



Data: 24 Febbraio 2017

AEF/AMD/IMO-29-P

2017-AEF-000143-P
24/02/2017

Spett.le

Ministero dell'Ambiente e della Tutela
del Territorio e del Mare
Direzione Generale Valutazioni
Ambientali
Divisione III – Rischio rilevante e
autorizzazione integrata ambientale
Via C. Colombo, 44
00147 Roma
DGsalvaguardia.ambientale@pec.minambiente.it
aia@pec.minambiente.it

ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione e
la Ricerca Ambientale
Servizio Interdipartimentale per
l'Indirizzo, il Coordinamento e il
Controllo delle Attività Ispettive
via V. Brancati, 48
00144 ROMA
protocollo.ispra@ispra.legalmail.it

E p.c. ARPA FVG
Dipartimento provinciale di Gorizia
Via Gen. Cantore, 2
34170 GORIZIA
arpa@certregione.fvg.it

Presidente della Commissione
Istruttoria AIA-IPPC
via V. Brancati, 48
00144 ROMA
armando.brath@unibo.it
roberta.nigro@isprambiente.it

Comitato Ecolabel Ecoaudit - Sezione
EMAS
Via Vitaliano Brancati, 48
00144 Roma
comitato.emas@isprambiente.it
mara.damico@isprambiente.it
vincenzo.parrini@isprambiente.it



A2A Energiefuture S.p.A.

Sede legale:

Corso di Porta Vittoria, 4
20122 Milano

Tel. +39 02 7720.1

Fax +39 02 7720.3439

PEC a2a.energiefuture@pec.a2a.eu

Web www.a2aenergiefuture.eu

Centrale di Monfalcone

Via Timavo, 45
34074 Monfalcone (GO)

Tel. +39 0481 749221

Fax +39 0481 749253

E-mail centrale.monfalcone@a2a.eu

PEC a2a.ctemonfalcone@pec.a2a.eu

Capitale Sociale euro 20.050.000,00 i.v.
socio unico - codice fiscale, partita IVA e
numero di iscrizione nel Registro delle Imprese
di Milano 09426250966
R.E.A. Milano n. 2089296
Società soggetta all'attività di direzione e
coordinamento di A2A S.p.A.

OGGETTO: Autorizzazione Integrata Ambientale per la Centrale termoelettrica A2A Energiefuture di Monfalcone – Analisi conoscitiva per indagine ambientale alle emissioni ed immissioni

Spett.le Ministero,
Spett.li Enti,

con riferimento al decreto di Autorizzazione Integrata Ambientale per la Centrale termoelettrica di Monfalcone, DSA-DEC-2009-0000229 del 24/03/2009, aggiornata con D.M. 0000127 del 24/04/2014, in attuazione di quanto previsto dal Parere Istruttorio Conclusivo al paragrafo 8.3.4 "Analisi conoscitiva", si invia in allegato la relazione conclusiva dell'indagine ambientale svolta.

Lo studio ambientale era finalizzato a valutare il contributo fornito dalle emissioni della centrale alle concentrazioni delle polveri atmosferiche nelle aree circostanti l'impianto e a distinguerlo dai contributi di sorgenti diverse (erosione del suolo, aerosol marino, emissioni da traffico stradale e navale, reazioni secondarie in atmosfera, risospensione di materiale depositato a terra, ecc.).

Le conclusioni dello studio riportano che il contributo delle emissioni direttamente imputabile all'impianto ha un'influenza molto ridotta sulle concentrazioni tipiche della zona ed è difficilmente distinguibile dal fondo.

Cordiali saluti,

Il Gestore

IL CAPO CENTRALE

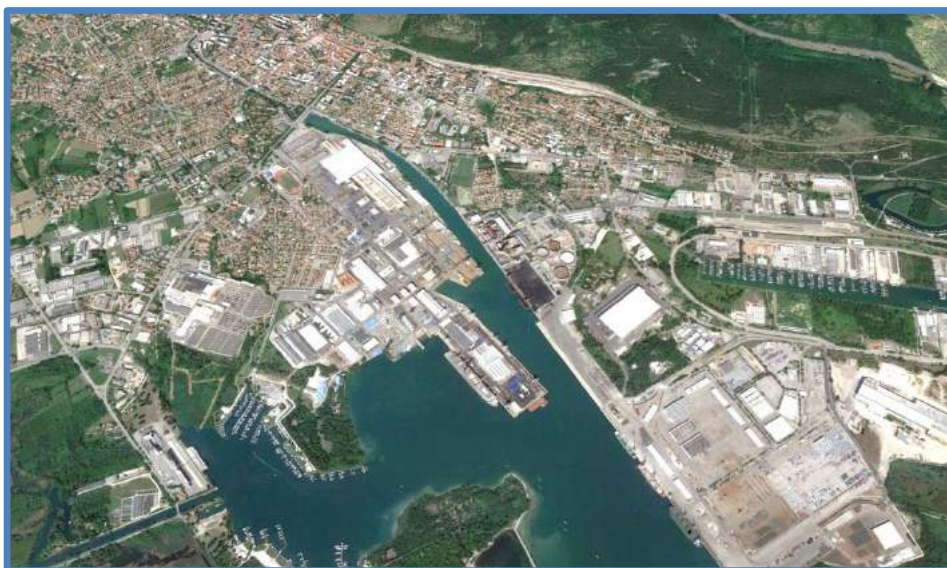
Ing. Roberto Scottoni

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'R. Scottoni', is written over the printed name.

Allegati:

- Relazione finale CNR dell'analisi conoscitiva per indagine ambientale alle emissioni ed immissioni.

CENTRALE TERMOELETTRICA a2a - MONFALCONE



ANALISI CONOSCITIVA INDAGINE AMBIENTALE alle EMISSIONI ed IMMISSIONI

LUGLIO 2014 – SETTEMBRE 2016

Coordinamento: C. Perrino (CNR-IIA)

S. Canepari (Sapienza Università)

Responsabilità scientifica:

Ist. Inquinamento Atmosferico CNR: C. Perrino
M. Rotatori (micro-organici ed emissioni)
Dip. Chimica Sapienza Università: S. Canepari

Redazione relazione:

C. Perrino, S. Canepari (aria ambiente)
S. Mosca, M. Rotatori (emissioni)

Gruppo di lavoro:

Istituto sull'Inquinamento Atmosferico CNR:

P. Benedetti (campionamento alle emissioni, analisi micro-organici)
M. Bianchini (campionamento alle emissioni)
A. Budonaro (analisi micro-organici)
M. Catrambone (coordinamento fase analitica, campionamenti aria ambiente, analisi XRF)
M. Cerasa (analisi micro-organici)
S. Dalla Torre (campionamenti aria ambiente, manutenzione e montaggio strumentazione)
G. Esposito (montaggio strumenti)
E. Guerriero (campionamento alle emissioni)
S. Mosca (analisi micro-organici)
S. Pareti (analisi XRF)
V. Paolini (campionamento alle emissioni)
M. Perilli (campionamento alle emissioni)
E. Rantica (campionamenti aria ambiente, analisi IC)
T. Sargolini (campionamenti aria ambiente, analisi EC/OC)
L. Tofful (montaggio strumenti)

Dipartimento di Chimica - Sapienza Università di Roma:

M.L. Astolfi (supervisione laboratorio analitico)
D. Frasca (montaggio strumenti, analisi ICP, elaborazione dati)
M. Marcocchia (coordinamento fase analitica, preparazione campioni, analisi ICP)
E. Marconi (collaborazione analisi ICP)
L. Massimi (elaborazione statistica dati)
G. Simonetti (collaborazione analisi ICP)

Indice

Introduzione	pag. 7
Metodo di lavoro	
Generalità	pag. 7
Periodi di misura e siti di prelievo	pag. 11
Strumentazione e metodo di campionamento	pag. 14
Strumentazione e metodi di misura ed analisi	pag. 17
Elaborazione dei dati	pag. 19
Campagna di misura luglio 2014	
Aria ambiente – macro-componenti e macro-sorgenti	pag. 24
Aria ambiente – elementi, microinquinanti organici	pag. 36
Campagna di misura febbraio 2015	
Aria ambiente – macro-componenti e macro-sorgenti	pag. 57
Aria ambiente – elementi, microinquinanti organici	pag. 68
Campagna di misura gennaio-febbraio 2016	
Aria ambiente – macro-componenti e macro-sorgenti	pag. 90
Aria ambiente – elementi, microinquinanti organici	pag. 101
Campagna di misura settembre 2016	
Aria ambiente – macro-componenti e macro-sorgenti	pag. 123
Aria ambiente – elementi, microinquinanti organici	pag. 134
Confronto fra i periodi di misura	pag. 155
Misure alle emissioni	pag. 177
Considerazioni complessive	pag. 190

INTRODUZIONE

La Società **aza** ha commissionato all'Istituto sull'Inquinamento Atmosferico del Consiglio Nazionale delle Ricerche uno studio ambientale finalizzato a valutare il contributo fornito dalle emissioni della Centrale Termoelettrica di Monfalcone (Go) alla concentrazione delle polveri atmosferiche nelle aree circostanti l'impianto, ed a distinguerlo dai contributi forniti da sorgenti diverse (erosione del suolo, aerosol marino, emissioni da traffico veicolare e navale, reazioni secondarie in atmosfera, risospensione di materiale depositato a terra, ecc.).

L'obiettivo dello studio è stato perseguito effettuando, sia a terra, sia in emissione al camino, misure della concentrazione di massa e composizione chimica delle polveri atmosferiche di diametro aerodinamico inferiore a 10 micrometri (PM₁₀). Le misure a terra sono state effettuate in sette postazioni, cinque delle quali appartenenti alla rete A2A-ARPA, una posta all'interno del Rione ENEL ed una posizionata lungo la direttrice della massima ricaduta (NE-SW). Sono state eseguite quattro campagne di misura, ciascuna della durata di 14 giorni, nei mesi di luglio 2014, febbraio 2015, febbraio 2016, settembre 2016. Le misure in emissione sono state effettuate durante una delle due settimane di misura di ciascuna campagna. Per la determinazione degli elementi, lo studio è stato effettuato in collaborazione con il Dipartimento di Chimica della Sapienza Università di Roma.

METODO DI LAVORO

Generalità

Il materiale particellare sospeso (*Particulate Matter*, PM) è un inquinante atmosferico di particolare complessità in quanto costituito da una miscela di particelle solide e/o liquide individualmente disperse in aria, che possono differire tra loro per dimensioni, forma, densità, carica elettrica, igroscopicità, composizione chimica, sorgenti, flussi emissivi ed effetti sulla salute e sull'ecosistema, e che possono interagire tra loro e con l'aria in cui sono sospese, modificando nel tempo la loro dimensione e la loro composizione chimica.

A causa della particolare complessità di questo inquinante, è utile effettuare alcune classificazioni sia del PM stesso che delle sue sorgenti. Una prima classificazione prende in considerazione la provenienza del PM e lo distingue in "naturale" ed "antropogenico". Il PM di origine naturale comprende quello prodotto dall'erosione del suolo, dal disseccamento dello spray marino, degli incendi spontanei e dalle eruzioni vulcaniche. Comprende inoltre un ampio settore, denominato "bioaerosol primario", che include le particelle rilasciate in aria dalla biosfera

(frammenti di animali, principalmente insetti, frammenti di piante, pollini, spore ed ife fungine, batteri ed elementi vitali di vario tipo). Il PM di origine antropogenica deriva invece prevalentemente da sorgenti di tipo combustivo (traffico, riscaldamento domestico, impianti per la produzione di energia) e di tipo industriale.

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

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

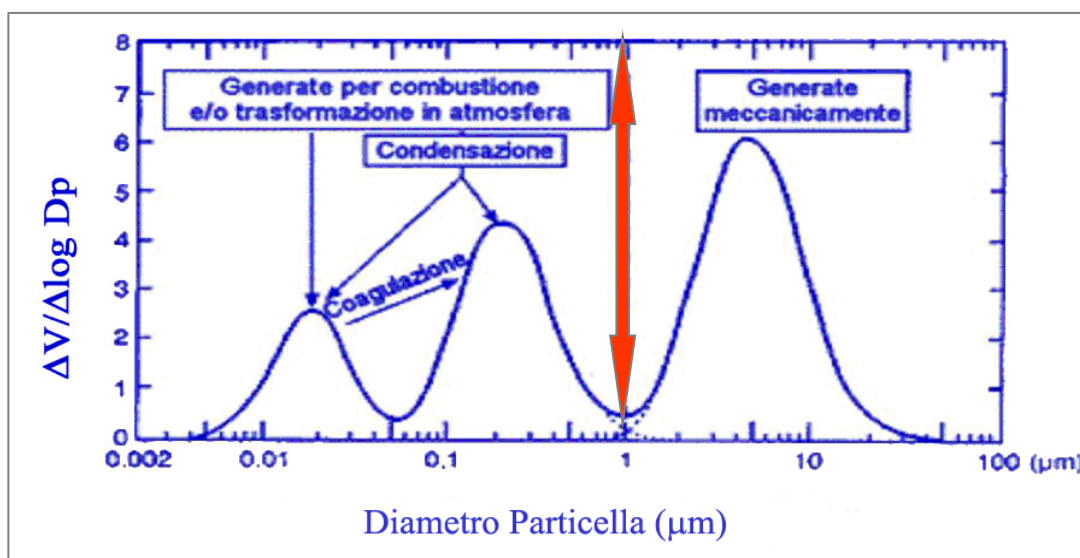


Figura 1: Distribuzione dimensionale del particolato atmosferico.

La dimensione delle particelle influenza direttamente il tempo di residenza in atmosfera: le particelle grossolane hanno un tempo di residenza dell'ordine di minuti - ore in quanto sono rapidamente rimosse per sedimentazione (effetto della gravità), mentre le particelle fini possono persistere in atmosfera per periodi fino ad alcune settimane; le più piccole tra queste (particelle ultrafini, di diametro inferiore a 0.1 μm), tendono tuttavia ad essere rapidamente rimosse per coagulazione a formare particelle più grandi e la loro persistenza in atmosfera è quindi molto più breve. La durata della permanenza in atmosfera ha ovvie ripercussioni sulla distanza che la singola particella può percorrere a partire dal punto di emissione/formazione: le particelle fini possono essere trasportate dal vento anche a notevoli distanze dal punto di origine (centinaia - migliaia di chilometri), mentre quelle grossolane possono influenzare solo un'area di dimensioni limitate intorno al punto di generazione (distanza pari ad alcune centinaia di metri). Nel caso delle sabbie sahariane, sorgente massiva che inietta le particelle ad un'altezza anche di migliaia di metri dal suolo, il trasporto a lunga distanza riguarda anche particelle grossolane.

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

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

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

variazioni nelle emissioni da quelle che dipendono, invece, da variazioni nelle capacità di accumulo in atmosfera.

La complessità del quadro generale finora tracciato chiarisce come l'identificazione del contributo specifico al PM di una particolare sorgente industriale, quale quella della Centrale termoelettrica, richieda un approccio articolato. In questo studio è stato applicato un metodo basato sulla discriminazione delle varie macro-componenti del PM, sulla misura di micro-costituenti organici del PM che hanno una particolare nocività per la salute, e sull'identificazione di traccianti di sorgente il più possibile selettivi; ciò ha richiesto l'utilizzo contemporaneo e sinergico di più tecniche analitiche, statistiche e di analisi meteorologica.

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

Gli IPA sono prodotti da processi di combustione incompleta e sono quindi rilasciati in atmosfera sia da sorgenti naturali (incendi boschivi, attività vulcanica) sia da sorgenti antropiche (impianti di riscaldamento domestico, inceneritori di rifiuti, centrali termoelettriche a carbone e ad olio, scarichi auto veicolari). La legislazione europea ed il relativo decreto di recepimento in Italia (D. Lgs. n. 155 del 13 agosto 2010) pongono un valore-obiettivo solo per un congenere degli IPA, il benzo(a) pirene; tale valore, relativo alla concentrazione media annuale, è pari ad 1 ng/m^3 .

PCDD e PCDF sono sottoprodotti indesiderati di una serie di processi chimici che includono una fase di combustione; le sorgenti principali includono inceneritori, impianti di sinterizzazione, cementifici, impianti di produzione secondaria di alluminio e zinco, veicoli a motore, centrali elettriche e caldaie industriali alimentate con combustibili fossili, combustione all'aria aperta di rifiuti. I PCB sono sostanze chimiche largamente prodotte in passato e non più prodotte a partire dal 1985; sono rilasciate in atmosfera da incendi, scarichi illeciti e smaltimento inadeguato dei fluidi dielettrici delle apparecchiature elettriche, perdite di trasformatori, smaltimento di parti plastiche di autoveicoli (car fluff), discariche. Generalmente, PCDD, PCDF e PCB non vengono rilevati nelle diverse matrici come singoli composti ma come miscele complesse dei diversi congeneri. Tra tutti i congeneri (in numero di 209 per i PCB e 210 per PCDD e PCDF), vengono generalmente presi in considerazione solo quelli tossici, vale a dire quelli che hanno atomi di cloro nelle posizioni 2,3,7,8.

Per valutare i livelli di concentrazione di PCDD, PCDF e PCB si può fare riferimento alle

“Linee guida per la qualità dell’aria in Europa” (WHO Regional Publications – Air Quality Guidelines, Second Edition, 2000). Per PCDD/F queste linee-guida riportano un valore pari a 100 fgTEQ/m³ come accettabile per le aree urbane; livelli di concentrazione superiori a 300 fgTEQ/m³ sono invece considerati indicativi della presenza di sorgenti locali, che devono essere identificate e controllate. Una concentrazione costante pari a 100 fgTEQ/m³ corrisponde ad un’assunzione di 2 pg per persona per giorno, assunzione pari a quella derivante dal fumo di circa 15 sigarette. Per i PCB totali è riportato il valore di 2-3 pg/m³ come concentrazione tipica delle aree rurali, e oltre 3000 pg/m³ come concentrazione tipica delle aree industriali ed urbane.

L’esaclorobenzene, HCB, è un composto aromatico monociclico in cui gli atomi di idrogeno sono completamente sostituiti da atomi di cloro. Il suo principale utilizzo è stato nel settore agricolo, come fungicida nelle colture di cereali; ulteriori utilizzi sono nel settore industriale, come mezzo di controllo per la porosità degli anodi di grafite, come plasticizzante del PVC, come fluidificante nella manifattura dell’alluminio, e, nell’industria militare, per la produzione di proiettili; è stato inoltre usato come agente preservante del legno.

La produzione di HCB ha avuto inizio negli anni ’30 ed è continuata con regolarità fino agli anni’70, quando sono stati messi in luce gli effetti avversi da esso provocati e sono state introdotte delle restrizioni sul suo utilizzo. Sebbene la produzione sia cessata nella maggior parte dei Paesi, questa sostanza viene tuttora generata come sottoprodotto indesiderato o come impurezza in molti processi chimici, quali, ad esempio, la fabbricazione di pesticidi e di solventi clorurati e aromatici clorurati; è inoltre rilasciato nell’ambiente da processi di combustione incompleta o da scariche.

In un documento stilato dal Programma delle Nazioni Unite per l’Ambiente, UNEP [Decision Guidance Document, Hexachlorobenzene, Operation of the prior informed consent procedure for banned or severely restricted chemicals in international trade, Joint FAO/UNEP programme for the operation of prior informed consent], si indica che i valori di HCB riscontrati in ambienti urbani sono di circa 0.3 ng/m³.

Periodi di misura e siti di prelievo

Lo studio in aria ambiente è stato effettuato nel corso di quattro campagne di misura della durata di 14 giorni ciascuna. Per valutare il contributo di possibili sorgenti stagionali due campagne sono state effettuate durante la stagione estiva e due durante quella invernale. Le ultime due campagne (inverno ed estate 2016) sono state eseguite dopo la messa in opera dei dispositivi per l’abbattimento delle emissioni di NO_x (DeNO_x), in regolare servizio dal 1 gennaio 2016. All’interno di ogni campagna, quattro giorni sono stati dedicati al campionamento in emissione, ad entrambi i gruppi.

Il dettaglio dei periodi di campionamento è il seguente:

- I campagna: 17 - 30 luglio 2014 in aria ambiente; 21 – 24 luglio in emissione;
- II campagna: 12 - 25 febbraio 2015 in aria ambiente; 16 – 19 febbraio in emissione;
- III campagna: 21 gennaio - 4 febbraio 2016 in aria ambiente; 26 - 29 gennaio in emissione;
- IV campagna: 8 - 21 settembre 2016 in aria ambiente; 12 – 15 settembre in emissione.

La localizzazione dei sette punti di misura è mostrata in Figura 2.



Figura 2: Localizzazione delle stazioni di campionamento

I campionamenti in aria ambiente sono stati effettuati in sette siti:

- Fossalon-Grado
- Monfalcone
- Doberdò del Lago
- Vermegliano-Ronchi dei Legionari
- Papariano-Fiumicello
- Mensa a2a
- Canottieri Timavo.

I primi quattro siti di misura sono stati situati presso stazioni ARPAFVG. In due casi (Fossalon e Monfalcone) per la misura della concentrazione in massa e per l'analisi del carbonio organico, del carbonio elementare e del levoglucosano effettuate nel presente studio sono state utilizzate le membrane in quarzo campionate da ARPAFVG.



Figura 3: Micro-localizzazione dei punti di campionamento al sito di Timavo.

Si sottolinea che il sito inizialmente prescelto per la micro-localizzazione degli strumenti di campionamento al sito di Timavo è posto a bordo di una strada sterrata. Alla luce dei risultati analitici della prima campagna di misura tale sito si è rivelato inadeguato, poiché il passaggio degli automezzi, più frequente di quanto prevedibile al momento della ricognizione iniziale, è risultato

responsabile di una risospensione in atmosfera della polvere stradale. A partire dalla seconda campagna di misura, il punto di prelievo è stato quindi spostato di circa cento metri verso la riva. Le due micro-localizzazioni sono mostrate in Figura 3.

Strumentazione e metodo di campionamento

Per consentire l'effettuazione di tutte le analisi chimiche, ad ogni sito di misura in aria ambiente i campionamenti sono stati effettuati, in contemporanea, su tre diverse membrane filtranti. Su una coppia di membrane, una in teflon e l'altra in fibra di quarzo (47 mm di diametro), sono stati effettuati campionamenti giornalieri della durata di 24 ore (dalla mezzanotte alla mezzanotte) finalizzati alla determinazione della concentrazione di massa del PM₁₀ e della concentrazione delle specie ioniche, degli elementi, del carbonio elementare, del carbonio organico, del levoglucosano. Quest'ultima specie è un'efficace tracciante della combustione della legna da ardere, assente nella combustione del carbone.



Figura 4: Strumentazione impiegata per il prelievo delle polveri su membrane da 47 mm. Da sinistra: SWAM 5a Dual Channel, Hydra Dual Sampler nel suo alloggiamento, Skypost TM.

I campionamenti sono stati effettuati utilizzando strumentazione sequenziale ad una o a due linee di prelievo indipendenti, operante alla portata di 2.3 m³/h con teste di prelievo certificate secondo la legislazione vigente e corrispondenti alle specifiche indicate nella normativa UNI EN (SWAM5a Dual Channel e Hydra Dual Sampler, FAI Instruments, Fontenuova - Rm; Skypost TM, TCR Tecora, Corsico-Mi). Il primo strumento (SWAM5a Dual Channel), effettua anche la determinazione della concentrazione di massa del particolato mediante il metodo dell'attenuazione

beta. Gli altri due strumenti effettuano solamente il campionamento e richiedono quindi la determinazione della massa campionata per via gravimetrica. Sia prima che dopo i campionamenti, le membrane filtranti, alloggiare in appositi portafiltri, sono stati mantenute all'interno di contenitori cilindrici in materiale plastico, protette da possibili contaminazioni provenienti dall'esterno. I campionatori utilizzati sono mostrati in Figura 4.

I campionamenti finalizzati alla determinazione dei microinquinanti organici, in ragione delle bassissime concentrazioni di tali specie, sono stati effettuati secondo una metodica interna unica, adattamento delle metodiche EPA per i microinquinanti organici (TO-4A, TO-9A, e TO-13A rispettivamente per PCB ed HCB, PCDD/PCDF e IPA). In particolare, i campionamenti hanno avuto la durata di una settimana e sono stati eseguiti mediante campionatori ad alto volume (HVSampler) operanti alla portata di 200 l/min (Echo High Volume Sampler, TCR Tecora, Corsico - Mi) su membrana in fibra di quarzo (102 mm di diametro) seguita da cartuccia in schiuma poliuretana (PUF) per il recupero delle specie semivolatili presenti in fase gassosa nell'atmosfera e rilasciate dalle polveri durante il campionamento. Prima di ogni campionamento, allo scopo di valutarne l'efficienza, è stata aggiunta una quantità nota di standard marcato con ^{13}C (EN 1948SS per PCDD/F, P48-SS per dl-PCB, Wellington Laboratories).

Al termine della campagna di prelievo tutte le membrane filtranti sono state trasferite in idonei contenitori singoli e trasportati all'Istituto sull'Inquinamento Atmosferico dove sono stati conservati, allo scopo di limitare la perdita di specie chimiche volatili, alla temperatura di 5 °C fino al momento delle analisi. In Tabella I è riportato il riepilogo delle strumentazioni utilizzate ai diversi siti.

Tabella I: Metodo di misura della concentrazione di massa e strumentazione di campionamento dislocata ai diversi siti per la valutazione in aria ambiente

	Metodo misura conc. massa	Campionatore filtri 47 mm Teflon	Campionatore filtri 47 mm quarzo	Campionatore filtri 102 mm quarzo
Fossalon	atten. beta	Skypost - IIA	Swam5a - ARPAFVG	HVSampler - IIA
Monfalcone	atten. beta	Skypost - IIA	Swam5a - ARPAFVG	HVSampler - IIA
Doberdò	gravimetria	Skypost - IIA	Skypost - IIA	HVSampler - IIA
Ronchi	gravimetria	Skypost - IIA	Skypost - IIA	HVSampler - IIA
Papariano	atten. beta	Swam5a bicanale - IIA		HVSampler - IIA
a2a mensa	atten. beta	Swam5a bicanale - IIA		HVSampler - IIA
Timavo	gravimetria	Hydra bicanale - IIA		HVSampler - IIA

Il campionamento alle emissioni è stato effettuato secondo una metodica interna unica, che prevede l'adattamento delle norme tecniche UNI EN 1948-1:2006 (per diossine e furani), UNI EN 1948-4:2014 (per PCB diossina simili) e ISO 11338-1:2003 (per IPA) secondo il metodo del filtro/condensatore.

La linea di campionamento, schematizzata in Figura 5, è costituita da:

- una sonda riscaldata in titanio;
- un apparato di filtrazione riscaldato (ditale riempito con lana di quarzo),
- un sistema di condensazione dell'acqua
- un sistema di raccolta dei vapori incondensabili (resina XAD-2).

Prima di iniziare la fase di campionamento è stata calcolata la densità dei fumi e studiato il profilo di velocità dei fumi stessi all'interno del condotto, allo scopo di valutare i parametri occorrenti al sistema di campionamento per ottenere una raccolta isocinetica del particolato. Prima di ogni prelievo, ciascun filtro è stato marcato con le soluzioni di riferimento per la verifica dell'efficienza di campionamento.

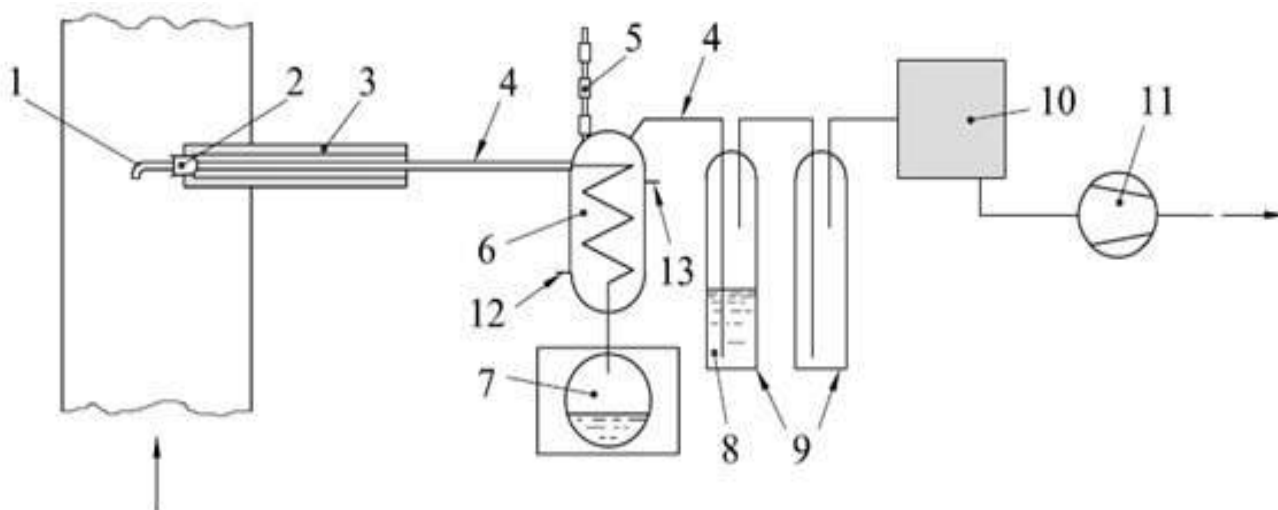


Figura 5: Schema della linea di campionamento in emissione. 1. Ugello; 2. Filtro a ditale; 3. Sonda riscaldata; 4. Collegamenti in vetro; 5. Controllo della temperatura; 6. Condensatore; 7. Pallone di condensa; 8. Glicole dietilenico; 9. Adsorbente solido; 10. Torre di essiccamento; 11. Dispositivo di aspirazione; 12. Entrata acqua raffreddata; 13. Uscita acqua raffreddata

Al termine di ciascun prelievo si è provveduto al lavaggio della sonda mediante solventi polari ed apolari (acetone e diclorometano). Si è quindi proceduto ad effettuare la prova di tenuta inserendo la sonda all'interno del camino ed attendendo il raggiungimento delle temperature di esercizio. Finita la prova di tenuta, il filtro, la XAD-2 e le soluzioni di lavaggio della sonda sono stati raccolti, denominati come "bianco di campo" ed analizzati con la stessa procedura seguita per

l'analisi dei campioni.

Per ognuno dei due gruppi, per la determinazione degli IPA e dei microinquinanti organici sono stati effettuati tre campionamenti della durata di circa 8 ore, due dei quali durante il periodo diurno ed uno durante il periodo notturno. Per la determinazione del carbonio organico ed elementare sono stati eseguiti campionamenti dedicati, che hanno avuto la durata di circa 30 minuti.

Per l'intera durata dei campionamenti i gruppi sono stati mantenuti a pieno regime.

Strumentazione e metodi di misura ed analisi

Determinazione della concentrazione di massa

La concentrazione di massa del materiale particellare è stata determinata mediante il metodo dell'attenuazione beta o, in alternativa, mediante analisi gravimetrica, utilizzando una bilancia di precisione con divisione 1 µg. Al fine di ottenere una pesata riproducibile, sia prima che dopo il campionamento i filtri saranno condizionati per 48 h alla temperatura di 20°C ed umidità relativa del 50%; per la correzione di eventuali derive strumentali sono stati utilizzati filtri-spia in alluminio.

Analisi chimiche

Dopo l'analisi gravimetrica, il materiale particellare raccolto sulle membrane in Teflon è stato sottoposto ad analisi per fluorescenza di raggi X a dispersione di energia (ED-XRF), utilizzando strumentazione precedentemente calibrata utilizzando campioni di materiale particellare atmosferico raccolto su membrane filtranti in Teflon del tutto analoghi a quelli risultanti dai campionamenti effettuati nell'ambito dello studio. Con questo metodo, non distruttivo, saranno determinati i seguenti elementi: Al, Ca, Cl, Cr, Fe, K, Mg, Na, Si, S, Ti.

Le membrane in Teflon sono state quindi private dell'anello in politene ed estratte per 20 minuti in una soluzione di tampone acetato ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COOK}$ 0.01 M; pH: 4.3) sotto erogazione di ultrasuoni resa omogenea mediante un apposito dispositivo di rotazione. Le soluzioni così ottenute sono state filtrate (membrana di acetato di cellulosa; porosità: 0.45 µm) e suddivise in due aliquote. La prima aliquota è stata sottoposta ad analisi mediante cromatografia ionica (IC) per la determinazione degli anioni (Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , $\text{SO}_4^{=}$) e dei cationi (Na^+ , NH_4^+ , Mg^{++} , Ca^{++}). La seconda aliquota è stata analizzata per la frazione estraibile degli elementi (As, Ba, Be, Cd, Cu, Co, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V, Zn) mediante spettroscopia atomica al plasma accoppiato induttivamente con rivelazione di massa (ICP-MS).

Successivamente, il solido presente sull'originario filtro in Teflon e sulla membrana di filtrazione in acetato di cellulosa è stato trasferito quantitativamente in appositi contenitori in quarzo e sottoposto a digestione acida a microonde con una miscela ossidante $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$ 2:1

(mineralizzazione). La soluzione è stata quindi nuovamente filtrata a 0.45 μm ed analizzata mediante ICP-MS per la valutazione della frazione residua degli stessi elementi. L'utilizzo della miscela $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ per la digestione acida non porta ad una dissoluzione completa dei campioni, ma permette un buon recupero di quasi tutti gli elementi presi in esame; inoltre, la scelta di questa miscela, usata anche nel metodo di riferimento EN 14902 (2005), permette di ottenere una migliore ripetibilità dei risultati e limiti di rivelabilità inferiori rispetto alla digestione con acqua regia e HF, che sarebbe necessaria per ottenere una dissoluzione completa.

Questa metodica di frazionamento dei contributi di ogni singolo elemento in base al comportamento chimico-fisico (frazione estraibile e frazione residua) facilita l'identificazione delle fonti di emissione ed agevola gli studi di attribuzione delle sorgenti.

Una porzione delle membrane in fibra di quarzo sarà prelevata mediante una fustella metallica ed il materiale particellare raccolto su di essa sarà sottoposto ad analisi termo-ottica per la determinazione del contenuto di carbonio organico e carbonio elementare. Una seconda porzione sarà estratta in soluzione acquosa e sottoposta ad analisi in cromatografia ionica con rivelazione ad amperometria pulsata (HPAEC-PAD) per la determinazione del levoglucosano.

Lo schema generale del metodo di campionamento ed analisi è riportato in Figura 6.

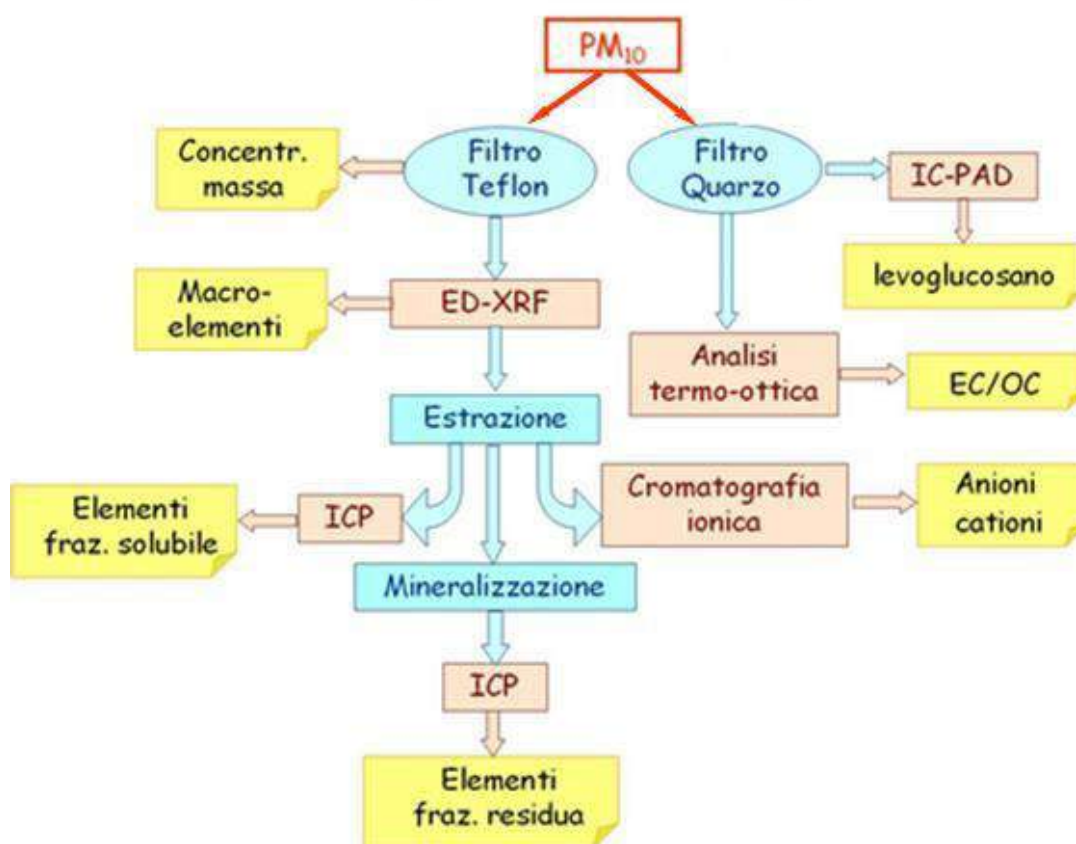


Figura 6: Schema della metodica di analisi del PM_{10} campionato su membrane filtranti da 47 mm.

Le membrane dedicate al campionamento dei microinquinanti organici (quarzo, 102 mm) e le cartucce in schiuma poliuretana (PUF) sono state estratte in Soxhlet mediante toluene in presenza di solfato di sodio, per un periodo di 36 h. Al termine di questa fase, l'estratto è stato portato a piccolo volume (circa 10 ml); l'efficienza delle fasi di estrazione, purificazione e arricchimento è stata valutata mediante aggiunta di standard marcati di PCDD/F e dl-PCB. Un'aliquota (1/10) dell'estratto è stata destinata all'analisi degli IPA, la porzione rimanente alla determinazione di HCB, PCDD/PCDF, dl-PCB e ndl-PCB.

L'aliquota destinata all'analisi degli IPA, previa aggiunta di standard interni marcati con deuterio, è stata sottoposta a purificazione su microcolonna impaccata con silice ed allumina. La frazione alcanica è stata separata mediante eluizione con esano; la frazione contenente gli IPA è stata quindi raccolta per eluizione con una miscela diclorometano:esano (1:1) ed è stata analizzata in gas cromatografia ad alta risoluzione accoppiata alla spettrometria di massa (HRGC/MS), in modalità SIM (Singol Ion Monitoring).

L'aliquota destinata all'analisi di HCB, PCDD/F e PCB è stata trasferita quantitativamente su colonna cromatografica multistrato contenente Na_2SO_4 anidro, silice, silice acida e silice contenente AgNO_3 ; il campione è stato eluito con esano e successivamente concentrato. L'eluato è stato quindi trasferito su microcolonna in vetro contenente allumina. La frazione contenente i PCB è stata raccolta eluendo con una miscela di esano al 4% di cloruro di metilene; successivamente è stata raccolta la frazione contenente PCDD e PCDF, eluendo con una miscela esano:cloruro di metilene (1:1). Le soluzioni contenenti PCDD e PCDF sono state concentrate e riprese con miscele di standard interni, utili per il calcolo del recupero; sono state quindi sottoposte ad analisi per gas cromatografia e spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRGC/HRMS) in modalità MS/MS.

Le stesse metodiche sono state utilizzate anche per l'analisi delle polveri prelevate in emissione. In aggiunta, per le fasi di lavaggio e condensa si è proceduto ad estrazione liquido-liquido con cloruro di metilene; l'estratto concentrato e le soluzioni di lavaggio sono state aggiunte in testa alla frazione solida prima dell'estrazione con Soxhlet.

Elaborazione dei dati

L'insieme delle misure chimiche effettuate consente di valutare i livelli e le variazioni nel tempo della concentrazione di tutti i macro-componenti del materiale particolato (anioni, cationi, macro-elementi, carbonio elementare, carbonio organico), dei microcomponenti e componenti in tracce inorganici, di alcuni microcomponenti e componenti in tracce organici di particolare interesse per la loro tossicità (HCB, IPA, PCDD/F, PCB) o per la loro capacità di tracciare specifiche sorgenti (levoglucosano, tracciante della combustione di legna da ardere.).

La determinazione dei macro-componenti, con chiusura del bilancio di massa, consente di stimare i contributi delle cinque sorgenti principali (macro-sorgenti) del PM, che possono essere considerate pressoché ubiquitarie: il suolo (materiale di origine terrigena), il mare (aerosol marino), le reazioni in atmosfera (inquinanti inorganici di origine secondaria), l'emissione dai veicoli (prodotti di combustione), la biosfera (specie organiche primarie - frammenti vegetali ed animali, pollini, spore ed ife fungine, batteri - e secondarie).

Per la valutazione della forza delle macro-sorgenti del PM sono stati utilizzati i seguenti algoritmi (Perrino et al., Environ. Sci. Pollut. Res. 21, 2014, 3999-4009):

- la concentrazione dei componenti di origine terrigena (Al, Si, Fe, Mg, Ca, CO_3^- , frazione non idrosolubile di Na e K, calcolata per differenza fra il dato XRF ed il dato IC) è stimata in base ad un algoritmo che tiene conto degli ossidi dei metalli e che stima la concentrazione di carbonato a partire dalla concentrazione di calcio e magnesio idrosolubili;
- la concentrazione dell'aerosol marino è stimata moltiplicando la concentrazione di cloruro di sodio per un fattore che tiene conto degli altri elementi presenti nel sale marino (SO_4^- , Mg^{++} , Ca^{++} , K^+);
- la concentrazione degli inquinanti secondari inorganici è data dalla somma del solfato di origine non marina (nssSO_4^-), del nitrato e dell'ammonio;
- l'emissione da veicoli è stimata sommando la concentrazione di carbonio elementare ad una uguale concentrazione di carbonio organico; i principali studi riportati nella letteratura internazionale riportano infatti che nelle emissioni veicolari il contributo dei composti organici del carbonio è quantitativamente confrontabile a quello del carbonio elementare.
- per la valutazione delle specie organiche, il materiale organico (OM) è stato calcolato moltiplicando la concentrazione del rimanente carbonio organico (OC) per un fattore che tiene conto degli atomi diversi da C presenti nelle molecole organiche; per questo studio è stato applicato il fattore 1.8 per i siti Monfalcone, Timavo e a2a mensa, ed il fattore 2.1 per i siti Fossalon, Doberdò, Ronchi e Papariano. E' da sottolineare come la variabilità nel tempo e nello spazio della composizione dei composti del carbonio, che influenza il fattore moltiplicativo usato per la trasformazione da OC ad OM, sia la maggiore sorgente di incertezza nella ricostruzione della concentrazione di massa del PM a partire dai dati di analisi chimica, essendo l'OM la componente generalmente più importante, dal punto di vista quantitativo, del materiale particolato sospeso in atmosfera.

In Tabella II è riportato l'elenco degli IPA determinati nel corso dello studio, con i relativi acronimi e la classe di cancerogenicità secondo la classificazione operata dalla IARC (Agenzia

Internazionale per la Ricerca sul Cancro). Secondo la classificazione, appartengono alla classe 2A i probabili cancerogeni per l'uomo, alla 2B i cancerogeni possibili, alla 3 le specie non cancerogene.

Tabella II: Acronimo e tossicità degli IPA considerati nello studio.

Congenere	Acronimo	Classe IARC (2010)
Fenantrene	Ph	3
Antracene	An	3
Fluorantene	Flt	3
Pirene	Pyr	3
Benzo(a)antracene	BaA	2A
Crisene	Chr	2B
Benzo(b+j)fluorantene	BbjF	2B
Benzo(k)fluorantene	BkF	2B
Benzo(e)pirene	BeP	-
Benzo(a)pirene	BaP	2A
Indeno(123,cd)pirene	IND	2B
Dibenzo(a,h)antracene	DBA	2A
Benzo(ghi)perilene	BghiP	3

Per la quantificazione di PCDD/F sono stati considerati i 17 congeneri tossici 2,3,7,8-cloro sostituiti. Per esprimere la tossicità dei singoli congeneri è stato introdotto il concetto di “tossicità equivalente”, che considera il rapporto di tossicità di ogni congenere con il congenere più nocivo, la 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina (fattore di tossicità equivalente, TEF). La concentrazione totale della miscela (TEQ) può essere espressa sommando i prodotti tra i valori TEF dei singoli congeneri e le rispettive concentrazioni. In Tabella III è riportato l'elenco dei PCDD/F determinati nel corso dello studio (immissioni ed emissioni), con i relativi valori di tossicità equivalente secondo la scala internazionale (I-TEF).

Per la quantificazione dei PCB sono stati considerati i 12 congeneri coplanari “diossina-simili” (dl-PCB), che presentano un meccanismo di tossicità molto simile alle diossine e per i quali è stato calcolato il valore del TEF. In Tabella IV sono riportati i dl-PCB determinati nel corso dello studio, con il loro nome IUPAC ed il valore del TEF indicato dalla World Health Organization (WHO).

Tabella III: Fattore di Tossicità Equivalente per i diversi congeneri di PCDD e PCDF.

Congenere	I-TEF	Congenere	I-TEF
2,3,7,8-TetraCDD	1	2,3,7,8-TetraCDF	0.1
1,2,3,7,8-PentaCDD	0.5	2,3,4,7,8-PentaCDF	0.5
1,2,3,4,7,8-EsaCDD	0.1	1,2,3,7,8-PentaCDF	0.05
1,2,3,6,7,8-EsaCDD	0.1	1,2,3,4,7,8-EsaCDF	0.1
1,2,3,7,8,9-EsaCDD	0.1	1,2,3,6,7,8-EsaCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.01	2,3,4,6,7,8-EsaCDF	0.1
OctaCDD	0.001	1,2,3,7,8,9-EsaCDF	0.1
		1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.01
		OctaCDF	0.001

Tabella IV: Nome IUPAC e Fattore di Tossicità Equivalente per i diversi congeneri di dl-PCB.

Congenere	Nome IUPAC	WHO-TEF
3,4,4',5-TetraCB	PCB 77	0.0001
3,3',4,4'-TetraCB	PCB 81	0.0003
2',3,4,4',5-PentaCB	PCB 105	0.00003
2,3',4,4',5-PentaCB	PCB 114	0.00003
2,3,4,4',5-PentaCB	PCB 118	0.00003
2,3,3',4,4'-PentaCB	PCB 123	0.00003
3,3',4,4',5-PentaCB	PCB 126	0.1
2,3,3',4,4',5'-HexaCB	PCB 156	0.00003
2,3',4,4',5,5'-HexaCB	PCB 157	0.00003
2,3,3',4,4',5-HexaCB	PCB 167	0.00003
3,3',4,4',5,5'-HexaCB	PCB 169	0.03
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	PCB 189	0.00003

Per maggiore completezza, in questo studio sono state prese in considerazione anche le concentrazioni dei PCB totali (diossina-simili e non diossina-simili), stimate come 5 volte la somma della concentrazione dei 6 congeneri cosiddetti “indicatori” (marker, M-PCB), ovvero i congeneri

con nome IUPAC PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 e PCB 180. [EN 12766-2, 2001 - Determinazione dei PCB e prodotti correlati - Parte 2: Calcolo del contenuto di policlorobifenili].

Tutti i dati sono stati interpretati anche in base ai valori dei parametri meteorologici tradizionali, forniti, dalla Società a2a.

CAMPAGNA DI MISURA LUGLIO 2014

Aria ambiente – macro-componenti e macro-sorgenti

La campagna di misura in aria ambiente ha avuto luogo nel periodo 17 - 30 luglio; nei giorni dal 21 al 24 luglio sono stati eseguiti anche i campionamenti alle emissioni.

Dal punto di vista meteorologico, il periodo è stato caratterizzato da condizioni tipicamente estive e sostanzialmente omogenee, con temperature massime giornaliere comprese fra 25 e 33.7 °C ed umidità relativa piuttosto alta (superiore al 70% durante le ore notturne, generalmente superiore al 60% durante quelle diurne). La velocità del vento (componente orizzontale) si è mantenuta su valori molto ridotti, mai superiori a 3 m/s, per tutta la durata della campagna di misura (valore medio del periodo inferiore a 1 m/s). Durante le ore diurne il vento è risultato provenire prevalentemente da Nord-Ovest o da Sud; durante le ore notturne, con la sola eccezione della notte iniziale, il vento si è mantenuto in regime di calma. Sono stati registrati eventi di piovosità, di moderata entità, nei giorni 22, 26, 29 e 30 luglio. Sulla base delle condizioni meteorologiche sono da attendersi concentrazioni di particolato atmosferico piuttosto ridotte in tutta la zona presa in esame.

L'andamento della temperatura, umidità relativa, velocità (componente orizzontale) e direzione di provenienza del vento è mostrato nelle Figure 7-10. In Figura 10, la direzione del vento non è riportata in tutti i casi in cui la velocità è stata inferiore a 0.1 m/s.

Le concentrazioni giornaliere del PM₁₀ registrate ai sette punti di osservazione durante la I campagna di misura sono riportate in Tabella V ed in Figura 11. Con l'eccezione del sito di Timavo, le concentrazioni si sono mantenute su valori tipici per aree a bassa urbanizzazione durante il periodo estivo, con valori in tutti i casi inferiori a 30 µg/m³ e nella maggior parte dei casi inferiore a 20 µg/m³; gli andamenti delle concentrazioni risultano generalmente sovrapponibili, con variazioni verosimilmente legate alle fluttuazioni delle condizioni di rimescolamento atmosferico; la sincronia degli andamenti indica l'assenza di contributi significativi da parte di sorgenti locali.

Al sito di Timavo, le concentrazioni sono risultate nettamente più elevate rispetto a quanto rilevato ai rimanenti punti di misura, soprattutto nei giorni 17-20 e 24-26 luglio; ciò indica, per questo sito, l'influenza di una sorgente locale, la cui natura può essere indagata mediante l'analisi chimica della polvere.

L'insieme delle misure chimiche eseguite sui campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati ai sette punti di misura (macro-elementi, anioni, cationi, materiale organico, carbonio elementare) ha consentito di ricostruire una percentuale del 95 ± 11 % della massa del PM, con un ottimo accordo

fra i dati di concentrazione di massa determinati per via gravimetrica/attenuazione beta e la somma di tutte le determinazioni chimiche (N = 94).

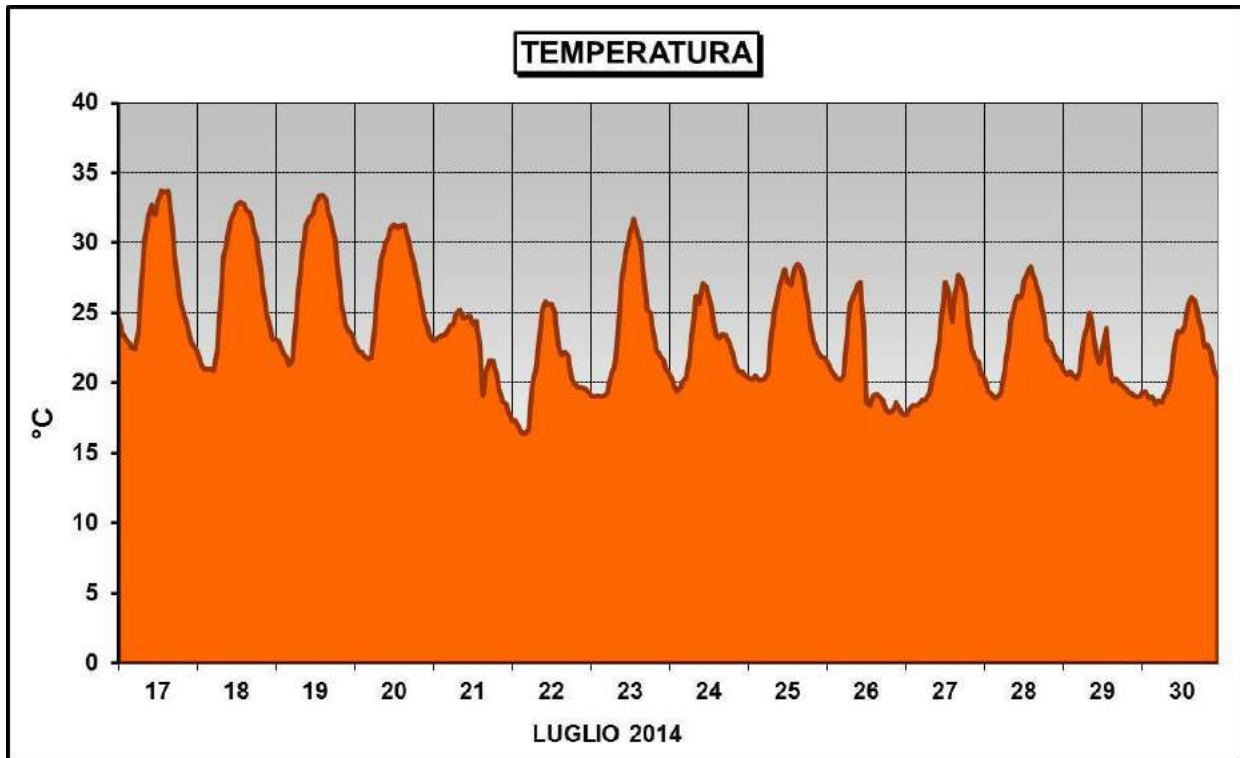


Figura 7: Andamento della temperatura durante la I campagna di misura.



Figura 8: Andamento dell'umidità relativa durante la I campagna di misura.

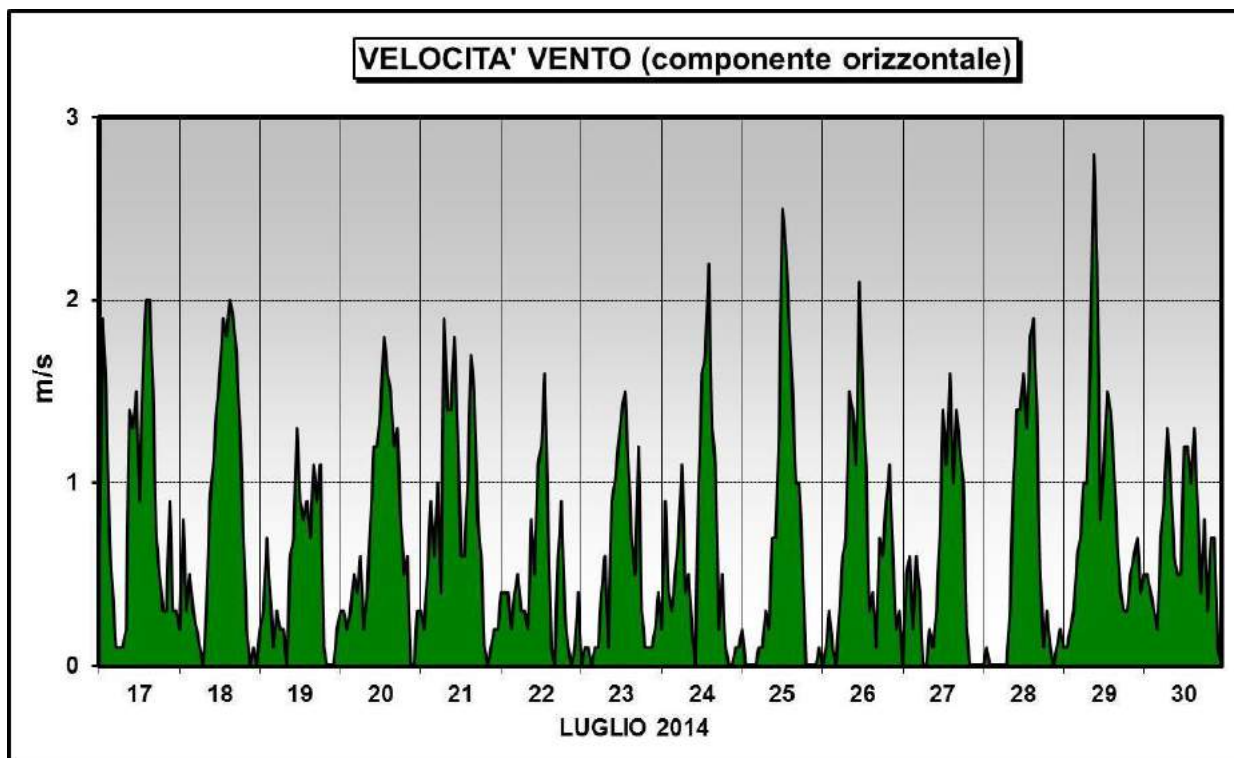


Figura 9: Andamento della velocità del vento durante la I campagna di misura.

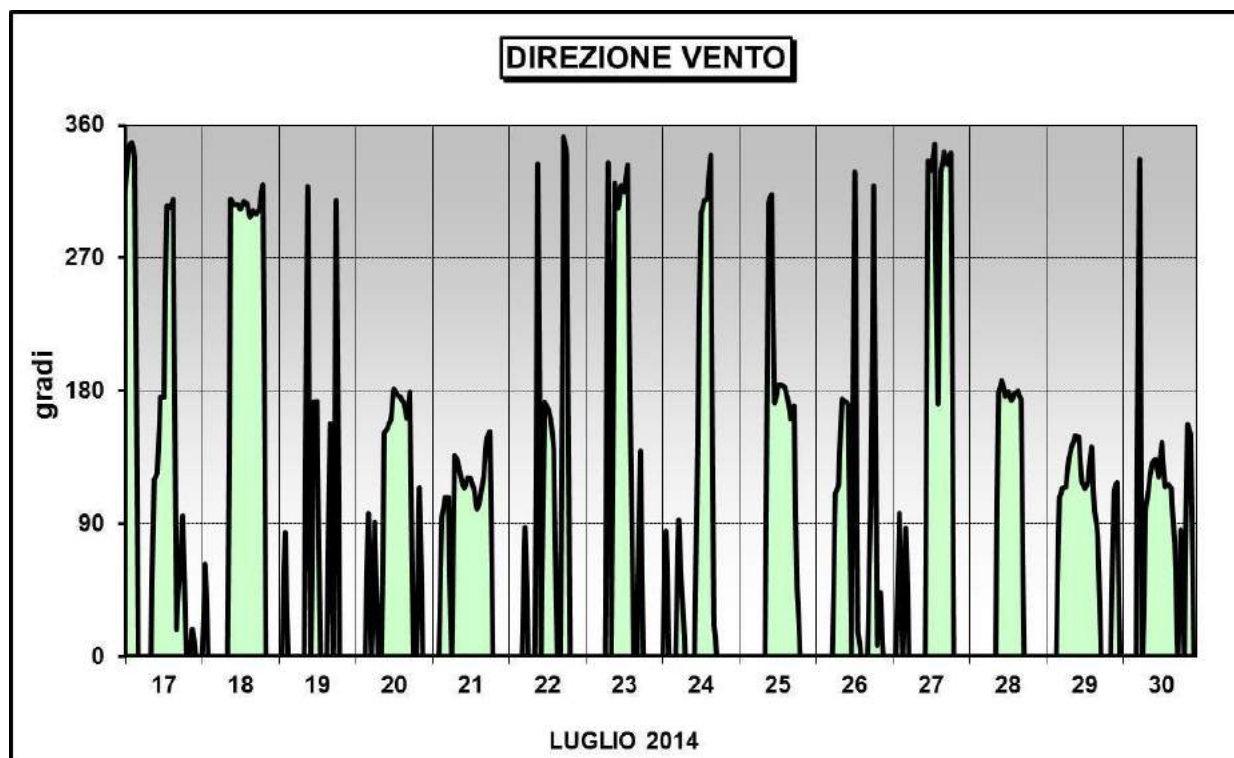


Figura 10: Andamento della direzione del vento durante la I campagna di misura.

Tabella V: Concentrazione in massa del PM₁₀ durante la I campagna di misura (aria ambiente).

	Monfalcone	Doberdò	Fossalon	Ronchi	Papariano	a2a mensa	Timavo
17-lug	16.5	12.0	15.8	n.d.	17.6	13.0	64.5
18-lug	15.7	13.4	12.6	n.d.	19.5	13.5	48.9
19-lug	20.7	29.5	19.5	20.9	22.8	20.2	85.9
20-lug	22.3	20.6	20.0	20.5	24.3	20.9	83.7
21-lug	17.8	13.3	15.2	15.8	20.5	14.9	n.d.
22-lug	10.5	8.7	12.3	12.5	14.6	9.1	15.3
23-lug	12.2	10.1	10.0	14.2	14.3	11.5	16.4
24-lug	11.5	12.2	13.9	16.6	17.6	12.4	26.4
25-lug	15.2	13.5	14.1	14.2	17.6	14.6	39.0
26-lug	12.5	10.8	13.5	n.d.	13.5	10.9	25.8
27-lug	10.5	9.0	10.0	11.7	12.1	9.4	13.0
28-lug	16.2	13.4	14.5	16.4	17.4	14.1	25.0
29-lug	12.5	11.4	12.4	18.9	20.3	12.7	20.1
30-lug	10.0	7.9	8.6	12.9	9.9	9.0	12.6
MEDIA	14.6	13.3	13.7	15.9	17.3	13.3	36.7

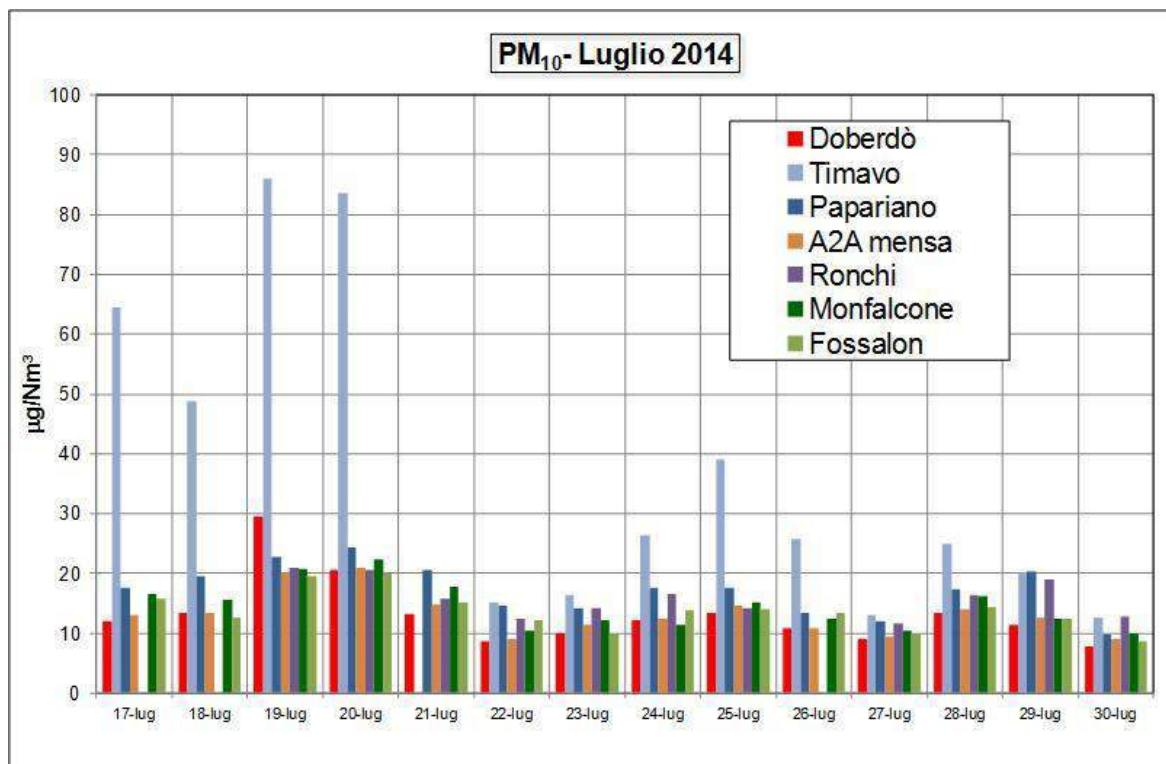


Figura 11: Concentrazione ambientale del PM₁₀ ai sette punti di misura durante la I campagna.

Il confronto fra il dato gravimetrico e il dato ricostruito dall'analisi chimica per il sito di Doberdò (chiusura del bilancio di massa) è mostrato, a titolo di esempio, in Figura 12.

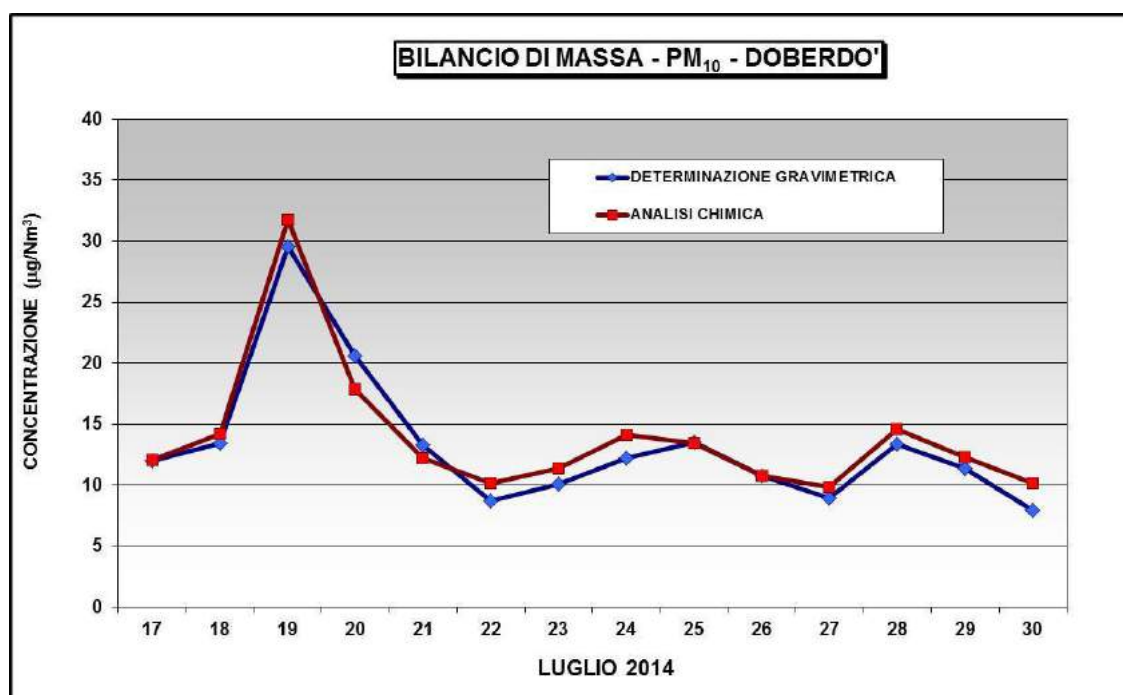


Figura 12: Confronto fra la concentrazione in massa misurata per via gravimetrica e calcolata sommando la concentrazione delle diverse specie chimiche determinate (PM₁₀, sito di Doberdò).

In Tabella VI sono riportate le concentrazioni (valori medi e deviazione standard) delle specie misurate mediante XRF, IC e TOA nel PM₁₀ ai sette punti di prelievo.

La maggior parte delle componenti indagate sono presenti a concentrazione generalmente compresa fra 0.1 e 1 µg/m³: Al, Ca (totale e frazione solubile in acqua), Fe, K, Na (totale e frazione solubile in acqua), S, Si, NO₃⁻, NH₄⁺, carbonio elementare. A concentrazione compresa fra 0.01 e 0.1 µg/m³ sono presenti Cl (totale e frazione solubile in acqua), Mg (totale e frazione solubile in acqua), Ti e levoglucosano, mentre il Cr è presente a concentrazione un ordine di grandezza inferiore (fra 0.001 e 0.01 µg/m³) ed il nitrito è risultato in tutti i casi inferiore al limite di rivelabilità della tecnica utilizzata (0.001µg/m³). La concentrazione del materiale organico è risultata compresa fra 1 e 10 µg/m³; va ricordato che questo dato non si riferisce ad un'unica specie chimica ma è la somma di tutte le componenti di natura organica del PM, che ammontano a centinaia/migliaia di specie.

Tutte le specie mostrano una sostanziale omogeneità spaziale, con l'eccezione del Ca, sia totale (misurato tramite XRF) che solubile (misurato tramite IC), la cui concentrazione al sito Timavo è circa un ordine di grandezza maggiore di quella misurata agli altri sei siti.

Tabella VI: Concentrazione media e deviazione standard (N=14; N=11 per il sito di Ronchi, N=13 per il sito di Timavo)
dei macro-componenti del PM₁₀ durante la I campagna (µg/Nm³)

specie	tecnica	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		A2A mensa		Timavo	
		media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.
Al	XRF	0.14	0.029	0.13	0.030	0.13	0.022	0.13	0.023	0.12	0.020	0.13	0.019	0.16	0.040
Ca	XRF	0.81	0.26	1.3	1.8	0.71	0.22	0.93	0.34	0.74	0.26	0.76	0.19	8.5	9.7
Cl	XRF	0.070	0.10	0.017	0.026	0.16	0.19	0.038	0.044	0.059	0.071	0.055	0.077	0.11	0.12
Cr	XRF	0.0059	0.00050	0.0052	0.00037	0.0058	0.00058	0.0056	0.0013	0.0055	0.00046	0.0062	0.00088	0.0067	0.0012
Fe	XRF	0.19	0.075	0.089	0.042	0.12	0.041	0.18	0.11	0.14	0.046	0.20	0.070	0.21	0.078
K	XRF	0.16	0.019	0.15	0.019	0.16	0.020	0.20	0.034	0.17	0.016	0.17	0.016	0.18	0.049
Mg	XRF	0.090	0.029	0.071	0.029	0.093	0.029	0.084	0.027	0.081	0.023	0.079	0.019	0.15	0.089
Na	XRF	0.17	0.089	0.12	0.046	0.22	0.15	0.14	0.054	0.15	0.074	0.16	0.073	0.19	0.077
S	XRF	0.75	0.39	0.73	0.39	0.72	0.41	0.76	0.40	0.66	0.34	0.73	0.37	0.63	0.36
Si	XRF	0.44	0.14	0.38	0.13	0.40	0.12	0.38	0.12	0.38	0.11	0.40	0.11	0.51	0.21
Ti	XRF	0.013	0.0045	0.011	0.0042	0.011	0.0033	0.011	0.0047	0.011	0.0036	0.015	0.0049	0.020	0.0068
Cl ⁻	IC	0.060	0.082	0.025	0.021	0.12	0.15	0.046	0.034	0.050	0.063	0.040	0.047	0.11	0.12
NO ₂ ⁻	IC	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-
NO ₃ ⁻	IC	0.23	0.078	0.13	0.064	0.35	0.18	0.28	0.15	0.37	0.22	0.18	0.093	0.41	0.22
SO ₄ ⁼	IC	1.9	0.97	1.4	0.54	1.7	0.64	2.2	1.1	1.7	0.8	1.9	1.2	2.1	1.4
Na ⁺	IC	0.16	0.081	0.10	0.034	0.21	0.15	0.14	0.047	0.14	0.057	0.13	0.059	0.19	0.10
NH ₄ ⁺	IC	0.70	0.35	0.49	0.16	0.65	0.21	0.76	0.38	0.63	0.26	0.65	0.43	0.49	0.17
Mg ⁺⁺	IC	0.027	0.014	0.014	0.0093	0.030	0.016	0.028	0.018	0.024	0.011	0.021	0.013	0.046	0.025
Ca ⁺⁺	IC	0.24	0.12	0.36	0.65	0.17	0.075	0.35	0.24	0.21	0.085	0.21	0.10	2.8	2.7
OC	TOA	3.6	0.77	3.8	0.76	2.9	0.97	4.5	0.70	4.4	0.79	3.7	0.91	5.9	2.6
EC	TOA	0.37	0.077	0.19	0.27	0.20	0.061	0.35	0.070	0.46	0.14	0.34	0.074	0.48	0.093
LVGSN	HPAEC	0.046	0.026	0.051	0.027	0.024	0.025	0.097	0.061	0.039	0.015	0.035	0.028	0.057	0.014

Per effettuare una valutazione di massima dell'intensità delle macro-sorgenti di PM nell'area in studio, sono stati presi in considerazione cinque contributi: due legati a sorgenti naturali (il suolo ed il mare), uno di tipo secondario (formazione di nuove specie inorganiche in atmosfera), uno comprendente l'insieme delle specie organiche, un ultimo legato al traffico veicolare. Le specie organiche comprendono sia le particelle secondarie, formate a partire da composti organici volatili, sia le particelle primarie di bioaerosol (frammenti vegetali ed animali, pollini, spore ed ife fungine, batteri). I contributi sono stati calcolati in base agli algoritmi riportati nella sezione di descrizione del Metodo di elaborazione dei dati. La variazione giornaliera nell'intensità delle cinque macro-sorgenti ai sette siti di misura è riassunta in Figura 13 e riportata in dettaglio nelle Figure 14-20.

I dati complessivi relativi a tutti i siti con l'eccezione di Timavo, mostrano che il materiale organico costituisce la componente principale del PM, con concentrazioni comprese fra 6 e 9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La macro-sorgente suolo e quella relativa alla formazione in atmosfera hanno forza paragonabile (3-4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ il suolo, 2-3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i secondari) mentre le macro-sorgenti legate al traffico veicolare ed al trasporto di spray marino hanno forza minore (rispettivamente, 0.4-1.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 0.1-0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

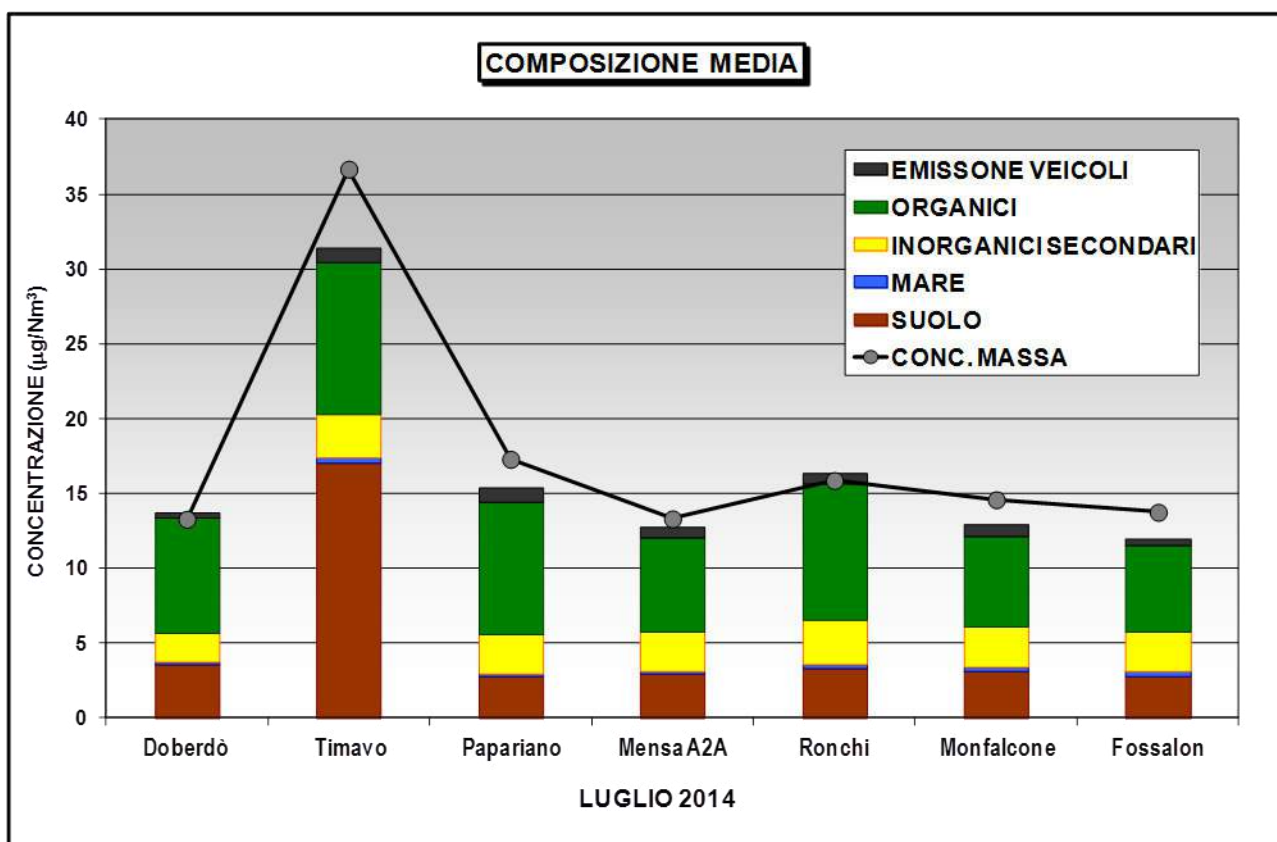


Figura 13: Ripartizione media dei campioni di PM₁₀ prelevati ai sette siti di misura nelle cinque macro-sorgenti considerate

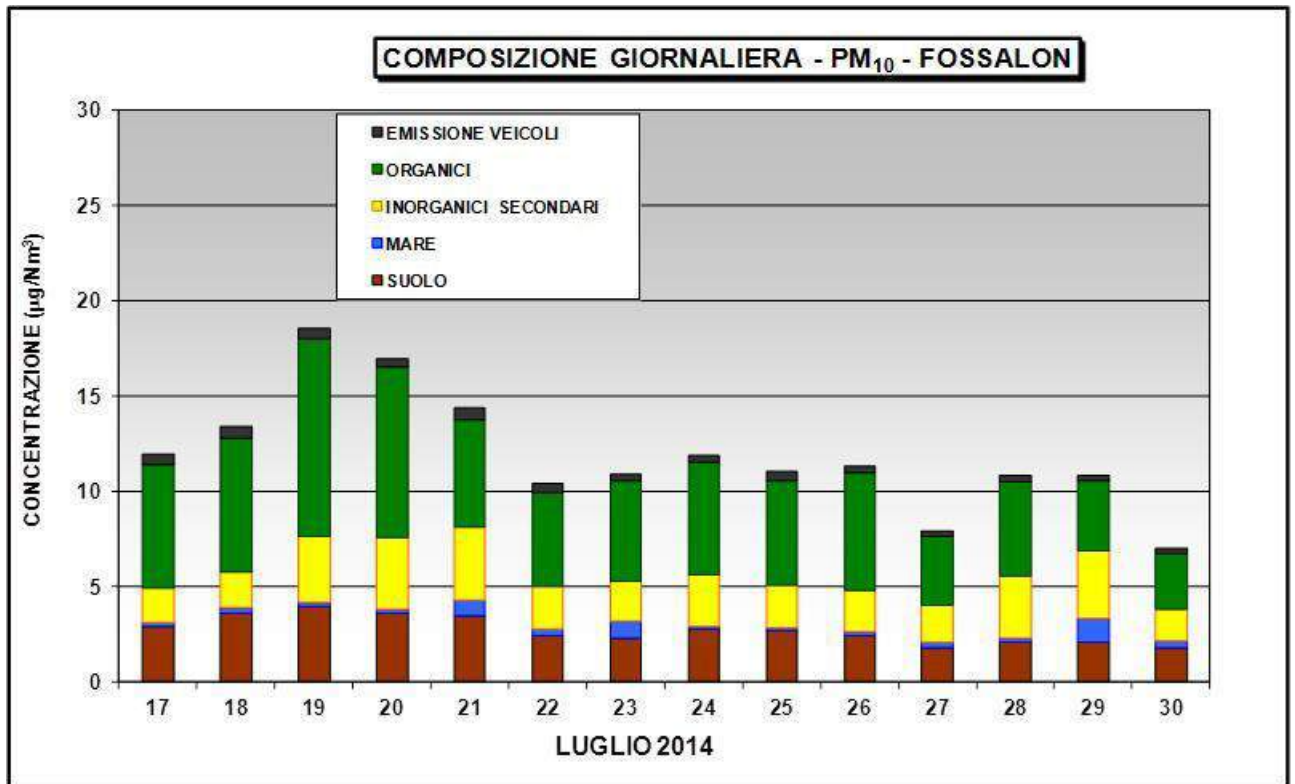


Figura 14: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Fossalon nelle cinque macro-sorgenti considerate

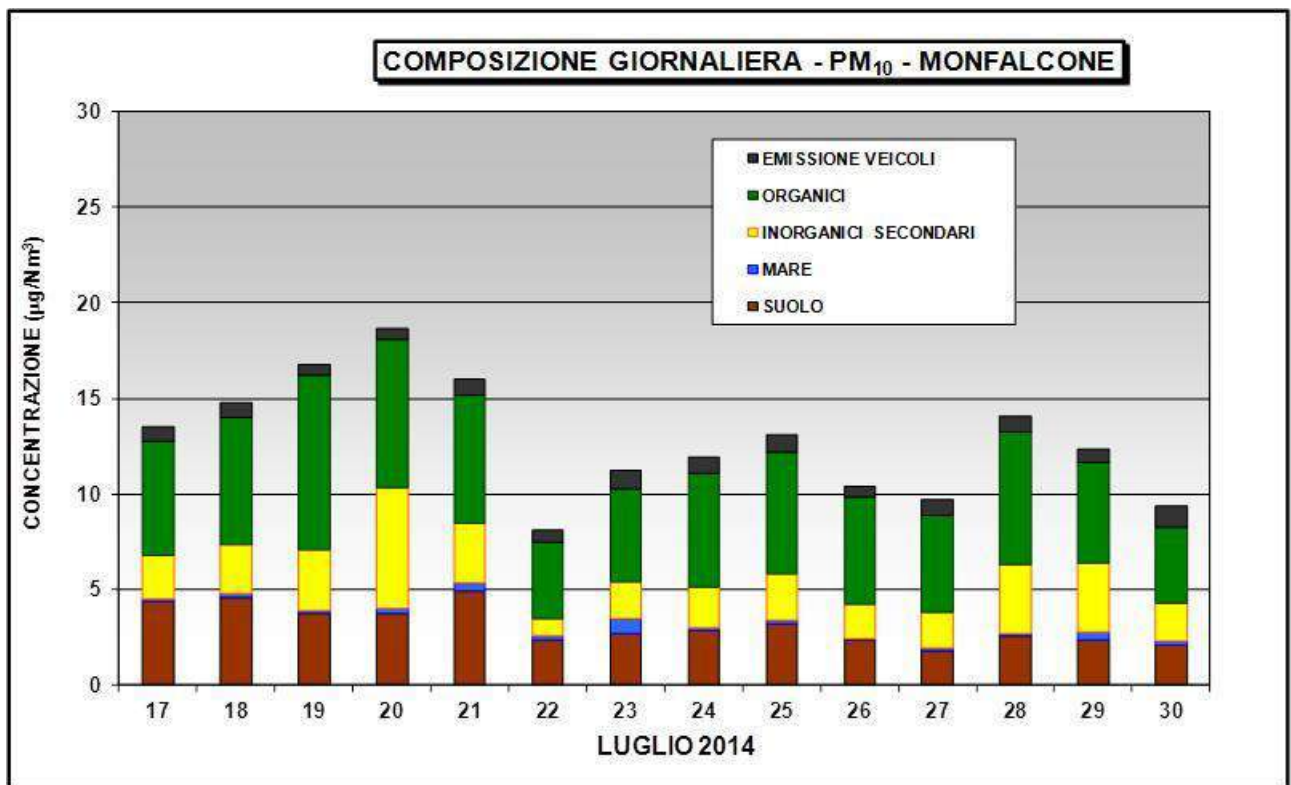


Figura 15: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Monfalcone nelle cinque macro-sorgenti considerate

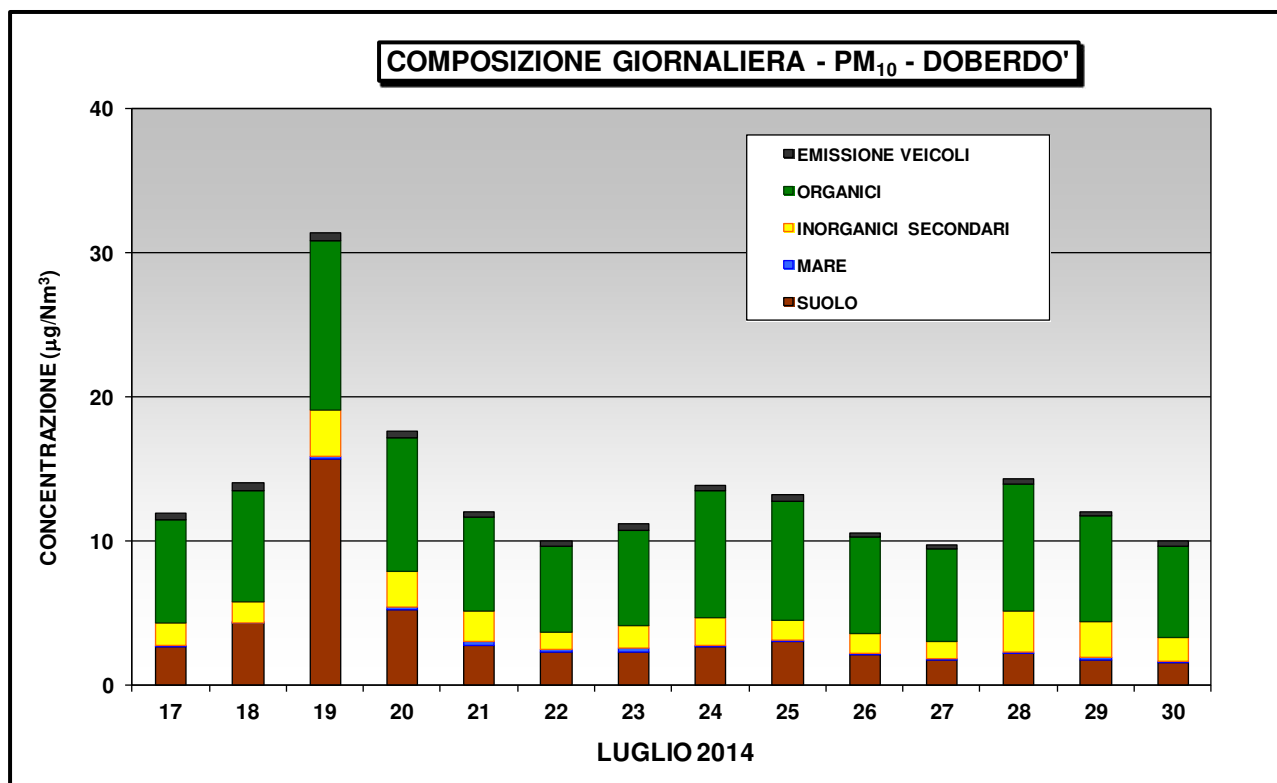


Figura 16: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Doberdò nelle cinque macro-sorgenti considerate

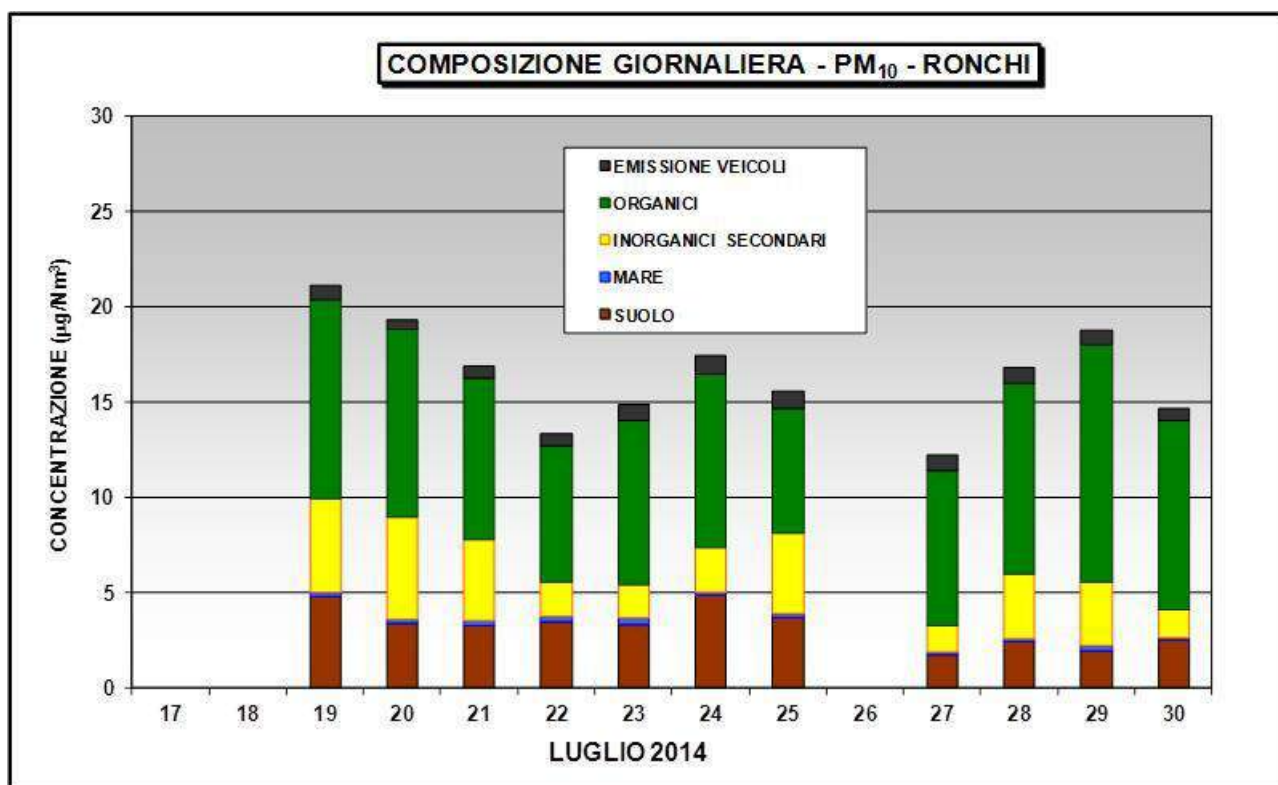


Figura 17: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Ronchi nelle cinque macro-sorgenti considerate

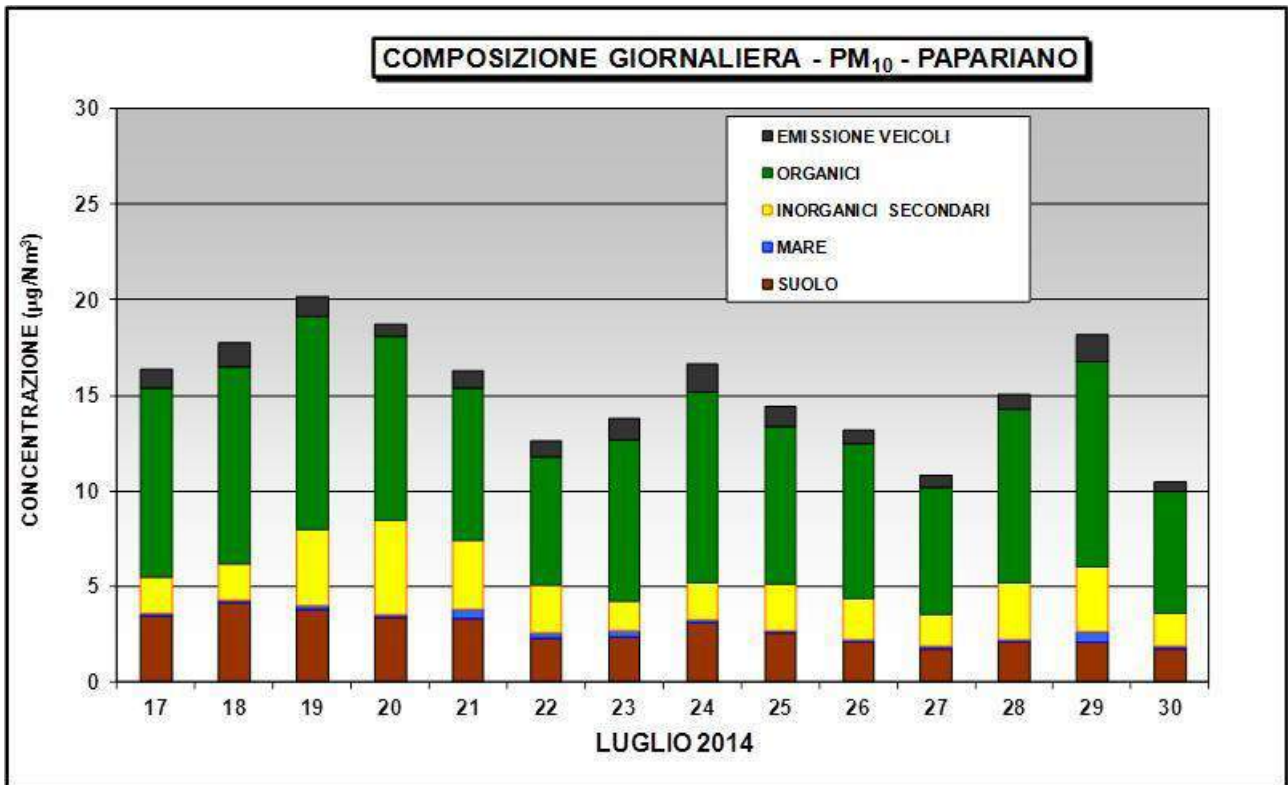


Figura 18: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Papariano nelle cinque macro-sorgenti considerate

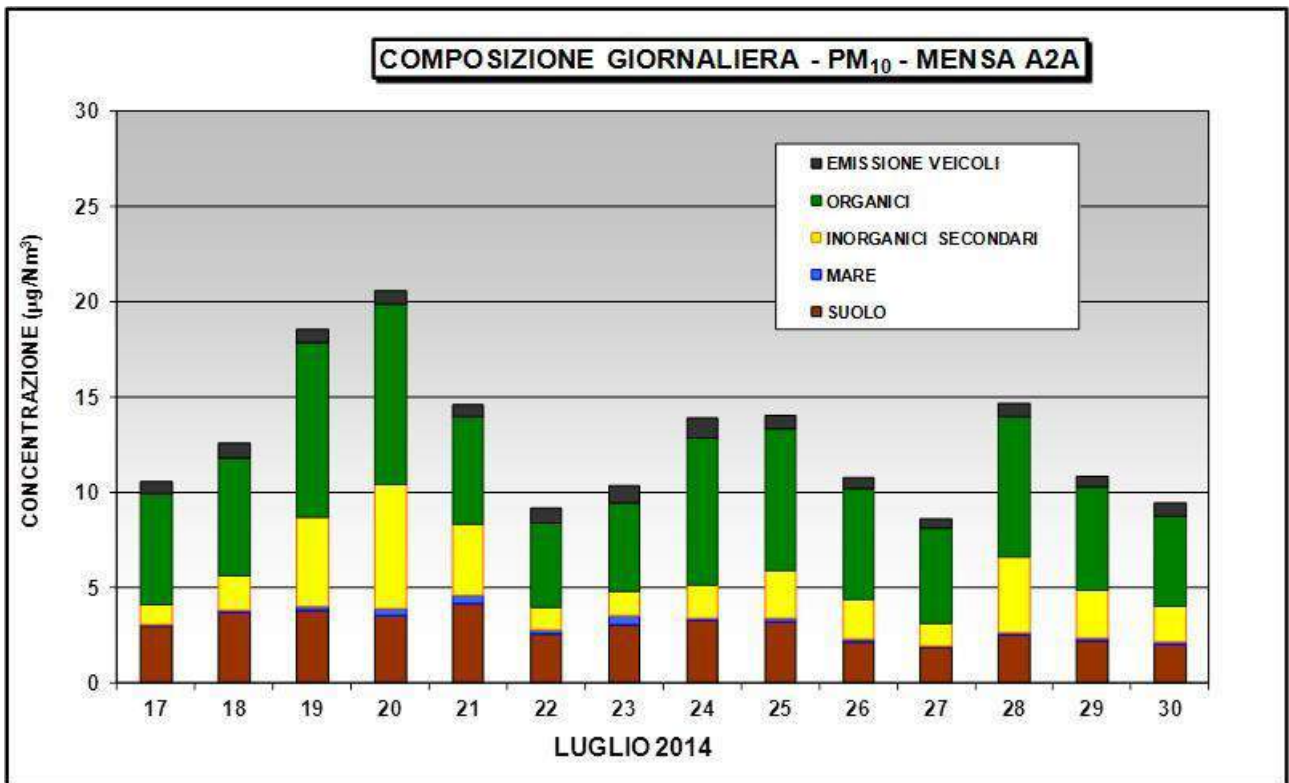


Figura 19: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito a2a mensa nelle cinque macro-sorgenti considerate

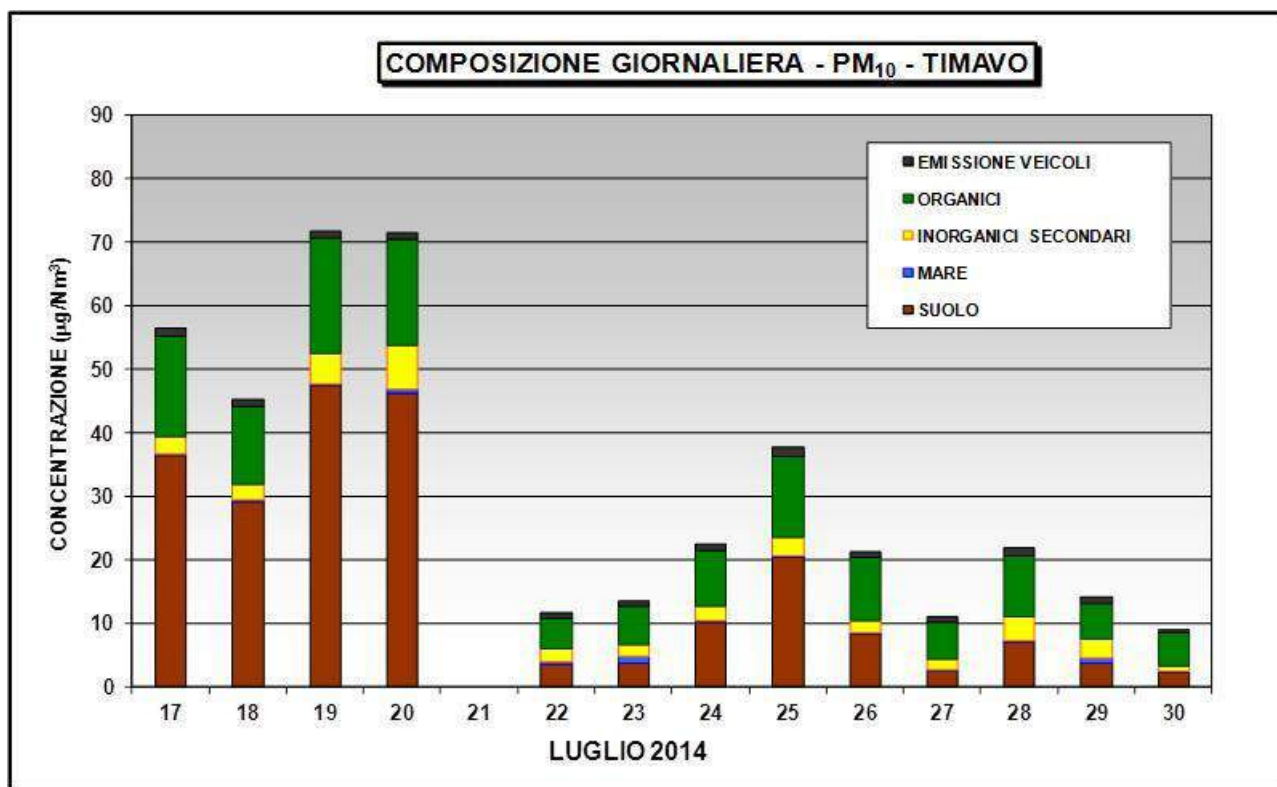


Figura 20: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Timavo nelle cinque macro-sorgenti considerate

Le variazioni giornaliere nell'intensità delle macro-sorgenti (Figure 14-20) mostrano un andamento simile ai diversi siti di misura; è da segnalare un unico evento, transitorio, verificatosi il giorno 19 luglio alla stazione di Doberdò, in cui l'aumento della concentrazione di massa è dovuto all'incremento della frazione legata al suolo e, in misura minore, alla frazione organica; ciò è plausibilmente riconducibile a operazioni di movimentazioni di terra.

