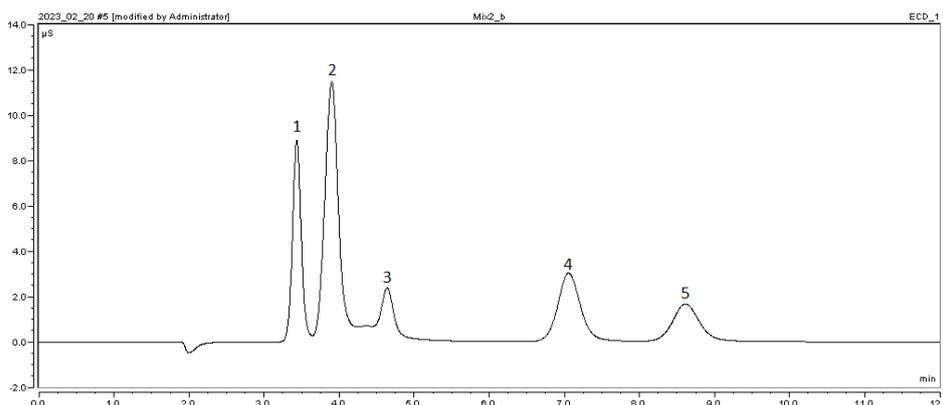


Figura 11: Cromatogramma del Mix 2 dei cationi. Nell'ordine: 1. sodio, 2. ammonio, 3. potassio, 4. magnesio, 5. calcio.

## 2.6.1 Analisi degli anioni

### 2.6.1.1 Reagenti

- Acqua MilliQ
- Succinato di sodio, Aldrich Chemie
- Ossalato di sodio 99%, J. T. Baker
- Formiato di sodio  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich
- Acetato di sodio triidrato, Aldrich Chemie
- Solfato di sodio  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich
- Nitrato di sodio  $\geq 99\%$ , Carlo Erba
- Nitrito di sodio 99%, Carlo Erba

- Cloruro di sodio  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich
- Acido malonico 99.7 %, Baker Analyzed
- Diidrogenofosfato di potassio  $\geq 99\%$ , Riedel-de Haën
- Idrossido di potassio da generatore di eluente

### 2.6.1.2 Strumentazione

- Cromatografo ionico ad alte prestazioni (HPIC) Dionex ICS-6000 composto da: autocampionatore Dionex AS-AP, generatore di eluente Dionex ECG 500 KOH, doppia pompa ICS-6000 DP, rivelatore conduttimetrico Dionex ICS-600 CD
- Soppressore rigenerabile Dionex ADRS 600
- Colonna analitica Dionex IonPac AS11 (2 x 250 mm)
- Precolonna Dionex IonPac AG11 (4 x 50 mm)

### 2.6.1.3 Procedura sperimentale e metodo cromatografico

Un quarto di filtro è stato estratto con 2 mL di acqua MilliQ per 60 minuti a 25 °C. L'estratto è stato filtrato (RC 0.2  $\mu\text{m}$ ) in una provetta eppendorf da 1.5 mL. Sono stati poi prelevati 0.5 mL e inseriti in vials per HPIC. Attraverso autocampionatore, la soluzione è stata iniettata in colonna ed analizzata: la separazione cromatografica è avvenuta al flusso costante di 0.3 mL/min con eluizione a gradiente di idrossido di potassio. Il programma di eluizione è di seguito riportato:

Tabella 6: Programma di eluizione per separazione cromatografica degli anioni organici e inorganici.

Tempo (minuti)	Concentrazione KOH (mM)
0	2
3	2
12	8
17	8
27	20
30	20
31	40
35	40
35.1	2
44	2

Per la calibrazione sono state preparate 11 soluzioni standard a 1000 mg/L per dissoluzione di una specifica quantità di sale per ogni analita, eccezione fatta per gli ioni malonato e metansolfonato la cui soluzione madre di calibrazione è stata preparata a

partire dall'acido corrispondente. Per tutti gli analiti, esclusi gli ioni nitrato e solfato, dalle soluzioni a 1000 mg/L sono state ottenute per diluizione le rispettive soluzioni a 100 mg/L dalle quali sono state preparate le tre soluzioni di calibrazione contenenti tutti gli analiti, le cui concentrazioni teoriche sono riportate in tabella:

Tabella 7: Concentrazioni teoriche delle soluzioni standard per l'analisi degli anioni organici e inorganici.

	<b>Analita</b>	<b>Mix 1 (mg/L)</b>	<b>Mix 2 (mg/L)</b>	<b>Mix 3 (mg/L)</b>
1	Formiato	0.5	1.0	2.5
2	Acetato	0.5	1.0	2.5
3	Metansolfonato	0.5	1.0	2.5
4	Cloruro	0.5	1.0	2.5
5	Nitrito	0.5	1.0	2.5
6	Nitrato	10	20	50
7	Succinato	0.5	1.0	2.5
8	Malonato	10	20	50
9	Solfato	0.5	1.0	2.5
10	Ossalato	0.5	1.0	2.5
11	Fosfato	0.5	1.0	2.5

Per il nitrato sono stati aggiunti due ulteriori punti di calibrazione a concentrazione di 100 mg/L e 200 mg/L. Le rette di calibrazione sono state poi ottenute interpolando i punti di calibrazione registrati in doppio e aggiungendo il punto a concentrazione 0 mg/L.

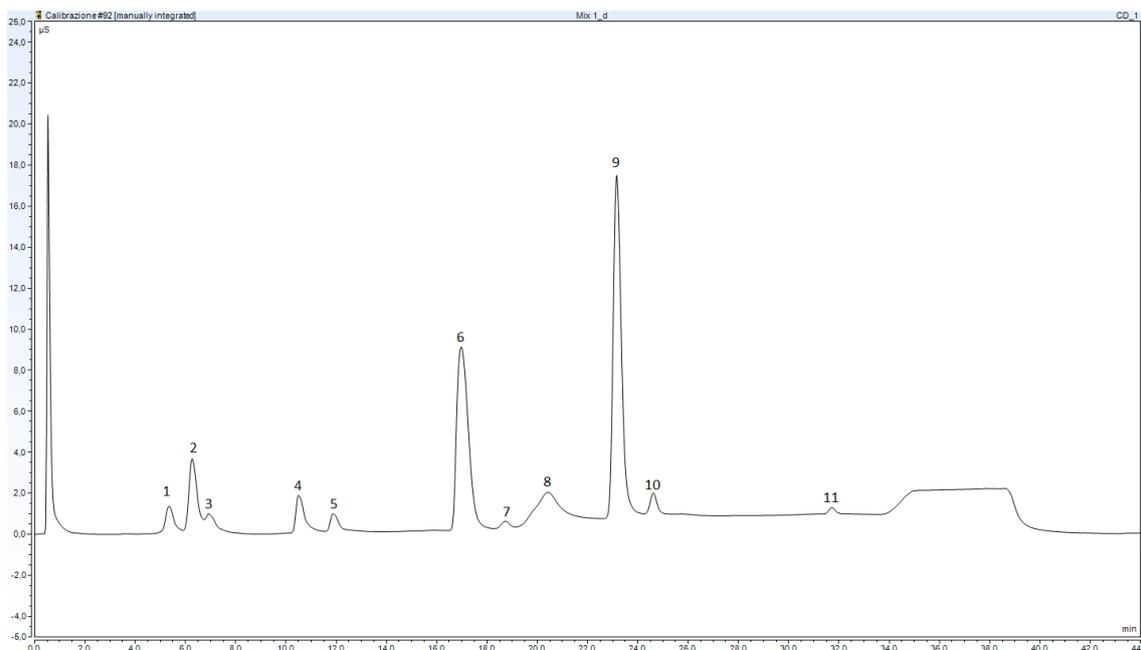


Figura 12: Cromatogramma Mix1 anioni. Nell'ordine: 1. formiato, 2. acetato, 3. metansolfonato, 4. cloruro, 5. nitrito, 6. nitrato, 7. succinato, 8. malonato, 9. solfato, 10. ossalato, 11. fosfato.

## 2.7 LIMITE DI RILEVABILITÀ

Il limite di rilevabilità definito LOD, dall'inglese limit of detection, è la minima concentrazione di analita che produce un segnale significativamente diverso dal bianco, cioè la concentrazione minima di analita determinabile con la procedura strumentale adottata. Le metodologie di calcolo del LOD sono numerose, per esempio, un metodo estremamente semplice consiste nel calcolare il LOD moltiplicando per tre la deviazione standard di misure ripetute dello standard più basso della retta di taratura ( $\sigma_{std_b}$ ) secondo la formula:

$$LOD = 3 \cdot \sigma_{std_b}$$

In questo lavoro sperimentale il limite di rilevabilità è stato calcolato secondo il metodo Hubaux-Vos, ossia basandosi sulle fasce di confidenza relative alle rette di calibrazione. Le condizioni da rispettare sono quattro: prima, gli standard devono essere indipendenti; seconda, la varianza dell'errore di distribuzione dei segnali deve rimanere costante; terza, il contenuto degli standard deve essere noto; quarta, si suppone che i segnali osservati abbiano una distribuzione gaussiana [44]. Le fasce di confidenza sono calcolate secondo la formula:

$$y = \pm t \cdot s_{retta}$$

$s_{retta}$  e  $s_{y/x}$  sono a loro volta calcolate mediante le seguenti equazioni:

$$s_{retta} = s_{y/x} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_0 - \hat{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \hat{x})^2}}$$

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

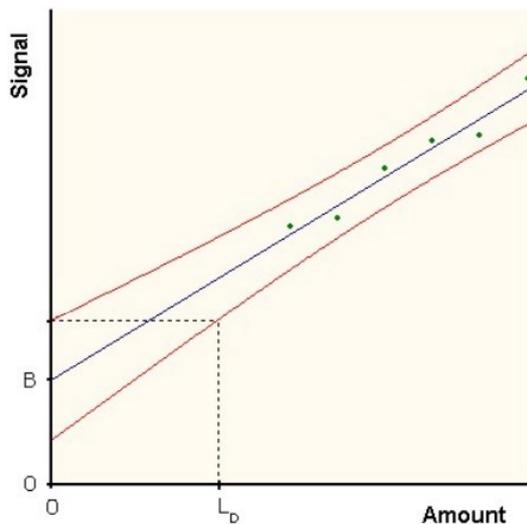
Ad ogni analita è associata una retta di calibrazione di equazione generica  $y = ax + b$ , dove  $a$  rappresenta la pendenza e  $b$  l'intercetta. Il LOD del segnale viene calcolato a partire dalla retta di calibrazione mediante la seguente formula:

$$LOD_{segnale} = 2t_{\alpha,v} \cdot s_b$$

dove  $t_{\alpha,v}$  e  $s_b$  sono rispettivamente:

- $t$  di Student ad un livello di significatività  $\alpha = 5\%$  e  $v$  sono i gradi di libertà del sistema
- $s_b$  è l'errore sull'intercetta della retta di calibrazione

A partire dal LOD del segnale si determina il LOD espresso in concentrazione in aria:



$$LOD = \frac{\left(\frac{LOD_{segnale} - b}{a}\right) \cdot V_{estrazione}}{V_{aria} \cdot porzione\ di\ filtro}$$

Figura 13: Retta di calibrazione con i limiti di predizione superiori e inferiori. Il limite di rilevabilità è  $L_D$  [44].

## 2.8 ANALISI DEL CARBONIO ORGANICO (OC) E CARBONIO ELEMENTARE (EC)

Un quarto di filtro è stato analizzato presso i laboratori ARPAV, l’Agenzia Regionale per la Prevenzione e protezione Ambientale del Veneto, la quale ha eseguito l’analisi del carbonio organico e carbonio elementare con riferimento alla norma europea UNI EN 1609:2017 “Aria ambiente – Determinazione di carbonio elementare (EC) e carbonio organico (OC) depositato sui filtri”, applicando il protocollo EUSAAR2 e utilizzando uno strumento della Sunset Laboratory Inc per l’analisi termo-ottica. In particolare, dal quarto di filtro è stata ricavata una fustella da  $1\text{ cm}^2$  che viene inserita all’interno di un forno. Il riscaldamento ad alte temperature causa il desorbimento termico dalla superficie del filtro di composti organici secondo processi di ossidazione, evaporazione e pirolisi. Grazie alla presenza di un gas carrier, elio puro, le specie desorbite vengono condotte in un reattore di ossidazione contenente diossido di manganese ( $\text{MnO}_2$ ) in cui vengono convertite quantitativamente in anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ). La  $\text{CO}_2$  prodotta viene miscelata con idrogeno gassoso e fatta fluire su un catalizzatore di Nichel riscaldato che ne permette la trasformazione quantitativa in metano che viene direttamente misurato mediante un rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID).

La distinzione tra carbonio organico ed elementare viene effettuata in due fasi distinte dell’analisi termo-ottica: nella prima fase l’elio puro è utilizzato come gas carrier e il forno è sottoposto a una rampa di temperatura a gradini che ne aumenta la temperatura

fino a 870 °C generando sia il desorbimento di composti organici che pirolisi, andando a formare carbonio elementare pirolitico. Nella seconda fase, vi è un raffreddamento del forno a 550 °C e il gas carrier viene sostituito da una miscela di elio e 10 % di ossigeno, miscela ossidante. Viene applicato un nuovo gradiente di temperatura con lo scopo di ossidare tutto il carbonio elementare, componente refrattaria che non aveva subito trasformazioni nella fase precedente. In conclusione, le modalità di misura per carbonio organico e carbonio elementare sono analoghe: il segnale del FID relativo alla prima fase è associato al carbonio organico, il segnale del FID della seconda fase è attribuito al carbonio elementare. Tuttavia, per effettuare in modo corretto la misura del carbonio, è necessario considerare il contributo relativo al carbonio elementare di origine pirolitica, infatti, senza opportune correzioni, il processo di pirolisi comporterebbe una sottostima del carbonio organico e una sovrastima del carbonio elementare originale. Per ovviare a questa problematica, viene incorporato nell'analizzatore un laser a luce rossa He-Ne (655-66 nm) focalizzato attraverso la camera del campione in modo da permettere il passaggio del raggio laser attraverso il filtro. Il sistema registra la trasmittanza iniziale del fascio laser e la controlla in modo continuo durante la rampa di temperatura.

La pirolisi del carbonio organico durante la prima fase del processo provoca una diminuzione della trasmittanza del laser. Il punto in corrispondenza del quale la trasmittanza ritorna uguale al suo valore iniziale, in seguito all'ossidazione del carbonio generato piroliticamente, è definito split-point (letteralmente "punto di separazione") fra carbonio organico e carbonio elementare. Lo split-point cade tipicamente nella seconda rampa di temperatura: ciò significa che tutto il carbonio elementare che si è formato prima di questo momento ha origine dalla combustione pirolitica del carbonio organico. Questa quantità di carbonio viene, dunque, sottratta dal carbonio elementare misurato durante la fase di ossidazione ed è assegnata al carbonio organico. Di conseguenza, il carbonio organico sarà associato al segnale prodotto dal FID prima dello split point, mentre il carbonio elementare a quello successivo [45].

La procedura di calibrazione viene eseguita attraverso l'analisi di filtri bianchi a cui sono stati aggiunti 10 µL di una soluzione a concentrazione nota di saccarosio. Dunque, si prepara un numero opportuno di soluzioni standard di saccarosio grazie alle quali si riescono ad ottenere delle fustelle contenenti carbonio organico nel range di concentrazione di interesse (0-100 µg C/cm<sup>2</sup>).

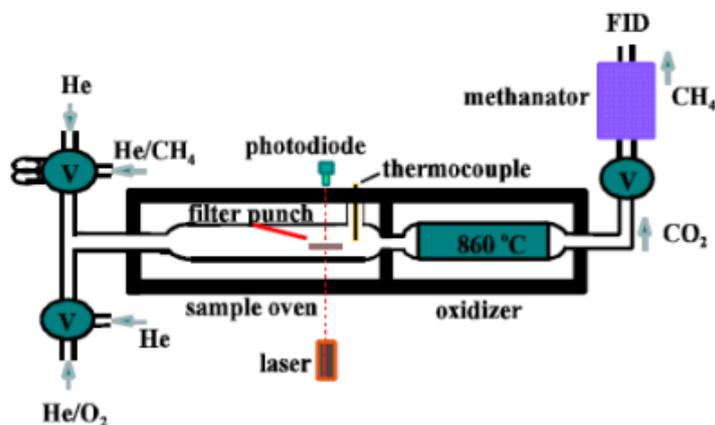


Figura 14: Schema analizzatore termo-ottico della Sunset Laboratory Inc. per l'analisi del carbonio organico e carbonio elementare nel particolato atmosferico.

## 2.9 ANALISI DEGLI ANIDROZUCCHERI

La determinazione degli anidrozuccheri è stata eseguita da ARPAV utilizzando la superficie rimanente del quarto di filtro a cui era stata sottratta la fustella da 1 cm<sup>2</sup> per l'analisi dell'OC ed EC. La parte di filtro di interesse è stata posta in una provetta di polipropilene e i campioni invernali sono stati diluiti in un volume di 10 mL di acqua MilliQ. È stata successivamente eseguita l'estrazione delle sostanze di interesse ponendo le provette in bagno ad ultrasuoni per 20 minuti. L'analisi è stata eseguita mediante LC-MS-MS: lo strumento utilizzato è un sistema HPLC binario con iniezione diretta in colonna di 10 µL. La separazione cromatografica è avvenuta con eluizione isocratica H<sub>2</sub>O:CH<sub>3</sub>OH 90:10. La rivelazione avviene con uno spettrometro di massa a triplo quadrupolo con sorgente ESI settata in modalità negativa. I dati sono stati raccolti in modalità MRM (Multiple Reaction Mode), in cui il primo quadrupolo (Q1) seleziona lo ione genitore mentre il terzo quadrupolo (Q3) seleziona lo ione frammento (figlio) di interesse [46], seguendo le transizioni m/z 161/101 (Q1), 161/113 (Q2), 161/71 (Q3) per la quantificazione [47]. Gli analiti rilevati sono levoglucosano, mannosano, galattosano e mannitolo.

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

Lo scopo di questo lavoro di tesi consiste nella caratterizzazione del PM<sub>2.5</sub> nell'area urbana di Padova per valutare il contributo emissivo relativo alla combustione di biomassa ed effettuare una stima quantitativa. Per fare ciò, sono stati utilizzati metodi analitici precedentemente ottimizzati che garantiscono risultati analitici affidabili. La prima parte del lavoro sperimentale è stata dedicata alla revisione e ottimizzazione di una metodica (già in uso presso il laboratorio) per la determinazione degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), dal momento che non erano mai stati rilevati tutti gli analiti di interesse; la seconda parte si è invece concentrata sulla raccolta e la caratterizzazione chimica del PM<sub>2.5</sub>, effettuata in collaborazione con ARPAV; la terza consiste nello studio statistico dei dati sperimentali ottenuti.

#### 3.1 OTTIMIZZAZIONE PROCEDURA ANALITICA PER L'ANALISI DEGLI IPA

L'ottimizzazione della procedura analitica per l'analisi degli idrocarburi policiclici aromatici nel PM<sub>2.5</sub> si articola in diversi passaggi: in primo luogo, l'individuazione dell'ordine di eluizione per degli analiti di interesse; successivamente, individuare le migliori condizioni cromatografiche (HPLC) concentrando l'attenzione sulla ripetibilità dei tempi di ritenzione e i valori di lunghezza d'onda di emissione ed eccitazione ottimali per ogni analita.

Per individuare l'ordine di eluizione è stato utilizzato come punto di partenza un metodo precedentemente ottimizzato per la rivelazione di 7 idrocarburi policiclici aromatici, quali, fluorantene, crisene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)pirene, dibenzo(a,h)antracene e benzo(g,h,i)perilene. E' inoltre d'aiuto il documento informativo della colonna cromatografica che riporta l'ordine di eluizione di 15 analiti di interesse. Da queste informazioni e dall'analisi di soluzioni standard sono state scelte le condizioni operative considerate ottimali, il cui programma di eluizione è riportato nelle Tabelle 8 e 9.

*Tabella 8: Condizioni di analisi cromatografica del metodo iniziale.*

Flusso	0.2 mL/min
Temperatura colonna	30 °C
Eluente A	Acqua MilliQ
Eluente B	Acetonitrile
Volume di iniezione	2 µL

Tabella 9: Programma di eluizione per la separazione degli IPA.

