

**Cliente** ENEL SpA**Oggetto** Centrale Enel di Genova: analisi fenomenologica delle misure ambientali (metalli pesanti e microinquinanti) effettuate dal 8 marzo al 8 agosto 2006.**Ordine** AQ 6000010956 – Attingimento n° 4000118051 del 12-06-2006 (L40553X)**Note** Rev. 0

PUBBLICATO A7007030 (PAD - 924934)

La parziale riproduzione di questo documento è permessa solo con l'autorizzazione scritta del CESI.

**N. pagine** 129 **N. pagine fuori testo** -**Data** 15/03/2007**Elaborato** Maspero Mario (CESI ATM), Cottarelli Giacomo Giuseppe (CESI ATM)  
A7007030 5270 AUT A7007030 5710 AUT**Verificato** Carboni Gabriele (CESI ATM)  
A7007030 3709 VER**Approvato** Fiore Antonio (CESI AMB)  
A7007030 3745 APP

Mod. RAPP v. 01

*Indice*

<b>1</b>	<b>PREMESSA .....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>POSTAZIONI DI MISURA .....</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>PARAMETRI RILEVATI.....</b>	<b>7</b>
<b>4</b>	<b>SORGENTI DI EMISSIONE.....</b>	<b>12</b>
4.1	Centrale termoelettrica Enel.....	12
	Traffico autoveicolare .....	13
4.3	Traffico portuale.....	14
4.4	Riscaldamento .....	14
<b>5</b>	<b>SITUAZIONE ANEMOLOGICA DELLE GIORNATE DI CAMPIONAMENTO .....</b>	<b>16</b>
<b>6</b>	<b>RISULTATI DEI CAMPIONAMENTI.....</b>	<b>19</b>
6.1	Microinquinanti nel particolato atmosferico .....	19
6.1.1	Metalli .....	20
6.1.2	Specie ioniche nel particolato.....	32
6.1.3	Carbonio organico ed elementare .....	37
6.1.4	Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA) non alchilati.....	40
6.1.5	IPA alchilati.....	47
6.1.6	Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF).....	50
6.1.7	Idrocarburi alifatici lineari (n-Paraffine).....	56
6.2	Microinquinanti in fase gassosa .....	62
6.2.1	Composti monoaromatici volatili .....	62
6.2.2	Terpeni .....	72
6.2.3	Alogenati .....	75
6.2.4	Alcani e alcheni .....	84
6.2.5	Carbonili .....	94
6.2.6	Acido acetico .....	99
6.2.7	Ammoniaca .....	101
<b>7</b>	<b>ELABORAZIONI SPECIFICHE .....</b>	<b>104</b>
7.1	Correlazioni tra i parametri misurati .....	104
7.2	Analisi della presenza di carbonio elementare ed organico .....	108
7.2.1	EC/OC come indicatore di sorgenti.....	110
7.2.2	Stima della quantità di aerosol organico secondario .....	112
7.3	I n-alcani come traccianti di emissioni locali .....	113
7.3.1	Campioni di Via Molteni.....	113
7.3.2	Campioni di "Porto Antico" .....	116
7.3.3	Campioni di Amicizia Lagaccio.....	118
7.3.4	Campioni di Rocca dei Corvi .....	120
7.3.5	Campioni di "Quarto" .....	123

---

<b>APPENDICE I – PROFILI DI EMISSIONE DI N-ALCANI DA VEICOLI A BENZINA E DIESEL .....</b>	<b>127</b>
<b>RIFERIMENTI CITATI NEL TESTO.....</b>	<b>129</b>

**STORIA DELLE REVISIONI**

Numero revisione	Data	Protocollo	Lista delle modifiche e/o dei paragrafi modificati
0	15.03.2007	A7007030	Prima emissione

**1 PREMESSA**

Allo scopo di valutare il contributo della centrale termoelettrica di Genova all'inquinamento urbano, con particolare riferimento alle polveri sospese ritenute particolarmente critiche, l'Amministrazione Comunale ed Enel SpA hanno concordato l'opportunità di effettuare uno studio di approfondimento e misure sperimentali di inquinanti gassosi e particolato in diverse postazioni.

Tale studio, la cui proposta operativa è contenuta nel documento Cesi A5058421<sup>i</sup>, è stato condiviso e avviato all'esecuzione nei primi mesi del 2006 conferendo a CESI l'incarico dell'esecuzione delle misure sperimentali e dell'applicazione della modellistica di recettore, mentre il Dipartimento di Fisica dell'Università di Genova (DIFI) era incaricato della supervisione dell'attività di CESI e della fornitura delle previsioni meteorologiche in automatico.

Nel presente rapporto sono presentati i risultati dell'analisi fenomenologica dei dati rilevati durante le giornate di campionamento effettuate nelle postazioni della rete della Provincia di Genova e in quelle attivate ad hoc da CESI.

Queste valutazioni completano la specifica analisi fenomenologica condotta sugli inquinanti convenzionali misurati in continuo (documento Cesi A7004876<sup>ii</sup>.) contemplando agli aspetti più strettamente legati ai microinquinanti.

Si rimanda ai rapporti di prova di ciascuna postazione per gli aspetti relativi alle singole misure e alle tecniche sperimentali utilizzate.

## 2 POSTAZIONI DI MISURA

L'analisi dei microinquinanti e dei metalli pesanti è stata effettuata nelle stesse postazioni utilizzate per lo studio fenomenologico della qualità dell'aria di Genova, limitatamente a quelle attivate da CESI e a quelle della rete della Provincia di Genova (ARPA) scelte per l'integrazione del particolato fine PM2.5. Nella seguente tabella sono riportate tutte le postazioni di misura distribuite nel territorio cittadino e quelle di interesse in cui sono stati eseguiti i campionamenti specifici sono indicate riconoscibili dal pallino circolare (vuoto e pieno).

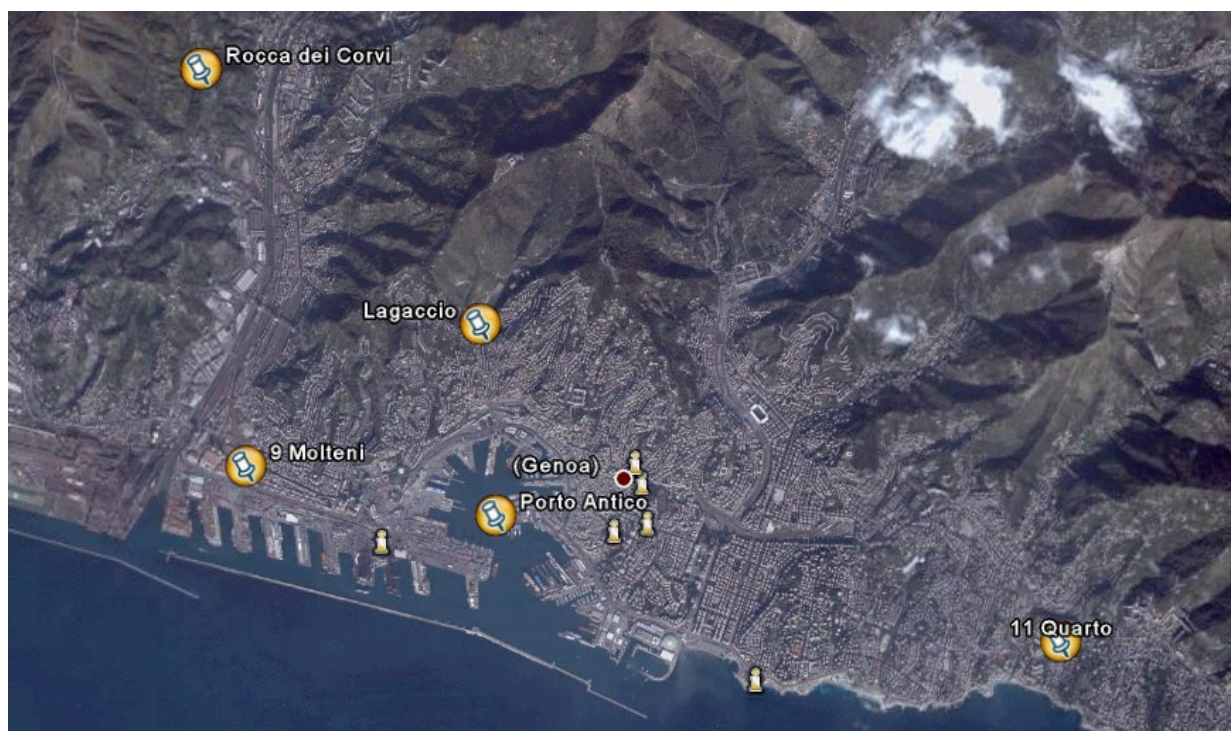
Parametro	PM10	PM2.5	PTS	SO2	NOx / NO2	CO	O3	BTX	IPA	VOC terpeni	NH3	Clorurati	Aldeidi	Metalli su PM10 e PM2.5	ME TEO
Postazione															
AM (DIFI)															
Ge - Sestri Ponente															☒
Fontanafresca															☒
ENEL															
C.le Enel Genova															☒
1 Casaregis			☒	☒	☒										
2 Pacinotti			☒	☒											
3 Belvedere				☒	☒										■
4 Sopraelevata			☒	☒											
5 Promontorio			☒	☒											
6 S. Bartolomeo			☒	☒											
PR GE															
7 Firenze	☒			☒	☒	☒	☒								
9 Molteni	☒	■	☒*	☒	☒	☒			○●	○●	○●	○●	○●		
10 Europa	☒				☒	☒		☒							
11 Quarto	☒	■		☒	☒	☒	☒	☒	○●	○●	○●	○●	○●		☒
12 Porto Antico				☒			☒								☒
CESI															
Rocca dei Corvi	■	■		■	■	■	■	■	○●	○●	○●	○●	○●	●	■
Porto Antico	■	■		■	■	■	■	■	○●	○●	○●	○●	○●	●	■
Lagaccio Campo Sportivo	■	■		■	■	■	■	■	○●	○●	○●	○●	○●	●	■

- Misure e/o campionamenti in continuo attivati con strumentazione CESI
- Campionamenti in discontinuo attivati con strumentazione CESI
- Analisi chimiche effettuate da CESI
- ☒ Misure in discontinuo già disponibili dalla RRQA Enel/Prov. GE
- \* PM10 in continuo

Le caratteristiche di queste postazioni sono le seguenti:

- **9 Via Molteni** si trova nella zona di Sampierdarena non lontano dall'area portuale, in una strada molto trafficata. Questa condizione di prevalenza delle condizioni di inquinamento atmosferico è confermata dalla definizione di postazione da traffico nella classificazione ufficiale delle stazioni di rilevamento della qualità dell'aria .
- **11 Quarto** si trova nella zona di Quarto, in zona già collinare (85 m s.l.m.) e ulteriormente innalzata perché è situata sul tetto degli edifici della sede dell'Ufficio Ambiente della Provincia di Genova. È definita urbana - Parchi/impianti sportivi e/o scolastici nella definizione attribuita ai sensi del Dlgs 183/04.
- **Lagaccio** è situata nei quartieri a nord del porto vecchio, alle pendici dei monti che circondano la città (ad una quota di 88 m s.l.m.), al centro di una vallata che sale dal porto in prossimità dei campi sportivi di Lagaccio. È classificabile come background/urbana residenziale e parchi/impianti sportivi.

- **Rocca dei Corvi** è la postazione più remota tra quelle posizionate ad hoc per lo studio, ed è collocata sul versante destro della valle del torrente Polcevera, a circa 6 km dalla foce e ad una quota di 140 m s.l.m. La scelta di questa postazione è legata alla prevista influenza delle ricadute della centrale sulla base delle valutazioni preliminari fatte dal Dipartimento di Fisica dell'Università di Genova. Essa è comunque classificabile come stazione di fondo (background) e residenziale essendo situata in prossimità di alcune case sparse su una piccola sella di mezza costa.
- **Porto Antico** è la postazione collocata nell'area portuale in prossimità del centro del Porto Antico sul bordo di piazza Italia prospiciente l'acqua (1 m s.l.m.). È classificabile come industriale per la vicina presenza dei cantieri navali e degli attracchi di imbarcazioni civili e commerciali ma anche urbana e residenziale/commerciale



L'operatività di queste postazioni non è stata sempre contemporanea: Via Molteni e Quarto sono state operative dai primi di marzo a fine luglio; Porto Antico ha operato dalla fine di aprile a metà giugno, dopodiché si è dovuta liberare l'area e le attrezzature sono state spostate a Lagaccio che ha operato fino ai primi di agosto.

### 3 PARAMETRI RILEVATI

Durante la campagna di indagine le misure della quantità di particolato fine sono state integrate con la caratterizzazione dei metalli pesanti e delle specie ioniche presenti sia nel PM 2.5 sia nel PM 10; a questi parametri è stata aggiunta anche la misura del carbonio elementare ed organico.

Inoltre, si sono effettuati campionamenti specifici per la valutazione dei microinquinanti organici aerodispersi.

Per quanto riguarda i metalli e le specie ioniche nel particolato fine, i singoli parametri presi in considerazione sono i seguenti:

- **Metalli:** Ag, Al, As, B, Ba, Be, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V, Zn, Zr;
- **Specie ioniche:** cloruri, nitrati e solfati

La caratterizzazione dei microinquinanti organici è stata molto ampia ed ha compreso la determinazione dei seguenti composti o classi di composti:

- **Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA):** sono una ben nota classe di microinquinanti che si formano come sottoprodotti dei processi di combustione che impiegano combustibili fossili. Pertanto, note sorgenti di emissioni di IPA sono: il traffico veicolare, il riscaldamento domestico, l'incenerimento dei rifiuti, la produzione di energia elettrica tramite combustibili fossili e molti processi industriali. Vi è da sottolineare che i grandi impianti di combustione sono dotati di efficaci sistemi di abbattimento che limitano la loro emissione mentre in situazioni locali urbane il peso delle emissioni dal traffico e dal riscaldamento domestico è preponderante rispetto ad altre sorgenti. Questa classe di composti è di grande interesse ambientale per la loro riconosciuta attività mutagena e cancerogena verso l'uomo. Il campionamento di IPA è stato effettuato utilizzando un treno di prelievo composto da un filtro in fibra di vetro e da un cilindro di schiuma poliuretana (PUF).
- **Policlorodibenzo-p-diossine e furani (PCDD e PCDF):** questa classe di composti, comunemente indicate come diossine, è stata associata in passato prevalentemente alle emissioni da processi di incenerimento ma il progredire delle conoscenze e della strumentazione analitica ha permesso di individuare numerose altre sorgenti, quasi sempre associate a processi industriali (ad esempio il settore metallurgico e chimico) e anche alle emissioni da traffico veicolare. Di tutti i possibili congeneri (75 PCDD e 135 PCDF), il più noto è la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD), la diossina di Seveso, considerato come il più pericoloso; nel tempo l'attenzione si è poi focalizzata su una serie di congeneri che hanno struttura simile alla TCDD e sono preferibilmente accumulati nei tessuti adiposi degli esseri viventi. Gli studi condotti dall'International Agency for Research on Cancer (IARC) hanno per altro evidenziato che la TCDD non agisce da diretto agente cancerogeno ma piuttosto da promotore di processi cancerogeni e quindi in sinergia con altri microinquinanti. Mentre esiste una casistica nota per gli effetti all'esposizione di dosi rilevanti di TCDD, non sono ancora ben chiari gli effetti sull'uomo dovuti a bassa esposizione ma per lungo o lunghissimo tempo. Il campionamento di PCDD/F è stato effettuato utilizzando lo stesso treno di prelievo degli IPA composto da un filtro in fibra di vetro e da un cilindro di schiuma poliuretana (PUF).
- **VOC:** in questa macro classe sono state incluse le seguenti sottoclassi di composti per via delle loro caratteristiche di volatilità: composti monoaromatici comprensivi dei BTEX (benzene, toluene, etilbenzene, xileni); composti clorurati, in genere solventi; terpeni. Mentre quest'ultima classe è per lo più di origine biogenica (in assenza ovviamente di emissioni specifiche da industrie degli aromi ed affini) e comprende una serie di composti aventi una struttura derivata dall'isoprene, le altre classi sono di origine antropica e riconducibili alle emissioni industriali, a

processi di combustione da sorgenti fisse, e al traffico. Molti di questi composti, ad esempio i terpeni e alcuni composti monoaromatici, sono ritenuti responsabili della formazione del particolato secondario attraverso processi fotochimici e di ozonolisi, specie in ambiente urbano. Il benzene è stato classificato dalla IARC tra i cancerogeni certi (gruppo 1) e studi epidemiologici hanno dimostrato chiaramente l'associazione tra esposizione al benzene e patologie di tipo leucemico, nonché l'interazione tra i prodotti metabolici del benzene e il DNA, con effetti mutageni e teratogeni. Il DM 2.4.02 n° 60 prevede limiti alle concentrazioni nell'aria ambiente tendenti a raggiungere progressivamente il valore limite di 5 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Il campionamento dei VOC è stato effettuato utilizzando una fiala di vetro riempita di carboni grafitati a differente area superficiale, indicata nel seguito come C200.

- **Carbonili:** aldeidi e chetoni sono stati inclusi in quanto sono tra le specie organiche più importanti coinvolte nell'inquinamento fotochimico. Nelle aree urbane, le emissioni dei veicoli a motore sono la principale sorgente di questi composti <sup>(1)</sup> ma, dato che i carbonili rappresentano un importante prodotto della fotoossidazione degli idrocarburi in fase vapore attraverso meccanismi radicalici <sup>(2)</sup>, si ritiene che l'attività fotochimica sia una significativa sorgente secondaria dei carbonili <sup>(3)</sup> in quanto la loro concentrazione è maggiore durante il giorno. Il composto più abbondante in aria è la formaldeide ma si riscontrano apprezzabili quantità anche di acetaldeide <sup>(4)</sup>. I carbonili sono ritenuti tossici, in particolare le aldeidi <sup>(5)</sup> e gli effetti principali sono l'irritazione della pelle, degli occhi e delle mucose naso faringee. Il campionamento dei carbonili è stato effettuato utilizzando una fiala contenente dinotrofenilidrazina supportata su silice ad alta purezza (LpDNPH H10). Tale fiala era preceduta da un abbattitore di ozono a KI per evitare la degradazione degli analiti.
- **Acido acetico:** gli acidi carbossilici organici hanno ricevuto recentemente una sempre maggiore attenzione nello studio dei processi chimici atmosferici in aree urbane in quanto sono emessi direttamente da sorgenti mobili e fisse, quali le emissioni veicolari e i processi di combustione, compresa quella delle biomasse. Inoltre, si formano in atmosfera, preferibilmente in aree inquinate, per reazione chimica, ad esempio, dell'ozono con le olefine <sup>(6)</sup>. Tra gli acidi carbossilici, il formico e l'acetico rappresentano i composti più abbondanti. Nel presente lavoro si è considerato l'acido acetico come indicatore della possibile attività fotochimica atmosferica, in particolare della reazione di ozonolisi delle olefine. L'acido acetico è stato prelevato su fiale contenenti 5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  su Chromosorb-P.

I campionamenti sono stati effettuati in giornate caratterizzate da condizioni meteorologiche critiche e/o tipiche al fine di disporre di un set di dati rappresentativo.

L'elenco di tali giornate è riportato nello schema seguente dove sono indicati anche i codici dei tipi di tempo che si sono riscontrati e che sono indice delle caratteristiche specifiche di dispersione e di trasporto degli inquinanti sulla città e nel comprensorio genovese.

<sup>1</sup> Granby K. et al., 1997, Atmospheric Environment 31, 1403-1415

<sup>2</sup> Baez A.P. et al, 1995, Environmental Pollution 89, 163-167

<sup>3</sup> Grosjean D. et al, 1990, Atmospheric Environment 24B, 101-106

<sup>4</sup> Williams I.D. et al, 1996, Science of Total Environment 189/190, 475-483

<sup>5</sup> Carlier P. et al, 1986, Atmospheric Environment 20, 2079-2099

<sup>6</sup> Boubel et al., Fundamental of Air pollution, Academic Press, San Diego, 1994



		Microinquinanti organici																												
		settimane		6/3	13/3	20/3	27/3	3/4	10/4	17/4	24/4	1/5	8/5	15/5	22/5	29/5	5/6	12/6	19/6	26/6	3/7	10/7	17/7	24/7	31/7	7/8				
		eventi		8/3								10/5	11/5		25/5	26/5			20/6	21/6		26/6	3/7	5/7	6/7		19/7	20/7	26/7	8/8
AM (DIFI)	Postazione																													
	Ge - Sestri Ponente																													
ENEL	Fontanafresca																													
	C.le Genova Meteo																													
	1 Casaregis																													
	2 Pacinotti																													
	3 Belvedere																													
	4 Sopraelevata																													
	5 Promontorio																													
PR GE	6 S.Bartolomeo																													
	7 Firenze																													
	9 Molteni	IPA; VOC; NH3; Aldeidi; Clorurati																												
	10 Europa																													
CESI	11 Quarto	IPA; VOC; NH3; Aldeidi; Clorurati																												
	12 Porto Antico																													
	Rocca dei Corvi	IPA; VOC; Clor; NH3; Ald																												
	Porto Antico	IPA; VOC; Clor; NH3; Ald																												
	Lagaccio (campo sportivo)	NH3; Ald																												
		Tipi di tempo						4 5				7 7				5 2.1				5 2.1				5 5 5						

Le giornate di campionamento sono state scelte sulla base delle previsioni dei “tipi di tempo” elaborate da CESI dalle mappe bariche a 850 hPa, rese disponibili giornalmente da DIFI.

Una descrizione dettagliata della classificazione dei tipi di tempo secondo Borghi e Giuliacci è riportata nell'appendice del rapporto A6023435<sup>iii</sup> che descrive la sequenza delle mappe bariche riscontrate nell'intero periodo di indagine e l'indicazione del tipo assegnato a ciascuna giornata di misura.

L'andamento temporale dei tipi di tempo è riportato anche nel rapporto A7004876<sup>iv</sup> di caratterizzazione fenomenologia degli inquinanti monitorati in continuo.

Di seguito sono elencati i campionamenti effettuati in ciascuna postazione e la rispettiva durata al fine di raccogliere materiale sufficiente per l'analisi chimica.

Postazioni	Data campionamento	PM10			PM2.5			Medio volume		Orario di campionamento	ORBO 70	LDPNsh10	C200	Soluzione
		Metalli	Specie Ioniche	Specie Carboniose	Metalli in PM2.5	Anioni cationi	Carbonio elementare	IPA	Diossine		Acido Acetico	Aldeidi	Terpeni	NH3
Quarto	10-mag-06							■	■					
	11-mag-06	☒	☒	☒	■	■	■	■	■	9.00÷10.20	■	■	■	■
										14.45÷16.05	■	■	■	■
	25-mag-06	☒	☒	☒	■	■	■	■	■	9.15÷10.35	■	■	■	■
										15.00÷16.20	■	■	■	■
	26-mag-06	☒	☒	☒	■	■	■	■	■	9.15÷10.35	■	■	■	■
										15.00÷16.20	■	■	■	■
	20-giu-06	☒	☒	☒	■	■	■	■	■	9.00÷10.20	■	■	■	■
										15.15÷16.35	■	■	■	■
	21-giu-06	☒	☒	☒	■	■	■	■	■	9.00÷10.20	■	■	■	■
										15.00÷16.20	■	■	■	■
	05-lug-06	☒	☒	☒	■	■	■	■	■	15.00÷16.20	■	■	■	■
06-lug-06	☒	☒	☒	■	■	■	■	■	10.40÷12.00	■	■	■	■	
19-lug-06	❖	❖	❖	■	■	■	■	■	9.00÷10.20	■	■	■	■	
									15.20÷16.40	■	■	■	■	
20-lug-06	❖	❖	❖	■	■	■	■	■	14.05÷15.25	■	■	■	■	
26-lug-06	❖	❖	❖	■	■	■	■	■	8.45÷10.05	■	■	■	■	

Postazioni	Data campionamento	PM10			PM2.5			Medio volume		Orario di campionamento	ORBO 70	LDPNsh10	C200	Soluzione
		Metalli	Specie Ioniche	Specie Carboniose	Metalli in PM2.5	Anioni cationi	Carbonio elementare	IPA	Diossine					
Molteni	10-mag-06							■	■					
	11-mag-06	☒	☒	☒	■	■	■	■	■	9.00÷10.20	■	■	■	■
										15.10÷16.30	■	■	■	■
	25-mag-06	☒	☒	☒	■	■	■	■	■	9.15÷10.35	■	■	■	■
										15.00÷16.20	■	■	■	■
	26-mag-06	☒	☒	☒	■	■	■	■	■	9.15÷10.35	■	■	■	■
										15.00÷16.20	■	■	■	■
	20-giu-06	☒	☒	☒	■	■	■	■	■	9.30÷10.50	■	■	■	■
										15.15÷16.35	■	■	■	■
	21-giu-06	☒	☒	☒	■	■	■	■	■	9.00÷10.20	■	■	■	■
										15.00÷16.20	■	■	■	■
	05-lug-06				■	■	■	■	■	10.00÷11.20	■	■	■	■
06-lug-06	☒	☒	☒	■	■	■	■	■	15.30÷16.50	■	■	■	■	
									10.10÷11.30	■	■	■	■	
19-lug-06	❖	❖	❖	■	■	■	■	■	15.45÷17.05	■	■	■	■	
									14.00÷15.20	■	■	■	■	
20-lug-06	❖	❖	❖	■	■	■	■	■	8.40÷10.00	■	■	■	■	
26-lug-06	❖	❖	❖	■	■	■	■	■						

Postazioni	Data campionamento	PM10			PM2.5			Medio volume		Orario di campionamento	ORBO 70	LDPNsh10	C200	Soluzione
		Metalli	Specie Ioniche	Specie Carboniose	Metalli in PM2.5	Anioni cationi	Carbonio elementare	IPA	Diossine					
Rocca dei corvi	10-mag-06													
	11-mag-06	■	■	■	■	■	■	■	■	9.00÷10.20	■	■	■	■
										14.30÷15.50	■	■	■	■
	25-mag-06	■	■	■	■	■	■	■	■	9.15÷10.35	■	■	■	■
										15.10÷16.30	■	■	■	■
	26-mag-06	■	■	■	■	■	■	■	■	9.30÷10.50	■	■	■	■
										15.15÷16.35	■	■	■	■
	20-giu-06	■	■	■	■	■	■	■	■	9.40÷11.00	■	■	■	■
										15.15÷16.35	■	■	■	■
	21-giu-06	■	■	■	■	■	■	■	■	9.00÷10.20	■	■	■	■
										14.50÷16.10	■	■	■	■
	05-lug-06	■	■	■	■	■	■	■	■	11.00÷12.40	■	■	■	■
06-lug-06	■	■	■	■	■	■	■	■	14.30÷15.50	■	■	■	■	
									10.10÷11.30	■	■	■	■	
19-lug-06	■	■	■	■	■	■	■	■	15.45÷17.05	■	■	■	■	
									9.10÷10.30	■	■	■	■	
20-lug-06	■	■	■	■	■	■	■	■						
26-lug-06	■	■	■	■	■	■	■	■	14.05÷15.25	■	■	■	■	

Postazioni	Data campionamento	PM10			PM2.5			Medio volume		Orario di campionamento	ORBO 70	LDPNsh10	C200	Soluzione
		Metalli	Specie Ioniche	Specie Carboniose	Metalli in PM2.5	Anioni cationi	Carbonio elementare	IPA	Diossine					
<b>Lagaccio</b>	10-mag-06													
	11-mag-06													
	25-mag-06													
	26-mag-06													
	20-giu-06	9.00÷10.20	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
		14.30÷15.50	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	21-giu-06	9.00÷10.20	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
		15.00÷16.20	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	05-lug-06	16.00÷17.20	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
		9.30÷10.50	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	06-lug-06	10.30÷11.50	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
		14.25÷15.45	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
19-lug-06	9.40÷11.00	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
	14.00÷15.20	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	
20-lug-06														
26-lug-06														

Postazioni	Data campionamento	PM10			PM2.5			Medio volume		Orario di campionamento	ORBO 70	LDPNsh10	C200	Soluzione
		Metalli	Specie Ioniche	Specie Carboniose	Metalli in PM2.5	Anioni cationi	Carbonio elementare	IPA	Diossine					
<b>Porto Antico</b>	10-mag-06													
	11-mag-06	9.00÷10.20	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
		15.10÷16.30	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	25-mag-06	9.15÷10.35	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
		15.00÷16.20	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	26-mag-06	9.15÷10.35	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
		15.00÷16.20	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	20-giu-06													
	21-giu-06													
	05-lug-06													
	06-lug-06													
	19-lug-06													
20-lug-06														
26-lug-06														

## 4 SORGENTI DI EMISSIONE

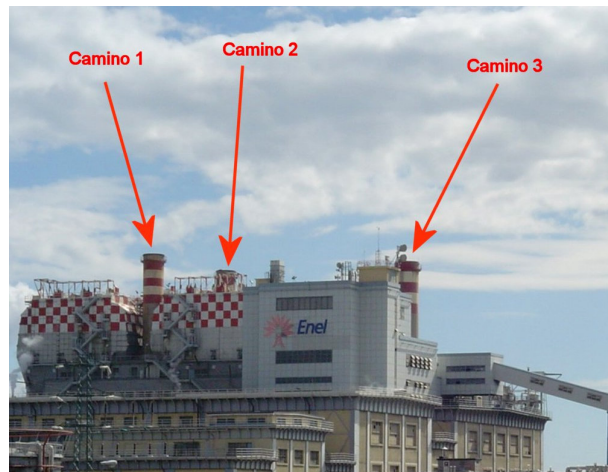
Come già fatto per l'analisi fenomenologica al momento di selezionare quali processi produttivi, e quali fenomeni urbani avrebbero dovuto essere considerati si è scelto di tenere presente, oltre ovviamente al contributo della Centrale Enel, oggetto dello studio, anche i contributi del traffico veicolare e portuale e del riscaldamento civile. Si è voluto in questo modo basare il confronto tra dati rilevati al suolo e dati di emissione solo sui fattori che influiscono più pesantemente e con intensità inequivocabile sulla qualità dell'aria della città.

I dati relativi alle sorgenti di emissione nelle giornate di campionamento sono riportati di seguito in formati specifici per ogni tipologia considerata.

### 4.1 Centrale termoelettrica Enel

Lo stabilimento è situato nel punto di coordinate UTM N 491700 e E 491800 (lat. °N 44.4120; long °E da Mt. Mario 3.5600), sul Ponte S. Giorgio, in prossimità del Molo Nuovo, che cinge il bacino Porto Vecchio, nella parte centrale della zona portuale di Genova.

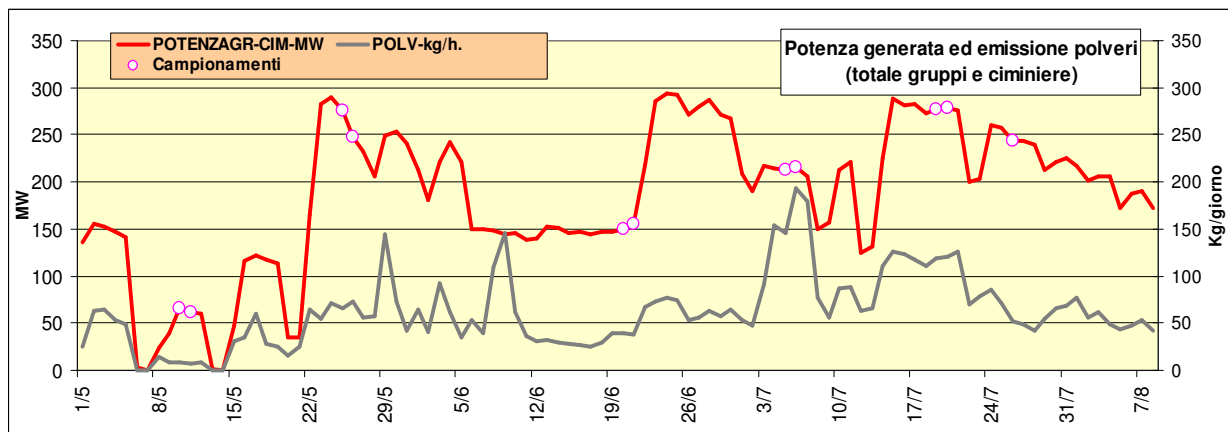
La centrale è alimentata a carbone e ad olio combustibile, e funziona con tre gruppi (uno dotato di una caldaia, gli altri di due caldaie ciascuno), ognuno dei quali rilascia i propri scarichi attraverso un diverso camino.



Relativamente alla Centrale si dispone in continuo, per ognuno dei tre gruppi funzionanti e per ogni camino) dei seguenti dati:

- ◆ Emissioni di SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO
- ◆ Emissioni di polveri sottili (PM<sub>10</sub>)
- ◆ Potenza erogata
- ◆ Temperatura e velocità dei fumi

I dati significativi relativi alle giornate di campionamento sono evidenziati con cerchietti sull'andamento dell'intero periodo riportato nella figura seguente:



I valori emessi dalla somma di tutti i camini sono riportati nella tabella seguente:

data	Carico (MW)	Polveri (kg/giorno)
10/5	323.1	8.43
11/5	307.2	7.68
25/5	1900.3	65.53
26/5	1888.7	72.01
20/6	1182.4	39.14
21/6	1239.5	38.5
5/7	1518.4	145.37
6/7	1531.3	192.24
19/7	1892.3	117.83
20/7	1896.9	119.29
26/7	1647.6	52.16

Per le valutazioni del PM10 in emissione sono state effettuate misure con impattore, riportate nel Rapporto di Prova A6035665<sup>v</sup>, che hanno permesso di valutare la quota parte del PM10 e del PM2.5 nelle emissioni.

I valori riscontrati mostrano che la distribuzione percentuale della granulometria del particolato segue la seguente ripartizione:

- Frazione >10 µm: 6,9%;
- Frazione tra 10 e 2,5 µm: 27,1%;
- Frazione <2,5 µm: 66,0%.

Ne consegue che la percentuale totale di particolato inferiore a 10 µm rappresenta il 93,1 % di cui il 66% è costituito da particolato PM2.5.

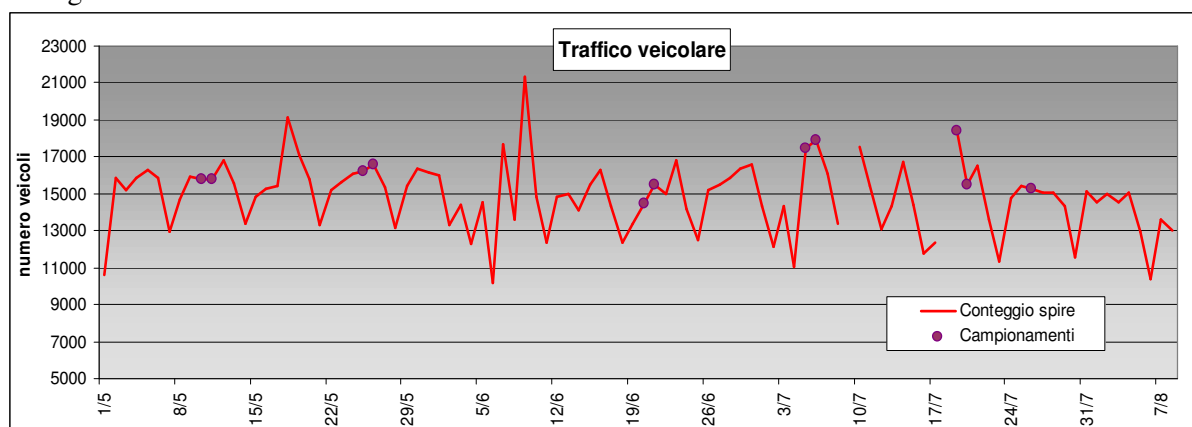
## 4.2 Traffico autoveicolare

Genova è una città di più di 600 mila abitanti, ed è attraversata da una fitta rete stradale, sia urbana che extraurbana ed autostradale. Vi è perciò giornalmente una grande quantità di veicoli che transita sulla rete viaria.

Dal Comune di Genova, si sono ottenuti i dati relativi al traffico cittadino rilevati mediante un certo numero di spire conta-traffico ritenute rappresentative della mole di traffico che insiste sulla città.

Il volume di traffico nelle giornate di campionamento è riportato in tabella, e si colloca su valori mediamente elevati, rispetto all'andamento effettivo del periodo. Non per tutte le giornate sono riportati valori, a causa della mancanza del numero sufficiente di dati validi per le diverse spire, come riportato nel citato rapporto di analisi fenomenologica. Nel grafico seguente si sovrappongono le giornate di campionamento ai dati grezzi, per avere comunque un'idea del volume di traffico riscontrato, anche nelle giornate con dati non sufficienti.

Data	Media spire
10/5	15800
11/5	15770
25/5	16197
26/5	16613
20/6	14481
21/6	15475
5/7	-
6/7	-
19/7	-
20/7	15491
26/7	15289



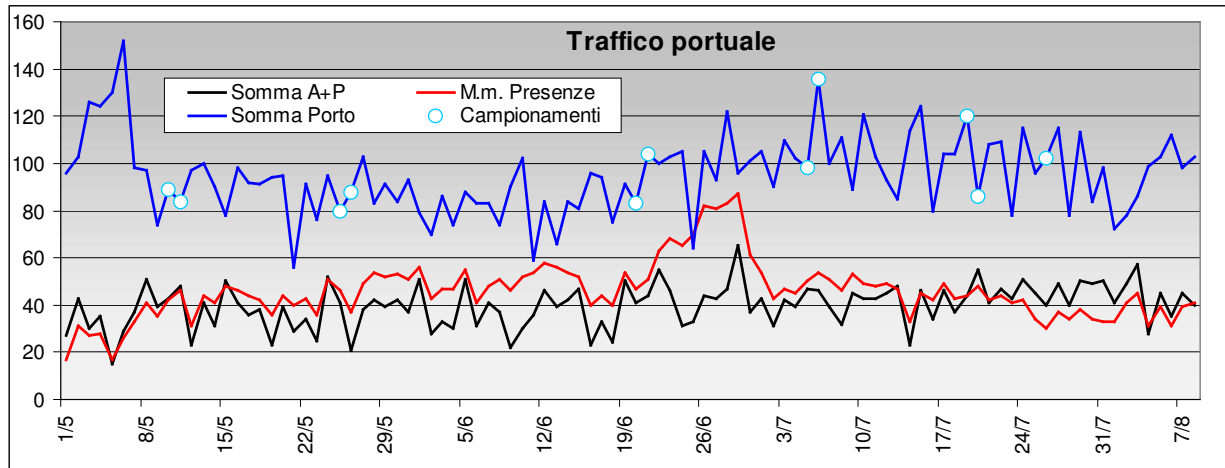
### 4.3 Traffico portuale

Genova si affaccia su un porto che è stato definito il più importante d'Italia: il traffico navale che vi transita è imponente. La stretta vicinanza di vaste porzioni del porto al centro storico cittadino, rende la comprensione del fenomeno delle emissioni navali imprescindibile per lo studio dell'inquinamento atmosferico.

Per quanto riguarda il traffico navale sono disponibili, dai registri delle autorità portuali, le date di attracco e di partenza di ciascuna nave.

Considerando separatamente gli arrivi, le partenze e le permanenze in porto nelle giornate di campionamento si sono avuti i volumi di traffico riportati in tabella.

data	Tot. Traffico portuale
10/5	89
11/5	84
25/5	80
26/5	88
20/6	83
21/6	104
5/7	98
6/7	136
19/7	120
20/7	86
26/7	102



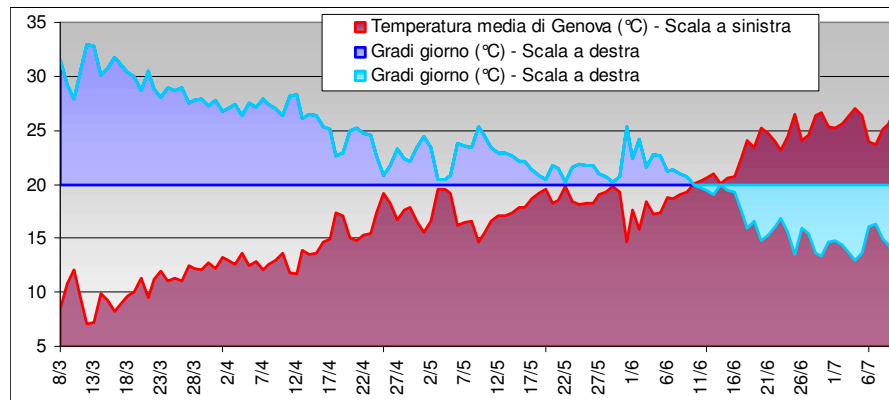
### 4.4 Riscaldamento

Visto che il periodo di durata dello studio (dall'8/3/06 all'8/8/06) ha compreso parte della stagione invernale e tutta quella primaverile, anche il riscaldamento degli edifici è stato incluso tra fonti di emissione atmosferica. Fino alla primavera inoltrata, infatti, il riscaldamento domestico è frequentemente in funzione.

Per la sua quantificazione, si è deciso di ricorrere al metodo dei "gradi giorno" rispetto a 20 °C.

L'analisi di questo parametro, riportata nel rapporto di analisi fenomenologica citato, mostra che fino ai primi giorni di maggio si sarebbe potuta avere la necessità di accendere il riscaldamento, almeno nelle abitazioni più isolate.

Nel grafico sono presentate la media delle temperature ed i gradi giorno calcolati con essa rispetto al valore di 20°C.



Nella postazione di Rocca dei Corvi, la più remota e situata a 140 m s.l.m., il grado giorno diviene negativo verso la metà di maggio indicando nelle zone periferiche e montane un lieve prolungamento del periodo di probabile uso del riscaldamento domestico.

In linea di principio solo i campionamenti delle giornate del 10 e 11 maggio possono essere affetti da contributi delle emissioni da riscaldamento domestico. Nei mesi successivi permangono solo tutte le emissioni relative agli impianti termici legati alla produzione di acqua calda sanitaria e/o di servizio (per esempio gli ospedali) e piccole industrie che ne necessitano per il loro processo produttivo.

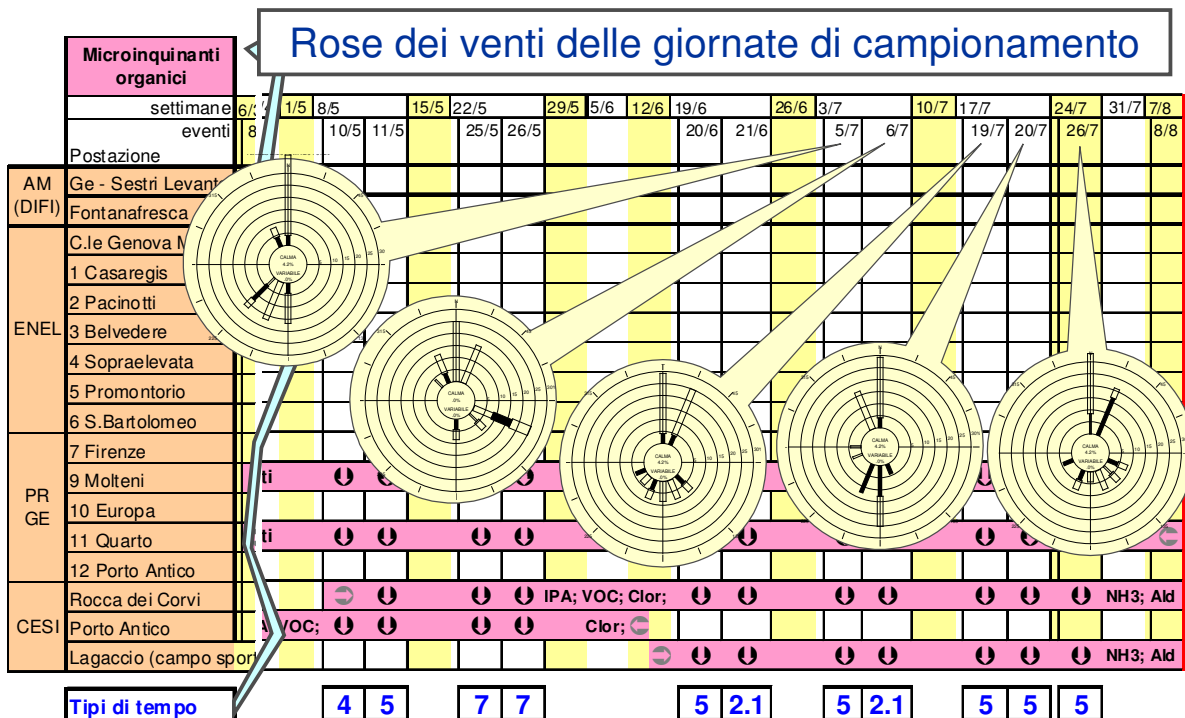
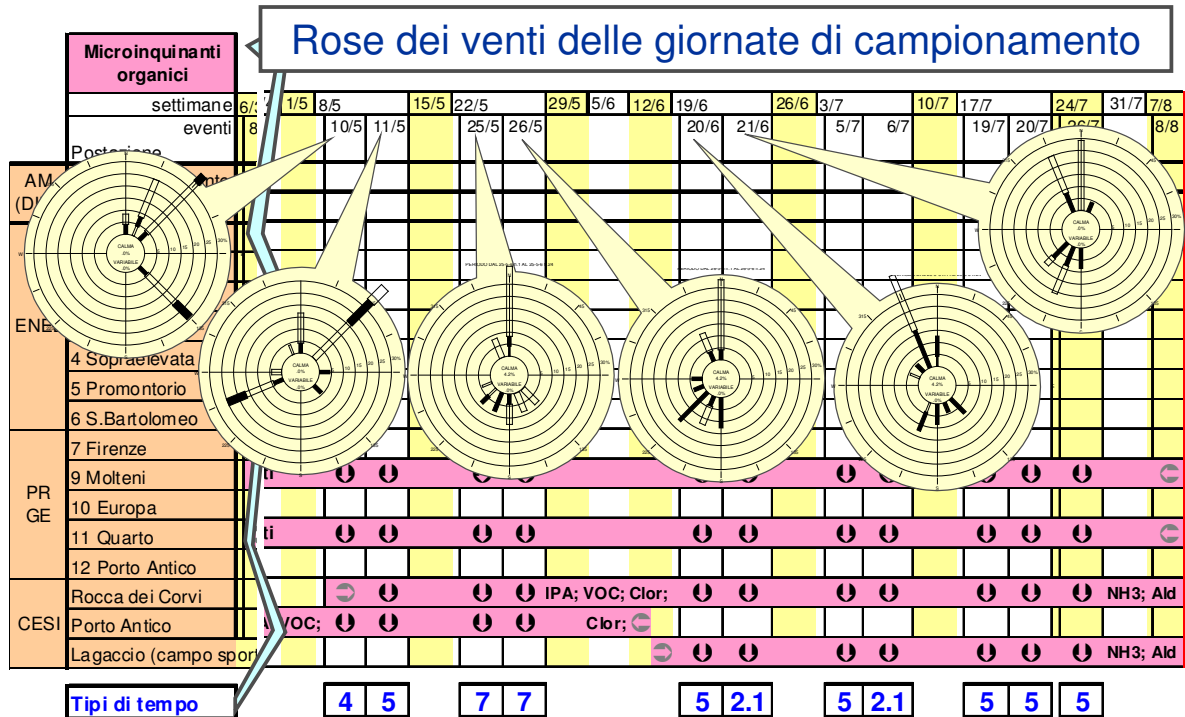
In generale, non conoscendo le abitudini locali relative al riscaldamento con altre fonti oltre il metano, si ritiene che l'uso di legna possa essere plausibile per le abitazioni isolate della Val Polcevera e delle zone periferiche più distanti alla città.

## 5 SITUAZIONE ANEMOLOGICA DELLE GIORNATE DI CAMPIONAMENTO

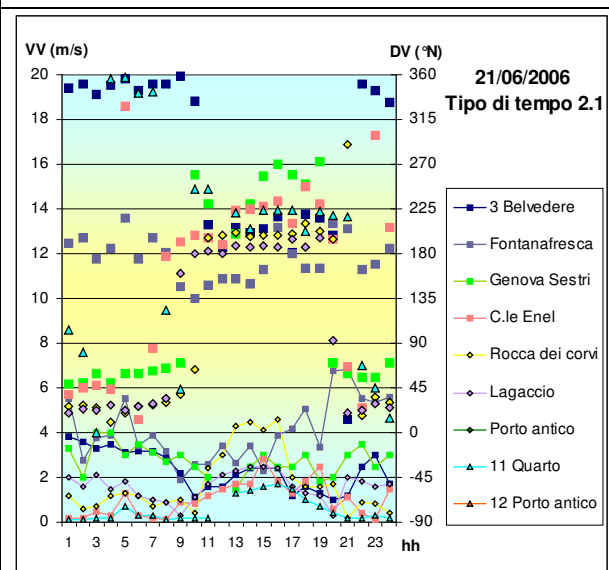
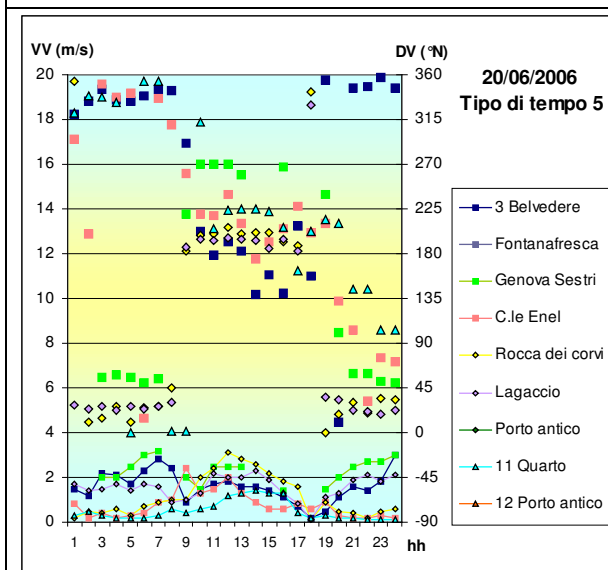
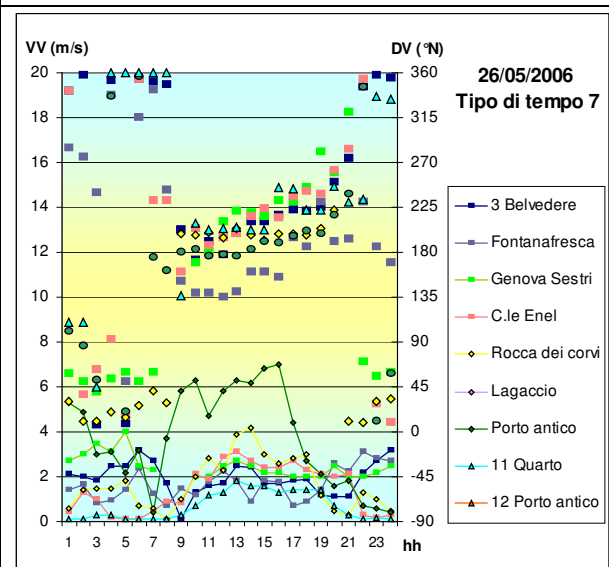
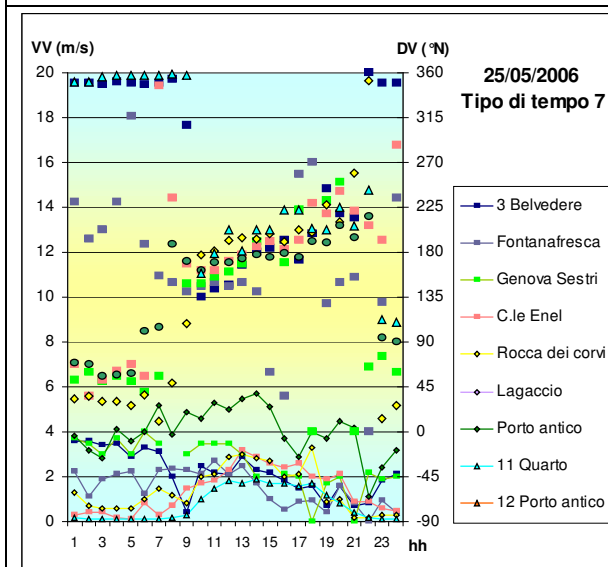
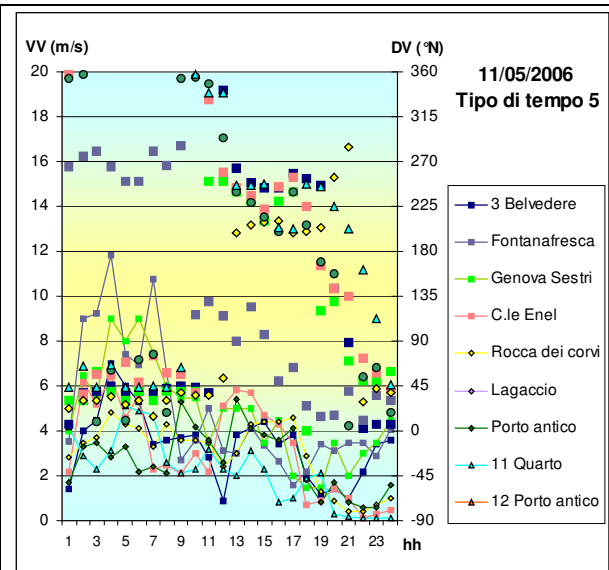
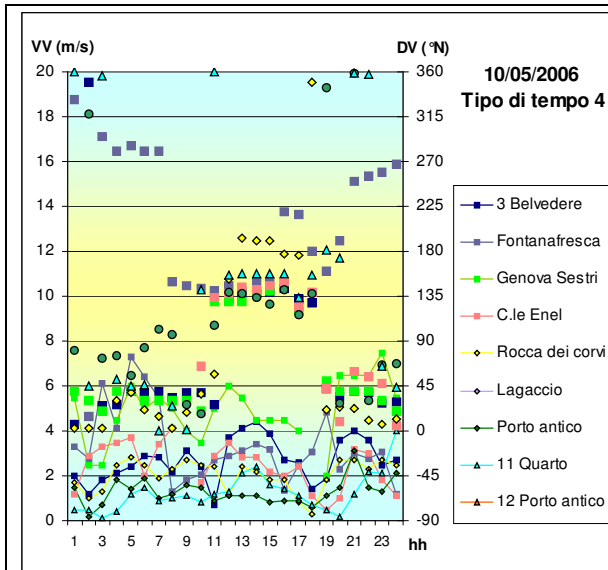
Le condizioni meteorologiche riscontrate nelle giornate di campionamento sono già state indicate nella tabella cronologica riportata nel paragrafo 3.

