

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA

Università degli Studi di Firenze



Luca Matassoni

Il contributo crostale di origine sahariana nel particolato atmosferico:
valutazione e caratterizzazione

settore scientifico disciplinare: GEO-06

Tutore: Prof. Piergiorgio Malesani

Co-Tutore: Prof. Giovanni Pratesi

Coordinatore: Prof. Federico Sani

XXI CICLO

Firenze, 31 Dicembre 2009

Indice

1. Introduzione.....	3
1.1 Il particolato atmosferico	3
1.2 L’impatto del particolato atmosferico sull’ambiente.....	5
1.3 L’impatto del particolato atmosferico sulla salute umana.....	7
1.4 La normativa Europea sul PM	8
1.5 Il contributo di origine crostale al PM e le polveri sahariane.....	10
2. Obiettivi dello studio	12

PARTE PRIMA: Incidenza delle polveri sahariane in Italia sulla base dei dati di

concentrazione di PM ₁₀ disponibili	13
3. Raccolta ed analisi dei dati esistenti	13
3.1 Situazione generale del monitoraggio del PM in Italia.	13
3.2 Il monitoraggio del fondo naturale del PM in Italia.	17
3.3 Individuazione delle stazioni e dei relativi dati da analizzare	22
4. Episodi di afflusso di polveri sahariane: identificazione e quantificazione	25
4.1 Identificazione della provenienza delle masse d’aria e degli afflussi sahariani .	25
4.2 Valutazione del contributo sahariano ai valori di PM ₁₀	33
5. Analisi dei superamenti del valore limite giornaliero (DLV) per il PM ₁₀	38
5.1 I superamenti del valore limite normativo giornaliero del PM ₁₀	38
5.1.1 Gherardi (GH).....	38
5.1.2 Fontechiari (FC)	39
5.1.3 Boccadifalco (BF).....	42
5.1.4 Febbio (FE).....	43
5.2 L’influenza dell’apporto sahariano sui superamenti del DLV del PM ₁₀	43
6. Condizioni sinottiche degli episodi di apporto di polvere sahariana.....	48

PARTE SECONDA: Campionamento ed analisi su singola particella di apporti

sahariani.....	53
7. Campionamento.....	53
7.1 Individuazione delle stazioni e del periodo di campionamento.....	53
7.2 Identificazione e valutazione degli apporti sahariani	57
8. Analisi al SEM delle singole particelle	63
8.1 Strumentazione utilizzata e procedura operativa.....	63
8.1.1 Preparazione dei campioni.....	63
8.1.2 Riconoscimento delle particelle e soglie dimensionali.....	64
8.1.3 Tempo di acquisizione dei raggi-X	66
8.1.4 Correzione dei dati.....	67
8.2 Acquisizione dei dati e post-processing	68
8.3 Screening preliminare dei dati	70
9. Elaborazioni statistiche dei dati e loro interpretazione.....	74
9.1 Coefficienti di correlazione di Pearson.....	74
9.2 Analisi delle componenti principali (PCA)	75

9.3 Cluster analysis.....	76
9.4 Interpretazione dei risultati.....	77
9.4.1 Cluster [Si, Al] e [Si].....	81
9.4.2 Cluster [Fe].....	86
9.4.3 Cluster [VMC].....	88
9.4.4 Cluster [S].....	89
9.4.5 Cluster [Ca, S].....	94
9.4.6 Cluster [Cl, Na].....	96
9.5 Considerazioni sulla morfologia delle particelle.....	96
10. Conclusioni.....	100
Bibliografia.....	103
Ringraziamenti.....	116
Appendice.....	117

1. Introduzione

1.1 Il particolato atmosferico

Il particolato atmosferico (indicato come PM, Particulate Matter) è formato da particelle solide e/o liquide (eccetto acqua pura) immesse in atmosfera da cause naturali o antropiche. Il termine aerosol atmosferico (particelle solide e/o liquide sospese in un mezzo gassoso) è talvolta usato, anche nel presente studio, come sinonimo di particolato atmosferico.

Le particelle che lo costituiscono mostrano in genere proprietà fisiche (grandezza, densità, forma, ecc.) e composizione chimica molto eterogenee, legate alla varietà delle sorgenti di origine, all'interazione reciproca delle varie componenti dell'aerosol e ai fenomeni di trasporto. Le particelle possono essere classificate come *primarie*, se direttamente immesse in atmosfera o formate in aria per rapida condensazione delle molecole gassose emesse, o *secondarie*, se formate in aria dopo la trasformazione chimica dei loro precursori gassosi. Le reazioni chimiche di formazione del particolato secondario possono riguardare solo la fase gassosa (nucleazione omogenea) o anche le fasi solida e/o liquida (nucleazione eterogenea).

Il PM associato ad ogni sorgente tende a mostrare una specifica distribuzione dimensionale e composizione chimica.

La classificazione più comunemente usata per il particolato ne prevede la suddivisione in classi o frazioni in funzione della dimensione della particella (misurata in μm) e la sua quantificazione in termini di concentrazione per volume unitario di aria ambiente (espressa in $\mu\text{g m}^{-3}$). La notazione PM_x indica pertanto la frazione di particelle il cui diametro aerodinamico, definito come il diametro di una particella sferica di densità unitaria, è inferiore a "x" μm .

In Fig. 1 è riportata la distribuzione dimensionale schematica ideale dell'aerosol atmosferico in termini di densità, superficie e volume delle particelle.

Tra le fonti di emissione primarie prevalgono le sorgenti naturali, quali minerali cristallini (silicati, carbonati, solfati e ossidi di ferro) da suoli aridi, emissioni vulcaniche, spray

marino (esplosione di bolle sulla superficie del mare che apportano soprattutto NaCl) e residui biologici (frammenti vegetali, pollini, spore e, in misura minore, microorganismi); tali particelle in genere sono caratterizzate da dimensioni superiori a 1 μm (particelle grossolane, “*coarse mode*”).

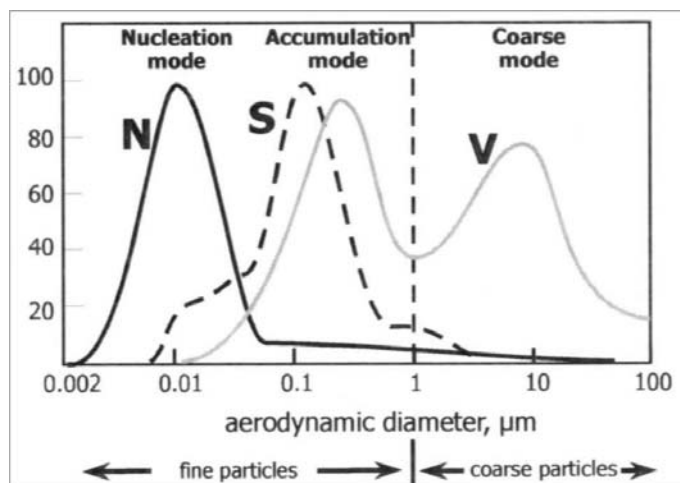


Fig. 1 - Schema ideale della distribuzione percentuale delle dimensioni dell'aerosol atmosferico in termini di numero (N), superficie (S) e volume (V) delle particelle (Heintzenberg, 1989).

Le particelle secondarie, costituite da solfati, nitrati e particelle carboniose, sono invece prevalentemente di origine antropica. Le particelle di acido solforico e i suoi ammonio-derivati, come anche i nitrati di ammonio sono caratterizzate da dimensioni inferiori a 1 μm (particelle fini, “*fine mode*”), mentre le particelle di CaSO_4 , CaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, Na_2SO_4 e NaNO_3 presentano dimensioni maggiori. Le particelle carboniose (cioè costituite da carbonio organico o elementare) derivanti da processi di combustione presentano dimensioni molto variabili, ma con un massimo nella frazione fine.

In ogni caso, contributi naturali sono presenti anche nella frazione fine del particolato (ad es. ossidazione di SO_2 e H_2S da incendi ed eruzioni vulcaniche, ossidazione di NO_x prodotta da suolo e luce, ossidazione di terpeni vegetali) e contributi antropici caratterizzano anche la frazione grossolana (ad es. polveri da attività agricole, spargimento di sale antigelo, usura del manto stradale).

1.2 L'impatto del particolato atmosferico sull'ambiente

Le aree urbane e quelle industriali sono importanti sorgenti antropiche di particolato atmosferico e dei suoi precursori gassosi. La frazione più grossolana delle particelle emesse è rimossa dall'aria in prossimità delle sorgenti - attraverso un processo di sedimentazione - mentre la particelle più fini sono trasportabili anche a lunga distanza dall'area di emissione. Gli inquinanti gassosi emessi sono soggetti ai processi di ossidazione e di trasformazione in particelle. La maggior parte dei processi di formazione delle particelle secondarie sono direttamente o indirettamente collegati a processi fotochimici, che coinvolgono foto-ossidanti e radicali quali O_3 , H_2O_2 , OH o H_2O . Così SO_2 porta alla formazione di H_2SO_4 e, in presenza di NH_3 o NH_4^+ , origina NH_4HSO_4 e $(NH_4)_2SO_4$, mentre NO_x porta alla formazione di NH_3 che origina NH_4NO_3 . Inoltre, le emissioni antropiche possono interagire con quelle naturali (ad es. la reazione di HNO_3 con $CaCO_3$ crostale o con $NaCl$ marino porta rispettivamente a $CaNO_3$ e $NaNO_3$).

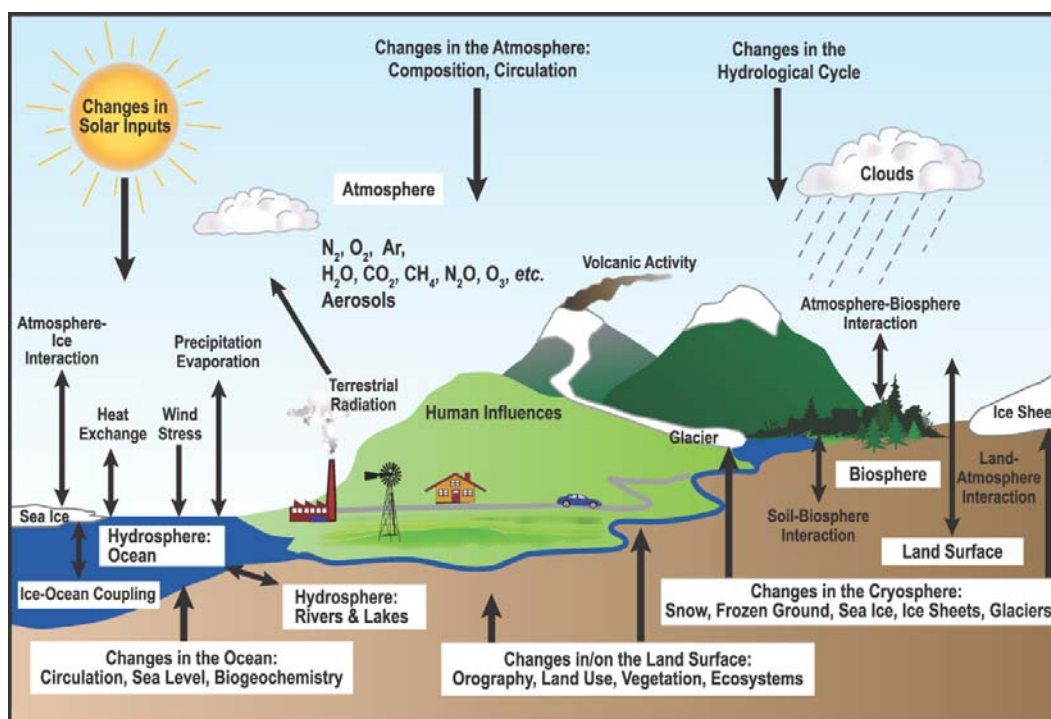


Fig. 2 - Schema delle componenti del sistema climatico, dei suoi processi e interazioni (Solomon et al., 2007).

L'effetto dell'aerosol sul clima, schematizzato in Fig. 2, da una parte tende a contrastare parzialmente il riscaldamento globale dovuto ai gas serra incidendo direttamente sul bilancio radiativo, dall'altra può influenzare anche le proprietà radiative delle nubi (Fig. 3) e la loro durata (effetti indiretti sul clima) mediante l'incremento del numero dei nuclei di condensazione che porta ad una diminuzione del diametro medio delle gocce di nube e quindi ad una diminuzione delle piogge (Miller et al., 2004; Solomon et al., 2007).

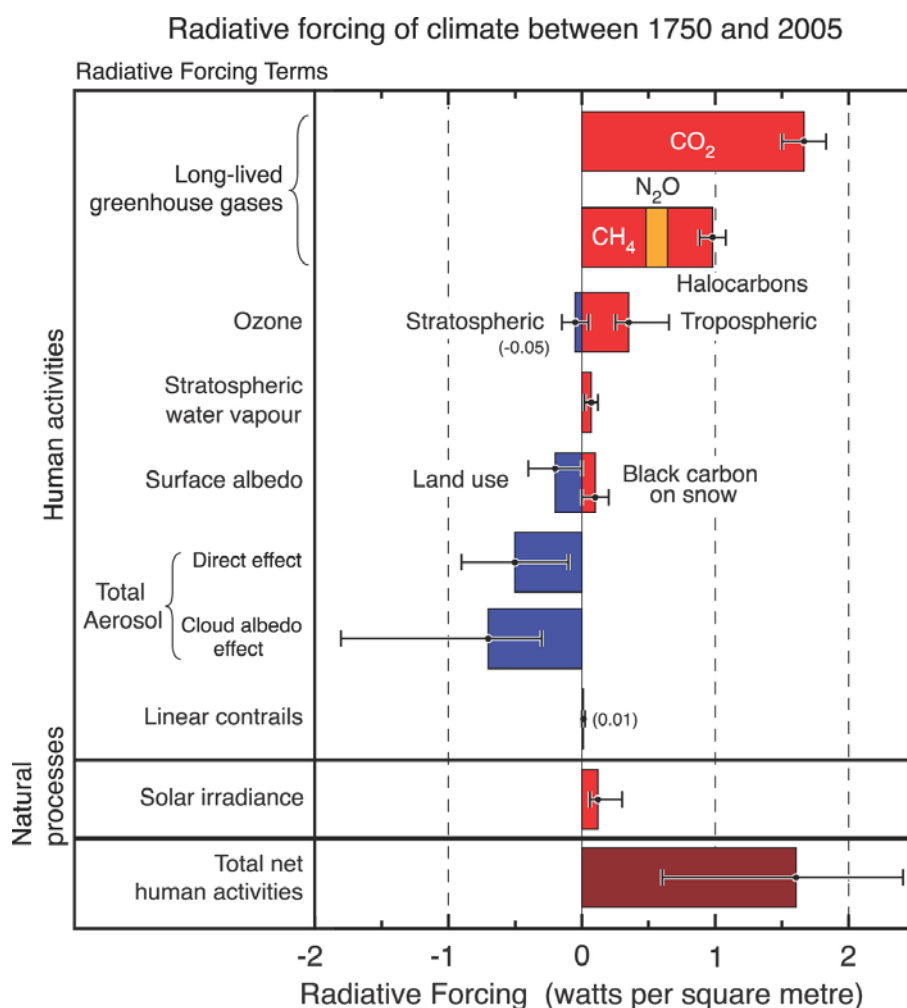


Fig. 3 - Sintesi delle principali componenti del cambiamento climatico sulla base della forzatura radiativa. Le linee associate ad ogni barra rappresentano l'intervallo di incertezza nei rispettivi valori (Solomon et al., 2007).

La presenza di aerosol produce inoltre significative diminuzioni della visibilità legata all'assorbimento e alla diffusione della radiazione visibile da parte delle particelle rispettivamente solfatiche e organiche, e di carbonio elementare (Husar et al., 2000; EPA, 2003; Kim, 2007).

Negli ambienti urbani l'inquinamento da PM determina il deterioramento delle facciate degli edifici e dei monumenti (Tofs & Van Grieken, 1997; Sanchez-Moral et al., 1999; Lefèvre and Ausset, 2002; Cardell et al., 2003; Monforti et al., 2004).

I depositi di PM rappresentano infine importanti contributi ai componenti chimici e alla dinamica dei nutrienti degli ecosistemi terrestri e acquatici (Guerzoni et al., 1997 e 1999; Winiwarter et al., 1999; Krupa, 2003; Friedrich, 2009).

1.3 L'impatto del particolato atmosferico sulla salute umana

Il particolato atmosferico è uno dei più invasivi inquinanti ambientali con innegabili effetti sulla salute umana che vanno dalle minori irritazioni delle vie respiratorie superiori fino alle malattie respiratorie croniche e cardiache, cancro ai polmoni (vedi ad es. il mesotelioma pleurico associato all'inalazione di fibre di "asbesto"), mortalità prematura e riduzione delle aspettative di vita (Zanobetti et al., 2000; Kampa & Castanas, 2008).

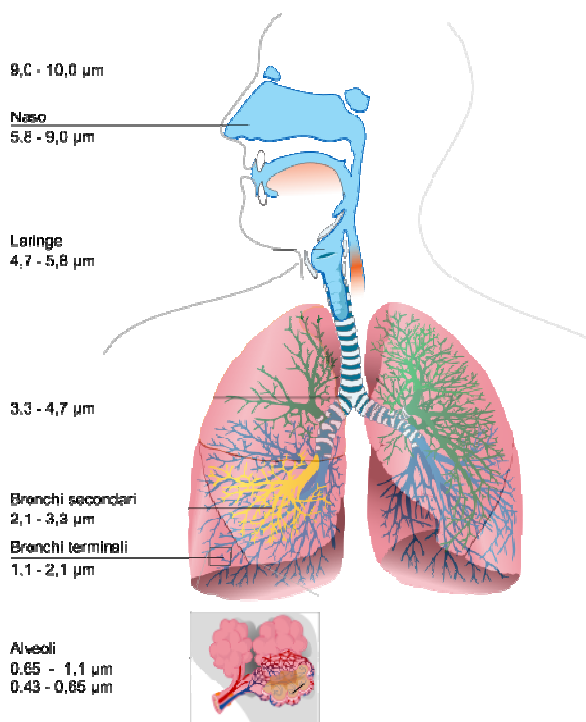


Fig. 4 - Penetrazione delle varie frazioni del PM nell'apparato respiratorio.

Nonostante la frazione grossolana sia anch'essa nociva (Mar, et al., 2000; Li et al., 2002; Brunekreef & Forsberg, 2005), gli studi suggeriscono che gli effetti più nocivi del PM sono dovuti alla frazione più fine, a partire dalle frazioni inferiori al PM_{2.5} (Schwartz et al., 1996; O'Connor et al., 2008), focalizzando l'attenzione sull'importanza delle diverse proprietà delle particelle per gli effetti indotti dal PM (Schwarze et al., 2006).

In particolare, negli studi medici, si distinguono la frazione del PM *toracica* (PM₁₀) che passa la laringe e penetra nella trachea e nell'area bronchiale del polmone, distribuendosi soprattutto alle biforcazioni polmonari, e le frazioni *respirabile* (PM_{2.5}) e *ultrafine* o *inalabile* (PM_{0.1}) che entrano nella regione alveolare e si depositano in profondità all'interno dei polmoni (Cormier et al., 2006; Fig. 4).

1.4 La normativa Europea sul PM

L'Unione Europea (UE) allo stato attuale, come parte delle sue politiche sulla qualità dell'aria, ha stabilito dei valori limite per il PM₁₀, così come anche per diversi altri inquinanti atmosferici. La direttiva 1999/30/EC, recepita in Italia dal D.M. 02/04/02 n. 60, prevede un valore limite medio annuale di 40 µg m⁻³ e un valore limite medio giornaliero (DLV) di 50 µg m⁻³ per il PM₁₀, con un massimo numero di eccedenze permesse di 35 volte in un anno.

Questa direttiva al punto 4 dell'articolo 5 prevede che: *"Se i valori limite per le PM₁₀ ... sono superati a causa di concentrazioni di PM₁₀ nell'aria ambiente dovute a eventi naturali e ne derivano concentrazioni significativamente superiori ai normali livelli di riferimento relativi alle fonti naturali, gli Stati membri ne informano la Commissione ..., fornendo le necessarie giustificazioni a riprova del fatto che il superamento è dovuto a eventi naturali. In tali casi, gli Stati membri sono obbligati ad applicare piani d'azione ... soltanto dove i valori limite ... sono superati per cause diverse dagli eventi naturali."*

La definizione di evento naturale data all'articolo 2 è la seguente: *"eruzioni vulcaniche, attività sismiche, attività geotermiche, incendi spontanei, tempeste di vento o trasporto o risospensione atmosferici di particelle naturali dalle regioni secche."*

In pratica viene data la possibilità di scartare i superamenti dovuti a cause naturali che portano a concentrazioni significativamente in eccesso rispetto ai normali valori del fondo naturale.

La UE ha adottato nel maggio 2008 una nuova direttiva per la qualità dell'aria (2008/50/EC), in attesa di recepimento in Italia entro il 10 giugno 2010, che conferma i valori limite precedenti mentre appare comportare un abbassamento della soglia di attenzione rispetto a quanto richiesto per la protezione della salute pubblica (Brunekreef & Maynard, 2008). La nuova direttiva ribadisce nelle premesse che *“I contributi da fonti naturali possono essere valutati, ma non possono essere controllati. Pertanto, qualora i contributi naturali a inquinanti nell'aria ambiente possano essere determinati con sufficiente certezza e qualora i superamenti siano dovuti in tutto o in parte a tali contributi naturali, questi possono essere detratti, alle condizioni previste dalla presente direttiva, al momento della valutazione del rispetto dei valori limite della qualità dell'aria. I contributi ai superamenti dei valori limite per il materiale particolato PM₁₀ dovuti alla sabbatura o salatura invernali delle strade possono anch'essi essere detratti all'atto della valutazione della conformità ai valori limite per la qualità dell'aria, sempreché siano state adottate misure ragionevoli per diminuire le concentrazioni”*. L'aggiornamento concede quindi la possibilità di scartare le eccedenze dovute alle sorgenti naturali senza riguardo all'ammontare del loro contributo rispetto al livello di fondo.

Per tale motivo la valutazione dei contributi naturali ai valori di concentrazione di PM₁₀, anche nel caso di piccole concentrazioni addizionali che causano l'eccedenza del DLV, è divenuta un obiettivo primario sia dal punto di vista scientifico, che politico. Inoltre nella nuova direttiva la definizione di contributi da fonti naturali è la seguente: *“emissioni di inquinanti non causate direttamente o indirettamente da attività umane, inclusi eventi naturali quali eruzioni vulcaniche, attività sismiche, attività geotermiche, incendi spontanei, tempeste di vento, aerosol marini o trasporto o risospensione atmosferici di particelle naturali dalle regioni secche”* nella quale si nota la significativa aggiunta dell'aerosol marino in precedenza non considerato.

Riguardo al nuovo regolamento dettato per il PM_{2.5} è previsto il valore limite medio annuale di 25 µg m⁻³ da raggiungere entro il 2015, nonostante molti studi e gli standards dell'EPA degli Stati Uniti suggeriscano valori inferiori (Brunekreef & Maynard, 2008).

1.5 Il contributo di origine crostale al PM e le polveri sahariane

La componente crostale dell'aerosol è indicata nella letteratura scientifica con i termini *mineral dust*, *soil dust* o *crustal particles*. Le polveri minerali sono prodotte dalle rocce terrestri per mezzo degli agenti atmosferici che agiscono tramite meccanismi di tipo fisico e chimico. Le correnti atmosferiche disperdono le polveri nella troposfera e le trasportano sia a brevi che a grandi distanze. A tale fattore si somma tuttavia anche il contributo dell'uomo il quale, nelle operazioni di attività mineraria, edile ed industriale, contribuisce a disperdere polveri minerali in atmosfera. Le polveri minerali che si rilevano nelle aree urbane dei paesi mediterranei sono, in misura più o meno variabile, il risultato di due componenti; la prima è dovuta al contributo dalle polveri Sahariane, "Saharan dust" (Hamonou et al., 1999; Ansmann et al., 2003; Tafuro et al., 2006), ritenuta responsabile di un sensibile, anche se discontinuo, apporto (Rodriguez et al., 2001, 2002a e 2002b; Artinano et al., 2003; Blanco et al., 2003; Dordevic et al., 2004; Gobbi et al., 2004; Escudero et al., 2005; Moreno et al., 2005). La seconda può essere attribuita al risollevarimento locale di polveri di origine crostale, strettamente legate al contesto geologico delle zone limitrofe all'area osservata (Moreno et al., 2003; Jones & Harrison, 2006).

Il ruolo delle polveri nell'ambiente ed i suoi effetti sulla salute umana sono stati studiati proprio principalmente in quelle regioni, quale l'area Mediterranea, dove l'influenza del deserto del Sahara è particolarmente pronunciata (Goudie & Middleton, 2006; Prospero et al., 1996). Tra le più importanti sorgenti di polvere sahariana (vedi Goudie & Middleton, 2006 e referenze interne) vi sono la depressione di Bodele vicino al Lago Ciad nell'Africa centrale, il Mali e la Mauritania nell'ovest. Altre sorgenti meno attive, ma più prossime all'Italia, si trovano nell'Africa settentrionale: principalmente Algeria, Tunisia e Libia, secondariamente Egitto e Marocco (Engelstaedter et al., 2006; Giles, 2005; Prospero et al., 2002). I disturbi frontali associati alle lunghe onde atmosferiche, che si muovono lentamente dall'Oceano Atlantico verso est (Conte et al., 1996), ed il passaggio di fronti di bassa pressione attraverso il Sahara ed il Sahel, con venti ad elevata velocità, caricano di polvere le masse d'aria e la trasportano abbastanza lontano mediante i flussi prevalenti (Israelevich et al., 2002), verso nord nel Mediterraneo e

anche in Italia (Tafuro et al., 2006; Barkan et al., 2005; Blanco et al., 2003; Guerzoni et al., 1997). La distanza raggiunta dalle varie particelle trasportate è inversamente correlata alla loro dimensione.

Molti autori hanno studiato l'impatto delle polveri sahariane in varie parti dell'Italia (Rogora et al., 2004; Guerzoni et al., 1997) e in città quali Roma (Gobbi et al., 2004 e 2007; Kishcha et al., 2005) e Napoli (Pisani et al., 2005). Vale la pena citare che sebbene le intrusioni di polvere nell'area mediterranea si verificano soprattutto in estate, alcuni episodi avvengono in altre stagioni, come, ad esempio, in inverno (Loye-Pilot & Martin, 1996; Mona et al., 2006; Meloni et al., 2007).

I contributi naturali all'inquinamento atmosferico sono stati discussi nel rapporto UE 22779 (Marelli, 2007). In assenza di una singola procedura standard riconosciuta, diversi studi sono stati eseguiti per valutare l'impatto delle polveri sahariane sulla concentrazione del PM₁₀ in Europa, specialmente in Spagna (Escudero et al., 2006, 2007a e 2007b). Recentemente Karlsson et al. (2008) hanno proposto l'uso del nuclide ¹³⁷Cs quale tracciante delle polveri sahariane nelle eccedenze del DLV del PM₁₀ registrate nelle Isole Canarie, suggerendone l'applicazione anche all'Europa meridionale.

È interessante notare che nessuna di queste procedure è applicata in Italia in modo routinario, a causa dell'assenza di un'adeguata rete di monitoraggio con un sufficiente numero di stazioni di fondo naturale e stazioni di PM_{2,5} e PM₁.

2. Obiettivi dello studio

In vista dell'aggiornamento della normativa comunitaria, effettivamente compiuto nel corso della ricerca con l'adozione della direttiva 2008/50/EC, l'allora Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (oggi ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale) aveva elaborato il progetto "Analisi e valutazione del particolato aerodisperso in Italia alla luce dei processi di revisione della normativa comunitaria", nell'ambito del quale è stato valutato l'interesse primario dell'analisi della componente crostale sahariana oggetto di questo studio. La valutazione della componente di "fondo naturale" dell'aerosol, con particolare attenzione agli apporti di origine sahariana, viene, infatti, a rivestire carattere strategico a livello nazionale per le politiche di qualità dell'aria (vedi paragrafo 1.4).

Gli obiettivi fondamentali sono stati così individuati:

- nella ricognizione, al fine dello loro utilizzazione, dei dati e degli eventuali campioni disponibili raccolti dalle reti di monitoraggio delle Agenzie Regionali per l'Ambiente nel corso della loro attività istituzionale;
- nella predisposizione di un'apposita campagna di campionamento ed analisi per la caratterizzazione su singola particella delle polveri sahariane.

Per rispondere agli obiettivi individuati sono state pertanto definite due attività complementari:

- l'individuazione e l'analisi di serie storiche significative per la valutazione del contributo sahariano al particolato atmosferico e della sua incidenza sugli eventi di superamento della soglia normativa giornaliera (DLV) pari a 50 mg m^{-3} ;
- il campionamento e l'analisi mediante SEM-EDS di apporti sahariani in ambito suburbano (Castel Romano) ed urbano (Corso Francia) nel comune di Roma delle frazioni PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ e PM_1 .

Lo studio è stato pertanto suddiviso in due parti solo a scopo illustrativo, essendo salva l'unitarietà di intenti e l'integrazione dei risultati.

Le attività illustrate nella prima parte dello studio sono state oggetto di un articolo pubblicato sul *Journal of Environmental Monitoring* (Matassoni et al., 2009), con supplemento elettronico (s. e.), dal quale sono tratte molte delle figure qui utilizzate.

PARTE PRIMA

Incidenza delle polveri sahariane in Italia sulla base dei dati di concentrazione di PM₁₀ disponibili

3. Raccolta ed analisi dei dati esistenti

3.1 Situazione generale del monitoraggio del PM in Italia.

Nell'ottica di intraprendere uno studio del particolato atmosferico raccolto negli ultimi due decenni in Italia, di concerto con l'ISPRA è stata condotta un'indagine conoscitiva per individuare i soggetti detentori di tale materiale. Lo scopo di tale indagine è stato quello di ottenere informazioni sulla disponibilità di dati di concentrazione e di materiale di PM₁₀ e PM_{2,5} raccolto su filtro, sulla disponibilità e sullo stato di conservazione dei filtri, sulle tecniche impiegate per il campionamento e sulle analisi effettuate fino ad oggi. Questa indagine conoscitiva si è resa necessaria al fine di valutare la possibilità di condurre uno studio sull'evoluzione dell'inquinamento atmosferico in Italia ed eventualmente impostare su tali basi la seconda parte dello studio in questione.