Tempo (minuti)	Concentrazione eluente B
0	50%
4	50%
12	100%, gradiente lineare
15	100%
15.10	50%, gradiente lineare
20.00-25.00, ottimizzato	22 50%

Per quanto riguarda le condizioni di rivelazione degli IPA, inizialmente sono state scelte le coppie di lunghezza d'onda che, da letteratura, permettessero di coprire ampie finestre di rivelazione per identificare tutti gli analiti in esame (Tabella 10).

Tabella 10: Coppie di lunghezze d'onda per la rivelazione fluorimetrica degli analiti di interesse del metodo iniziale.

Tempo (minuti)	$\lambda_{eccitazione}$ (nm)	$\lambda_{emissione}$ (nm)
0.01	270	330
4.90	280	410

Dai cromatogrammi ottenuti furono identificati i tempi di ritenzione di 14 analiti. Per due analiti (acenaftilene e benzo(e)pirene) è stato necessario ricorrere ad ulteriori prove con soluzioni standard contenenti il singolo analita (10 ppb). Da letteratura era inoltre noto che un quindicesimo IPA (indeno(1,2,3-c,d)pirene) avesse il tempo di ritenzione maggiore, eluendo nella parte finale del cromatogramma, ma che con  $\lambda_{ecc} = 280$  nm e  $\lambda_{em} = 410$  nm non fosse possibile rivelarlo; a conferma di ciò, è stata eseguita una prova con soluzione standard del singolo analita (a  $\lambda_{ecc} = 280$  nm e  $\lambda_{em} = 410$  nm) che per l'appunto è risultato assente. Questo problema è stato poi risolto scegliendo una coppia di  $\lambda$  che consentisse la rilevazione del solo indeno(1,2,3-c,d)pirene.

Una ulteriore problematica evidenziata, molto seria quando si ambisce ad una metodica routine per l'analisi di un gran numero di campioni, era rappresentata dalla insufficiente ripetibilità dei tempi di ritenzione: questi non risultavano costanti nelle stesse condizioni operative, specialmente nella parte iniziale del cromatogramma; per questo, è stato aumentato il tempo di equilibrio del metodo a 10 minuti, ma il problema persisteva. A questo punto, è stato effettuato un lavaggio delle valvole (sia della pompa A (acqua) che della pompa B (acetonitrile)), trattandole per 15 min in ultrasuoni prima con idrossido di sodio 4%, poi con acqua, poi con isopropanolo e infine ancora con acqua. Al termine di tale manutenzione della strumentazione l'analisi ripetuta di una soluzione standard (Mix

15 IPA 10 ppb) impiegando la metodica con il tempo di equilibrio più lungo (10 min) si sono ottenuti tempi di ritenzione costanti per i 14 analiti.

A questo punto, sono state ottimizzate le coppie di lunghezza d'onda specifiche per ogni IPA, al fine di ottenere la massima sensibilità strumentale compatibile con una elevata risoluzione dei picchi cromatografici. Le condizioni di rivelazione ottimizzate (coppie di lunghezze d'onda) per la rivelazione degli IPA sono riportate in Tabella 11.

Come evidenziato in Tabella 11, e affermato in precedenza, l'indeno(1,2,3-c,d)pirene non viene rivelato con la presente metodica. Pertanto, sono state effettuate diverse prove con differenti valori di lunghezze d'onda suggerite dalla letteratura: in particolare, sono state testate due coppie di lunghezze d'onda,  $\lambda_{ecc} = 370 \text{ nm} - \lambda_{em} = 460 \text{ nm}$  e  $\lambda_{ecc} = 250 \text{ nm} - \lambda_{em} = 500 \text{ nm}$ . Dai cromatogrammi ottenuti si evince che quest'ultima risulta essere la più efficace nella rivelazione dell'indeno(1,2,3-c,d)pirene che è stato pertanto determinato aggiungendo un nuovo cambio di  $\lambda$  a 15 minuti.

Tabella 11: Coppie di lunghezze d'onda per la rivelazione di ogni analita.

<b>Tempo (minuti)</b>	<b><math>\lambda_{eccitazione}</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_{emissione}</math> (nm)</b>	<b>Analita</b>
0.01	270	330	Naftalene Acenaftilene Fluorene
5.00	280	410	Fenantrene
6.20	250	370	Antracene
7.30	280	410	Fluorantene Pirene
9.50	270	390	Benzo(a)antracene Crisene
11.50	280	410	Benzo(e)pirene Benzo(k)fluorantene Benzo(a)pirene Dibenzo(a,h)antracene Benzo(g,h,i)perilene

Tabella 12: Limiti di rilevabilità stimati con il metodo Hubaux-Vos per i 15 IPA.

Analita	LOD (ng m <sup>-3</sup> )
Naftalene	0.030
Acenaftilene	0.032
Fluorene	0.016
Fenantrene	0.018
Antracene	0.026
Fluorantene	0.038
Pirene	0.016
Benzo(a)antracene	0.011
Crisene	0.014
Benzo(e)pirene	0.006
Benzo(k)fluorantene	0.011
Benzo(a)pirene	0.009
Dibenzo(a,h)antracene	0.010
Benzo(ghi)perilene	0.008
Indeno(1,2,3-c,d)pirene	0.015

A questo punto, avendo ottenuto l'ordine di eluizione e le coppie di lunghezza d'onda di rivelazione, l'attenzione è stata nuovamente focalizzata sul programma di eluizione. Più precisamente è stato impostato un tempo di equilibrio di 7 min con lo scopo di accorciare i tempi di analisi (anche in vista del numero elevato di campioni da analizzare). Ripetendo una serie di misure dello standard (Mix 15 IPA 10 ppb) si è osservata un'eluizione anticipata di tutti gli analiti, ma con tempi di ritenzione costanti. Al termine del processo di ottimizzazione della metodica HPLC-FLD, si è quindi optato per un tempo di equilibrio di 7 minuti.

I LOD per ogni analita sono stati stimati con il metodo Hubaux-Vos (paragrafo 2.7) e sono riportati in Tabella 12:

### 3.2 CONCENTRAZIONE DEL PM<sub>2.5</sub>

In tabella presente in Allegato I sono mostrati i dati di concentrazione di PM<sub>2.5</sub> misurati per tutte le campagne di campionamento effettuate. In figura 15 i dati di concentrazione delle campagne di campionamento autunnale (novembre 2022) e invernale (gennaio 2023) sono confrontati con i valori acquisiti presso la stazione di fondo urbano "Padova – Mandria" della rete di monitoraggio della qualità dell'aria di ARPAV. Complessivamente, si osserva una corrispondenza tra i dati sperimentali e i dati di ARPAV, con concentrazioni di PM<sub>2.5</sub> che risultano essere maggiori per la campagna

autunnale rispetto a quella invernale. Naturalmente, non è possibile avere una perfetta sovrapposizione tra i due set di dati, dal momento che i siti di campionamento, nonostante entrambi siano siti urbani, hanno una differente collocazione spaziale che si riflette in una differenza nei valori riscontrati. Inoltre, sono anche differenti gli orari giornalieri di inizio e fine campionamento, in quanto ARPAV opera nell'intervallo orario 0-24.

Focalizzandosi sulle concentrazioni di  $PM_{2.5}$  nei due periodi di campionamento, come già evidenziato, si riscontrano valori mediamente più bassi per la campagna di campionamento invernale. Generalmente, nel periodo invernale, le condizioni meteorologiche favoriscono un innalzamento del livello delle polveri fini. Fenomeni atmosferici caratteristici di questo periodo, infatti, causano la riduzione del PBL (e dell'altezza dello strato di mescolamento  $H_{mix}$ ) ostacolando la dispersione e diluizione in atmosfera di tutti gli inquinanti. Al tempo stesso, la presenza di fenomeni di precipitazione e vento favoriscono l'abbattimento e la dispersione degli inquinanti atmosferici. Nella campagna di campionamento di gennaio 2023 le temperature sono risultate più basse rispetto al periodo di novembre 2022, ma la velocità del vento è risultata superiore. Inoltre, a Padova, in gennaio 2023, si sono avute alcune precipitazioni, associate a una significativa azione ciclonica atlantica, con aria fredda in quota, che ha determinato condizioni di tempo variabile o perturbato e temperature in graduale diminuzione [48].

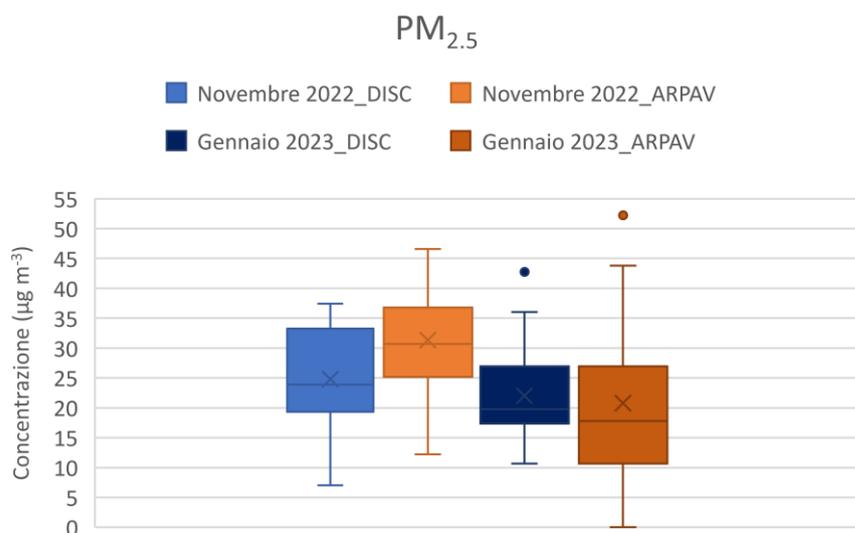


Figura 15: Confronto delle concentrazioni di  $PM_{2.5}$  sperimentali con valori acquisiti presso la stazione di fondo urbano "Padova – Mandria" della rete di monitoraggio della qualità dell'aria di ARPAV per le campagne di campionamento di novembre 2022 (autunno) e gennaio 2023 (inverno). Boxplot: linea = mediana, x = media, scatola = intervallo inter-quartile, baffi =  $\pm 1.5 \cdot$  intervallo inter-quartile, estremità inferiore = minimo, estremità superiore = massimo, punti esterni = outliers.

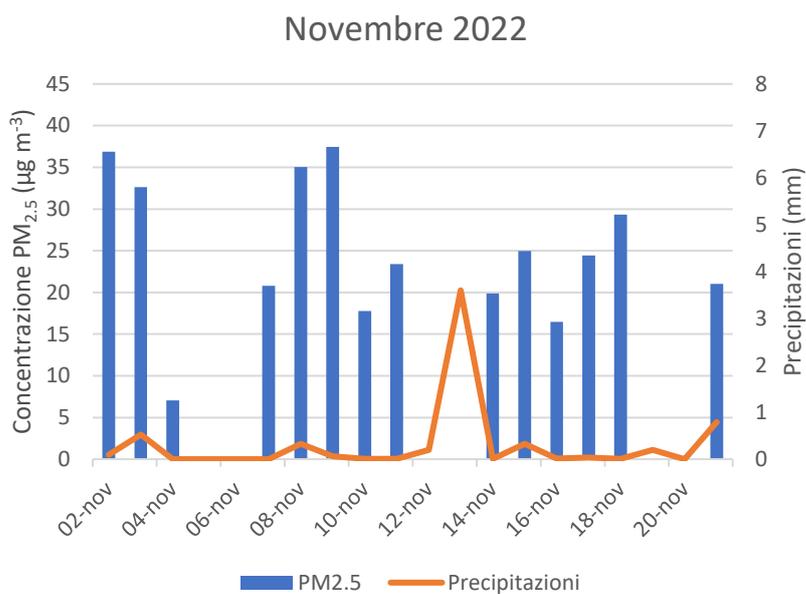


Figura 16: Concentrazione di PM<sub>2.5</sub> e precipitazioni per la campagna di campionamento di novembre 2022 (autunno). I dati mancanti corrispondono ai giorni festivi in cui non è stato effettuato il campionamento.

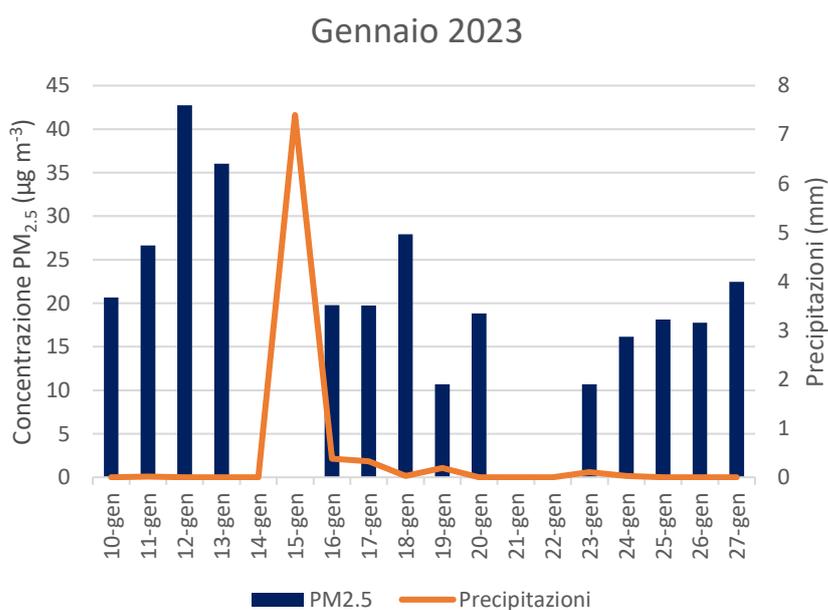


Figura 17: Concentrazione di PM<sub>2.5</sub> e precipitazioni per la campagna di campionamento di gennaio 2023 (inverno). I dati mancanti corrispondono ai giorni festivi in cui non è stato effettuato il campionamento.

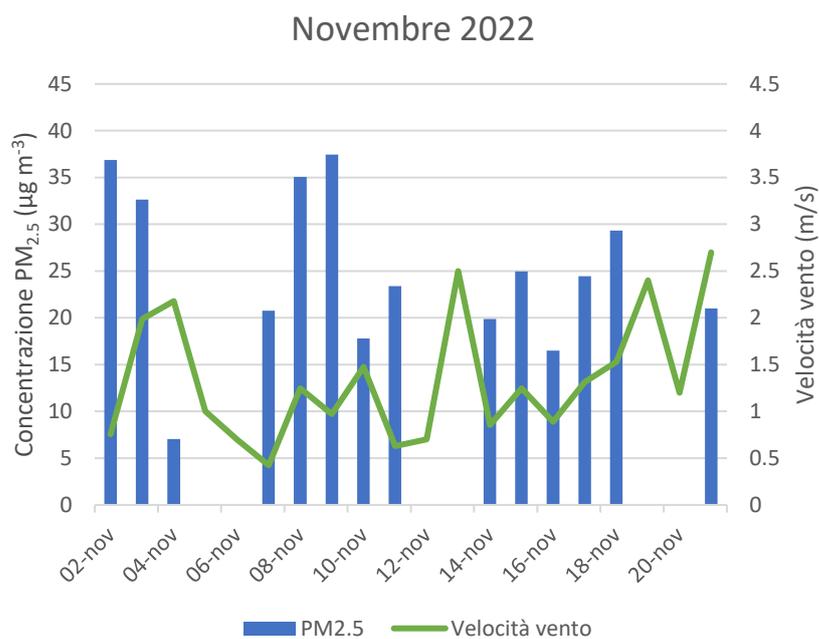


Figura 18: Concentrazione di PM<sub>2.5</sub> e velocità del vento per la campagna di campionamento di novembre 2022 (autunno). I dati mancanti corrispondono ai giorni festivi in cui non è stato effettuato il campionamento.

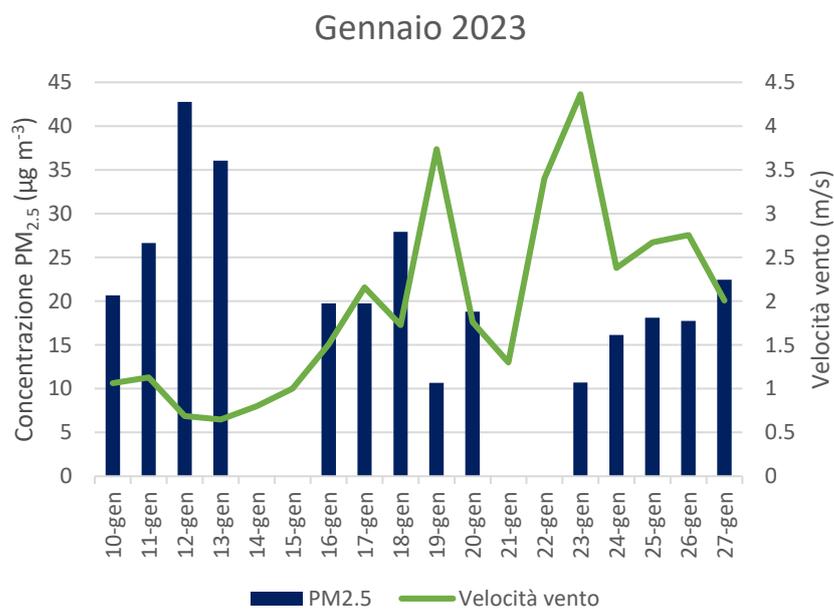


Figura 19: Concentrazione di PM<sub>2.5</sub> e velocità del vento per la campagna di campionamento di gennaio 2023 (inverno). I dati mancanti corrispondono ai giorni festivi in cui non è stato effettuato il campionamento.

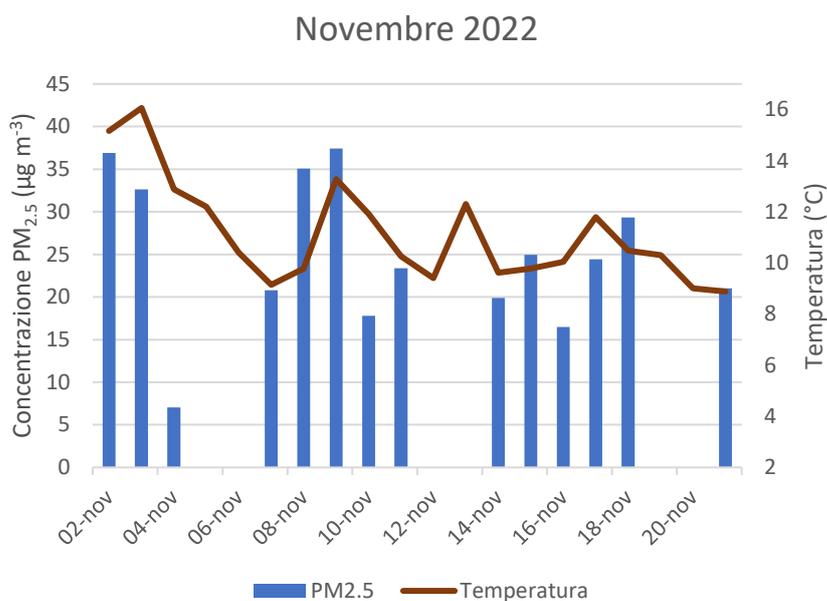


Figura 20: Concentrazione PM<sub>2.5</sub> e temperatura per la campagna di campionamento di novembre 2022 (autunno). I dati mancanti corrispondono ai giorni festivi in cui non è stato effettuato il campionamento.

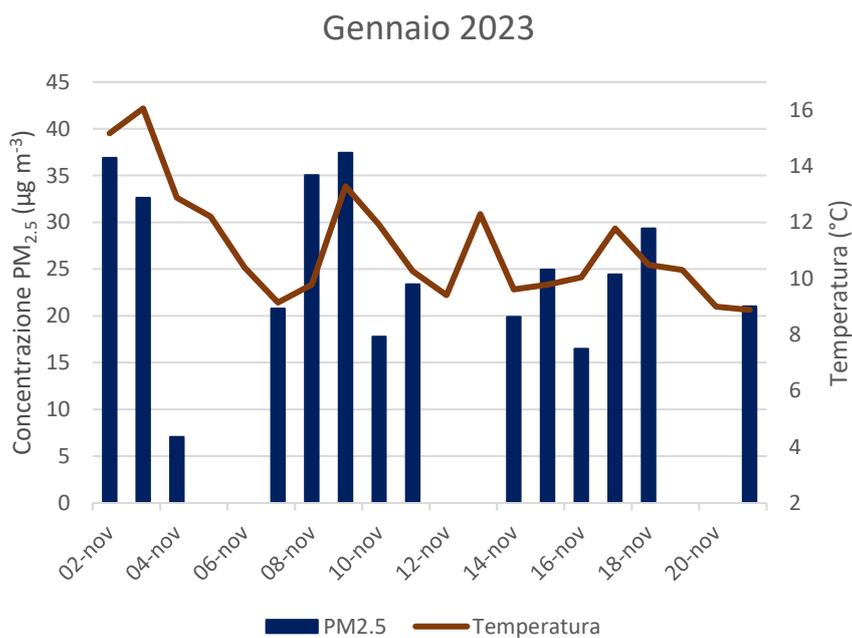


Figura 21: Concentrazione di PM<sub>2.5</sub> e temperatura per la campagna di campionamento di gennaio 2023 (inverno). I dati mancanti corrispondono ai giorni festivi in cui non è stato effettuato il campionamento.