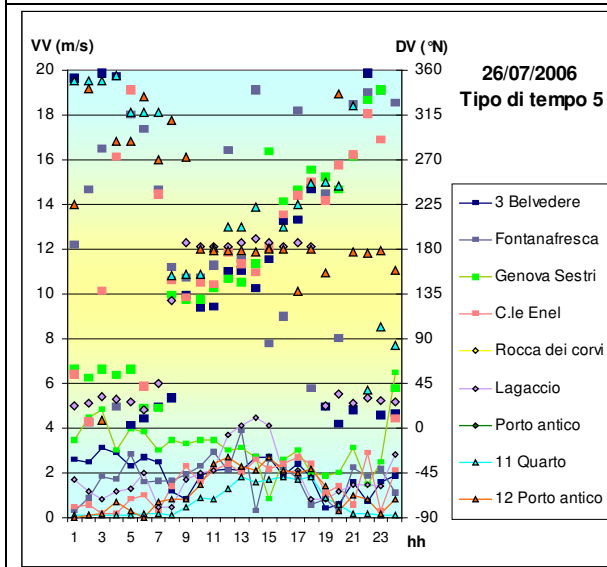
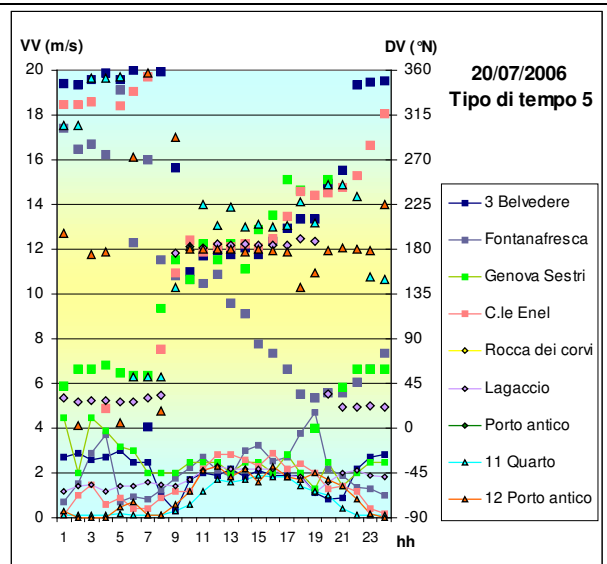
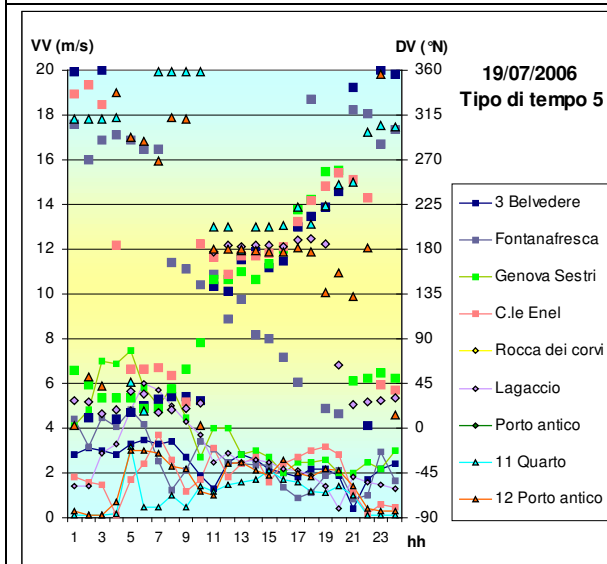
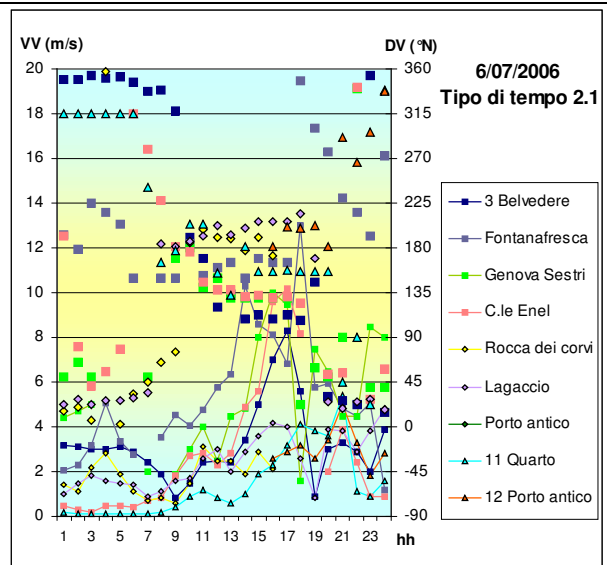
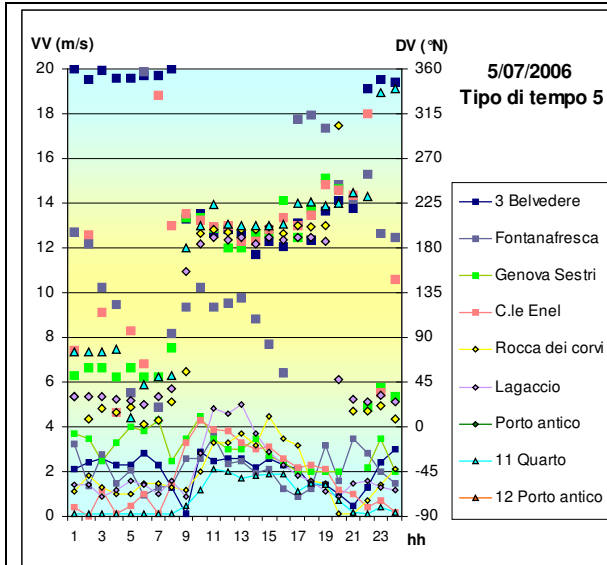
I tipi di tempo indicati si riferiscono in prevalenza a condizioni di tipo anticiclonico che determinano sul sito una ben definita circolazione di brezza.

Ai fini di verificare la circolazione locale ed avere una visione generale delle condizioni anemologiche di ciascuna giornata, si riportano nelle figure seguenti le rose di vento e gli andamenti della velocità e della direzione del vento nelle diverse stazioni di misura.







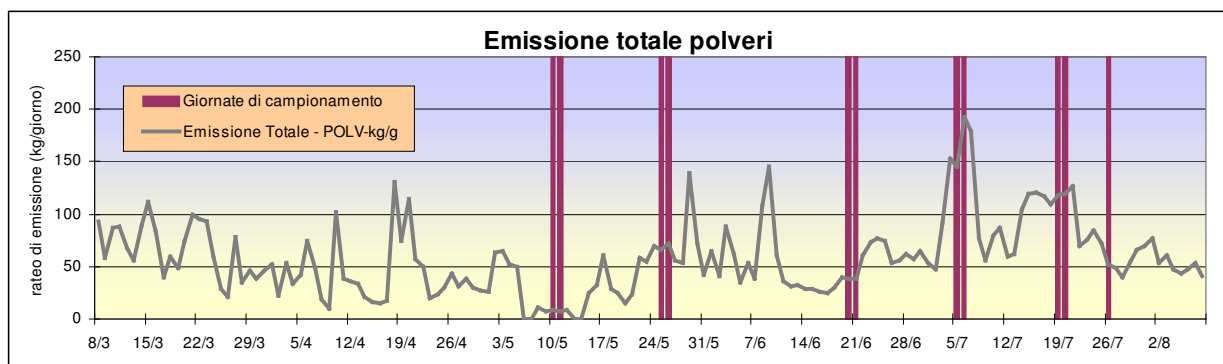
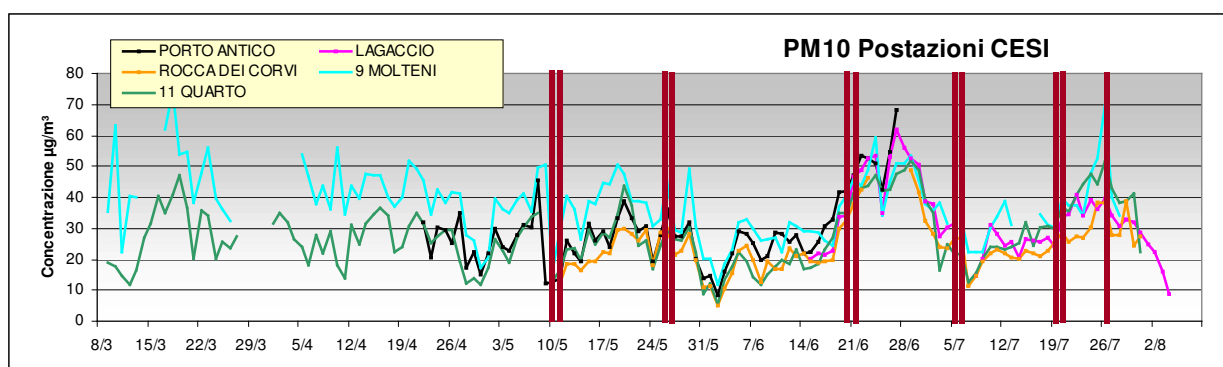


Come si può notare da queste figure, pressoché in tutte le giornate di misura si è presentata una circolazione avente caratteristica di brezza, in altre parole con una netta componente da mare durante il giorno e una componente settentrionale discendente dai pendii durante la notte. Solo per le giornate perturbate si hanno componenti più strettamente da SE che investono l'entroterra risalendo lungo la Val Polcevera.

## 6 RISULTATI DEI CAMPIONAMENTI

I valori di concentrazione di tutti i microinquinanti considerati e i risultati delle analisi dei campionamenti effettuati nelle 11 giornate selezionate nelle postazioni di CESI e della Provincia di Genova sono riportati nei rapporti di prova A7005558<sup>vi</sup>, A7005563<sup>vii</sup>, A7005561<sup>viii</sup>, A7005560<sup>ix</sup>, A7005559<sup>x</sup>, uno per ciascuna postazione.

In relazione alle condizioni di polverosità ambientale e di funzionamento della Centrale Enel, ovvero in funzione del particolato emesso, si evidenzia nelle figure seguenti come siano state monitorate sia situazioni di alto che di basso carico (o di alta e bassa emissione di particolato), sia condizioni di alta e bassa polverosità ambientale.



Nei paragrafi seguenti si presentano graficamente i risultati delle analisi ottenute per le due diverse matrici ambientali relative al particolato e alla fase gassosa.

### 6.1 Microinquinanti nel particolato atmosferico

Il campionamento giornaliero di particolato fine PM10 e PM2.5 ha permesso la raccolta di un campione sufficiente e idoneo per la valutazione dei metalli pesanti, presenti nelle due fasi.

L'analisi chimica è stata completata con la quantificazione delle specie ioniche e del carbonio organico ed elementare.

### 6.1.1 Metalli

I metalli presi in considerazione ed analizzati nel PM10 e PM2.5 sono stati: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V, Zn, Zr.

In questo ampio elenco sono stati inclusi sia metalli utili per l'apportamento delle sorgenti, sia metalli per i quali esiste un limite normativo nazionale o una linea guida internazionale.

Per quanto riguarda i valori limite nazionali, la normativa vigente (DM 02.04.02) ne prevede uno esclusivamente per il **Piombo**.

Le Linee Guida per la Qualità dell'Aria pubblicate dall'**Organizzazione mondiale della Sanità (OMS)** prendono in considerazione alcuni metalli con effetti dannosi sulla salute, suddividendoli in due categorie: quelli considerati cancerogeni e quelli per cui non sono al momento accertati effetti cancerogeni. Per i primi viene definita una unità di rischio, che rappresenta l'incremento del rischio di contrarre cancro da parte di una popolazione esposta per tutta la vita ad una concentrazione di  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Per l'**Arsenico** tale unità di rischio è fissata in  $1.5 \times 10^{-3}$ , per il **Cromo esavalente** in  $4 \times 10^{-2}$  e per il **Nichel** in  $4 \times 10^{-4}$ . Va rimarcato che il rischio associato al Cromo è limitato alla sola forma esavalente. Per i secondi, in altre parole per i composti ritenuti non cancerogeni, è indicato un valore limite. Nella tabella seguente sono riassunti i valori limite o guida:

SOSTANZA	PERIODO DI OSSERVAZIONE	VALORE LIMITE
Cd -Cadmio	Anno	5 ng/m <sup>3</sup>
Pb - Piombo	Anno	0.5 µg/m <sup>3</sup>
Mn - Manganese	Anno	0.15 µg/m <sup>3</sup>
Hg - Mercurio	Anno	1 µg/m <sup>3</sup>
Pt - Platino	- -	(*)
V - Vanadio	24 ore	1 µg/m <sup>3</sup>

(\*) Poiché è altamente improbabile che la popolazione sia esposta a concentrazioni di Platino in aria ambiente di almeno 3 ordini di grandezza inferiore alla concentrazione negli ambienti di lavoro nei quali sono stati registrati effetti negativi, le Linee Guida non raccomandano vincoli specifici. A titolo conoscitivo si rileva che reazioni allergiche sono state segnalate in corrispondenza di  $0.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Per il **Berillio** è disponibile un riferimento normativo US-EPA, che lo ha classificato nel Gruppo B2 come "**probable human carcinogen of medium carcinogenic hazard**", associando una stima dell'unità di rischio per inalazione pari a  $2.4 \times 10^{-3} (\mu\text{g}/\text{m}^3)^{-1}$ .

I valori medi dei metalli analizzati nei campioni di ciascuna postazione sono mostrati nelle tabelle che seguono, distinti per frazione del particolato. Sono evidenziati i metalli che hanno un valore limite o guida. I valori medi sono stati calcolati solo quando, almeno il 40 % dei campioni ha fornito un risultato maggiore del limite di rilevabilità in aria (il LdR e indicato in parentesi nella colonna delle medie); negli altri casi è stato riportato non calcolabile (n.c.). La colonna "%>LdR", indica per l'appunto la percentuale di volte che un dato metallo è stato rilevato nei campioni della postazione presa in esame. Si fa notare che i valori medi, dato il ridotto numero di campioni non hanno una sufficiente rilevanza statistica ma sono lo stesso utili per valutare eventuali differenze tra le postazioni di campionamento.

I valori medi per la postazione di **Lagaccio** sono riportati nella tabella sottostante:

	Valore Limite	Lagaccio PM 10			Lagaccio PM 2,5		
		Media	Dev Stand	% >LdR	Media	Dev Stand	% >LdR
<b>Ag</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Al</b> [µg/m3]		0.72	0.68	<b>86</b>	0.41	0.21	71
<b>As</b> [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	0	n.c. (<0.002)	n.c.	0
<b>B</b> [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	0	n.c. (<0.02)	n.c.	0
<b>Ba</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Be</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	29	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Br</b> [µg/m3]		0.11	0.13	43	n.c. (<0.002)	n.c.	0
<b>Ca</b> [µg/m3]		1.84	0.93	<b>100</b>	0.94	0.43	86
<b>Cd</b> [µg/m3]	0.005	0.0009	0.0007	43	0.0006	0.0007	43
<b>Co</b> [µg/m3]		0.0005	0.0003	86	0.0004	0.0001	57
<b>Cr</b> [µg/m3]		0.016	0.016	57	0.024	0.041	57
<b>Cu</b> [µg/m3]		0.008	0.005	<b>100</b>	0.007	0.007	71
<b>Fe</b> [µg/m3]		0.5	0.4	<b>100</b>	n.c. (<0.02)	n.c.	29
<b>K</b> [µg/m3]		0.3	0.3	<b>100</b>	0.2	0.1	<b>86</b>
<b>Mg</b> [µg/m3]		0.4	0.2	86	0.3	0.1	57
<b>Mn</b> [µg/m3]	0.15	0.014	0.009	<b>100</b>	0.021	0.047	<b>100</b>
<b>Mo</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	14
<b>Na</b> [µg/m3]		1.2	0.9	43	2.6	1.8	43
<b>Ni</b> [µg/m3]		0.010	0.008	<b>100</b>	0.009	0.005	<b>86</b>
<b>P</b> [µg/m3]		n.c. (<0.2)	n.c.	0	n.c. (<0.2)	n.c.	0
<b>Pb</b> [µg/m3]	0.5	0.005	0.003	71	0.021	0.031	43
<b>Pd</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Pt</b> [µg/m3]	0.05	n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Rh</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Sb</b> [µg/m3]		0.002	0.002	71	0.0014	0.0005	57
<b>Se</b> [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	0	n.c. (<0.002)	n.c.	0
<b>Sn</b> [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	14	n.c. (<0.002)	n.c.	14
<b>Sr</b> [µg/m3]		0.003	0.003	<b>100</b>	n.c. (<0.0002)	n.c.	29
<b>Te</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Ti</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	29	n.c. (<0.0002)	n.c.	14
<b>Tl</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>V</b> [µg/m3]	1	0.033	0.028	<b>100</b>	0.028	0.023	<b>100</b>
<b>Zn</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	14	n.c. (<0.0002)	n.c.	14
<b>Zr</b> [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	0	n.c. (<0.02)	n.c.	0

In questa postazione, nel PM10 sono stati sempre rilevati Ca, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Sr e V, aventi %LdR=100, mentre nel PM2,5 sono stati misurati sempre solo Mn e V.

Al, Br, Cd, Co, Cr, Mg, Na, Pb e Sb sono stati invece rilevati in circa la metà dei campioni di PM10; analogamente, nel PM2,5 Al, Ca, Co, Cr, Cu, K, Mg, Ni e Sb sono superiori al LdR in almeno il 50% dei campioni.

I valori medi per la postazione di **Porto Antico** sono riportati nella tabella sottostante:

	Valore Limite	Porto Antico PM 10			Porto Antico PM 2,5		
		Media	Dev Stand	% >LdR	Media	Dev Stand	% >LdR
<b>Ag</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	40
<b>Al</b> [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	20	n.c. (<0.02)	n.c.	40
<b>As</b> [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	0	n.c. (<0.002)	n.c.	0
<b>B</b> [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	20	n.c. (<0.02)	n.c.	0
<b>Ba</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Be</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Br</b> [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	0	n.c. (<0.002)	n.c.	0
<b>Ca</b> [µg/m3]		4.6	6.9	60	n.c. (<0.02)	n.c.	40
<b>Cd</b> [µg/m3]	0.005	n.c. (<0.0002)	n.c.	20	n.c. (<0.0002)	n.c.	40
<b>Co</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	40	n.c. (<0.0002)	n.c.	40
<b>Cr</b> [µg/m3]		0.008	0.009	60	n.c. (<0.0002)	n.c.	40
<b>Cu</b> [µg/m3]		0.013	0.010	60	0.014	0.017	60
<b>Fe</b> [µg/m3]		0.551	0.445	80	0.086	0.044	<b>100</b>
<b>K</b> [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	40	n.c. (<0.02)	n.c.	40
<b>Mg</b> [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	40	n.c. (<0.02)	n.c.	40
<b>Mn</b> [µg/m3]	0.15	0.008	0.009	<b>100</b>	n.c. (<0.0002)	n.c.	40
<b>Mo</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	20	n.c. (<0.0002)	n.c.	20
<b>Na</b> [µg/m3]		n.c. (<0.2)	n.c.	20	n.c. (<0.2)	n.c.	20
<b>Ni</b> [µg/m3]		0.010	0.008	80	0.008	0.004	80
<b>P</b> [µg/m3]		n.c. (<0.2)	n.c.	0	n.c. (<0.2)	n.c.	0
<b>Pb</b> [µg/m3]	0.5	n.c. (<0.0002)	n.c.	20	0.005	0.004	60
<b>Pd</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Pt</b> [µg/m3]	0.05	n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Rh</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Sb</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	40	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Se</b> [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	0	n.c. (<0.002)	n.c.	20
<b>Sn</b> [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	20	n.c. (<0.002)	n.c.	0
<b>Sr</b> [µg/m3]		0.007	0.009	80	0.002	0.001	80
<b>Te</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Ti</b> [µg/m3]		0.14	0.18	60	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Tl</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>V</b> [µg/m3]	1	0.03	0.02	<b>100</b>	0.022	0.012	<b>100</b>
<b>Zn</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	20	0.114	0.161	60
<b>Zr</b> [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	0	n.c. (<0.02)	n.c.	0

Nella postazione di Porto Antico, nel PM10 sono stati sempre rilevati solo Mn e V; Fe e V nel PM2,5. Ca, Cr, Cu, Fe, Ni, Sr, Ti sono stati invece rilevati in circa la metà dei campioni di PM10; analogamente, nel PM2,5 Cu, Ni, Pb, Sn, e Zn sono superiori al LdR in almeno il 50% dei campioni.

I valori medi per la postazione di **Quarto** sono riportati nella tabella sottostante:

	Valore Limite	Quarto PM 10			Quarto PM 2,5		
		Media	Dev Stand	% >LdR	Media	Dev Stand	% >LdR
Ag [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	14	n.c. (<0.0002)	n.c.	10
Al [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	29	n.c. (<0.02)	n.c.	40
As [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	0	n.c. (<0.002)	n.c.	0
B [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	0	n.c. (<0.02)	n.c.	10
Ba [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
Be [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
Br [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	14	n.c. (<0.002)	n.c.	0
Ca [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	14	n.c. (<0.02)	n.c.	40
Cd [µg/m3]	0.005	n.c. (<0.0002)	n.c.	0	0.0004	0.0001	70
Co [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	10
Cr [µg/m3]		0.021	0.017	57	0.052	0.109	80
Cu [µg/m3]		0.016	0.010	57	n.c. (<0.0002)	n.c.	30
Fe [µg/m3]		0.598	0.383	<b>100</b>	n.c. (<0.02)	n.c.	20
K [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	29	0.223	0.169	90
Mg [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	29	0.153	0.038	50
Mn [µg/m3]	0.15	0.006	0.003	43	0.006	0.003	80
Mo [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	29	n.c. (<0.0002)	n.c.	40
Na [µg/m3]		2.2	0.6	43	n.c. (<0.2)	n.c.	30
Ni [µg/m3]		0.0104	0.0022	43	n.c. (<0.0002)	n.c.	10
P [µg/m3]		n.c. (<0.2)	n.c.	0	n.c. (<0.2)	n.c.	0
Pb [µg/m3]	0.5	n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	40
Pd [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	14	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
Pt [µg/m3]	0.05	n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
Rh [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
Sb [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	14	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
Se [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	0	n.c. (<0.002)	n.c.	0
Sn [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	0	n.c. (<0.002)	n.c.	0
Sr [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	29	n.c. (<0.0002)	n.c.	20
Te [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
Ti [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	20
Tl [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
V [µg/m3]	1	n.c. (<0.0002)	n.c.	14	0.008	0.005	90
Zn [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	30
Zr [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	0	n.c. (<0.02)	n.c.	10

Nella postazione di Quarto, solo il Fe è stato rilevato sempre nel PM10 mentre nel PM 2.5 nessun metallo è stato sempre rilevato in tutti i campioni.

Nel PM10, Cr, Cu sono stati rilevati in almeno il 50% dei campioni mentre Cd, Cr, K, Mg, Mn e V hanno mostrato valori di concentrazione maggiori del LdR in almeno il 50% dei campioni.

I valori medi per la postazione di **Rocca dei Corvi** sono riportati nella tabella sottostante:

	Valore Limite	Rocca dei Corvi PM 10			Rocca dei Corvi PM 2,5		
		Media	Dev Stand	% >LdR	Media	Dev Stand	% >LdR
<b>Ag</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	11
<b>Al</b> [µg/m3]		0.60	0.36	80	0.30	0.21	44
<b>As</b> [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	0	n.c. (<0.002)	n.c.	0
<b>B</b> [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	0	n.c. (<0.02)	n.c.	0
<b>Ba</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Be</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Br</b> [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	20	n.c. (<0.002)	n.c.	22
<b>Ca</b> [µg/m3]		1.0	0.6	70	n.c. (<0.02)	n.c.	33
<b>Cd</b> [µg/m3]	0.005	0.0007	0.0004	70	0.0009	0.0004	56
<b>Co</b> [µg/m3]		0.0007	0.0003	70	0.0007	0.0003	56
<b>Cr</b> [µg/m3]		0.060	0.145	70	n.c. (<0.0002)	n.c.	33
<b>Cu</b> [µg/m3]		0.018	0.011	<b>100</b>	0.016	0.011	56
<b>Fe</b> [µg/m3]		0.598	0.310	<b>100</b>	0.12	0.07	44
<b>K</b> [µg/m3]		0.35	0.17	90	0.21	0.06	56
<b>Mg</b> [µg/m3]		0.31	0.15	80	0.08	0.04	56
<b>Mn</b> [µg/m3]	0.15	0.017	0.008	<b>100</b>	0.007	0.004	89
<b>Mo</b> [µg/m3]		0.005	0.002	50	n.c. (<0.0002)	n.c.	22
<b>Na</b> [µg/m3]		n.c. (<0.2)	n.c.	40	n.c. (<0.2)	n.c.	11
<b>Ni</b> [µg/m3]		0.0046	0.0052	50	n.c. (<0.0002)	n.c.	33
<b>P</b> [µg/m3]		n.c. (<0.2)	n.c.	0	n.c. (<0.2)	n.c.	0
<b>Pb</b> [µg/m3]	0.5	0.016	0.017	90	0.026	0.024	67
<b>Pd</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Pt</b> [µg/m3]	0.05	n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Rh</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>Sb</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	20	n.c. (<0.0002)	n.c.	22
<b>Se</b> [µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	0	n.c. (<0.002)	n.c.	0
<b>Sn</b> [µg/m3]		0.006	0.004	80	0.006	0.005	78
<b>Sr</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	40	n.c. (<0.0002)	n.c.	11
<b>Te</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	11
<b>Ti</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	20	n.c. (<0.0002)	n.c.	22
<b>Tl</b> [µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
<b>V</b> [µg/m3]	1	0.01	0.01	<b>100</b>	0.008	0.007	89
<b>Zn</b> [µg/m3]		0.14	0.10	70	n.c. (<0.0002)	n.c.	33
<b>Zr</b> [µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	0	n.c. (<0.02)	n.c.	0

Nella postazione di Rocca dei Corvi, Cu, Fe, Mn e V sono stati rilevati in tutti campioni di PM10; per quanto riguarda il PM2,5, nessun metallo è stato rilevato in tutti i campioni.

Al, Ca, Cd, Co, Cr, K, Mg, Mo, Ni, Pb, Sn e Zn sono stati riscontrati in almeno il 50% dei campioni di PM10 mentre Cd, Co, Cu, K, Mg, Mn, Pb, Sn e V in almeno il 50% dei campioni di PM2,5.



Nella tabella seguente, infine, sono riportati i valori medi per la postazione di Via Molteni:

	Valore Limite	Via Molteni PM 10			Via Molteni PM 2,5			
		Media	Dev Stand	% >LdR	Media	Dev Stand	% >LdR	
Ag	[µg/m3]	n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	10	
Al	[µg/m3]	n.c. (<0.02)	n.c.	33	0.44	0.50	60	
As	[µg/m3]	n.c. (<0.002)	n.c.	0	n.c. (<0.002)	n.c.	0	
B	[µg/m3]	n.c. (<0.02)	n.c.	0	n.c. (<0.02)	n.c.	10	
Ba	[µg/m3]	n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0	
Be	[µg/m3]	n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	20	
Br	[µg/m3]	n.c. (<0.002)	n.c.	0	n.c. (<0.002)	n.c.	10	
Ca	[µg/m3]	n.c. (<0.02)	n.c.	17	n.c. (<0.02)	n.c.	40	
Cd	[µg/m3]	0.005	n.c. (<0.0002)	n.c.	33	0.0007	0.0002	60
Co	[µg/m3]		0.0006	0.0001	50	0.0005	0.0001	70
Cr	[µg/m3]		0.077	0.091	<b>100</b>	0.008	0.012	50
Cu	[µg/m3]		0.051	0.016	<b>100</b>	0.020	0.014	<b>100</b>
Fe	[µg/m3]		1.705	0.881	<b>100</b>	0.21	0.13	60
K	[µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	33	0.28	0.06	50
Mg	[µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	33	n.c. (<0.02)	n.c.	40
Mn	[µg/m3]	0.15	0.026	0.021	<b>100</b>	0.004	0.003	<b>100</b>
Mo	[µg/m3]		0.007	0.006	<b>100</b>	n.c. (<0.0002)	n.c.	20
Na	[µg/m3]		n.c. (<0.2)	n.c.	0	n.c. (<0.2)	n.c.	20
Ni	[µg/m3]		0.0343	0.0333	<b>100</b>	0.002	0.002	70
P	[µg/m3]		n.c. (<0.2)	n.c.	0	n.c. (<0.2)	n.c.	10
Pb	[µg/m3]	0.5	0.017	0.016	67	0.020	0.024	<b>100</b>
Pd	[µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	10
Pt	[µg/m3]	0.05	n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
Rh	[µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
Sb	[µg/m3]		0.0043	0.0031	50	0.002	0.002	70
Se	[µg/m3]		n.c. (<0.002)	n.c.	0	n.c. (<0.002)	n.c.	10
Sn	[µg/m3]		0.007	0.003	83	0.005	0.003	60
Sr	[µg/m3]		0.003	0.001	50	0.004	0.007	70
Te	[µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	17	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
Ti	[µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	10
Tl	[µg/m3]		n.c. (<0.0002)	n.c.	0	n.c. (<0.0002)	n.c.	0
V	[µg/m3]	1	0.008	0.004	83	0.007	0.004	90
Zn	[µg/m3]		0.12	0.07	67	0.206	0.238	60
Zr	[µg/m3]		n.c. (<0.02)	n.c.	0	n.c. (<0.02)	n.c.	20

Nel PM10 di Via Molteni, sono sempre presenti nel particolato Cr, Cu, Fe, Mn, Mo e Ni. Cu, Mn e Pb sono invece sempre presenti nel PM2,5.

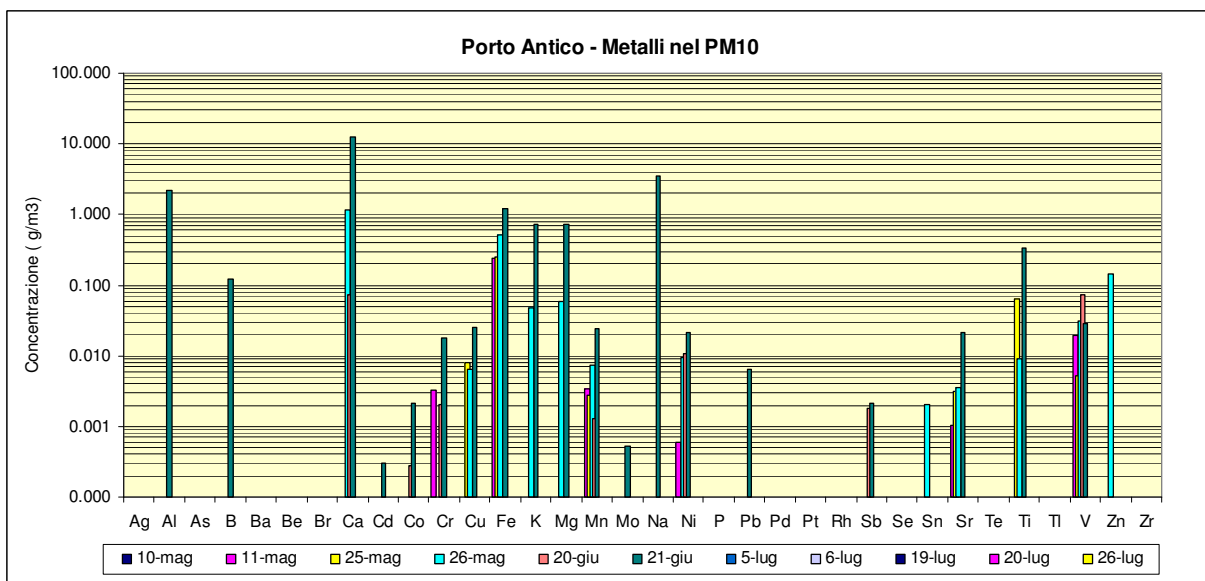
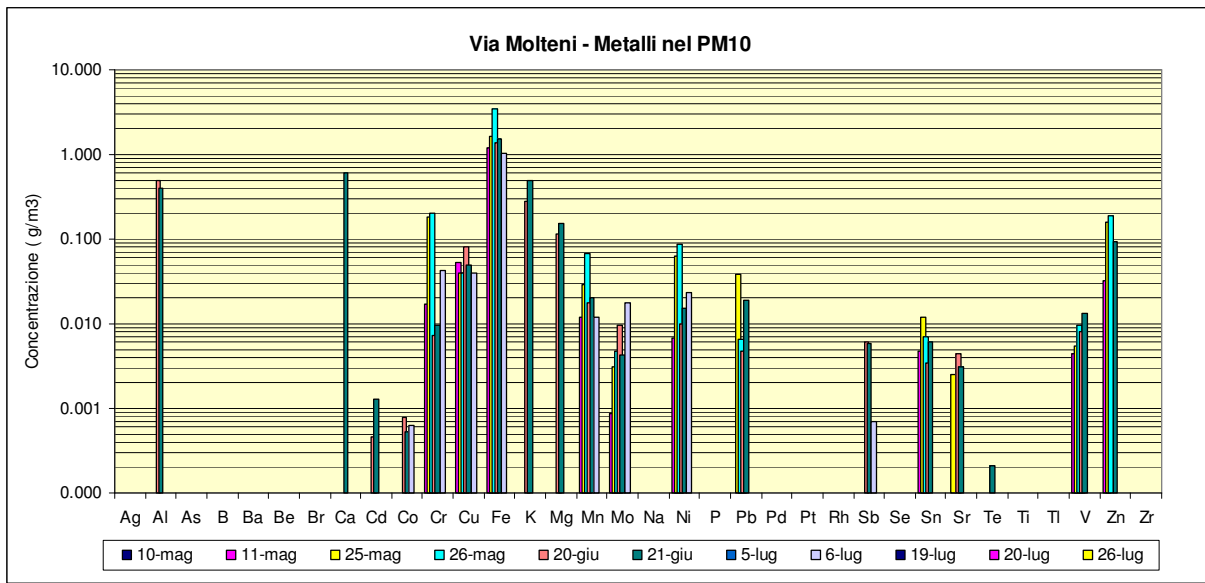
Co, Pb, Sb, Sn, Sr, V e Zn sono presenti a concentrazioni maggiori del LdR in almeno il 50% dei campioni di PM10 mentre in almeno il 50% dei campioni di PM2,5 si riscontrano Al, Cd, Co, Cr, Fe, K, Ni, Sb, Sn, Sr, V e Zn.

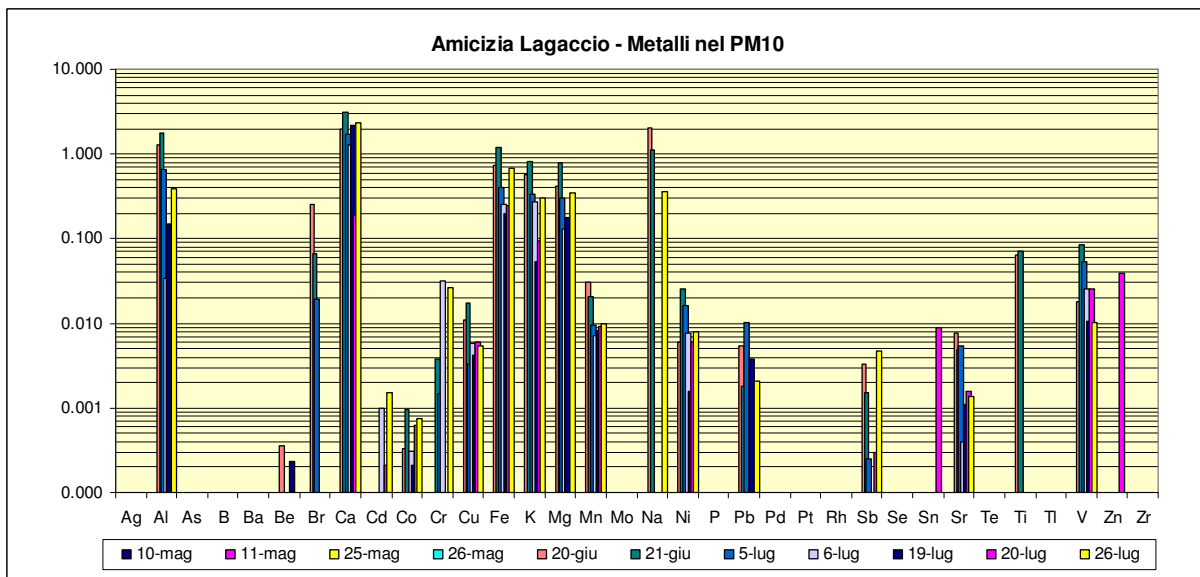
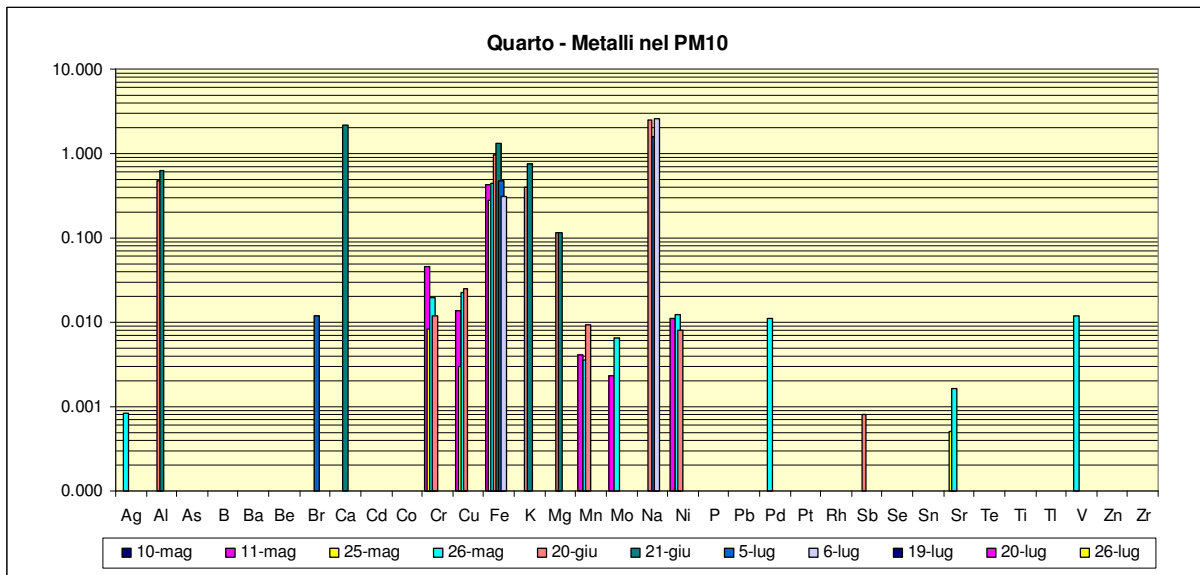
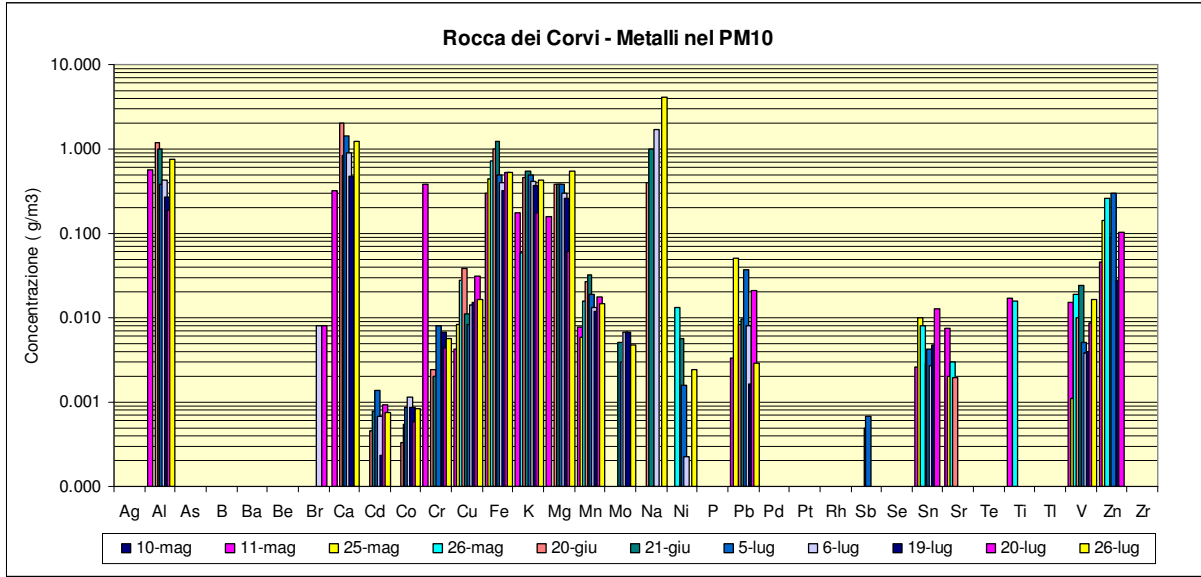
Vi è da osservare che nessun metallo tra quelli normati supera mai i valori limite o guida in nessuna postazione. Tra i metalli considerati traccianti di eventuali sorgenti, As e Se non sono stati mai rilevati a concentrazioni maggiori del limite di rilevabilità nei campioni esaminati. Viceversa, Ni e V, traccianti della combustione di oli, compaiono in un numero elevato di campioni.

Nei paragrafi seguenti sono invece descritti gli andamenti ottenuti dalle analisi dei metalli nel PM10 e nel PM2,5 raccolti.

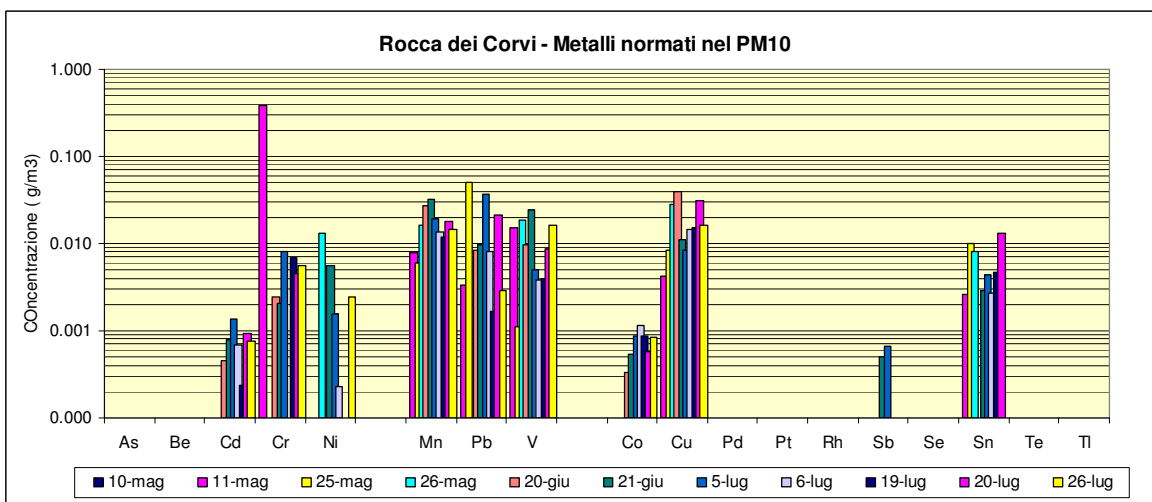
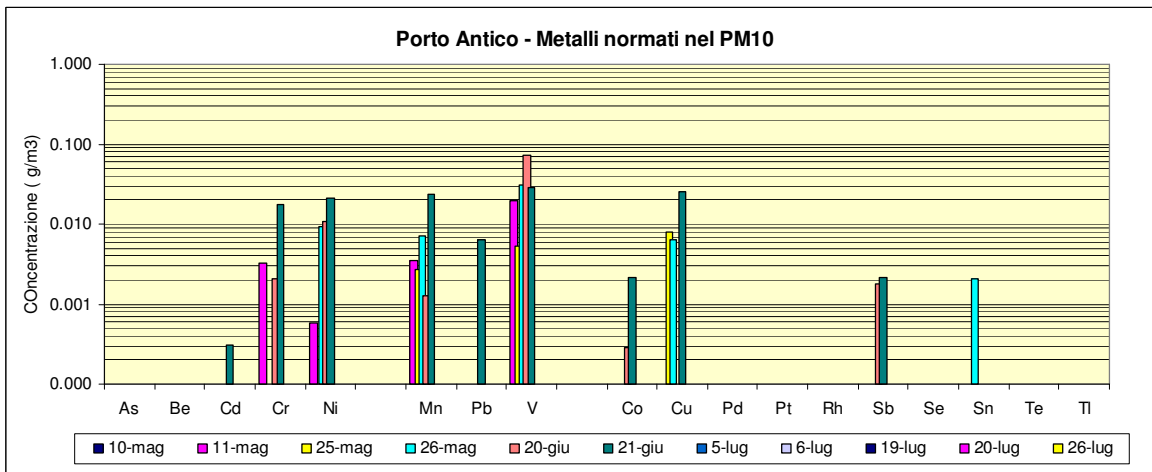
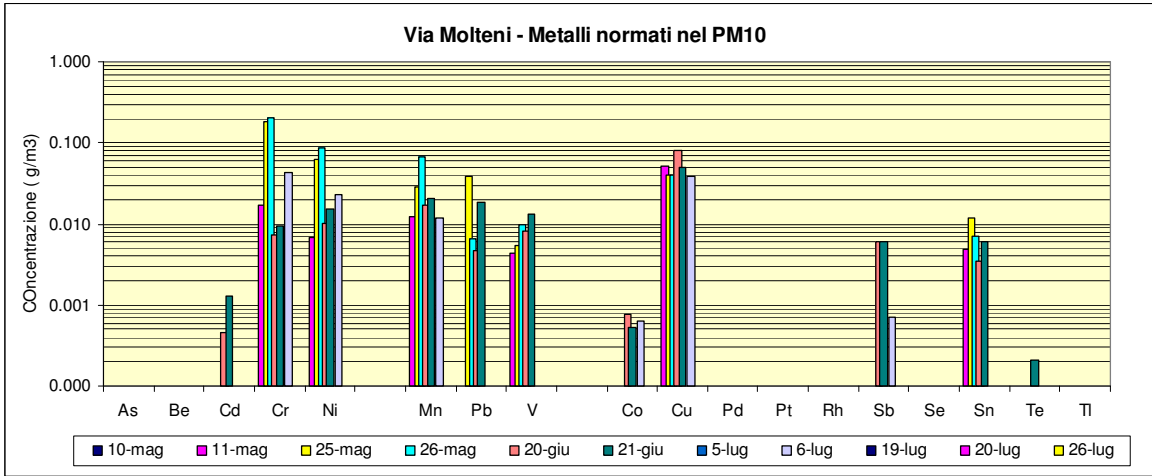
### 6.1.1.1 Metalli nel PM10

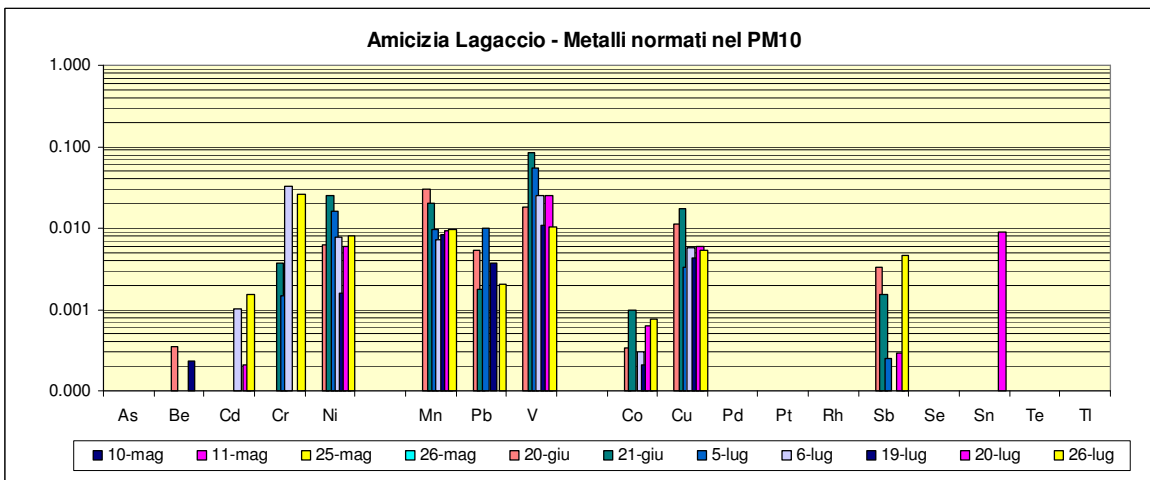
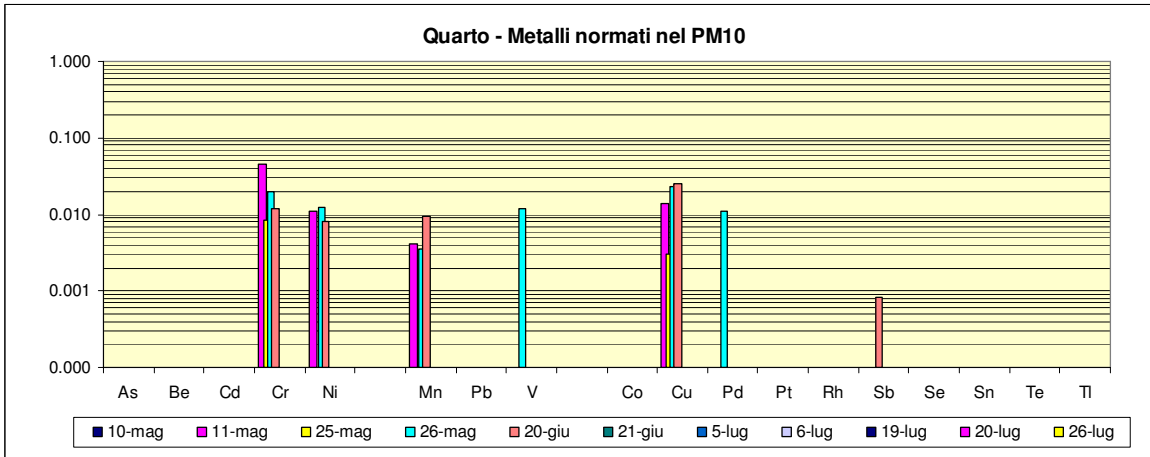
Nelle figure sottostanti sono mostrati gli andamenti dei metalli analizzati nel PM10 (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V, Zn, Zr) per ciascuna postazione:





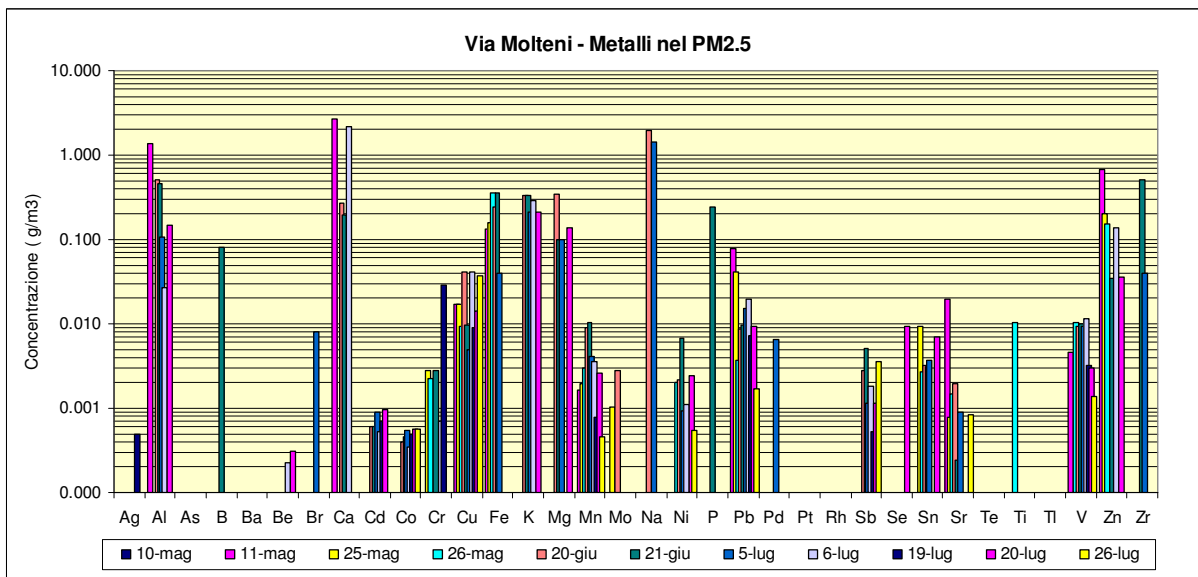
Nelle figure seguenti sono invece evidenziati gli andamenti di As, Be, Cd, Cr, Ni, Mn, Pb, V, Co, Cu, Sb, Sn e Te, metalli per i quali esistono limiti normativi nazionali o linee guida internazionali:

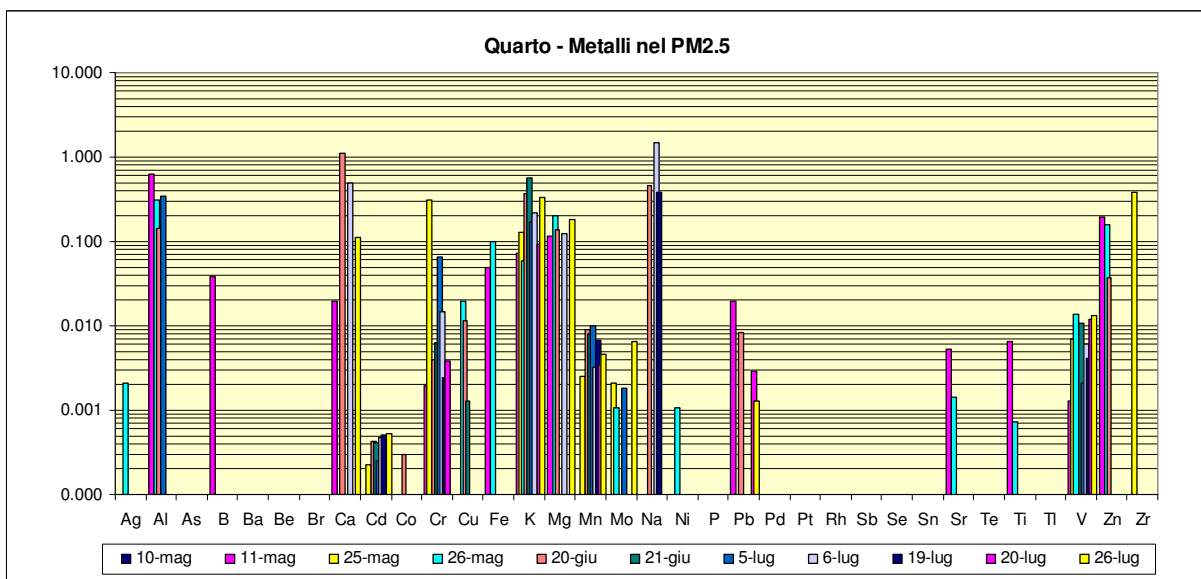
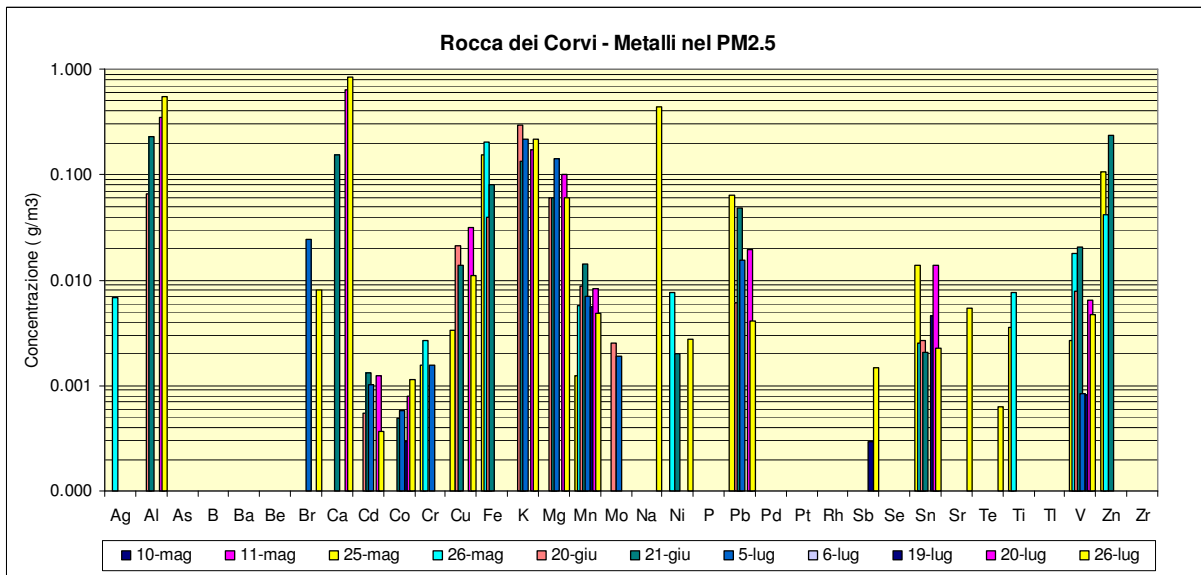
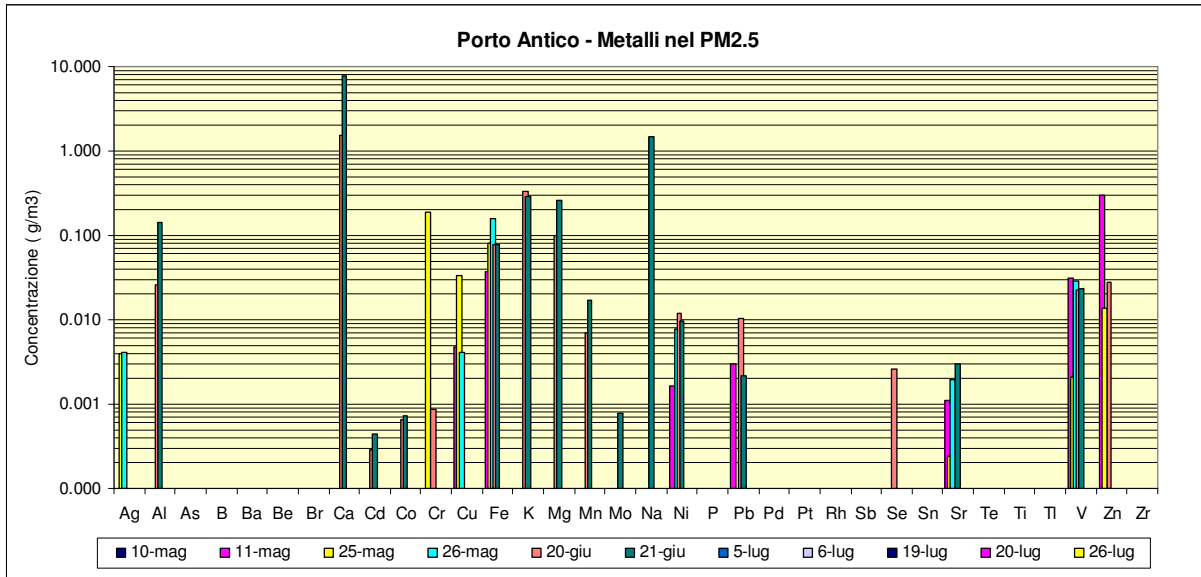


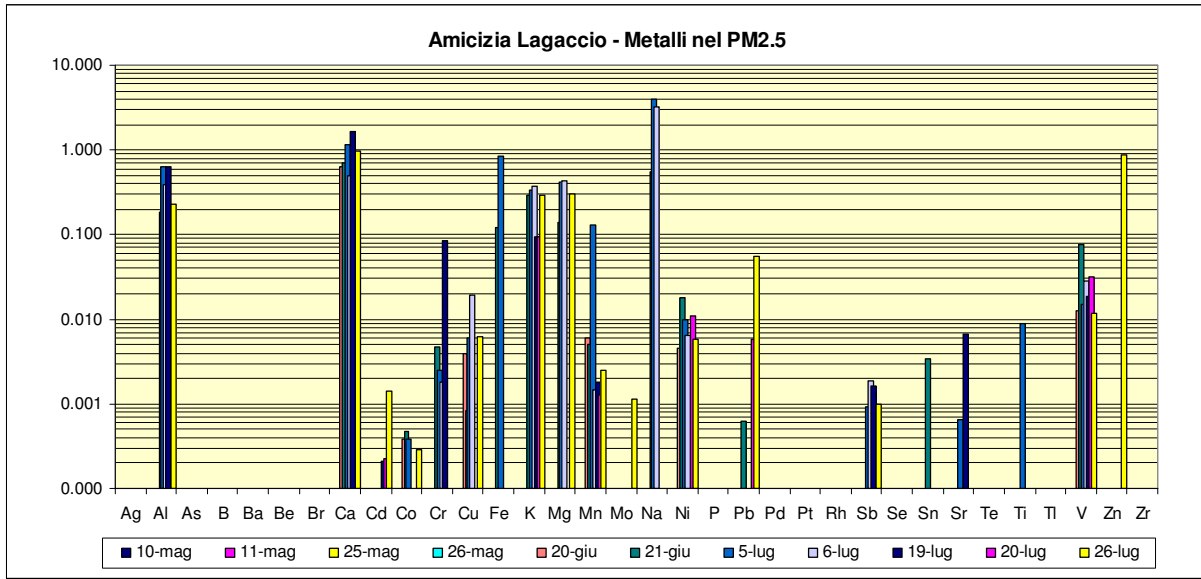


### 6.1.1.2 Metalli nel PM2.5

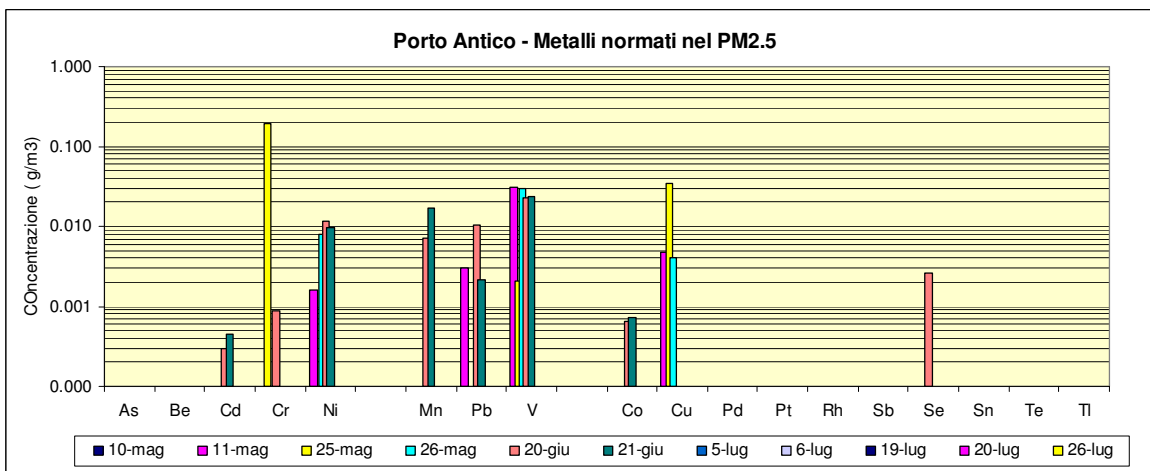
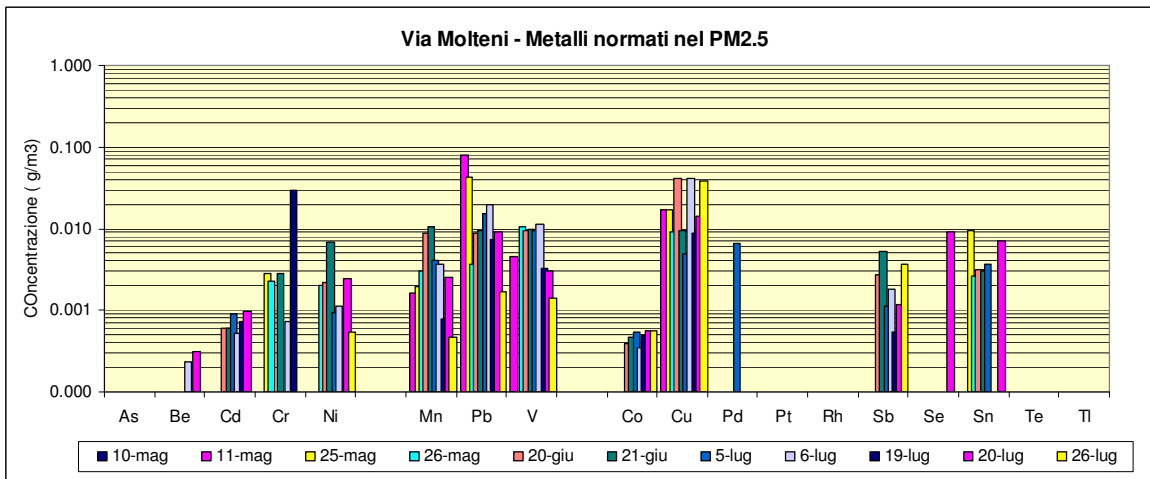
Nelle figure sottostanti sono mostrati gli andamenti dei metalli analizzati nel PM2,5 (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Pd, Pt, Rh, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, V, Zn, Zr) per ciascuna postazione:

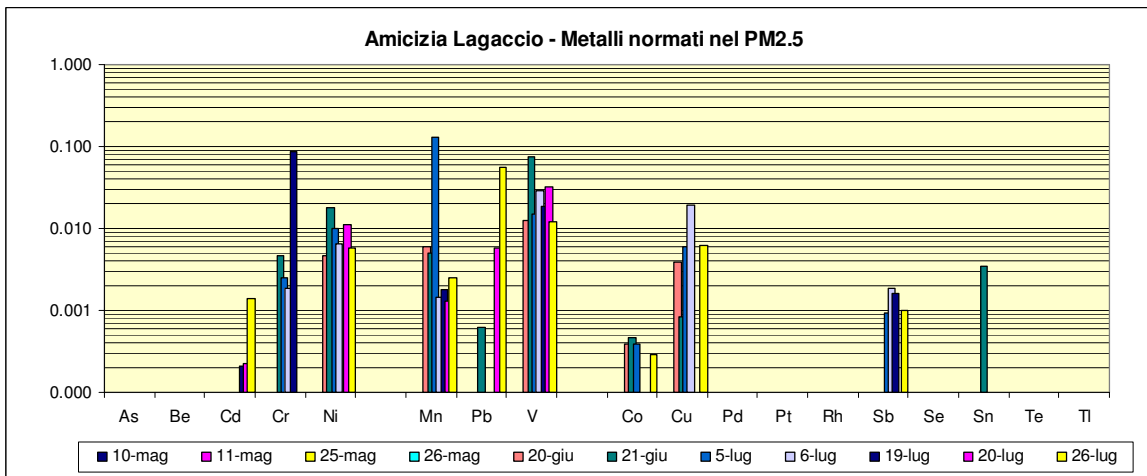
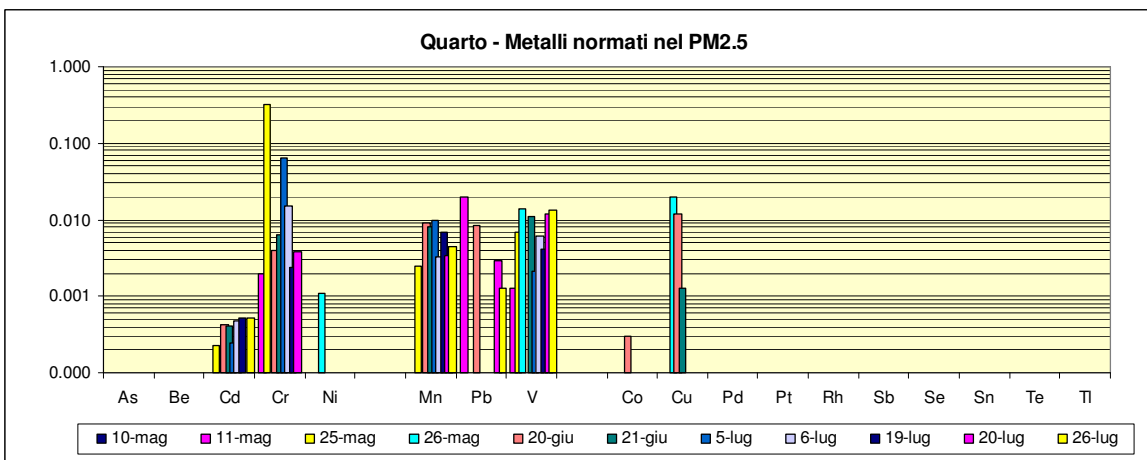
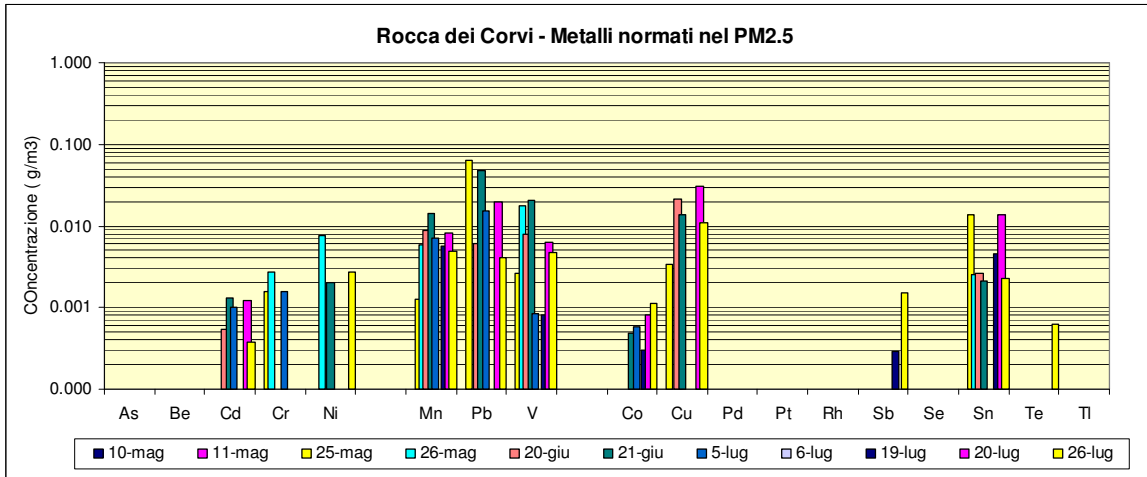






Nelle figure seguenti sono invece evidenziati gli andamenti di As, Be, Cd, Cr, Ni, Mn, Pb, V, Co, Cu, Sb, Sn e Te, metalli per i quali esistono limiti normativi nazionali o linee guida internazionali:





**6.1.2 Specie ioniche nel particolato**

Le specie ioniche prese in considerazione nel particolato di Genova sono state: ammonio, cloruri, nitrati e solfati. Nelle tabelle che seguono sono mostrati i valori medi di queste specie nel PM10 e nel PM2,5 in ciascuna postazione.

I valori medi sono stati calcolati solo quando almeno il 40 % dei campioni ha fornito un risultato maggiore del limite di rilevabilità (LdR) in aria; il LdR è indicato in parentesi nella colonna delle medie. Negli altri casi è stato riportato non calcolabile (n.c.). La colonna “%>LdR”, indica per l’appunto la percentuale di volte che un dato analita è stato rilevato nei campioni della postazione presa in esame. Si



fa notare che i valori medi, dato il ridotto numero di campioni non hanno una sufficiente rilevanza statistica ma sono utili per valutare eventuali differenze tra le postazioni di campionamento.

		Lagaccio PM 10			Lagaccio PM 2,5		
		Media	Dev Stand	% >LdR	Media	Dev Stand	% >LdR
NH4+	[µg/m3]	2,4	1,2	<b>100</b>	2,9	0,9	<b>100</b>
Cl-	[µg/m3]	n.c. (<0,1)	n.c.	14	n.c. (<0,1)	n.c.	0
NO3-	[µg/m3]	1,3	0,7	<b>100</b>	0,3	0,2	71
SO4--	[µg/m3]	8,3	1,8	<b>100</b>	8,1	2,5	<b>100</b>

		Porto Antico PM 10			Porto Antico PM 2,5		
		Media	Dev Stand	% >LdR	Media	Dev Stand	% >LdR
NH4+	[µg/m3]	1,5	0,5	<b>100</b>	1,8	0,7	<b>100</b>
Cl-	[µg/m3]	0,7	0,5	<b>100</b>	n.c. (<0,1)	n.c.	0
NO3-	[µg/m3]	3,3	2,0	<b>100</b>	0,3	0,2	80
SO4--	[µg/m3]	6,2	2,3	<b>100</b>	5,5	2,2	<b>100</b>

		Quarto PM 10			Quarto PM 2,5		
		Media	Dev Stand	% >LdR	Media	Dev Stand	% >LdR
NH4+	[µg/m3]	1,6	0,5	<b>100</b>	2,0	0,9	<b>100</b>
Cl-	[µg/m3]	0,5	0,4	43	n.c. (<0,1)	n.c.	0
NO3-	[µg/m3]	1,8	1,4	<b>100</b>	0,4	0,2	70
SO4--	[µg/m3]	5,4	2,0	<b>100</b>	6,3	2,8	<b>100</b>

		Rocca dei Corvi PM 10			Rocca dei Corvi PM 2,5		
		Media	Dev Stand	% >LdR	Media	Dev Stand	% >LdR
NH4+	[µg/m3]	1,8	0,7	<b>100</b>	2,2	1,1	<b>100</b>
Cl-	[µg/m3]	n.c. (<0,1)	n.c.	20	n.c. (<0,1)	n.c.	0
NO3-	[µg/m3]	1,7	1,4	<b>100</b>	0,4	0,2	56
SO4--	[µg/m3]	7,0	2,6	<b>100</b>	6,6	2,0	<b>100</b>

		Via Molteni PM 10			Via Molteni PM 2,5		
		Media	Dev Stand	% >LdR	Media	Dev Stand	% >LdR
NH4+	[µg/m3]	1,5	0,7	<b>100</b>	2,2	1,2	<b>100</b>
Cl-	[µg/m3]	n.c. (<0,1)	n.c.	33	n.c. (<0,1)	n.c.	0
NO3-	[µg/m3]	2,0	1,2	<b>83</b>	0,6	0,5	<b>100</b>
SO4--	[µg/m3]	5,1	2,3	<b>100</b>	6,2	2,5	<b>100</b>

In linea generale, ammonio, nitrati e solfati sono presenti in entrambe le frazioni del particolato in almeno il 50% dei campioni e, spesso, addirittura in tutti i campioni. I cloruri, al contrario, sono solo sporadicamente maggiori del limite di rilevabilità, fatto che apparirebbe sorprendente in postazioni vicine al mare. Questa apparente contraddizione in realtà è nota in letteratura come “chloride depletion” (diminuzione dei cloruri) ed è dovuta alla reazione tra i sali marini e nitrati e solfati acidi che liberano HCl durante la fase di campionamento. Ne consegue che il particolato su filtro si arricchisce di nitrati e solfati non marini <sup>(7)</sup>. Inoltre, recenti studi hanno dimostrato che i nitrati presenti nelle frazioni grossolane del particolato sono per lo più formati per reazione di HNO<sub>3</sub> con i sali marini, specie quando gli aerosol marini incontrano masse di aria urbana inquinata <sup>(8)</sup>. La riduzione dei cloruri, pertanto, si spiega attraverso la reazione di HNO<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, acquosi o gassosi, con NaCl marino oppure per

<sup>7</sup> McInnes, L.M. et al, 1994, Journal Geophysical Research 99, 8257-8268

<sup>8</sup> Zhuang H. et al., 1999, Atmospheric Environment 33, 843-853

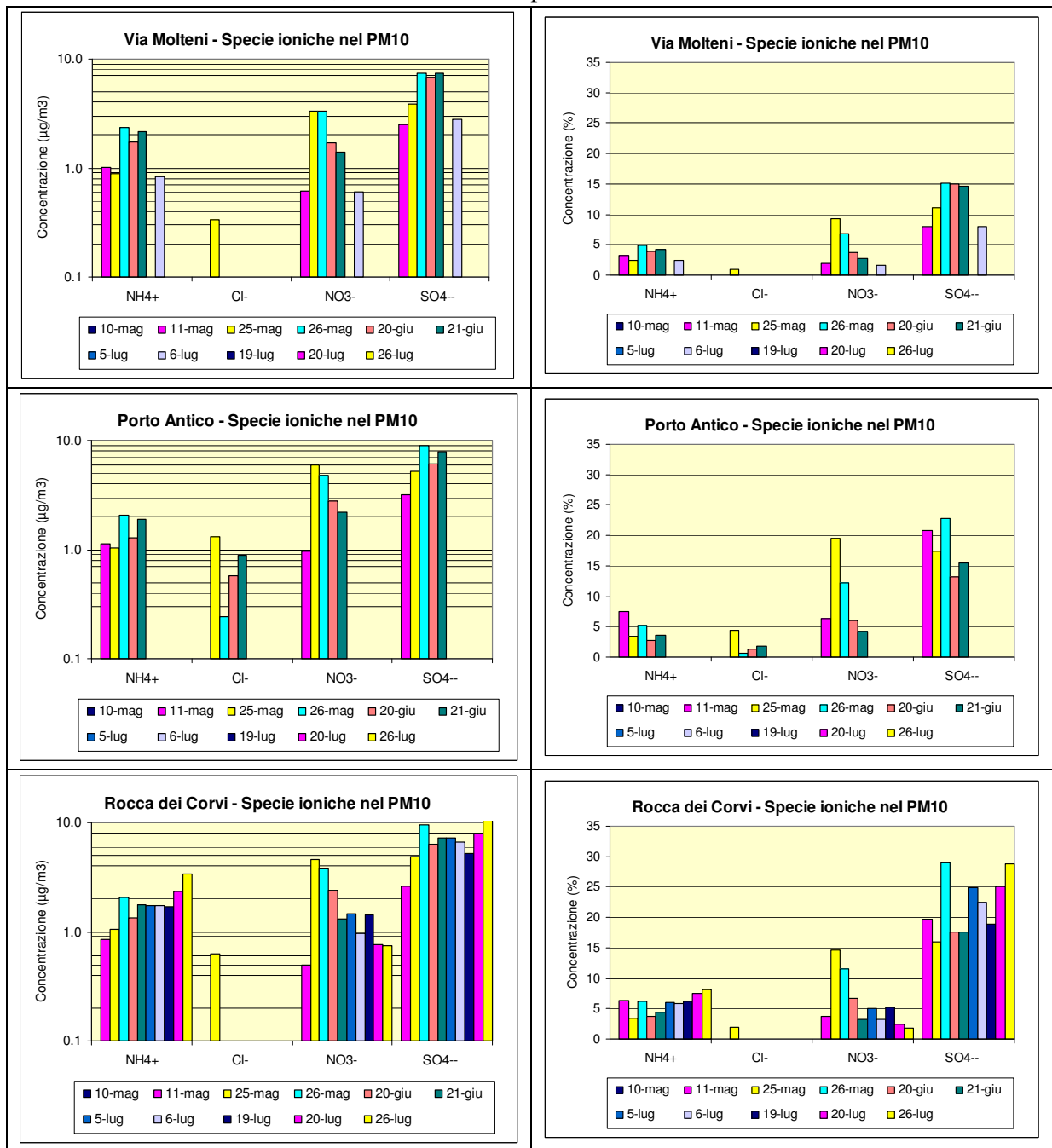
adsorbimento della SO<sub>2</sub> gassosa nelle gocce di aerosol la quale si ossida facilmente a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

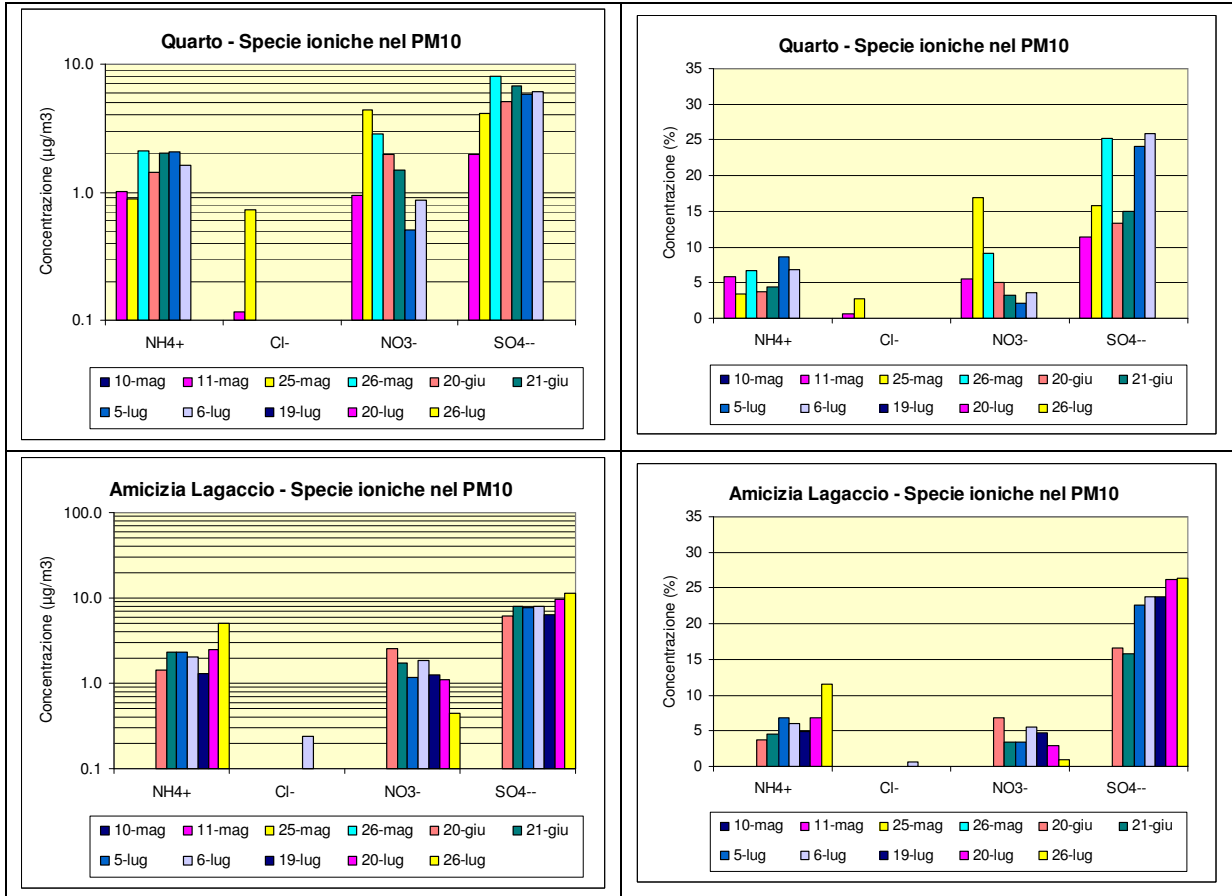
Si noti, inoltre, come i nitrati nei campioni di Genova siano sempre presenti in concentrazione maggiore nel PM10 piuttosto che nel PM2.5 mentre i solfati siano pressoché con la stessa concentrazione nel PM10 e nel PM2.5. Questo fatto suffraga appunto la possibilità che i cloruri marini, notoriamente presenti nella frazione più grossolana del particolato, siano stati sostituiti dai nitrati.

Nei paragrafi seguenti sono descritti in forma di grafici gli andamenti delle specie ioniche nel PM10 e nel PM2.5.

6.1.2.1 Specie ioniche nel PM10

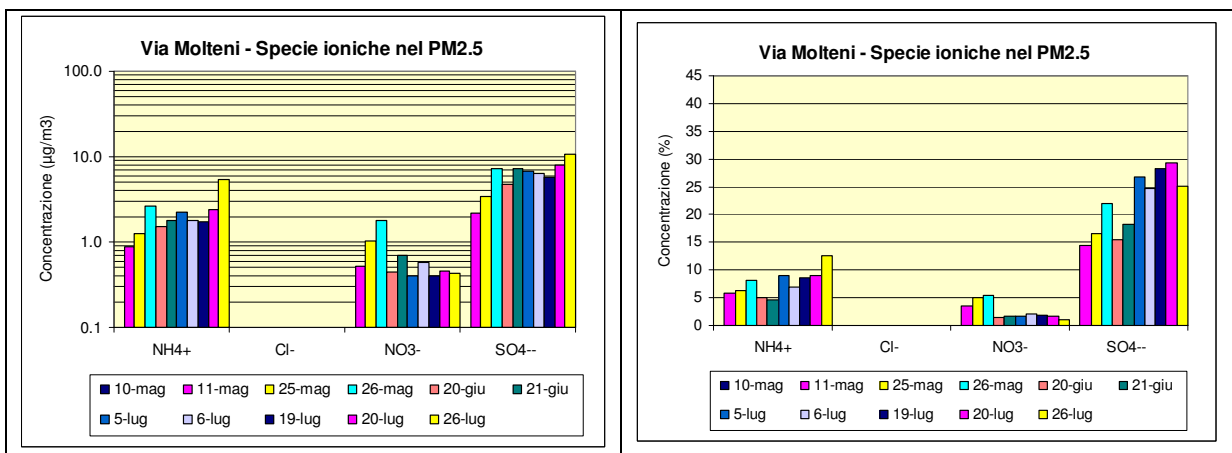
Le figure che seguono mostrano l'andamento delle specie ioniche nei campioni considerati, sia in termini di concentrazione in aria, sia frazione % del particolato.





6.1.2.2 Specie ioniche nel PM2.5

Le figure che seguono mostrano l'andamento delle specie ioniche nei campioni considerati, sia in termini di concentrazione in aria, sia di frazione % del particolato.





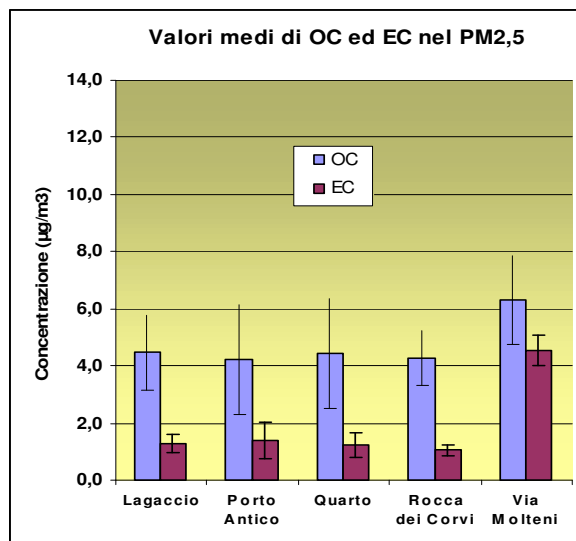
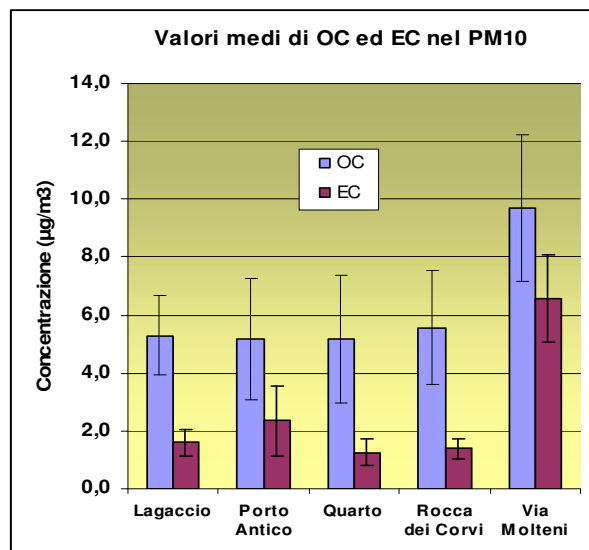
### 6.1.3 Carbonio organico ed elementare

Il carbonio organico (OC) ed elementare (EC) è stato determinato con il metodo termo-ottico accoppiato a rivelatore FID, così come definito nel metodo NIOSH 5040.

Nella tabella che segue sono mostrati i valori medi, espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , e le relative deviazioni standard (Dev Std) dei campioni di PM10 e PM 2.5 raccolti nelle differenti postazioni.

	OC		EC		OC/EC	
	Media	Dev Std	Media	Dev Std	Media	Dev Std
<b>Lagaccio PM 10</b>	5.3	1.4	1.6	0.4	3.4	0.6
<b>Lagaccio PM 2.5</b>	4.5	1.3	1.3	0.3	3.5	0.4
<b>Porto Antico PM 10</b>	5.2	2.1	2.4	1.2	2.3	0.4
<b>Porto Antico PM 2.5</b>	4.2	1.9	1.4	0.6	3.1	0.4
<b>Quarto PM 10</b>	5.2	2.2	1.3	0.5	4.2	1.1
<b>Quarto PM 2.5</b>	4.5	1.9	1.2	0.5	3.6	0.6
<b>Rocca dei Corvi PM 10</b>	5.6	2.0	1.4	0.3	4.0	1.2
<b>Rocca dei Corvi PM 2.5</b>	4.3	1.0	1.0	0.2	4.1	0.6
<b>Via Molteni PM 10</b>	9.7	2.5	6.6	1.5	1.5	0.5
<b>Via Molteni PM 2.5</b>	6.3	1.6	4.6	0.5	1.4	0.3

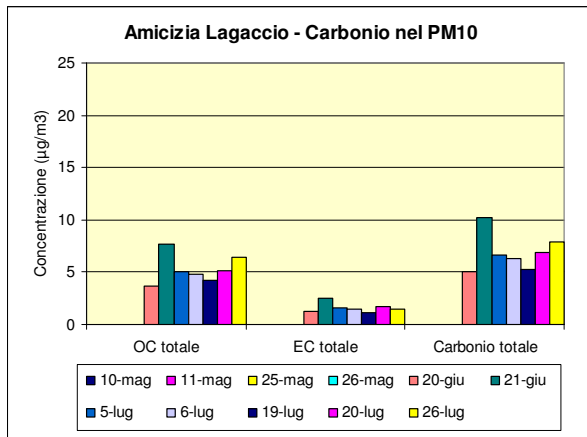
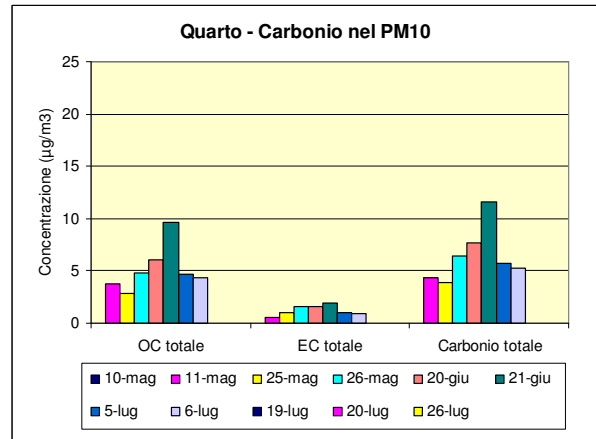
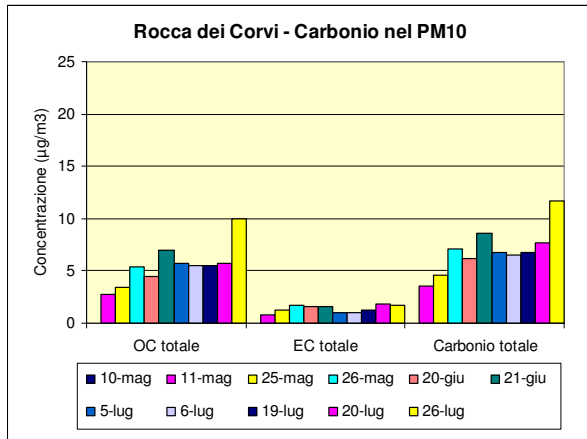
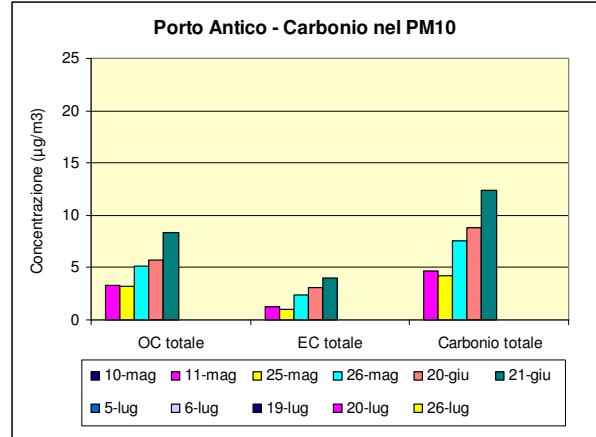
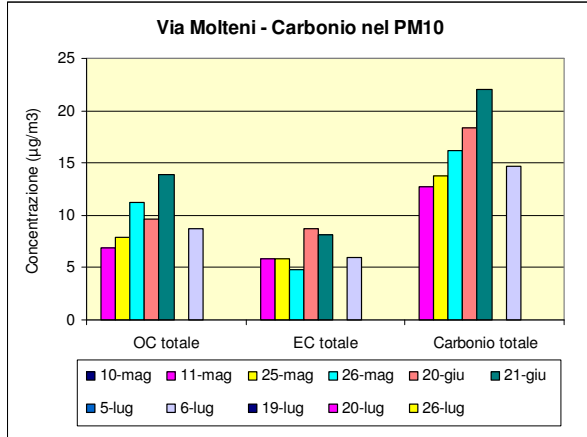
Si può subito notare come i valori di OC e di EC siano notevolmente più elevati nel PM10 e PM2,5 della postazione di Via Molteni mentre nelle altre postazioni i valori sono più simili fra di loro. Ciò è esemplificato nei due grafici seguenti che mettono a confronto i valori di OC ed EC nel particolato delle diverse postazioni:



Altre osservazioni su questi parametri sono state incluse nel capitolo 7.2, mentre nei paragrafi che seguono sono invece mostrati in dettaglio gli andamenti di OC ed EC nei campioni analizzati.

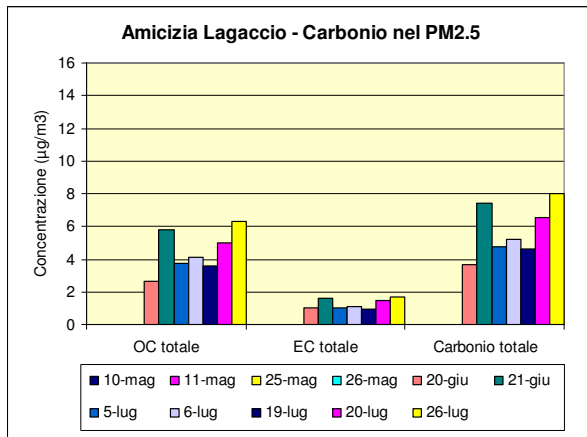
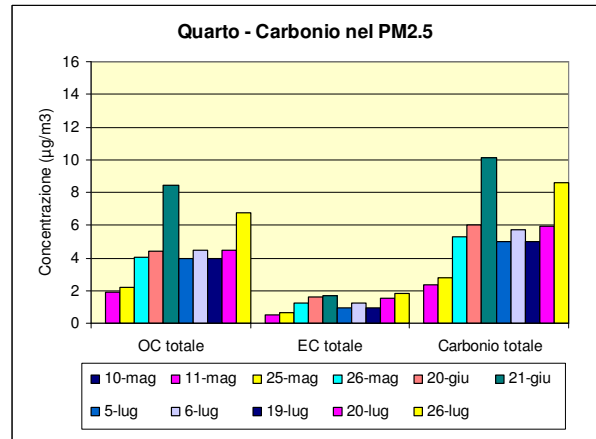
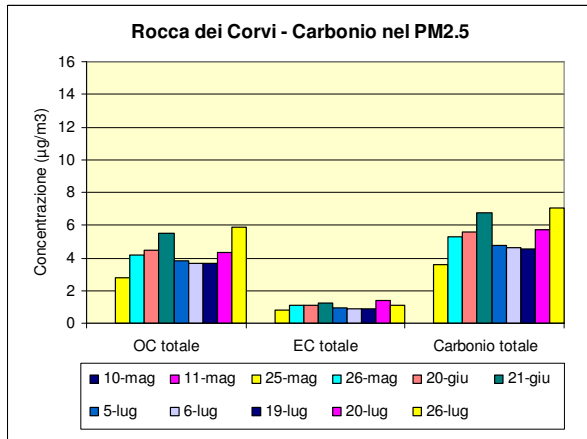
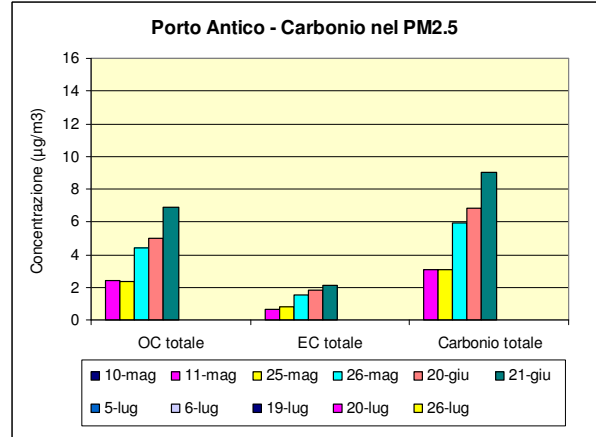
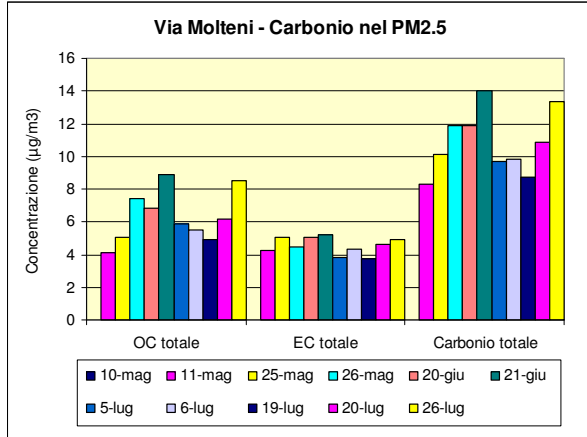
6.1.3.1 Carbonio organico ed elementare nel PM10

Le figure che seguono mostrano l'andamento delle concentrazioni rilevate in ciascuna postazione sia di OC sia di EC e del Carbonio totale.



### 6.1.3.2 Carbonio organico ed elementare nel PM2.5

Le figure che seguono mostrano l'andamento delle concentrazioni rilevate in ciascuna postazione sia di OC sia di EC e del Carbonio totale.



#### 6.1.4 Idrocarburi Aromatici Policiclici (IPA) non alchilati

Gli idrocarburi aromatici policiclici (IPA) in fase vapore e adsorbiti sul particolato sono stati prelevati con un classico sistema di campionamento integrale che comprende un filtro, per la raccolta della fase particolato e un cilindro di schiuma poliuretana (PUF), per il trattenimento degli IPA più volatili e quindi più abbondanti in fase vapore. Infatti, è noto dalla letteratura che gli IPA in atmosfera sono ripartiti tra fase vapore e sul particolato; a grandi linee, in dipendenza soprattutto della temperatura, i composti da naftalene a fluorante/pirene si trovano in fase vapore mentre da benzo(a)antracene a coronene sono adsorbiti sul particolato.

Dato che il campionamento è una situazione di non equilibrio termodinamico, parte degli IPA adsorbiti su particolato possono essere spostati via dal filtro durante il prelievo. Le analisi sono state pertanto effettuate riunendo gli estratti dei due substrati di prelievo (filtro e PUF), e i dati si riferiscono quindi alla concentrazione complessiva degli IPA in aria. Gli IPA non alchilati presi in considerazione sono indicati nella tabella seguente:

Composto	Numero anelli condensati	Peso molecolare
Naftalene	2	128
Acenaftilene	3	152
Acenaftene	3	154
Fluorene	3	166
Fenantrene	3	178
Antracene	3	178
Fluorantene	4	202
Pirene	4	202
Benzo(a)antracene	4	228
Crisene	4	228
Benzo(b +j)fluorantene	5	252
Benzo(k)fluorantene	5	252
Benzo(e)pirene	5	276
Benzo(a)pirene	5	276
Indeno(1,2,3)c,dpirene	6	276
Dibenzo(a,h)antracene	6	278
Benzo(g,h,i)perilene	6	276
Dibenzo(a,l)pirene	6	302
Dibenzo(a,e)pirene	6	302
Dibenzo(a,i)pirene	6	302
Dibenzo(a,h)pirene	6	302
Retene	3	234
Perilene	5	252
Coronene	7	300

Come IPA non alchilati si sono intesi i composti da naftalene (2 anelli benzenici condensati) a coronene (7 anelli benzenici condensati), tipicamente emessi dai processi di combustione, che non hanno gruppi sostituenti alchilici nella molecola (gruppi metilici, etilici, propilici, ecc.).

In questi IPA, è stato anche incluso il retene (1-metil-7-isopropil-fenantrene), più propriamente un IPA alchilato, in quanto è stato determinato singolarmente e non come classe (v. par. seguente per gli IPA alchilati).