Le variazioni giornaliere dell'intensità delle macro-sorgenti al sito di Timavo mostrano che l'incremento di concentrazione osservato in questa stazione rispetto agli altri siti di misura (giorni 17-20, 24-26 e 28 luglio) è da attribuirsi ad incremento del materiale terrigeno (macro-sorgente suolo), che ha raggiunto, da solo, concentrazioni fino ad oltre 47 µg/m³ (19 luglio). Negli stessi giorni si osserva anche un incremento, più modesto ma consistente, delle specie organiche (fino ad oltre 18 µg/m³ il 19 luglio). Ulteriore conferma di questa interpretazione può essere ricavata dal confronto dell'andamento ai sette punti di misura della concentrazione del calcio, che, sotto forma di carbonato costituisce una delle specie chimiche principali della componente terrigena. In Figura 21 questo andamento è confrontato con quello dello zolfo, che nella componente terrigena è assente. Durante i giorni caratterizzati dall'incremento della concentrazione del PM₁₀ al sito di Timavo si

osserva un netto incremento del calcio totale; al contrario, l'andamento della concentrazione dello zolfo è sincrono con quello registrato agli altri siti, e i livelli di concentrazione sono sovrapponibili. Il rilascio di polveri di provenienza terrigena è imputabile alla micro-localizzazione del sito di prelievo, posto a bordo di una strada sterrata che si è rivelata più frequentata da automezzi di quanto era prevedibile al momento in cui è stata effettuata la ricognizione dei siti. Il passaggio degli automezzi ha causato una ri-sospensione in atmosfera della polvere stradale, contenente, nel caso in oggetto, prevalentemente carbonato di calcio e magnesio associati ad altri elementi. Questo contributo è tipicamente contenuto nella frazione dimensionale più grossolana delle polveri e non ha alcuna relazione con le emissioni della Centrale (ulteriori dettagli sono contenuti nella parte della relazione concernente gli elementi). Tuttavia, per maggior chiarezza, per le campagne successive è stato deciso di spostare il punto di prelievo al sito di Timavo di circa 100 metri verso la riva (Figura 3), in modo da allontanarsi dalla strada sterrata.

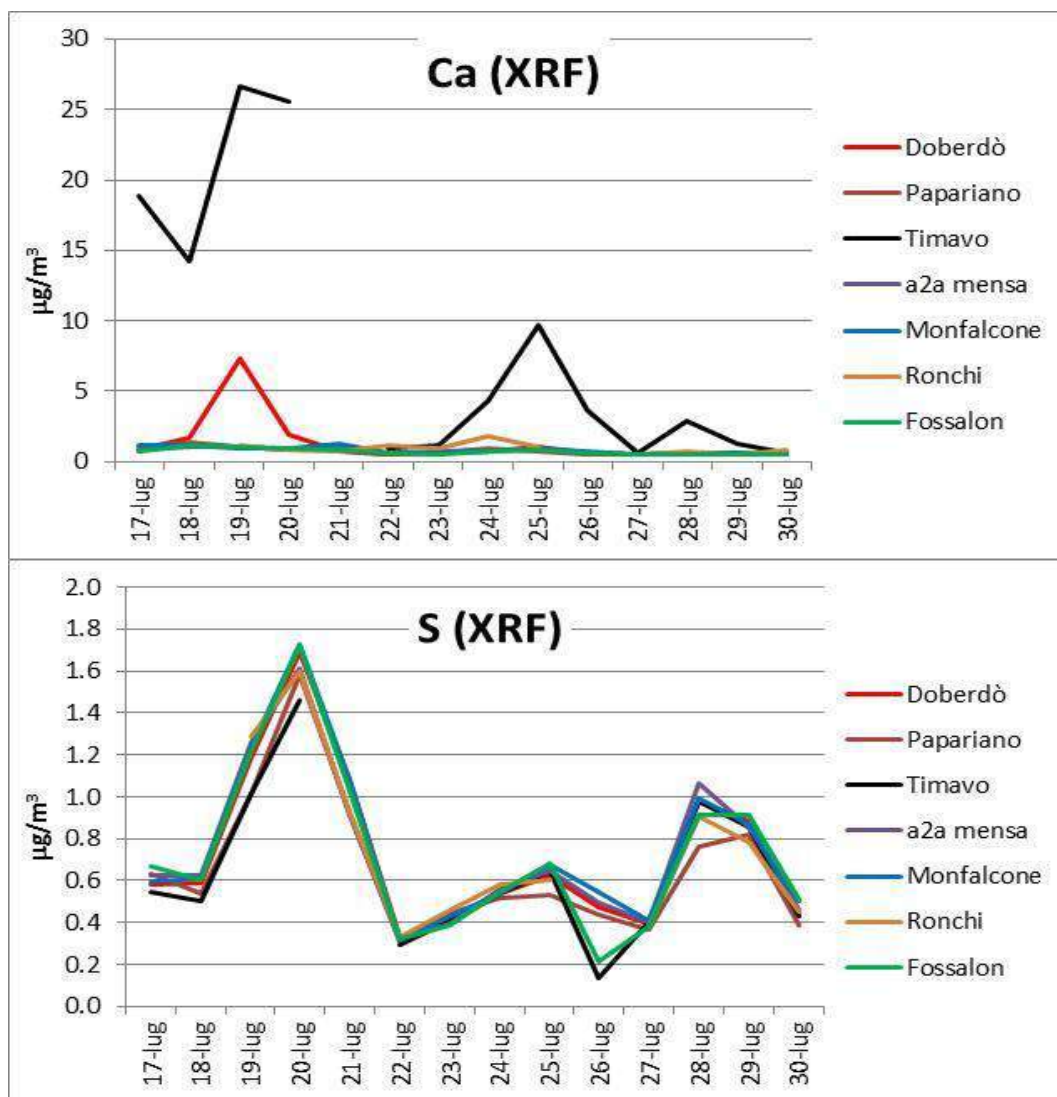


Figura 21: Variazione giornaliera della concentrazione di calcio e di zolfo ai sette siti di misura.

Aria ambiente – elementi e microinquinanti organici

Nelle Tabelle VII-XIII sono riportati i valori medi delle concentrazioni elementari misurate durante la campagna nelle frazioni estratta e residua del PM₁₀ ai sette siti di misura. Le tabelle riportano anche i valori delle mediane e la variabilità delle concentrazioni (10° e 90° percentile); le concentrazioni totali sono state calcolate come somma delle concentrazioni nelle frazioni estratta e residua.

Per tutti gli elementi considerati ed in tutti i siti, le concentrazioni risultano in generale compatibili con quanto atteso per ambienti di fondo regionale durante un periodo estivo; il quadro complessivo dei valori registrati evidenzia uno scarso impatto delle sorgenti antropiche localizzate. A differenza di quanto osservato per le macro-sorgenti, la variabilità inter-giornaliera delle concentrazioni è piuttosto ampia, con valori massimi che, in generale, sono pari a circa cinque volte quelli minimi. Questa maggiore variabilità è tipica delle concentrazioni dei microelementi, più sensibili a variazioni, anche di modesta entità, del quadro emissivo ed al trasporto di polveri da zone limitrofe o remote.

Per facilitare l'interpretazione dei dati riportati nelle tabelle VII-XIII, le concentrazioni elementari medie ai vari siti, suddivise nel contributo delle frazioni estratta e residua, sono riportate in forma grafica nelle Figure 22-24.

Come si può osservare le concentrazioni medie dei singoli elementi sono tra loro estremamente diverse e variano da decine o centinaia di ng/m³ (Fe, Mg, Mn) a centesimi di ng/m³ (Cd, Tl, Co). Le differenze di concentrazione tra i siti sono in generale piuttosto piccole e l'ordine di grandezza delle concentrazioni misurate è quindi rappresentativo delle concentrazioni presenti durante la campagna nell'intera area monitorata. Ciascun elemento presenta inoltre una distribuzione di solubilità piuttosto caratteristica. Alcuni elementi (come Cd, Tl, As, Rb e Se) sono presenti, in tutti i siti, principalmente come specie solubili e quindi potenzialmente più bio-disponibili ed in grado di trasferirsi più facilmente nelle diverse matrici ambientali; altri elementi, come il Fe e lo Sn sono invece presenti prevalentemente come specie insolubili e quindi prevedibilmente meno in grado di interagire con sistemi biologici e ambientali. Poiché ogni sorgente emette determinate specie chimiche, caratterizzate da un dato valore di solubilità, la variabilità della distribuzione tra le due frazioni solubile e residua per uno stesso elemento riflette una variazione della forza relativa delle diverse sorgenti che lo hanno immesso nell'ambiente. La maggior parte degli elementi non presenta variazioni particolarmente significative della distribuzione di solubilità tra i siti; ciò indica una scarsa variabilità della forza relativa delle diverse sorgenti emissive, indicando in generale la scarsa influenza di sorgenti a carattere locale.

Tabella VII. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la prima campagna (estate 2014). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Mensa a2a**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.29	0.26	0.17	0.42	0.058	0.10	0.0069	0.12	0.35	0.31	0.23	0.55
Ba	1.6	2.0	0.80	2.5	3.3	4.0	1.5	5.2	4.9	6.0	2.4	7.5
Be	0.0013	0.0012	0.00052	0.0020	0.0031	0.0046	0.0015	0.0052	0.0044	0.0062	0.0022	0.0061
Cd	0.055	0.047	0.016	0.10	0.012	0.013	0.0075	0.016	0.067	0.059	0.028	0.12
Co	0.027	0.040	0.015	0.040	0.047	0.060	0.025	0.061	0.074	0.11	0.039	0.10
Cu	4.3	3.7	2.6	6.5	3.5	5.0	2.3	4.8	7.8	8.1	5.2	11
Fe	39	18	17	60	217	293	137	303	256	307	155	366
Li	0.067	0.095	0.017	0.12	0.056	0.10	0.026	0.084	0.12	0.24	0.041	0.19
Mg	31	57	16	54	23	53	12	34	54	114	28	81
Mn	9.7	8.6	4.0	17	6.4	9.1	2.03	11	16	18	6.0	32
Ni	0.86	1.2	0.46	1.3	1.1	1.5	0.68	1.9	2.0	2.6	1.1	3.2
Pb	1.3	1.3	0.84	1.9	1.5	2.4	0.98	2.3	2.8	3.7	1.9	4.2
Rb	0.24	0.28	0.12	0.34	0.11	0.15	0.071	0.15	0.34	0.43	0.20	0.46
Sb	0.29	0.42	0.17	0.42	0.32	0.40	0.25	0.40	0.61	0.83	0.49	0.82
Se	0.86	1.1	0.59	1.2	0.12	0.40	0.075	0.20	0.98	1.6	0.70	1.3
Sn	0.33	0.31	0.10	0.68	0.97	1.1	0.59	1.26	1.3	1.6	0.74	2.0
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.017	0.011	0.0054	0.034	0.0025	0.0030	0.001	0.005	0.020	0.015	0.007	0.039
V	1.3	0.89	0.16	2.8	0.54	0.96	0.27	0.89	1.9	1.9	0.48	3.9
Zn	31	56	15	48	8.9	20	4.0	16	40	76	20	62

Tabella VIII. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la prima campagna (estate 2014). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Timavo**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.32	0.26	0.20	0.50	0.084	0.10	0.013	0.14	0.40	0.31	0.26	0.59
Ba	2.1	2.0	1.1	3.4	5.5	4.0	2.8	9.3	7.6	6.0	4.6	12
Be	0.0029	0.0012	0.00060	0.0043	0.0061	0.0046	0.0023	0.0107	0.0091	0.0062	0.0036	0.018
Cd	0.051	0.047	0.019	0.07	0.025	0.013	0.0063	0.055	0.076	0.059	0.036	0.13
Co	0.047	0.040	0.026	0.081	0.067	0.060	0.047	0.095	0.11	0.11	0.066	0.17
Cu	3.7	3.7	2.0	5.1	4.9	5.0	2.9	6.3	8.5	8.1	5.4	11
Fe	20	18	11	33	308	293	219	406	328	307	233	421
Li	0.119	0.095	0.034	0.23	0.11	0.10	0.047	0.18	0.23	0.24	0.085	0.35
Mg	65	57	23	107	87	53	21	217	152	114	46	326
Mn	11	8.6	6.5	16	9.8	9.1	5.40	14	21	18	13	30
Ni	1.7	1.2	0.86	3.0	1.7	1.5	1.04	2.7	3.4	2.6	1.9	5.6
Pb	1.4	1.3	1.03	1.8	2.5	2.4	1.4	3.4	3.9	3.7	2.6	5.3
Rb	0.29	0.28	0.21	0.36	0.16	0.15	0.082	0.26	0.44	0.43	0.32	0.61
Sb	0.43	0.42	0.27	0.59	0.37	0.40	0.22	0.48	0.81	0.83	0.55	1.1
Se	1.4	1.1	0.77	2.3	0.37	0.40	0.103	0.56	1.8	1.6	0.90	2.6
Sn	0.37	0.31	0.15	0.81	1.0	1.1	0.63	1.3	1.4	1.6	0.79	2.1
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.017	0.011	0.0057	0.036	0.0036	0.0030	0.0014	0.0067	0.020	0.015	0.007	0.043
V	1.5	0.89	0.27	3.7	1.0	0.96	0.47	1.8	2.5	1.9	0.90	5.8
Zn	59	56	21	107	26	20	13	46	85	76	37	139

Tabella IX. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la prima campagna (estate 2014). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Papariano**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.31	0.30	0.19	0.47	0.050	0.039	0.0069	0.11	0.36	0.37	0.20	0.53
Ba	0.80	0.72	0.61	1.1	1.8	1.7	1.0	2.7	2.6	2.4	1.6	3.6
Be	0.0018	0.0012	0.00051	0.0023	0.0027	0.0028	0.0013	0.0039	0.0045	0.0042	0.0022	0.0061
Cd	0.049	0.041	0.016	0.094	0.016	0.011	0.0069	0.031	0.065	0.053	0.026	0.12
Co	0.026	0.025	0.014	0.036	0.032	0.036	0.018	0.041	0.057	0.063	0.032	0.076
Cu	5.0	4.5	3.3	7.0	3.1	2.7	1.9	5.2	8.1	7.5	5.3	11
Fe	25	25	12	41	161	158	101	207	186	193	117	248
Li	0.033	0.032	0.024	0.04	0.05	0.04	0.026	0.09	0.09	0.09	0.048	0.13
Mg	35	35	19	53	23	19	11	38	58	53	31	93
Mn	3.7	3.4	2.6	5.1	2.4	2.4	1.60	2.9	6.1	5.8	4.2	7.7
Ni	1.1	0.9	0.79	1.5	0.93	0.81	0.64	1.4	2.1	1.8	1.5	2.8
Pb	1.6	1.6	1.20	1.9	1.7	1.7	1.0	2.4	3.3	3.5	2.2	4.2
Rb	0.28	0.26	0.22	0.38	0.14	0.12	0.086	0.20	0.42	0.41	0.32	0.53
Sb	0.37	0.38	0.21	0.50	0.45	0.33	0.18	0.78	0.81	0.68	0.39	1.2
Se	1.5	1.6	1.1	1.8	0.61	0.63	0.42	0.79	2.1	2.2	1.6	2.6
Sn	0.30	0.23	0.084	0.68	1.0	1.0	0.50	1.4	1.3	1.2	0.58	2.0
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.016	0.012	0.0063	0.030	0.0037	0.0033	0.0013	0.0060	0.019	0.017	0.0076	0.035
V	0.91	0.47	0.22	2.2	0.56	0.44	0.26	1.0	1.5	0.85	0.53	3.2
Zn	16	15	10	22	8.4	6.1	4.1	14	24	22	17	35

Tabella X. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la prima campagna (estate 2014). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Doberdò**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.22	0.20	0.14	0.35	0.074	0.077	0.0134	0.11	0.30	0.30	0.16	0.42
Ba	0.49	0.45	0.26	0.8	0.89	0.85	0.54	1.2	1.4	1.3	0.8	2.1
Be	0.0067	0.0046	0.00115	0.0157	0.0011	0.0010	0.0002	0.0022	0.0079	0.0060	0.0027	0.0160
Cd	0.042	0.043	0.016	0.087	0.020	0.017	0.0066	0.031	0.062	0.049	0.026	0.12
Co	0.016	0.014	0.009	0.018	0.020	0.017	0.012	0.029	0.035	0.031	0.020	0.047
Cu	2.8	2.5	1.2	4.1	2.3	2.0	1.1	3.5	5.2	4.9	2.4	7.5
Fe	11	11	4.2	14	80	73	44	112	91	91	50	123
Li	0.018	0.018	0.012	0.02	0.038	0.032	0.020	0.058	0.056	0.051	0.031	0.082
Mg	21	17	10	30	20	15	10	34	40	33	22	72
Mn	2.3	2.0	1.2	4.3	1.6	1.5	0.73	2.5	3.9	3.6	2.0	6.7
Ni	0.74	0.6	0.53	1.0	0.66	0.63	0.50	0.8	1.4	1.3	1.1	1.8
Pb	1.4	1.3	0.95	1.9	1.0	0.90	0.57	1.7	2.4	2.2	1.4	3.5
Rb	0.25	0.24	0.22	0.32	0.10	0.082	0.051	0.16	0.35	0.33	0.27	0.45
Sb	0.19	0.21	0.09	0.26	0.12	0.12	0.07	0.20	0.31	0.32	0.16	0.4
Se	1.4	1.3	1.0	1.9	0.41	0.45	0.23	0.60	1.8	1.7	1.3	2.5
Sn	0.17	0.14	0.045	0.35	0.43	0.32	0.17	0.84	0.61	0.46	0.22	1.2
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.013	0.0086	0.0040	0.027	0.0044	0.0025	0.0008	0.0087	0.017	0.010	0.0053	0.034
V	0.64	0.36	0.13	1.5	0.59	0.43	0.20	1.5	1.2	0.78	0.33	2.7
Zn	8.6	8.7	4.0	13	4.8	4.1	4.1	7.6	13	13	8.1	22

Tabella XI. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la prima campagna (estate 2014). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Fossalon**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.33	0.30	0.20	0.45	0.12	0.12	0.073	0.17	0.45	0.39	0.27	0.62
Ba	0.72	0.73	0.47	1.0	1.5	1.5	0.94	2.0	2.2	2.2	1.4	3.0
Be	0.0029	0.0018	0.0013	0.0060	0.0016	0.0016	0.00078	0.0025	0.0045	0.0032	0.0024	0.0085
Cd	0.058	0.053	0.019	0.090	0.023	0.014	0.0053	0.055	0.081	0.064	0.026	0.17
Co	0.023	0.020	0.013	0.032	0.029	0.029	0.018	0.038	0.051	0.049	0.033	0.074
Cu	3.2	2.6	1.7	5.3	2.6	2.5	1.6	3.8	5.8	4.6	3.3	8.7
Fe	22	19	7.3	47	131	137	81	162	153	152	88	201
Li	0.031	0.034	0.018	0.04	0.055	0.052	0.032	0.084	0.087	0.084	0.051	0.124
Mg	44	39	20	70	24	21	15	38	68	68	38	102
Mn	3.3	3.0	1.5	5.2	2.2	2.2	1.1	3.1	5.5	5.3	2.6	8.4
Ni	0.93	0.85	0.47	1.5	1.1	1.04	0.76	1.4	2.0	1.9	1.2	2.9
Pb	1.0	0.95	0.68	1.4	1.3	1.4	0.72	1.8	2.4	2.5	1.5	3.3
Rb	0.31	0.31	0.24	0.37	0.11	0.11	0.077	0.16	0.42	0.44	0.32	0.50
Sb	0.31	0.29	0.18	0.48	0.23	0.20	0.14	0.32	0.54	0.52	0.38	0.74
Se	1.3	1.4	0.83	1.9	0.41	0.39	0.22	0.61	1.7	1.8	1.0	2.4
Sn	0.28	0.22	0.081	0.67	0.72	0.80	0.38	1.05	1.0	0.97	0.45	1.6
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.016	0.0114	0.0053	0.029	0.0028	0.0019	0.00091	0.0058	0.018	0.013	0.0066	0.034
V	2.0	1.3	0.58	3.8	1.02	0.98	0.38	1.5	3.0	2.37	0.96	5.3
Zn	15	16	9.3	20	9.1	8.2	4.1	15	24	23	15.7	34

Tabella XII. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la prima campagna (estate 2014). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Ronchi**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.30	0.26	0.21	0.49	0.12	0.12	0.076	0.15	0.42	0.38	0.31	0.59
Ba	1.03	0.83	0.48	1.5	1.8	1.8	1.02	2.1	2.8	2.7	1.5	4.2
Be	0.0049	0.0039	0.0032	0.0080	0.0016	0.0015	0.00051	0.0032	0.0066	0.0063	0.0036	0.0096
Cd	0.066	0.044	0.018	0.14	0.016	0.012	0.0067	0.028	0.082	0.069	0.028	0.15
Co	0.022	0.022	0.012	0.035	0.029	0.031	0.018	0.040	0.051	0.052	0.030	0.069
Cu	13	4.9	2.0	16.5	5.6	3.7	2.4	5.4	18	9.4	5.3	21
Fe	52	26	10.5	80	204	193	118	277	256	235	124	304
Li	0.027	0.025	0.018	0.041	0.050	0.051	0.024	0.077	0.078	0.080	0.043	0.11
Mg	39	37	18	55	22	21	14	28	61	59	32	82
Mn	3.7	3.6	2.1	6.6	2.5	2.4	1.6	3.6	6.3	6.2	4.0	9.1
Ni	0.67	0.59	0.33	1.0	0.8	0.78	0.62	1.0	1.5	1.4	1.0	2.0
Pb	1.2	1.3	0.58	1.8	1.4	1.4	0.84	1.8	2.6	2.7	1.3	3.6
Rb	0.32	0.32	0.21	0.37	0.11	0.11	0.062	0.16	0.43	0.43	0.28	0.50
Sb	0.32	0.30	0.16	0.44	0.28	0.26	0.17	0.36	0.60	0.58	0.41	0.96
Se	1.2	1.0	0.79	1.6	0.30	0.28	0.16	0.50	1.4	1.3	1.1	2.2
Sn	0.29	0.22	0.065	0.70	0.88	0.90	0.47	1.36	1.2	1.1	0.54	1.7
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.016	0.0113	0.0049	0.037	0.0021	0.0016	0.00073	0.0040	0.019	0.014	0.0057	0.041
V	0.90	0.63	0.14	2.0	0.60	0.56	0.33	0.9	1.5	1.1	0.45	2.9
Zn	14	12	9.5	18	8.5	8.8	4.1	14	23	21	14	32

Tabella XIII. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la prima campagna (estate 2014). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Monfalcone**.

specie	Frazione estratta(ng Nm ⁻³)				Frazione residua(ng Nm ⁻³)				Totale(ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.31	0.28	0.15	0.47	0.15	0.14	0.144	0.13	0.46	0.42	0.30	0.66
Ba	1.4	1.5	0.77	1.9	2.5	2.4	2.5	2.5	3.9	3.9	2.5	5.5
Be	0.012	0.011	0.0076	0.019	0.0020	0.0018	0.0018	0.0017	0.0143	0.0129	0.0092	0.0215
Cd	0.057	0.051	0.021	0.10	0.014	0.014	0.015	0.014	0.071	0.065	0.037	0.12
Co	0.027	0.022	0.014	0.042	0.036	0.035	0.034	0.035	0.063	0.059	0.043	0.092
Cu	5.2	5.1	2.7	7.5	4.1	4.1	4.0	3.9	9.3	8.8	6.3	12
Fe	33	34	13	52	238	230	228	226	271	269	174	359
Li	0.046	0.039	0.021	0.081	0.066	0.062	0.059	0.055	0.111	0.099	0.066	0.18
Mg	44	37	19	71	28	25	24	23	71	61	34	116
Mn	7.4	5.5	2.1	13	5.3	5.0	5.1	5.4	13	9.9	4.5	21.9
Ni	0.64	0.51	0.34	1.1	0.91	0.91	0.92	0.9	1.6	1.5	1.0	2.3
Pb	1.0	0.91	0.65	1.5	1.5	1.4	1.47	1.4	2.5	2.3	1.7	3.5
Rb	0.35	0.34	0.28	0.43	0.12	0.11	0.111	0.10	0.47	0.44	0.38	0.58
Sb	0.31	0.28	0.18	0.48	0.30	0.30	0.29	0.29	0.61	0.62	0.42	0.77
Se	1.0	0.81	0.51	1.7	0.38	0.37	0.36	0.33	1.4	1.3	0.7	2.2
Sn	0.30	0.20	0.097	0.70	1.1	1.07	1.03	0.97	1.4	1.2	0.88	2.0
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.018	0.0121	0.0052	0.042	0.0024	0.0023	0.00238	0.0021	0.020	0.014	0.0064	0.047
V	1.03	0.53	0.27	2.3	0.75	0.76	0.78	0.8	1.8	1.2	0.54	3.6
Zn	25	21	11	45	14	14	14.3	14	39	31	22	68

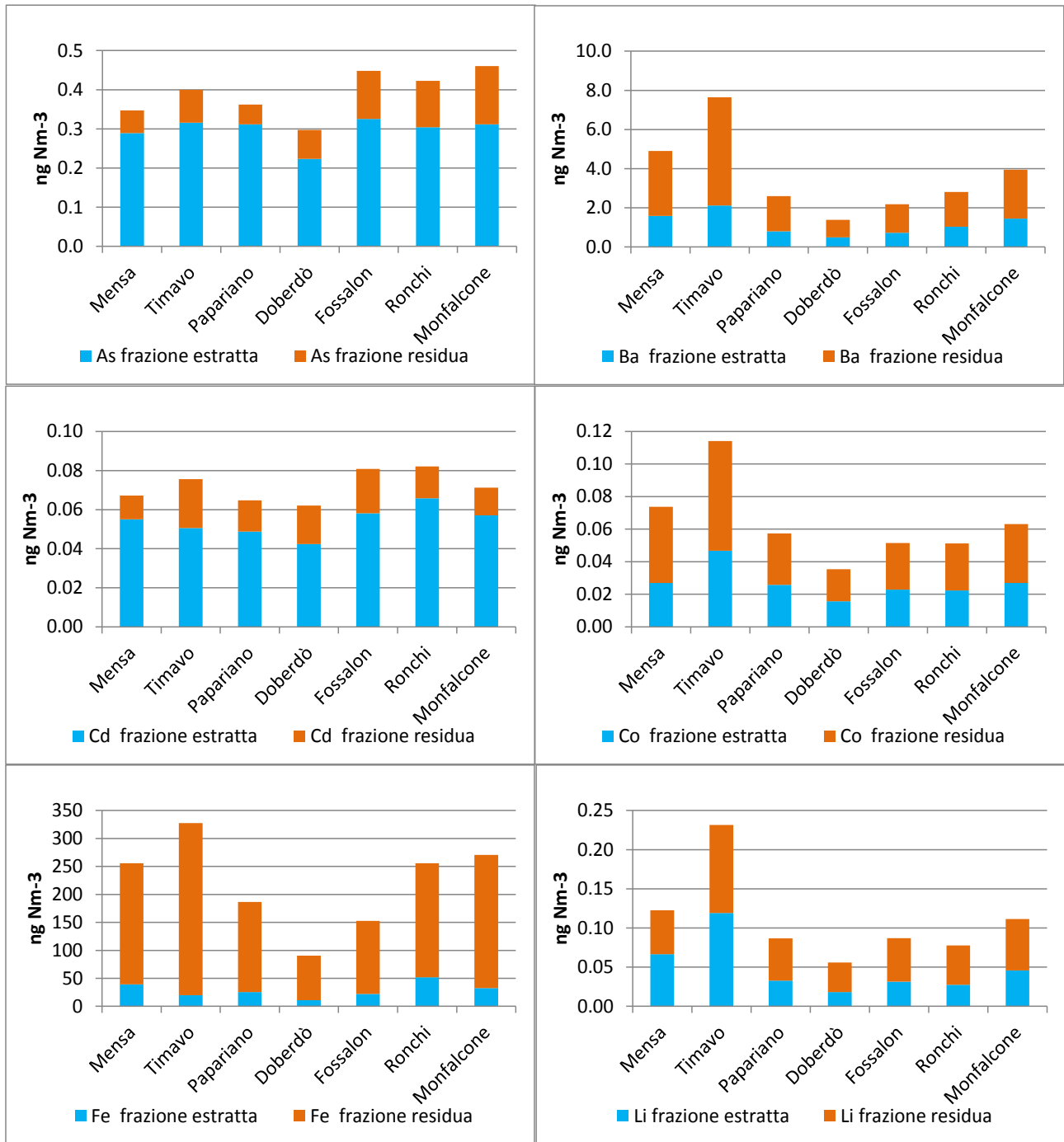


Figura 22: Concentrazioni medie di As, Ba, Cd, Co, Fe e Li nelle frazioni estratta e residua ai sette siti di misura

Al sito Timavo si osserva un aumento della concentrazione media di diversi elementi di origine terrigena (Co, Ba, Li, Mn, Zn e Mg), probabilmente a causa del contributo da risollevarimento di materiale crustale, dovuto alla non corretta micro-localizzazione del sito di prelievo.

Le concentrazioni totali di As, Cd e Pb sono oltre 10 volte inferiori ai valori-obiettivo (6 ng/m³ per As, 5 ng/m³ per Cd, come media annuale nel PM₁₀) ed al valore-limite (500 ng/m³ per Pb, come media annuale nel PM₁₀). As e Cd si trovano principalmente in forma idrosolubile, mentre il Pb presenta una minore solubilità. Le concentrazioni medie misurate ai vari siti sono confrontabili, ed anche gli andamenti giornalieri (Figura 25) suggeriscono una distribuzione spaziale piuttosto omogenea.

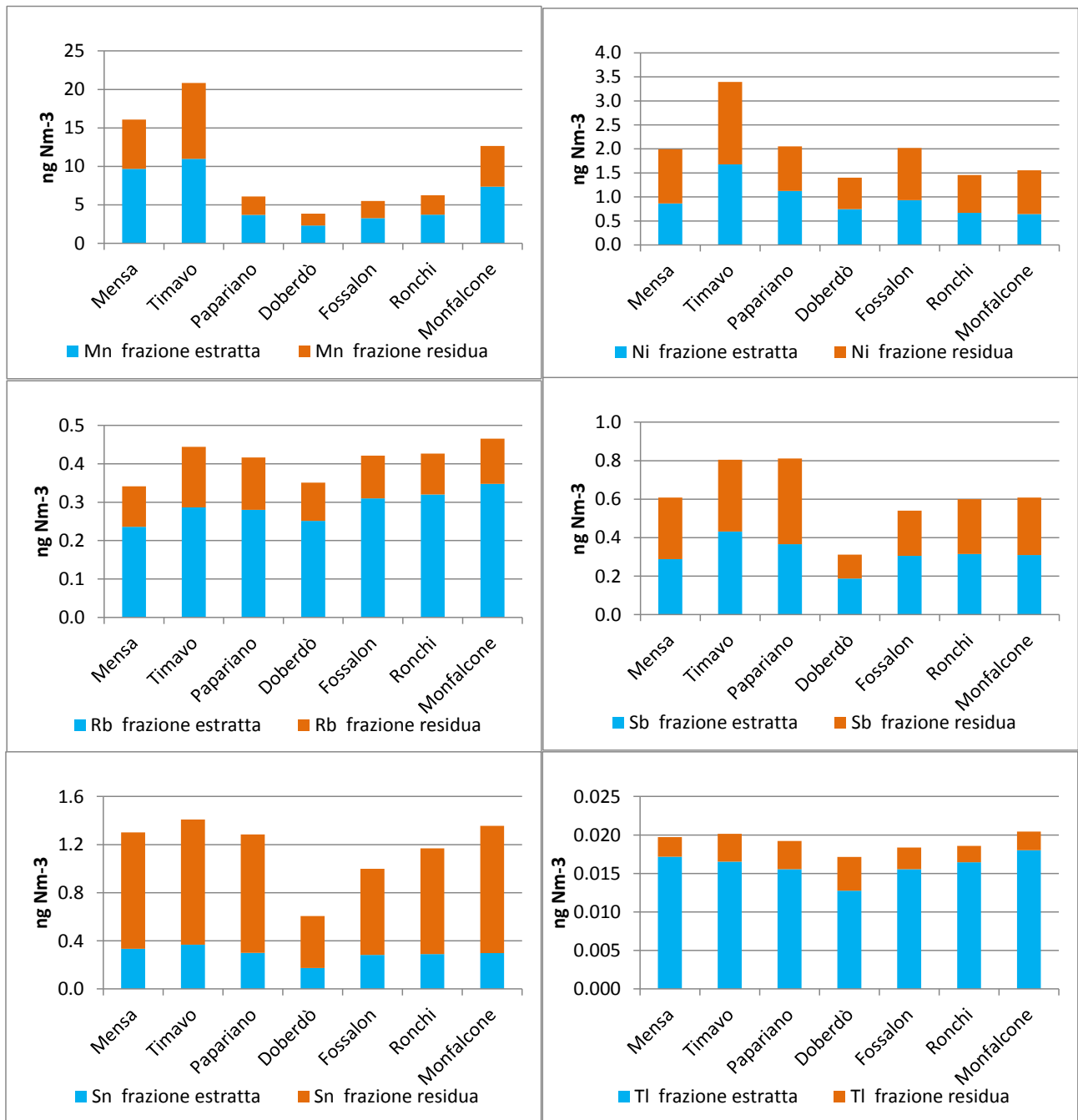


Figura 23: Concentrazioni medie di Mn, Ni Rb, Sb, Sn e Tl nelle frazioni estratta e residua ai sette siti di misura.

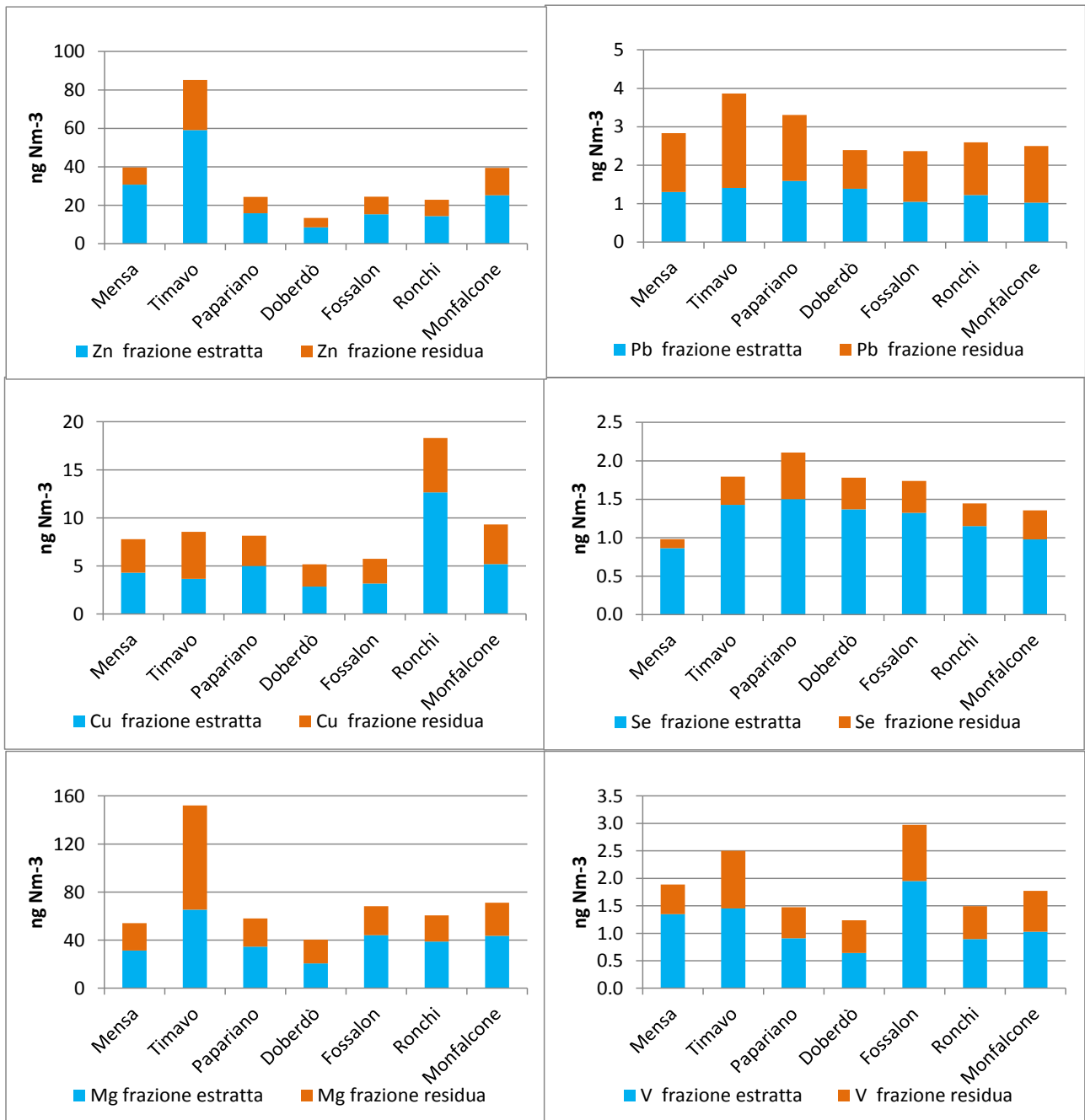


Figura 24: Concentrazioni medie di Zn, Pb, Cu, Se Mg e V nelle frazioni estratta e residua ai sette siti di misura

La maggior parte degli elementi tipicamente prodotti da combustione antropica (es: Sn, Tl, nella frazione estratta; Figura 26) presenta andamenti del tutto analoghi a quelli del Cd e piuttosto simili a quelli dello S riportato in Figura 21. Per tutti questi elementi si può quindi ipotizzare che i valori misurati dipendano da una concentrazione di fondo, modulata più dai fattori meteorologici che dalla presenza di sorgenti locali. E' interessante osservare che le concentrazioni di Cd, Sn e Tl

al sito Ronchi hanno risentito di una sorgente locale occasionale il giorno 26 luglio. Tale sorgente, che ha influenzato anche le concentrazioni di As, Sb, Rb e Fe, tutti nella frazione estratta, è di difficile identificazione e potrebbe essere legata, ad esempio, ad uno sporadico episodio di combustione di legna o materiali agricoli nell'area circostante.

La concentrazione di Ni si mantiene circa 5 volte al di sotto del valore-obiettivo (pari a 20 ng/m³; valore relativo alla media annuale nel PM₁₀). Rispetto agli elementi discussi in precedenza, si osserva una maggiore variabilità tra i siti, con concentrazioni tendenzialmente più elevate ai siti Timavo, Mensa, Fossalon e Pappariano. Anche le concentrazioni di V, spesso utilizzato insieme al Ni per tracciare il contributo dovuto all'utilizzo di combustibili fossili, presenta una certa variabilità tra i siti, con concentrazioni più elevate ai siti Fossalon, Mensa e Timavo. Tuttavia, gli andamenti giornalieri dei due elementi, riportati nella Figura 27, sono tra loro diversi, indicando che la loro eventuale sorgente comune non è esclusiva. L'aumento piuttosto consistente delle concentrazioni di Ni al sito di Timavo, non accompagnato dall'aumento delle concentrazioni di V, è molto probabilmente dovuto ad una sorgente non correlata all'utilizzo di combustibili fossili. Poiché, come già evidenziato in precedenza, il sito di Timavo è stato soggetto ad un notevole contributo di risollevarimento da traffico, è possibile che anche le concentrazioni di Ni abbiano risentito della stessa sorgente, così come è possibile che abbiano ricevuto un contributo da lavorazioni specifiche nel vicino cantiere navale.

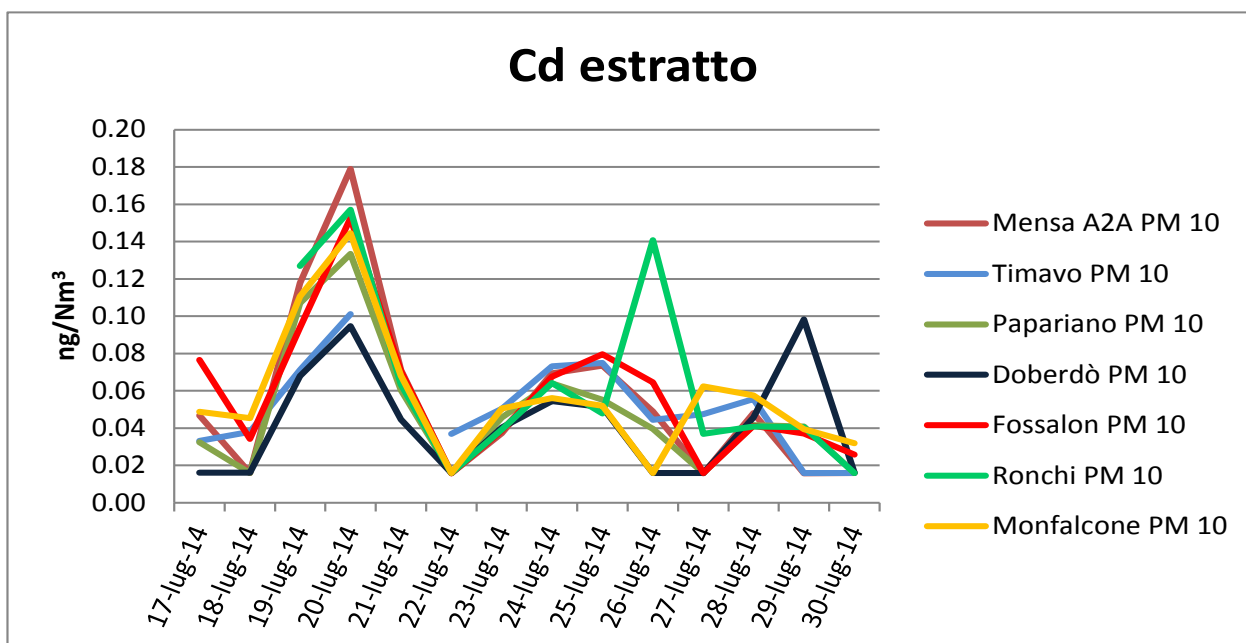


Figura 25: Variazione giornaliera della concentrazione di Cd nella frazione estratta ai sette siti di misura.

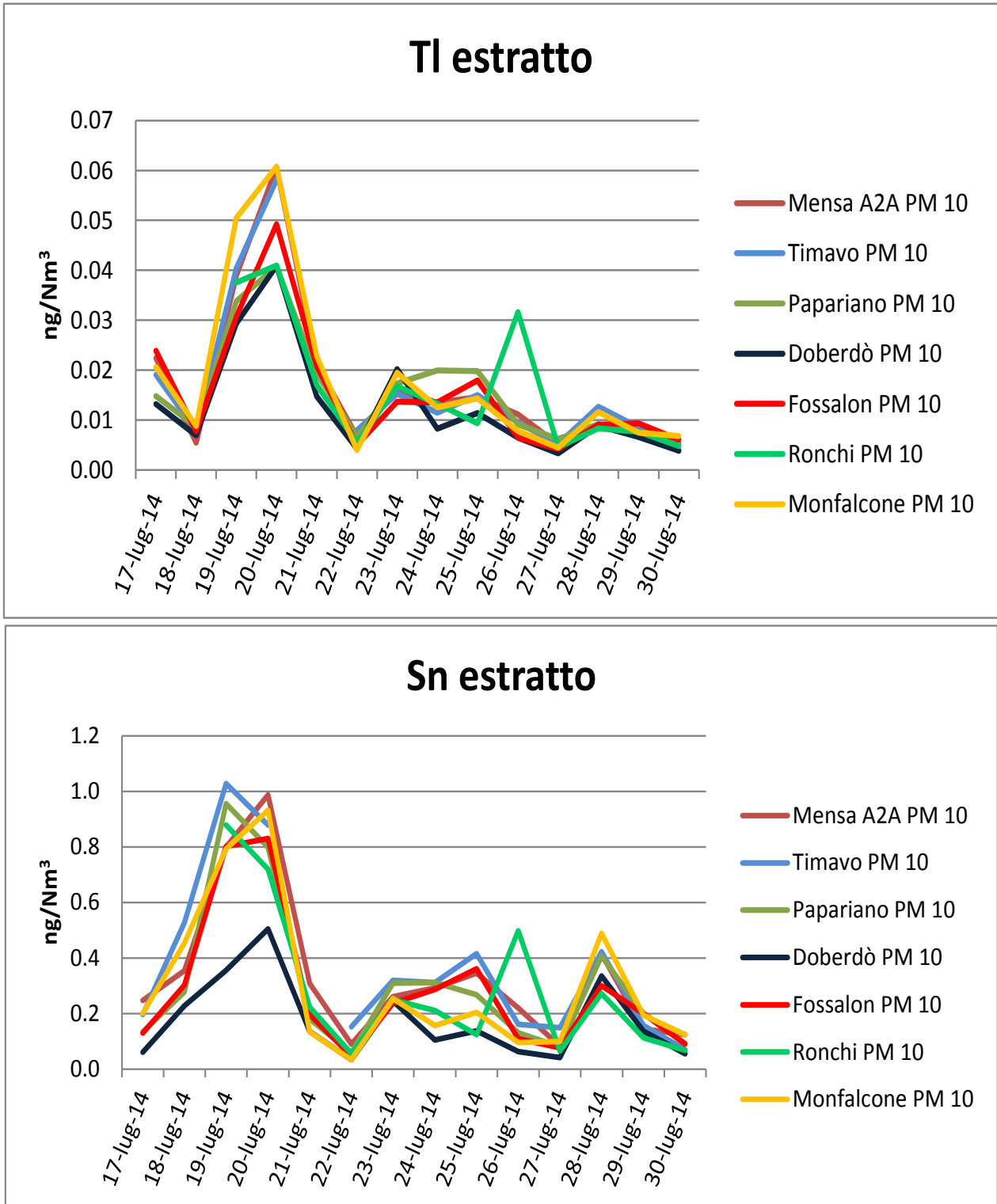


Figura 26: Variazione giornaliera della concentrazione di Tl e Sn nella frazione estratta ai sette siti di misura.

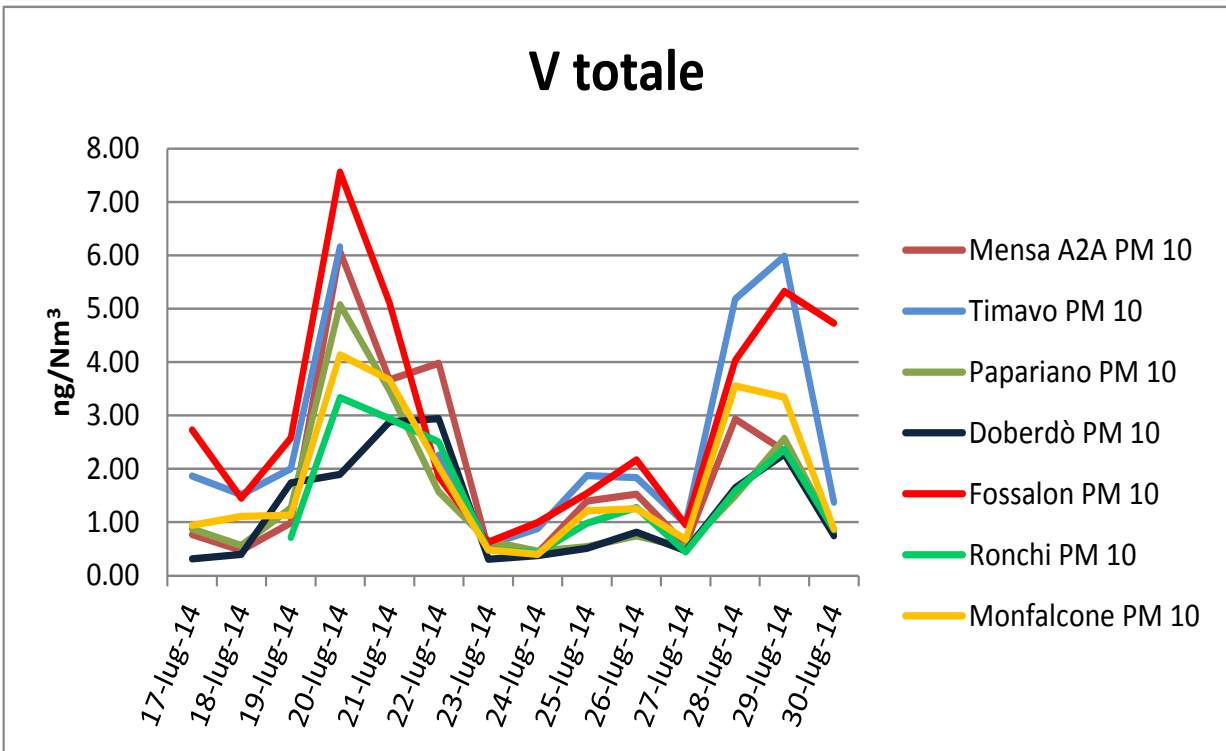
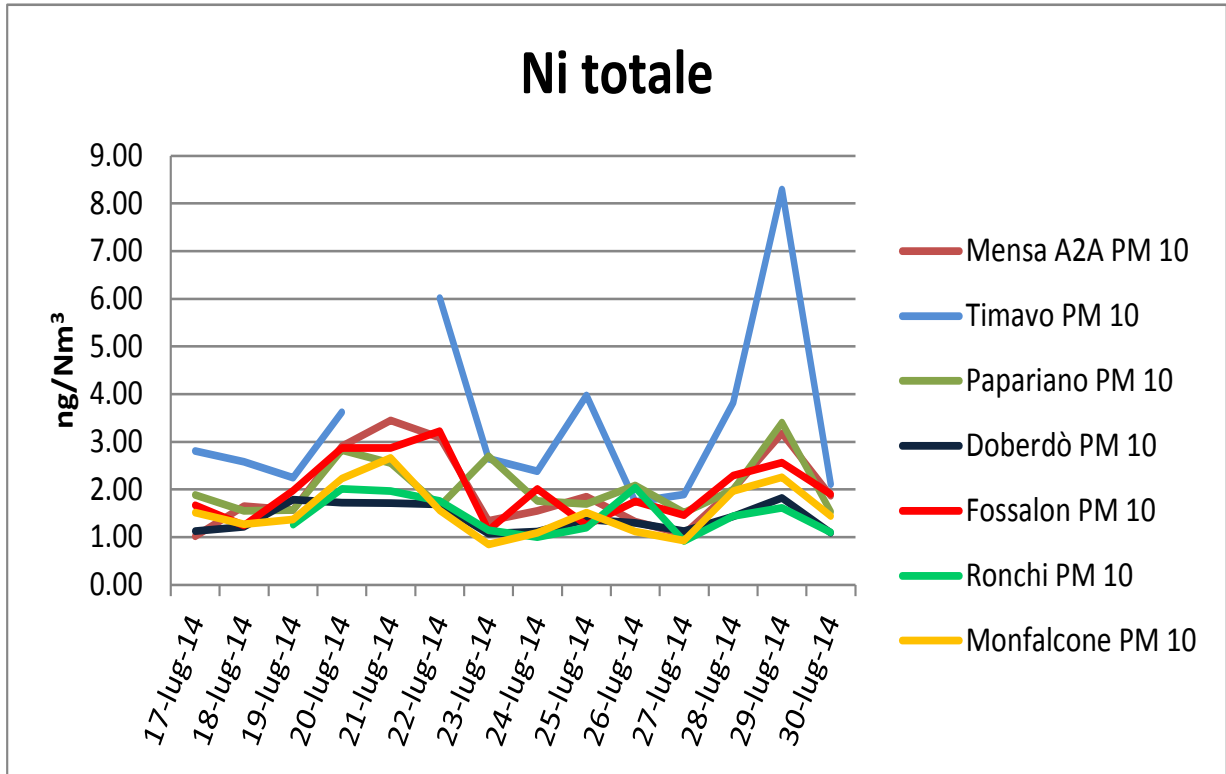


Figura 27: Variazione giornaliera della concentrazione totale di Ni e V ai sette siti di misura.

Nelle Tabelle e Figure seguenti sono riportati, per i sette siti di misura, i valori medi settimanali della concentrazione degli IPA, come singoli congeneri e come totale, espressi in ng/m^3 (Tabella XIV e Figura 28), della concentrazione di PCDD e PCDF, come singoli congeneri e come totale, espressi in $\text{fg I-TEQ}/\text{m}^3$ (Tabella XV e Figura 29), della concentrazione dei dl-PCB, come singoli congeneri e come totale, espressi in $\text{fg I-TEQ}/\text{m}^3$, dei PCB totali e dell'HCB, espressi in pg/m^3 (Tabella XVI e Figure 30-32).

Per gli IPA, i dati mostrano che in tutti i casi le concentrazioni del benzo(a)pirene sono risultate circa due ordini di grandezza al di sotto del valore obiettivo indicato dalla legislazione, con differenze non significative fra i siti di misura. Anche per la somma degli altri sei congeneri di cui è richiesta dal D.Lgs, 155/2010 la misura in aria ambiente (benzo(a)antracene, benzofluoranteni (b, j, k), indeno (1,2,3,c,d) pirene, dibenzo(a,h)antracene) non si osservano differenze significative fra siti (concentrazioni medie settimanali variabili fra 0.061 e 0.16 ng/m^3). La somma di tutti i congeneri degli IPA determinati in questo studio mostra invece valori più elevati ai siti a2a mensa e Timavo; tale somma è però largamente influenzata dai congeneri più leggeri (a 3 e 4 anelli condensati, in particolare fenantrene, fluorantene e pirene), che risultano quantitativamente prevalenti in tutti i siti ed in tutti i periodi presi in esame (oltre l'80% del totale). Il benzo(a)pirene costituisce invece, in tutti i casi, meno dell'1% del totale dei congeneri.

Per i PCDD e PCDF, le concentrazioni sono risultate estremamente ridotte, spesso al di sotto dei limiti di rivelabilità; la somma dei congeneri (calcolata considerando $\frac{1}{2}$ LOD per i dati inferiori al LOD) è risultata in tutti i casi circa due ordini di grandezza al di sotto del valore considerato dal WHO come tipico delle aree urbane (0.6 – 3.5 $\text{fg I-TEQ}/\text{m}^3$ contro 100 $\text{fg I-TEQ}/\text{m}^3$). I bassissimi valori di concentrazione riscontrati ed il livellamento spaziale della concentrazione suggeriscono che ci si trovi in presenza di una concentrazione di fondo a scala presumibilmente regionale, omogenea sul territorio.

Per quanto riguarda i dl-PCB, i dati in Tabella XXI ed in Figura 84, espressi in $\text{fg I-TEQ}/\text{m}^3$ e quindi utili per una valutazione della tossicità, mostrano, per le stazioni di Monfalcone, Doberdò, Fossalon e Ronchi, livelli di concentrazione estremamente bassi, simili a quelli determinati per PCDD/F. Valori più elevati, ma comunque al di sotto di quelli tipici delle aree urbane ed industriali, sono stati registrati alle stazioni di Papariano, Mensa a2a e Timavo. Fra i congeneri, in tutti i casi risultano prevalenti il PCB 126 (3,3',4,4',5-PentaCB) ed il PCB 169 (3,3',4,4',5,5'-HexaCB), caratterizzati da valori di TEF molto più elevati che per gli altri congeneri (rispettivamente, 0.1 e 0.03).

Tabella XIV: Concentrazione media settimanale degli IPA in aria ambiente durante la I campagna (ng/m³)

specie	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		Mensa A2A		Timavo	
	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30
fenantrene	0.77	0.84	0.50	0.55	0.64	0.65	0.57	0.54	0.90	0.73	2.6	2.2	1.4	1.0
antracene	0.15	0.16	0.10	0.037	0.056	0.051	0.039	0.043	0.074	0.052	0.11	0.10	0.96	0.15
fluorantene	1.1	0.90	0.49	0.39	0.61	0.53	0.53	0.39	0.64	0.51	4.4	2.4	1.0	0.90
pirene	0.60	0.67	0.34	0.28	0.38	0.38	0.27	0.24	0.48	0.35	2.0	1.2	0.75	0.82
benzo(a)antracene	0.022	0.020	0.0047	0.013	0.016	0.016	0.010	0.011	0.031	0.017	0.0093	0.014	0.028	0.025
crisene	0.061	0.057	0.041	0.035	0.051	0.040	0.037	0.030	0.053	0.039	0.055	0.045	0.062	0.061
benzo(b+j)fluorantene	0.046	0.036	0.029	0.021	0.039	0.028	0.028	0.022	0.062	0.026	0.028	0.024	0.048	0.048
benzo(k)fluorantene	0.018	0.011	0.011	0.0073	0.011	0.0090	0.0091	0.0059	0.0074	0.0092	0.0083	0.010	0.014	0.012
benzo(e)pirene	0.031	0.037	0.044	0.013	0.024	0.027	0.017	0.017	0.12	0.013	0.037	0.017	0.032	0.061
benzo(a)pirene	0.0073	0.011	0.0065	0.0055	0.012	0.010	0.0080	0.0066	0.022	0.0074	0.0093	0.0088	0.012	0.016
perilene	0.0035	0.0043	0.0020	0.0026	0.0026	0.0037	0.00094	0.0016	0.0061	0.0013	0.0028	0.0029	0.0047	0.0053
indeno(1,2,3,c,d)pirene	0.016	0.019	0.011	0.012	0.016	0.016	0.012	0.011	0.035	0.013	0.015	0.014	0.023	0.032
dibenzo(a,h)antracene	0.0059	0.0051	0.0029	0.0018	0.012	0.0069	0.0057	0.0045	0.0075	0.0056	0.0020	0.0039	0.0041	0.0052
benzo(g,h,i)perilene	0.030	0.040	0.029	0.011	0.016	0.029	0.013	0.018	0.11	0.015	0.028	0.017	0.028	0.070
Totale IPA	2.8	2.8	1.6	1.4	1.9	1.8	1.6	1.3	2.6	1.8	9.2	6.1	4.3	3.2

Tabella XV: Concentrazione media settimanale di PCDD e PCDF in aria ambiente durante la I campagna (fg I-TEF/m³; totale in fg I-TEQ/m³).

I dati inferiori al limite di rivelabilità sono indicati con il segno < e la concentrazione limite.

I dati compresi fra il limite di rivelabilità e il limite di quantificabilità sono indicati con un asterisco.

specie	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		Mensa A2A		Timavo	
	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30
2,3,7,8-TetraCDD	< 0.15	< 0.15	< 0.15	0.19*	0.30*	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15	0.32*	< 0.15	< 0.15	< 0.15	< 0.15
1,2,3,7,8-PentaCDD	0.42*	< 0.39	< 0.39	< 0.39	< 0.39	< 0.39	< 0.39	< 0.39	< 0.39	0.79*	< 0.39	< 0.39	0.44*	< 0.39
1,2,3,4,7,8-EsaCDD	0.039*	< 0.033	< 0.033	0.097*	0.074*	< 0.033	< 0.033	< 0.033	< 0.033	0.10	< 0.033	< 0.033	< 0.033	< 0.033
1,2,3,6,7,8-EsaCDD	< 0.036	0.046*	0.12	0.048*	0.18	< 0.036	< 0.036	< 0.036	< 0.036	0.470	< 0.036	0.060*	0.32	0.052*
1,2,3,7,8,9-Esa-CDD	< 0.038	0.052*	< 0.038	0.065*	0.093*	< 0.038	< 0.038	< 0.038	< 0.038	0.059*	< 0.038	< 0.038	0.095*	0.038*
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.041	< 0.0042	0.031	0.0094*	0.0077*	0.0046*	0.014	0.013	< 0.0042	0.041	< 0.0042	< 0.0042	< 0.0042	0.012*
OctaCDD	< 0.00068	0.0014*	0.032	0.012	0.0026	0.00085*	0.0088	0.0080	0.0060	0.015	0.0020	0.0029	0.0050	0.0019
2,3,7,8-Tetra CDF	0.12	< 0.0092	0.18	0.12	0.047	< 0.0092	0.032	0.029	0.21	0.10	0.41	0.16	0.37	0.056
1,2,3,7,8-PentaCDF	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030	0.070*	< 0.030	< 0.030	< 0.030	< 0.030
2,3,4,7,8-Penta CDF	< 0.37	< 0.37	< 0.37	< 0.37	< 0.37	< 0.37	< 0.37	< 0.37	< 0.37	0.69*	< 0.37	< 0.37	< 0.37	< 0.37
1,2,3,4,7,8-EsaCDF	< 0.044	< 0.044	0.067*	< 0.044	0.078*	0.085*	< 0.044	< 0.044	< 0.044	0.114*	< 0.044	< 0.044	< 0.044	< 0.044
1,2,3,6,7,8-EsaCDF	< 0.043	< 0.043	0.061*	0.069*	0.084*	0.093*	< 0.043	< 0.043	0.15	0.092*	< 0.043	< 0.043	< 0.043	< 0.043
2,3,4,6,7,8-EsaCDF	< 0.048	< 0.048	0.17	< 0.048	0.11*	< 0.048	< 0.048	< 0.048	< 0.048	0.14*	0.050*	0.053*	< 0.048	0.048*
1,2,3,7,8,9-EsaCDF	< 0.051	< 0.051	< 0.051	0.10*	0.31	0.053*	< 0.051	< 0.051	< 0.051	0.48	< 0.051	< 0.051	< 0.051	0.059*
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.015	< 0.0025	< 0.0025	0.0028*	0.0083	< 0.0025	< 0.0025	< 0.0025	0.020	0.021	< 0.0025	< 0.0025	< 0.0025	0.0025*
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.007*	< 0.0043	< 0.0043	< 0.0043	0.036	< 0.0043	< 0.0043	< 0.0043	< 0.0043	0.040	< 0.0043	< 0.0043	< 0.0043	< 0.0043
OctaCDF	0.0011*	0.0042	0.0254	< 0.00075	0.0017*	< 0.00075	< 0.00075	< 0.00075	0.00090*	0.0015*	< 0.00075	< 0.00075	< 0.00075	0.0013*
TOTALE PCDD/PCDF	1.1	0.70	1.2	1.2	1.7	0.8	0.7	0.63	1.1	3.5	1.0	0.86	1.6	0.77

Tabella XVI: Concentrazione media settimanale di dl-PCB, PCB, HCB in aria ambiente durante la I campagna.

specie	B/Z	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		Mensa A2A		Timavo	
		17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30	17-23	24-30
3,4,4',5-TetraCB	81	0.012	0.011	0.0013	0.0034	0.0065	0.0028	0.0038	0.0049	0.053	0.031	0.024	0.020	0.038	0.012
3,3',4,4'-TetraCB	77	0.25	0.20	0.070	0.045	0.012	0.031	0.060	0.058	0.64	0.31	0.43	0.32	0.39	0.18
2',3,4,4',5-PentaCB	123	0.043	0.040	0.014	0.0087	0.0041	0.0054	0.011	0.0075	0.23	0.11	0.055	0.039	0.075	0.027
2,3',4,4',5-PentaCB	118	0.48	0.45	0.17	0.090	0.044	0.054	0.10	0.085	2.6	1.04	0.60	0.43	0.47	0.31
2,3,4,4',5-PentaCB	114	0.011	0.012	0.0053	0.0025	0.0010	0.0017	0.0027	0.0025	0.063	0.029	0.014	0.010	0.015	0.0082
2,3,3',4,4'-PentaCB	105	0.16	0.15	0.070	0.039	0.0011	0.022	0.042	0.030	0.93	0.38	0.21	0.15	0.17	0.10
3,3',4,4',5-PentaCB	126	6.3	4.5	1.9	1.3	0.82	0.88	1.4	0.51	27	10	18	12	21	7
2,3',4,4',5,5'-HexaCB	167	0.037	0.021	0.009	0.007	0.006	0.004	0.010	0.006	0.079	0.040	0.032	0.027	0.063	0.027
2,3,3',4,4',5-HexaCB	156	0.064	0.041	0.018	0.016	0.013	0.010	0.019	0.013	0.17	0.069	0.051	0.045	0.065	0.043
2,3,3',4,4',5'-HexaCB	157	0.010	0.0075	0.0041	0.0035	0.0024	0.0021	0.0035	0.0026	0.043	0.0173	0.011	0.0091	0.020	0.0083
3,3',4,4',5,5'-HexaCB	169	3.2	2.2	2.2	0.48	0.96	0.51	1.2	0.87	2.5	1.53	3.6	2.0	38	15
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	189	0.0018	0.0019	0.00088	0.00071	0.00015	0.00046	0.00073	0.00077	0.0027	0.00068	0.0027	0.0011	0.0084	0.0023
TOTALE dl-PCB (fg l-TEQ/m3)		11	7.7	4.5	2.0	1.9	1.5	2.9	1.6	34	14	23	15	60	24
TOTALE PCB (pg/m3)		139	110	39	22	27	19	38	31	585	246	142	129	280	125
HCB (pg/m3)		9.9	5.2	8.2	5.5	6.0	4.0	7.4	5.1	8.6	7.2	10.4	4.7	7.2	5.1

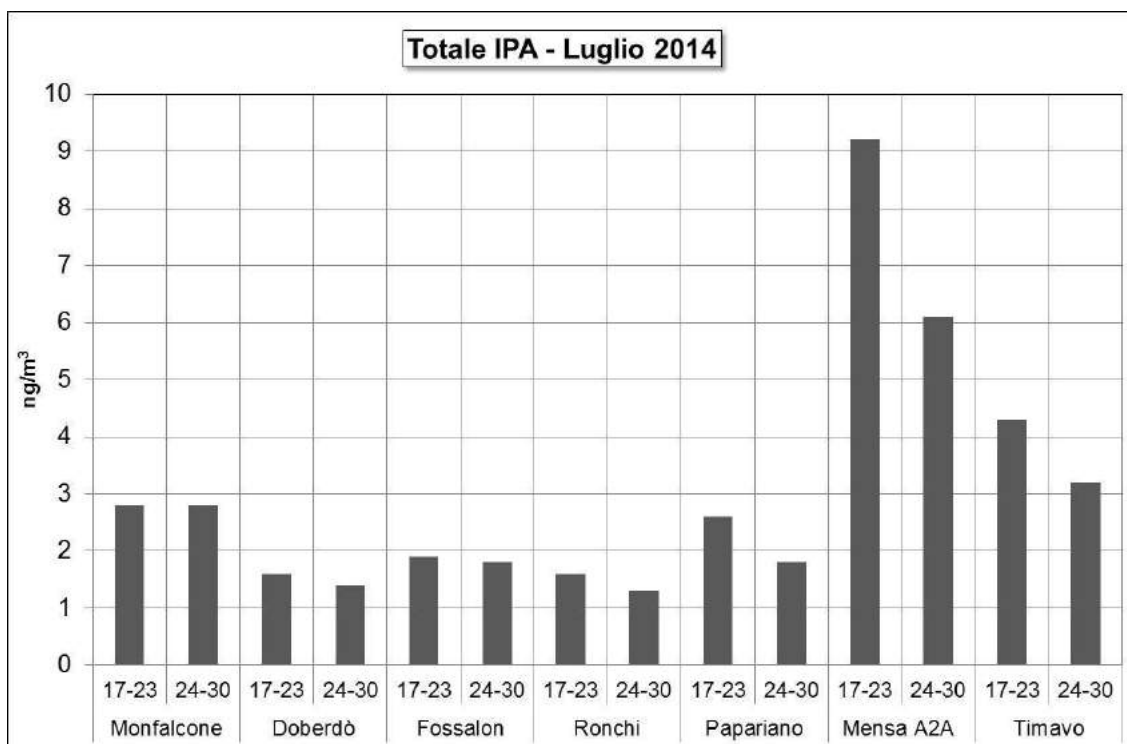


Figura 28: Concentrazione media settimanale degli IPA (somma dei congeneri).

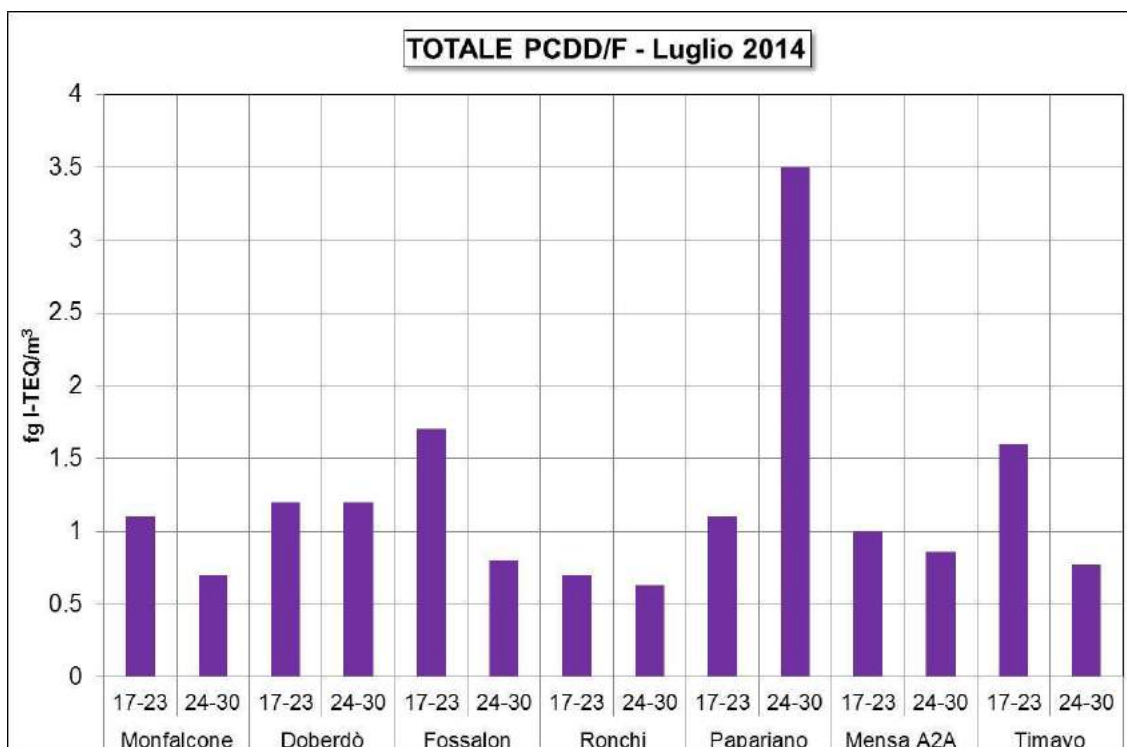


Figura 29: Concentrazione media settimanale di PCDD e PCDF (somma dei congeneri).

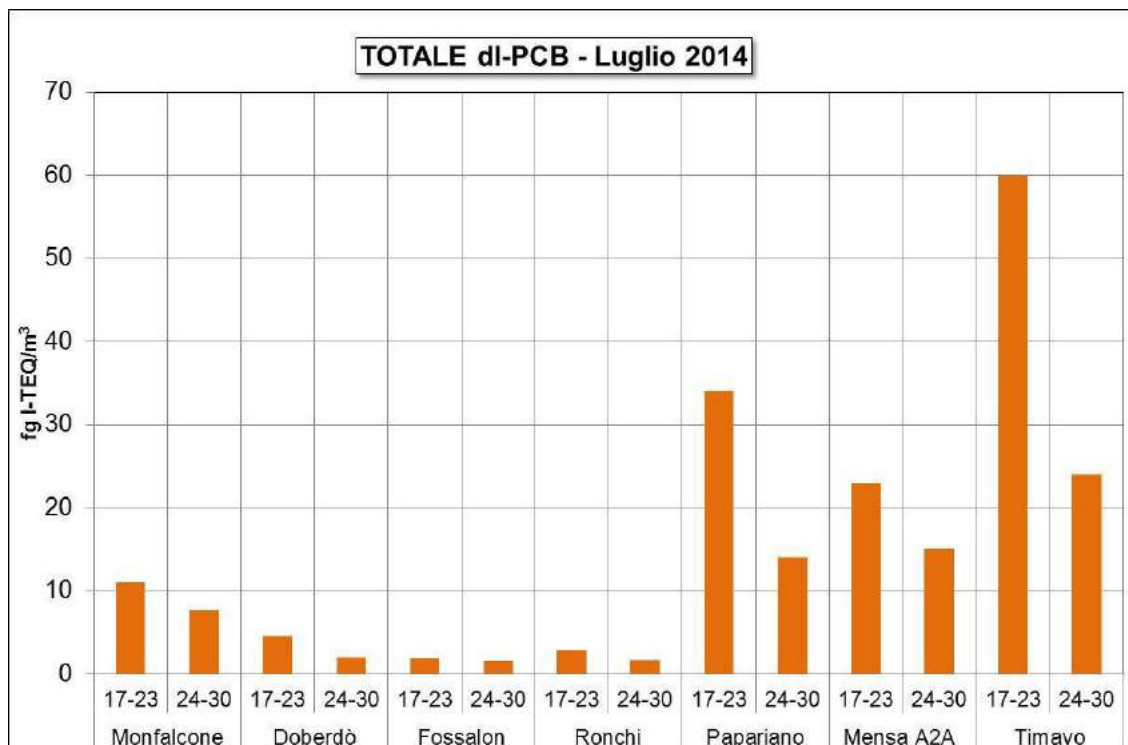


Figura 30: Concentrazione media settimanale dei PCB diossina-simili (somma dei congeneri).

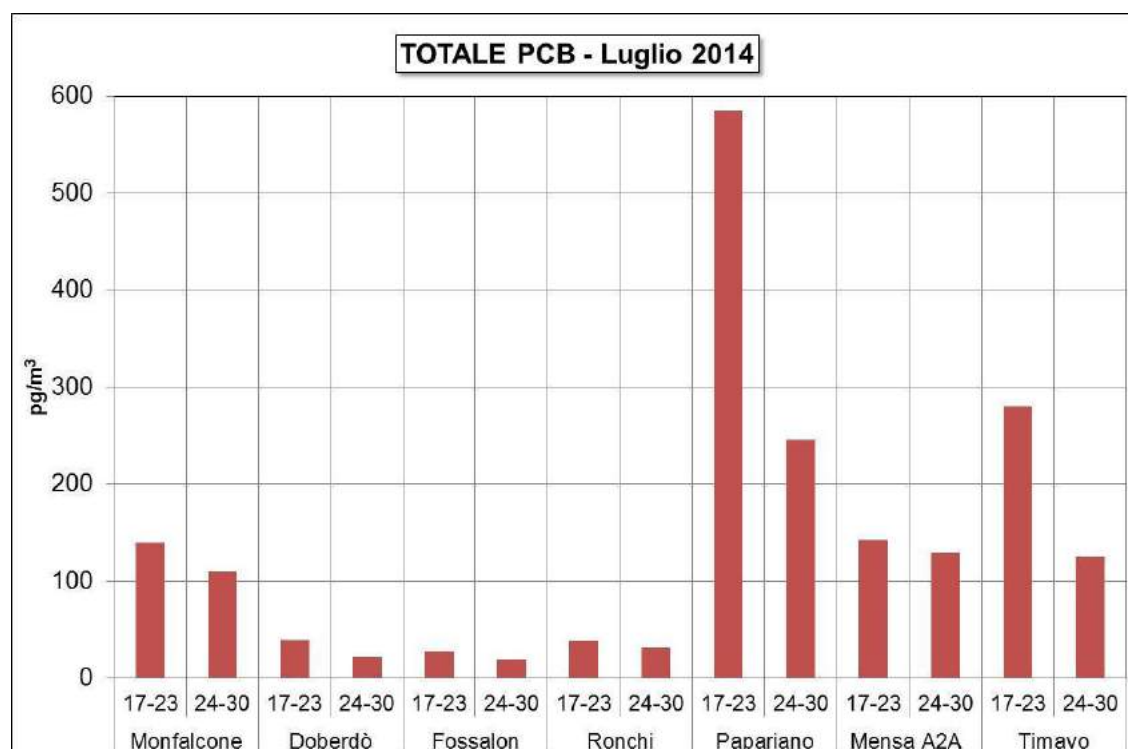


Figura 31: Concentrazione media settimanale dei PCB (somma dei congeneri).

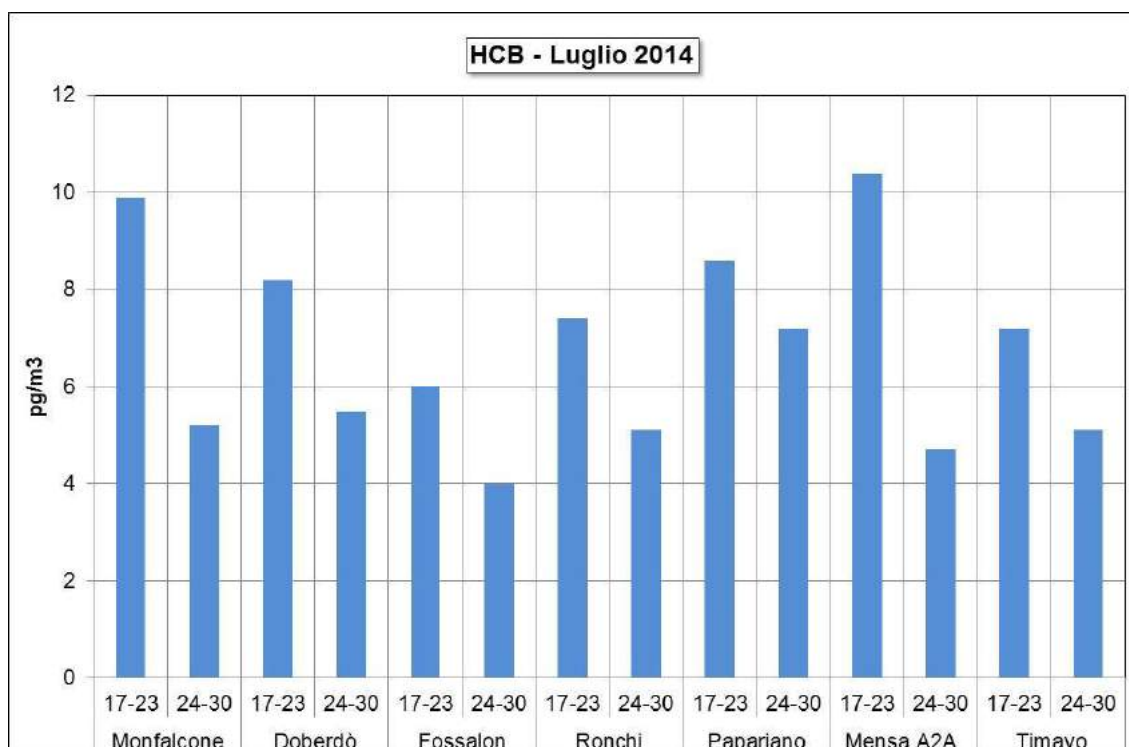


Figura 32: Concentrazione media settimanale dell'esaclorobenzene.

Per quanto riguarda i PCB totali, le concentrazioni si mantengono su livelli dell'ordine delle decine-centinaia di picogrammi per metro cubo, con valori sensibilmente più bassi ai siti di Doberdò, Fossalon e Ronchi. Tutte le concentrazioni sono comunque sensibilmente inferiori a quelle considerate tipiche di ambienti industriali ed urbani (oltre 3000 pg/m^3).

Per l'esaclorobenzene, le concentrazioni sono oltre un ordine di grandezza inferiori a quelle riportate in letteratura per gli ambienti urbani, senza variazioni di rilievo fra i sette siti.

CAMPAGNA DI MISURA FEBBRAIO 2015

Aria ambiente – macro-componenti e macro-sorgenti

La campagna di misura in aria ambiente ha avuto luogo nel periodo 12 - 25 febbraio; nei giorni dal 16 al 19 febbraio sono stati eseguiti anche i campionamenti alle emissioni.

Dal punto di vista meteorologico, il periodo è stato caratterizzato da condizioni invernali abbastanza miti, con temperature massime giornaliere comprese fra 8.1 e 16.2 °C, temperature minime sempre al di sopra dello zero ed umidità relativa generalmente compresa fra 40 e 70% .

La velocità del vento (componente orizzontale) si è mantenuta su valori moderati nei giorni 12, 16-18, 22-23 e nelle ore diurne del giorno 24, con direzione di provenienza Est, mentre è stata registrata una sostanziale calma di vento nei giorni rimanenti (valore medio del periodo di poco superiore a 1 m/s).

Non sono stati registrate precipitazioni atmosferiche.

L'andamento della temperatura, umidità relativa, velocità (componente orizzontale) e direzione di provenienza del vento è mostrato nelle Figure 33-36. In Figura 36, la direzione del vento non è riportata in tutti i casi in cui la velocità è stata inferiore a 0.1 m/s.

Le concentrazioni giornaliere del PM₁₀ registrate ai sette punti di osservazione durante la II campagna di misura sono riportate in Tabella XVII ed in Figura 37. Le concentrazioni medie del periodo sono comprese fra 24 e 34 µg/m³, valori che risultano piuttosto modesti anche alla luce del periodo dell'anno (stagione invernale) e delle condizioni di scarso rimescolamento atmosferico (vento di bassissima intensità) che hanno caratterizzato buona parte del periodo di misura. Dati mediamente più elevati rispetto agli altri siti sono stati registrati alle stazioni di Ronchi e, soprattutto, alla stazione di Papparano.

Gli andamenti delle concentrazioni ai sette punti di misura sono risultati generalmente sovrapponibili, con variazioni verosimilmente legate alle fluttuazioni delle condizioni di rimescolamento atmosferico; un incremento netto della concentrazione è stato rilevato nei giorni 20 e 21 febbraio. Diversamente da quanto osservato durante la I campagna di misura, le concentrazioni misurate al sito di Timavo risultano in linea con quelle misurate agli altri siti; ciò conferma la bontà della nuova scelta per la micro-localizzazione del punto di misura.

L'insieme delle misure chimiche eseguite sui campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati ai sette punti di misura (macro-elementi, anioni, cationi, materiale organico, carbonio elementare) ha consentito di ricostruire una percentuale del 101 ± 16 % della massa del PM, con un ottimo accordo fra i dati di concentrazione di massa determinati per via gravimetrica/attenuazione beta e la somma di tutte le determinazioni chimiche (N = 96).

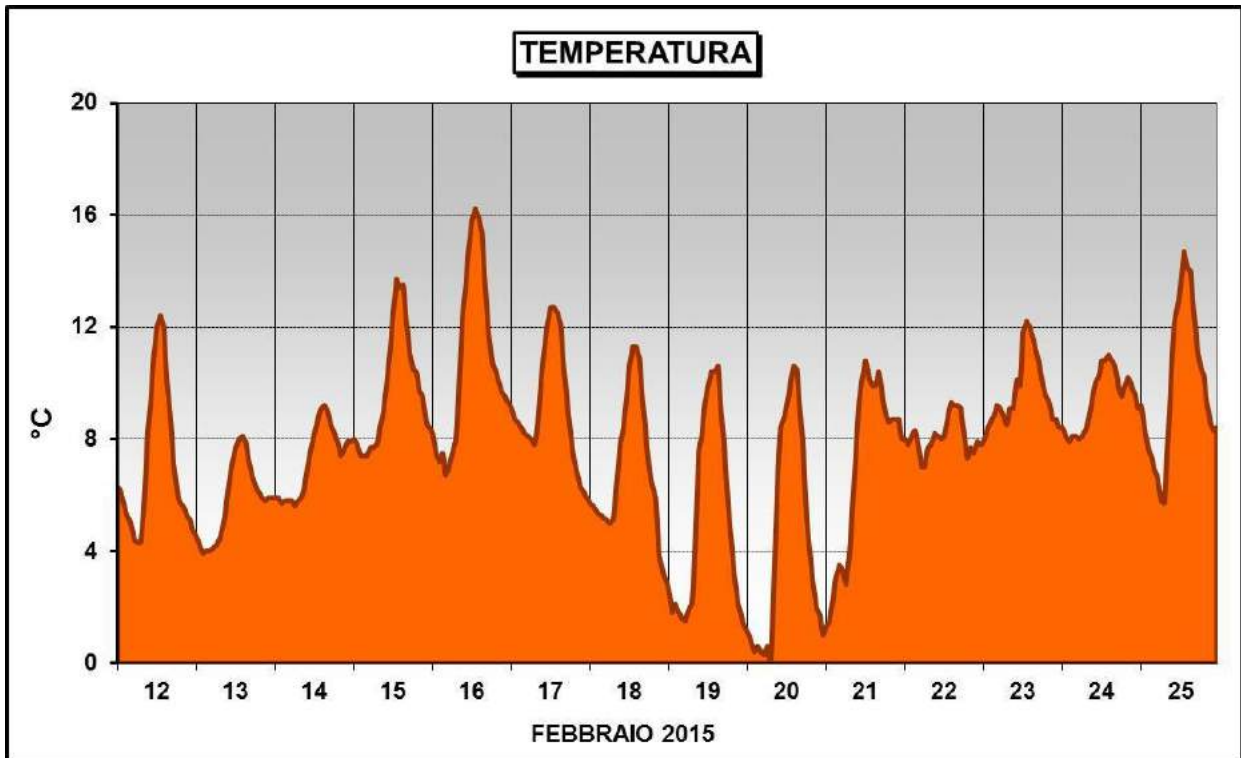


Figura 33: Andamento della temperatura durante la II campagna di misura.



Figura 34: Andamento dell'umidità relativa durante la II campagna di misura.

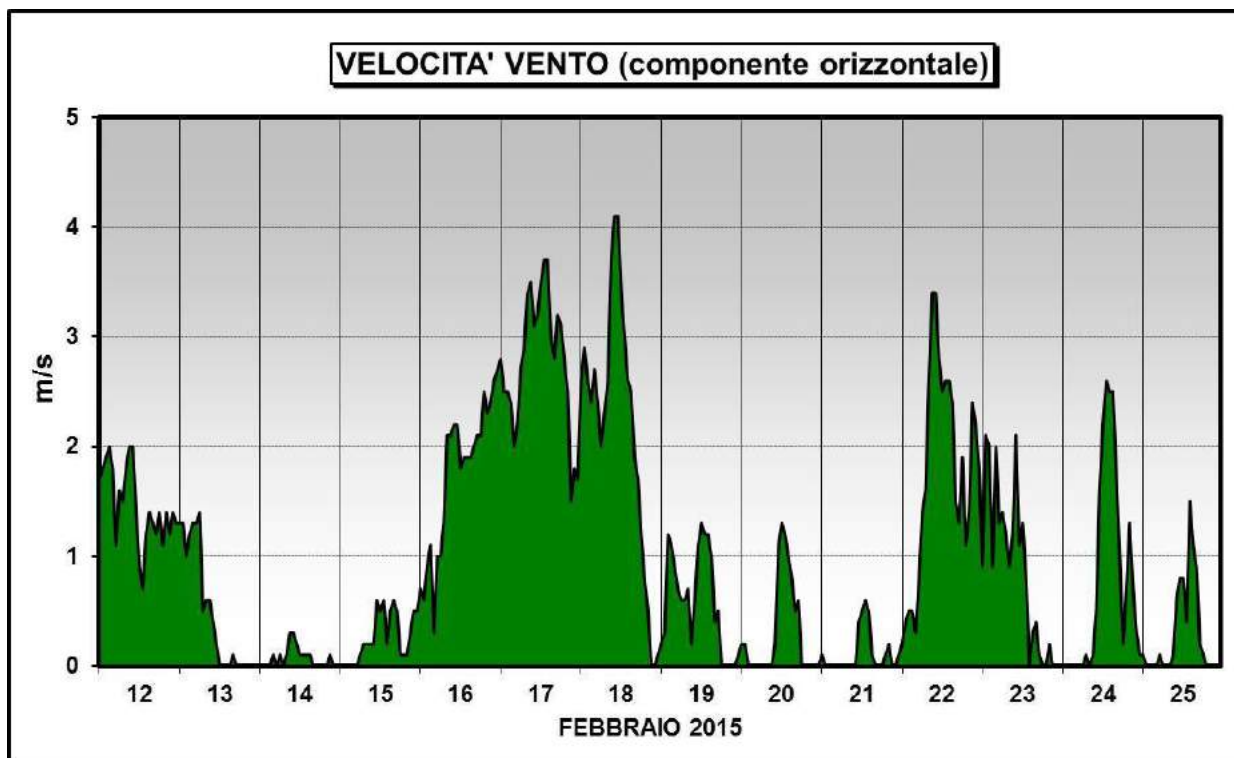


Figura 35: Andamento della velocità del vento durante la II campagna di misura.