Nelle Figure 17-22 sono mostrati i valori giornalieri di PM<sub>2.5</sub> sovrapposti ai dati meteorologici per le due campagne di campionamento. È bene sottolineare che i dati meteorologici a cui si fa riferimento sono stati acquisiti presso la stazione di “Legnaro” di ARPAV e sono stati mediati sull’intervallo di campionamento di riferimento (Allegato II).

### 3.3 COMPONENTE IONICA

Negli allegati III e IV sono riportati i dati di concentrazione degli ioni contenuti nel PM<sub>2.5</sub> per tutte le campagne di campionamento, invernale, autunnale ed estiva. I LOD sono stati stimati con il metodo Hubaux-Vos descritto nel paragrafo 2.6. Dai risultati ottenuti si conferma che per i principali ioni caratterizzanti il particolato secondario, quali ammonio, nitrato e solfato, si riscontrano valori ben superiori al LOD, mentre per gli altri ioni si riscontrano concentrazioni relativamente basse. In particolare, tra gli anioni si hanno concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità per succinati e fosfati, mentre per acetati, formiati, metansolfonati, nitriti e malonati risultano quasi sempre valori di concentrazione inferiori al bianco filtro (pertanto, in Allegato III sono stati indicati con concentrazione di 0 µg m<sup>-3</sup>). Per quanto concerne i cationi, invece, si riscontrano valori di concentrazione quasi sempre inferiori al limite di rilevabilità per tutti gli analiti, tranne per lo ione ammonio e il potassio (Allegato IV). Inoltre, anche per la componente ionica solubile si riscontrano concentrazioni minori per la seconda campagna di campionamento rispetto alla campagna di campionamento autunnale (Figura 22), come spiegato nel paragrafo 3.2. Non altrettanto si può affermare per il potassio per cui questa differenza non risulta significativa (Figura 22).

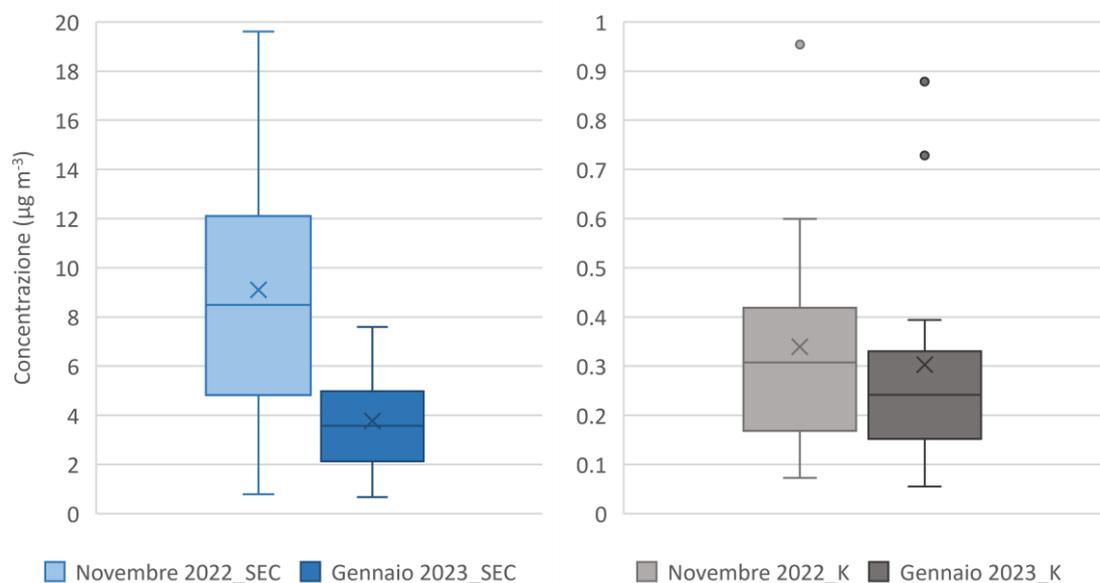


Figura 22: Boxplot delle concentrazioni di componente secondaria (somma di ammonio, nitrato e solfato) e potassio per la campagna di campionamento di novembre 2022 (autunno) e gennaio 2023 (inverno). Boxplot: linea = mediana, x = media, scatola = intervallo inter-quartile, baffi =  $\pm 1.5 \cdot$  intervallo inter-quartile, estremità inferiore = minimo, estremità superiore = massimo, punti esterni = outliers.

Il quadro è molto differente per la campagna di campionamento di giugno 2023 in cui non solo si riscontrano globalmente concentrazioni minori rispetto alle campagne di campionamento autunnali e invernali (con K prossimo o inferiore al LOD), ma anche il contributo della componente secondaria, in particolare dello ione nitrato rispetto al solfato è significativamente minore.

Questo è dovuto al fatto che durante il periodo estivo la maggiore intensità della radiazione elettromagnetica inibisce l'ossidazione dell'azoto che rimane a stati di ossidazione più bassi, mentre comporta un aumento relativo dei solfati le cui concentrazioni sono confrontabili al periodo invernale, salvo fluttuazioni metereologiche [11][49].

### **3.4 COMPONENTE CARBONIOSA**

Il materiale carbonioso presente nel particolato atmosferico, espresso come carbonio totale (TC, total carbon), per le due campagne di campionamento è stato misurato presso i laboratori ARPAV con riferimento alla norma europea UNI EN 1609:2017. I risultati ottenuti sono riportati in Allegato V. Nella campagna di campionamento autunnale si riscontra una concentrazione media di  $6.66 \mu\text{g m}^{-3}$  che oscilla da un valore minimo di  $2.99 \mu\text{g m}^{-3}$  (04/11/2022) a un valore massimo di  $11.30 \mu\text{g m}^{-3}$  (08/11/2022). Il TC contribuisce mediamente per il 28.2 % alla massa totale del  $\text{PM}_{2.5}$  misurato in novembre 2022 con un valore minimo del 16.4 % (03/11/2022) e un valore massimo del 42.4 % (04/11/2022). Nella campagna di campionamento invernale si riscontra una concentrazione media di TC di  $5.73 \mu\text{g m}^{-3}$  che oscilla da un valore minimo di  $1.86 \mu\text{g m}^{-3}$  (19/01/2022) a un valore massimo di  $13.92 \mu\text{g m}^{-3}$  (12/01/2023). Il TC contribuisce mediamente per il 26.9 % alla massa totale del  $\text{PM}_{2.5}$  misurato in gennaio 2023 con un valore minimo del 18.4 % (26/01/2023) e un valore massimo del 33.8 % (10/01/2023).

Il carbonio totale è ricavato dalla somma di carbonio organico (OC, organic carbon) e carbonio elementare (EC, elementar carbon) e si è rivelato essere composto per la campagna di campionamento autunnale per il 74.5 % da OC e per il 25.5 % da EC, mentre per la campagna di campionamento invernale per il 75.6 % da OC e per il 24.4 % da EC (Figura 23.) In atmosfera, novembre 2022, si riscontrano concentrazioni medie di  $4.93 \mu\text{g m}^{-3}$  per l'OC e  $1.73 \mu\text{g m}^{-3}$  per l'EC con concentrazioni minime e massime di  $2.18 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $8.19 \mu\text{g m}^{-3}$  per l'OC e  $0.82 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $3.11 \mu\text{g m}^{-3}$  per l'EC. In gennaio 2023

si ritrovano concentrazioni medie di  $4.31 \mu\text{g m}^{-3}$  per l'OC e  $1.41 \mu\text{g m}^{-3}$  per l'EC con concentrazioni minime e massime di  $1.44 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $9.99 \mu\text{g m}^{-3}$  per l'OC e  $0.41 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $3.93 \mu\text{g m}^{-3}$  per l'EC. Dai valori di concentrazione riportati è evidente come la frazione di carbonio organico sia predominante rispetto alla frazione di carbonio elementare [50]. Inoltre, è stato investigato per i due periodi campionamento il rapporto tra carbonio organico ed elementare (OC/EC) che rappresenta un indice, sebbene non selettivo, della combustione di biomassa rispetto alla combustione di carburanti fossili. Più alto è questo rapporto, maggiore è l'influenza della combustione di legna sul particolato atmosferico; al contrario, si ha un rapporto minore quando la componente biogenica è meno significativa rispetto a quella fossile [51]. Il valore medio di OC/EC risulta essere 3.04 per la campagna di campionamento autunnale, con un minimo di 2.13 e 4.61, e 3.37 per la campagna di campionamento invernale, con un minimo di 2.42 e un massimo di 4.85. È stato anche verificato che i valori ottenuti sono simili ai valori ritrovati in altri siti della Pianura Padana [51]. Inoltre, vengono riportati in alcuni lavori di letteratura rapporti OC/EC riferiti a combustione di biomassa per riscaldamento domestico in un range compreso tra 2.6 a 5.7 [52], valori in accordo con i dati qui ottenuti. Le distribuzioni delle concentrazioni di OC, EC e rapporto OC/EC nei due periodi (autunnale e invernale) sono riportate in figura 23.

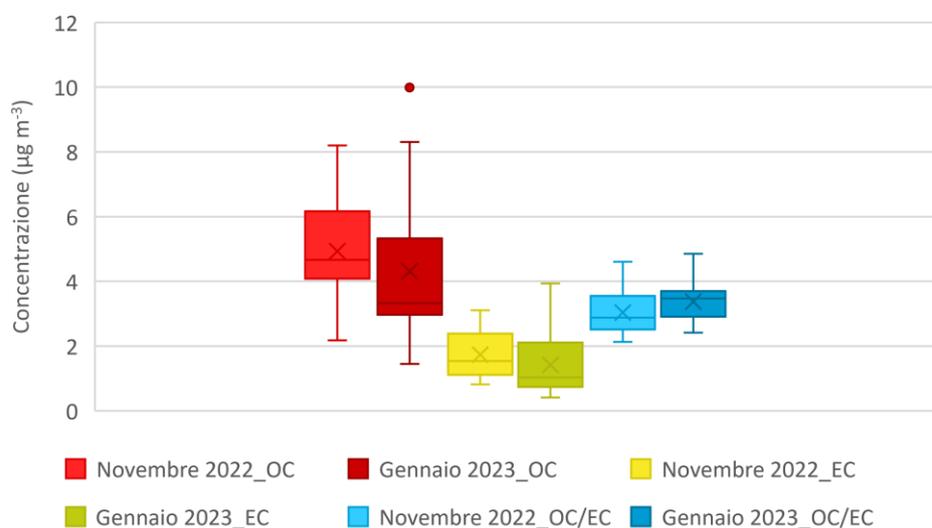


Figura 23: Boxplot delle concentrazioni di OC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), EC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) e rapporto OC/EC (adimensionale) per la campagna di campionamento di novembre 2022 (autunno) e gennaio 2023 (inverno). Boxplot: linea = mediana, x = media, scatola = intervallo inter-quartile, baffi =  $\pm 1.5 \cdot$  intervallo inter-quartile, estremità inferiore = minimo, estremità superiore = massimo, punti esterni = outliers.

### 3.5 GAS PRECURSORI

In merito ai gas precursori degli inquinanti secondari (Allegato VI), sono stati analizzati i valori medi orari misurati presso la stazione di traffico urbano “Padova – Arcella” della rete di monitoraggio della qualità dell’aria di ARPAV. I valori di concentrazione riguardanti gli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ), somma di monossido di azoto (NO) e biossido di azoto ( $\text{NO}_2$ ) e il monossido di carbonio (CO) sono stati mediati sull’intervallo di campionamento effettivo del  $\text{PM}_{2.5}$ . Ogni gas precursore del PM secondario è associato ad alcune fonti emissive (sfortunatamente non in maniera specifica): ad esempio, gli ossidi di azoto tendono a rappresentare le fonti antropiche combustive (autoveicoli, riscaldamento domestico e centrali termoelettriche) ed in particolare, in ambiente urbano, il traffico veicolare; il monossido di carbonio viene emesso dagli scarichi delle automobili, dalla combustione di biomassa in carenza di ossigeno; l’ozono si forma in atmosfera a seguito di reazioni fotochimiche che vedono coinvolti  $\text{NO}_2$  e altri inquinanti precursori ( $\text{NO}_x$ , idrocarburi, aldeidi) [53]. Focalizzare l’attenzione sugli inquinanti gassosi, dunque, può contribuire al processo di identificazione e stima (source apportionment) delle principali sorgenti emissive che, unitamente alle condizioni meteorologiche, determinano la concentrazione del  $\text{PM}_{2.5}$  in un determinato sito.

Le concentrazioni medie degli inquinanti gassosi misurati da ARPAV nel corso della campagna autunnale sono:

- 26.83  $\mu\text{g m}^{-3}$  di NO, nell’intervallo da 6.29 (16/11/2022) a 62.79 (08/11/2022)
- 33.75  $\mu\text{g m}^{-3}$  di  $\text{NO}_2$ , nell’intervallo da 26.08 (02/11/2022) a 47.92 (08/11/2022);
- 74.88  $\mu\text{g m}^{-3}$  di  $\text{NO}_x$ , nell’intervallo da 35.88 (16/11/2022) a 144.25 (08/11/2022);
- 0.43  $\text{mg m}^{-3}$  di CO, nell’intervallo da 0.00 (16/11/2022) a 0.74 (07/11/2022);

Per quanto riguarda la campagna invernale si ha:

- 29.29  $\mu\text{g m}^{-3}$  di NO, nell’intervallo da 8.04 (19/01/2023) a 101.00 (12/01/2023)
- 36.17  $\mu\text{g m}^{-3}$  di  $\text{NO}_2$ , nell’intervallo da 20.96 (23/01/2023) a 54.67 (10/01/2023);
- 81.04  $\mu\text{g m}^{-3}$  di  $\text{NO}_x$ , nell’intervallo da 34.63 (19/01/2023) a 200.00 (12/01/2023);
- 0.40  $\text{mg m}^{-3}$  di CO, nell’intervallo da 0.04 (19/01/2023) a 1.00 (12/01/2023);

## 3.6 TRACCIANTI DI COMBUSTIONE DI BIOMASSA

### 3.6.1 Anidrozuccheri

Gli anidrozuccheri come levoglucosano (LVG), proveniente dalla combustione di cellulosa, e i suoi isomeri mannosano (MNS) e galattosano (GLT), provenienti dalla pirolisi della emicellulosa, sono considerati dei marcatori chimici specifici per la combustione di biomassa legnosa [54], [55]. Insieme agli anidrozuccheri è stato preso in considerazione anche il mannitolo, un poliolo presente in atmosfera derivante da sorgenti biogeniche, come il metabolismo dei funghi [55]–[57]. Il levoglucosano e il mannosano sono stati ritrovati in tutti i campioni analizzati a Padova nel periodo di campionamento autunnale e invernale, il galattosano e il mannitolo risultano nella maggior parte dei casi essere presenti in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità. I risultati ottenuti sono contenuti in Allegato VII. Il levoglucosano risulta il più abbondante: nella campagna di campionamento di novembre 2022 si riscontra una concentrazione media di  $0.52 \mu\text{g m}^{-3}$  con un valore minimo di  $0.10 \mu\text{g m}^{-3}$  (04/11/2022) e massimo di  $0.98 \mu\text{g m}^{-3}$  (08/11/2022); nella campagna di campionamento di gennaio 2023 si ritrova una concentrazione media di  $0.50 \mu\text{g m}^{-3}$  con una concentrazione minima di  $0.13 \mu\text{g m}^{-3}$  (23/01/2023) e una concentrazione massima di  $1.36 \mu\text{g m}^{-3}$  (12/01/2023).

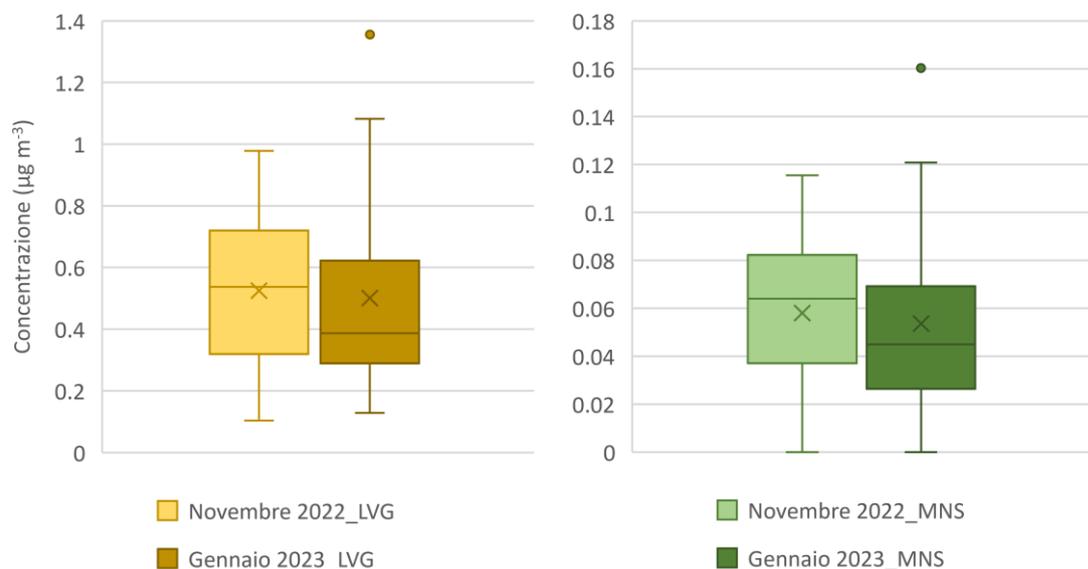


Figura 24: Boxplot delle concentrazioni di levoglucosano (LVG) e mannosano (MNS) per la campagna di campionamento di novembre 2022 (autunno) e gennaio 2023 (inverno). Boxplot: linea = mediana, x = media, scatola = intervallo inter-quartile, baffi =  $\pm 1.5 \cdot$  intervallo inter-quartile, estremità inferiore = minimo, estremità superiore = massimo, punti esterni = outliers.

Il secondo anidrozucchero in ordine di abbondanza risulta essere il mannosano, con una concentrazione media di  $0.07 \mu\text{g m}^{-3}$  per entrambe le campagne di campionamento: i valori di concentrazione oscillano da  $0.03 \mu\text{g m}^{-3}$  (16/11/2022) a  $0.12 \mu\text{g m}^{-3}$  (08/11/2022) nel periodo autunnale e da  $0.04 \mu\text{g m}^{-3}$  (25/01/2023) a  $0.16 \mu\text{g m}^{-3}$  (12/01/2023) nel periodo di campionamento invernale. Le distribuzioni delle concentrazioni di levoglucosano e mannosano nei due periodi (autunnale e invernale) nell'area urbana di Padova sono riportati nei boxplot in Figura 24.

### **3.6.2 Potassio**

Il potassio nel  $\text{PM}_{2.5}$ , che contribuisce alla frazione inorganica solubile in acqua, è considerato un tracciante chimico di combustione di biomassa a causa della sua presenza nel citoplasma delle piante [55]. Dall'analisi eseguita sui campioni di  $\text{PM}_{2.5}$  nell'area urbana di Padova, la sua concentrazione è risultata significativa, con valori medi leggermente più elevati nella prima campagna di campionamento. Ciò sembrerebbe in contrasto con quanto atteso, dal momento che nel periodo autunnale le temperature sono state meno rigide, facendo presumere un contributo inferiore dovuto alla combustione di biomassa da riscaldamento domestico e conseguenti minori concentrazioni di potassio. Tuttavia, come già affermato nel paragrafo 3.2, la campagna di campionamento invernale si contraddistingue per peculiari condizioni meteorologiche e fenomeni di perturbazione che si riflettono in un calo generale delle concentrazioni di tutti gli inquinanti. Nella campagna di campionamento autunnale si riscontra una concentrazione media di potassio di  $0.34 \mu\text{g m}^{-3}$  con valori che oscillano da  $0.07 \mu\text{g m}^{-3}$  (04/11/2022) a  $0.95 \mu\text{g m}^{-3}$  (14/01/2022); nella campagna di campionamento invernale si ritrova un valore medio di  $0.30 \mu\text{g m}^{-3}$  con concentrazioni che oscillano da  $0.06 \mu\text{g m}^{-3}$  (19/01/2023) a  $0.88 \mu\text{g m}^{-3}$  (12/01/2022).