Di concerto con l'ISPRA è stato predisposto un apposito questionario per la raccolta delle informazioni necessarie e sottoposto alla varie Agenzie Regionali e Provinciali di Protezione Ambientale. L'esame delle risposte ricevute ha evidenziato una situazione notevolmente eterogenea. Per quanto riguarda il materiale PM₁₀ i dati relativi alla concentrazione di massa degli ultimi 10 anni sono abbondanti, in particolare sono presenti praticamente per tutte le regioni a partire dall'anno 2003. Per ciò che riguarda la presenza delle serie storiche più durature (per singola stazione) la situazione è poco differente ed è illustrata in Tab. 1. Il materiale PM₁₀ che compone queste serie è stato prevalentemente raccolto in aree urbane ed in pochissimi casi in aree suburbane. Il tipo di stazione maggiormente impiegata è stata quella di traffico ed in misura minore di fondo, in rari casi industriale (per una completa definizione dei tipi delle stazioni di monitoraggio si veda Larssen et. al., 1999 e de'Munari et al., 2004). Il sistema di

campionamento impiegato è stato sempre del tipo a basso volume ed in un caso anche ad alto volume, mentre il tipo di tecnica applicata è stato in circa ugual misura quella gravimetrica e quella ad assorbimento- β ; raramente utilizzata risulta la tecnica nefelometrica e quella a microbilancia oscillante (TEOM).

Tab. 1 - Serie storiche di dati più durature (singola stazione) per il materiale PM₁₀. Per le celle in colore senza l'indicazione dell'anno la presenza dei dati è solo presunta (non è stata certificata dall'Agenzia regionale competente).

ABRUZZO	BOLZANO	LAZIO	LIGURIA	MARCHE	PIEMONTE	PUGLIA	TRENTO	UMBRIA	VALLE D'AOSTA	VENETO
2007	2007	2007				2007	2007			2007
2006	2006	2006	2006	2006	2006		2006	2006	2006	2006
2005	2005	2005	2005	2005	2005		2005	2005	2005	2005
2004	2004	2004	2004	2004	2004		2004	2004	2004	2004
2003	2003	2003	2003	2003	2003		2003	2003	2003	2003
2002		2002			2002		2002	2002	2002	2002
2001		2001			2001			2001	2001	2001
2000		2000			2000			2000	2000	2000
1999		1999							1999	
1998									1998	
									1997	

Tab. 2 - Disponibilità di filtri di PM₁₀ in buono stato di conservazione. Per le celle in colore senza l'indicazione dell'anno la presenza dei dati è solo presunta (non è stata certificata dall'Agenzia regionale competente).

ABRUZZO	BOLZANO	LAZIO	LIGURIA	MARCHE	PIEMONTE	PUGLIA	TRENTO	UMBRIA	VALLE D'AOSTA	VENETO
										2007
			2006							2006
			2005							2005

Totalmente diversa si presenta la situazione che riguarda la disponibilità di filtri in buono stato di conservazione: gli anni per i quali sono tuttora presenti i filtri sono rappresentati in Tab. 2. Si osserva che solo per due regioni si dispone di serie complete, anche se sono stati segnalati casi di Agenzie Regionali presso le quali sono disponibili numerosi filtri con estese lacune in alcuni periodi dell'anno (Toscana, Emilia Romagna).

Per quanto riguarda il materiale PM_{2,5}, i dati relativi alla concentrazione di massa degli ultimi 10 anni sono scarsi e si rileva la presenza di dati relativi ad intervalli di due, tre o massimo quattro anni, mentre non sembra essere presente materiale su filtro in buono stato di conservazione ad eccezione delle città di Vicenza e Verona (rispettivamente per gli anni 2006-2007 e 2007). Il materiale che compone queste serie è stato prevalentemente raccolto in aree urbane e le stazioni impiegate sono state in analogia misura quelle di traffico e di fondo. Il tipo di tecnica applicata è stato in circa uguale misura quella gravimetrica e quella ad assorbimento-β; raramente impiegata la tecnica nefelometrica e quella a microbilancia oscillante.

Per quanto riguarda l'analisi della frazione inorganica, si osserva che nella maggior parte dei casi non sono state condotte analisi; nei casi in cui le analisi sono state eseguite si è proceduto quasi sempre alla misura delle concentrazioni degli anioni Cl⁻, NO²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, e dei cationi Na⁺, NH⁴⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺. Non vi sono tuttavia né dati di concentrazione né serie storiche di dati più durature anteriori all'anno 2005. Relativamente alla frazione organica la situazione è più varia: vi sono casi in cui esistono dati di concentrazione e serie storiche maggiori di dieci anni (Bolzano e Padova) e casi in cui tali dati sono stati raccolti per intervalli che vanno dai due ai sette anni. In ogni caso le analisi sono state condotte esclusivamente per la misura degli IPA. Per quanto riguarda la misura del carbonio organico ed elementare, le analisi sono state effettuate nella sola città di Treviso negli anni 2005-2007, in stazioni di fondo di aree urbane.

Più significativa risulta la situazione della misura dei metalli nel particolato che è stata sintetizzata nella Tab. 3. Le serie storiche di dati più durature sono relative alle Agenzie di Bolzano, Umbria, Valle d'Aosta e Veneto mentre sono assenti o limitate per le altre. Dove condotte, le analisi sui metalli nel PM₁₀, riportano sempre le concentrazioni di Pb, Cd, Ni e As, in pochi casi l'analisi di altri metalli.

Tab. 3 - Serie storiche di dati più durature (singola stazione) di rilevazione dei metalli nel PM10. Per le celle in colore senza l'indicazione dell'anno la presenza dei dati è solo presunta (non è stata certificata dall'Agenzia regionale competente).

ABRUZZO	BOLZANO	LAZIO	LIGURIA	MARCHE	PIEMONTE (TO)	PUGLIA	TRENTO	UMBRIA	VALLE D'AOSTA	VENETO (PD, VI)
							2007			2007
		2006	2006					2006	2006	2006
	2005	2005						2005	2005	2005
	2004							2004	2004	2004
	2003				2003			2003	2003	2003
	2002				2002			2002	2002	
	2001				2001			2001	2001	
	2000				2000				2000	
	1999								1999	
	1998									

In definitiva, il quadro di osservazioni esposto evidenzia che, presso le Agenzie Regionali o Provinciali che hanno fornito risposte e dati di tipo quantitativo, vi è una buona presenza di dati gravimetrici relativi al materiale PM₁₀ accompagnata da scarsa presenza dello stesso tipo di dati per il materiale PM_{2.5}. Sono disponibili anche dati chimici sulla frazione inorganica ed organica, prevalentemente per gli anni più recenti (2005-2007), mentre si registra un'assenza quasi completa di dati sul carbonio organico ed elementare, e una relativa abbondanza di dati sul contenuto in metalli. Quello che colpisce è la quasi totale assenza di filtri in buono stato di conservazione per entrambe le frazioni PM₁₀ e PM_{2.5} di particolato, soprattutto relativo a stazioni di fondo rurale o naturale. Dal quadro delineato è evidente che uno studio analitico completo, che impieghi tecniche sperimentali, sulle serie storiche relative alle maggiori città italiane non risulta concretamente realizzabile.

La situazione adesso descritta è in parte spiegabile considerando che i campioni in possesso delle Agenzie Regionali sono stati raccolti con la sola finalità di monitoraggio, secondo i parametri di legge, senza che fossero state inizialmente previste indagini analitiche con finalità di ricerca che, d'altra parte, non hanno carattere di cogenza.

Inoltre tali materiali non sono stati conservati con le precauzioni necessarie per un possibile impiego a scopo di ricerca ed in alcuni casi sono stati ceduti, successivamente alla raccolta, proprio per condurre ricerche in ambito accademico locale. Occorre comunque ricordare che le attuali norme legislative in merito al monitoraggio atmosferico ambientale non prevedono la conservazione del materiale particolato.

3.2 Il monitoraggio del fondo naturale del PM in Italia.

Nell'ottica dello studio del contributo naturale di fondo del particolato atmosferico, indicato quale obiettivo primario del presente studio, è stato deciso di procedere ad una valutazione preliminare sui siti individuati dal progetto "RIPA" (Rete Italiana Particolato Atmosferico; Berico et. al., 2004) centrato proprio sull'analisi di tale componente, ma al momento non ancora avviato. Allo scopo è stato convenuto di verificare l'esistenza di stazioni di fondo, proprio in prossimità dei siti RIPA, tramite la consultazione della banca dati "BRACE".

Il progetto BRACE (<http://www.brace.sinanet.apat.it/web/struttura.html>) ha infatti portato alla realizzazione di una banca dati che contiene le informazioni sulle reti, sulle stazioni e sui sensori di misura utilizzati per il monitoraggio della qualità dell'aria, ed i relativi dati di concentrazione degli inquinanti (dati grezzi, cioè non validati). Le informazioni, relative all'ambito territoriale nazionale, sono state raccolte a livello locale dai Punti Focali Regionali e successivamente trasmesse all'APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici, ora divenuta ISPRA).

Tali dati sono già stati considerati nell'ambito del progetto RIPA, portando alla proposta di strutturazione della rete costituita da n. 7 stazioni di monitoraggio, di cui 3 poste in alta quota, in parte sfruttando siti già disponibili. La verifica condotta sui dati BRACE, finalizzata ad individuare possibili stazioni di monitoraggio del fondo prossimali ai siti RIPA, ha evidenziato la seguente situazione (Fig. 5):

1 - Corte de' Cortesi: corrisponde all'omonima stazione di monitoraggio, in provincia di Cremona, della rete ARPA della Lombardia (tipologia Fondo, zona Rurale, caratteristica Agricola), nella quale però al momento vi è solo la presenza del monitoraggio del PTS (Particolato Totale Sospeso, senza riferimento alle dimensioni) e non del PM₁₀;

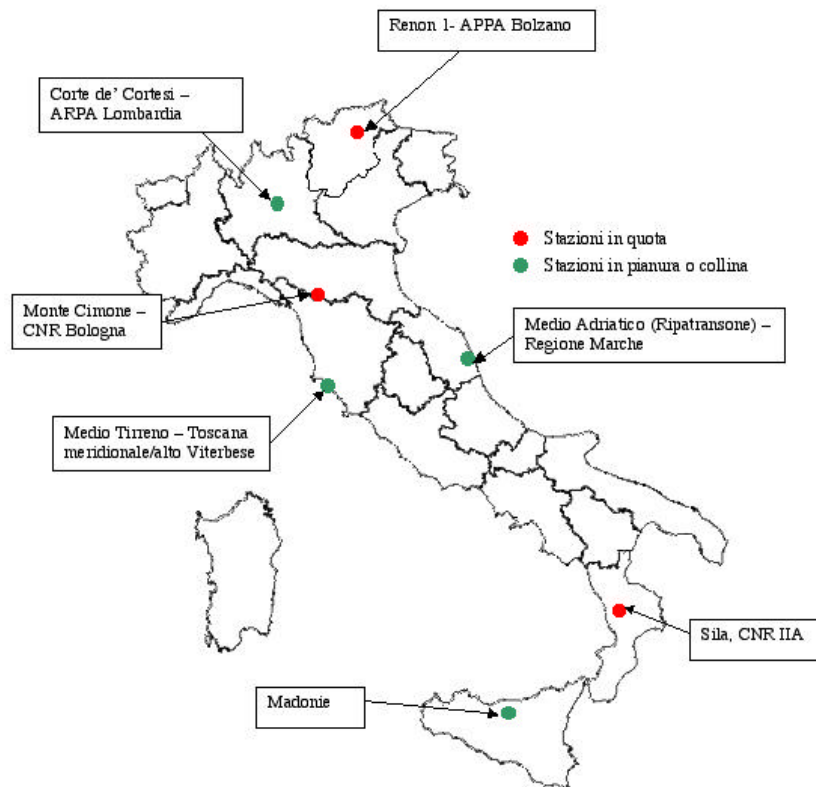


Fig. 5 - Proposta di ubicazione delle stazioni RIPA (Berico et al., 2004).

2 - Renon 1: corrisponde alla stazione di monitoraggio denominata Renon, in alta quota (1770 m s.l.m.), della rete APPA di Bolzano (tipologia Fondo, zona Rurale, caratteristica Natura), nella quale la banca dati BRACE non riporta la presenza del sensore per il monitoraggio del particolato;

3 - Monte Cimone: corrisponde all'omonima stazione, posta in alta quota (2165 m s.l.m.) e che comprende il sensore di misura del PM_{10} , gestita dall'Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima del CNR di Bologna, della quale, per tale motivo, non sono disponibili i dati nel database BRACE;

4 - Medio Tirreno - Toscana meridionale/alto Viterbese: questo sito, presente nella rete RIPA, non risulta essere rappresentato da alcuna stazione esistente, come presuppone anche la denominazione piuttosto vaga, non essendo presenti stazioni di fondo in tale parte del territorio nazionale;

5 - Medio Adriatico (Ripatransone): la stazione è in corso di realizzazione nell'ambito della rete di monitoraggio della Provincia di Ascoli Piceno (Regione Marche);

6 - Sila: stazione dell'Istituto sull'Inquinamento Atmosferico del CNR per la quale, tuttavia , non è stato possibile ottenere alcuna informazione;

7 - Madonie: stazione da realizzare nella Regione Sicilia.

Tab. 4 - Stazioni di monitoraggio del PM₁₀ di tipo Fondo in Italia

Nome Stazione	Tipo	Regione	Prov.	Comune	Data di attivazione	Quota (m s.l.m.)	Dati BRACE	Citazione RIPA
TEATRO D'ANNUNZIO	FSN	Abruzzo	PE	Pescara	01.01.1998	3	si	si
NA01 OSSERVATORIO ASTRONOMIC0	FSN	Campania	NA	Napoli	01.06.1993	145	no	no
FEBBIO	FRN	Emilia-Romagna	RE	Villa Minozzo	07.10.2004	1020	no	no
GHERARDI	FRA	Emilia-Romagna	FE	Jolanda di Savoia	01.06.1998	-2	si	si
MOCOMERO	FRA/N	Emilia-Romagna	PC	Vermasca	12.09.1996	310	no	no
MONTE CUCCOLINO	FSN	Emilia-Romagna	BO	Bologna	01.01.1998	260	no	no
SAN LAZZARO	FSA/N	Emilia-Romagna	RE	Reggio nell'Emilia	24.01.1994	50	no	no
S. PIETRO CAPOFiumE (solo PM2.5)	FRA	Emilia-Romagna	BO	Molinella	01.03.2000	11	no	no
FONTECHIARI	FRA	Lazio	FR	Fontechiari	01.01.1995	n.d.	si	si
GIOVI	FRN	Liguria	GE	Mignanego	01.06.1998	80	no	no
OSIO SOTTO	FRA	Lombardia	BG	Osio Sotto	01.04.2000	182	si	si
AT_5012 BUTTIGLIERA (anche PM 2.5)	FRA/N	Piemonte	AT	Buttigliera d' Asti	17.03.2002	n.d.	si	si
TO_1099 MANDRIA	FRN	Piemonte	TO	Druento	17.04.1997	337	si	si
CENCBI	FSA	Sardegna	CA	Carbonia	01.03.1998	n.d.	si	si
TIVIXEDDU	FSN	Sardegna	CA	Cagliari	01.01.2002	90	no	no
CENSTI	FRA/N	Sardegna	CA	Sant'Antioco	01.03.1998	n.d.	no	no
AGRIGENTO VALLE DEI TEMPLI	FSA/N	Sicilia	AG	Agrigento	30.04.2006	180	no	no
BOCCADIFALCO	FSN	Sicilia	PA	Palemo	01.08.1996	141	si	si
LI-VILLA-MAUROGORDATO	FSN	Toscana	LI	Livorno	30.09.2001	65	no	si
CASON	FRA	Veneto	VR	Verona	01.01.1994	91	si	no

La verifica dei dati presenti nella banca dati BRACE, riassunta nella Tab. 4, ha in definitiva delineato una situazione sostanzialmente uguale a quella riportata sul rapporto preliminare RIPA, dove sono indicate le stazioni di monitoraggio del PM₁₀ tipo *Fondo* aventi contemporaneamente come “tipo zona” *Rurale* o *Suburbana* e come “caratteristica zona” *Agricola/Naturale* (rispettivamente F, R o S, A e/o N nella colonna “Tipo” in tabella). Nelle ultime due colonne sono infine segnalate la presenza o meno dei dati relativi nella banca dati BRACE e la citazione o meno nel rapporto preliminare RIPA; proprio tali colonne mostrano come nel rapporto preliminare RIPA siano state prese in considerazione solo le stazioni con dati disponibili sul BRACE, fatta eccezione per le stazioni di Maurogordato (citata, ma senza dati in BRACE) e di Cason (non citata, ma con dati in BRACE).

In ogni caso, la ricognizione effettuata in base alle descrizioni delle singole stazioni ha evidenziato come quelle classificate di fondo di zona suburbana (tipo FS in tabella) siano in realtà influenzate dalla vicinanza di centri urbani e/o produttivi ancorché aventi come caratteristica della zona “agricola/naturale” (ad esempio la stazione Tivixeddu in Cagliari dove è indicata l’ubicazione su una collina isolata e lontana dal traffico, ma posta nel centro cittadino). Tale incongruenza indica, al pari del caso delle stazioni classificate come zona rurale e con caratteristica diversa dall’agricola/naturale (in numero di 4 non riportate in tabella: Montale - PT, Saliceto - CN, Serravalle Scrivia - AL e San Rocco al Porto - LO), la scarsa attitudine delle medesime ad essere impiegate per lo studio del fondo naturale del particolato atmosferico.

In definitiva, sono state quindi individuate 11 stazioni esistenti classificate come tipo “fondo”, rurale, agricola/naturale (FRA/N), riportate in Tab. 5 con l’indicazione della data di attivazione del sensore specifico per il monitoraggio della concentrazione del PM.

Una volta verificata l’effettiva disponibilità dei dati di concentrazione del PM, si è quindi proceduto all’esame dei superamenti del limite normativo giornaliero (50 µg/m³) registrati negli anni scorsi nelle stazioni selezionate (Tab. 6). I dati evidenziano che le stazioni più propriamente rurali sono quelle di Gherardi in Emilia-Romagna e di Fontechiari nel Lazio; appaiono di interesse anche le stazioni remote di Giovi in Liguria e Febbio in Emilia-Romagna. Il numero eccessivo di superamenti annuali (sempre

molto superiori ai 35 permessi dalla normativa) che caratterizza le altre stazioni nonostante la loro tipologia rurale, indica una probabile decisiva influenza dell'inquinamento antropico tale da farle ritenere inadeguate agli scopi del presente studio.

Tab. 5 - Dati disponibili delle stazioni di monitoraggio di fondo rurali del PM in Italia.

Nome Stazione	Lat.	Long.	Tipo	Attivazione sensore PM
FEBBIO	44.45.04	10.26.05	FRN	01.01.2005
GHERARDI	44.50.23	11.57.40	FRA	01.06.1998
MOCOMERO	44.47.14	09.48.23	FRA/N	16.12.2004
S. PIETRO CAPOFIUME (solo PM2.5)	44.39.44	11.38.22	FRA	01.07.2004
FONTECHIARI	41.40.48	13.40.48	FRA	01.10.1997
GIOVI	44.33.21	08.56.32	FRN	01.01.2004
OSIO SOTTO	45.37.14	09.36.46	FRA	20.06.2002
AT_5012_BUTTIGLIERA (anche PM 2.5)	45.01.03	07.56.27	FRA/N	17.03.2002
TO_1099_MANDRIA	45.10.32	07.33.36	FRN	01.11.2002
CENST1	39.03.52	08.27.26	FRA/N	01.01.2005
CASON	45.27.45	10.54.44	FRA	14.01.2004

Tab. 6 - Numero di superamenti del limite medio giornaliero della concentrazione del PM₁₀

Nome Stazione	numero superamenti/anno						
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
FEBBIO	-	-	-	-	3	2	0
GHERARDI	3	16	12	4	7	3	4
FONTECHIARI	12	13	2	13	14	11	10
OSIO SOTTO	-	n.d.	n.d.	79	n.d.	n.d.	n.d.
AT_5012_BUTTIGLIERA	-	n.d.	107	98	86	102	n.d.
TO_1099_MANDRIA	-	59	59	49	85	83	n.d.
CASON	-	n.d.	n.d.	n.d.	134	n.d.	n.d.

In definitiva possiamo affermare che, allo stato attuale, non sono in funzione stazioni di monitoraggio di fondo per il PM₁₀ che siano ubicate esattamente nei punti individuati nell'ambito del progetto RIPA. Inoltre, la disponibilità di campionatori per la sola misura della concentrazione di massa del particolato aerodisperso (il solo dato richiesto dalla normativa alla quale il monitoraggio è tenuto a rispondere) non garantisce la completezza di informazioni richiesta nell'ambito del progetto RIPA, secondo il quale

le stazioni devono essere attrezzate anche con campionatori per la raccolta del particolato da sottoporre ad analisi chimica. E' da evidenziare, infatti, che il progetto RIPA prevede l'effettuazione di sei campionamenti per ogni stazione individuata, da eseguirsi con tre campionatori (per le frazioni di PM₁₀, PM_{2.5} e PM₁) duali: in filtro di teflon per l'analisi di ioni e metalli, più un filtro in fibra di quarzo per i composti del carbonio. L'attività di campionamento completo con le caratteristiche stabilite dal progetto RIPA richiede quindi la disponibilità di una tipologia di strumentazione al momento non presente sui luoghi di monitoraggio.

3.3 Individuazione delle stazioni e dei relativi dati da analizzare

L'individuazione e l'acquisizione dei dati raccolti dalle ARPA regionali nel corso della loro attività istituzionale - da sottoporre ad analisi per la valutazione dell'incidenza degli apporti sahariani ai valori di concentrazione del PM₁₀ in Italia - ha avuto come presupposto il soddisfacimento di tre requisiti essenziali:

- l'estensione delle misure in un arco di tempo sufficiente a garantire la rappresentatività dell'analisi, valutato in almeno 5-6 anni e che ha portato ad individuare il periodo 2001-2007 secondo la disponibilità dei dati;
- l'effettivo riferimento a stazioni di monitoraggio del contributo del fondo in ambito il più possibile naturale, garantito non solo dalla loro classificazione tipologica (Larssen et al., 1999; de'Munari et al., 2004), ma soprattutto dalla reale limitata incidenza degli eventi di superamento del DLV (in ogni caso inferiori al valore limite annuo di 35) e dai valori di concentrazione medi annui compatibili con quelli delle analoghe stazioni europee (Lazaridis et al., 2002; Gehrig & Buchmann, 2003; Putaud et al., 2004; Querol et al., 2004; Van Dingenen et al., 2004);
- l'estesa copertura territoriale della penisola al fine di studiare il fenomeno in relazione alle diverse situazioni meteo-climatiche, prevista considerando almeno tre punti di monitoraggio (nord, centro e sud Italia).

In tal senso, la ricognizione ha agevolmente portato ad individuare le stazioni di riferimento nel centro-nord Italia, ma ha anche evidenziato l'assenza nella porzione meridionale del paese di dati di stazioni di monitoraggio del fondo poste in zona rurale

e/o agricola. Per ovviare a tale lacuna sono stati quindi raccolti e valutati appositamente i dati delle poche stazioni di monitoraggio del fondo in ambito suburbano esistenti nel meridione, le più simili a quelle rurali individuate nel resto del territorio, portando alla selezione di una stazione in Sicilia.

In definitiva sono stati individuati i dati da analizzare relativi alle seguenti stazioni di monitoraggio del fondo (Fig. 6):

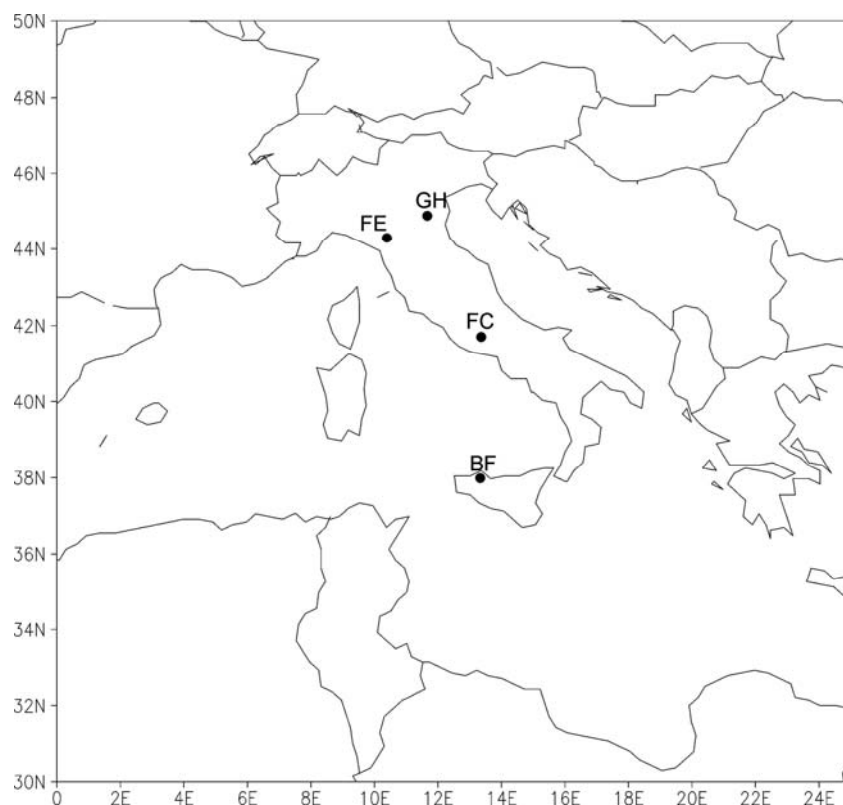


Fig. 6 - Ubicazione delle stazioni di PM₁₀ selezionate: GH=Gherardi, FE=Febbio, FC= Fontechiari e BF=Bocadifalco (Matassoni et al., 2009).

1. *Gherardi* (GH): coordinate 44.48°N - 11.96°E, quota -2 m s.l.m., stazione di fondo rurale ubicata a circa 25 km dal mare Adriatico nella Pianura Padana, all'interno del comune di Jolanda di Savoia, appartenente alla sezione di Ferrara dell'ARPA Emilia-Romagna; nel periodo considerato (2001-2007) è caratterizzata da una media di 7 superamenti per anno del DLV e da un valore medio annuale di concentrazione del PM₁₀ pari a 22.6 µg m⁻³.
2. *Fontechiari* (FC): coordinate 41.68°N - 13.68°E, quota 388 m s.l.m., stazione di fondo rurale ubicata a circa 50 km dal Mare Tirreno nel comune omonimo,

appartenente alla sezione di Frosinone dell'ARPA Lazio; nel periodo considerato (2001-2007) è caratterizzata da una media di 11 superamenti per anno del DLV e da un valore medio annuale di concentrazione del PM₁₀ pari a 24.6 µg m⁻³.

3. *Boccadifalco* (BF): coordinate 38.12°N - 13.30°E, quota 141 m s.l.m., stazione di fondo suburbana ubicata a 10 km circa dal Mare Tirreno nel comune di Palermo, appartenente alla sezione di Palermo dell'ARPA Sicilia; nel periodo considerato (2001-2007) è caratterizzata da una media di 16 superamenti per anno del DLV e da un valore medio annuale di concentrazione del PM₁₀ pari a 25.3 µg m⁻³.
4. *Febbio* (FE): coordinate 44.30°N - 10.43°E, quota 1020 m s.l.m., stazione di fondo remoto (perchè a quota relativamente elevata) ubicata nell'Appennino reggiano, appartenente alla sezione di Reggio-Emilia dell'ARPA Emilia-Romagna; nel periodo di funzionamento considerato (2005-2007) è caratterizzata da una media di 2 superamenti per anno del DLV e da un valore medio annuale di concentrazione del PM₁₀ pari a 10.8 µg m⁻³.

Le Agenzie Regionali hanno poi provveduto, dietro apposita richiesta, alla fornitura dei dati ufficiali di concentrazione media giornaliera del PM₁₀ nel periodo selezionato, cioè validati mediante le previste verifiche di qualità interna.

4. Episodi di afflusso di polveri sahariane: identificazione e quantificazione

4.1 Identificazione della provenienza delle masse d'aria e degli afflussi sahariani

L'identificazione delle diverse aree sorgente delle masse d'aria che raggiungono ciascuna stazione è stata eseguita mediante l'utilizzo del modello HYSPLIT (Hybrid Single-Particles Lagrangian Integrated Trajectories; Draxel & Hess, 1997 e 1998; Draxler & Rolph, 2003) per la ricostruzione delle traiettorie a ritroso (back-trajectories) per ogni giorno del periodo 2001-2007. Il modello dispone di una vasta letteratura di applicazione al particolato atmosferico (si veda ad esempio: Deininger & Saxena, 1997; Rodriguez et al., 2001; Jickells et al., 2003; Escudero et al., 2006 e 2007b; Salvador et al., 2007).

Le caratteristiche principali del modello sono:

- scelta tra diversi dataset meteorologici forniti dal National Weather Service's National Centers for Environmental Prediction (FNL per il periodo 2001-2006 con risoluzione di 191 Km circa e GDAS per il l'anno 2007, con risoluzione di 111 Km circa);
- possibilità di calcolare le traiettorie a tre quote diverse;
- utilizzo di parametri meteorologici di ingresso minimi quali componenti orizzontale e verticale del vento (UWND, VWND), temperatura ambiente (TEMP), altezza (HGTS) del livello del dato (se in coordinate di pressione), e pressione alla superficie (PRSS).

Nel modello, se assumiamo che la particella segue passivamente il vento, allora la sua traiettoria sarà data dall'integrazione nello spazio e nel tempo del vettore di posizione della particella. La posizione finale è calcolata mediante la velocità media (V) dalla posizione iniziale (P) alla prima posizione ipotizzata (P').

$$P'(t + \Delta t) = P(t) + V(P, t) \Delta t$$

$$P(t + \Delta t) = P(t) + 0.5 [V(P, t) + V(P', t + \Delta t)] \Delta t$$

L'intervallo temporale di integrazione è variabile: $V_{\max} \Delta t < 0,75$.

I dati meteorologici, che rimangono nell'originario sistema di coordinate orizzontali, sono interpolati ad un sistema interno di coordinate verticale che segue l'andamento dell'altimetria del suolo (σ).

$$\sigma = (Z_{top} - Z_{msl}) / (Z_{top} - Z_{gl})$$

Z_{top} - top del modello del sistema di coordinate della traiettoria

Z_{gl} - altezza del livello del suolo

Z_{msl} - altezza della coordinata interna.