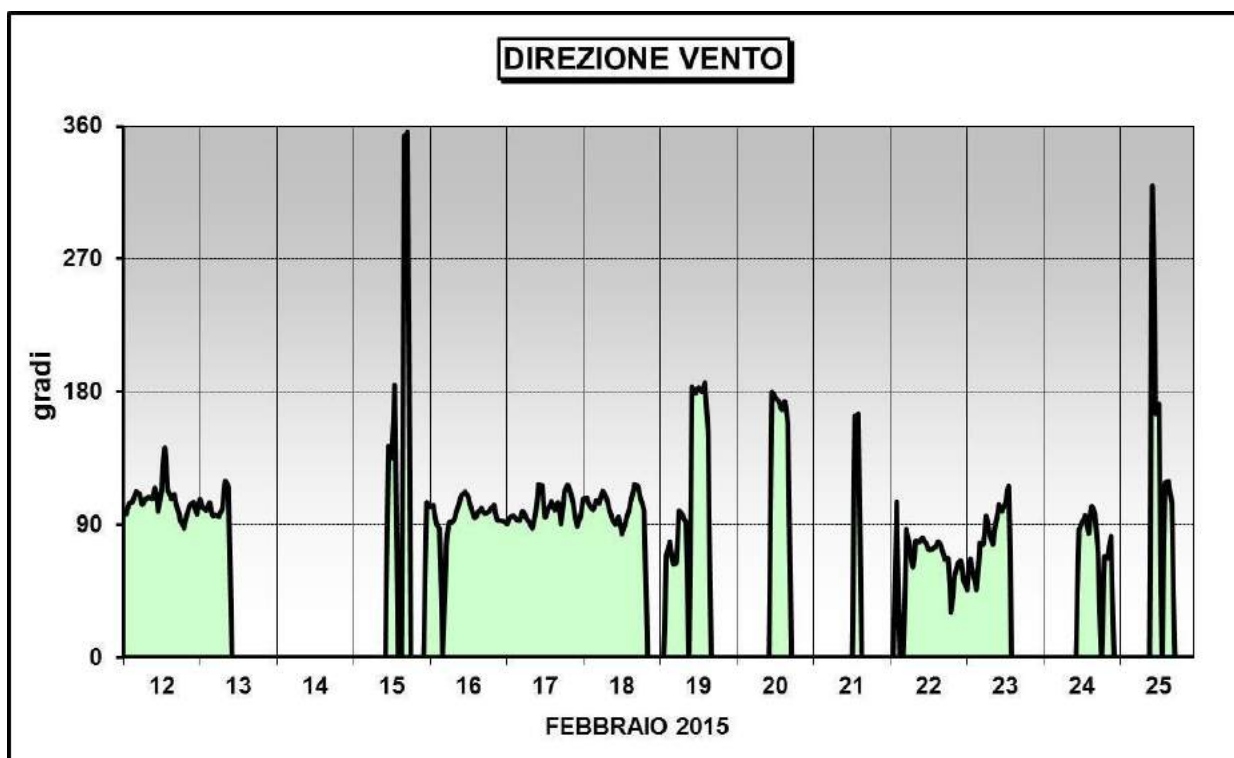


Figura 36: Andamento della direzione del vento durante la II campagna di misura.

Tabella XVII: Concentrazione in massa del PM₁₀ durante la II campagna di misura (aria ambiente).

	Monfalcone	Doberdò	Fossalon	Ronchi	Papariano	a2a mensa	Timavo
12-feb	12.3	11.2	13.2	14.8	-	13.0	15.4
13-feb	26.6	23.5	28.4	30.1	38.1	24.6	30.2
14-feb	29.2	30.5	33.0	38.6	50.0	28.2	28.5
15-feb	14.4	14.3	17.2	18.4	23.5	14.5	14.2
16-feb	29.0	26.9	29.8	29.0	31.5	31.8	31.4
17-feb	26.0	24.6	26.0	27.7	-	29.2	31.0
18-feb	20.1	22.1	20.2	23.7	31.4	22.0	24.4
19-feb	27.6	26.9	27.4	32.2	38.2	30.9	27.2
20-feb	59.1	74.6	57.0	66.5	80.4	64.9	58.6
21-feb	48.5	51.1	50.3	57.1	54.4	51.8	54.7
22-feb	10.7	11.8	7.0	13.4	20.0	7.0	8.2
23-feb	12.8	11.0	9.3	16.1	17.2	13.0	15.7
24-feb	14.4	11.0	10.1	19.5	18.2	10.3	12.2
25-feb	10.9	10.3	3.9	10.8	7.7	12.3	10.5
MEDIA	24.4	25.0	23.8	28.4	34.2	25.3	25.9

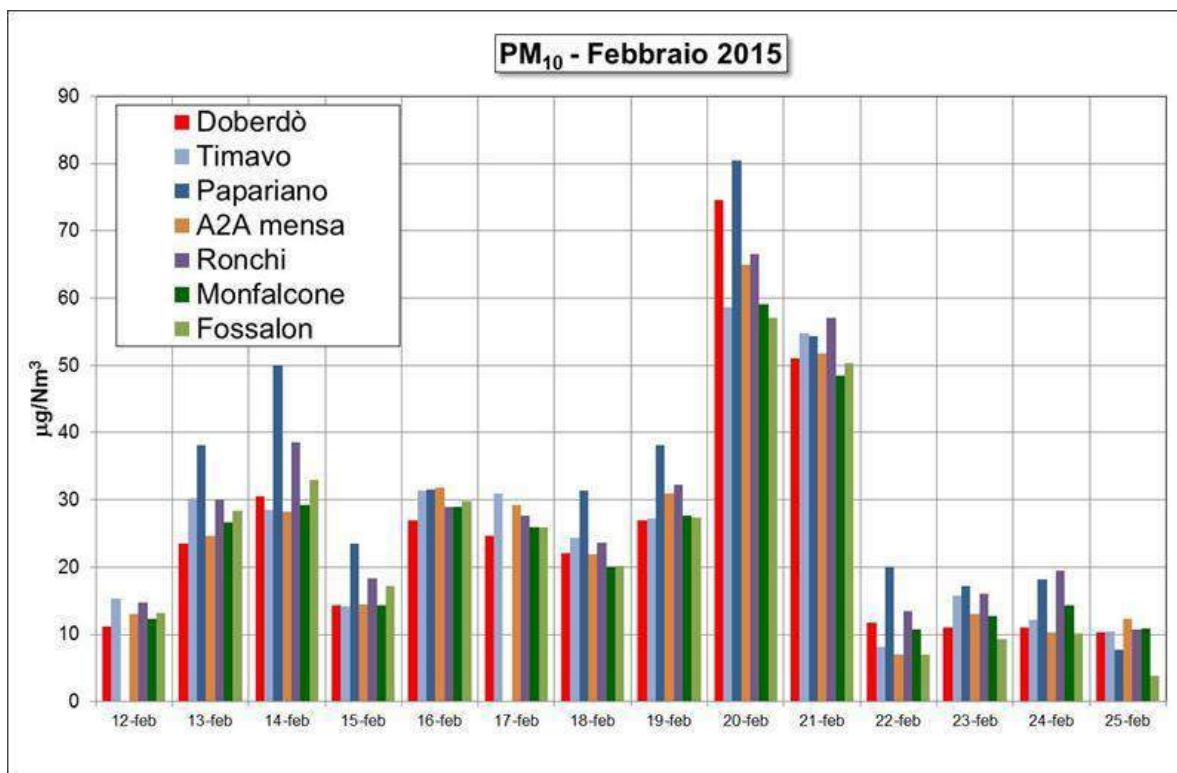


Figura 37: Concentrazione ambientale del PM₁₀ ai sette punti di misura durante la II campagna.

Il confronto fra il dato gravimetrico e il dato ricostruito dall'analisi chimica per il sito di Ronchi (chiusura del bilancio di massa) è mostrato, a titolo di esempio, in Figura 38.

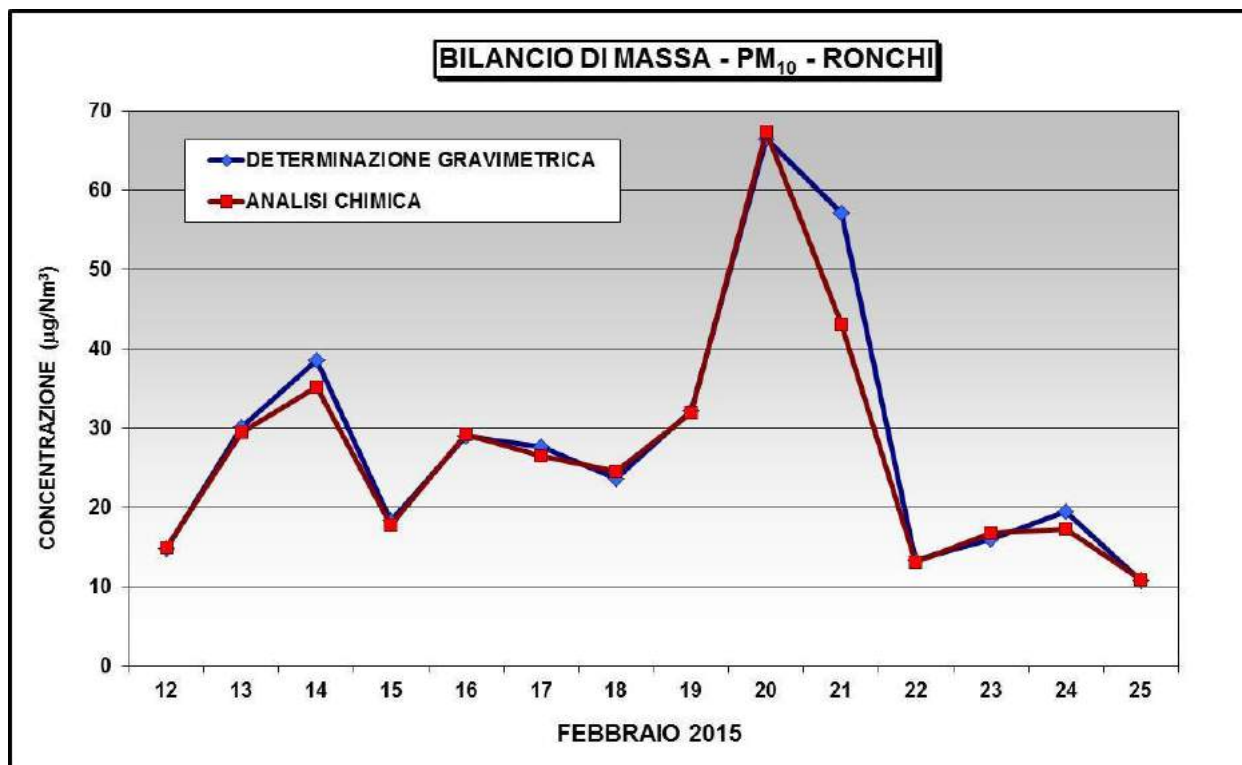


Figura 38: Confronto fra la concentrazione in massa misurata per via gravimetrica e calcolata sommando la concentrazione delle diverse specie chimiche determinate (PM₁₀, sito di Ronchi).

In Tabella XVIII sono riportate le concentrazioni (valori medi e deviazione standard) delle specie misurate mediante XRF, IC e TOA nel PM₁₀ ai sette punti di prelievo.

Tutte le specie mostrano una sostanziale omogeneità spaziale.

Come per la campagna estiva, alcune delle componenti indagate sono presenti a concentrazione generalmente compresa fra 0.1 e 1 µg/m³: Al, Ca (totale e frazione solubile in acqua), Fe, K, Na (totale e frazione solubile in acqua), S, Si, carbonio elementare. A queste specie si aggiungono Cl, come totale e come frazione solubile in acqua, ed il levoglucosano, che erano presenti a concentrazione inferiore durante la campagna estiva. A concentrazione compresa fra 0.01 e 0.1 µg/m³ è presente Mg (totale e frazione solubile in acqua), mentre Ti, Cr e NO₂⁻ sono presenti a concentrazione un ordine di grandezza inferiore (fra 0.001 e 0.01 µg/m³). Molto più elevate di quelle determinate durante il periodo estivo sono le concentrazioni di NO₃⁻ e NH₄⁺, che, così come quella del materiale organico, sono risultate comprese fra 1 e 10 µg/m³.

Tabella XVIII: Concentrazione media e deviazione standard (N=14; N= 12 per il sito di Papariano)
dei macro-componenti del PM₁₀ durante la II campagna ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)

specie	tecnica	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		A2A mensa		Timavo	
		media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.
Al	XRF	0.097	0.034	0.095	0.036	0.105	0.048	0.096	0.029	0.101	0.032	0.102	0.045	0.111	0.034
Ca	XRF	0.53	0.30	0.44	0.43	0.44	0.30	0.64	0.40	0.61	0.34	0.56	0.37	1.07	0.67
Cl	XRF	0.16	0.24	0.091	0.099	0.26	0.16	0.14	0.12	0.26	0.20	0.12	0.17	0.10	0.089
Cr	XRF	0.0059	0.0018	0.0050	0.0018	0.0054	0.0014	0.0055	0.0011	0.0052	0.0007	0.0055	0.0019	0.0054	0.0011
Fe	XRF	0.22	0.15	0.073	0.071	0.13	0.12	0.22	0.11	0.15	0.088	0.26	0.20	0.24	0.19
K	XRF	0.40	0.13	0.32	0.14	0.42	0.24	0.41	0.14	0.60	0.16	0.31	0.11	0.30	0.13
Mg	XRF	0.071	0.050	0.054	0.024	0.073	0.031	0.068	0.024	0.075	0.034	0.066	0.030	0.077	0.026
Na	XRF	0.19	0.24	0.14	0.11	0.23	0.13	0.18	0.11	0.18	0.11	0.18	0.14	0.18	0.14
S	XRF	1.08	0.71	1.05	0.71	1.08	0.78	0.98	0.62	0.95	0.60	1.04	0.71	1.00	0.68
Si	XRF	0.33	0.15	0.29	0.16	0.37	0.24	0.31	0.14	0.35	0.16	0.33	0.17	0.37	0.16
Ti	XRF	0.0065	0.0053	0.0039	0.0045	0.0069	0.0068	0.0057	0.0056	0.0063	0.0052	0.0084	0.0070	0.0138	0.0108
Cl ⁻	IC	0.12	0.17	0.070	0.10	0.19	0.13	0.11	0.086	0.26	0.22	0.14	0.22	0.061	0.045
NO ₂ ⁻	IC	0.008	0.005	0.013	0.009	0.014	0.007	0.015	0.011	0.047	0.023	0.041	0.021	0.009	0.006
NO ₃ ⁻	IC	3.6	5.8	3.8	7.0	4.5	6.99	4.6	7.5	8.6	11	4.02	7.5	3.5	6.3
SO ₄ ⁼	IC	3.5	2.1	3.2	2.04	3.3	2.3	3.5	2.4	3.1	2.0	3.7	2.5	3.4	2.3
Na ⁺	IC	0.22	0.22	0.18	0.13	0.23	0.12	0.19	0.14	0.18	0.13	0.16	0.14	0.15	0.16
NH ₄ ⁺	IC	1.7	1.2	1.9	1.8	1.9	1.6	1.8	1.5	2.1	1.7	1.5	1.4	1.5	1.3
Mg ⁺⁺	IC	0.048	0.036	0.035	0.027	0.052	0.032	0.041	0.032	0.047	0.030	0.037	0.032	0.053	0.032
Ca ⁺⁺	IC	0.52	0.22	0.44	0.33	0.42	0.21	0.68	0.36	0.59	0.23	0.51	0.27	1.2	0.66
OC	TOA	7.4	2.5	4.7	1.7	6.6	3.1	6.1	1.8	8.1	2.6	5.3	2.0	5.3	1.9
EC	TOA	0.80	0.44	0.29	0.12	0.49	0.27	0.57	0.18	0.89	0.29	0.48	0.21	0.46	0.22
LVGSN	HPAEC	0.36	0.15	0.42	0.14	0.31	0.13	0.54	0.13	0.79	0.26	0.43	0.14	0.30	0.15

Le concentrazioni medie dei macro-componenti del PM₁₀ durante la I campagna (estiva) e la II campagna (invernale) sono confrontate in Figura 39.

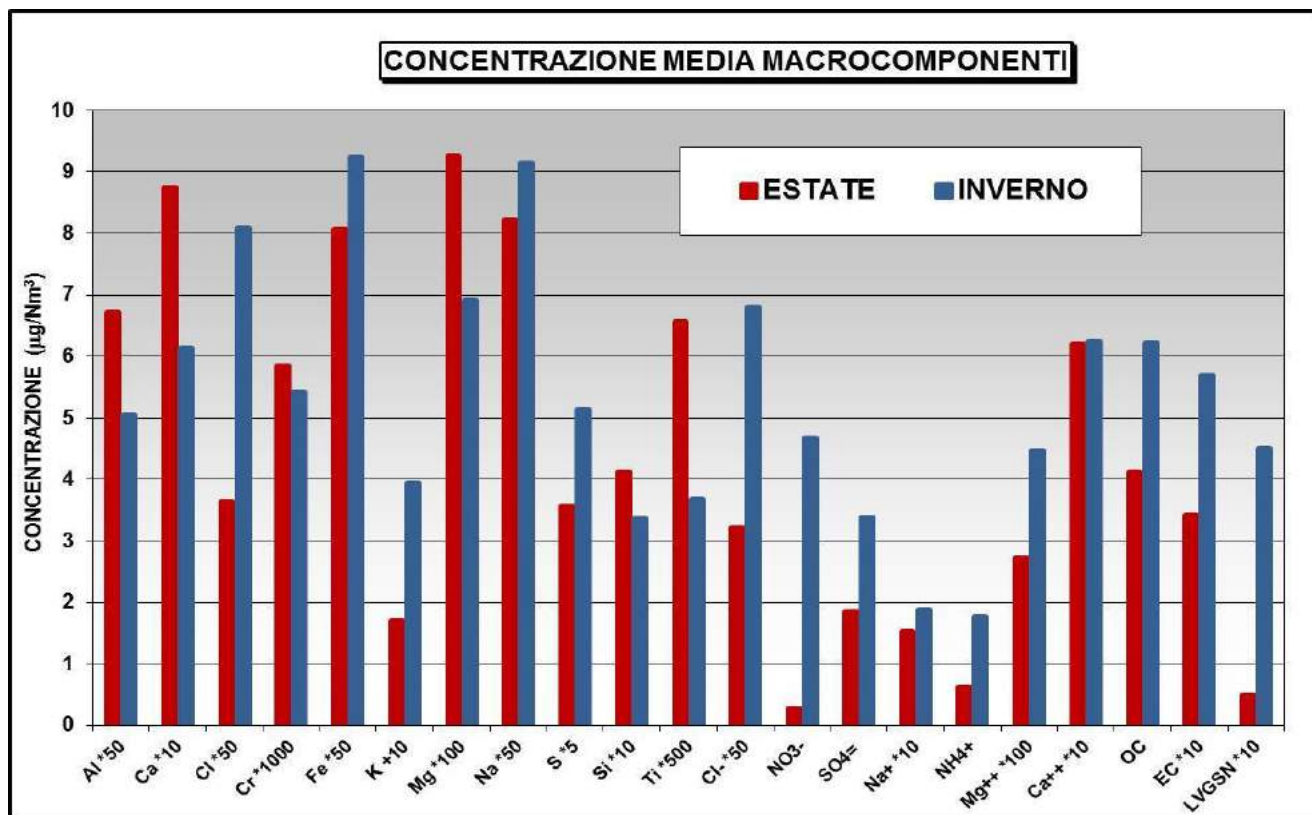


Figura 39: Concentrazione media dei macro-componenti durante la I e la II campagna di misura; per facilitare il confronto, i valori sono stati moltiplicati per opportuni fattori.

Dal confronto risulta che le specie di derivazione terrigena (Al, Si, Ca, Mg, Ti) hanno raggiunto concentrazioni più elevate durante il periodo estivo, in accordo con la maggiore aridità del suolo e la più facile dispersione in atmosfera delle polveri provenienti da questa sorgente.

Le specie che mostrano un sensibile incremento di concentrazione durante il periodo invernale sono, oltre al nitrato di ammonio, il cloruro di ammonio, il levoglucosano ed il potassio. Per i sali di ammonio l'incremento è dovuto alla più facile formazione di questi inquinanti secondari in condizioni di stabilità atmosferica; inoltre, le condizioni di temperatura ed umidità tipiche del periodo freddo consentono una loro maggiore stabilità. Per il levoglucosano, tracciante della combustione di legna, l'incremento è dovuto all'utilizzo di questo combustibile per il riscaldamento domestico. Il potassio deriva anch'esso, nella sua frazione dimensionale più piccola, dalla combustione di legna e mostra quindi un incremento invernale; non essendo questa l'unica sorgente del potassio (nella frazione dimensionale più grande è presente, ad esempio, nelle polveri provenienti dal suolo) l'incremento è meno sensibile di quello registrato per il levoglucosano.

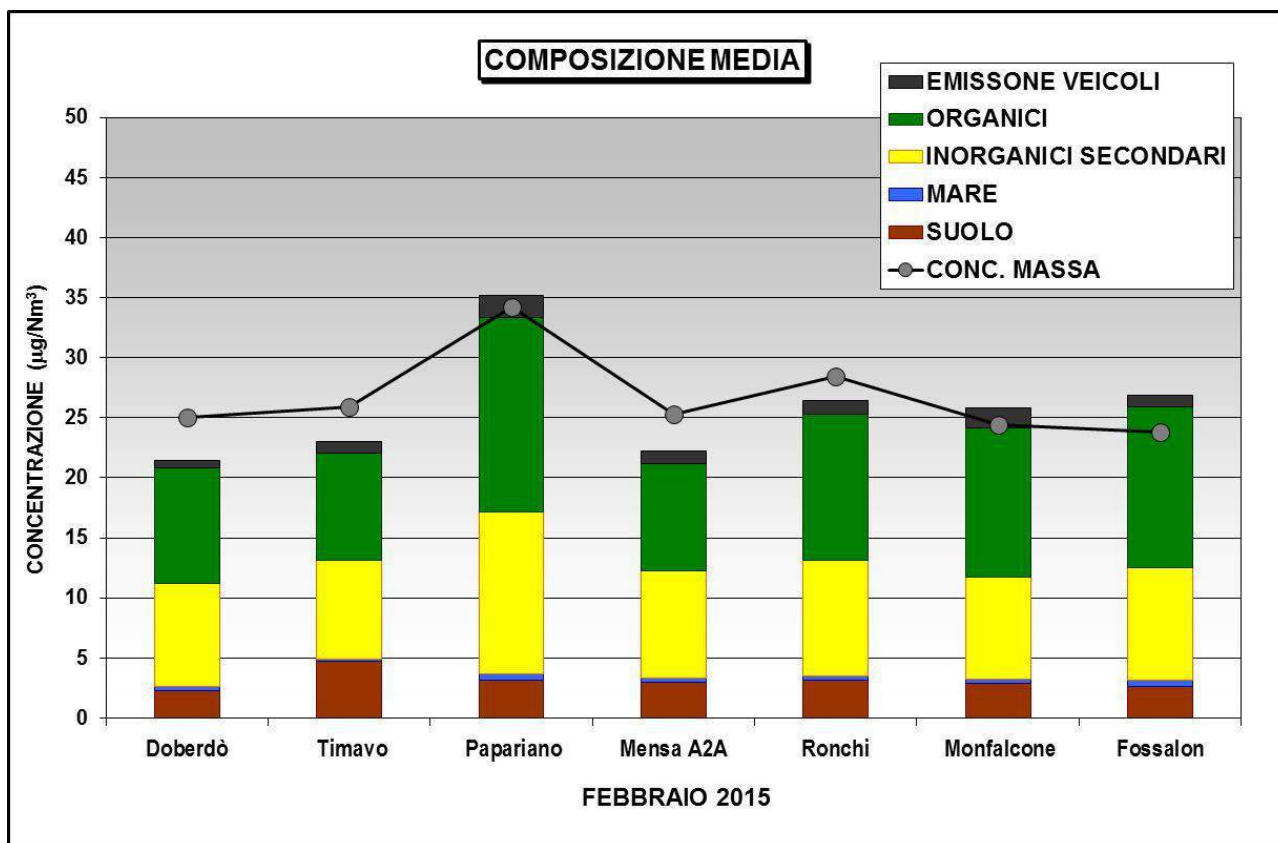


Figura 40: Ripartizione media dei campioni di PM₁₀ prelevati ai sette siti di misura nelle cinque macro-sorgenti considerate

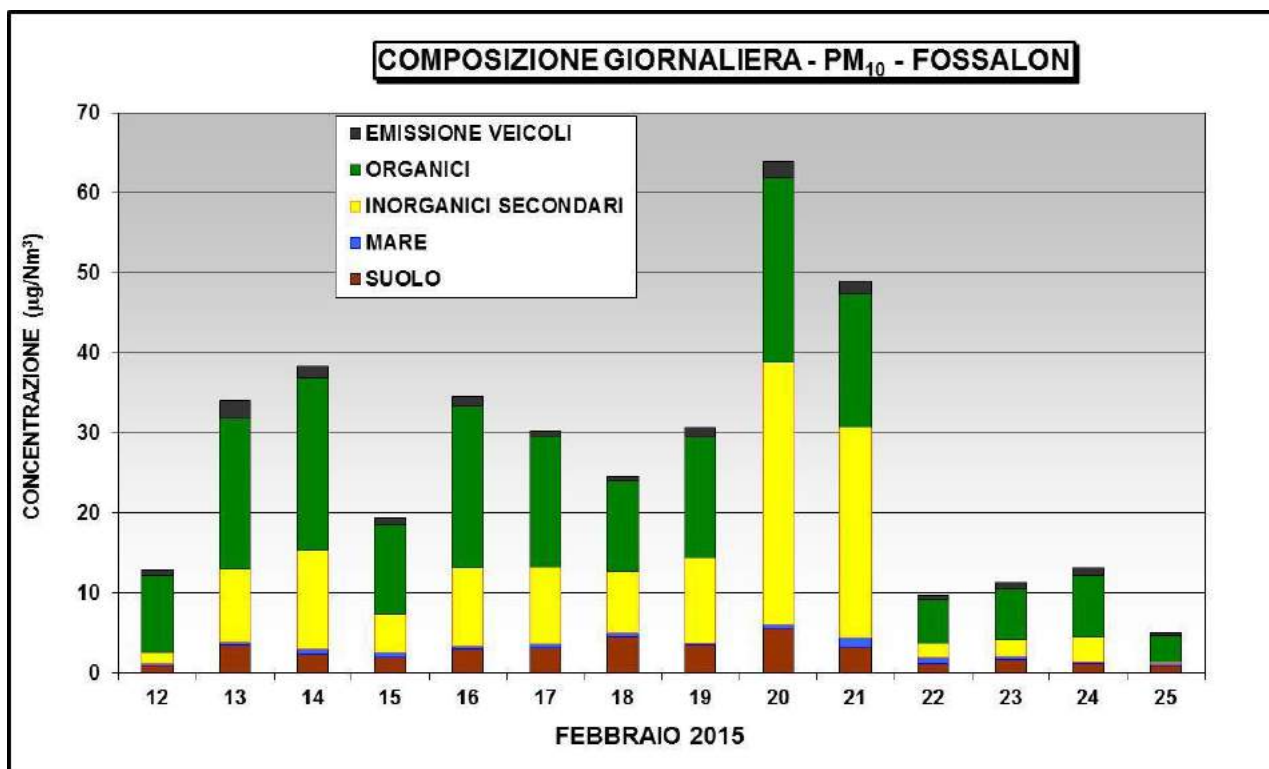


Figura 41: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Fossalon nelle cinque macro-sorgenti considerate

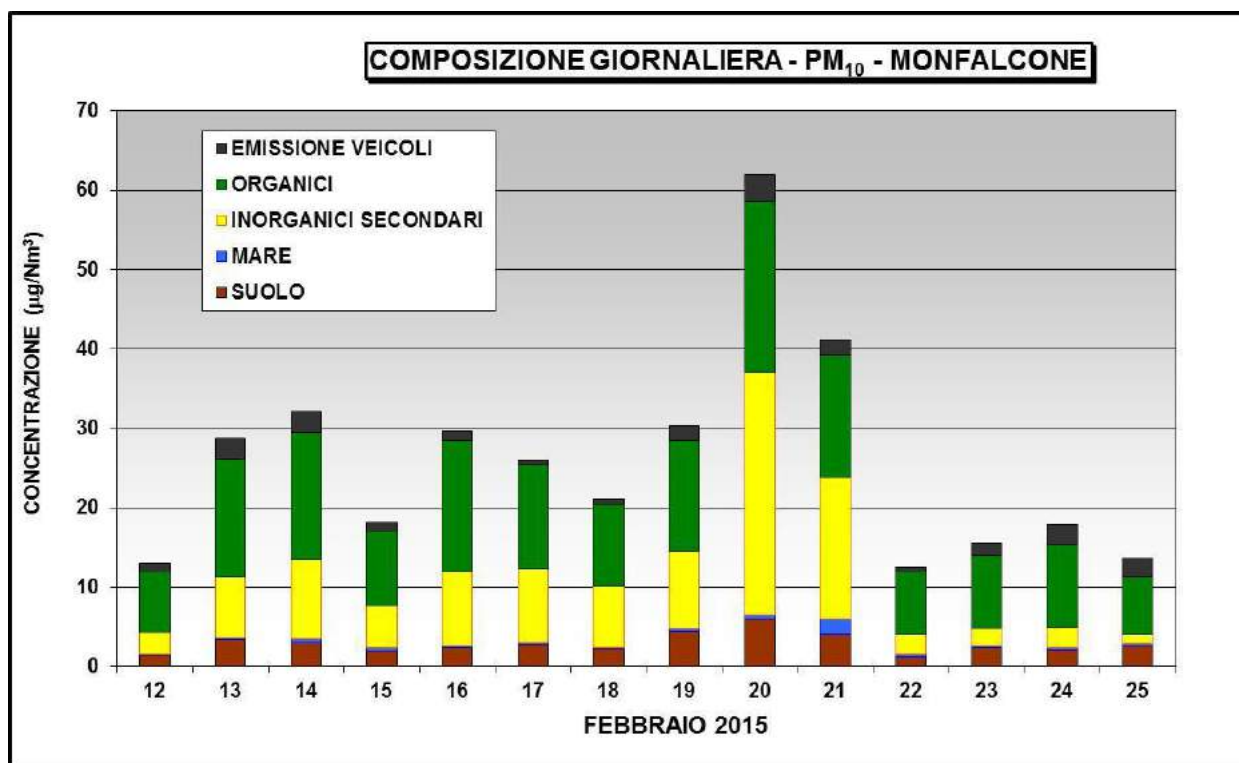


Figura 42: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Monfalcone nelle cinque macro-sorgenti considerate

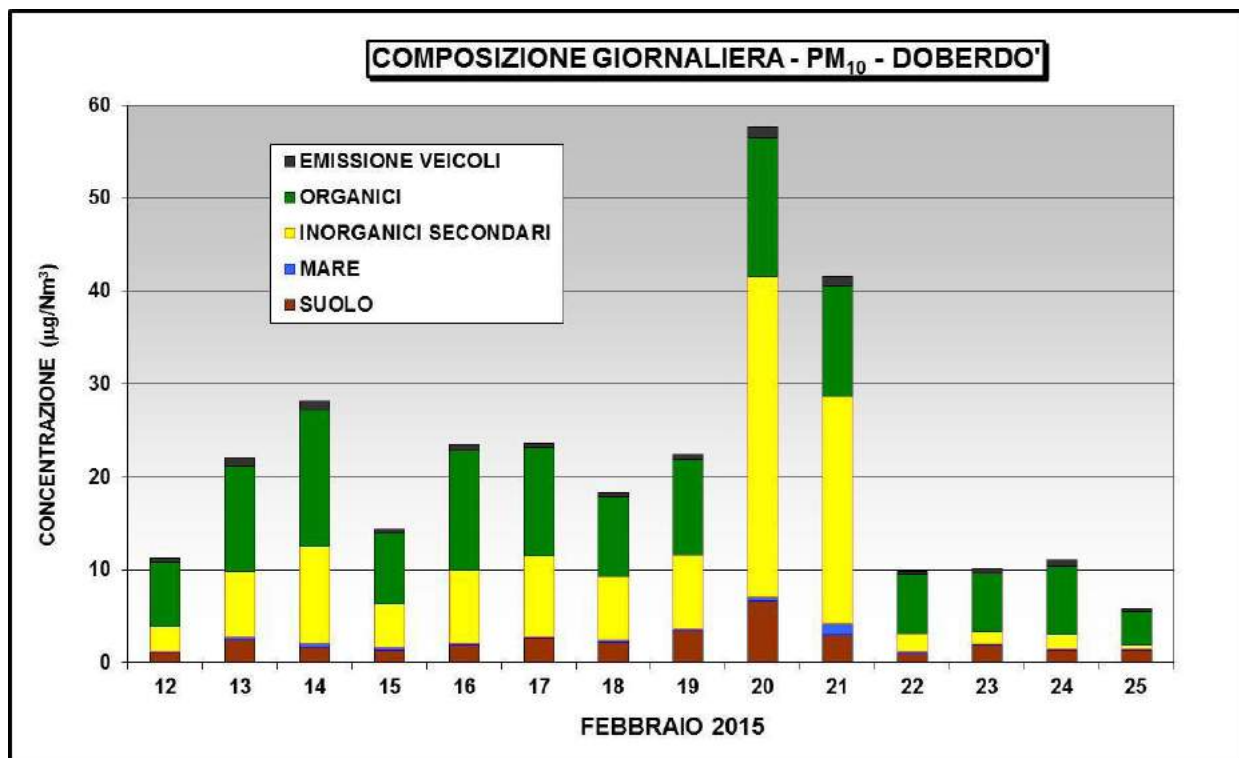


Figura 43: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Doberdò nelle cinque macro-sorgenti considerate

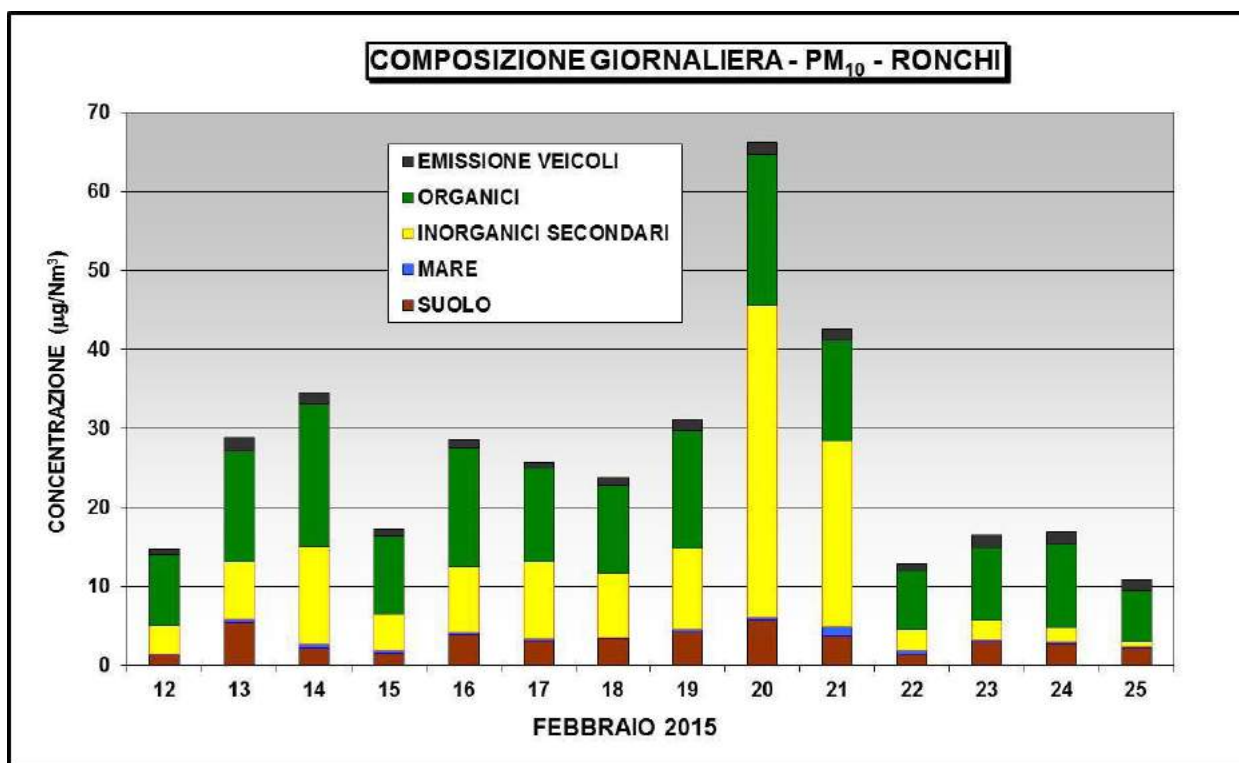


Figura 44: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Ronchi nelle cinque macro-sorgenti considerate

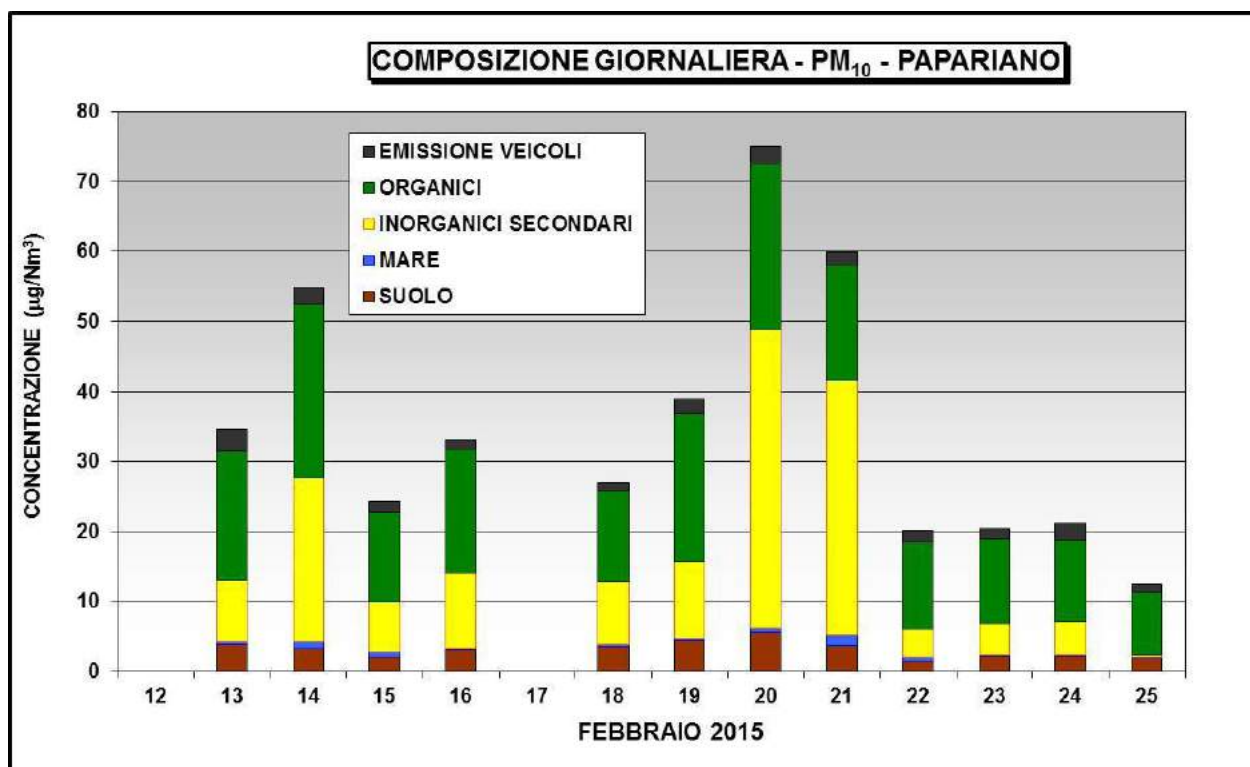


Figura 45: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Papariano nelle cinque macro-sorgenti considerate

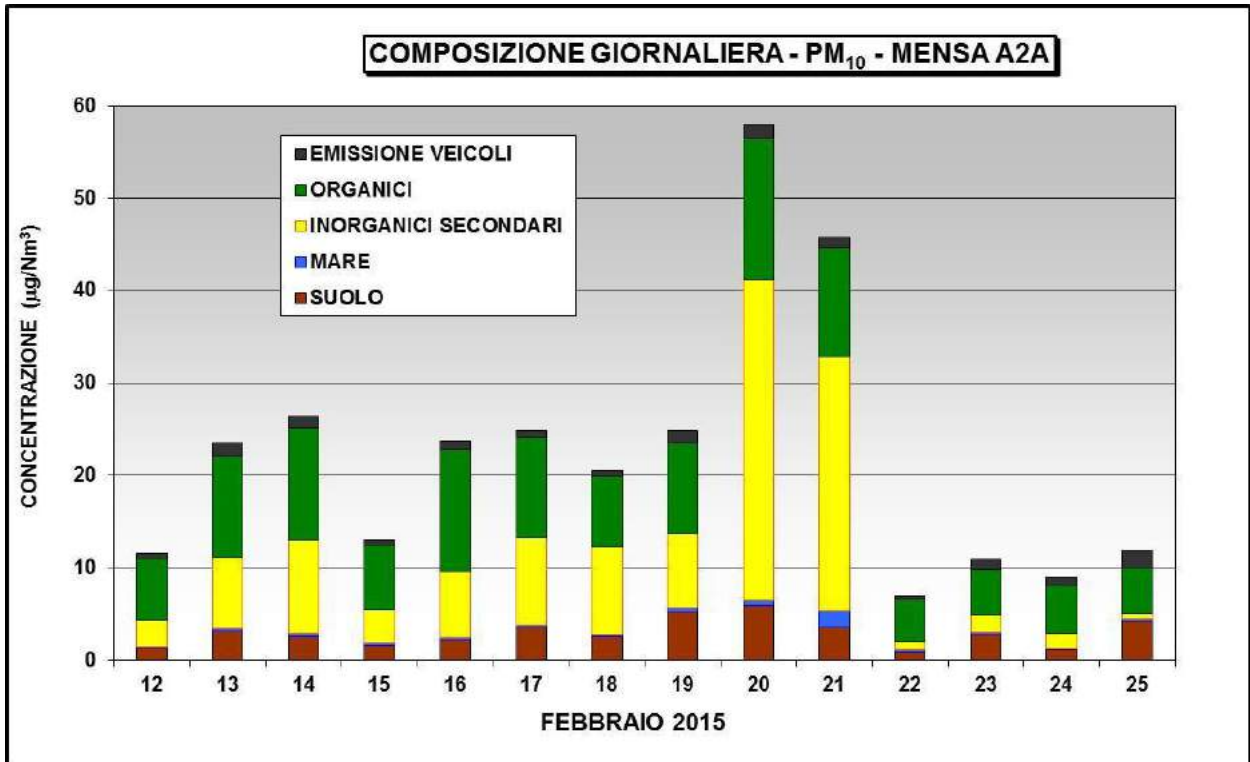


Figura 46: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito a2a mensa nelle cinque macro-sorgenti considerate

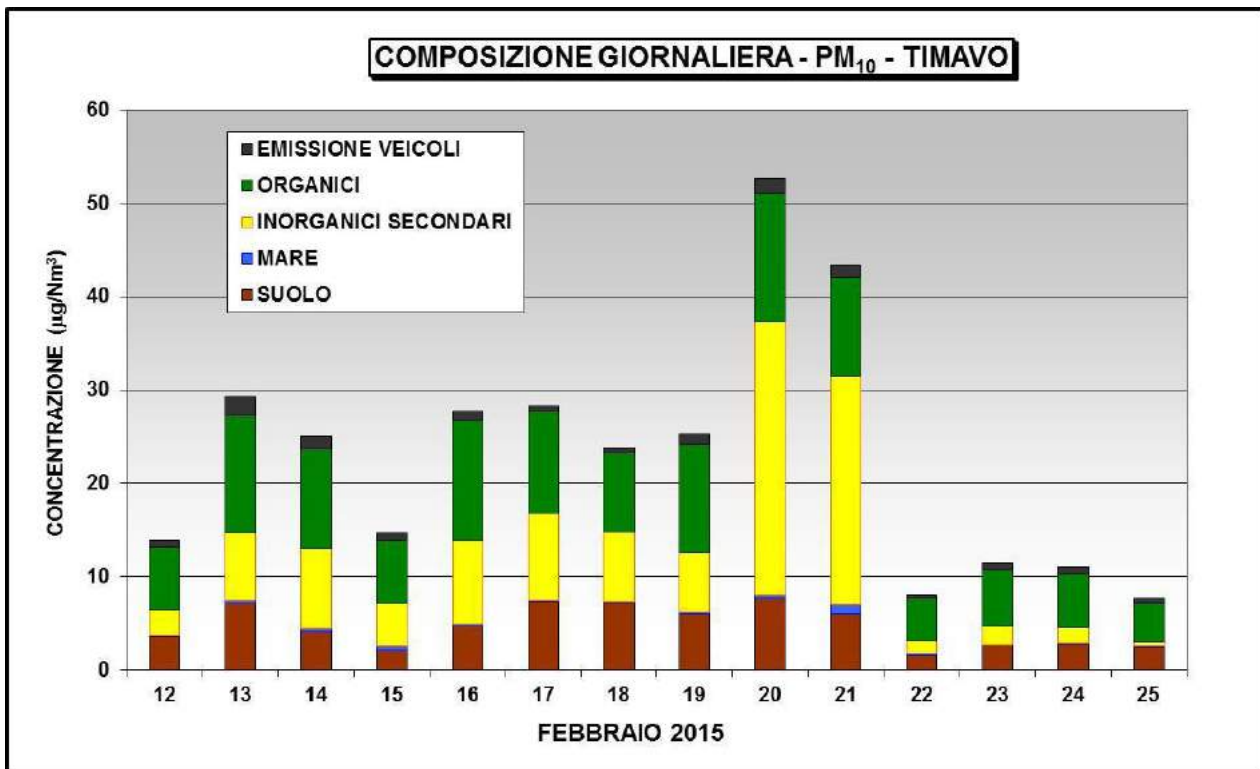


Figura 47: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Timavo nelle cinque macro-sorgenti considerate

La variazione giornaliera nell'intensità delle cinque macro-sorgenti (suolo, mare, formazione di specie inorganiche in atmosfera, specie organiche, emissione da traffico veicolare) ai sette siti di misura è riassunta in Figura 40 e riportata in dettaglio nelle Figure 41-47.

I dati complessivi relativi a tutti i siti mostrano che anche durante questo periodo di misura la macro-sorgente prevalente è stata quella costituita dalle specie organiche, con percentuali comprese fra il 40 ed il 50% del totale e valori di concentrazione compresi fra 9 e 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La macro-sorgente relativa alla formazione in atmosfera di specie inorganiche ha forza di poco inferiore (fra il 32 ed il 39%, con valori di concentrazione compresi fra 8 e 13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$); l'incremento della forza di questa sorgente è la principale differenza che caratterizza il periodo invernale rispetto a quello estivo. La sorgente legata al suolo costituisce circa il 10% del totale (concentrazioni comprese fra 2.3 e 4.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), mentre contributi inferiori sono registrati per le macro-sorgenti legate al traffico veicolare ed al trasporto di spray marino (rispettivamente, 0.6-1.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 0.3-0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Le variazioni giornaliere nell'intensità delle macro-sorgenti (Figure 41-47) mostrano un andamento simile ai diversi siti di misura; il sensibile incremento di concentrazione che si è determinato, in tutti i siti, nei giorni 20 e 21 febbraio è dovuto prevalentemente all'incremento delle specie inorganiche di formazione secondaria, e quindi, verosimilmente, a condizioni di stabilità atmosferica particolarmente intensa. E' da notare che il giorno 20 la concentrazione del solo nitrato di ammonio ha superato, nella maggior parte dei siti, il valore di 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (circa 38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ al sito di Papariano).

Aria ambiente – elementi e microinquinanti organici

Nelle Tabelle XIX-XXV sono riportati i valori medi delle concentrazioni elementari misurate durante la campagna nelle frazioni estratta e residua del PM_{10} ai sette siti di misura. Le tabelle riportano anche i valori delle mediane e la variabilità delle concentrazioni (10° e 90° percentile); come già specificato nella discussione della I campagna di misura, le concentrazioni totali sono state calcolate come somma delle concentrazioni nelle frazioni estratta e residua.

Come già osservato per le concentrazioni di massa del PM_{10} , le concentrazioni medie sono in generale basse e comparabili con quelle estive, nonostante la maggiore stabilità atmosferica tipica del periodo invernale. La variabilità inter-giornaliera è, per la maggior parte degli elementi, più ampia rispetto a quella registrata nel periodo estivo, in accordo con la maggiore variabilità delle condizioni meteorologiche durante il periodo di misura.

Tabella XIX. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la II campagna (inverno 2015). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Mensa a2a**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.48	0.41	0.12	0.98	0.17	0.15	0.057	0.26	0.65	0.58	0.20	1.2
Ba	1.4	1.3	0.44	2.3	2.4	1.8	1.2	4.6	3.8	2.8	1.9	7.1
Be	0.0018	0.0015	0.00059	0.0031	0.0052	0.0037	0.0010	0.012	0.0070	0.0057	0.0016	0.013
Cd	0.14	0.14	0.037	0.26	0.030	0.025	0.020	0.048	0.17	0.17	0.061	0.30
Co	0.030	0.025	0.010	0.049	0.052	0.046	0.022	0.097	0.082	0.075	0.033	0.14
Cu	3.1	2.4	1.3	5.5	4.4	3.4	1.5	7.1	7.5	5.5	3.4	15
Fe	63	59	16	125	304	217	117	619	367	296	141	783
Li	0.059	0.047	0.018	0.11	0.053	0.043	0.024	0.087	0.11	0.093	0.041	0.18
Mg	37	29	12	83	23	20	12	38	60	48	26	108
Mn	7.3	4.9	2.4	13	6.5	3.8	1.01	17	14	10	4.9	28
Ni	0.62	0.4	0.18	1.3	1.3	1.0	0.51	2.3	2.0	1.5	0.68	3.9
Pb	1.6	1.2	0.28	3.5	3.0	2.8	1.6	4.7	4.6	4.2	1.9	8.5
Rb	0.64	0.52	0.36	1.05	0.15	0.14	0.11	0.21	0.79	0.67	0.48	1.2
Sb	0.44	0.44	0.15	0.86	0.41	0.28	0.18	0.78	0.85	0.81	0.39	1.5
Se	0.40	0.4	0.15	0.7	0.29	0.27	0.16	0.41	0.69	0.72	0.30	1.1
Sn	0.26	0.18	0.034	0.63	1.2	0.77	0.43	2.2	1.5	1.2	0.60	2.5
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.022	0.020	0.0048	0.044	0.0036	0.0032	0.0009	0.0066	0.026	0.022	0.0070	0.049
V	1.2	0.62	0.24	2.7	0.61	0.47	0.25	1.13	1.8	1.1	0.5	3.7
Zn	30	22	10	70	11	6	3.8	20	41	28	14	92

Tabella XX. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la II campagna (inverno 2015). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Timavo**.

specie	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.53	0.48	0.18	1.04	0.12	0.085	0.041	0.22	0.65	0.61	0.22	1.2
Ba	1.9	1.6	0.85	3.5	2.2	1.5	1.0	4.5	4.1	3.0	2.1	7.8
Be	0.0019	0.0019	0.00058	0.0028	0.0019	0.0016	0.00075	0.00360	0.0038	0.0033	0.0018	0.006
Cd	0.12	0.11	0.025	0.22	0.018	0.016	0.0086	0.030	0.14	0.14	0.039	0.24
Co	0.030	0.027	0.011	0.058	0.049	0.042	0.019	0.091	0.079	0.059	0.033	0.15
Cu	2.6	1.9	0.9	5.1	3.2	2.8	1.1	6.1	5.9	4.1	2.4	12
Fe	52	36	17	109	281	198	84	579	333	214	110	685
Li	0.103	0.086	0.031	0.22	0.060	0.056	0.026	0.100	0.16	0.134	0.064	0.31
Mg	46	38	21	83	24	22	11	37	70	54	39	126
Mn	10.4	5.7	3.1	20	23	10	2.2	65	33	15	5.1	85
Ni	0.64	0.5	0.29	1.0	1.3	1.2	0.62	2.1	1.9	1.7	1.1	3.2
Pb	1.6	1.3	0.40	3.4	2.7	2.2	1.0	5.2	4.3	4.3	1.5	8.3
Rb	2.04	2.02	1.7	2.3	0.14	0.13	0.09	0.20	2.2	2.1	1.8	2.5
Sb	0.45	0.47	0.16	0.74	0.32	0.18	0.10	0.71	0.78	0.67	0.29	1.4
Se	0.49	0.46	0.25	0.82	0.26	0.27	0.18	0.39	0.76	0.68	0.45	1.2
Sn	0.27	0.17	0.064	0.59	0.94	0.43	0.29	2.1	1.2	0.8	0.37	2.8
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.020	0.018	0.0069	0.035	0.0018	0.0012	0.00065	0.0034	0.022	0.020	0.0076	0.039
V	1.2	0.90	0.41	2.5	0.56	0.46	0.26	0.97	1.8	1.4	0.8	3.3
Zn	42	32	15	87	11	12	3.8	17	53	38	21	104

Tabella XXI. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la II campagna (inverno 2015). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Papariano**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.65	0.57	0.41	0.94	0.23	0.197	0.167	0.31	0.88	0.83	0.57	1.4
Ba	1.5	1.2	0.68	2.4	1.7	1.7	1.0	2.7	3.2	2.8	1.6	4.7
Be	0.0014	0.0014	0.00048	0.0027	0.0019	0.0017	0.00078	0.00321	0.0033	0.0035	0.0012	0.005
Cd	0.17	0.17	0.095	0.27	0.050	0.046	0.0357	0.066	0.22	0.23	0.131	0.31
Co	0.030	0.028	0.011	0.051	0.042	0.038	0.019	0.064	0.072	0.072	0.026	0.11
Cu	3.0	2.7	1.3	5.1	4.6	3.8	2.8	7.2	7.6	6.1	3.9	13
Fe	52	53	11	99	204	193	108	329	257	243	117	424
Li	0.064	0.056	0.036	0.10	0.055	0.050	0.025	0.098	0.12	0.119	0.061	0.20
Mg	49	37	21	93	24	20	14	44	73	59	38	117
Mn	4.1	4.3	1.5	6.1	3.0	2.8	1.4	4.6	7.1	7.1	3.3	11
Ni	0.70	0.51	0.29	1.4	1.1	1.0	0.61	1.6	1.8	1.4	0.9	2.8
Pb	1.7	1.5	0.42	3.3	3.8	3.8	1.8	6.0	5.5	5.5	2.3	8.2
Rb	1.42	1.34	1.0	2.0	0.19	0.15	0.12	0.29	1.6	1.5	1.2	2.2
Sb	0.49	0.41	0.16	0.80	0.61	0.54	0.22	0.97	1.10	0.93	0.44	1.7
Se	0.51	0.49	0.32	0.80	0.42	0.37	0.26	0.62	0.93	0.91	0.68	1.3
Sn	0.18	0.13	0.035	0.42	1.44	0.97	0.54	2.4	1.6	1.2	0.54	2.8
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.023	0.022	0.0115	0.044	0.0033	0.0032	0.00143	0.0052	0.026	0.028	0.0130	0.048
V	0.91	0.58	0.28	1.7	0.62	0.55	0.36	1.12	1.5	1.1	0.7	2.8
Zn	25	22	12	39	7.2	3.9	3.8	12	32	30	16	50

Tabella XXII. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la II campagna (inverno 2015). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Doberdò**.

specie	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.53	0.42	0.16	1.18	0.086	0.063	0.019	0.19	0.62	0.52	0.21	1.3
Ba	0.80	0.63	0.32	1.4	1.1	0.90	0.63	1.8	1.9	1.6	1.0	3.2
Be	0.0013	0.0011	0.00049	0.0025	0.0013	0.0012	0.00027	0.00228	0.0026	0.0025	0.0011	0.005
Cd	0.13	0.11	0.044	0.23	0.027	0.026	0.0156	0.040	0.16	0.14	0.059	0.26
Co	0.021	0.017	0.007	0.039	0.035	0.031	0.019	0.057	0.056	0.050	0.027	0.10
Cu	1.7	1.1	0.52	4.1	2.2	1.8	1.1	4.2	3.9	2.9	1.9	8.0
Fe	26	18	5.9	62	105	85	44	173	131	101	52	243
Li	0.041	0.036	0.015	0.07	0.041	0.036	0.018	0.060	0.081	0.075	0.034	0.13
Mg	32	25	10	74	18	15	10	24	50	41	23	97
Mn	3.3	2.4	0.95	7.5	2.3	1.2	0.6	4.7	5.6	3.7	1.6	11
Ni	0.44	0.38	0.17	0.9	0.80	0.71	0.46	1.1	1.2	1.0	0.7	2.1
Pb	1.9	1.6	0.30	4.3	2.5	2.4	1.0	4.0	4.4	4.3	1.4	7.4
Rb	0.71	0.61	0.47	1.2	0.12	0.10	0.080	0.16	0.83	0.73	0.55	1.3
Sb	0.50	0.50	0.14	0.96	0.22	0.14	0.094	0.49	0.72	0.64	0.24	1.3
Se	0.56	0.51	0.25	0.96	0.33	0.29	0.20	0.54	0.89	0.77	0.53	1.3
Sn	0.28	0.15	0.033	0.62	0.76	0.34	0.29	1.6	1.0	0.62	0.34	2.1
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.020	0.020	0.0079	0.040	0.0017	0.0016	0.00066	0.0031	0.022	0.021	0.0087	0.043
V	1.04	0.77	0.18	2.2	0.40	0.32	0.18	0.71	1.4	1.0	0.43	2.7
Zn	19	16	8.4	32	5.3	3.9	3.8	10	24	20	12	38

Tabella XXIII. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la II campagna (inverno 2015). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Fossalon**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.52	0.48	0.14	1.1	0.11	0.12	0.034	0.19	0.64	0.59	0.21	1.3
Ba	0.83	0.63	0.21	1.5	1.5	1.1	0.70	3.0	2.3	1.6	1.0	4.4
Be	0.0023	0.0022	0.00122	0.0035	0.0038	0.0017	0.00040	0.00590	0.0061	0.0035	0.0019	0.0094
Cd	0.14	0.13	0.020	0.31	0.033	0.032	0.0114	0.051	0.17	0.18	0.032	0.34
Co	0.025	0.025	0.005	0.048	0.045	0.039	0.019	0.077	0.070	0.064	0.023	0.12
Cu	1.8	1.6	0.31	4.3	2.6	1.8	0.9	5.1	4.4	2.9	1.5	8.7
Fe	36	22	3.7	101	168	121	48	361	204	141	51	443
Li	0.050	0.042	0.009	0.10	0.068	0.050	0.024	0.15	0.12	0.11	0.032	0.20
Mg	48	46	13	92	26	22	16	43	74	66	34	134
Mn	3.5	3.2	0.57	7.1	3.0	1.4	0.7	7.3	6.6	4.5	1.6	14
Ni	0.72	0.67	0.12	1.4	1.3	1.1	0.54	2.0	2.0	1.7	0.67	3.4
Pb	1.7	1.4	0.26	3.7	2.8	2.7	0.6	4.6	4.5	4.8	1.0	8.9
Rb	0.80	0.69	0.17	1.6	0.17	0.14	0.098	0.27	0.97	0.82	0.25	1.8
Sb	0.42	0.41	0.09	0.77	0.28	0.17	0.067	0.66	0.70	0.64	0.16	1.5
Se	0.55	0.58	0.17	0.95	0.27	0.24	0.10	0.44	0.82	0.79	0.41	1.3
Sn	0.22	0.12	0.024	0.51	0.86	0.41	0.17	1.9	1.1	0.71	0.20	2.4
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.025	0.021	0.0049	0.053	0.0027	0.0019	0.00065	0.0061	0.028	0.024	0.0055	0.058
V	1.5	1.3	0.21	3.1	0.69	0.60	0.23	1.2	2.2	1.8	0.46	4.2
Zn	19	17	3.8	42	7.2	8.0	3.8	11	26	26	7.7	52

Tabella XXIV. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la II campagna (inverno 2015). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Ronchi**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.47	0.36	0.20	1.0	0.14	0.14	0.053	0.21	0.61	0.53	0.28	1.1
Ba	1.3	1.2	0.59	2.1	1.7	1.7	0.94	2.4	2.9	2.8	1.6	4.3
Be	0.0026	0.0022	0.0019	0.0037	0.0018	0.0016	0.00087	0.00285	0.0044	0.0040	0.0029	0.0062
Cd	0.14	0.14	0.060	0.24	0.036	0.035	0.0234	0.052	0.18	0.17	0.081	0.27
Co	0.026	0.026	0.012	0.044	0.052	0.054	0.024	0.075	0.078	0.076	0.038	0.11
Cu	3.2	3.4	1.6	4.9	4.8	4.3	1.9	7.8	8.0	8.4	3.6	11
Fe	69	63	28.8	103	254	220	137	402	322	314	193	466
Li	0.042	0.035	0.025	0.071	0.044	0.038	0.020	0.07	0.087	0.08	0.045	0.14
Mg	36	29	16	70	19	18	11	25	55	44	34	101
Mn	3.4	3.1	1.9	5.6	3.2	2.5	1.2	5.5	6.6	6.0	3.1	11
Ni	0.51	0.52	0.22	0.9	1.2	1.0	0.62	2.1	1.7	1.5	0.87	2.5
Pb	1.5	1.2	0.28	3.2	3.1	2.9	1.6	4.7	4.6	4.2	2.2	7.7
Rb	0.82	0.70	0.49	1.2	0.13	0.12	0.082	0.18	0.94	0.81	0.61	1.4
Sb	0.46	0.47	0.21	0.75	0.52	0.54	0.194	0.80	0.98	0.82	0.47	1.7
Se	0.36	0.34	0.05	0.72	0.33	0.32	0.22	0.47	0.69	0.63	0.30	1.1
Sn	0.23	0.14	0.035	0.56	1.3	1.01	0.59	2.0	1.5	1.12	0.70	2.6
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.019	0.017	0.0082	0.034	0.0020	0.0019	0.00065	0.0035	0.021	0.018	0.010	0.037
V	0.88	0.68	0.13	2.2	0.45	0.35	0.22	0.8	1.3	1.0	0.48	2.8
Zn	18	16	10	31	5.7	3.9	3.8	9.3	24	22	14.0	36

Tabella XXV. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la II campagna (inverno 2015). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Monfalcone**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.37	0.28	0.11	0.90	0.13	0.10	0.036	0.22	0.49	0.39	0.18	1.1
Ba	1.8	1.5	1.01	2.7	2.6	2.4	1.11	4.8	4.4	4.0	2.4	7.4
Be	0.0030	0.0026	0.0022	0.0040	0.0038	0.0032	0.0023	0.0057	0.0068	0.0058	0.0045	0.010
Cd	0.12	0.11	0.054	0.19	0.025	0.022	0.0142	0.037	0.14	0.14	0.069	0.23
Co	0.030	0.020	0.013	0.053	0.054	0.046	0.028	0.088	0.084	0.066	0.041	0.16
Cu	3.4	2.8	2.0	5.3	5.6	6.2	2.4	8.5	9.0	9.2	4.8	14
Fe	42	35	14.0	78	299	284	119	562	341	303	157	638
Li	0.052	0.045	0.025	0.077	0.052	0.041	0.022	0.09	0.10	0.091	0.050	0.16
Mg	40	27	20	75	22	18	12	38	62	47	37	113
Mn	4.4	3.9	2.1	8.0	5.8	4.5	1.3	13	10	8.6	3.8	22
Ni	0.47	0.39	0.20	0.86	1.4	1.2	0.54	2.7	1.9	1.5	0.74	3.2
Pb	1.2	0.88	0.26	2.7	3.1	3.0	1.2	5.1	4.3	4.2	1.5	7.8
Rb	0.68	0.61	0.39	1.1	0.14	0.13	0.079	0.21	0.82	0.73	0.52	1.2
Sb	0.42	0.44	0.15	0.75	0.67	0.60	0.26	1.2	1.1	0.85	0.55	1.8
Se	0.25	0.22	0.04	0.56	0.38	0.32	0.20	0.61	0.63	0.60	0.31	1.0
Sn	0.22	0.15	0.030	0.52	1.9	1.57	0.80	3.2	2.2	1.7	1.1	3.5
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.019	0.018	0.0083	0.032	0.0025	0.0019	0.00066	0.0046	0.022	0.021	0.0096	0.037
V	0.94	0.66	0.18	2.0	0.57	0.38	0.21	1.2	1.5	1.0	0.47	3.1
Zn	23	19	11	43	6.8	3.9	3.8	13	30	26	15	54

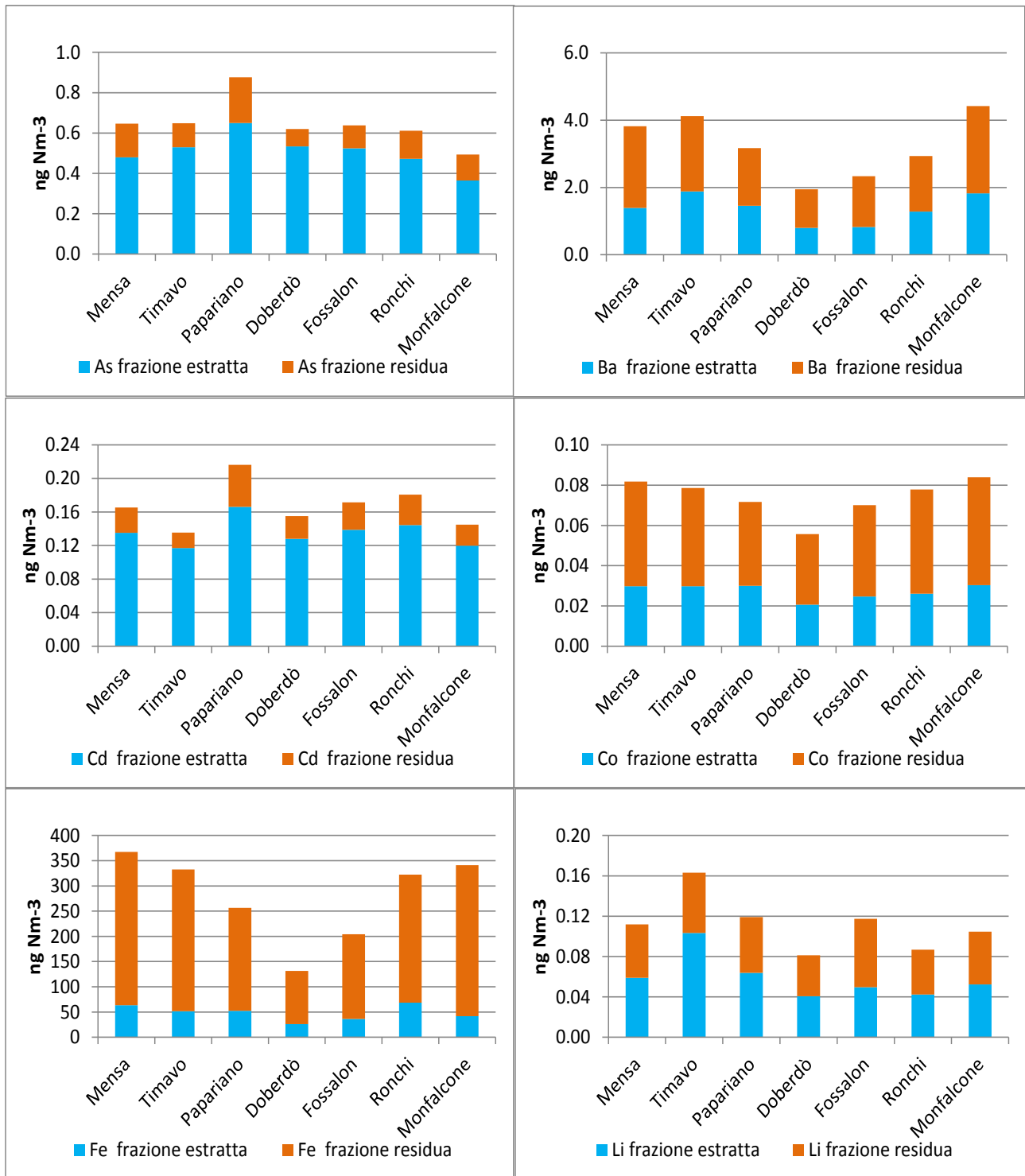


Figura 48: Concentrazioni medie di As, Ba, Cd, Co, Fe e Li nelle frazioni estratta e residua ai sette siti di misura

Analogamente a quanto riportato nella campagna estiva, per facilitare l'interpretazione dei dati, le concentrazioni elementari medie ai vari siti, suddivise nel contributo delle frazioni estratta e residua, sono riportate in forma grafica nelle Figure 48-50. Come si può osservare, l'ordine di grandezza delle concentrazioni elementari e la distribuzione degli elementi tra le frazioni solubile e

residua non risultano, per gran parte degli elementi, significativamente diversi da quelli relativi alla campagna estiva, indicando un quadro emissivo abbastanza stabile. Le variazioni di concentrazione più evidenti rispetto alla precedente campagna sono state osservate per il Rb (frazione solubile), la cui concentrazione nella frazione solubile è aumentata di circa 5 volte, e per il Cd (frazione solubile), la cui concentrazione totale è approssimativamente raddoppiata.

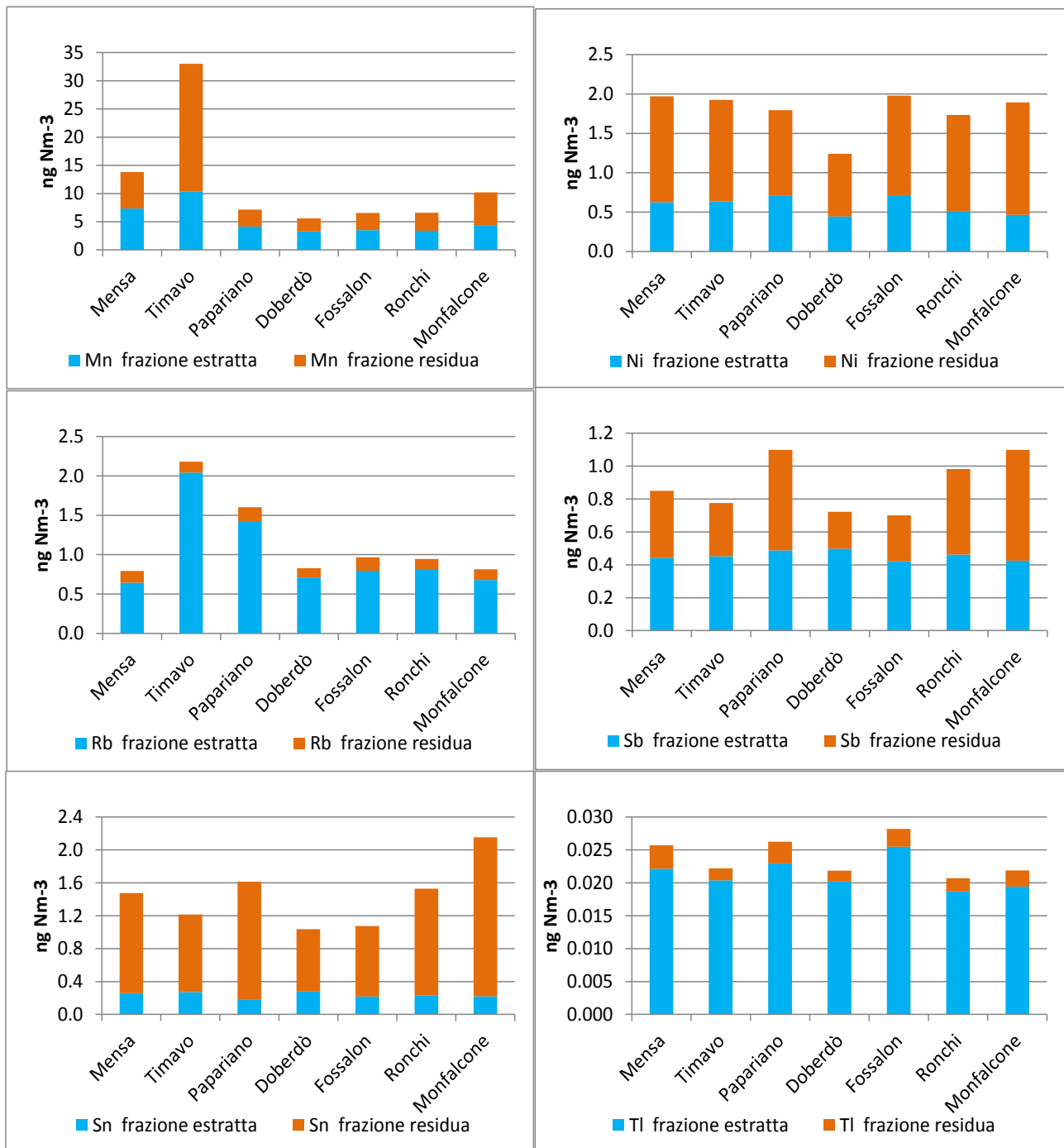


Figura 49: Concentrazioni medie di Mn, Ni, Rb, Sb, Sn e Tl nelle frazioni estratta e residua ai sette siti di misura.

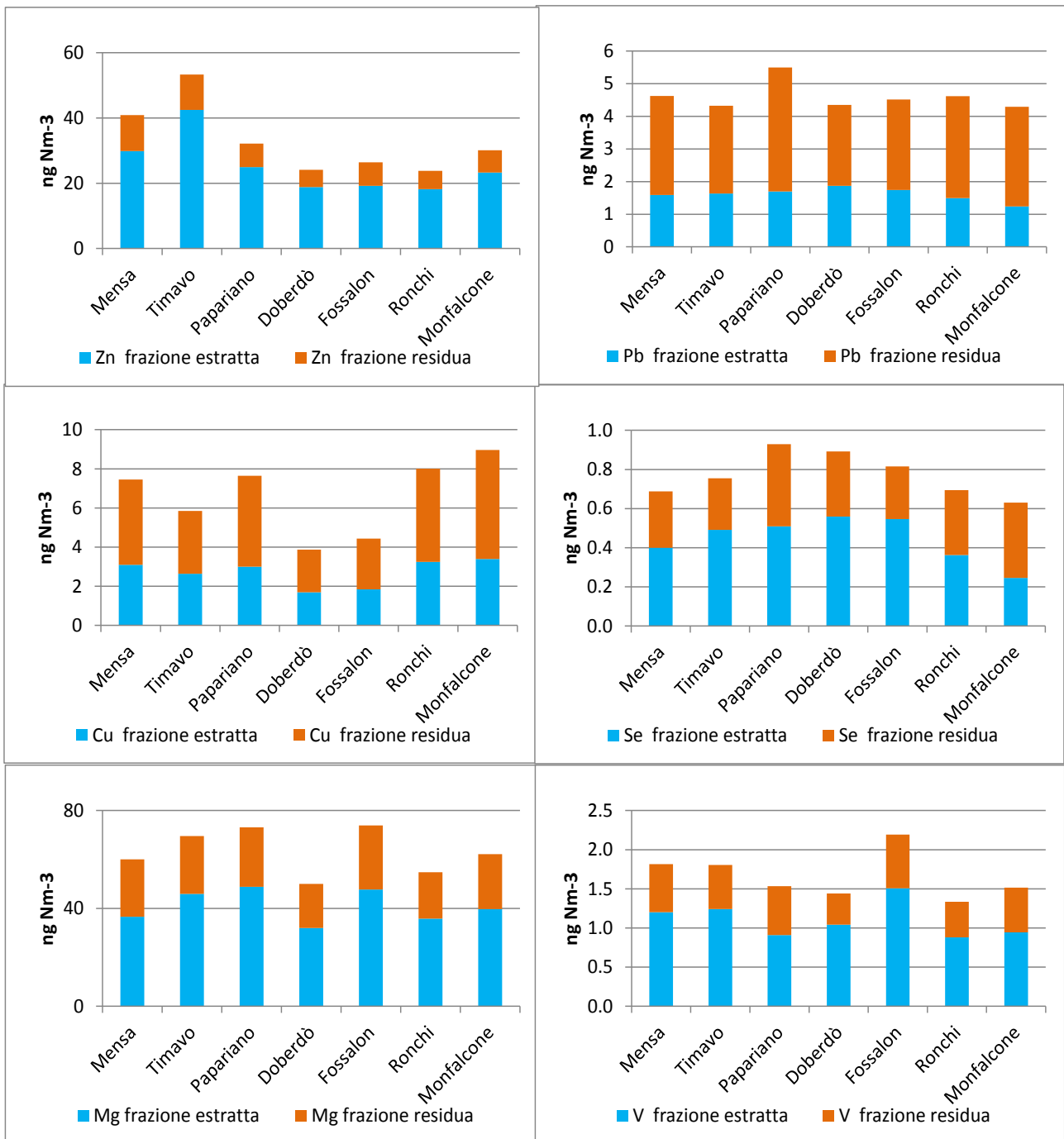


Figura 50: Concentrazioni medie di Zn, Pb, Cu, Se Mg e V nelle frazioni estratta e residua ai sette siti di misura

Aumenti meno consistenti, ma comunque significativi, sono stati riscontrati anche per il Li (frazione solubile) e per Sb e Pb (frazione residua). Studi precedenti hanno dimostrato che tutti questi elementi, nelle rispettive frazioni di solubilità, sono presenti nelle polveri emesse da impianti di riscaldamento domestico a legna. L'utilizzo di camini, termo-camini e stufe a pellet sembra quindi essere il principale responsabile della variazione estate/inverno del quadro emissivo.

La variabilità tra i siti delle concentrazioni elementari e della distribuzione di solubilità è in generale piuttosto ridotta. A conferma del miglior posizionamento del sito di campionamento, le concentrazioni a Timavo in questa campagna sono, per quasi tutti gli elementi, paragonabili a quelle dei restanti siti. Restano tuttavia da interpretare gli aumenti abbastanza significativi delle concentrazioni di Mn (frazione residua), Li (frazione solubile), Ba (frazione solubile, Be (frazione residua) e Zn (frazione solubile).

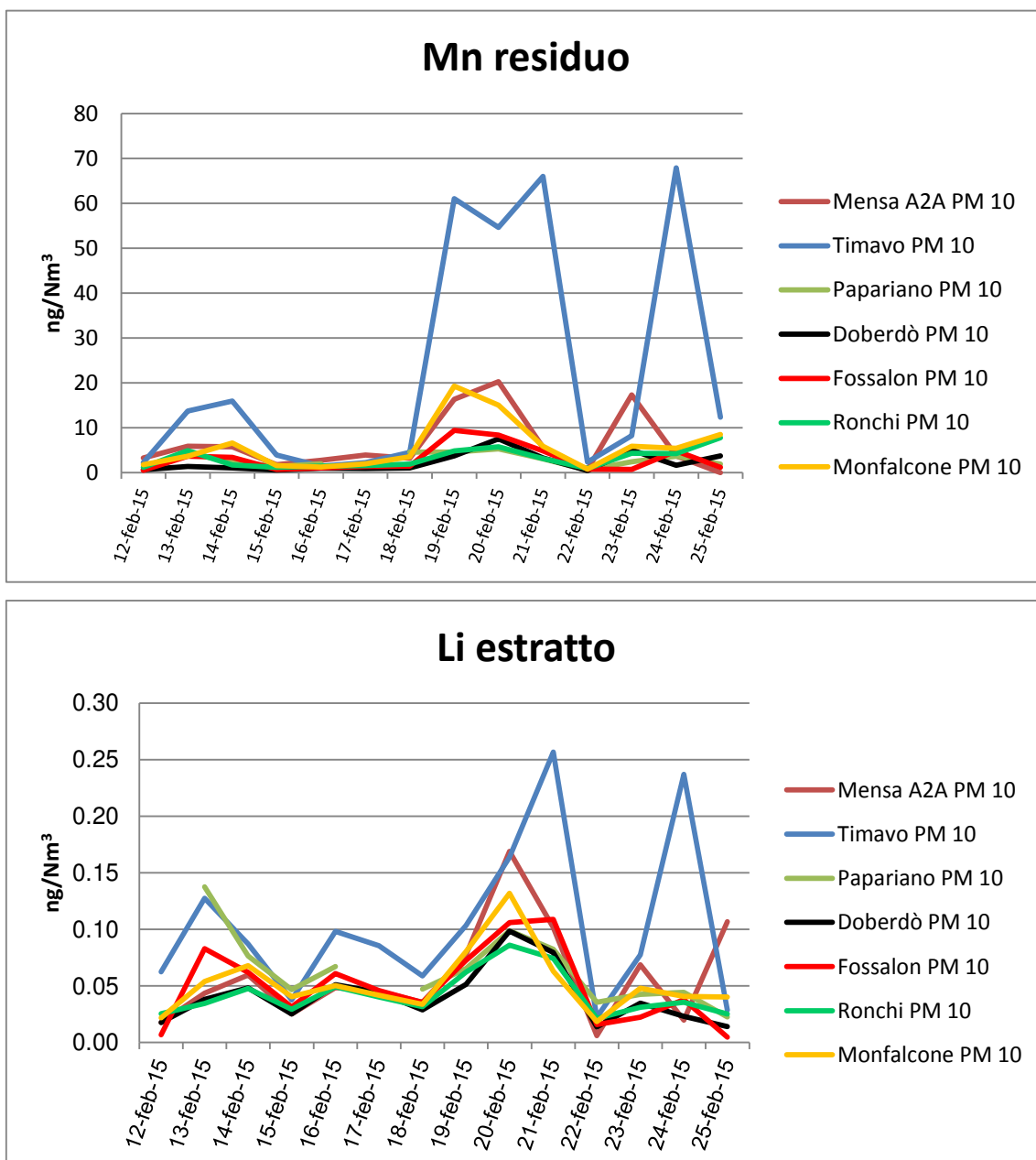


Figura 51: Variazione giornaliera della concentrazione di Mn nella frazione residua e Li nella frazione estratta ai sette siti di misura.

Come si può osservare dalla Figura 51, che riporta a titolo di esempio le concentrazioni giornaliere di Mn (frazione residua) e Li (frazione estratta), gli andamenti sono abbastanza confrontabili tra loro, il che indica la presenza di una sorgente predominante comune. Questa sorgente locale, al momento non individuata, sembra in grado di influenzare, in modo molto modesto, anche le concentrazioni di Mn, Zn, Ba, Be e Li ai siti Mensa a2a e Monfalcone.

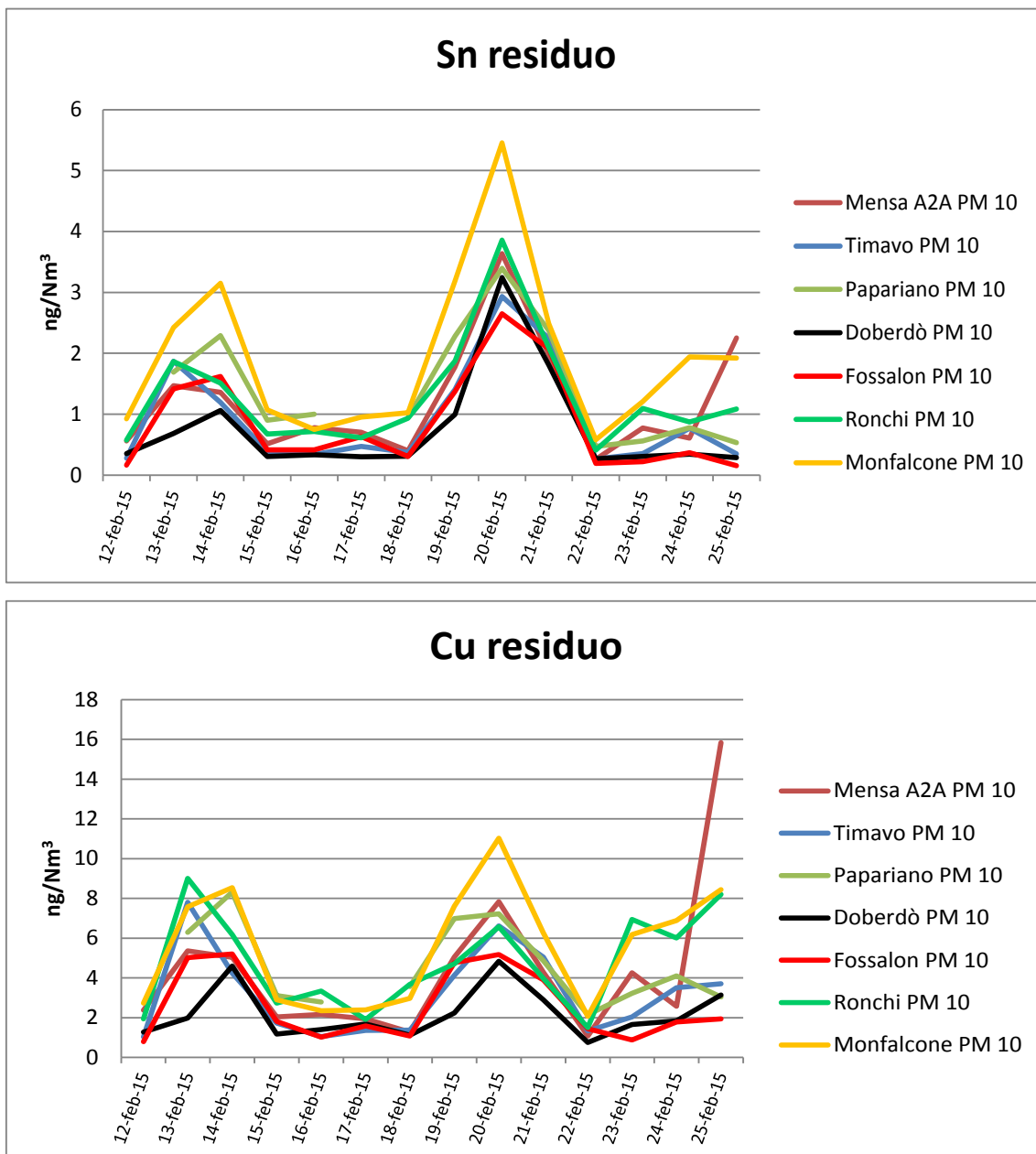


Figura 52: Variazione giornaliera della concentrazione di Sn e Cu nella frazione residua ai sette siti di misura.

Le concentrazioni dei traccianti del traffico veicolare (Cu, Sn, Fe, Sb, Ba, tutti nella frazione residua; Figura 52) sono risultate leggermente più elevate al sito di Monfalcone, soprattutto nei giorni di particolare calma di vento (13-14 e 18-21 febbraio), nei quali è stata sfavorita la diffusione orizzontale delle polveri.

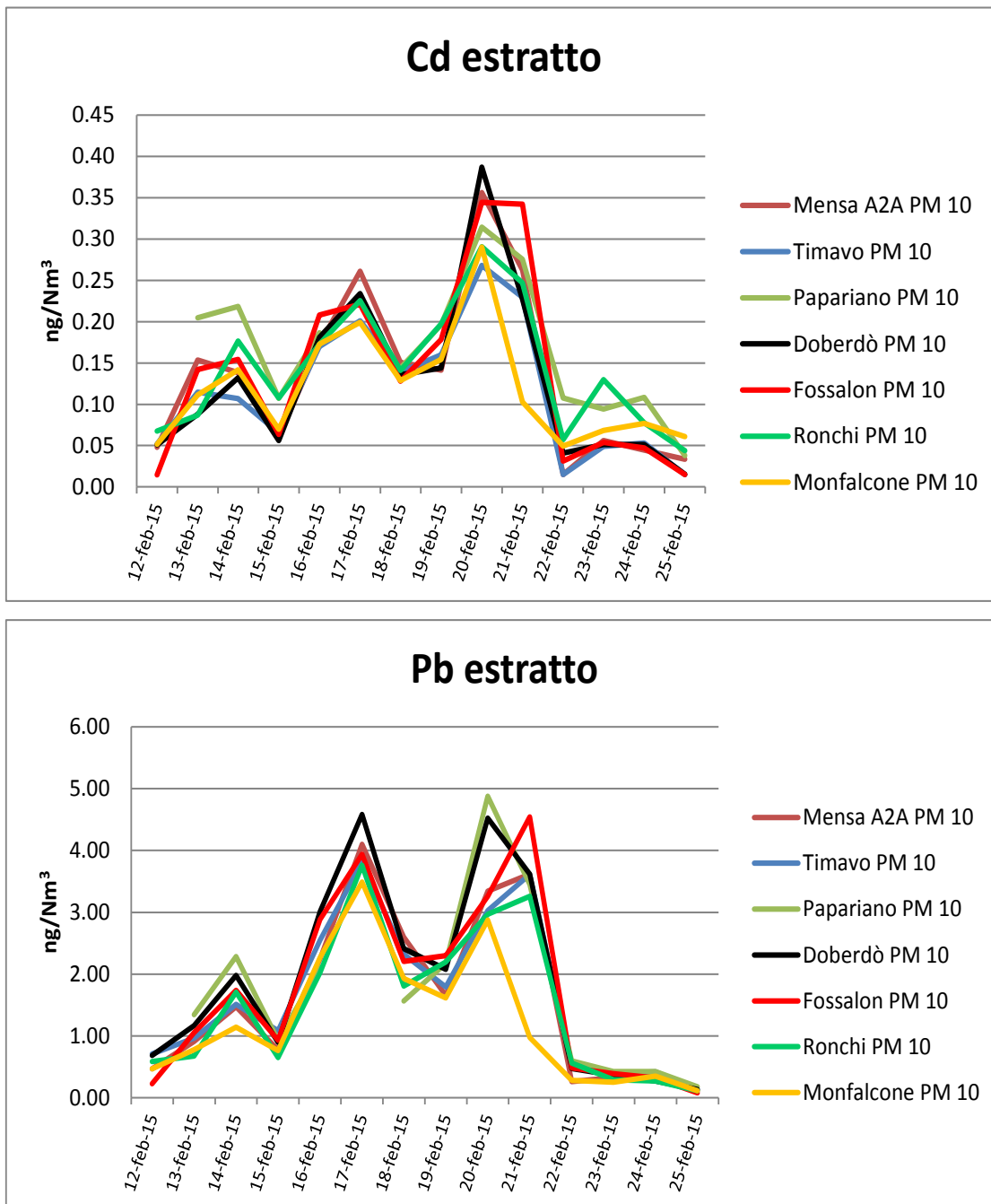


Figura 53: Variazione giornaliera della concentrazione di Cd e Pb nella frazione estratta ai sette siti di misura.

La modulazione nel tempo delle concentrazioni misurate è, per tutti i traccianti del traffico veicolare ed in tutti i siti, molto simile; ciò indica che questi elementi hanno una sorgente predominante comune. Le concentrazioni misurate sono da imputarsi principalmente al traffico veicolare, con particolare riferimento al risollevarimento di polveri depositate al suolo e all'abrasione di freni, asfalto e copertoni.

Le concentrazioni totali di As, Cd e Pb sono risultate, anche durante questa campagna, molto inferiori ai valori-obiettivo (6 ng/m^3 per As, 5 ng/m^3 per Cd) e al valore-limite (500 ng/m^3 per Pb) indicati dal D.Lgs. 155/2010 (valori relativi alla media annuale nel PM_{10}). Come già nella precedente campagna, As e Cd sono presenti principalmente in forma idrosolubile, mentre il Pb presenta una minore solubilità. Le concentrazioni medie misurate ai vari siti sono confrontabili e gli andamenti giornalieri (Figura 53) sono praticamente sovrapponibili, confermando una distribuzione spaziale omogenea, probabilmente imputabile a concentrazioni di fondo e quindi modulata quasi esclusivamente dalla variazione delle condizioni meteo-climatiche. Co, Sn, Sb e Tl nella frazione estratta hanno un comportamento del tutto analogo ed anche per questi elementi non sono quindi presenti sorgenti locali apprezzabili.

La concentrazione totale media di Ni è, in tutti i siti, pari a circa 2 ng/m^3 , valore 10 volte al di sotto del valore-obiettivo del D.Lgs. 155/2010. Come già osservato per la campagna di luglio 2014, gli andamenti di Ni e V non sono perfettamente sincroni, indicando il contributo di sorgenti non comuni ai due elementi.

Nelle Tabelle e Figure seguenti sono riportati, per i sette siti di misura, i valori medi settimanali della concentrazione degli IPA, come singoli congeneri e come totale, espressi in ng/m^3 (Tabella XXVI e Figura 54), della concentrazione di PCDD e PCDF, come singoli congeneri e come totale, espressi in fg I-TEQ/ m^3 (Tabella XXVII e Figura 55), della concentrazione dei dl-PCB, come singoli congeneri e come totale, espressi in fg I-TEQ/ m^3 , dei PCB totali e dell'HCB, espressi in pg/m^3 (Tabella XXVIII e Figure 56-58).

Per gli IPA (Tabella XXVI e Figura 54), i dati mostrano per tutti i siti di misura concentrazioni sensibilmente più alte di quelle misurate durante la campagna estiva. L'incremento invernale degli IPA è tipicamente riconducibile ad almeno tre motivazioni principali: - la maggiore stabilità atmosferica, che determina un accumulo di tutti gli inquinanti; - l'accensione delle sorgenti invernali dovute al riscaldamento domestico (in particolare quello alimentato a legna, la cui combustione incompleta rilascia particolato contenente queste specie chimiche); - la minore degradazione degli IPA in atmosfera, dovuta alle più basse concentrazioni di ozono rispetto ai mesi

estivi

In particolare, concentrazione del benzo(a)pirene è risultata compresa fra 0.10 e 0.74 ng/m³, e quindi in tutti i casi al di sotto del valore obiettivo indicato dalla legislazione per la media annuale (1 ng/m³). La somma degli altri sei congeneri di cui è richiesta dal D.Lgs, 155/2010 la misura in aria ambiente (benzo(a)antracene, benzofluoranteni (b, j, k), indeno (1,2,3,c,d) pirene, dibenzo(a,h)antracene) è risultata compresa fra 1.2 e 4.6 ng/m³, con piccole differenze fra i siti. Sia per gli IPA totali che per i singoli congeneri, come già osservato per la concentrazione di massa del PM₁₀, i valori più elevati sono misurati alla stazione di Papariano. A questo sito risultano più elevati anche i valori di concentrazione di levoglucosano, potassio, carbonio organico, carbonio elementare e nitrato di ammonio, il che lascia ipotizzare la presenza di sorgenti locali di tipo combustivo, prevalentemente da biomasse. Come per la prima campagna, nel profilo dei congeneri risultano prevalenti fenantrene, fluorantene e pirene, che, nel loro insieme, costituiscono dal 52 al 75% del totale. Il benzo(a)pirene costituisce, in tutti i casi, meno del 3% del totale dei congeneri.

Per i PCDD e PCDF (Tabella XXVII e Figura 55), le concentrazioni sono risultate più elevate che durante la campagna estiva (comprese fra 3 e 22 fg I-TEQ/m³) ma sempre molto inferiori al valore considerato dal WHO come tipico delle aree urbane (100 fg I-TEQ/m³). Anche in questo caso le variazioni fra i siti sono modeste e le concentrazioni più elevate sono state registrate al sito di Papariano.