Per quanto riguarda le concentrazioni in aria degli IPA, nella tabella sottostante sono riportate le concentrazioni medie nelle diverse postazioni:



IPA non alchilati totali		Via Molteni	Porto Antico	Quarto	Rocca dei Corvi	Lagaccio
Media	[ng/m <sup>3</sup> ]	<b>52,8</b>	<b>10,5</b>	<b>17,9</b>	<b>10,2</b>	<b>14,5</b>
Dev. Std	[ng/m <sup>3</sup> ]	18,9	5,7	11,4	5,6	7,9
Dev. Std. %		36	55	64	55	54
Min	[ng/m <sup>3</sup> ]	15,2	5,5	4,7	4,1	3,5
Max	[ng/m <sup>3</sup> ]	77,6	18,4	33,8	24,9	26,4

I valori più elevati di IPA sono stati riscontrati nella postazione di Via Molteni, le minori in quella di Rocca dei Corvi. Le altre postazioni si collocano entro i valori estremi di queste due postazioni.

Si noti come la postazione di Via Molteni sia anche quella con la minore variabilità % rispetto a tutti gli altri siti, denotando una costanza delle fonti emissive di IPA. Porto Antico, Rocca dei Corvi e Lagaccio presentano una variabilità comparabile tra di loro mentre la postazione di Quarto è quella con la maggiore variabilità. Quest'ultima postazione, come si vedrà meglio in seguito, è stata, infatti, interessata dalle influenze di un incendio boschivo e ciò ha prodotto una notevole escursione dei valori di IPA.

Dalle figure riportate di seguito, si possono fare alcune considerazioni qualitative sulla distribuzione degli IPA non alchilati nell'atmosfera di Genova:

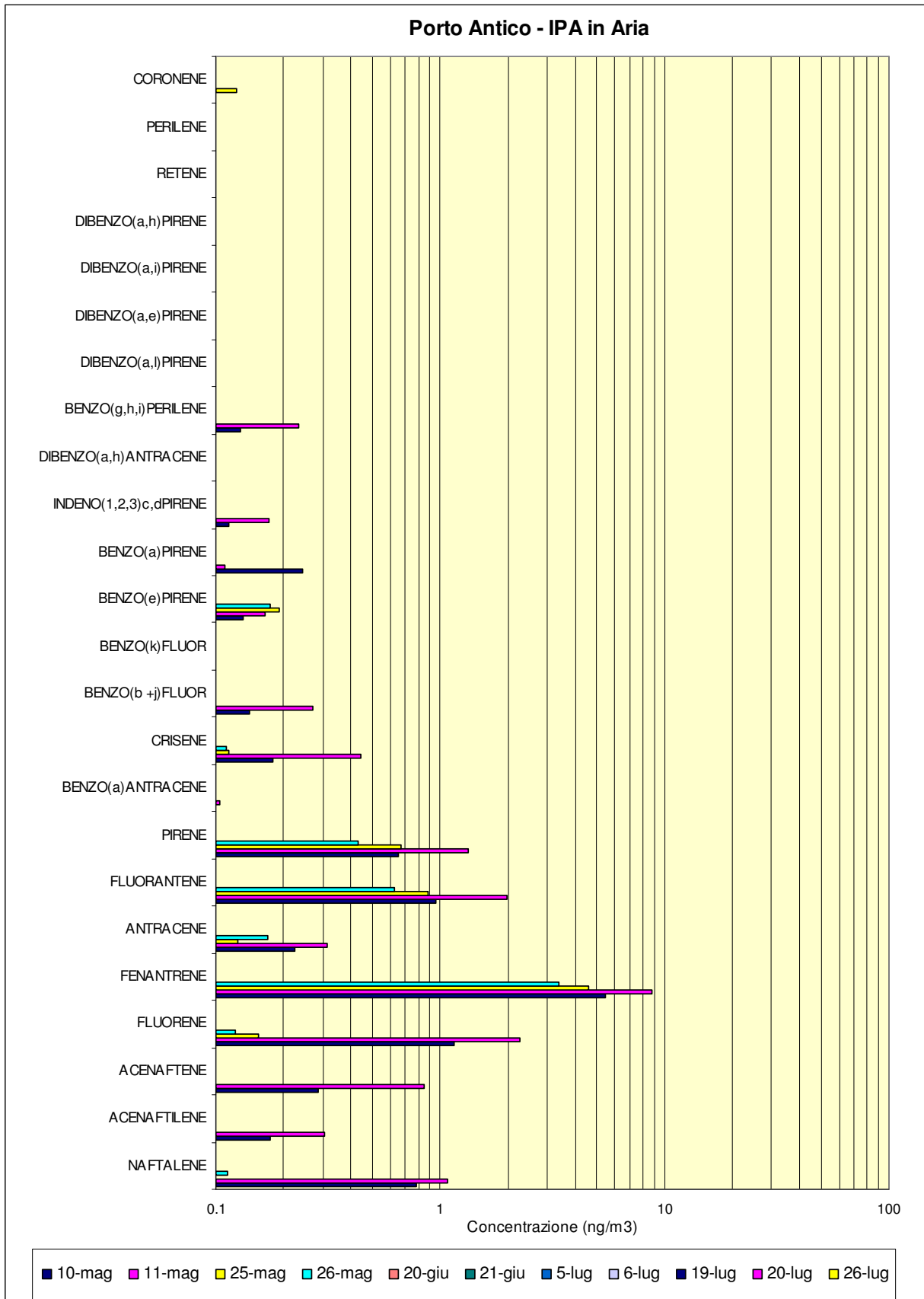
- in tutte le postazioni la somma di fenantrene, fluorantene e pirene rappresentano oltre il 70 % di tutti gli IPA non alchilati;
- gli IPA più pesanti, considerando come tali quelli con peso molecolare maggiore di 228, ovvero da Benzo(a)antracene a coronene (v. tabella sopra), sono sempre presenti in tutte le postazioni di prelievo ma in misura decisamente minore rispetto a quelli leggeri (da naftalene a fluorantrene/pirene);
- le concentrazioni in assoluto maggiori di IPA si riscontrano nella postazione di Via Molteni che è fortemente influenzata da intenso traffico urbano;
- non sono mai state riscontrate concentrazioni maggiori del limite di rilevabilità (0.05 ng/m<sup>3</sup>) per i dibenzopireni, che sono inclusi negli IPA considerati cancerogeni;
- le concentrazioni di benzo(a)pirene, nel periodo esaminato, non mostrano mai superamenti del valore di soglia di 1 ng/m<sup>3</sup>, fissato dalla normativa nazionale (D.M. 25/11/1994), come mostrato nella tabella riassuntiva sottostante:

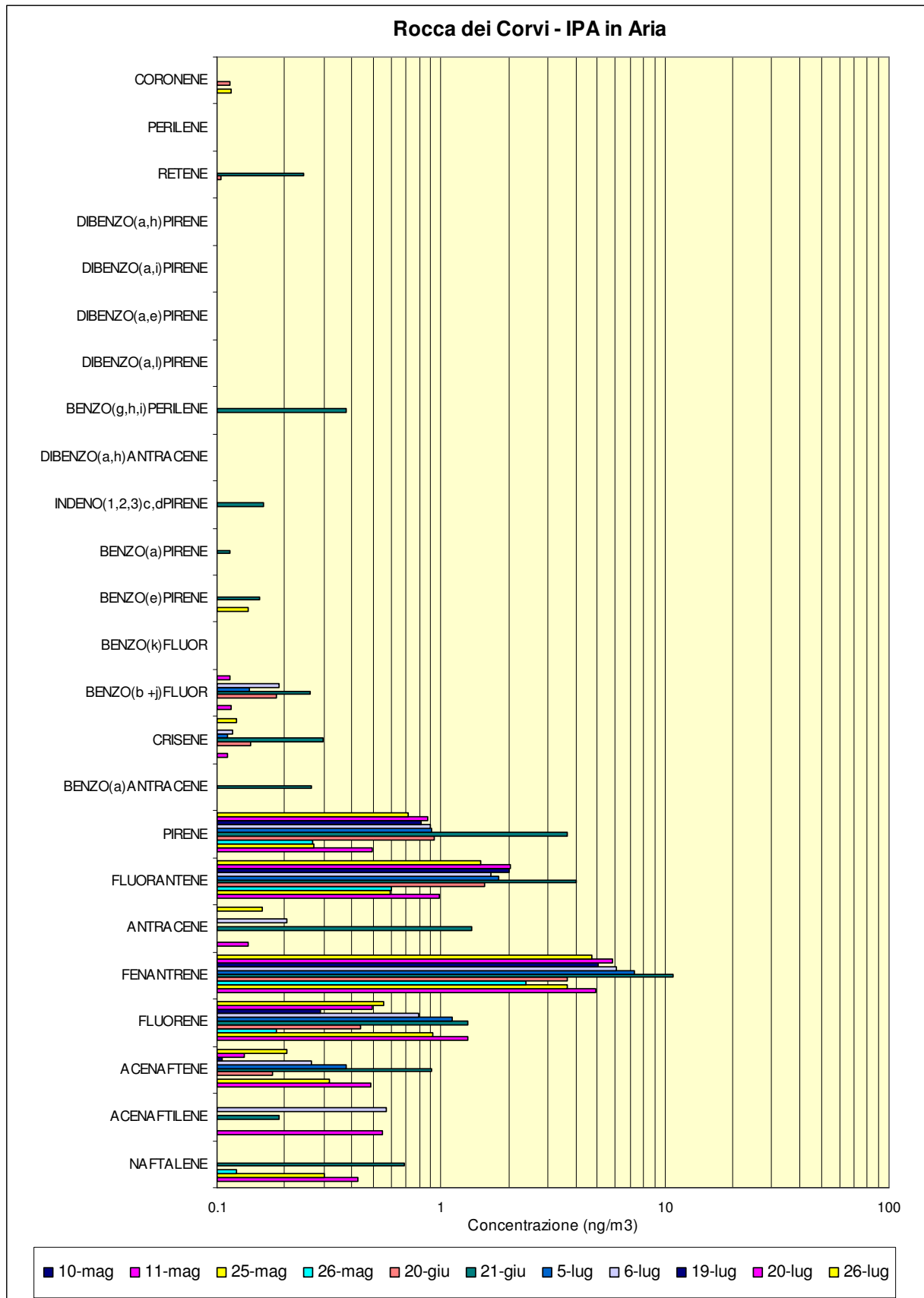
Benzo(a)pirene		Via Molteni	Porto Antico	Quarto	Rocca dei Corvi	Lagaccio
Media	[ng/m <sup>3</sup> ]	<b>0,39</b>	<b>0,18</b>	<b>0,15</b>	<b>0,06</b>	<b>0,10</b>
Dev. Std	[ng/m <sup>3</sup> ]	0,23	0,10	0,04	0,04	0,09

Si fa notare però come le concentrazioni maggiori di benzo[a]pirene siano state riscontrate nella posizione di Via Molteni, la più influenzata dal traffico, mentre la postazione di Rocca dei Corvi, la più remota rispetto a tutte le altre presenta il valore minore di concentrazione di benzo(a)pirene.

Nelle figure sottostanti del presente paragrafo, sono mostrati gli andamenti degli IPA non alchilati nelle varie postazioni di campionamento.











### 6.1.5 IPA alchilati

Gli IPA alchilati sono stati presi in considerazione come importanti classi di composti indicatori di sorgenti di emissione che utilizzano gasolio, non solo in relazione con i motori diesel dei veicoli urbani ma anche come possibili composti emessi dai motori diesel marini. Allo scopo sono state considerate le seguenti classi di composti:

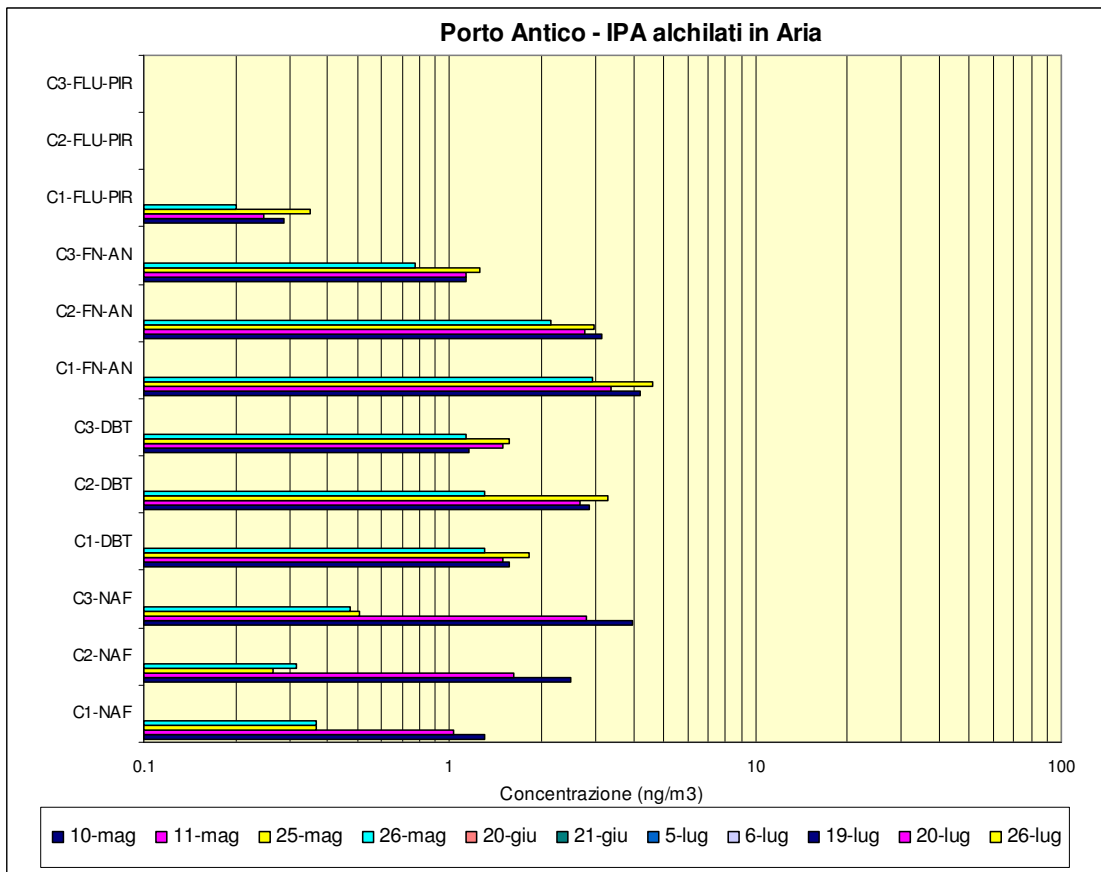
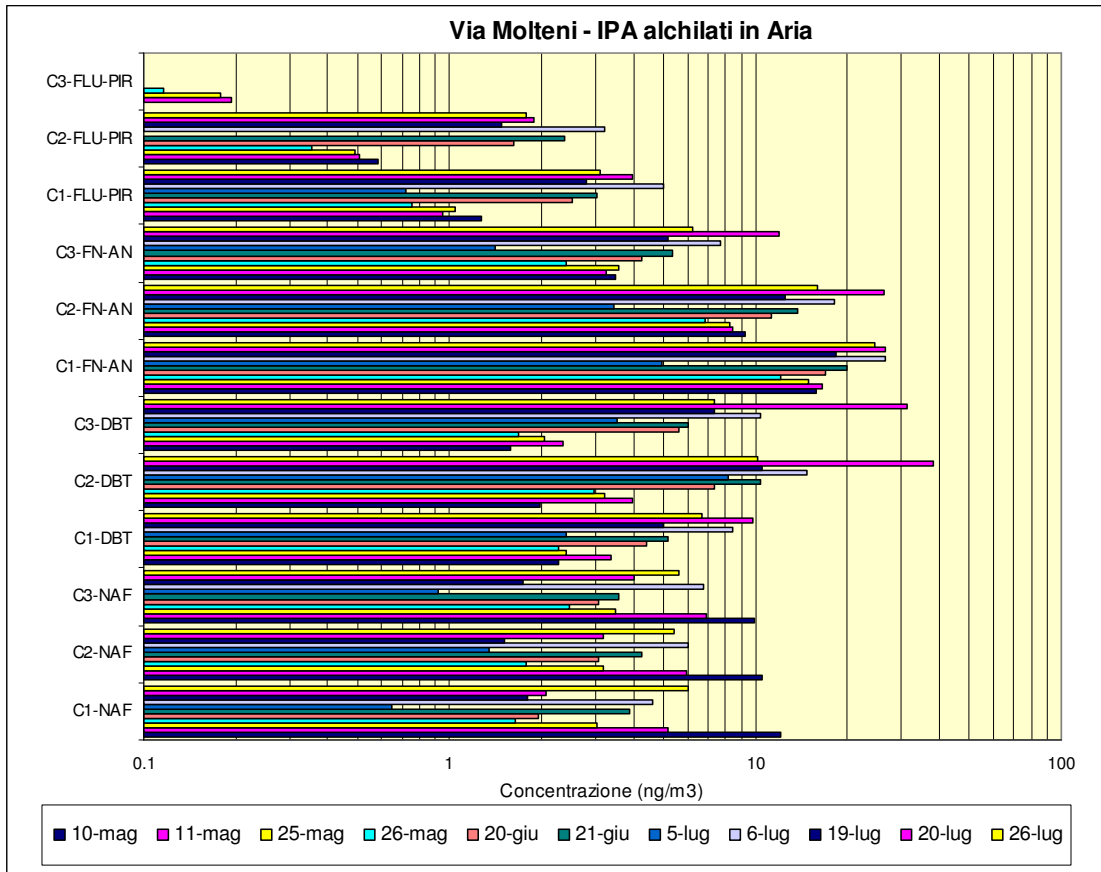
Classe	Peso molecolare	Abbreviazione
Naftaleni con un sostituyente avente 1 atomo di carbonio	142	C1-Naf
Naftaleni con sostituyenti aventi complessivamente 2 atomi di carbonio	156	C2-Naf
Naftaleni con sostituyenti aventi complessivamente 3 atomi di carbonio	170	C3-Naf
Dibenzotiofeni con un sostituyente avente 1 atomo di carbonio	198	C1-DBT
Dibenzotiofeni con sostituyenti aventi complessivamente 2 atomi di carbonio	212	C2-DBT
Dibenzotiofeni con sostituyenti aventi complessivamente 3 atomi di carbonio	226	C2-DBT
Fenantreni o antraceni con un sostituyente avente 1 atomo di carbonio	192	C1-FN/AN
Fenantreni o antraceni con sostituyenti aventi complessivamente 2 atomi di carbonio	206	C2-FN/AN
Fenantreni o antraceni con sostituyenti aventi complessivamente 3 atomi di carbonio	220	C3-FN/AN
Fluoranteni o pireni con un sostituyente avente 1 atomo di carbonio	216	C1-FLU/PIR
Fluoranteni o pireni con sostituyenti aventi complessivamente 2 atomi di carbonio	230	C2- FLU/PIR
Fluoranteni o pireni con sostituyenti aventi complessivamente 3 atomi di carbonio	244	C3- FLU/PIR

Gli andamenti degli IPA alchilati nelle diverse postazioni sono mostrati nelle figure che seguono. Le concentrazioni massime di IPA alchilati sono state riscontrate nella postazione di Quarto (oltre 1000 ng/m<sup>3</sup>) che, come introdotto sopra, è stata probabilmente interessata da un incendio. I valori medi di IPA alchilati sono riportati nella tabella che segue:

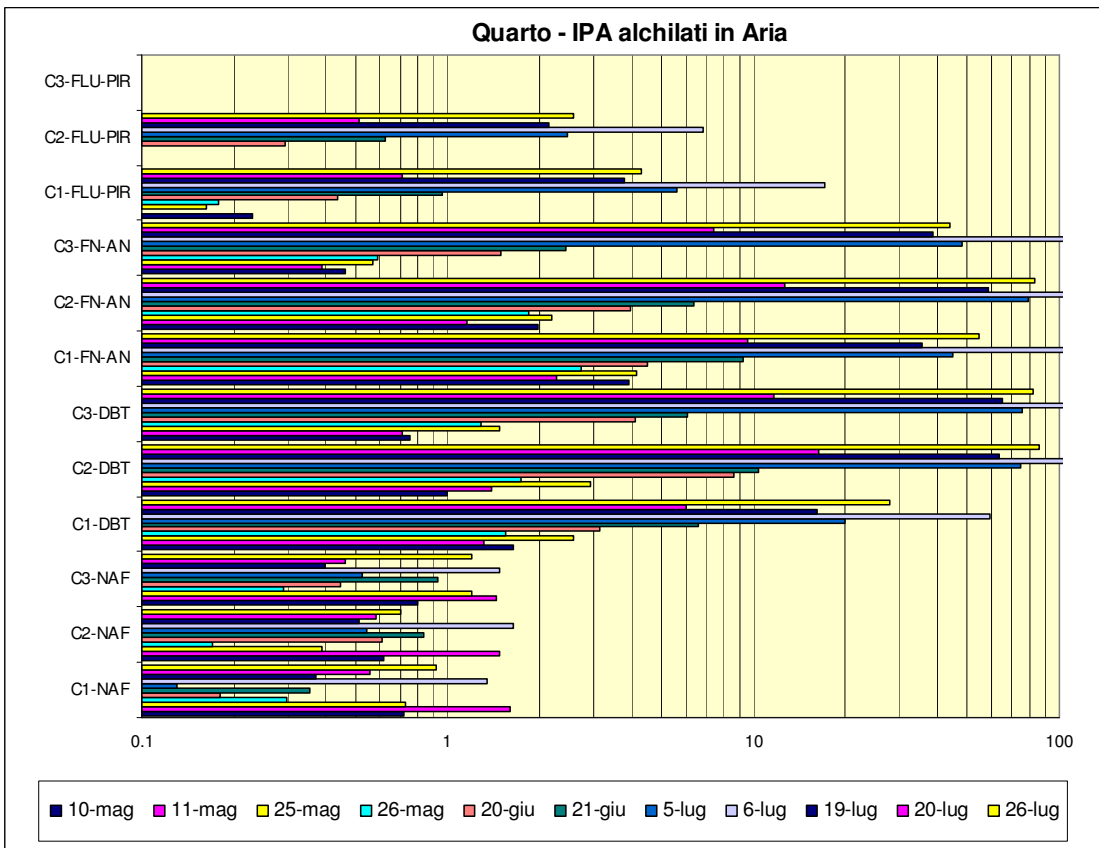
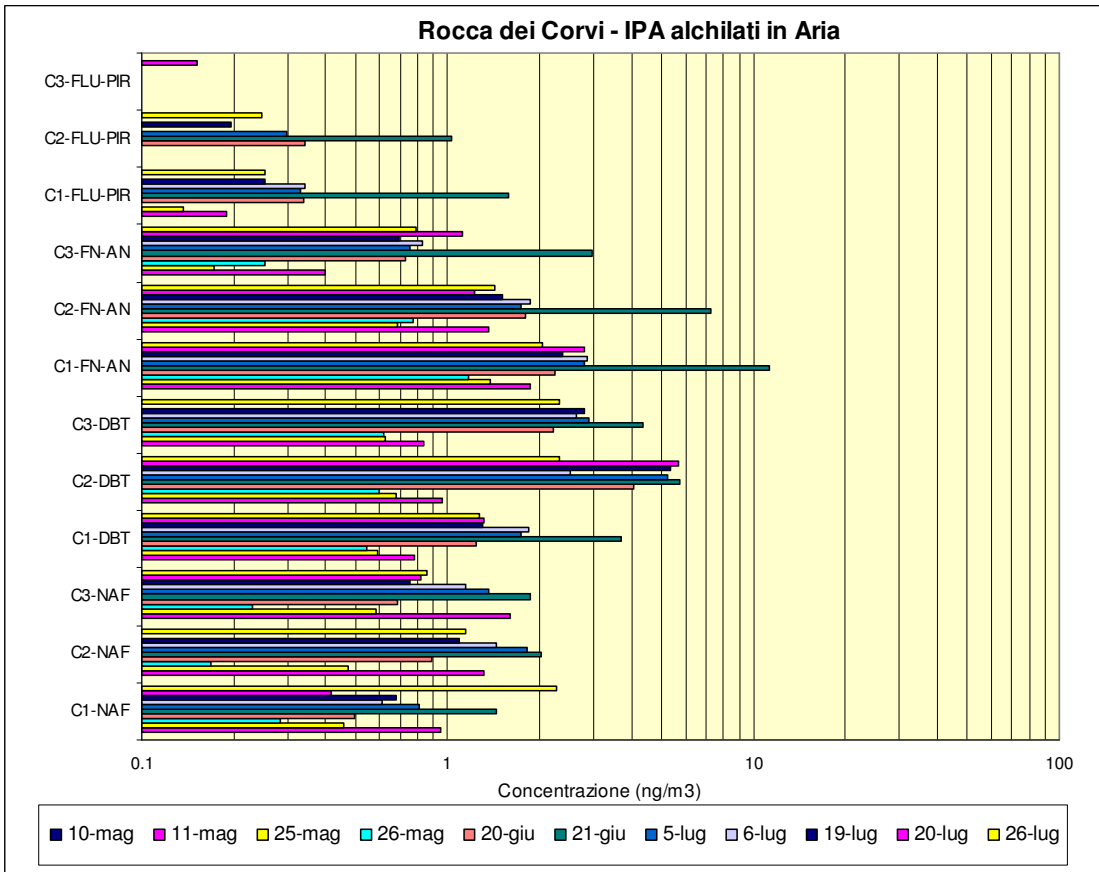
IPA alchilati totali		Via Molteni	Porto Antico	Quarto	Rocca dei Corvi	Lagaccio
Media	[ng/m3]	<b>73,4</b>	<b>17,2</b>	<b>210</b>	<b>16,1</b>	<b>30,9</b>
Dev. Std	[ng/m3]	37,4	4,7	327,6	10,7	16,7
Dev. Std. %		51,0	27,1	156,2	66,6	54,1
Min	[ng/m3]	27,6	11,0	10,7	4,7	8,2
Max	[ng/m3]	159,4	22,1	1093	43,2	54,5

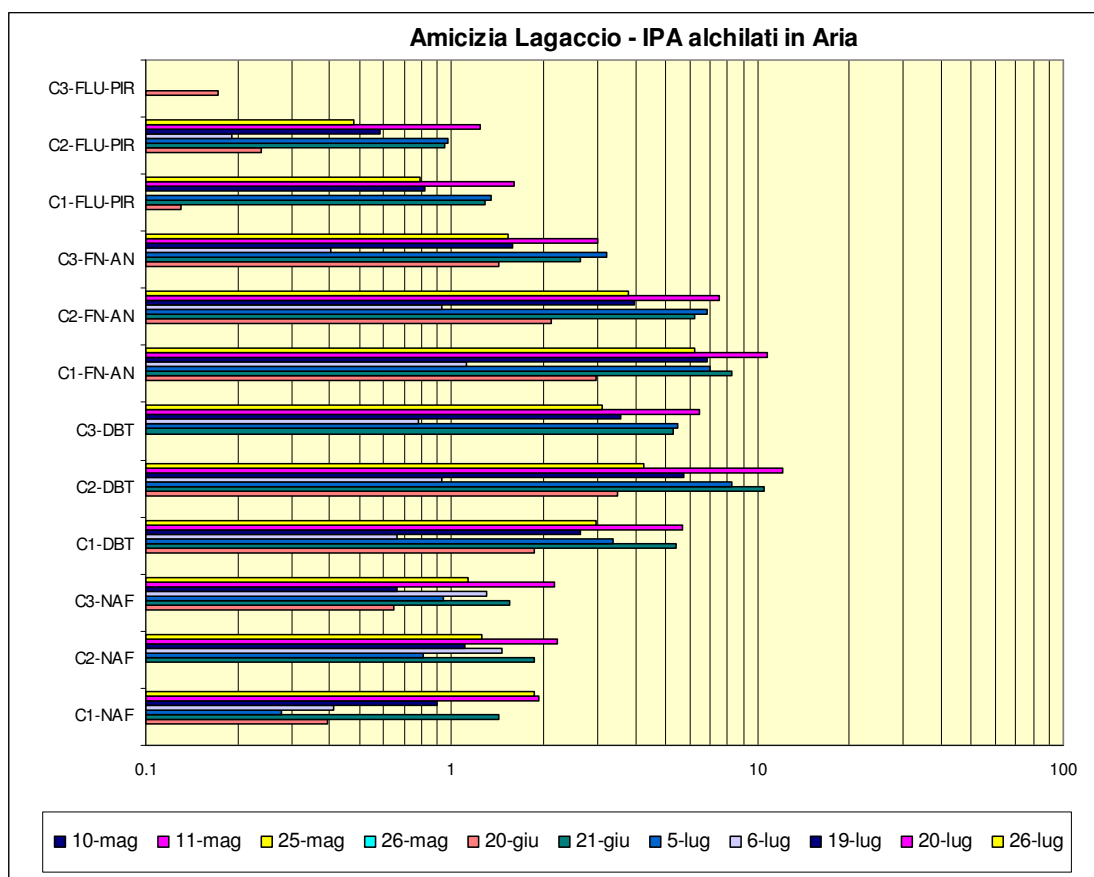
Dai valori sopra riportati, si può notare che, escludendo la postazione di Quarto, la postazione con la maggiore concentrazione di IPA alchilati sia quella di Via Molteni.

Significative concentrazioni di IPA alchilati si riscontrano anche nella postazione di Lagaccio, che dovrebbe risentire maggiormente delle emissioni dei motori navali.









**6.1.6 Policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF)**

Per quanto concerne PCDD e PCDF, sono stati presi in considerazione i seguenti congeneri, aventi struttura simile a quella della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (2,3,7,8-TCDD). Tali composti sono quelli considerati più tossici verso l'uomo.

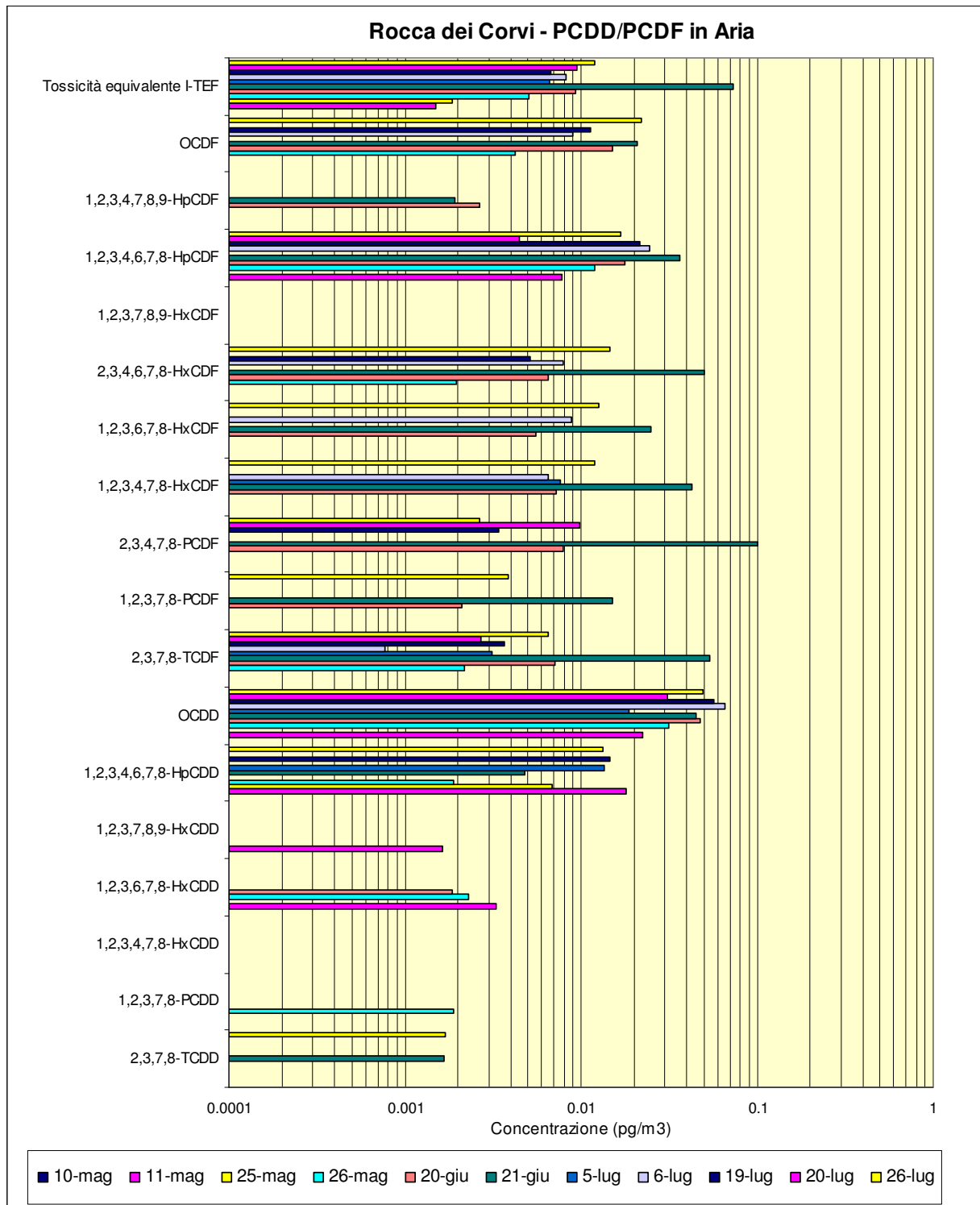
PCDD	I-TEF
2,3,7,8 - TCDD	1
1,2,3,7,8 - PeCDD	0,5
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0,01
OCDD	0,001

PCDF	I-TEF
2,3,7,8 - TCDF	0,1
2,3,4,7,8 - PeCDF	0,5
1,2,3,7,8 - PeCDF	0,05
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0,01
OCDF	0,001

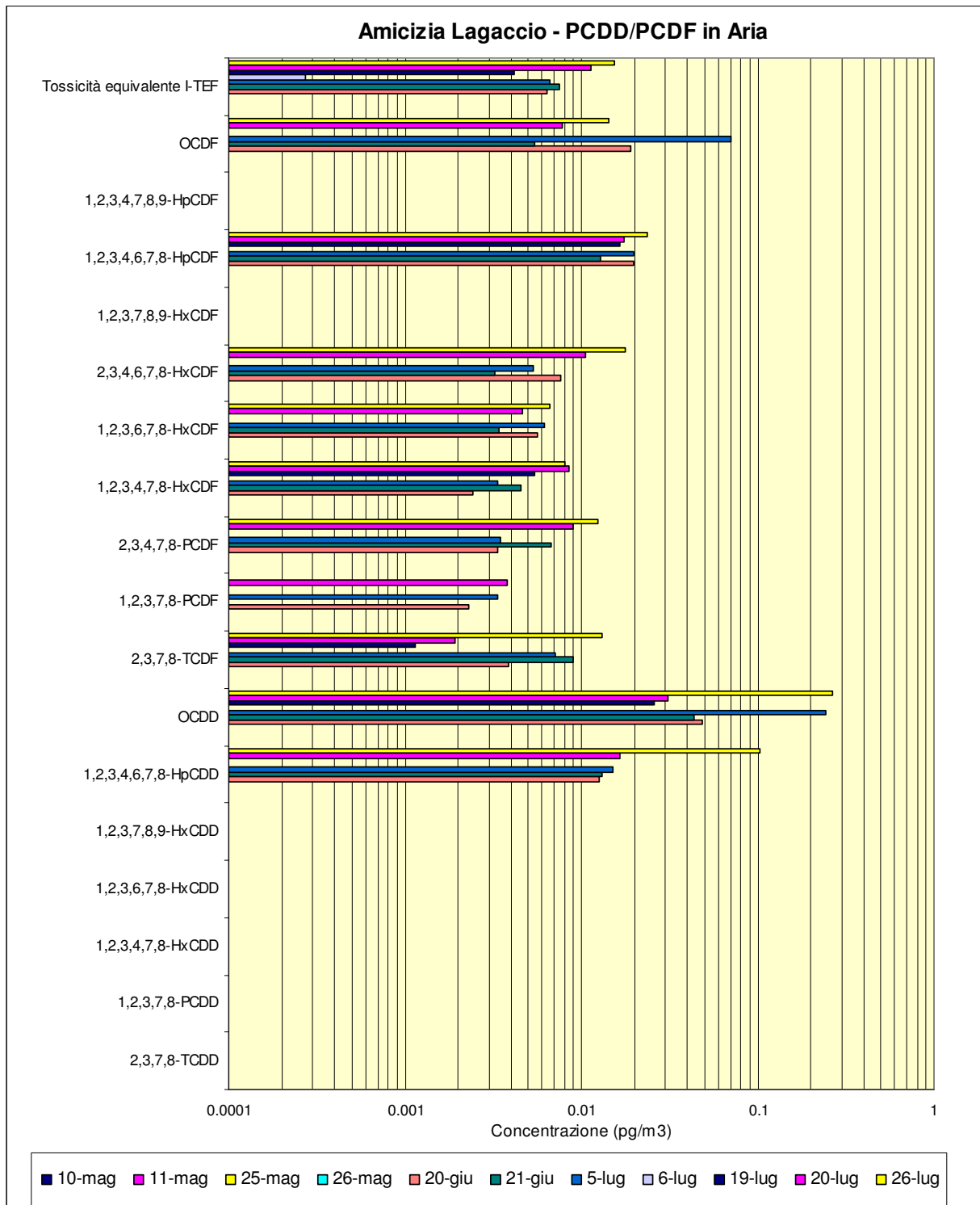
Normalmente i risultati sono espressi anche in termini di tossicità equivalente che si calcola a partire dalla concentrazione rilevata, moltiplicata per un fattore di tossicità equivalente (I-TEF) riferito alla 2,3,7,8-TCDD (I-TEF = 1) per valutare l'effettiva tossicità complessiva del campione in esame. Le concentrazioni di PCDD e PCDF riscontrate nelle varie postazioni sono riportate nelle figure che seguono.











La distribuzione dei congeneri di PCDD e PCDF nell'aria di Genova è simile a quella che si riscontra in altri siti e si può così riassumere:

- i PCDF, in termini di concentrazione, sono sempre maggioritari rispetto alle PCDD;
- i congeneri a maggiore concentrazione sono quasi sempre OCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF e OCDD;
- la concentrazione di 2,3,7,8-tetraclorodiossina è quasi sempre al di sotto del limite di rilevabilità (0,3 fg/m<sup>3</sup>) o molto prossima a questo valore.

Tale distribuzione è assimilabile a quella delle emissioni degli inceneritori di RSU e si riscontra in quasi tutte le aree urbane, anche in assenza d'impianti d'incenerimento, a causa dei fenomeni di trasporto. E' indubbio che per Via Molteni e in misura minore per le altre postazioni, il traffico urbano di motori diesel di camion dia comunque un peso rilevante alla concentrazione di PCDD e PCDF.

Nella tabella che segue, sono riassunti i valori medi di concentrazione di PCDD e PCDF rilevati nelle differenti postazioni di Genova, espressi in fg TEQ/m<sup>3</sup>.

PCDD e PCDF		Via Molteni	Porto Antico	Quarto	Rocca dei Corvi	Amicizia Lagaccio
Media	[fg TEQ/m <sup>3</sup> ]	<b>16,3</b>	<b>5,0</b>	<b>7,2</b>	<b>6,7</b>	<b>7,4</b>
Dev. Std	[fg TEQ/m <sup>3</sup> ]	10,1	5,4	4,4	3,5	4,9
Min	[fg TEQ/m <sup>3</sup> ]	2,1	0,2	1,7	1,5	0,3
Max	[fg TEQ/m <sup>3</sup> ]	38,1	10,9	15,7	12,0	15,4

I valori di concentrazione sopra riportati sono molto bassi se confrontati con quelli di aree urbane europee, come mostrato nella tabella sottostante, tratta da "Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data", rapporto redatto dal UK Department of the Environment, Transport and the Regions (DETR) per la Commissione Europea per l'ambiente.

**Table 4: Summary of air concentrations from EU Member States. Concentrations of ambient air samples (fg TEQ/m<sup>3</sup>) and deposition (pg TEQ/m<sup>2</sup>-d)**

	Ambient Air				Deposition	
	Unspecified	Urban	Rural	Contaminated	Urban	Rural
Austria	1.3-587					
Belgium		86-129	70-125		<1-12	<1-3.1
Germany	2-812				<1-464	
Italy		48-277				
Luxembourg		54-77	30-64			
Netherlands		4-99	9-63	6-140		
Sweden	5.4-53.7	<1-29				
UK		0-810	1-24	14,800	<1-312	0-517

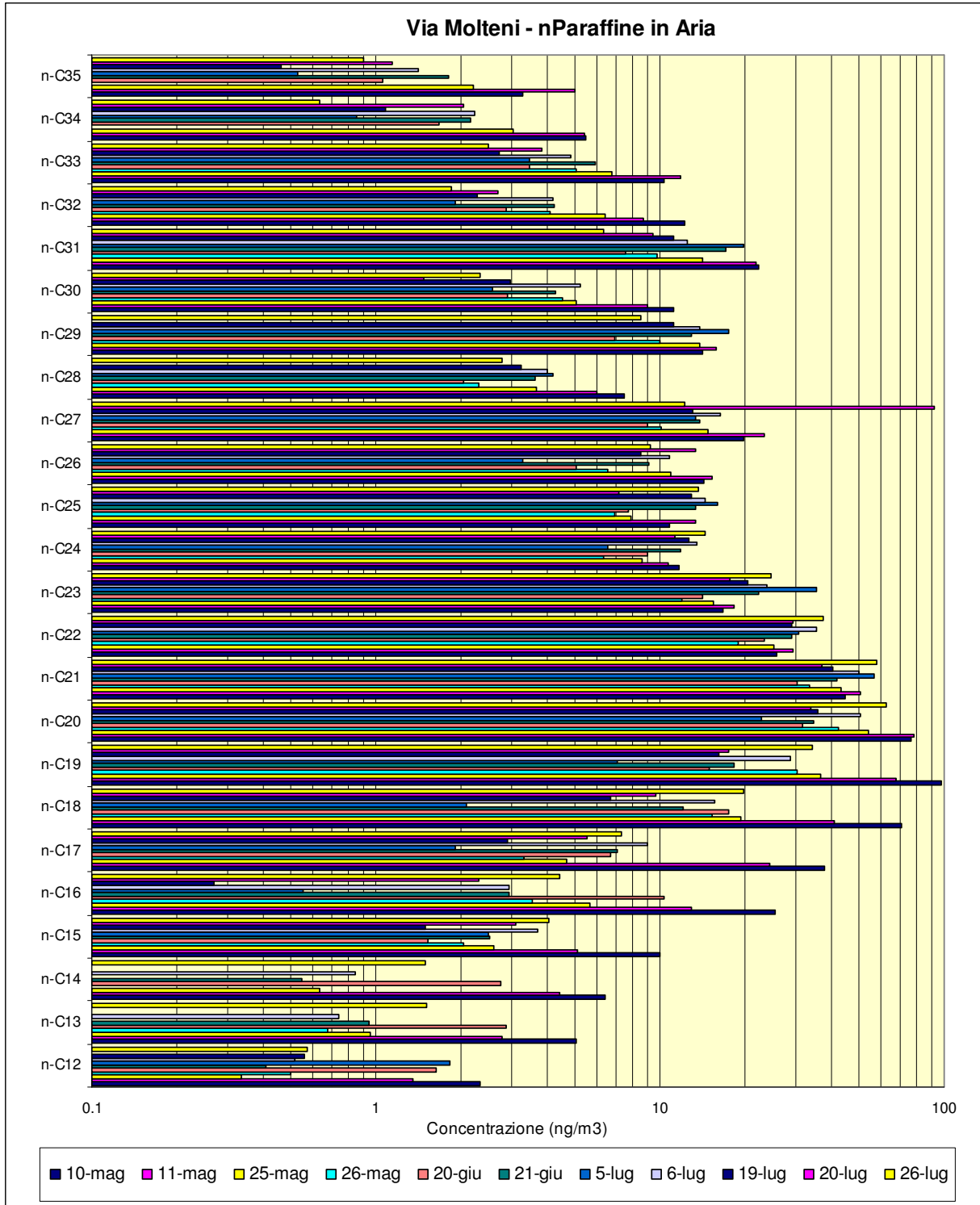
### 6.1.7 Idrocarburi alifatici lineari (n-Paraffine)

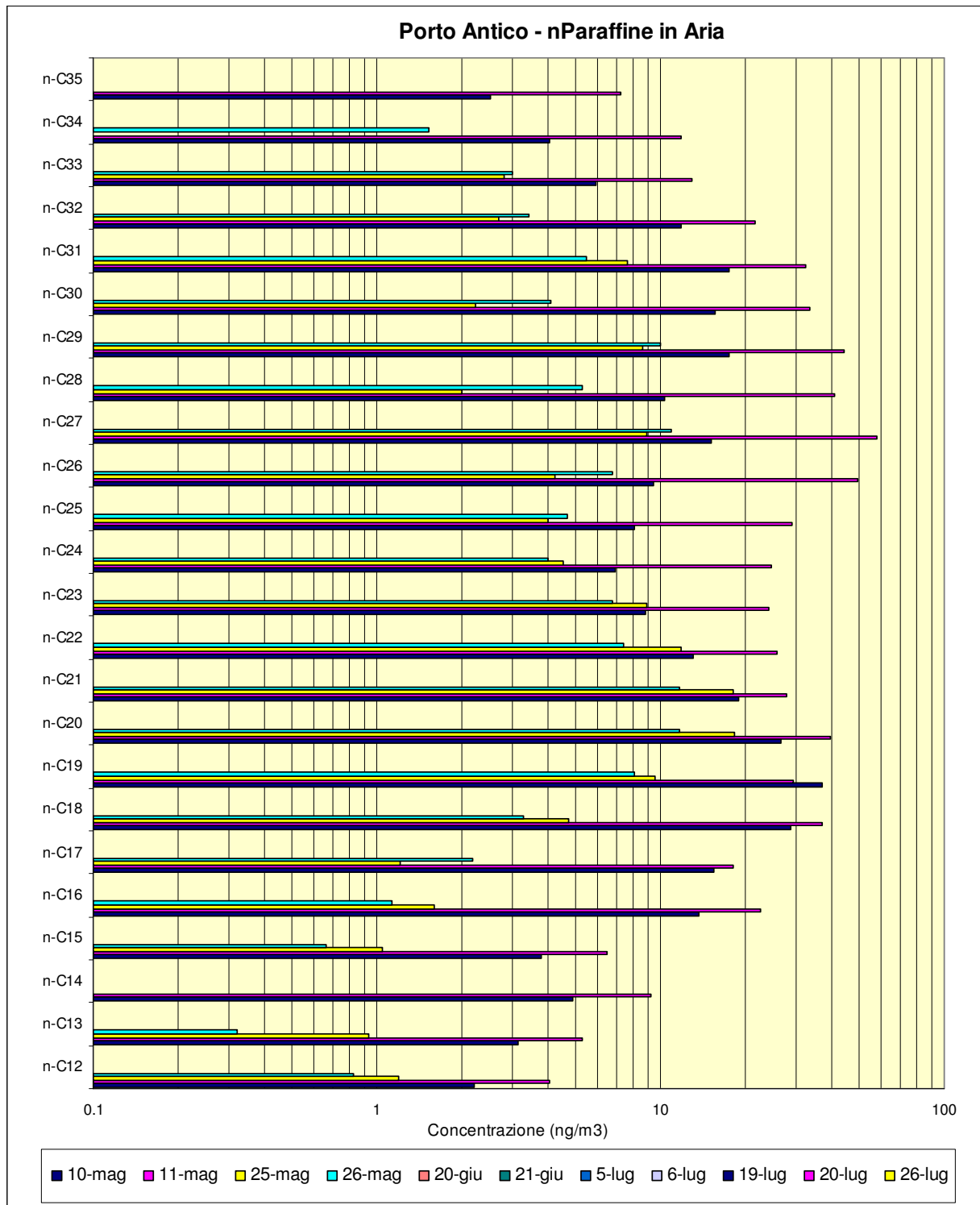
Gli idrocarburi alifatici lineari presi in considerazione sono riportati nella tabella sottostante e comprendono gli idrocarburi lineari compresi tra il dodecano e pentatriacontano:

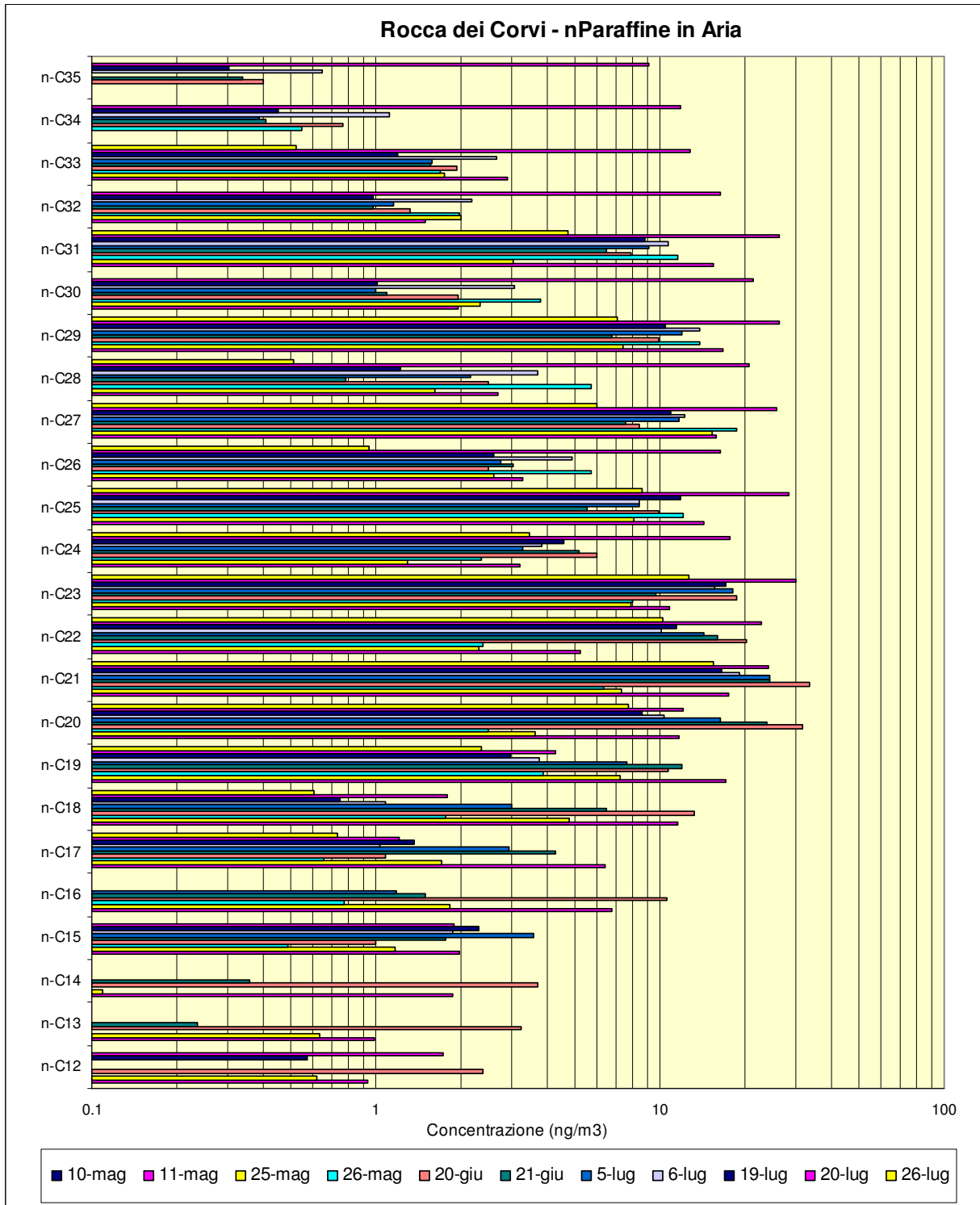
Composto	Abbreviazione	Composto	Abbreviazione
Dodecane	n-C12	Tetracosane	n-C24
Tridecane	n-C13	Pentacosane	n-C25
Tetradecane	n-C14	Hexacosane	n-C26
Pentadecane	n-C15	Heptacosane	n-C27
Hexadecane	n-C16	Octacosane	n-C28
Heptadecane	n-C17	Nonacosane	n-C29
Octadecane	n-C18	Triacontane	n-C30
Nonadecane	n-C19	Hentriacontane	n-C31
Eicosane	n-C20	Dotriacontane	n-C32
Heneicosane	n-C21	Tritriacontane	n-C33
Docosane	n-C22	Tetratriacontane	n-C34
Tricosane	n-C23	Pentatriacontane	n-C35



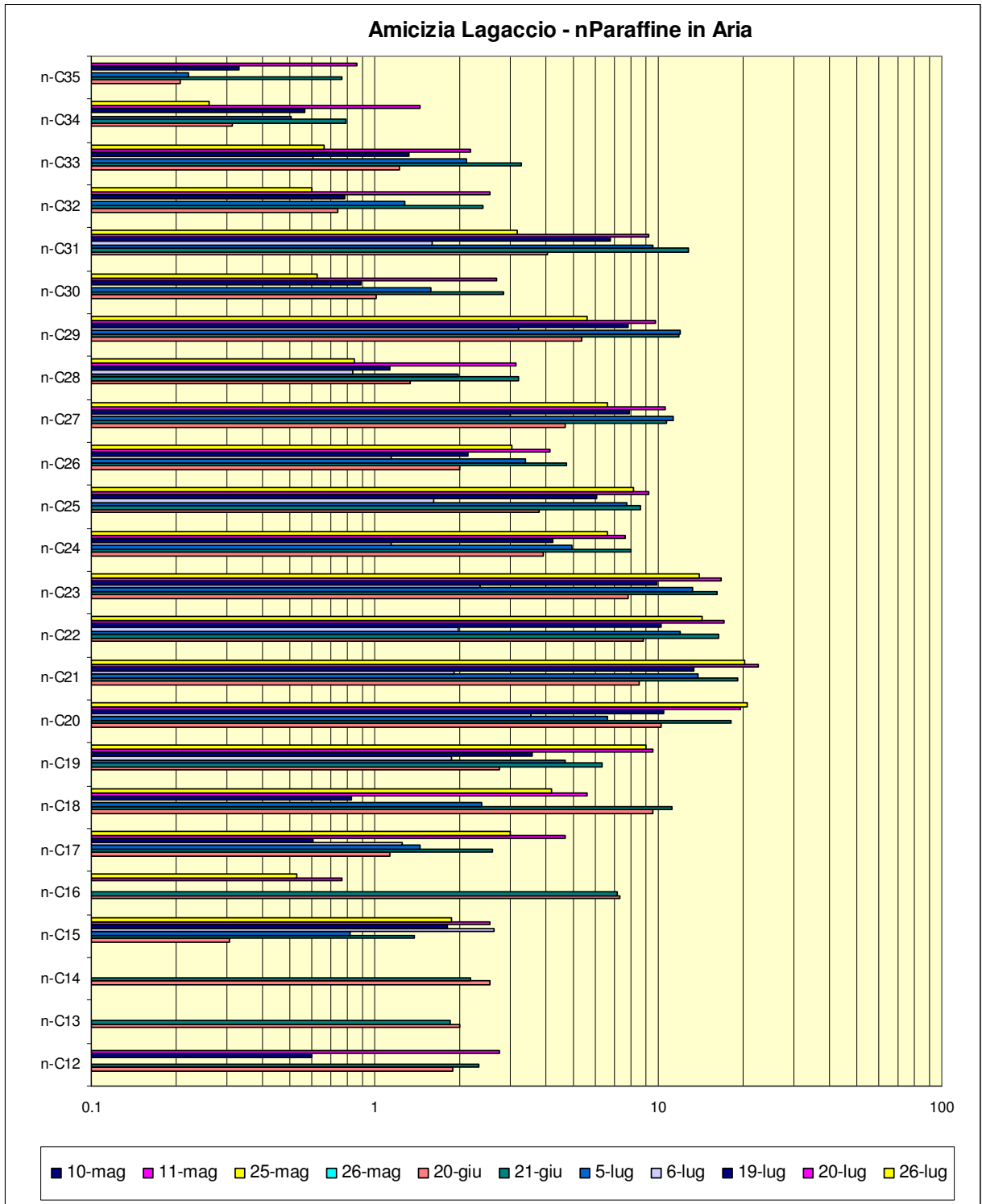
Gli andamenti delle concentrazioni dei n-alcani sono riportati nelle figure che seguono:











## 6.2 Microinquinanti in fase gassosa

Nei paragrafi seguenti sono presentati i risultati delle analisi chimiche relative ai campionamenti di composti organici volatili, segnatamente di:

- composti monoaromatici volatili, comprensivi di BTEX,
- composti clorurati volatili;
- terpeni;
- alcani e alcheni

Tutti questi composti sono stati prelevati su fiale di carboni grafitati e analizzati in desorbimento termico accoppiato a GC/MS.