Le distribuzioni delle concentrazioni di potassio nel periodo autunnale e invernale nell'area urbana di Padova sono riportati in figura 22.

### **3.6.3 Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)**

Sono stati determinati 15 congeneri di idrocarburi policiclici aromatici (IPA) presenti nel PM i cui valori di concentrazione sono riportati in Allegato VI. Gli idrocarburi policiclici aromatici sono considerati potenziali traccianti di combustione di biomassa, sebbene non siano univoci per questa sorgente. Infatti, diversi studi hanno riportato il benzo(a)pirene

(BaP) e il fluorantene (FLT) come marcatori per la combustione di biomassa. In particolare, le emissioni da legno morbido e legno duro mostrano diversi profili di IPA: benzo(g,h,i)perilene (BghiP), benzo(k)fluorantene (BkF), benzo(e)pirene (BeP), benzo(a)pirene (BaP) e indeno(1,2,3-c,d)pirene (IND) predominano in combustioni da legno morbido, mentre fluorantene (FLT), pirene (PYR), benzo(a)antracene (BaA) e crisene (CRY) in combustioni da legno duro [58]–[60]. In tabella 12 e 13 sono riportati i valori medi e le concentrazioni minima e massima riscontrate nelle due campagne di campionamento per gli IPA di maggiore interesse riguardo le emissioni da combustione di biomassa. Inoltre, in figura 25, sono riportate le distribuzioni di concentrazione per ognuno dei 9 analiti nelle due campagne di campionamento. I dati ottenuti si evidenziano concentrazioni mediamente maggiori per la seconda campagna di campionamento.

Tabella 13: Concentrazione dei 9 IPA associati alla combustione di biomassa, campagna di campionamento di novembre 2022 (autunno).

Analita	Concentrazione media (ng m <sup>-3</sup> )	Concentrazione minima (ng m <sup>-3</sup> )	Concentrazione massima (ng m <sup>-3</sup> )
FLT	0.204	0.060 (14/11/2022)	0.500 (09/11/2022)
PYR	0.152	0.054(03/11/2022)	0.384 (21/11/2022)
BaA	0.124	0.037(03/11/2022)	0.268 (09/11/2022)
CRY	0.174	0.060(03/11/2022)	0.169 (09/11/2022)
BeP	0.654	0.169(16/11/2022)	1.787 (09/11/2022)
BkF	0.221	0.059(16/11/2022)	0.596 (09/11/2022)
BaP	0.580	0.080(03/11/2022)	1.762 (09/11/2022)
BghiP	1.365	0.304(14/11/2022)	3.946 (09/11/2022)
IND	0.869	0.003(14/11/2022)	2.996 (09/11/2022)

Tabella 14: Concentrazione dei 9 IPA associati alla combustione di biomassa, campagna di campionamento di gennaio 2023 (inverno).

Analita	Concentrazione media (ng m <sup>-3</sup> )	Concentrazione minima (ng m <sup>-3</sup> )	Concentrazione massima (ng m <sup>-3</sup> )
FLT	0.722	0.254 (26/01/2023)	1.602 (12/01/2023)
PYR	0.667	0.200 (23/01/2023)	2.145 (25/01/2023)
BaA	0.488	0.127 (19/01/2023)	1.416 (12/01/2023)
CRY	0.790	0.264 (23/01/2023)	2.218 (12/01/2023)
BeP	3.897	0.637 (23/01/2023)	8.590 (16/01/2023)
BkF	0.653	0.155 (26/01/2023)	1.952 (12/01/2023)
BaP	3.739	1.002 (19/01/2023)	11.483 (12/01/2023)
BghiP	4.636	0.921 (23/01/2023)	13.776 (12/01/2023)
IND	2.491	0.477 (26/01/2023)	7.733 (12/01/2023)

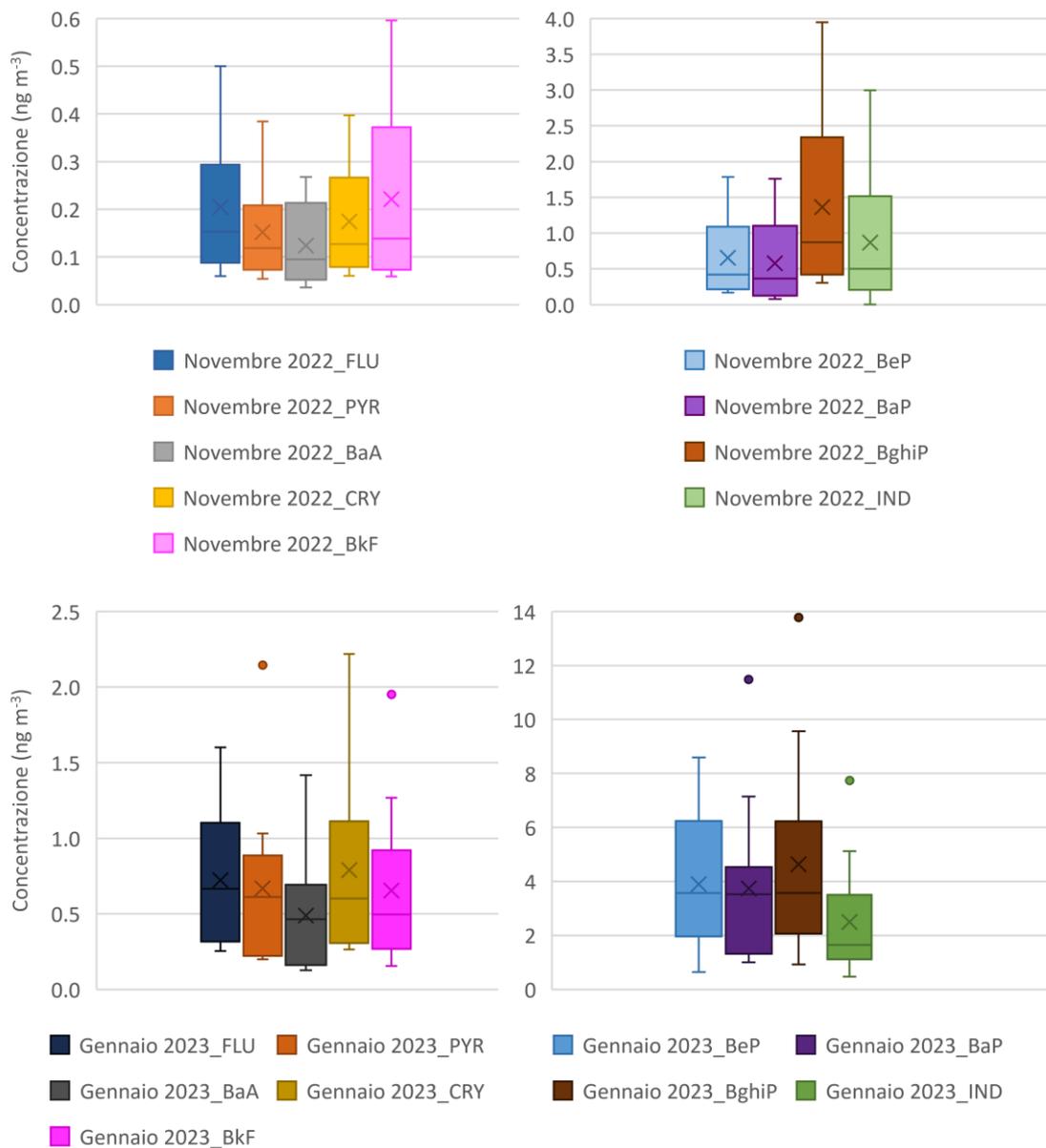


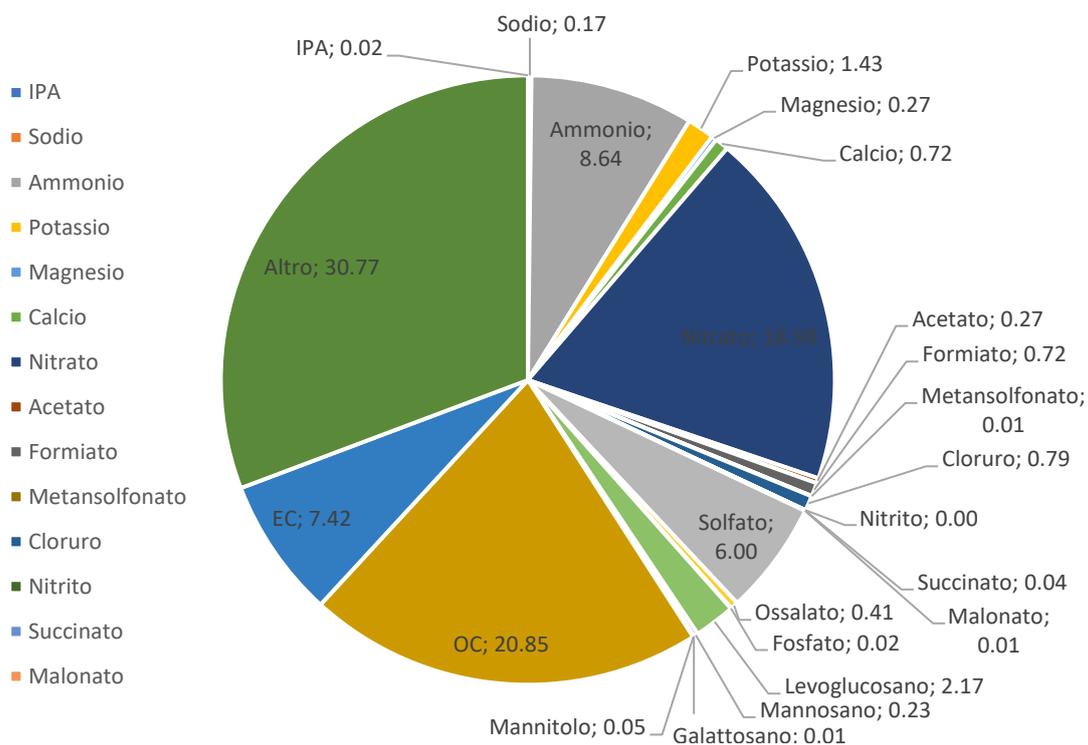
Figura 25: Boxplot delle concentrazioni di fluorantene, pirene, benzo(a)antracene, crisene, benzo(k)fluorantene, benzo(e)pirene, benzo(a)pirene, benzo(g,h,i)perilene e indeno(1,2,3-c,d)pirene per la campagna di campionamento di novembre 2022 (autunno) e gennaio 2023 (inverno). Boxplot: linea = mediana, x = media, scatola = intervallo inter-quartile, baffi =  $\pm 1.5 \cdot$  intervallo inter-quartile, estremità inferiore = minimo, estremità superiore = massimo, punti esterni = outliers.

### 3.7 COMPOSIZIONE MEDIA DEL PM<sub>2.5</sub>

In figura 26 viene riportata la composizione media del PM<sub>2.5</sub> per le due campagne di campionamento. Come si può osservare dal grafico, gli idrocarburi policiclici aromatici, considerati come somma dei 15 congeneri analizzati, ricoprono una piccola percentuale della massa di PM<sub>2.5</sub> in entrambe le campagne di campionamento; si parla, infatti, dello

0.02 % per il periodo autunnale e dello 0.09 % per il periodo invernale. Gli anidrozuccheri rappresentano circa il 3 % della massa totale di particolato e il contributo più significativo è dato dal levoglucosano che ne costituisce il 2.17 % e il 2.39 % rispettivamente per la campagna di campionamento autunnale e invernale. La componente ionica, al contrario, ricopre una grande percentuale della massa di PM<sub>2.5</sub> per la prima campagna di campionamento, mentre si osserva una percentuale significativamente minore per la seconda. In particolare, si vede che la frazione ionica nel periodo autunnale rappresenta il 38.48 % e il contributo più significativo è dato dagli ioni secondari (ammonio, nitrato e solfato) che ricoprono il 33.62 % del totale, contro il 4.86 % rappresentato dagli altri ioni. Tra questi, il potassio rappresenta l'1.43 % e risulta essere il terzo ione più abbondante dopo l'ammonio (8.64 %), il nitrato (18.98 %) e il solfato (6.00 %). Nel periodo invernale, invece, la frazione ionica rappresenta il 22.64 % della massa di PM<sub>2.5</sub> e, anche in questo caso, il contributo più significativo è dato dagli ioni secondari che ricoprono il 19.54 % del totale, contro il 3.10 % rappresentato dagli altri ioni. Il potassio risulta essere anche per la campagna di gennaio 2023 il terzo ione più abbondante con un valore percentuale dell'1.49 % dopo l'ammonio (3.48 %), il nitrato (11.26 %) e il solfato (4.80 %). L'altra componente predominante è sicuramente il carbonio organico che contribuisce per circa il 20 % alla massa di particolato per entrambe le campagne di campionamento, contro il carbonio elementare che ne rappresenta circa il 5 %. Nella frazione non determinata, in grafico riportata sotto la categoria "Altro", sono inclusi i composti inorganici insolubili di origine crostale, come i silicati, che non sono stati sperimentalmente determinati. Nel non determinato vanno anche inclusi tutti gli elementi diversi dal carbonio che costituiscono la frazione organica ma che non sono determinati con la misura di OC. La massa totale delle sostanze organiche nel particolato (OM, organic matter) viene solitamente stimata moltiplicando OC per un fattore empirico, pari a 1.4-1.6; questa correzione porterebbe a comprendere anche la sostanza organica ossidata, che è caratteristica delle zone urbane [47].

## Campagna autunnale



## Campagna invernale

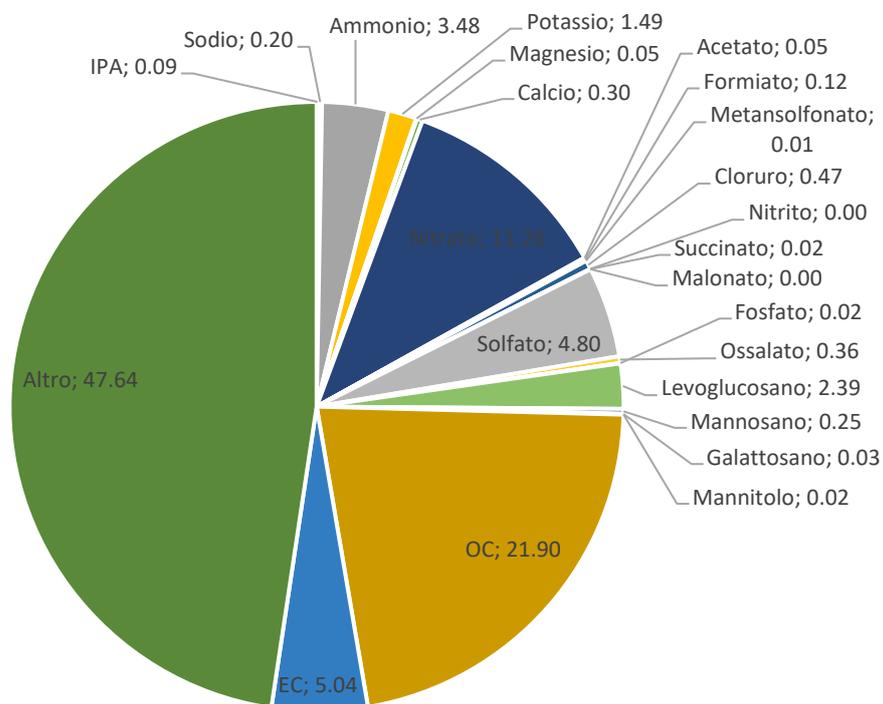


Figura 26: Composizione percentuale media del PM<sub>2.5</sub> nelle campagne di campionamento di novembre 2022 (autunno) e gennaio 2023 (inverno).

### 3.8 ANALISI DI CORRELAZIONE DI SPEARMAN

Le concentrazioni di molti inquinanti presenti in atmosfera evidenziano correlazioni che possono essere dovute sia alle comuni sorgenti emissive e sia ai processi atmosferici (fisici o chimici) ai quali sono soggetti [47]. Ad esempio, come già accennato in precedenza, le condizioni climatiche che determinano il PBL agiranno contemporaneamente sulla maggior parte degli inquinanti primari, caratterizzandone la correlazione tra le loro concentrazioni.

Il coefficiente di correlazione è una misura di tale relazione, quantificando il modo con cui la variazione di una variabile determina un cambiamento anche nel valore della variabile associata, nella stessa direzione (correlazione) o in quella opposta (anticorrelazione) [61].

In questo lavoro è stato calcolato il coefficiente di correlazione di Spearman ( $\rho_s$ ) tra coppie di variabili (concentrazioni) sperimentalmente misurate, non limitandoci quindi a relazioni di tipo lineare (Pearson) ma riferendosi a funzioni monotone di correlazione [16]. Questo coefficiente assume valori compresi tra -1 e +1, dove +1 corrisponde ad una perfetta correlazione positiva, mentre -1 ad una perfetta correlazione negativa o anticorrelazione. Il valore 0 indica una assenza di correlazione. Basandosi su lavori precedenti [35], [47], [61], sono stati scelti intervalli di valori per  $\rho_s$  al fine di distinguere il grado di correlazione tra le variabili associate:

se  $|\rho_s| < 0.2$ : correlazione non significativa;

se  $0.2 < |\rho_s| < 0.3$ : correlazione debole;

se  $0.3 < |\rho_s| < 0.5$ : correlazione moderata;

se  $0.5 < |\rho_s| < 0.7$ : correlazione forte;

se  $|\rho_s| > 0.7$ : correlazione molto forte.

L'analisi statistica ha prodotto due tabelle di correlazione (Allegato VII), ciascuna per ogni campagna di campionamento. Per evidenziare le relazioni tra le concentrazioni di specie associabili alla combustione di biomassa nell'area urbana di Padova, in Tabella 14 sono riportati i valori di  $\rho_s$  di maggiore interesse, ovvero per coppie di traccianti chimici di questa sorgente.

Si osserva che, nella maggior parte dei casi, le concentrazioni di BaP, LVG, OC, EC e K risultino fortemente (o molto fortemente) correlate tra loro. Inoltre, nella campagna autunnale, i valori di  $\rho_s$  risultano inferiori rispetto a quelli ottenuti nella campagna

invernale ( $\rho_s > 0.8$ ), nonostante per quest'ultima le concentrazioni di inquinanti risultino più basse. Questo sottolinea che, come effettivamente ci si aspettava, nel periodo invernale il potenziale contributo dovuto alla combustione di biomassa determina in modo più correlato la concentrazione di tutti i possibili traccianti rispetto a quanto avviene nel periodo autunnale, a suggerire (probabilmente) un maggior ricorso alla biomassa legnosa in ambito domestico.

Infine si osserva, per entrambe le campagne, una forte correlazione positiva tra OC e EC ( $\rho_s > 0.89$  e  $0.98$ ). Questo dato è un indicatore della predominanza di sorgenti primarie di inquinamento, incluse (ma non esclusivamente) le emissioni da combustione di biomassa [47].

Tabella 15: Coefficienti di correlazione di Spearman per le due campagne di campionamento. Gli inquinanti riportati in tabella sono nell'ordine: benzo(a)pirene (BaP), potassio ( $K^+$ ), levoglucosano (LVG), carbonio organico (OC), carbonio elementare (EC), carbonio totale (TC).