Per quanto riguarda i dl-PCB, i dati in Tabella XXVIII ed in Figura 56, espressi in fg I-TEQ/m³ e quindi utili per una valutazione della tossicità, mostrano valori compresi fra 0.5 e 2.2, molto al di sotto di quelli tipici delle aree urbane ed industriali e sensibilmente inferiori a quelli determinati durante il periodo estivo, con trascurabili differenze fra i siti. La diminuzione della concentrazione dei PCB durante la stagione fredda è tipica di questi inquinanti, che vengono prevalentemente rilasciati dal suolo. La distribuzione dei congeneri è analoga a quella osservata durante la prima campagna (prevalenza dei PCB 126 e 169, caratterizzati da valori di TEF molto più elevati che per gli altri congeneri).

La concentrazione dei PCB totali (Tabella XXVIII ed in Figura 57) ha fatto registrare valori dell'ordine delle decine-centinaia di picogrammi per metro cubo. Non si osservano differenze significative tra i siti; in particolare non sono state confermate le differenze di concentrazione che erano state osservate durante la I campagna fra i siti Doberdò, Fossalon e Ronchi (concentrazioni più basse) e quelli di Papariano, Mensa a2a e Timavo. Sia per i PCB che per l'esaclorobenzene (Tabella XXVIII ed in Figura 58), le concentrazioni sono oltre un ordine di grandezza al di sotto di quelle considerate tipiche degli ambienti urbani.

Tabella XXVI: Concentrazione media settimanale degli IPA in aria ambiente durante la II campagna (ng/m³)

specie	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		Mensa A2A		Timavo	
	11-18	18-25	11-18	18-25	12-18	18-25	11-18	18-25	11-18	18-25	11-18	18-25	11-18	18-25
fenantrene	7.8	3.2	4.2	5.6	4.6	4.0	5.5	6.1	7.4	8.3	4.3	5.1	4.0	5.6
antracene	0.25	0.52	0.26	0.31	0.01	0.09	0.22	0.32	0.33	1.0	0.08	0.15	0.22	0.03
fluorantene	4.0	2.4	3.0	3.4	3.0	2.3	3.2	3.4	5.4	6.1	2.2	2.8	2.3	2.3
pirene	2.8	2.3	2.2	2.4	1.8	1.6	2.3	2.6	4.7	5.4	1.5	1.8	2.0	1.5
benzo(a)antracene	0.25	0.46	0.25	0.21	0.15	0.13	0.25	0.32	0.61	0.66	0.13	0.19	0.16	0.11
crisene	0.86	1.2	0.81	0.76	0.62	0.58	0.87	0.96	1.7	1.8	0.55	0.67	0.58	0.51
benzo(b+j)fluorantene	0.72	1.1	0.77	0.61	0.47	0.43	0.80	0.86	1.4	1.5	0.46	0.61	0.52	0.4
benzo(k)fluorantene	0.33	0.41	0.34	0.42	0.22	0.28	0.49	0.65	0.62	0.79	0.21	0.27	0.45	0.2
benzo(e)pirene	0.73	0.63	0.58	0.47	0.48	0.36	0.52	0.57	2.2	0.96	0.35	0.4	0.36	0.85
benzo(a)pirene	0.46	0.37	0.37	0.27	0.19	0.15	0.36	0.35	0.61	0.74	0.09	0.35	0.25	0.19
perilene	0.04	0.06	0.05	0.03	0.03	0.02	0.06	0.07	0.05	0.13	0.02	0.04	0.04	0.01
indeno(1,2,3,c,d)pirene	0.64	0.91	0.68	0.54	0.41	0.36	0.71	0.76	1.2	1.3	0.36	0.54	0.47	0.37
dibenzo(a,h)antracene	0.21	0.26	0.21	0.16	0.14	0.12	0.22	0.24	0.33	0.38	0.13	0.17	0.15	0.14
benzo(g,h,i)perilene	0.79	1.2	0.8	0.7	0.45	0.43	0.83	0.92	1.3	1.6	0.48	0.63	0.57	0.46
Totale IPA	19.9	15	14.5	15.9	12.5	10.9	16.2	18.1	27.9	30.7	10.9	13.7	12.1	12.6

Tabella XXVII: Concentrazione media settimanale di PCDD e PCDF in aria ambiente durante la II campagna (fg I-TEF/m³; totale in fg I-TEQ/m³).

I dati inferiori al limite di rivelabilità sono indicati con il segno < e la concentrazione limite.

I dati compresi fra il limite di rivelabilità e il limite di quantificabilità sono indicati con un asterisco.

specie	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		Mensa A2A		Timavo	
	11-18	18-25	11-18	18-25	12-18	18-25	11-18	18-25	11-18	18-25	11-18	18-25	11-18	18-25
2,3,7,8-TetraCDD	0.11*	0.081*	0.19	0.075*	0.11*	0.078*	0.25	0.36	0.19	0.64	0.11*	<0.049	0.067*	0.072*
1,2,3,7,8-PentaCDD	<0.046	0.50	<0.046	0.19	0.22	0.13*	0.83	0.48	2.5	1.1	<0.046	<0.046	0.055*	<0.046
1,2,3,4,7,8-EsaCDD	<0.030	0.093*	<0.030	<0.030	0.18	<0.030	0.27	0.038*	0.32	0.091	0.046*	0.034*	<0.030	<0.030
1,2,3,6,7,8-EsaCDD	0.13	0.056*	0.078*	<0.032	0.045*	0.089*	0.14	0.26	0.96	0.31	0.091*	0.10	0.085*	0.075*
1,2,3,7,8,9Esa-CDD	0.055*	0.12	0.44	0.19	<0.029	<0.029	0.082*	0.085*	0.67	0.082*	<0.029	<0.029	0.047*	0.13
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.29	0.35	0.16	0.13	0.30	0.19	0.35	0.27	0.66	0.22	0.29	0.27	0.28	0.28
OctaCDD	0.10	0.084	0.065	0.059	0.10	0.049	0.083	0.069	0.21	0.11	0.074	0.064	0.093	0.059
2,3,7,8-Tetra CDF	3.0	4.4	1.9	1.8	2.8	2.7	1.9	2.1	4.3	3.7	3.1	2.3	2.8	3.2
1,2,3,7,8-PentaCDF	0.16	0.18	<0.010	0.015*	0.17	0.13	0.26	0.31	0.57	0.13	0.068	0.16	0.18	0.11
2,3,4,7,8-Penta CDF	3.2	1.4	0.88	0.72	4.6	1.6	3.2	3.4	7.9	4.4	1.2	1.3	1.4	1.6
1,2,3,4,7,8-EsaCDF	0.48	0.36	0.071	0.086	0.45	0.20	0.45	0.20	0.80	0.49	0.33	0.094	0.12	0.21
1,2,3,6,7,8-EsaCDF	0.29	0.18	0.24	0.10	0.39	0.16	0.056*	0.38	1.0	0.58	0.28	0.092	0.17	0.028*
2,3,4,6,7,8-EsaCDF	0.26	0.19	<0.010	0.023*	0.37	0.16	0.34	0.40	1.1	0.63	0.29	0.13	0.42	0.015*
1,2,3,7,8,9-EsaCDF	<0.021	<0.021	<0.021	0.025*	<0.021	<0.021	0.045*	<0.021	<0.021	<0.021	<0.021	0.046*	<0.021	<0.021
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.18	0.087	0.13	0.12	0.26	0.10	0.17	0.16	0.32	0.27	0.21	0.14	0.17	0.11
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.024	0.020	0.0032*	<0.0021	0.051	0.0085	0.037	0.034	0.031	0.011	0.019	0.022	0.023	0.013
OctaCDF	0.016	0.010	0.024	0.017	0.015	0.0078	0.013	0.017	0.022	0.012	0.020	0.009	0.015	0.008
TOTALE PCDD/PCDF	8.3	8.1	4.3	3.6	10.1	5.6	8.5	8.6	21.5	12.8	6.2	4.8	6.0	6.0

Tabella XXVIII: Concentrazione media settimanale di dl-PCB, PCB, HCB in aria ambiente durante la II campagna.

specie	B/Z	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		Mensa A2A		Timavo	
		11-18	18-25	11-18	18-25	12-18	18-25	11-18	18-25	11-18	18-25	11-18	18-25	11-18	18-25
3,4,4',5-TetraCB	81	0.044	0.085	0.017	0.013	0.009	0.025	0.017	0.015	0.025	0.019	0.046	0.083	0.039	0.014
3,3',4,4'-TetraCB	77	0.015	0.02	0.004	0.006	0.002	0.005	0.008	0.007	0.006	0.009	0.018	0.029	0.008	0.008
2',3,4,4',5-PentaCB	123	0.0063	0.008	0.0030	0.0016	0.0007	0.0020	0.0031	0.0026	0.0040	0.0032	0.0054	0.0108	0.0032	0.0038
2,3',4,4',5-PentaCB	118	0.084	0.11	0.025	0.021	0.008	0.020	0.034	0.029	0.053	0.036	0.072	0.121	0.037	0.036
2,3,4,4',5-PentaCB	114	0.0030	0.003	0.0009	0.0006	0.0001	0.0007	0.0009	0.0014	0.0016	0.0010	0.0016	0.0027	0.0011	0.0010
2,3,3',4,4'-PentaCB	105	0.025	0.03	0.007	0.006	0.002	0.007	0.011	0.009	0.017	0.012	0.019	0.036	0.011	0.011
3,3',4,4',5-PentaCB	126	1.2	1.5	0.30	0.60	0.30	0.60	0.70	1.0	1.1	0.80	1.1	1.2	0.70	0.70
2,3',4,4',5,5'-HexaCB	167	0.0023	0.003	0.0008	0.0010	0.0005	0.0007	0.0013	0.0010	0.0012	0.0011	0.0021	0.0018	0.0009	0.0010
2,3,3',4,4',5-HexaCB	156	0.0050	0.007	0.0018	0.0017	0.0007	0.0009	0.0027	0.0025	0.0026	0.0019	0.0044	0.0044	0.0020	0.0020
2,3,3',4,4',5'-HexaCB	157	0.0007	0.0014	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003	0.0005	0.0002	0.0007	0.0005	0.0006	0.0003	0.0004	0.0003
3,3',4,4',5,5'-HexaCB	169	0.23	0.37	0.12	0.23	0.19	0.07	0.10	0.09	0.10	0.16	0.33	0.06	0.12	0.12
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	189	0.00048	0.00031	0.00046	0.00010	0.00013	0.00017	0.00031	0.00015	0.00025	0.00032	0.00042	0.00013	0.00037	0.00026
TOTALE dl-PCB (fg l-TEQ/m3)		1.6	2.2	0.51	0.91	0.47	0.71	0.88	1.2	1.3	1.0	1.6	1.6	0.94	0.92
TOTALE PCB (pg/m3)		110	168	52	63	31	60	59	62	71	75	103	137	87	87
HCB (pg/m3)		12	18	15	12	12	15	11	9	11	11	10	8	13	6

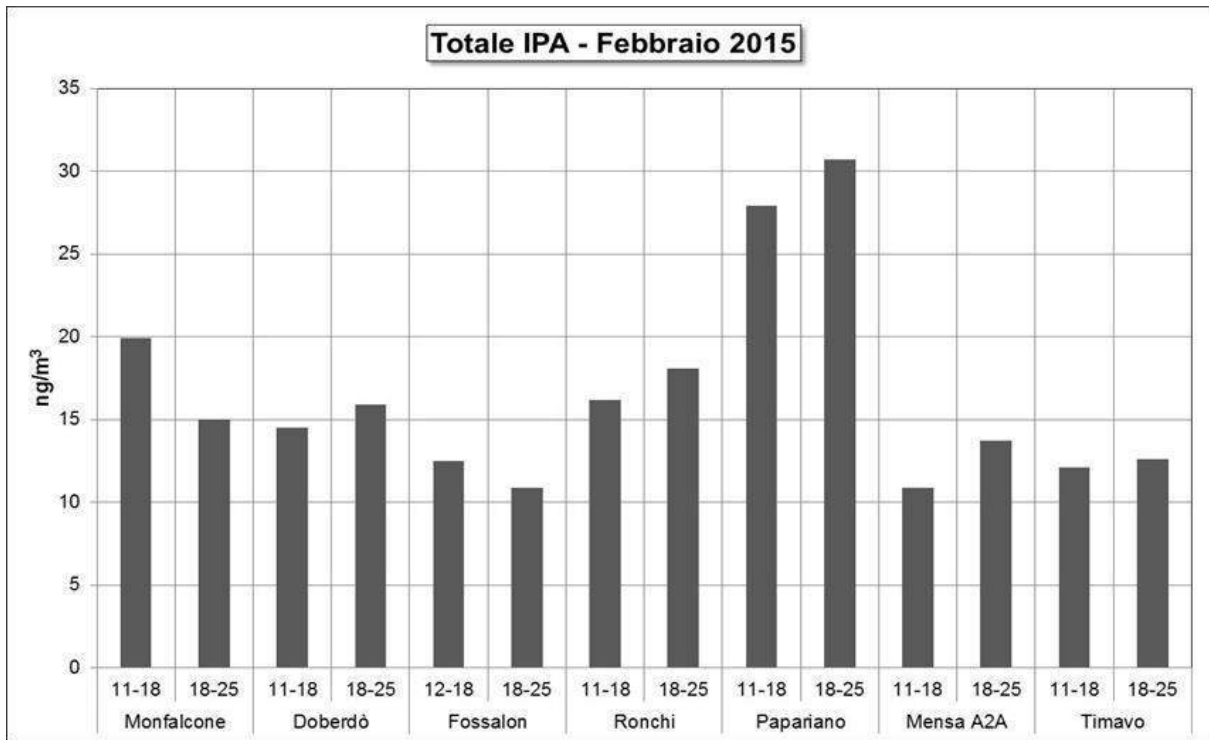


Figura 54: Concentrazione media settimanale degli IPA (somma dei congeneri).

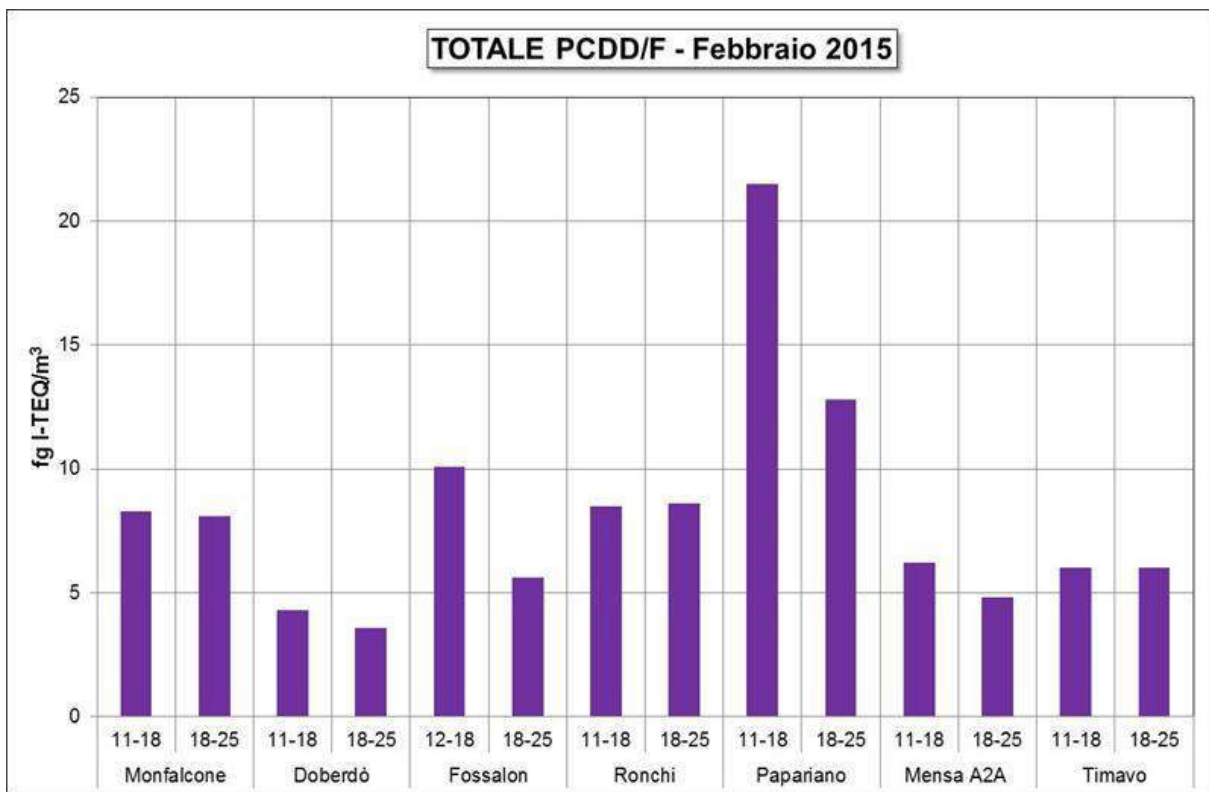


Figura 55: Concentrazione media settimanale di PCDD e PCDF (somma dei congeneri).

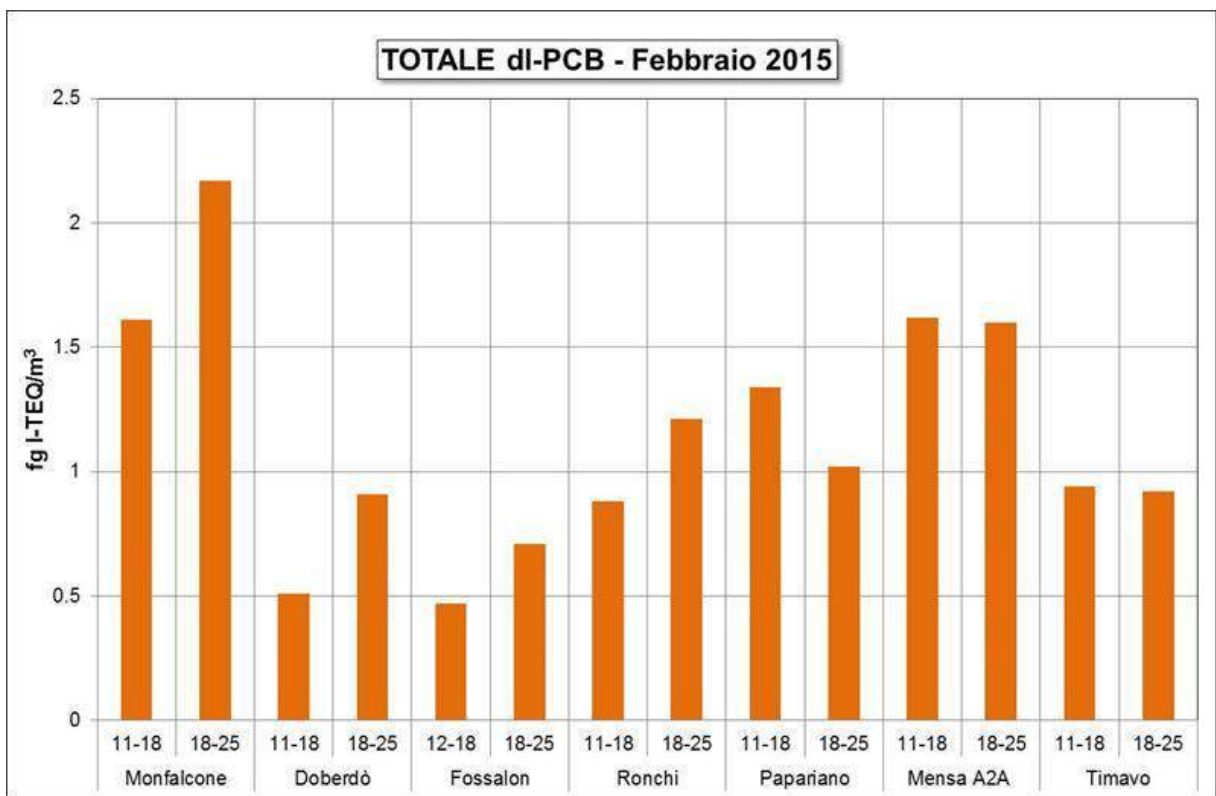


Figura 56: Concentrazione media settimanale dei PCB diossina-simili (somma dei congeneri).

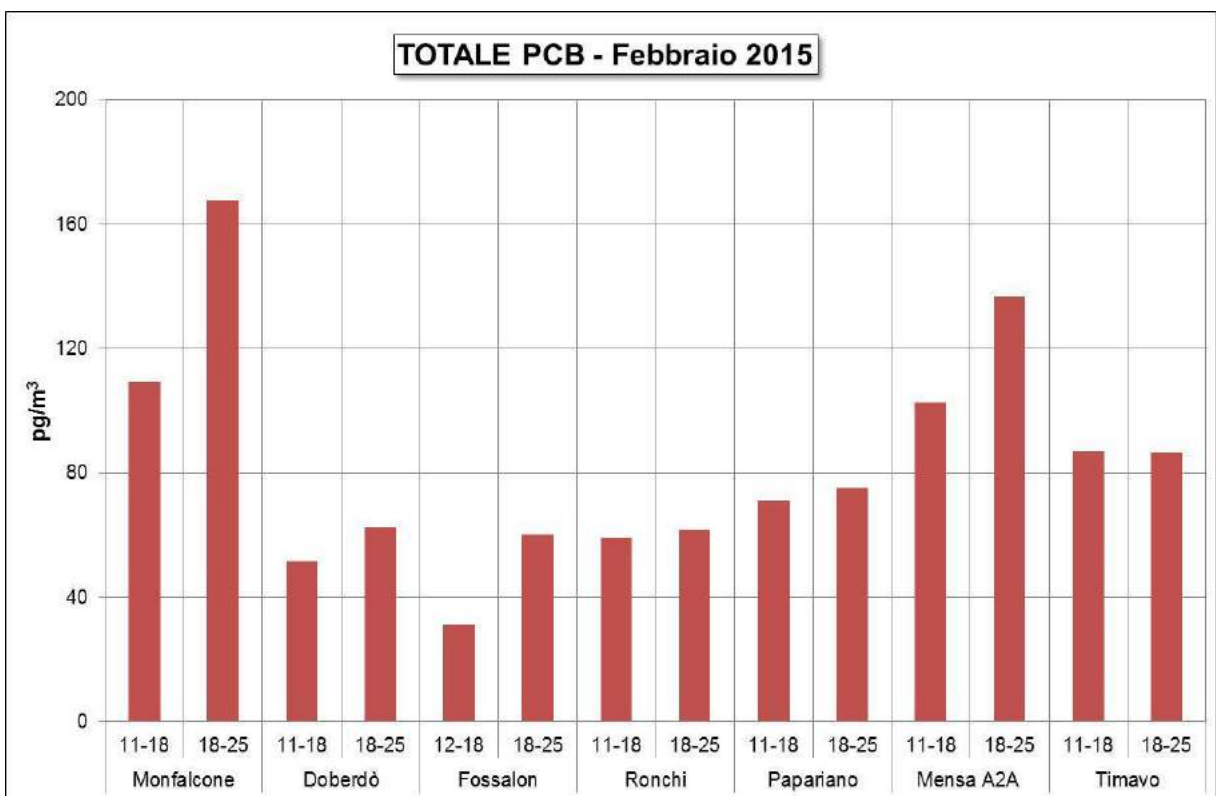


Figura 57: Concentrazione media settimanale dei PCB (somma dei congeneri).

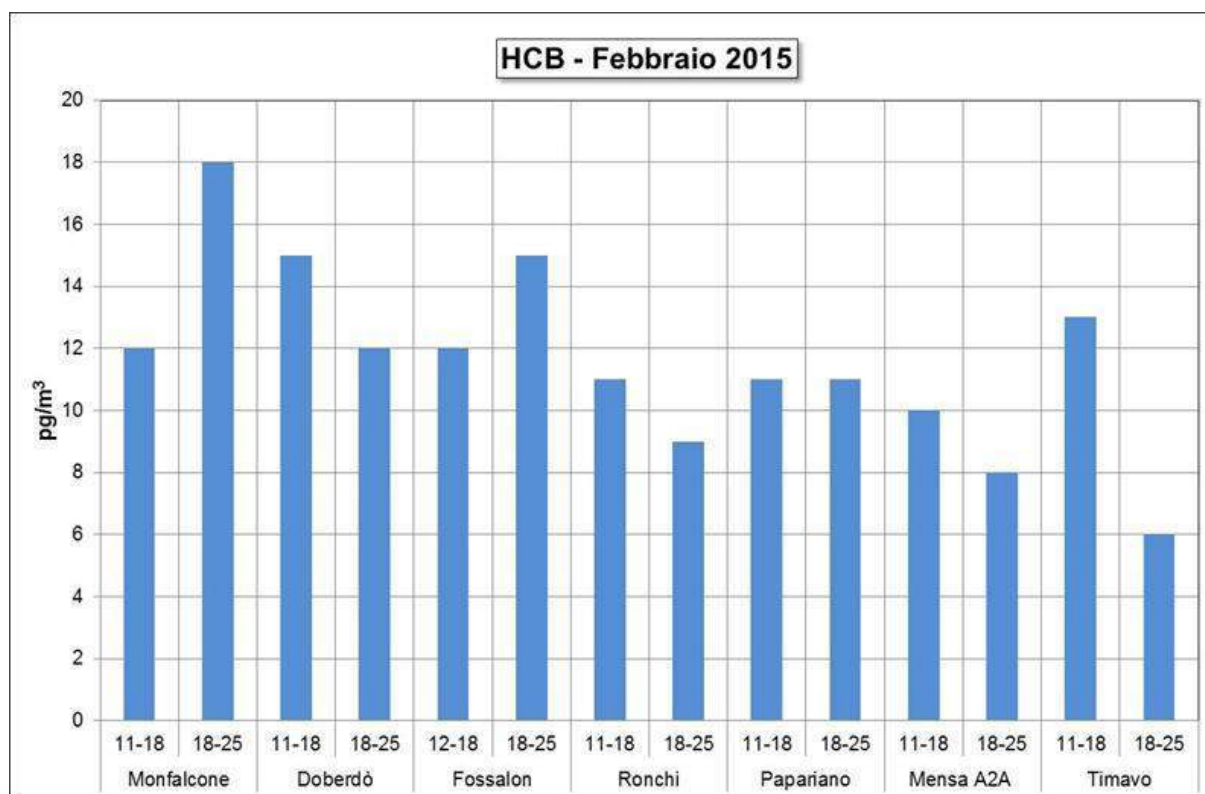


Figura 58: Concentrazione media settimanale dell'esaclorobenzene.

CAMPAGNA DI MISURA FEBBRAIO 2016

Aria ambiente – macro-componenti e macro-sorgenti

La campagna di misura in aria ambiente ha avuto luogo nel periodo 21 gennaio - 4 febbraio; nei giorni dal 26 al 29 gennaio sono stati eseguiti anche i campionamenti alle emissioni.

Dal punto di vista meteorologico, il periodo è stato caratterizzato da due diverse fasi. Durante la prima, dal 21 al 26 gennaio, le condizioni meteorologiche sono state quelle tipiche del periodo invernale, con buona escursione giorno-notte, temperature massime giornaliere comprese fra 9.3 e 11.6 °C, temperature minime giornaliere comprese fra -1.7 e 2.2 °C ed umidità relativa generalmente compresa fra 30 e 60% . Durante la seconda fase (dal 27 gennaio fino a fine periodo) le temperature sono state più miti, spesso con modestissima escursione giorno-notte; sono stati registrati valori massimi giornalieri compresi fra 8.9 e 12.8 °C e valori minimi giornalieri compresi fra 2.7 e 8.0 °C. L'umidità relativa è stata generalmente superiore al 60%, senza escursioni giorno-notte.

La velocità del vento (componente orizzontale) si è mantenuta su valori modesti e direzione da Est nei giorni 21 e 22, mentre nei giorni successivi, fino alle ore diurne del 3 febbraio, è stata costantemente registrata una sostanziale calma di vento, con valori quasi sempre inferiori a 0.1 m/s. A partire dalla notte fra il 2 ed il 3 febbraio, sono state registrate precipitazioni atmosferiche, che hanno assunto discreta intensità il giorno 3.

Le condizioni meteorologiche registrate durante questa campagna di misura, sono favorevoli ad un rapido incremento della concentrazione di tutti gli inquinanti atmosferici, a partire dal giorno 23 gennaio; l'intensa stabilità atmosferica, con stagnazione delle masse d'aria, favorisce infatti l'accumulo degli inquinanti emessi dalle diverse sorgenti nonché la formazione di nuove specie prodotte in atmosfera a partire dai precursori (inquinanti secondari). Per quanto riguarda le specie in fase particellare, in queste condizioni ci si attende, in particolare, un sensibile aumento della concentrazione del nitrato di ammonio. A partire dal giorno 2 febbraio, con l'arrivo delle precipitazioni atmosferiche, ci si attende una netta riduzione dei fenomeni.

L'andamento della temperatura, umidità relativa, velocità (componente orizzontale) e direzione di provenienza del vento è mostrato nelle Figure 59-62. In Figura 62, la direzione del vento non è riportata in tutti i casi in cui la velocità è stata inferiore a 0.1 m/s.

Le concentrazioni giornaliere del PM₁₀ registrate ai sette punti di osservazione durante la III campagna di misura sono riportate in Tabella XXIX ed in Figura 63. Le concentrazioni medie del periodo sono comprese fra 56 e 73 µg/m³; il netto incremento rispetto ai valori registrati durante la campagna invernale 2015 è in accordo con le sfavorevoli condizioni meteorologiche sopra descritte.

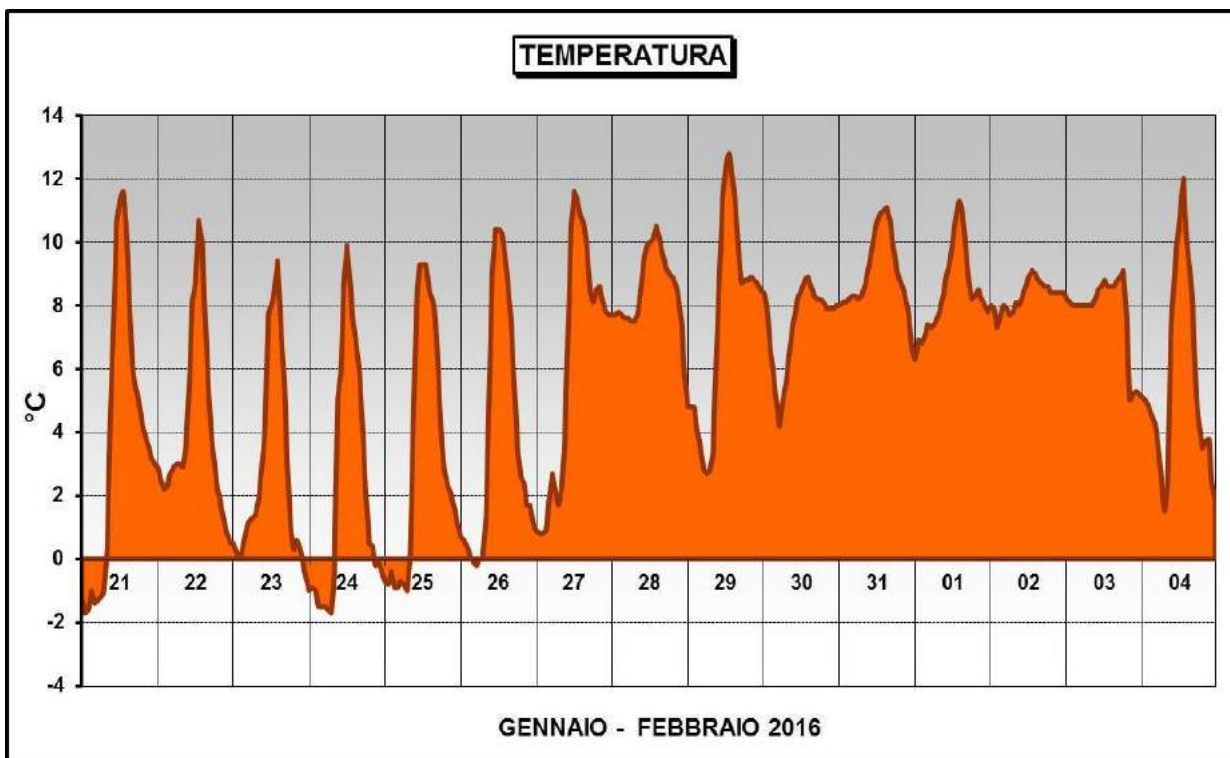


Figura 59: Andamento della temperatura durante la III campagna di misura.



Figura 60: Andamento dell'umidità relativa durante la III campagna di misura.

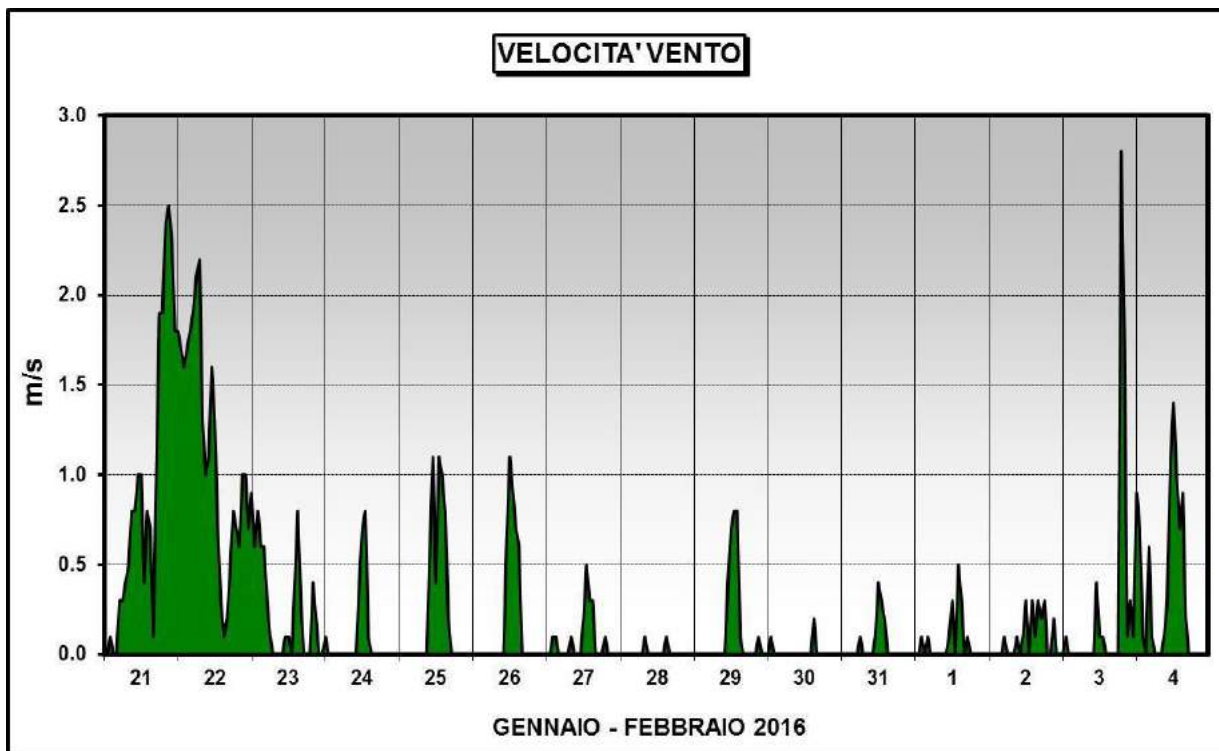


Figura 61: Andamento della velocità del vento durante la III campagna di misura.

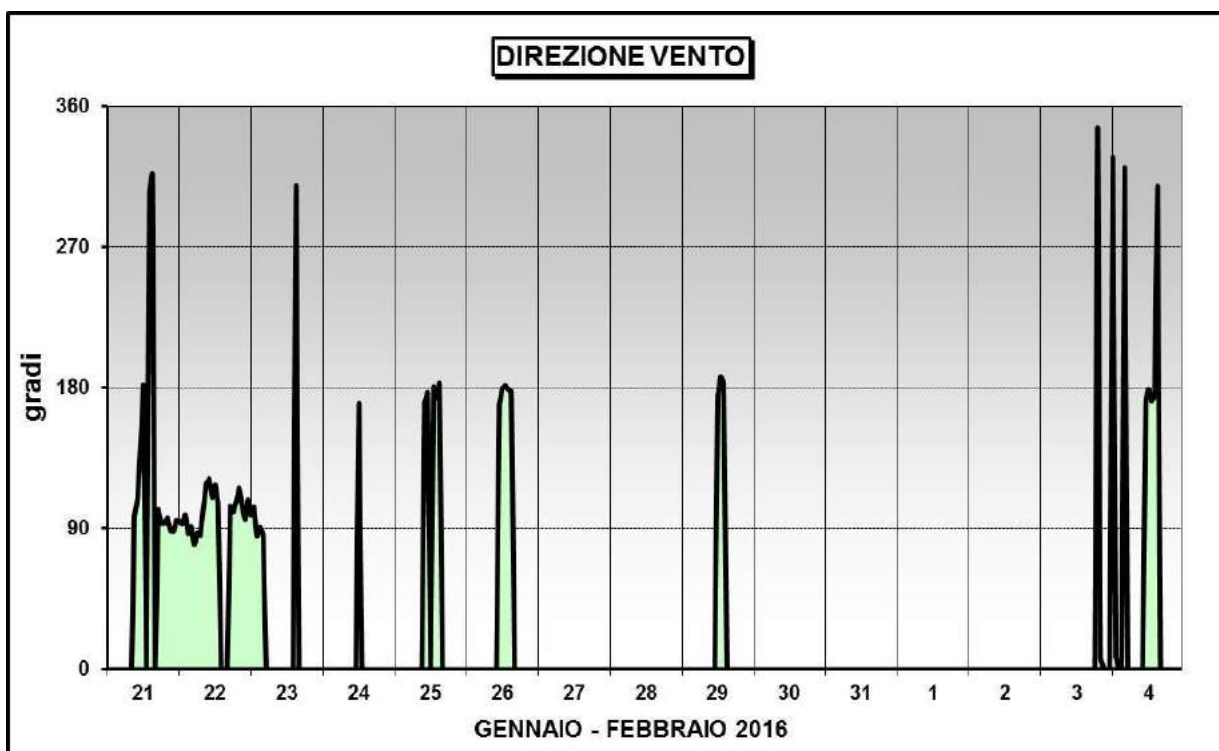


Figura 62: Andamento della direzione del vento durante la III campagna di misura.

Tabella XXIX: Concentrazione in massa del PM₁₀ durante la II campagna di misura (aria ambiente).

	Monfalcone	Doberdò	Fossalon	Ronchi	Papariano	a2a mensa	Timavo
21-gen	23.0	21.4	23.1	26.3	35.0	25.6	27.1
22-gen	20.1	18.8	17.5	23.3	32.5	19.5	21.1
23-gen	36.7	35.0	36.5	41.0	43.5	33.9	44.2
24-gen	42.8	36.7	45.0	45.6	55.6	36.8	46.7
25-gen	59.3	49.9	63.8	55.3	66.0	52.8	65.6
26-gen	79.9	70.2	70.0	75.2	83.6	67.3	79.4
27-gen	87.9	79.5	93.7	87.7	90.0	63.5	98.4
28-gen	117.9	97.3	107.8	106.1	103.2	91.1	125.7
29-gen	134.9	109.4	85.2	134.5	100.3	111.1	-
30-gen	132.4	117.9	113.4	136.5	133.4	102.7	133.2
31-gen	79.1	55.3	84.3	78.6	90.5	70.3	79.0
01-feb	101.2	82.3	68.2	100.5	92.8	81.8	86.6
02-feb	73	50.7	67.3	85.3	67.4	60.7	78.0
03-feb	-	19.7	18.3	28.0	21.2	12.3	26.4
04-feb	29.2	4.6	10.2	8.8	10.8	12.7	16.5
MEDIA	72.7	56.6	60.3	68.8	68.4	56.1	66.3

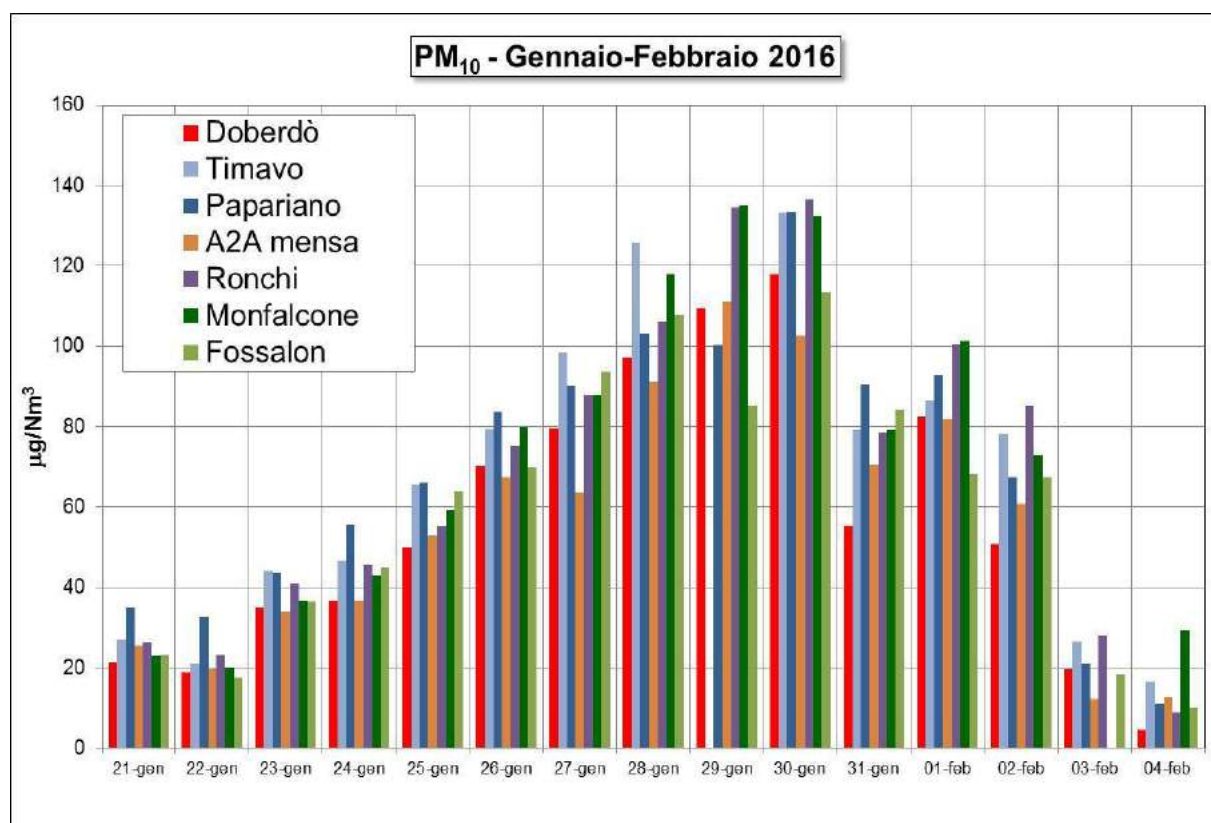


Figura 63: Concentrazione ambientale del PM₁₀ ai sette punti di misura durante la III campagna.

Gli andamenti delle concentrazioni ai sette punti di misura sono risultati generalmente sovrapponibili; dai dati di Figura 63 è possibile osservare il previsto incremento delle concentrazioni a partire dal giorno 23 gennaio e fino al giorno 2 febbraio, con massimi nei giorni 29 e 30. In particolare, nel periodo compreso fra il 25 gennaio e il 2 febbraio (già dal 24 al sito di Papariano), è stata ampiamente superata la concentrazione indicata dalla legislazione italiana ed europea come massimo giornaliero da non superare più di 35 volte per anno solare ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

L'insieme delle misure chimiche eseguite sui campioni giornalieri di PM_{10} prelevati ai sette punti di misura (macro-elementi, anioni, cationi, materiale organico, carbonio elementare) ha consentito di ricostruire una percentuale del $102 \pm 15 \%$ della massa del PM, con un ottimo accordo fra i dati di concentrazione di massa determinati per via gravimetrica/attenuazione beta e la somma di tutte le determinazioni chimiche (N = 104).

Il confronto fra il dato gravimetrico e il dato ricostruito dall'analisi chimica per il sito di Doberdò (chiusura del bilancio di massa) è mostrato, a titolo di esempio, in Figura 64.

In Tabella XXX sono riportate le concentrazioni (valori medi e deviazione standard) delle specie misurate mediante XRF, IC e TOA nel PM_{10} ai sette punti di prelievo.

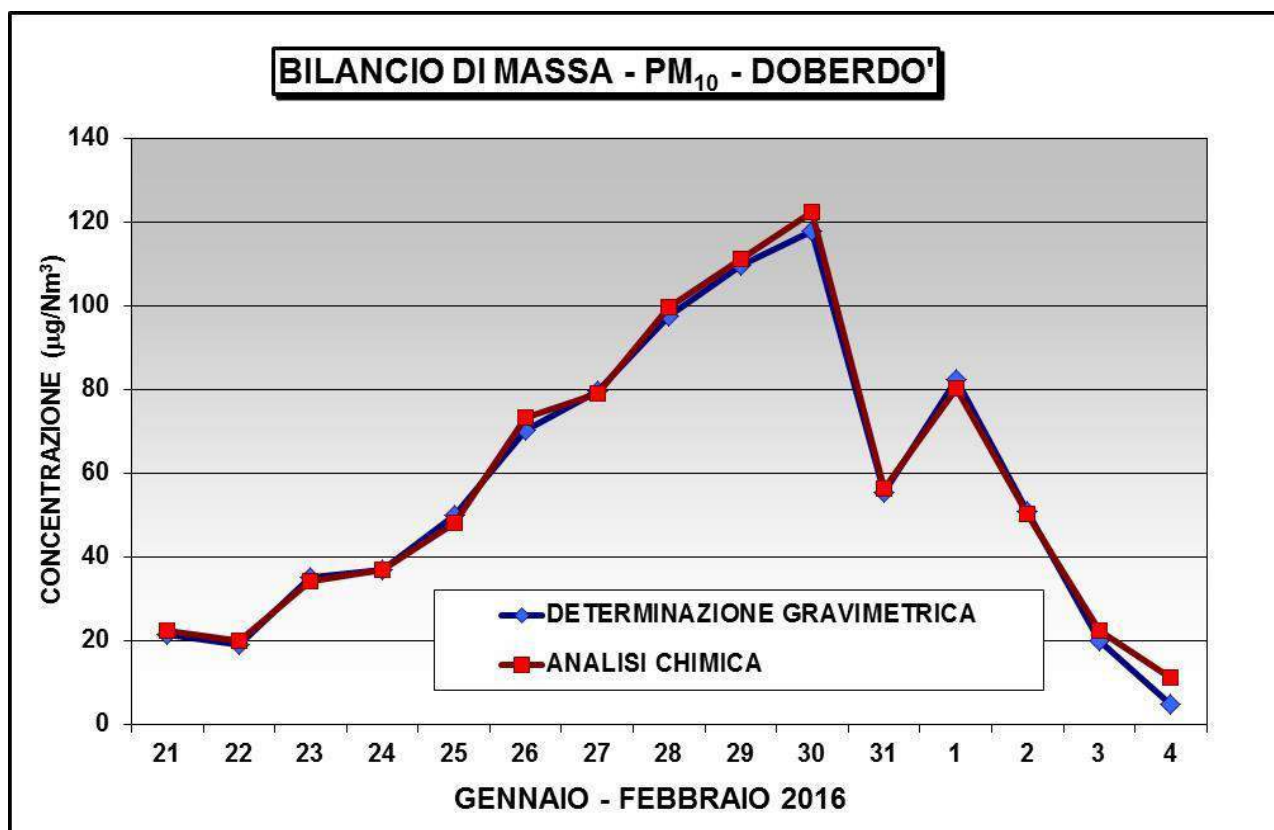


Figura 64: Confronto fra la concentrazione in massa misurata per via gravimetrica e calcolata sommando la concentrazione delle diverse specie chimiche determinate (PM_{10} , sito di Doberdò).

Tabella XXX: Concentrazione media e deviazione standard (N=15; N= 13 per il sito di Monfalcone e di Timavo)
dei macro-componenti del PM₁₀ durante la III campagna (µg/Nm³)

specie	tecnica	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		A2A mensa		Timavo	
		media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.
Al	XRF	0.17	0.04	0.12	0.03	0.14	0.05	0.11	0.04	0.15	0.06	0.13	0.05	0.15	0.04
Ca	XRF	1.37	0.70	0.63	0.24	0.59	0.27	0.72	0.53	0.80	0.42	0.84	0.57	2.03	1.55
Cl	XRF	0.40	0.27	0.23	0.21	0.34	0.21	0.34	0.24	0.30	0.21	0.32	0.20	0.41	0.27
Cr	XRF	0.012	0.004	0.006	0.002	0.010	0.003	0.006	0.003	0.008	0.002	0.010	0.005	0.022	0.018
Fe	XRF	0.52	0.29	0.25	0.20	0.22	0.12	0.30	0.33	0.31	0.13	0.57	0.46	0.77	0.50
K	XRF	1.19	0.41	0.63	0.23	1.03	0.50	1.13	1.86	1.15	0.36	0.72	0.29	0.92	0.36
Mg	XRF	0.12	0.04	0.062	0.018	0.074	0.023	0.062	0.032	0.079	0.018	0.080	0.027	0.15	0.06
Na	XRF	0.38	0.10	0.33	0.14	0.31	0.12	0.26	0.12	0.23	0.05	0.32	0.08	0.36	0.13
S	XRF	1.20	0.65	1.12	0.73	1.01	0.55	1.11	0.67	1.03	0.51	0.97	0.57	1.15	0.69
Si	XRF	0.48	0.14	0.32	0.12	0.37	0.13	0.34	0.19	0.38	0.09	0.39	0.17	0.52	0.23
Ti	XRF	0.015	0.010	0.011	0.008	0.009	0.006	0.012	0.011	0.010	0.005	0.020	0.016	0.034	0.029
Cl ⁻	IC	0.36	0.23	0.23	0.22	0.32	0.17	0.36	0.26	0.29	0.20	0.27	0.23	0.35	0.25
NO ₂ ⁻	IC	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-
NO ₃ ⁻	IC	24.2	22.6	23.7	20.0	24.6	19.0	26.2	20.1	23.4	17.2	21.3	17.9	19.1	14.1
SO ₄ ⁼	IC	3.72	2.04	3.37	2.11	3.08	1.63	3.35	2.00	3.07	1.52	2.90	1.81	3.4	2.0
Na ⁺	IC	0.39	0.12	0.32	0.14	0.29	0.07	0.28	0.11	0.24	0.04	0.30	0.11	0.27	0.12
NH ₄ ⁺	IC	7.55	6.92	6.96	5.57	7.28	5.40	7.28	5.67	6.31	4.63	5.94	4.75	5.5	4.8
Mg ⁺⁺	IC	0.093	0.031	0.058	0.024	0.056	0.024	0.060	0.032	0.059	0.023	0.062	0.027	0.076	0.041
Ca ⁺⁺	IC	1.14	0.61	0.58	0.28	0.58	0.31	0.82	0.52	0.74	0.32	0.73	0.46	1.25	0.89
OC	TOA	12.1	5.8	8.5	3.2	10.4	4.7	11.6	4.8	12.8	5.1	10.0	4.4	15.1	9.8
EC	TOA	1.01	0.37	1.10	0.21	0.71	0.32	1.46	0.26	1.40	0.44	1.55	0.54	1.51	0.71
LVGSN	HPAEC	0.87	0.40	0.51	0.14	0.56	0.23	0.62	0.29	0.86	0.30	0.74	0.31	0.52	0.21

Come per la campagna invernale precedente, concentrazioni generalmente comprese fra 0.1 e 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sono fatte registrare da Al, Ca (totale e frazione solubile in acqua), Cl (totale e frazione solubile in acqua), Fe, K, Na (totale e frazione solubile in acqua), Si e levoglucosano; leggermente superiori ad 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sono le concentrazioni di S e carbonio elementare. A concentrazione generalmente compresa fra 0.01 e 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sono presenti Mg (totale e frazione solubile in acqua), Ti e Cr, mentre il nitrito è risultato sempre al di sotto dei limiti di rivelabilità (0.001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). In conseguenza dell'intensa e prolungata stabilità atmosferica, le concentrazioni del nitrato di ammonio risultano molto elevate, fra 20 e 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per il nitrato e fra 5.5 e 7.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per l'ammonio; anche il materiale organico, che comprende una frazione di specie di formazione secondaria, ha fatto registrare concentrazioni comprese fra 8.5 e 15.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sensibilmente più elevate di quelle registrate durante la campagna invernale 2015.

La variazione giornaliera nell'intensità delle cinque macro-sorgenti (suolo, mare, formazione di specie inorganiche in atmosfera, specie organiche, emissione da traffico veicolare) ai sette siti di misura è riassunta in Figura 65 e riportata in dettaglio nelle Figure 66-72. Le variazioni nei valori medi fra i sette siti di misura risultano contenute, come è da attendersi in condizioni in cui la meteorologia gioca un ruolo prevalente.

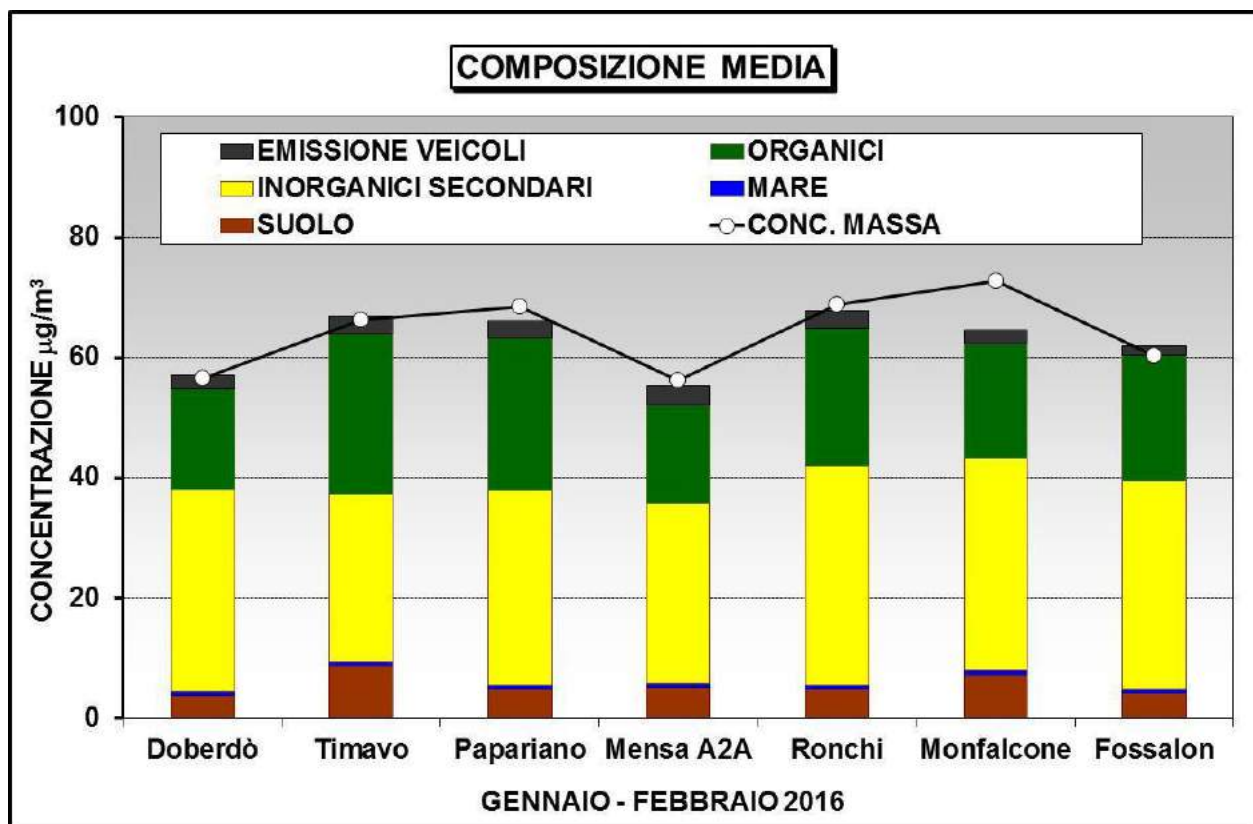


Figura 65: Ripartizione media dei campioni di PM₁₀ prelevati ai sette siti di misura nelle cinque macro-sorgenti considerate

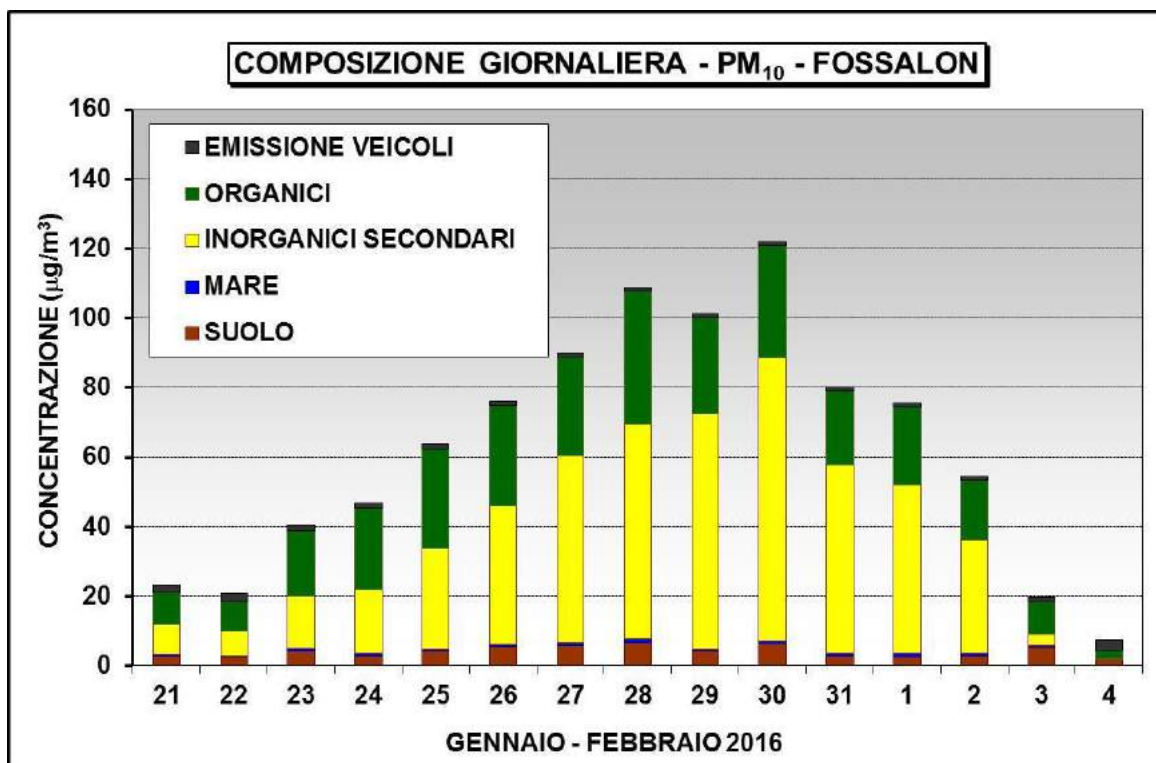


Figura 66: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Fossalon nelle cinque macro-sorgenti considerate

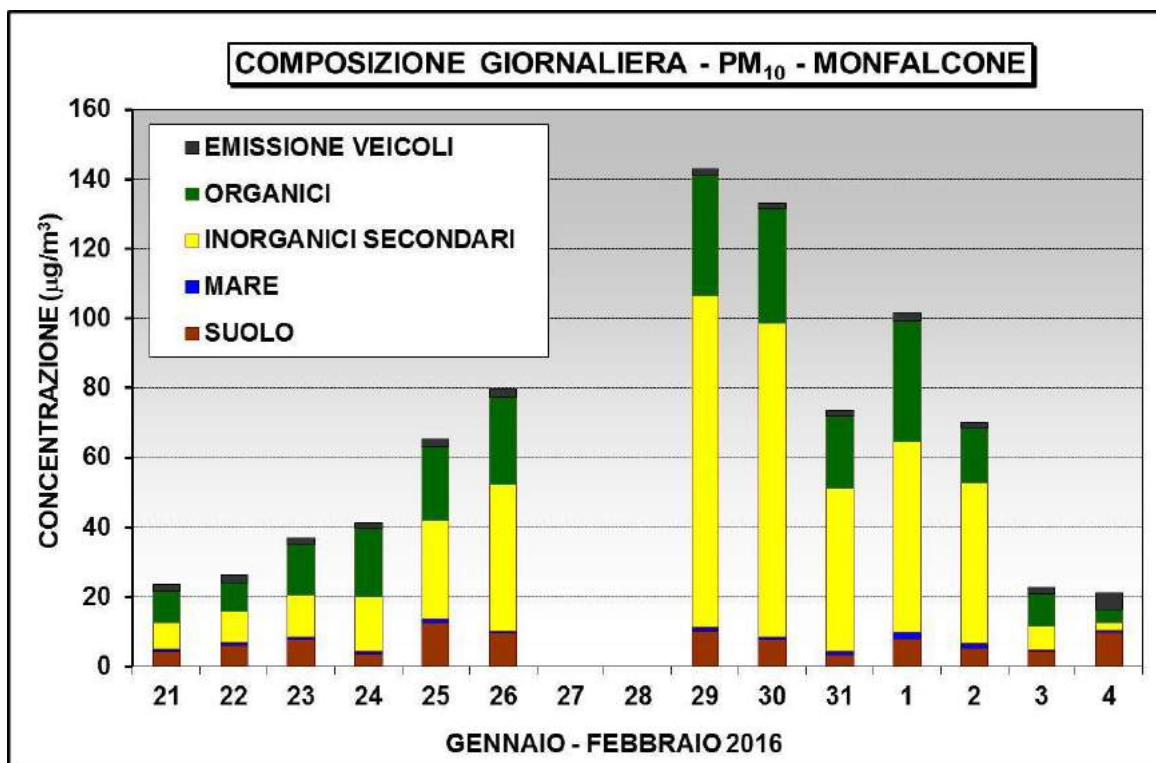


Figura 67: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Monfalcone nelle cinque macro-sorgenti considerate

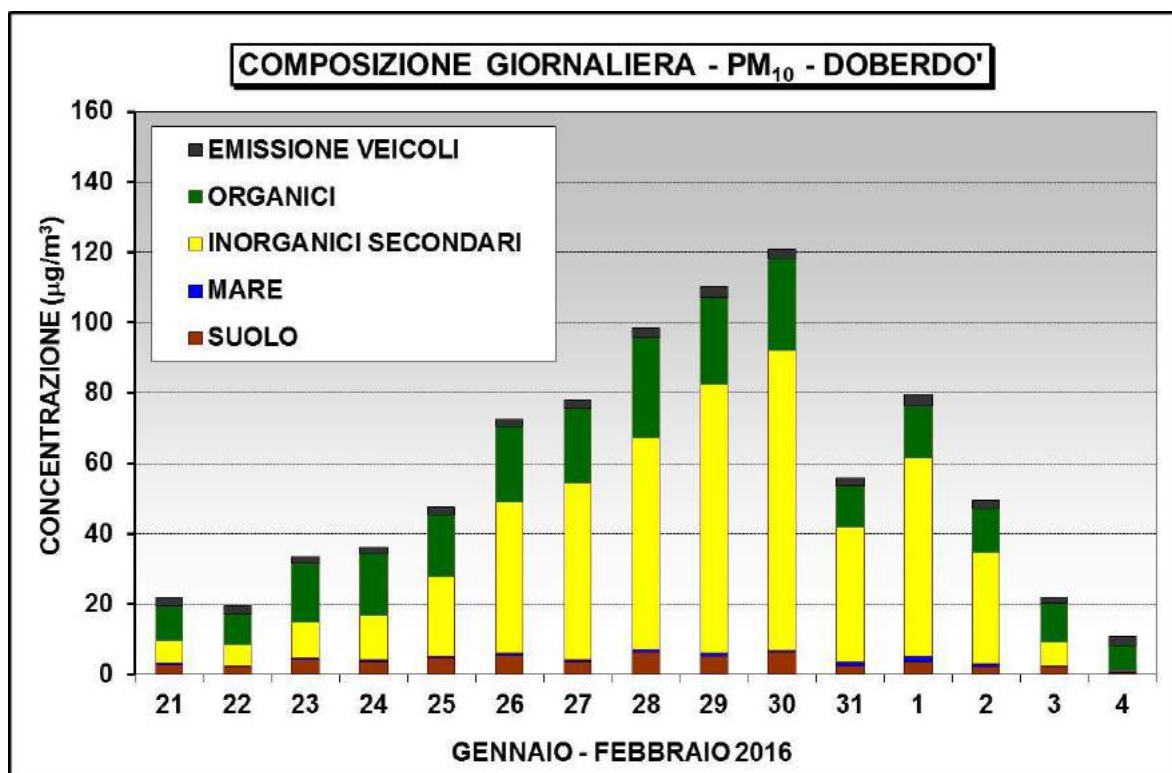


Figura 68: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Doberdò nelle cinque macro-sorgenti considerate

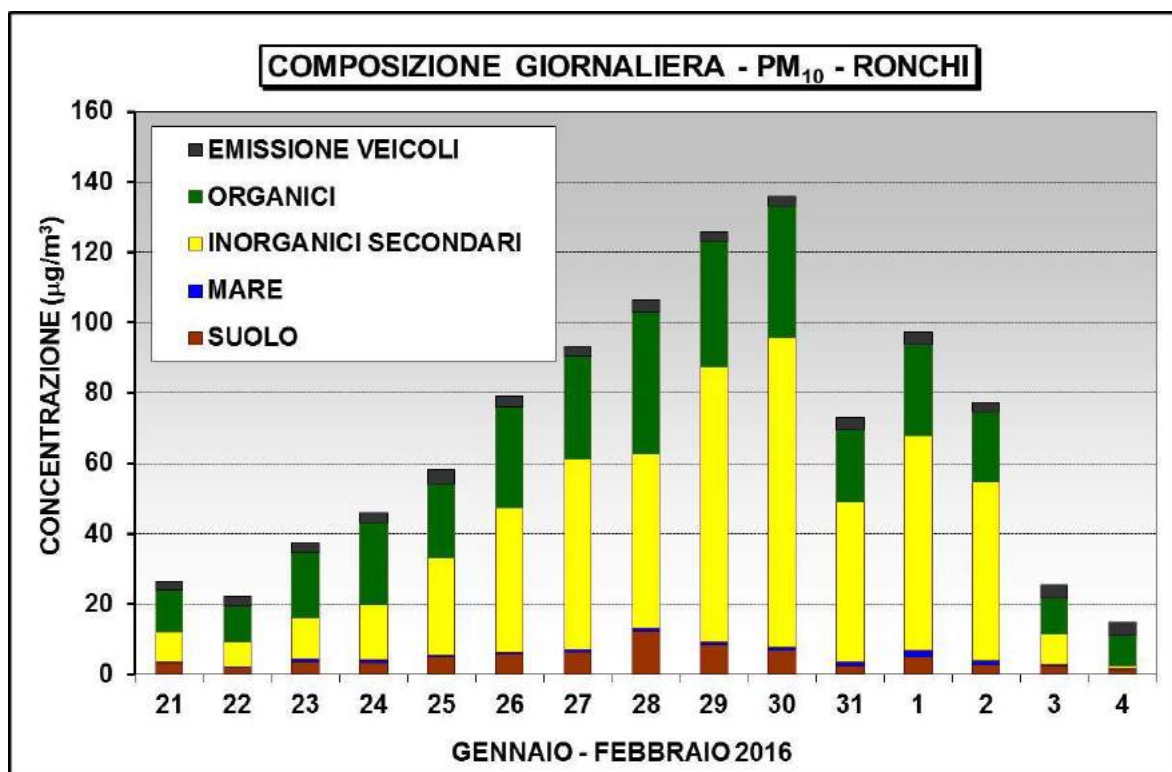


Figura 69: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Ronchi nelle cinque macro-sorgenti considerate

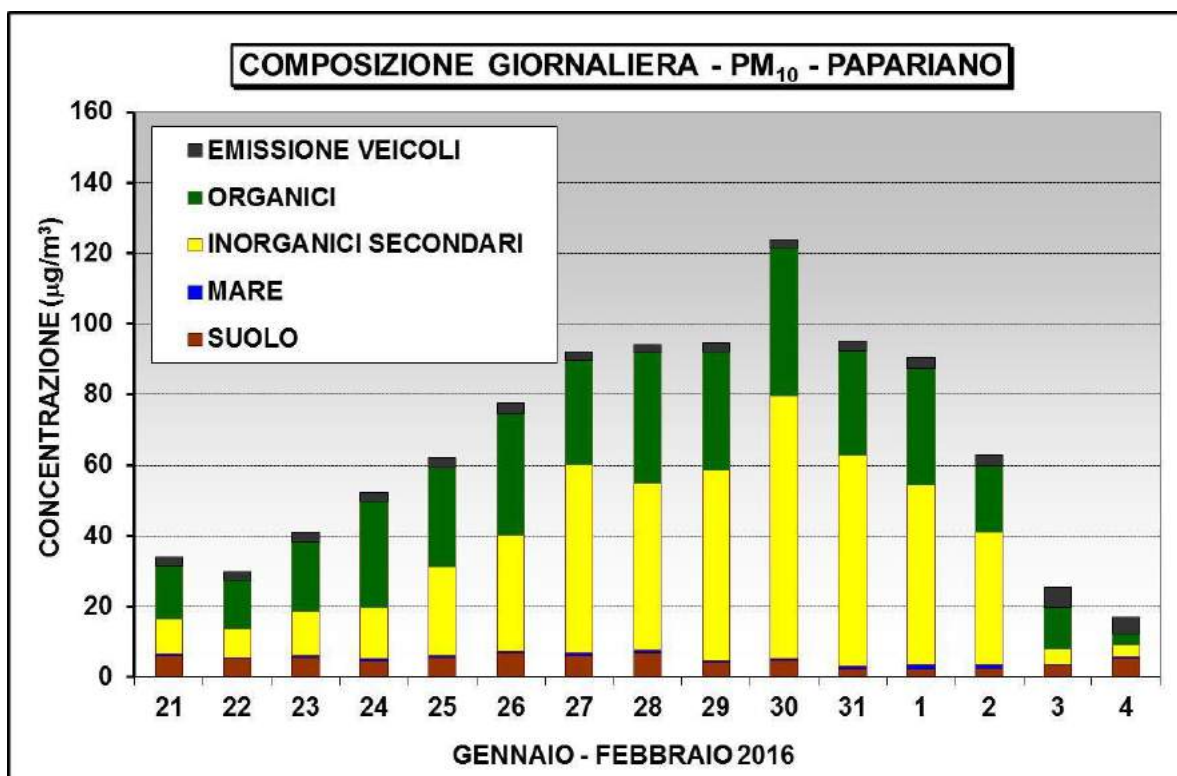


Figura 70: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Papariano nelle cinque macro-sorgenti considerate

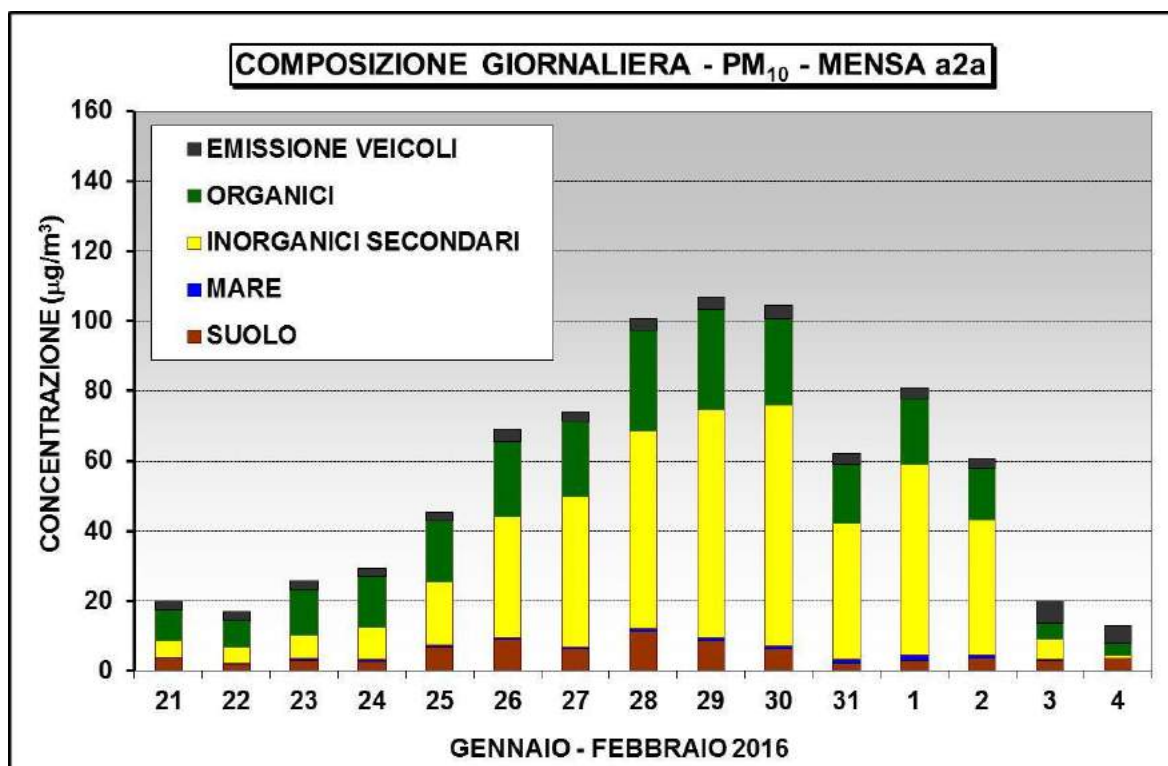


Figura 71: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito a2a mensa nelle cinque macro-sorgenti considerate

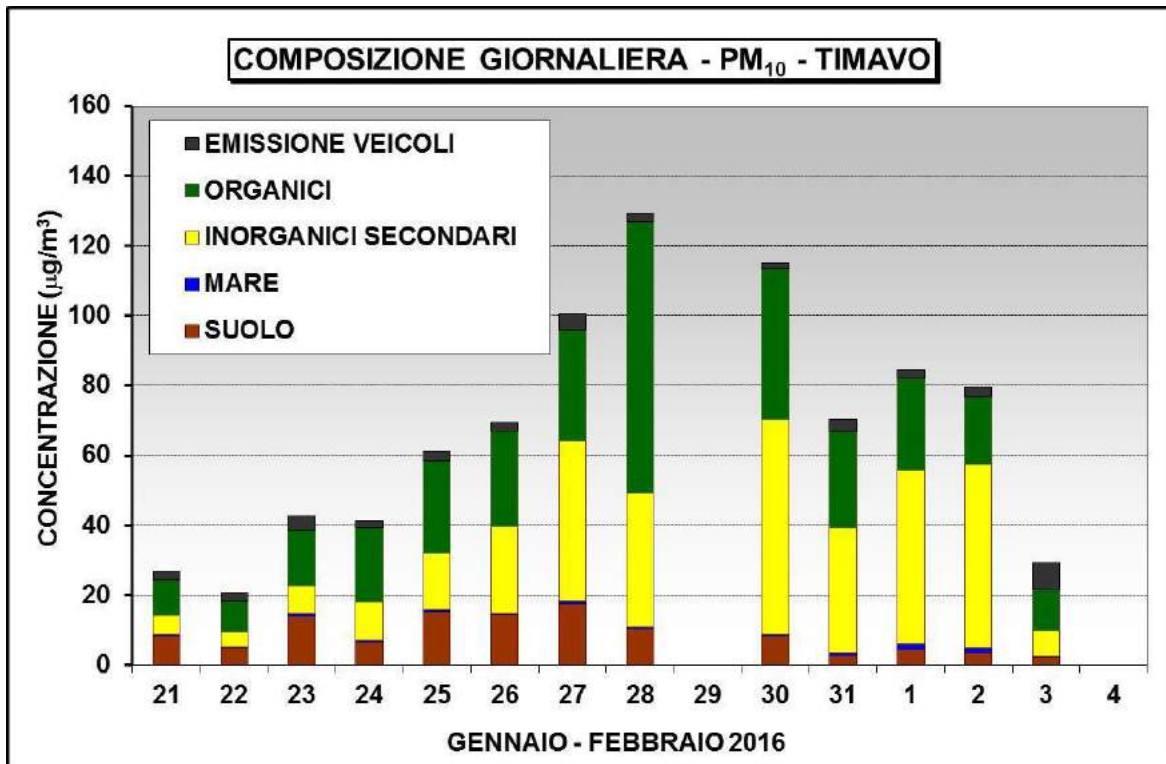


Figura 72: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Timavo nelle cinque macro-sorgenti considerate

Durante questo periodo di misura la forza della macro-sorgente relativa alla formazione in atmosfera di specie inorganiche è stata largamente prevalente: come media del periodo, questa macro-sorgente è stata responsabile, ai diversi siti, di percentuali della massa del PM₁₀ comprese fra il 40 ed il 60% del totale, facendo segnare valori di concentrazione compresi fra 28 e 37 µg/m³. Durante i periodi invernali, la specie chimica principale fra le inorganiche secondarie è il nitrato d'ammonio, la cui formazione a partire dai precursori in fase gassosa (ammoniaca ed acido nitrico) e la cui stabilità è favorita da condizioni di bassa temperatura ed elevata umidità relativa. La concentrazione di nitrato di ammonio ha avuto un andamento crescente a partire dal giorno 23, con massimo il giorno 30 gennaio e valori molto elevati fino al giorno 2 febbraio. Il giorno 30 gennaio le concentrazioni di nitrato di ammonio ai diversi siti sono state comprese fra 60 e 80 µg/m³; ciò significa che una singola specie chimica, fra le numerosissime che costituiscono il PM₁₀, ha, da sola, raggiunto e ampiamente superato il limite di legge stabilito per l'insieme di tutte le specie, pari a 50 µg/m³ (media giornaliera da non superare più di 35 volte per anno solare). In particolare, la concentrazione di 80 µg/m³ è stata sfiorata alle stazioni di Doberdò e di Fossalon; data la localizzazione di questi punti di misura, lontani fra loro e lontani dalle possibili sorgenti di inquinanti atmosferici, ciò indica, come del resto è noto, che i fenomeni di tipo secondario

producono concentrazioni omogenee su un'area spazialmente molto vasta, non direttamente legate a processi emissivi.

Anche la sorgente organica, seconda per intensità fra le macro-sorgenti e responsabile del 30-40% della massa del PM₁₀ (ai sette punti di misura, concentrazioni medie del periodo comprese fra 16 e 27 µg/m³), ha mostrato un incremento crescente, sia pure più contenuto, durante i giorni di forte stabilità atmosferica. Intensità molto minore hanno avuto le macro-sorgenti naturali (suolo, come media dei siti e del periodo, circa l'8% del totale, e mare, in media circa l'1% del totale) e quella legata al traffico veicolare (in media, circa il 4% del totale).

Le variazioni giornaliere nell'intensità delle macro-sorgenti ai singoli siti (Figure 66-72) mostrano che gli andamenti ai sette punti di misura sono stati molto simili, a conferma dell'omogeneità spaziale delle condizioni di inquinamento atmosferico che si verificano in situazioni di scarsissimo rimescolamento delle masse d'aria, bassa temperatura e elevata umidità relativa.

Aria ambiente – elementi e microinquinanti organici

Nelle Tabelle XXXI-XXXVII sono riportati i valori medi, mediani, del 10° e del 90° percentile delle concentrazioni elementari misurate durante la campagna invernale 2016 nelle frazioni estratta e residua del PM₁₀ ai sette siti di misura. Come di consueto, le concentrazioni totali sono state calcolate come somma delle concentrazioni nelle frazioni estratta e residua. Rispetto alle campagne precedenti, tutte le concentrazioni elementari risultano più elevate a causa delle sfavorevoli condizioni meteo-climatiche che hanno caratterizzato il periodo di misura. La variabilità delle concentrazioni è piuttosto ampia come prevedibile in base alla successione di periodi caratterizzati da una buona capacità di rimescolamento delle masse d'aria (21-22 gennaio), da una prolungata e intensa stagnazione delle masse d'aria (23 gennaio – 2 febbraio) e dalla presenza di precipitazioni atmosferiche (2-3 febbraio).

Come per le precedenti campagne, allo scopo di facilitare la discussione dei risultati, le concentrazioni elementari medie nelle due frazioni estratta e residua sono riportate in forma grafica nelle Figure 73-75. Per la maggior parte degli elementi (Tl, As, Mn, Ni, Rb, As, Be, Cd, Co), i valori misurati in questa campagna sono circa il doppio di quelli misurati nella precedente campagna invernale. Il gruppo di elementi maggiormente influenzati dal traffico veicolare, e più in particolare dal contributo di risollevarimento ed abrasione (Fe, Sb, Cu, Sn e, in modo meno evidente, Zn e Li; tutti nella frazione residua), presentano, rispetto alla campagna invernale del 2015, aumenti di concentrazione ancora più evidenti.

Tabella XXXI. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la terza campagna (inverno 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Mensa a2a**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.72	0.70	0.16	1.5	0.39	0.28	0.15	0.83	1.11	0.98	0.31	2.3
Ba	3.3	2.8	0.81	6.3	7.1	5.8	2.7	11	10.3	9.0	3.7	19
Be	0.0049	0.0033	0.00066	0.0095	0.0042	0.0038	0.0015	0.0063	0.0091	0.0090	0.0021	0.015
Cd	0.33	0.30	0.054	0.62	0.051	0.050	0.025	0.071	0.38	0.34	0.088	0.69
Co	0.082	0.073	0.013	0.17	0.15	0.12	0.052	0.305	0.23	0.19	0.070	0.48
Cu	7.9	6.4	1.4	19.3	13	9.1	6.1	29	21	17	7.8	48
Fe	134	102	15	284	841	607	291	1596	975	794	312	1848
Li	0.27	0.17	0.051	0.58	0.12	0.097	0.039	0.238	0.39	0.26	0.093	0.80
Mg	49	45	22	73	31	29	17	47	80	77	44	118
Mn	26	14	4.3	59	27	19	5.6	59	54	41	9.6	117
Ni	1.9	1.9	0.38	4.1	3.8	2.9	1.4	7.3	5.7	4.6	2.0	11
Pb	3.0	3.4	0.42	5.3	8.1	7.1	2.7	15	11	11	3.1	20
Rb	1.3	1.2	0.32	2.5	0.26	0.26	0.16	0.40	1.6	1.6	0.52	2.8
Sb	1.03	1.04	0.15	1.9	2.02	1.3	0.44	4.3	3.1	2.4	0.59	6.2
Se	0.41	0.5	0.09	0.7	0.68	0.64	0.39	0.98	1.1	1.2	0.51	1.7
Sn	1.0	0.73	0.067	2.1	5.8	6.0	1.4	12	6.8	6.7	1.5	14
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.042	0.039	0.013	0.073	0.010	0.0097	0.0038	0.017	0.052	0.049	0.021	0.088
V	3.4	4.1	0.25	7.7	1.7	1.3	0.47	3.6	5.1	5.5	0.71	11
Zn	105	63	20	200	32	22	12	62	136	79	34	245

Tabella XXXII. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la terza campagna (inverno 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Timavo**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.65	0.63	0.30	1.1	0.48	0.51	0.12	0.88	1.1	1.0	0.40	1.8
Ba	4.8	4.7	2.3	6.8	8.3	7.6	2.3	15	12	13	4.1	20
Be	0.0062	0.0055	0.00098	0.0106	0.0045	0.0035	0.0003	0.0098	0.010	0.0081	0.0011	0.020
Cd	0.38	0.33	0.11	0.60	0.056	0.047	0.031	0.072	0.41	0.32	0.11	0.62
Co	0.090	0.084	0.043	0.15	0.18	0.18	0.070	0.277	0.25	0.24	0.10	0.42
Cu	6.0	6.0	2.6	11	11	10.5	4.2	17	16	15	5.4	28
Fe	91	66	28	167	954	1063	356	1683	976	1150	309	1777
Li	0.31	0.29	0.11	0.45	0.14	0.104	0.056	0.228	0.41	0.37	0.15	0.66
Mg	68	57	32	104	29	27	15	47	91	72	33	149
Mn	27	28	7.5	43	46	43	11	91	68	55	12	132
Ni	2.0	1.6	0.39	4.3	4.8	4.5	1.5	8.4	6.3	5.5	1.7	12
Pb	2.3	2.1	0.88	4.0	8.8	8.3	4.0	14	10	10	4.8	17
Rb	3.1	2.9	1.8	4.3	0.23	0.22	0.15	0.33	3.1	3.0	1.8	4.5
Sb	0.79	0.66	0.37	1.3	1.03	0.9	0.41	1.7	1.7	1.6	0.69	3.0
Se	0.33	0.29	0.14	0.54	0.47	0.40	0.22	0.65	0.7	0.7	0.44	1.2
Sn	0.83	0.59	0.271	1.7	5.3	5.0	1.5	9.3	5.7	5.6	1.3	10
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.031	0.032	0.016	0.046	0.007	0.0054	0.0030	0.012	0.035	0.038	0.017	0.059
V	2.3	2.5	0.39	4.5	1.1	0.9	0.51	2.1	3.2	3.5	0.61	6
Zn	107	93	52	152	27	24	11	51	125	110	49	198

Tabella XXXIII. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la terza campagna (inverno 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Papariano**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.81	0.69	0.33	1.4	0.38	0.34	0.17	0.50	1.2	1.0	0.50	1.8
Ba	2.7	2.3	1.4	4.2	4.6	5.0	2.7	6.4	7.3	7.8	4.3	10
Be	0.0010	0.00078	0.00028	0.0020	0.0021	0.0022	0.00027	0.0034	0.003	0.0034	0.0007	0.005
Cd	0.36	0.38	0.16	0.54	0.090	0.080	0.067	0.117	0.45	0.48	0.22	0.64
Co	0.080	0.058	0.023	0.14	0.14	0.10	0.066	0.219	0.22	0.15	0.09	0.35
Cu	6.2	6.6	2.7	9	17	15.0	9.6	27	23	22	12.6	35
Fe	64	70	16	102	512	475	285	748	576	504	329	850
Li	0.14	0.14	0.08	0.20	0.07	0.066	0.037	0.099	0.21	0.21	0.13	0.28
Mg	45	52	19	68	22	22	11	34	67	74	33	92
Mn	6.9	5.4	3.9	11	7.1	7.3	4.1	11	14	12	8.2	20
Ni	1.2	1.2	0.34	1.9	6.3	2.8	1.4	7.4	7.6	3.4	1.8	11
Pb	2.9	3.3	1.00	4.7	9.3	9.3	5.5	14	12	13	6.3	18
Rb	2.9	2.7	1.5	4.2	0.27	0.27	0.20	0.34	3.1	2.9	1.8	4.5
Sb	1.04	0.95	0.38	1.5	1.45	1.0	0.73	2.5	2.5	2.1	1.17	4.8
Se	0.45	0.44	0.16	0.79	0.47	0.42	0.17	0.77	0.9	0.9	0.44	1.4
Sn	0.65	0.54	0.119	1.5	6.3	6.2	3.0	9.9	6.9	6.8	3.1	11
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.043	0.044	0.021	0.064	0.009	0.0069	0.0054	0.014	0.052	0.050	0.030	0.077
V	2.0	2.2	0.29	4.0	1.3	1.1	0.48	2.0	3.3	3.3	0.83	5.8
Zn	45	44	26	67	16	16	10	25	61	61	36	88

Tabella XXXIV. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la terza campagna (inverno 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Doberdò**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.73	0.69	0.24	1.5	0.23	0.19	0.11	0.45	1.0	0.92	0.35	2.0
Ba	2.0	1.2	0.41	3.9	3.4	2.9	1.5	6.5	5.3	3.7	2.0	10
Be	0.0027	0.00193	0.00034	0.0061	0.0019	0.0013	0.00059	0.0037	0.005	0.0031	0.0011	0.010
Cd	0.32	0.31	0.10	0.56	0.057	0.051	0.034	0.091	0.37	0.42	0.15	0.63
Co	0.067	0.057	0.017	0.15	0.09	0.07	0.032	0.177	0.16	0.12	0.05	0.33
Cu	4.4	3.5	0.84	10	5.5	4.2	2.0	11	10	7.0	2.7	20
Fe	83	77	11	181	352	226	111	663	435	299	119	855
Li	0.17	0.15	0.04	0.34	0.069	0.059	0.029	0.127	0.23	0.20	0.08	0.46
Mg	39	44	12	57	19	17	9.0	28	58	63	25	85
Mn	13	12	2.0	32	8.2	6.9	2.4	18	22	18	5.2	50
Ni	1.4	1.3	0.16	2.9	2.2	2.0	0.9	4.4	3.6	3.1	1.0	7.3
Pb	3.5	3.5	0.95	6.9	6.7	5.6	2.8	12	10	8.6	3.8	19
Rb	1.2	1.3	0.59	2.0	0.20	0.19	0.09	0.33	1.4	1.5	0.68	2.2
Sb	1.28	0.96	0.27	2.2	1.01	0.59	0.28	1.3	2.3	1.6	0.67	3.5
Se	0.59	0.57	0.16	1.1	0.50	0.50	0.23	0.81	1.1	1.0	0.44	1.9
Sn	1.3	1.1	0.086	3.2	4.2	3.6	1.2	8.5	5.5	4.4	1.3	12
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.043	0.036	0.017	0.072	0.007	0.0062	0.0029	0.011	0.050	0.040	0.020	0.082
V	3.6	3.4	0.17	7.7	1.1	0.86	0.52	2.4	4.8	4.1	0.75	10.2
Zn	60	48	13	124	12	12	5.5	20	72	57	20	144

Tabella XXXV. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la terza campagna (inverno 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Fossalon**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale(ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.78	0.77	0.28	1.4	0.37	0.35	0.18	0.51	1.2	1.1	0.46	1.8
Ba	1.8	2.0	0.75	3.1	3.6	3.2	1.6	6.1	5.4	4.9	2.4	9.3
Be	0.0012	0.00091	0.00031	0.0026	0.0014	0.0012	0.000068	0.0029	0.0025	0.0021	0.0005	0.005
Cd	0.33	0.28	0.10	0.56	0.073	0.073	0.032	0.105	0.40	0.36	0.13	0.66
Co	0.059	0.047	0.020	0.10	0.10	0.092	0.039	0.175	0.16	0.15	0.059	0.28
Cu	4.0	3.2	1.4	7.0	7.1	6.4	3.2	10	11	9.0	4.6	17
Fe	60	46	15	101	385	335	151	623	445	364	178	748
Li	0.14	0.14	0.05	0.22	0.074	0.069	0.043	0.11	0.22	0.22	0.10	0.32
Mg	37	37	23	54	21	22	12.9	26	57	59	41	80
Mn	8.3	7.0	3.1	13	8.5	5.9	3.6	15	17	13	6.3	32
Ni	1.2	0.9	0.31	1.9	3.4	3.4	1.2	6.2	4.6	4.3	1.5	7.9
Pb	3.1	3.8	0.78	5.4	6.9	6.4	3.1	11	10	11.1	3.9	16
Rb	2.1	2.4	0.51	2.8	0.29	0.25	0.18	0.44	2.4	2.7	0.77	3.1
Sb	1.02	1.1	0.29	1.9	0.92	0.66	0.35	1.6	1.9	1.7	0.65	3.3
Se	0.48	0.49	0.13	0.8	0.42	0.32	0.07	0.88	0.90	0.79	0.30	1.7
Sn	0.76	0.62	0.112	1.9	5.3	5.6	1.3	10	6.1	6.2	1.4	12
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.041	0.041	0.021	0.066	0.0078	0.0072	0.0035	0.012	0.049	0.047	0.026	0.076
V	2.5	2.8	0.19	4.3	1.3	0.99	0.41	2.8	3.8	4.0	0.60	6.9
Zn	46	39	19	75	15	12	7.6	24	61	62	25	99

Tabella XXXVI. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la terza campagna (inverno 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Ronchi**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.69	0.70	0.19	1.2	0.42	0.40	0.13	0.71	1.1	1.1	0.34	1.9
Ba	3.5	3.1	0.87	6.4	5.8	6.0	2.2	10.4	9.3	9.4	3.1	17
Be	0.0020	0.00078	0.00032	0.0039	0.0018	0.0017	0.000455	0.0037	0.0038	0.0026	0.0009	0.008
Cd	0.36	0.39	0.10	0.64	0.065	0.063	0.035	0.101	0.43	0.44	0.16	0.70
Co	0.083	0.087	0.021	0.15	0.12	0.122	0.051	0.204	0.20	0.21	0.073	0.34
Cu	9.6	8.3	3.1	18	16	16	7.0	24	26	25	11	43
Fe	165	140	27	331	887	626	298	1459	1052	766	327	1727
Li	0.17	0.18	0.07	0.31	0.079	0.066	0.047	0.13	0.25	0.24	0.12	0.44
Mg	52	53	17	85	24	23	15.5	34	75	76	34	112
Mn	11	9.5	2.8	24	12	9.0	4.1	22	23	16	7.4	46
Ni	1.3	1.4	0.29	2.5	3.2	3.2	1.4	5.4	4.5	4.6	1.7	7.7
Pb	2.8	3.2	0.72	5.5	8.7	8.0	4.2	15	12	11.2	5.0	21
Rb	1.9	2.0	0.63	2.8	0.25	0.24	0.17	0.35	2.1	2.1	0.84	3.2
Sb	1.5	1.2	0.36	2.8	2.2	1.6	0.89	4.5	3.7	2.6	1.35	7.1
Se	0.38	0.44	0.11	0.7	0.52	0.41	0.21	0.92	0.90	0.77	0.43	1.7
Sn	0.74	0.50	0.094	1.7	6.9	6.2	1.7	14	7.6	7.4	1.8	15
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.039	0.041	0.017	0.059	0.0086	0.0083	0.0058	0.013	0.047	0.048	0.024	0.069
V	2.7	2.6	0.19	5.7	1.5	1.2	0.55	3.0	4.2	4.7	0.78	8.3
Zn	55	49	17	114	14	14	7.8	24	69	58	27	137

Tabella XXXVII. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la terza campagna (inverno 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Monfalcone**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.82	0.66	0.37	1.4	0.59	0.44	0.29	1.1	1.4	1.2	0.67	2.5
Ba	4.6	3.7	2.09	8.0	8.0	8.2	3.6	12	13	12	6.3	20
Be	0.0030	0.0013	0.00036	0.0087	0.0029	0.0025	0.00069	0.0053	0.0059	0.0037	0.0012	0.014
Cd	0.42	0.36	0.19	0.68	0.083	0.080	0.045	0.13	0.50	0.40	0.25	0.77
Co	0.091	0.069	0.037	0.19	0.16	0.12	0.075	0.32	0.25	0.19	0.14	0.50
Cu	8.2	6.5	3.9	16	16	18	7.9	23	24	26	13	38
Fe	98	81	25	225	926	880	404	1613	1024	995	487	1748
Li	0.26	0.21	0.13	0.48	0.120	0.11	0.054	0.20	0.38	0.31	0.20	0.67
Mg	69	71	33	107	36	35	20	52	105	116	54	157
Mn	20	13	8.1	47	24	19	7.5	45	44	35	16	92
Ni	1.4	1.1	0.35	3.2	4.0	3.3	2.2	7.4	5.4	4.6	2.6	10
Pb	3.2	3.7	1.1	5.6	9.4	8.2	5.2	16	13	12	6.4	22
Rb	2.2	2.4	0.69	3.5	0.34	0.32	0.21	0.56	2.6	2.8	1.1	3.8
Sb	1.0	1.1	0.42	1.8	1.7	1.8	0.94	2.5	2.6	2.3	1.5	4.2
Se	0.43	0.45	0.21	0.8	0.27	0.17	0.12	0.46	0.71	0.68	0.35	1.2
Sn	0.88	0.69	0.13	2.1	8.5	7.2	3.8	15	9.3	7.9	4.1	17
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.045	0.042	0.019	0.067	0.0104	0.0096	0.0067	0.015	0.055	0.049	0.031	0.077
V	2.8	1.8	0.33	6.2	1.7	1.4	0.54	3.1	4.5	3.3	0.97	9.2
Zn	85	59	39	187	29	25	10	46	114	84	50	231

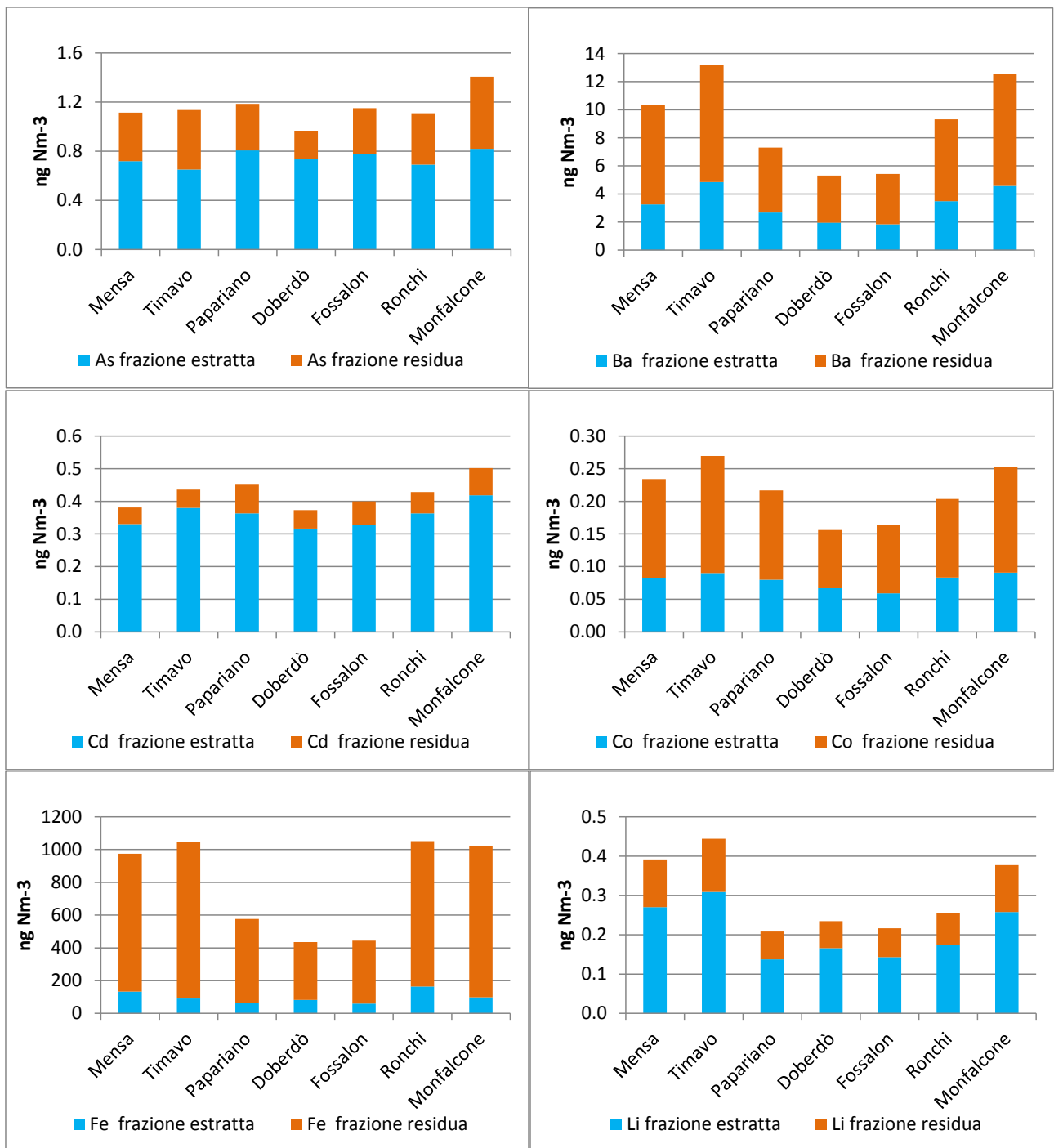


Figura 73: Concentrazioni medie di As, Ba, Cd, Co, Fe e Li nelle frazioni estratta e residua ai sette siti di misura

Le distribuzioni di solubilità degli elementi risultano praticamente sovrapponibili a quelle relative alla campagna invernale del 2015; ciò indica che ciascun elemento è stato immesso nell'atmosfera dalle medesime sorgenti emmissive, con un quadro emissivo complessivamente stabile e tipico del periodo invernale. Anche la variazione delle concentrazioni dei singoli elementi ai diversi siti non presenta differenze significative rispetto alla precedente campagna invernale. Il

generale aumento delle concentrazioni osservato durante questa campagna è quindi da attribuirsi ad un maggiore impatto delle sorgenti, dovuto a condizioni meteorologiche più sfavorevoli, e non alla variazione della loro natura.