Ai composti di cui sopra si aggiungono anche:

- composti carbonilici (aldeidi e chetoni);
- acido acetico;
- ammoniaca.

Questi composti sono stati prelevati su supporti specifici o in soluzioni di assorbimento (ammoniaca).

### 6.2.1 Composti monoaromatici volatili

I risultati delle determinazioni dei composti volatili monoaromatici sono presentati in forma grafica nelle figure che seguono. Poiché in questa classe sono inclusi ovviamente anche i BTEX, acronimo di benzene, toluene, etilbenzene e xileni, che vengono spesso misurati nelle aree urbane nel contesto della valutazione della qualità dell'aria, nella tabella sottostante sono riportati valori medi di questi composti ottenuti nelle postazioni di misura:

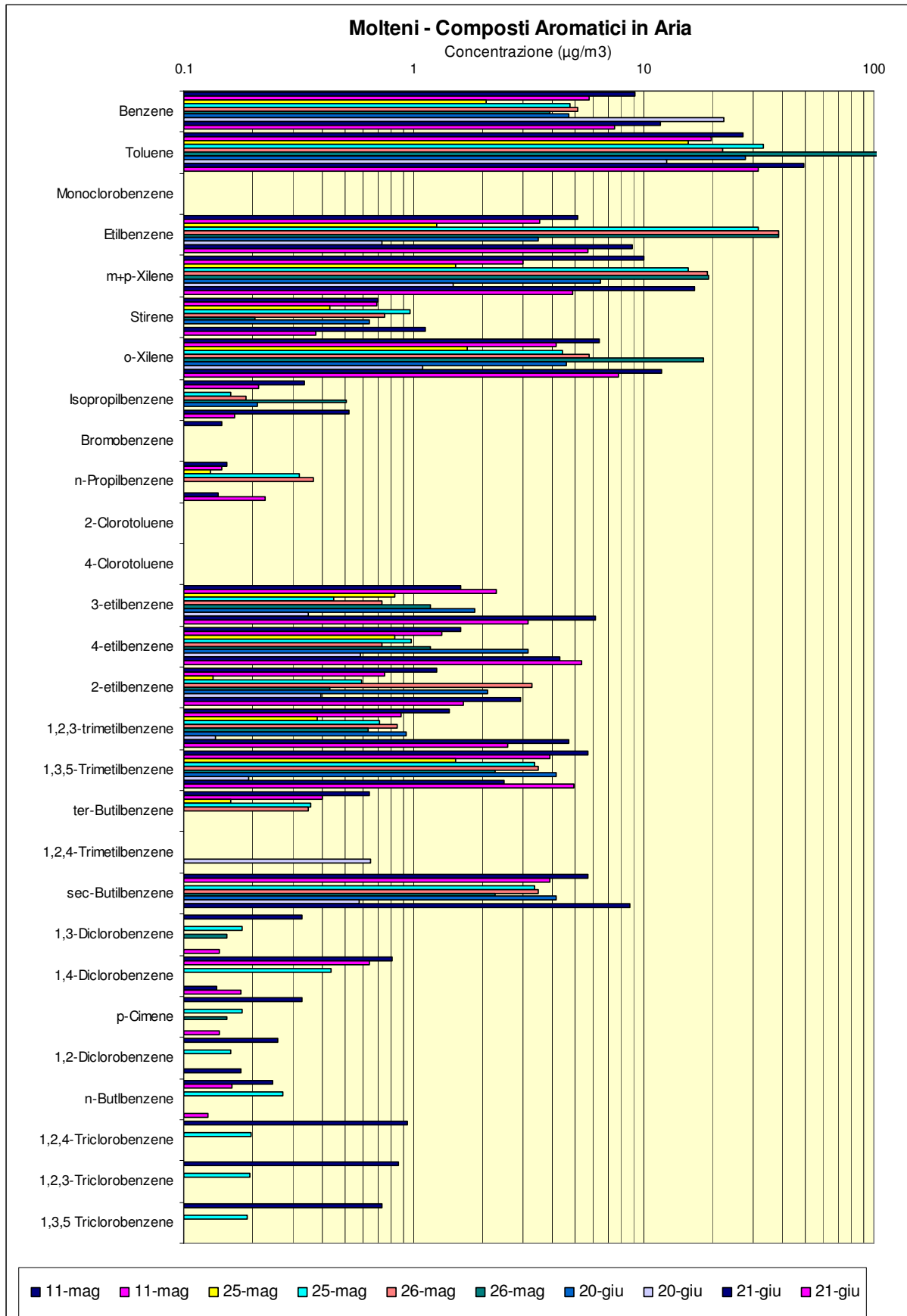
		Via Molteni		Porto Antico		Rocca dei Corvi		Quarto		Lagaccio	
		Media	Dev Std	Media	Dev Std	Media	Dev Std	Media	Dev Std	Media	Dev Std
<b>Benzene</b>	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	<b>7,3</b>	5,0	<b>0,4</b>	0,2	<b>2,4</b>	4,9	<b>0,9</b>	0,5	<b>1,3</b>	0,5
<b>Toluene</b>	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	<b>25,0</b>	12,2	<b>3,8</b>	2,7	<b>4,9</b>	4,5	<b>3,4</b>	4,0	<b>5,7</b>	2,5
<b>Etilbenzene</b>	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	<b>10,2</b>	14,3	<b>0,8</b>	0,7	<b>0,8</b>	0,5	<b>0,9</b>	1,0	<b>2,8</b>	1,7
<b>Xileni</b>	[ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	<b>8,5</b>	10,0	<b>0,5</b>	0,3	<b>1,0</b>	0,9	<b>1,6</b>	1,7	<b>4,7</b>	3,6

Come ci si doveva aspettare, le concentrazioni maggiori di benzene e di BTEX complessivi si sono misurate nella postazione di via Molteni, le più basse in quella di Porto Antico. E' da far notare, però, che per quest'ultima postazione si hanno a disposizione un esiguo numero di campionamenti e la stessa collocazione della stessa, in posizione molto aperta vicinissima al mare e soggetta quindi a repentini cambiamenti dei regimi di brezza, può aver significativamente influito sulle misure.

A puro titolo di confronto, le concentrazioni medie di benzene misurate nelle varie postazioni non superano mai i valori limite previsti dalla normativa per il 2006, ovvero  $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (rif.: 2000/68/CE e DM 60 del 2/4/02). Ciò vale anche per la stazione di Via Molteni, sebbene in questa postazione vi siano episodi di elevate concentrazioni giornaliere.

Sorprendentemente, nella stazione remota di Rocca dei Corvi si misurano concentrazioni di benzene mediamente più elevate di Quarto (postazione considerata urbana) e di Lagaccio (postazione considerata di background) e ciò fa pensare ad una qualche sorgente locale in quanto le concentrazioni di toluene, etilbenzene e xileni sono invece comparabili tra loro.

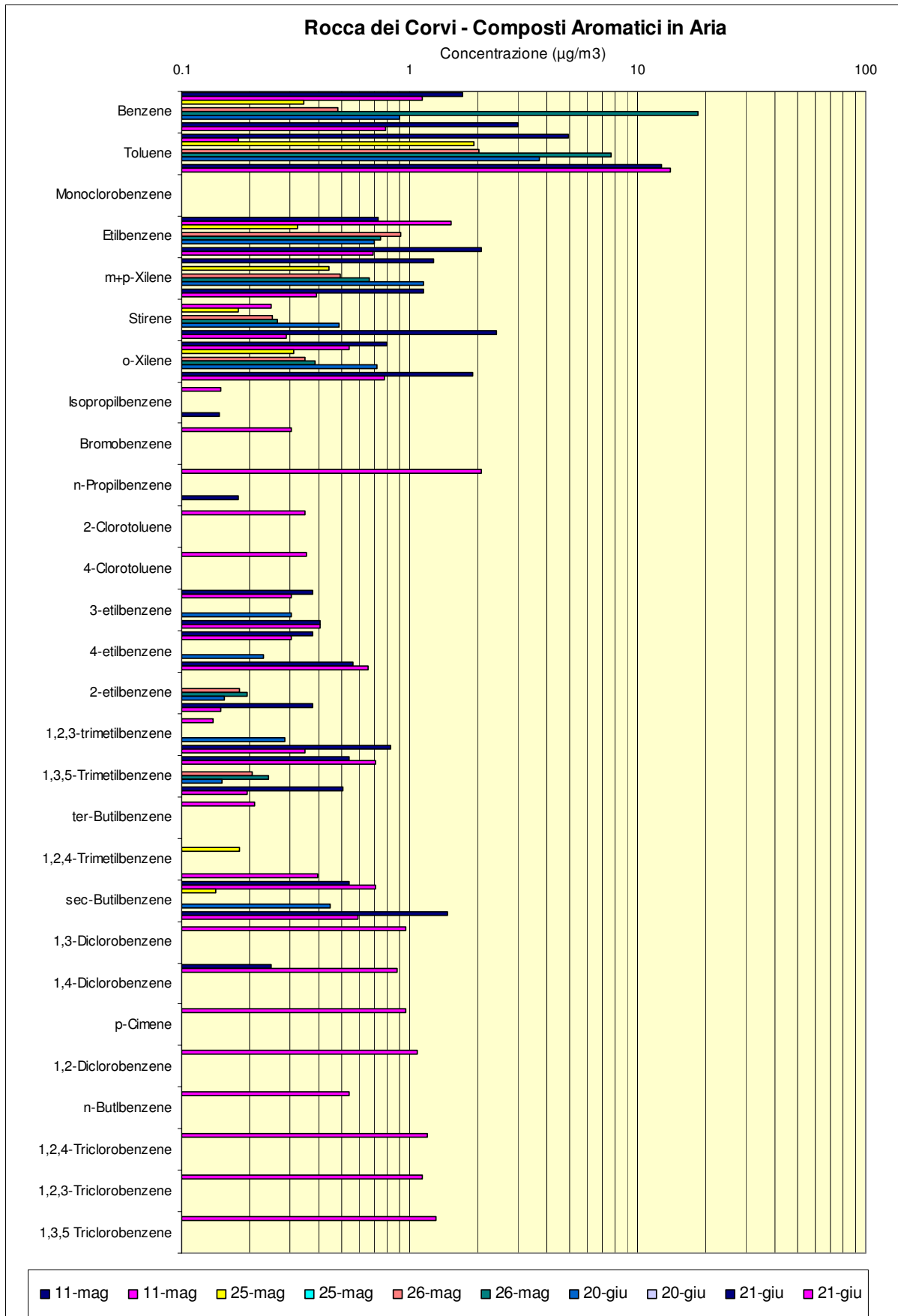
Nelle figure che seguono sono mostrati gli andamenti per tutti i composti monoaromatici volatili nelle diverse postazioni.

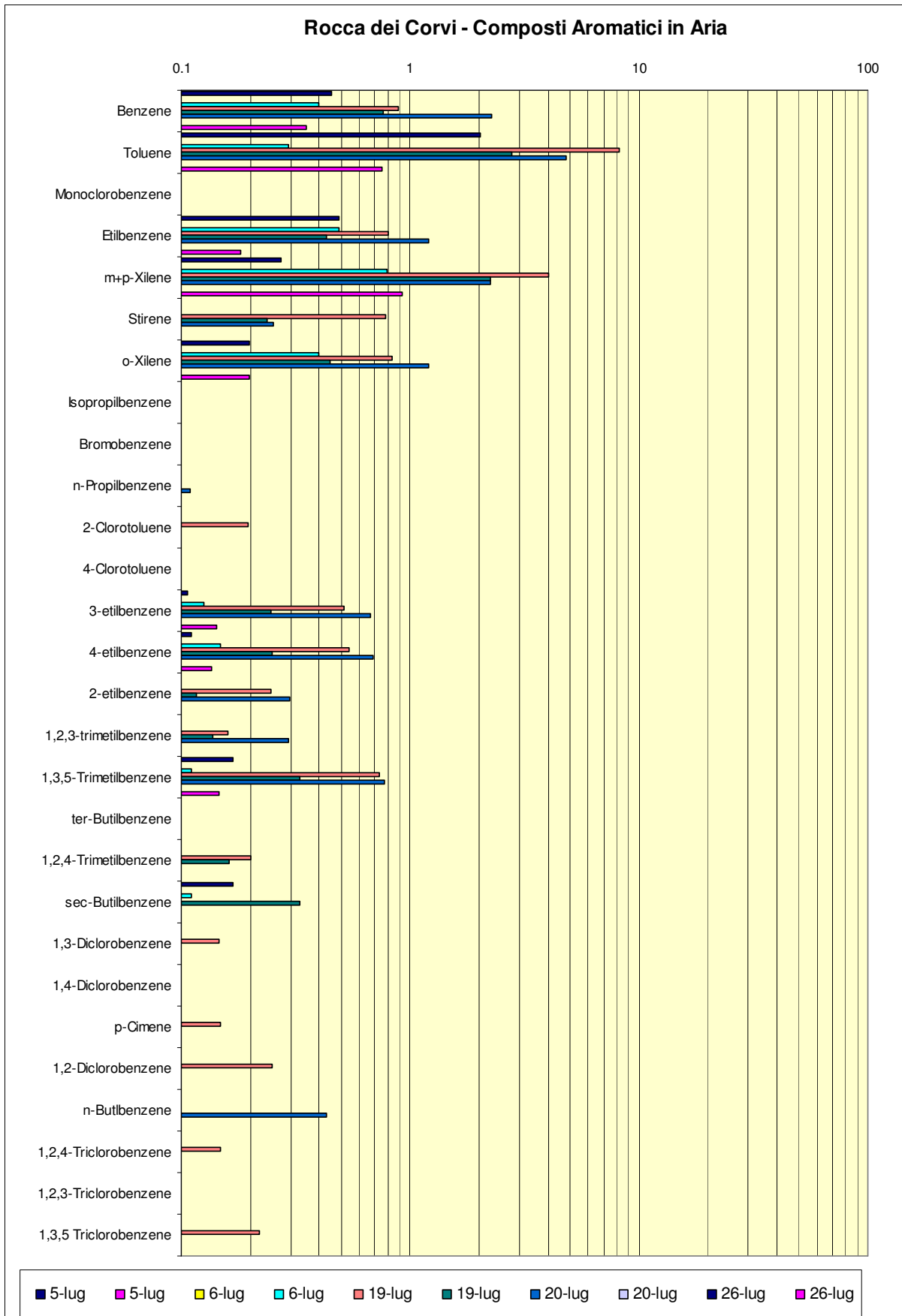


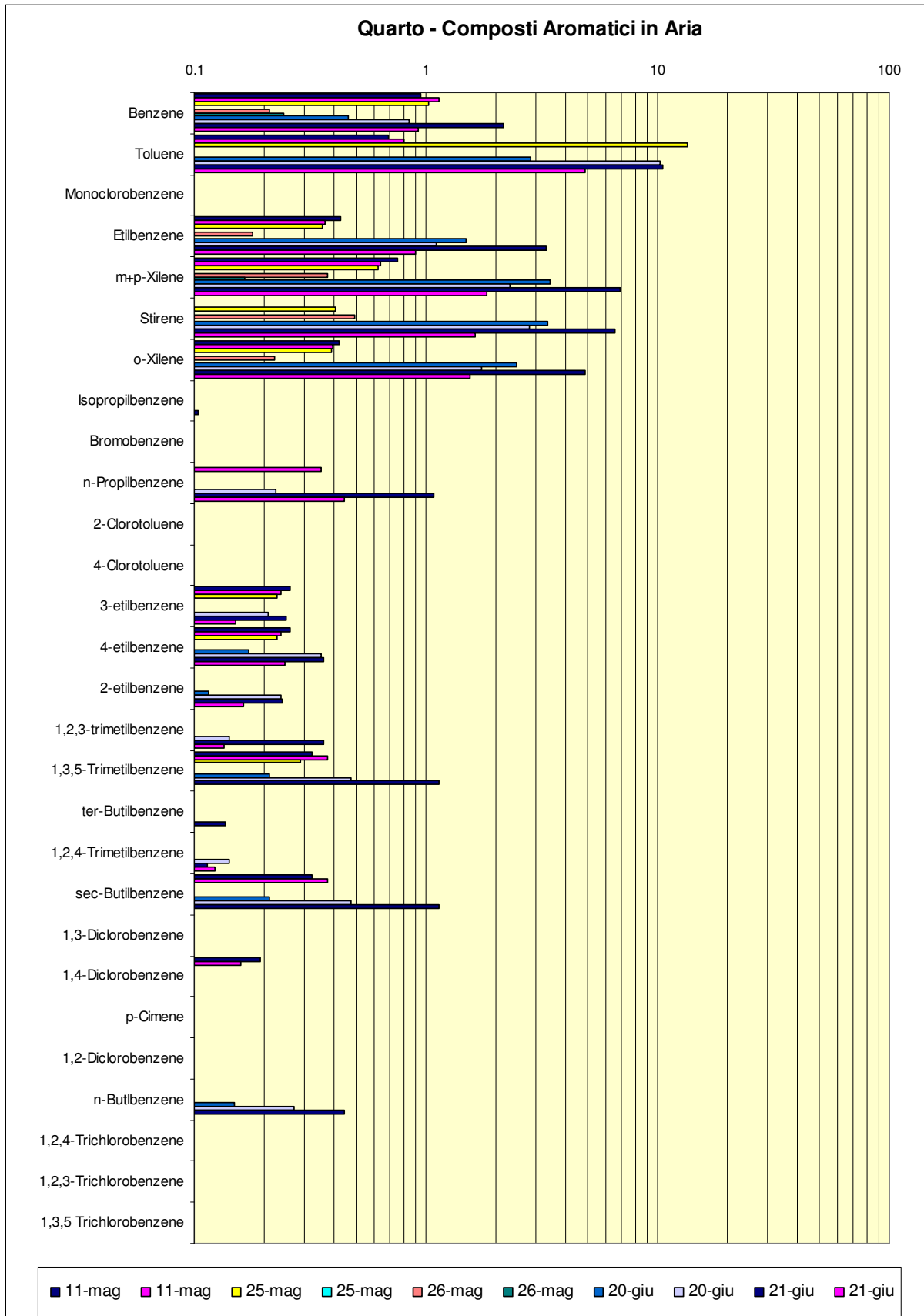


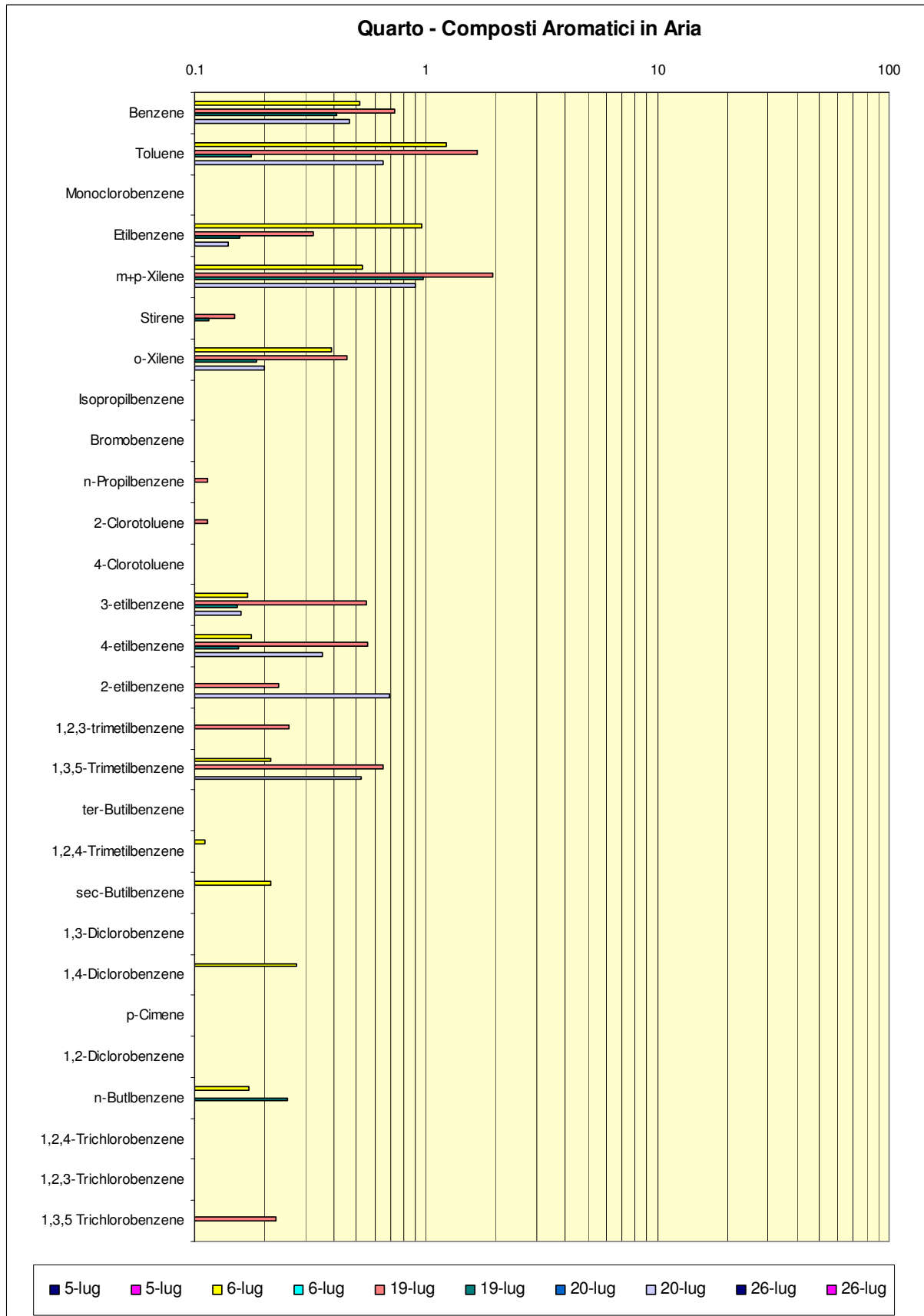










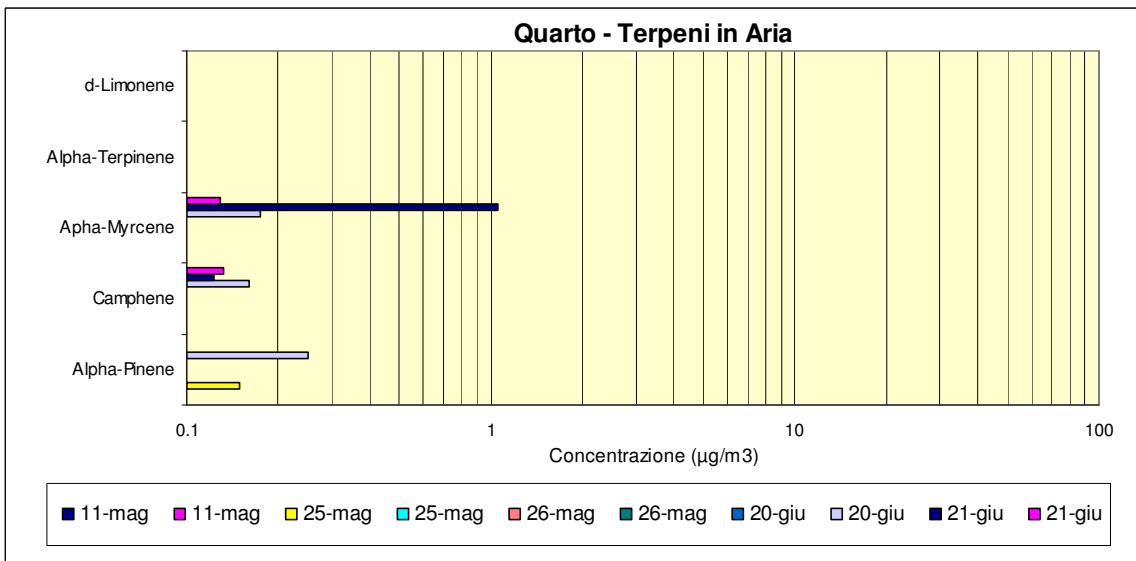
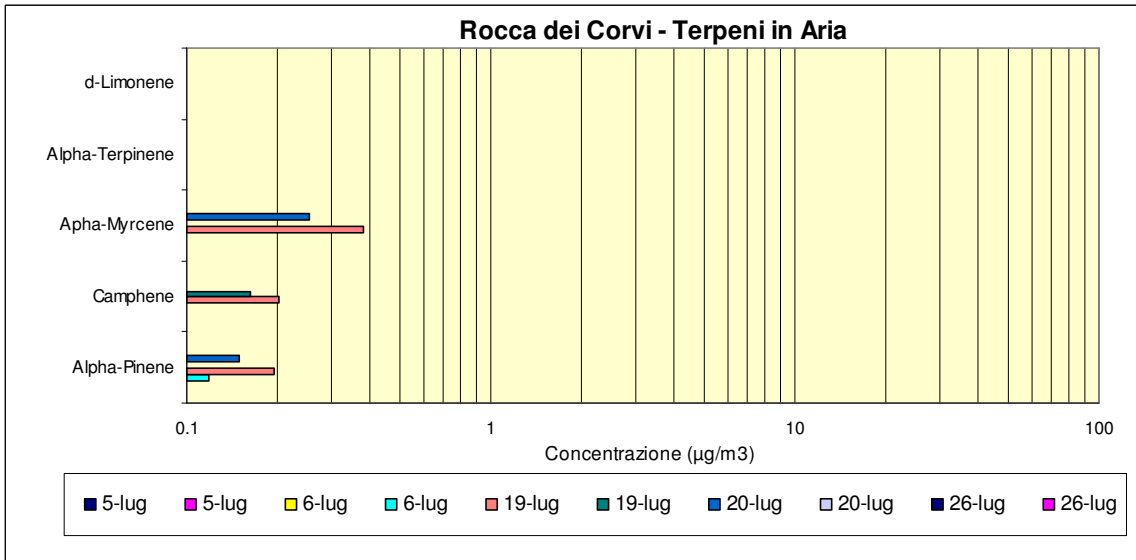
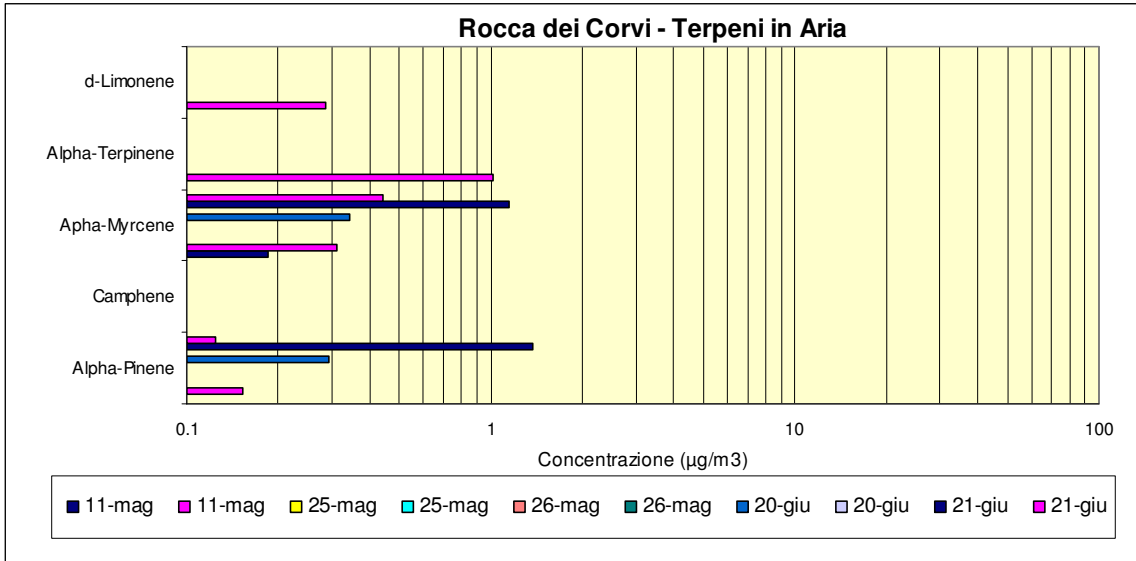


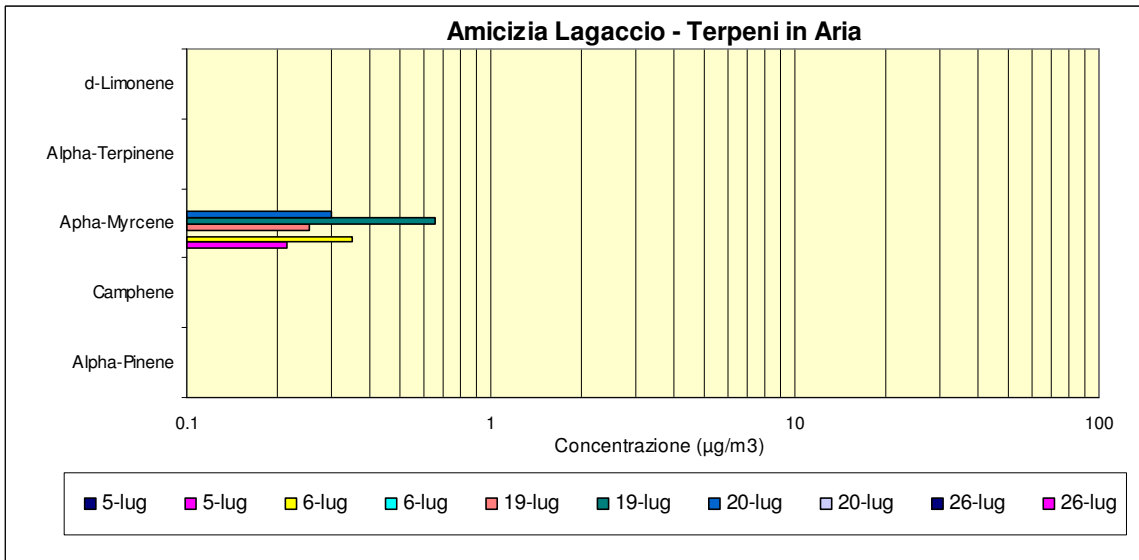
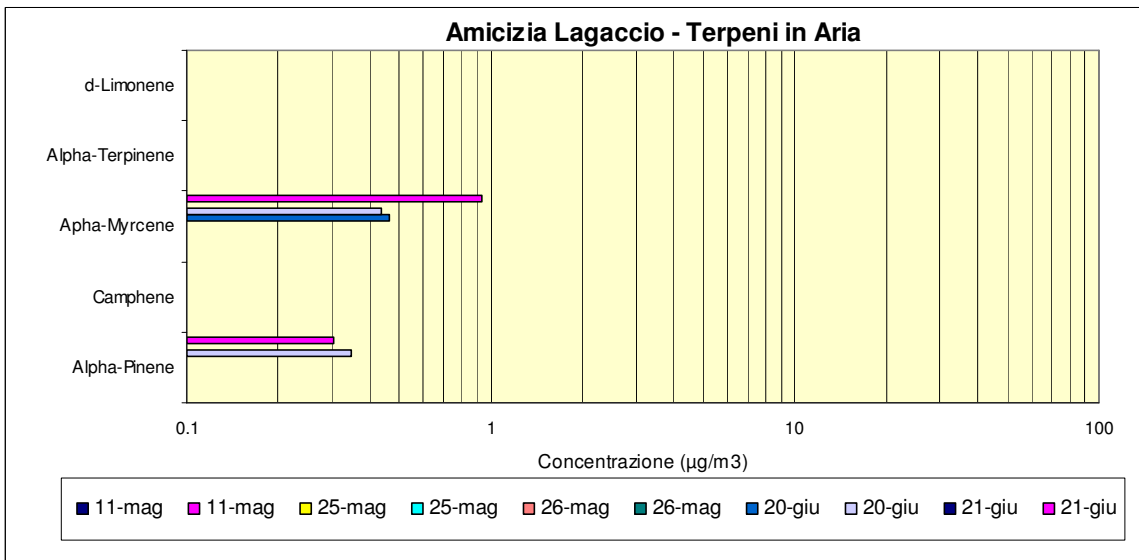
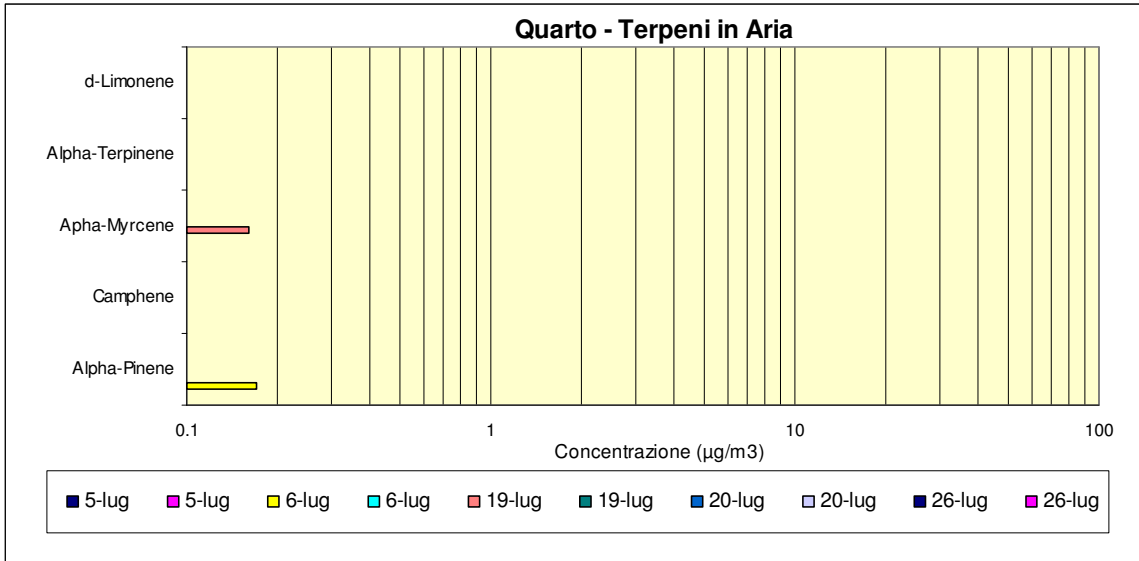


















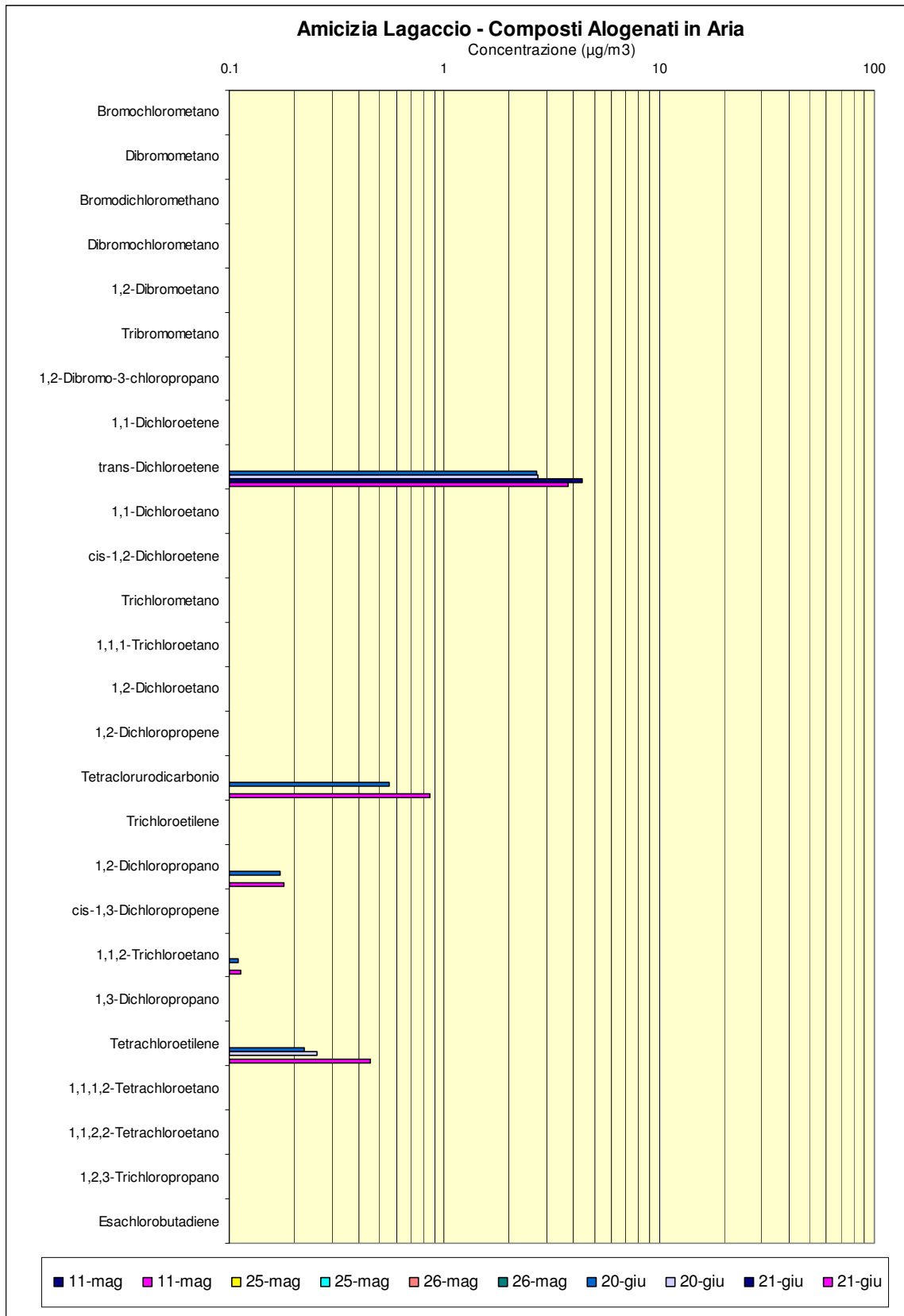


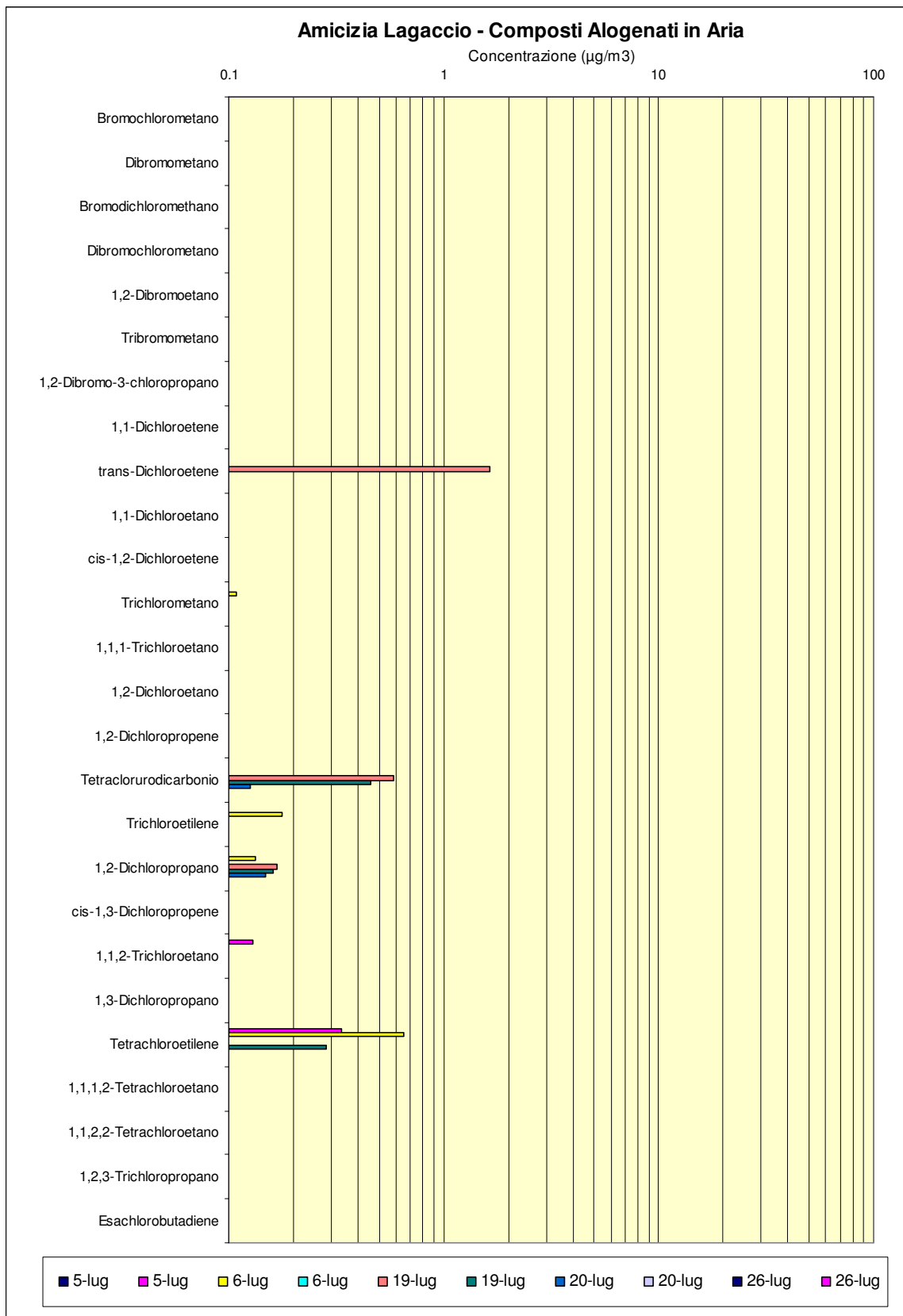












Di tutti i composti alogenati ricercati, quelli che sono risultati presenti nella maggior parte dei campioni sono riportati nella tabella che segue, con indicazione del loro valore medio:

	Via Molteni		Porto Antico		Rocca dei Corvi		Quarto		Lagaccio	
	Media	Dev Std	Media	Dev Std	Media	Dev Std	Media	Dev Std	Media	Dev Std
<b>Tetracloruro di carbonio</b> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	<b>2,8</b>	10,0	<b>0,31</b>	0,09	<b>0,49</b>	0,30	<b>0,48</b>	0,25	<b>0,51</b>	0,26
<b>1,2-Dicloropropano</b> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	<b>2,4</b>	7,9	n.c.	n.c.	<b>0,29</b>	0,26	<b>0,19</b>	0,11	<b>0,16</b>	0,02
<b>1,1,2-Tricloroetano</b> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	<b>2,8</b>	8,8	<b>0,19</b>	0,03	<b>0,30</b>	0,12	<b>0,16</b>	0,02	<b>0,11</b>	0,01
<b>Tetracloroetilene</b> [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]	<b>28,1</b>	28,6	<b>0,21</b>	0,07	<b>0,46</b>	0,29	<b>0,36</b>	0,27	<b>0,33</b>	0,18

In sintesi, il tetracloroetilene è stato il composto più volte rilevato: circa nel 82% dei campioni; il tetracloruro di carbonio è risultato presente in oltre il 60% dei campioni mentre 1,2-dicloropropano e 1,1,2-tricloroetano in poco più del 40% di tutti i campioni.

Le concentrazioni maggiori di composti clorurati sono state sempre rilevate nella postazione di Via Molteni, la più trafficata, mentre nelle altre postazioni, escludendo Porto Antico per il numero ridotto di campioni disponibili che impediscono di avere una statistica sufficiente, si può affermare che la loro concentrazione è pressoché uniforme, con concentrazioni che si collocano tra 0,1 e 0,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Questi valori sono paragonabili a quelli di altre situazioni urbane; ad esempio, relativamente al solo tetracloroetilene, in città americane (<sup>9</sup>) si riscontrano concentrazioni in aria comprese tra 0,23 – 9,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , in città canadesi (<sup>10</sup>) concentrazioni medie di 0,2 – 5,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Le concentrazioni medie in Olanda(<sup>11</sup>) variano da 0,7 a 1,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

In Via Molteni l'elevata concentrazione di clorurati volatili dovrebbe essere prevalentemente imputabile al traffico e al fatto che vi è uno scarso ricambio di aria nel sito.