È specificata una relazione quadratica tra l'altezza ed il livello del modello, così che ogni altezza del livello rispetto all'indice del modello interno, k , è definito da

$$Z_{agl} = ak^2 + bk + c$$

Le costanti sono automaticamente definite in modo da garantire che la risoluzione del modello interno sia uguale o migliore della risoluzione verticale dei dati di ingresso.

In definitiva la dispersione di una particella nella direzione orizzontale è calcolata con le seguenti equazioni:

$$X(t + \Delta t) = X_{mean}(t + \Delta t) + U'(t + \Delta t)\Delta t$$

$$U'(t + \Delta t) = R(\Delta t)U'(t) + U''(1 - R(\Delta t)^2)^{1/2}$$

$$R(\Delta t) = \exp(-\Delta t/T_{Lx})$$

$$U'' = \sigma_u \lambda$$

dove U' rappresenta la componente random della velocità, X_{mean} è la posizione originale dovuta alla sola avvezione del vento medio, R la velocità di turbolenza autocorrelata e σ_u la sua deviazione standard, T_{Lx} la costante lagrangiana della scala temporale e λ un numero casuale generato dal computer.

I dati di input comuni a tutte le elaborazioni eseguite, in numero totale di 2556 (in Fig. 7 è mostrato un esempio dell'output), sono il calcolo a partire dalle ore 12 e dalle ore 22 di ogni giorno considerato, il tempo di modellazione pari a 120 ore (traiettoria della particella nei 5 giorni precedenti l'arrivo alla stazione di rilevamento) e le altezze di calcolo a 500, 1500 e 2500 m s.l.m. per l'esplorazione dell'intero *Planetary Boundary Layer Depth* (PBLD). Il PBLD rappresenta il livello inferiore dell'atmosfera il cui comportamento è direttamente influenzato dal suo contatto con la superficie terrestre e nel quale le grandezze fisiche quali la velocità di flusso, la temperatura, l'umidità ecc., mostrano rapide fluttuazioni (turbolenze) e forti mescolamenti verticali. Nel caso in

esame può essere considerato rappresentativo dell'estensione verticale del mescolamento per il trasporto dell'aerosol a lunghe distanze (Dayan et al, 1996), anche se il modello di dispersione non è necessariamente confinato al suo interno.

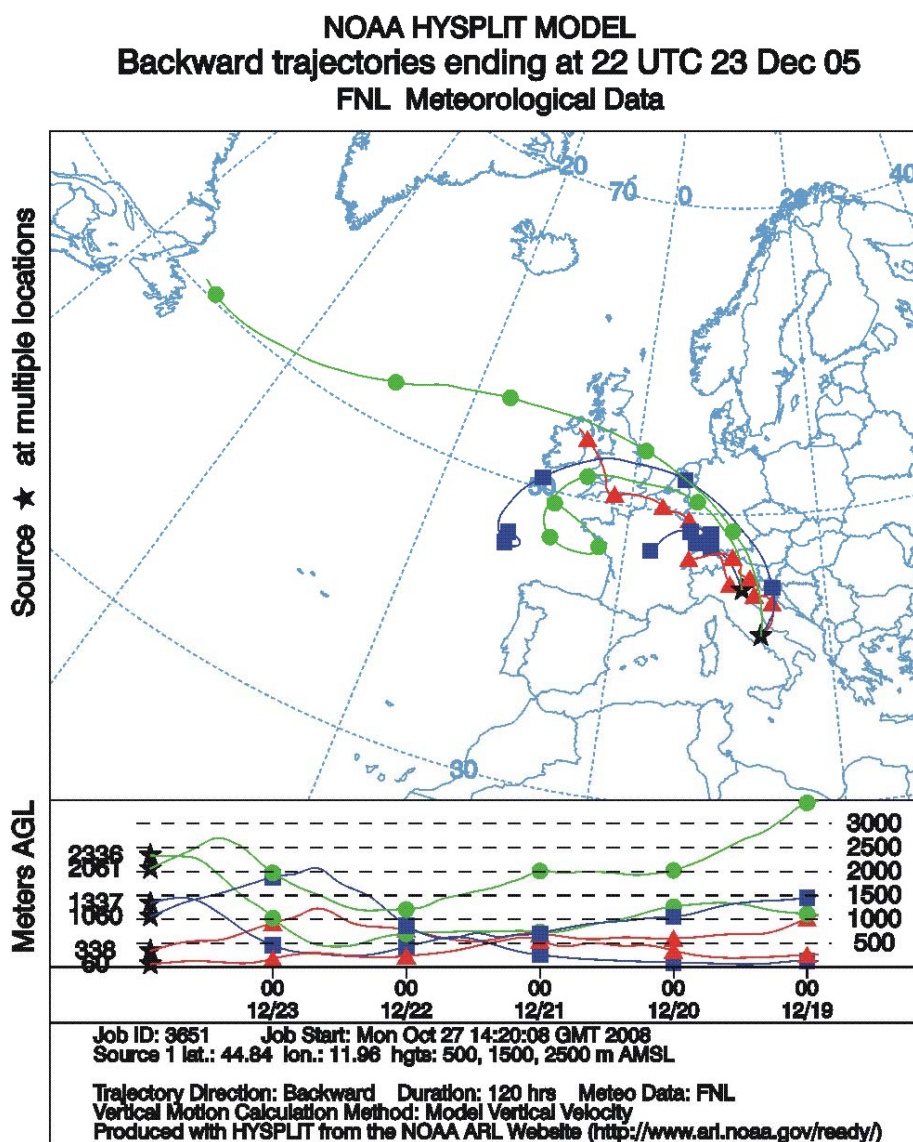


Fig. 7 - Esempio di output del modello HYSPLIT: back-trajectories calcolate per le stazioni Gherardi e Fontechiari il giorno 23/12/2005 alle ore 22:00.

Le traiettorie così calcolate sono state integrate con immagini nel visibile e nell'infrarosso del satellite Meteosat 7 o 8 (un esempio è mostrato in Fig. 8) fornite dall'University of Wisconsin-Madison (<http://www.ssec.wisc.edu/datacenter>) e con le carte meteorologiche dell'Earth System Research Laboratory del National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA; <http://www.cdc.noaa.gov/Composites/Day/>). In

particolare le carte meteorologiche (altezza di geopotenziale, temperatura dell'aria e vettore del vento; esempio in Fig. 9) sono state elaborate al livello di 700 hPa, scelto come rappresentativo dell'eventuale trasporto di polvere sahariana sul Mediterraneo che avviene generalmente a quote comprese tra 1.5 e 5 km (Hamomou et al., 1999; Alpert et al., 2004).

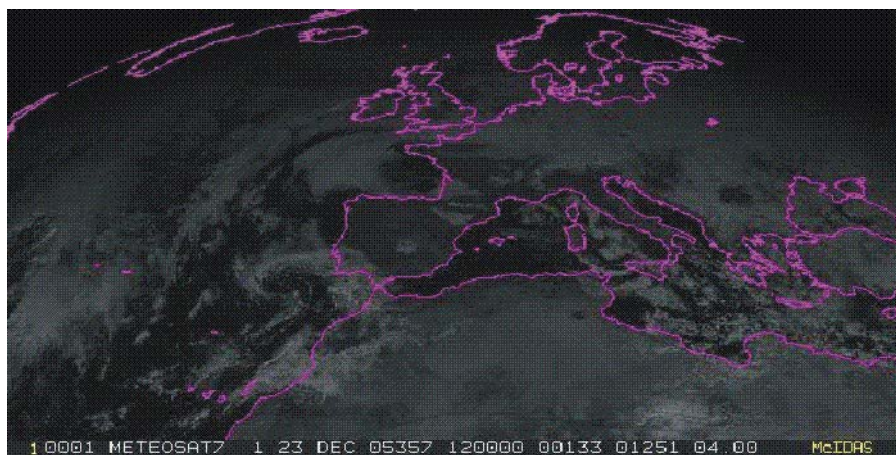


Fig. 8 - Esempio di immagine nel visibile ripresa dal satellite Meteosat 7 il giorno 23/12/2005 alle ore 12:00.

La valutazione degli afflussi di materiale sahariano alle stazioni selezionate è stata effettuata, come previsto dalla letteratura indicata in precedenza, confrontando le informazioni raccolte con le mappe del carico di polvere derivanti dal Dust Regional Atmospheric Model (DREAM; Nickovic et al., 2001) del Barcelona Supercomputing Center dell'Universitat Politècnica de Catalunya, modello di simulazione e previsione delle polveri minerali nell'area mediterranea (mobilitazione, trasporto e deposizione) basato sull'integrazione tra immagini satellitari e misurazioni in situ (<http://www.bsc.es>). Inoltre sono state acquisite: le mappe dell'*Aerosol Index* (AI), il cui valore è proporzionale alla concentrazione di polvere ($AI = 100 \text{ Log} [I_{m360}/I_{c360}]$ dove I_{m360} e I_{c360} rappresentano la radianza EP-TOMS a 360 nm rispettivamente misurata e calcolata per un'atmosfera di Rayleigh), del Total Ozone Mapping Spectrometr (TOMS; Herman et al., 1997; esempio in Fig. 10); le mappe della profondità ottica e della concentrazione in superficie di polvere, solfati e fumi fornite (esempio in Fig. 11; http://nrlmry.navy.mil/aerosol_web/Docs/globaer_model.html) o ricavate direttamente on-line (<http://www.nrlmry.navy.mil/flambe/plotgen/index.htm>) dal Navy Aerosol

Analysis and Prediction System (NAAPs) del Naval Research Laboratory, sistema multi-componente per l'analisi e la modellazione (simulazione e previsione) dell'aerosol su scala globale che combina diverse tipologie di dati satellitari da svariati sensori, misure di superficie, altre elaborazioni modellistiche (Hogan & Rosmond, 1991; Hogan & Brody, 1993).

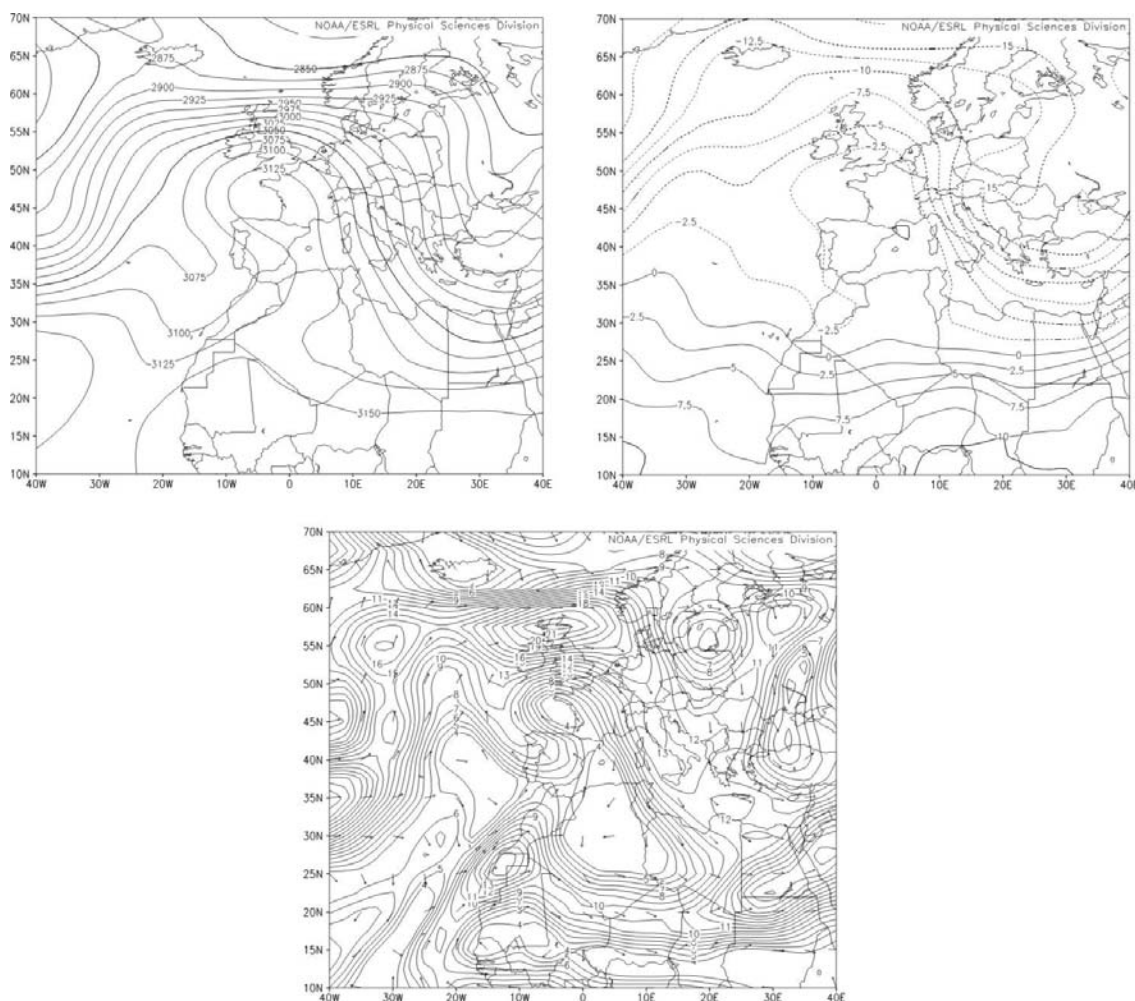


Fig. 9 - Esempio di carte meteorologiche al livello di 700 hPa relative alle medie del giorno 23/12/2005; in alto a sinistra altezze di geopotenziale (m), in alto a destra temperature dell'aria ($^{\circ}\text{C}$), in basso al centro vettore del vento (m s^{-1}).

In definitiva, il riconoscimento della partecipazione dell'apporto di polvere sahariana ai valori di concentrazione giornalieri di PM_{10} è stato basato non solo sulla distinzione delle back-trajectories originate o passanti l'area desertica, ma ha richiesto anche la conferma di tale provenienza da parte di uno o più degli altri dati acquisiti (esempio in Fig. 12).

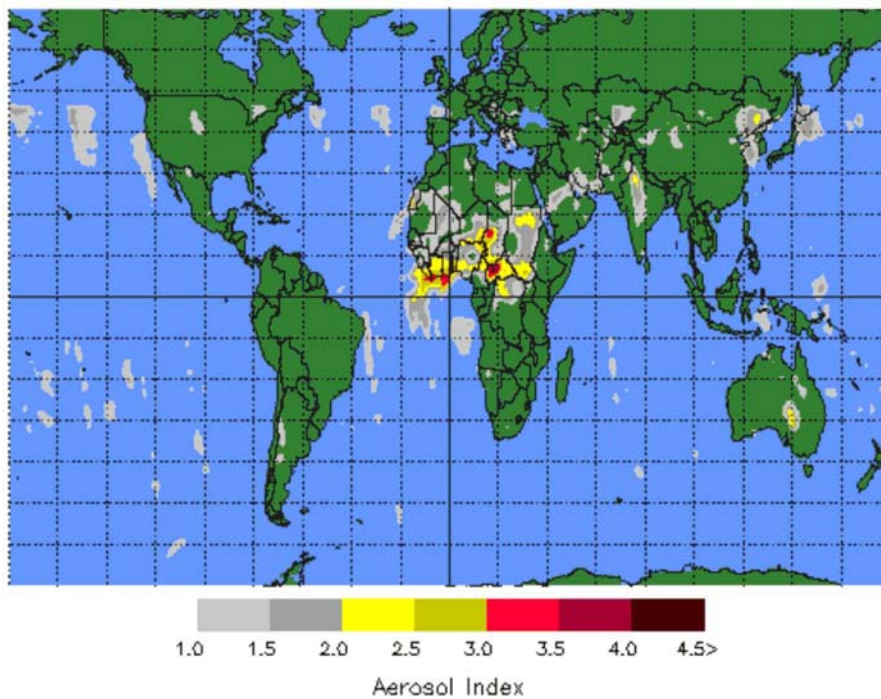


Fig. 10 - Esempio di mappa globale dell'Aerosol Index relativa al giorno 23/12/2005.

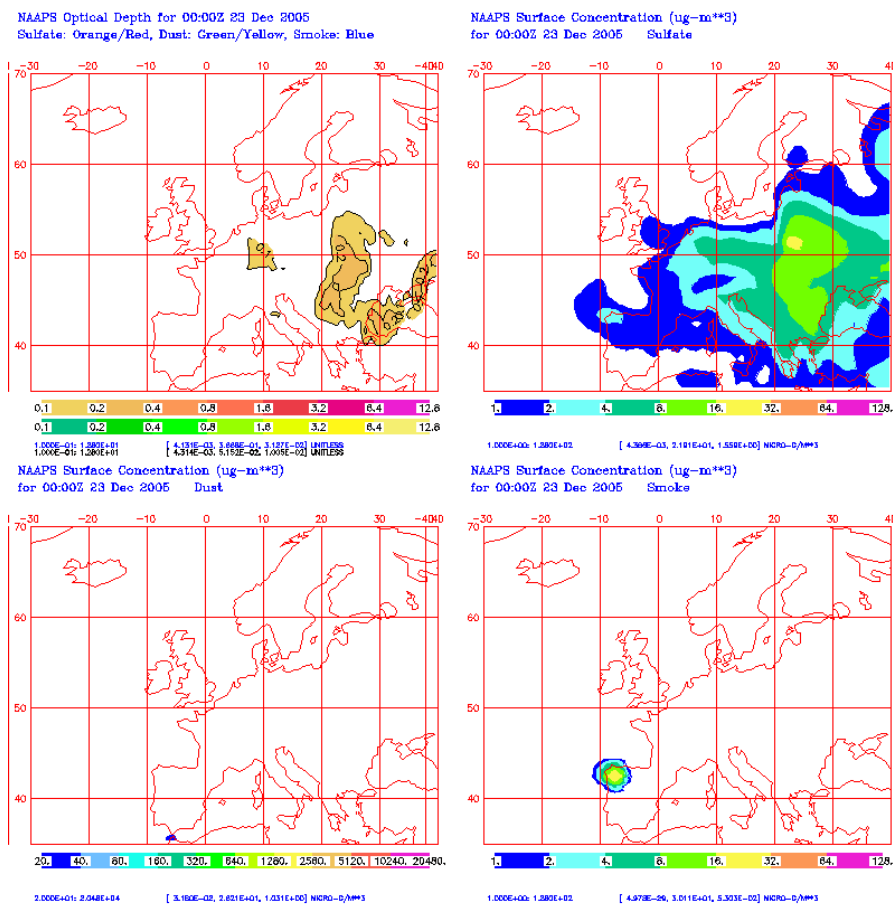


Fig. 11 - Esempio di mappa delle concentrazioni in superficie di polveri, solfati e fumi relativa al giorno 23/12/2005 alle ore 12:00.

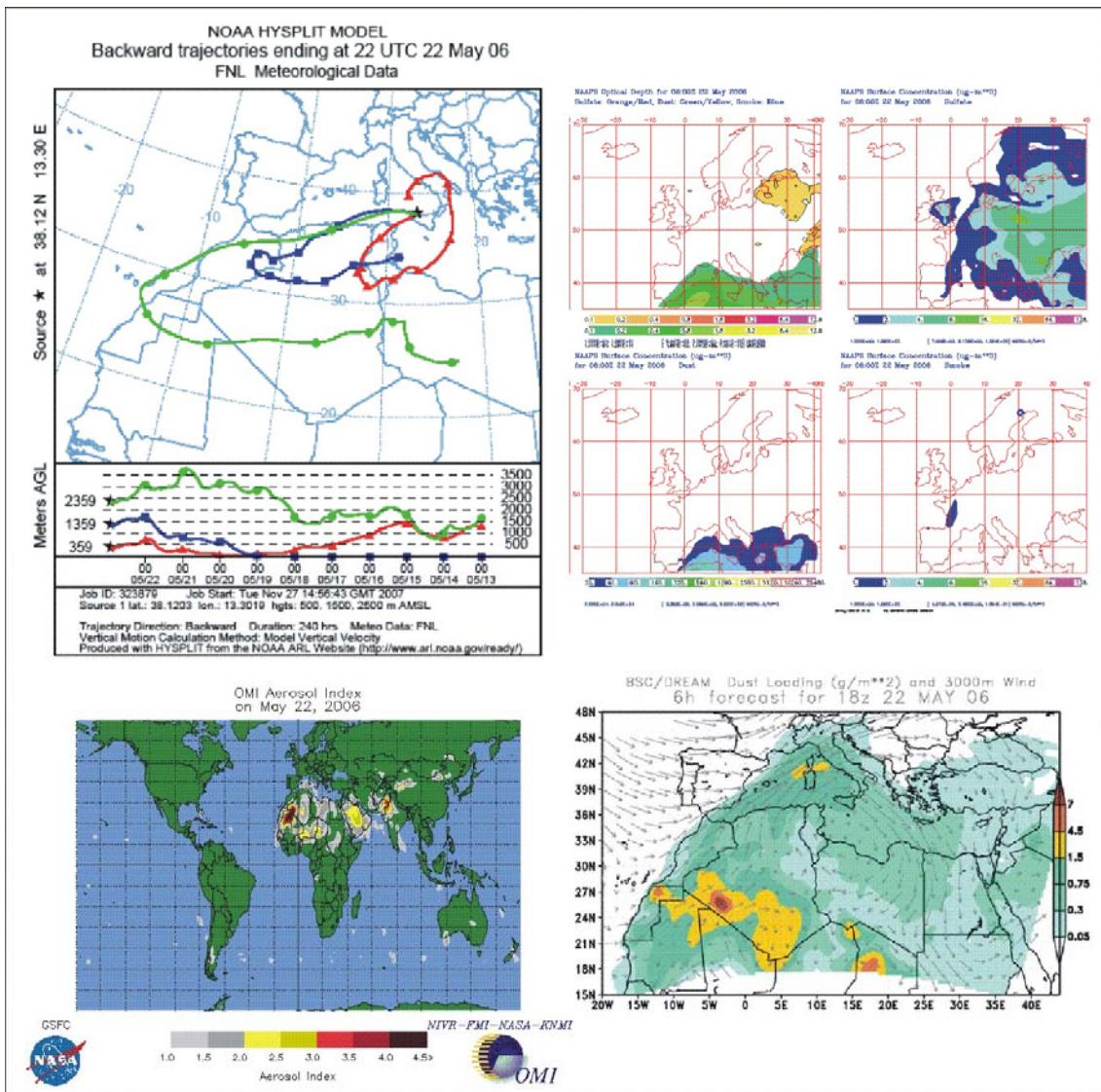


Fig. 12 - Esempio di individuazione di giorno in-dust mediante conferma da diverse fonti (giorno 22/05/2006).

Nel caso la provenienza sahariana della massa d'aria e delle particelle da essa trasportate sia indicata dal solo modello HYSPLIT, il giorno relativo non è stato quindi considerato influenzato da tale apporto, limitando il contributo sahariano ai soli episodi individuati con maggiore certezza.

L'analisi effettuata ha rilevato, nel periodo 2001-2007, 219 giorni influenzati dall'apporto sahariano (per brevità indicati in seguito come giorni "in-dust") alla stazione di Gherardi, 396 giorni in-dust alla stazione di Fontechiari e 677 alla stazione di Boccadifalco. Nel periodo 2005-2007 81 giorni in-dust sono stati individuati per la stazione remota di Febbio.

Tab. 7 - Riassunto dei giorni con dati nel periodo 2001-2007 alle stazioni di GH, FC, BF e FE divisi per anno e per stagione: numero dei giorni di misura con percentuale sul totale annuo; numero dei giorni in-dust individuati e numero di misure ad essi relativi disponibili; numero totale dei giorni di superamento del DLV del PM₁₀ e numero di questi riconosciuti come giorni in-dust (Matassoni et al., 2009, s. e.).

Year/Season	GH				FC				BF				FE			
	Measurement days (on total %)	In dust days (data available)	DLV exceedance days (In dust)	DLV exceedance days (In dust)	Measurement days (on total %)	In dust days (data available)	Exceedance days (In dust)	DLV exceedance days (In dust)	Measurement days (on total %)	In dust days (data available)	DLV exceedance days (In dust)	DLV exceedance days (In dust)	Measurement days (on total %)	In dust days (data available)	DLV exceedance days (In dust)	
2001	312 (85)	17 (12)	3 (0)	12 (4)	343 (94)	37 (37)	12 (4)	197 (54)	86 (43)	10 (9)	10 (9)	197 (54)	86 (43)	10 (9)	10 (9)	
2002	337 (92)	36 (35)	16 (2)	13 (9)	349 (96)	60 (58)	13 (9)	332 (91)	86 (79)	19 (19)	19 (19)	332 (91)	86 (79)	19 (19)	19 (19)	
2003	261 (72)	36 (30)	12 (0)	2 (2)	352 (96)	60 (57)	2 (2)	334 (92)	101 (97)	23 (22)	23 (22)	334 (92)	101 (97)	23 (22)	23 (22)	
2004	287 (78)	42 (32)	4 (0)	13 (8)	364 (99)	85 (83)	13 (8)	316 (86)	117 (104)	17 (17)	17 (17)	316 (86)	117 (104)	17 (17)	17 (17)	
2005	327 (90)	25 (19)	7 (0)	14 (2)	351 (96)	43 (42)	14 (2)	344 (94)	88 (83)	10 (10)	10 (10)	344 (94)	88 (83)	10 (10)	10 (10)	
2006	247 (68)	33 (12)	3 (1)	11 (2)	338 (93)	47 (42)	11 (2)	348 (95)	85 (79)	18 (17)	18 (17)	348 (95)	85 (79)	18 (17)	18 (17)	
2007	185 (51)	27 (15)	4 (1)	10 (3)	359 (98)	65 (65)	10 (3)	331 (91)	114 (106)	14 (14)	14 (14)	331 (91)	114 (106)	14 (14)	14 (14)	
all	1956 (77)	216 (155)	49 (4)	75 (30)	2456 (96)	396 (384)	75 (30)	2202 (86)	677 (590)	111 (108)	111 (108)	2202 (86)	677 (590)	111 (108)	111 (108)	
DJF	592 (94)	28 (25)	34 (2)	40 (4)	607 (96)	42 (39)	40 (4)	572 (91)	84 (73)	8 (8)	8 (8)	572 (91)	84 (73)	8 (8)	8 (8)	
MAM	544 (84)	76 (61)	1 (0)	20 (12)	611 (95)	123 (120)	20 (12)	541 (84)	213 (184)	31 (30)	31 (30)	541 (84)	213 (184)	31 (30)	31 (30)	
JJA	340 (53)	53 (23)	3 (0)	8 (8)	612 (95)	125 (120)	8 (8)	518 (80)	207 (174)	48 (47)	48 (47)	518 (80)	207 (174)	48 (47)	48 (47)	
SON	480 (75)	59 (46)	11 (2)	7 (6)	626 (98)	106 (105)	7 (6)	571 (90)	173 (159)	24 (23)	24 (23)	571 (90)	173 (159)	24 (23)	24 (23)	

Le stagioni caratterizzate dalla maggiore incidenza dei giorni influenzati dall'apporto sahariano sono la primavera (indicata come MAM, March-April-May) con giorni compresi tra i 14 a Febbio e i 213 a Boccadifalco, e l'estate (indicata come JJA, June-July-August) con giorni compresi tra i 30 a Febbio e i 201 a Boccadifalco. Seguono poi l'autunno (indicato come SON, September-October-November) con giorni in-dust compresi tra i 22 a Febbio e i 173 a Boccadifalco e l'inverno (indicato come DJF, December-January-February) con giorni compresi tra i 15 a Febbio e gli 84 a Boccadifalco. I risultati, contenenti anche l'indicazione sui giorni caratterizzati dal superamento del limite normativo di concentrazione giornaliera di PM_{10} e l'incidenza su questi dell'apporto sahariano, sono riassunti nella Tab. 7.

4.2 Valutazione del contributo sahariano ai valori di PM_{10}

La valutazione, in termini quantitativi, del contributo sahariano ai valori di concentrazione giornalieri del PM_{10} è stata effettuata ricorrendo ad una metodologia originariamente proposta e validata per le reti di monitoraggio della qualità dell'aria nella Penisola Iberica (Escudero et al., 2007a). Il metodo è stato selezionato in quanto basato su misurazioni e stazioni con scopi e caratteristiche simili a quelle utilizzate nel presente studio e situate a latitudini analoghe nell'area mediterranea. Anche l'identificazione dei giorni in-dust è stata condotta in maniera molto simile (Escudero et al., 2005). Tali caratteristiche fanno ritenere applicabile il modello anche alla situazione italiana, pur necessitando comunque di ulteriori validazioni a causa della povertà dei dati disponibili, limitati al solo valore di concentrazione giornaliera. Infatti, sarebbe opportuno che la procedura di validazione prendesse in esame i dati provenienti da altri metodi, quale la valutazione del contributo sahariano sulla base di analisi chimiche e fisiche sul particolato raccolto in un arco di tempo sufficientemente ampio (alcuni anni consecutivi) da assicurarne la validità statistica.

In definitiva, il contributo sahariano è stato calcolato mediante la differenza tra i valori di PM_{10} registrati nei giorni in-dust e il 30° percentile mensile mobile relativo ai giorni non influenzati dall'apporto sahariano (per brevità indicati nel seguito come "no-dust") calcolato alla stessa data (Fig. 13). Il 30° percentile è stato proposto in quanto, fornendo

una migliore rappresentazione del valore del fondo del PM₁₀, consente di non sottostimare il contributo della polvere minerale (Escudero et al., 2007a).