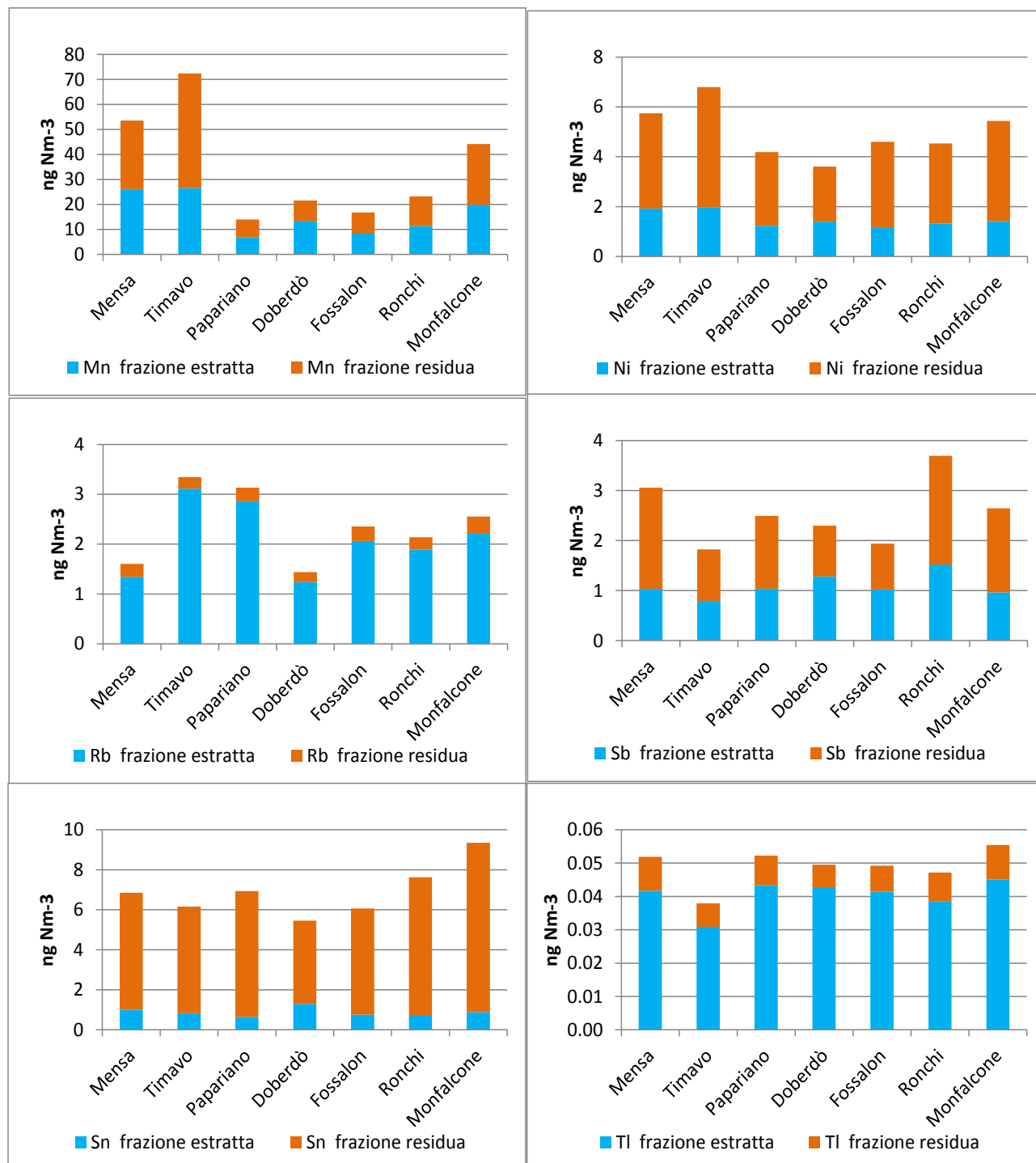


Figura 74: Concentrazioni medie di Mn, Ni Rb, Sb, Sn e Tl nelle frazioni estratta e residua ai sette siti di misura.

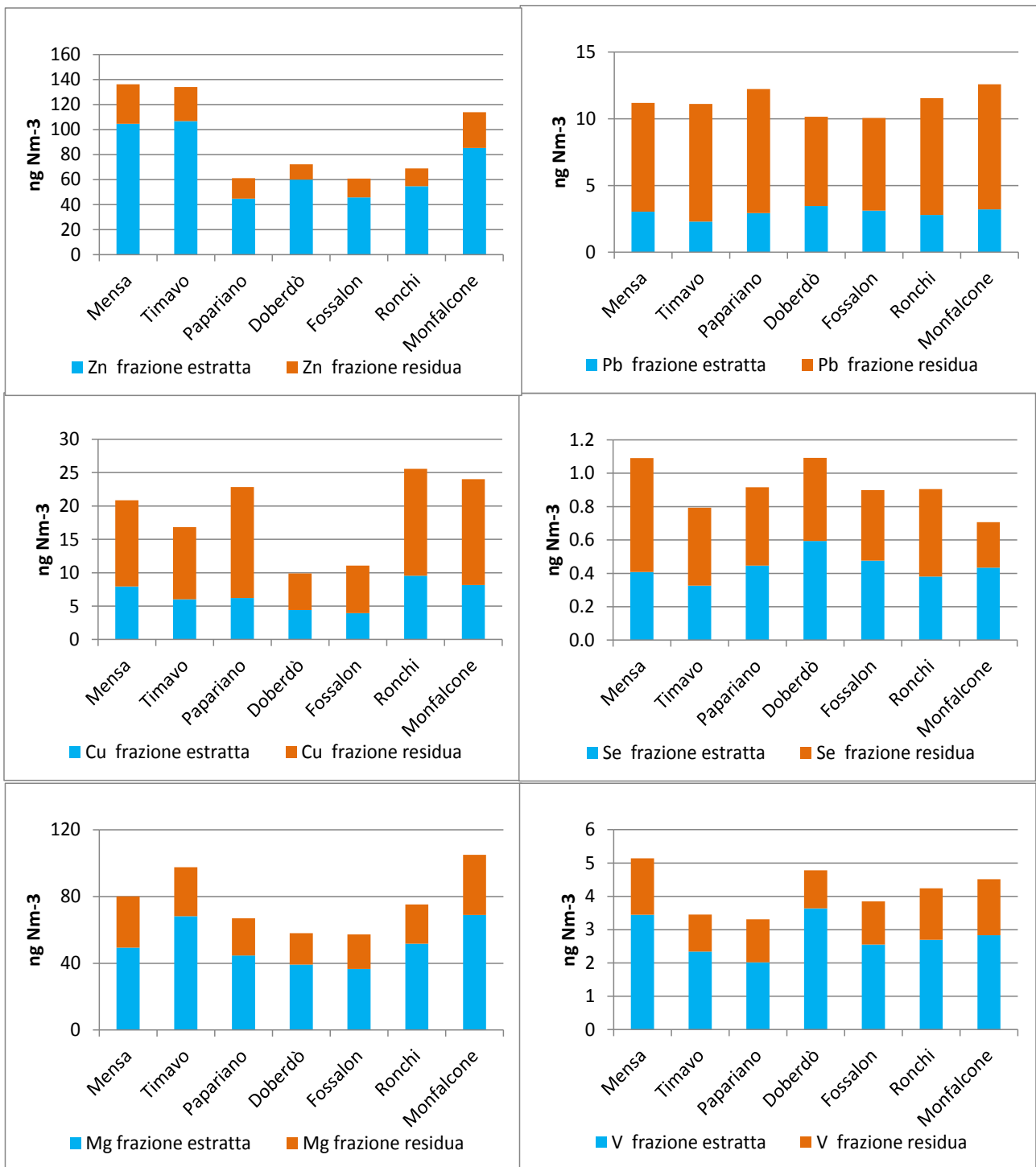


Figura 75: Concentrazioni medie di Zn, Pb, Cu, Se Mg e V nelle frazioni estratta e residua ai sette siti di misura

Nella Figura 76 è riportato, a titolo di esempio un confronto tra le concentrazioni medie di Sn e Zn misurate nelle due frazioni di solubilità durante le campagne invernali 2015 e 2016. Allo scopo di uniformare la scala, le concentrazioni relative alla campagna del 2015 sono state moltiplicate per 5 nel caso dello stagno e per 2 nel caso dello zinco.

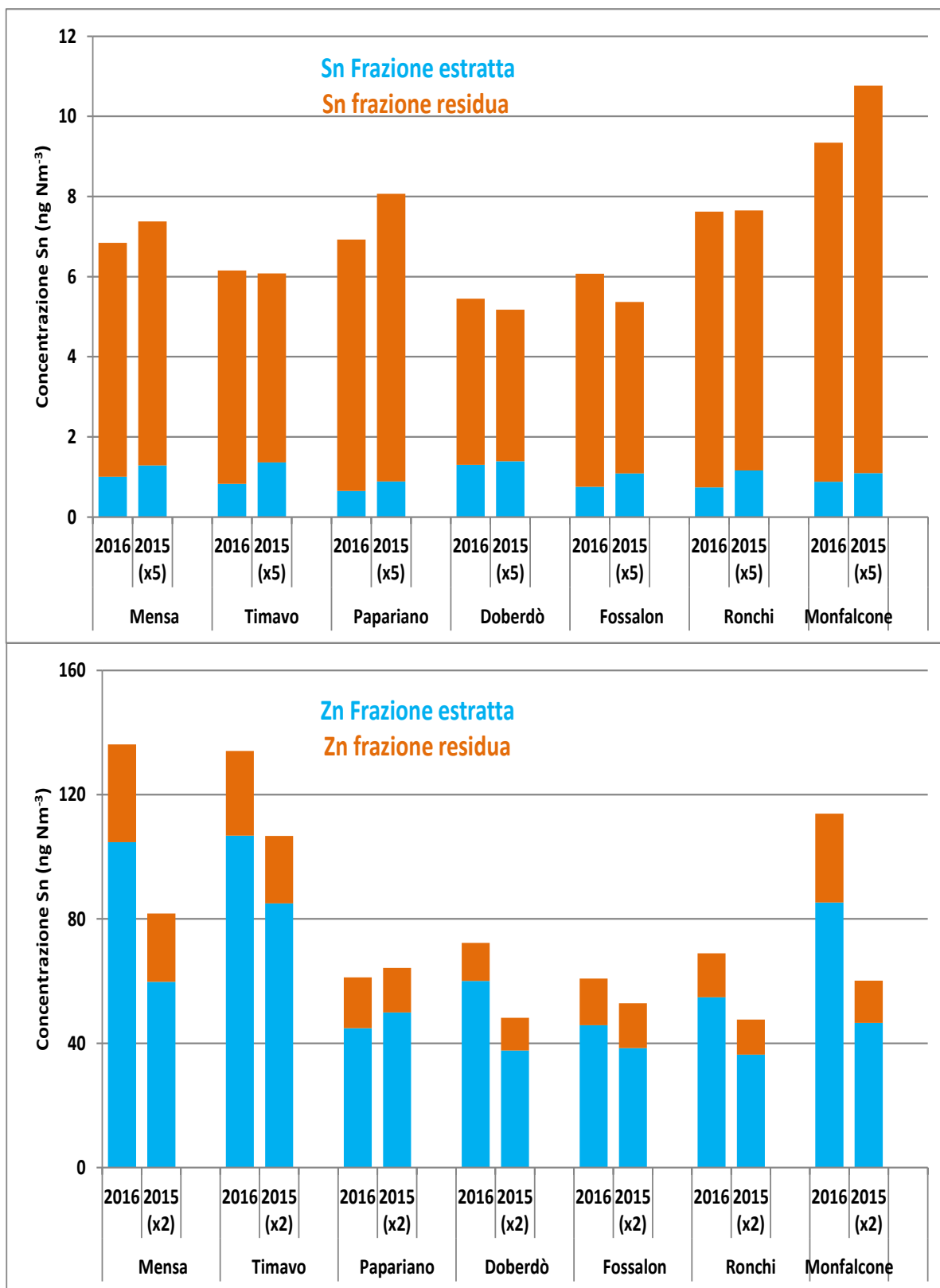


Figura 76: Confronto tra le concentrazioni di Sn e Zn misurate durante le campagne invernali del 2015 e del 2016 nelle frazioni solubile e residua ai sette siti di misura. Le concentrazioni di Sn relative alla campagna 2015 sono state moltiplicate per 5; quelle di Zn per 2.

Si può osservare come le distribuzioni di solubilità siano rimaste praticamente inalterate (percentuali di solubilità pari a circa 10 % per lo Sn e 80 % per lo Zn), il che suggerisce la presenza delle stesse sorgenti emissive nelle due campagne. Anche la variazione di concentrazione tra i siti resta, per lo Sn, molto simile nelle due campagne, indicando che anche la distribuzione spaziale delle polveri è rimasta quasi inalterata.

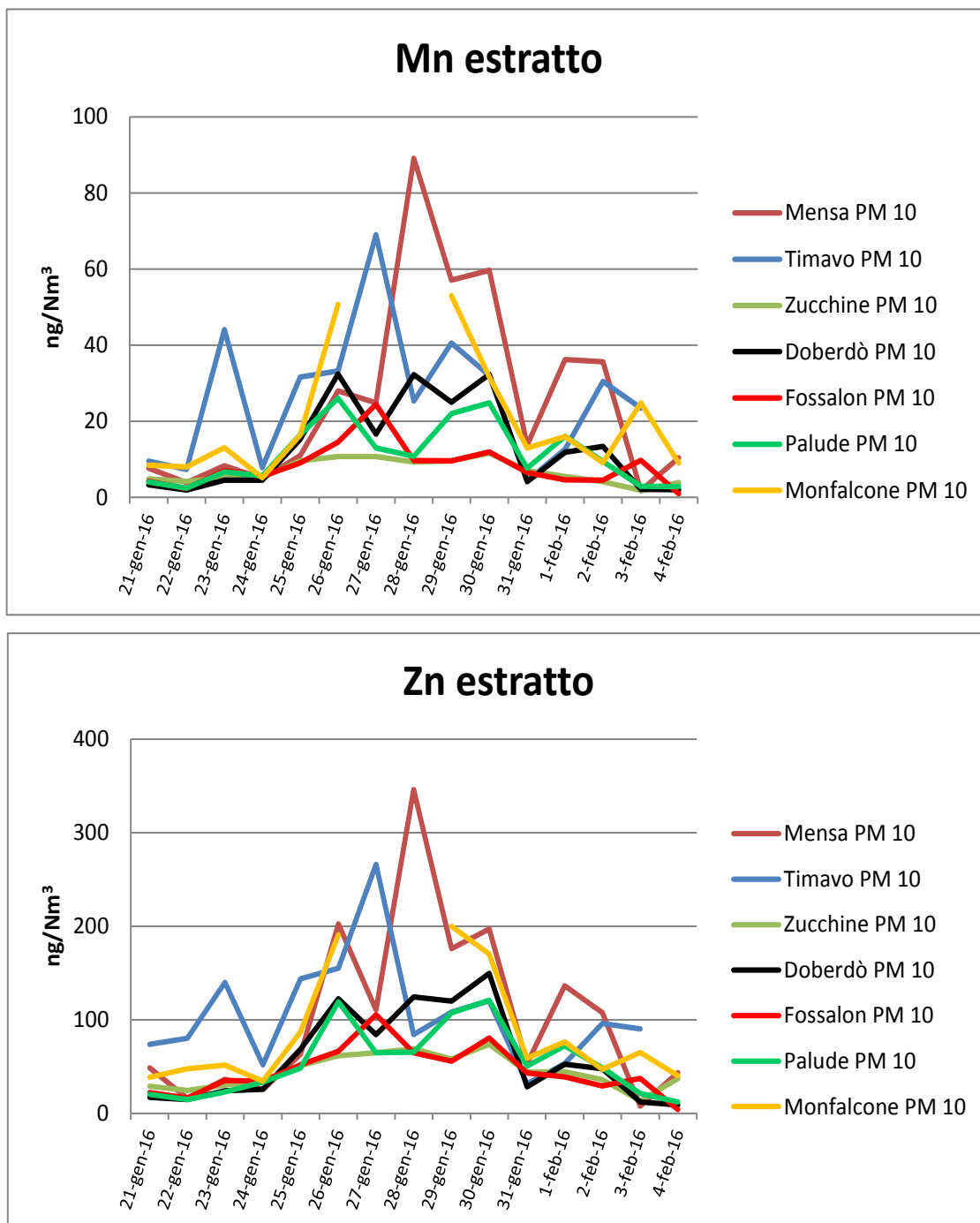


Figura 77: Variazione giornaliera della concentrazione di Mn e Zn nella frazione estratta ai sette siti di misura.

Lo Sn, nella sua frazione residua, risente del risollevarlo da traffico veicolare e del riscaldamento domestico a legna; durante entrambe le campagne, la stazione di misura più influenzata dall'insieme di queste sorgenti è Monfalcone, quella meno influenzata è Doberdò. Nell'inverno 2016, a causa dell'elevata stabilità atmosferica, queste stesse sorgenti hanno portato a concentrazioni notevolmente più elevate che nell'inverno 2015 (fattore circa 5).

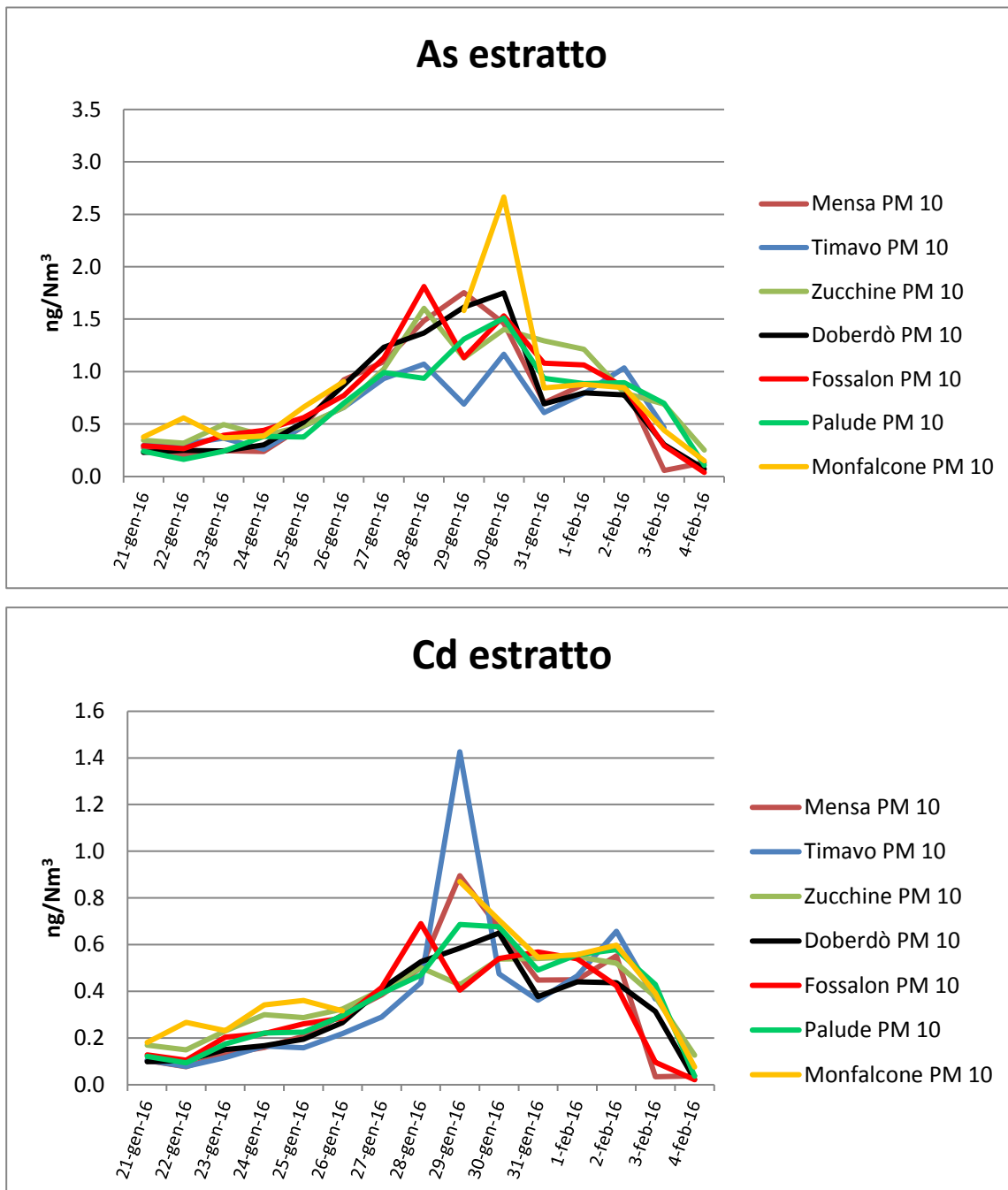


Figura 78: Variazione giornaliera della concentrazione di As e Cd nella frazione estratta ai sette siti di misura.

Nel caso dello Zn, oltre al generale raddoppio delle concentrazioni comune a tutti i siti, si può osservare un aumento relativo delle concentrazioni, evidente soprattutto nella frazione estratta, ai siti Mensa e Monfalcone. Questo stesso comportamento è stato osservato anche per il Mn (entrambe le frazioni di solubilità), per Li e Ba (frazione estratta) e per il Be (frazione residua). Per questi elementi era già stata evidenziata la presenza di una sorgente locale a Timavo, in grado di influenzare anche le stazioni Mensa e Monfalcone. Osservando gli andamenti giornalieri di Mn e Zn riportati in Figura 77, si può notare come i due elementi abbiano una variabilità nel tempo e tra i siti quasi sovrapponibile. Come già evidenziato, ciò suggerisce la presenza di una stessa sorgente predominante, più intensa ai siti Mensa, Timavo e Monfalcone. La notevole variabilità tra gli andamenti nel tempo ai vari siti, indica che le polveri prodotte non hanno buone capacità diffusive; si può quindi ipotizzare che appartengano alla frazione più grossolana del PM₁₀.

Le concentrazioni di As, Cd, Pb e Ni, sebbene anch'esse maggiori di quelle misurate nelle precedenti campagne, sono restate ben al di sotto dei valori indicati dal D.Lgs. 155/2010 (ripettivamente pari a 6 ng/m³, 5 ng/m³, 500 ng/m³ e 20 ng/m³; valori relativi alla media annuale nel PM₁₀) in tutti i siti di misura. Analogamente a quanto osservato nella precedente campagna invernale, gli andamenti giornalieri di As, Cd e Pb, nella frazione estratta sono molto simili nei vari siti, a conferma di una notevole omogeneità spaziale e della scarsa rilevanza di eventuali sorgenti locali (Figura 78); a tutti i siti si osserva un progressivo aumento di concentrazione col perdurare di condizioni di elevata stabilità atmosferica, che favoriscono l'accumulo di tutti gli inquinanti aerodispersi. Nella Figura 78 si può però osservare la presenza di sorgenti locali occasionali, e quindi da non considerare caratteristiche del sito e del periodo, il 30 gennaio a Monfalcone per As e il 29 gennaio a Timavo per il Cd. Come nelle precedenti campagne, Co, Sn, Sb e Tl nella frazione estratta sembrano non avere sorgenti locali di rilievo (concentrazioni di fondo).

Nelle Tabelle e Figure seguenti sono riportati, per i sette siti di misura, i valori medi settimanali della concentrazione degli IPA, come singoli congeneri e come totale, espressi in ng/m³ (Tabella XXXVIII e Figura 79), della concentrazione di PCDD e PCDF, come singoli congeneri e come totale, espressi in fg I-TEQ/m³ (Tabella XXXIX e Figura 80), della concentrazione dei dl-PCB, come singoli congeneri e come totale, espressi in fg I-TEQ/m³, dei PCB totali e dell'HCB, espressi in pg/m³ (Tabella XL e Figure 81-83).

Per gli IPA (Tabella XXXVIII e Figura 79), i dati mostrano per tutti i siti di misura concentrazioni più elevate (circa il doppio) di quelle misurate durante la campagna invernale precedente; anche questo incremento è riconducibile alle condizioni di più intensa stabilità

atmosferica, che ha causato il permanere delle masse d'aria sull'area in esame e il conseguente aumento delle concentrazioni di tutti gli inquinanti emessi. Poiché il periodo di stagnazione delle masse d'aria (dal 23 gennaio al 2 febbraio) risulta egualmente distribuito fra i due periodi di prelievo dei microinquinanti (21-27 gennaio e 28 gennaio - 3 febbraio) non si osservano differenze significative fra i due periodi. La concentrazione del benzo(a)pirene è risultata compresa fra 0.3 e 2.1 ng/m³; ai siti Monfalcone e Papariano i dati sono risultati al di sopra del valore obiettivo indicato dalla legislazione per la media annuale (1 ng/m³) durante entrambi i periodi di misura; ai siti Ronchi e Mensa a2a, è risultata superiore solo una delle due misure. La somma degli altri sei congeneri di cui è richiesta dal D.Lgs, 155/2010 la misura in aria ambiente (benzo(a)antracene, benzofluoranteni (b, j, k), indeno (1,2,3,c,d) pirene, dibenzo(a,h)antracene) è risultata compresa fra 3.9 e 12.7 ng/m³, con piccole differenze fra i siti; tuttavia, sia per il benzo(a)pirene che per la maggior parte degli altri congeneri, alla stazione di Papariano sono stati misurati valori più elevati che agli altri siti. Come per la prima campagna, nel profilo dei congeneri risultano prevalenti fenantrene, fluorantene e pirene, che, nel loro insieme, costituiscono dal 46 al 71% del totale. Il benzo(a)pirene costituisce tra 1% e 5% del totale dei congeneri.

Anche per i PCDD e PCDF (Tabella XXXIX e Figura 80), le concentrazioni sono risultate sensibilmente più elevate rispetto alla campagna invernale del 2015; i valori misurati (6.5 - 95 fg I-TEQ/m³) risultano comunque inferiori al valore considerato dal WHO come tipico delle aree urbane (100 fg I-TEQ/m³). Ad eccezione dei valori determinati al sito Mensa a2a durante la seconda settimana, le variazioni di concentrazione ai diversi siti risultano modeste. L'incremento delle concentrazioni rispetto alla II campagna, pari a circa quattro volte, è da ricondursi prevalentemente alle condizioni di scarso rimescolamento atmosferico.

Per quanto riguarda i dl-PCB, i dati in Tabella XL ed in Figura 81, espressi in fg I-TEQ/m³ e quindi utili per una valutazione della tossicità, mostrano valori compresi fra 0.8 e 15, molto al di sotto di quelli tipici delle aree urbane ed industriali; con l'eccezione del sito Mensa a2a, dove sono stati registrati valori più elevati, i dati non si discostano significativamente da quelli registrati durante la II campagna, con differenze fra i siti del tutto trascurabili. La distribuzione dei congeneri è analoga a quella osservata durante le campagne precedenti (prevalenza dei PCB 126 e 169).

La concentrazione dei PCB totali ha fatto registrare valori compresi fra 50 e 900 picogrammi per metro cubo, anche in questo caso con valori sensibilmente più alto al sito Mensa a2a, da confrontare con valori tipici degli ambienti industriali ed urbani, che generalmente superano i 3000 pg/m³. Per l'HCB i valori registrati sono omogenei ai diversi siti e tutti inferiori ai 10 pg/m³, due ordini di grandezza al di sotto di quelle considerate tipiche degli ambienti urbani.

Tabella XXXVIII: Concentrazione media settimanale degli IPA in aria ambiente durante la III campagna (ng/m³)

specie	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		Mensa A2A		Timavo	
	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2
fenantrene	9.8	8.5	8.35	8.1	15.2	5.3	6.0	4.2	19.0	6.1	7.9	7.1	6.7	1.8
antracene	0.91	1.9	0.65	1.0	1.7	0.95	0.46	0.53	1.6	1.3	0.32	0.67	0.43	0.18
fluorantene	6.1	7.8	6.11	5.6	4.5	6.5	3.1	4.6	6.7	7.8	3.8	6.4	3.8	4.0
pirene	4.8	6.4	4.42	4.1	3.8	3.9	2.7	3.5	7.1	6.51	3.3	5.3	2.6	3.1
benzo(a)antracene	0.75	2.1	0.49	0.79	0.57	1.1	0.64	1.2	1.0	2.1	0.38	1.1	0.47	0.93
crisene	1.31	1.0	1.09	0.61	1.3	0.88	0.93	0.67	1.8	0.99	0.82	0.67	1.2	0.60
benzo(b+j)fluorantene	2.6	5.3	1.94	2.3	1.7	3.5	2.0	3.8	3.7	5.2	2.0	4.2	2.1	2.9
benzo(k)fluorantene	0.68	2.2	0.51	0.90	0.49	1.2	0.52	1.5	1.1	2.3	0.43	1.4	0.51	1.3
benzo(e)pirene	0.96	1.8	0.72	1.1	1.1	1.6	0.80	1.4	1.9	1.7	1.33	2.8	0.70	1.0
benzo(a)pirene	1.0	1.4	0.64	0.29	0.67	0.50	0.83	1.3	1.7	2.1	0.62	1.0	0.67	0.83
perilene	0.065	0.46	0.035	0.12	0.011	0.14	0.06	0.36	0.019	0.50	0.03	0.20	0.04	0.19
indeno(1,2,3,c,d)pirene	0.96	2.3	0.69	1.1	0.81	1.3	0.78	1.6	1.9	2.1	1.0	2.6	0.69	1.3
dibenzo(a,h)antracene	0.38	0.76	0.28	0.39	0.39	0.56	0.29	0.55	0.95	0.69	0.36	0.77	0.28	0.46
benzo(g,h,i)perilene	1.2	2.7	0.78	1.1	2.0	1.1	0.99	1.9	3.1	2.4	0.90	2.2	0.76	1.4
Totale IPA	31.5	44.7	26.7	27.5	34.3	28.4	19.9	27.0	51.5	41.7	23.1	36.4	20.9	19.8

Tabella XXIX: Concentrazione media settimanale di PCDD e PCDF in aria ambiente durante la III campagna (fg I-TEF/m³; totale in fg I-TEQ/m³).

I dati inferiori al limite di rivelabilità sono indicati con il segno < e la concentrazione limite.

I dati compresi fra il limite di rivelabilità e il limite di quantificabilità sono indicati con un asterisco.

specie	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		Mensa A2A		Timavo		
	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	
2,3,7,8-TetraCDD	<0.30	<0.30	<0.30	0.39	<0.30	0.71	<0.30	2.0	0.88*	<0.30	<0.30	<0.30	<0.30	0.54*	<0.30
1,2,3,7,8-PentaCDD	0.80*	1.8	<0.53	<0.53	1.7	<0.53	11.5	3.9	2.6	<0.53	0.92*	2.1	1.5*	0.57*	
1,2,3,4,7,8-EsaCDD	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	0.39	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	<0.11	0.12*	<0.11	
1,2,3,6,7,8-EsaCDD	0.51	1.5	0.27*	0.29*	<0.11	<0.11	<0.11	1.3	0.50	<0.11	0.40	0.76	0.48	0.28*	
1,2,3,7,8,9Esa-CDD	0.46	<0.13	<0.13	0.20*	0.34*	<0.13	0.29*	0.72	<0.13	<0.13	0.15*	0.33*	0.25*	0.79	
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.81	1.4	0.58	0.63	0.75	0.58	1.2	1.2	0.79	1.2	0.62	1.5	0.87	0.89	
OctaCDD	0.21	0.29	0.13	0.10	0.14	0.13	0.23	0.25	0.25	0.34	0.16	0.35	0.20	0.22	
2,3,7,8-Tetra CDF	7.2	9.4	1.9	4.2	6.0	8.3	17	16	10	16	13	33	7.7	13	
1,2,3,7,8-PentaCDF	0.33	1.1	0.10*	0.45	0.40	0.57	0.56	1.94	0.99	0.70	1.1	3.0	0.88	0.80	
2,3,4,7,8-Penta CDF	11	24	1.0*	13	5.1	7.3	22	28	14	5.9	11	40	13	16	
1,2,3,4,7,8-EsaCDF	1.5	2.7	0.10*	1.5	1.3	0.53	2.1	2.5	1.4	0.068*	0.77	4.2	2.5	2.1	
1,2,3,6,7,8-EsaCDF	1.3	1.1	0.68	0.80	0.86	0.74	0.73	2.4	1.6	0.16*	0.61	4.4	1.8	1.4	
2,3,4,6,7,8-EsaCDF	1.1	2.5	0.76	1.0	0.89	0.79	2.7	2.6	1.3	0.42	0.86	3.8	1.9	0.92	
1,2,3,7,8,9-EsaCDF	<0.090	<0.090	<0.090	<0.090	<0.090	<0.090	<0.090	<0.090	<0.090	<0.090	0.090*	0.30*	<0.090	<0.090	
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.56	0.61	0.37	0.35	0.44	0.32	0.82	0.66	0.46	0.57	0.40	0.75	0.72	0.56	
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.060	0.065	0.022*	0.057	0.051	0.037	0.092	0.090	0.033	0.01	0.035	0.055	0.064	0.054	
OctaCDF	0.033	0.039	0.018	0.019	0.033	0.019	0.029	0.018	0.026	0.021	0.033	0.034	0.043	0.025	
TOTALE PCDD/PCDF	25.7	47.3	6.5	22.9	18.3	20.5	63.9	63.7	35.0	26.4	30.2	94.8	32.2	37.7	

Tabella XL: Concentrazione media settimanale di dl-PCB, PCB, HCB in aria ambiente durante la III campagna.

specie	B/Z	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		Mensa A2A		Timavo	
		21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2	21-27/01	28/1-3/2
3,4,4',5-TetraCB	81	0.003	0.098	0.001	0.161	0.003	0.154	0.004	0.200	0.004	0.223	0.007	0.735	0.005	0.256
3,3',4,4'-TetraCB	77	0.027	0.04	0.011	0.031	0.016	0.035	0.036	0.050	0.037	0.038	0.091	0.154	0.039	0.055
2',3,4,4',5-PentaCB	123	0.0063	0.001	0.0047	0.0004	0.0032	0.0005	0.0130	0.0006	0.0181	0.0004	0.0411	0.0032	0.0193	0.0006
2,3',4,4',5-PentaCB	118	0.088	0.20	0.063	0.119	0.041	0.116	0.171	0.253	0.223	0.216	0.545	0.874	0.268	0.274
2,3,4,4',5-PentaCB	114	0.0022	0.008	0.0015	0.0025	0.0008	0.0029	0.0053	0.0063	0.0052	0.0048	0.0123	0.0226	0.0067	0.0076
2,3,3',4,4'-PentaCB	105	0.031	0.09	0.032	0.046	0.014	0.042	0.071	0.100	0.076	0.078	0.167	0.305	0.122	0.127
3,3',4,4',5-PentaCB	126	1.6	1.2	0.6	1.5	1.5	1.1	3.3	1.8	2.4	3.2	4.9	10.2	3.1	2.5
2,3',4,4',5,5'-HexaCB	167	0.0047	0.007	0.0034	0.0076	0.0025	0.0066	0.0084	0.0126	0.0060	0.0101	0.0160	0.0364	0.0121	0.0161
2,3,3',4,4',5-HexaCB	156	0.0103	0.006	0.0085	0.0175	0.0054	0.0173	0.0207	0.0326	0.0131	0.0250	0.0344	0.0855	0.0276	0.0398
2,3,3',4,4',5'-HexaCB	157	0.0015	0.0088	0.0022	0.0033	0.0008	0.0030	0.0042	0.0056	0.0028	0.0042	0.0067	0.0158	0.0056	0.0076
3,3',4,4',5,5'-HexaCB	169	0.18	0.87	0.08	0.72	0.02	0.50	0.60	1.10	0.15	1.16	0.87	2.46	0.52	1.07
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	189	0.00091	0.00101	0.00038	0.00114	0.00061	0.00116	0.00140	0.00154	0.00061	0.00149	0.00147	0.00337	0.00163	0.00222
TOTALE dl-PCB (fg I-TEQ/m3)		1.9	2.6	0.76	2.6	1.6	2.0	4.3	3.5	3.0	5.0	6.7	15	4.1	4.4
TOTALE PCB (pg/m3)		130	394	45	150	51	217	137	245	171	228	516	891	186	260
HCB (pg/m3)		3.8	7.1	1.7	2.9	1.7	2.5	2.4	3.4	3.7	3.9	3.2	4.7	3.3	2.0

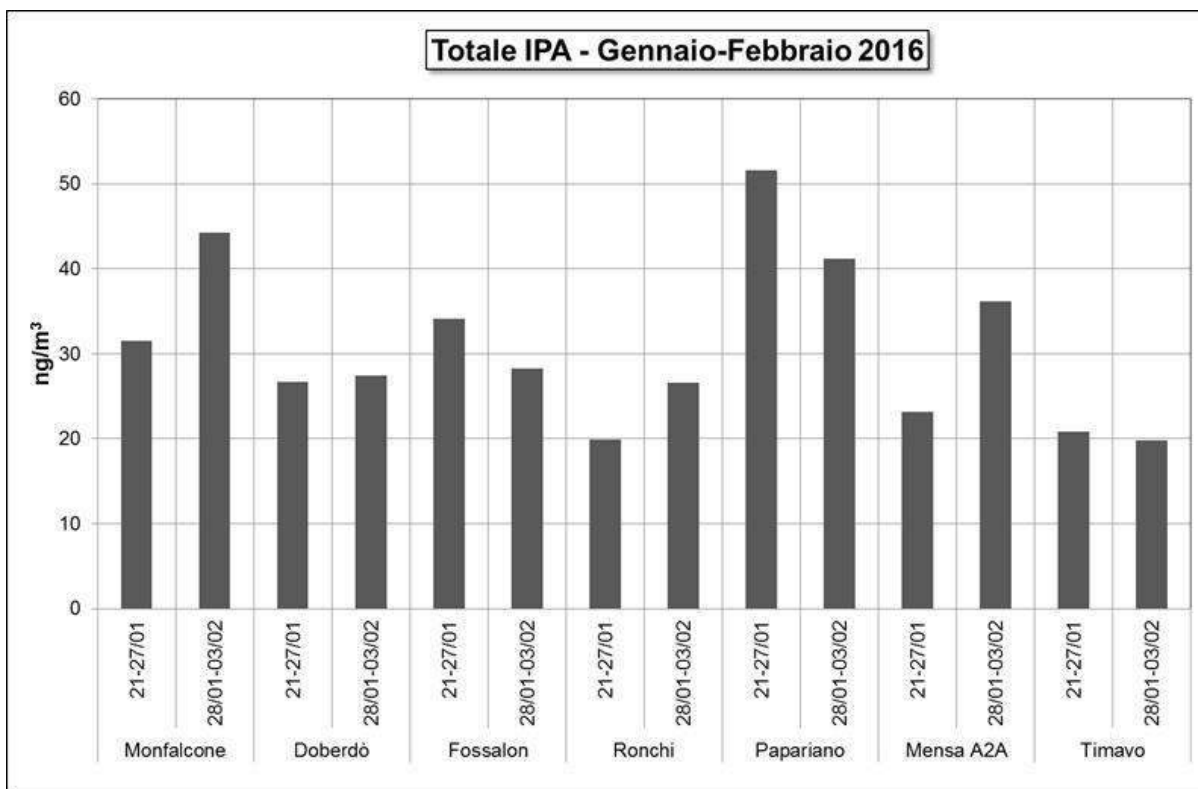


Figura 79: Concentrazione media settimanale degli IPA (somma dei congeneri).

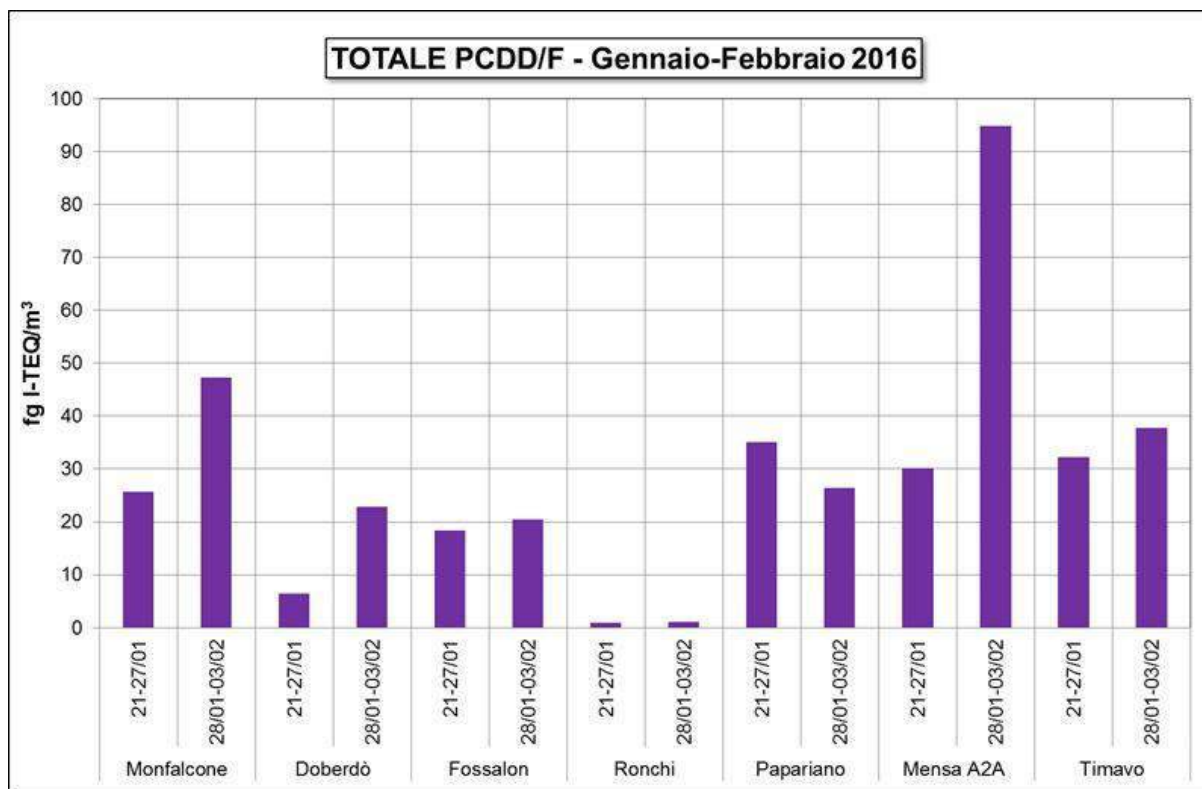


Figura 80: Concentrazione media settimanale di PCDD e PCDF (somma dei congeneri).

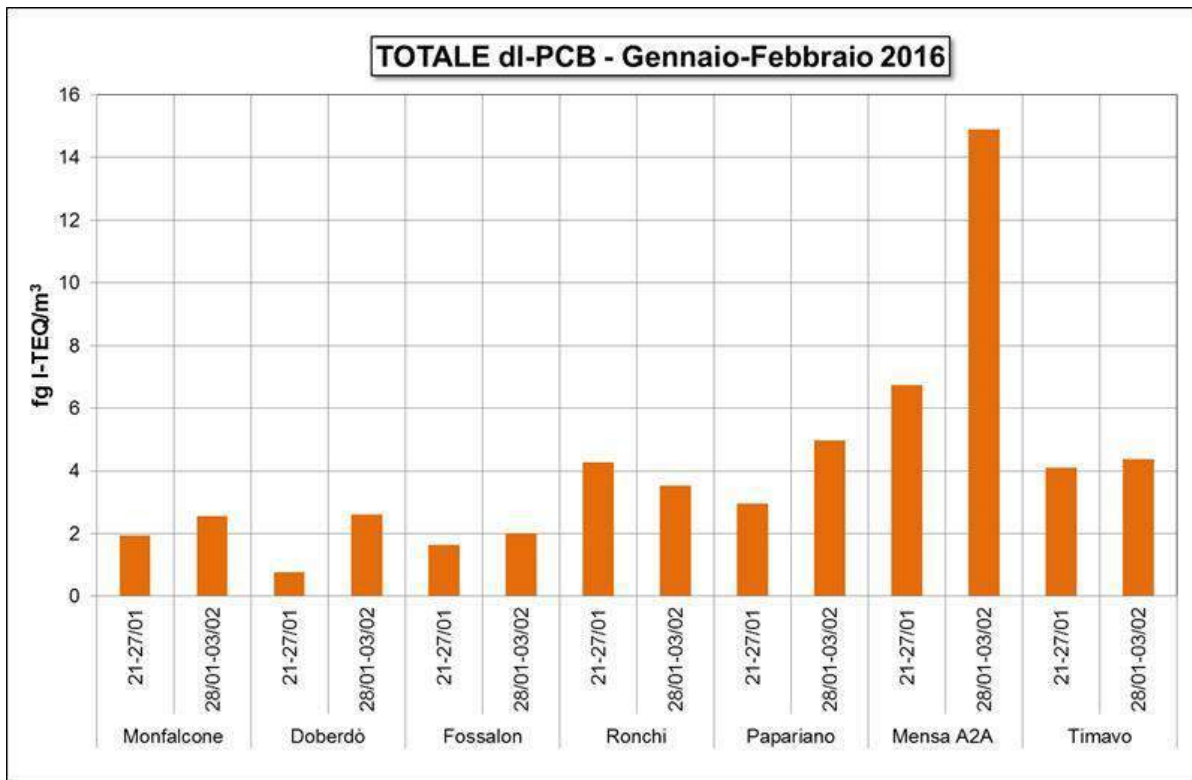


Figura 81: Concentrazione media settimanale dei PCB diossina-simili (somma dei congeneri).

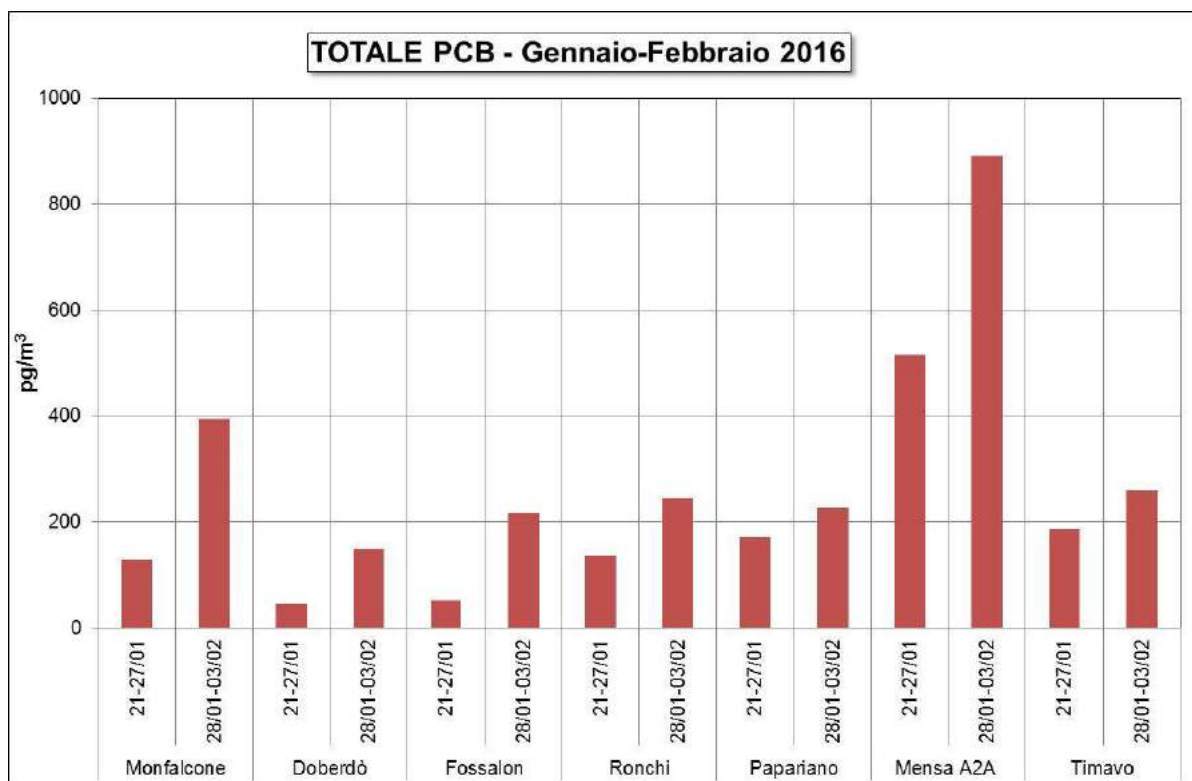


Figura 82: Concentrazione media settimanale dei PCB (somma dei congeneri).

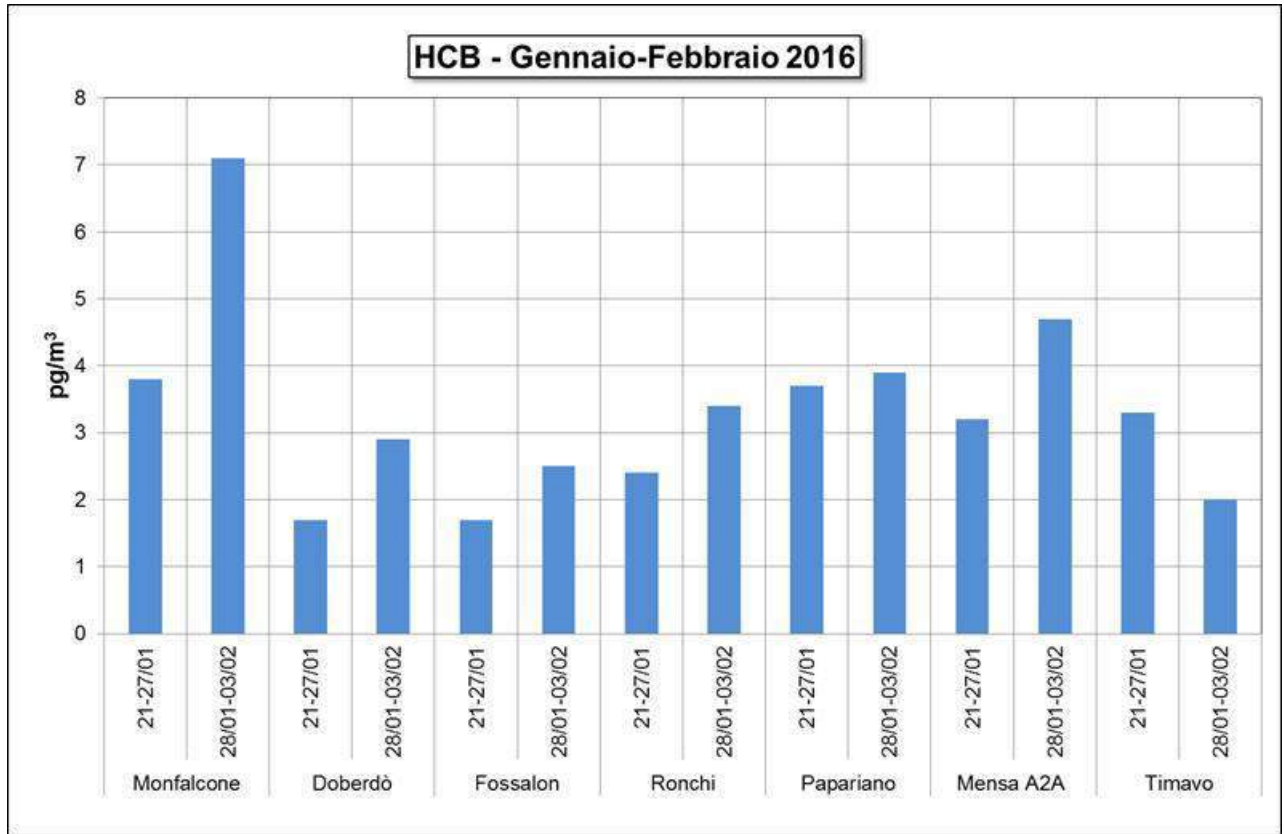


Figura 83: Concentrazione media settimanale dell'esaclorobenzene.

CAMPAGNA DI MISURA SETTEMBRE 2016

Aria ambiente – macro-componenti e macro-sorgenti

La quarta campagna di misura in aria ambiente ha avuto luogo nel periodo 8 - 21 settembre; nei giorni dal 12 al 15 sono stati eseguiti anche i campionamenti alle emissioni.

Dal punto di vista meteorologico il periodo può essere suddiviso in due fasi. Durante la prima fase, dall'inizio della campagna fino al giorno 15, sono state registrate condizioni meteorologiche tipiche del periodo estivo, con temperature massime giornaliere molto elevate, comprese fra 29.1 e 35.5 °C, temperature minime giornaliere comprese fra 18.6 e 21.9 °C ed umidità relativa generalmente compresa fra 50 ed oltre 90%. La seconda fase, dalla sera del 15 settembre fino a fine periodo, è iniziata con precipitazioni di discreta intensità nei giorni 15 e 16; i fenomeni si sono intensificati il giorno 17, durante il quale sono stati registrati circa 50 mm di pioggia nelle 24 ore, e sono continuati, con intensità più modesta, anche il giorno 18. Durante questa seconda fase, caratterizzata da temperature più fresche ed umidità relativa più elevata, è da attendersi una netta diminuzione della concentrazione degli inquinanti atmosferici rispetto a quelle misurate durante il primo periodo. La velocità del vento è stata moderata durante tutta la campagna, più elevata durante le ore diurne, con direzione da Est, e ridotta durante le ore notturne, con direzione prevalente da Ovest-NordOvest. Velocità medie giornaliere più elevate sono state registrate nei giorni 8, 9 e 21 settembre; durante questi giorni, caratterizzati da più intenso rimescolamento delle masse d'aria, per la concentrazioni del particolato atmosferico sono da attendersi valori bassi.

L'andamento della temperatura, umidità relativa, velocità (componente orizzontale) e direzione di provenienza del vento è mostrato nelle Figure 84-87. In Figura 87, la direzione del vento non è riportata in tutti i casi in cui la velocità è stata inferiore a 0.1 m/s.

Le concentrazioni giornaliere del PM₁₀ registrate ai sette punti di osservazione durante la IV campagna di misura sono riportate in Tabella XLI ed in Figura 88. Le concentrazioni medie del periodo sono state comprese fra 20.4 e 26.2 µg/m³ valori di poco superiori a quelli registrati durante la campagna estiva del 2014.

E' da segnalare che il giorno 13 settembre si è sviluppato un incendio di notevoli proporzioni nella zona collinare posta a Nord-Est dell'impianto. L'incendio è stato responsabile di un sensibile incremento della concentrazione delle polveri atmosferiche, soprattutto nelle stazioni più vicine alla zona interessata dalle fiamme (Doberdò, Mensa a2a, Timavo); questi valori sono riportati in rosso in Tabella XLI. L'influenza dell'incendio si è prolungata, seppure con minore intensità, anche nei giorni immediatamente successivi all'evento, come risulterà più evidente dall'analisi dell'andamento dei valori del levoglucosano, tracciante specifico della combustione di legna.

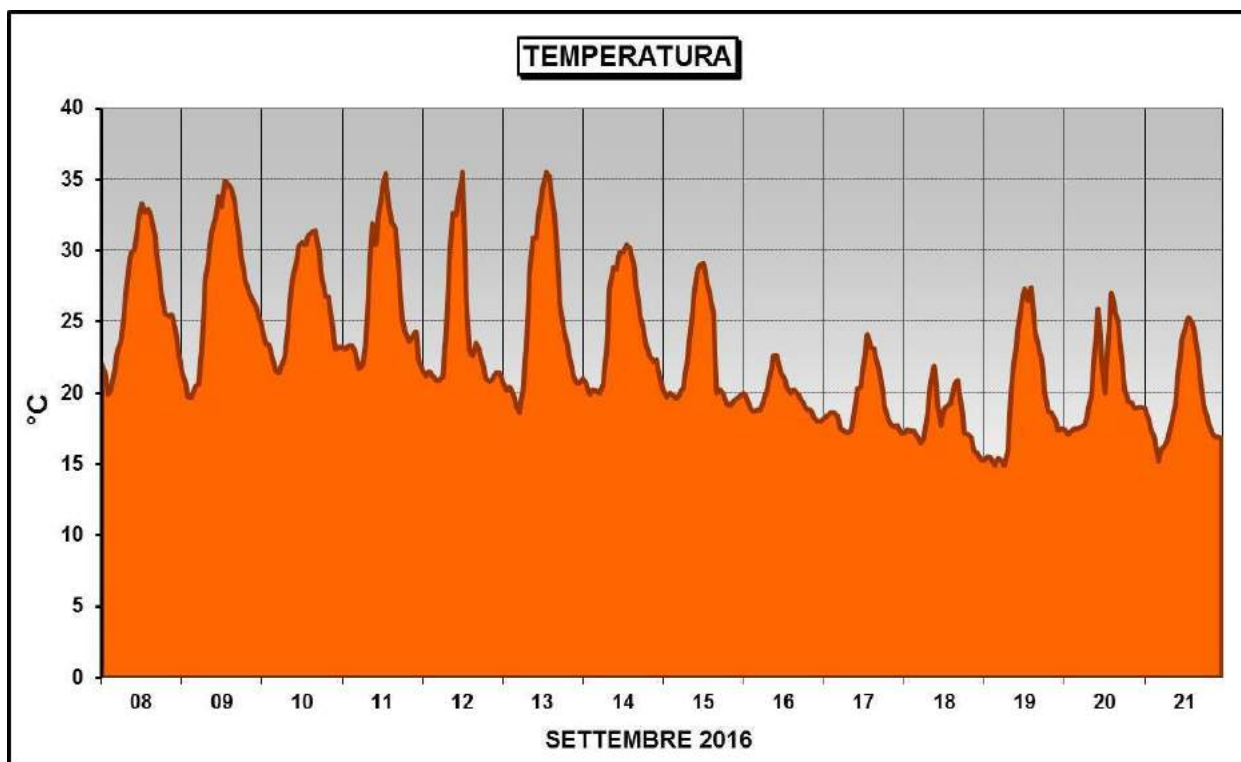


Figura 84: Andamento della temperatura durante la IV campagna di misura.



Figura 85: Andamento dell'umidità relativa durante la IV campagna di misura.

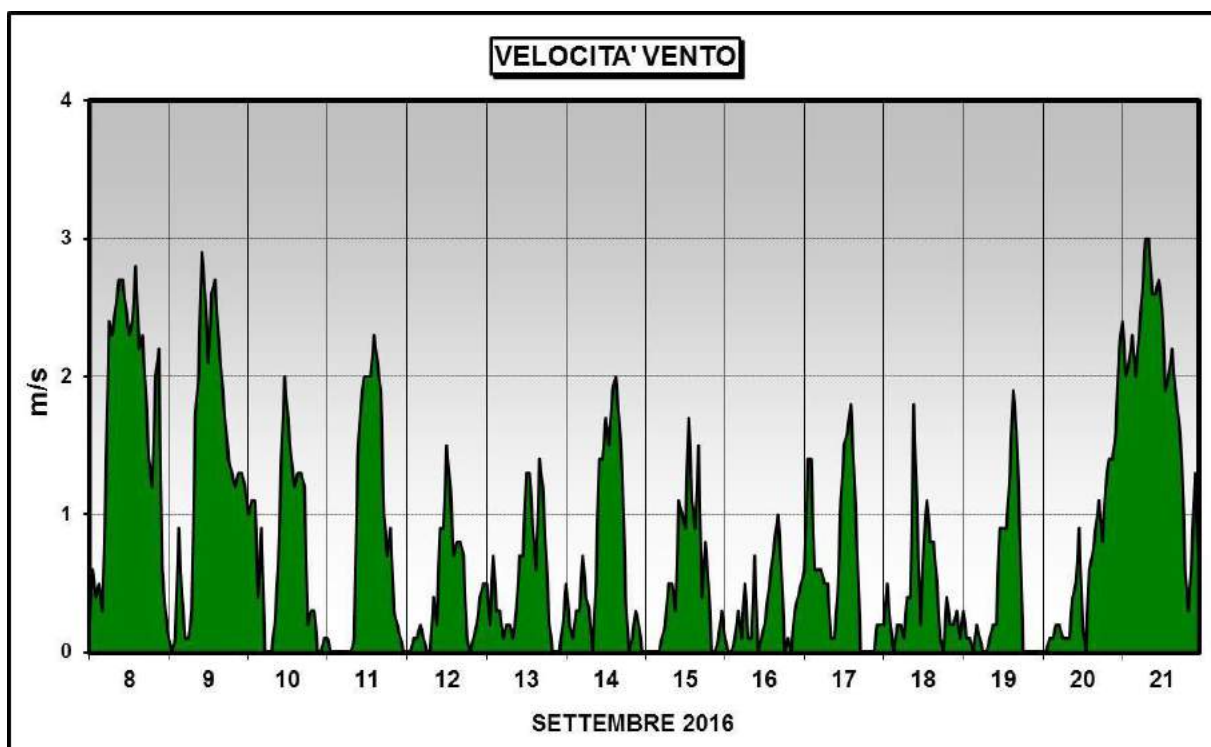


Figura 86: Andamento della velocità del vento durante la IV campagna di misura.

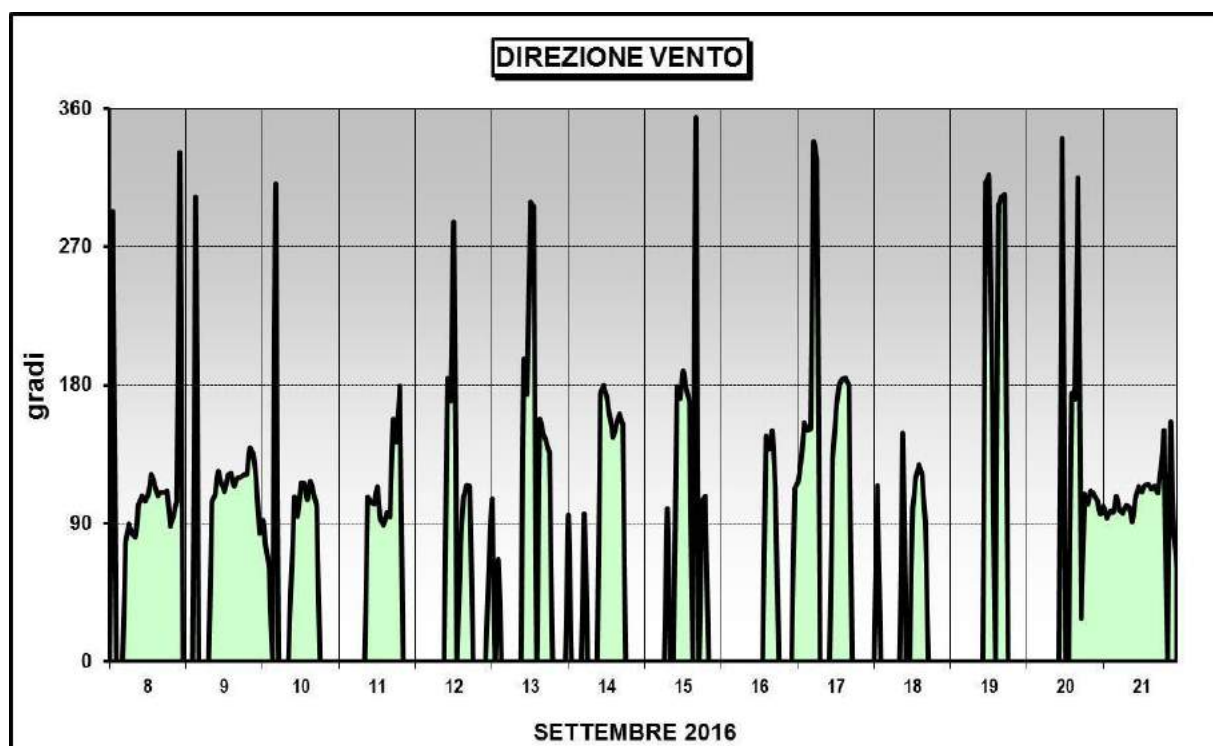


Figura 87: Andamento della direzione del vento durante la IV campagna di misura.

Tabella XLI: Concentrazione in massa del PM₁₀ durante la IV campagna di misura (aria ambiente).

	Monfalcone	Doberdò	Fossalon	Ronchi	Papariano	a2a mensa	Timavo
08-set	24.4	21.2	23.3	20.1	22.2	-	26.3
09-set	22.5	19.6	21.9	22.5	20.7	25.7	24.9
10-set	33.0	23.2	26.2	26.0	22.3	28.4	38.8
11-set	29.3	27.1	31.2	29.8	31.2	34.3	34.6
12-set	30.7	29.1	33.3	34.2	33.8	36.0	34.7
13-set	32.5	39.0	32.4	35.0	31.0	42.8	55.5
14-set	34.6	32.6	37.4	34.3	35.3	52.1	46.4
15-set	33.9	30.0	28.0	29.5	28.1	35.2	30.5
16-set	-	14.8	15.0	19.6	18.5	24.3	17.8
17-set	10.3	11.9	9.8	12.2	8.3	14.4	10.0
18-set	8.5	9.01	10.7	12.0	10.2	11.2	9.3
19-set	9.2	7.6	7.9	11.4	10.6	12.2	10.6
20-set	10.0	7.9	10.8	10.9	10.6	10.3	11.6
21-set	6.7	12.8	13.6	14.2	13.4	14.2	14.4
MEDIA	22.0	20.4	21.5	22.3	21.2	26.2	26.1

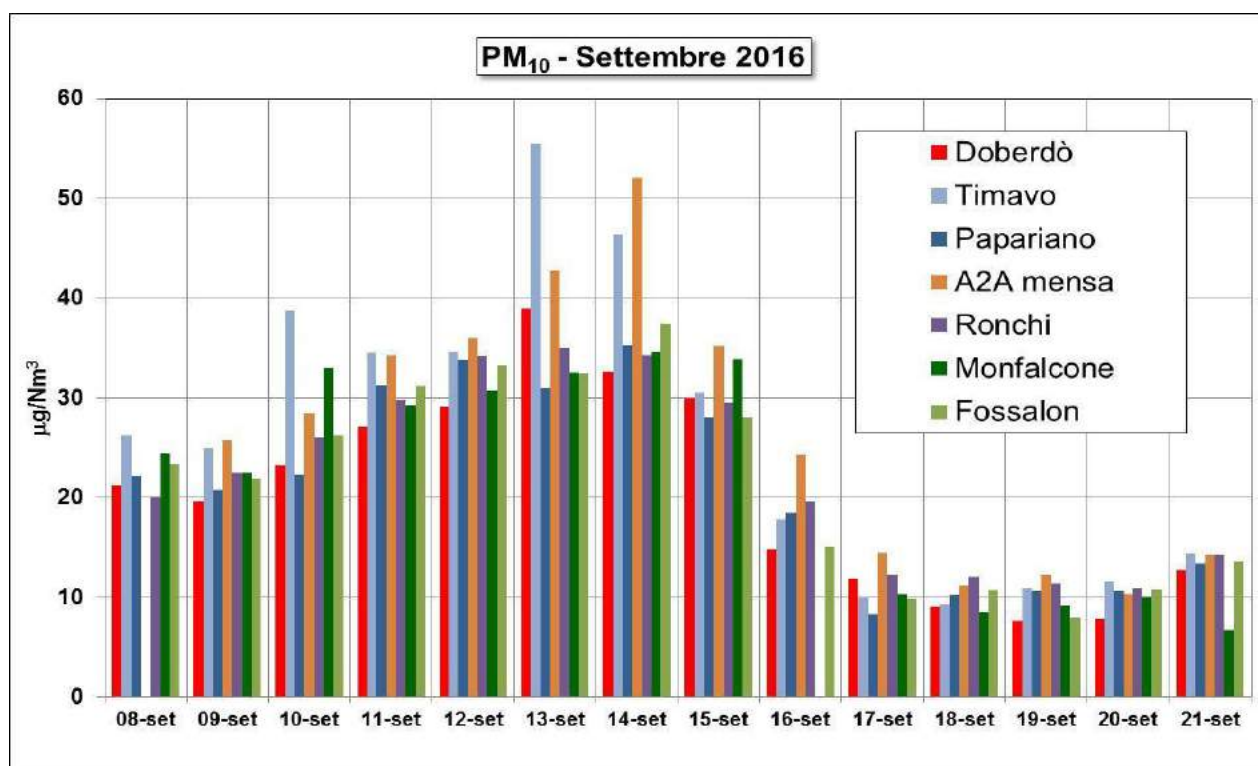


Figura 88: Concentrazione ambientale del PM₁₀ ai sette punti di misura durante la IV campagna.

Escludendo i giorni interessati dall'evento dell'incendio, gli andamenti delle concentrazioni ai sette punti di misura sono risultati generalmente sovrapponibili; dai dati di Figura 88 è possibile osservare che le concentrazioni sono state comprese fra circa 20 e circa 35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, con andamento crescente fino al giorno 14; a partire dal giorno 15, con il peggioramento delle condizioni meteorologiche e l'avvento delle precipitazioni, le concentrazioni si sono ridotte nettamente ed hanno fatto segnare, dal 17 settembre fino a fine campagna, valori intorno ai 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Durante la campagna in oggetto la concentrazione di PM_{10} indicata dalla legislazione italiana ed europea come massimo giornaliero da non superare più di 35 volte per anno solare (50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) è stata superata due volte (il 13 al sito Timavo ed il 14 al sito Mensa a2a), in entrambi i casi a causa dell'incremento della polverosità dovuto all'incendio.

L'insieme delle misure chimiche eseguite sui campioni giornalieri di PM_{10} prelevati ai sette punti di misura (macro-elementi, anioni, cationi, materiale organico, carbonio elementare) ha consentito di ricostruire una percentuale del $98 \pm 12 \%$ della massa del PM, con un ottimo accordo fra i dati di concentrazione di massa determinati per via gravimetrica/attenuazione beta e la somma di tutte le determinazioni chimiche (N = 96).

Il confronto fra il dato gravimetrico e il dato ricostruito dall'analisi chimica per il sito di Doberdò (chiusura del bilancio di massa) è mostrato, a titolo di esempio, in Figura 89.

In Tabella XLII sono riportate le concentrazioni (valori medi e deviazione standard) delle specie misurate mediante XRF, IC e TOA nel PM_{10} ai sette punti di prelievo.

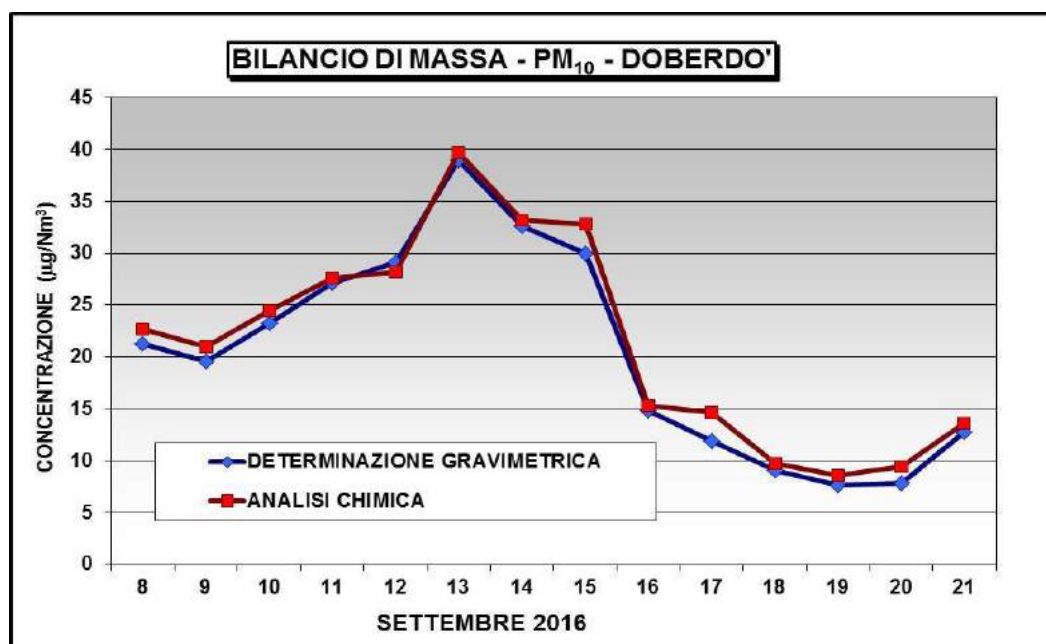


Figura 89: Confronto fra la concentrazione in massa misurata per via gravimetrica e calcolata sommando la concentrazione delle diverse specie chimiche determinate (PM_{10} , sito di Doberdò).

Tabella XLII: Concentrazione media e deviazione standard (N=14; N= 13 per il sito di Monfalcone e di Mensa a2a) dei macro-componenti del PM₁₀ durante la IV campagna (µg/Nm³)

specie	tecnica	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		A2A mensa		Timavo	
		media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.	media	dev. st.
Al	XRF	0.19	0.12	0.23	0.18	0.23	0.21	0.18	0.12	0.19	0.11	0.21	0.13	0.2	0.1
Ca	XRF	0.77	0.61	0.77	0.70	0.94	1.1	0.84	0.70	0.73	0.45	0.82	0.59	1.7	1.9
Cl	XRF	0.082	0.070	0.057	0.044	0.25	0.33	0.067	0.051	0.12	0.15	0.10	0.082	0.18	0.20
Cr	XRF	0.0063	0.0007	0.0073	0.0040	0.0059	0.0021	0.0058	0.0009	0.0056	0.0005	0.0063	0.0010	0.0080	0.0017
Fe	XRF	0.28	0.14	0.20	0.20	0.25	0.23	0.27	0.22	0.21	0.13	0.38	0.27	0.41	0.19
K	XRF	0.32	0.19	0.39	0.33	0.39	0.33	0.34	0.17	0.32	0.17	0.34	0.19	0.35	0.189
Mg	XRF	0.10	0.059	0.10	0.069	0.14	0.14	0.10	0.054	0.10	0.054	0.11	0.05	0.13	0.060
Na	XRF	0.17	0.13	0.16	0.12	0.36	0.40	0.18	0.09	0.19	0.20	0.25	0.15	0.37	0.28
S	XRF	1.41	0.87	1.38	0.96	1.40	0.92	1.27	0.75	1.25	0.78	1.35	0.85	1.41	0.87
Si	XRF	0.88	0.61	0.98	0.83	1.1	1.0	0.80	0.58	0.85	0.56	0.98	0.62	1.0	0.62
Ti	XRF	0.022	0.017	0.022	0.022	0.025	0.028	0.019	0.015	0.019	0.015	0.028	0.020	0.035	0.020
Cl ⁻	IC	0.058	0.061	0.033	0.031	0.21	0.30	0.049	0.049	0.092	0.14	0.090	0.081	0.16	0.18
NO ₂ ⁻	IC	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-	< 0.001	-
NO ₃ ⁻	IC	0.47	0.17	0.42	0.27	0.70	0.38	0.47	0.22	0.60	0.30	0.57	0.25	0.66	0.16
SO ₄ ⁼	IC	4.3	2.9	4.2	2.8	4.8	3.4	3.9	2.8	4.3	3.1	4.0	3.0	4.3	3.0
Na ⁺	IC	0.19	0.075	0.16	0.079	0.36	0.30	0.15	0.057	0.18	0.11	0.20	0.091	0.26	0.17
NH ₄ ⁺	IC	1.3	0.90	1.2	0.65	1.4	0.84	1.1	0.67	1.3	0.78	0.95	0.54	1.1	0.49
Mg ⁺⁺	IC	0.060	0.025	0.054	0.036	0.080	0.041	0.055	0.027	0.062	0.035	0.055	0.028	0.092	0.027
Ca ⁺⁺	IC	0.43	0.26	0.43	0.37	0.52	0.32	0.49	0.40	0.49	0.27	0.42	0.33	1.0	0.95
OC	TOA	7.6	1.5	10.6	4.4	7.8	2.5	10.2	1.9	9.7	2.4	9.9	4.5	10.7	7.1
EC	TOA	0.82	0.29	0.23	0.10	0.65	0.22	0.34	0.13	0.36	0.20	0.47	0.12	0.41	0.20
LVGSN	HPAEC	0.043	0.027	0.087	0.093	0.040	0.021	0.076	0.10	0.044	0.021	0.12	0.095	0.11	0.158

Come per la precedente campagna estiva, concentrazioni generalmente comprese fra 0.1 e 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sono state fatte registrare da Al, Ca (totale e frazione solubile in acqua), Fe, K, Mg totale, Na (totale e frazione solubile in acqua), NO_3^- , Si e carbonio elementare; di poco superiori ad 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sono le concentrazioni dello S. A concentrazione generalmente compresa fra 0.01 e 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sono presenti Cl (totale e frazione solubile in acqua), Mg solubile, Ti e levoglucosano, mentre la concentrazione del Cr è stata un ordine di grandezza inferiore ed il nitrito è risultato sempre al di sotto dei limiti di rivelabilità (0.001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). A concentrazione superiore ad 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sono presenti solo il solfato, l'ammonio e il materiale organico.

Si può notare come le condizioni estive favoriscano l'incremento della concentrazione del solfato di ammonio, di formazione fotochimica, mentre risulta sfavorita la formazione del nitrato di ammonio, che è la singola specie chimica presente a più alta concentrazione durante i periodi invernali caratterizzati da scarso rimescolamento delle masse d'aria.

La variazione giornaliera nell'intensità delle cinque macro-sorgenti (suolo, mare, formazione di specie inorganiche in atmosfera, specie organiche, emissione da traffico veicolare) ai sette siti di misura è riassunta in Figura 90 e riportata in dettaglio nelle Figure 91-97.