$\rho_s$	BaP	$K^+$	LVG	OC	EC	TC
<i>Campagna autunnale</i>						
BaP	1	0.31	0.74	0.56	0.62	0.60
$K^+$		1	0.68	0.57	0.63	0.64
LVG			1	0.7	0.27	0.76
OC				1	0.89	0.97
EC					1	0.96
TC						1
<i>Campagna invernale</i>						
BaP	1	0.85	0.82	0.91	0.88	0.90
$K^+$		1	0.93	0.94	0.93	0.95
LVG			1	0.95	0.98	0.97
OC				1	0.98	1.00
EC					1	0.99
TC						1

### 3.9 POLAR PLOT

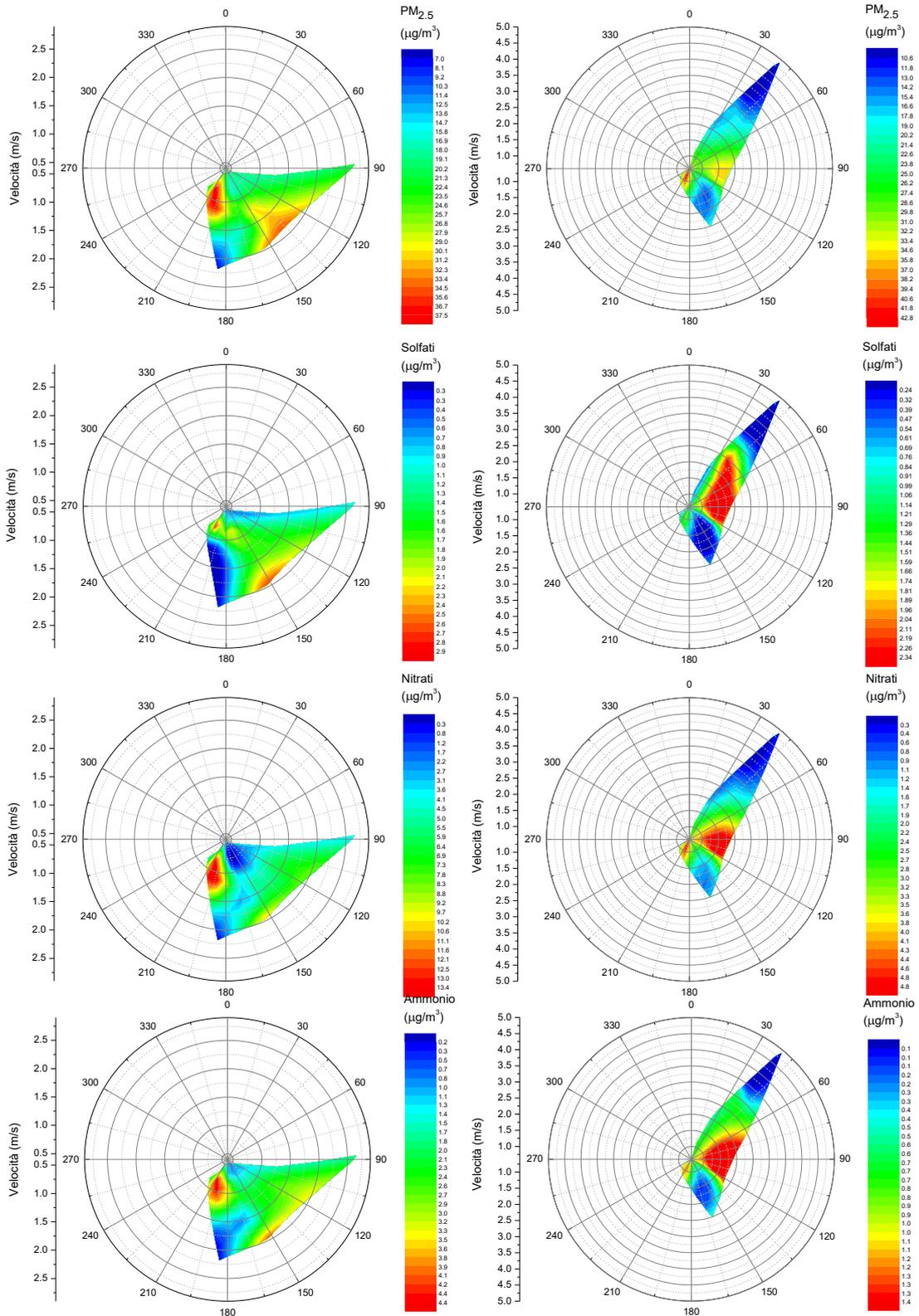
La velocità e la direzione del vento, associate ai valori di concentrazione di specie indicatrici, sono parametri fondamentali per effettuare una prima valutazione delle sorgenti di emissione prevalenti su scala locale. I polar plot, grafici polari bivariati, costituiscono un metodo grafico per visualizzare la dipendenza combinata della velocità e direzione del vento dalle concentrazioni di inquinanti atmosferici [62]. A parità di emissioni generate da diverse sorgenti, come il traffico veicolare, il riscaldamento

domestico o le attività industriali, la presenza di vento contribuisce a disperdere gli inquinanti in atmosfera, che quindi mostreranno concentrazioni minori. Al contrario, condizioni meteorologiche sfavorevoli (per la qualità dell'aria) quali assenza di vento e di precipitazioni o il perdurare di condizioni di inversione termica, favoriscono la permanenza e l'accumulo di inquinanti alle basse quote [63]. La direzione del vento, invece, dà utili indicazioni sulla posizione nello spazio di potenziali sorgenti di emissione. I dati meteo utilizzati nell'analisi dei polar plot sono stati acquisiti dalla stazione di "Legnaro" di ARPAV (Allegato II). Questi innanzi tutto evidenziano che la velocità del vento misurata durante le due campagne di campionamento non risulta particolarmente elevata: nella campagna autunnale il valore massimo misurato corrisponde a 2.7 m/s, mentre nella campagna invernale è pari a 4.3 m/s. Questi valori indicano condizioni di elevata/media stabilità atmosferica che promuovono l'accumulo e la stagnazione degli inquinanti in aria [47] ma non aiutano granché ad una caratterizzazione spaziale delle sorgenti. Tuttavia, nella campagna di gennaio si osserva una presenza di vento maggiore che corrisponde ad una dispersione maggiore degli inquinanti a livello locale; ciò si riflette sulle concentrazioni risultanti che, infatti, sono in generale minori rispetto a quelle misurate a novembre.

In figura 27 sono riportati i polar plot per alcune componenti del PM<sub>2.5</sub> misurate nei due periodi di campionamento. Prevedibilmente, tutte le componenti risultano influenzate dalla velocità del vento con concentrazioni che calano in modo inversamente proporzionale alla velocità del vento. I profili spaziali sono però diversi, a sottolineare che insistono sorgenti non omogeneamente distribuite (tipicamente puntiformi, o diffuse, come il traffico veicolare, ma con zone di Padova a maggiore emissione).

In molti casi, come per il PM<sub>2.5</sub> invernale, la concentrazione mostra valori più elevati vicino al sito di campionamento, ovvero con vento assente o molto limitato ad indicare che la sorgente di inquinante è prossima al sito di campionamento, dunque con un contributo prevalentemente locale. Questo effetto è evidente anche per K<sup>+</sup>, LVG, BaP, OC, EC e NO<sub>x</sub>. A riguardo, si segnala che tutti gli IPA mostrano un profilo simile, per cui viene qui riportato soltanto il benzo(a)pirene. Il CO invernale, invece, non ha una netta caratterizzazione spaziale, sembra quindi essere associato a fonti diffuse sul territorio, con un qualche contributo maggiore proveniente da E. Questa caratterizzazione spaziale è molto più pronunciata per la componente secondaria inorganica invernale.

In novembre, una caratterizzazione spaziale, cioè con un contributo sia locale che proveniente da SE, si osserva per il PM<sub>2.5</sub> e tutte le sue componenti, tranne che per il BaP.



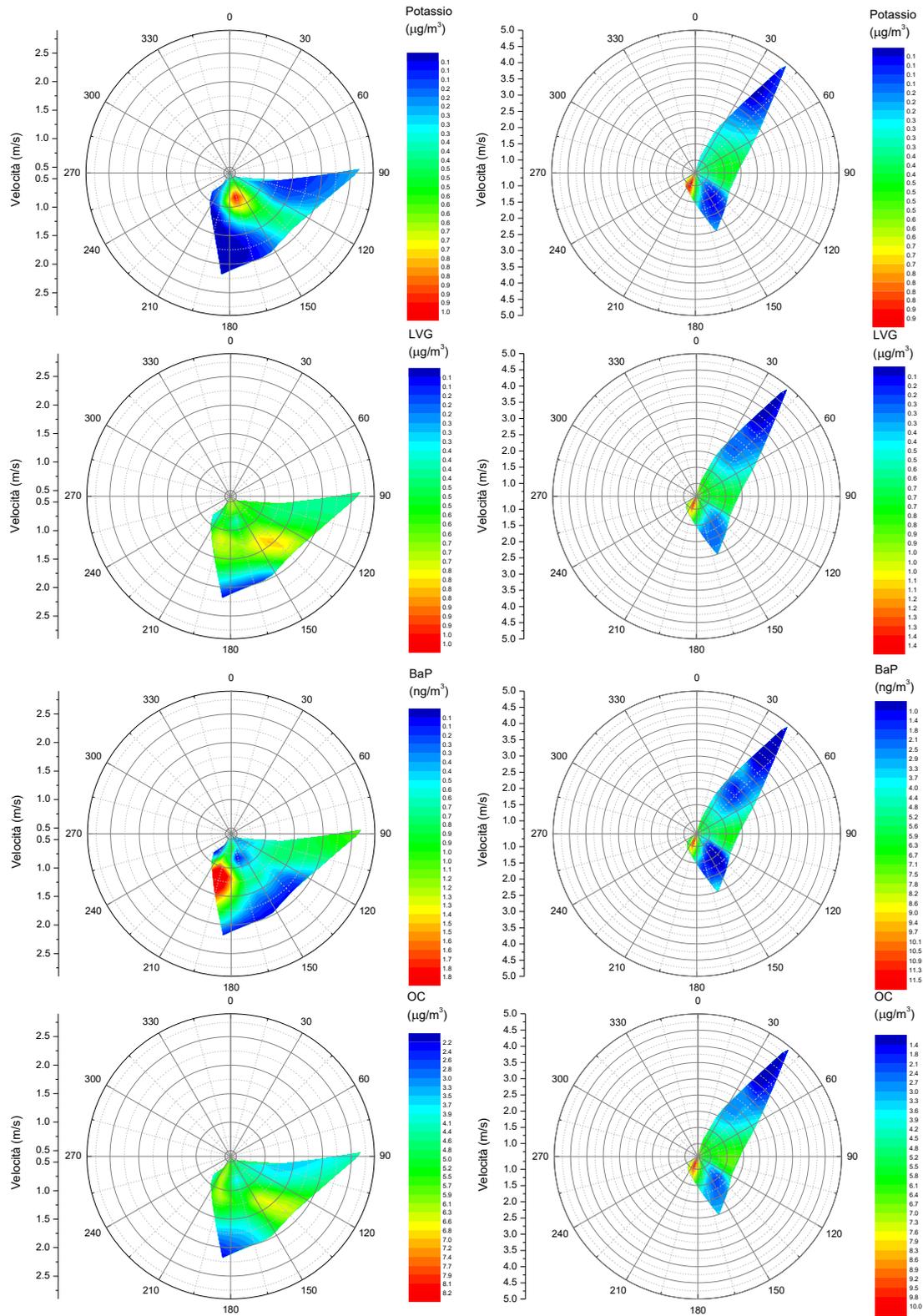
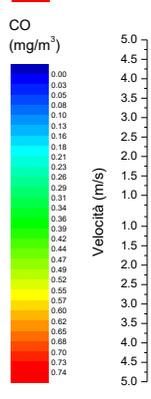
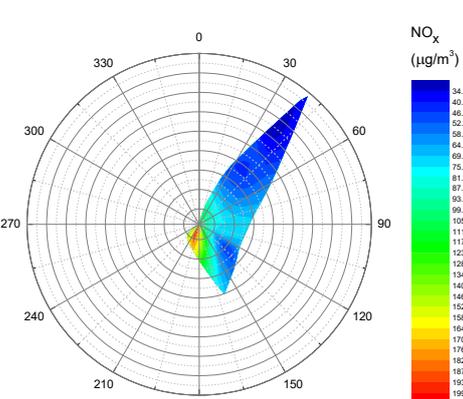
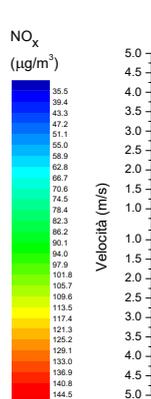
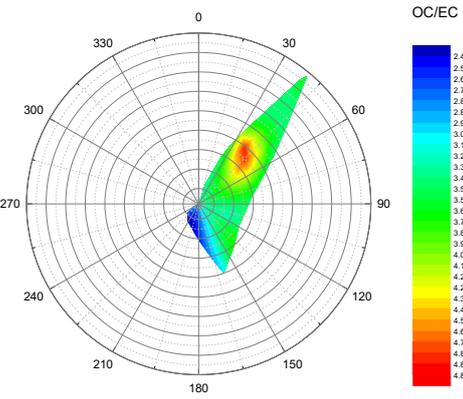
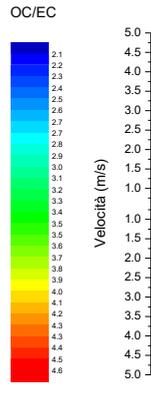
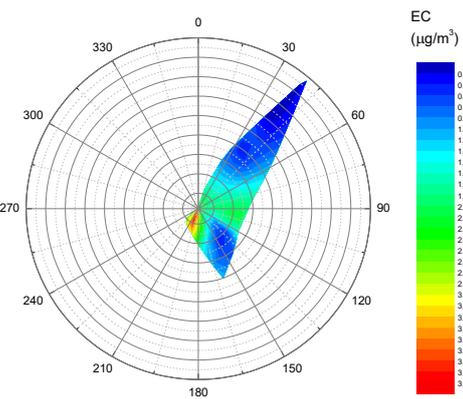
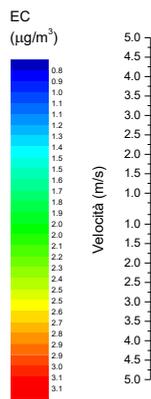
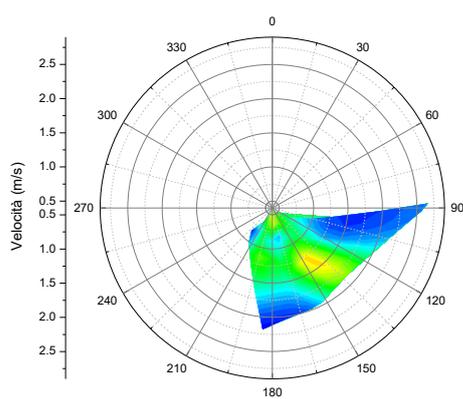


Figura 26: Polar plot dei principali inquinanti. Colonna di sinistra: campagna di campionamento di novembre 2022 (autunno). Colonna di destra: campagna di campionamento di gennaio 2023 (inverno). La figura continua alla pagina successiva.



Per  $K^+$  e CO la situazione è analoga ma meno pronunciata. Va però sottolineato come le basse velocità del vento, soprattutto in autunno, rendano molto limitata l'informazione che si ricava dai questi polar plot.

### **3.10 STIMA PRELIMINARE DELLE SORGENTI DI $PM_{2.5}$**

Attualmente, la PMF (Positive Matrix Factorization) [64] è la procedura più apprezzata per la stima quantitativa delle sorgenti emissive del particolato atmosferico. Si tratta di una tecnica statistica multivariata che attua una fattorizzazione delle componenti del particolato, ognuna caratterizzata da un proprio profilo di composizione e possibilmente associata ad una specifica sorgente emissiva [64]–[66]. Sfortunatamente, per arrivare a risultati soddisfacenti, la PMF richiede la caratterizzazione chimica di un gran numero di campioni, attraverso la determinazione di un elevato numero di analiti in ogni campione. Ciò perché i profili di concentrazione dei vari fattori (sorgenti) che caratterizzano il PM sono tutt'altro che selettivi: molti analiti compaiono in più fattori, ostacolando sia la caratterizzazione chimica dei singoli fattori che la stima del loro “peso” nel PM.

Il presente lavoro ha concentrato l'attenzione sui principali marker di combustione di biomassa (BB), trascurando di indagare sulle componenti metalliche che più distinguono le emissioni da traffico veicolare. Pertanto, la tecnica PMF troverebbe qui scarsi riscontri. Tuttavia, indagini precedentemente condotte sul territorio della Regione Veneto e un approfondimento statistico dei risultati qui ottenuti possono consentire di avanzare alcune ipotesi riguardo il contributo delle principali sorgenti di particolato, anche in vista di studi più approfonditi da programmare in futuro.

Un buon punto di partenza è lo studio condotto da Masiol e collaboratori [67] che, attraverso un'approfondita caratterizzazione chimica del  $PM_{2.5}$  di alcuni siti urbani del Veneto (tra cui Padova) e un'analisi PMF, ha prodotto una stima quantitativa delle principali sorgenti emissive. Per Padova, nel periodo invernale, lo studio determina che:

- Il PM di Padova ha tre principali componenti: PM secondario inorganico (PM\_SEC), PM da combustione di biomassa (PM\_BB) e PM da traffico veicolare (PM\_T), ognuna mediamente rappresentante il 30 % in massa. In inverno il peso degli altri fattori (crostale/risollevamento, attività industriali) è trascurabile.
- Il BaP è distribuito tra fattore PM\_BB (per circa il 90 %) e le altre sorgenti combustive (per il 10 %), tra cui predomina il traffico veicolare.
- Il potassio è presente per il 56 % nel fattore PM\_BB.

Si può pertanto avanzare l'ipotesi che una tale caratterizzazione si riscontri anche nel PM<sub>2.5</sub> della presente tesi. È inoltre ragionevole ipotizzare che il levoglucosano (non determinato nello studio di Masiol) sia presente al 100 % nel fattore PM\_BB.

Da queste ipotesi possiamo stabilire il seguente bilancio di massa:

$$PM_{2.5} = PM\_SEC + PM\_T + PM\_BB$$

da cui si ricava:

$$PM_{2.5} - PM\_SEC = PM\_T + PM\_BB \quad (\text{eq. 1})$$

Riguardo i marker di combustione di biomassa, la loro presenza nel PM<sub>2.5</sub> si attuerà prevalentemente attraverso la componente PM\_BB. Ciò dovrebbe essere vero in particolare per il Levoglucosano, ma anche per K e BaP possiamo considerare una relazione lineare tra PM\_BB e la concentrazione del marker nel PM. In sostanza:

$$PM\_BB = L/(C\_L)_{BB} \quad PM\_BB = K/(C\_K)_{BB} \quad PM\_BB = BaP/(C\_BaP)_{BB}$$

dove (C\_L)<sub>BB</sub>, (C\_K)<sub>BB</sub> e (C\_BaP)<sub>BB</sub> sono le concentrazioni di ogni marker nella frazione di particolato originata dalla combustione di biomassa; L, K e BaP sono le concentrazioni dei singoli marker nel PM<sub>2.5</sub>.