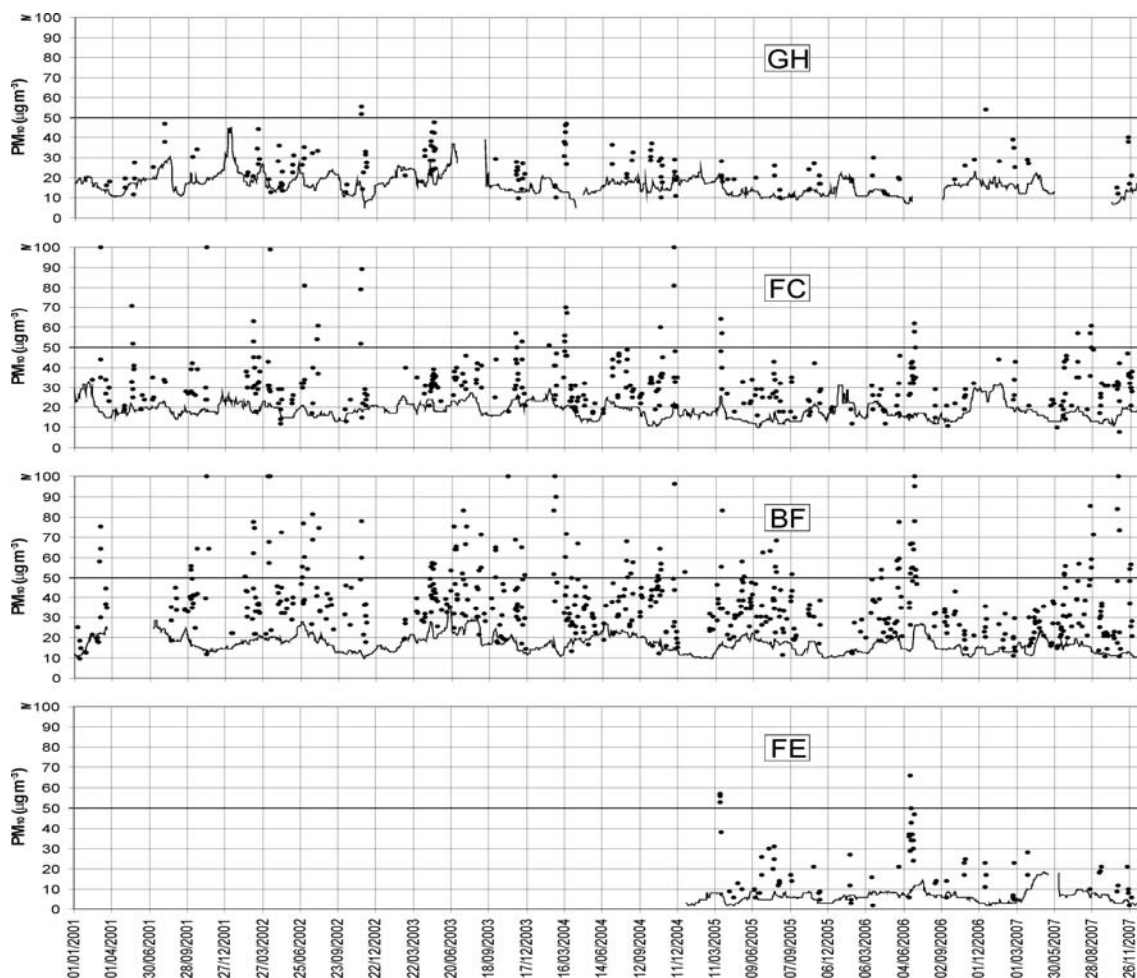


Fig. 13 - 30° percentile mensile mobile dei valori del PM₁₀ nei giorni no-dust (linee continue) e valori del PM₁₀ dei giorni in-dust (punti) alle stazioni di Gherardi (GH), Fontechiari (FC), Boccadifalco (BF) e Febbio (FE) nel periodo 2001-2007. I valori di concentrazione del PM₁₀ sono stati limitati a 100 µg m⁻³ per migliorare la leggibilità del grafico (Matassoni et al., 2009).

Il contributo sahariano medio al PM₁₀ è di 10,7 µg m⁻³ a Gherardi, di 14,8 µg m⁻³ a Fontechiari, di 22,2 µg m⁻³ a Boccadifalco e di 13,0 µg m⁻³ a Febbio. Il valore relativamente elevato di questo contributo alla stazione remota di Febbio rispetto a quelli determinati per Gherardi e Fontechiari è dovuto, oltre che alla maggiore altitudine del sito, ai valori di concentrazione più alti che si registrano nei periodi primaverile ed estivo, nei quali sono più concentrati gli eventi sahariani per tale ubicazione, ad indicare la minore influenza di altri contributi.

La media annuale nell'intero periodo si riduce dagli $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ (pari all'1,3%) alla stazione di Gherardi fino ai $5,4 \mu\text{g m}^{-3}$ (pari al 21%) alla stazione di Boccadifalco quando i giorni in-dust sono esclusi. La riduzione media stagionale mostra la stessa tendenza all'incremento da nord a sud (dal <1% a Gherardi al 23,2% a Boccadifalco) e ha la minore influenza nel periodo invernale in tutte le stazioni (dal <1% a Gherardi fino al 11,5 a Boccadifalco). L'estate è caratterizzata dalla maggiore media stagionale del PM_{10} nei giorni in dust in tutte le stazioni (dai $26,1 \mu\text{g m}^{-3}$ a Febbio ai $42,6 \mu\text{g m}^{-3}$ a Boccadifalco).

Il contributo delle polveri sahariane ai valori di PM_{10} , calcolato rispetto al 30° percentile mensile mobile dei giorni no-dust, è molto variabile e talvolta assume valori negativi, dovuti ad altri contributi che incrementano il 30° percentile mensile mobile dei giorni no-dust e che sono presumibilmente legati a sorgenti antropiche. D'altra parte, le condizioni sinottiche possono portare a precipitazioni atmosferiche che causano una riduzione del valore di concentrazione del PM_{10} nei giorni in-dust. Tuttavia, il contributo medio sahariano giornaliero al PM_{10} varia tra i $6,0 \mu\text{g m}^{-3}$ nel periodo invernale alla stazione di Febbio ed i $23,8 \mu\text{g m}^{-3}$ nel periodo primaverile alla stazione di Boccadifalco, aumentando da nord verso sud in tutte le stagioni. I valori della deviazione standard sono generalmente maggiori in inverno alle stazioni di Gherardi e Fontechiari, in accordo alla maggiore influenza dei contributi antropici in tali siti, e a Boccadifalco a causa di alcuni episodi di avvezione di polveri che portano a valori di PM_{10} insolitamente elevati, soprattutto al di fuori dei mesi estivi (11 giorni con $\text{PM}_{10} > 100 \mu\text{g m}^{-3}$, 3 dei quali con $\text{PM}_{10} > 200 \mu\text{g m}^{-3}$). I risultati sono riassunti in Tab. 8. Il contributo calcolato per la stazione Fontechiari nell'anno 2001 ($16,8 \pm 19,2 \mu\text{g m}^{-3}$) è minore di quello ottenuto mediante un'altra metodologia basata sulle osservazioni lidar per una stazione di fondo suburbana a Roma ($18,4 \pm 12,6 \mu\text{g m}^{-3}$; Gobbi et al., 2004), situata a 100 km circa a nord-ovest di Fontechiari. La riduzione della media annuale escludendo i giorni in-dust è anch'essa minore ($1,2 \mu\text{g m}^{-3}$ a Fontechiari rispetto a $4,9 \mu\text{g m}^{-3}$ a Roma). La stazione suburbana di Roma dovrebbe essere caratterizzata da valori minori del contributo sahariano in virtù della sua posizione più settentrionale.

Tab. 8 - Riepilogo dei dati di PM₁₀ giornalieri ($\mu\text{g m}^{-3}$) nel periodo 2001-2007 alle stazioni di GH, FC, BF e FE divisi per anno e per stagione: media di tutti i giorni, media dei giorni no-dust, contributo sahariano alla media di tutti i giorni come sottrazione della media dei giorni no-dust dalla media di tutti i giorni (espressa anche come percentuale), media dei giorni in-dust, contributo giornaliero medio dei giorni in-dust come Δ dal 30° percentile mensile mobile dei giorni no-dust, deviazione standard del contributo sahariano giornaliero medio, minimo e massimo del contributo sahariano giornaliero medio (Matassoni et al., 2009).

Year/ Season	GH					FC					BF					FE										
	All days avg.	No dust days avg.	Dust cont. (%)	In dust days mean	Δ st. dev.	All days avg.	No dust days avg.	Dust cont. (%)	In dust days mean	Δ st. dev.	All days avg.	No dust days avg.	Dust cont. (%)	In dust days mean	Δ st. dev.	All days avg.	No dust days avg.	Dust cont. (%)	In dust days mean	Δ st. dev.	All days avg.	No dust days avg.	Dust cont. (%)	In dust days mean	Δ st. dev.	
2001	22.8	22.7	0.1	25.0	±7.0	25.8	24.6	1.2	35.6	±16.8	25.8	20.8	5.0	43.5	±25.6	25.8	20.8	5.0	43.5	±25.6	25.8	20.8	-	-	-	-
2002	25.3	25.2	0.1	26.3	±10.5	23.9	21.8	2.1	34.7	±16.3	28.2	21.1	7.1	51.0	±32.4	28.2	21.1	7.1	51.0	±32.4	28.2	21.1	-	-	-	-
2003	25.8	25.6	0.2	27.5	±8.6	25.8	24.1	1.7	34.4	±12.4	28.7	23.5	5.2	41.5	±20.2	28.7	23.5	5.2	41.5	±20.2	28.7	23.5	-	-	-	-
2004	22.3	21.4	0.9	28.6	±12.7	25.5	22.9	2.6	34.3	±16.5	27.5	20.9	6.6	41.2	±22.6	27.5	20.9	6.6	41.2	±22.6	27.5	20.9	-	-	-	-
2005	19.0	19.0	0.0	19.3	±4.3	22.4	21.6	0.8	28.4	±12.5	21.6	17.1	4.5	35.6	±18.5	21.6	17.1	4.5	35.6	±18.5	21.6	17.1	0.9	20.3	14.6	±14.6
2006	20.9	20.8	0.1	23.3	±10.9	24.3	23.6	0.7	29.0	±12.0	22.8	18.6	4.2	37.0	±20.5	22.8	18.6	4.2	37.0	±20.5	22.8	18.6	1.2	24.4	16.6	±14.2
2007	21.9	21.1	0.8	31.4	±16.9	24.4	22.7	1.7	32.1	±15.5	23.1	18.4	4.7	33.0	±18.8	23.1	18.4	4.7	33.0	±18.8	23.1	18.4	0.2	12.1	6.4	±7.1
all	22.6	22.3	0.3	26.4	±10.3	24.6	23.1	1.5	32.9	±14.8	25.3	20.0	5.3	39.9	±22.2	25.3	20.0	5.3	39.9	±22.2	25.3	20.0	0.8	19.7	13.0	±13.3
DJF	26.0	26.0	0.0	26.0	±13.4	29.5	29.0	0.5	36.5	±15.0	18.5	16.4	2.1	33.2	±19.0	18.5	16.4	2.1	33.2	±19.0	18.5	16.4	0.2	10.8	6.0	±8.7
MAM	20.1	19.3	0.8	26.3	±9.8	23.7	21.5	2.2	32.6	±14.0	28.2	21.7	6.5	40.9	±22.1	28.2	21.7	6.5	40.9	±22.1	28.2	21.7	0.8	25.1	18.4	±18.9
JJA	21.9	21.3	0.6	29.6	±9.1	23.3	20.9	2.5	33.4	±15.8	30.6	24.8	6.0	42.6	±22.1	30.6	24.8	6.0	42.6	±22.1	30.6	24.8	1.8	26.1	17.2	±14.3
SON	21.8	21.5	0.3	24.8	±9.6	22.0	20.1	1.9	31.3	±14.4	24.4	18.8	5.6	38.9	±23.8	24.4	18.8	5.6	38.9	±23.8	24.4	18.8	0.4	13.8	8.9	±5.9

Tuttavia, la possibile anomalia può essere messa in relazione alle diversità del contesto italiano rispetto a quello spagnolo dove il metodo qui utilizzato è stato sviluppato e gli episodi sahariani sono caratterizzati da incrementi nella concentrazione del PM₁₀ di 20-25 µg m⁻³ (Rodriguez et al., 2002a). Possiamo pertanto assumere che i valori riportati nel presente studio rappresentino i limiti inferiori per il contributo sahariano.

In ogni caso, le analisi hanno mostrato che gli episodi sahariani solo in alcune circostanze causano superamenti del limite normativo giornaliero.

5. Analisi dei superamenti del valore limite giornaliero (DLV) per il PM₁₀

5.1 I superamenti del valore limite normativo giornaliero del PM₁₀

Nonostante la similitudine dei valori medi annuali del PM₁₀ registrati alle stazioni di Gherardi, Fontechiari e Boccadifalco (vedi Tab. 8), il numero degli eventi con superamento del DLV sono molto differenti, diminuendo da sud a nord (111 a BF, 75 a FC e 49 a GH; vedi Tab. 7). Questa tendenza riflette le condizioni locali delle stazioni, quali isolamento dalle sorgenti antropiche, differenti altitudini e prossimità del mare. Infatti, possiamo osservare differenti distribuzioni mensili delle eccedenze del DLV. Con l'identificazione dei giorni in-dust che hanno portato a superamenti del DLV ne sono stati individuati 4 a GH (pari all'8,2% del totale delle eccedenze), 30 a FC (pari al 40,0% del totale delle eccedenze) e 108 a BF (pari al 97,3% del totale dei superamenti). Nel periodo 2005-2007 soltanto 5 superamenti sono stati registrati alla stazione remota di Febbio, quattro dei quali influenzati da apporti sahariani.

5.1.1 Gherardi (GH)

L'analisi dei dati evidenzia che le eccedenze del PM si verificano principalmente in inverno (69%) e autunno (23%), raramente in estate (6%) e primavera (2%). La maggior parte degli episodi invernali e autunnali sono caratterizzati da condizioni avverse con un forte gradiente di alta pressione sul Mediterraneo o sul bacino atlantico delle Canarie e una bassa pressione sulle isole britanniche, sull'Islanda e sull'Europa orientale. Questo risultato è in accordo con la circolazione-tipo evidenziata da studi precedenti, che porta ad una struttura termica stabile nei pressi della superficie topografica nell'Italia settentrionale (Finardi & Pellegrini, 2004). In questi casi le masse d'aria provengono dall'Europa (43% dei casi) o dall'Atlantico (38% dei casi) e i superamenti sono dovuti soprattutto all'influenza degli inquinanti antropici dell'Europa centrale e della valle del Po (Della Lucia et al., 1996). Si evidenzia che le masse d'aria provengono da N-NO-O (raramente da S-SW) negli episodi atlantici e da N-NE in quelli europei; in entrambi i casi l'influenza sahariana è chiaramente assente (Fig. 14).

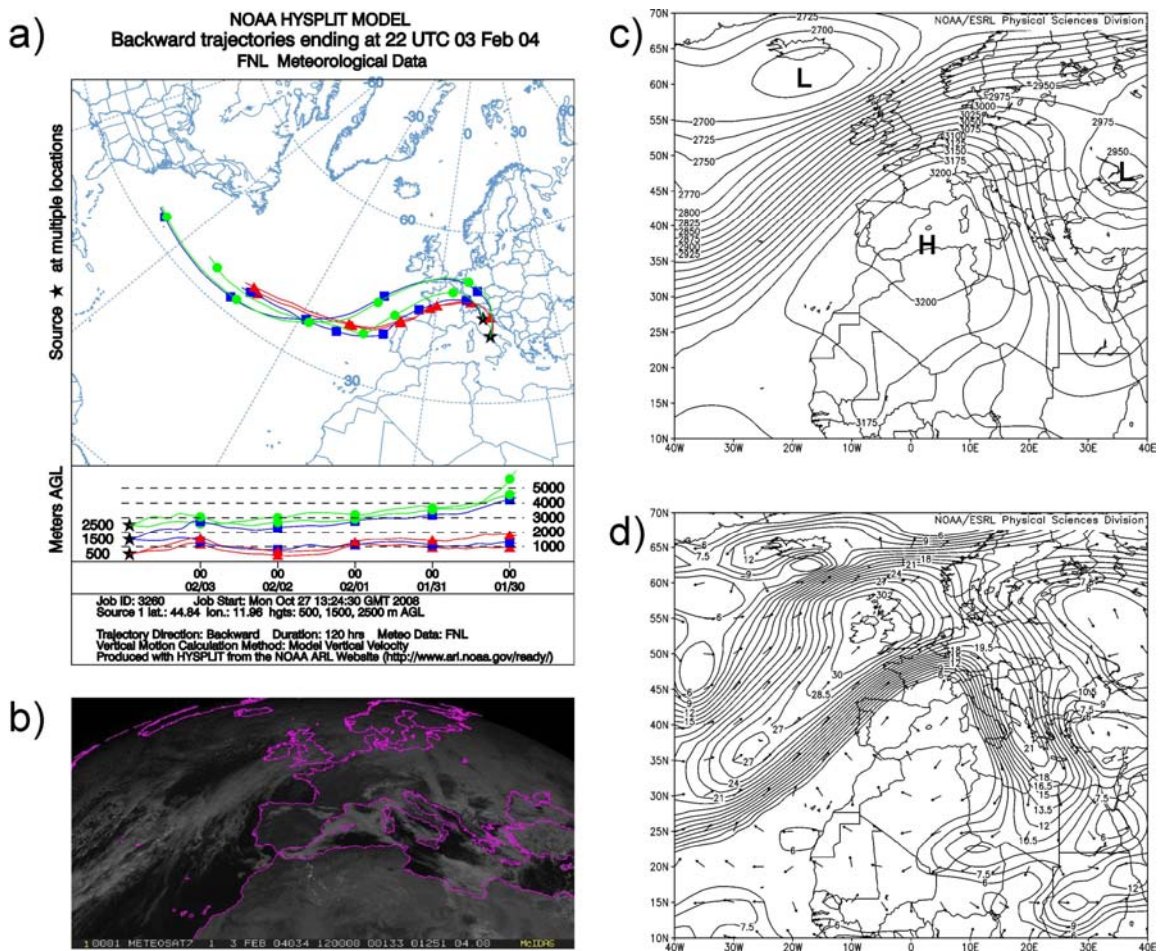


Fig. 14 - Superamento del DLV del PM_{10} verificatosi il 03/02/2004 alle stazioni di Gherardi e Fontechiari; back-trajectories (a), immagine nel visibile del satellite Meteosat 7 (b), altezze di geopotenziale al livello di 700 hPa (c), vettore del vento al livello di 700 hPa (d); (Matassoni et al., 2009, s.e.).

D'altra parte, in pochi casi invernali e autunnali, quando le basse pressioni relative penetrano verso sud, le masse d'aria provengono da S-SO e le polveri sahariane possono concorrere ai superamenti del DLV del PM (Fig. 15).

In definitiva sono stati identificati 4 giorni di superamento del DLV del PM_{10} con evidenti influenze delle polveri sahariane (8% dei casi), due in autunno e due in inverno. Nei casi rimanenti (11%), non sono state rilevate chiare condizioni atmosferiche avverse e non sono stati individuati episodi sahariani.

5.1.2 Fontechiari (FC)

I superamenti del limite normativo giornaliero del PM_{10} si verificano soprattutto in inverno (53%) e primavera (27%), meno frequentemente in estate (11%) e autunno

(9%). In inverno e autunno vi sono condizioni atmosferiche avverse con un gradiente di alta pressione sull'Italia, ma anche condizioni non chiaramente avverse, caratterizzate da masse d'aria provenienti dall'Atlantico (44% dei casi) e dall'Europa (16% dei casi).

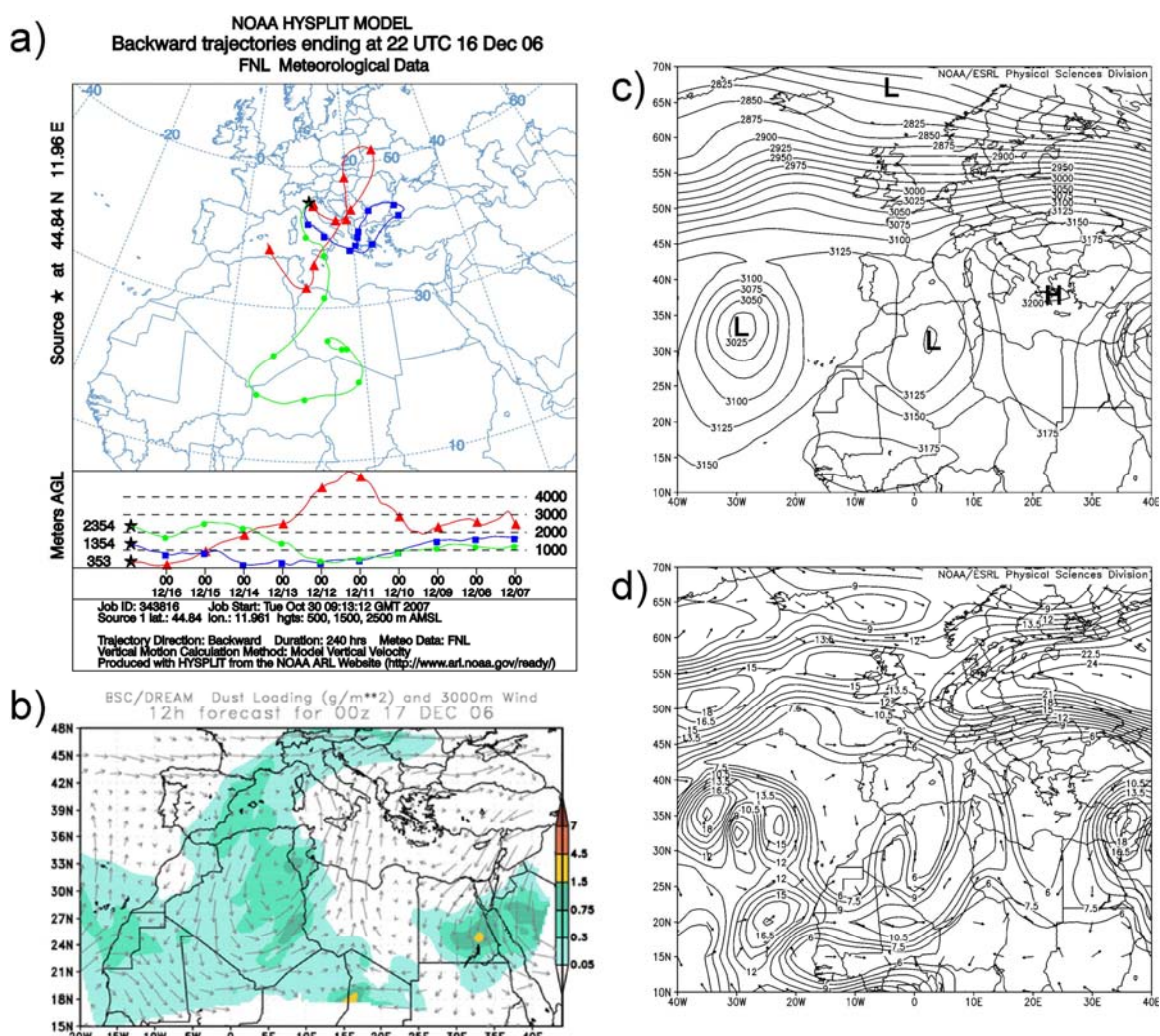


Fig. 15 - Superamento del DLV del PM₁₀ verificatosi il 16/12/2006 alla stazione di Gherardi; back-trajectories (a), immagine del modello DREAM (b), altezze di geopotenziale al livello di 700 hPa (c), vettore del vento al livello di 700 hPa (d); (Matassoni et al., 2009, s.e.).

Come già rilevato per Gherardi, le traiettorie provengono dai settori settentrionali (N-NO-O), raramente da S-SO, negli episodi atlantici, e da N-NE-E negli episodi europei. Nessuno di questi episodi è caratterizzato da intrusioni di polveri sahariane (Fig. 14). Meno frequentemente, in inverno e autunno gli episodi atlantici (13% dei casi) sono caratterizzati da condizioni di circolazione ciclonica sull'Europa occidentale e sulle

Isole britanniche con valori di alta pressione sul Sahara e sul Mare Egeo (Fig. 16); in questo caso le masse d'aria provengono dai settori meridionali (O-SO-S e S-SE) con trasporto di polvere sahariana. In altri casi, gli episodi estivi e primaverili di afflusso di polveri sahariane (27% dei casi) sono generalmente caratterizzati da un'ampia alta pressione sul Sahara e una bassa pressione centrata sull'Atlantico settentrionale (Fig. 17).

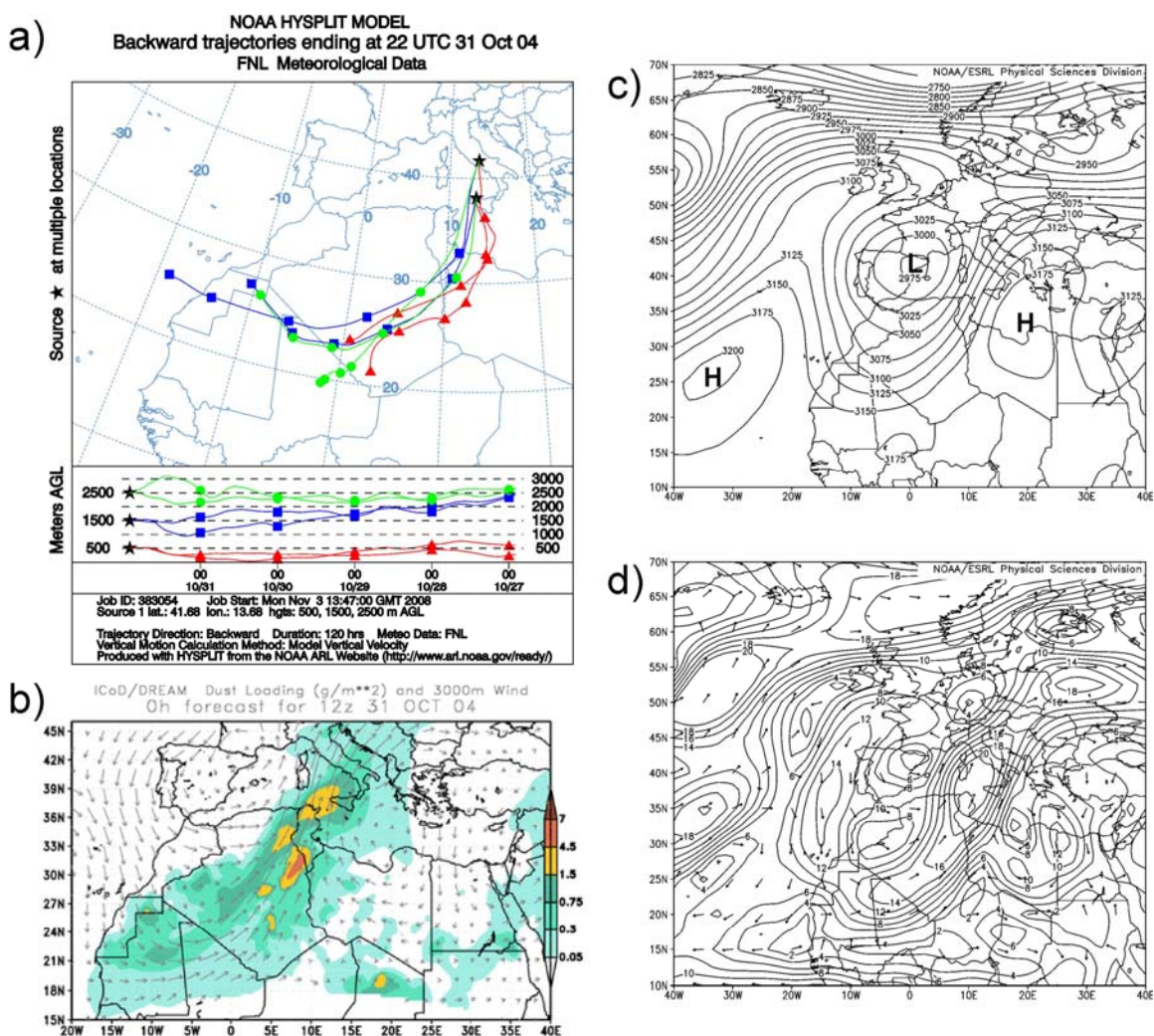


Fig. 16 - Superamento del DLV del PM₁₀ verificatosi il 31/10/2004 alle stazioni di Fontechiari e Boccadifalco; back-trajectories (a), immagine del modello DREAM (b), altezze di geopotenziale al livello di 700 hPa (c), vettore del vento al livello di 700 hPa (d); (Matassoni et al., 2009, s.e.).

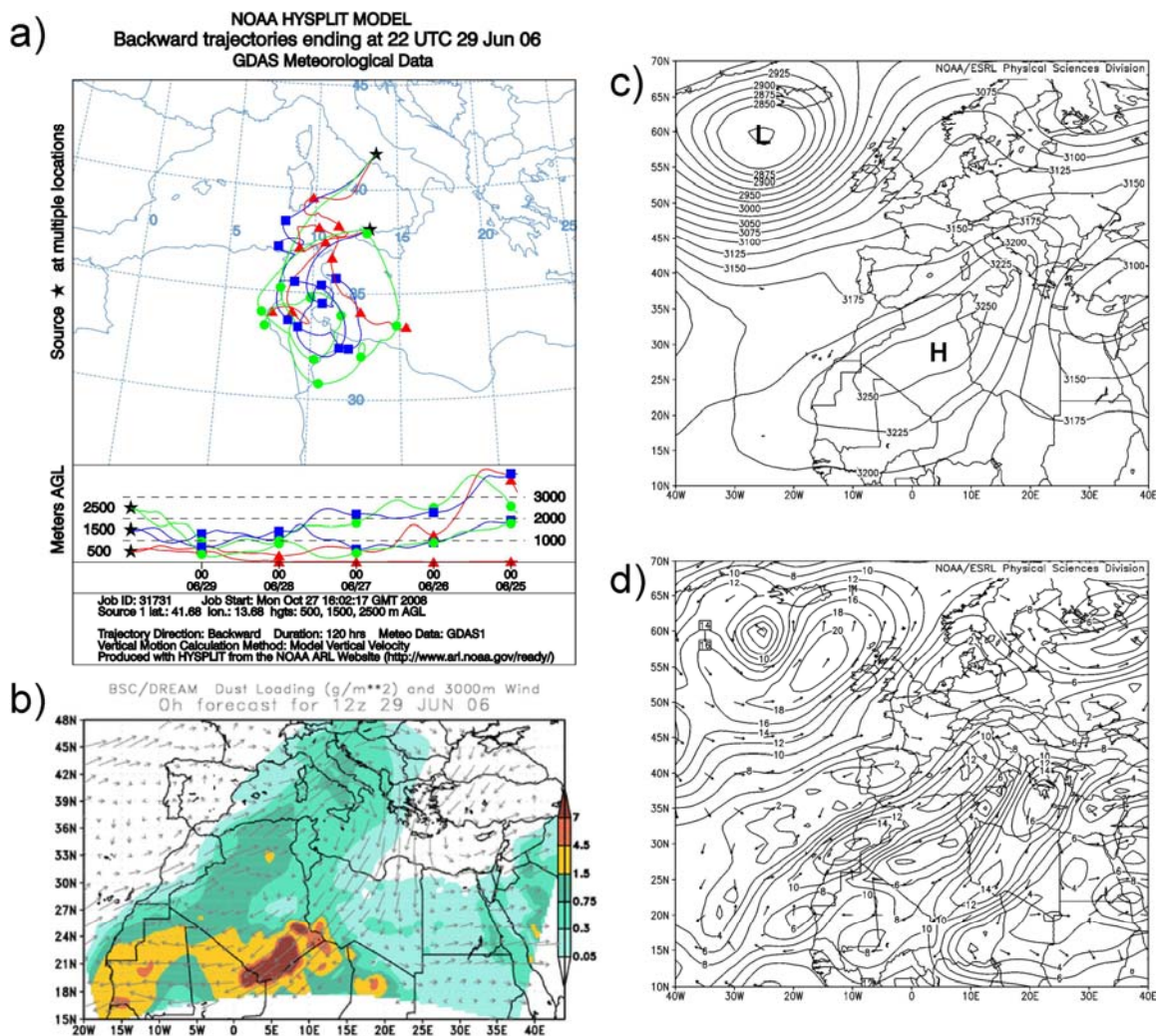


Fig. 17 - Superamento del DLV del PM₁₀ verificatosi il 29/06/2006 alle stazioni di Fontechiari e Boccadifalco; back-trajectories (a), immagine del modello DREAM (b), altezze di geopotenziale al livello di 700 hPa (c), vettore del vento al livello di 700 hPa (d); (Matassoni et al., 2009, s.e.).