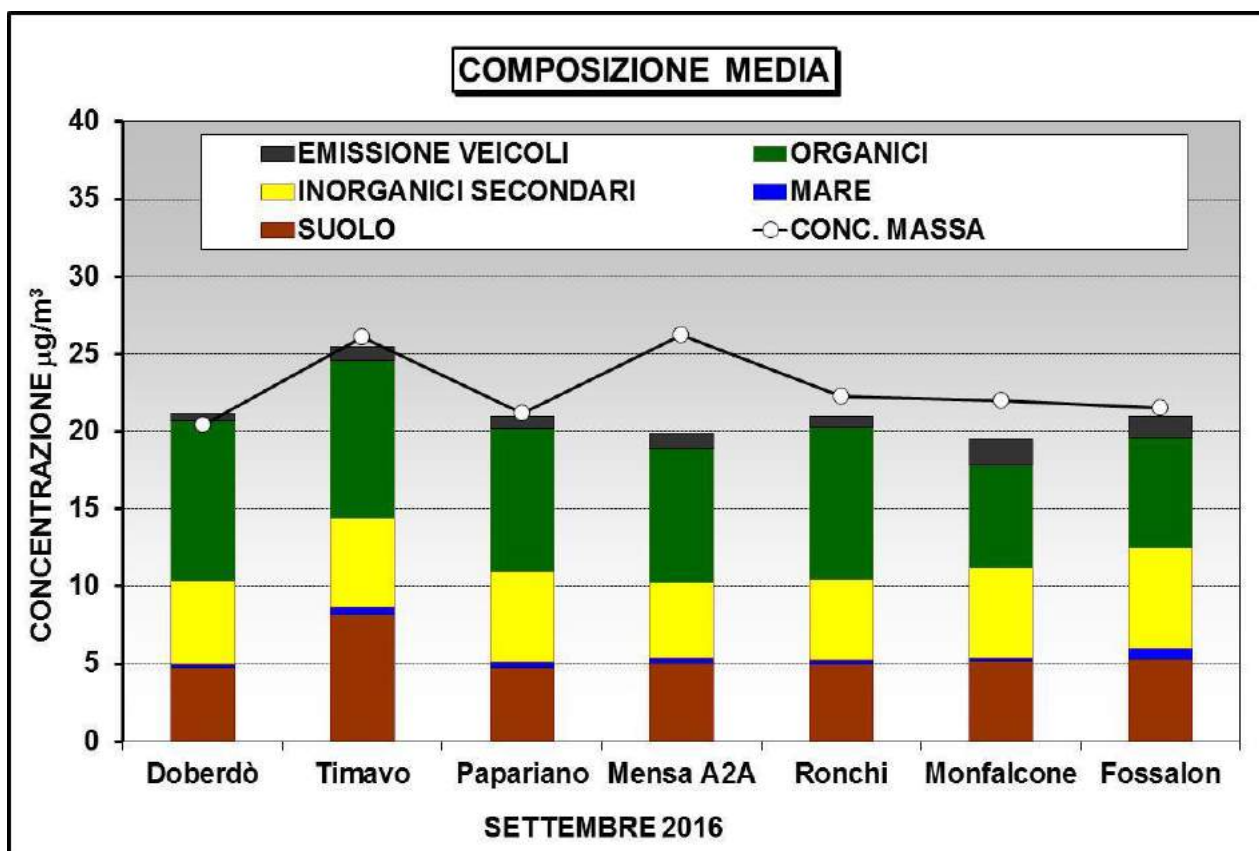


Figura 90: Ripartizione media dei campioni di PM_{10} prelevati ai sette siti di misura nelle cinque macro-sorgenti considerate

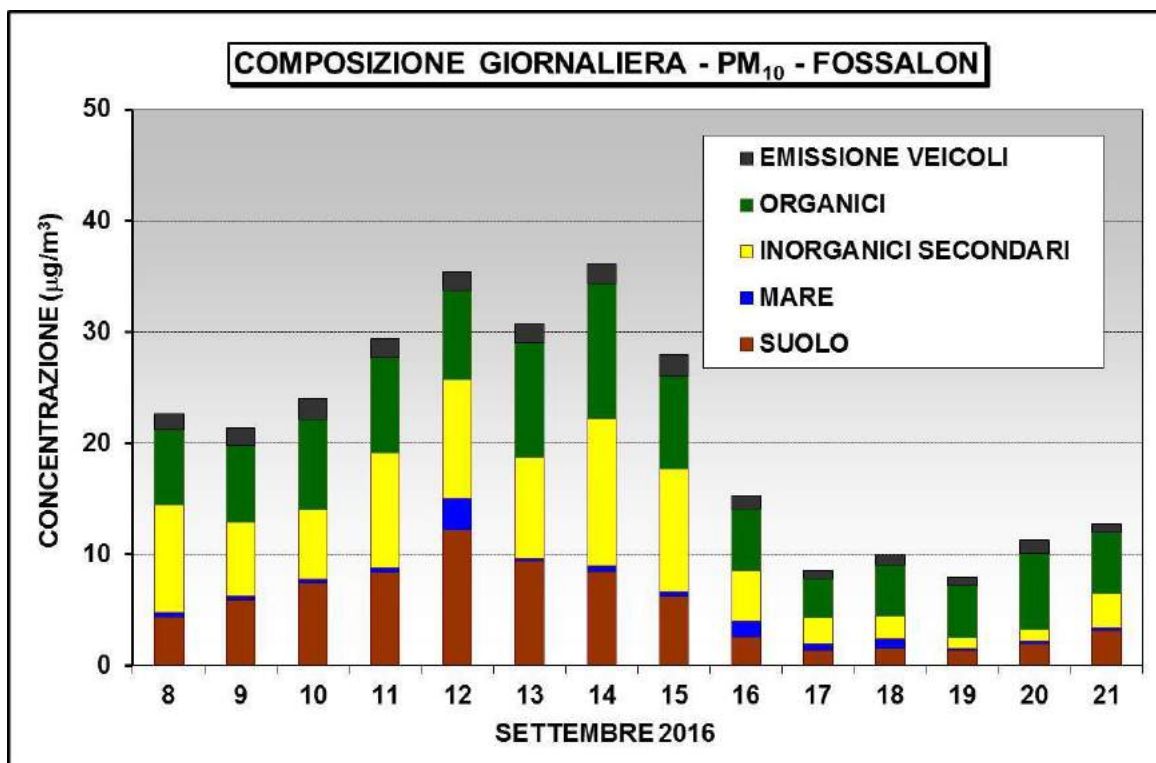


Figura 91: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Fossalon nelle cinque macro-sorgenti considerate

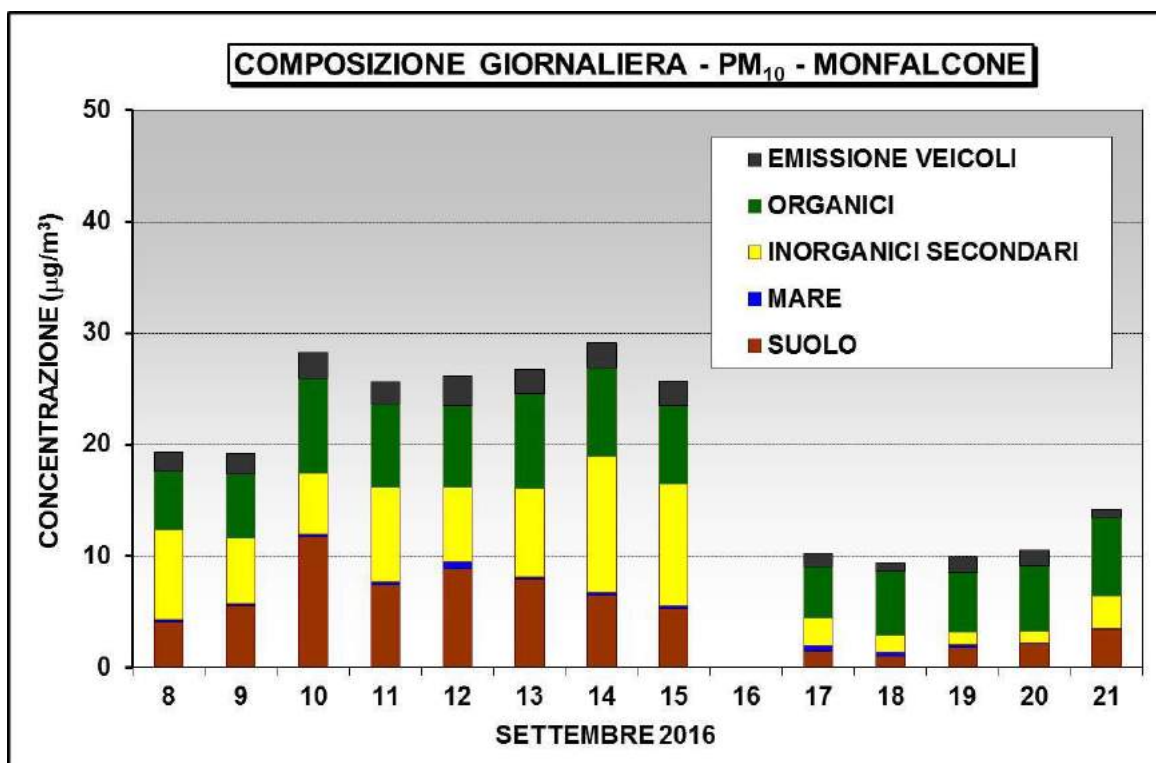


Figura 92: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Monfalcone nelle cinque macro-sorgenti considerate

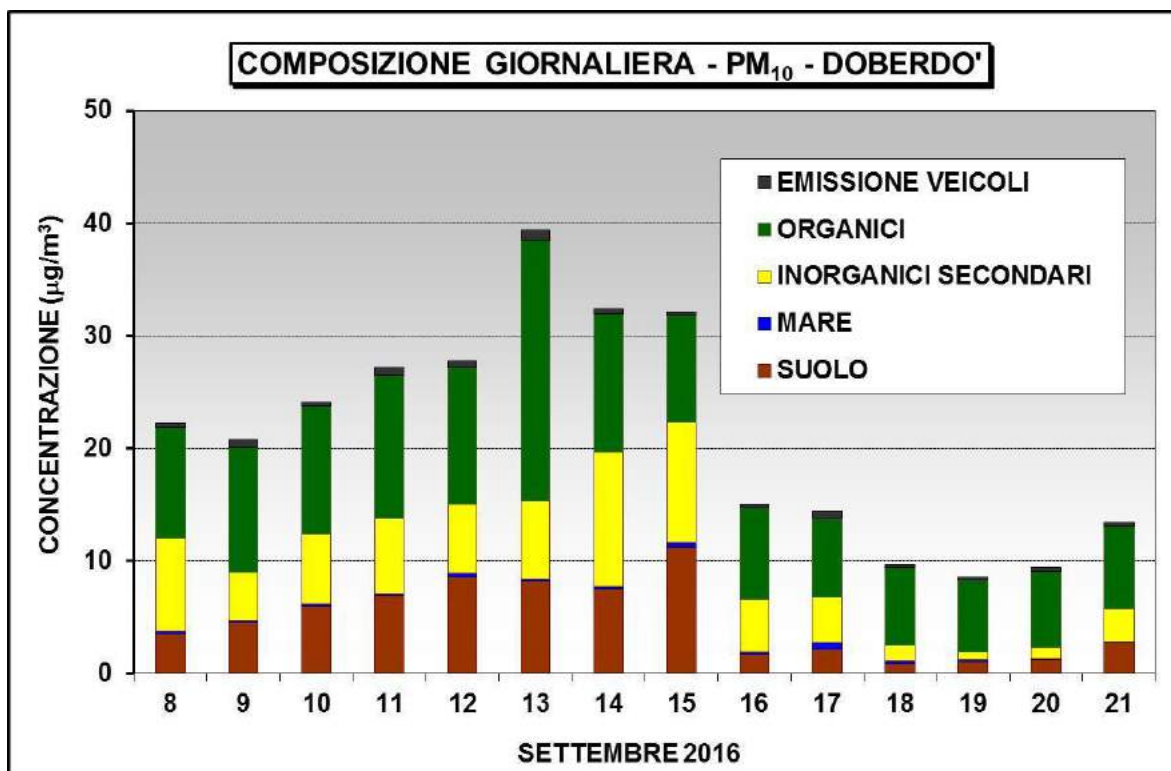


Figura 93: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Doberdò nelle cinque macro-sorgenti considerate

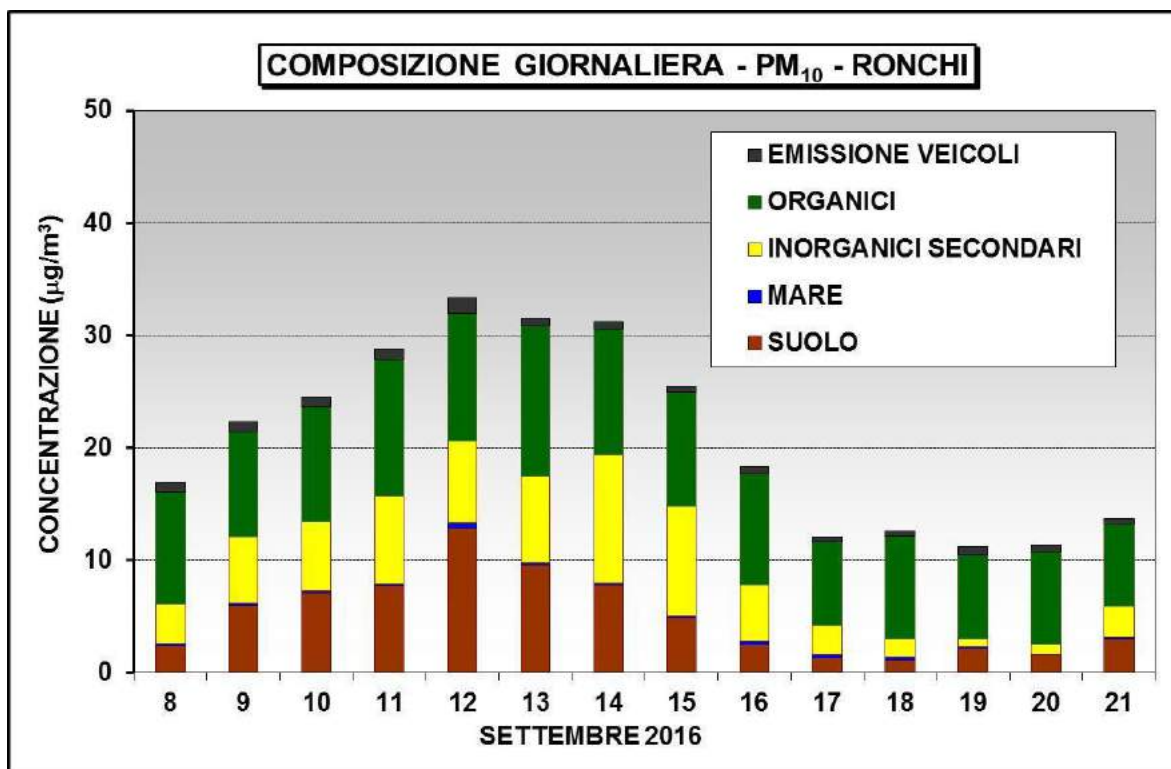


Figura 94: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Ronchi nelle cinque macro-sorgenti considerate

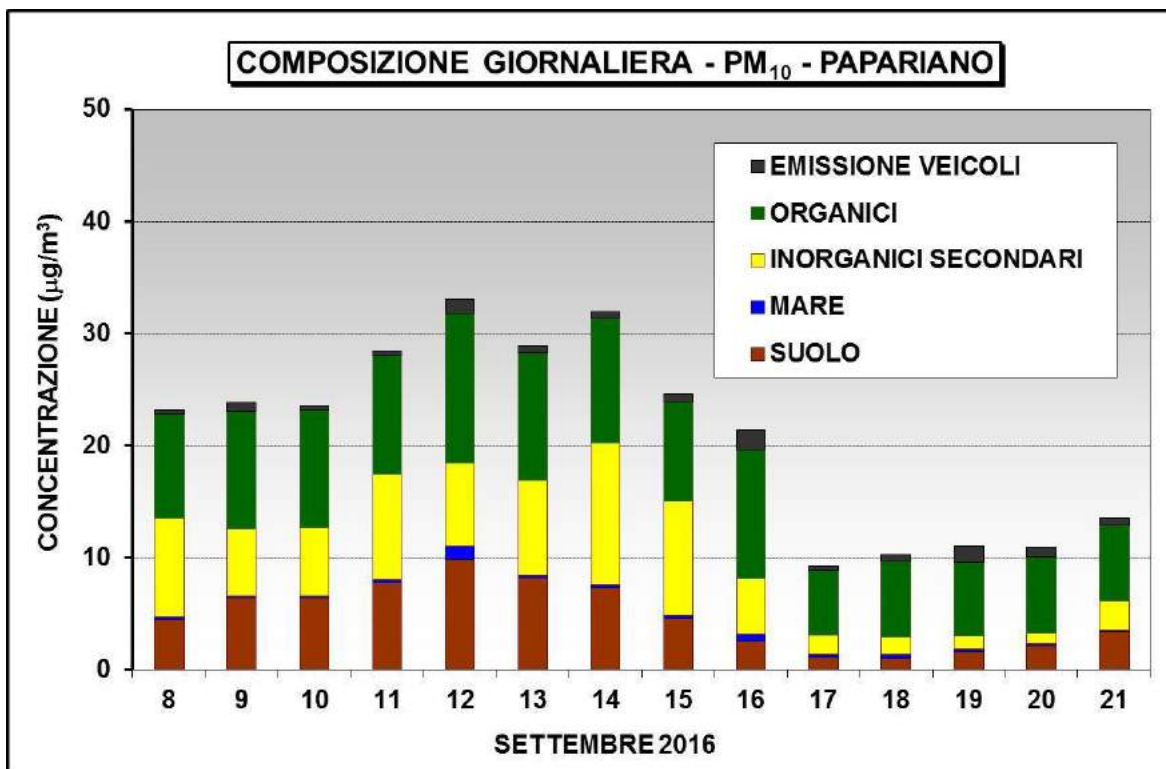


Figura 95: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Papariano nelle cinque macro-sorgenti considerate

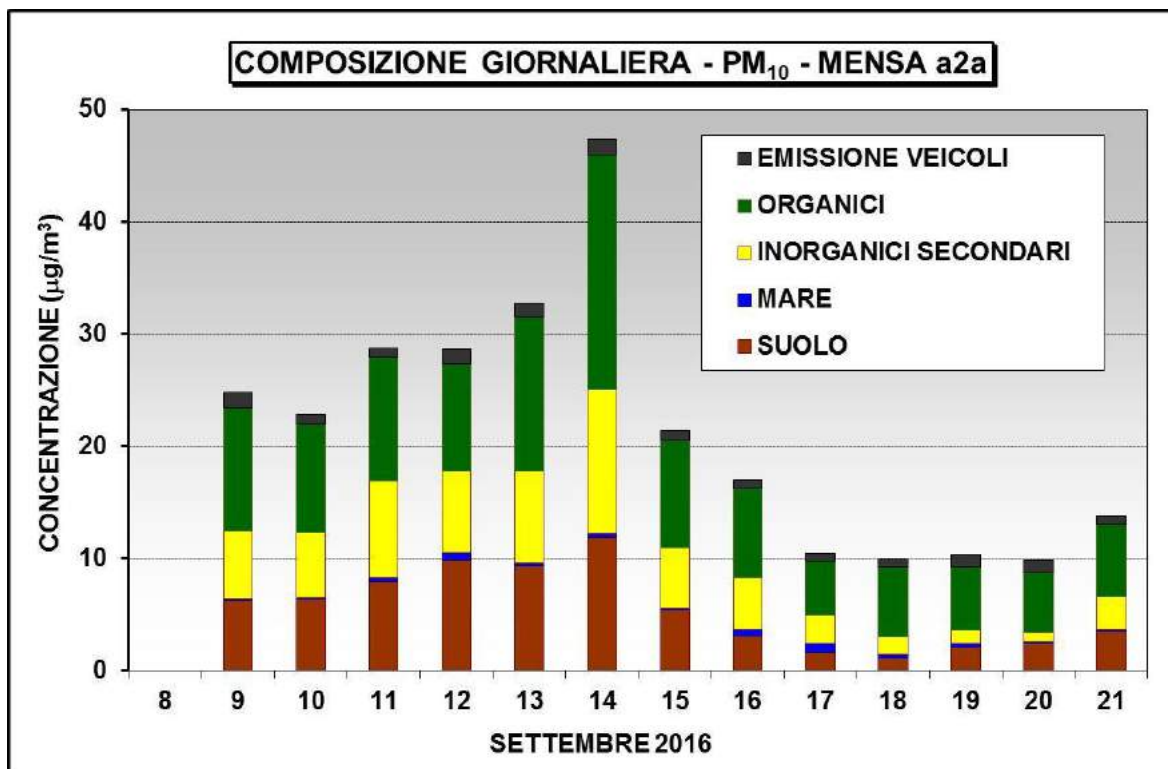


Figura 96: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito a2a mensa nelle cinque macro-sorgenti considerate

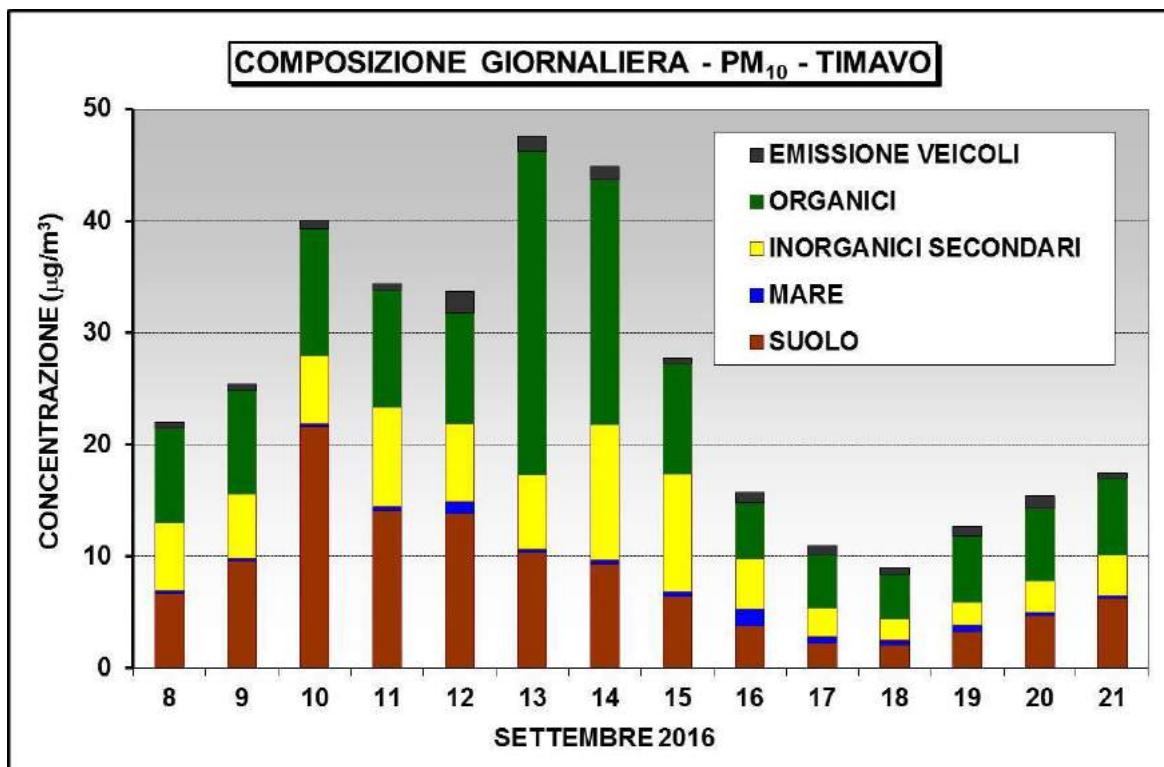


Figura 97: Ripartizione dei singoli campioni giornalieri di PM₁₀ prelevati al sito di Timavo nelle cinque macro-sorgenti considerate

In generale, durante questa campagna è risultata prevalente, per tutte le stazioni, la sorgente relativa alle specie organiche, con concentrazioni medie del periodo comprese fra 6.7 e 10.3 µg/m³. Minore intensità hanno avuto la sorgente relativa ai componenti terrigeni (4.7 – 8.2 µg/m³) e quella legata alle specie inorganiche di formazione secondaria (4.8 – 6.5 µg/m³); ancora inferiore l'intensità delle sorgenti legate all'emissione dei veicoli ed al mare (rispettivamente, 0.5 – 1.7 µg/m³ e 0.2 – 0.7 µg/m³). Nel dettaglio, vale la pena di notare l'incremento della concentrazione delle specie organiche verificatosi ai siti di Timavo, Doberdò e Mensa il giorno 13, legato all'incendio, ed il trasporto di aerosol marino nei giorni 12 e 16, evidente al sito di Fossalon e di Timavo, per posizione geografica più interessati da simili eventi.

L'influenza dell'incendio del 13 settembre sulle polveri atmosferiche ed il suo andamento ai diversi punti di misura è chiaramente visibile in Figura 98, dove sono riportati gli andamenti della concentrazione del levoglucosano, tracciante della combustione di legna, ai sette siti durante l'intera campagna. Il giorno 13 settembre, la concentrazione del levoglucosano ha subito un incremento di circa 15 volte ai siti di Timavo, Mensa a2a e Doberdò, direttamente influenzati dall'incendio. Incrementi sensibili (circa 5 volte) sono stati registrati alle stazioni di Ronchi e Monfalcone, mentre non è stato osservato alcun incremento significativo ai siti di Fossalon e Papariano, molto più

lontani dall'origine dell'emissione. Al sito di Timavo, la concentrazione di levoglucosano è diminuita progressivamente nei giorni successivi, fino a raggiungere i valori tipici della stagione estiva a partire dal giorno 17. Gli altri siti, a seconda della circolazione delle masse d'aria, sono stati interessati da code, di diversa entità, del fenomeno.

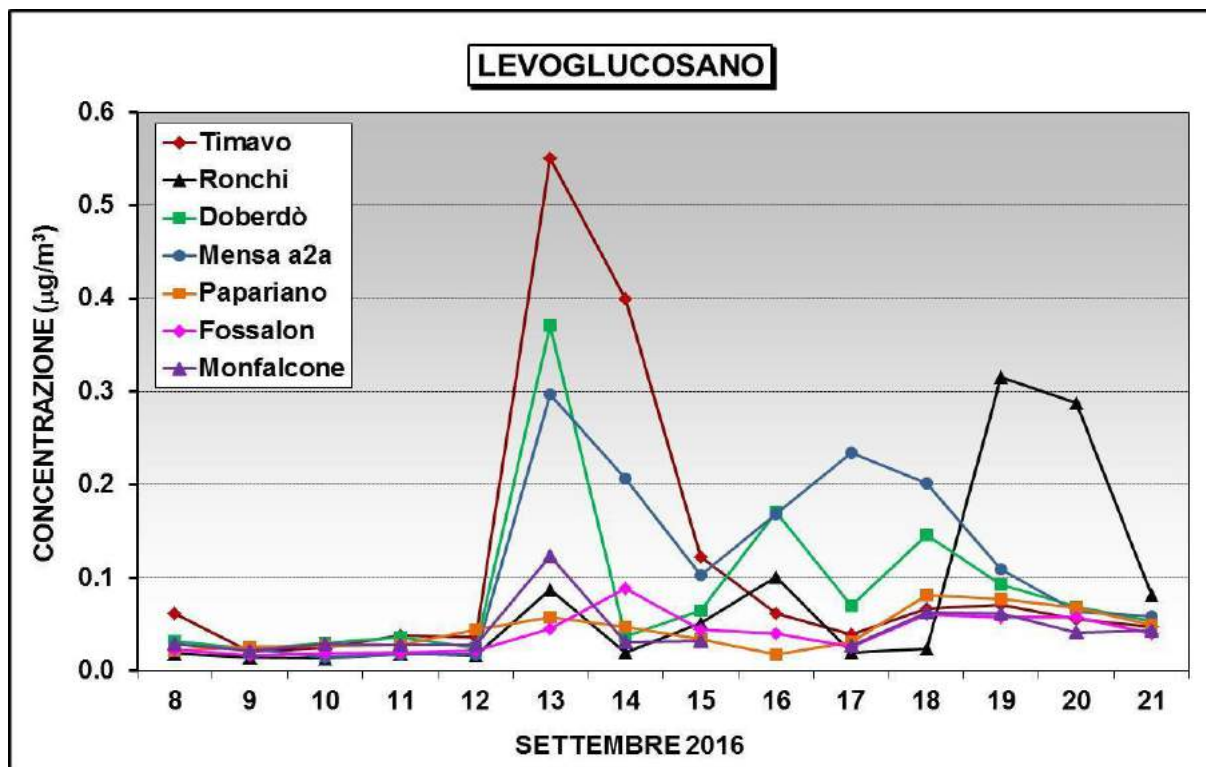


Figura 98: Andamento della concentrazione di levoglucosano ai sette siti di misura.

Aria ambiente – elementi e microinquinanti organici

Nelle Tabelle XLIII-XLIX sono riportati i valori medi, mediani e del 10° e 90° percentile delle concentrazioni elementari misurate durante la campagna estiva del 2016 nelle frazioni estratta e residua del PM₁₀ ai sette siti di misura. I valori medi delle concentrazioni sono anche riportati, come di consueto, nelle figure 99-101. Analogamente a quanto osservato nella precedente campagna estiva, le concentrazioni elementari sono nel complesso basse e compatibili con quelle attese in un sito di fondo durante il periodo estivo. Per tutti gli elementi, la concentrazione e la distribuzione di solubilità sono in buon accordo con quelli misurati nel luglio 2014 e possono quindi essere considerati rappresentativi delle condizioni estive nell'area monitorata. La variabilità dei valori all'interno del periodo di monitoraggio è, con poche eccezioni, più ridotta rispetto alle precedenti campagne.

Tabella XLIII. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la quarta campagna (estate 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Mensa a2a**.

	Frazione estrattang Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.42	0.44	0.20	0.7	0.21	0.20	0.13	0.30	0.63	0.61	0.36	0.88
Ba	1.7	1.7	0.82	2.9	6.2	6.5	3.4	9.4	8.0	8.0	4.1	12
Be	0.0031	0.0029	0.00108	0.0062	0.0058	0.0062	0.0002	0.0114	0.0090	0.0091	0.0013	0.018
Cd	0.24	0.12	0.036	0.18	0.046	0.015	0.003	0.025	0.28	0.14	0.039	0.20
Co	0.049	0.057	0.014	0.08	0.070	0.079	0.024	0.114	0.12	0.15	0.043	0.19
Cu	3.1	3.3	2.0	4.1	7.0	3.1	1.4	5.2	10	6.2	3.6	8.9
Fe	51	39	13	90	317	314	120	477	369	331	135	563
Li	0.16	0.14	0.047	0.30	0.16	0.164	0.035	0.259	0.32	0.35	0.096	0.54
Mg	51	45	27	85	41	48	10	72	92	92	40	151
Mn	14	12	4.7	25	10	9.5	3.2	19	24	28	8.2	41
Ni	0.80	0.55	0.28	1.9	1.2	0.80	0.28	3.2	2.0	1.3	0.64	5.0
Pb	2.0	1.7	0.45	2.2	0.46	0.48	0.13	0.70	2.4	2.1	0.57	2.9
Rb	0.28	0.34	0.07	0.45	0.24	0.34	0.04	0.42	0.52	0.70	0.11	0.93
Sb	0.37	0.36	0.17	0.57	0.25	0.22	0.11	0.39	0.63	0.65	0.30	0.89
Se	0.41	0.42	0.14	0.67	<LOD	<LOD	-	-	-	-	-	-
Sn	0.28	0.24	0.149	0.46	0.84	0.80	0.50	1.1	1.1	1.2	0.7	1.4
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.021	0.026	0.0049	0.030	0.0039	0.0044	0.00073	0.0067	0.025	0.031	0.006	0.037
V	1.2	0.53	0.19	2.4	0.67	0.45	0.18	1.1	1.9	1.0	0.44	3.3
Zn	47	51	15	88	11	10	4.0	22	58	57	20	107

Tabella XLIV. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la quarta campagna (estate 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Timavo**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.42	0.39	0.19	0.7	0.24	0.25	0.12	0.34	0.65	0.65	0.45	0.95
Ba	3.2	3.3	2.2	4.4	8.6	7.7	3.7	15	11.8	11.3	5.1	18
Be	0.0084	0.0066	0.0024	0.012	0.0084	0.0066	0.0019	0.013	0.017	0.015	0.0050	0.022
Cd	0.10	0.12	0.036	0.16	0.013	0.012	0.003	0.024	0.12	0.13	0.039	0.19
Co	0.064	0.067	0.018	0.12	0.085	0.080	0.037	0.12	0.15	0.14	0.058	0.24
Cu	2.7	2.8	1.8	3.6	3.2	2.5	2.1	6.2	6.0	5.7	4.1	9.1
Fe	46	40	16	89	373	349	196	499	420	420	219	545
Li	0.20	0.19	0.078	0.31	0.18	0.157	0.057	0.31	0.38	0.41	0.174	0.50
Mg	66	62	33	102	45	40	12	74	111	110	50	183
Mn	15	14	6.7	21	12	9.3	5.1	23	28	27	13	38
Ni	0.74	0.60	0.23	1.4	1.3	1.33	0.68	2.0	2.1	2.1	0.99	3.1
Pb	1.3	1.3	0.45	2.1	0.43	0.40	0.18	0.67	1.7	1.8	0.69	2.7
Rb	0.26	0.29	0.08	0.46	0.28	0.26	0.06	0.54	0.54	0.55	0.14	0.97
Sb	0.51	0.58	0.24	0.73	0.29	0.27	0.16	0.48	0.81	0.82	0.41	1.2
Se	0.40	0.50	0.13	0.67	<LOD	<LOD	-	-	-	-	-	-
Sn	0.30	0.30	0.17	0.42	0.98	0.80	0.59	1.6	1.3	1.1	0.8	1.9
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.021	0.023	0.0046	0.030	0.0039	0.0038	0.00072	0.0072	0.024	0.028	0.006	0.037
V	1.2	0.55	0.16	3.3	0.71	0.54	0.29	1.3	1.9	1.4	0.53	4.4
Zn	87	91	37	136	16	12	4.0	32	103	109	41	149

Tabella XLV. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la quarta campagna (estate 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Papariano**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.40	0.38	0.17	0.69	0.18	0.18	0.11	0.26	0.58	0.57	0.28	0.94
Ba	1.4	1.3	0.58	2.2	2.3	1.2	0.23	4.3	3.7	2.8	0.81	6.5
Be	0.0023	0.0022	0.00020	0.0044	0.0048	0.0048	0.000031	0.010	0.007	0.007	0.0004	0.014
Cd	0.093	0.11	0.022	0.15	0.022	0.018	0.0061	0.046	0.11	0.14	0.031	0.19
Co	0.042	0.048	0.010	0.069	0.050	0.049	0.015	0.085	0.09	0.10	0.029	0.16
Cu	2.9	2.9	1.5	3.8	3.0	1.5	1.1	5.0	5.9	4.2	2.8	9.1
Fe	30	28	5.5	55	174	170	49	313	204	203	55	379
Li	0.053	0.047	0.017	0.087	0.12	0.116	0.017	0.22	0.17	0.16	0.033	0.31
Mg	48	45	22	71	38	34	8.3	67	86	84	33	153
Mn	4.4	4.7	1.1	7.0	2.6	2.6	1.2	3.9	7	7	3	12
Ni	0.77	0.53	0.32	1.2	0.71	0.67	0.38	1.2	1.5	1.2	0.76	2.4
Pb	1.4	1.6	0.31	2.4	0.32	0.29	0.10	0.51	1.7	1.9	0.43	2.8
Rb	0.25	0.31	0.043	0.42	0.26	0.26	0.04	0.48	0.51	0.58	0.09	0.89
Sb	0.54	0.46	0.17	0.62	0.20	0.16	0.10	0.31	0.74	0.62	0.30	1.2
Se	0.48	0.58	0.18	0.76	<LOD	<LOD	-	-	-	-	-	-
Sn	0.23	0.27	0.11	0.35	0.50	0.46	0.32	0.8	0.7	0.7	0.5	0.9
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.020	0.024	0.0037	0.031	0.0036	0.0031	0.00073	0.0063	0.023	0.027	0.004	0.038
V	1.02	0.67	0.21	2.3	0.60	0.51	0.26	1.2	1.6	1.2	0.48	3.3
Zn	14	15	5.5	20	5	4	4.0	8	20	20	10	28

Tabella XLVI. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la quarta campagna (estate 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Doberdò**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.33	0.32	0.12	0.49	0.21	0.22	0.13	0.28	0.54	0.51	0.34	0.76
Ba	0.8	0.84	0.28	1.4	2.1	1.7	0.28	3.5	2.9	2.7	0.70	5.0
Be	0.0019	0.0018	0.00021	0.0035	0.0049	0.0027	0.000344	0.011	0.0068	0.0045	0.00059	0.014
Cd	0.092	0.11	0.024	0.13	0.016	0.016	0.0048	0.028	0.11	0.13	0.036	0.15
Co	0.032	0.035	0.005	0.059	0.059	0.046	0.027	0.101	0.09	0.061	0.042	0.16
Cu	1.1	1.1	0.51	1.6	3.6	3.4	1.6	5.7	4.7	5.1	2.6	7.0
Fe	17	19	1.4	28	300	340	117	450	317	364	130	476
Li	0.036	0.037	0.012	0.056	0.12	0.065	0.023	0.25	0.16	0.10	0.033	0.30
Mg	35	37	14	56	38	24	8.5	73	73	47	29	127
Mn	4.0	3.8	0.7	6.7	3.7	3.8	1.7	4.9	7.7	6.1	4.6	13
Ni	0.40	0.27	0.22	0.8	1.0	1.02	0.53	1.3	1.4	1.4	0.80	1.8
Pb	1.2	1.2	0.31	2.0	0.33	0.25	0.14	0.56	1.5	1.7	0.42	2.5
Rb	0.23	0.28	0.034	0.39	0.26	0.17	0.08	0.49	0.48	0.44	0.12	0.87
Sb	0.55	0.33	0.10	0.45	0.31	0.29	0.14	0.46	0.86	0.55	0.37	0.8
Se	0.42	0.51	0.16	0.60	<LOD	<LOD	-	-	-	-	-	-
Sn	0.18	0.17	0.056	0.30	0.96	0.99	0.55	1.3	1.1	1.1	0.67	1.4
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.019	0.025	0.0041	0.029	0.0033	0.0025	0.00085	0.0057	0.022	0.027	0.0050	0.035
V	0.8	0.43	0.17	1.9	0.66	0.57	0.31	1.0	1.4	1.0	0.55	2.6
Zn	12	14	4.0	17	4.7	4.2	4.1	6.6	17	19	8.0	24

Tabella XLVII. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la quarta campagna (estate 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Fossalon**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.42	0.38	0.18	0.78	0.16	0.17	0.11	0.21	0.58	0.54	0.26	1.0
Ba	1.2	1.33	0.42	2.0	1.3	1.0	0.57	2.5	2.5	2.3	1.54	3.1
Be	0.0029	0.0023	0.00069	0.0054	0.0045	0.0060	0.000314	0.009	0.0075	0.0085	0.0013	0.013
Cd	0.10	0.11	0.019	0.17	0.012	0.014	0.0033	0.019	0.11	0.13	0.023	0.19
Co	0.039	0.037	0.010	0.073	0.052	0.061	0.024	0.074	0.09	0.100	0.032	0.15
Cu	1.6	1.6	0.93	2.5	2.4	2.2	2.0	2.8	4.0	3.9	3.0	5.2
Fe	23	21	3.3	51	204	230	100	277	227	252	103	311
Li	0.056	0.067	0.017	0.080	0.11	0.135	0.023	0.20	0.17	0.18	0.040	0.30
Mg	56	60	26	81	33	39	5.9	65	89	102	36	140
Mn	5.0	4.6	1.0	9	2.8	2.8	1.9	3.7	7.8	8.5	2.9	12
Ni	0.75	0.49	0.29	1.4	1.6	1.55	1.11	2.1	2.3	2.1	1.63	3.1
Pb	1.4	1.5	0.29	2.5	0.32	0.33	0.15	0.48	1.7	1.9	0.44	2.9
Rb	0.25	0.32	0.037	0.43	0.22	0.28	0.04	0.39	0.47	0.60	0.08	0.83
Sb	0.35	0.42	0.15	0.57	0.26	0.23	0.19	0.33	0.61	0.62	0.39	0.8
Se	0.55	0.64	0.22	0.90	<LOD	<LOD	-	-	-	-	-	-
Sn	0.22	0.23	0.092	0.31	0.76	0.70	0.62	1.0	1.0	1.0	0.77	1.1
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.027	0.027	0.0053	0.035	0.0029	0.0031	0.00073	0.0049	0.030	0.030	0.0060	0.040
V	1.6	1.1	0.24	3.3	0.57	0.50	0.30	0.92	2.1	1.4	0.50	4.2
Zn	17	17	5.1	26	4.1	4.0	4.0	4.1	21	21	9.1	30

Tabella XLVIII. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la quarta campagna (estate 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Ronchi**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.36	0.33	0.13	0.63	0.10	0.091	0.047	0.17	0.46	0.39	0.20	0.8
Ba	1.8	1.20	0.55	2.6	1.1	0.91	0.49	2.2	2.9	2.4	1.1	4.3
Be	0.0020	0.0018	0.00021	0.0038	0.0055	0.0053	0.000773	0.011	0.0075	0.0070	0.0010	0.014
Cd	0.088	0.087	0.024	0.15	0.017	0.015	0.0053	0.027	0.10	0.10	0.030	0.17
Co	0.037	0.035	0.007	0.070	0.057	0.049	0.025	0.093	0.09	0.081	0.033	0.16
Cu	2.9	2.5	1.15	4.3	1.9	1.8	1.4	2.5	4.8	4.6	2.6	5.9
Fe	42	36	5.8	79	220	186	114	351	262	219	120	429
Li	0.042	0.044	0.016	0.072	0.13	0.127	0.028	0.24	0.18	0.16	0.045	0.31
Mg	43	38	16	67	40	33	11	68	83	73	27	135
Mn	4.5	5.3	0.92	8.2	3.4	3.0	1.7	5.5	8.0	8.5	3.3	13
Ni	0.57	0.48	0.25	0.9	1.5	1.5	1.2	2.1	2.1	2.1	1.5	2.9
Pb	1.0	0.85	0.24	1.9	0.31	0.32	0.11	0.49	1.3	1.2	0.36	2.4
Rb	0.22	0.22	0.029	0.39	0.26	0.24	0.064	0.48	0.49	0.45	0.10	0.88
Sb	0.33	0.31	0.13	0.52	0.19	0.19	0.12	0.25	0.52	0.58	0.29	0.72
Se	0.39	0.41	0.14	0.62	<LOD	<LOD	-	-	-	-	-	-
Sn	0.21	0.20	0.085	0.40	0.60	0.58	0.46	0.81	0.81	0.83	0.57	1.0
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.018	0.021	0.0034	0.029	0.0039	0.0038	0.00073	0.0073	0.021	0.025	0.0041	0.034
V	0.85	0.50	0.14	2.1	0.82	0.79	0.36	1.4	1.7	1.4	0.49	3.3
Zn	14	16	3.9	22	5.0	4.1	4.0	7.3	19	20	9.5	26

Tabella XLIX. Concentrazione media, mediana, 10° e 90° percentile delle frazioni estratta e residua degli elementi nel PM₁₀ durante la quarta campagna (estate 2016). La concentrazione totale è stata calcolata come somma delle due frazioni estratta e residua. Sito **Monfalcone**.

	Frazione estratta (ng Nm ⁻³)				Frazione residua (ng Nm ⁻³)				Totale (ng Nm ⁻³)			
	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%	media	mediana	10%	90%
As	0.39	0.39	0.16	0.63	0.10	0.099	0.017	0.17	0.49	0.50	0.20	0.76
Ba	2.0	2.03	1.3	2.6	1.7	1.3	0.28	3.5	3.7	3.1	1.6	6.2
Be	0.0023	0.0025	0.00048	0.0040	0.0055	0.0038	0.000052	0.012	0.0078	0.0063	0.00055	0.016
Cd	0.099	0.11	0.032	0.16	0.013	0.010	0.0033	0.023	0.11	0.12	0.035	0.17
Co	0.040	0.044	0.009	0.065	0.067	0.060	0.028	0.124	0.11	0.10	0.036	0.19
Cu	3.3	3.3	2.4	4.1	3.8	3.4	2.4	5.5	7.1	6.9	5.3	9.2
Fe	35	38	8.7	60	317	294	190	498	352	321	223	540
Li	0.058	0.053	0.018	0.095	0.14	0.11	0.017	0.30	0.20	0.18	0.039	0.37
Mg	49	44	23	78	45	35	8.3	83	94	76	35	161
Mn	7.1	6.7	2.1	11	5.6	5.2	2.7	8.8	13	14	4.6	21
Ni	0.65	0.59	0.27	1.0	2.0	1.7	1.1	2.3	2.6	2.2	1.4	3.6
Pb	1.3	1.2	0.41	2.1	0.34	0.34	0.084	0.55	1.6	1.7	0.53	2.6
Rb	0.24	0.30	0.040	0.38	0.28	0.20	0.036	0.63	0.52	0.53	0.08	1.04
Sb	0.43	0.45	0.17	0.64	0.40	0.38	0.24	0.50	0.83	0.78	0.57	0.98
Se	0.45	0.54	0.18	0.68	<LOD	<LOD	-	-	-	-	-	-
Sn	0.27	0.28	0.14	0.40	1.3	1.2	0.83	1.8	1.5	1.5	1.2	1.9
Te	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-	<LOD	<LOD	-	-
Tl	0.021	0.025	0.0048	0.030	0.0034	0.0032	0.00073	0.0072	0.024	0.029	0.0056	0.036
V	1.1	0.51	0.19	2.3	0.71	0.54	0.27	1.1	1.8	1.4	0.50	3.3
Zn	23	23	12.2	30	12	11	4.1	20	35	35	21	56

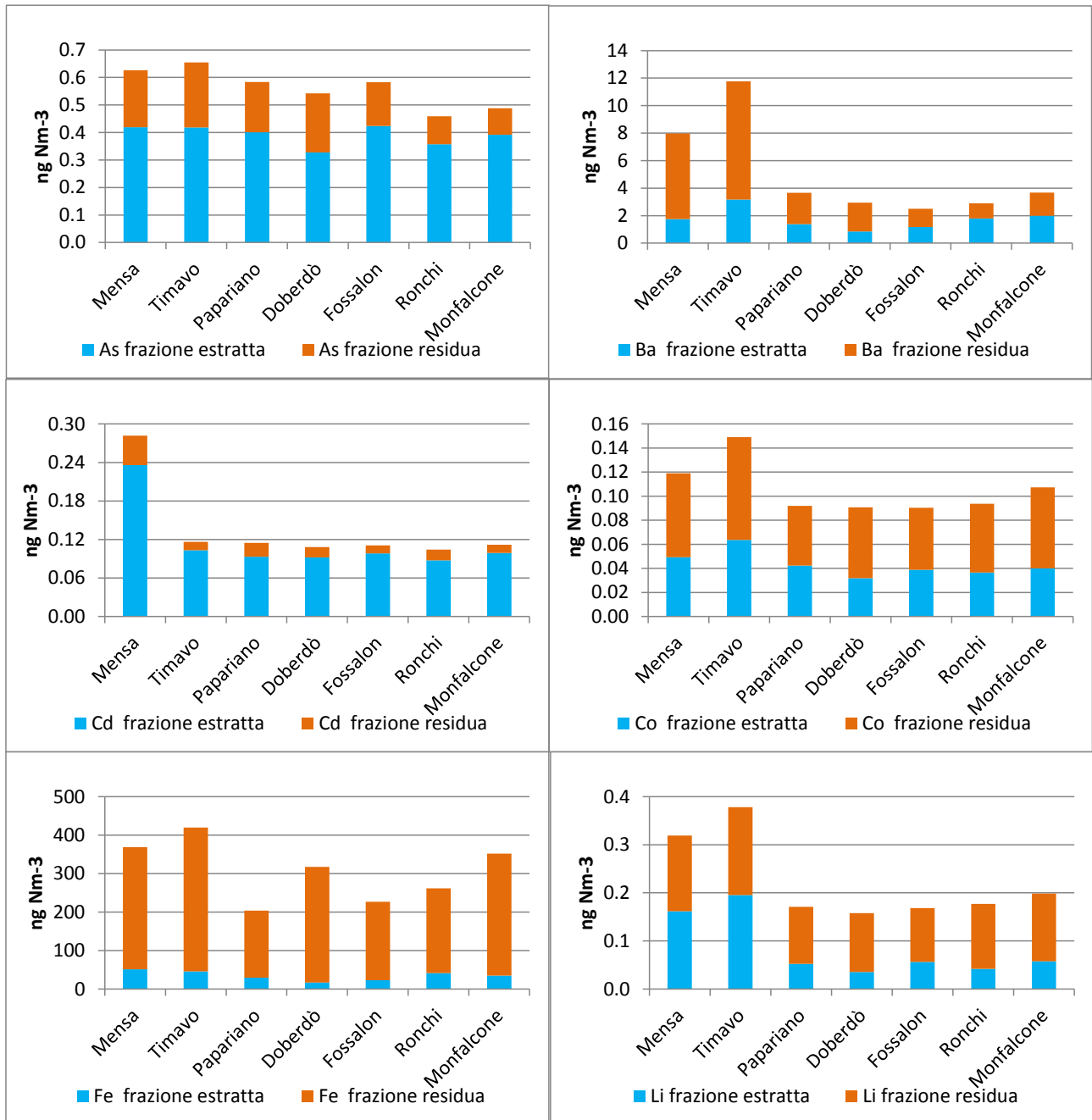


Figura 99: Concentrazioni medie di As, Ba, Cd, Co, Fe e Li nelle frazioni estratta e residua ai sette siti di misura

Come già evidenziato in tutte le campagne precedenti, le differenze di concentrazione tra i siti non sono in generale particolarmente significative. Inoltre, come già in tutte le precedenti campagne, le concentrazioni degli elementi normati sono molto basse; in questa campagna i valori medi di periodo sono risultati pari a ca. 1/10 del valore soglia per As e Ni, ca. 1/40 per il Cd, ca. 1/300 per il Pb. Molti elementi, soprattutto nella frazione estratta che meglio rappresenta la maggior parte delle sorgenti combustive antropiche, presentano una distribuzione spaziale omogenea e

modulata in funzione delle condizioni meteo-climatiche. A titolo di esempio, nella figura 102 sono riportati gli andamenti giornalieri di As e Cd nella frazione estratta. Si può osservare che le concentrazioni ai vari siti sono praticamente sovrapponibili e che le concentrazioni sono risultate più elevate nel primo periodo della campagna, nel quale si era osservata una maggiore stabilità atmosferica, che negli ultimi giorni, nei quali le precipitazioni atmosferiche hanno causato una netta riduzione delle concentrazioni di PM.

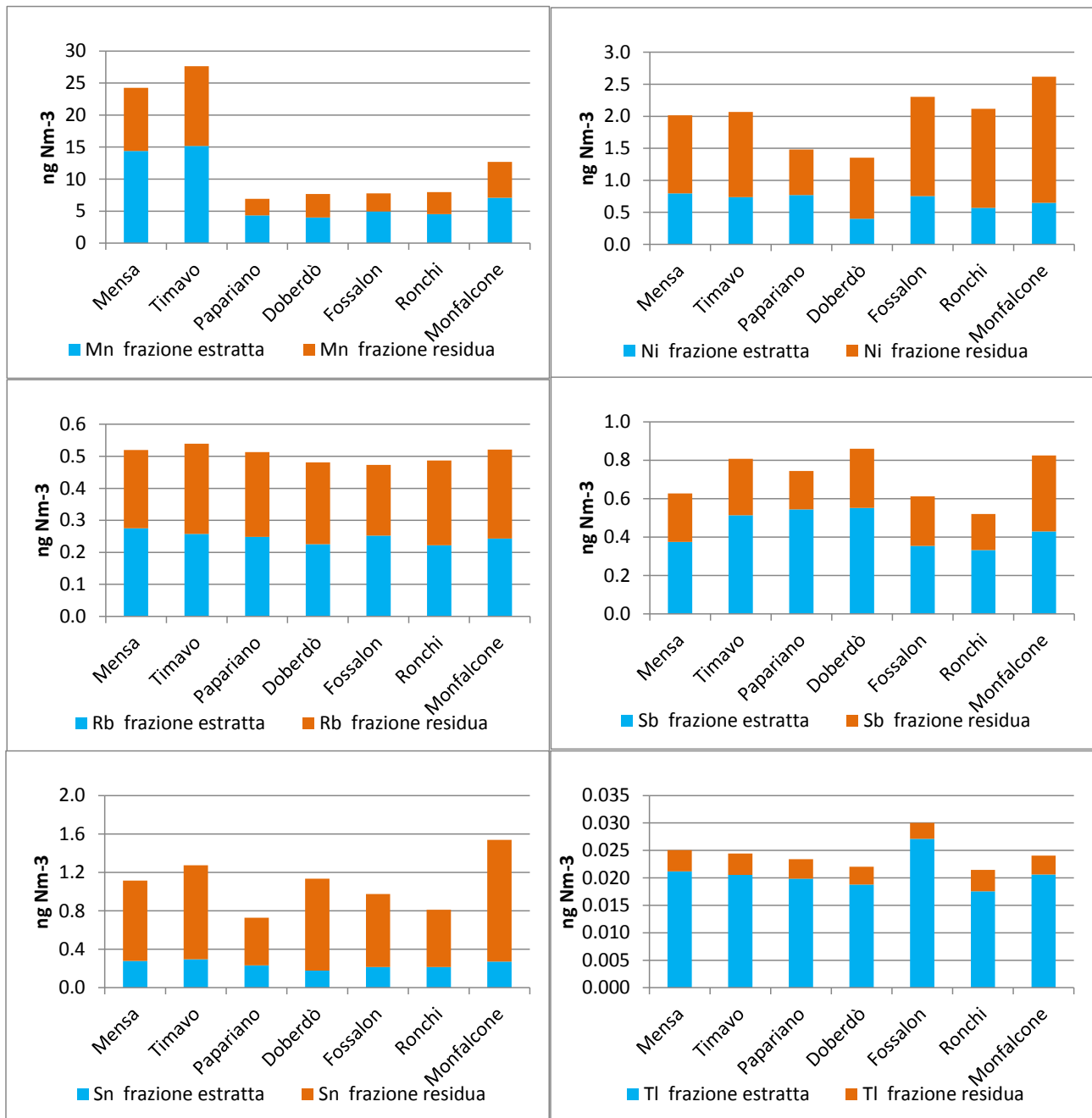


Figura 100: Concentrazioni medie di Mn, Ni Rb, Sb, Sn e Tl nelle frazioni estratta e residua ai sette siti di misura.

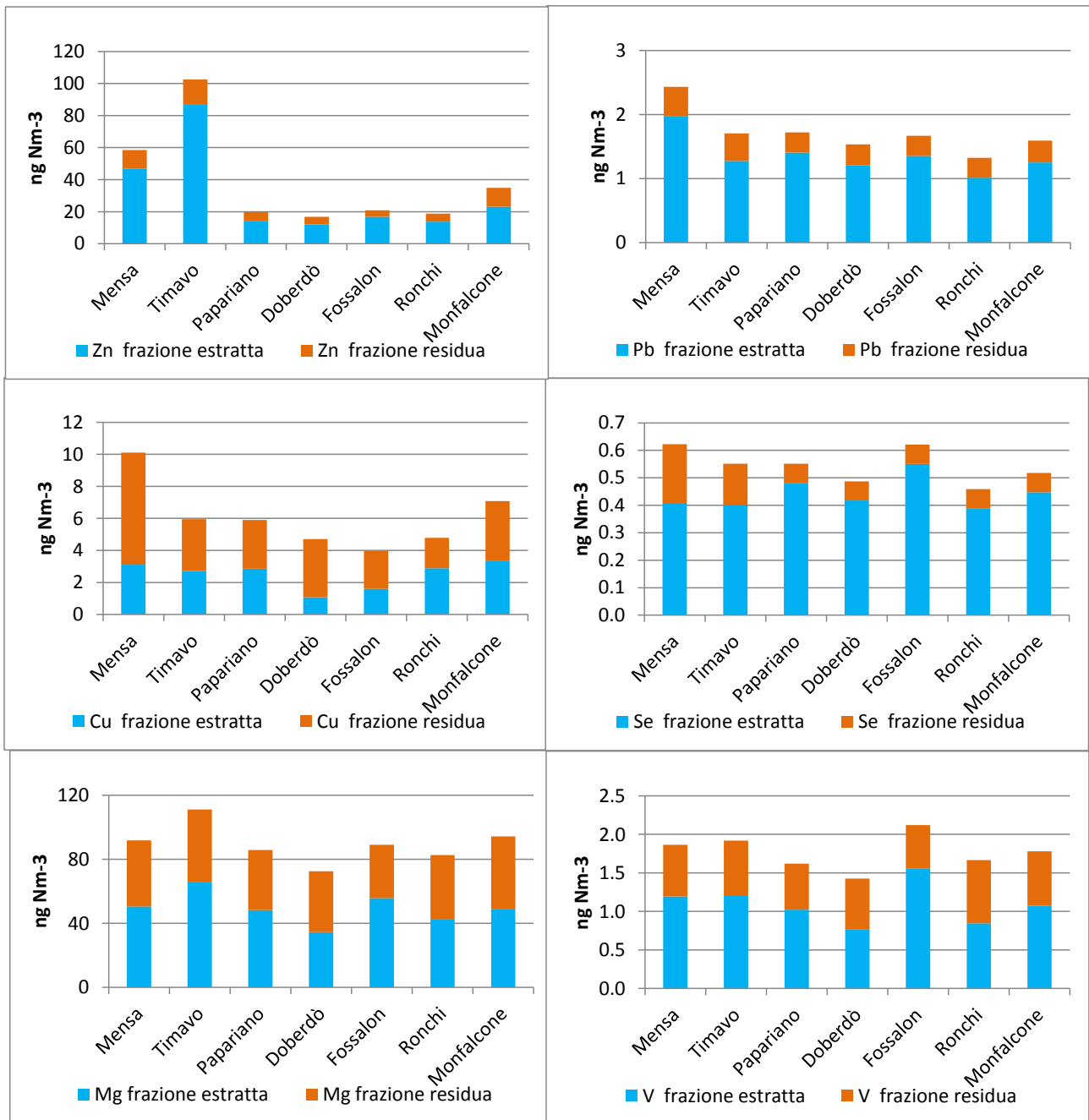


Figura 101: Concentrazioni medie di Zn, Pb, Cu, Se Mg e V nelle frazioni estratta e residua ai sette siti di misura

Come già evidenziato in precedenza, queste caratteristiche, comuni anche ad altri elementi (Tl, Se, Pb, Co, Rb, Sb, tutti nella frazione estratta), suggeriscono la presenza di concentrazioni di fondo regionale e confermano ancora una volta la scarsa significatività del contributo dovuto a sorgenti locali. Nel caso del Cd, si può osservare un netto incremento della concentrazione presso la sola stazione Mensa il giorno 20 settembre ($1,8 \text{ ng/Nm}^3$). Questo intenso picco di concentrazione, che ha causato un aumento del valore medio di periodo rispetto agli altri siti, è chiaramente dovuto

ad una sorgente fortemente localizzata ed occasionale, mai evidenziata nelle precedenti campagne. A differenza di quanto accade per la combustione di legna a scopo di riscaldamento domestico, non si è osservata alcuna variazione rilevante delle concentrazioni elementari direttamente collegabile all'incendio avvenuto il 13 settembre.

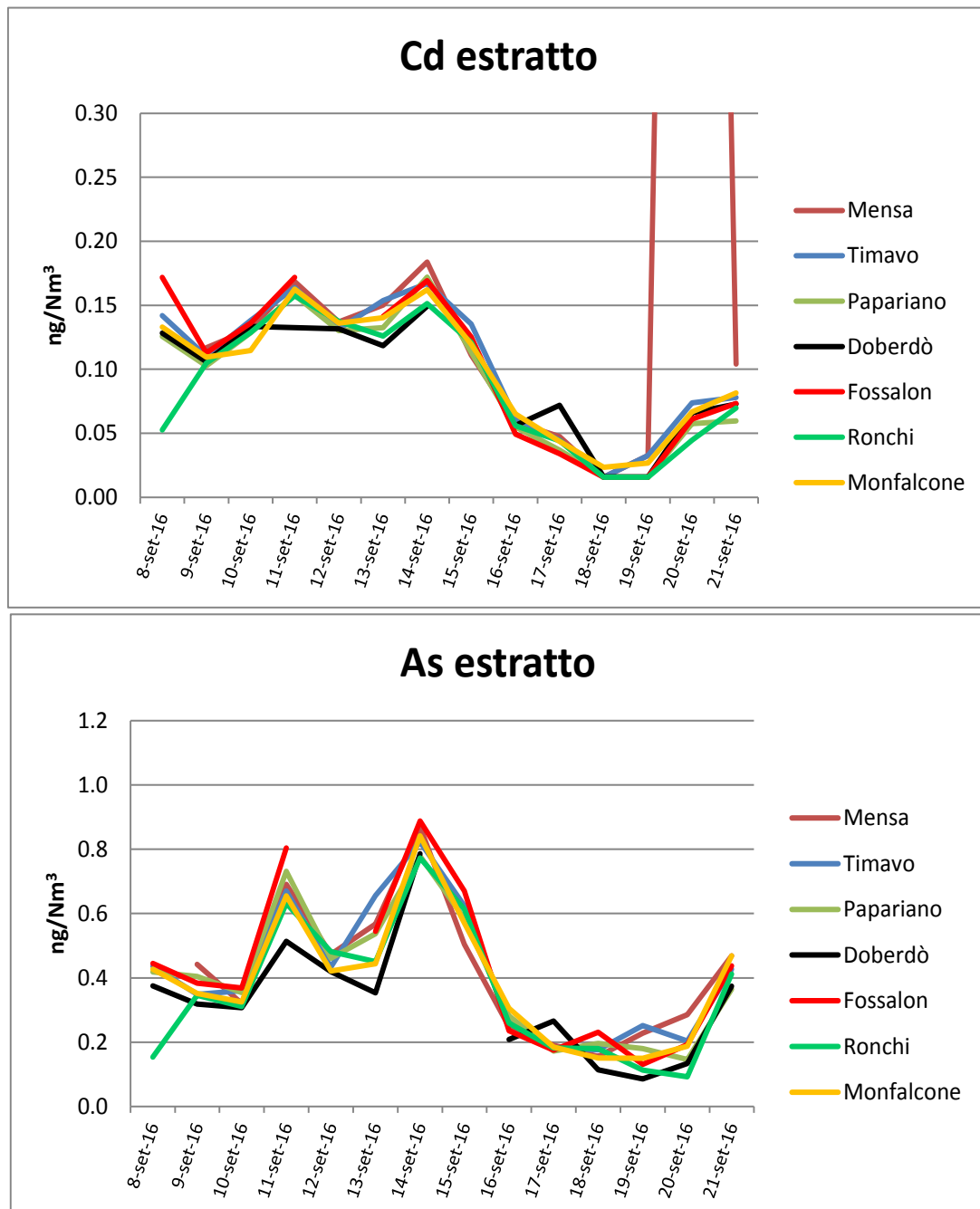


Figura 102: Variazione giornaliera della concentrazione di As e Cd nella frazione estratta ai sette siti di misura.

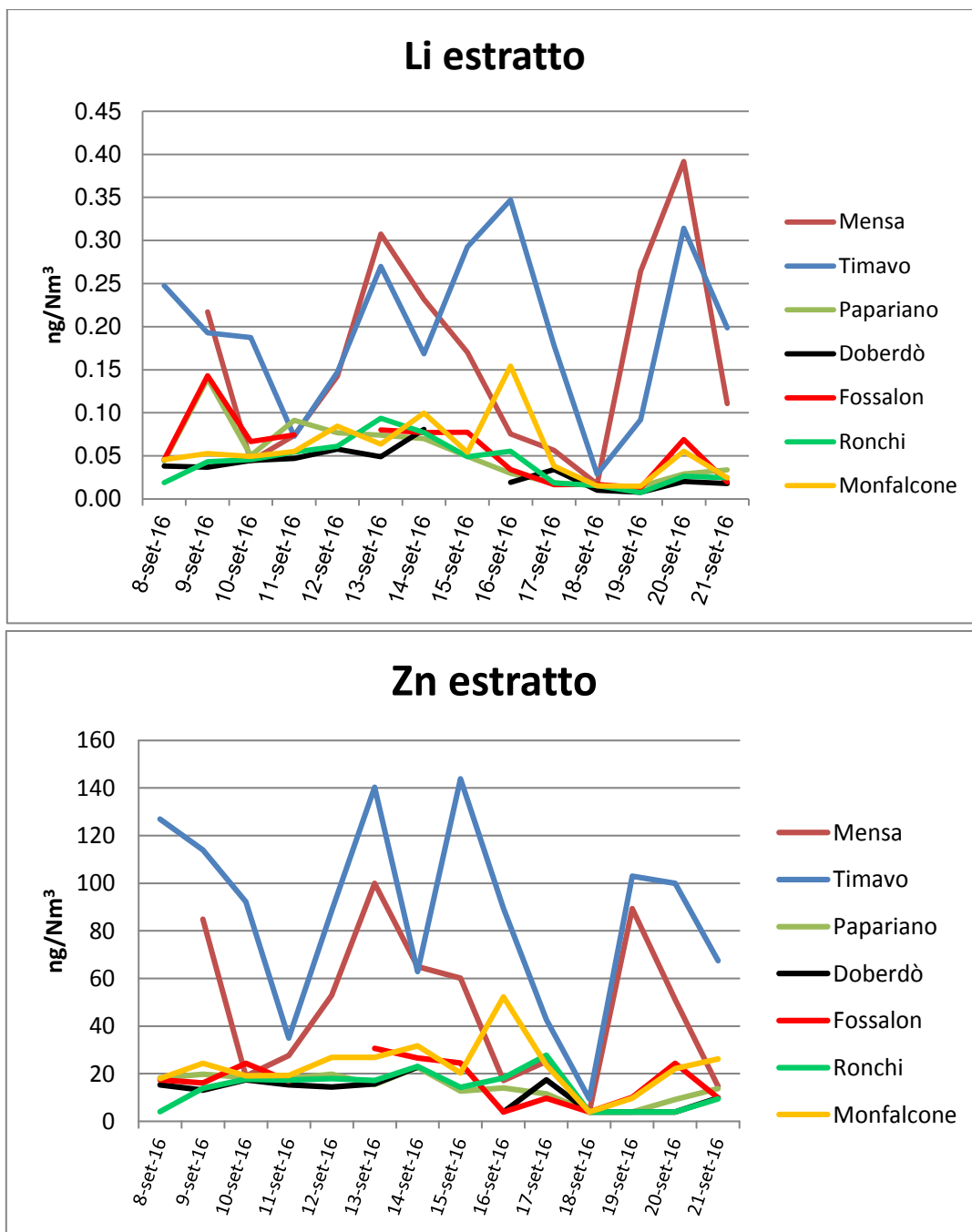


Figura 103: Variazione giornaliera della concentrazione di Li e Zn nella frazione estratta ai sette siti di misura.

Anche nel corso di quest'ultima campagna è stata confermata la presenza di una sorgente locale in grado di influenzare in modo piuttosto significativo le concentrazioni a Timavo di Li, Ba e Zn nella frazione solubile, di Be nella frazione residua e di Mn in entrambe le frazioni di solubilità. La stessa sorgente influenza anche, le stazioni Mensa e, in modo meno evidente Monfalcone. Nella figura 103 sono riportati, a titolo di esempio, gli andamenti giornalieri di Li e Zn solubile. Come già

osservato in precedenza, la grande variabilità degli andamenti giornalieri nei siti interessati porta ad ipotizzare che questa sorgente immetta polveri grossolane, prodotte mediante processi meccanico-abrasivi. Gli andamenti giornalieri delle concentrazioni totali di Ni e V sono scarsamente correlati tra loro; il V è caratterizzato da una discreta omogeneità spaziale, mentre il Ni risente in modo piuttosto evidente anche di contributi locali, probabilmente in parte confinati, come per Zn e Li, nella frazione più grossolana del PM₁₀.

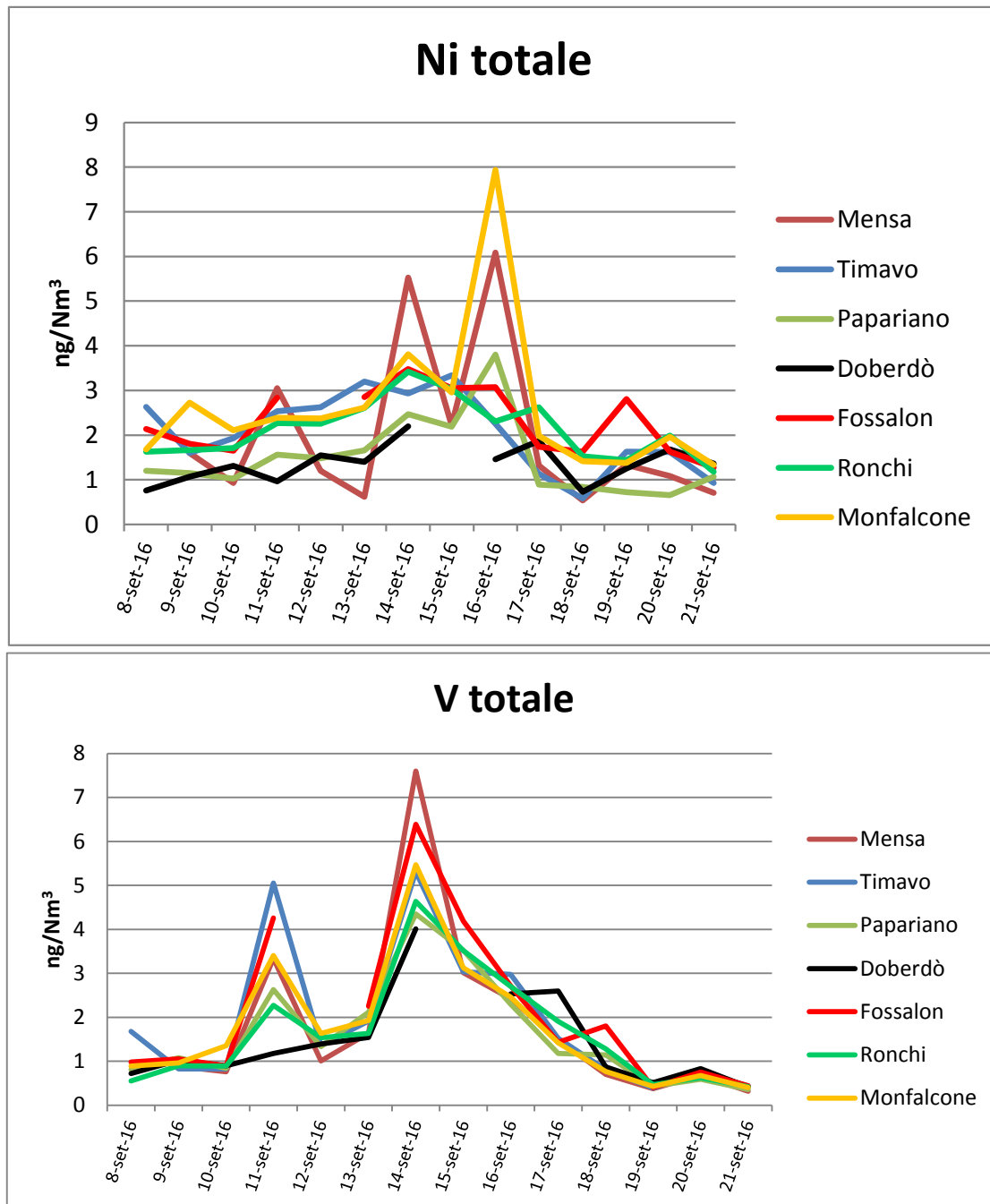


Figura 104: Variazione giornaliera della concentrazione totale di Ni e V ai sette siti di misura.

Nelle Tabelle e Figure seguenti sono riportati, per i sette siti di misura, i valori medi settimanali della concentrazione degli IPA, come singoli congeneri e come totale, espressi in ng/m^3 (Tabella L e Figura 105), della concentrazione di PCDD e PCDF, come singoli congeneri e come totale, espressi in $\text{fg I-TEQ}/\text{m}^3$ (Tabella LI e Figura 106), della concentrazione dei dl-PCB, come singoli congeneri e come totale, espressi in $\text{fg I-TEQ}/\text{m}^3$, dei PCB totali e dell'HCB, espressi in pg/m^3 (Tabella LII e Figure 107-109).

Per gli IPA (Tabella L e Figura 105), i dati mostrano per tutti i siti di misura concentrazioni totali inferiori ai $3 \text{ ng}/\text{m}^3$, valori molto vicini a quelli misurati durante la precedente campagna estiva (luglio 2014). Questi valori sono coerenti con quelli attesi per un periodo caratterizzato da buon rimescolamento delle masse d'aria e dall'assenza della sorgente legata al riscaldamento domestico a legna.

La concentrazione del benzo(a)pirene, compresa fra 0.01 e $0.04 \text{ ng}/\text{m}^3$, è due ordini di grandezza inferiore al valore obiettivo indicato dalla legislazione per la media annuale ($1 \text{ ng}/\text{m}^3$). La somma degli altri sei congeneri di cui è richiesta dal D.Lgs, 155/2010 la misura in aria ambiente (benzo(a)antracene, benzofluoranteni (b, j, k), indeno (1,2,3,c,d) pirene, dibenzo(a,h)antracene) è risultata compresa fra 0.1 e $0.3 \text{ ng}/\text{m}^3$, con trascurabili differenze fra i siti; come osservato per le precedenti campagne, nel profilo dei congeneri risultano prevalenti fenantrene, fluorantene e pirene, che, nel loro insieme, costituiscono da 72 a 84% del totale. Il benzo(a)pirene costituisce tra 0.7% e 1.9% del totale dei congeneri.

Per i PCDD e PCDF (Tabella LI e Figura 106), le concentrazioni, comprese fra 0.8 e $43 \text{ fg I-TEQ}/\text{m}^3$, sono, con l'esclusione dei siti Doberdò e Timavo, significativamente superiori a quelle misurate durante la precedente campagna estiva (luglio 2014), ma comunque inferiori al valore considerato dal WHO come tipico delle aree urbane ($100 \text{ fg I-TEQ}/\text{m}^3$).

Per quanto riguarda i dl-PCB, i dati in Tabella LII e Figura 107, espressi in $\text{fg I-TEQ}/\text{m}^3$ e quindi utili per una valutazione della tossicità, mostrano valori compresi 2.1 e 30 , molto al di sotto di quelli tipici delle aree urbane ed industriali. La distribuzione dei congeneri è analoga a quella osservata durante le campagne precedenti (prevalenza dei PCB 126 e 169, caratterizzati da valori di TEF molto più elevati che per gli altri congeneri).

In linea con quelli registrati durante le campagne precedenti sono i valori di concentrazione sia dei PCB totali (Tabella LII e Figura 108), sia dell'HCB (Tabella LII e Figura 109).

Tabella L: Concentrazione media settimanale degli IPA in aria ambiente durante la IV campagna (ng/m³)

specie	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		Mensa A2A		Timavo	
	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09
fenantrene	1.1	0.68	0.62	0.86	0.64	0.44	0.65	0.77	0.76	0.64	1.4	0.83	1.3	0.76
antracene	0.071	0.079	0.025	0.055	0.042	0.062	0.027	0.20	0.028	0.055	0.13	0.12	0.22	0.088
fluorantene	0.86	0.38	0.55	0.13	0.32	0.29	0.51	0.51	0.25	0.40	0.58	0.27	0.45	0.42
pirene	0.46	0.24	0.25	0.41	0.20	0.15	0.27	0.29	0.13	0.20	0.43	0.41	0.32	0.23
benzo(a)antracene	0.022	0.051	0.020	0.015	0.0048	0.023	0.019	0.019	0.011	0.015	0.026	0.023	0.015	0.028
crisene	0.074	0.025	0.088	0.047	0.057	0.047	0.070	0.052	0.043	0.057	0.103	0.072	0.053	0.078
benzo(b+j)fluorantene	0.058	0.038	0.050	0.036	0.046	0.031	0.043	0.030	0.026	0.051	0.054	0.051	0.13	0.072
benzo(k)fluorantene	0.020	0.006	0.018	0.011	0.018	0.015	0.025	0.011	0.013	0.012	0.019	0.011	0.027	0.016
benzo(e)pirene	0.056	0.018	0.060	0.031	0.062	0.042	0.053	0.044	0.030	0.037	0.082	0.048	0.042	0.067
benzo(a)pirene	0.025	0.010	0.022	0.017	0.026	0.022	0.023	0.022	0.016	0.019	0.037	0.036	0.021	0.036
perilene	0.0022	0.0027	0.0020	0.0018	0.0028	0.0011	0.0006	0.0022	0.0020	0.0018	0.0028	0.0028	0.0022	0.0025
indeno(1,2,3,c,d)pirene	0.045	0.020	0.040	0.034	0.036	0.035	0.044	0.036	0.026	0.043	0.036	0.040	0.082	0.049
dibenzo(a,h)antracene	0.012	0.0043	0.011	0.0059	0.011	0.0081	0.011	0.0054	0.0052	0.0089	0.012	0.0086	0.012	0.011
benzo(g,h,i)perilene	0.088	0.024	0.072	0.062	0.071	0.064	0.080	0.073	0.044	0.070	0.080	0.094	0.139	0.090
Totale IPA	2.9	1.6	1.8	1.7	1.5	1.2	1.8	2.1	1.4	1.6	3.0	2.0	2.8	1.9

Tabella LI: Concentrazione media settimanale di PCDD e PCDF in aria ambiente durante la IV campagna (fg I-TEF/m³; totale in fg I-TEQ/m³).

I dati inferiori al limite di rivelabilità sono indicati con il segno < e la concentrazione limite.

I dati compresi fra il limite di rivelabilità e il limite di quantificabilità sono indicati con un asterisco.

specie	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		Mensa A2A		Timavo	
	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09
2,3,7,8-TetraCDD	0.53*	<0.29	1.6	<0.29	1.4	0.90*	0.77*	0.63*	<0.29	0.52*	<0.29	0.58*	0.35*	<0.29
1,2,3,7,8-PentaCDD	0.48	0.20*	0.093	0.093	0.34	0.57	0.60	0.49	0.36	0.34*	0.13*	0.42	0.23*	0.26
1,2,3,4,7,8-EsaCDD	0.071	0.044	0.024	0.031	0.24	0.12	0.090	0.073	0.10	0.086	0.017*	0.11	0.017*	0.019
1,2,3,6,7,8-EsaCDD	0.10*	0.058*	<0.043	<0.043	0.17	0.16*	0.13*	0.11*	0.093*	0.083*	<0.043	0.084*	<0.043	<0.043
1,2,3,7,8,9Esa-CDD	0.11*	<0.085	<0.085	<0.085	0.30	0.14*	0.14*	0.11*	0.10*	<0.085	<0.085	<0.085	<0.085	<0.085
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.085	0.070	0.0011	0.0011	0.13	0.032	0.063	0.051	0.035	0.066	0.085	0.047	0.020	0.023
OctaCDD	0.050	0.019	0.0014	0.00038*	0.041	0.011	0.023	0.019	0.019	0.025	0.029	0.017	0.025	0.029
2,3,7,8-Tetra CDF	2.8	1.4	0.10	0.035	7.4	3.18	4.9	4.0	11	7.1	9.8	3.8	1.8	2.1
1,2,3,7,8-PentaCDF	0.50	0.13	0.055	0.0075	0.55	0.29	0.64	0.52	1.6	1.3	1.9	0.56	0.018*	0.020*
2,3,4,7,8-Penta CDF	6.0	1.8	0.14	0.14	11	0.33*	6.0	4.9	23	12	26	0.23*	0.15*	<0.18
1,2,3,4,7,8-EsaCDF	0.99	0.26	0.67	0.26	0.83	0.093*	0.88	0.72	1.1	1.3	1.9	<0.079	<0.079	<0.079
1,2,3,6,7,8-EsaCDF	1.1	0.25	<0.038	<0.038	1.0	0.088*	0.95	0.77	1.3	1.2	2.1	0.62	0.27	0.30
2,3,4,6,7,8-EsaCDF	0.81	0.030*	1.7	1.2	0.60	0.16	0.56	0.46	0.079	0.074	0.91	0.085	0.042	0.049*
1,2,3,7,8,9-EsaCDF	0.20	0.034	0.0065	0.0065	0.19	0.18	0.12	0.10	0.090	0.14	0.13	0.10	0.048	0.056
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.21	0.064	2.5	0.64	0.17	0.06	0.18	0.15	0.10	0.20	0.23	0.13	0.056	0.070
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.045	0.0090*	<0.0083	<0.0083	0.039	<0.0083	0.032	0.026	0.018*	0.038*	0.028	<0.0083	<0.0083	<0.0083
OctaCDF	0.011	0.0033	0.00022	0.00022	0.022	0.0040	0.011	0.0092	0.0076	0.013	0.0085	0.0047	0.0031	0.0034
TOTALE PCDD/PCDF	14.1	4.5	6.9	2.5	24.3	6.3	16.2	12.4	39.2	24.2	43.0	6.9	4.5	3.5

Tabella LII : Concentrazione media settimanale di dl-PCB, PCB, HCB in aria ambiente durante la IV campagna.

specie	B/Z	Monfalcone		Doberdò		Fossalon		Ronchi		Papariano		Mensa A2A		Timavo	
		8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09	8-14/09	15-21/09
3,4,4',5-TetraCB	81	0.19	0.095	0.091	0.040	0.18	0.041	0.092	0.029	0.072	0.040	0.22	0.17	0.077	0.060
3,3',4,4'-TetraCB	77	0.139	0.08	0.087	0.041	0.080	0.029	0.059	0.030	0.076	0.040	0.25	0.18	0.070	0.064
2',3,4,4',5-PentaCB	123	0.062	0.034	0.055	0.018	0.084	0.017	0.026	0.012	0.030	0.017	0.077	0.056	0.031	0.022
2,3',4,4',5-PentaCB	118	0.84	0.47	0.74	0.24	1.2	0.23	0.33	0.14	0.39	0.21	1.0	0.70	0.41	0.28
2,3,4,4',5-PentaCB	114	0.019	0.011	0.019	0.0057	0.028	0.0050	0.0075	0.0035	0.0089	0.0049	0.022	0.014	0.0096	0.0067
2,3,3',4,4'-PentaCB	105	0.26	0.15	0.320	0.099	0.50	0.10	0.10	0.046	0.15	0.088	0.34	0.24	0.15	0.10
3,3',4,4',5-PentaCB	126	6.8	4.0	10.6	3.5	5.8	0.64	3.3	1.2	4.5	2.9	20.0	12.8	4.9	3.9
2,3',4,4',5,5'-HexaCB	167	0.030	0.016	0.050	0.0094	0.048	0.011	0.011	0.0039	0.016	0.0093	0.045	0.024	0.022	0.012
2,3,3',4,4',5-HexaCB	156	0.053	0.028	0.115	0.023	0.10	0.03	0.019	0.0079	0.044	0.023	0.10	0.048	0.0043	0.021
2,3,3',4,4',5'-HexaCB	157	0.0034	0.0017	0.027	0.0051	0.023	0.00081	0.0037	0.0016	0.0090	0.0050	0.025	0.0023	0.0095	0.0020
3,3',4,4',5,5'-HexaCB	169	3.9	1.7	10.0	1.6	4.5	1.0	1.7	0.83	3.2	1.7	7.6	4.8	3.9	4.1
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	189	0.0024	0.0012	0.0058	0.0013	0.0028	0.00070	0.0011	0.00035	0.0016	0.00089	0.0062	0.0031	0.0017	0.00095
TOTALE dl-PCB (fg l-TEQ/m3)		12.3	6.5	22.1	5.6	12.7	2.1	5.6	2.3	8.5	5.0	29.8	19.0	9.6	8.5
TOTALE PCB (pg/m3)		55.2	57.1	55.2	52.2	58.1	61.8	86.4	58.6	72.1	73.3	181	112	64.0	159
HCB (pg/m3)		5.2	2.4	3.0	2.3	3.9	2.1	2.5	4.3	9.5	1.9	4.0	1.5	3.5	5.2

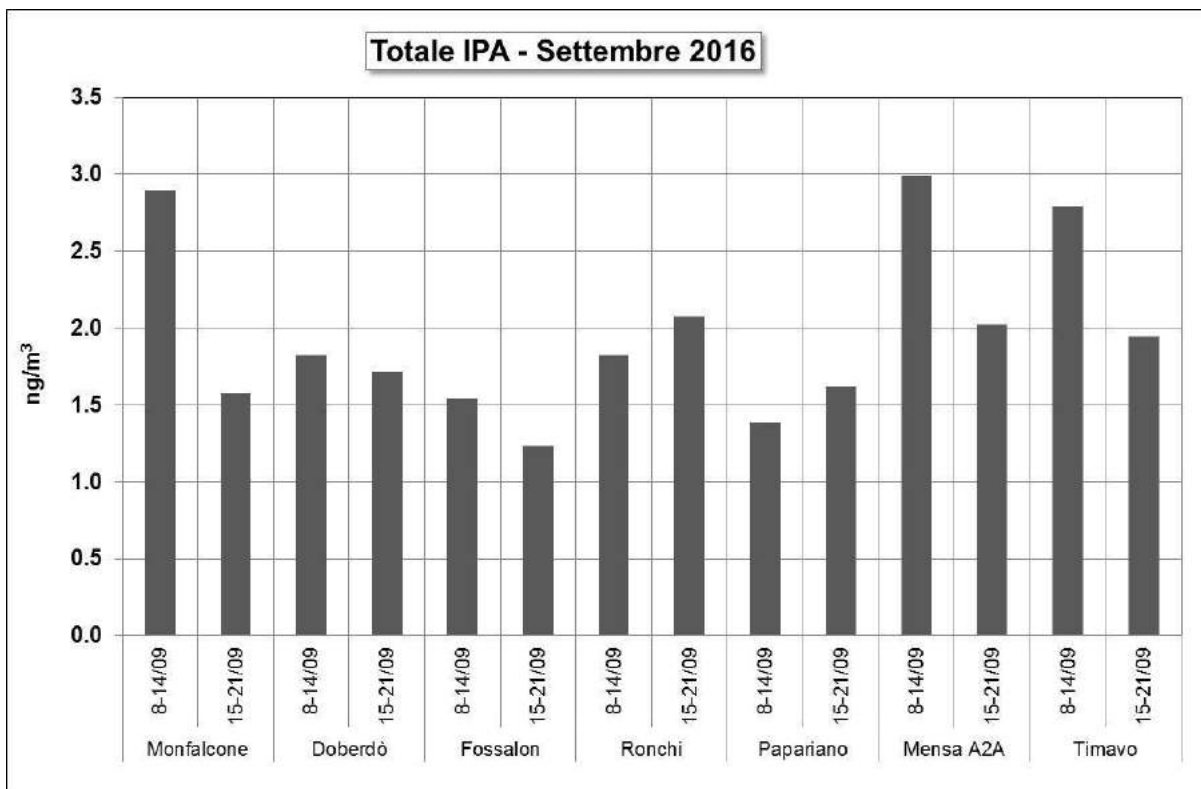


Figura 105 Concentrazione media settimanale degli IPA (somma dei congeneri).

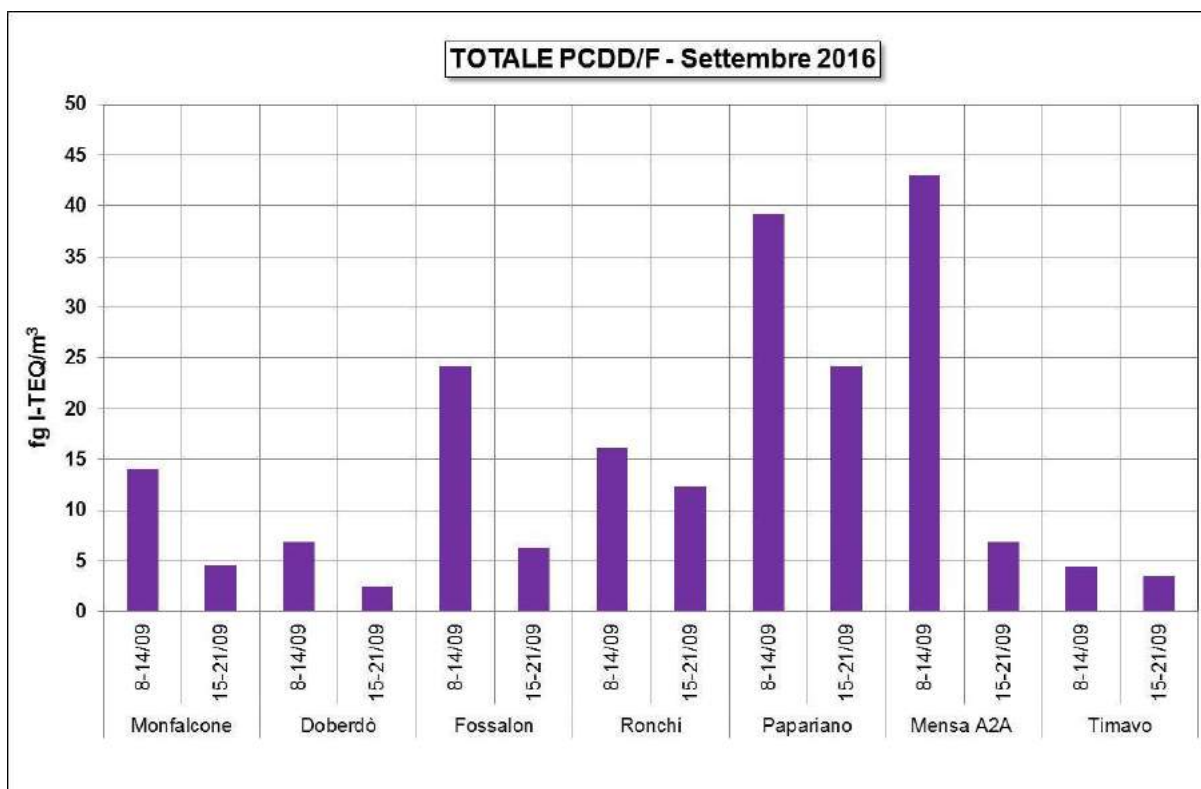


Figura 106: Concentrazione media settimanale di PCDD e PCDF (somma dei congeneri).

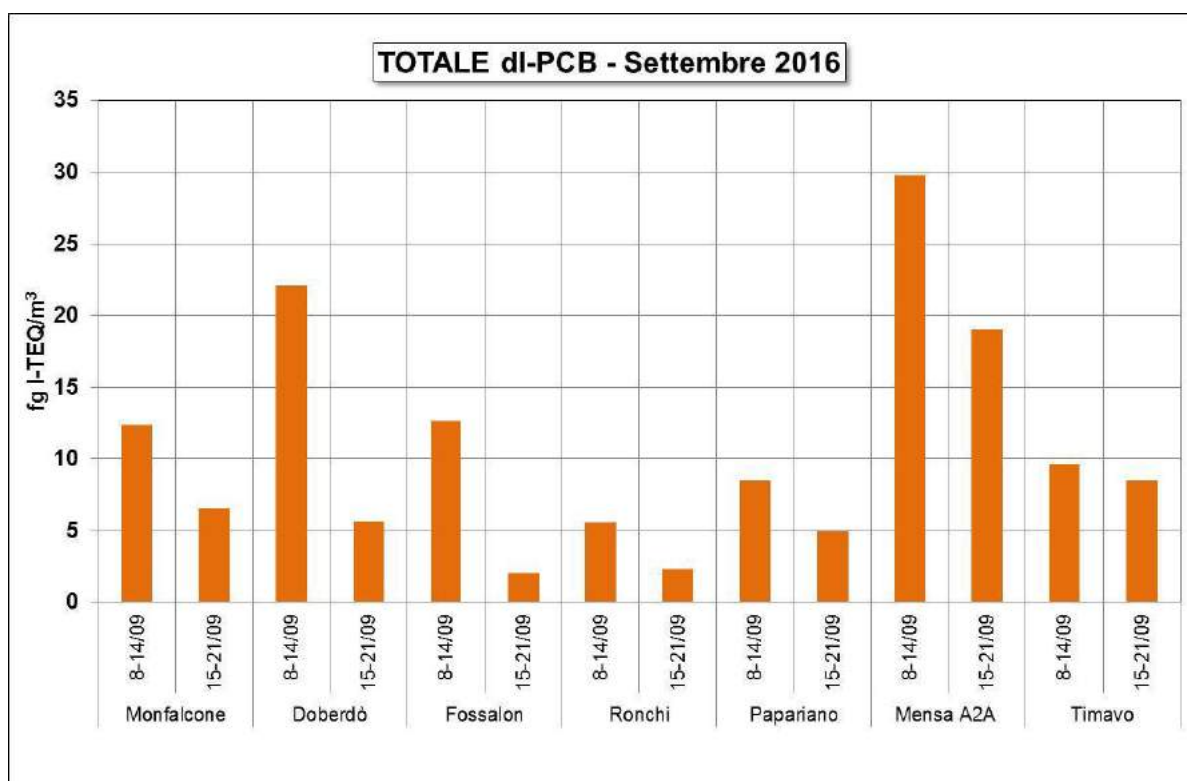


Figura 107: Concentrazione media settimanale dei PCB diossina-simili (somma dei congeneri).

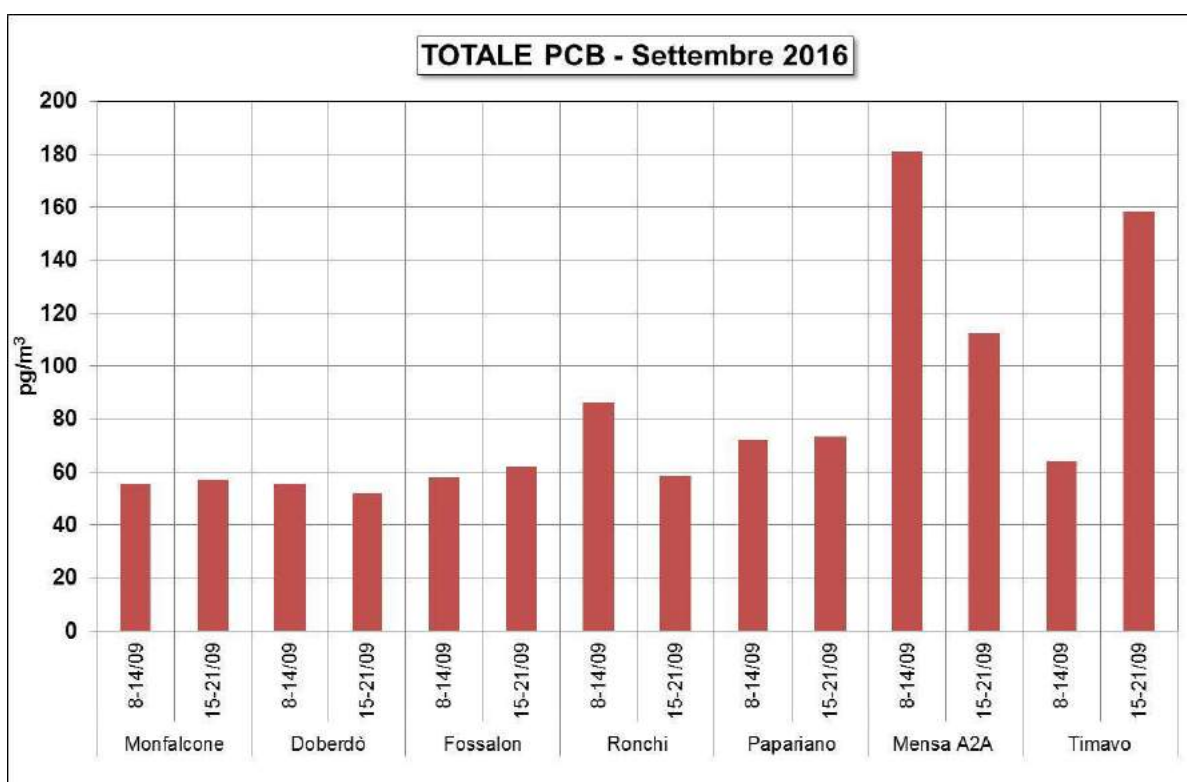


Figura 108: Concentrazione media settimanale dei PCB (somma dei congeneri).

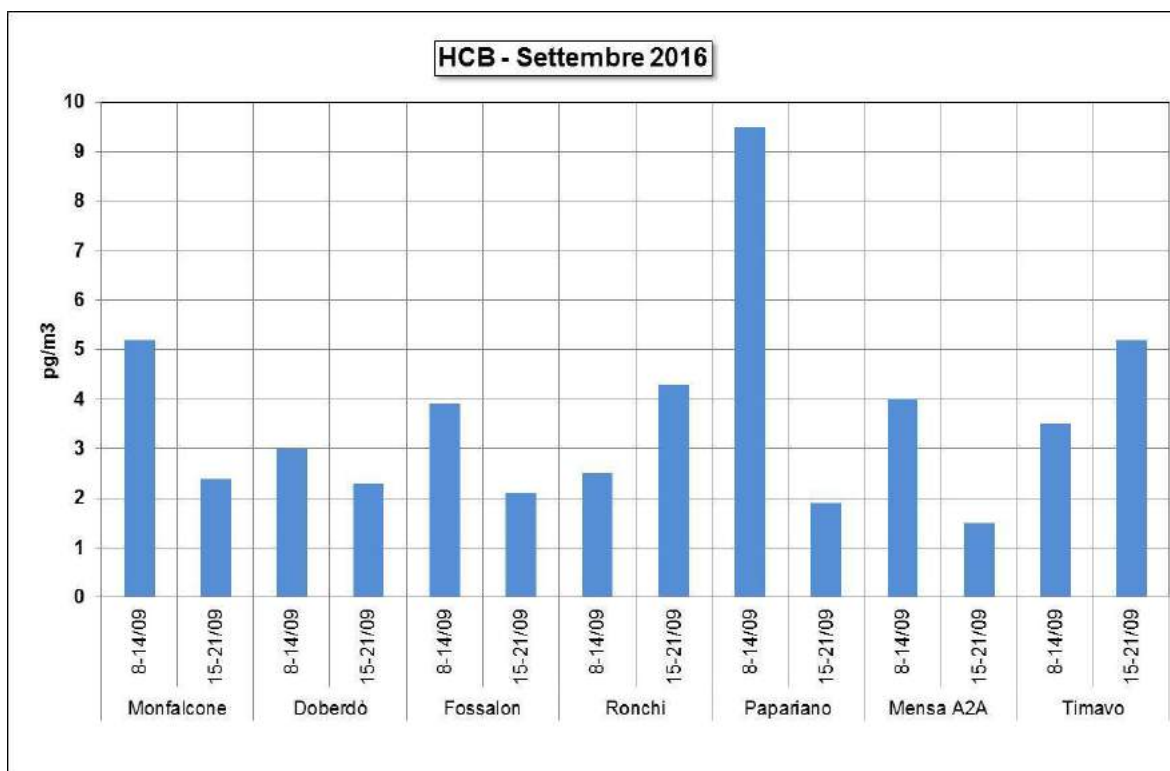


Figura 109: Concentrazione media settimanale dell'esaclorobenzene.

CONFRONTO FRA I PERIODI DI MISURA

I valori medi giornalieri della concentrazione del PM₁₀ alle sette stazioni durante le quattro campagne di misura sono riportati in Figura 109; in Figura 110 sono invece riportate in grafico, per le sette stazioni, le concentrazioni medie relative ad ogni periodo di misura. I dati mostrano che durante tutti i periodi presi in esame la variabilità spaziale della concentrazione delle polveri atmosferiche è stata molto contenuta; in particolare, non si osservano gradienti di concentrazione fra le stazioni poste in vicinanza delle zone urbanizzate e industriali (Monfalcone, Mensa a2a, Timavo), la stazione posta in zona peri-urbana (Ronchi) e le stazioni di fondo, poste in aree rurali a bassa antropizzazione (Doberdò, Fossalon, Papariano). Ciò indica, per le polveri atmosferiche, una scarsa rilevanza delle sorgenti locali ed una prevalenza delle sorgenti diffuse. L'unica eccezione è costituita dal sito di Timavo durante la prima campagna, quando i campioni, a causa di una non appropriata micro-localizzazione della stazione di prelievo, sono stati influenzati dal risollevarimento di polvere stradale dovuta al transito dei veicoli nella adiacente strada sterrata; durante le campagne successive la micro-localizzazione è stata modificata e le concentrazioni sono divenute confrontabili con gli altri siti.

Dai dati in Figura 109 e 110 risulta evidente come le concentrazioni misurate durante i periodi invernali siano state generalmente superiori a quelle misurate durante le stagioni estive. Questa condizione, che è caratteristica di tutte le zone pianeggianti del Centro e del Nord Italia, è dovuta alla scarsa ventilazione invernale ed alla conseguente prolungata permanenza delle masse d'aria sulla stessa area. In queste condizioni si osserva un incremento di tutti gli inquinanti emessi in atmosfera ed un rapido aumento delle componenti di origine secondaria del particolato, ovvero di quelle specie che si formano per reazione in atmosfera a partire da precursori in fase gassosa o particellare (ad esempio, la formazione di nitrato di ammonio a partire da ammoniaca ed acido nitrico, a sua volta formato per reazione degli ossidi di azoto). Durante il periodo estivo, invece, i moti convettivi dell'atmosfera dovuti alle elevate temperature dell'aria favoriscono la diluizione degli strati atmosferici più vicini al suolo, dove sono rilasciati gli inquinanti; in queste condizioni, la concentrazione delle polveri atmosferiche risulta in genere modesta. I quattro periodi presi in esame sono stati caratterizzati da ottimo rimescolamento atmosferico durante la prima campagna (estate 2014), discreta stabilità atmosferica durante la seconda (inverno 2015), condizioni di stabilità estrema durante la terza (inverno 2016) e buon rimescolamento durante la quarta (estate 2016). Ciò si riflette direttamente sui livelli di concentrazione osservati per le polveri, che sono stati, come media di tutte le stazioni, 15 µg/m³ durante la prima campagna, 27 µg/m³ durante la seconda, 64 µg/m³ durante la terza e 23 µg/m³ durante la quarta.

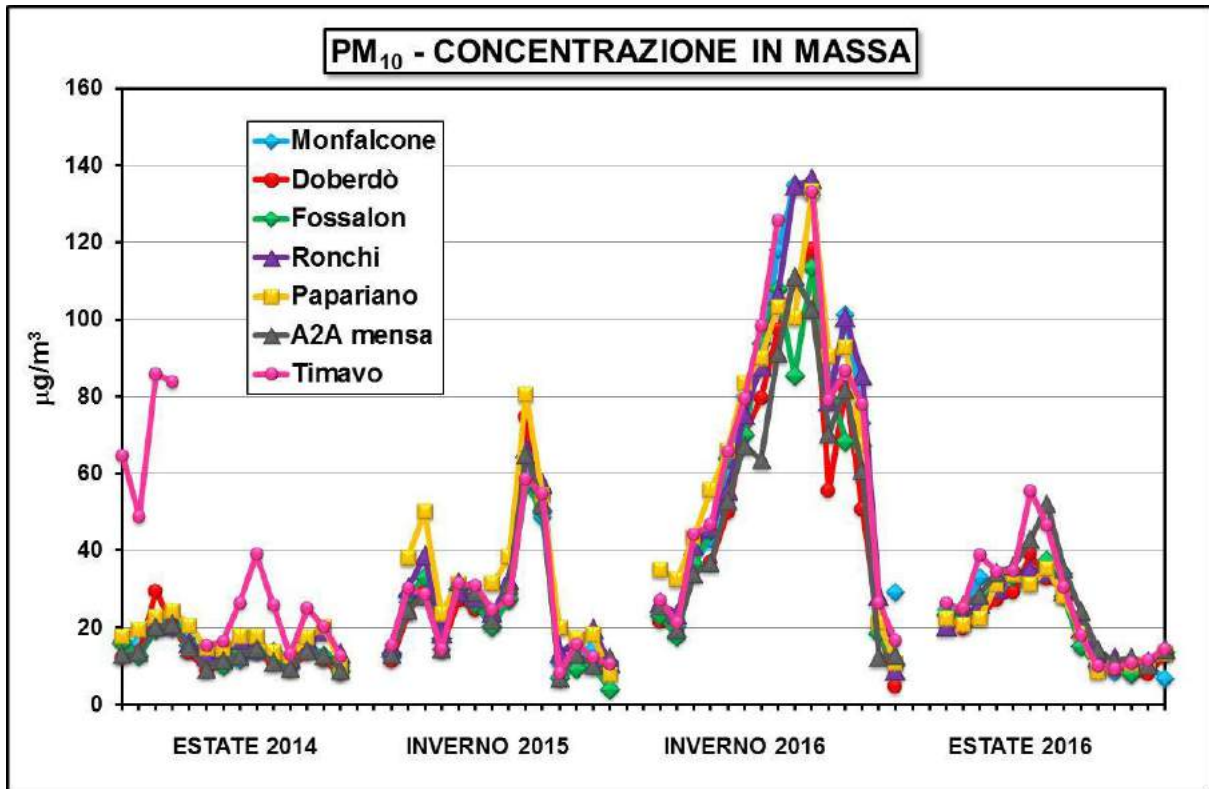


Figura 109: Concentrazione media giornaliera del PM₁₀ ai sette siti di misura durante l'intero periodo preso in esame dallo studio.