L'eq. 1 può pertanto essere scritta in funzione della concentrazione di ogni marker:

$$PM_{2.5} - PM\_SEC = PM\_T + 1/(C\_L)_{BB} \cdot L$$

$$PM_{2.5} - PM\_SEC = PM\_T + 1/(C\_K)_{BB} \cdot K$$

$$PM_{2.5} - PM\_SEC = PM\_T + 1/(C\_BaP)_{BB} \cdot BaP$$

Nel caso del levoglucosano, l'interpolazione della funzione con i dati sperimentali (Figura 28) porta a determinare:

$$\text{novembre 2022:} \quad PM\_T = 7.6 \pm 1.6, \quad 1/(C\_L)_{BB} = 15.5 \pm 2.8, \quad R^2=0.72$$

$$\text{gennaio 2023:} \quad PM\_T = 8.17 \pm 0.56, \quad 1/(C\_L)_{BB} = 20.13 \pm 0.93, \quad R^2=0.98$$

Con il potassio, l'interpolazione della funzione con i dati sperimentali porta a determinare:

$$\text{novembre 2022:} \quad PM\_T = 8.0 \pm 1.3, \quad 1/(C\_K)_{BB} = 27.3 \pm 4.0, \quad R^2=0.81$$

$$\text{gennaio 2023:} \quad PM\_T = 10.6 \pm 1.9, \quad 1/(C\_K)_{BB} = 25.4 \pm 5.0, \quad R^2=0.68$$

Nel caso del BaP, l'interpolazione della funzione con i dati sperimentali porta a determinare:

$$\text{novembre 2022:} \quad PM\_T = 12.9 \pm 1.6, \quad 1/(C\_BaP)_{BB} = 4.7 \pm 2.1, \quad R^2=0.29$$

$$\text{gennaio 2023:} \quad PM\_T = 9.5 \pm 1.2, \quad 1/(C\_BaP)_{BB} = 2.34 \pm 0.27, \quad R^2=0.86$$

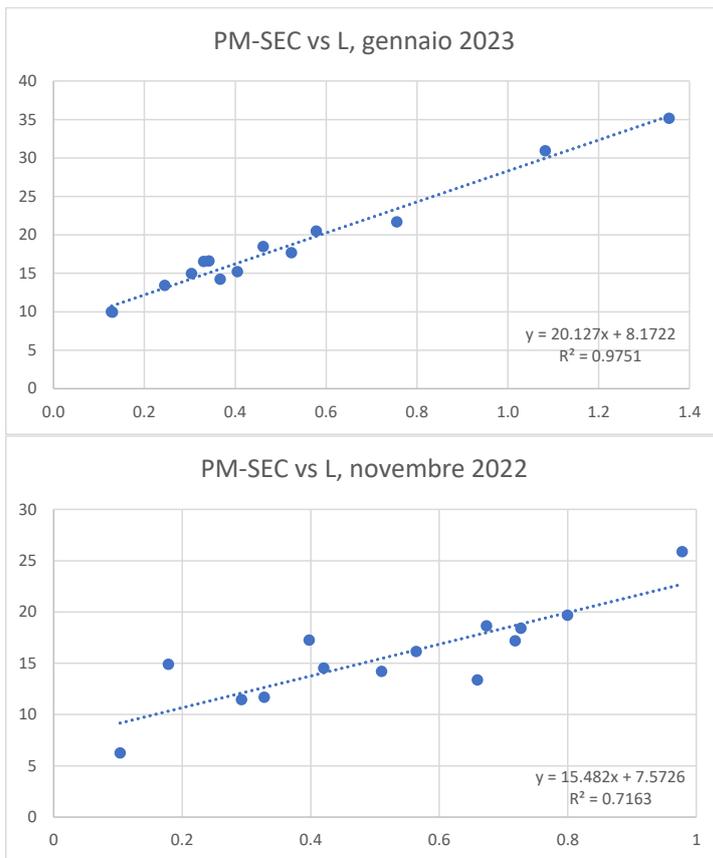


Figura 27: Regressione lineare della concentrazione di PM-SEC vs LVG per la campagna di campionamento di novembre 2022 (autunno) e gennaio 2023 (inverno).

Il modello di interpolazione dei dati sperimentali, benché semplicistico, sembra produrre un fitting migliore con i dati di gennaio (periodo in cui ci si attende un maggior contributo da combustione di biomassa) rispetto a quello ottenuto in novembre. Inoltre, tra i 3 marker, si osservano risultati non ottimali per il BaP in novembre. Levoglucosano e potassio sembrano quindi produrre un quadro interpretativo migliore rispetto al BaP.

Dai parametri di queste equazioni si può ora calcolare (stimare) il contributo delle componenti PM<sub>BB</sub> e PM<sub>T</sub> in ogni campione di PM<sub>2.5</sub> (si ricorda che la frazione PM<sub>SEC</sub> è interamente stimata dai dati sperimentali). Ad esempio, prendendo in considerazione la concentrazione di levoglucosano (L), si ha:

$$PM_{BB} = 1/(C_L)_{BB} \cdot L \quad e \quad PM_T = PM - PM_{SEC} - PM_{BB}$$

Le stime dei tre contributi al PM<sub>2.5</sub>, nei due periodi di studio, sono rappresentate in Figura 29. I valori medi di periodo risultano:

$$\text{novembre 2022: } PM_{SEC} = 34 \pm 13 \% \quad PM_{BB} = 34 \pm 14 \% \quad PM_T = 33 \pm 11 \%$$

$$\text{dicembre 2023: } PM_{SEC} = 16 \pm 6 \% \quad PM_{BB} = 42 \pm 13 \% \quad PM_T = 42 \pm 15 \%$$

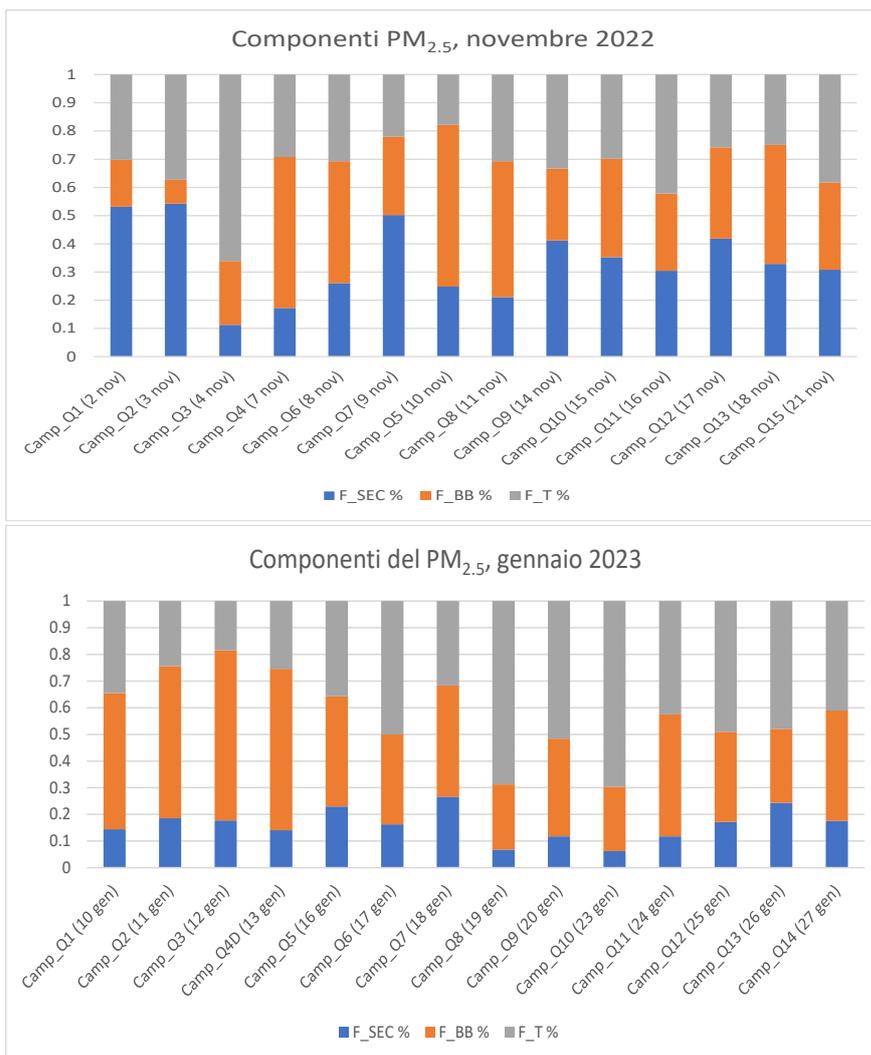


Figura 28: Contributi emissivi della componente secondaria inorganica, combustione di biomassa e traffico veicolare per la campagna di campionamento di novembre 2022 (autunno) e gennaio 2023 (inverno).

Utilizzando gli altri marker di sorgente si ottengono risultati analoghi. La variabilità dei valori medi è imputabile alle effettive variazioni della concentrazione dei marker misurate nel corso della campagna.

Questa descrizione dei risultati sperimentali porta ad alcune conclusioni che, per quanto preliminari, appaiono significative. Innanzi tutto, si osserva che in gennaio il contributo della componente secondaria inorganica (PM\_SEC) è decisamente inferiore rispetto a quanto riscontrato in novembre (16 % e 34%, rispettivamente). Ciò è imputabile alle diverse condizioni meteorologiche locali, che hanno maggiormente favorito la formazione e il trasporto di particelle secondarie nel primo periodo. Di conseguenza, la

frazione (concentrazione relativa) delle altre due componenti si amplifica nel periodo invernale.

Importante è anche sottolineare che in novembre le tre frazioni del  $PM_{2.5}$  hanno lo stesso peso (circa 1/3), esattamente come risulta dall'approfondita analisi PMF condotta da Masiol [67]. A gennaio, invece, i contributi emissivi relativi vedono prevalere  $PM_{BB}$  e  $PM_T$ , nonostante le concentrazioni di  $PM_{2.5}$  (e di molti suoi composti, inclusi i marker di sorgente BB) risultino spesso inferiori rispetto ai valori di novembre.

In particolare,  $PM_{BB}$  ha un contributo maggioritario nei giorni caratterizzati da elevata stabilità atmosferica, ovvero nei primi 4 giorni della campagna di gennaio e nel periodo centrale della campagna di novembre, caratterizzati da assenza di precipitazioni e da limitata ventilazione. A riguardo, i polar plot confermano che i marker di combustione di biomassa (L, K e BaP) hanno tutti una traccia locale, mentre le componenti del secondario sembrano essere maggiormente condizionate da contributi spazialmente orientati.

Si delinea pertanto un quadro di composizione del  $PM_{2.5}$  di Padova in cui la componente  $PM_{BB}$  è sostanzialmente associabile a emissioni diffuse locali (quindi urbane) da combustione di biomassa e la componente  $PM_{SEC}$  ha anche un contributo di trasporto. Probabile che ciò valga anche per la componente  $PM_T$ , visto che la fonte traffico è sì diffusa sul territorio comunale ma si caratterizza per alcuni hot spot, come ad esempio la zona Stazione che riflette una situazione emissiva locale, o la zona Stanga che sarà anche interessata da fenomeni di trasporto di inquinanti da autostrada e tangenziali. In proposito, un maggior dettaglio informativo potrà arrivare da studi di caratterizzazione del PM che meglio traccino la frazione  $PM_T$  attraverso la misura della concentrazione di alcuni suoi marker (metalli).



## 4. CONCLUSIONI

La caratterizzazione chimica del particolato atmosferico ( $PM_{2.5}$ ) di Padova, realizzata attraverso la determinazione di un discreto numero di composti, tra cui i marker di combustione di biomassa (levoglucosano, potassio e idrocarburi policiclici aromatici), ha portato ad una valutazione preliminare delle principali componenti che lo costituiscono. A fronte di una iniziale difficoltà legata al fatto che la concentrazione di  $PM_{2.5}$  (nonché di molte specie in esso contenute) risultava maggiore nel periodo autunnale rispetto a quello invernale, quando dovrebbe essere massimo il contributo da combustione di biomassa, proprio l'analisi statistica dei risultati sperimentali associata ai riscontri meteorologici ha consentito di spiegare l'apparente anomalia: le differenti condizioni meteorologiche, con maggiore instabilità atmosferica nel periodo invernale (lieve maggiore ventilazione e presenza di alcune precipitazioni in gennaio 2023) hanno favorito la dispersione di tutti gli inquinanti e, contemporaneamente, indotto una minore produzione di particelle secondarie rispetto a quanto riscontrato in autunno.

Riguardo le emissioni da combustione di biomassa, l'analisi di correlazione di Spearman ha evidenziato come i traccianti di questa sorgente emissiva mostrino tutti una correlazione molto forte tra loro, maggiore nella campagna invernale rispetto a quella autunnale, a sottolineare un effettivo maggiore contributo al  $PM_{2.5}$  in inverno. Inoltre, dai polar plot si evince che i marker di combustione di biomassa hanno tutti un contributo locale, indicando che si tratta di una sorgente diffusa urbana di aerosol. Al contrario, le componenti del secondario appaiono influenzate anche da contributi spazialmente orientati.

Il contributo da combustione di biomassa al  $PM_{2.5}$  di Padova è stato stimato ricorrendo ai risultati di studi precedentemente intrapresi (PMF) e a un semplice modello di interpolazione dei dati analitici sperimentali. Il modello sembra produrre risultati migliori con i dati di gennaio 2023, ovvero nel periodo in cui ci si attende un contributo combustivo maggiore. In effetti, l'approccio modellistico ha portato a stimare i seguenti contributi medi da combustione di biomassa e da traffico veicolare al  $PM_{2.5}$  (con il contributo della componente secondaria inorganica interamente calcolato dai dati sperimentali): in novembre le tre frazioni del  $PM_{2.5}$  hanno lo stesso peso ( $PM\_SEC = 34\%$ ,  $PM\_BB = 34\%$ ,  $PM\_T = 33\%$ ); a gennaio si ha una prevalenza delle frazioni da

combustione di biomassa e da traffico veicolare (PM\_SEC = 16 %, PM\_BB = 42 %, PM\_T = 42 %).

Si conferma quindi che la combustione di biomassa legnosa produce un significativo contributo al PM<sub>2.5</sub> di Padova e, visto il carattere di fonte emissiva diffusa locale, tale contributo è per lo più attribuibile a sorgenti domestiche.

Questo studio può rappresentare un punto di partenza per future elaborazioni modellistiche. In particolare, l'analisi della componente elementare (metalli) permetterebbe una caratterizzazione più esauriente della frazione fine del PM, aprendo la strada a studi di "source apportionment" attraverso tecniche PMF, allo scopo stimare con maggiore accuratezza le potenziali sorgenti di emissioni nell'area in esame.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Z. Li, Y. Wang, Z. Li, S. Guo, and Y. Hu, "Levels and sources of pm2.5-associated pahs during and after the wheat harvest in a central rural area of the beijing-tianjin-hebei (bth) region," *Aerosol Air Qual Res*, vol. 20, no. 5, pp. 1070–1082, May 2020, doi: 10.4209/aaqr.2020.03.0083.
- [2] J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS From Air Pollution to Climate Change*, 3rd ed. Wiley, 2016.
- [3] J. Q. Koenig, "Health Effects of Particulate Matter," *Health Effects of Ambient Air Pollution*, pp. 115–137, 2000, doi: 10.1007/978-1-4615-4569-9\_10.
- [4] G. R. Cass, "Organic molecular tracers for particulate air pollution sources," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 17, no. 6, pp. 356–366, 1998, doi: 10.1016/S0165-9936(98)00040-5.
- [5] I. L. Presidente and D. Repubblica, "Attuazione della direttiva 2008 / 50 / CE relativa alla qualità dell ' aria ambiente e per un ' aria più pulita in Europa .," vol. 1, no. c, 2010.
- [6] G. Formenton and M. Masiol, "Caratterizzazione chimica del particolato atmosferico in Veneto: Dieci anni di studi," *IL BOLLETTINO DEGLI ESPERTI AMBIENTALI*, vol. Anno 70, 2, p. 15, 2019.
- [7] Air Quality Expert Group, "What is particulate matter?," *Particulate Matter in the United Kingdom*, pp. 16–28, 2005, [Online]. Available: <https://uk-air.defra.gov.uk/assets/documents/reports/aqeg/ch2.pdf>
- [8] K. H. Kim, E. Kabir, and S. Kabir, "A review on the human health impact of airborne particulate matter," *Environ Int*, vol. 74, pp. 136–143, 2015, doi: 10.1016/j.envint.2014.10.005.
- [9] Agrisfera, "Considerazioni sul biogas".
- [10] S. Fuzzi *et al.*, "Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change," *Atmos Chem Phys*, vol. 6, no. 7, pp. 2017–2038, 2006, doi: 10.5194/acp-6-2017-2006.
- [11] A. Tapparo and S. Chimiche, "Proprietà , Origine Ed Effetti Sulla Salute," pp. 1–37, 2012.
- [12] K. Kuklinska, L. Wolska, and J. Namiesnik, "Air quality policy in the U.S. and the EU - A review," *Atmos Pollut Res*, vol. 6, no. 1, pp. 129–137, 2015, doi: 10.5094/APR.2015.015.
- [13] W. E. Wilson, J. C. Chow, C. Claiborn, W. Fusheng, J. Engelbrecht, and J. G. Watson, "Monitoring of particulate matter outdoors," *Chemosphere*, vol. 49, no. 9, pp. 1009–1043, 2002, doi: 10.1016/S0045-6535(02)00270-9.
- [14] B. J. Lee, B. Kim, and K. Lee, "Air pollution exposure and cardiovascular disease," *Toxicol Res*, vol. 30, no. 2, pp. 71–75, 2014, doi: 10.5487/TR.2014.30.2.071.
- [15] B. Festy, "Review of evidence on health aspects of air pollution - REVIHAAP Project. Technical Report. World Health Organization Regional Office for Europe 2013," *Pollution Atmospherique*, no. 219, 2013.

- [16] G. Pershagen, *Air pollution and cancer.*, no. 104. 1990.
- [17] P. E. Schwarze *et al.*, “Particulate matter properties and health effects: Consistency of epidemiological and toxicological studies,” *Hum Exp Toxicol*, vol. 25, no. 10, pp. 559–579, 2006, doi: 10.1177/096032706072520.
- [18] “WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide,” 2005.
- [19] J. Q. Koenig, “Health Effects of Particulate Matter,” *Health Effects of Ambient Air Pollution*, pp. 115–137, 2000, doi: 10.1007/978-1-4615-4569-9\_10.
- [20] A. Karanasiou *et al.*, “Thermal-optical analysis for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) in ambient air a literature review,” *Atmos. Meas. Tech. Discuss*, vol. 8, pp. 9649–9712, 2015, doi: 10.5194/amtd-8-9649-2015.
- [21] A. Petzold *et al.*, “Recommendations for reporting black carbon measurements,” *Atmos Chem Phys*, vol. 13, no. 16, pp. 8365–8379, 2013, doi: 10.5194/acp-13-8365-2013.
- [22] J. L. Jimenez *et al.*, “Evolution of organic aerosols in the atmosphere,” *Science (1979)*, vol. 326, no. 5959, pp. 1525–1529, 2009, doi: 10.1126/science.1180353.
- [23] N. A. Ramli, N. F. F. Md Yusof, S. Shith, and A. Suroto, “Chemical and Biological Compositions Associated with Ambient Respirable Particulate Matter: a Review,” *Water Air Soil Pollut*, vol. 231, no. 3, 2020, doi: 10.1007/s11270-020-04490-5.
- [24] J. G. Watson and J. C. Chow, “Source characterization of major emission sources in the Imperial and Mexicali Valleys along the US/Mexico border,” *Science of the Total Environment*, vol. 276, no. 1–3, pp. 33–47, 2001, doi: 10.1016/S0048-9697(01)00770-7.
- [25] J. S. Levine and N. Langley, *5 . 5 Biomass Burning : The Cycling of Gases and Particulates from the Biosphere to the Atmosphere*, 2nd ed., vol. 4, no. 1990. Published by Elsevier Inc., 2001. doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7.00405-8.
- [26] ISPRA, *Italian Emission Inventory 1990-2019 Informative Inventory Report 2021*. 2021.
- [27] GSE, “Report statistico 2021: ENERGIA DA FONTI RINNOVABILI IN ITALIA,” p. 190, 2021.
- [28] R. Bassan, M. Rosa, S. Pillon, S. Pistollato, and L. Susanetti, *Inventario Regionale delle Emissioni in Atmosfera INEMAR Veneto 2019*. 2021.
- [29] S. Patti, S. Pillon, B. Intini, and L. Susanetti, “Action D3. Consumo residenziale di biomasse legnose nel bacino padano - Report sull’indagine per stimare i consumi di biomasse legnose nel residenziale,” 2020, [Online]. Available: [http://www.lifeprepare.eu/wp-content/uploads/2017/06/D3\\_Report-indagine-sul-consumo-domestico-di-biomasse-legnose-1.pdf](http://www.lifeprepare.eu/wp-content/uploads/2017/06/D3_Report-indagine-sul-consumo-domestico-di-biomasse-legnose-1.pdf)
- [30] M. Achad, S. Caumo, and P. D. C. Vasconcellos, “Chemical markers of biomass burning: Determination of levoglucosan and potassium in size-classified atmospheric aerosols collected in Buenos Aires, Argentina by different analytical techniques,” *Microchemical Journal*, no. 2017, p. 33, 2018, doi: 10.1016/j.microc.2018.02.016.
- [31] B. R. T. Simoneit, “A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 6, no. 3, pp. 159–169, 1999, doi: 10.1007/BF02987621.