5.1.3 Boccadifalco (BF)

I superamenti del DLV del PM₁₀ si verificano principalmente in estate (43%) E primavera (28%), meno frequentemente in autunno (22%) e raramente in inverno (7%). Questa stazione è caratterizzata solamente da episodi Atlantici e sahariani (Fig. 17), con circolazione prevalentemente anticiclonica, specialmente nel periodo primavera/estate. Le masse d'aria provengono da O-SO (39% dei casi), O-NO (36% dei casi), S-SE-E (19% dei casi) e N-NE (6% dei casi).

Gli apporti sahariani influenzano quasi tutti gli episodi di superamento, a causa della vicinanza della stazione alle sorgenti coinvolte nel trasporto delle masse d'aria. La distribuzione stagionale dei giorni in-dust è in accordo con i risultati di Meloni et al.

(2007) ottenuti per l'Isola di Lampedusa. Solo tre giorni di superamento, uno ciascuno in primavera, estate ed autunno, appaiono non influenzati dall'apporto sahariano, quando le masse d'aria provengono da O-NO o N-NE e risultano legati a condizioni locali.

5.1.4 Febbio (FE)

Quattro dei cinque superamenti del limite normativo del PM₁₀ registrati sono influenzati dall'avvezione di polveri sahariane e si sono verificati nella stagione primavera/estate quando le condizioni atmosferiche avverse convogliano flussi d'aria dal settore sud-occidentale. Il rimanente superamento, registrato in estate, non è stato associato ad alcun chiaro contributo di una sorgente.

5.2 L'influenza dell'apporto sahariano sui superamenti del DLV del PM₁₀

Le analisi effettuate sui dati disponibili ha consentito di raggruppare i giorni in-dust di superamento del DLV che si riferiscono allo stesso episodio. Con ciò sono stati identificati 55 episodi di apporto di polveri sahariane relativi a superamenti del limite normativo giornaliero del PM₁₀ (Fig. 18), con una durata da 1 a 16 giorni e un numero di superamenti compreso tra 1 e 11 (l'eccedenza non è necessariamente presente in tutti i giorni interessati dall'episodio). Pertanto, considerando i dati di PM₁₀ disponibili, solo una piccola parte degli episodi sahariani portano al superamento del DLV (dal 2,6% a GH, corrispondente a 4 giorni su 158, al 18,3% a BF, corrispondente a 108 giorni su 590; cfr. Fig. 13 e Tab. 7). Solo in un caso il superamento si è verificato durante lo stesso episodio sahariano alle stazioni di GH, FC e BF (15-17 novembre 2002; Fig. 19), mentre 15 episodi sahariani hanno comportato superamenti simultanei a FC e BF. In ogni caso deve essere considerato che altri casi di superamento simultaneo con la stazione GH sono dovuti a condizioni locali, non legate ad apporti sahariani. I quattro superamenti sahariani alla stazione FE sono dovuti a due episodi: quello del 22-24 marzo 2005 e quello del 20 giugno 2006 simultaneo ai superamenti registrati a FC e BF.

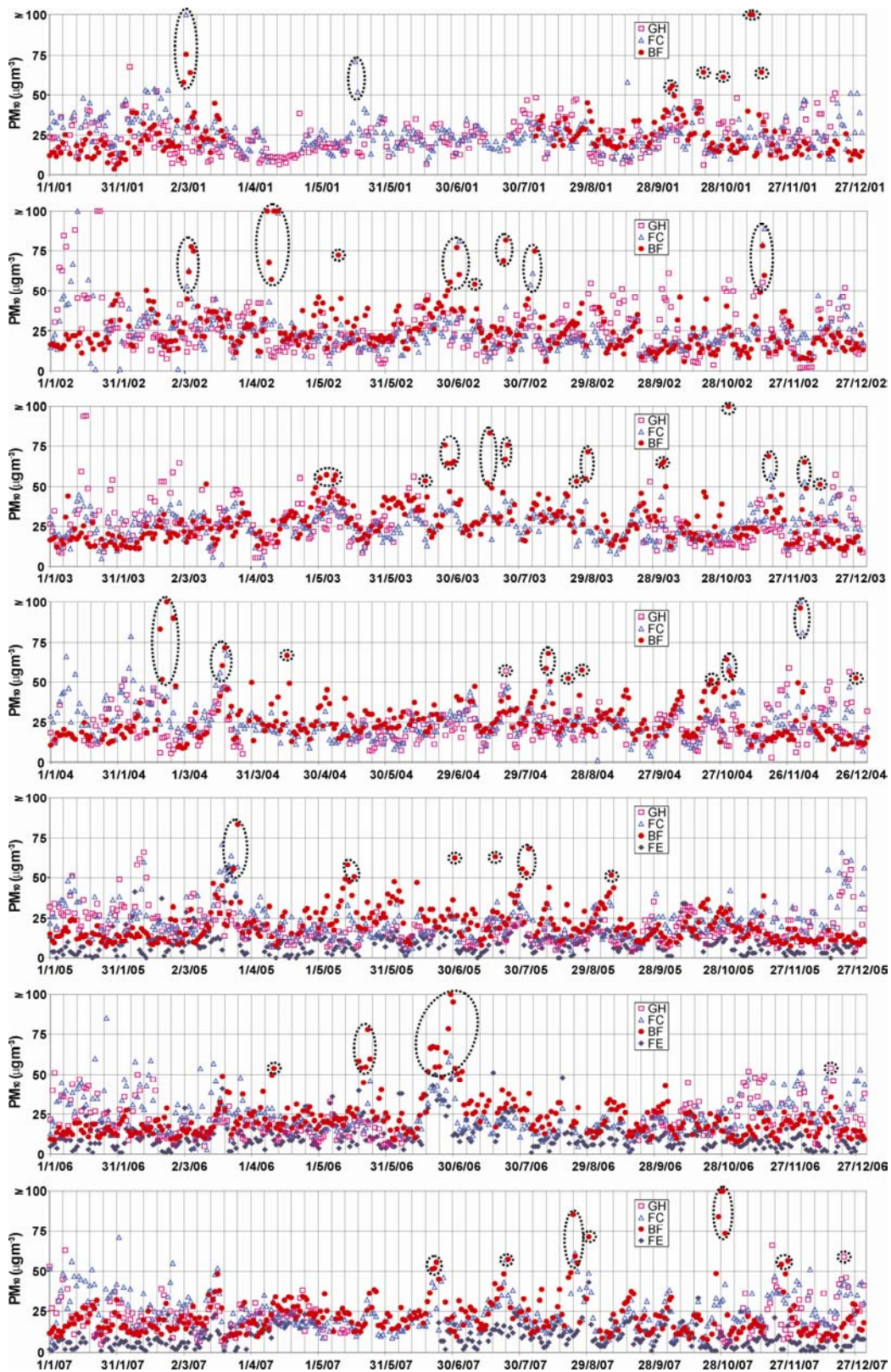


Fig. 18 - Valori di concentrazione del PM₁₀ alle stazioni selezionate nel periodo 2001-2007: gli episodi di apporto sahariano sono individuati dalle linee circolari tratteggiate che raggruppano i relativi superamenti del DLV; i valori di PM₁₀ sono stati limitati a 100 µg m⁻³ per migliorare la leggibilità del grafico (Matassoni et al., 2009, s.e.).

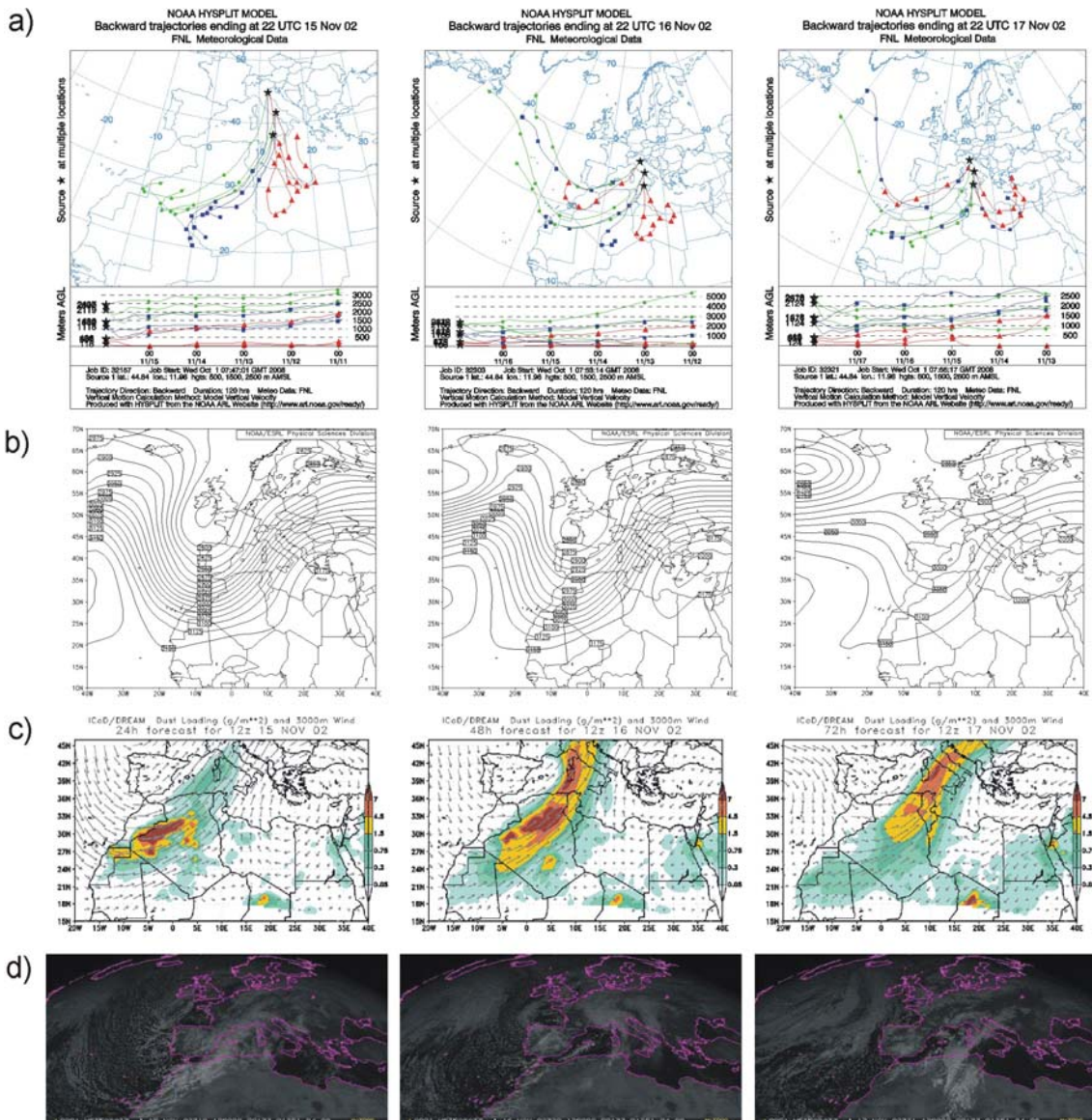


Fig. 19 - Episodio di apporto sahariano del 15-17 novembre 2002 con superamento del DLV del PM_{10} alle stazioni di Gherardi, Fontechiari e Boccadifalco: back-trajectories (a), altezze di geopotenziale al livello di 700 hPa (b), immagine del modello DREAM (c), immagine nel visibile del satellite Meteosat 7 (d).

La sottrazione del contributo sahariano giornaliero - calcolato con la procedura descritta in precedenza - è sufficiente ad annullare tutti i superamenti del limite normativo giornaliero del PM_{10} influenzati dagli episodi sahariani in tutte le stazioni considerate. Adottando la sottrazione del contributo sahariano, i superamenti complessivi del DLV subiscono una riduzione del 8,2% alla stazione di Gherardi (GH), del 40,0% alla stazione di Fontechiari (FC) e del 97,3% alla stazione di Boccadifalco (BF).

Appare interessante sottolineare che la simultaneità dei superamenti a FC e BF individua sempre un'intrusione di polvere sahariana sull'Italia. Riguardo all'episodio del 16-20 aprile 2004, nonostante l'analisi delle back-trajectories effettuata alle usuali quote di 500, 1500 e 2500 m s.l.m. per le stazioni di FC e BF non abbia evidenziato l'influenza sahariana, ulteriori approfondimenti condotti analizzando le traiettorie a quote superiori (sopra i 4000 m s.l.m.) hanno riprodotto correttamente i risultati suggeriti dagli altri dati acquisiti. È comunque opportuno sottolineare che contributi parziali da sorgenti antropiche non possono essere esclusi.

Le tempeste di sabbia occupano spesso l'intera lunghezza del Mare Mediterraneo, muovendo verso est dai settori occidentali (Israelevich et al., 2002). L'analisi eseguita mostra che molti degli episodi sahariani attraversano l'Italia da ovest-sudovest a est-nordest senza raggiungere la parte settentrionale della penisola, spiegando in tal modo la loro decrescente influenza con l'incremento della latitudine. Molti degli episodi che si verificano solo a BF, infatti, sono dovuti alla vicinanza del deserto del Sahara, dove in alcuni casi la polvere portata dalla massa d'aria non fluisce molto lontano dall'area di carico. Raramente, soprattutto in autunno/inverno, la polvere può raggiungere le porzioni centrale e settentrionale dell'Italia da O-SO senza passare sull'Italia meridionale, portando a superamenti solo alle stazioni di FC o GH (vedi Fig. 15).

Talvolta gli episodi sahariani interessano l'intera penisola; in tali casi la mancanza di simultaneità nella registrazione dei superamenti alle varie stazioni è dovuta alle condizioni locali che influenzano i valori di concentrazione del PM_{10} , quale un inquinamento antropico addizionale ad un evento in-dust meno intenso (per es. l'episodio del 1 novembre 2002 con superamento del DLV a GH e incremento del valore di PM_{10} a FC e BF senza superamento), o a eventi locali di precipitazione atmosferica che abbattano la quantità di particelle nella porzione secca dell'aerosol (per es. nel giorno del 24 marzo 2005, compreso nell'episodio 23-26 marzo, con superamento del DLV a BF e FE e una debole pioggia a FC registrata da una vicina stazione meteorologica al suolo). In altri casi l'assenza di simultaneità citata può essere più semplicemente legata alla mancanza del dato di concentrazione in una o più stazioni, come ad es. nell'episodio del 18-19 novembre 2001 che ha fatto registrare superamenti del DLV a FC, ma per il quale non si ha la disponibilità del dato per le stazioni di GH e BF.

In definitiva, la distribuzione mensile dei superamenti del DLV del PM_{10} mostra la prevalenza degli episodi durante l'inverno nell'Italia settentrionale e durante l'estate nel meridione, con il massimo che si sposta abbastanza gradualmente nelle stagioni intermedie sulla parte centrale della penisola. Gli alti valori di concentrazione del PM_{10} generalmente registrati in inverno nell'Italia settentrionale sono dovuti principalmente all'inquinamento antropico; solo pochi episodi sahariani si verificano in dicembre nelle varie stazioni mentre a febbraio se ne registrano alcuni solo a Boccadifalco. D'altra parte, gli alti valori registrati in estate nell'Italia meridionale possono essere attribuiti soprattutto all'influenza degli apporti di polvere sahariana. La stazione di Fontechiari è caratterizzata da una situazione di transizione che si verifica andando da nord verso sud. In definitiva, è chiaro che l'impatto decrescente degli episodi sahariani risalendo verso nord è principalmente legato alla crescente distanza dalle sorgenti di polvere. Alla stazione suburbana di Boccadifalco quasi tutti i superamenti del DLV del PM_{10} sono influenzati dalle polveri sahariane, nonostante sia esposta a livelli maggiori di inquinamento antropico rispetto alle aree rurali. L'analisi delle back-trajectories mostra la grande influenza degli episodi di avvezione europea sui superamenti del DLV nell'Italia settentrionale legati all'inquinamento antropico. Questi episodi diminuiscono rapidamente in numero scendendo verso sud, annullandosi a Boccadifalco.

6. Condizioni sinottiche degli episodi di apporto di polvere sahariana

In accordo con Israelevich et al. (2002) è ragionevole ipotizzare che gli eventi sahariani nel Mediterraneo non siano causati direttamente da un incremento nell'apporto di polvere (tempeste di sabbia) nelle principali regioni di origine, ma piuttosto dal verificarsi di appropriate condizioni sinottiche.

Come dato di fatto, l'analisi condotta ha messo in evidenza che l'avvezione delle polveri sahariane influenza normalmente porzioni più o meno ampie dell'Italia meridionale al di sotto della catena Appenninica, mentre tali episodi più a nord si verificano solo sporadicamente. La media dell'altezza di geopotenziale al livello di 700 hPa (vedi paragrafo 4.1) – ricostruita per tutti i giorni del periodo considerato (2001-2007; Fig. 20a) – risulta simile a quella riferita allo stesso periodo ma limitata ai soli giorni in-dust (Fig. 20b). Una cella di alto subtropicale centrata sul Sahara (15/20°N-5°E) è visibile nei periodi primaverile e autunnale, mentre nel periodo invernale vi è una transizione graduale tra l'alta pressione sopra l'Africa e la bassa pressione sopra l'Europa settentrionale, senza evidenziare celle visibili. Il periodo estivo è caratterizzato da due celle di alto subtropicale, in accordo con i risultati di Barkan et al. (2005) riferiti al mese di luglio, una centrata sopra il Sahara e l'altra sul medio-Atlantico.

Nonostante gli schemi simili, al fine di evidenziare le anomalie delle altezze di geopotenziale (al livello di 700 hPa) nei giorni in-dust rispetto alle condizioni medie di tutti i giorni, è stata ricostruita la carta delle differenze (Fig. 20c) di tale parametro, che risulta essere molto simile alla carta delle anomalie basate sulle media climatologia del periodo 1968-1996 (Fig. 21).

Lo schema delle differenze rivela in tutte le stagioni un analogo sistema principale, basato su un'area di "basso" (differenze negative comprese tra -25 m e -50 m) e un'area di "alto" (differenze positive comprese tra 25 m e 60 m), con i loro centri localizzati in posizioni differenti. I valori minori delle differenze si osservano in estate, quelli maggiori in inverno. Il gradiente tra alto e basso comporta l'attivazione di un flusso di

aria carica di polvere proveniente dal nord Africa in direzione nord/nord-orientale verso l'Italia.

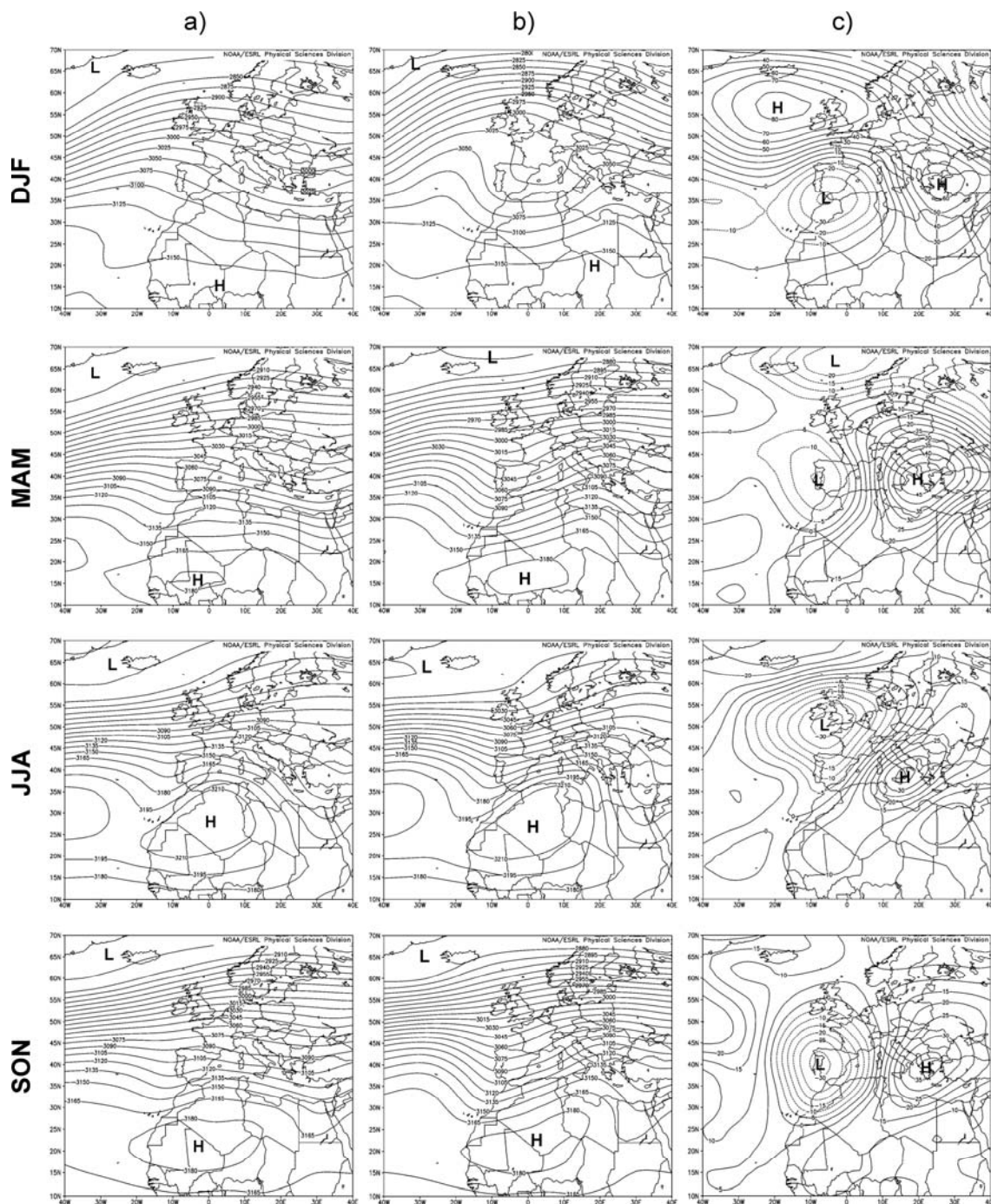


Fig. 20 - Altezze medie composite stagionali di geopotenziale (m) al livello di 700 hPa nel periodo 2001-2007: tutti i giorni (a), giorni in-dust (b), differenza tra giorni in-dust e tutti i giorni (c). Inverno come DJF, primavera come MAM, estate come JJA e autunno come SON (Matassoni et al., 2009, s.e.).

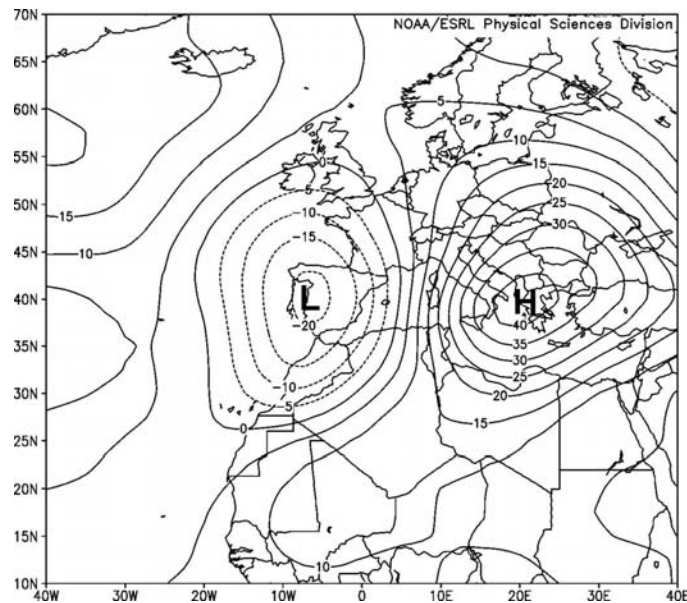


Fig. 21 - Anomalie delle altezze di geopotenziale medie (m) al livello di 700 hPa di tutti i giorni in-dust nel periodo 2001-2007 rispetto alla media climatologica 1968-1996 (Matassoni et al., 2009).

Nel periodo invernale l'area di "basso" ha il centro posizionato sull'Atlantico, vicino alle coste meridionali delle isole britanniche, mentre l'area di "alto" è centrata sulla Sicilia (Barkan et al., 2005). Le altre stagioni sono caratterizzate da uno spostamento verso sud/sud-ovest dell'area di "basso" – che va a posizionarsi sulla penisola iberica – e da una migrazione verso est dell'area di "alto", che risulta centrata sul Mare Egeo o sulla Grecia.

In tutte le stagioni, durante gli episodi sahariani, le condizioni di temperatura dell'aria sono anch'esse modificate, a causa del flusso che porta ad un riscaldamento nell'area del Mediterraneo centro-orientale (Fig. 22a; Barkan et al., 2005). Le temperature aumentano mediamente di 2-3 °C. Lo schema delle differenze del vettore del vento confermano la situazione illustrata (Fig. 22b).

Le condizioni sinottiche dei giorni in-dust che portano a superamenti del DLV del PM₁₀ sono comparabili a quelle complessive dei giorni in-dust (comprendenti gli episodi che non portano a superamenti) mostrate in Fig. 21. È fondamentale notare, comunque, che gli episodi di superamento sono caratterizzati da valori ancora maggiori delle anomalie dei parametri considerati. Infatti, lo schema che mostra le differenze, tra le condizioni dei giorni in-dust con superamenti del DLV e le condizioni medie di tutti i giorni in-dust, evidenzia un'anomalia positiva sul Mediterraneo centro-orientale (Fig. 22c).

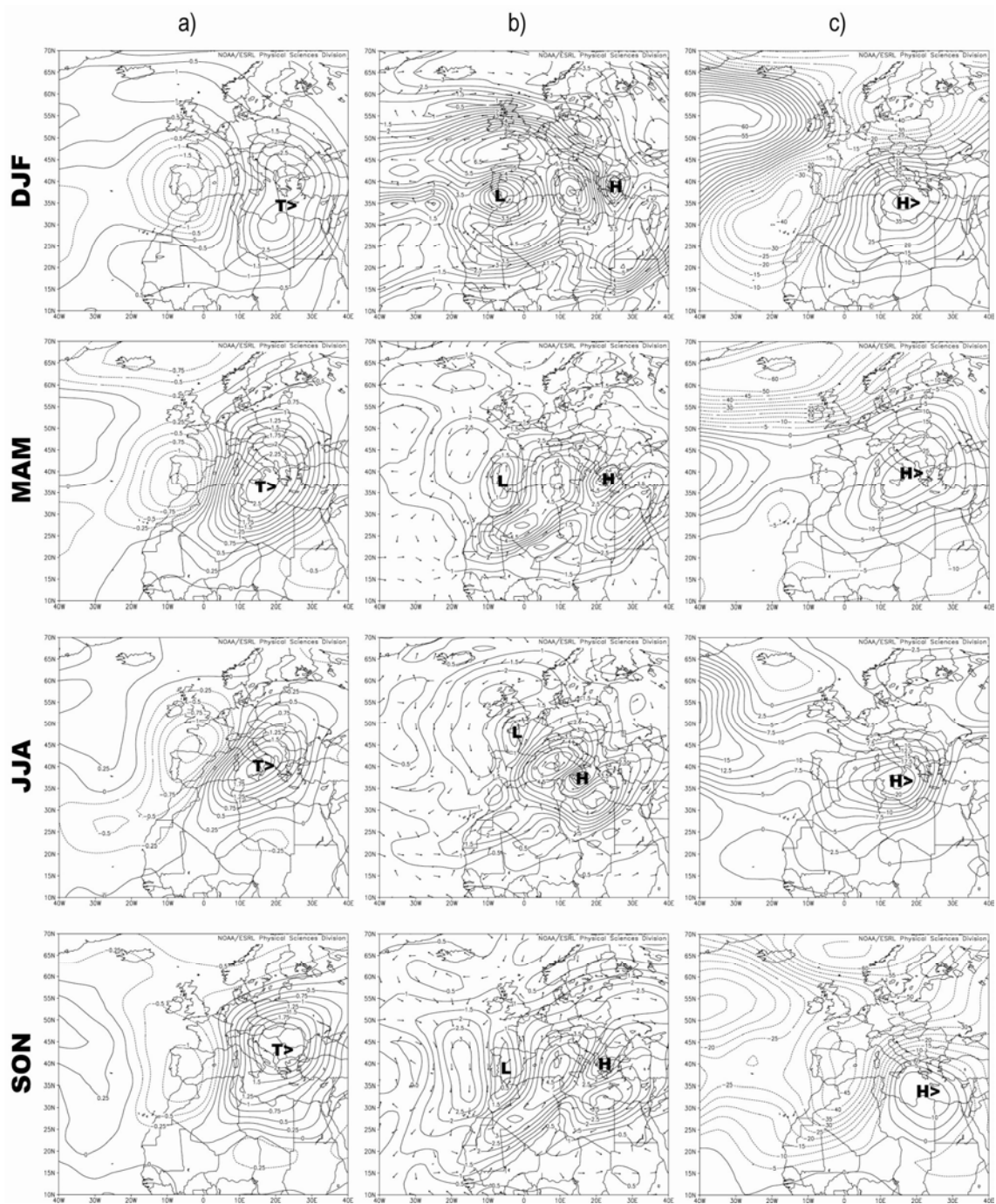


Fig. 22 - Condizioni sinottiche composite medie stagionali nel periodo 2001-2007: differenza della temperatura media dell'aria ($^{\circ}\text{C}$), differenza tra giorni in-dust e tutti i giorni (a); differenza del vettore medio del vento (m s^{-1}) tra giorni in-dust e tutti i giorni (b); differenza delle altezze di geopotenziale (m) tra giorni in-dust con superamento del DLV del PM_{10} e tutti i giorni in-dust. Inverno come DJF, primavera come MAM, estate come JJA e autunno come SON (Matassoni et al., 2009, s.e.).