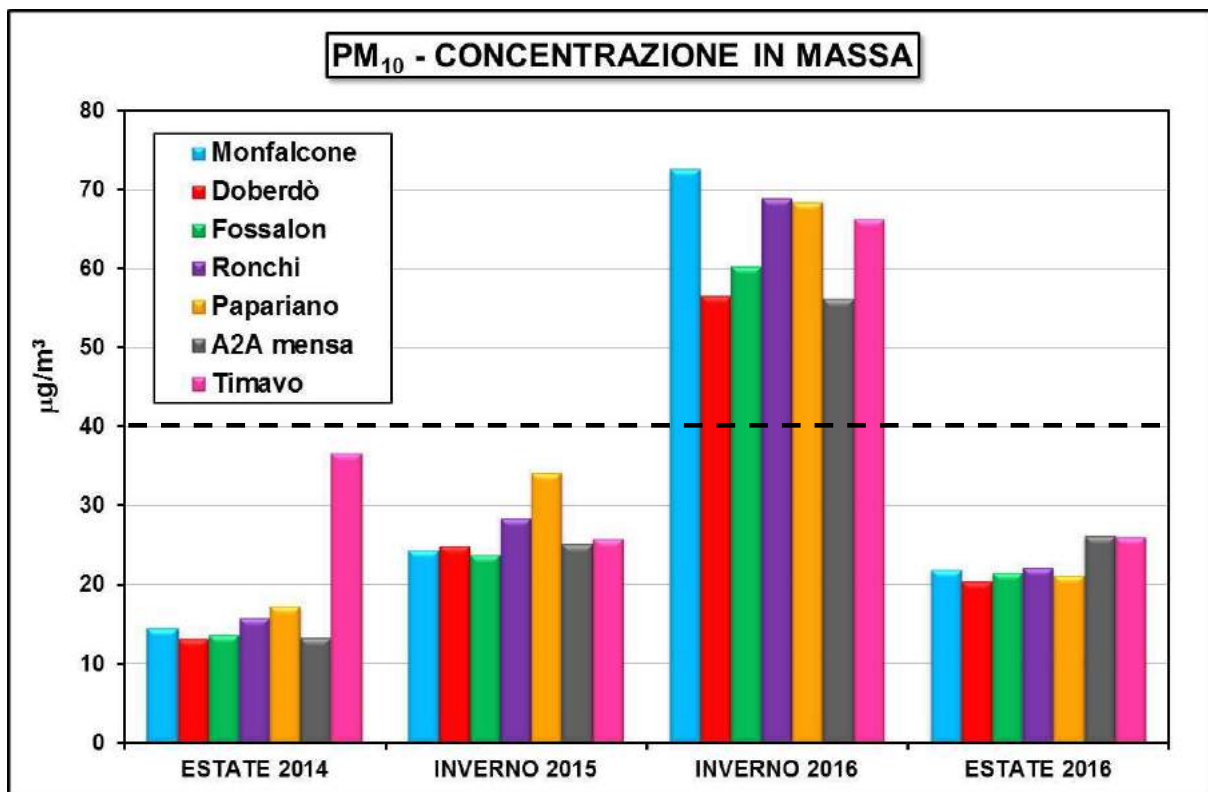


Figura 110: Concentrazione media del PM₁₀ durante le quattro campagne ai sette siti di misura. La linea tratteggiata indica il valore limite di legge per la concentrazione media annua.

Le variazioni delle condizioni estate-inverno sono chiaramente visibili anche esaminando la concentrazione delle singole specie chimiche che compongono il particolato atmosferico, riportate, per gli elementi analizzati per XRF, le specie ioniche, il carbonio elementare, il carbonio organico ed il levoglucosano, in Figura 111.

Schematizzando, si può osservare che alcune di queste specie, prevalentemente di origine legata al suolo (alluminio, calcio, magnesio, silicio e titanio) mostrano concentrazioni generalmente più alte durante il periodo estivo, a causa della maggiore aridità del terreno e quindi del più facile risollevarsi di questo tipo di polveri. Per queste specie, l'interpretazione dei dati in Figura 111 è complicata dal fatto che la terza campagna (inverno 2016) è stata caratterizzata da condizioni di estrema stabilità atmosferica che hanno causato un generale innalzamento di tutte le componenti del PM. Ciò ha portato ad osservare, per il periodo della III campagna, valori più elevati di quelli tipici della stagione invernale, anche superiori a quelli misurati durante i periodi estivi – si veda ad esempio il caso del calcio totale.

Altre specie, fra cui il cromo, il sodio ed il carbonio organico, non mostrano una spiccata variabilità stagionale ed hanno un andamento che segue l'intensità della stabilità atmosferica.

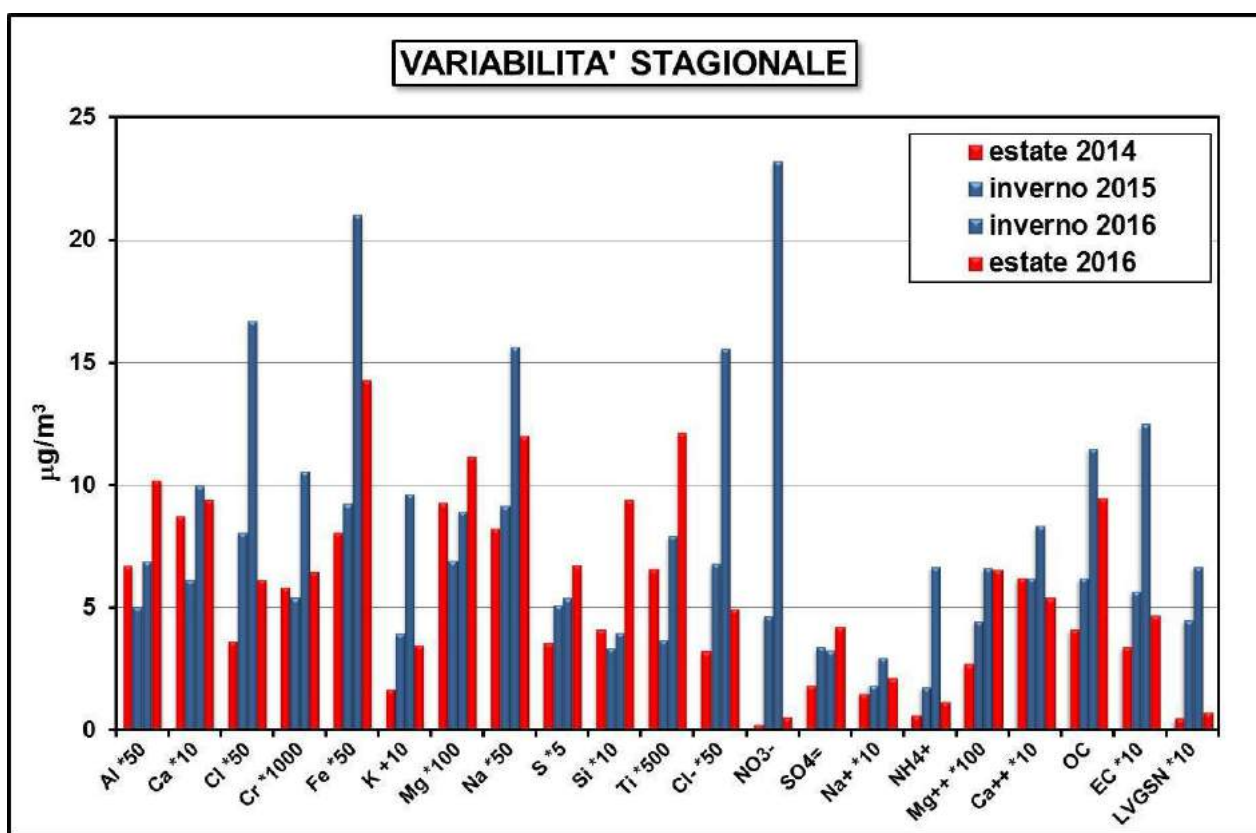


Figura 111: Variazione estate-inverno della concentrazione di singole specie chimiche componenti del PM. Per facilitare l'inserimento di tutti i dati in un unico grafico, sono stati utilizzati dei fattori di moltiplicazione.

Un terzo gruppo di specie mostra valori molto più alti durante le campagne invernali. Per alcune di queste (potassio, levoglucosano, carbonio elementare) l'incremento invernale è dovuto all'accensione della sorgente legata al riscaldamento domestico a legna. Per i sali di ammonio (nitrato, cloruro, ammonio) l'incremento è invece dovuto alla più facile formazione e maggiore stabilità di queste specie durante i periodi freddi e al più lungo tempo di permanenza delle masse d'aria sulla zona in esame, dovuto alla stabilità atmosferica: l'invecchiamento della masse d'aria determina infatti un veloce aumento di concentrazione delle specie che si formano per reazione in atmosfera (inquinanti secondari).

Più complessa è l'interpretazione degli andamenti stagionali per il ferro e per il solfato. Il Fe risente della contemporanea influenza di più sorgenti: quella legata al suolo, più intensa durante l'estate, quella legata al traffico (rilascio per abrasione dagli impianti frenanti degli autoveicoli), più intensa nei periodi di stabilità atmosferica, e, almeno per la stazione di Timavo, una probabile sorgente legata alle attività industriali locali. Per il solfato si sono bilanciate la formazione per via fotochimica, attiva durante i periodi caldi, e alcuni eventi di trasporto a media distanza dalle aree poste ad est, che hanno innalzato la concentrazione media invernale della campagna 2015.

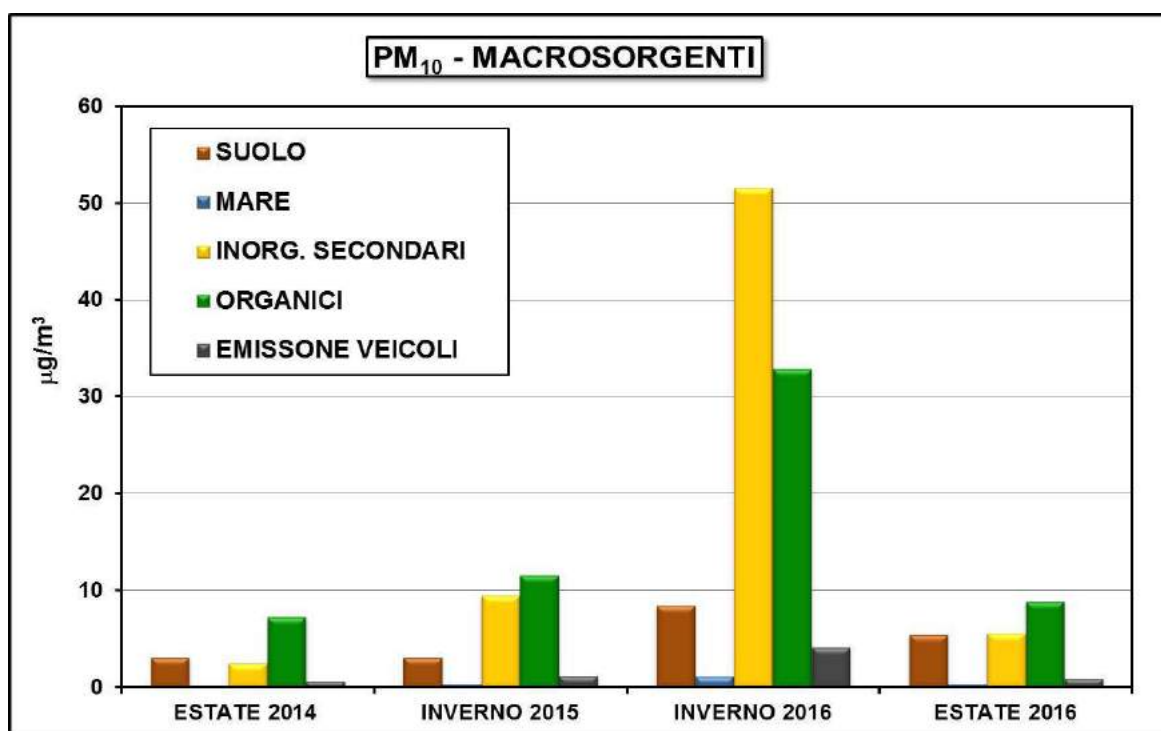


Figura 112: Intensità media delle macro-sorgenti del PM durante i quattro periodi di misura. I dati relativi all'estate 2014 non includono il sito di Timavo.

In Figura 112 è paragonata l'intensità media delle macro-sorgenti del PM durante i quattro periodi di misura. Durante i periodi estivi la sorgente legata al suolo e quella relativa agli inquinanti

di formazione secondaria (costituiti, nella stagione calda quasi esclusivamente dal solfato di ammonio) hanno intensità paragonabile, mentre d'inverno quest'ultima sorgente (costituita prevalentemente da nitrato di ammonio) risulta avere un'intensità molto superiore, soprattutto durante l'inverno 2016. La macro-sorgente legata alla biosfera (specie organiche) risulta prevalente nella maggior parte delle condizioni ambientali; le condizioni registrate durante la terza campagna (inverno 2016), come già sottolineato, sono state eccezionalmente in favore della produzione di specie secondarie inorganiche, che hanno costituito quindi la sorgente prevalente.

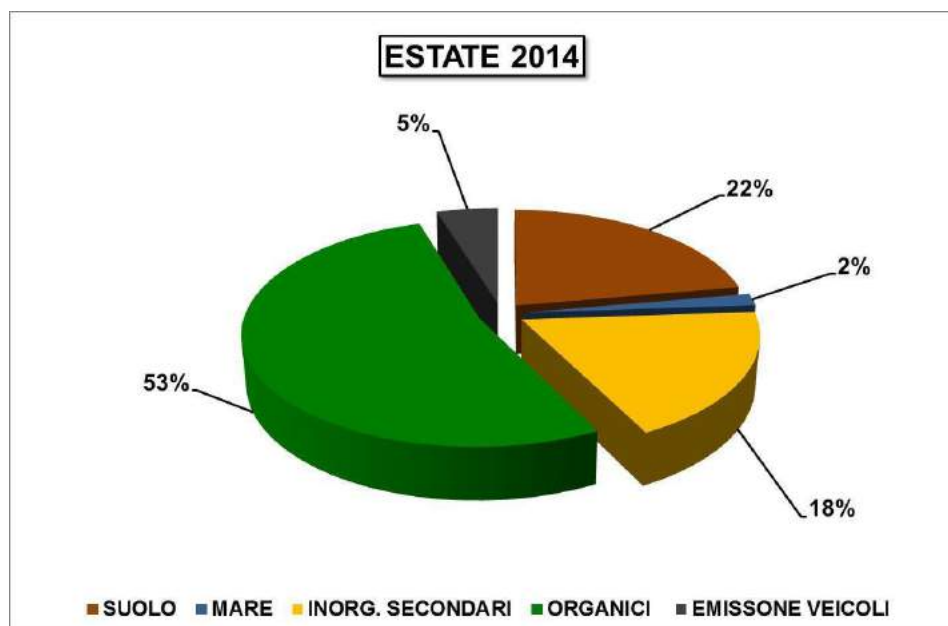


Figura 113: Peso percentuale medio delle macro-sorgenti durante la I campagna. Nel calcolo non è stato compreso il sito di Timavo.

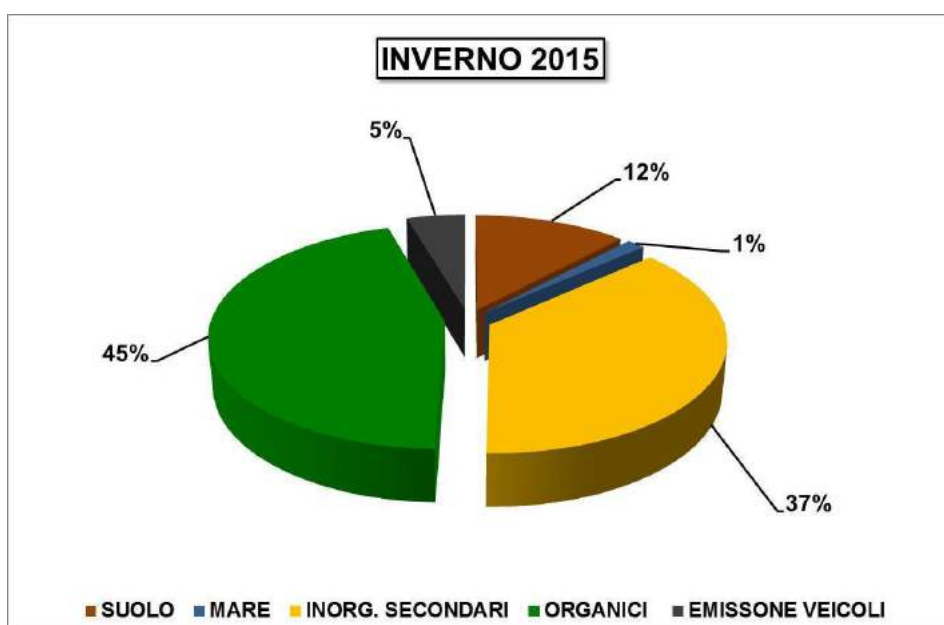


Figura 114: Peso percentuale medio delle macro-sorgenti durante la II campagna.

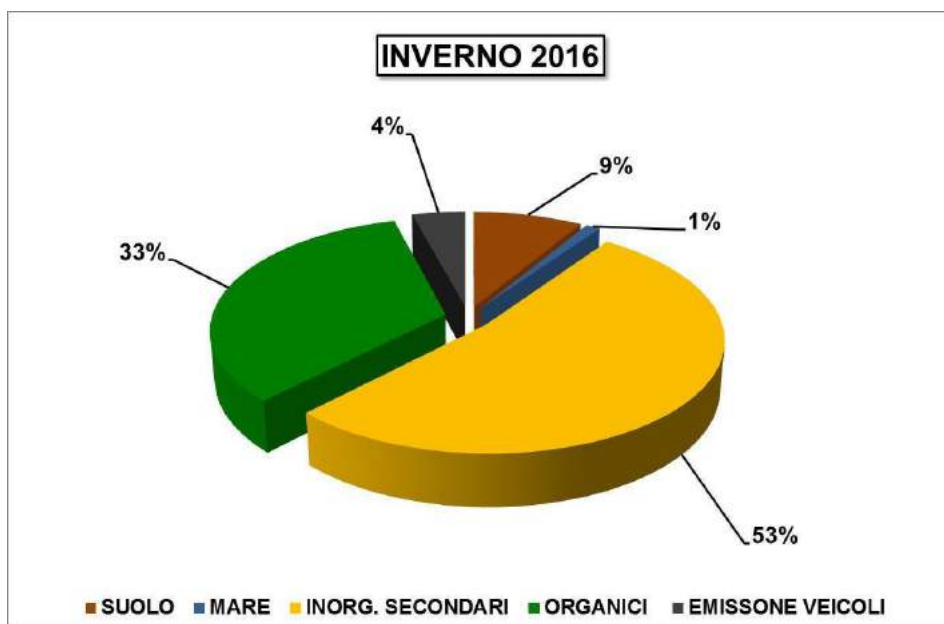


Figura 115: Peso percentuale medio delle macro-sorgenti durante la III campagna.

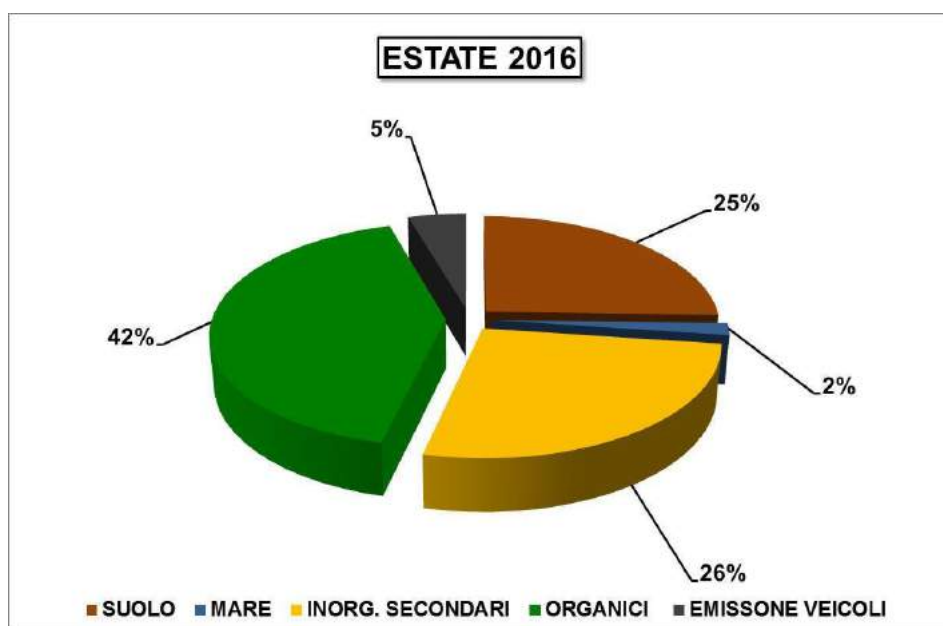


Figura 116: Peso percentuale medio delle macro-sorgenti durante la IV campagna.

Di intensità molto minore sono le macro-sorgenti legate al mare (concentrazioni medie comprese fra 0.2 e 1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e alle emissioni da traffico; la concentrazione delle polveri derivanti da quest'ultima sorgente, che ha un'intensità costante nel corso dell'anno, segue fedelmente l'andamento della stabilità atmosferica.

Nelle Figure 113-116 sono riportate le composizioni percentuali medie, in termini di macro-sorgenti, per ogni campagna di misura. Per omogeneità di confronto, nel calcolare le medie non è stato tenuto conto della stazione di Timavo sia in queste Figure che in Figura 112.

Anche da questo tipo di aggregazione dei dati risulta evidente il peso preponderante della sorgente legata alle specie organiche durante tutti i periodi, la maggiore forza della sorgente legata al suolo durante i periodi estivi, il massiccio incremento della forza della sorgente legata alla produzione secondaria di specie inorganiche durante i periodi invernali, in specie il secondo, e la sostanziale costanza della forza delle sorgenti legate al mare (1-2%) e al traffico (4-5%).

Le concentrazioni dei microelementi possono fornire ulteriori informazioni sulla qualità dell'aria e sulla presenza e di sorgenti specifiche, che potrebbero non alterare in modo significativo le concentrazioni di massa del PM ed influire in modo molto marginale sulla distribuzione tra le macro-sorgenti. L'utilizzo delle concentrazioni dei microelementi come traccianti di sorgente è basato sullo studio della loro distribuzione spaziale e della loro variabilità giornaliera. Una stessa sorgente tenderà infatti ad emettere polveri con una data composizione elementare che diffonderanno nello spazio circostante diluendosi all'aumentare della distanza dal luogo di emissione.

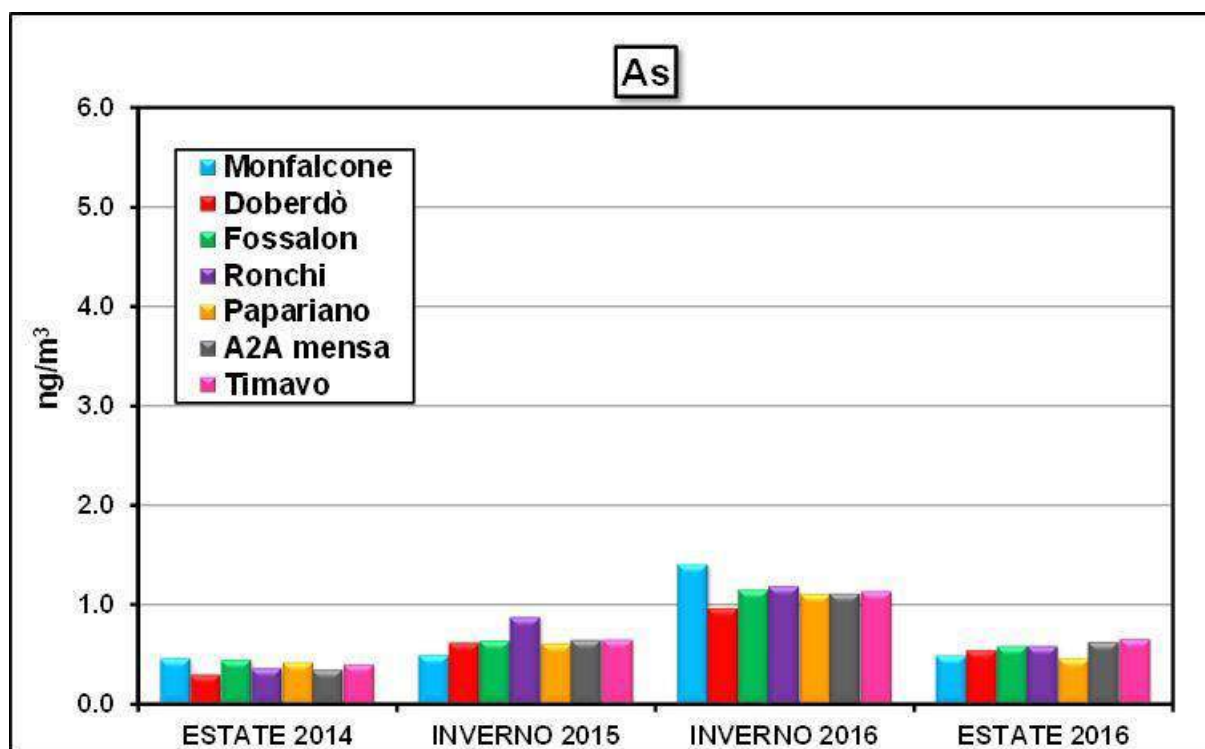


Figura 117: Valori medi della concentrazione di As durante le quattro campagne ai sette siti di misura. Il fondo scala rappresenta il valore obiettivo fissato dal DLS 155/2010.

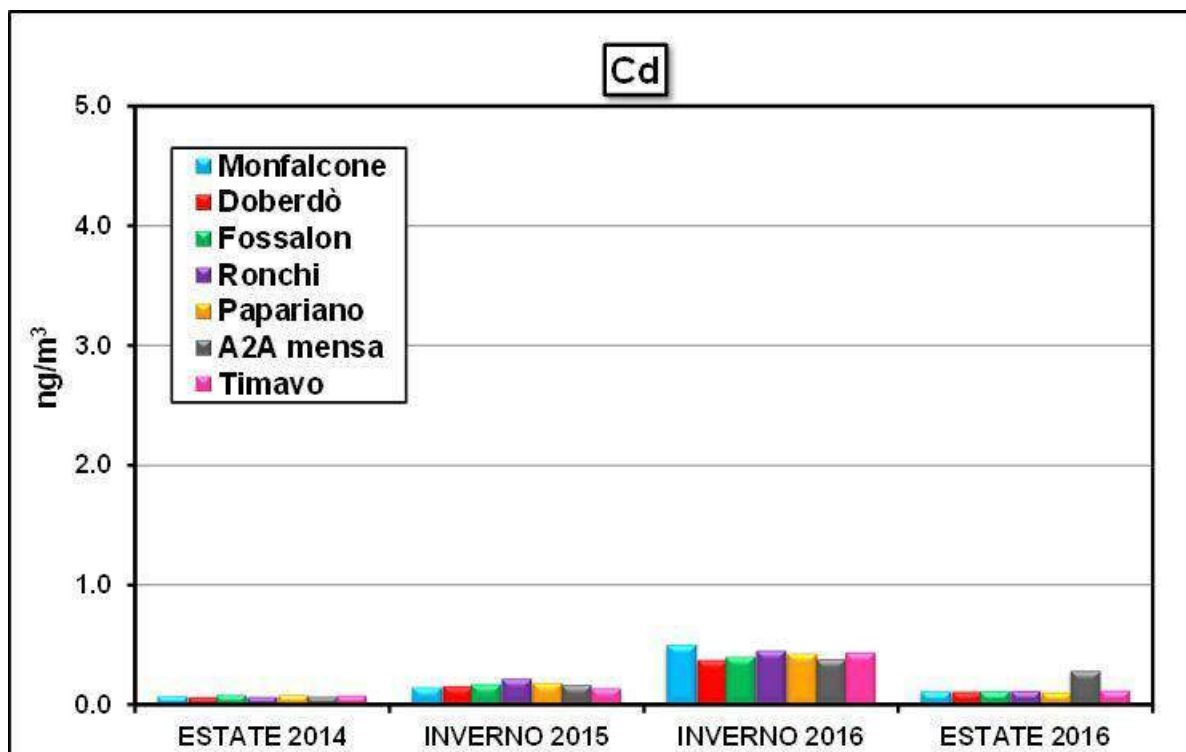


Figura 118: Valori medi della concentrazione di Cd durante le quattro campagne ai sette siti di misura. Il fondo scala rappresenta il valore obiettivo fissato dal DLS 155/2010.

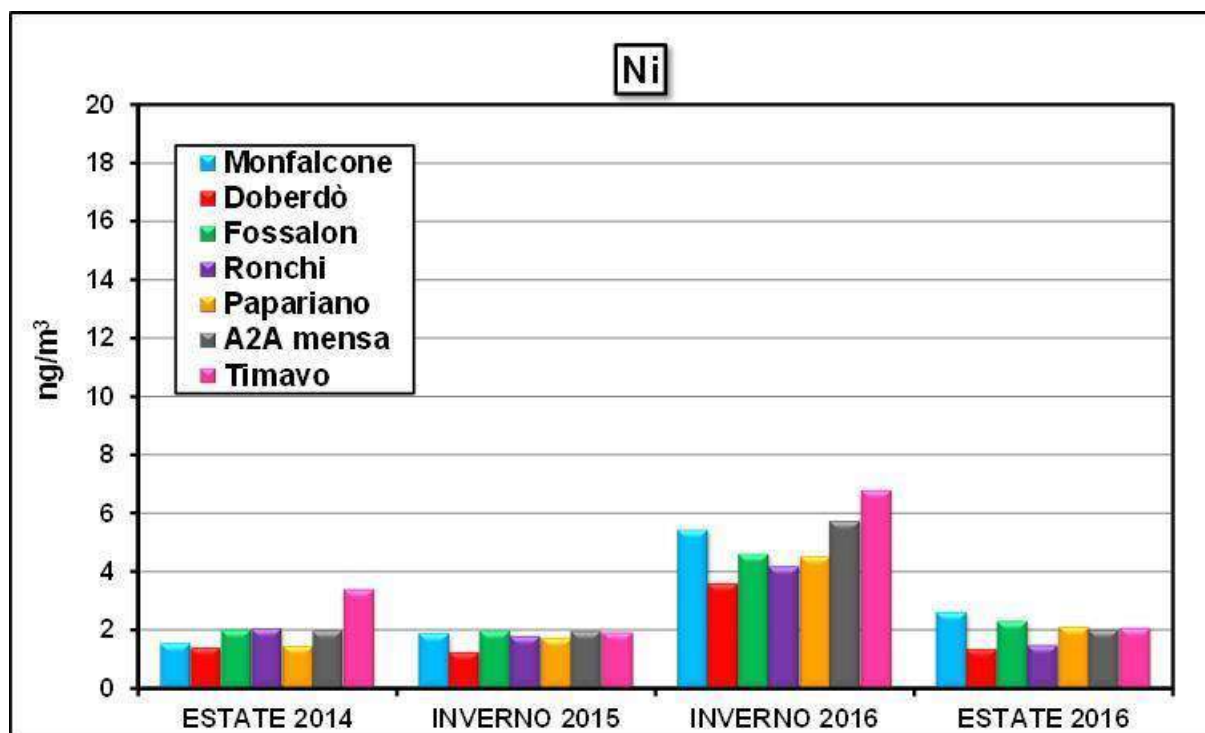


Figura 119: Valori medi della concentrazione di Ni durante le quattro campagne ai sette siti di misura. Il fondo scala rappresenta il valore obiettivo fissato dal DLS 155/2010.

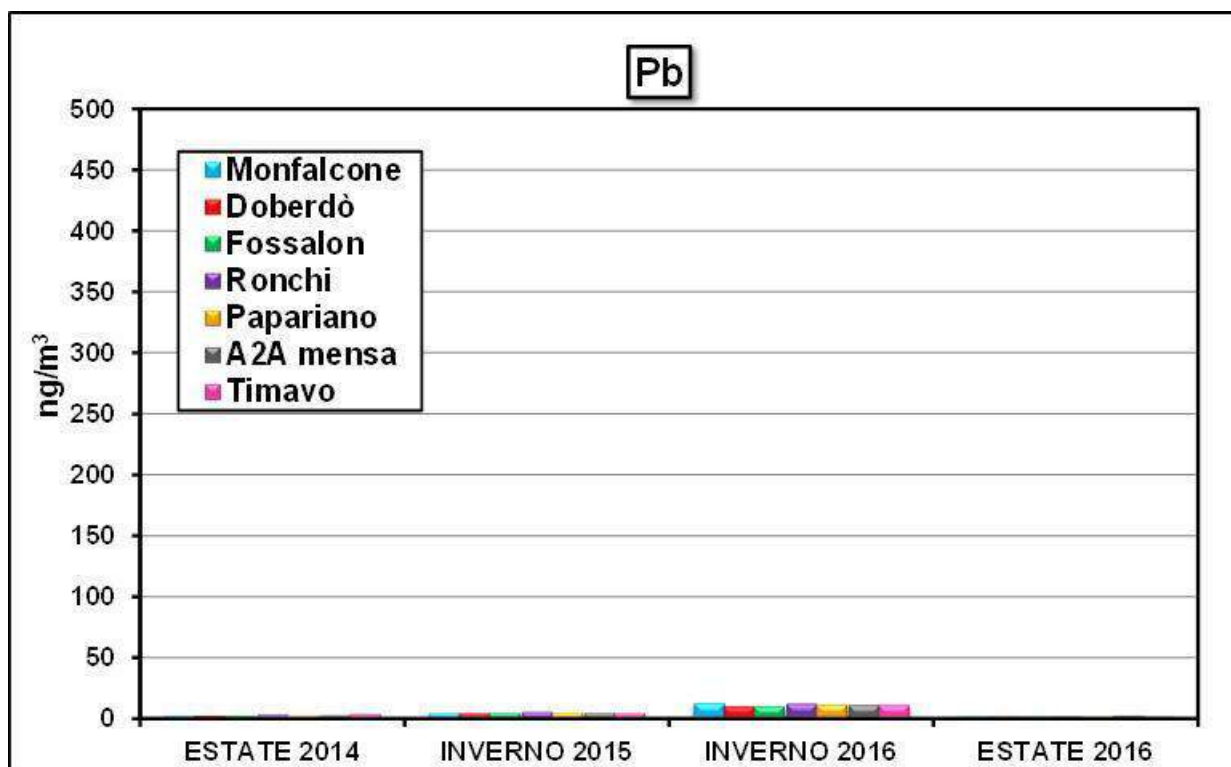


Figura 120: Valori medi della concentrazione di Pb durante le quattro campagne ai sette siti di misura. Il fondo scala rappresenta il valore limite fissato dal DLS 155/2010.

Le concentrazioni di As, Cd e Ni nel PM_{10} sono soggette a valori-obiettivo (D. Lgs. 155/2010), pari rispettivamente a 6 ng/m^3 , 5 ng/m^3 e 20 ng/m^3 , mentre per il Pb è previsto un valore limite di 500 ng/m^3 (valori medi annuali). Come si può osservare nelle Figure 117-120, che riportano le concentrazioni medie misurate ai sette siti durante le quattro campagne di misura, i valori misurati sono molto al di sotto dei valori obiettivo (As, Ni e Cd) e del valore limite (Pb). Si può inoltre osservare come nessuno degli elementi considerati presenti gradienti di concentrazione apprezzabili tra i siti; come già osservato in precedenza, ciò indica una scarsa influenza da parte di sorgenti locali.

Le variazioni delle concentrazioni tra le campagne di misura sono in generale relativamente modeste, con un discreto aumento solo nella campagna invernale del 2016, dovuto al generale peggioramento della qualità dell'aria causato dalla prolungata stabilità atmosferica.

Analoghe considerazioni possono essere fatte per la maggior parte degli elementi analizzati; le eccezioni verranno discusse nel seguito della relazione.

Nelle Figure 121 e 122 sono riportati i valori delle concentrazioni medie di As e Pb (media fra tutti i siti), suddivise nelle frazioni estratta e residua, e la relativa percentuale di solubilità (calcolata come rapporto percentuale tra concentrazione nella frazione estratta e la concentrazione totale). Come già accennato in precedenza, la variazione della percentuale di solubilità indica la variazione

della forza relativa delle sorgenti che hanno immesso il singolo elemento in atmosfera. Come si può osservare, per l'As (Figura 121) l'aumento invernale delle concentrazioni misurate non comporta una variazione apprezzabile della percentuale di solubilità; ciò suggerisce che la forza relativa delle sorgenti responsabili dell'immissione di As sia rimasta pressoché invariata durante i periodi in esame. Analoghe considerazioni si possono applicare alla maggior parte degli altri elementi tipicamente considerati come traccianti di sorgenti industriali di tipo combustivo (Sn, Sb, Ni, V, nella frazione estratta).

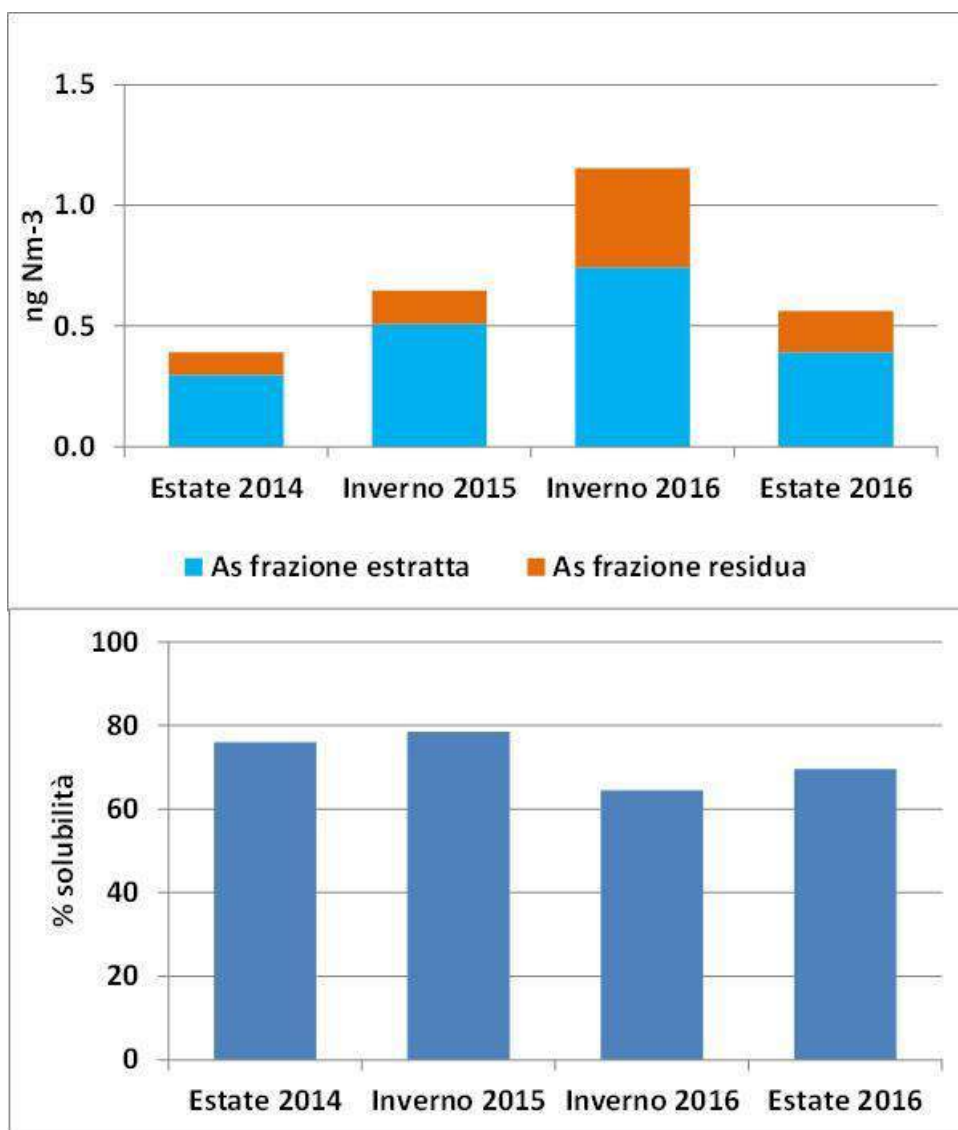


Figura 121: Valori medi della concentrazione di As nelle frazioni estratta e residua e relativa percentuale di solubilità (media di tutti i siti) durante le quattro campagne di misura.

Nel caso del Pb (Figura 122), l'aumento di concentrazione nel periodo invernale, soprattutto nel 2016, è principalmente a carico della frazione residua, ed è quindi accompagnato da una

diminuzione della percentuale di solubilità. In questo caso, è possibile ipotizzare la presenza di una sorgente attiva solo nel periodo invernale e responsabile dell'immissione di specie del Pb scarsamente solubili. Anche sulla base di precedenti studi, questa sorgente può essere individuata nell'impiego di legna e pellet per il riscaldamento domestico. La stessa sorgente è anche responsabile di un aumento piuttosto consistente, oltre che del levoglucosano e del potassio, del Rb e del Li nella frazione solubile.

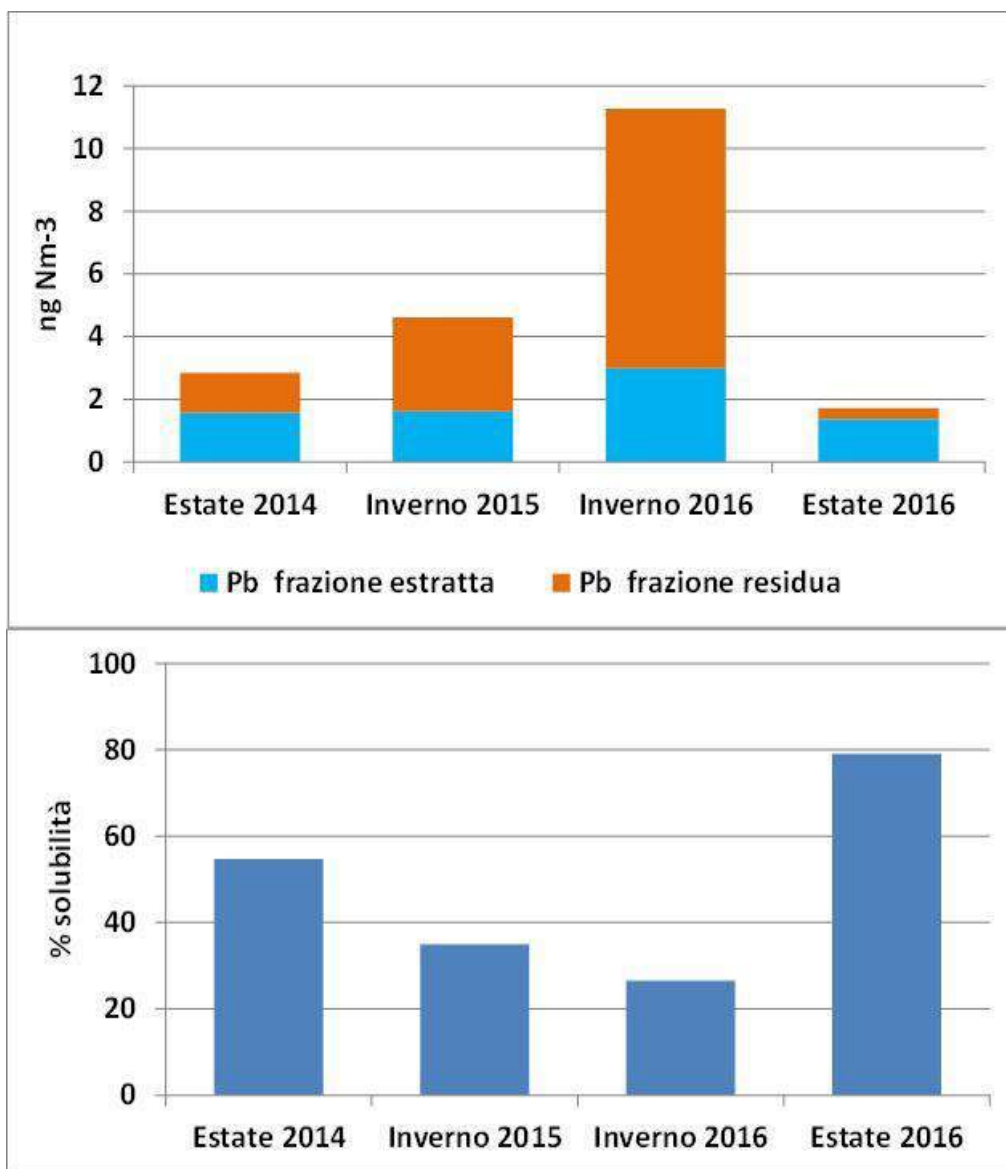


Figura 122: Valori medi della concentrazione di Pb nelle frazioni estratta e residua e relativa percentuale di solubilità (media di tutti i siti) durante le quattro campagne di misura.

Come già accennato, la maggior parte dei microelementi presenta una notevole omogeneità spaziale. A titolo di esempio, nella Figura 123 sono riportate le concentrazioni giornaliere dell'As ai sette siti durante le quattro campagne di misura. Si può osservare come i profili relativi ai diversi

siti siano quasi sovrapponibili e sostanzialmente in accordo con quelli relativi alla concentrazione di massa del PM_{10} , riportati nella Figura 109. Questo comportamento, comune anche a molti dei traccianti di sorgenti industriali combustive (Cd, Sn, Tl, Pb, Sb, tutti nella frazione solubile), indica la presenza di concentrazioni di fondo, quindi non direttamente correlabili ad alcuna sorgente locale, prevalentemente modulate dalla variazione della capacità di diluizione dell'atmosfera.

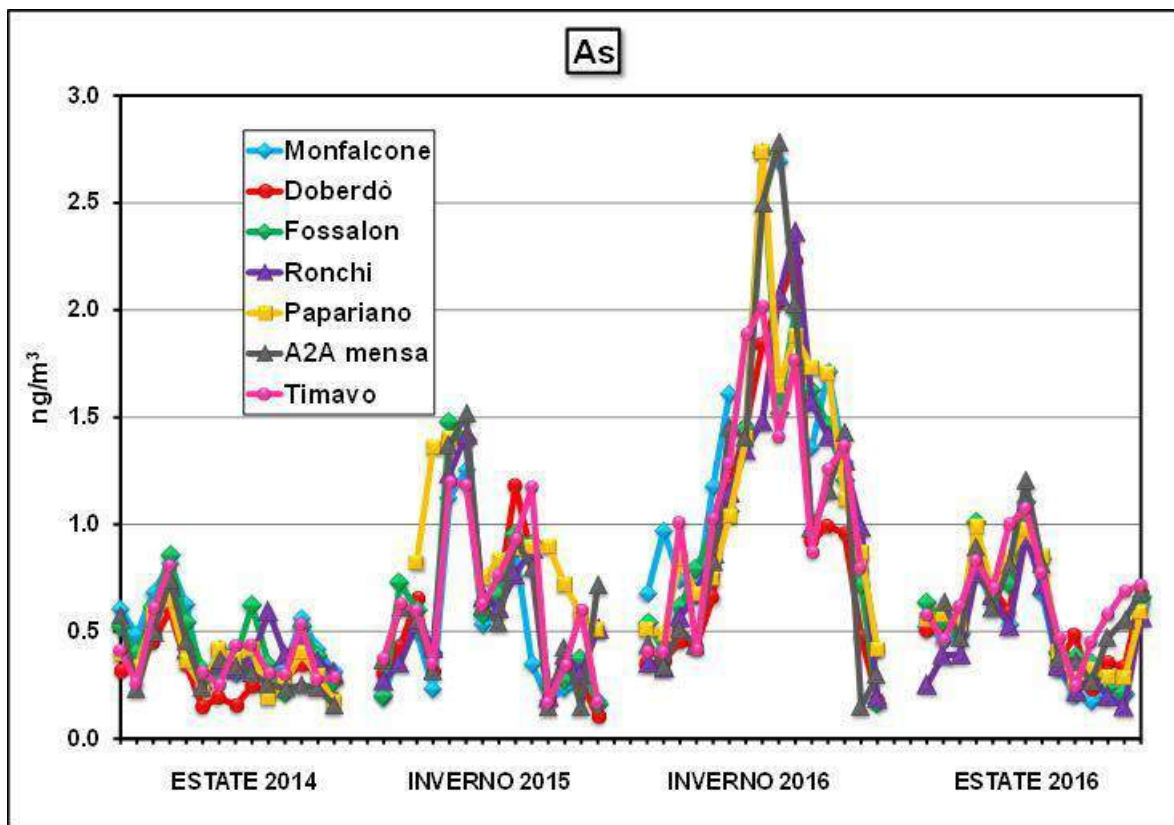


Figura 123: Concentrazione media giornaliera dell'As ai sette siti di misura durante l'intero periodo preso in esame dallo studio.

Alcuni elementi costituiscono un'eccezione alla generale omogeneità spaziale discussa finora. Nella Figura 124 sono riportate le concentrazioni medie di Fe (totale) misurate ai sette siti durante le quattro campagne effettuate. Anche in questo caso, a causa della intensa stabilità atmosferica, le concentrazioni misurate nell'inverno 2016 sono, in tutti i siti, sensibilmente più elevate che nelle restanti campagne. Si può però osservare come, nell'ambito di ogni campagna, i valori relativi ai diversi siti di misura siano diversi tra loro, con una struttura che si ripete in ogni periodo: i valori risultano più elevati a Monfalcone, Mensa, Pappariano e Timavo che nelle restanti stazioni. Un comportamento del tutto analogo è stato riscontrato anche per Cu, Sb e Sn (totale), considerati dei buoni traccianti del traffico veicolare, e, in particolare, della componente dovuta al risollevarimento di polveri depositate al suolo e all'abrasione di freni e parti meccaniche. Questo tipo di sorgente produce polveri particolarmente ricche di metalli e metalloidi, appartenenti quasi esclusivamente

alla frazione più grossolana del PM₁₀ e quindi dotate di scarsa capacità diffusiva; per questo tipo di contributi è atteso un gradiente spaziale più pronunciato che per polveri di dimensioni inferiori.

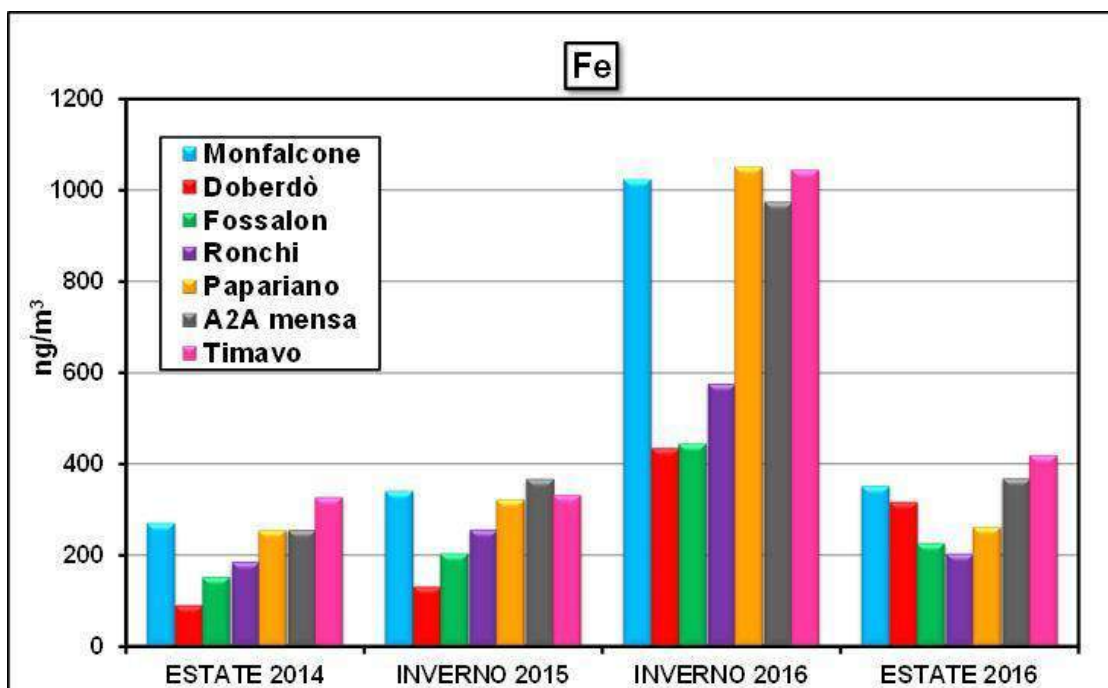


Figura 124: Valori medi della concentrazione di Fe durante le quattro campagne ai sette siti di misura.

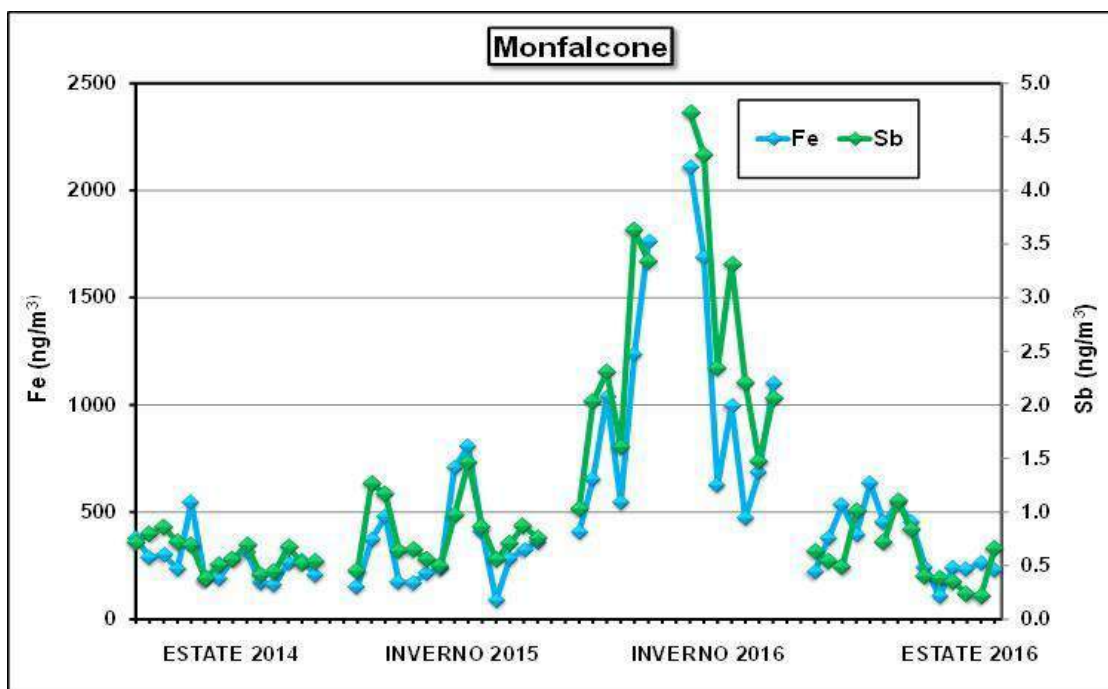


Figura 125: Concentrazione media giornaliera di Fe e Sb al sito di Monfalcone durante l'intero periodo preso in esame dallo studio.

Nella Figura 125 sono confrontate, a titolo di esempio, le concentrazioni medie giornaliere di Fe e Sb misurate al sito di Monfalcone; si può osservare come i due traccianti, nonostante abbiano livelli di concentrazione molto diversi, abbiano una modulazione tra loro quasi sovrapponibile; ciò conferma che essi provengono prevalentemente dalla medesima sorgente. Lo stesso comportamento è stato osservato a tutti i siti e per tutti i traccianti indicati.

Gradienti spaziali piuttosto consistenti sono stati osservati anche per Li, Be, Mn, Ba e Zn. Nelle Figure 126 e 127 sono riportate le concentrazioni medie di Li e Zn ai sette siti di misura. Come si può osservare, le concentrazioni di entrambi gli elementi sono più alte ai siti Mensa, Timavo e, in modo meno pronunciato, a Monfalcone che ai restanti siti. L'entità del gradiente di concentrazione tende a variare da una campagna all'altra ed è meno accentuato nella campagna invernale del 2015. Osservando gli andamenti giornalieri di Li e Zn nelle tre stazioni interessate (Figure 128-130), si può osservare come i due traccianti siano sempre molto ben correlati e quindi associati ad una sorgente prevalente comune. Si può però osservare come gli andamenti a tre siti non siano sovrapponibili; ciò indica che la sorgente responsabile delle concentrazioni misurate influenza giornalmente i tre siti con forza diversa, probabilmente in funzione della direzione dei venti. Complessivamente, il comportamento osservato porta ad ipotizzare la presenza di polveri con scarsa capacità diffusiva (grossolane) e rilasciate da una sorgente posta ad una distanza breve e comparabile dai siti di Mensa a2a e Timavo e leggermente maggiore dal sito di Monfalcone.

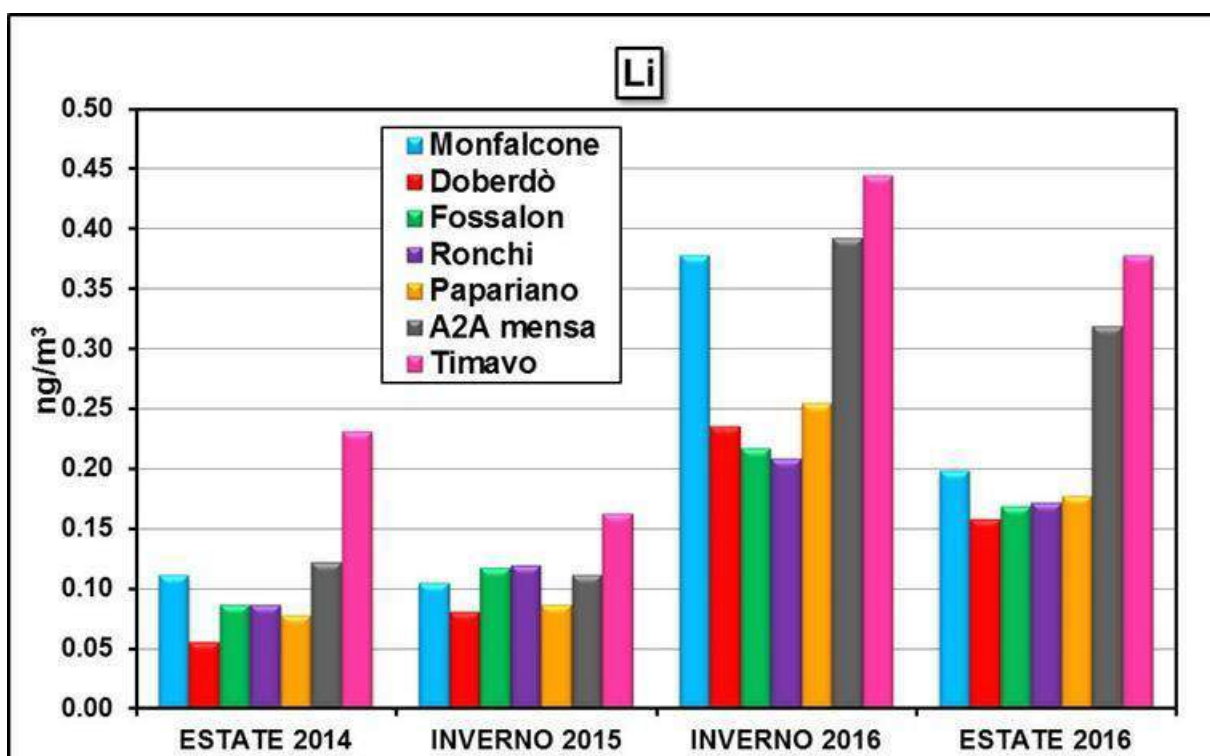


Figura 126: Valori medi della concentrazione del Li durante le quattro campagne ai sette siti di misura.

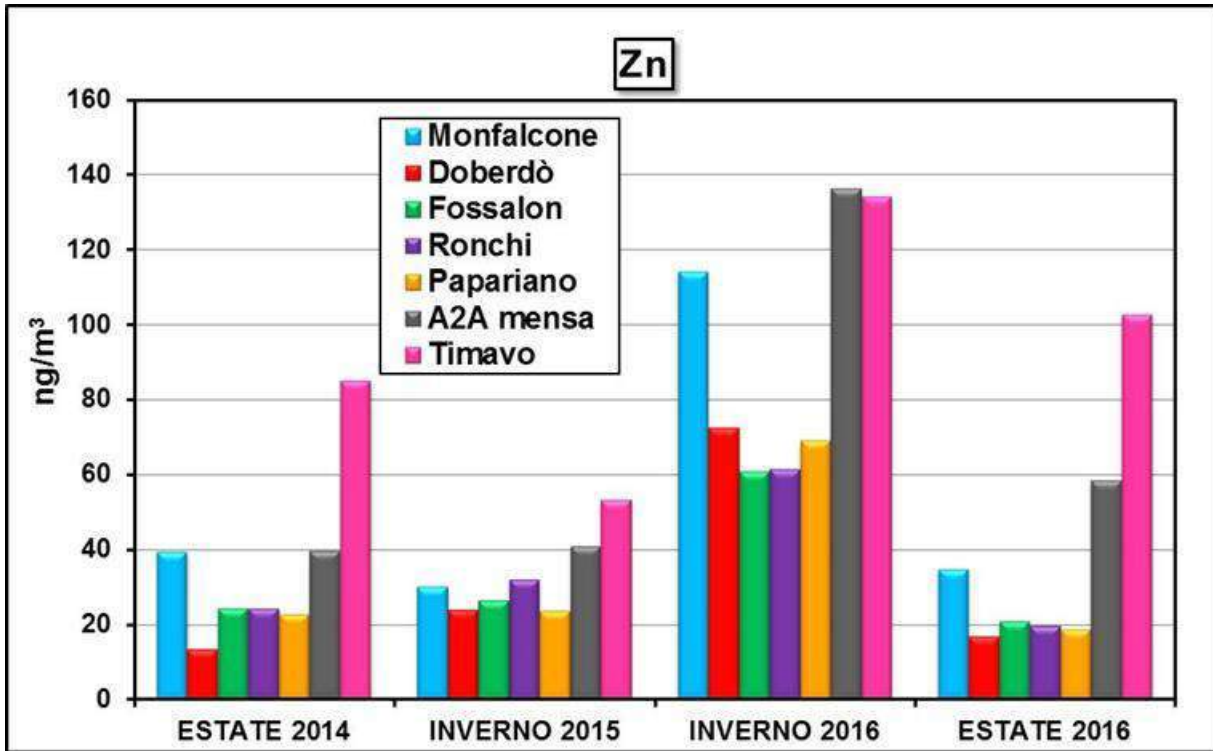


Figura 127: Valori medi della concentrazione dello Zn durante le quattro campagne ai sette siti di misura.

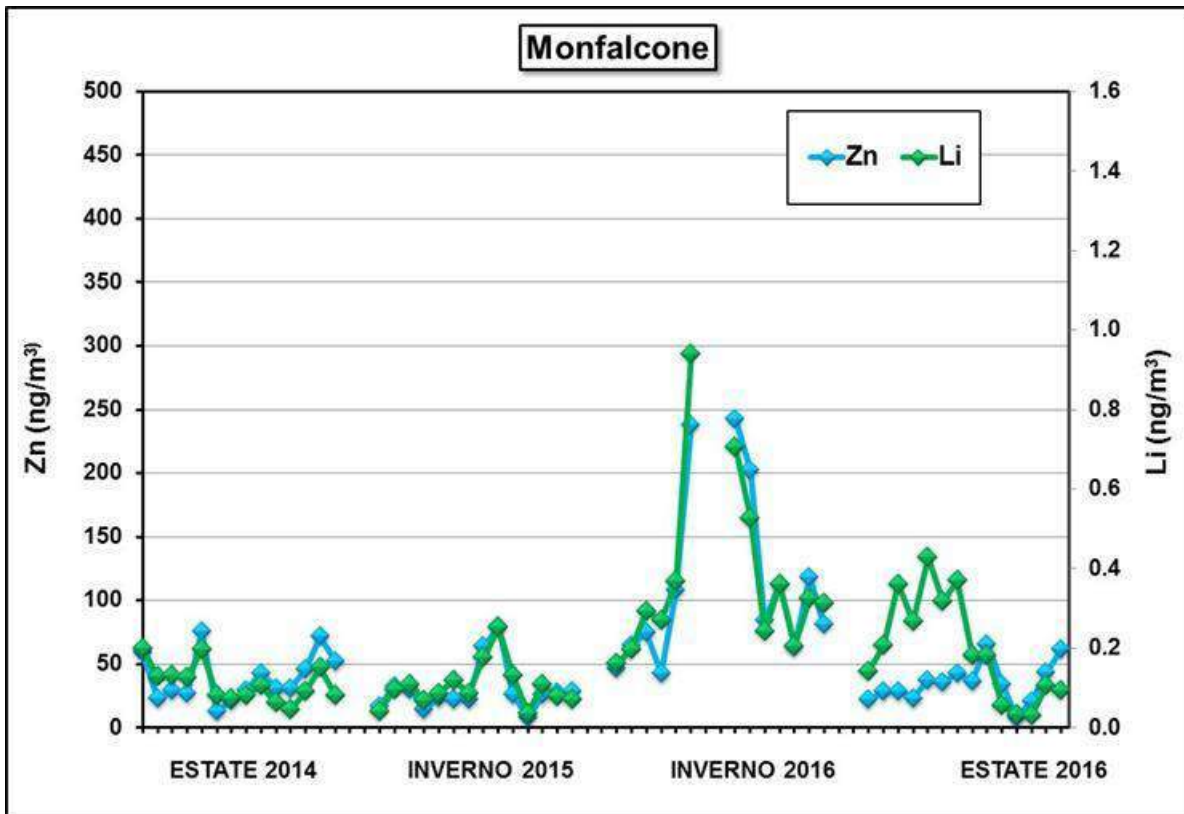


Figura 128: Concentrazione media giornaliera di Zn e Li al sito di Monfalcone durante l'intero periodo preso in esame dallo studio.

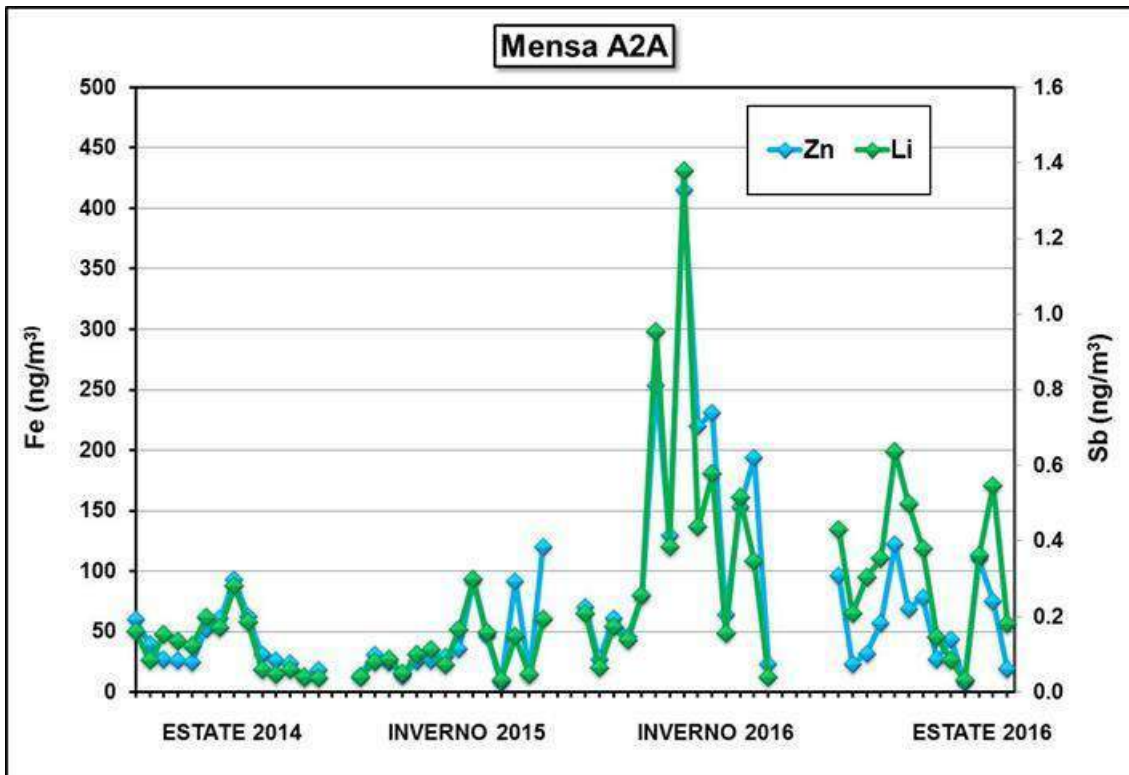


Figura 129: Concentrazione media giornaliera di Zn e Li al sito Mensa a2a durante l'intero periodo preso in esame dallo studio.

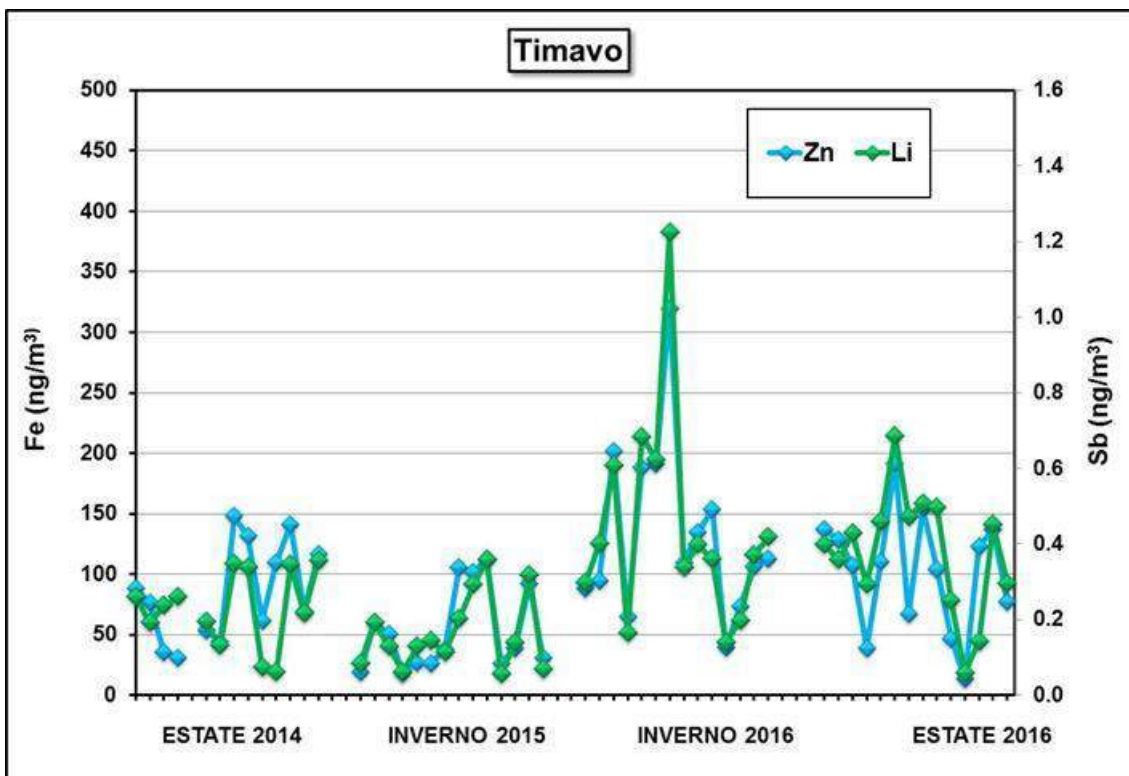


Figura 130: Concentrazione media giornaliera di Zn e Li al sito Timavo durante l'intero periodo preso in esame dallo studio.

Molti studi ambientali utilizzano le concentrazioni di Ni e V per tracciare i contributi dovuti all'impiego di combustibili fossili. Per quanto riguarda il Ni (vedi Figura 119), si è già osservato come le concentrazioni medie siano rimaste, in tutte le campagne e presso tutti i siti, molto al di sotto del valore-obiettivo. Inoltre, il gradiente spaziale delle concentrazioni di Ni è molto limitato e non è possibile riconoscerne un profilo caratteristico; ciò suggerisce la presenza di molteplici sorgenti il cui peso relativo ha subito variazioni nel corso delle campagne effettuate. Le concentrazioni medie del V sono riportate nella Figura 131. Come si può osservare, anche per le concentrazioni di V non è possibile identificare un profilo spaziale che si ripeta in ciascuna campagna; anche in questo caso è quindi ipotizzabile un contributo da diverse sorgenti emissive. Nelle Figure 132 e 133 sono riportate le concentrazioni giornaliere dei due traccianti ai siti Timavo e Monfalcone. Come si può osservare, l'andamento dei due traccianti presenta delle somiglianze, ma non è sovrapponibile (R^2 pari a 0.32 a Timavo e a 0.63 a Monfalcone); ciò conferma la presenza di sorgenti, almeno in parte, differenti per i due elementi, la cui immissione in atmosfera non può essere attribuita ad un'unica sorgente predominante comune. Osservando gli andamenti giornalieri di ciascun elemento ai due siti (confronto tra Figura 132 e Figura 133), si può inoltre notare come le differenze siano più marcate per il Ni ($R^2=0.54$) che per il V ($R^2=0.74$); ciò porta ad ipotizzare che i contributi locali siano più rilevanti per il Ni che per il V.

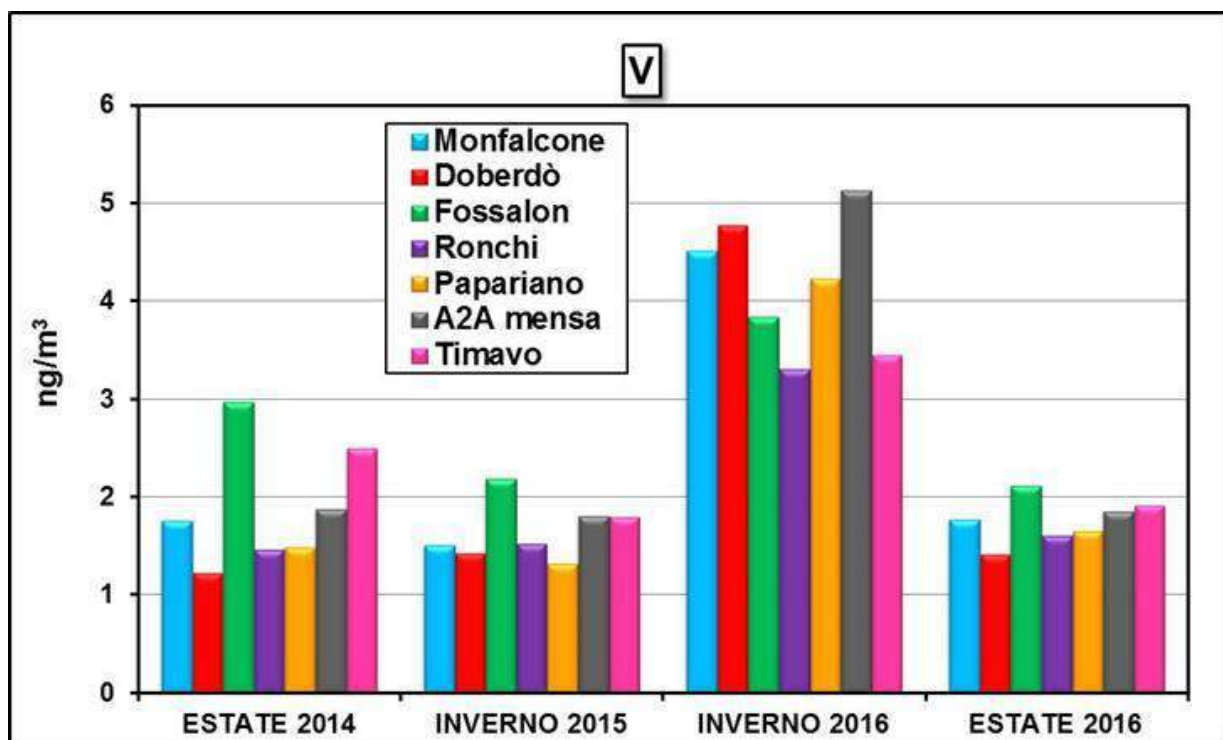


Figura 131: Concentrazione media della concentrazione del V durante le quattro campagne ai sette siti di misura.

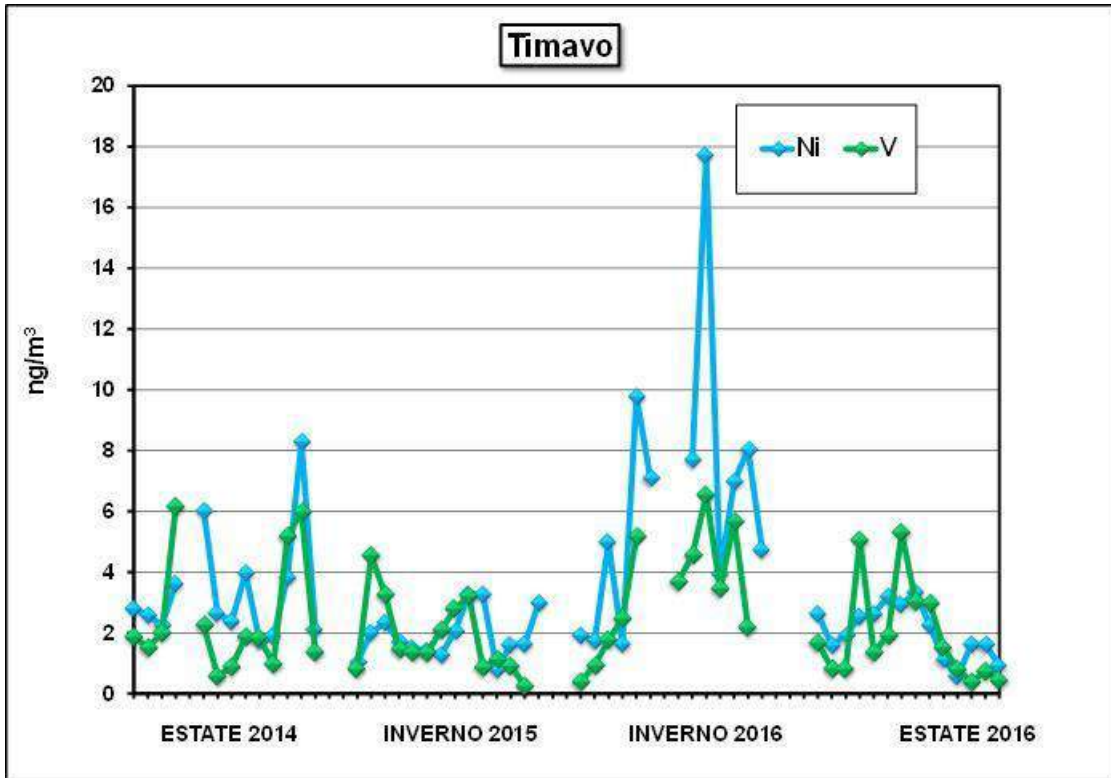


Figura 132: Concentrazione media giornaliera di Ni e V al sito Timavo durante l'intero periodo preso in esame dallo studio ($R^2=0.32$).

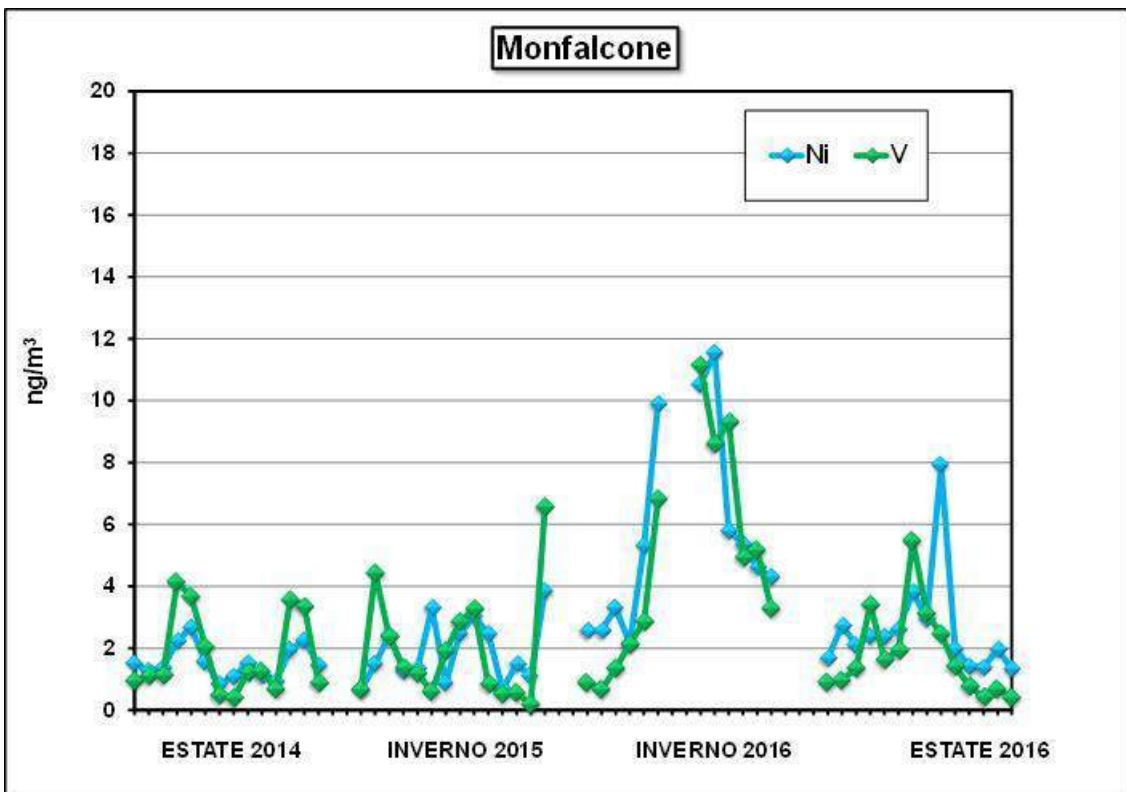


Figura 133: Concentrazione media giornaliera di Ni e V al sito Monfalcone durante l'intero periodo preso in esame dallo studio ($R^2=0.63$).

Per quanto riguarda gli idrocarburi policiclici aromatici, il confronto riportato in Figura 134 mostra un evidente incremento durante i periodi invernali, dovuto sia alla più intensa stabilità atmosferica, sia all'accensione della sorgente legata al riscaldamento domestico a legna, sia alla degradazione che alcune di queste specie possono subire durante i periodi caldi ad opera dell'ozono atmosferico.

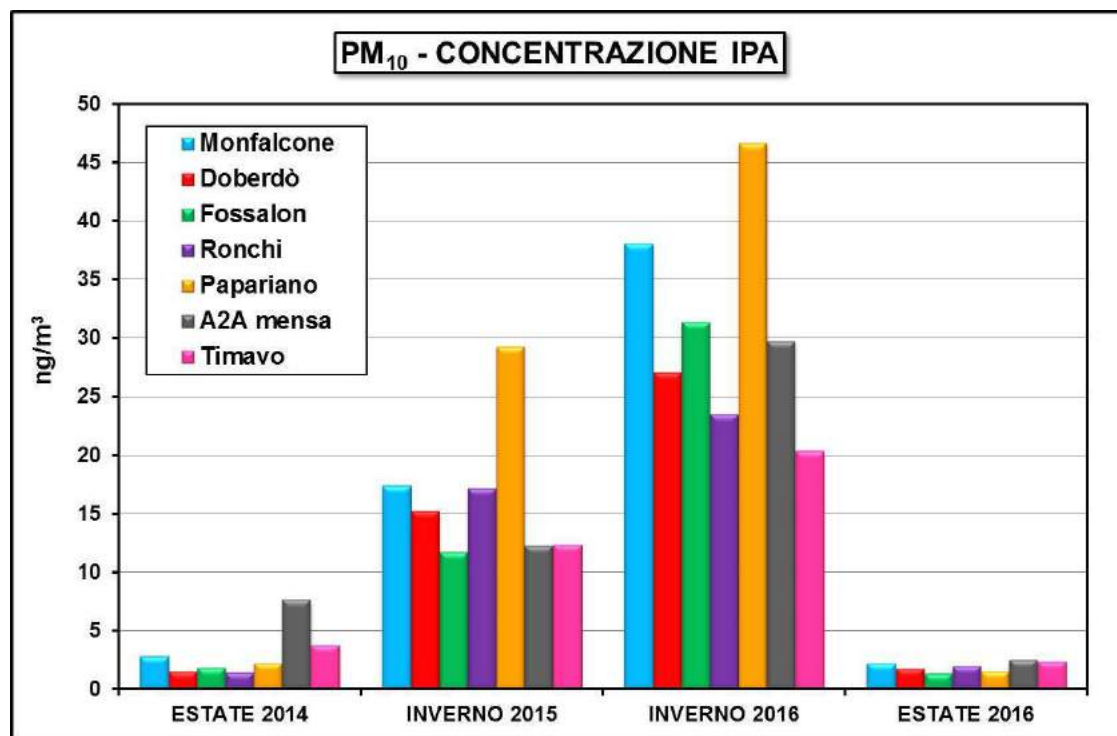


Figura 134: Concentrazione media del totale degli IPA durante le quattro campagne ai sette siti di misura.

Anche per questi micro-componenti del PM non si osservano gradienti spaziali, né particolari differenze fra i sette siti di misura; sono da segnalare i risultati ottenuti alla stazione di Papariano, che, nonostante la sua localizzazione rurale, ha fatto segnare per tutti i campionamenti effettuati durante i periodi invernali le concentrazioni medie più alte.

Per la concentrazione del benzo(a)pirene (Figura 135), si osserva un rapporto inverno/estate ancora più accentuato (circa 40) che per il totale degli IPA (circa 10). Questo congenere è l'unico normato, con un valore-obiettivo per la media annua pari a 1 ng/m^3 , valore che è stato superato durante l'inverno 2016 ai siti di Monfalcone, Mensa a2a e, ampiamente, al sito di Papariano. E' da considerare che questi superamenti si riferiscono al solo periodo invernale, e che considerando anche il periodo estivo la concentrazione per il 2016 diviene compresa fra 0.24 (Doberdò) e 0.96 (Papariano). Data la peculiarità delle condizioni di rimescolamento atmosferico verificatesi durante la campagna invernale, è quindi lecito supporre che la concentrazione media dell'anno sia stata ampiamento al di sotto del valore-obiettivo.

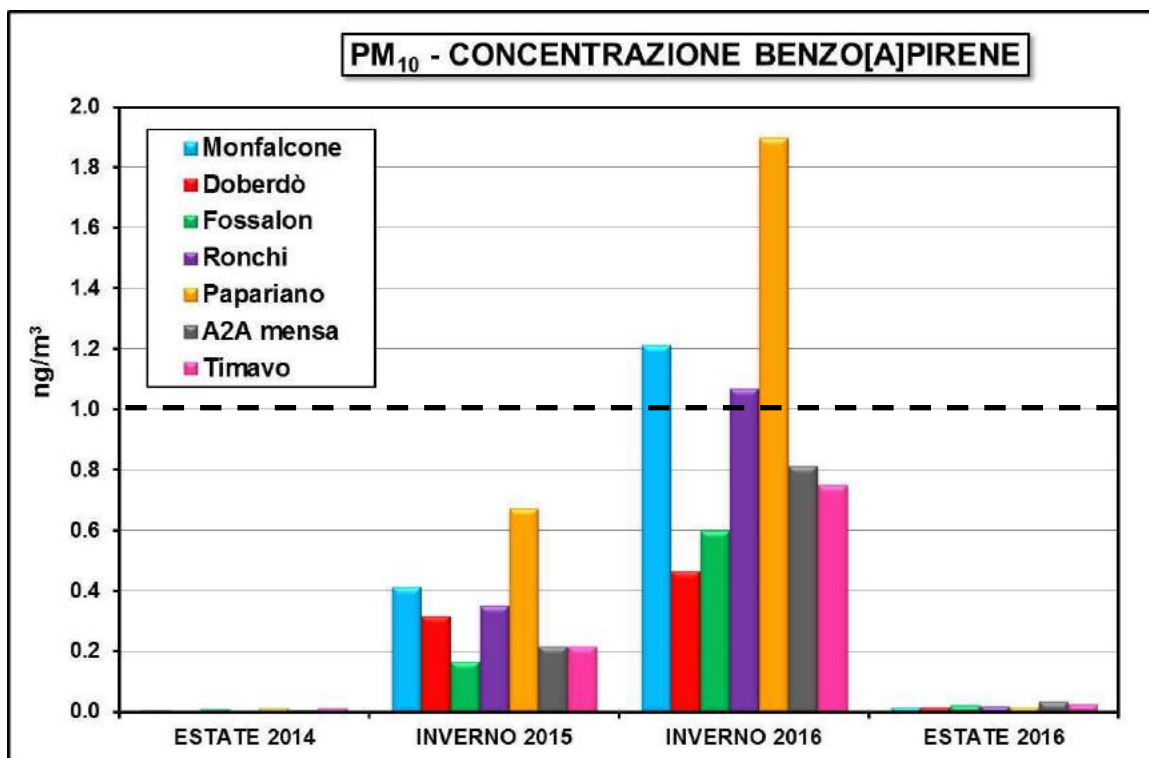


Figura 135: Concentrazione media del benzo(a)pirene durante le quattro campagne ai sette siti di misura. La linea tratteggiata indica il valore-obiettivo di legge per la concentrazione media annuale.

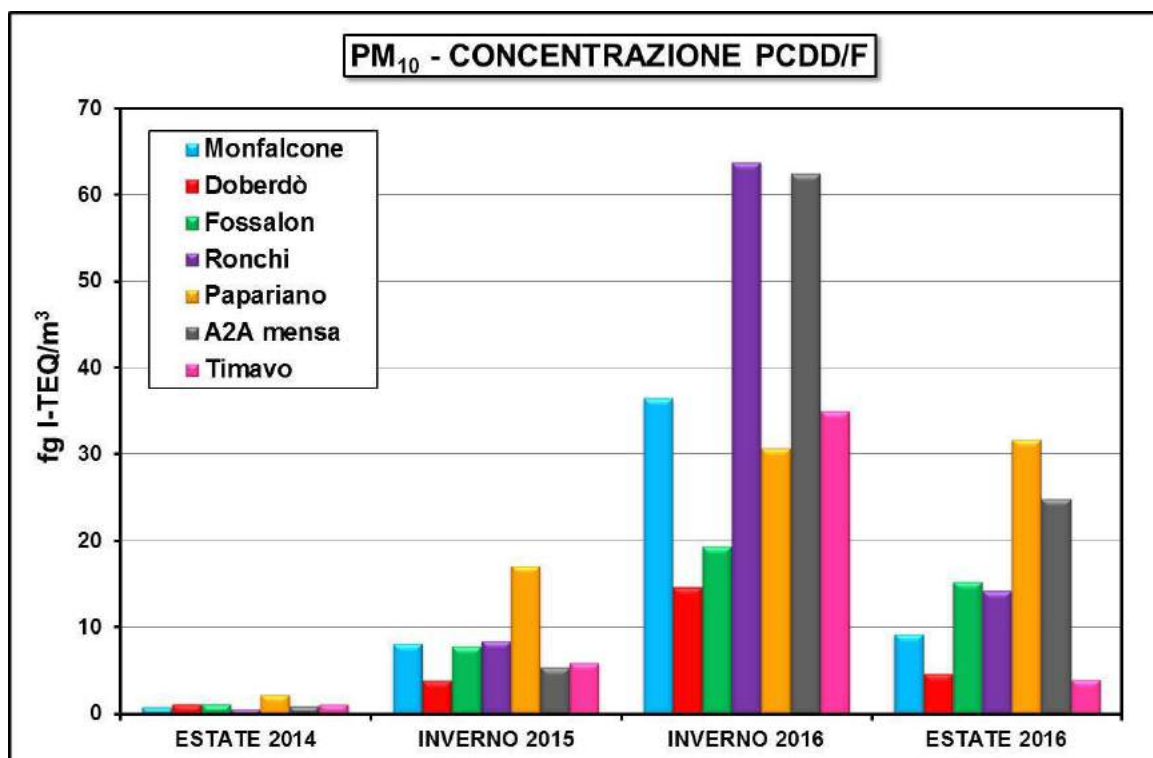


Figura 136: Concentrazione media delle PCDD e dei PCDF durante le quattro campagne ai sette siti di misura.

La concentrazione media delle policlorodibenzodiossine e dei policlorodibenzofurani (Figura 136) mostra valori mediamente più elevati durante la campagna invernale del 2016 e valori particolarmente ridotti durante la campagna estiva del 2014. Anche per queste specie non si osservano differenze significative fra i sette siti di misura. In tutti i casi i valori ottenuti, dell'ordine delle unità o decine di fg I-TEQ/m³, sono decisamente inferiori sia a quelli considerati indicativi della presenza di sorgenti locali (300 fgTEQ/m³) sia a quelli considerati come accettabili per le aree urbane (100 fgTEQ/m³).

Per i policlorobifenili diossina-simili (Figura 137), i policlorobifenili totali (Figura 138) e l'esaclorobenzene (Figura 139) si osserva una maggiore variabilità delle concentrazioni misurate ai diversi siti, anche se non è possibile riconoscere strutture simili fra le diverse campagne, ovvero non è possibile identificare uno o più siti caratterizzati da concentrazioni diverse dagli altri durante tutti i periodi di misura.

L'ordine di grandezza della concentrazione dei dl-PCB è lo stesso di quello misurato per PCDD/F, e va confrontato con gli stessi valori tipici. Per i PCB totali le concentrazioni misurate sono dell'ordine delle decine-centinaia di pg/m³, da confrontare con gli oltre 3000 pg/m³ considerati in letteratura come concentrazione tipica delle aree industriali ed urbane. Per l'HCB i valori misurati, pochi pg/m³, sono due ordini di grandezza inferiori a quelli riportati in letteratura per gli ambienti urbani (circa 0.3 ng/m³).