- [32] C. Bourotte, M. C. Forti, S. Taniguchi, M. C. Bicego, and P. A. Lotufo, “A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil,” *Atmos Environ*, vol. 39, no. 21, pp. 3799–3811, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.atmosenv.2005.02.054.
- [33] G. Schkolnik and Y. Rudich, “Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: A review,” *Anal Bioanal Chem*, vol. 385, no. 1, pp. 26–33, 2006, doi: 10.1007/s00216-005-0168-5.
- [34] A. Yazdani *et al.*, “Chemical evolution of primary and secondary biomass burning aerosols during daytime and nighttime,” *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, no. October, pp. 1–28, 2022.
- [35] J. Yu, C. Yan, Y. Liu, X. Li, T. Zhou, and M. Zheng, “Potassium: A tracer for biomass burning in Beijing?,” *Aerosol Air Qual Res*, vol. 18, no. 9, pp. 2447–2459, 2018, doi: 10.4209/aaqr.2017.11.0536.
- [36] C. A. Pio *et al.*, “Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period,” *Atmos Environ*, vol. 42, no. 32, pp. 7530–7543, 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.05.032.
- [37] L. Arellano *et al.*, “Drivers of atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons at European high-altitude sites,” *Atmos Chem Phys*, vol. 18, no. 21, pp. 16081–16097, 2018, doi: 10.5194/acp-18-16081-2018.
- [38] L. Qu *et al.*, “Source Apportionment and Toxic Potency of PM<sub>2.5</sub>-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at an Island in the Middle of Bohai Sea, China,” *Atmosphere (Basel)*, vol. 13, no. 5, May 2022, doi: 10.3390/atmos13050699.
- [39] M. Masiol, S. Squizzato, G. Formenton, R. M. Harrison, and C. Agostinelli, “Air quality across a European hotspot: Spatial gradients, seasonality, diurnal cycles and trends in the Veneto region, NE Italy,” *Science of the Total Environment*, vol. 576, pp. 210–224, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.10.042.
- [40] “6. Emissioni E Qualità Dell’Aria 371”.
- [41] C. Inquinanti, “Inquinanti Atmosferici,” no. 2, pp. 1–7, 2020.
- [42] <https://store.uni.com/uni-en-12341-2014>, “UNI EN 12341:2014,” 2014. <https://store.uni.com/uni-en-12341-2014>
- [43] <http://www.aquariasrl.com/accessori-per-il-campionamento-personale-2/>, “Accessori per il campionamento di ambienti di lavoro e outdoor.” <http://www.aquariasrl.com/accessori-per-il-campionamento-personale-2/>
- [44] C. Hubaux-vos, “Limit of Quantification ( LOQ ) e valutazione della calibrazione,” 2012.
- [45] Sunset Laboratory Inc., “Sunset Laboratory Inc. Semi-Continuous OCEC Carbon Aerosol Analyzer,” p. 68, [Online]. Available: <http://www.sunlab.com/lab-oc-ec-aerosol-analyzer/>
- [46] A. Gambaro, R. Zangrando, P. Gabrielli, C. Barbante, and P. Cescon, “Direct determination of levoglucosan at the picogram per milliliter level in antarctic ice by high-performance liquid chromatography/electrospray ionization triple quadrupole mass spectrometry,” *Anal Chem*, vol. 80, no. 5, pp. 1649–1655, 2008, doi: 10.1021/ac701655x.
- [47] S. Trabucco, G. Formenton, M. Rovea, C. Giorio, and A. Tapparo, “Variabilità della componente carboniosa del particolato atmosferico fine in stazioni di pianura e montane del Veneto,” no. 2, pp. 6–18, 2021.

- [48] ARPA VENETO, “Sinossi inverno 2022-2023.” [Online]. Available: <https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/climatologia/dati/sinossi-inverno-2022-23>
- [49] L. Tositti, D. Baldacci, S. Parmeggiani, S. Zappoli, and M. Stracquadano, “Speciazione inorganica di particolato atmosferico PM10 e PM2.5 nella città di Bologna durante il progetto SITECOS,” 2007.
- [50] ISPRA AMBIENTE, “Qualità dell’aria,” pp. 1–27, 2014, [Online]. Available: [https://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/statoambiente/tematiche-2014-2015/2\\_Qualita\\_Aria\\_mg.pdf](https://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/statoambiente/tematiche-2014-2015/2_Qualita_Aria_mg.pdf)
- [51] ARPA VENETO, “Monitoraggio della qualità dell’aria Comune di Trebaseleghe,” pp. 1–44, 2019.
- [52] C. Pio *et al.*, “OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon,” *Atmos Environ*, vol. 45, no. 34, pp. 6121–6132, 2011, doi: 10.1016/j.atmosenv.2011.08.045.
- [53] ARPA VENETO, “Inquinanti-atmosferici.” <https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/aria/appfondimenti/inquinanti-atmosferici>
- [54] C. Schmidl *et al.*, “Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions,” *Atmos Environ*, vol. 42, no. 1, pp. 126–141, 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.09.028.
- [55] B. Vincenti *et al.*, “Saccharides as Particulate Matter Tracers of Biomass Burning: A Review,” *Int J Environ Res Public Health*, vol. 19, no. 7, 2022, doi: 10.3390/ijerph19074387.
- [56] H. Bauer *et al.*, “Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores,” *Atmos Environ*, vol. 42, no. 3, pp. 588–593, 2008, doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.10.013.
- [57] “Barbaro\_Sugars+in+Antarctic+aerosol\_manuscript\_REV\_final.”
- [58] M. A. Bari, G. Baumbach, B. Kuch, and G. Scheffknecht, “Wood smoke as a source of particle-phase organic compounds in residential areas,” *Atmos Environ*, vol. 43, no. 31, pp. 4722–4732, 2009, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.006.
- [59] F. Cereceda-Balic *et al.*, “Obtaining polycyclic aromatic hydrocarbon concentration ratios and molecular markers for residential wood combustion: Temuco, a case study,” *J Air Waste Manage Assoc*, vol. 62, no. 1, pp. 44–51, 2012, doi: 10.1080/10473289.2011.617599.
- [60] X. H. Wang *et al.*, “Contamination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Bound to PM10/PM2.5 in Xiamen, China,” *Aerosol Air Qual Res*, vol. 7, no. 2, pp. 260–276, 2007, doi: 10.4209/aaqr.2007.03.0020.
- [61] A. M. Alsaqr, “Remarks on the Use of Pearson’s and Spearman’s Correlation Coefficients in Assessing Relationships in Ophthalmic Data,” *African Vision and Eye Health*, vol. 80, no. 1, pp. 1–10, 2021, doi: 10.4102/AVEH.V80I1.612.
- [62] D. C. Carslaw and S. D. Beevers, “Characterising and understanding emission sources using bivariate polar plots and k-means clustering,” *Environmental Modelling and Software*, vol. 40, pp. 325–329, 2013, doi: 10.1016/j.envsoft.2012.09.005.

- [63] ARPA VENETO, “Servizi ambientali/Comunicazione/Qualità dell’aria.”  
<https://www.arpa.veneto.it/servizi-ambientali/comunicazione/parliamo-di../qualita-dell-aria>
- [64] P. Paatero and U. Tapper, “Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values,” *Environmetrics*, vol. 5, no. 2, pp. 111–126, 1994, doi: 10.1002/env.3170050203.
- [65] P. K. Hopke, “Applying multivariate curve resolution to source apportionment of the atmospheric aerosol,” *ACS Symposium Series*, vol. 1199, pp. 129–157, 2015, doi: 10.1021/bk-2015-1199.ch006.
- [66] P. Paatero, “Least squares formulation of robust non-negative factor analysis,” *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 37, no. 1, pp. 23–35, 1997, doi: 10.1016/S0169-7439(96)00044-5.
- [67] M. Masiol *et al.*, “Hybrid multiple-site mass closure and source apportionment of PM<sub>2.5</sub> and aerosol acidity at major cities in the Po Valley,” *Science of the Total Environment*, vol. 704, p. 135287, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135287.



## **RINGRAZIAMENTI**

Mi piacerebbe spendere qualche parola per coloro che mi hanno accompagnata in questo percorso. In primo luogo, devo ringraziare il mio relatore, Andrea Tapparo, che con pazienza, dedizione e rispetto è stato al mio fianco nella stesura di questo lavoro e mi dato la possibilità di lavorare al suo fianco, dispensandomi indispensabili conoscenze e preziosi consigli. Ringrazio la dott.ssa Lidia Soldà, punto di riferimento costante di questi mesi: ti ringrazio per la gentilezza, la disponibilità e per la passione che mi hai trasmesso ogni giorno. Vorrei tanto ringraziare il dott. Marco Roverso e tutti gli studenti del 5° piano che, sempre con il sorriso, mi hanno assistito nel momento forse più duro del lavoro di analisi e hanno sempre trovato del tempo da dedicarmi. Infine, ringrazio la mia famiglia e i miei amici per essermi stati vicini in ogni momento.



# APPENDICE

## ALLEGATO I

Dati di concentrazione di PM<sub>2.5</sub> per le campagne di campionamento autunnale (novembre 2022), invernale (gennaio 2023) ed estiva (giugno 2023) ottenuti presso il Dipartimento di Scienze Chimiche (DISC), Padova.

<i>Campagna autunnale</i>	PM <sub>2.5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	<i>Campagna invernale</i>	PM <sub>2.5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	<i>Campagna estiva</i>	PM <sub>2.5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )
02/11/2022	37	10/01/2023	21	14/06/2023	9
03/11/2022	33	11/01/2023	27	15/06/2023	11
04/11/2022	7	12/01/2023	43	16/06/2023	10
07/11/2022	21	13/01/2023	36	19/06/2023	13
08/11/2022	35	16/01/2023	20	20/06/2023	16
09/11/2022	37	17/01/2023	20		
10/11/2022	18	18/01/2023	28		
11/11/2022	23	19/01/2023	11		
14/11/2022	20	20/01/2023	19		
15/11/2022	25	23/01/2023	11		
16/11/2022	16	24/01/2023	16		
17/11/2022	24	25/01/2023	18		
18/11/2022	29	26/01/2023	18		
21/11/2022	21	27/01/2023	22		

## ALLEGATO II

Dati meteo presso la stazione di “Legnaro” per la campagna di campionamento autunnale (novembre 2022) e invernale (gennaio 2023). Tutti i dati sono stati mediati sull’intervallo di campionamento di riferimento.

Campagna autunnale	Temperatura	Pioggia	Direzione vento	Velocità vento
Unità di misura	° C	mm	°	m s <sup>-1</sup>
02/11/2022	15.168	0.096	209.7	0.756
03/11/2022	16.06	0.528	154.8	1.988
04/11/2022	12.876	0	184.5	2.18
07/11/2022	9.14	0	167.4	0.424
08/11/2022	9.776	0.328	149.4	1.248
09/11/2022	13.28	0.064	189	0.972
10/11/2022	11.92	0.008	162.9	1.476
11/11/2022	10.26	0.008	185.4	0.628
14/11/2022	9.612	0.008	177.3	0.856
15/11/2022	9.776	0.328	149.4	1.248
16/11/2022	10.04	0.016	224.1	0.888
17/11/2022	11.784	0.032	121.5	1.312
18/11/2022	10.484	0.008	130.5	1.532
21/11/2022	8.88	0.792	88.2	2.7
<b>Campagna invernale</b>				
10/01/2023	6.356	0	178.2	1.064
11/01/2023	6.240	0.016	227.7	1.128
12/01/2023	5.992	0	194.4	0.688
13/01/2023	3.832	0	249.3	0.648
16/01/2023	5.472	0.376	124.2	1.504
17/01/2023	4.932	0.328	138.6	2.156
18/01/2023	5.348	0.024	119.7	1.728
19/01/2023	4.008	0.192	37.8	3.736
20/01/2023	3.644	0	160.2	1.760
23/01/2023	7.468	0.104	39.6	4.364
24/01/2023	8.164	0.024	26.1	2.380
25/01/2023	5.388	0	36.0	2.672
26/01/2023	3.968	0	39.6	2.756
27/01/2023	3.696	0	62.1	2.008

## ALLEGATO III

Dati di concentrazione di tutti gli anioni per la campagna di campionamento autunnale (novembre 2022), invernale (gennaio 2023) ed estiva (giugno 2023) ottenuti presso il Dipartimento di Scienze Chimiche (DISC), Padova. Le celle in rosso si riferiscono a concentrazioni minori del bianco filtro, le celle in giallo a valori di concentrazione minori del LOD.

<i>Campagna autunnale</i>	Acetati $\mu\text{g m}^{-3}$	Formiati $\mu\text{g m}^{-3}$	Metansolfonati $\mu\text{g m}^{-3}$	Cloruri $\mu\text{g m}^{-3}$	Nitriti $\mu\text{g m}^{-3}$	Nitrati $\mu\text{g m}^{-3}$	Succinati $\mu\text{g m}^{-3}$	Malonati $\mu\text{g m}^{-3}$	Solfati $\mu\text{g m}^{-3}$	Ossalati $\mu\text{g m}^{-3}$	Fosfati $\mu\text{g m}^{-3}$
Unità di misura	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$
LOD	0.021	0.006	0.01	0.009	0.009	0.353	0.008	0.038	0.257	0.008	0.034
02/11/2022	0.059	0.349	0.012	0.716	0	0.054	0.054	0.035	2.841	0.360	0.004
03/11/2022	0	0.095	0.022	0.161	0	0.019	0.019	0.002	2.662	0.154	0.001
04/11/2022	0	0.216	0	0.015	0	0	0	0	0.254	0.029	0.007
07/11/2022	0.021	0.245	0	0.137	0	0.006	0.006	0	0.545	0.079	0.011
08/11/2022	0	0.209	0.005	0.203	0	0.015	0.015	0	1.107	0.106	0.009
09/11/2022	0	0.086	0.007	0.111	0.003	0.016	0.016	0	1.143	0.135	0.004
10/11/2022	0	0.137	0	0.042	0.000	0.005	0.005	0	1.366	0.067	0.004
11/11/2022	0	0.147	0.010	0.058	0	0.003	0.003	0	0.827	0.058	0.006
14/11/2022	0	0.147	0	0.035	0	0.004	0.004	0	2.392	0.062	0.003
15/11/2022	0	0.125	0.003	0.068	0	0.011	0.011	0	2.244	0.103	0.002
16/11/2022	0	0.037	0	0.002	0	0.002	0.002	0	1.082	0.046	0.002
17/11/2022	0.830	0.021	0	1.045	0	0.010	0.010	0	1.563	0.081	0.005
18/11/2022	0	0.162	0	0.140	0	0.006	0.006	0	1.706	0.086	0.005
21/11/2022	0.022	0.056	0	0.255	0	0.007	0.007	0.005	0.977	0.121	0.001

<i>Campagna invernale</i>		Acetati	Formiati	Metansolfonati	Cloruri	Nitriti	Nitrati	Succinati	Malonati	Solfati	Ossalati	Fosfati
Unità di misura	$\mu\text{g m}^{-3}$											
LOD	0.021	0.006	0.01	0.009	0.009	0.353	0.008	0.038	0.257	0.008	0.034	
10/01/2023	0	0.083	0	0.101	0.000	2.062	0.007	0	0.595	0.084	0.010	
11/01/2023	0	0.106	0	0.094	0	3.228	0.006	0	0.648	0.087	0.007	
12/01/2023	0	0	0.048	0.151	0	4.835	0.010	0	1.597	0.125	0.013	
13/01/2023	0	0.0331	0.001	0.044	0	3.516	0.002	0	0.705	0.058	0.004	
16/01/2023	0	0.0170	0	0	0.001	2.923	0.005	0	0.781	0.107	0.003	
17/01/2023	0	0.0139	0	0.026	0	1.962	0.001	0	0.637	0.070	0.001	
18/01/2023	0	0	0	0.031	0	4.367	0.010	0	1.715	0.140	0.003	
19/01/2023	0	0	0	0	0	0.289	0.000	0	0.325	0.020	0.001	
20/01/2023	0	0	0	0	0	1.177	0.001	0	0.574	0.042	0.003	
23/01/2023	0	0.009	0	0.208	0	0.364	0.000	0	0.250	0.025	0.002	
24/01/2023	0	0	0	0.036	0	0.835	0.001	0	0.560	0.054	0.002	
25/01/2023	0	0.136	0	0.020	0	0.928	0.004	0	1.452	0.079	0.003	
26/01/2023	0.040	0	0	0.195	0	1.312	0.006	0	2.331	0.084	0.001	
27/01/2023	0.044	0	0	0.286	0	2.051	0.000	0	0.936	0.035	0.001	

<i>Campagna estiva</i>												
Unità di misura	Acetati $\mu\text{g m}^{-3}$	Formiati $\mu\text{g m}^{-3}$	Metansolfonati $\mu\text{g m}^{-3}$	Cloruri $\mu\text{g m}^{-3}$	Nitriti $\mu\text{g m}^{-3}$	Nitrati $\mu\text{g m}^{-3}$	Succinati $\mu\text{g m}^{-3}$	Malonati $\mu\text{g m}^{-3}$	Solfati $\mu\text{g m}^{-3}$	Ossalati $\mu\text{g m}^{-3}$	Fosfati $\mu\text{g m}^{-3}$	
LOD	0.013	0.026	0.052	0.019	0.028	0.476	0.045	0.039	0.706	0.038	0.055	
14/06/2023	0	0.003	0.024	0	0	0.120	0.015	0	0.893	0.119	0.030	
15/06/2023	0	0.007	0.031	0	0	0.122	0.016	0.002	1.297	0.154	0.033	
16/06/2023	0	0.013	0.033	0.007	0	0.216	0.016	0	1.295	0.178	0.034	
19/06/2023	0	0.004	0.099	0.007	0	0.437	0.016	0	2.712	0.335	0.064	
20/06/2023	0	0.026	0.093	0.007	0	0.701	0.015	0	2.583	0.305	0.067	

## ALLEGATO IV

Dati di concentrazione di tutti i cationi per la campagna di campionamento autunnale (novembre 2022), invernale (gennaio 2023) ed estiva (giugno 2023) ottenuti presso il Dipartimento di Scienze Chimiche (DISC), Padova. Le celle in rosso si riferiscono a concentrazioni minori del bianco filtro, le celle in giallo a valori di concentrazione minori del LOD.

Campagna autunnale	Sodio	Ammonio	Potassio	Magnesio	Calcio
Unità di misura	$\mu\text{g m}^{-3}$				
LOD	0.022	0.243	0.036	0.022	0.024
02/11/2022	0.021	4.417	0.202	0.028	0.148
03/11/2022	0.049	4.215	0.136	0.017	0.088
04/11/2022	0.003	0.213	0.072	0.054	0.086
07/11/2022	0.024	0.887	0.350	0.036	0.212
08/11/2022	0.051	0.787	0.179	0.005	0.022
09/11/2022	0.029	2.148	0.600	0.032	0.200
10/11/2022	0.019	4.323	0.378	0.015	0.114
11/11/2022	0.013	1.317	0.406	0.018	0.085
14/11/2022	0.188	2.843	0.954	0.426	0.832
15/11/2022	0.033	2.374	0.387	0.014	0.082
16/11/2022	0.000	1.557	0.128	0.008	0.046
17/11/2022	0.024	2.637	0.238	0.011	0.067
18/11/2022	0.019	2.479	0.456	0.016	0.100
21/11/2022	0.057	1.783	0.265	0.016	0.099
Campagna invernale					
LOD	0.022	0.243	0.036	0.022	0.024
10/01/2023	0.024	0.328	0.306	0.009	0.061
11/01/2023	0.038	1.063	0.728	0.038	0.224
12/01/2023	0.057	1.159	0.878	0.028	0.226
13/01/2023	0.021	0.858	0.394	0.006	0.040
16/01/2023	0.049	0.844	0.174	0.004	0.022
17/01/2023	0.006	0.620	0.121	0.002	0.007
18/01/2023	0.010	1.351	0.308	0.004	0.017
19/01/2023	0.008	0.111	0.055	0.001	0.000
20/01/2023	0.001	0.459	0.223	0.006	0.028
23/01/2023	0.010	0.058	0.102	0.004	0.027
24/01/2023	0.023	0.497	0.260	0.010	0.052
25/01/2023	0.018	0.739	0.162	0.014	0.047
26/01/2023	0.119	0.679	0.220	0.011	0.048
27/01/2023	0.037	0.951	0.309	0.010	0.042
Campagna estiva					
LOD	0.022	0.243	0.036	0.022	0.024
14/06/2023	0.119	0.822	0.088	0.024	0.152
15/06/2023	0.131	0.973	0.025	0.014	0.074
16/06/2023	0.328	0.705	0.010	0.010	0
19/06/2023	0.284	0.876	0.005	0.009	0
20/06/2023	0.310	1.228	0.046	0.016	0.081

## ALLEGATO V

Dati di concentrazione di carbonio organico (OC), carbonio elementare (EC), carbonio totale (TC) e rapporto OC/EC adimensionale per la campagna di campionamento autunnale (novembre 2022) e invernale (gennaio 2023) presso il Dipartimento di Scienze Chimiche (DISC), Padova. Le analisi sono state eseguite presso i laboratori ARPAV.