In definitiva, tutti gli episodi di apporto sahariano sono caratterizzati dall'avvezione di masse d'aria provenienti dai settori meridionali. Le condizioni meteorologiche prevalenti, in cui vi è assenza di apporto sahariano, sono caratterizzate da un'area di "basso" nell'Europa settentrionale e da un'area di "alto" subtropicale. I giorni in-dust sono legati alla penetrazione – in direzione meridionale – del "basso" nord-europeo, che genera un sistema di anomalie "alto-basso" nel quale i centri del "basso" occupano le posizioni occidentali sull'Atlantico, dalla Spagna alle Isole Britanniche, e i centri dell'"alto" occupano le posizioni orientali sul Mediterraneo, dal Mare Egeo alla Sicilia. Tale situazione innesca un forte gradiente che permette l'intrusione delle polveri africane nel Mediterraneo e in Italia per mezzo di un flusso sud/sudoccidentale.

PARTE SECONDA

Campionamento ed analisi su singola particella di apporti sahariani

7. Campionamento

7.1 Individuazione delle stazioni e del periodo di campionamento

La scelta delle stazioni di raccolta dei campioni da sottoporre ad analisi è stata fortemente condizionata dall'impossibilità di utilizzare a tale scopo la strumentazione delle reti di monitoraggio delle ARPA, in quanto ormai standardizzata per il rilevamento in automatico delle concentrazioni di PM_{10} senza un'adeguata raccolta e conservazione dei campioni; ciò avviene anche per le registrazioni del $PM_{2.5}$, la cui diffusione sul territorio nazionale è più recente. Inoltre, qualora vi fossero condizioni adeguate di raccolta dei filtri, è da considerare l'impossibilità di variare i tempi di raccolta del particolato in tali siti, dovendo questi fornire un dato di concentrazione media su tutto l'arco di tempo delle 24 ore; ciò impedisce, quindi, la modulazione del campionamento in funzione del carico di particolato, necessaria a garantire l'individuazione al SEM delle singole particelle sul filtro senza eccessive sovrapposizioni.

Pertanto, considerata la necessità di utilizzare strumentazione appositamente dedicata allo studio, di concerto con l'ISPRA è stato deciso di procedere all'utilizzo della strumentazione del loro laboratorio mobile per la raccolta dei campioni di PM_{10} , $PM_{2.5}$ e PM_1 in ambito suburbano e di noleggiare i campionatori dedicati alla raccolta del PM_{10} e del $PM_{2.5}$ in ambito urbano. Esigenze di tipo logistico e gestionale hanno suggerito di ubicare la stazione suburbana (laboratorio mobile) presso la sede dei laboratori ISPRA di Via di Castel Romano (indicata nel seguito come CR), a sud dell'area cittadina di Roma in direzione di Pomezia, e quella urbana nell'area settentrionale di Roma presso

la stazione di monitoraggio dell'ARPA-Lazio di Corso Francia (indicata nel seguito anche come CF), che dispone di misurazioni contemporanee di PM_{10} e $PM_{2.5}$.
Le due stazioni distano tra loro 27 km circa (Fig. 23).

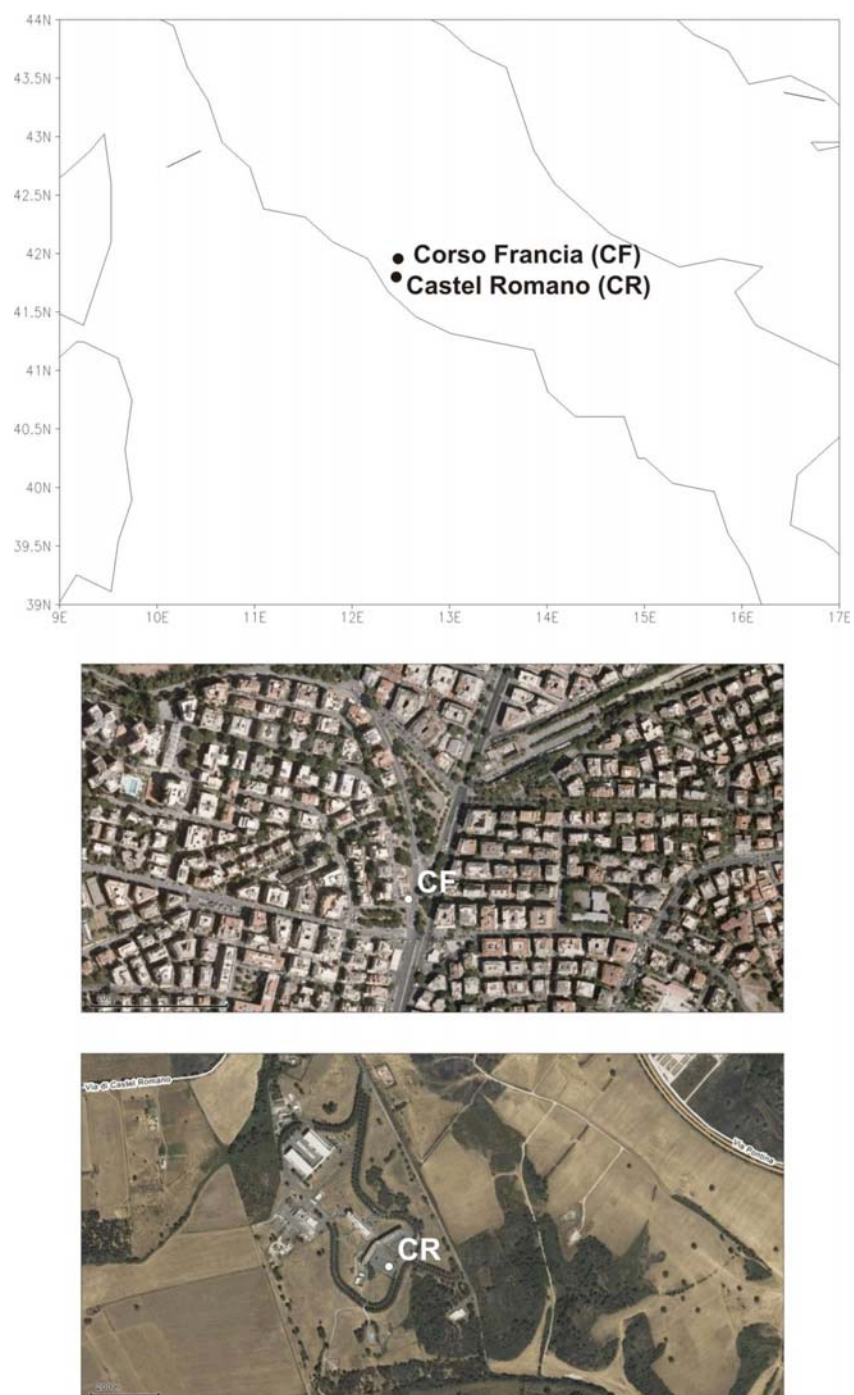


Fig. 23 -Ubicazione delle stazioni di campionamento del particolato in ambito urbano (CF) e suburbano (CR) nel comune di Roma.

Il laboratorio mobile utilizzato a Castel Romano (CR) è attrezzato con i seguenti dispositivi: un campionatore TECORA CHARLIE con modulo sequenziale Tecora Sentinel per il PM_{2,5}, un campionatore costituito da Pompa FOX e modulo sequenziale Tecora Sentinel per il PM₁₀ e un campionatore sequenziale THERMO Partisol Plus 2025 per il PM₁. Lo strumento utilizzato per la raccolta dei filtri a Corso Francia (CF) è, invece, lo Skypost PM della Tecora, che consente la raccolta automatica fino a 15 campioni per ogni frazione di particolato.

I valori di concentrazione del PM₁₀ e del PM_{2,5} a CF forniti dall'Arpa Lazio sono ottenuti mediante l'utilizzo della strumentazione SWAM5a della Fai Instruments, analizzatore automatico ad attenuazione β . Questo tipo di strumento è in grado di misurare l'attenuazione di particelle β prodotte da una sorgente radioattiva (nel caso specifico ¹⁴C a bassa attività <100 μ Curie) da parte del campione su cui è depositato il particolato. La misura è relativa, vale a dire che viene valutata la differenza tra l'attenuazione del fascio di elettroni attraverso il filtro bianco e successivamente quella determinata dal particolato atmosferico raccolto sul filtro campionato. Il sistema misura sia la radioattività naturale del campione sia la variazione della densità dell'aria ed effettua il campionamento su materiali filtranti (in fibra di quarzo nel caso specifico). L'aria, prima di giungere all'analizzatore, è scaldata a temperature che possono raggiungere anche i 50°C per evitare la formazione di acqua. Ciò comporta la perdita di volatili e semivolatili organici ed inorganici (NH₄NO₃, NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄, ecc.); pertanto è richiesta l'adozione di apposite correzioni ai valori di concentrazione ottenuti che tengano conto di tale effetto (Hauck et al, 2004; Takahashi et al., 2008).

I dati di concentrazione giornaliera del PM a CR sono stati invece registrati mediante lo strumento Thermo TEOM 1400a con kit FDMS C, sia per il PM₁₀ che per il PM_{2,5}. Nel TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) le particelle sono raccolte in continuo su un filtro posto su un elemento conico di vetro che oscilla in un campo elettrico appositamente applicato. La frequenza di oscillazione dell'elemento di vetro, che dipende dalle sue proprietà geometriche e meccaniche e dalla massa del filtro, è stabilita basandosi sul segnale di retroazione di un sensore ottico. La frequenza risonante dell'elemento diminuisce all'accumularsi della massa sul filtro, fornendo una misura diretta della massa inerziale. Il tipico periodo medio del segnale è di 5 minuti. La

temperatura è mantenuta ad un valore costante, tipicamente 30°C o 50 °C, per minimizzare l'espansione termica dell'elemento conico e per evitare la condensa dell'umidità sul filtro. Analogamente a quanto previsto per la misurazione ad attenuazione β , ai valori di concentrazione ottenuti viene applicato un fattore correttivo per evitare la sottostima delle specie volatili (ammonio e specie organiche) dovuta alla loro evaporazione (Allen et al., 1997; Muir, 2000, Engelbrecht et al., 2001, Hauck et al., 2004).

A CR sono stati acquisiti anche i principali parametri meteorologici (temperatura, pressione, piovosità, umidità, velocità e direzione del vento). Ove disponibili, sono stati utilizzati anche i dati meteo raccolti dall'Arpa-Lazio e riportati nei loro bollettini settimanali. In ogni caso, il controllo dei parametri meteo-climatici si è avvalso anche delle carte elaborate sulla base dei dati NOAA, già utilizzate nella precedente fase di lavoro.

Alla stazione di Castel Romano sono state inoltre condotte le attività preliminari necessarie alla scelta del supporto e alla determinazione dei flussi di campionamento. In particolare, basandosi anche sulle informazioni di letteratura (Mamane et al., 2001; Martello et al., 2001; Casuccio et al., 2004), è stata valutata l'opportunità di utilizzare filtri in polycarbonato (Millipore) con diametro di 47 mm e pori di 0,8 μm , che con la loro superficie uniformemente liscia garantiscono una buona visibilità delle particelle al SEM, ed un flusso di campionamento ridotto, soprattutto per il PM_{10} . Varie prove hanno consentito di stabilire un flusso ottimale di campionamento per il PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$ in ambito urbano (stazione CF) pari a $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (paria a circa $0,28 \text{ l s}^{-1}$) utilizzando le teste di prelievo dello standard statunitense (EPA 40 CFR Part. 50) e limitando la durata del prelievo stesso ad intervalli di 8 minuti ogni ora nell'arco delle 24 ore (3 ore e 12 minuti al giorno in totale). In tal modo la quantità di particolato depositata su ogni filtro risulta essere sempre inferiore ai $30\text{-}50 \mu\text{g cm}^{-2}$, indicati come limite ottimale per evitare l'eccessiva sovrapposizione delle particelle sul filtro (Mamane et al., 2001), anche nel caso di concentrazioni giornaliere di particolato elevate (superiori ai $50 \mu\text{g m}^{-3}$). Analogamente per l'ambito suburbano è stata invece verificata l'idoneità del flusso di aria pari a $2,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (corrispondenti a circa $0,64 \text{ l s}^{-1}$) utilizzando le teste di prelievo dello standard europeo (EN 12341) con durate maggiori (intervalli di 10 minuti per un totale di 4 ore al giorno).

Il campionamento del PM_{10} è avvenuto con tempi di acquisizione ancora maggiori (12 ore al giorno in totale), considerata le minori concentrazioni che caratterizzano tale frazione. È importante rilevare che l'utilizzo del supporto in policarbonato, pur facilitando il riconoscimento automatico delle particelle (vedi oltre), non consente la quantificazione di carbonio e ossigeno (che lo compongono), soprattutto nelle particelle più fini. Considerati gli obiettivi dello studio, è stato comunque deciso l'impiego dei suddetti supporti.

Il periodo di campionamento del materiale da sottoporre ad analisi è stato scelto sulla base dell'esperienza acquisita nella precedente fase dello studio, che ha evidenziato come, nel periodo 2001-2007, tra la fine dell'inverno e l'inizio della primavera si siano sempre verificati degli episodi di apporto di polveri sahariane (giorni in-dust) che hanno raggiunto anche l'Italia centrale (la stazione di Fontechiari nel caso specifico). Tale scelta, cruciale per il noleggio della strumentazione necessaria da collocare in ambito urbano a Corso Francia, ha portato all'individuazione del periodo compreso tra il 15 febbraio ed il 15 aprile del 2009. Il campionamento è avvenuto in modalità automatica mediante programmazione settimanale, con verifiche periodiche del funzionamento della strumentazione e contestuale prelievo dei filtri.

7.2 Identificazione e valutazione degli apporti sahariani

Mediante la procedura utilizzata nella prima parte dello studio, è stata eseguita l'analisi dei movimenti delle masse d'aria per determinare l'origine delle particelle raccolte sui filtri, con lo scopo precipuo di distinguere gli episodi di afflusso delle polveri di origine sahariana (giorni in-dust) dagli altri episodi (giorni no-dust). Pertanto sono state elaborate le back-trajectories per mezzo del modello HYSPLIT, integrandole e validandole con gli altri dati disponibili (vedi paragrafo 4.1 e capitolo 6).

In tal modo sono stati individuati due episodi di afflusso di materiale sahariano, dal 1° al 4 marzo (Fig. 24) e dal 28 marzo al 1° aprile (Fig. 25), per un totale di 9 giorni in-dust.

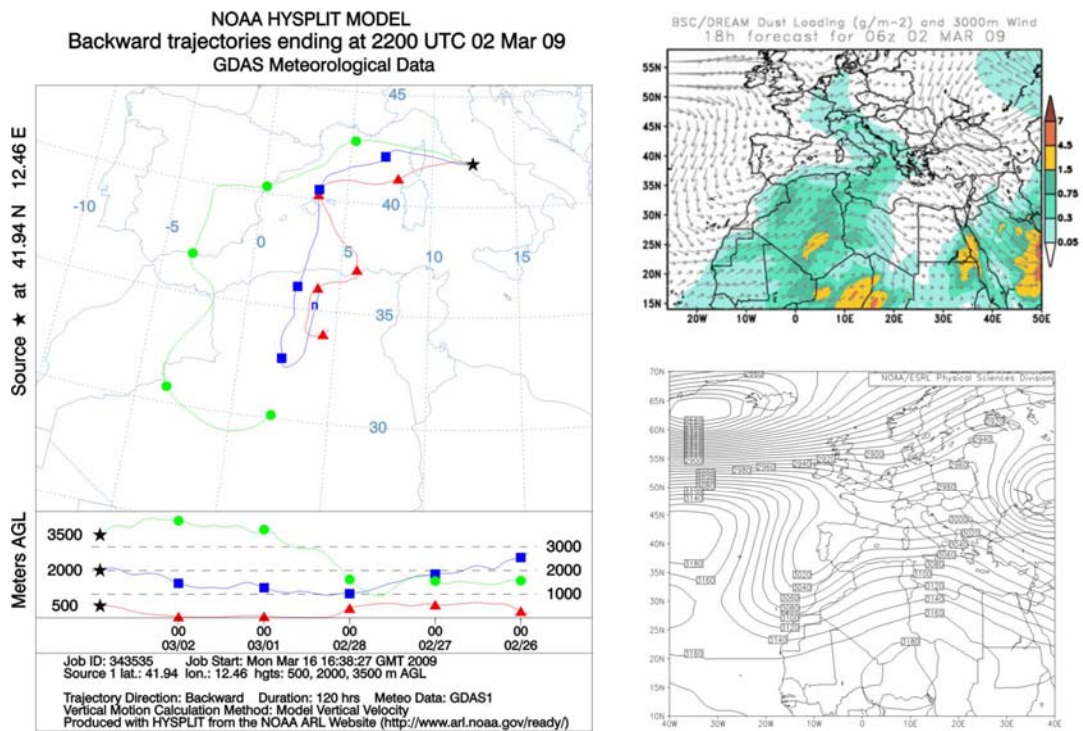


Fig. 24 - Identificazione dei giorni in-dust nell'episodio del 1-4 marzo: back-trajectories dal modello HYSPLIT (sinistra), immagine del modello DREAM (in alto a destra), altezze di geopotenziale al livello di 700 hPa (in basso a destra).

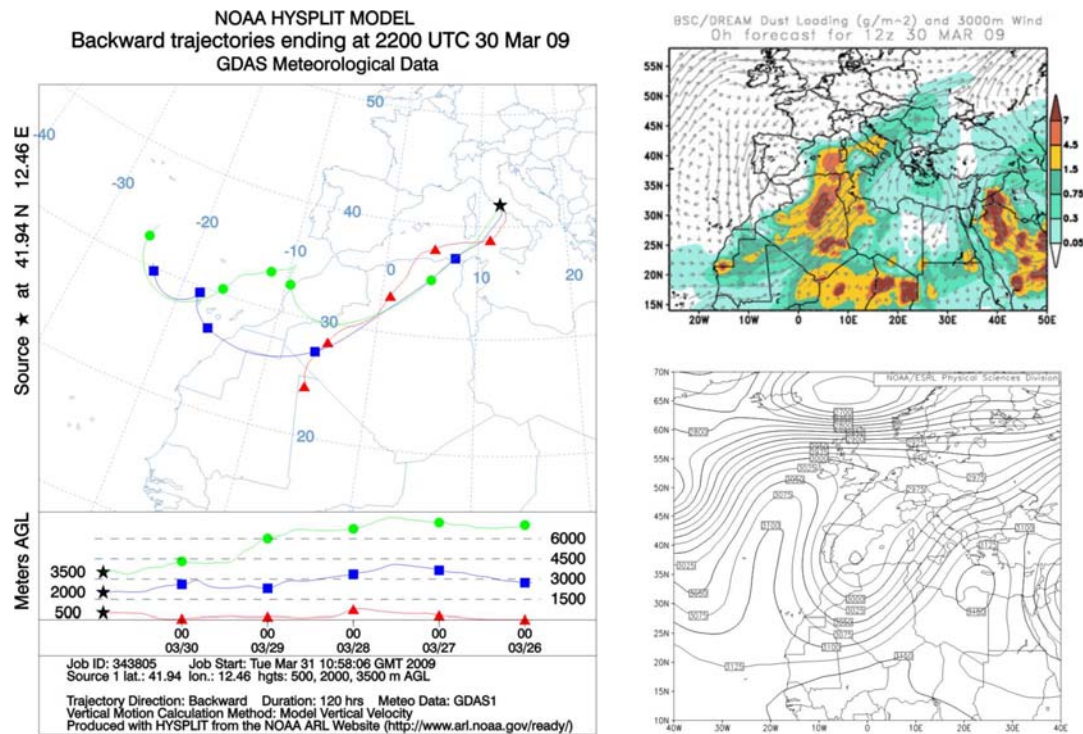


Fig. 25 - Identificazione dei giorni in-dust nell'episodio del 28 marzo -1 aprile: back-trajectories dal modello HYSPLIT (sinistra), immagine del modello DREAM (in alto a destra), altezze di geopotenziale al livello di 700 hPa (in basso a destra).

La selezione dei campioni da sottoporre all'analisi SEM è stata integrata con l'inclusione di 21 giorni no-dust (30 giorni in totale), scelti soprattutto nei periodi precedenti l'evento in-dust a limitare l'eventuale presenza di materiale sahariano risollevato successivamente.

L'esame delle condizioni sinottiche, analogamente a quanto è emerso nella prima parte dello studio, ha messo in evidenza la presenza del sistema di celle "basso-alto" che caratterizza l'anomalia dei giorni in-dust sia rispetto alla media climatologica 1968-1996 (Fig. 26) che alla media del solo periodo di campionamento (Fig. 27). Tale ricostruzione conferma la significativa diversificazione tra giorni in-dust e giorni no-dust, giustificando l'analisi separata dei relativi dati per l'individuazione di eventuali tratti caratteristici nella distribuzione delle singole particelle.

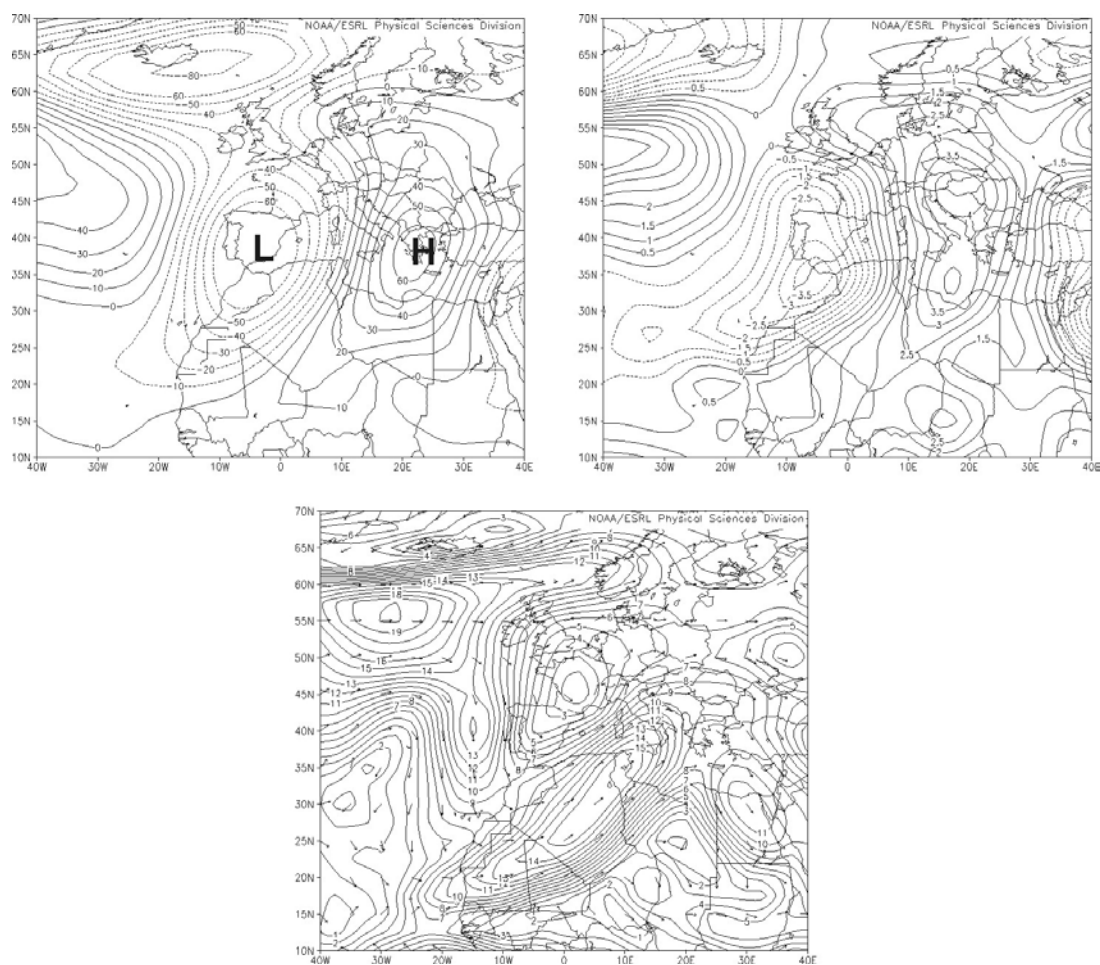


Fig. 26 - Anomalie sinottiche al livello di 700 hPa dei giorni "in-dust" esaminati rispetto a quelle medie nei medesimi giorni del periodo 1968-1996: in alto a sinistra altezze di geo-potenziale (m); in alto a destra temperatura media dell'aria (°C); in basso al centro vettori del vento (m s^{-1}).

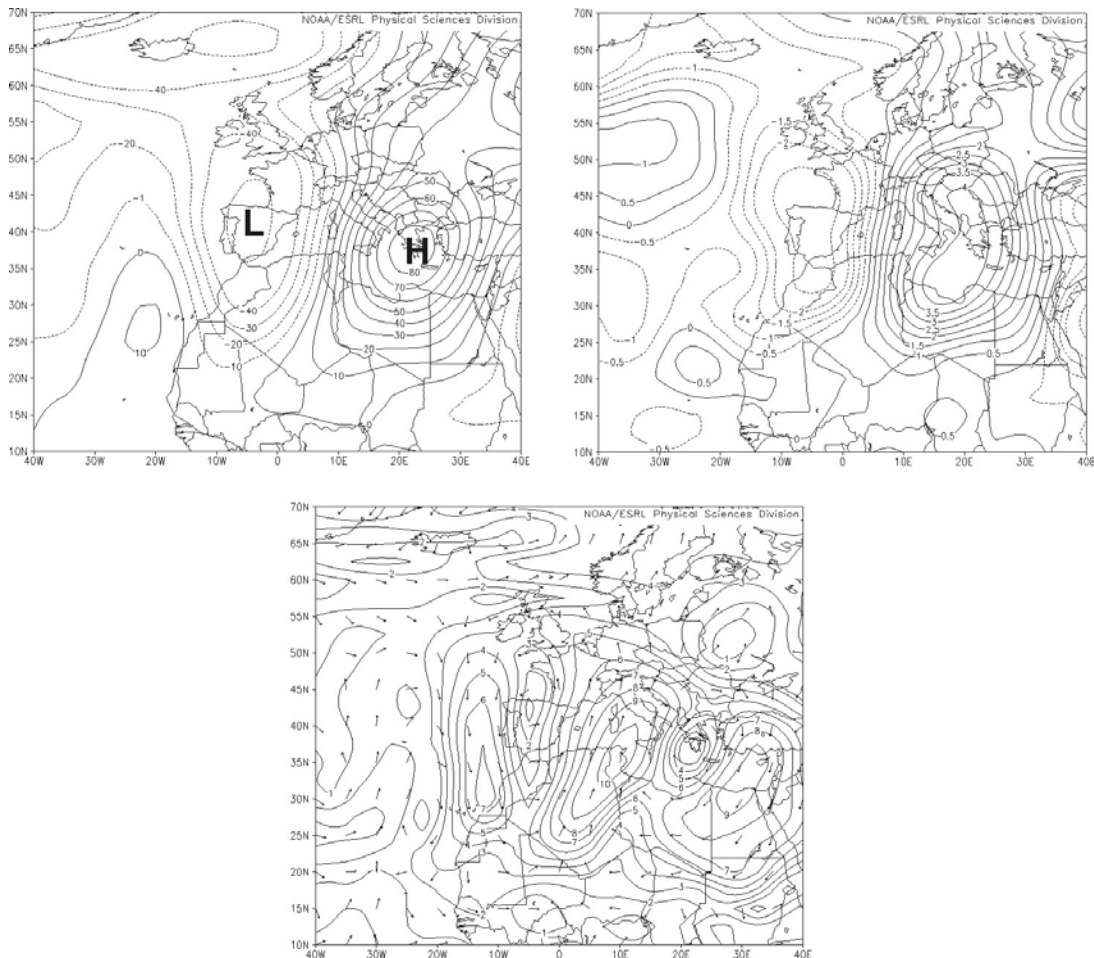


Fig. 27 -Differenza tra le condizioni sinottiche al livello di 700 hPa dei giorni "in-dust" esaminati e quelle di tutti i giorni considerati: in alto a sinistra altezze di geo-potenziale (m); in alto a destra temperatura media dell'aria ($^{\circ}\text{C}$); in basso al centro vettori del vento (ms^{-1}).

La Tab. 9 riporta i valori di concentrazione del PM_{10} e del $\text{PM}_{2.5}$ registrati a Castel Romano (CR) e a Corso Francia (CF) nei giorni per i quali sono stati selezionati i filtri da analizzare. Si notano sei superamenti del limite normativo giornaliero del PM_{10} a Corso Francia, tre dei quali sono occorsi nei giorni in-dust (evidenziati in giallo), e nessun superamento a Castel Romano, a conferma della tipologia suburbana di tale stazione. I superamenti che si verificano nei giorni no-dust sono legati a cause antropiche quali il traffico veicolare, come dimostra la tendenza alla diminuzione delle concentrazioni nei giorni festivi. Da evidenziare anche l'effetto dilavante delle piogge, che contribuiscono anch'esse a diminuire la concentrazione giornaliera del PM_{10} .

Utilizzando la metodologia individuata nel corso della prima parte dello studio è stato poi quantificato il contributo sahariano ai valori di concentrazione del PM₁₀ in ambito suburbano (Castel Romano). Le differenze tra i valori di PM₁₀ dei giorni in-dust rispetto al 30° percentile mensile mobile calcolato per i giorni no-dust alla stessa data, risultano tali da annullare due dei tre superamenti del DLV registrati in ambito urbano nei giorni in-dust (Fig. 28); solo il superamento del 30 marzo non è annullato, permanendo un valore di concentrazione di PM₁₀ pari a 58 µg m⁻³ dopo la sottrazione del valore di fondo calcolato a CR per lo stesso giorno (pari a 20 µg m⁻³).