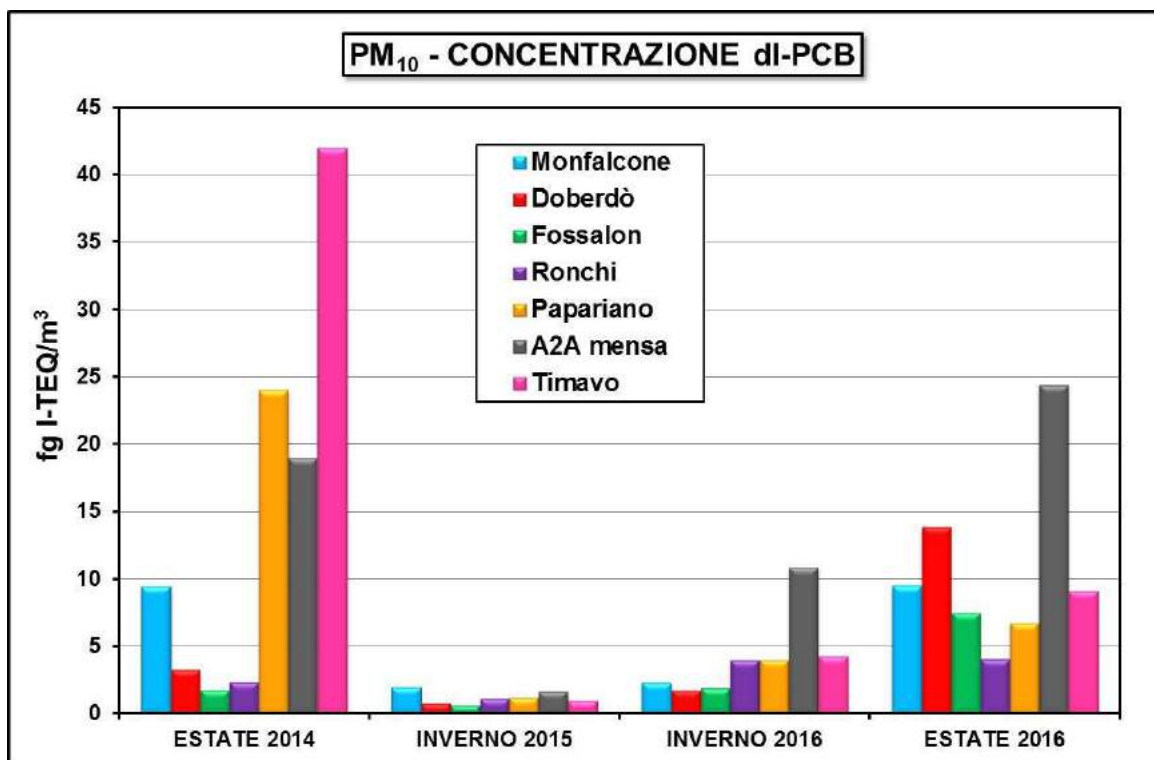


Figura 134: Concentrazione media dei dl-PCB durante le quattro campagne ai sette siti di misura.

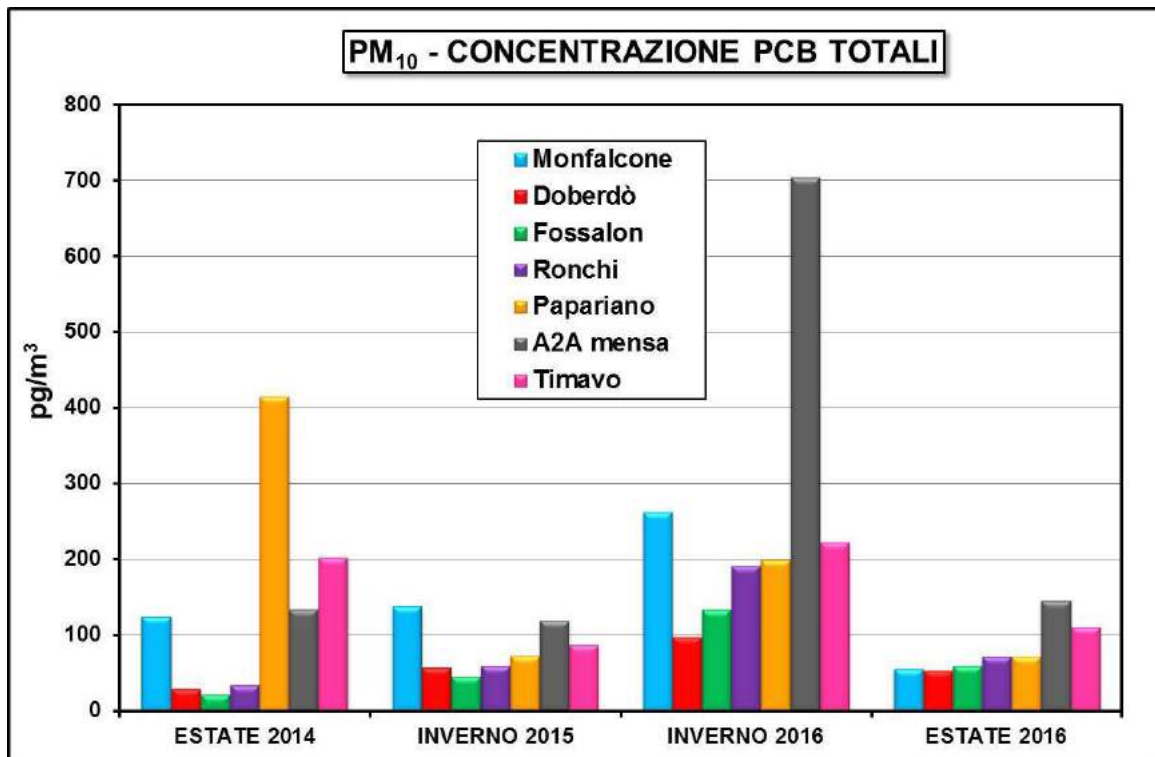


Figura 138: Concentrazione media dei PCB totali durante le quattro campagne ai sette siti di misura.

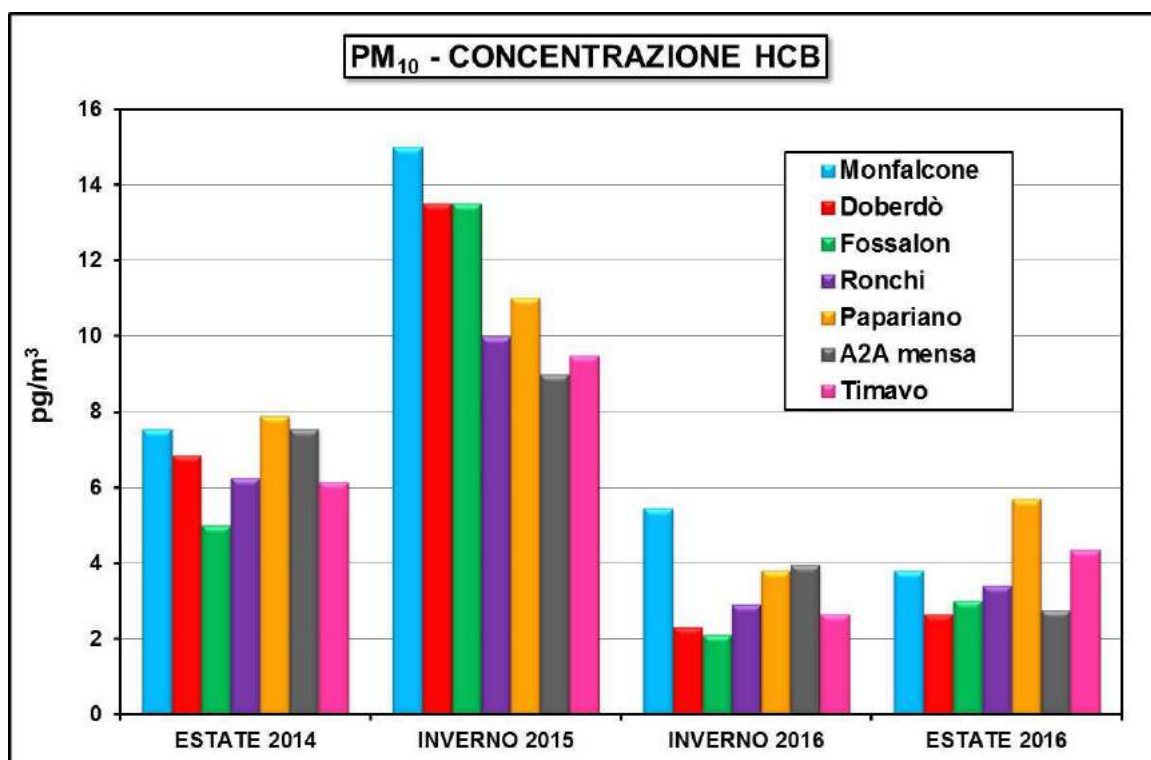


Figura 139: Concentrazione media dell'HCB durante le quattro campagne ai sette siti di misura.

MISURE ALLE EMISSIONI

Le campagne di misura alle emissioni sono state effettuate, contemporaneamente alle analisi in aria ambiente, nei seguenti periodi: 21-24 luglio 2014, 16-19 febbraio 2015, 26-29 gennaio 2016, 12-15 settembre 2016; durante ogni campagna sono state effettuate tre campionamenti della durata di 8 ore ciascuno, per ognuno dei due gruppi termoelettrici gemelli.

Nei paragrafi seguenti sono riportate le concentrazioni dei singoli inquinanti determinate durante ciascuna campagna di misura. Tutti i valori sono stati riferiti al 6% di ossigeno.

IPA

Nelle Tabelle LIII - LVI sono riportate le concentrazioni dei singoli idrocarburi presi in esame, per ciascuna campagna. I dati sono espressi in ng/Nm^3 . In Figura 140 sono confrontate le emissioni, espresse come somma dei congeneri degli IPA, ai due gruppi gemelli durante le quattro campagne di misura.

Nei quattro periodi, le concentrazioni totali degli IPA risultano confrontabili per entrambi i gruppi; fra i singoli composti, il contributo maggiore è dato dagli IPA più leggeri fra quelli presi in esame (a tre e quattro anelli aromatici condensati), in particolare il fenantrene, il fluorantene ed il pirene. Al contrario dei congeneri con 5-6 anelli aromatici condensati, questi congeneri più leggeri non rientrano tra quelli ritenuti cancerogeni dallo IARC (Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro). Il benzo[*a*]pirene, e sostanzialmente tutti gli IPA più pesanti del fluorantene, per la loro capacità di accumularsi in suoli e sedimenti e le loro proprietà di bioconcentrazione, sono anche classificati come PBTs (Persistent, Bioaccumulable and Toxic) dall'EPA (Environmental Protection Agency).

I livelli di concentrazione ed il profilo dei congeneri degli IPA emessi dall'impianto oggetto di studio sono congrui con i dati di letteratura (Hsu et al., J. Hazardous Materials 318, 32-40, 2016).

PCDD/PCDF

Nelle Tabelle LVII - LX sono riportate, per ciascuna campagna, le concentrazioni dei singoli congeneri di PCDD e PCDF presi in esame. I dati sono espressi in $\text{fg I-TEF}/\text{m}^3$ per i congeneri ed in $\text{fg I-TEQ}/\text{m}^3$ per il totale. In Figura 141 sono confrontate le emissioni, espresse come somma dei congeneri di PCDD/F, ai due gruppi gemelli durante le quattro campagne di misura.

Le concentrazioni delle diossine emesse dall'impianto sono risultate prevalentemente inferiori ai limiti di quantificazione, per tutte le campagne di misura; non è stato quindi possibile considerare

il profilo di distribuzione dei congeneri. E' utile tuttavia sottolineare che negli impianti nei quali viene utilizzato il carbone come combustibile vengono meno le condizioni indispensabili per la formazione delle diossine stesse: le diossine si formano infatti tra i 250° e i 400°C da ossigeno, acqua, cloro e altri precursori in forma gassosa in un processo conosciuto come "sintesi de novo"; in taluni casi, alcuni metalli presenti nel flusso gassoso possono agire da catalizzatori della reazione.

In uno studio di Rotatori et al. (Environmental Technology 24, 1017-1023, 2003), sono state misurate le concentrazioni di PCDD/PCDF emesse da un impianto termoelettrico alimentato a carbone, Orimulsion e olio ad alto tenore di zolfo. Per tutti e tre i tipi di combustibile, le concentrazioni di PCDD/PCDF determinate sono state di circa 2 pg I-TEQ/Nm³; in un altro studio di Grochowalski et al. (Chemosphere 73, 97-103, 2008), le concentrazioni di diossine determinate in una caldaia a letto fluido alimentata a carbone erano comprese tra 5 e 50 pg/Nm³, valori in tutti i casi superiori a quelli determinati nel presente studio.

PCB (dioxin-like e totali)

Nelle Tabelle LXI - LXIV sono riportate, per ciascuna campagna, le concentrazioni dei singoli congeneri di PCB diossina simile, espressi in pg WHO-TEQ/Nm³; le concentrazioni dei PCB totali, espressi in ng/Nm³, sono riportate nella Tabella LXV. Le emissioni ai due gruppi gemelli durante le quattro campagne di misura, espresse come somma dei congeneri dei dl-PCB e come PCB totali, sono riportate nelle Figure 142 e 143.

Sia per i dl-PCB che per i PCB totali, i valori di concentrazione medi dei due gruppi sono tra di loro confrontabili; per quanto riguarda i dl-PCB risulta prevalente il pentaPCB 126; tuttavia, le concentrazioni della maggior parte dei singoli congeneri sono basse e in molti casi inferiori ai limiti di quantificazione, per cui non è stato possibile studiarne in dettaglio i profili di distribuzione. Per i PCB totali, non essendo univoco e standardizzato il metodo di calcolo della loro concentrazione, risulta difficile effettuare fare confronti con i dati di letteratura.

HCB

In Tabella LXVI sono riportate, per ciascuna campagna, le concentrazioni dell'HCB, espresse in ng/Nm³. Le emissioni ai due gruppi gemelli durante le quattro campagne di misura sono confrontate in Figura 144.

I valori sono confrontabili per entrambi i gruppi, e durante le quattro campagne di misura.

Le concentrazioni riscontrate in uno studio delle emissioni da un boiler a carbone (Grochowalski et al., 2008) si attestano nel range di 11.5-42.0 ng/m³. In questo studio, i valori di concentrazione sono inferiori di un ordine di grandezza.

Tabella LIII: Concentrazione degli IPA alle emissioni durante la I campagna (ng/m³).

Luglio 2014	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
fenantrene	67	104	94	99	124	130
antracene	7.0	11	3.9	4.4	2.9	7.4
fluorantene	6.2	30	24	24	51	35
pirene	24	33	26	18	32	19
benzo(a)antracene	2.5	5.5	3.2	2.3	12	4.8
crisene	10	27	16	17	18	22
benzo(b+j)fluorantene	0.90	2.3	1.4	1.6	2.0	2.8
benzo(k)fluorantene	0.049	0.49	0.070	0.065	0.063	0.15
benzo(e)pirene	1.5	2.4	1.0	1.5	2.1	2.4
benzo(a)pirene	0.27	1.0	0.50	0.61	0.70	1.1
perilene	0.14	0.43	0.20	0.19	0.18	0.20
indeno(1,2,3,c,d)pirene	2.0	4.6	2.6	3.2	3.6	3.4
dibenzo(a,h)antracene	1.4	4.7	1.9	1.7	2.8	1.9
benzo(g,h,i)perilene	18	9.2	6.0	5.4	6.7	6.9
Σ IPA	141	237	181	179	258	237

Tabella LIV: Concentrazione degli IPA alle emissioni durante la II campagna (ng/m³).

Febbraio 2015	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
fenantrene	127	115	121	92	97	327
antracene	5.5	6.2	39	29	6.9	97
fluorantene	91	32	31	30	30	33
pirene	78	23	20	16	20	31
benzo(a)antracene	2.1	1.0	0.52	0.28	0.36	0.36
crisene	2.5	1.5	2.9	2.2	2.1	4.5
benzo(b+j)fluorantene	4.7	12	13	4.3	14	15
benzo(k)fluorantene	8.5	14	17	6.2	18	21
benzo(e)pirene	3.8	6.3	20	12	3.1	28
benzo(a)pirene	1.9	1.5	2.5	2.3	1.7	3.7
perilene	0.70	0.62	1.1	1.23	0.73	7.0
indeno(1,2,3,c,d)pirene	3.8	4.7	3.1	3.1	5.4	2.7
dibenzo(a,h)antracene	3.3	9.1	9.2	2.0	3.4	35
benzo(g,h,i)perilene	3.3	2.6	2.2	3.0	2.3	1.8
Σ IPA	336	230	282	203	204	606

Tabella LV: Concentrazione degli IPA alle emissioni durante la III campagna (ng/m³).

Febbraio 2016	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
fenantrene	59	29	38	19	18.2	27.3
antracene	3.2	2.1	3.2	1.2	1.7	1.3
fluorantene	15	6.7	9.0	4.3	3.9	8.3
pirene	18	9	23	5.1	5.2	6.3
benzo(a)antracene	0.61	0.36	0.36	0.22	0.22	0.15
crisene	0.60	0.55	0.35	0.22	0.22	0.79
benzo(b+j)fluorantene	2.0	1.4	1.4	0.79	0.71	0.90
benzo(k)fluorantene	0.47	0.22	0.13	0.05	0.04	0.20
benzo(e)pirene	2.1	1.5	2.3	0.58	0.69	0.92
benzo(a)pirene	0.57	0.34	0.16	0.10	0.10	0.21
perilene	0.21	0.11	0.14	0.067	0.067	0.11
indeno(1,2,3,c,d)pirene	1.0	0.62	0.61	0.15	0.14	0.50
dibenzo(a,h)antracene	0.59	0.13	0.13	0.042	0.041	0.20
benzo(g,h,i)perilene	3.3	2.9	3.4	1.6	1.6	1.4
Σ IPA	106	55	82	33	33	49

Tabella LVI: Concentrazione degli IPA alle emissioni durante la IV campagna (ng/m³).

Settembre 2016	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
fenantrene	153	137	102	101	154	122
antracene	8.0	7.4	6.4	7.8	33	12
fluorantene	40	38	27	23	35	24
pirene	20	27	13	8.8	30	19
benzo(a)antracene	0.91	0.44	0.53	0.63	0.19	0.21
crisene	2.4	1.6	1.9	1.2	1.5	1.3
benzo(b+j)fluorantene	1.3	1.0	1.2	0.83	0.65	1.1
benzo(k)fluorantene	0.92	0.87	0.61	0.22	0.84	0.43
benzo(e)pirene	1.9	0.92	0.43	1.3	0.68	0.81
benzo(a)pirene	0.38	0.37	0.094	0.26	0.20	0.094
perilene	0.54	0.50	0.37	0.34	0.60	0.43
indeno(1,2,3,c,d)pirene	1.1	1.5	1.4	0.50	0.82	0.94
dibenzo(a,h)antracene	1.2	0.64	1.0	0.32	0.036	0.17
benzo(g,h,i)perilene	3.4	2.5	3.8	2.3	3.4	3.9
Σ IPA	235	220	160	148	260	187

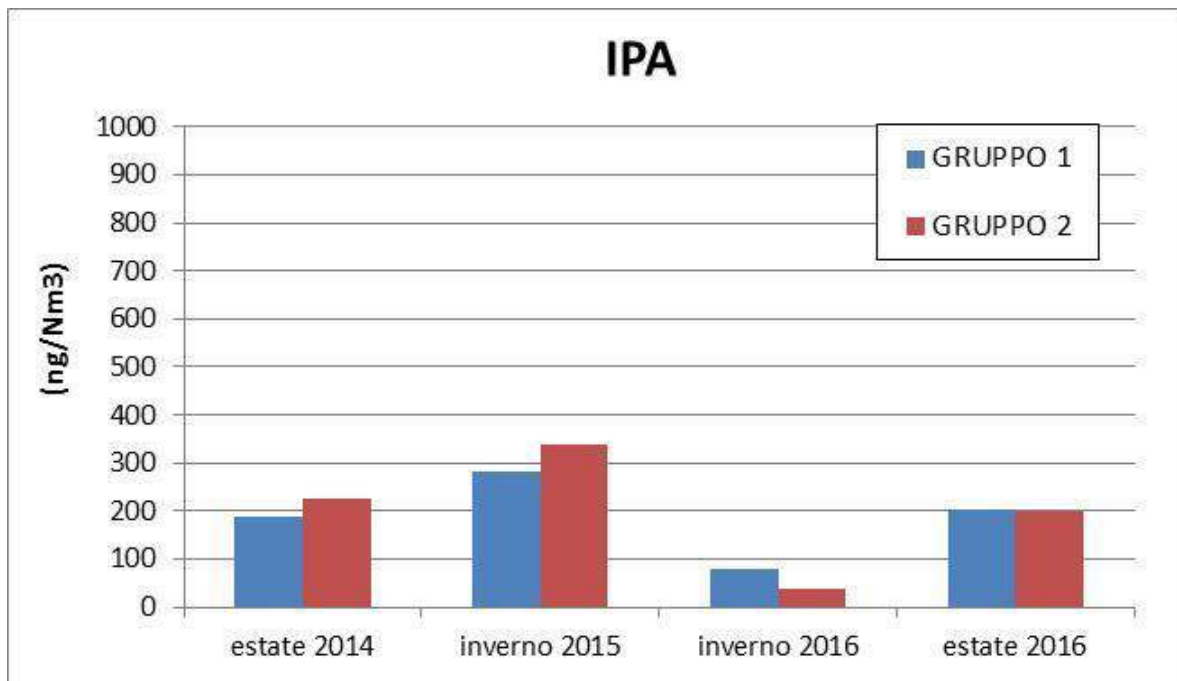


Figura 140: Concentrazione media degli IPA, espressa come somma dei congeneri, ai due gruppi gemelli del camino.

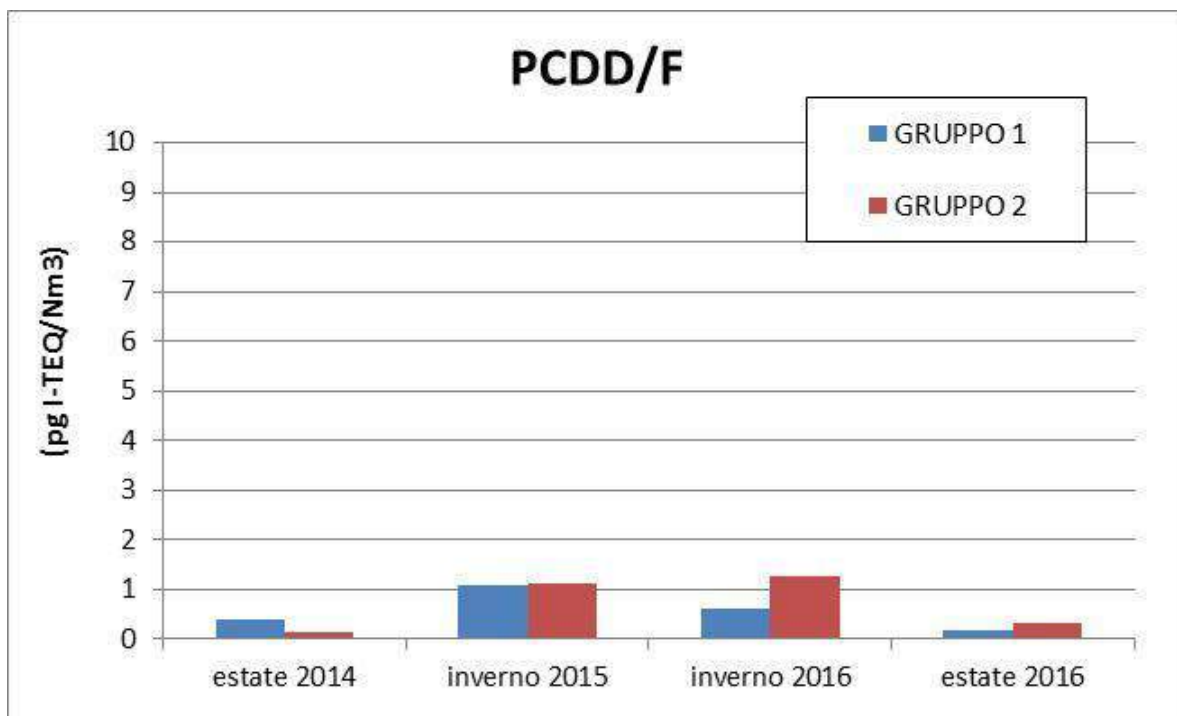


Figura 141: Concentrazione di PCDD/F, espressa come somma dei congeneri, ai due gruppi gemelli del camino.

Tabella LVII: Concentrazione di PCDD e PCDF alle emissioni durante la I campagna
(fg I-TEF/m³; totale in fg I-TEQ/m³).

I dati inferiori al limite di rivelabilità sono indicati con il segno < e la concentrazione limite.

I dati compresi fra il limite di rivelabilità e il limite di quantificabilità
sono indicati con un asterisco.

Luglio 2014	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
2,3,7,8-TetraCDD	< 0.032	< 0.032	< 0.032	< 0.032	< 0.032	< 0.032
1,2,3,7,8-PentaCDD	< 0.080	< 0.080	< 0.080	< 0.080	< 0.080	< 0.080
1,2,3,4,7,8-EsaCDD	< 0.0068	< 0.0068	< 0.0068	< 0.0068	< 0.0068	< 0.0068
1,2,3,6,7,8-EsaCDD	0.011*	< 0.0074	< 0.0074	0.0074	< 0.0074	< 0.0074
1,2,3,7,8,9Esa-CDD	< 0.0079	< 0.0079	< 0.0079	0.0079	< 0.0079	< 0.0079
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.0070	< 0.00086	< 0.00086	0.00086	< 0.00086	< 0.00086
OctaCDD	0.0070	0.0020	0.0060	0.00014	< 0.00014	< 0.00014
2,3,7,8-Tetra CDF	0.15	0.32	0.051	0.0019*	< 0.0019	0.0070
1,2,3,7,8-PentaCDF	< 0.0063	< 0.0063	< 0.0063	< 0.0063	< 0.0063	< 0.0063
2,3,4,7,8-Penta CDF	< 0.076	< 0.076	< 0.076	< 0.076	< 0.076	< 0.076
1,2,3,4,7,8-EsaCDF	0.026	< 0.0091	< 0.0091	< 0.0091	< 0.0091	< 0.0091
1,2,3,6,7,8-EsaCDF	0.033	< 0.0088	< 0.0088	< 0.0088	0.014*	< 0.0088
2,3,4,6,7,8-EsaCDF	0.016*	< 0.0098	< 0.0098	0.0098	0.020*	0.0098
1,2,3,7,8,9-EsaCDF	0.011	< 0.011	< 0.011	< 0.011	< 0.011	< 0.011
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	< 0.00051	< 0.00051	< 0.00051	< 0.00051	0.00081*	< 0.00051
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.0030	< 0.00088	< 0.00088	< 0.00088	< 0.00088	< 0.00088
OctaCDF	0.012	0.010	0.0010	0.00077	0.00035*	< 0.00015
Σ PCDD/PCDF	0.35	0.62	0.20	0.13	0.15	0.14

Tabella LVIII: Concentrazione di PCDD e PCDF alle emissioni durante la II campagna
(fg I-TEF/m³; totale in fg I-TEQ/m³).

I dati inferiori al limite di rivelabilità sono indicati con il segno < e la concentrazione limite.

I dati compresi fra il limite di rivelabilità e il limite di quantificabilità
sono indicati con un asterisco.

Febbraio 2015	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
2,3,7,8-TetraCDD	0.029	0.017*	0.027	< 0.0074	0.0075	< 0.066
1,2,3,7,8-PentaCDD	< 0.0069	< 0.0071	0.097	0.0069	0.016	< 0.060
1,2,3,4,7,8-EsaCDD	< 0.0046	< 0.0047	< 0.0047	< 0.0046	< 0.0046	< 0.0045
1,2,3,6,7,8-EsaCDD	< 0.0049	< 0.0050	< 0.0050	< 0.0049	< 0.0049	< 0.032
1,2,3,7,8,9Esa-CDD	< 0.0043	< 0.0045	< 0.0045	< 0.0043	< 0.0044	< 0.013
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	< 0.00031	0.0019	< 0.00032	< 0.0020	< 0.0045	0.030
OctaCDD	0.0019	0.0016	0.0013	0.0050	0.0025	0.041
2,3,7,8-Tetra CDF	0.97	1.0	0.55	0.50	0.83	0.99
1,2,3,7,8-PentaCDF	< 0.0015	0.0051	0.0056	0.0015	0.0015	< 0.035
2,3,4,7,8-Penta CDF	< 0.018	0.065	0.42	< 0.018	0.025	< 0.65
1,2,3,4,7,8-EsaCDF	< 0.0018	< 0.0019	< 0.0019	< 0.0018	< 0.0018	< 0.012
1,2,3,6,7,8-EsaCDF	< 0.0033	< 0.0034	< 0.0034	< 0.0033	< 0.014	< 0.0086
2,3,4,6,7,8-EsaCDF	< 0.0014	0.0025*	< 0.0089	< 0.0014	0.019	< 0.0039
1,2,3,7,8,9-EsaCDF	< 0.0031	< 0.0032	< 0.0032	< 0.0085	< 0.0032	0.0031*
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.0018	0.0018	0.00019	0.0023	0.0012	0.011
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	0.0015	< 0.00033	0.0064	0.0011	0.00032*	0.0014*
OctaCDF	0.0012	0.00077	0.00025	0.0014	0.00070	0.00086
Σ PCDD/PCDF	1.04	1.13	1.15	0.55	0.93	1.90

Tabella LIX: Concentrazione di PCDD e PCDF alle emissioni durante la III campagna
(fg I-TEF/m³; totale in fg I-TEQ/m³).

I dati inferiori al limite di rivelabilità sono indicati con il segno < e la concentrazione limite.

I dati compresi fra il limite di rivelabilità e il limite di quantificabilità
sono indicati con un asterisco.

Gennaio 2016	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
2,3,7,8-TetraCDD	< 0.041	< 0.044	< 0.043	< 0.043	< 0.042	< 0.041
1,2,3,7,8-PentaCDD	< 0.072	0.12*	< 0.076	< 0.076	< 0.075	< 0.073
1,2,3,4,7,8-EsaCDD	< 0.015	< 0.016	< 0.015	< 0.015	< 0.015	< 0.015
1,2,3,6,7,8-EsaCDD	< 0.015	< 0.016	< 0.016	< 0.016	< 0.016	< 0.015
1,2,3,7,8,9Esa-CDD	< 0.018	0.022*	< 0.019	< 0.019	< 0.018	< 0.018
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.0092	0.0087	0.0014*	0.0034	0.0078	< 0.0010
OctaCDD	0.0024	0.0026	0.0011	0.0040	0.0019	0.0008
2,3,7,8-Tetra CDF	0.68	0.33	0.20	1.1	1.4	0.81
1,2,3,7,8-PentaCDF	< 0.0067	0.015*	0.0061*	< 0.0070	< 0.0069	< 0.0067
2,3,4,7,8-Penta CDF	< 0.064	0.057*	< 0.068	< 0.068	< 0.067	< 0.065
1,2,3,4,7,8-EsaCDF	< 0.0071	0.011*	< 0.0075	< 0.0074	< 0.0073	< 0.0071
1,2,3,6,7,8-EsaCDF	< 0.010	0.015*	< 0.011	< 0.011	< 0.010	< 0.010
2,3,4,6,7,8-EsaCDF	< 0.015	< 0.016	< 0.016	< 0.016	< 0.016	< 0.015
1,2,3,7,8,9-EsaCDF	< 0.012	0.016*	< 0.013	< 0.013	< 0.013	< 0.012
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.0049	0.0052	0.0040	0.0031	0.0023*	0.0022
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	< 0.0012	0.0015*	< 0.0013	< 0.0013	0.0022*	< 0.0012
OctaCDF	0.00079	0.00069	0.00026	0.00067	0.00042	< 0.00010
Σ PCDD/PCDF	0.91	0.65	0.33	1.3	1.6	0.91

Tabella LX: Concentrazione di PCDD e PCDF alle emissioni durante la IV campagna
(fg I-TEF/m³; totale in fg I-TEQ/m³).

I dati inferiori al limite di rivelabilità sono indicati con il segno < e la concentrazione limite.

I dati compresi fra il limite di rivelabilità e il limite di quantificabilità
sono indicati con un asterisco.

Settembre 2016	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
2,3,7,8-TetraCDD	< 0.044	< 0.046	< 0.045	< 0.043	< 0.041	< 0.041
1,2,3,7,8-PentaCDD	< 0.078	< 0.082	< 0.080	< 0.077	< 0.073	< 0.073
1,2,3,4,7,8-EsaCDD	< 0.016	< 0.016	< 0.016	< 0.015	< 0.015	< 0.015
1,2,3,6,7,8-EsaCDD	< 0.016	< 0.017	< 0.017	< 0.016	< 0.016	< 0.016
1,2,3,7,8,9Esa-CDD	< 0.019	< 0.020	< 0.020	< 0.019	< 0.018	< 0.018
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	0.0031*	< 0.0041	0.0030*	< 0.0011	< 0.0010	< 0.0010
OctaCDD	0.0023	0.0022	0.0019	0.0014	0.0012	0.0011
2,3,7,8-Tetra CDF	0.025	0.019	0.042	0.11	0.11	0.15
1,2,3,7,8-PentaCDF	< 0.0072	< 0.0076	< 0.0075	< 0.0071	< 0.0068	< 0.0068
2,3,4,7,8-Penta CDF	< 0.069	< 0.073	< 0.072	< 0.069	< 0.065	< 0.065
1,2,3,4,7,8-EsaCDF	< 0.0076	< 0.0080	< 0.0079	< 0.0075	< 0.0072	< 0.0072
1,2,3,6,7,8-EsaCDF	< 0.011	< 0.011	< 0.011	< 0.011	< 0.010	< 0.010
2,3,4,6,7,8-EsaCDF	< 0.016	< 0.017	< 0.017	< 0.016	< 0.015	< 0.015
1,2,3,7,8,9-EsaCDF	< 0.013	< 0.014	< 0.014	< 0.013	< 0.013	< 0.013
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	0.0035	0.0024*	0.0015*	0.0025	0.0032	0.0016*
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	< 0.0013	< 0.0014	< 0.0014	< 0.0013	< 0.0012	< 0.0012
OctaCDF	0.0010	0.00090	0.00055	0.00059	0.00062	0.00073
Σ PCDD/PCDF	0.17	0.19	0.24	0.41	0.29	0.17

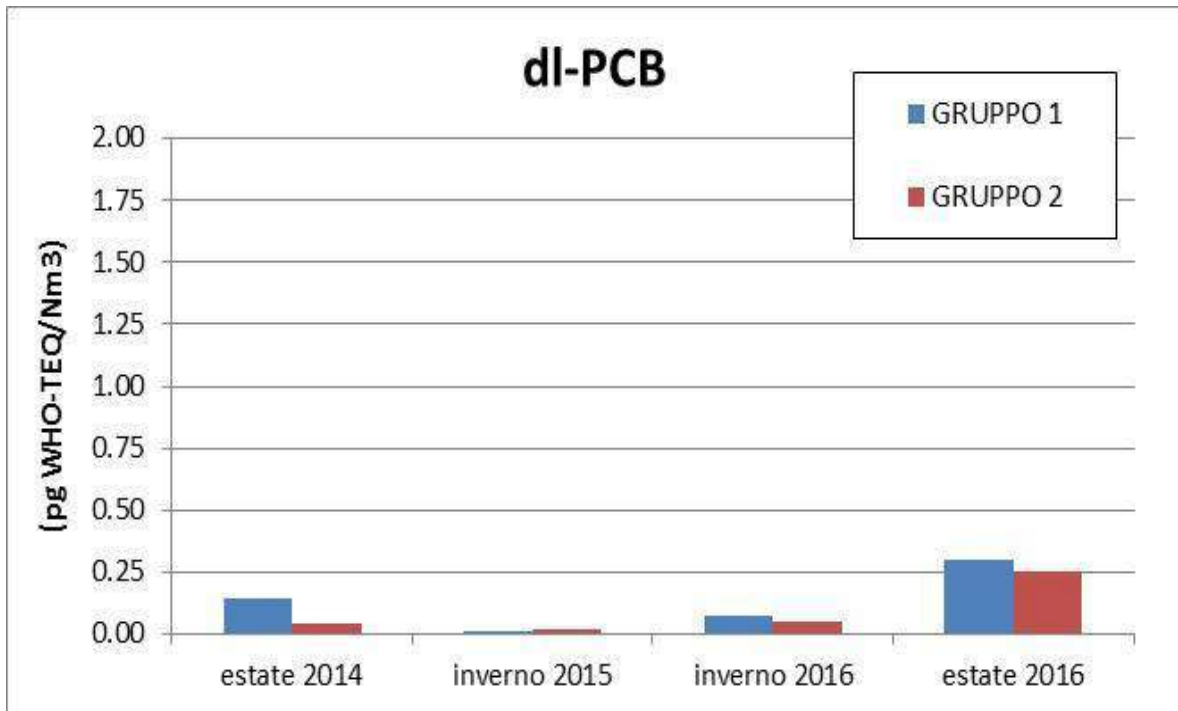


Figura 142: Concentrazione di dl-PCB, espressa come somma dei congeneri, ai due gruppi gemelli del camino.

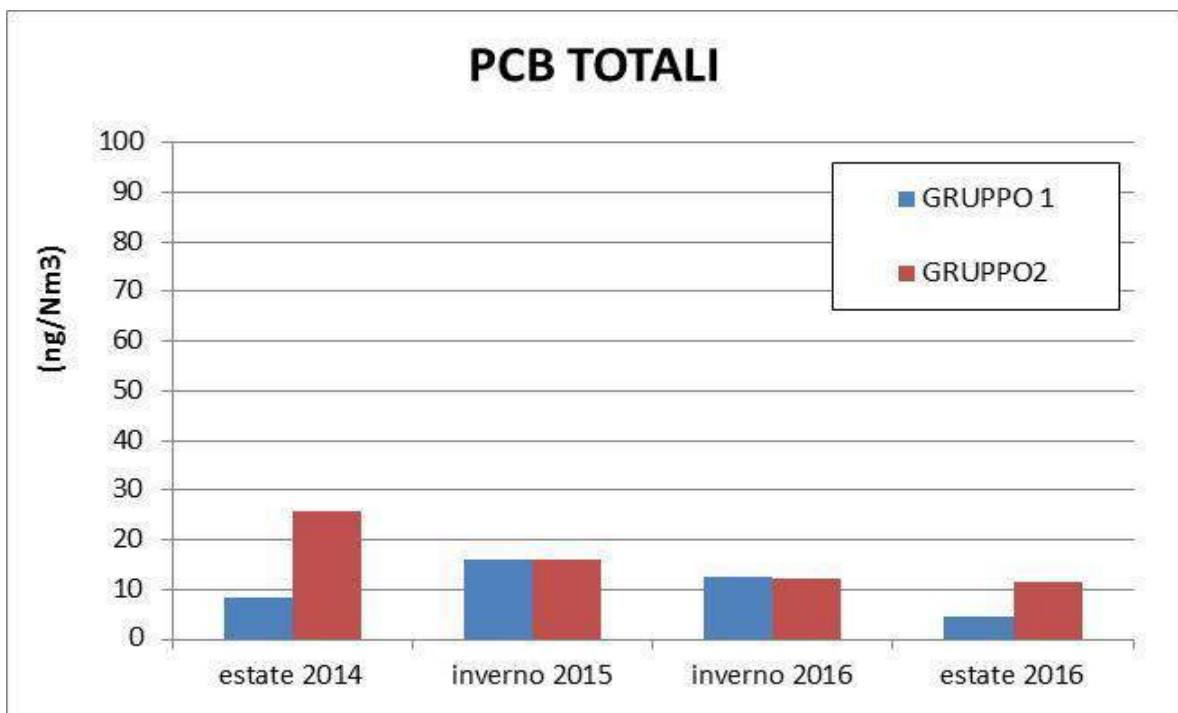


Figura 143: Concentrazione di PCB totali ai due gruppi gemelli del camino.

Tabella LXI: Concentrazione dei dl-PCB alle emissioni durante la I campagna
(pg I-TEF/m³; totale in pg I-TEQ/m³).

Luglio 2014	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
81	< 0.000016	< 0.000016	< 0.000015	< 0.000015	< 0.000015	< 0.000015
77	0.0020	< 0.0000035	< 0.0000034	< 0.0000033	< 0.0000033	< 0.0000033
123	0.000034	0.00040	< 0.0000032	< 0.0000031	< 0.0000031	< 0.0000031
118	< 0.0000033	< 0.0000034	< 0.0000033	< 0.0000032	< 0.0000032	< 0.0000032
114	< 0.0000038	< 0.0000039	< 0.0000038	< 0.0000037	< 0.0000037	< 0.0000037
105	< 0.0000031	< 0.0000032	< 0.0000031	< 0.0000030	< 0.0000030	< 0.0000030
126	0.021*	0.053*	0.25	0.11	< 0.011	< 0.011
167	< 0.00000052	< 0.00000052	< 0.00000051	< 0.00000050	< 0.00000050	< 0.00000049
156	< 0.00000076	< 0.00000077	< 0.00000075	< 0.00000073	< 0.00000073	< 0.00000073
157	< 0.00000069	< 0.00000070	< 0.00000069	< 0.00000067	< 0.00000066	< 0.00000066
169	0.011	0.030	0.056	0.0069	< 0.0012	< 0.0012
189	< 0.0000025	< 0.0000026	0.000045	< 0.0000025	< 0.0000024	< 0.0000024
Σ dl-PCB	0.033	0.084	0.31	0.12	0.0058	0.0063

Tabella LXII: Concentrazione dei dl-PCB alle emissioni durante la II campagna
(pg I-TEF/m³; totale in pg I-TEQ/m³).

Febbraio 2015	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
81	0.0021	0.0041	0.00070	< 0.000015	0.00030	0.00080
77	< 0.0000035	< 0.0000035	< 0.0000035	< 0.0000035	< 0.0000035	< 0.0000035
123	< 0.0000032	0.00020	< 0.0000032	< 0.0000032	< 0.0000032	< 0.0000032
118	0.0020	0.0040	< 0.0000033	< 0.0000033	0.0010	0.00040
114	0.00010	0.00020	0.00010	< 0.0000038	0.00010	0.00020
105	0.00030	0.00090	< 0.0000032	< 0.0000032	< 0.0000032	< 0.0000032
126	0.0040	0.0070	0.0081	0.0040	0.020	0.026
167	0.00020	0.00060	0.00010	0.00010	0.00020	0.00040
156	0.00050	0.0012	0.00020	0.00010	0.00040	0.00090
157	< 0.00000069	0.00010	< 0.00000069	< 0.00000069	0.00010	0.00010
169	0.0017	0.0017	0.0035	0.0017	0.0017	0.0035
189	< 0.0000025	0.00010	< 0.0000025	< 0.0000025	< 0.0000025	< 0.0000025
Σ dl-PCB	0.011	0.020	0.013	0.006	0.024	0.033

Tabella LXIII: Concentrazione dei dl-PCB alle emissioni durante la III campagna
(pg I-TEF/m³; totale in pg I-TEQ/m³).

Febbraio 2016	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
81	0.00032	0.000071	0.000078	0.00028	0.000027	0.00015
77	0.0038	0.0017	0.0022	0.0024	0.0027	0.0022
123	0.00067	0.00044	0.00049	0.00045	0.00039	0.00032
118	0.011	0.0078	0.0091	0.0086	0.0092	0.0055
114	0.00025	0.000029	0.00014	0.00013	< 0.0000038	0.00011
105	0.0041	0.0027	0.0029	0.0026	0.0026	0.0020
126	0.076	0.032	0.047	0.024	0.0045	0.050
167	0.00067	0.00042	0.00042	0.00065	0.00074	0.00050
156	0.0015	0.0011	0.00099	0.0013	0.0012	0.0010
157	0.000084	0.000048	0.000057	0.00014	0.00011	0.00010
169	0.0059	0.011	0.0065	0.0093	0.0020	0.016
189	0.000040	0.000012	< 0.0000025	0.000039	< 0.0000025	0.000054
Σ dl-PCB	0.104	0.057	0.070	0.050	0.024	0.079

Tabella LXIV Concentrazione dei dl-PCB alle emissioni durante la II campagna
(pg I-TEF/m³; totale in pg I-TEQ/m³).

Settembre 2016	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
81	0.00034	0.00071	0.00055	0.00022	0.00039	0.00055
77	0.0031	0.0062	0.0050	0.0027	0.0044	0.0046
123	0.0013	0.0017	0.0013	0.00087	0.0013	0.0013
118	0.021	0.023	0.017	0.014	0.019	0.019
114	0.00047	0.00051	0.00034	0.00028	0.00041	0.00040
105	0.0088	0.0094	0.0069	0.0047	0.0077	0.0072
126	0.16	0.24	0.21	0.13	0.15	0.22
167	0.0010	0.00086	0.00095	0.00087	0.0010	0.0010
156	0.0022	0.0018	0.0019	0.0018	0.0022	0.0020
157	0.00038	0.00034	0.00032	0.00024	0.00039	0.00034
169	0.053	0.051	0.058	0.043	0.062	0.058
189	0.00011	0.00011	0.000087	0.000095	0.000092	0.000094
Σ dl-PCB	0.25	0.34	0.30	0.20	0.24	0.32

Tabella LXV Concentrazione dei PCB totali alle emissioni (ng/Nm³).

	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
Luglio 2014	9	11	5	6	7	64
Febbraio 2015	13	19	16	12	13	23
Febbraio 2016	13	5.9	18	9.1	18	9.2
Settembre 2016	4.6	4.2	5.1	11.7	13	9.7

Tabella LXVI Concentrazione di HCB alle emissioni (ng/Nm³).

	GR1_1	GR1_2	GR1_3	GR2_1	GR2_2	GR2_3
Luglio 2014	0.32	1.5	0.32	2.4	0.85	0.85
Febbraio 2015	0.37	0.27	0.17	0.045	0.12	0.31
Febbraio 2016	0.43	0.10	0.22	0.29	0.35	0.36
Settembre 2016	0.67	0.72	0.74	0.68	0.83	0.75

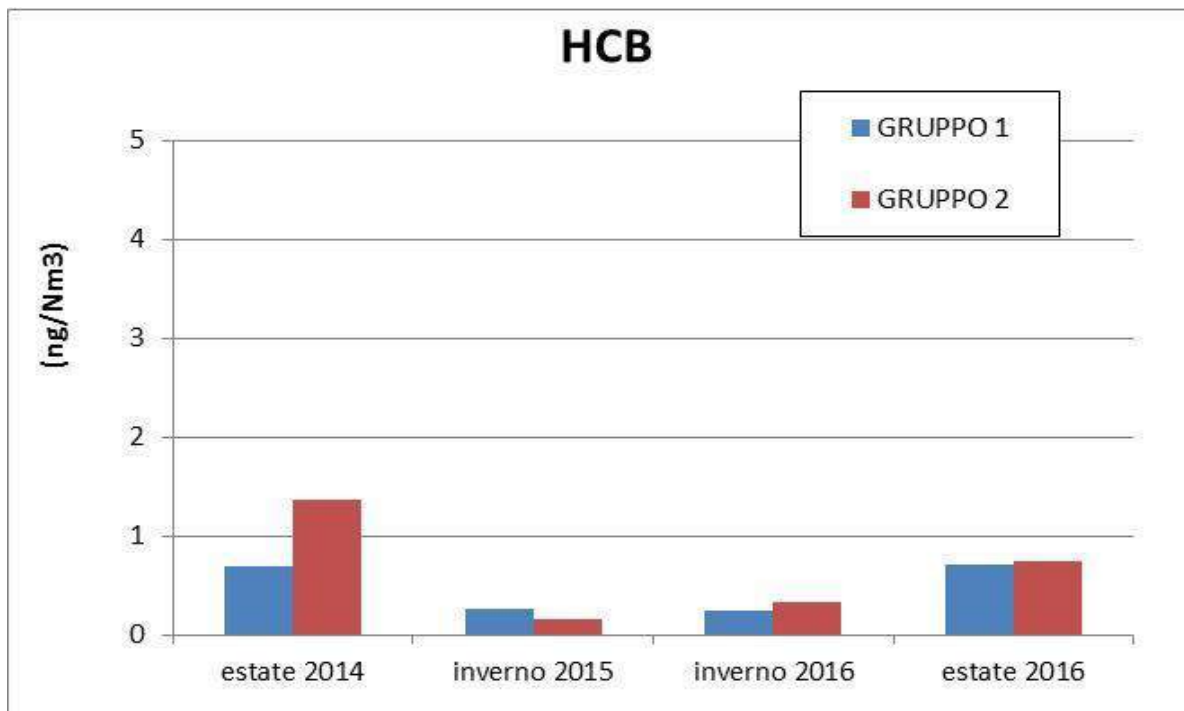


Figura 144: Concentrazione di HCB ai due gruppi gemelli del camino.

CONSIDERAZIONI COMPLESSIVE

Lo studio è stato svolto secondo due direttrici principali: descrivere un quadro complessivo della concentrazione e composizione chimica delle polveri atmosferiche nell'area circostante la Centrale a2a di Monfalcone e valutare il contributo delle emissioni dell'impianto, distinguendolo dai contributi forniti da sorgenti diverse.

Per effettuare una valutazione della qualità dell'aria relativamente alle polveri sospese, è possibile riferirsi ai limiti normativi o, per le specie per le quali tali limiti non sono stati definiti, confrontare i dati ottenuti con quelli relativi ad aree geografiche e periodi stagionali simili.

Le concentrazioni atmosferiche di PM₁₀ sono normate dalla Direttiva 2008/50/EC, recepita in Italia con il D. Lgs. 155 del 2010; tali norme indicano, come valori-limite, una concentrazione media annuale pari a 40 µg/m³ ed una concentrazione media giornaliera pari a 50 µg/m³, da non superare più di 35 volte per anno solare. La durata delle campagne di questo studio non consente di valutare la concentrazione media annuale. Il limite per la concentrazione media giornaliera è stato superato quasi esclusivamente durante i periodi invernali: 2 superamenti per stazione durante le tre settimane invernali del 2015 (1 al sito di Monfalcone) e 9 superamenti per stazione durante le tre settimane invernali del 2016, caratterizzate da stabilità atmosferica molto intensa (8 al sito di Doberdò e 10 al sito di Papariano). Durante il periodo estivo del 2014 i superamenti, osservati solo al sito di Timavo, sono stati causati dalla non appropriata localizzazione del punto di prelievo e sono quindi da considerare non significativi; analogamente, durante il periodo estivo del 2016 è stato osservato 1 superamento ai siti di Timavo e Mensa a2a, causato dall'incendio boschivo sviluppatosi nella zona il giorno 13 settembre e quindi anch'esso non significativo.

Durante i periodi in esame, la potenza generata dall'impianto è risultata relativamente costante: da un minimo di 145±32 MW per il gruppo termoelettrico 2 durante la prima campagna ad un massimo di 169±10 MW per lo stesso gruppo durante la terza campagna. Di conseguenza, la notevole variabilità estate-inverno osservata per la concentrazione del PM₁₀ e l'assenza di differenze sistematiche fra le sette postazioni di misura indicano l'assenza di un contributo rilevante da parte della Centrale e l'importanza del ruolo svolto dal rimescolamento della bassa atmosfera nel determinare la concentrazione delle polveri; un incremento sensibile della concentrazione del PM₁₀ durante i mesi invernali è tipico delle aree pianeggianti del Centro e del Nord Italia e interessa anche la zona in oggetto, posta in parte in pianura e in parte ai margini dell'area collinare del Carso. Considerando l'eccezionalità del periodo in cui si è svolta la campagna invernale 2016, i livelli di concentrazione misurati per il PM₁₀ sono coerenti con quanto atteso per aree a bassa/moderata

antropizzazione poste in un'area geografica che può risentire di condizioni sfavorevoli punto di vista meteorologico.

Le uniche specie chimiche costituenti del PM per cui esiste una normativa sono, fra gli elementi, As, Cd, Ni e Pb, fra gli idrocarburi policiclici aromatici il benzo(a)pirene.

Le concentrazioni totali medie dei quattro elementi normati si sono mantenute, durante tutti i periodi ed a tutti i siti, ampiamente al di sotto dei valori di legge (relativi alla media annuale) e non possono in alcun modo essere considerate critiche. Inoltre, As, Cd e Pb presentano una distribuzione molto omogenea sul territorio ed una variazione giornaliera e stagionale di concentrazione compatibile con quanto atteso sulla base delle condizioni meteorologiche. Questo comportamento è caratteristico delle concentrazioni di fondo, dovute a molteplici sorgenti poste anche a considerevole distanza dall'area di studio; per questi elementi, l'influenza di sorgenti locali sembra quindi essere trascurabile. Il Ni presenta un'omogeneità spaziale leggermente inferiore, anche se non è stato possibile definire un gradiente di concentrazione stabile nel tempo. Per questo elemento, si può quindi ipotizzare un contributo anche da parte di più sorgenti locali presenti sul territorio, comprendenti ad esempio, oltre alla Centrale a2a, l'area portuale e il traffico veicolare.

Per quanto riguarda il BaP – ed in generale tutti i congeneri degli IPA – le concentrazioni mostrano una spiccata variabilità stagionale, con valori invernali superiori di circa un ordine di grandezza a quelli estivi. Pur considerando possibili effetti di degradazione degli IPA durante la stagione calda, questi dati indicano che il flusso di emissione di questi inquinanti è più elevato durante la stagione invernale, quando la loro concentrazione aumenta più di quanto giustificabile sulla sola base dell'aumento della stabilità atmosferica. Poiché né l'intensità del traffico, sorgente riconosciuta di IPA, né le attività industriali, fra cui la produzione di energia, mostrano una variabilità stagionale nel tasso emissivo, è ragionevole ipotizzare che le variazioni stagionali nella concentrazione degli IPA siano dovute, oltre che alla stabilità atmosferica invernale, anche alle emissioni da riscaldamento domestico a legna.

Il valore-obiettivo per il BaP, relativo alla media annuale, è stato superato, come valori medi settimanali, solo durante le condizioni critiche dell'inverno 2016, e solo ai siti di Monfalcone, Ronchi e Papariano. I valori di concentrazione sia del BaP che degli IPA totali mostrano una distribuzione spaziale sostanzialmente livellata, con la sola eccezione della stazione di Papariano che ha fatto registrare valori sensibilmente superiori a tutti gli altri siti durante entrambe le campagne invernali; ciò può essere dovuto sia all'esistenza di sorgenti locali, sia alla specifica localizzazione del sito, posto in pianura, nell'area ad ovest dell'Isonzo.

Per avere un quadro complessivo della composizione delle polveri atmosferiche e dalle sorgenti da cui provengono, sono state considerate le cinque macro-sorgenti che sono generalmente

attive in tutte le aree geografiche del Paese (suolo, mare, reazioni in atmosfera, specie organiche, traffico veicolare). In questo studio, le polveri rilasciate dal suolo hanno costituito il 20-25% della massa del PM_{10} durante il periodo estivo e circa il 10% durante il periodo invernale. Queste variazioni stagionali sono coerenti con la maggiore aridità del terreno durante il periodo caldo, che facilita i fenomeni di risollevarimento delle polveri. Lo spray marino è stata la sorgente di minor peso (1-2% della massa del PM_{10}), nonostante la vicinanza al mare di alcuni dei siti di misura. La piccola entità del contributo di questa sorgente è dovuto alla bassa intensità dei venti, necessari per la formazione ed il trasporto dello spray, che è stata osservata durante tutti i periodi di misura. Le specie inorganiche prodotte da reazioni in atmosfera (prevalentemente solfato di ammonio in estate, nitrato di ammonio in inverno) hanno mostrato un notevolissimo incremento durante le campagne invernali, in particolare quella del 2016 (contributo variabile tra il 18% dell'estate 2014 ed il 53% dell'inverno 2016). Le specie di formazione secondaria sono infatti quelle che più risentono delle condizioni di stabilità atmosferica prolungata, condizioni che determinano una lunga permanenza dei precursori gassosi all'interno delle stesse masse d'aria, facilitando la formazione dei prodotti di reazione; inoltre le condizioni di temperatura ed umidità invernali favoriscono sia lo spostamento dell'equilibrio di queste reazioni verso la fase particellare, sia la stabilità dei prodotti. Analoghe considerazioni si applicano anche ad una parte delle specie organiche; fra queste si possono infatti individuare sia specie primarie (tra le quali, ad esempio, il bioaerosol e le specie derivanti dalla combustione di biomasse), sia specie di formazione secondaria, che condividono con i secondari inorganici la forte dipendenza della concentrazione dalle condizioni di stabilità atmosferica. Questo gruppo di specie ha costituito il 33-53% della massa del PM_{10} . Le emissioni da traffico veicolare sono state responsabili del 4-5% della massa del PM_{10} ; poiché il tasso emissivo si può considerare stabile nel corso dell'anno, le variazioni di concentrazione di questa sorgente sono prevalentemente legate alle condizioni di rimescolamento atmosferico.

Nell'insieme, l'attribuzione delle polveri atmosferiche alle cinque macro-sorgenti principali mostra un quadro compatibile con un'area a modesta urbanizzazione durante periodi caratterizzati da bassa intensità dei venti. E' da sottolineare che in quest'analisi non sono state considerate individualmente alcune sorgenti stagionali (ad es. riscaldamento) o locali (ad es. porti, aeroporti) che possono contribuire a determinare la concentrazione e composizione delle polveri atmosferiche nell'area considerata.

Per una valutazione approfondita dell'eventuale apporto di specie pericolose per la salute umana è stata infine determinata la concentrazione di microinquinanti organici clorurati: policlorodibenzodiossine e policlorodibenzo-furani (PCDD-PCDF), policlorobifenili (PCB) ed esaclorobenzene (HCB). I bassissimi livelli di concentrazione registrati e la loro sostanziale

omogeneità spaziale indicano che nell'area in studio si è in presenza di una situazione di inquinamento livellato, che deriva dalla presenza di più sorgenti dislocate su un territorio molto ampio. Queste molteplici sorgenti contribuiscono a generare un valore di fondo della concentrazione di queste specie, a scala presumibilmente regionale, che risulta omogeneo sul territorio e a cui la Centrale fornisce un contributo trascurabile. Per quanto riguarda i PCDD-PCDF è infatti da sottolineare che per l'emissione di questi inquinanti è necessaria la presenza di quantità significative di cloro nel combustibile, condizione che non si verifica negli impianti alimentati a carbone.

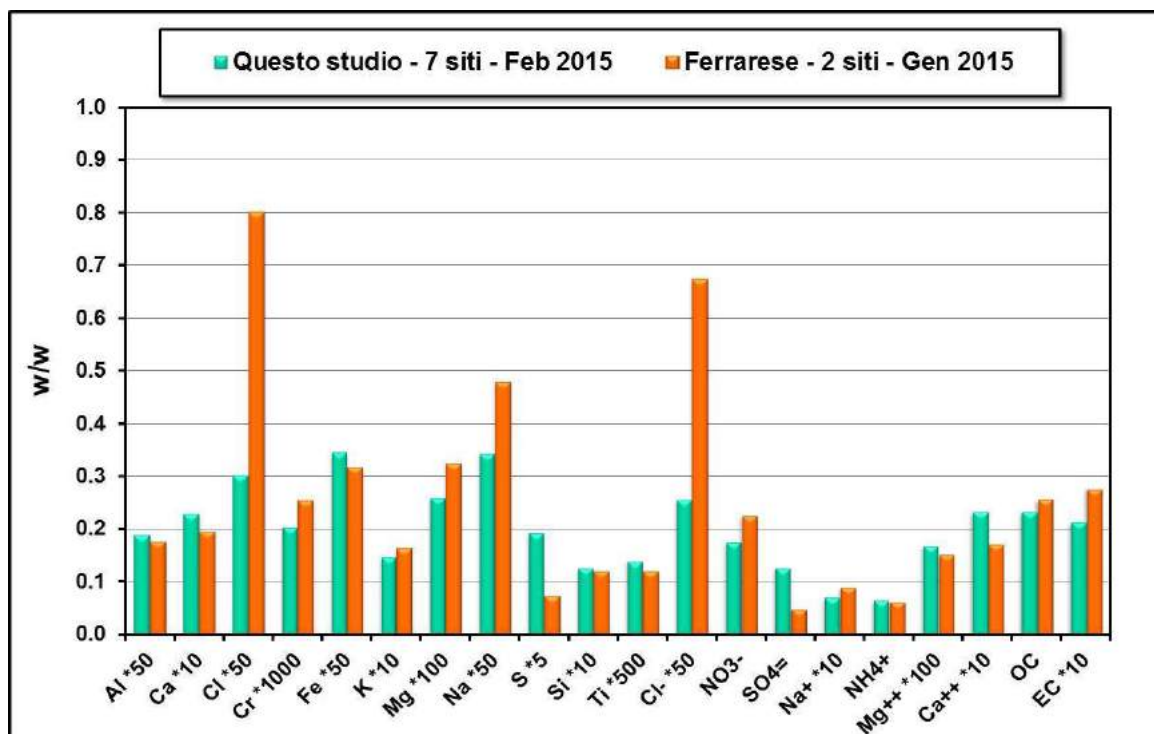


Figura 145: Concentrazioni di alcune specie chimiche nel PM₁₀ (peso/peso) durante la campagna 12-25 Febbraio 2015 del presente studio (7 siti di misura) e nell'area del Ferrarese durante il periodo 9-31 Gennaio 2015 (2 siti di misura); per omogeneità di scala sono stati introdotti dei fattori moltiplicativi.

Ulteriori considerazioni possono essere effettuate confrontando i risultati del presente studio con quelli ottenuti dallo stesso gruppo di ricerca, applicando un'identica metodologia di indagine, in altre aree del Paese. In particolare, in Figura 145 la concentrazione di alcuni elementi (analizzati mediante XRF), delle specie in forma ionica, del carbonio elementare e del carbonio organico determinati durante il periodo 12-25 Febbraio 2015 è confrontata con analoghi valori determinati durante il periodo 9-31 Gennaio dello stesso anno in un'area a modesta urbanizzazione posta a circa 5 km dal centro di Ferrara. Per un più agevole confronto, dati i diversi periodi di misura, tutti i dati sono stati riportati come percentuale in peso rispetto alla polvere (w/w); la concentrazione media

del periodo espressa come massa/volume è stata di $26.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per questo studio e $45.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per lo studio svolto nel Ferrarese.

Il confronto mostra che le concentrazioni sono generalmente comparabili. I valori registrati nell'area di Monfalcone sono in genere di poco inferiori a quelli misurati nel Ferrarese, tranne che per gli elementi di provenienza terrigena (Al, Ca, Fe, Si, Ti), che risultano lievemente superiori nel primo caso a causa della localizzazione su aree non asfaltate di alcune delle stazioni prese in esame dal presente studio, e per i solfati. Per quest'ultima specie è possibile ipotizzare sia un contributo delle emissioni della Centrale a2a, sia un ruolo delle emissioni dalle aree portuali e dall'aeroporto di Ronchi dei Legionari.

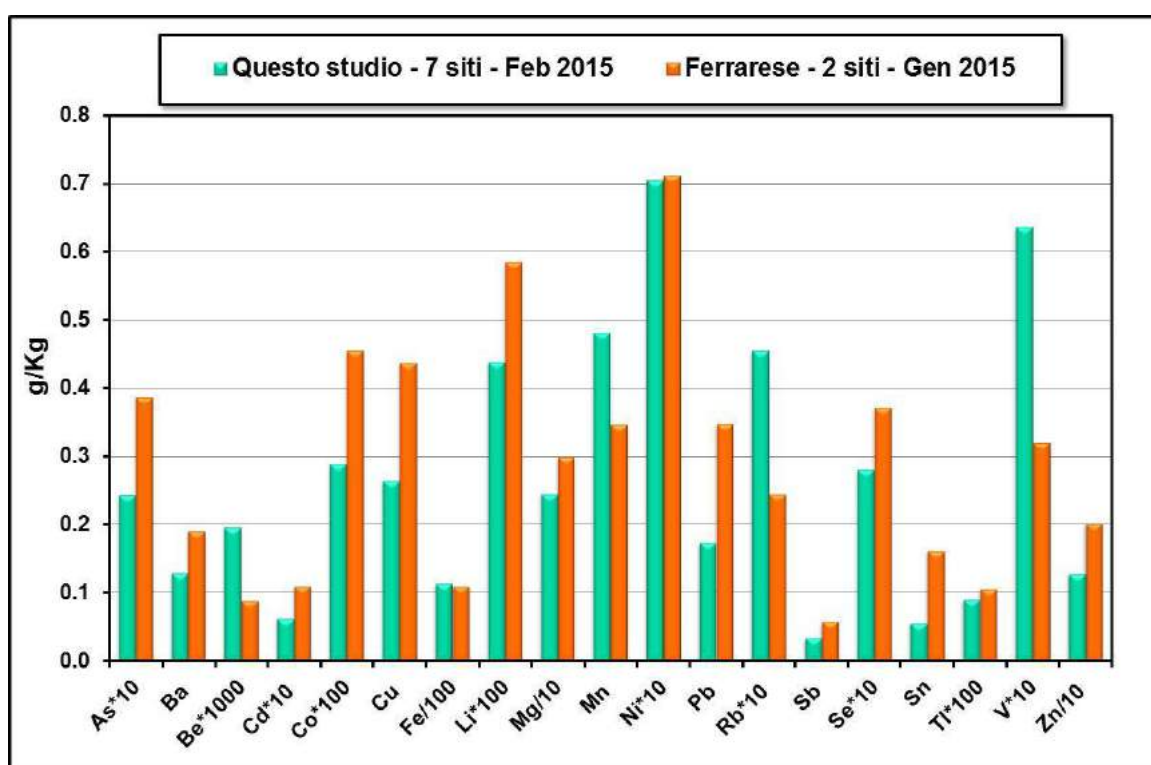


Figura 146: Concentrazioni di alcuni elementi nel PM_{10} (peso/peso) durante la campagna 12-25 Febbraio 2015 del presente studio (7 siti di misura) e nell'area del Ferrarese durante il periodo 9-31 Gennaio 2015 (2 siti di misura); per omogeneità di scala sono stati introdotti dei fattori moltiplicativi.

La Figura 146 riporta un analogo confronto per le concentrazioni dei microelementi. Anche in questo caso, le concentrazioni nelle due aree di studio sono in generale confrontabili. Per la maggior parte dei microelementi, le concentrazioni sono leggermente maggiori nell'area del Ferrarese; solo Be, Mn, Rb e V presentano concentrazioni nelle polveri più elevate nell'area di Monfalcone. Il Be viene talvolta indicato come tracciante dell'impiego di combustibili fossili; la sua concentrazione, comunque a livello di traccia (circa $0.2 \text{ mg}/\text{Kg}$), potrebbe quindi risentire, almeno in parte, delle

emissioni della Centrale e dell'area portuale. Occorre però considerare anche che la concentrazione di media del Be, insieme a quelle di Mn, Ba e Li, ha risentito in modo significativo del rilascio da parte di una sorgente abrasivo-meccanica presumibilmente localizzata nell'area del cantiere navale. Il V, ben riconosciuto come tracciante della combustione di materiale fossili, risente invece molto probabilmente delle emissioni della Centrale, ma anche delle vicine aree portuale ed aeroportuale, dato che la sua distribuzione sul territorio è piuttosto omogenea e non è possibile individuare un gradiente spaziale definito.

Il confronto con le aree del Ferrarese per gli IPA totali, il benzo(a)pirene, PCDD/F e dl-PCB è riportato in Figura 147. In questo caso i valori ottenuti in questo studio, normalizzati rispetto al peso della polvere, risultano sistematicamente più bassi di quelli misurati nel Ferrarese, confermando il buon livello di qualità dell'aria nell'aria indagata.

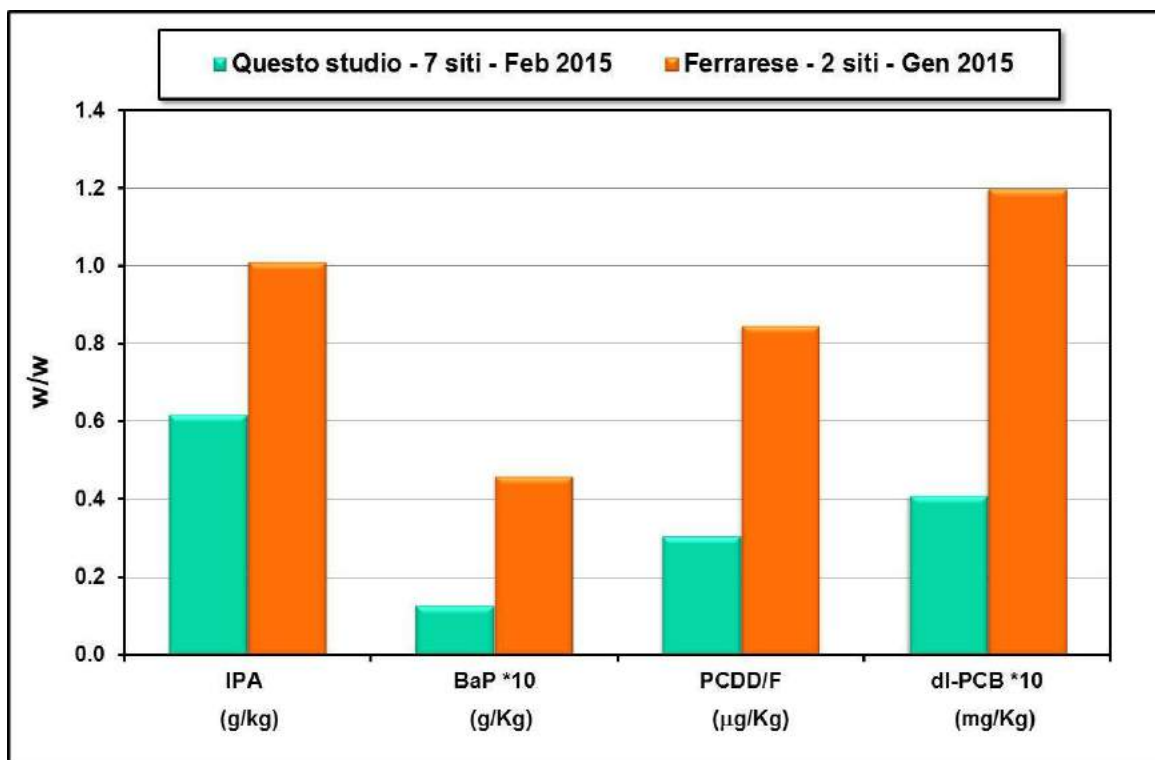


Figura 147: Concentrazioni dei micro-elementi nel PM₁₀ durante la campagna 12-25 Febbraio 2015 del presente studio (7 siti di misura) e nell'area del Ferrarese durante il periodo 9-31 Gennaio 2015 (2 siti di misura); per omogeneità di scala sono stati introdotti dei fattori moltiplicativi.

Le concentrazioni elementari misurate sono state inoltre utilizzate per tentare una classificazione dei siti di prelievo mediante l'applicazione di metodi statistici multivariati. Nella Figura 148 sono riportati i risultati ottenuti mediante l'analisi delle componenti principali (PCA), che permette una classificazione dei siti sulla base delle concentrazioni elementari medie durante

ciascuna delle quattro campagne, utilizzate come variabili. Nel pannello superiore, i sette siti di prelievo sono distribuiti sul piano in funzione del peso delle prime due componenti, che spiegano oltre il 60% della varianza complessiva; le caratteristiche chimiche di queste due componenti possono essere ricavate dal pannello inferiore.

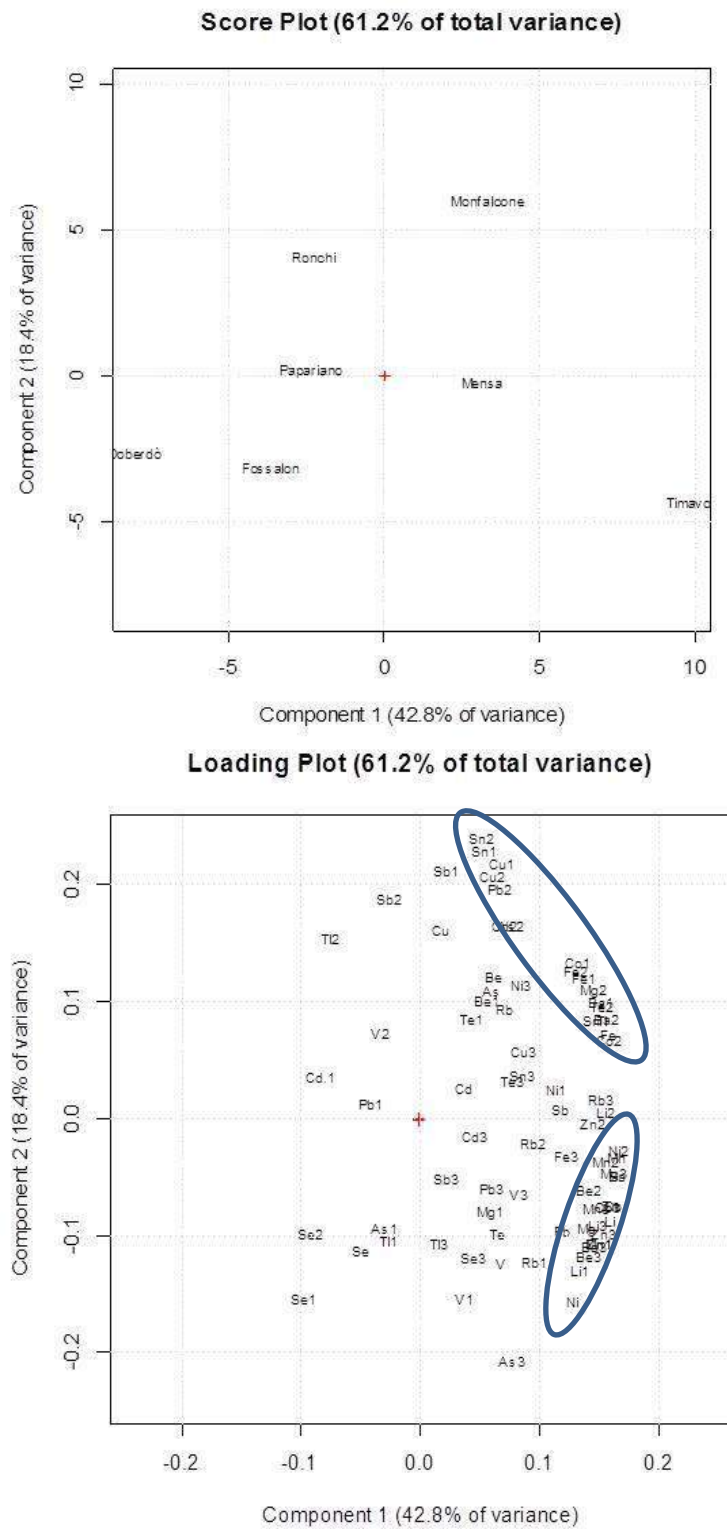


Figura 148: Elaborazione statistica multivariata (PCA) ottenuta utilizzando le concentrazioni elementari (valore medio per ciascuna campagna) come variabili.

La prima componente, sull'asse orizzontale, tiene conto della distribuzione spaziale del gruppo di elementi che hanno mostrato gradienti più significativi e che sono quindi maggiormente soggetti all'influenza di sorgenti locali: Fe, Sn, Sb, Cu, caratteristici dell'emissione del traffico veicolare, e Ba, Li, Be e Mn, rilasciati da un'ulteriore sorgente locale, presumibilmente posta nella zona del cantiere navale. Spostandosi da sinistra a destra nel pannello superiore, si passa dal sito meno influenzato dalle sorgenti locali (Doberdò) a quello più influenzato (Timavo).

La seconda componente, sull'asse verticale, differenzia invece il traffico veicolare (in alto) dalla sorgente di Ba, Li, Be e Mn (in basso). Per quanto riguarda le sorgenti locali, quindi, i siti di Monfalcone e, in misura minore, di Ronchi risultano più influenzati dal traffico, mentre il sito di Timavo risulta più influenzato dalla sorgente di Ba, Li, Be e Mn. Il sito Mensa a2a risente dell'influenza di entrambe le sorgenti locali, mentre Doberdò e Fossalon sono quelle meno influenzate in assoluto da questo tipo di sorgenti.

Altri elementi, tra i quali As, Se, Tl, Cd e V, che nel pannello inferiore di Figura 148 si situano al di fuori delle aree indicate e più vicino al centro del grafico, a causa della loro omogeneità spaziale non sono in grado di discriminare i siti e risentono solo marginalmente di sorgenti locali puntuali.

Ulteriori informazioni sull'impatto degli inquinanti emessi della Centrale a2a sulla qualità dell'aria nelle zone circostanti possono essere ricavate sulla base dei risultati delle misure effettuate in emissione. Generalmente, a tal fine si confrontano i profili emissivi delle potenziali fonti di inquinamento con la corrispondente distribuzione in aria ambiente. Per il presente studio, questo confronto è stato possibile solo per gli IPA, poiché i valori di concentrazione dei singoli congeneri di PCDD/F e di dl-PCB determinati sia alle emissioni della Centrale che in aria ambiente sono stati spesso inferiori ai limiti di quantificazione, rendendo di fatto impossibile effettuare uno studio di correlazione sui profili dei congeneri.

E' tuttavia possibile, sia per gli IPA che per gli altri microinquinanti organici presi in esame, effettuare alcune valutazioni sulla base delle concentrazioni totali misurate in emissione e a terra. Nel valutare i dati ottenuti alle emissioni durante le quattro campagne, riportati in forma riassuntiva in Tabella LXVII, è necessario considerare che i fumi della Centrale vengono rilasciati ad un'altezza di circa 150 m e ad una temperatura di circa 100 °C. Ciò consente una notevole diluizione delle specie emesse ed una loro dispersione su un'area vasta e quindi una ricaduta a livello del suolo molto inferiore rispetto ad altre emissioni, più contenute in termini di massa, che vengono però rilasciate a livello del suolo (traffico) o a pochi metri di altezza (riscaldamento domestico, porto). Nella relazione prodotta dalla Società ARIANET (2014), il fattore di diluizione dell'emissione della Centrale a2a, stimato da simulazioni modellistiche, è pari ad oltre 10^5 .

Tabella LXVII: Concentrazioni medie alle emissioni durante le quattro campagne di misura.

		MEDIA GR_1	MEDIA GR_2
Σ IPA (ng/Nm ³)	estate 2014	186	225
	inverno 2015	283	338
	inverno 2016	81	38
	estate 2016	205	199
Σ PCDD/F (pg I-TEQ/Nm ³)	estate 2014	0.39	0.14
	inverno 2015	1.1	1.1
	inverno 2016	0.91	1.3
	estate 2016	0.18	0.32
Σ dl-PCB (pg I-TEQ/Nm ³)	estate 2014	0.14	0.04
	inverno 2015	0.015	0.021
	inverno 2016	0.077	0.051
	estate 2016	0.30	0.25
PCB TOTALI (ng/Nm ³)	estate 2014	8	26
	inverno 2015	16	16
	inverno 2016	13	12
	estate 2016	5	11
HCB (ng/Nm ³)	estate 2014	0.70	1.4
	inverno 2015	0.27	0.16
	inverno 2016	0.25	0.33
	estate 2016	0.71	0.75
EC (μg/Nm ³)	estate 2014	12	61
	inverno 2015	26	27
	inverno 2016	1.3	12
	estate 2016	2.2	7.1
OC (μg/Nm ³)	estate 2014	79	101
	inverno 2015	100	77
	inverno 2016	169	66
	estate 2016	206	289

Per gli IPA, la concentrazione media (4 periodi, 7 stazioni) misurata in aria ambiente è stata pari a 13 ng/Nm³, da confrontare con una concentrazione in emissione di circa 200 ng/Nm³. Considerando un fattore di diluizione pari a 100.000, il contributo dell'emissione della Centrale a2a è stimabile intorno allo 0.015% della concentrazione di IPA totali (media dei 4 periodi di misura). Inoltre, poiché la potenza generata dall'impianto è risultata relativamente costante durante i quattro periodi di misura (variabile fra un minimo di 145±32 MW per il gruppo 2 durante la prima campagna e un massimo di 169±10 MW per lo stesso gruppo durante la terza campagna), un

contributo quantitativamente importante dell'emissione non sarebbe compatibile con gli elevati rapporti inverno/estate osservati per la concentrazione al suolo (per il benzo(a)pirene pari a circa 40).

Per quanto riguarda i micro-inquinanti organo-clorurati, la concentrazione media di PCDD/F è stata pari a 15 fg I-TEQ/Nm³ in aria ambiente e 680 fg I-TEQ/Nm³ in emissione, per i dl-PCB i valori sono di 7.6 fg I-TEQ/Nm³ in aria ambiente e 110 fg I-TEQ/Nm³ in emissione, per i PCB totali 140 pg/Nm³ in aria ambiente e 13.400 pg/Nm³ in emissione, per HCB 6.3 pg/Nm³ in aria ambiente e 570 pg/ Nm³ in emissione. Anche per queste specie, considerando un rapporto di diluizione pari a 100.000, il contributo della Centrale risulta sempre inferiore allo 0.1%.

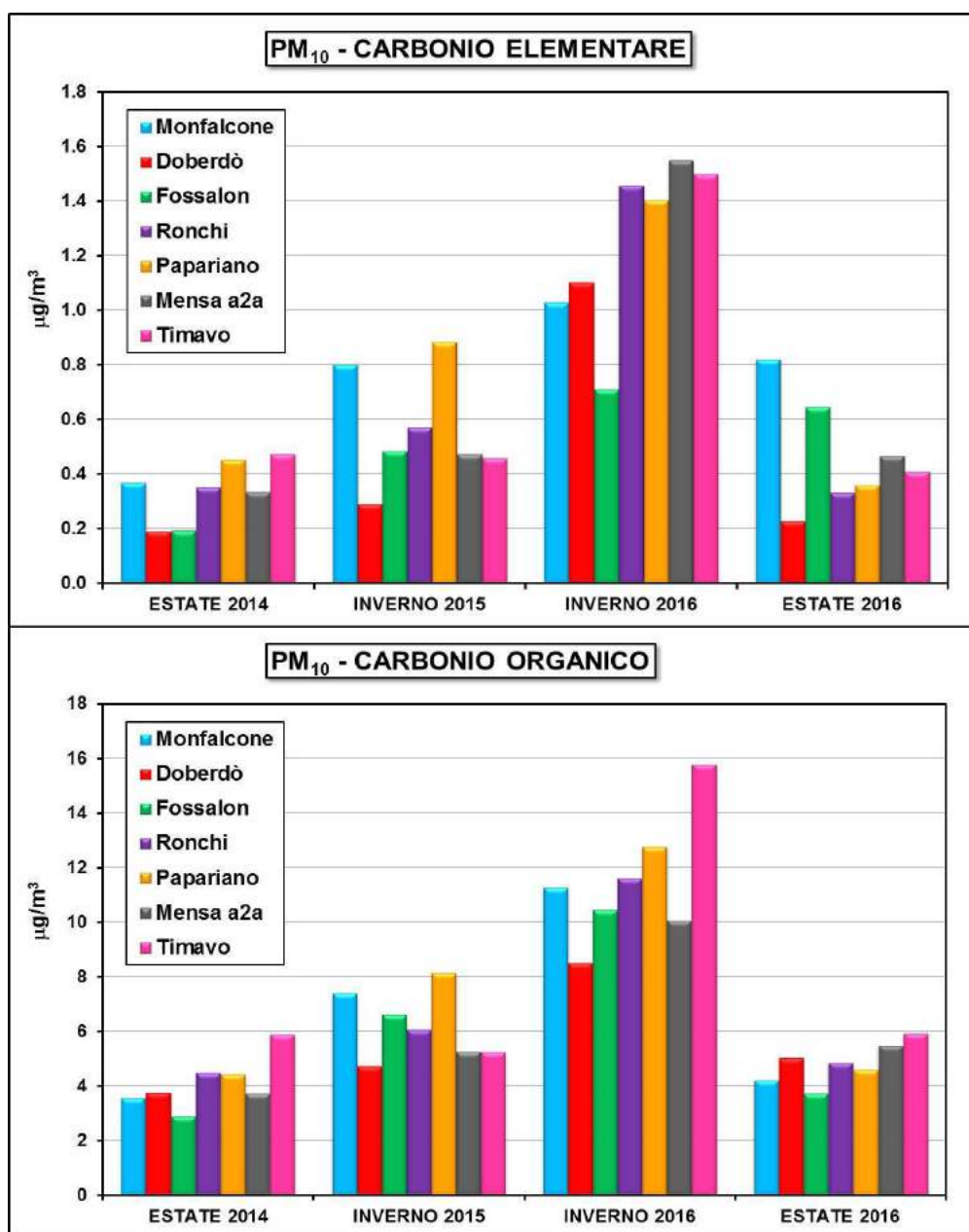


Figura 149: Concentrazione media di EC e OC durante le quattro campagne ai sette siti di misura.

Contributi nettamente inferiori allo 0.1% sono stimabili anche per il carbonio elementare ed il carbonio organico ($0.66 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ in aria ambiente e $18.6 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ in emissione per EC, $6.7 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ in aria ambiente e $136 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ in emissione per OC). Inoltre, le concentrazioni medie in aria ambiente, riportate in Figura 149, mostrano anche per queste specie una sostanziale assenza di chiari gradienti spaziali.

Applicando lo stesso metodo di calcolo ai dati risultanti dallo SME, è possibile avere anche una stima del contributo fornito dalle polveri totali emesse dalla Centrale alle polveri in aria ambiente. Ipotizzando, in via conservativa, che le polveri totali misurate in emissione (PTS) siano interamente costituite da PM_{10} , il contributo della Centrale risulterebbe comunque inferiore allo 0.5% per tutti i periodi presi in esame. Per SO_2 in emissione e solfati in aria ambiente, così come per NO_x in emissione e nitrati in aria ambiente, questo metodo di stima non è applicabile in quanto i due precursori gassosi, una volta rilasciati in atmosfera, subiscono una serie di reazioni chimiche che rendono impossibile calcolare la percentuale di trasformazione nei prodotti finali.

Altre informazioni possono essere ricavate dal confronto dei profili dei congeneri degli IPA in emissione ed in aria ambiente. I congeneri determinati sono stati divisi in due gruppi: le specie a tre o quattro anelli aromatici condensati (dal fenantrene al crisene) e le specie a cinque o sei anelli (dai benzofluoranteni al benzo(g,h,i)perilene). I congeneri appartenenti al primo gruppo sono presenti anche in fase gassosa (prevalentemente, per le specie a due anelli, o in buona percentuale, per le specie a tre anelli) ed il loro contributo può risultare meno stabile. Le specie appartenenti al secondo gruppo sono invece presenti quasi esclusivamente in fase particellare, e possono essere utilizzate, con maggiore affidabilità, per la valutazione dei profili e per il calcolo di rapporti diagnostici, ovvero dei rapporti fra coppie di congeneri che possono essere considerati tipici di una sorgente emissiva. In Figura 150 (pannello superiore) è riportato, per i congeneri a 3-4 anelli, il confronto fra la composizione percentuale in emissione ed in aria ambiente; analogo confronto è riportato nel pannello inferiore per i congeneri più pesanti. In generale, si può osservare che le differenze dei profili sono poco pronunciate; ciò si verifica, tuttavia, per la maggior parte delle sorgenti e dei recettori, e per questo motivo in letteratura la valutazione della similitudine fra profili è generalmente effettuato sulla base di uno o più specifici rapporti diagnostici. Un'analisi più attenta dei risultati del presente studio mostra che sia fenantrene (PH) e fluorantene (FA) che benzo(a)pirene (BaP) e dibenzo(a,h)antracene (DBA) hanno un peso percentuale significativamente diverso in emissione ed in aria ambiente. In particolare, il valore del rapporto PH/FA è pari a 1.7 ± 0.9 in atmosfera e 4.3 ± 2.0 in emissione, mentre il rapporto DBA/BaP è pari a 0.55 ± 0.25 in atmosfera e 2.9 ± 2.8 in emissione. Ciò sembra confermare l'assenza di una relazione diretta fra gli IPA in emissione ed in aria ambiente.

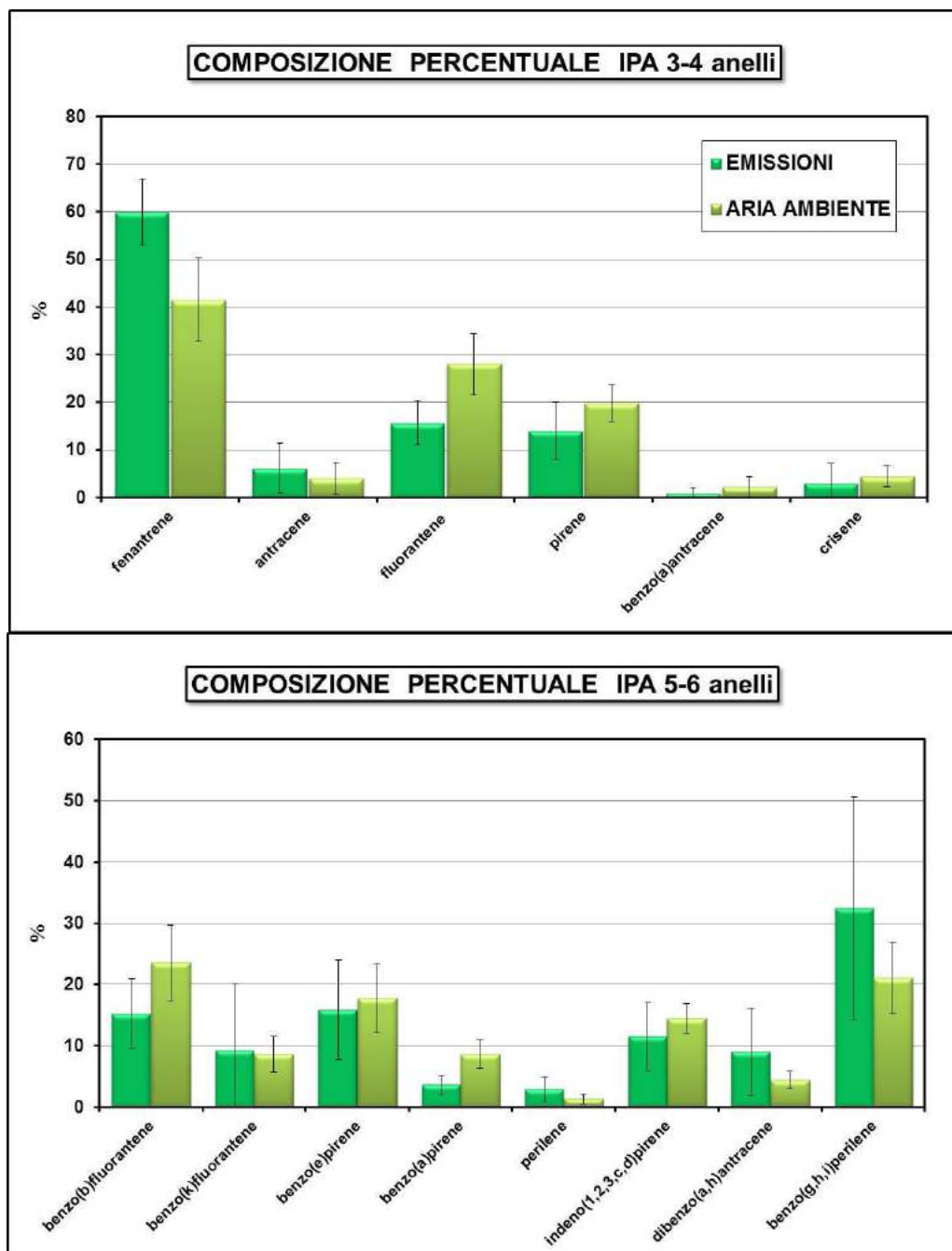


Figura 150: Composizione percentuale media e deviazione standard dei congeneri degli IPA nei campioni di polvere in emissione (N=24) ed in aria ambiente (tutti i siti e tutti i periodi; N=56).

Inoltre, nella letteratura scientifica sono presenti informazioni sul rapporto DBA/BaP in diversi tipi di emissione (Cecinato et al., Urban Climate 10, 630-643, 2014 e letteratura citata). Da queste informazioni si può dedurre che il rapporto DBA/BaP si attesta intorno a 8 nelle emissioni di impianti per la produzione di energia alimentati a carbone, intorno a 0.15 nelle emissioni da combustione di biomasse (riscaldamento domestico a legna) ed intorno a 0.5 nelle emissioni da traffico. Benché i valori relativi agli impianti alimentati a carbone siano ovviamente dipendenti dal tipo di carbone utilizzato e quindi i dati di letteratura possano non essere del tutto confrontabili con

quelli determinati in questo studio, il valore del rapporto ottenuto per l'aria ambiente nell'area di Monfalcone coincide con il dato di letteratura per la sorgente legata al traffico. Queste considerazioni sono di supporto a quanto già dedotto dalle analisi dei rapporti di diluizione e degli andamenti stagionali, ovvero uno scarsissimo contributo delle emissioni della Centrale alla concentrazione di IPA in aria ambiente.

Nell'insieme, durante il periodo preso in esame la qualità dell'aria nella zona considerata è stata generalmente buona e coerente con quanto atteso per un'area caratterizzata da moderata urbanizzazione. I limiti normativi sono stati rispettati sia per As, Ni, Cd, Pb che per il benzo(a)pirene. Un sensibile peggioramento della qualità dell'aria, che ha causato il superamento dei limiti di legge giornalieri per il PM₁₀, si è verificato durante le condizioni critiche di stabilità atmosferica intensa e prolungata che si sono verificate durante l'inverno del 2016 e, per i siti direttamente interessati, durante l'incendio boschivo del 13 settembre 2016.

Le concentrazioni dei microinquinanti organici clorurati sono risultate estremamente ridotte sia in emissione che in aria ambiente.

E' risultato tracciabile il contributo di sorgenti tipiche del PM quali il traffico veicolare, il riscaldamento domestico, il risollevarimento di polveri terrigene, le attività industriali limitrofe. Il contributo delle immissioni direttamente imputabili all'impianto ha un'influenza molto ridotta sulle concentrazioni tipiche della zona ed è difficilmente distinguibile dal fondo; è ipotizzabile un contributo non trascurabile solo per il solfato.

Dott.ssa Cinzia Perrino

CNR – Istituto Inquinamento Atmosferico



Dott. Mauro Rotatori

CNR – Istituto Inquinamento Atmosferico



Prof.ssa Silvia Canepari

Sapienza Università - Dipartimento di Chimica



Montelibretti, 17 febbraio 2017