#### 6.2.4 Alcani e alcheni

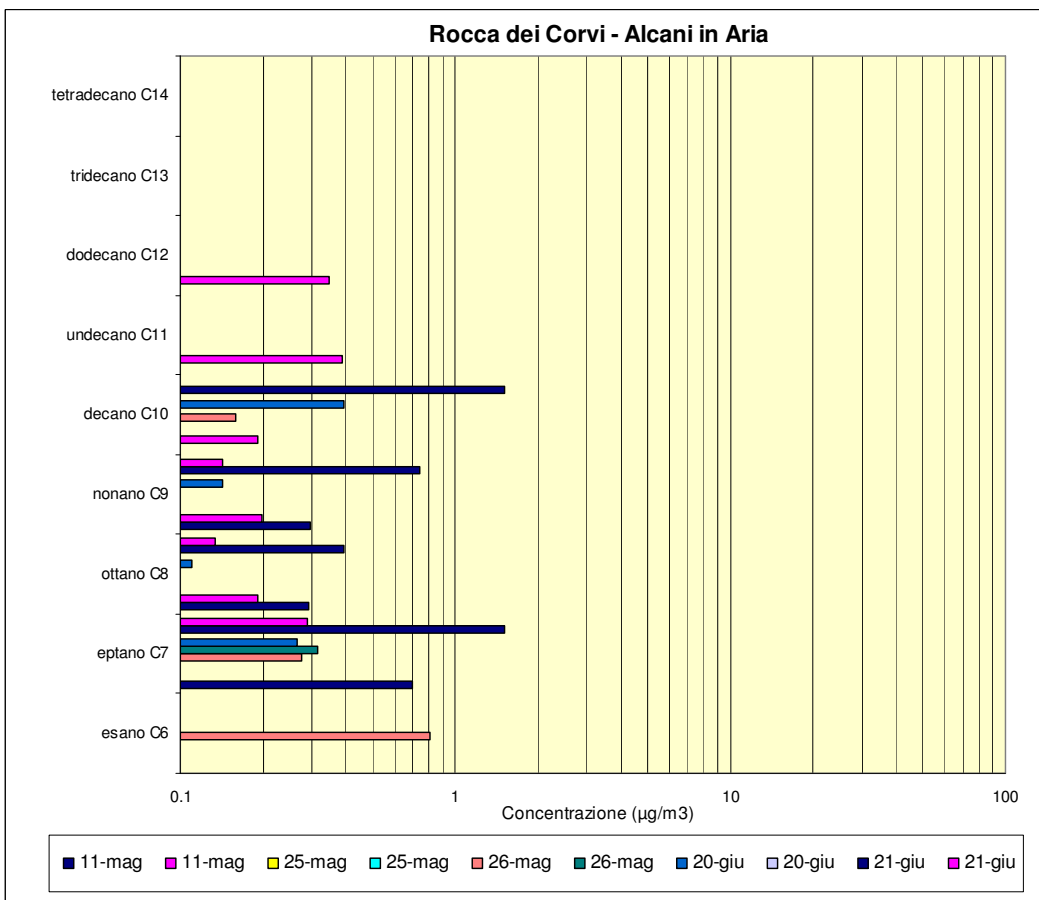
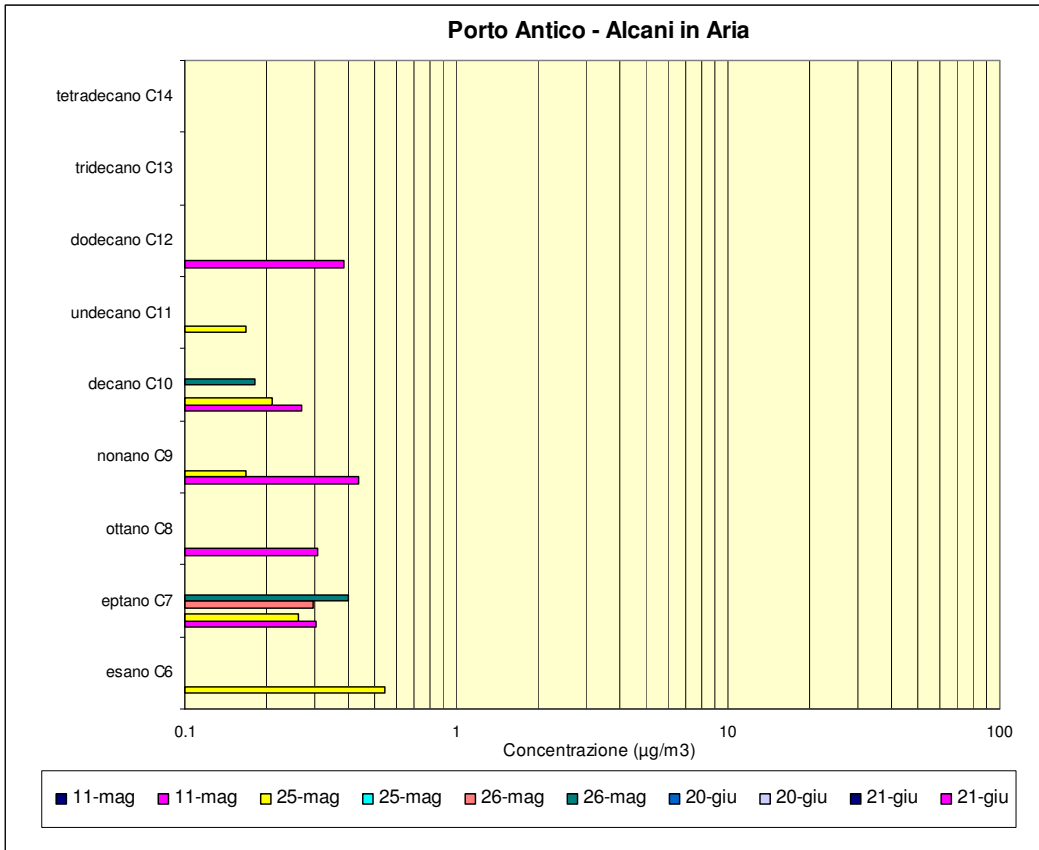
Questa classe di composti è stata utilizzata in maniera primaria per la predisposizione dei profili misurati in input al modello di recettore. Gli andamenti rilevati sono mostrati nelle figure che seguono:

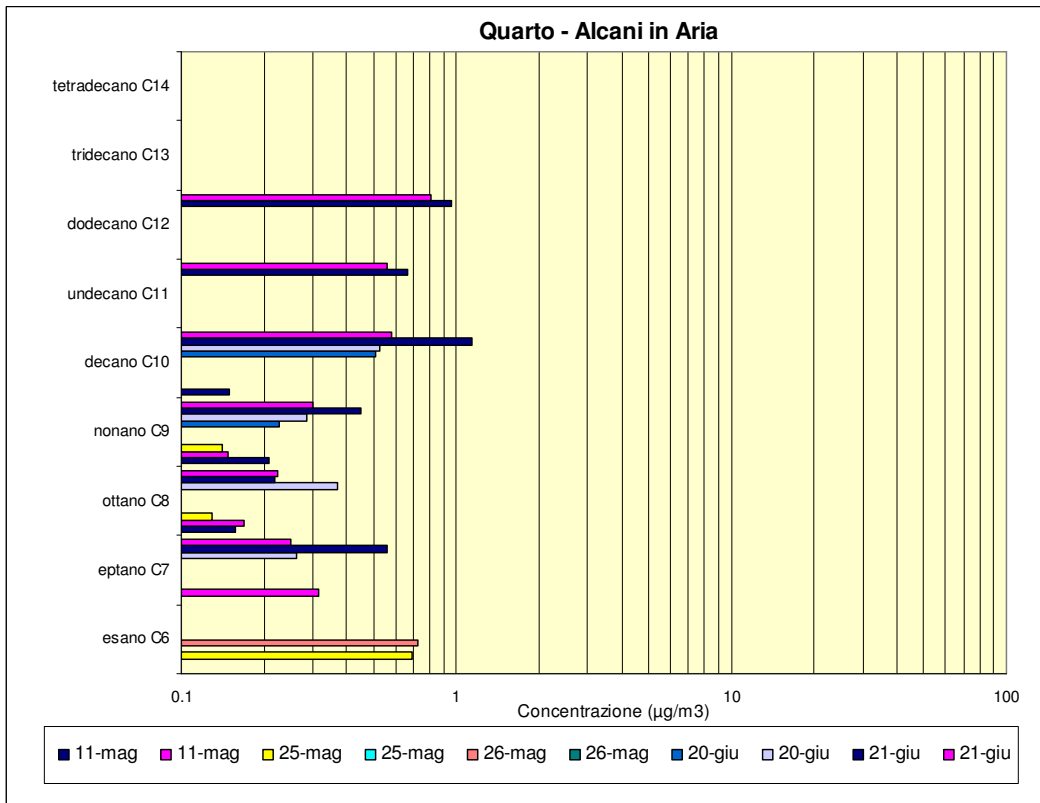
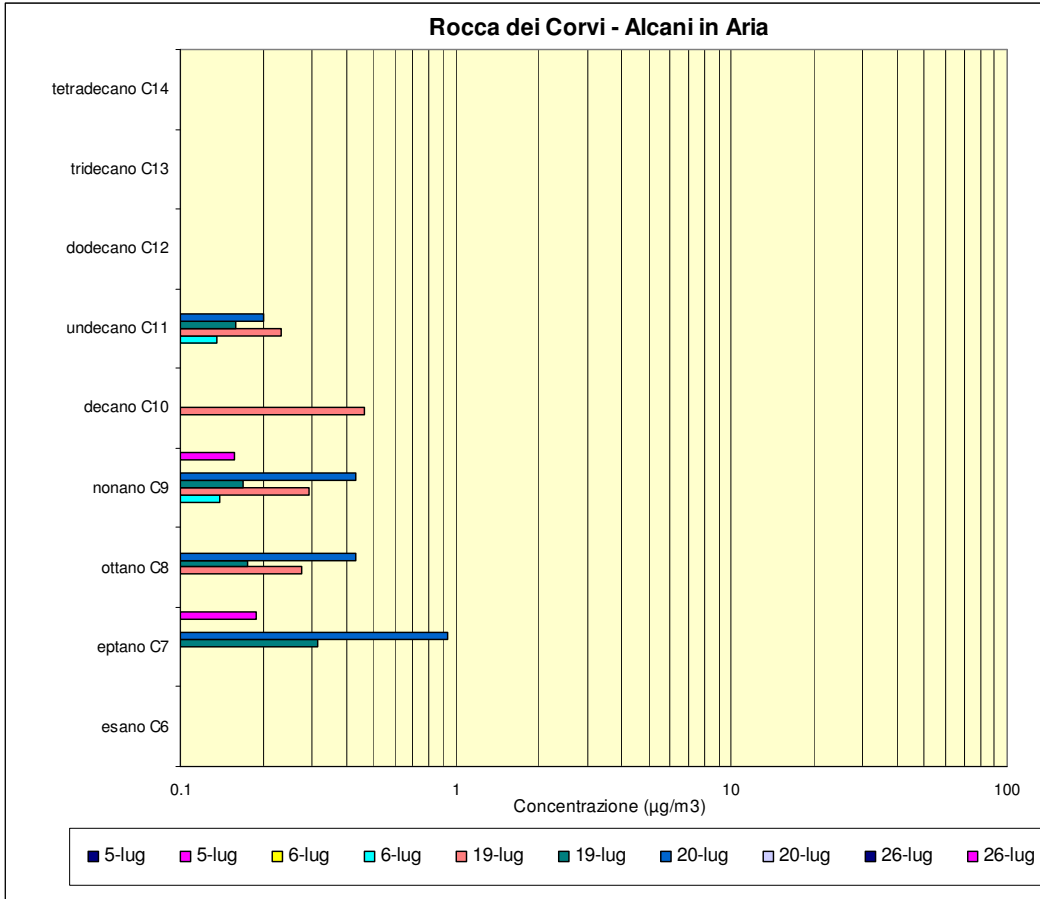
<sup>9</sup> Toxicological profile for tetrachloroethylene. Atlanta, GA, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1993 (Public Health Service Report, No. TP-92/18).

<sup>10</sup> Tetrachloroethylene. Priority substances assessment report for the Canadian Environmental Protection Act. Ottawa, Environment Canada and Health Canada, 1993.

<sup>11</sup> Besemer, A.A. et al. *Criteriadocument over Tetrachlooretheen*. [Tetrachloroethylene criteria document]. The Hague, Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, 1984 (Publikatierreeks Lucht, No. 32).

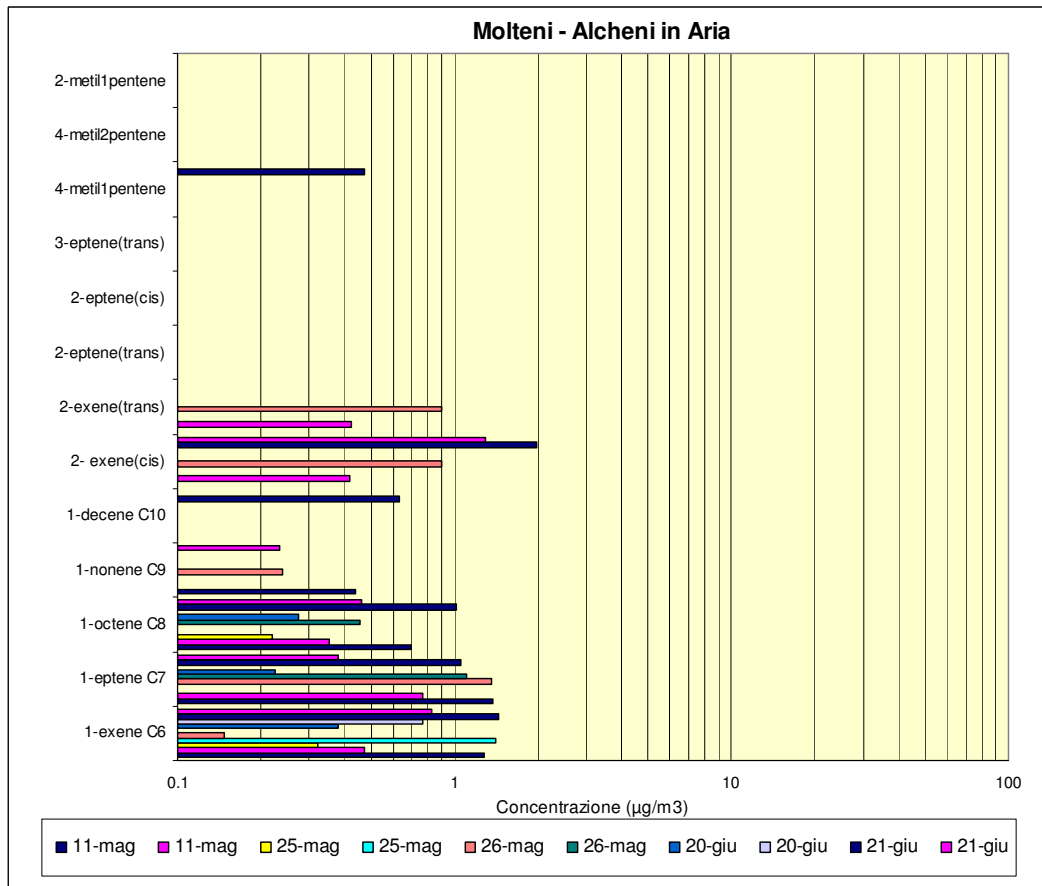
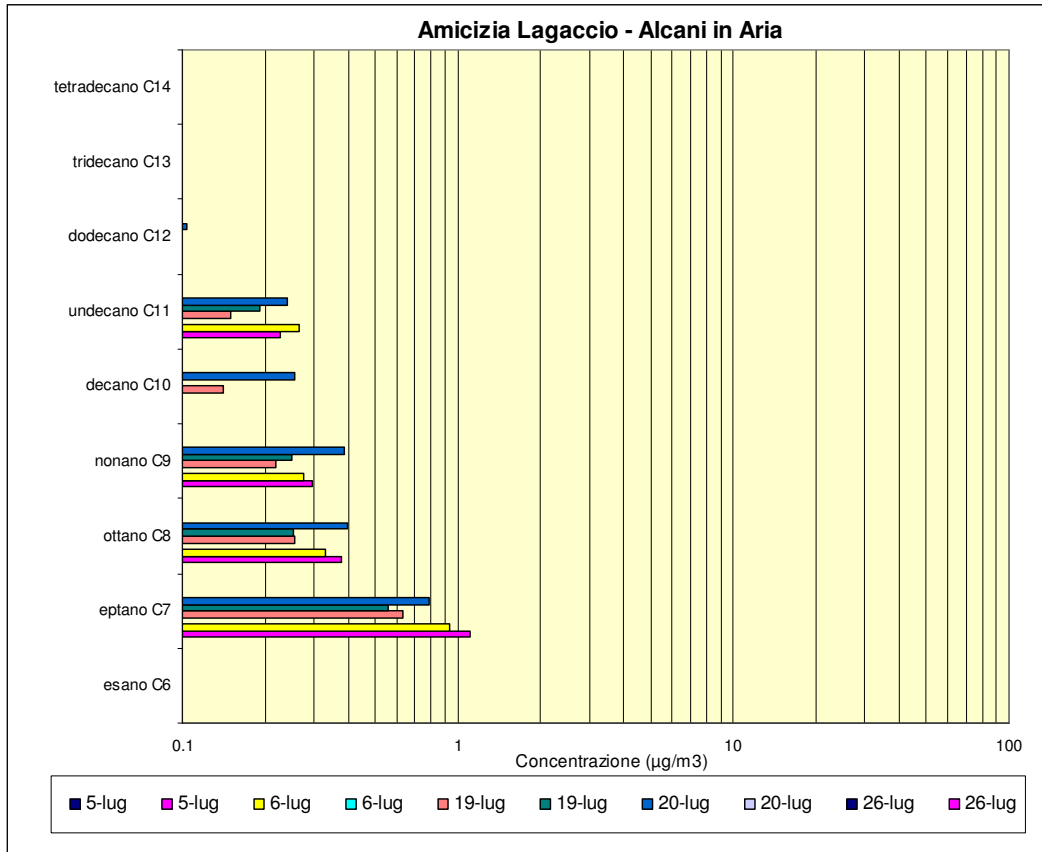






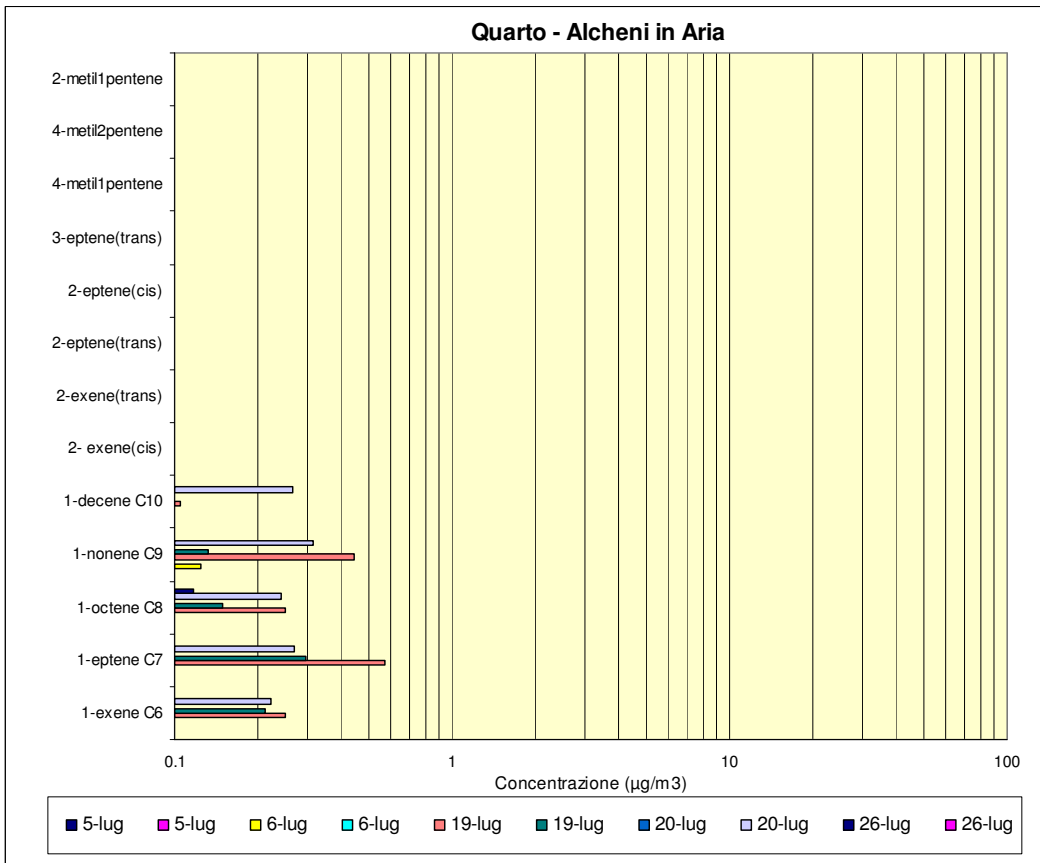
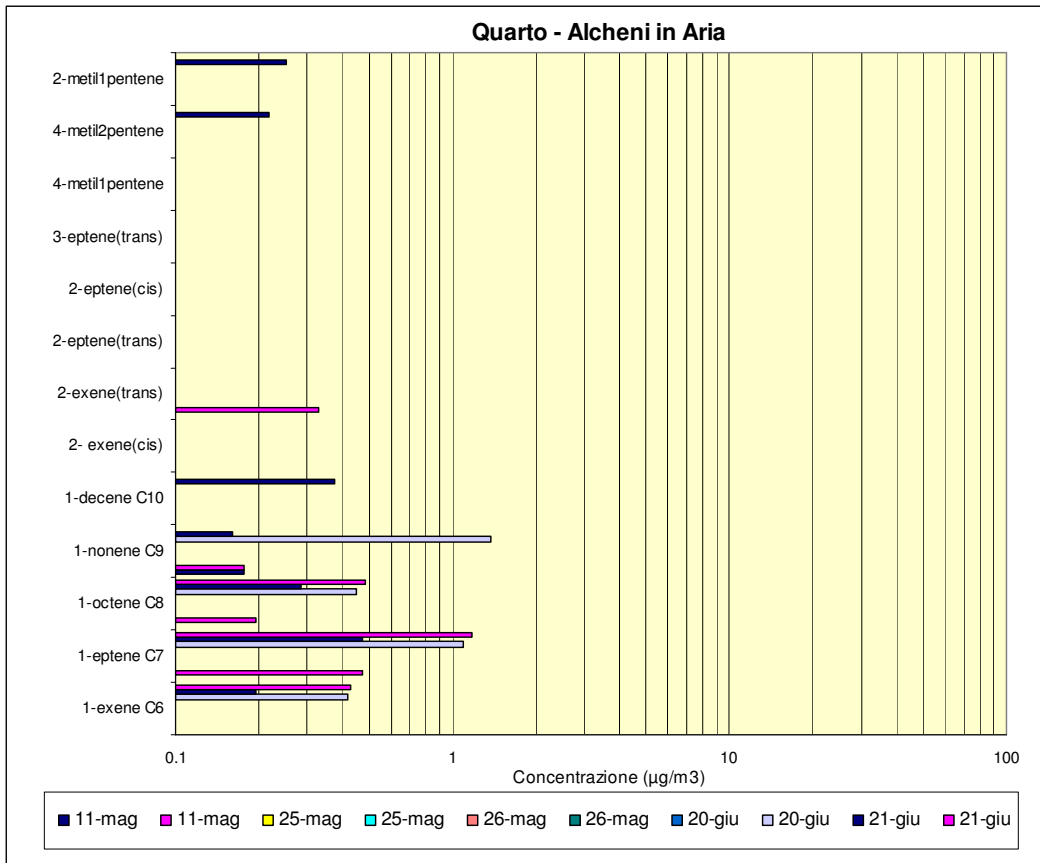


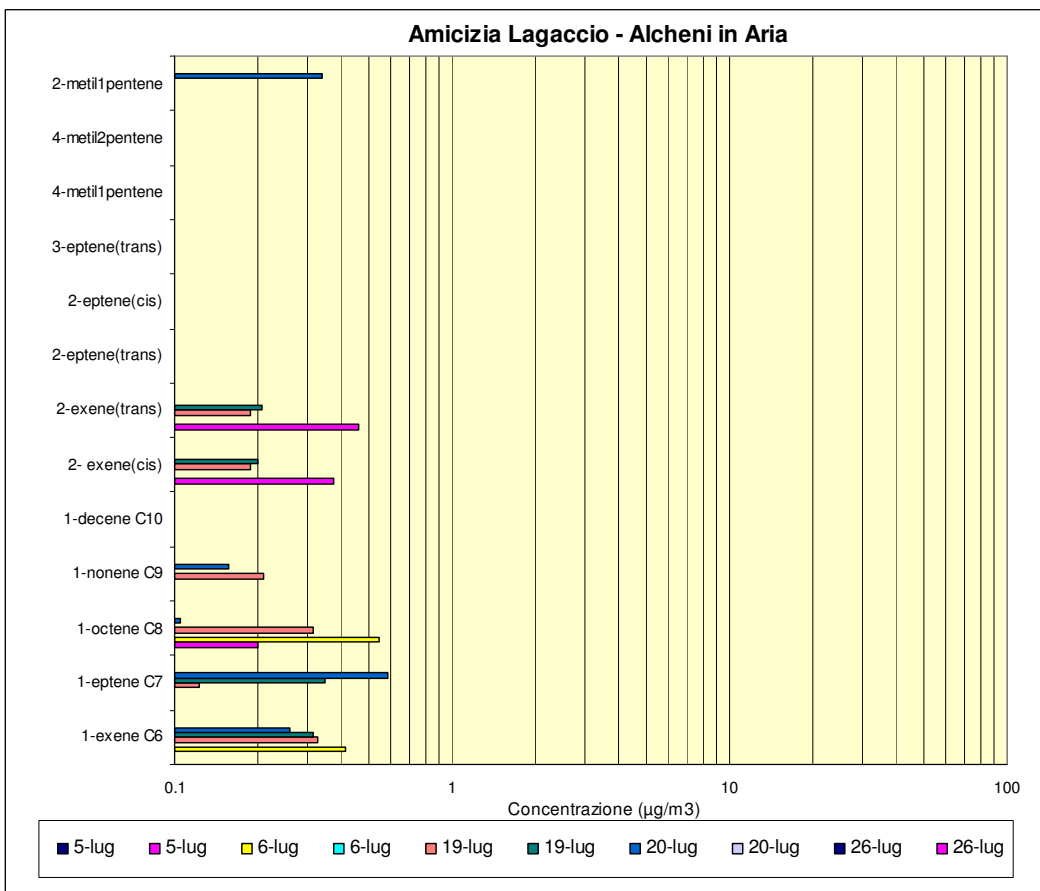
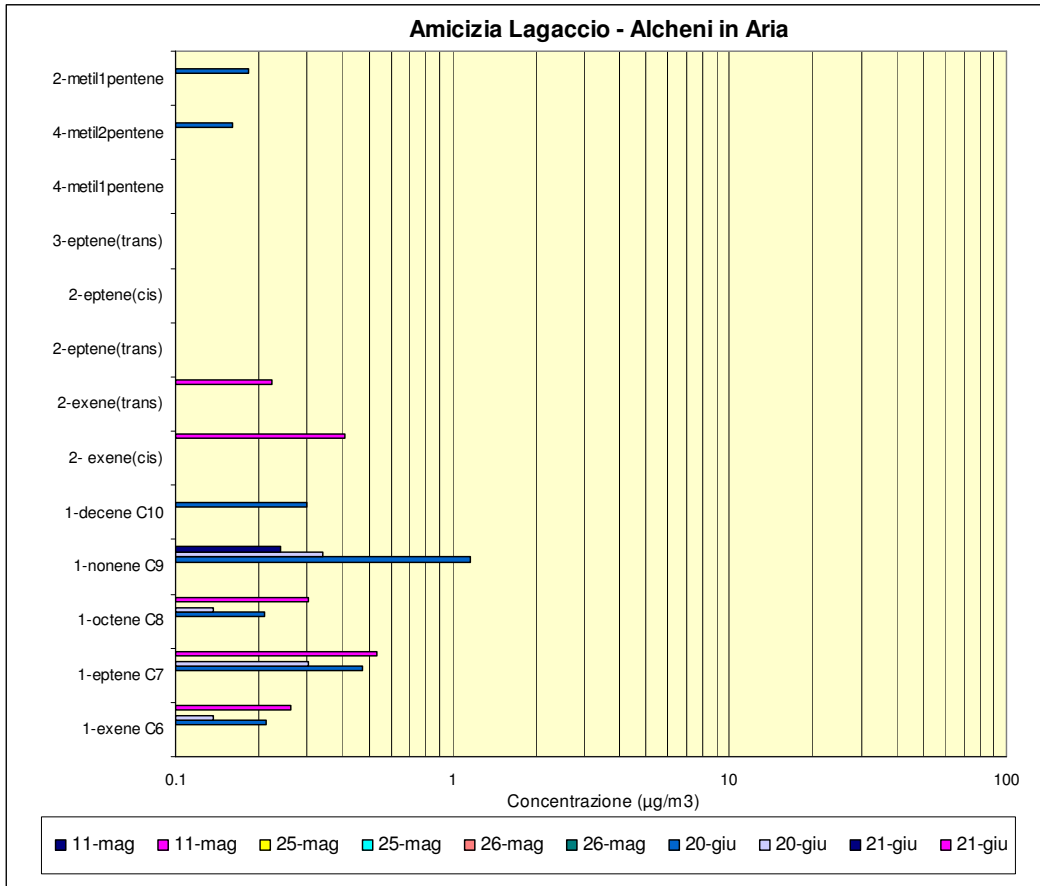












### 6.2.5 Carbonili

Nell'aria di Genova sono stati ricercati una serie di composti carbonilici, comprendenti sia aldeidi sia chetoni: formaldeide, acetaldeide, acroleina, acetone, propionaldeide, crotonaldeide, butirraldeide, benzaldeide, isovaleraldeide, valeraldeide, o-tolualdeide, m+p-tolualdeide, esaldeide, e 2,5-dimetilbenzaldeide. Di questi, solo formaldeide e acetaldeide sono state riscontrate in tutti i campioni prelevati e i valori medi ottenuti sono mostrati nella tabella sottostante:

		Formaldeide		Acetaldeide	
		Media	Dev St	Media	Dev St
<b>Via Molteni</b>	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	<b>8,5</b>	2,9	<b>7,9</b>	5,0
<b>Porto Antico</b>	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	<b>3,5</b>	1,6	<b>3,6</b>	2,3
<b>Rocca dei Corvi</b>	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	<b>8,2</b>	5,0	<b>7,9</b>	4,8
<b>Quarto</b>	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	<b>7,3</b>	3,8	<b>8,7</b>	5,4
<b>Lagaccio</b>	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	<b>9,0</b>	3,0	<b>12,4</b>	7,8

Al riguardo, si può osservare che:

- formaldeide ed acetaldeide hanno mediamente concentrazioni confrontabili e quasi equivalenti, con ampia variabilità;
- le concentrazioni più basse di carbonili si sono riscontrate nella postazione di Porto Antico mentre nelle altre postazioni i valori medi sostanzialmente si equivalgono;
- escludendo la postazione di Porto Antico, per la quale si ha un numero limitato di dati, i valori delle altre postazioni indicano un sostanziale inquinamento diffuso di carbonili, per altro confrontabili con i valori riscontrati nell'area metropolitana di Roma da Possanzini et al.<sup>(12)</sup>. Tali autori hanno, infatti, riscontrato i valori minimi e massimi riportati nella tabella sottostante, in parentesi sono indicati i valori medi:

	Giugno-Luglio 1994	Gennaio-Marzo 1995
Formaldeide	11-34 ( <b>21</b> )	6-31 ( <b>14</b> )
Acetaldeide	10-22 ( <b>17</b> )	5-12 ( <b>8</b> )

Come appare evidente, i valori riscontrati a Genova nel periodo maggio-luglio sono ben confrontabili con quelli misurati nello stesso periodo a Roma.

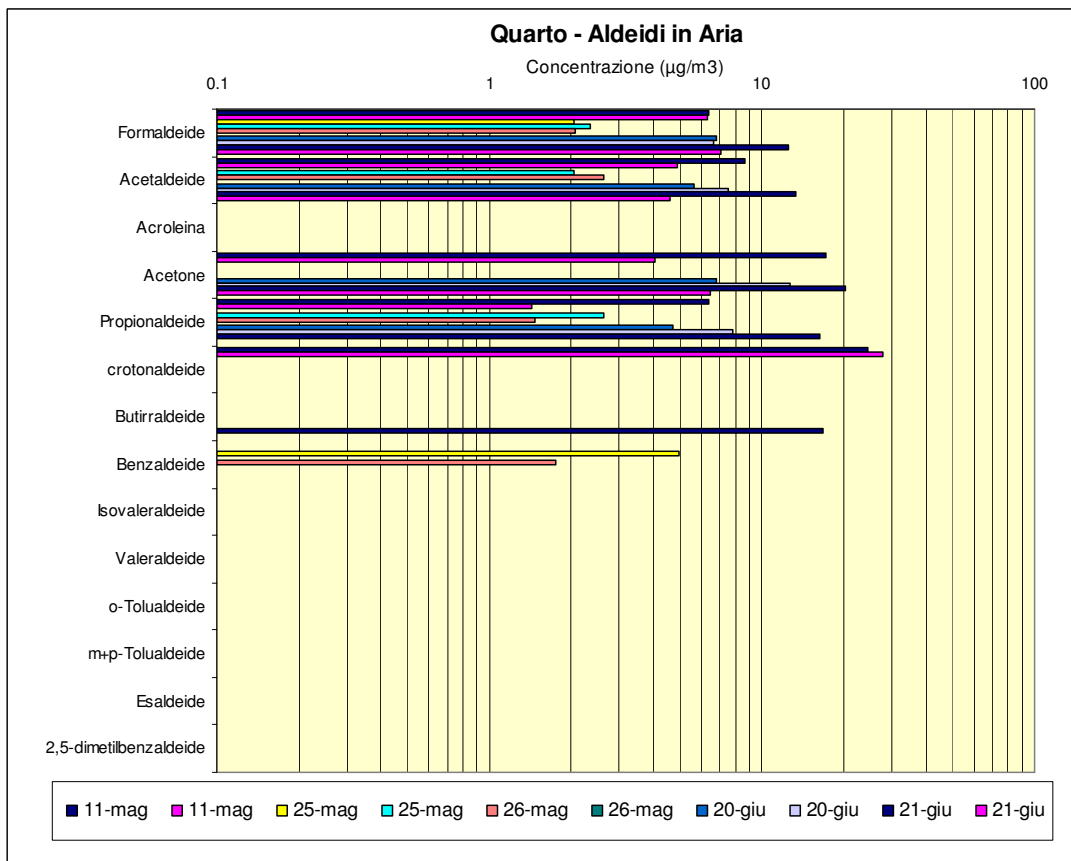
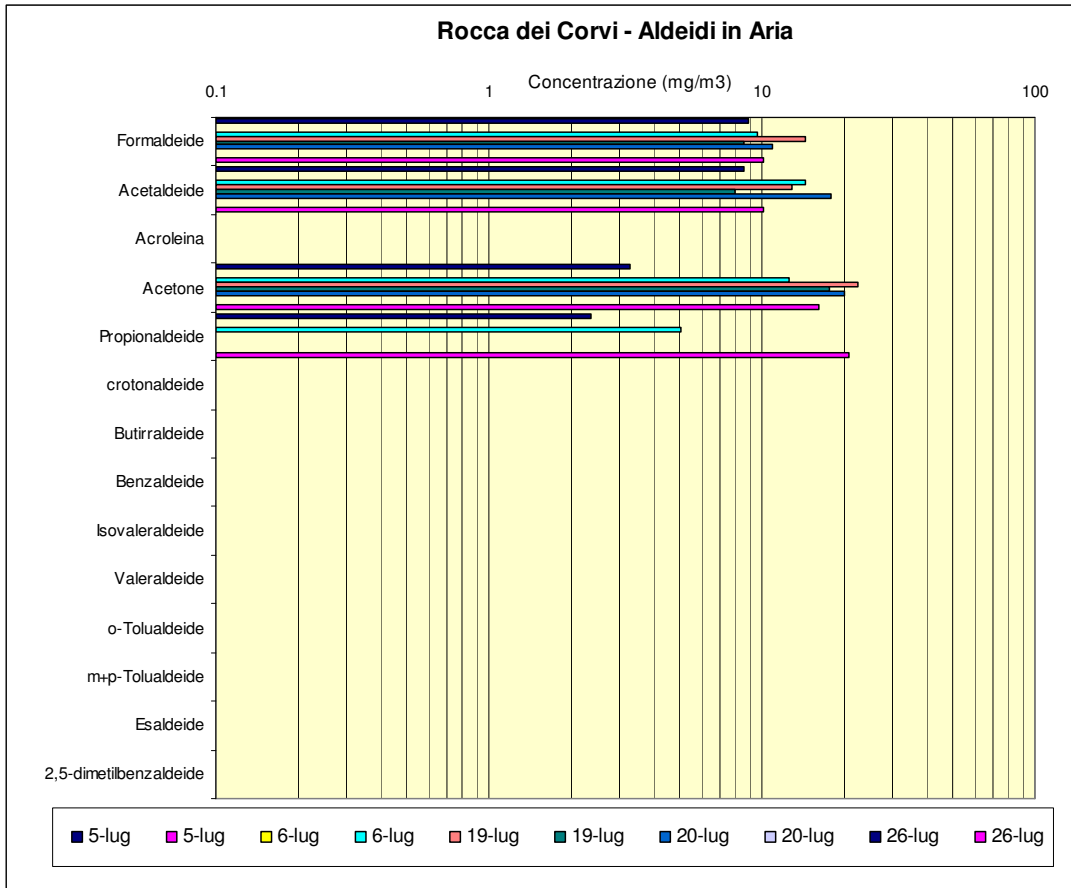
Nelle figure seguenti, sono mostrati gli andamenti di dettaglio dei carbonili nelle giornate di misura per le varie postazioni:

<sup>12</sup> Possanzini M. et al, 1996, Atmos. Environ. 30, 3757-3764



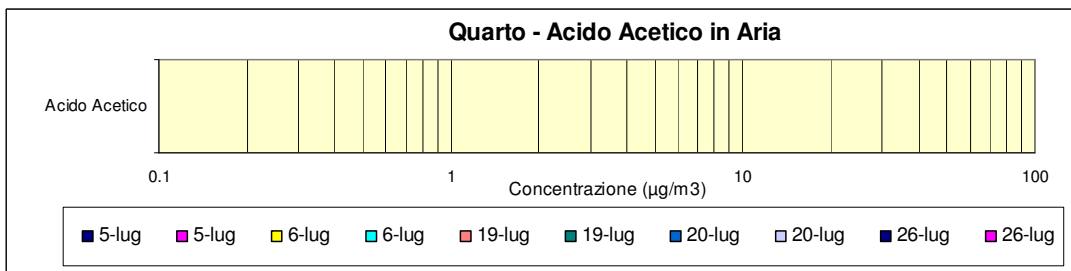
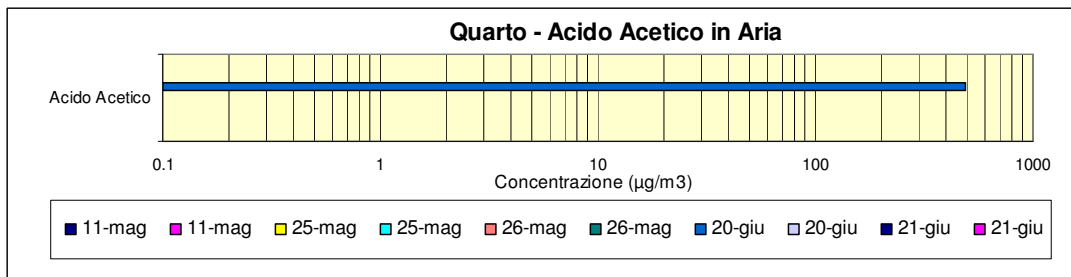
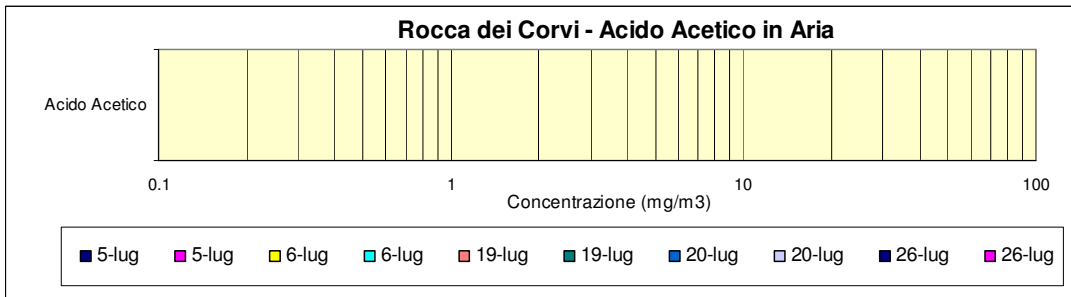
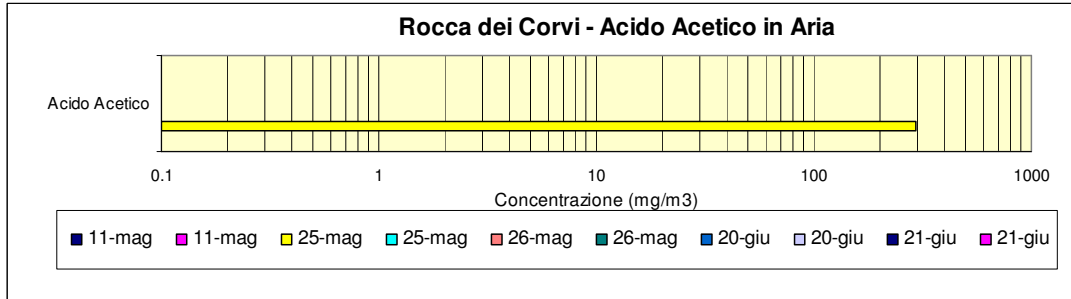
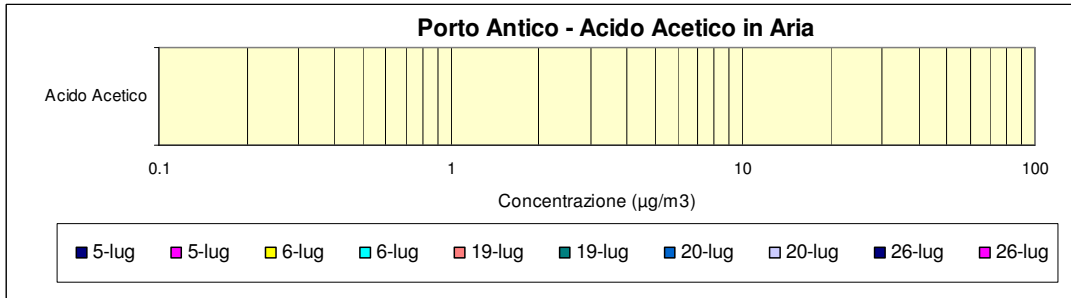
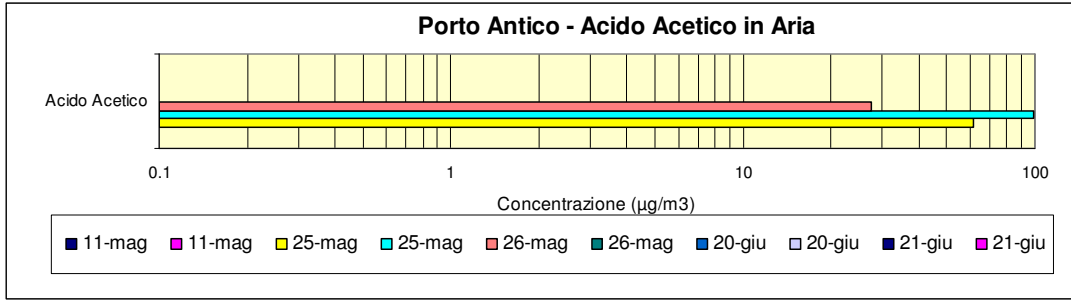


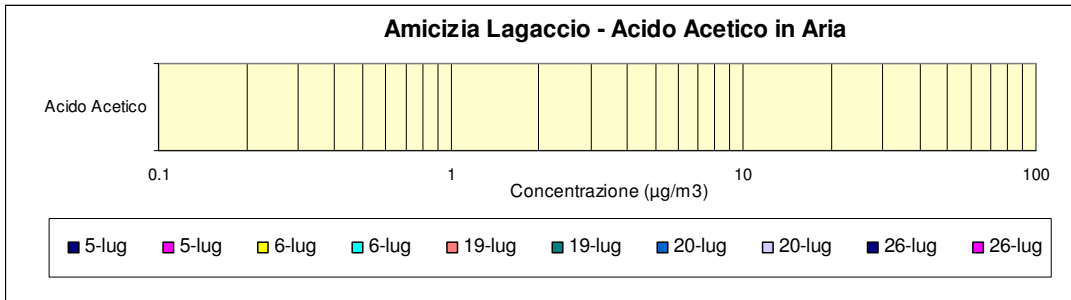
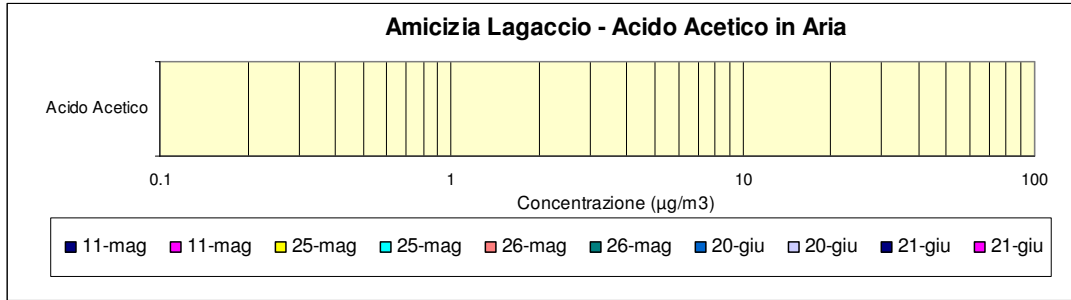






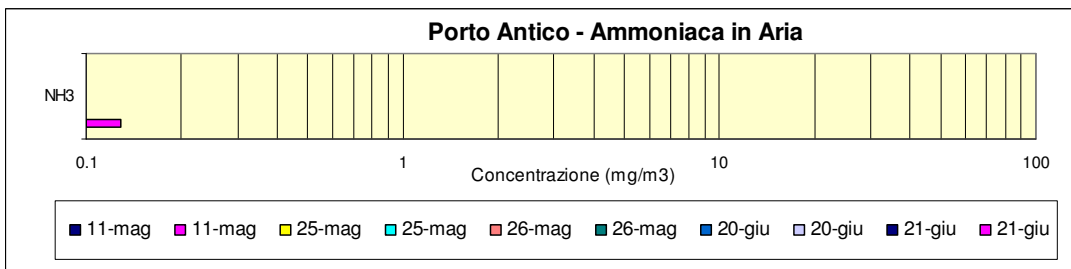
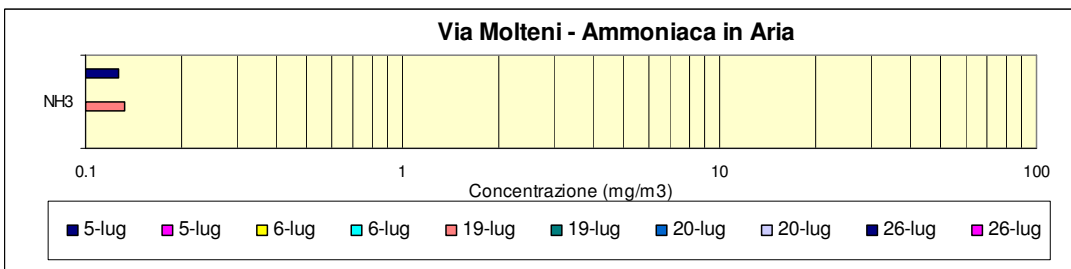
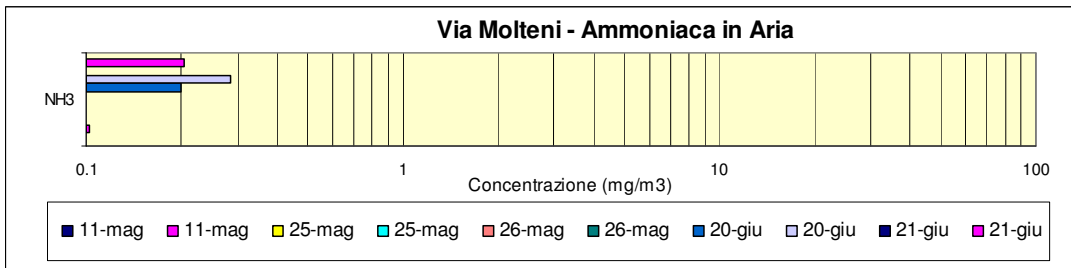


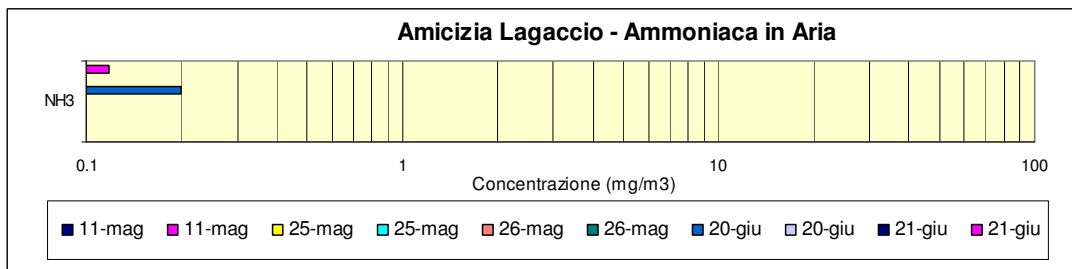
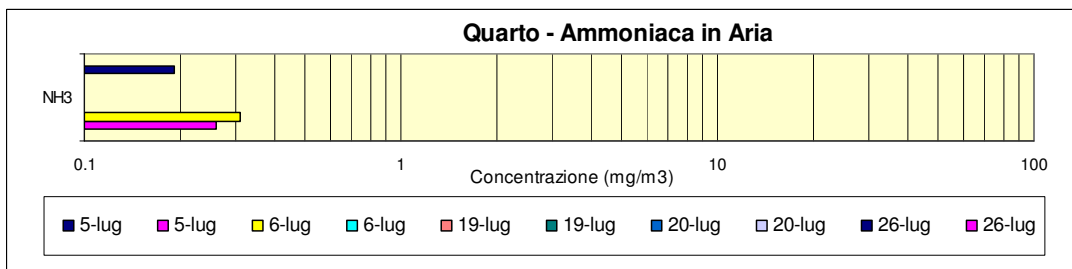
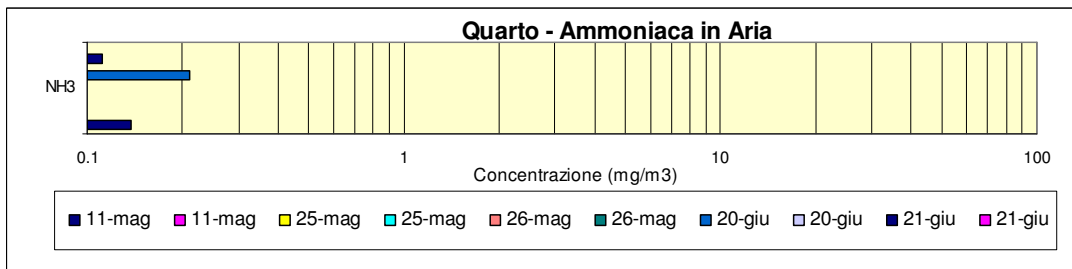
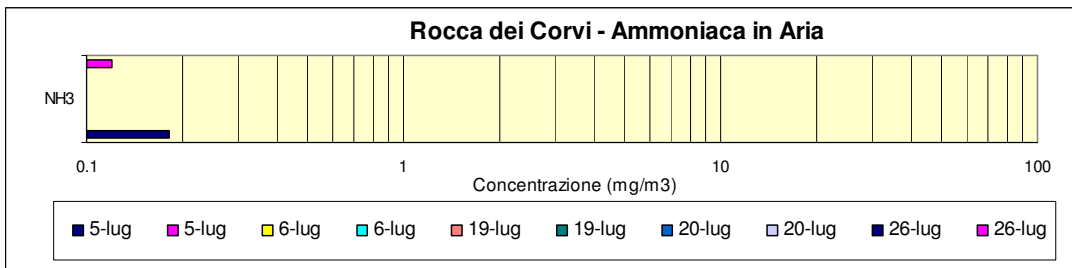
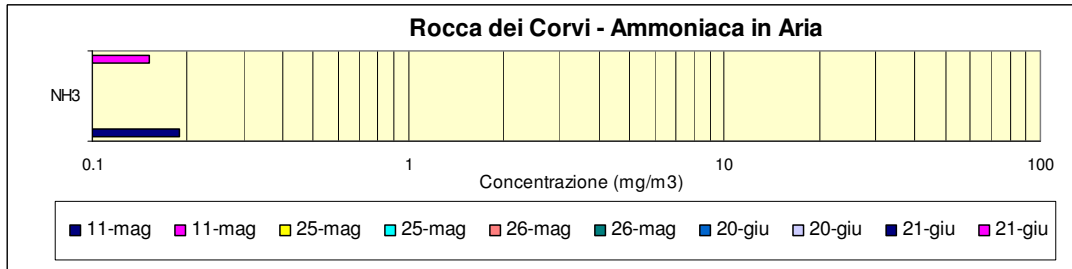
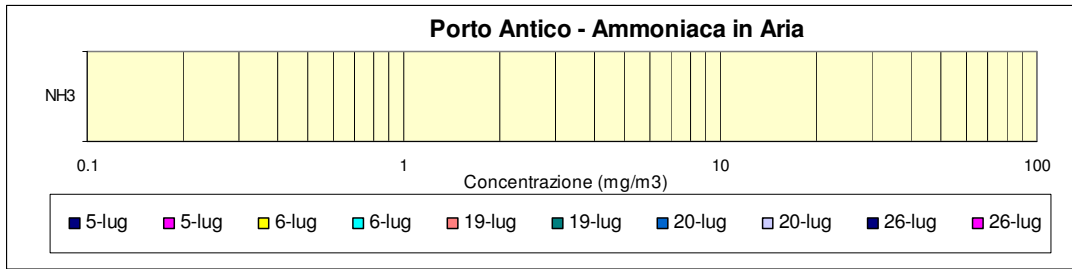


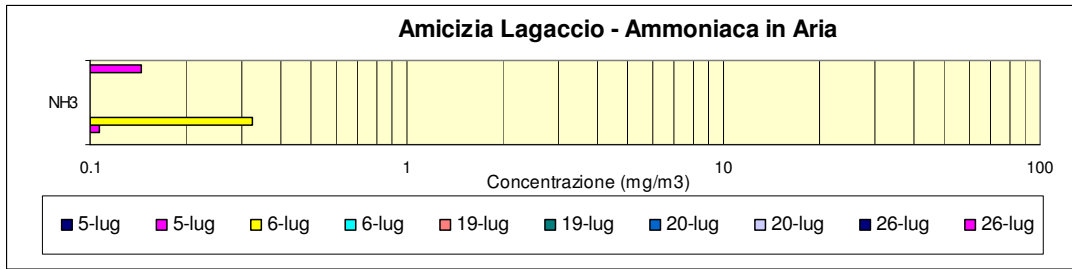


**6.2.7 Ammoniaca**

Questo composto è stato utilizzato in maniera principale per l'input della modellazione fotochimica nelle valutazioni del particolato secondario. Gli andamenti rilevati sono mostrati nelle figure che seguono.