Campagna autunnale	OC	EC	TC	OC/EC
Unità di misura	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	
02/11/2022	6.140	1.333	7.474	4.605
03/11/2022	4.178	1.189	5.367	3.514
04/11/2022	2.178	0.816	2.994	2.670
07/11/2022	5.415	2.383	7.798	2.273
08/11/2022	8.194	3.108	11.302	2.636
09/11/2022	6.390	2.076	8.465	3.078
10/11/2022	4.536	1.730	6.266	2.622
11/11/2022	5.781	2.714	8.495	2.130
14/11/2022	3.798	0.985	4.783	3.855
15/11/2022	4.790	2.184	6.974	2.193
16/11/2022	2.884	0.841	3.725	3.428
17/11/2022	4.316	1.321	5.637	3.267
18/11/2022	6.229	2.403	8.632	2.593
21/11/2022	4.238	1.157	5.396	3.663
<b>Campagna invernale</b>				
10/01/2023	5.027	1.952	6.979	2.576
11/01/2023	6.224	2.577	8.801	2.416
12/01/2023	9.991	3.930	13.921	2.542
13/01/2023	8.304	2.683	10.987	3.096
16/01/2023	3.114	0.901	4.015	3.456
17/01/2023	3.052	0.809	3.861	3.772
18/01/2023	4.951	1.503	6.454	3.293
19/01/2023	1.445	0.415	1.859	3.484
20/01/2023	3.502	1.160	4.662	3.019
23/01/2023	1.598	0.436	2.034	3.668
24/01/2023	3.150	0.889	4.038	3.545
25/01/2023	3.148	0.798	3.946	3.943
26/01/2023	2.706	0.558	3.264	4.847
27/01/2023	4.169	1.192	5.361	3.497

## ALLEGATO VI

Dati di concentrazione dei gas precursori presso la stazione di traffico urbano “Padova - Arcella” della rete di monitoraggio della qualità dell’aria per la campagna di campionamento autunnale (novembre 2022) e invernale (gennaio 2023). Tutti i dati sono stati mediati sull’intervallo di campionamento di riferimento.

Campagna autunnale	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	CO
Unità di misura	µg m <sup>-3</sup>	µg m <sup>-3</sup>	µg m <sup>-3</sup>	mg m <sup>-3</sup>
02/11/2022	20.083	26.083	56.917	0.583
03/11/2022	13.167	29.375	49.583	0.292
04/11/2022	12.292	29.250	48.250	0.125
07/11/2022	61.609	42.783	137.217	0.739
08/11/2022	62.792	47.917	144.250	0.708
09/11/2022	18.292	37.375	65.250	0.375
10/11/2022	23.250	32.458	68.125	0.458
11/11/2022	52.333	34.458	114.667	0.708
14/11/2022	10.792	33.125	49.667	0.292
15/11/2022	22.750	34.542	69.542	0.583
16/11/2022	6.292	26.208	35.875	0
17/11/2022	13.292	33.625	54.000	0.333
18/11/2022	34.750	34.333	87.542	0.375
21/11/2022	23.955	31.000	67.455	0.412
<b>Campagna invernale</b>				
10/01/2023	52.833	54.667	135.500	0.417
11/01/2023	52.833	50.375	131.292	0.500
12/01/2023	101.000	45.125	200.000	1.000
13/01/2023	70.000	43.087	150.522	0.826
16/01/2023	10.083	32.750	48.333	0.125
17/01/2023	12.667	34.542	53.958	0.042
18/01/2023	18.500	34.542	63.000	0.550
19/01/2023	8.042	22.458	34.625	0.042
20/01/2023	19.625	41.500	71.583	0.542
23/01/2023	11.875	20.958	39.083	0.167
24/01/2023	12.792	31.292	50.792	0.583
25/01/2023	13.542	32.167	52.833	0.208
26/01/2023	10.250	28.458	44.000	0.083
27/01/2023	16.042	34.417	59.000	0.500

## ALLEGATO VII

Dati di concentrazione di levoglucosano, mannosano, galattosano e mannitolo per la campagna di campionamento autunnale (novembre 2022) e invernale (gennaio 2023) presso il Dipartimento di Scienze Chimiche (DISC), Padova. Le analisi sono state eseguite presso i laboratori ARPAV.

Campagna autunnale	Levoglucosano	Mannosano	Galattosano	Mannitolo
Unità di misura	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$	$\mu\text{g m}^{-3}$
02/11/2022	0.398	0.038	< 0.25	0.008
03/11/2022	0.179	< 0.25	< 0.25	< 0.05
04/11/2022	0.103	< 0.25	< 0.25	0.007
07/11/2022	0.718	0.074	< 0.25	0.009
08/11/2022	0.978	0.116	< 0.25	0.007
09/11/2022	0.673	0.081	0.029	0.006
10/11/2022	0.659	0.071	< 0.25	0.009
11/11/2022	0.727	0.085	< 0.25	< 0.05
14/11/2022	0.328	0.039	< 0.25	0.017
15/11/2022	0.564	0.064	< 0.25	0.017
16/11/2022	0.292	0.034	< 0.25	0.015
17/11/2022	0.510	0.064	< 0.25	0.017
18/11/2022	0.799	0.095	< 0.25	0.023
21/11/2022	0.420	0.052	< 0.25	0.006
Campagna invernale				
10/01/2023	0.524	0.060	< 0.25	< 0.05
11/01/2023	0.756	0.088	< 0.25	0.006
12/01/2023	1.355	0.160	0.050	0.011
13/01/2023	1.083	0.121	0.039	0.008
16/01/2023	0.405	0.047	< 0.25	0.006
17/01/2023	0.331	0.037	< 0.25	< 0.05
18/01/2023	0.578	0.063	< 0.25	0.011
19/01/2023	0.130	< 0.25	< 0.25	< 0.05
20/01/2023	0.342	0.043	< 0.25	< 0.05
23/01/2023	0.128	< 0.25	< 0.25	< 0.05
24/01/2023	0.367	0.041	< 0.25	< 0.05
25/01/2023	0.304	0.035	< 0.25	< 0.05
26/01/2023	0.245	< 0.25	< 0.25	< 0.05
27/01/2023	0.462	0.055	< 0.25	< 0.05

## ALLEGATO VIII

Dati di concentrazione degli idrocarburi policiclici aromatici per la campagna di campionamento autunnale (novembre 2022) e invernale (gennaio 2023) presso il Dipartimento di Scienze Chimiche (DISC), Padova. Le celle in rosso si riferiscono a concentrazioni minori del bianco filtro, le celle in giallo a valori di concentrazione minori del LOD.

FLU	PHE	ANT	FLT	PYR	BaA	CRY	BeP	BkF	BaP	DBahA	BghiP	IND
ng m <sup>-3</sup>												
0.016	0.018	0.026	0.038	0.016	0.011	0.014	0.006	0.011	0.009	0.010	0.008	0.015
0	0	0	0.123	0.088	0.072	0.111	0.328	0.117	0.205	0.007	0.643	0.464
0	0.063	0	0.080	0.054	0.037	0.060	0.172	0.063	0.080	0.003	0.306	0.178
0	0.141	0	0.100	0.088	0.056	0.086	0.224	0.077	0.121	0.004	0.390	0.217
0	0.052	0	0.182	0.124	0.105	0.161	0.499	0.160	0.393	0.010	0.954	0.543
0.026	0.059	0	0.287	0.206	0.258	0.327	1.143	0.384	1.171	0.080	1.505	1.538
0	0.105	0.106	0.500	0.344	0.268	0.397	1.787	0.596	1.762	0.042	3.946	2.996
0	0.096	0	0.203	0.132	0.109	0.143	0.656	0.214	0.518	0.015	1.365	0.773
0	0.156	0	0.306	0.168	0.204	0.246	1.072	0.368	1.138	0.027	2.438	1.763
0	0.030	0	0.060	0.074	0.037	0.066	0.200	0.062	0.117	0.007	0.304	0.003
0.026	0.050	0	0.102	0.113	0.085	0.110	0.345	0.116	0.341	0.007	0.794	0.318
0	0.062	0	0.062	0.062	0.040	0.064	0.169	0.059	0.127	0.003	0.428	0.183
0	0.282	0.045	0.289	0.215	0.148	0.219	0.952	0.308	0.745	0.020	2.309	1.365
0	0.039	0	0.090	0.073	0.068	0.084	0.291	0.104	0.309	0.005	0.669	0.323
0	0.422	0.113	0.478	0.384	0.244	0.366	1.318	0.468	1.091	0.025	3.057	1.507

											<i>Campagna autunnale</i>		
ANT	FLT	PYR	BaA	CRY	BeP	BkF	BaP	DBahA	BghiP	IND	NAPH		ACY
ng m <sup>-3</sup>	Unità di misura	ng m <sup>-3</sup>	ng m <sup>-3</sup>										
0.026	0.038	0.016	0.011	0.014	0.006	0.011	0.009	0.010	0.008	0.015	LOD	0.030	0.032
0.928	1.086	0.682	0.695	1.171	2.283	0.905	3.175	0.056	4.927	3.468	02/11/2022	0	0.000
0.269	1.201	0.846	0.692	1.092	4.234	0.969	4.511	0.070	6.221	3.584	03/11/2022	0	0.000
0.667	1.602	1.031	1.416	2.218	6.120	1.952	11.483	0.140	13.776	7.733	04/11/2022	0	0
0.578	1.147	0.838	0.832	1.410	4.332	1.268	7.148	0.091	9.563	5.123	07/11/2022	0	0
0.119	0.340	0.216	0.168	0.410	8.590	0.364	1.510	0.023	2.836	1.461	08/11/2022	0	0.049
0.216	0.282	0.222	0.155	0.313	1.026	0.299	1.357	0.019	2.350	1.303	09/11/2022	0	0.279
0.338	0.771	0.550	0.424	0.843	3.729	0.800	4.081	0.057	6.243	3.358	10/11/2022	0	0.000
0.075	0.328	0.233	0.127	0.265	1.240	0.166	1.002	0.013	1.216	0.567	11/11/2022	0	0.079
0.304	1.046	1.004	0.577	1.090	3.402	0.685	4.585	0.056	5.299	2.519	14/11/2022	0	0
0.097	0.277	0.200	0.136	0.264	0.637	0.172	1.137	0.030	0.921	0.573	15/11/2022	0	0.003
0.256	0.561	0.487	0.289	0.491	7.481	0.497	3.130	0.038	3.464	1.528	16/11/2022	0	0.001
0.245	0.444	2.145	0.502	0.678	2.205	0.494	3.870	0.046	3.673	1.760	17/11/2022	0	0.053
0.085	0.254	0.209	0.162	0.289	2.704	0.155	1.208	0.015	1.197	0.477	18/11/2022	0	0.000
0.213	0.771	0.675	0.655	0.525	6.578	0.416	4.148	0.0487	3.212	1.418	21/11/2022	0	0.112

<i>Campagna invernale</i>						
Unità di misura	NAPH ng m <sup>-3</sup>	ACY ng m <sup>-3</sup>	FLU ng m <sup>-3</sup>	PHE ng m <sup>-3</sup>		
LOD	0.030	0.032	0.016	0.018		
10/01/2023	0	0.596	0	0.718		
11/01/2023	0.000	0.531	0.008	0.771		
12/01/2023	0	1.174	0	1.039		
13/01/2023	0	0.638	0	0.696		
16/01/2023	0	0.123	0	0.370		
17/01/2023	0	0.080	0	0.364		
18/01/2023	0	0.283	0	0.401		
19/01/2023	0.012	0.054	0	0.250		
20/01/2023	0	0.377	0	0.573		
23/01/2023	0	0.077	0	0.461		
24/01/2023	0	0.120	0	0.493		
25/01/2023	0	0.045	0.102	0.579		
26/01/2023	0	0.017	0	0.261		
27/01/2023	0	0.015	0.046	0.592		

## ALLEGATO VIII

Tabelle di correlazione degli analiti considerati per le campagne di campionamento autunnale (novembre 2022) e invernale (gennaio 2023). Sono stati esclusi gli analiti con valori di concentrazioni inferiori al LOD, inferiori al bianco filtro e con coefficiente di correlazione non significativo.

Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OC	EC	LVG	MNS	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	PM <sub>2.5</sub>	CO
-0.15	-0.05	0.43	0.24	-0.37	0.29	0.51	0.51	0.58	0.56	0.54	0.43	0.48	0.34	0.53
-0.16	-0.07	0.35	0.11	-0.42	0.16	0.33	0.34	0.48	0.49	0.46	0.48	0.44	0.17	0.45
-0.27	-0.12	0.37	0.22	-0.38	0.25	0.53	0.55	0.67	0.66	0.62	0.59	0.61	0.35	0.59
-0.11	-0.01	0.40	0.20	-0.41	0.26	0.47	0.49	0.60	0.58	0.59	0.53	0.56	0.32	0.58
-0.17	-0.02	0.42	0.25	-0.32	0.31	0.53	0.55	0.65	0.65	0.62	0.58	0.60	0.38	0.59
-0.17	-0.02	0.49	0.30	-0.30	0.37	0.55	0.55	0.63	0.62	0.63	0.53	0.58	0.42	0.59
-0.32	-0.16	0.32	0.20	-0.38	0.19	0.56	0.62	0.74	0.73	0.64	0.64	0.64	0.35	0.58
-0.29	-0.12	0.37	0.21	-0.38	0.23	0.54	0.58	0.69	0.68	0.57	0.53	0.55	0.31	0.51
-0.21	-0.09	0.39	0.24	-0.38	0.24	0.60	0.62	0.71	0.69	0.64	0.53	0.60	0.39	0.59
0.01	0.20	0.43	0.43	0.38	0.55	-0.10	-0.06	-0.05	-0.04	0.09	0.31	0.15	0.37	0.14
0.01	0.38	0.27	0.46	0.87	0.43	0.30	0.01	-0.09	-0.08	-0.28	-0.38	-0.26	0.28	-0.15
0.31	0.55	-0.09	0.13	0.21	0.04	0.57	0.63	0.68	0.72	0.24	0.51	0.41	0.20	0.28
	0.78	-0.25	-0.17	-0.06	-0.11	0.01	0.02	-0.06	-0.06	-0.19	-0.09	-0.17	-0.12	-0.08
		-0.05	-0.01	0.20	0.16	0.37	0.21	0.21	0.21	-0.02	-0.01	0.02	0.03	0.09
			0.67	0.33	0.76	0.25	0.18	0.15	0.07	0.39	0.13	0.29	0.67	0.36
				0.66	0.84	0.34	0.27	0.16	0.11	-0.02	0.09	-0.01	0.92	0.02
					0.56	0.17	0.01	-0.14	-0.15	-0.27	-0.22	-0.20	0.51	-0.13
						0.38	0.27	0.14	0.07	0.23	0.08	0.17	0.86	0.27
							0.89	0.85	0.83	0.56	0.43	0.61	0.53	0.60
								0.94	0.90	0.66	0.71	0.75	0.54	0.67
									0.99	0.70	0.75	0.78	0.39	0.62
										0.66	0.74	0.75	0.32	0.56
											0.65	0.96	0.00	0.89
												0.78	0.13	0.61
													0.07	0.90
														0.35

Novembre 2022	PYR	BaA	CRY	BeP	BkF	BaP	BghiP	IND	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
FLU	0.94	0.95	0.96	0.96	0.98	0.92	0.96	0.96	0.13	-0.21	0.19
PYR		0.94	0.96	0.96	0.93	0.89	0.91	0.88	0.28	-0.28	0.22
BaA			0.98	0.98	0.97	0.99	0.96	0.97	0.18	-0.30	0.25
CRY				0.98	0.98	0.94	0.93	0.95	0.22	-0.31	0.24
BeP					0.99	0.96	0.95	0.95	0.28	-0.23	0.32
BkF						0.94	0.95	0.96	0.25	-0.20	0.25
BaP							0.96	0.97	0.12	-0.31	0.31
BghiP								0.96	0.10	-0.24	0.29
IND									0.04	-0.27	0.24
Na <sup>+</sup>										0.21	0.27
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>											0.25
K <sup>+</sup>											
Mg <sup>2+</sup>											
Ca <sup>2+</sup>											
Cl <sup>-</sup>											
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>											
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>											
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>											
OC											
EC											
LVG											
MNS											
NO											
NO <sub>2</sub>											
NOX											
PM <sub>2.5</sub>											

K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	OC	EC	LVG	MNS	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	PM <sub>2.5</sub>	CO
0.86	0.45	0.55	0.09	0.68	0.15	0.35	0.95	0.93	0.89	0.91	0.92	0.86	0.91	0.78	0.80
0.57	0.56	0.50	-0.12	0.36	0.23	0.20	0.72	0.61	0.56	0.58	0.78	0.64	0.74	0.52	0.61
0.89	0.60	0.69	0.28	0.70	0.34	0.38	0.96	0.92	0.86	0.87	0.94	0.83	0.93	0.81	0.77
0.84	0.49	0.58	0.08	0.73	0.31	0.46	0.96	0.93	0.88	0.89	0.95	0.89	0.96	0.82	0.78
0.64	0.30	0.36	0.05	0.51	0.34	0.35	0.53	0.56	0.64	0.60	0.28	0.27	0.33	0.49	0.59
0.84	0.44	0.55	0.09	0.71	0.18	0.44	0.96	0.93	0.89	0.91	0.94	0.84	0.93	0.80	0.85
0.85	0.51	0.49	0.11	0.69	0.36	0.34	0.91	0.88	0.82	0.85	0.90	0.76	0.89	0.81	0.84
0.82	0.39	0.44	-0.05	0.74	0.33	0.49	0.93	0.89	0.88	0.89	0.90	0.80	0.90	0.82	0.84
0.80	0.42	0.53	0.02	0.73	0.21	0.49	0.94	0.91	0.88	0.90	0.92	0.84	0.91	0.80	0.80
0.49	0.60	0.68	0.53	0.42	0.53	0.50	0.31	0.33	0.38	0.31	0.13	0.14	0.15	0.33	0.16
0.74	0.38	0.27	0.16	0.83	0.78	0.70	0.66	0.67	0.75	0.72	0.49	0.46	0.54	0.82	0.52
	0.59	0.66	0.42	0.80	0.44	0.48	0.94	0.93	0.93	0.91	0.85	0.74	0.84	0.85	0.82
		0.93	0.47	0.22	0.38	0.31	0.50	0.39	0.35	0.31	0.52	0.31	0.41	0.27	0.46
			0.53	0.31	0.25	0.34	0.60	0.52	0.48	0.43	0.60	0.45	0.52	0.34	0.51
				0.19	0.20	0.00	0.25	0.23	0.18	0.17	0.28	0.06	0.18	0.23	0.22
					0.62	0.77	0.81	0.88	0.90	0.90	0.68	0.75	0.77	0.96	0.54
						0.72	0.34	0.34	0.39	0.34	0.22	0.20	0.28	0.55	0.19
							0.48	0.52	0.58	0.54	0.34	0.48	0.42	0.62	0.25
								0.98	0.95	0.96	0.95	0.86	0.95	0.89	0.83
									0.98	0.99	0.90	0.89	0.94	0.93	0.77
										0.99	0.83	0.83	0.88	0.94	0.76
											0.85	0.85	0.90	0.95	0.76
												0.86	0.97	0.79	0.81
													0.94	0.81	0.51
														0.87	0.73
															0.63

Gennaio 2023	PYR	BaA	CRY	BeP	BkF	BaP	BghiP	IND	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
FLU	0.79	0.92	0.95	0.47	0.96	0.89	0.93	0.95	0.18	0.53
PYR		0.79	0.83	0.21	0.76	0.82	0.81	0.78	-0.01	0.41
BaA			0.96	0.48	0.90	0.91	0.86	0.89	0.36	0.55
CRY				0.42	0.96	0.91	0.95	0.96	0.21	0.55
BeP					0.44	0.52	0.45	0.41	0.56	0.59
BkF						0.88	0.96	0.99	0.15	0.54
BaP							0.91	0.87	0.16	0.66
BghiP								0.96	0.09	0.64
IND									0.15	0.54
Na <sup>+</sup>										0.43
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>										
K <sup>+</sup>										
Mg <sup>2+</sup>										
Ca <sup>2+</sup>										
Cl <sup>-</sup>										
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>										
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>										
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>										
OC										
EC										
LVG										
MNS										
NO										
NO <sub>2</sub>										
NO <sub>x</sub>										
PM <sub>2.5</sub>										