Tab. 9 - Dati di concentrazione giornaliera del PM alle stazioni di Corso Francia (CF) e Castel Romano (CR) nei giorni per i quali sono stati scelti i campioni da analizzare al SEM. Evidenziati in giallo i giorni in-dust, cerchiati di rosso i superamenti del DLV del PM₁₀ e segnalata la presenza di precipitazioni (x).

		concentrazione giornaliera (µg m ⁻³)				presenza pioggia
	DATA	PM10 CF	PM2.5 CF	PM10 CR	PM2.5 CR	
mar	24/02/2009	30	17	27	22	x
mer	25/02/2009	27	14	36	26	x
gio	26/02/2009	43	25	34	24	
ven	27/02/2009	71	47	45	31	
sab	28/02/2009	62	43	49	34	
dom	01/03/2009	53	37	37	28	
lun	02/03/2009	40	20	29	22	x
mar	03/03/2009	51	29	31	26	
mer	04/03/2009	34	13	28	23	x
gio	05/03/2009	24	6	22	13	x
ven	06/03/2009	20	8	18	14	
sab	07/03/2009	20	16	15	20	x
ven	20/03/2009	17	8	16	8	x
sab	21/03/2009	18	13	13	8	
dom	22/03/2009	29	22	19	14	
lun	23/03/2009	43	-	31	18	
mar	24/03/2009	45	20	36	19	
mer	25/03/2009	24	14	21	11	
gio	26/03/2009	35	15	26	13	
ven	27/03/2009	46	22	29	14	
sab	28/03/2009	43	20	28	-	
dom	29/03/2009	50	12	35	11	x
lun	30/03/2009	78	23	49	25	x
mar	31/03/2009	45	19	39	18	x
mer	01/04/2009	40	18	29	17	x
gio	02/04/2009	28	19	18	12	x
lun	06/04/2009	48	27	38	34	x
mar	07/04/2009	42	26	28	25	x
mer	08/04/2009	52	30	39	34	
gio	09/04/2009	46	25	48	34	

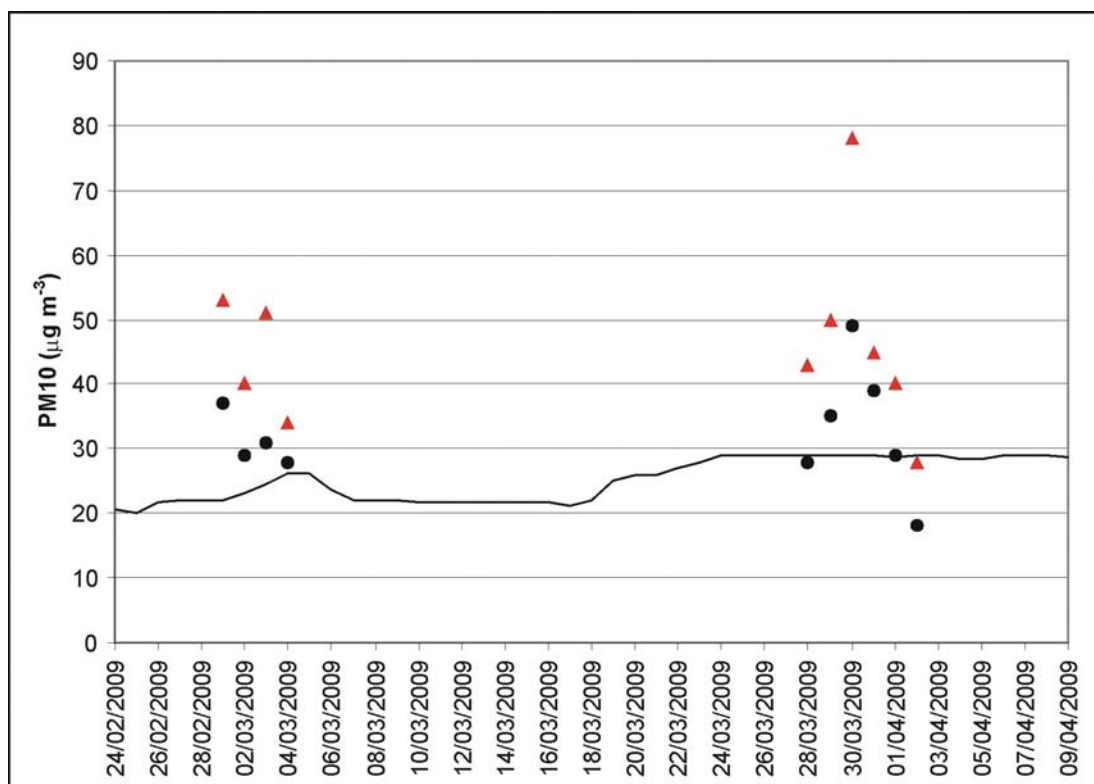


Fig. 28 - Valori di concentrazione media giornaliera del PM_{10} alla stazione suburbana CR (punti neri) e a quella urbana CF (triangoli rossi) in occasione dei giorni in-dust confrontati con il 30° percentile mobile mensile del PM_{10} nei giorni no-dust calcolato a CR (linea nera). Il contributo sahariano è calcolato a CR come differenza tra il valore indicato dal punto nero e il valore indicato, nello stesso giorno, dalla linea nera; tale contributo viene poi sottratto dal valore indicato dal triangolo rosso, per valutarne l'incidenza in ambito urbano.

8. Analisi al SEM delle singole particelle

8.1 Strumentazione utilizzata e procedura operativa

L'analisi delle singole particelle di particolato atmosferico è stata eseguita presso il Centro Interdipartimentale di servizi di Microscopia Elettronica e Microanalisi (M.E.M.A.), dell'Università degli Studi di Firenze, dotato di un Microscopio Elettronico a Scansione ZEISS EVO MA15, corredato di un rilevatore (Spettrometro) a Dispersione di Energia OXFORD INCA 250 con filamento in W per la microanalisi.

Il sistema utilizza un software fornito dal produttore (INCA Suite version 4.13, Oxford Instruments) per condurre un'analisi automatica del campione, controllata mediante il computer, una volta impostate le condizioni strumentali iniziali. I parametri di controllo comprendono l'individuazione fisica dell'area da analizzare, i valori di soglia-video per il riconoscimento delle particelle, l'ingrandimento al quale condurre l'analisi, il numero di particelle e/o di campi visuali da caratterizzare, il metodo di selezione (casuale o in ordine), l'intervallo dimensionale, l'eventuale intervallo del rapporto di aspetto, la durata del tempo di acquisizione dei raggi-X, l'elenco degli elementi da quantificare e molti altri parametri che possono influenzare l'acquisizione dei dati. L'utente, inoltre, ha la possibilità di creare regole personalizzate per specificare con quale frequenza e per quali tipi di particelle le immagini devono essere acquisite o escludere le particelle che non interessano.

L'impiego della tecnica SEM-EDS nello studio dell'aerosol atmosferico è ampiamente riconosciuta e utilizzata in letteratura (Germani & Buseck, 1991; Sitzmann et al., 1999; Aragon Pina et al., 2000; Mamane et al., 2001; Ebert et al., 2002 e 2004; Esbert et al., 2001; Willis et al., 2002; Moreno et al., 2003 e 2004; Yuan et al., 2004 e 2006; Okada et al., 2005; Kandler et al., 2007; Coz et al., 2009; Xie et al., 2005 e 2009).

8.1.1 Preparazione dei campioni

La preparazione dei 150 campioni selezionati (5 campioni, relativi alle varie frazioni e alle due localizzazioni, per ciascuno dei 30 giorni considerati) ha comportato il taglio di

una porzione interna del filtro (con dimensioni di circa 10 x 10 mm) ed il suo montaggio su un porta-campione (*stub*) in alluminio del diametro di 12,5 mm; considerando che l'utilizzo del supporto di campionamento in policarbonato non consente già di per sé una stima attendibile del contenuto in carbonio e ossigeno del particolato (vedi paragrafo 7.1), si è utilizzato un disco adesivo al carbonio per la collocazione del filtro sullo *stub* ed è stata effettuata la metallizzazione con carbonio del campione così ottenuto, al fine di evitare l'accumulo di cariche elettrostatiche durante l'analisi.

La distribuzione uniforme delle particelle sui vari filtri è stata verificata preliminarmente mediante l'esame manuale al SEM e la ripetizione di alcune analisi su porzioni diverse dello stesso filtro. Ciò ha confermato la rappresentatività della porzione di filtro utilizzata per l'analisi rispetto al campione intero (Mamane et al., 2001). Inoltre, allo stesso scopo, è stato analizzato un numero minimo di 400 particelle per campione, suddivise in almeno 10 campi visivi in funzione dell'ingrandimento impostato (Mamane et al., 2001).

8.1.2 Riconoscimento delle particelle e soglie dimensionali

Il riconoscimento della particella avviene al superamento di una soglia predefinita da parte dell'intensità degli elettroni retrodiffusi dalla particella stessa (soglia del grigio). Nella predisposizione della procedura automatica di analisi questo aspetto riveste particolare importanza per il riconoscimento e per la misura delle dimensioni delle particelle. La natura eterogenea del particolato atmosferico, sia in termini morfologici che composizionali, rende difficile l'esatta determinazione del valore di tale soglia. Le analisi SEM sono generalmente effettuate utilizzando le immagini BSE che forniscono un segnale video più uniforme e stabile rispetto al fondo del filtro, permettendo all'utente di impostare con maggiore precisione il valore della soglia.

La luminosità delle particelle nella modalità BSE è legata al numero atomico (Z) della particella medesima. Le particelle con alti valori di Z (per es. quelle ricche in Fe) hanno un'elevata resa di elettroni retrodiffusi e appaiono più luminose nell'immagine SEM, mentre le particelle con basso Z (carboniose, solfatiche, organiche e biologiche) appaiono meno contrastate rispetto al filtro. In ogni caso, quindi, è possibile che una

porzione delle particelle a basso numero atomico, soprattutto le più piccole, sia esclusa dall'analisi perchè non individuata in automatico.

Nel presente studio, la soglia è stata determinata di volta in volta prendendo come riferimento del fondo le porzioni di filtro libere dal particolato e confrontando le immagini BSE con quelle SE (Germani & Buseck, 1991; Conner et al., 2001; Mamane et al., 2001), in maniera tale da garantire l'individuazione del massimo numero di particelle evitando, per quanto possibile, di riconoscerne erroneamente nella matrice del filtro. Ciò ha limitato la possibilità di individuare le particelle carboniose e quelle organiche e biologiche, che comunque non costituiscono l'obiettivo primario dello studio. Un'accurata scelta della soglia ha in ogni caso garantito il riconoscimento delle particelle solfatiche anche nelle frazioni più fini (vedi oltre).

Inoltre, considerando che le frazioni di particolato più grossolane comprendono al loro interno anche quelle più fini, per garantire l'analisi di un numero significativo di particelle delle varie dimensioni, sono state impostate delle soglie dimensionali minime per il riconoscimento delle particelle nella frazione PM_{10} e $PM_{2.5}$. Le particelle sono selezionate dal campionatore in base al loro diametro aerodinamico dato da:

$$d_a = d_p k (\rho_p/\rho_0)^{1/2}$$

dove d_p è il diametro reale della particella, k un fattore di forma pari a 1 per particelle sferiche, ρ_p la densità della particella e ρ_0 è l'unità di densità (1 g cm^{-3}). Pertanto, considerando una densità di $2,7 \text{ g cm}^{-3}$ tipica di particelle cristalline (Taylor & McLennan, 1995; Mooney et al., 1998), il diametro aerodinamico di $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ (limite di passaggio tra PM_{10} e $PM_{2.5}$) corrisponde ad un diametro circolare equivalente (ECD) a quello reale delle particelle pari a circa $1,5 \text{ }\mu\text{m}$, e quello di $1 \text{ }\mu\text{m}$ (limite di passaggio tra $PM_{2.5}$ e PM_1) corrisponde a un ECD di circa $0,6 \text{ }\mu\text{m}$. In definitiva, quindi, nell'analisi dei campioni di PM_{10} sono state escluse le particelle con ECD inferiore a $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ e in quella di $PM_{2.5}$ sono state escluse le particelle con ECD inferiore a $0,6 \text{ }\mu\text{m}$. Il limite di rilevabilità delle particelle nella frazione PM_1 è determinato, invece, solo dalla risoluzione video legata all'ingrandimento scelto.

La scelta dell'ingrandimento da utilizzare è stata effettuata in funzione delle dimensioni delle particelle da analizzare mediante prove apposite e riferimenti di letteratura (ad es. Willis et al., 2002), con l'accortezza che l'ECD impostato come soglia dimensionale

minima risultasse significativamente superiore al diametro minimo atteso per la particella (*smallest expected feature width*, smew) rilevato dal software di acquisizione. In particolare, per il PM₁₀ è stato utilizzato un ingrandimento di 1000X, con smew pari a 0,50 µm, per il PM_{2.5} un ingrandimento di 1500X con smew pari a 0,33 µm e per il PM₁ un ingrandimento pari a 3000X con smew pari a 0,16 µm.

8.1.3 Tempo di acquisizione dei raggi-X

Altro aspetto di rilievo nell'analisi delle particelle è rappresentato dal tempo di acquisizione della radiazione X prodotta dal campione. La scelta del valore di tale parametro deve considerare due aspetti contrastanti: da un lato la necessità di raccogliere un numero adeguato di conteggi per ogni particella, tale da permettere la corretta determinazione della sua composizione, dall'altro quella di non impegnare lo strumento per un periodo eccessivo e garantire tempi ragionevoli al completamento della ricerca. In letteratura sono riportati diversi lavori che indicano tempi di acquisizione anche molto inferiori ai 30-60 s, ritenuti generalmente adeguati per analisi su pochi punti, proprio allo scopo di analizzare migliaia di particelle in modalità automatica (vedi Tab. 10).

Tab. 10 - Tempi di acquisizione riportati in letteratura per analisi in automatico su singole particelle di particolato atmosferico.

Citazione articolo	numero particelle analizzate	tempo di acquisizione per particella (s)
Skogstad et al., 1999	60000	6
Mamane et al., 2001	2819	10-15
Laskin et al., 2003	-	5
Paoletti et al., 2003	12000	8
Krueger et al., 2004	1000-2000	5
Xie et al., 2005	2300	15
Coz et al., 2009	30022	10

Willis et al. (2002) hanno mostrato come i nuovi rivelatori a dispersione di energia con maggiore velocità di conteggio consentono di assumere tempi (reali) di acquisizione minori (1-3 s) conservando la validità dell'analisi, almeno per gli elementi maggiori, con

l'accortezza di considerare effettivamente presenti nelle particelle solo gli elementi con una percentuale di conteggio, rispetto al totale dei conteggi dei raggi-X, superiore al 3%.

In ogni caso, oltre alle analisi preliminari sul particolato, sono state effettuate appositamente alcune prove su minerali di riferimento (diopside, albite, muscovite, gesso, halite, pirite e vivianite) ridotti in polvere (a riprodurre la distribuzione dimensionale delle particelle), per valutare l'incidenza dei diversi tempi di acquisizione (4, 8, 20 e 60 secondi) nel caso concreto. I valori della deviazione standard relativa (RSD), calcolata per le percentuali in peso dei vari elementi nelle diverse particelle, risulta per lo più inferiore al 3%, con punte massime del 8-9% per il Na (Tab. 11). L'analisi ha anche evidenziato che i valori maggiori della RSD sono riferiti alle particelle più fini.

Tab. 11 - Deviazioni standard relative (RSD) calcolate per i vari elementi sulla base dei diversi tempi di acquisizione (4, 8, 30 e 60 s) nell'analisi di particelle minerali di riferimento. Valori minimo ÷ massimo (sopra) e valore medio (sotto).

min./elem.	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe
diopside		0.8 ÷ 2.3 1.8		0.4 ÷ 1.5 0.8					0.9 ÷ 2.2 1.4	
halite	1.0 ÷ 8.7 4.1						1.1 ÷ 6.5 3.5			
pyrite						0.6 ÷ 1.6 1.0				1.1 ÷ 2.7 1.8
gypsum						1.0 ÷ 4.2 2.8			1.1 ÷ 4.0 2.8	
albite	2.0 ÷ 7.9 5.6		2.0 ÷ 5.2 3.6	0.4 ÷ 3.5 2.0						
vivianite					0.6 ÷ 3.4 2.1					0.5 ÷ 2.5 1.6
muscovite			0.5 ÷ 2.5 1.4	0.5 ÷ 2.0 1.4				2.4 ÷ 6.6 5.1		

Per le ragioni sopra esposte, considerando l'alto numero di particelle da analizzare e che l'obiettivo primario consiste nello studio della componente crostale dell'aerosol, è stato deciso di adottare un tempo di acquisizione di base pari a 8 s per le particelle contenenti silicio, riservando tempi di 4 s per le altre. Ciò nonostante, visto che il Si è un elemento piuttosto diffuso nella composizione delle particelle dell'aerosol raccolto (vedi oltre), i tempi di analisi sono risultati pari a 60-90 minuti per ognuno dei 150 campioni considerati.

8.1.4 Correzione dei dati

Lo spettro a raggi-X acquisito per ogni particella individuata è stato poi elaborato automaticamente mediante la procedura di correzione XPP (Pouchou et al., 1990;

Pouchou & Pichoir, 1991) implementata nel software INCA. Il metodo XPP migliora le procedure di correzione ZAF e $\phi(\rho z)$ richieste per l'analisi quantitativa al SEM-EDS. In particolare viene utilizzato un approccio $\phi(\rho z)$, nel quale la forma della curva $\phi(\rho z)$ (funzione della distribuzione dell'eccitazione in profondità) è descritta mediante gli esponenti. Gli effetti legati al numero atomico e all'assorbimento sono inclusi ed integrati nel modello per $\phi(\rho z)$. Questo metodo garantisce risultati migliori rispetto ad altre correzioni per situazioni di forte assorbimento, come nel caso dell'analisi degli elementi leggeri, e permette il calcolo dei termini della matrice di correzione per campioni inclinati rispetto al raggio degli elettroni incidente. Considerato che i fattori di correzione dipendono dalla composizione del campione (che è ciò che vogliamo determinare), la reale concentrazione è determinata mediante una procedura iterativa. La concentrazione apparente è utilizzata per calcolare i fattori di correzione che sono poi utilizzati per ottenere "stime" più precise della concentrazione e così via fino ad avere, dopo iterazioni successive, un insieme auto-consistente di dati di concentrazione e di fattori correttivi. In ogni caso, è da evidenziare che l'applicazione del metodo XPP porta ad una discreta precisione dei risultati dell'analisi per campioni di riferimento, espressa in termini di RSD, con valori compresi tra 1.58 e 2.17% (Lavrent'ev et al., 2004).

Per tale motivo, considerando sufficiente – in relazione agli obiettivi dello studio – la valutazione semi-quantitativa della composizione delle particelle offerta dalla procedura, le analisi sono state effettuate in modalità *standardless*, come ampiamente accettato in letteratura per lavori inerenti al particolato atmosferico (vedi bibliografia all'inizio di questo capitolo).

8.2 Acquisizione dei dati e post-processing

Una volta esaminato il campione ed individuata a video l'area da analizzare (con dimensioni variabili da 2,5 x 2,5 mm a 5 x 5 mm in funzione dell'ingrandimento prescelto e del carico di particelle sul filtro), i parametri di acquisizione selezionati sono immessi in un file batch, nel quale vengono definite anche le condizioni per il termine dell'analisi, potendo anche prevedere lo spegnimento automatico dello strumento. L'analisi, eseguita con una distanza di lavoro pari a 9 mm, un voltaggio di accelerazione

pari a 20 kV e una corrente del raggio di 0.1 nA, ha previsto l'individuazione di un numero massimo di particelle per ogni campo visivo (da 20 a 40) e ha avuto termine al raggiungimento di un numero massimo di particelle sul totale del filtro (da 400 a 1000) tale da garantirne la rappresentatività (Mamane et al., 2001); la selezione dei campi da analizzare all'interno dell'area prescelta, disposti secondo una griglia regolare, è stata demandata al controllo software dello strumento. Le impostazioni dei numeri delle particelle da rilevare ha comunque garantito la ricognizione di almeno 10 campi per ogni campione analizzato. Il numero di campi esaminati è variato in funzione della frazione di particolato analizzata (un ingrandimento minore comporta la presenza di un numero maggiore di particelle nel campo visivo) e del carico di materiale sui filtri (campioni con valori di concentrazione del PM relativamente maggiori presentano una maggiore densità di particelle nel campo visivo).

Ogni sessione di analisi ha sempre previsto l'esecuzione iniziale della procedura di calibrazione del raggio mediante un campione di cobalto.

Dopo aver verificato la correttezza della procedura stabilita mediante l'analisi assistita e ripetuta di alcuni campioni, le successive analisi sono state condotte senza l'intervento dell'operatore, provvedendo a montare 8 porta-campioni per ogni sessione, essendo l'ultimo posto destinato al Co per la calibrazione iniziale. In tal modo i turni di analisi si sono potuti protrarre per un rilevante numero di ore consecutive (anche nella fascia notturna).

I dati acquisiti nel caso specifico sono stati:

- gli spettri ed i conteggi totali dei raggi-X dai quali è ottenuta in automatico la composizione delle singole particelle espressa in percentuale in peso degli elementi (Wt%);
- le caratteristiche morfologiche di ogni particella quali area (A), lunghezza (diametro di Feret maggiore), larghezza (diametro di Feret minore), aspetto (*aspect ratio*, dato dal rapporto tra lunghezza e larghezza), diametro del cerchio equivalente ($ECD = [4A/p]^{1/2}$) e il perimetro (p);
- le immagini in elettroni retrodiffusi (BSE) dei campi e delle particelle analizzate.

Inoltre, è stata acquisita manualmente una selezione di immagini in elettroni secondari (SE).

Tali dati sono stati immagazzinati in formato elettronico per le elaborazioni successive.

Da notare che sono state complessivamente analizzate oltre 71.000 particelle.

Nell'elaborazione e interpretazione dei dati sono stati considerati gli elementi presenti in un numero significativo di particelle (almeno nell'1% in una o più delle varie frazioni di PM), escludendo C e O per le ragioni già esposte, e gli altri elementi scarsamente rappresentati. Pertanto, gli elementi considerati sono i seguenti: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Cr, Fe, Cu, Zn, Mo, Br, Ba e Pb. Tra gli elementi scartati, Co, Ni, Sn e Sr erano i più rappresentati.

Mediante il medesimo software INCA utilizzato per l'acquisizione è stata in seguito eseguita la deconvoluzione, da tutti gli spettri, degli elementi esclusi dall'analisi e al conseguente ricalcolo delle percentuali in peso dei soli elementi selezionati. I dati così elaborati sono stati poi raggruppati dividendo quelli relativi ai giorni con apporto sahariano (in-dust) da quelli relativi ai giorni senza tale apporto (no-dust).

8.3 Screening preliminare dei dati

Delle oltre 71000 particelle analizzate, il 6,5% circa (1% nel PM₁₀, 9% nel PM_{2,5} e 14% nel PM₁) sono state scartate dalle elaborazioni successive in quanto interamente composte da C e O e, in misura molto minore, dagli altri elementi scarsamente rappresentati. L'esclusione delle particelle con solo C e O elimina anche la possibilità di considerare nell'analisi difetti del filtro che il sistema in automatico possa aver riconosciuto come particelle (vedi paragrafo 8.1.2).

Per le restanti 67000 particelle circa la Fig. 29 e la Fig. 30 riportano, in percentuale, le distribuzioni degli elementi considerati all'interno delle particelle analizzate, rispettivamente per i giorni no-dust e per i giorni in-dust.

L'esame dei grafici evidenzia come la maggior parte delle particelle sia caratterizzata da una composizione complessa, decisamente polifasica, dimostrata dalla grande diffusione di molti elementi presenti nel 30% e oltre delle particelle.

Tra gli elementi maggiormente diffusi si notano il Si e il Fe, seguiti da S, Al, Na, Ca, K, Cl e Mg nelle frazioni di PM₁₀ e PM_{2,5}, mentre nella frazione di PM₁ è evidente la prevalenza dello S, seguito da Na, K, Fe, Si, Al, Mg e Cl. Gli altri elementi sono presenti in un minor numero di particelle, generalmente inferiore al 10%. Alcuni

elementi (Si, Al e Fe a CR nei giorni in-dust, S a CF sia nei giorni in-dust che in quelli no-dust) tendono a presentare una distribuzione simile nelle due frazioni PM₁₀ e PM_{2.5}; per gli altri elementi si evidenzia una distribuzione maggiore nel PM₁₀ (a testimoniare una maggiore polifasicità) rispetto alle frazioni più fini.

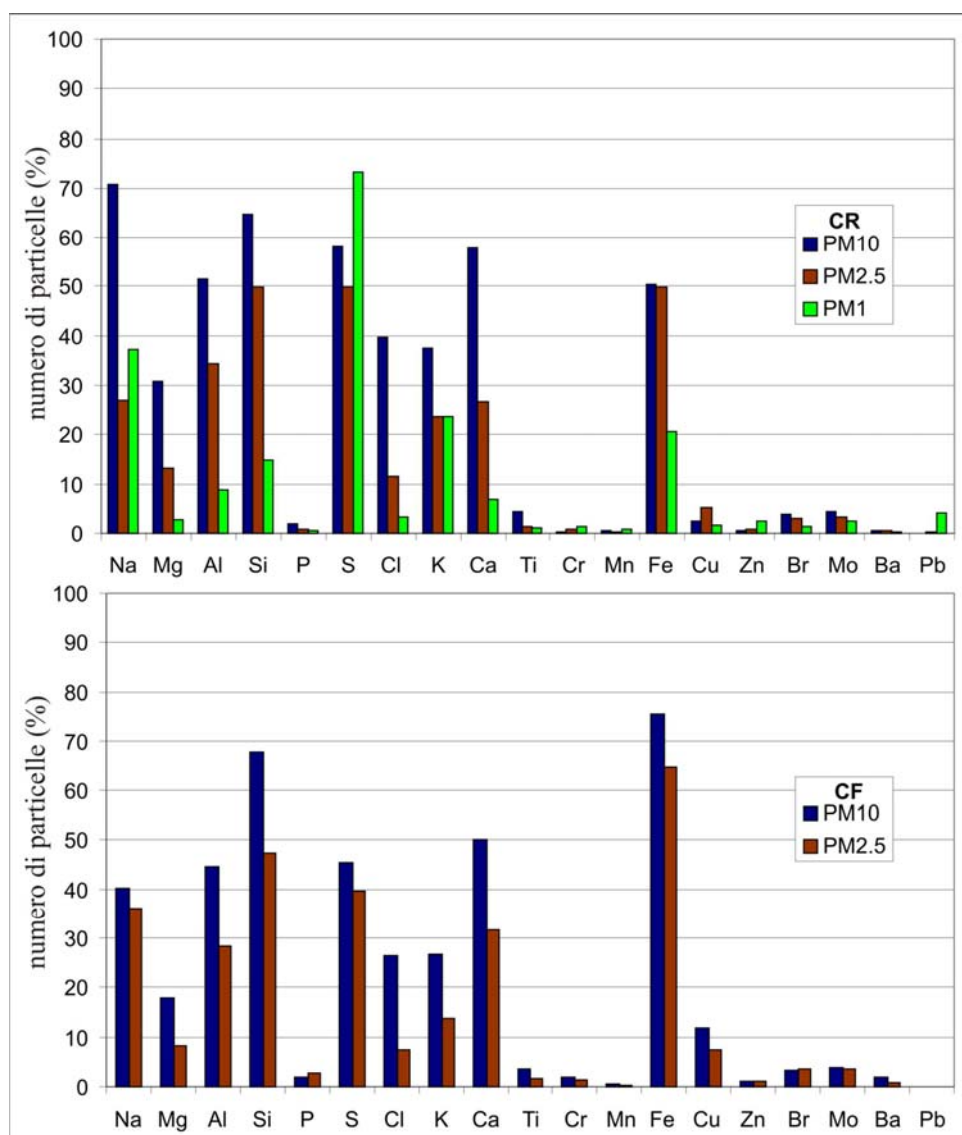


Fig. 29 -Percentuale di particelle analizzate contenenti gli elementi selezionati (giorni no-dust) a Castel Romano (sopra) e Corso Francia (sotto).

Si sono successivamente rilevate le particelle composte da uno solo degli elementi considerati (dette “mono-elementali”), che assommano al 10% nel caso di giorni in-dust (4% nel PM₁₀, il 17% nel PM_{2.5} e 11% nel PM₁) e al 19% nei giorni no-dust (13% nel PM₁₀, 22% nel PM_{2.5} e 30% nel PM₁).