## 7 ELABORAZIONI SPECIFICHE

### 7.1 Correlazioni tra i parametri misurati

Allo scopo di valutare se fosse possibile orientare il successivo lavoro di apporzionamento delle sorgenti, sono state effettuate alcune elaborazioni preliminari volte ad individuare l'esistenza di qualche correlazione, pur grossolana, tra i parametri misurati nel particolato.

Nella tabella successiva è mostrato, ad esempio, il risultato dell'analisi di correlazione tra V e Ni per tutte le postazioni e tipo di particolato. Ni e V, in assenza di emissioni industriali specifiche, sono considerati efficaci traccianti della combustione di oli pesanti.

I valori riportati nella tabella indicano la covarianza dei due insiemi di dati, divisa per il prodotto delle rispettive deviazioni standard.

Postazione	Tipo particolato	V vs Ni
Lagaccio	PM10	<b>0.962</b>
Lagaccio	PM2.5	<b>0.807</b>
Porto Antico	PM10	0.431
Porto Antico	PM2.5	0.424
Quarto	PM10	0.598
Quarto	PM2.5	0.460
Rocca dei Corvi	PM10	0.641
Rocca dei Corvi	PM2.5	0.683
Via Molteni	PM10	0.134
Via Molteni	PM2.5	0.473

In pratica, si osserva una netta correlazione tra V e Ni solo per i valori di PM10 e PM 2.5 di Lagaccio. Ciò significa che esiste una sorgente di combustione di oli che influenza questa postazione indipendentemente dal periodo di campionamento e dal tipo di tempo. In questo caso è possibile anche calcolare un valore medio del rapporto V/Ni ( $N$  indica il numero di campioni totali,  $n$  il numero di campioni considerato):

Postazione	Tipo particolato	$N$	$n$	V/Ni
Lagaccio	PM10	7	7	<b>3.6±1.7</b>
Lagaccio	PM2.5	7	6	<b>3.0±1.1</b>

Nelle altre postazioni la correlazione tra V e Ni è scarsa, a parte per Rocca dei Corvi dove si ha un indice di correlazione di 0.6 – 0.7, che potrebbe indicare un modesto grado di correlazione tra questi due parametri.

Nella fase preliminare, non sono state identificate altre significative correlazioni tra i metalli misurati.

Sono possibili invece alcune osservazioni qualitative a partire dai dati aggregati secondo il tipo di particolato per le diverse postazioni illustrate nel seguito. Si deve comunque tenere conto che si considera un gruppo abbastanza limitato di campioni e che con un numero più elevato è possibile che alcuni andamenti emergano meglio o cambino del tutto. Nelle tabelle riassuntive seguenti sono messe per l'appunto a confronto le concentrazioni di metalli delle postazioni di Genova, avendo cercato di aggregare quelli che hanno possibili sorgenti comuni e che quindi possono fungere da traccianti.



PM10	Lagaccio		Porto Antico		Quarto PM 10		Rocca dei Corvi		Via Molteni	
	Media	% >LdR	Media	% >LdR	Media	% >LdR	Media	% >LdR	Media	% >LdR
Ni	0,010	100	0,010	80	0,0104	43	0,0046	50	0,0343	100
V	0,033	100	0,03	100	(<0.0002)	14	0,01	100	0,008	83
Cu	0,008	100	0,013	60	0,016	57	0,018	100	0,051	100
Pb	0,005	71	(<0.0002)	20	(<0.0002)	0	0,016	90	0,017	67
Zn	(<0.0002)	14	(<0.0002)	20	(<0.0002)	0	0,14	70	0,12	67
Al	0,72	86	(<0.02)	20	(<0.02)	29	0,60	80	(<0.02)	33
Ti	(<0.0002)	29	0,14	60	(<0.0002)	0	(<0.0002)	20	(<0.0002)	0
Ca	1,84	100	4,6	60	(<0.02)	14	1,0	70	(<0.02)	17
Fe	0,53	100	0,55	80	0,60	100	0,60	100	1,70	100
As	(<0.002)	0	(<0.002)	0	(<0.002)	0	(<0.002)	0	(<0.002)	0
Se	(<0.002)	0	(<0.002)	0	(<0.002)	0	(<0.002)	0	(<0.002)	0
Na	1,2	43	(<0.2)	20	2,2	43	(<0.2)	40	(<0.2)	0
Br	0,11	43	(<0.002)	0	(<0.002)	14	(<0.002)	20	(<0.002)	0
Sr	0,003	100	0,007	80	(<0.0002)	29	(<0.0002)	40	0,003	50
Co	0,0005	86	(<0.0002)	40	(<0.0002)	0	0,0007	70	0,0006	50
Cr	0,016	57	0,008	60	0,021	57	0,060	70	0,077	100
K	0,3	100	(<0.02)	40	(<0.02)	29	0,35	90	(<0.02)	33
Mg	0,4	86	(<0.02)	40	(<0.02)	29	0,31	80	(<0.02)	33
Mn	0,014	100	0,008	100	0,006	43	0,017	100	0,026	100
Mo	(<0.0002)	0	(<0.0002)	20	(<0.0002)	29	0,005	50	0,007	100
Sb	0,002	71	(<0.0002)	40	(<0.0002)	14	(<0.0002)	20	0,0043	50
Sn	(<0.002)	14	(<0.002)	20	(<0.002)	0	0,006	80	0,007	83

PM2.5	Lagaccio		Porto Antico		Quarto		Rocca dei Corvi		Via Molteni	
	Media	% >LdR	Media	% >LdR	Media	% >LdR	Media	% >LdR	Media	% >LdR
Ni	0,009	86	0,008	80	(<0.0002)	10	(<0.0002)	33	0,002	70
V	0,028	100	0,022	100	0,008	90	0,008	89	0,007	90
Cu	0,007	71	0,014	60	(<0.0002)	30	0,016	56	0,020	100
Pb	0,021	43	0,005	60	(<0.0002)	40	0,026	67	0,020	100
Zn	(<0.0002)	14	0,114	60	(<0.0002)	30	(<0.0002)	33	0,206	60
Al	0,41	71	(<0.02)	40	(<0.02)	40	0,30	44	0,44	60
Ti	(<0.0002)	14	(<0.0002)	0	(<0.0002)	20	(<0.0002)	22	(<0.0002)	10
Ca	0,94	86	(<0.02)	40	(<0.02)	40	(<0.02)	33	(<0.02)	40
Fe	(<0.02)	29	0,09	100	(<0.02)	20	0,12	44	0,21	60
As	(<0.002)	0	(<0.002)	0	(<0.002)	0	(<0.002)	0	(<0.002)	0
Se	(<0.002)	0	(<0.002)	20	(<0.002)	0	(<0.002)	0	(<0.002)	10
Na	2,6	43	(<0.2)	20	(<0.2)	30	(<0.2)	11	(<0.2)	20
Br	(<0.002)	0	(<0.002)	0	(<0.002)	0	(<0.002)	22	(<0.002)	10
Sr	(<0.0002)	29	0,002	80	(<0.0002)	20	(<0.0002)	11	0,004	70
Co	0,0004	57	(<0.0002)	40	(<0.0002)	10	0,0007	56	0,0005	70
Cr	0,024	57	(<0.0002)	40	0,052	80	(<0.0002)	33	0,008	50
K	0,2	86	(<0.02)	40	0,223	90	0,21	56	0,28	50
Mg	0,3	57	(<0.02)	40	0,153	50	0,08	56	(<0.02)	40
Mn	0,021	100	(<0.0002)	40	0,006	80	0,007	89	0,004	100
Mo	(<0.0002)	14	(<0.0002)	20	(<0.0002)	40	(<0.0002)	22	(<0.0002)	20
Sb	0,0014	57	(<0.0002)	0	(<0.0002)	0	(<0.0002)	22	0,002	70
Sn	(<0.002)	14	(<0.002)	0	(<0.002)	0	0,006	78	0,005	60

Ni e V, tipici traccianti della combustione di oli pesanti, sono presenti in quasi tutti i campioni di PM10 e PM2,5 di Lagaccio, via Molteni, Rocca dei Corvi e Porto Antico. Quarto fa eccezione in quanto questi due metalli vengono poco ritrovati nel PM10 ma solo nel PM2,5. Ne consegue che questa postazione è poco influenzata da emissioni dovute alla combustione di oli pesanti mentre lo sono di più le altre e, in particolare, Lagaccio come si è visto sopra. Va fatto notare poi che il V è sempre presente nei campioni di PM10 mentre il Ni a volte non è riscontrabile. Non si può pertanto escludere che vi sia una ulteriore sorgente antropogenica di V.

Cu, Pb e Zn sono considerati normalmente traccianti del traffico veicolare, ed, in effetti, sono presenti a maggiore concentrazione nella postazione di Via Molteni che è quella più trafficata in assoluto. Esiste però un inquinamento diffuso soprattutto di Cu mentre Pb e Zn non sono stati rilevati nel PM10 delle postazioni di Lagaccio, Porto Antico e Quarto.

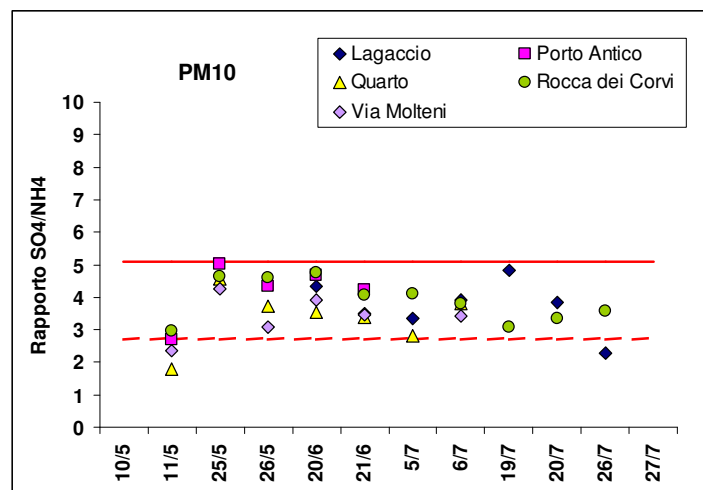
Dei tipici elementi cristallini Al, Ti, Ca e Fe, solo quest'ultimo è stato riscontrato in tutti i campioni PM10. Un'evidente contaminazione da Fe è riscontrata invece nel PM2,5 di Porto Antico e ciò dovrebbe essere associato alle attività portuali. Data la complessa situazione di Genova, con la presenza di anche una significativa industrializzazione, è possibile che il Fe oltre ad essere di origine cristallina sia anche di origine antropogenica.

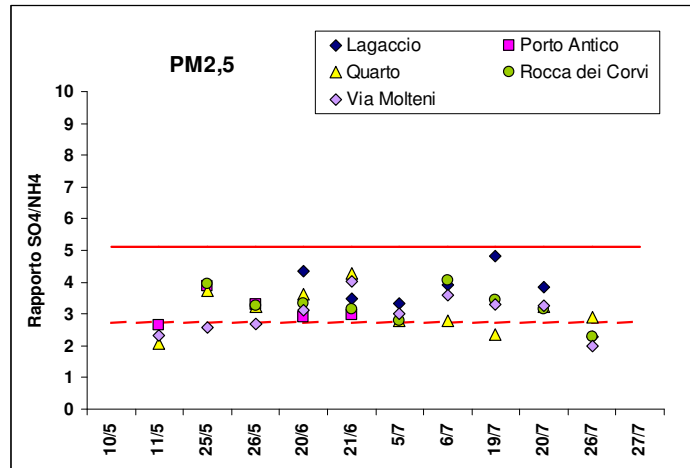
As e Se non sono mai stati riscontrati nel PM10 di nessuna postazione e rarissimamente nel PM2,5. Questi metalli sono considerati tipici traccianti della combustione di carbone e si deve dedurre che le emissioni della centrale a carbone di Genova influiscono poco, almeno per quanto riguarda i metalli, sulla composizione del PM10.

Il Na è spesso utilizzato come tracciante dell'aerosol marino. Come ulteriori traccianti sono ad esso assimilati il Br e, con più cautele, anche lo Sr, sebbene quest'ultimo abbia anche altre sorgenti, prevalentemente antropogeniche. Questi elementi sono saltuariamente rilevati sia nel particolato fine che in quello ultrafine.

E' infine da segnalare l'ubiquità del Mn che è rilevato sia nel PM10 sia nel PM2,5 di tutte le postazioni. Il Mn ha una pluralità di sorgenti e pertanto non è possibile fare assunzioni in merito se non segnalare la possibile presenza di una sorgente specifica di Mn nella zona di Genova.

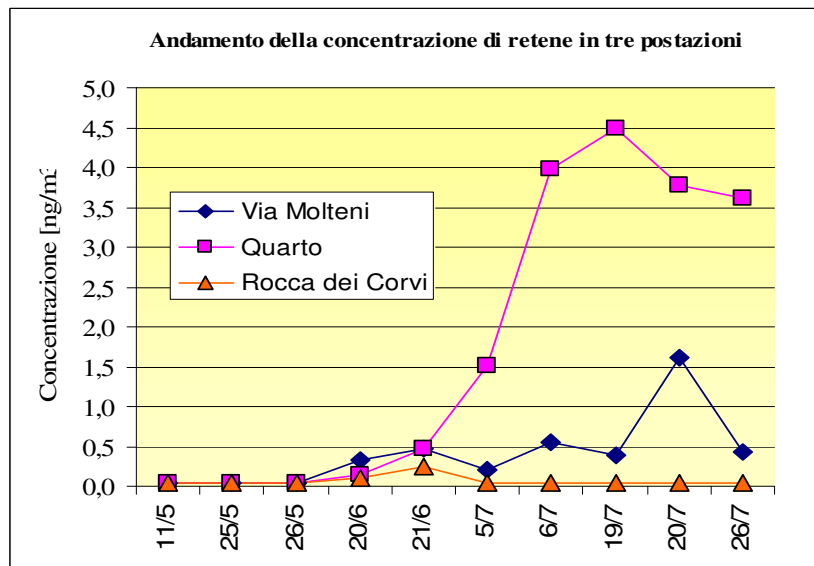
Relativamente alle specie ioniche è possibile fare anche un'interessante osservazione relativamente al rapporto tra solfati e ammonio. Normalmente solfati e ammonio nel particolato sono associati a dare solfato di ammonio  $[(NH_4)_2SO_4]$  o solfato acido di ammonio  $[(NH_4)HSO_4]$ . I rapporti di massa tra solfato e ammonio devono quindi essere 2.7 nel caso del solfato e 5.1 nel caso del solfato acido. Nelle figure sottostanti sono mostrati i valori dei rapporti nei campioni giornalieri di PM10 e PM2.5 delle postazioni di campionamento.



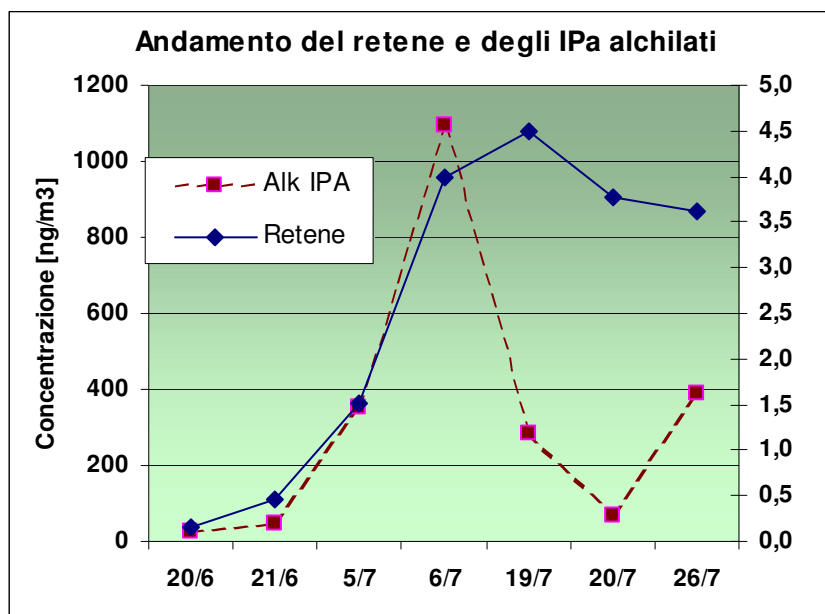


Come si può notare, la maggior parte dei campioni ha un rapporto solfati/ammonio che si colloca entro i valori tipici del solfato acido o del solfato di ammonio, denotando una presenza contemporanea di queste due specie molecolari.

Infine, un'osservazione relativamente all'andamento del retene in alcune delle postazioni di Genova. Tale IPA è considerato da lungo tempo un tracciante specifico della combustione di legni resinosi specie di conifere. Come si può osservare nella figura che segue, a partire dal 21/06, la sua concentrazione è rapidamente cresciuta nella postazione di Quarto mentre è rimasta a livelli di fondo a Rocca dei Corvi. In via Molteni, si è avuto qualche accenno di aumento della concentrazione ma non ai livelli raggiunti a Quarto. Si deve quindi dedurre che in prossimità della postazione di Quarto deve essere avvenuta la combustione di biomassa che ha influenzato la composizione del particolato per lungo tempo, poiché elevate quantità di retene sono rimaste in aria fino alla fine di luglio.



L'evento è stato accompagnato anche da una elevata emissione di IPA alchilati, come mostrato nella figura seguente relativamente alla postazione di Quarto.



## 7.2 Analisi della presenza di carbonio elementare ed organico

Il particolato urbano contiene una significativa quantità di materiale carbonioso che può variare dal 20 al 80%<sup>(13,14)</sup>. Tale materiale, definito in letteratura come “*Total Carbon*” (TC), è sostanzialmente composto a due frazioni: carbonio elementare (EC) e carbonio organico (OC). Inoltre, si valuta che il carbonio inorganico, presente essenzialmente come carbonati, non pesi più del 5% sulla massa del carbonio totale. Le determinazioni di EC ed OC si effettuano con analizzatori elementari dedicati molto sofisticati, con un raggio laser per controllare l’eventuale formazione di EC per pirolisi di OC (artefatti di misura); attualmente, però, non vi è ancora un totale accordo nella comunità scientifica sui parametri operativi da utilizzare, specie per quanto riguarda i programmi di temperatura e le atmosfere di combustione. Ne consegue che spesso le misure di OC ed EC effettuate con differenti apparecchiature non sono del tutto confrontabili.

Il carbonio elementare è considerato un inquinante primario, emesso direttamente durante la combustione incompleta di combustibili fossili e biomasse. Il carbonio organico può avere invece una origine primaria e una secondaria. L’origine primaria è dovuta alle emissioni dirette di qualsiasi processo di combustione, da emissioni biogeniche da piante (ad es.: n-alcane da cere delle foglie, spore, pollini, ecc.) o per risollevarimento del materiale organico dei suoli. L’origine secondaria del OC è più complessa ma si può ricondurre a tutti quei processi che coinvolgono la conversione di gas a particellato, condensazioni, adsorbimenti chimico-fisici e reazioni fotochimiche. Dato che le misure sperimentali forniscono un valore di OC espresso in quantità di carbonio, per valutare il contenuto di materiale organico si correggono i valori di OC moltiplicandolo per un fattore che tiene conto della presenza di altri elementi (H, O, ecc.) e del supposto grado di ossidazione del materiale organico. In ambiente urbano, si utilizza frequentemente un fattore di 1,4<sup>(15)</sup>, che è stato utilizzato anche nel presente lavoro. Pertanto, il Carbonio Organico allo stato di Particolato (POM) è stato definito come:

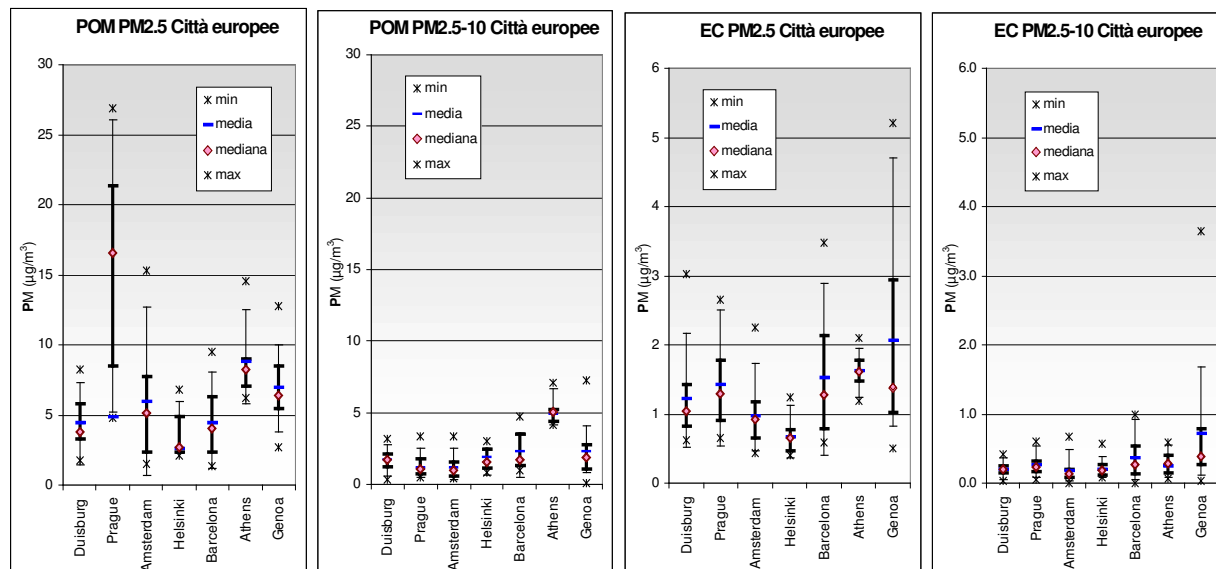
$$\text{POM (Particulate Organic Matter)} = \text{OC (Organic Carbon)} \times 1,4$$

<sup>13</sup> Rogge W.F. et al, 1993, Atmos. Environ., 38, 1309-1330

<sup>14</sup> Nunes T.V., Pio C.A., 1993, Atmos. Environ. 27, 1339-1446

<sup>15</sup> Turpin et al., 2000, Atmos. Environ., 34, 2983-3013

Nelle figure che seguono, sono messi a confronto i valori medi di POM ed EC, espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , della città di Genova con quelli di alcune città europee, segnatamente Duisburg, Praga, Amsterdam, Helsinki, Barcellona ed Atene (<sup>16</sup>). I valori riportati nei grafici sono distinti per le differenti frazioni granulometriche del particolato, ovvero PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>2,5-10</sub>. Quest'ultima frazione è ottenibile sottraendo i valori di POM ed EC nel PM<sub>2,5</sub> dagli equivalenti valori misurati nel PM<sub>10</sub>.

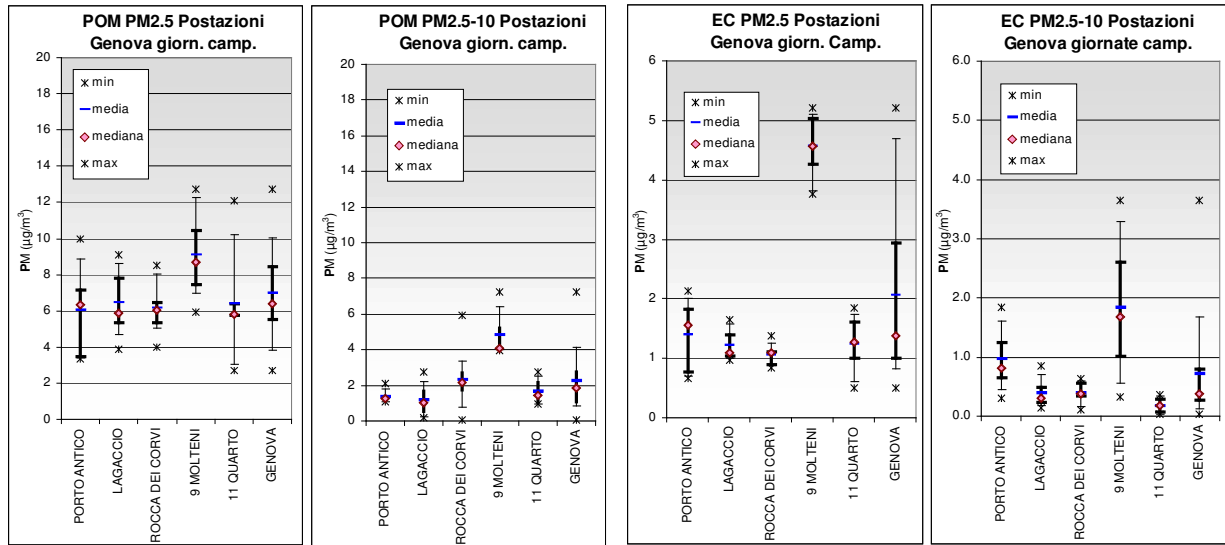


Dal confronto, si può notare che:

- i valori di POM per Genova sono confrontabili con quelli delle altre città europee in entrambe le frazioni granulometriche. In particolare, vi è una buona similitudine tra i dati per Genova e quelli di Amsterdam, Barcellona ed Atene, tutte città portuali con anche elevati volumi di traffico urbano;
- i valori di EC di Genova per il PM 2.5 si collocano tra quelli misurati a Barcellona ed Atene e sono invece lievemente superiori nel PM<sub>2.5-10</sub>.

Si può anche notare come i valori medi di EC del PM<sub>2.5</sub> a Genova abbiano una maggiore dispersione rispetto a quelli delle altre città europee. Ciò è dovuto alla particolarità rappresentata dalla postazione di Via Molteni. Nei grafici sottostanti sono presentati per l'appunto i valori medi di POM ed EC per singole postazioni e per le due frazioni granulometriche. Si può notare come la postazione di Via Molteni presenti sempre in assoluto i maggiori valori di POM ed EC. Ciò è particolarmente evidente per i valori di EC nel PM<sub>2.5</sub> di Via Molteni e si ha quindi una elevata dispersione del dato medio se riferito all'intera città di Genova.

<sup>16</sup> Sillanpaa M. et al., 2005, Atmos. Chem. Phys. 5, 2869-2879



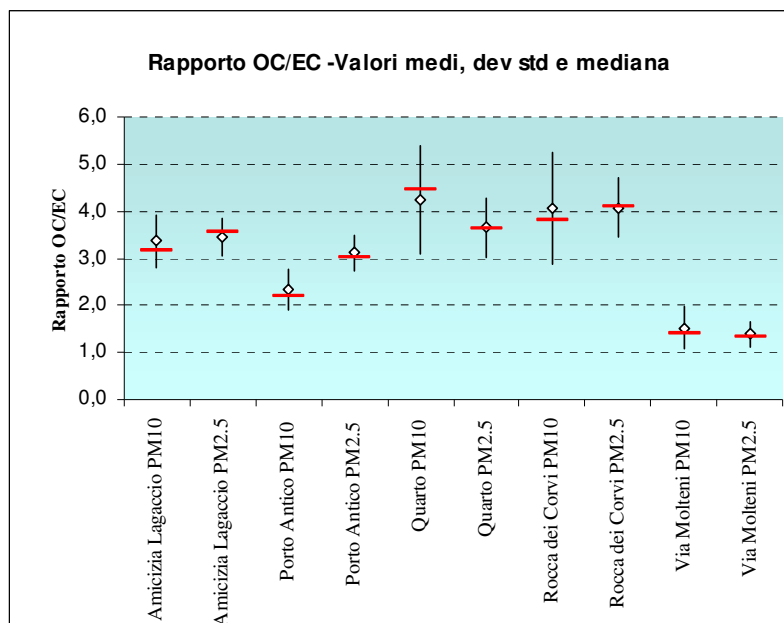
Dalle figure riportate sopra, si può notare molto chiaramente come il particolato PM2.5 di Genova abbia un contenuto di POM ed EC circa da 2 a 5 volte maggiore di quello da PM2.5 a PM10, in accordo con quanto si riscontra in studi analoghi.

**7.2.1 EC/OC come indicatore di sorgenti**

La valutazione del rapporto OC/EC può dare qualche indicazione sul tipo di sorgenti responsabili delle emissioni di carbonio. Nella tabella sottostante sono mostrati i valori medi di OC/EC nelle varie postazioni:

OC/EC	Amicizia Lagaccio	Amicizia Lagaccio	Porto Antico	Porto Antico	Quarto	Quarto	Rocca dei Corvi	Rocca dei Corvi	Via Molteni	Via Molteni
	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5	PM10	PM2.5
Media	3,4	3,5	2,3	3,1	4,2	3,6	4,0	4,1	1,5	1,4
Dev. Std	0,6	0,4	0,4	0,4	1,1	0,6	1,2	0,6	0,5	0,3
Dev. Std%	16	12	19	12	27	17	29	16	30	19
Minimo	2,8	2,6	1,9	2,7	2,9	2,7	2,7	3,2	1,1	1,0
Massimo	4,4	3,8	3,0	3,7	6,2	5,0	5,9	5,3	2,3	1,7
Mediana	3,2	3,6	2,2	3,0	4,4	3,6	3,8	4,1	1,4	1,3

Gli stessi valori compaiono in forma grafica nella figura seguente in modo da cogliere meglio analogie e differenze:



Appare evidente come i più bassi valori di OC/EC si riscontrino nella postazione di Via Molteni sia per il PM10 sia per il PM2.5. Ciò è dovuto agli elevatissimi valori di EC (si veda il par. 6.1.3) sebbene siano elevati anche i valori di OC riscontrati. Come già introdotto sopra, in questa postazione il traffico è la sorgente primaria di EC e, probabilmente, anche quella del OC.

E' interessante poi confrontare le postazioni di Porto Antico e Lagaccio che dovrebbero risentire dell'influenza del porto, ovviamente molto più la prima della seconda. In esse si hanno valori molto simili di OC/EC per il PM2.5 mentre il rapporto OC/EC nel PM10 di Porto Antico è inferiore a quello che si riscontra in Lagaccio. E' possibile che la maggiore vicinanza al porto della postazione Porto Antico influenzi sensibilmente questo rapporto. Ci si dovrebbe aspettare, infatti, che le emissioni dei motori diesel marini generino particolato grossolano, ricco di incombusti; in effetti, se si confrontano i valori di EC nel PM10 di Lagaccio e Porto Antico (v. par. 6.1.3) si nota che il EC di Porto Antico è maggiore di circa il 50% di quello di Lagaccio. Ne consegue che il EC di Porto Antico dovrebbe essere quasi totalmente attribuibile ad emissione primaria dei motori diesel marini.

Per quanto riguarda il confronto dei rapporti OC/EC con varie sorgenti di combustione Cao et al.<sup>(17)</sup> riportano i valori mostrati nel seguente prospetto, che sono stati qui integrati da risultati di altri autori:

Sorgente	Rapporto OC/EC	Rif.
Combustione carbone	12.0	Cao et al.
Combustione carbone	2.7	Watson et al. <sup>18</sup>
Emissioni veicolari	4.1	Cao et al.
Emissioni veicolari	1.1	Watson et al. <sup>14</sup>
Emissioni veicolari (tunnel a Milano)	0.7	Lonati et al. <sup>19</sup>
Combustione biomasse	60.3	Cao et al.
Combustione biomasse	9.0	Cachier et al. <sup>20</sup>

Come si può vedere, i rapporti OC/EC variano molto; ciò dipende, come già accennato, dalle diverse tecniche di misura adottate, dall'insufficiente descrizione della tipologia della sorgente, impedendo quindi una categorizzazione adeguata, e, a volte, da lacunose indicazioni sulla granulometria del particolato esaminato. Ad ogni modo, sembrerebbe che il traffico sia una delle sorgenti che producono

<sup>17</sup> Cao J.J. et al., 2005, Atmos. Chem. Phys. 5, 3127-3137

<sup>18</sup> Watson J.G. et al. 2001, Chemosphere 43(8), 1141-1151

<sup>19</sup> Lonati G. et al., 2005, Atmos. Environ. 39, 1925-1934

<sup>20</sup> Cachier H. et al., 1989, Nature 340, 371-373

uno dei più bassi rapporti OC/EC. Nei campioni di particolato di Genova, si può fare una classificazione delle postazioni nel seguente modo:

- Porto Antico e Lagaccio hanno rapporti EC/OC compresi tra 2 e 4. Questi rapporti sono compatibili con emissioni prevalenti da motori a combustione interna, con influenze da altre sorgenti e probabile formazione anche di particolato organico secondario.
- Quarto e Rocca dei Corvi hanno rapporti EC/OC compresi tra 3 e 5. In queste due stazioni si sono riscontrati i più elevati valori del rapporto di OC/EC (5.9 a Porto Antico e 6.2 a Quarto, tutte nel PM10); dato che da altri parametri si ha l'evidenza di una significativa influenza dovuta alla combustione di biomasse, si deve concludere che per queste postazioni vi è una commistione di sorgenti e la probabile formazione di particolato organico secondario;
- Via Molteni ha rapporti EC/OC intorno a 1.4-1.5 sia nel PM10 sia nel PM2.5. L'influenza prevalente del traffico è qui evidentissima.

### 7.2.2 Stima della quantità di aerosol organico secondario

Una stima preliminare dell'entità della formazione di aerosol organico secondario (SOA) si può avere valutando il rapporto OC/EC e, meglio ancora, il rapporto POM/EC (v. sopra per le modalità di calcolo del POM). In genere alti rapporti POM/EC indicano la possibile presenza di SOA nel particolato. In ambiente urbano, dove il traffico è una sorgente significativa del carbonio totale, si assume che EC sia un indicatore dell'incidenza delle emissioni dei motori diesel, in quanto le emissioni di EC da motori a benzina sono molto limitate. Usando EC come tracciante del POM primario (POMP), si può valutare la frazione di aerosol organico secondario (SOA) dalla seguente equazione:

$$SOA = POM - [EC(POM/EC)_p]$$

dove  $(POM/EC)_p$  indica il rapporto POM/EC nella sorgente primaria locale che influisce sulle concentrazioni misurate di OC ed EC. Nel presente caso, il traffico è stato considerato la sorgente primaria locale e si è adottato il valore di  $(POM/EC)_p = 0,9$  determinato da Lonati et al.<sup>(15)</sup> in un tunnel a Milano. Con questi presupposti si sono ottenuti i valori medi di SOA nel PM10 e PM2.5 indicati nelle tabelle sottostanti:

PM10	POM	EC	POM/EC	SOA	%SOA sul PM10	SOA/POM
	Media	Media	Media	Media	Media	
Lagaccio	7,4	1,6	<b>4,7</b>	<b>6,0</b>	16	0,81
Porto Antico	7,2	2,4	<b>3,3</b>	<b>5,1</b>	15	0,71
Quarto	7,2	1,3	<b>5,9</b>	<b>6,1</b>	21	0,84
Rocca dei Corvi	7,8	1,4	<b>5,7</b>	<b>6,5</b>	21	0,84
Via Molteni	13,6	6,6	<b>2,1</b>	<b>7,7</b>	18	0,56

PM2.5	POM	EC	POM/EC	SOA	%SOA sul PM2,5	SOA/POM
	Media	Media	Media	Media	Media	
Lagaccio	6,3	1,3	<b>4,8</b>	<b>5,1</b>	22	0,82
Porto Antico	5,9	1,4	<b>4,4</b>	<b>4,6</b>	27	0,79
Quarto	6,2	1,2	<b>5,1</b>	<b>5,1</b>	28	0,82
Rocca dei Corvi	6,0	1,0	<b>5,7</b>	<b>5,0</b>	24	0,84
Via Molteni	8,9	4,6	<b>1,9</b>	<b>4,8</b>	17	0,54

Risulterebbe così che per le postazioni di Lagaccio, Porto Antico, Quarto e Rocca dei Corvi il SOA pesi per il 70-80% del POM indipendentemente dalla frazione granulometrica. In via Molteni, il SOA rappresenta invece circa il 50% del POM.

Se questi valori di SOA vengono rapportati alla massa del particolato, si ottiene invece che il SOA rappresenta il 15-21% della massa del particolato PM10, indipendentemente dalla postazione e dal 17 al



28% della massa del particolato PM2.5, sempre indipendentemente dalla postazione. Queste stime grossolane sono in accordo con quanto ottenuto dall'applicazione del modello CMB8.

### 7.3 I n-alcani come traccianti di emissioni locali

Nel presente paragrafo, sono riportati alcuni commenti relativi ai profili (“*fingerprint*”) di n-alcani riscontrati nei campioni di particolato urbano raccolti con sistemi di campionamento integrali ad alto volume, ovvero mediante filtri in fibra di quarzo e cilindri di schiuma poliuretana (PUF).

I n-alcani, ovvero le paraffine lineari, come introdotto al par. 6.1.7, sono da lungo tempo utilizzati per avere indicazioni qualitative sulle possibili sorgenti di loro emissione. I profili di n-alcani riportati nelle figure che seguono sono stati ricavati dai valori espressi in ng totali sull'intero campione costituito da filtro e PUF, in quanto è qui di interesse solamente l'andamento complessivo dei n-alcani all'interno del campione e i loro rapporti relativi. Pertanto, non vengono fatte considerazioni sulla loro concentrazione in aria ma solo sulle evidenze qualitative.

Nella discussione che segue viene fatto largo uso anche di un indice numerico, l'indice di preferenza del carbonio (CPI), che, per i campioni ambientali, descrive il contributo relativo di sorgenti antropiche o biogeniche, ovviamente relativamente ed esclusivamente rispetto ai n-alcani. Il CPI deriva dagli indici utilizzati dai geochimici per descrivere il grado di maturità di un giacimento petrolifero ma è stato esteso con ottimi risultati ai campioni ambientali. In particolare, tale indice si utilizza per caratterizzare idrocarburi in terreni ed acque e si è rivelato efficace anche negli studi legati alla caratterizzazione del particolato aereodisperso, specie da quando si è individuato con certezza che le piante emettono prevalentemente n-alcani dispari per abrasione eolica delle cere vegetali di cui sono ricoperte le foglie. Nella sua forma più semplice, il CPI viene calcolato come il rapporto tra la sommatoria dei n-alcani dispari e di quelli pari:

$$CPI = \frac{\sum \text{n-alcani dispari}}{\sum \text{n-alcani pari}}$$

Normalmente, si considerano i seguenti valori di CPI per attribuire il profilo dei n-alcani a sorgenti biogeniche o antropogeniche:

CPI = circa 1    sorgenti antropogeniche legate a prodotti di origine petrolifera;

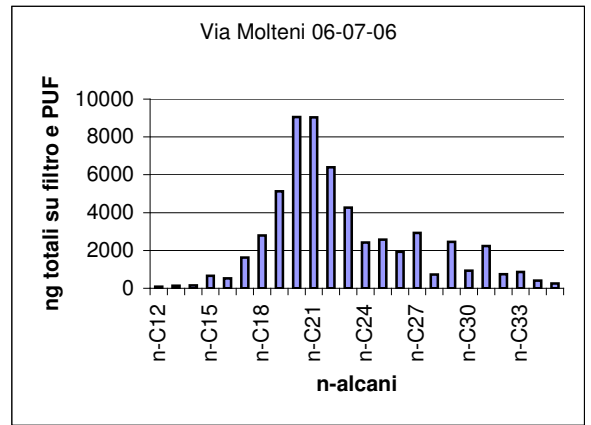
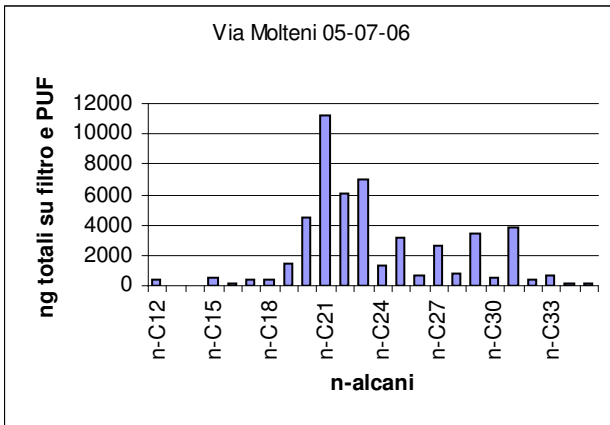
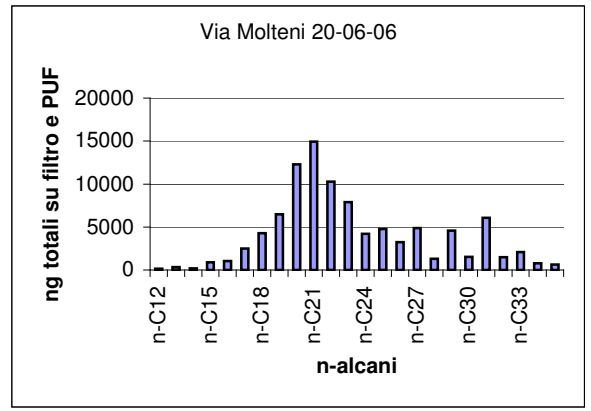
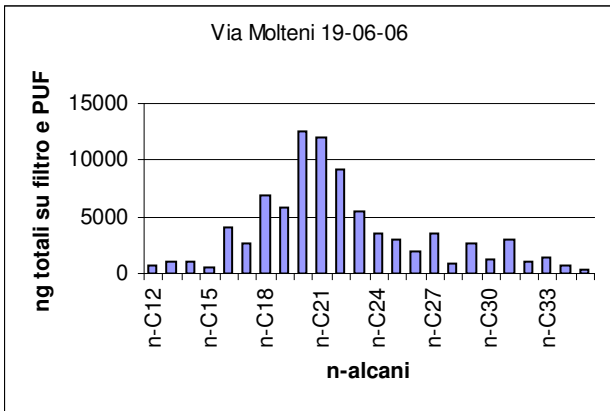
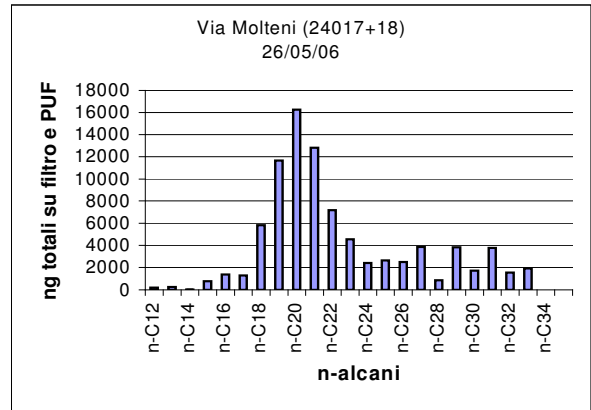
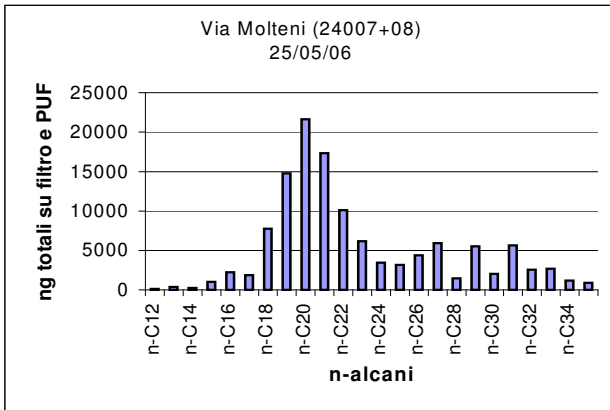
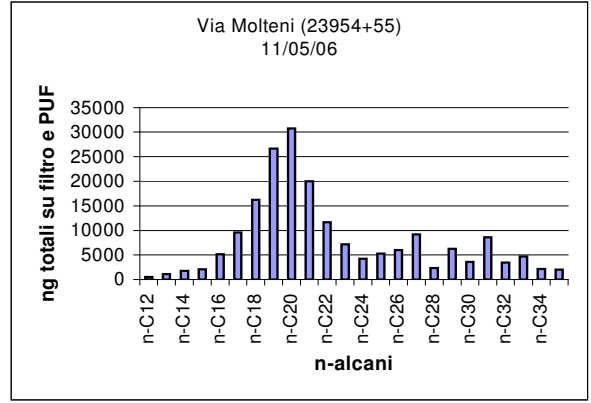
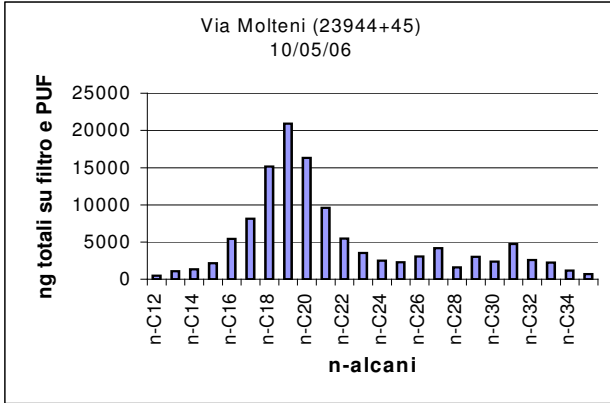
CPI >>2        sorgenti biogeniche vegetali. Se sono prevalenti gli alcani C27, C29, C31 e C33, l'origine è da piante superiori.

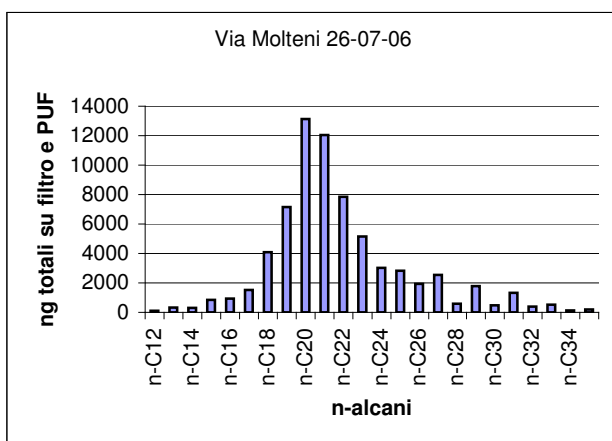
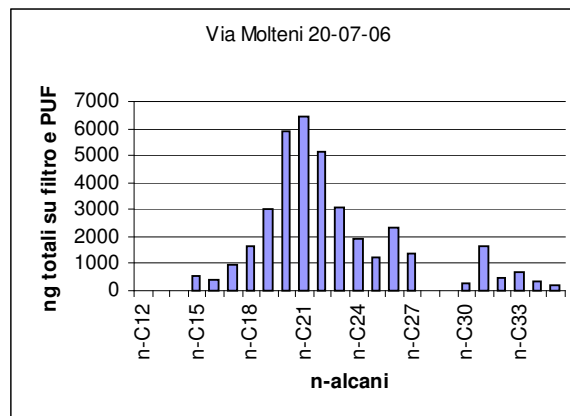
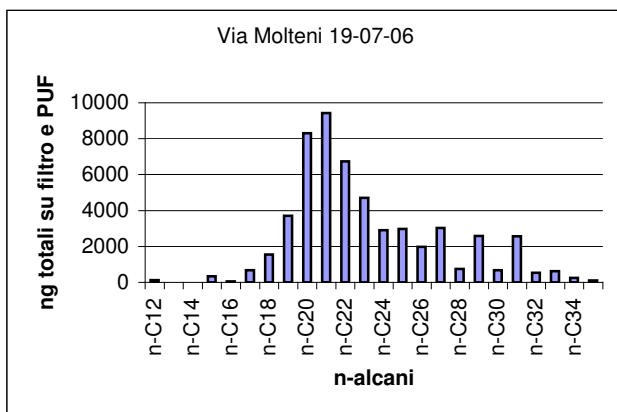
1 < CPI < 2    alcani da sorgenti miste (biogeniche ed antropogeniche)

Nel seguito sono discusse le evidenze riscontrate in ciascuna postazione.

#### 7.3.1 Campioni di Via Molteni

I profili (“*fingerprint*”) dei n-alcani nei campioni esaminati sono riportati nelle figure che seguono:





I profili degli alcani sono sostanzialmente simili in tutti i campioni, denotando una sostanziale invarianza delle condizioni degli strati di aria all'interno della via.

Le evidenze deducibili dai profili sono riassumibili in questo modo:

- la distribuzione degli alcani compresi tra C16 e C24 ha la caratteristica forma a campana, tipica delle emissioni del traffico veicolare, con il massimo della "campana" collocato tra C19-C20. Tale distribuzione è stato riscontrato da altri autori (APPENDICE I – Profili di emissione di n-alcane da veicoli a benzina e diesel);
- la distribuzione dei n-alcane tra C25 e C35 evidenzia la presenza contemporanea di n-alcane biogenici, attribuibili alle emissioni di piante superiori (prodotti di degradazione delle cere delle foglie di piante ad alto fusto). Tale distribuzione è riconoscibile per la presenza di n-alcane a catena dispari di atomi di carbonio (C27, C29, C31, C33).

Queste osservazioni sono confermate dal calcolo dell'indice di preferenza del carbonio (CPI). I risultati sono mostrati nella tabella seguente:

Campione	CPI totale	CPI C12-C23	CPI C24-C35	% paraff. antropog	% paraff. biogeniche
Via Molteni 10/05/06	1,1	1,0	1,3	95	5
Via Molteni 11/05/06	1,2	1,0	1,7	92	8
Via Molteni 25/05/06	1,1	1,0	1,6	91	9
Via Molteni 26/05/06	1,2	1,0	1,8	90	10
Via Molteni 05-07-06	2,2	1,8	3,6	78	22
Via Molteni 06-07-06	1,2	1,1	1,6	91	9
Via Molteni 19-06-06	1,0	0,8	1,5	92	8
Via Molteni 19-07-06	1,3	1,1	1,7	89	11
Via Molteni 20-06-06	1,4	1,2	1,8	87	13
Via Molteni 20-07-06	1,0	1,1	1,0	96	4
Via Molteni 26-07-06	1,1	1,0	1,4	94	6

Media	1,3	1,1	1,7	91	9
Dev. Std	0,3	0,2	0,7	5	5
Min.	1,0	0,8	1,0	78	4
Max	2,2	1,8	3,6	96	22
Mediana	1,2	1,0	1,6	91	9

Il CPI totale assume quasi sempre valori prossimi ad 1 e denota quindi una quasi pari presenza di n-alcani a catena pari e dispari, tipica dei prodotti petroliferi e derivati da essi. Questo fatto è ancora più evidente nei CPI parziali tra C12 e C23, dove si hanno valori pari ad 1 e l'osservazione visiva ha evidenziato la presenza di n-alcani riconducibili al traffico veicolare. Il CPI tra C24 e C35 è maggiore dell'unità, con tendenza per due campioni verso valori più vicini a 2 che a 1. Questo fatto conferma la presenza di n-alcani dispari e l'influenza sul particolato di emissioni biogeniche.

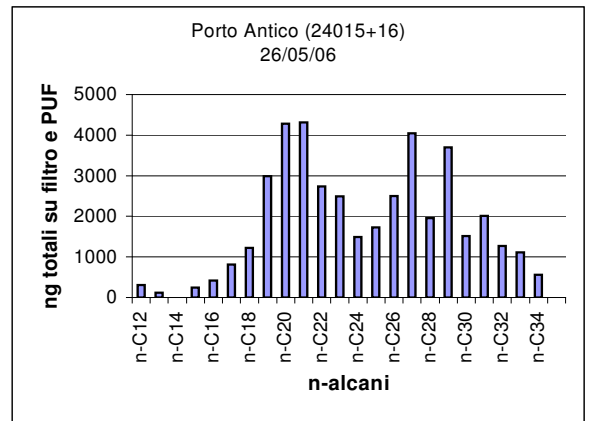
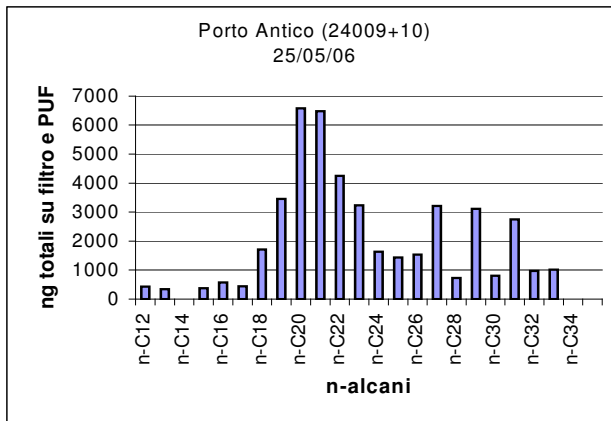
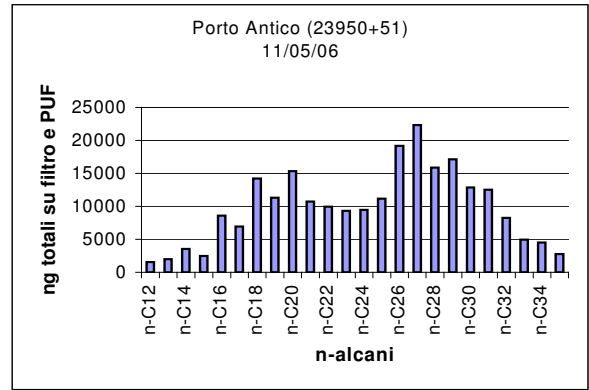
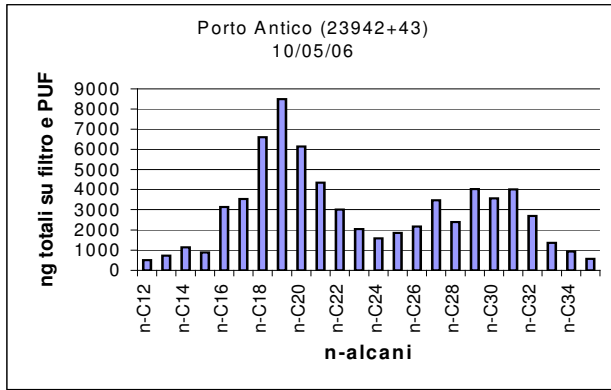
L'unico campione che si discosta da questo andamento generale è quello prelevato il 05/07 che mostra un più spiccato carattere biogenico rispetto a tutti gli altri campionamenti. Particolare è anche il fatto che vi sia un discreto apporto biogenico anche nelle zona degli alcani tra C12 e C23; in questo caso, si tende ad attribuire questo fatto ad emissioni di n-alcani da macro alghe, specie se a causa di *bloom* locali o a seguito della loro infiorescenza.

Nella stessa tabella, è stata anche riportata la stima della % di n-alcani antropogenici e biogenici, calcolati col metodo di Simoneit.; appare evidente che l'apporto biogenico è stimabile intorno al 10%; preponderante è invece quello dovuto ad attività antropogeniche, nella fattispecie dovuto a traffico veicolare.

In conclusione, i profili dei n-alcani evidenziano che i campioni di particolato Via Molteni rappresentano una emissione veicolare praticamente pura, sostanzialmente invariante nel tempo, probabilmente per la conformazione della via in cui dovrebbe essere esaltato il cosiddetto effetto canyon.

### 7.3.2 Campioni di "Porto Antico"

I profili ("fingerprint") dei n-alcani disponibili si riferiscono ai campioni prelevati nel periodo 10÷26/05, gli unici disponibili per questa stazione di prelievo, e sono riportati nelle figure sottostanti:



Tale gruppo di campioni mostrano una distribuzione dei n-alcani nettamente bimodale e variabile nel tempo. In linea di massima, la distribuzione degli alcani compresi tra C16 e C24 mostra la caratteristica forma a campana, tipica delle emissioni del traffico veicolare, molto evidente nei campioni di via Molteni (v. sopra), con alcune lievi “anomalie”, meglio evidenziate nel seguito. Il profilo dei n-alcani tra C25 e C35 è più variabile sia in tipologia sia in intensità relativa rispetto a quello attribuibile al traffico veicolare e si ravvisa di volta in volta il profilo di emissioni biogeniche o di altra sorgente antropica. Ciò si evidenzia anche dai valori assunti dal CPI, come riportato nella tabella seguente:

Campione	CPI totale	CPI C12-C23	CPI C24-C35	% paraff. antropog	% paraff. biogeniche
Porto Antico 10/05/06	1,0	1,0	1,1	95	5
Porto Antico 11/05/06	0,9	0,8	1,0	96	4
Porto Antico 25/05/06	1,3	1,1	2,0	85	15
Porto Antico 26/05/07	1,3	1,2	1,4	86	14
<b>Media</b>	1,1	1,0	1,4	91	9
<b>Dev. Std</b>	0,2	0,2	0,5	6	6
<b>Min.</b>	0,9	0,8	1,0	85	4
<b>Max</b>	1,3	1,2	2,0	96	15
<b>Mediana</b>	1,2	1,0	1,3	91	9

E' necessario quindi discutere singolarmente i campioni di tale postazione:

- Porto Antico 10/05/06: in questo campione, sono evidenti i profili dei n-alcani correlabili al traffico veicolare (v. campioni di Via Molteni) nella zona compresa tra C12 e C23 ma è presente una ulteriore distribuzione di alcani più pesanti antropogenici cui si sovrappone un lievissimo contributo di alcani biogenici da piante superiori, valutabile in circa il 5%. I CPI parziali sono coerenti rispetto a questa interpretazione. Rimane il fatto che non è chiara la possibile origine

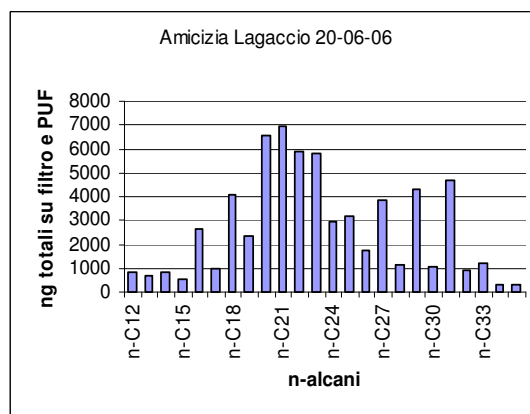
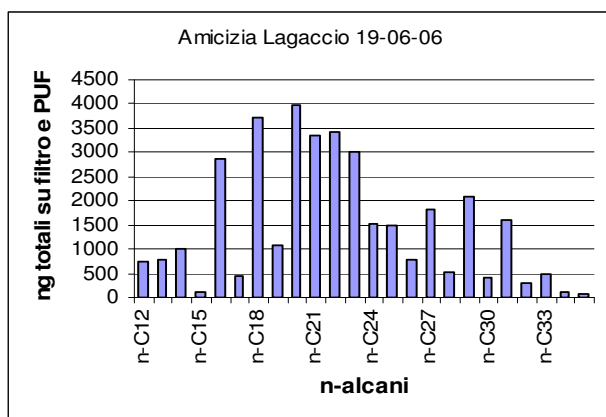
del profilo dei n-alcani più pesanti. Posto che il tipico traffico veicolare della zona in esame non genera affatto, o in misura molto contenuta, questo profilo, occorre identificare le possibili sorgenti attraverso le traiettorie del vento. Secondo alcuni autori, profili di n-alcani pesanti simili a quello presente sono attribuibili ad emissioni di oli lubrificanti di motori a benzina o gasolio ma è necessario prendere in considerazione anche altre sorgenti, come ad esempio i motori diesel marini, per i quali si hanno scarsissime informazioni sulle caratteristiche delle loro emissioni di n-alcani ed altri microinquinanti. In sostanza, questo campione sembra aver risentito fortemente dell'influenza del traffico veicolare ma è significativa anche un'altra sorgente ancora da individuare con sicurezza;

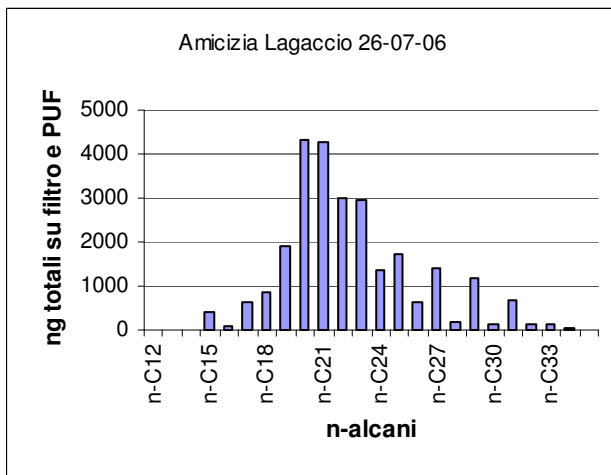
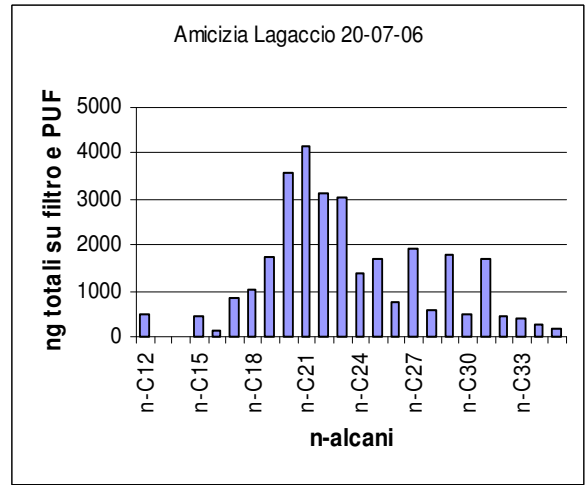
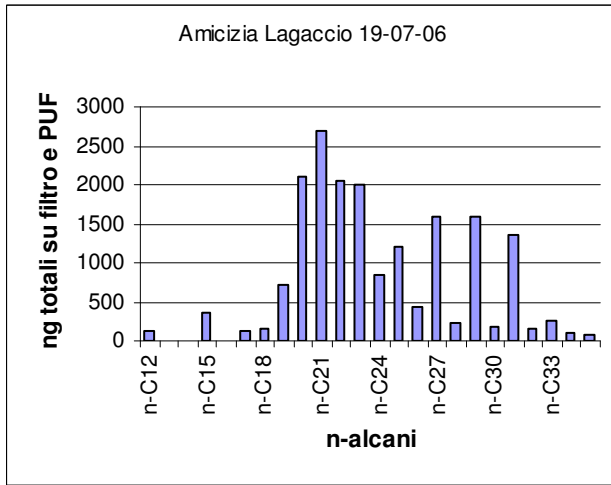
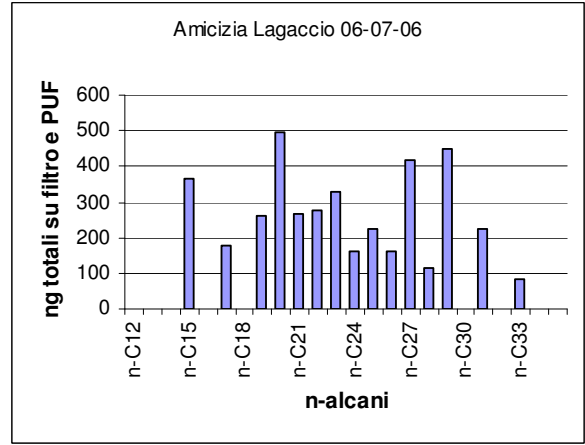
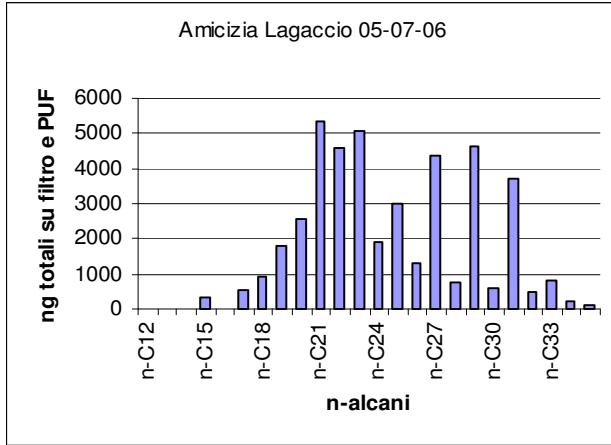
- Porto Antico 11/05/06: questo campione ha parecchie affinità col precedente ma sono invertiti i rapporti relativi tra il profilo dei n-alcani dovuti al traffico veicolare e quelli della sorgente non ancora identificata, che ha un "peso" nettamente maggiore. Anche in questo caso, i n-alcani biogenici da piante superiori rappresentano una minima percentuale sul totale (v. tabella precedente). In questo campione, esiste però un ulteriore profilo "anomalo" e piuttosto raro: nella parte compresa tra C12 e C23 sono presenti quantità significative di alcani pari che tendono ad abbassare il valore del CPI da 1 (valore che si avrebbe per un profilo di traffico puro – v. sopra per Via Molteni) a 0,9. L'origine di tale profilo non è nota e non si trovano riferimenti di letteratura che diano una spiegazione della sua origine; non è da scartare l'ipotesi che vi possa essere una qualche interferenza analitica sul profilo dei n-alcani dovuta alla presenza di acidi grassi o alcoli lineari, composti piuttosto comuni, specie gli acidi grassi, nel particolato: nel corso della attività, si esaminerà meglio questo aspetto.
- Porto Antico 25/05/06: in questo campione si riscontra ancora il profilo del traffico veicolare (n-alcani tra C12 e C23) ma è quasi assente quello dovuto ai n-alcani pesanti antropogenici (v. precedenti campioni di Porto Antico). Molto più evidente appare invece il profilo dei n-alcani biogenici da piante superiori, che infatti rappresenta il 15 % dei n-alcani totali. E' evidente, quindi, che la massa d'aria campionata ha risentito poco o nulla della sorgente incognita ravvisata nei due precedenti campioni.
- Porto Antico 26/05/06: questo campione ha un profilo complesso ma sostanzialmente simile a quello del 10/05/06 e si riscontrano tutte le distribuzioni di n-alcani sopra individuate: profilo del traffico veicolare, emissioni biogeniche da piante superiori e sorgente antropogenica ignota.

In conclusione, questi campioni appaiono i più interessanti per la pluralità di sorgenti presenti. Un esame approfondito delle traiettorie del vento e l'integrazione dei profili dei n-alcani con altri dati analitici potrebbe consentire di individuare l'eventuale sorgente antropogenica che emette n-alcani ad alto peso molecolare.

### 7.3.3 Campioni di Amicizia Lagaccio

I profili ("fingerprint") dei n-alcani nei campioni esaminati sono riportati nelle figure che seguono:





Dal punto di vista qualitativo, anche nei campioni della postazione di Amicizia Lagaccio sono individuabili i profili qualitativi delle emissioni da traffico urbano con la tipica forma a campana per gli alcani compresi tra C12 e C24. Un campione particolare risulta essere quello del 19/06, in cui al profilo del traffico si è sovrapposto un profilo in cui predominano gli alcani a numero di atomi di carbonio pari che è abbastanza inusuale. Profili di questo tipo sono di solito attribuiti a vegetali marini, anche se le informazioni al riguardo sono abbastanza scarse, e potrebbero stare ad indicare qualche picco di attività algale che ha provocato l'emissione di alcani biogenici. Tracce di questo profilo, quindi meno evidenti, si trovano anche nei campioni del 20/06 e 5/07.

Nella zona tra C25 e C35 è invece quasi sempre più evidente l'influenza degli apporti biogenici da alcani dispari provenienti da piante superiori e non si riscontrano evidenti profili attribuibili a sorgenti di combustione.

Queste osservazioni visive trovano conferma nei valori di CPI riportati sotto:

Campione	CPI totale	CPI C12-C23	CPI C24-C35	% paraff. antropog	% paraff. biogeniche
Amicizia Lagaccio 19-06-06	0,8	0,6	2,1	87	13
Amicizia Lagaccio 20-06-06	1,2	0,8	2,2	83	17
Amicizia Lagaccio 05-07-06	2,2	1,6	3,1	72	28
Amicizia Lagaccio 06-07-06	2,3	1,8	3,2	83	17
Amicizia Lagaccio 19-07-06	1,9	1,3	3,1	75	25
Amicizia Lagaccio 20-07-06	1,5	1,2	1,9	85	15
Amicizia Lagaccio 26-07-06	1,4	1,2	2,0	87	13

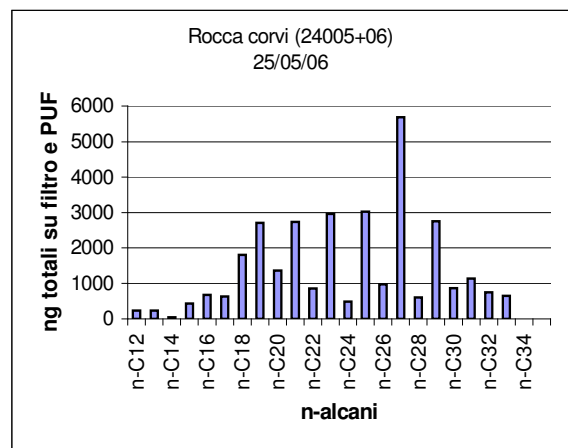
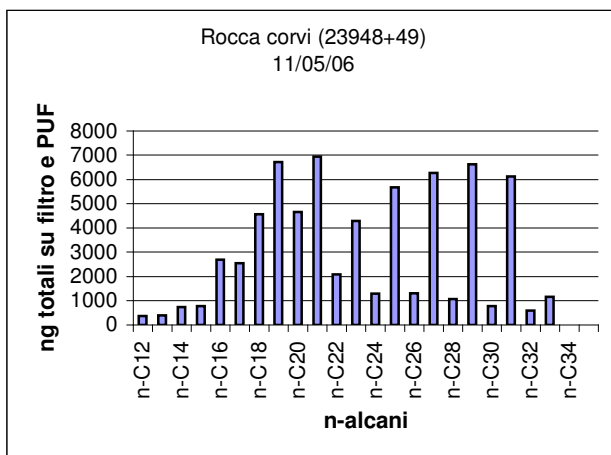
Media	1,6	1,2	2,5	82	18
Dev. Std	0,5	0,4	0,6	6	6
Min.	0,8	0,6	1,9	72	13
Max	2,3	1,8	3,2	87	28
Mediana	1,5	1,2	2,2	83	17

Si segnala, inoltre, che il campione del 06/07 appare così poco ricco di alcani che i valori di CPI calcolati e la ripartizione tra alcani biogenici e antropogenici potrebbe non essere completamente attendibile.

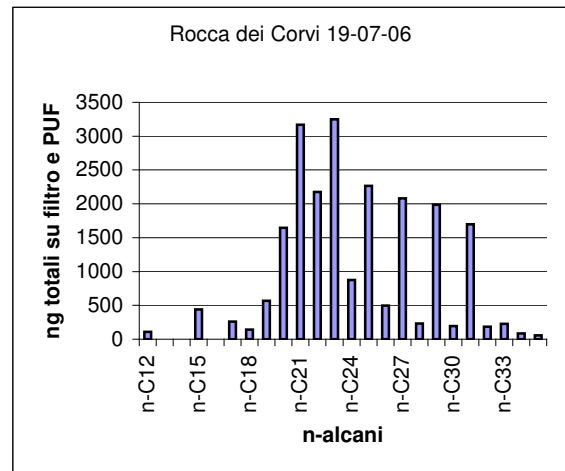
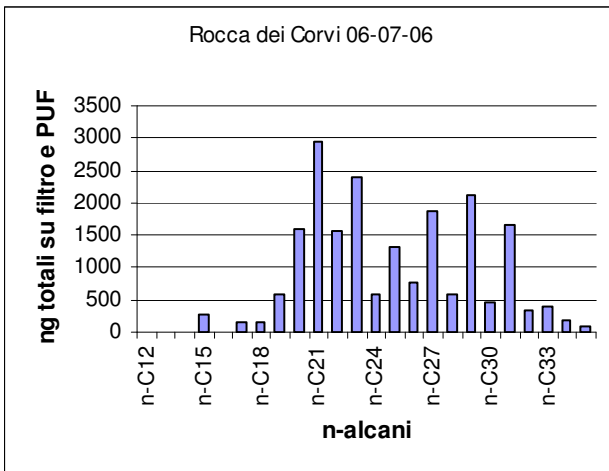
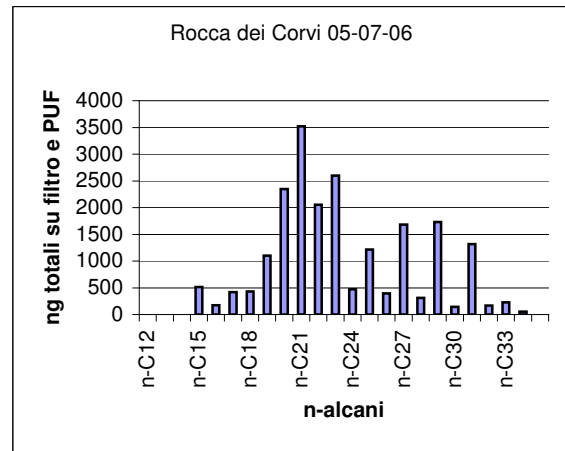
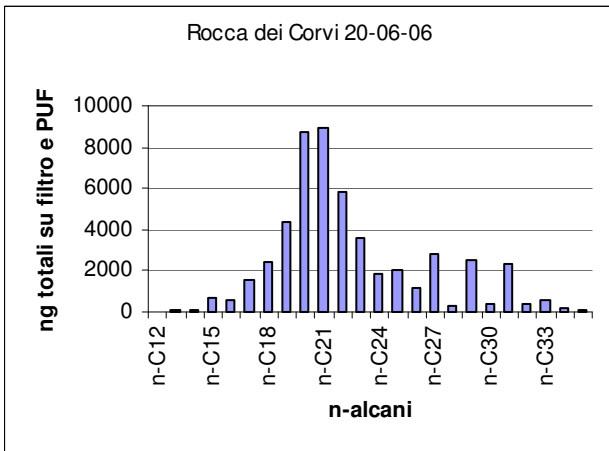
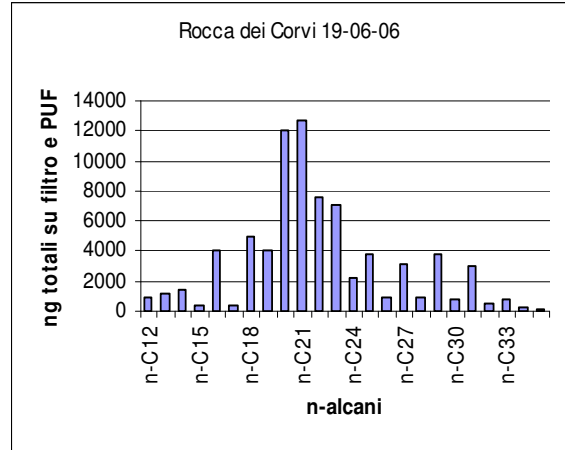
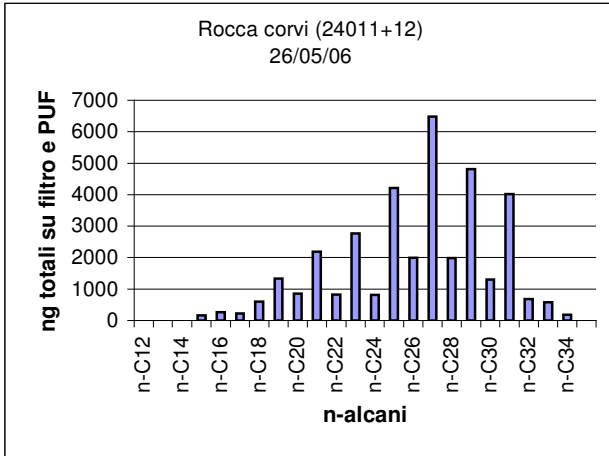
In ogni caso, per questa stazione di campionamento, gli alcani antropogenici rappresentano circa 80% del totale, il che sta a significare una consistente influenza di sorgenti di combustione.

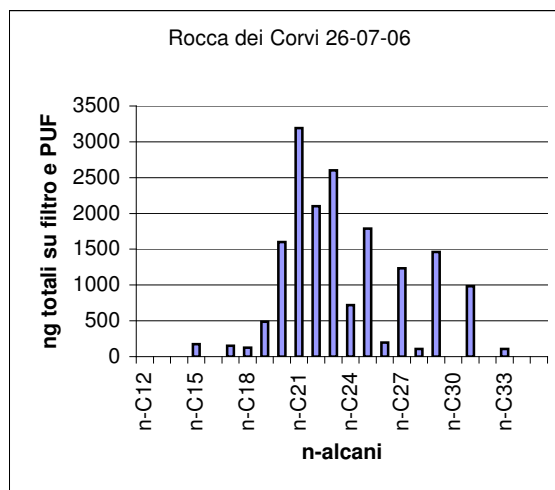
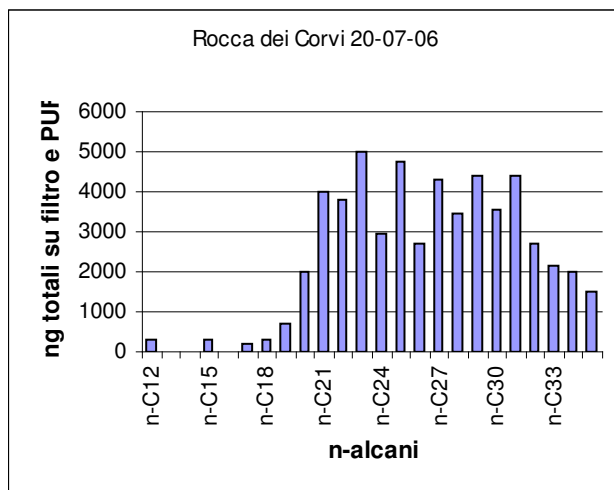
### 7.3.4 Campioni di Rocca dei Corvi

I profili ("fingerprint") dei n-alcani nei campioni esaminati sono riportati nelle figure sottostanti:









Nei campioni di maggio (11/5, 25/5, 26/5) e specialmente in quello del 26/5 spicca il profilo dei n-alcani biogenici da piante superiori (prevalenza di n-alcani dispari C27, C29, C31) confermato anche dai valori assunti dai CPI, riportati nella tabella sottostante:

Campione	CPI totale	CPI C12-C23	CPI C24-C35	% paraff. antropog	% paraff. biogeniche
Rocca dei Corvi 11/05/06	2,4	1,4	5,2	65	35
Rocca dei Corvi 25/05/06	2,7	2,0	3,6	57	43
Rocca dei Corvi 26/05/06	2,8	2,6	2,9	52	48
Rocca dei Corvi 19-06-06	1,1	0,8	2,6	87	13
Rocca dei Corvi 20-06-06	1,4	1,1	2,5	86	14
Rocca dei Corvi 05-07-06	2,2	1,6	4,0	77	23
Rocca dei Corvi 06-07-06	2,2	1,9	2,6	76	24
Rocca dei Corvi 19-07-06	2,6	1,9	4,0	70	30
Rocca dei Corvi 20-07-06	1,3	1,6	1,2	90	10
Rocca dei Corvi 26-07-06	2,5	1,7	5,5	78	22
<b>Media</b>	2,1	1,7	3,4	74	26
<b>Dev. Std</b>	0,6	0,5	1,3	13	13
<b>Min.</b>	1,1	0,8	1,2	52	10
<b>Max</b>	2,8	2,6	5,5	90	48
<b>Mediana</b>	2,3	1,7	3,2	76	24

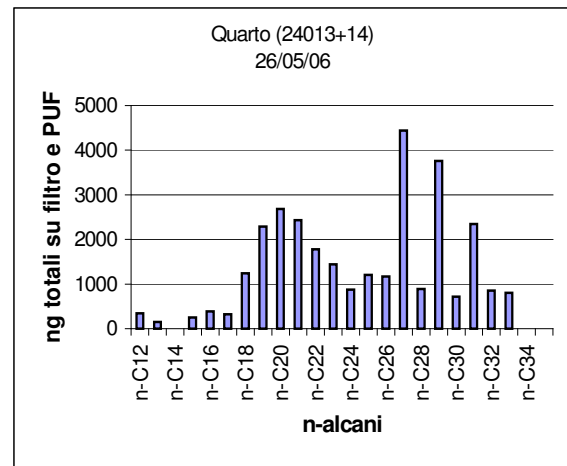
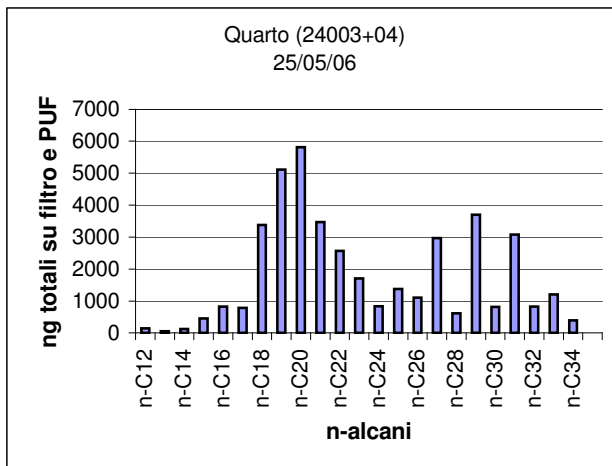
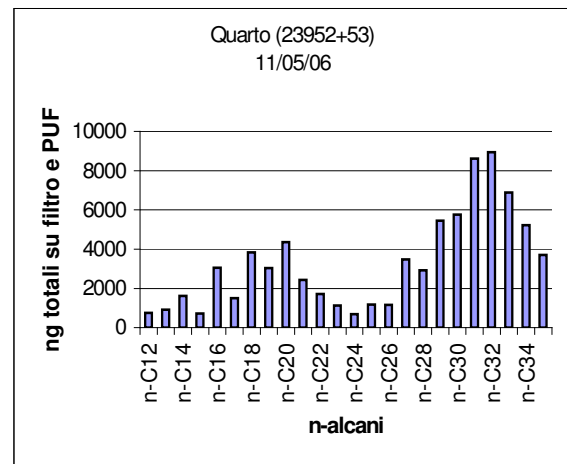
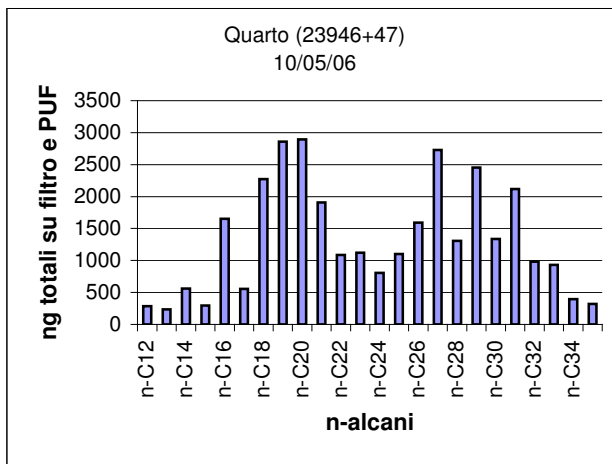
Gli alti valori dei CPI parziali tra C24 e C35 di questi campioni sono dovuti per l'appunto alla presenza di n-alcani derivati da piante superiori ma sono presenti anche profili di n-alcani dispari a catena più corta (v. valori dei CPI tra C12 e C23) attribuibili ad emissioni di altre piante o infiorescenza. Il campione del 11/5 si distingue dagli altri campioni di maggio in quanto è ravvisabile anche un accenno del profilo indifferenziato a "campana" dovuto al traffico, confermato dal valore del CPI parziale tra C12 e C23 che è il più basso di questo gruppo di campioni. Nel campione del 26/5, che si distingue per la evidente presenza di alcani da piante superiori, potrebbe però essere presente anche un accenno al profilo dei n-alcani dalla sorgente incognita individuata nei campioni di Porto Antico (vedi sopra). La quantità di n-alcani biogenici, come ci si deve aspettare dall'esame visivo dei profili, è la più alta in assoluto di tutti i campioni esaminati; il fatto che non raggiunge % ancora maggiori è in parte dovuto al fatto che vi è comunque una presenza di alcani antropogenici e in parte al metodo di calcolo che non si ritiene adatto a campioni a forte contenuto di alcani biogenici: in questo caso, è possibile quindi una sottostima della componente biogenica.

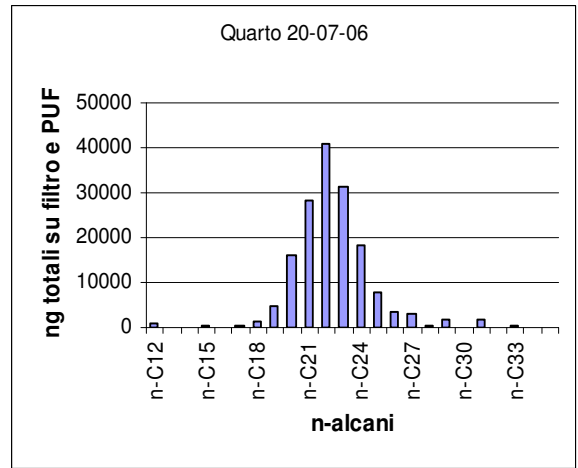
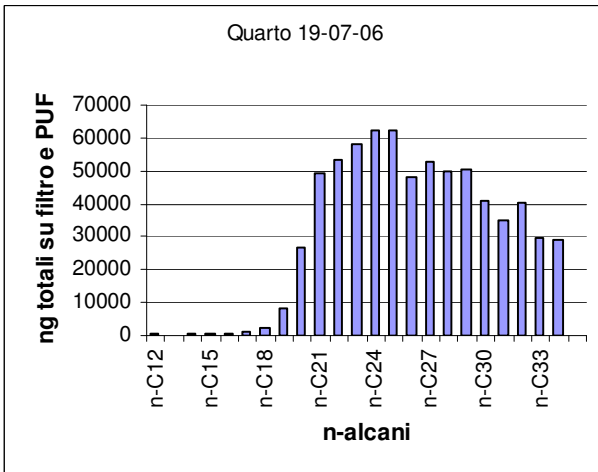
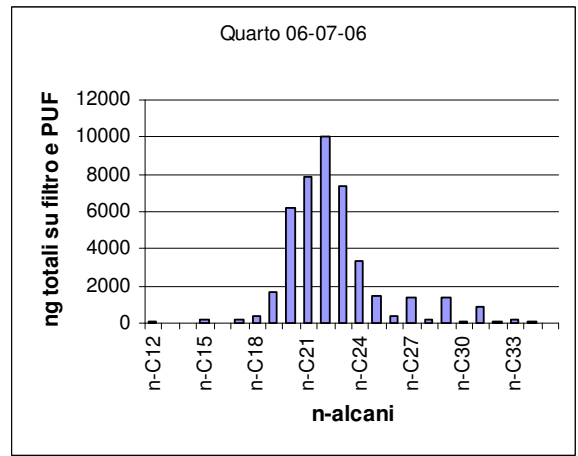
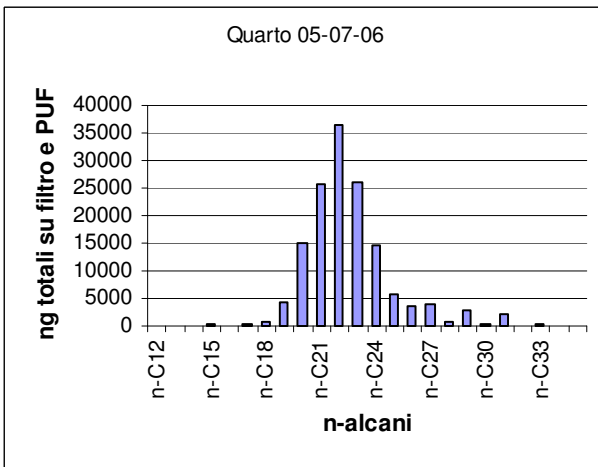
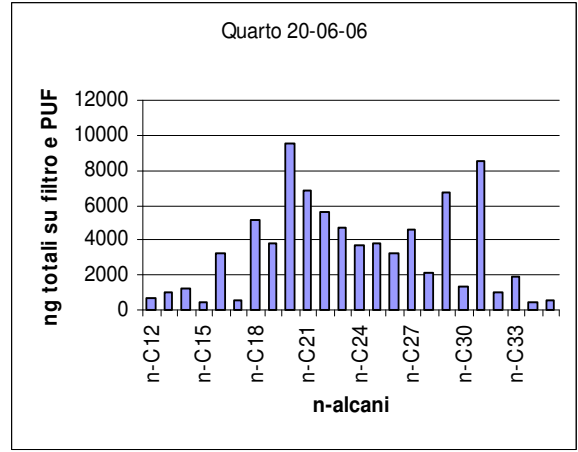
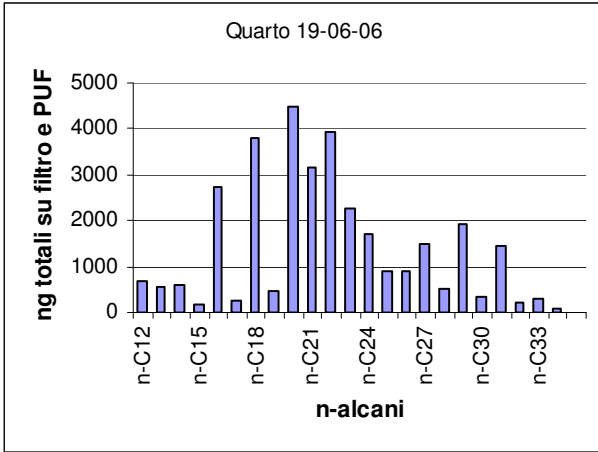
I campioni di giugno (19 e 20/6) mostrano invece un netto profilo di alcani tra C12 e C24 originatisi dal traffico e solo in minima parte è visibile l'apporto biogenico. Queste osservazioni visive sono confermate dai valori di CPI che sono molto più vicini ad 1 e quindi si può affermare che l'apporto antropogenico sia sostanziale.

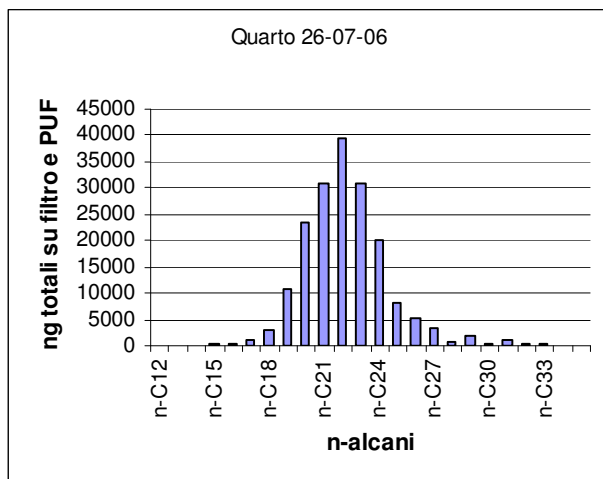
Il profilo della maggior parte dei campioni di luglio indica che sono presenti le influenze sia antropogeniche sia biogeniche, confermate dai valori di CPI che risalgono a 2 come quelli di maggio. Da questi campioni si distingue nettamente quello del 20/7 che mostra un profilo anomalo, con una netta distribuzione bimodale. I valori del CPI starebbero ad indicare una forte influenza antropogenica di una sorgente non nota che emette un'elevata quantità di alcani C>24. Un profilo molto simile è ravvisabile anche nel campione del 20/7 di Quarto (vedi sotto). Dato che in quel campione di Quarto è stata riscontrata una elevata quantità di retene (vedi par. 7.1), un IPA che viene emesso dalla combustione di legna resinosa, è possibile che si debba attribuire anche il profilo del campione di Rocca dei Corvi alla combustione di biomasse sebbene non sia stata riscontrata una quantità di retene paragonabile a quella dell'analogo campione di Quarto.

### 7.3.5 Campioni di "Quarto"

I profili ("fingerprint") dei n-alcani nei campioni esaminati sono riportati nelle figure riportate sotto:







Questa postazione mostra un'estrema variabilità nel corso del tempo e conviene raggruppare i campioni in funzione dei profili esaminati:

**Campione del 10/05:** sono riscontrabili sicuramente i profili dei n-alcani caratteristici del traffico, delle emissioni biogeniche da piante superiori e di una sorgente di n-alcani più pesanti. Il contributo di n-alcani biogenici è stimabile intorno al 12% (v. tabella più avanti). Nella zona dell'impronta del traffico (C12-C23) vi sono alcune anomalie già riscontrate nei campioni di Porto Antico, ovvero l'intensità insolitamente alta di alcani pari, in particolare C16, che fanno scendere il valore del CPI al di sotto dell'unità (vedi tabella riportata sotto). Come per i campioni di Porto Antico, anche per questi campioni vanno verificate eventuali interferenze analitiche. Viceversa nella zona degli alcani C24-C35, si può riscontrare anche l'impronta della sorgente di alcani pesanti, già vista nei campioni di Porto Antico, cui si sovrappone il profilo dei n-alcani biogenici. In effetti, il CPI parziale relativo a questa zona (1.5) indica una contemporanea presenza di sorgenti biogeniche e antropogeniche. Anche in questo caso un esame comparato delle traiettorie dei venti per questo campione e quelli corrispondenti di Porto Antico potrebbe aiutare a confermare l'ipotesi di una sorgente in comune.

**Campione del 11/05:** in questo campione è presente ancora il profilo relativo ai n-alcani dovuti al traffico (C12-C23) ma è prevalente quello dovuto ad una sorgente di n-alcani antropogenici pesanti tra C24 e C35 (CPI parziale = 1.2), di tipo diverso rispetto a quella riscontrata nei campioni di Porto Antico. Questa sorgente è molto intensa, al punto da far quasi del tutto sparire il contributo dei n-alcani biogenici, che rappresentano circa il 5% del totale. La diversità, rispetto alla precedente sorgente incognita individuata, è rappresentata dal massimo della distribuzione che si colloca intorno a C32 mentre la precedente ha un massimo del profilo intorno a C26. Anche in questo campione sono presenti contributi da n-alcani pari nella zona dell'impronta del traffico veicolare e ciò spiega l'anomalo valore di CPI (0.6)

**Campioni del 25/05 e 26/05:** i profili degli alcani di questi campioni indicano che si è in presenza di due sole sorgenti: traffico veicolare e alcani biogenici, questi ultimi rappresentano il 20% del totale nel primo campione e il 29% nel secondo. Tali indicazioni trovano conferma nei valori di CPI. Rispetto ai campioni precedenti, si ha un'evidente differenza dei profili che dovrebbe trovare riscontro dalle traiettorie dei venti o da un significativo cambiamento dell'influenza di vicine sorgenti locali.

**Campioni del 19/06 e 20/06:** in questi campioni compare ancora il profilo del traffico tra C12 e C24, ma, nella stessa zona, sono presenti anche alcuni n-alcani pari abbastanza inusuali, per altro già osservati nei campioni analoghi di Amicizia Lagaccio (vedi sopra). La presenza di questi alcani rende anomalo il calcolo del CPI che, pertanto, non è da considerare attendibile.

**Campioni del 5/07, 6/07 e 20/07:** in questi campioni è netto il profilo dovuto al traffico tra C12 e C24 e sono minime le influenze dovute a sorgenti biogeniche. Per questi campioni, l'apporto biogenico ai n-alcani è stimabile in 2-7 %.

**Campione del 19/07:** il profilo dei n-alcani è visibilmente anomalo e la presenza di significative quantità di retene, un IPA emesso dalla combustione di piante resinose, induce a ritenerlo proveniente dalla combustione di biomasse sebbene i valori del CPI propenderebbero per un'origine da sorgenti di

combustione antropogeniche. Essendo il retene un marker molto specifico della combustione di biomasse, è evidente che tale profilo lo si debba invece ritenere di origine biogenica.

Nella tabella seguente, sono riportati i valori di CPI e la ripartizione dei n-alcani riscontrati.

Campione	CPI totale	CPI C12-C23	CPI C24-C35	% alcani. antropogenici	% alcani. biogenici
Quarto 10/05/06	1,1	0,8	1,5	88	12
Quarto 11/05/06	1,0	0,6	1,2	95	5
Quarto 25/05/06	1,4	0,9	2,7	80	20
Quarto 26/05/06	1,8	1,1	2,8	71	29
Quarto 19-06-06	0,6	0,4	1,6	89	11
Quarto 20-06-06	1,2	0,7	2,2	80	20
Quarto 05-07-06	1,0	1,1	0,8	95	5
Quarto 06-07-06	1,1	1,0	1,3	93	7
Quarto 19-07-06	1,0	1,4	0,9	98	2
Quarto 20-07-06	1,0	1,1	0,7	98	2
Quarto 26-07-06	1,0	1,1	0,6	98	2
<b>Media</b>	1,1	0,9	1,5	90	10
<b>Dev. Std</b>	0,3	0,3	0,8	9	9
<b>Min.</b>	0,6	0,4	0,6	71	2
<b>Max</b>	1,8	1,4	2,8	98	29
<b>Mediana</b>	1,0	1,0	1,3	93	7

## APPENDICE I – PROFILI DI EMISSIONE DI N-ALCANI DA VEICOLI A BENZINA E DIESEL

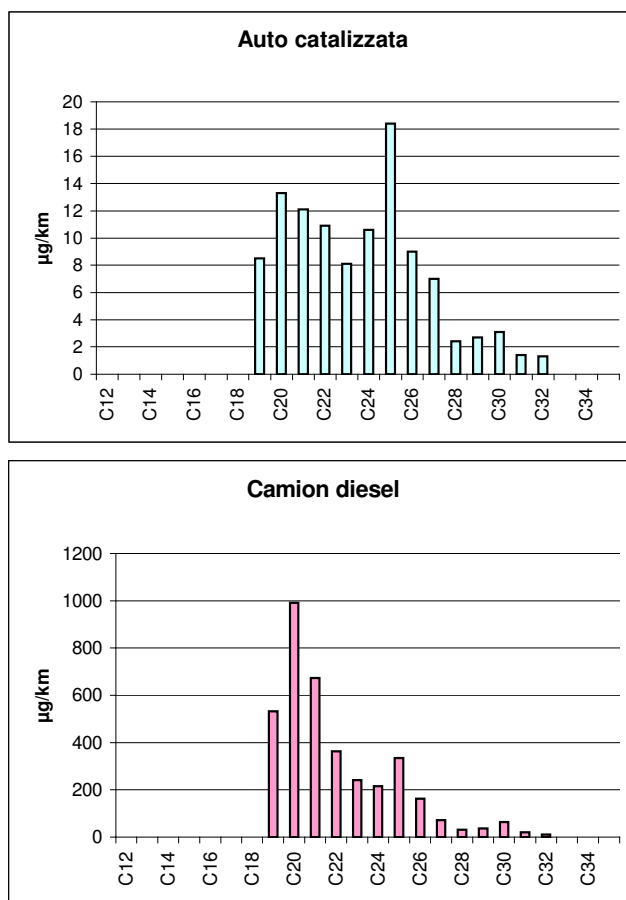
Rogge et al.<sup>21</sup> (rif.1) nel 1993 hanno pubblicato i risultati di una vasta indagine sulle emissioni di motori per autoveicoli prendendo in considerazione:

- automobili con motori a benzina e marmitte catalitiche;
- automobili con motori a benzina senza marmitte catalitiche;
- camion pesanti con motori diesel.

La loro attenzione si è focalizzata sulla caratterizzazione della frazione organica del particolato con diametro aerodinamico uguale o inferiore a 2 µm. Il particolato è stato raccolto direttamente alle emissioni tramite opportuno sistema di diluizione.

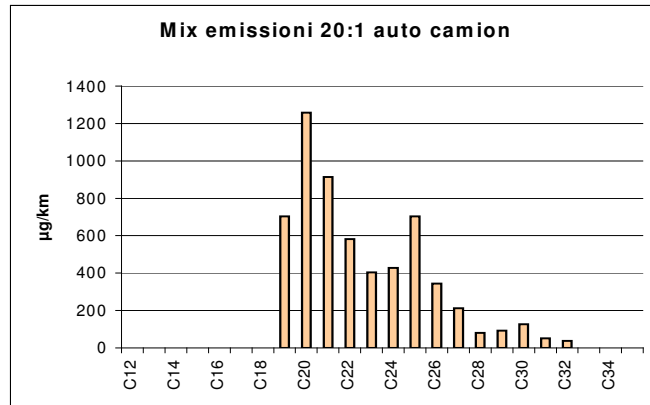
I dati pubblicati relativi agli alcani non sono completi in quanto coprono solo l'intervallo da C19 a C32 ma rappresentano comunque una utile indicazione sul profilo caratteristico del traffico. Questi dati vanno comunque utilizzati con cautela in quanto rappresentano una emissione "fresca", in cui sono minimizzati gli effetti di invecchiamento dovuti alle reazioni chimiche e agli equilibri chimico-fisici che influenzano la composizione finale del particolato in atmosfera.

Nelle figure sottostanti si riportano due grafici che mostrano il fingerprint degli alcani nelle emissioni a benzina catalizzate e da diesel, elaborati a partire dai dati originali di Rogge et al.. I valori degli alcani sono espressi in µg/km.:



<sup>21</sup> Rogge W., Hildemann L., Mazurek M., Casa G.(1993) – Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 636-651

Nella figura sottostante, è riportata invece una elaborazione ottenuta simulando un fingerprint di alcani in un particolato che rappresenta le emissioni miste di auto catalizzate e camion con diesel, in un rapporto di 20 a 1, che potrebbe essere la situazione di una autostrada trafficata:



A parte l'anomalo valore di C25 e la mancanza della parte di profilo di alcani inferiori a C19, le analogie con i profili individuati come traffico (vedi Via Molteni) sono significative.



**RIFERIMENTI CITATI NEL TESTO**

- 
- i Rapporto n° A5058421 “Centrale termoelettrica di Genova – Valutazione del contributo della centrale all’inquinamento aerodisperso – Aggiornamento della proposta di indagine al 19 dicembre 2005.”
- ii Rapporto n° A7004876 “Centrale ENEL di Genova: analisi fenomenologica delle misure ambientali (inquinanti gassosi e particolato) effettuate dal 8 marzo al 8 agosto 2006”. CESI
- iii Rapporto n° A6023435 “Sito di Genova: definizione dei tipi di tempo riscontrati nel periodo di misure in continuo (8 marzo - 8 agosto 2006) e nelle giornate di campionamento.” CESI
- iv Rapporto n° A7004876 “Centrale ENEL di Genova: analisi fenomenologica delle misure ambientali (inquinanti gassosi e particolato) effettuate dal 8 marzo al 8 agosto 2006.” CESI
- v Rapporto di Prova n° A6035665 “Aeriformi alle emissioni. Centrale di Genova – camini n.2 e n.3. Determinazione della concentrazione di polveri in flussi gassosi convogliati.” Periodo dal 4/04/2006 al 12/07/2006. CESI
- vi Rapporto di Prova n° A7005558 “Aria ambiente della Postazione di Via Molteni – Genova. Misura di Microinquinanti Atmosferici con campionatori automatici e discontinui per un periodo di tempo variabile.” Periodo dal 10-05-2006 al 27-07-2006. CESI
- vii Rapporto di Prova n° A7005563 “Aria ambiente della Postazione di Lagaccio – Genova. Misura di Microinquinanti Atmosferici con campionatori automatici e discontinui per un periodo di tempo variabile.” Periodo dal 10-05-2006 al 27-07-2006. CESI
- viii Rapporto di Prova n° A7005561 “Aria ambiente della Postazione di Rocca dei Corvi – Genova. Misura di Microinquinanti Atmosferici con campionatori automatici e discontinui per un periodo di tempo variabile.” Periodo dal 10-05-2006 al 27-07-2006. CESI
- ix Rapporto di Prova n° A7005560 “Aria ambiente della Postazione di Porto Antico – Genova. Misura di Microinquinanti Atmosferici con campionatori automatici e discontinui per un periodo di tempo variabile.” Periodo dal 10-05-2006 al 27-07-2006. CESI
- x Rapporto di Prova n° A7005559 “Aria ambiente della Postazione di Quarto – Genova. Misura di Microinquinanti Atmosferici con campionatori automatici e discontinui per un periodo di tempo variabile.” Periodo dal 10-05-2006 al 27-07-2006. CESI