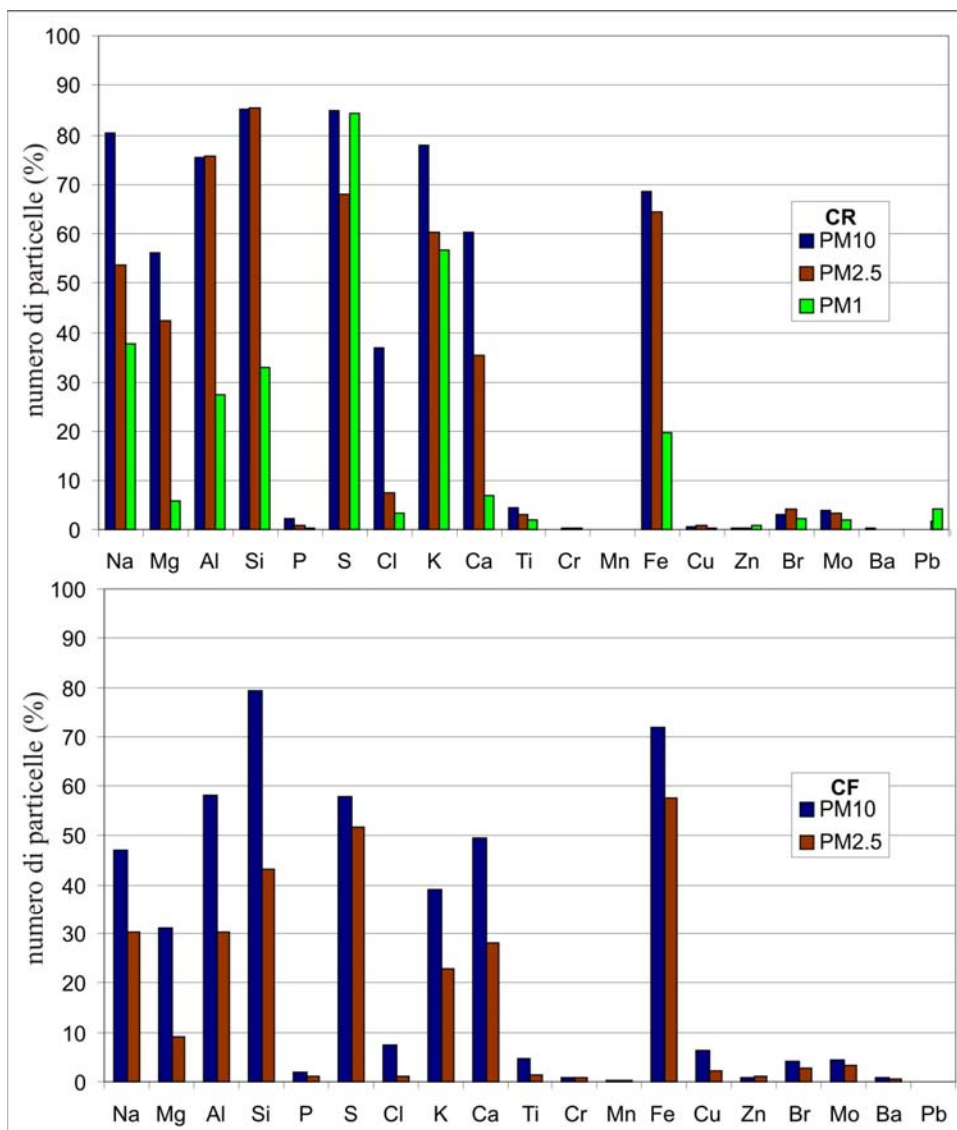


Fig. 30 -Percentuale di particelle analizzate contenenti gli elementi selezionati (giorni in-dust) a Castel Romano (sopra) e Corso Francia (sotto).

Tra le particelle mono-elementali prevalgono quelle di Fe, seguite da S, Si, Na e Ca nelle frazioni PM₁₀ e PM_{2.5}, mentre nella frazione PM₁ prevalgono nettamente quelle di S, seguite da Fe, Si (soprattutto nei giorni in-dust), Na e Ca (Fig. 31). Gli altri elementi sono scarsamente rappresentati soprattutto nel PM₁₀, mentre nelle frazioni minori assumono una maggiore importanza relativa grazie al contributo delle particelle metalliche più pesanti (dal Cu al Pb), senza tuttavia raggiungere il 10% in totale delle mono-elementali. I dati finali dell'analisi SEM sono stati così organizzati e sottoposti successivamente all'elaborazione statistica per l'individuazione delle sorgenti del particolato.

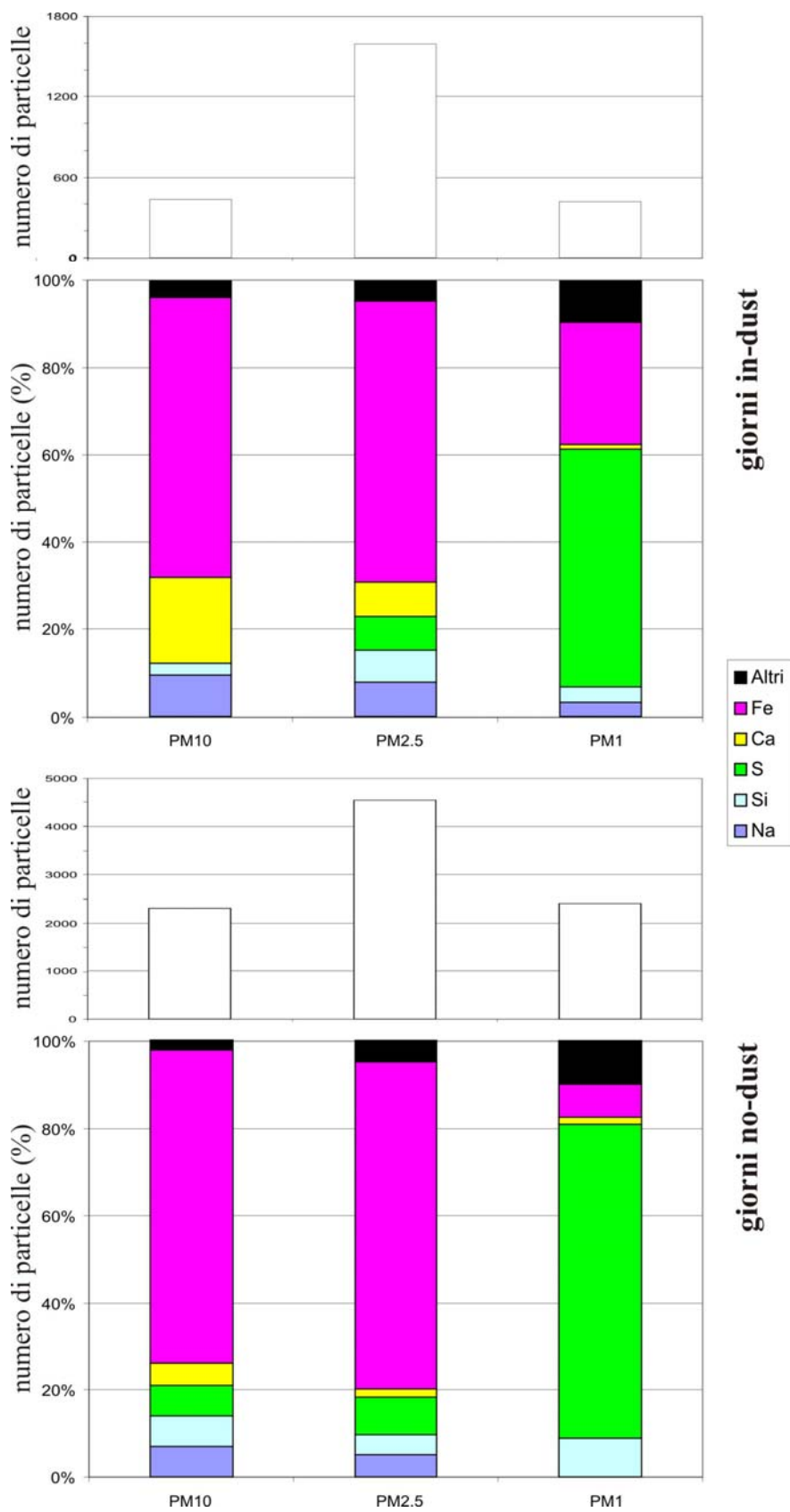


Fig. 31 -Numero di particelle mono-elementali e loro composizione in ogni frazione di PM, suddivise tra giorni in-dust (sopra) e giorni no-dust (sotto).

9. Elaborazioni statistiche dei dati e loro interpretazione

In letteratura sono state utilizzate molteplici modalità di analisi statistica dei dati relativi al particolato atmosferico, in funzione delle finalità dello studio e della tipologia dei dati disponibili (per le applicazioni alle analisi delle singole particelle con SEM/EDS vedi bibliografia capitolo precedente). Nel caso in esame, le elaborazioni sono state effettuate con il software MYSTAT ver. 12, *student version* del software SYSTAT (Systat Software, Inc., Chicago, IL).

9.1 Coefficienti di correlazione di Pearson

La prima analisi effettuata per misurare il grado di associazione (lineare) degli elementi nelle particelle è consistita nel calcolo dei coefficienti di correlazione di Pearson, che è definito come la covarianza tra due variabili divisa per il prodotto delle deviazioni standard delle due variabili:

$$\rho_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y}$$

dove

σ_{xy} , è la covarianza tra X e Y e σ_x, σ_y , sono le due deviazioni standard.

Il coefficiente assume valori compresi tra -1 e +1.

I risultati delle analisi effettuate per tutti i 10 gruppi di dati (tre frazioni a CR e due frazioni a CF suddivise in giorni in-dust e giorni no-dust) hanno rilevato la presenza di correlazioni relativamente significative ($\geq 0,5$) solo per alcuni elementi (vedi Tabelle in Appendice): la più stabile appare quella tra Si e Al, presente in tutte i casi eccetto che nella frazione PM₁ in assenza di eventi sahariani. Si (sporadicamente anche Al) è correlato negativamente con S nei giorni in-dust, soprattutto in ambiente suburbano (CR). Altra correlazione diretta di rilievo è quella tra Na e Cl, riscontrata però solo nelle frazioni maggiori e soprattutto nei giorni no-dust. Si segnala inoltre la correlazione

positiva tra S e Ca in ambiente urbano (CF) nei giorni in-dust. Altre correlazioni sono presenti tra Al e Si con K (inversamente correlati) nella frazione PM₁ nei giorni con apporti sahariani, tra Zn e Cu nelle frazioni minori dei giorni in-dust a CR e tra Na e Si a CR e Fe e Si a CF nei giorni no-dust.

9.2 Analisi delle componenti principali (PCA)

L'analisi delle componenti principali (*principal component analysis*, PCA) comporta una procedura matematica che trasforma una serie di variabili, eventualmente correlate, in un minor numero di variabili non correlate, dette componenti principali (Jolliffe, 2002). La prima componente principale spiega la maggior parte possibile della variabilità mentre ogni successiva componente rende conto, progressivamente, della maggior parte possibile della variabilità residua. I risultati sono in genere discussi in termini di punteggi (*scores*) e di carico (*loading*) delle componenti.

Vi sono numerosi esempi di applicazione di PCA ai dati relativi al particolato (Jeon et al., 2001; Watson et al., 2002; Marcazzan et al., 2003; Salvador et al., 2004; Almeida et al., 2006).

L'analisi è stata condotta prendendo in esame 15 fattori, in modo da spiegare oltre il 90% della varianza in ognuno dei 10 gruppi di dati (tre frazioni a CR e due frazioni a CF suddivise in giorni in-dust e giorni no-dust), mediante una rotazione *varimax* (*variance maximizing*) per l'estrazione delle componenti principali (vedi bibliografia sopra). I risultati, riportati in Appendice, hanno evidenziato che gli elementi caratterizzanti il primo fattore (F1) sono sempre il Si e l'Al nel PM₁₀ e PM_{2.5}, mentre nel PM₁ il carico di questi è eguagliato (giorni in-dust) o nettamente superato (giorni no-dust) da quello dello S; nel medesimo fattore possono comunque essere presenti carichi rilevanti di altri elementi sia nelle frazioni PM₁₀ e PM_{2.5} (S, K, Ca, e Fe nei giorni in-dust, K, Na, Cl e Fe nei giorni no-dust), sia in quella PM₁ (K, e Fe). Il fattore F1 spiega una parte della varianza totale compresa tra l'8 e il 15%. Nel PM₁₀ dei giorni in-dust il fattore caratterizzato da Na e Cl è il secondo a CR (F2) e il terzo a CF (F3), mentre nei giorni no-dust questi elementi sono maggiormente presenti con Al e Si nel primo fattore. Gli stessi elementi (Na e Cl) caratterizzano comunque, per il PM_{2.5}, il secondo

fattore a CF e il terzo fattore a CR nei giorni no-dust, senza caratterizzare nettamente alcun fattore nella stessa frazione dei giorni in-dust. Il fattore F2 del PM₁ è caratterizzato da Cu e Zn nei giorni in-dust e da Si e Al nei giorni no-dust.

In ogni caso, possiamo notare come i fattori ricavati non siano di facile interpretazione a causa della presenza di più elementi significativi al loro interno; inoltre, gli elementi principali, che caratterizzano la gran parte delle particelle analizzate, sono quasi tutti concentrati nei primissimi fattori, lasciando a quelli successivi la spiegazione di un numero relativamente esiguo di particelle. Questi fatti rendono difficile l'attribuzione dei diversi fattori ad una sorgente unica, non garantendo neppure un'adeguata discriminazione delle particelle più rappresentate in gruppi diversi.

9.3 Cluster analysis

La ricerca di una migliore definizione di gruppi omogenei di particelle si è quindi basata sulla cluster analysis (Kaufman & Rousseeuw, 1990; Hill & Lewicki, 2005). Considerata la grande mole e la tipologia di dati da elaborare, è stato selezionato il metodo non gerarchico *k-clustering*, che suddivide un insieme di oggetti in un numero prefissato di gruppi ricercando la massimizzazione della variazione tra i diversi cluster e la minimizzazione della variazione all'interno dei singoli cluster. La procedura ha inizio selezionando i centri iniziali (*seed point*) di ogni cluster, che devono essere distanti il più possibile dal centro dell'insieme di tutti i casi. Poi assegna tutti i casi al seed più vicino. Successivamente tenta di riassegnare ogni caso ad un cluster differente con l'obiettivo di ridurre la somma dei quadrati all'interno dei gruppi. La procedura continua fino a che la somma dei quadrati all'interno dei gruppi non può più essere ridotta. Nel presente studio è stato utilizzato il metodo *k-means*, ampiamente utilizzato nell'analisi di dati relativi alle particelle di PM (Shattuck et al., 1985 e 1991; Saucy et al., 1991; Anderson et al., 1992; Bondarenko et al., 1996; Yuan et al., 2004), dove la riassegnazione dei casi ai differenti cluster è effettuata sulla base dei valori medi. La misura delle dissimilarità tra gli oggetti è basata sulla distanza euclidea, (distanza geometrica nello spazio multidimensionale), non essendovi problemi di scala tra le variabili considerate (le percentuali in peso degli elementi).

Risulta evidente come la scelta cruciale dell'analisi sia rappresentata dalla preselezione del numero di cluster e dalla scelta dei seed di ognuno di essi. In pratica vi sono molte possibilità per effettuare tale scelta, ma lavori appositamente condotti per valutarne l'efficacia proprio nelle elaborazioni di dati composizionali del PM non hanno portato all'individuazione di una metodologia che si rivelasse in assoluto migliore delle altre (Shattuck et al., 1985 e 1991).

L'analisi è stata perciò condotta testando varie soluzioni con un numero di cluster compreso tra 5 e 12 per tutti i 10 gruppi di dati (tre frazioni a CR e due frazioni a CF suddivise in giorni in-dust e giorni no-dust) e selezionando i seed points iniziali sulla base dei risultati dell'analisi PCA; la verifica della sua validità può comunque essere fornita dalla significatività dei risultati ottenuti in termini di riconoscimento delle sorgenti e delle componenti dei vari cluster. La soluzione ottimale, individuata in modo da rendere i cluster determinati comparabili nelle diverse frazioni e tipologie di PM, prevede la suddivisione dei dati in 7 clusters, dei quali uno denominato VMC (*Variable Mixing Cluster*) ad indicarne la natura meno delineata rispetto agli altri.

La media dei principali elementi che caratterizzano i vari cluster, denominati mediante gli elementi dominanti, è riportata in Tab. 12, dove accanto al valore medio della percentuale in peso dell'elemento (Wt%) è indicata la relativa deviazione standard. La media di tutti gli elementi è invece riportata nelle Tabelle complete in Appendice.

9.4 Interpretazione dei risultati

Il cluster [Si, Al], al quale possono essere ricondotte sia la significativa correlazione di Pearson evidenziata tra Si e Al, sia i fattori caratterizzati da tali elementi individuati dalla PCA, è da riferirsi alla componente minerale del particolato atmosferico, nella quale prevalgono gli allumino-silicati. La composizione media del cluster (Si tra 44,3 e 57,2%, Al tra 16,0 e 20,1%) evidenzia comunque anche la significativa presenza di altri elementi, soprattutto Fe (medie tra 7,0 e 10,5%).

Nel cluster [Fe] vi è la netta predominanza del relativo elemento (medie tra 60,3 e 88,4%), anche se pure in questo cluster vi sono significative presenze di altre componenti (soprattutto Si, Na e S, con percentuali medie tra 4,2 e 12,2%); il Fe nel

particolato atmosferico è in genere riferito al contributo crostale, ma localmente può essere attribuito anche a sorgenti antropiche.

Tab. 12 - Media della percentuale in peso dei principali elementi che caratterizzano i vari cluster individuati con relativa deviazione standard, suddivisi per giorni no-dust (sopra) e giorni in dust (sotto). *VMC indica il *Variable Mixing Cluster*.

Giorni no-dust

cluster	CR PM ₁₀	CR PM _{2,5}	CR PM ₁	CF PM ₁₀	CR PM _{2,5}
[Si, Al]	Si (44.3 ± 10.7) Al (17.5 ± 7.1) Fe (8.2 ± 7.1)	Si (48.8 ± 10.1) Al (19.3 ± 7.6) Fe (8.7 ± 8.4)	Si (57.2 ± 14.6) Al (16.0 ± 9.9) Fe (7.0 ± 9.3)	Si (50.9 ± 6.9) Al (18.5 ± 4.9) K (11.2 ± 10.3)	Si (49.9 ± 7.2) Al (18.3 ± 6.9) Fe (8.4 ± 8.1)
[Fe]	Fe (76.4 ± 17.1) Na (4.5 ± 7.6)	Fe (78.9 ± 15.9) S (7.5 ± 8.7)	Fe (70.3 ± 15.1) S (12.2 ± 12.7)	Fe (81.1 ± 17.5) Si (4.3 ± 4.4)	Fe (78.9 ± 20.1) Na (5.2 ± 8.8)
[VMC]*	Ca (36.8 ± 30.5) Si (17.5 ± 15.1) Na (15.1 ± 21.3) Cl (8.2 ± 12.5)	Si (25.5 ± 15.0) Ca (20.7 ± 13.2) S (13.7 ± 11.9) Al (7.1 ± 6.9)	S (16.1 ± 17.0) Si (15.5 ± 18.1) Zn (11.1 ± 23.8) Cu (8.9 ± 22.5)	Ca (31.7 ± 26.6) Si (27.7 ± 13.7) Fe (8.6 ± 8.5) Al (8.1 ± 5.5)	Al (16.4 ± 14.5) K (14.9 ± 21.8) Ca (14.6 ± 22.0) Si (13.3 ± 16.1)
[S]	S (38.6 ± 7.1) Na (34.4 ± 10.1) Ca (14.6 ± 9.2)	S (42.1 ± 24.4) Na (20.1 ± 24.6) K (8.0 ± 12.5)	S (53.4 ± 14.2) Na (27.7 ± 19.0) K (11.8 ± 16.1)	-	Na (44.3 ± 12.3) S (43.2 ± 10.6) Ca (6.5 ± 10.4)
[Si]	Si (82.3 ± 10.4) Al (4.3 ± 4.5)	Si (79.8 ± 8.0) Al (5.8 ± 6.9)	-	Si (85.6 ± 9.9) Al (4.1 ± 4.8)	Si (73.4 ± 10.3) Al (14.6 ± 10.2)
[Ca, S]	Ca (44.3 ± 10.1) S (36.0 ± 8.0)	Ca (62.1 ± 15.8) S (21.3 ± 17.5)	Ca (53.9 ± 16.4) S (27.3 ± 19.2)	Ca (43.0 ± 13.7) S (37.9 ± 8.7) Na (8.7 ± 10.7)	Ca (46.7 ± 11.3) S (38.5 ± 6.7) Na (6.8 ± 8.7)
[Cl, Na]	Cl (57.8 ± 5.6) Na (37.0 ± 4.3)	Cl (60.0 ± 7.0) Na (35.7 ± 6.8)	-	Cl (48.8 ± 13.1) Na (35.4 ± 10.3)	Cl (57.2 ± 9.7) Na (37.0 ± 7.2)

Giorni in-dust

cluster	CR PM ₁₀	CR PM _{2,5}	CR PM ₁	CF PM ₁₀	CR PM _{2,5}
[Si, Al]	Si (44.3 ± 8.5) Al (17.6 ± 5.9) Fe (9.5 ± 6.1)	Si (49.6 ± 8.4) Al (19.2 ± 5.0) Fe (9.5 ± 5.8)	Si (51.7 ± 7.5) Al (20.1 ± 6.4) S (9.3 ± 7.9)	Si (51.0 ± 7.3) Al (19.0 ± 5.8) Fe (9.0 ± 5.2)	Si (51.1 ± 9.6) Al (19.5 ± 6.6) Fe (10.5 ± 8.6)
[Fe]	Fe (72.3 ± 16.7) Si (6.8 ± 6.8)	Fe (77.7 ± 12.0) Na (5.0 ± 7.8)	Fe (60.3 ± 15.4) S (8.4 ± 8.3)	Fe (86.0 ± 8.3) Si (4.7 ± 3.2)	Fe (84.4 ± 9.7) Na (4.2 ± 8.4)
[VMC]*	Si (19.8 ± 9.5) Na (15.1 ± 10.5) S (13.9 ± 11.0) Ca (12.9 ± 10.4)	Si (30.9 ± 10.0) S (15.7 ± 10.4) Al (11.3 ± 7.4) Fe (10.5 ± 12.9)	Si (18.5 ± 18.5) S (17.7 ± 15.0) K (12.8 ± 17.0) Na (7.2 ± 9.9)	Ca (25.9 ± 23.8) Si (21.0 ± 13.2) Fe (13.0 ± 17.0) Al (7.6 ± 8.2)	Si (28.8 ± 17.0) S (17.5 ± 12.8) Ca (11.7 ± 13.8) Fe (11.3 ± 17.5)
[S]	S (51.3 ± 12.6) Na (22.1 ± 16.5) K (18.3 ± 11.9)	S (41.2 ± 11.8) K (33.4 ± 17.6) Na (15.6 ± 13.9)	S (57.0 ± 9.7) K (26.9 ± 14.4) Na (15.7 ± 15.4)	-	S (44.0 ± 8.9) Na (40.6 ± 17.4) K (12.0 ± 18.4)
[Si]	Si (78.2 ± 10.1) Al (5.4 ± 4.1)	Si (78.4 ± 8.8) Al (6.2 ± 5.4)	Si (75.4 ± 9.2) Al (6.6 ± 7.9)	Si (83.3 ± 9.1) Al (6.1 ± 5.5)	Si (81.9 ± 8.4) Al (8.1 ± 8.0)
[Ca, S]	Ca (42.7 ± 11.6) S (36.8 ± 12.7)	Ca (41.6 ± 14.0) S (35.5 ± 11.4)	Ca (49.1 ± 13.4) S (34.9 ± 20.0)	Ca (53.6 ± 4.7) S (41.5 ± 3.7)	Ca (50.7 ± 10.7) S (40.9 ± 10.2)
[Cl, Na]	-	-	-	-	-

Il cluster [VMC] è, tautologicamente, costituito da diversi elementi, che variano a seconda della frazione e tipologia di PM considerata: nel PM₁₀ appare prevalente il Ca (soprattutto nei giorni no-dust e in ambito suburbano) con Si, Na e Cl o S, ad indicarne la prevalente origine naturale; nelle frazioni inferiori, le percentuali in peso degli elementi appaiono più equilibrate, evidenziando la prevalenza del Si nel PM_{2,5} e dello S

nel PM₁, a testimonianza della progressiva tendenza all'aumento dell'importanza della componente antropica.

Il cluster [S], con percentuali medie dell'elemento tra 38,6 e 57,0%, crescenti dal PM₁₀ al PM₁, individua le particelle, soprattutto di origine secondaria, prodotte dall'inquinamento antropico. Si evidenzia come lo S sia associato nel cluster principalmente con il Na, soprattutto nei giorni no-dust, presente talvolta in percentuali ad esso paragonabili (medie tra 20,1 e 44,3%).

Nel cluster [Si], che possiamo ipotizzare riferibile alla componente quarzosa del particolato crostale, l'elemento predominante è presente in percentuali medie tra il 73,4 e l'85,6%, con Al subordinato ma in quantità non trascurabili (medie tra 4,1 e 14,4%).

Il cluster [Ca, S], in assenza di importanti sorgenti locali costituite da depositi evaporitici, è riferibile principalmente alla solfatazione del Ca, presente nel particolato sovente in forma di carbonato, ad opera delle anidridi (solforosa e solforica) di origine antropica. La composizione media del cluster (Ca tra 42,7 e 62,1%, S tra 21,3 e 41,5%) evidenzia la significativa presenza di altri elementi, quale il Na (medie tra 6,8 e 8,7%) individuato in ambito urbano (stazione CF) nei giorni no-dust.

Infine, il cluster [Cl, Na], pur essendo stato evidenziato solo per i giorni no-dust, è riferibile alla componente naturale originata dallo spray marino, senza partecipazioni particolarmente rilevanti da parte di altri elementi (medie di Cl tra 48,8 e 60,0%, di Na tra 35,4 e 37,0%).

La distribuzione percentuale del numero di particelle delle diverse frazioni e tipologie di dati del PM nei cluster individuati (Fig. 32), considerando anche quelle mono-elementali (vedi paragrafo 8.3), rivela che:

- i giorni in-dust sono caratterizzati da una maggiore incidenza del cluster [Si, Al] in tutte le frazioni dimensionali;
- il PM₁ è caratterizzato prevalentemente dal cluster [S], tipico dell'inquinamento antropico, sia nei giorni in-dust che nei giorni no-dust;
- il cluster [Fe] riveste una certa rilevanza, soprattutto nei giorni no-dust ed in ambito urbano;
- nei giorni no-dust è presente un significativo cluster [Cl, Na] assente nei giorni in-dust;
- il cluster [Si] è rilevato nei giorni in-dust anche nel PM₁.

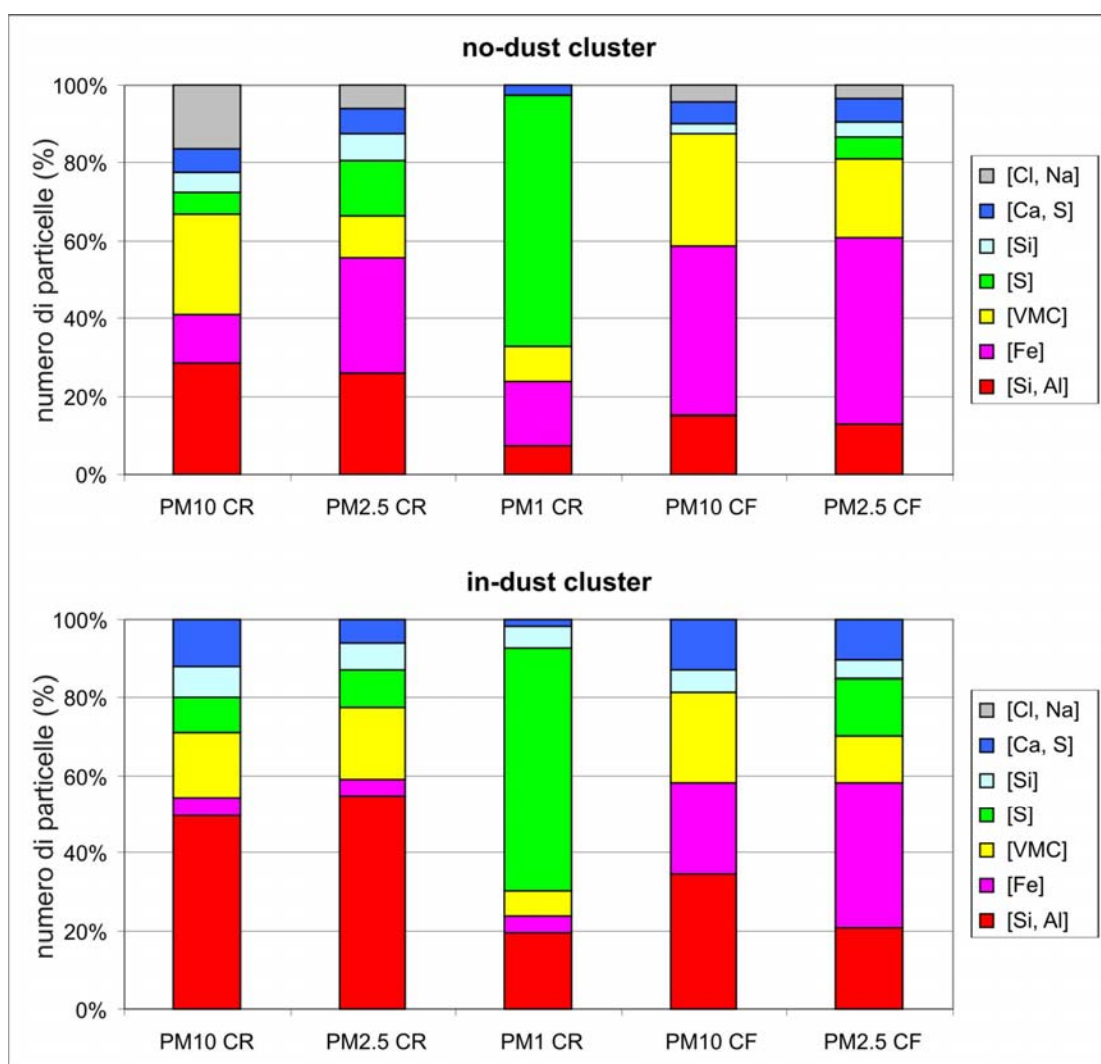


Fig. 32 - Numero di particelle (in percentuale) riferibile ai diversi cluster individuati in ogni frazione di PM e nelle due ubicazioni CR e CF, suddivise tra giorni no-dust (sopra) e giorni in-dust (sotto). Nella ricostruzione della figura si sono considerate le particelle mono-elementali (vedi paragrafo 8.3) attribuendole ai vari cluster di riferimento.

Allo scopo di analizzare meglio i vari contributi e al contempo verificare la significatività della suddivisione in cluster delle diverse particelle, sono stati elaborati una serie di grafici binari e ternari che evidenziano la polifasicità delle particelle medesime, fornendo anche alcuni spunti per una interpretazione di tale caratteristica. Nei grafici, al fine di facilitarne la lettura, sono state riportate solo le particelle effettivamente costituite da tutti gli elementi considerati, escludendo pertanto quelle che giacciono sugli assi di riferimento. Per meglio comprenderne la funzionalità di base, si deve comunque ricordare che le “concentrazioni” in peso degli elementi sono fornite in percentuale, cioè assumendo pari a 100 la somma totale dei pesi dei vari elementi

componenti la particella. Una crescita progressiva nella massa di un singolo elemento all'interno delle particelle è perciò rappresentata da un'ideale linea retta tendente verso il punto del 100% sul suo asse di riferimento. Se l'elemento non è considerato nel grafico, la linea ideale che ne indica la crescita progressiva tenderà verso l'origine.

La generazione delle linee di tendenza può essere immaginata in diversi modi: come l'aggiunta di un singolo elemento ad una serie di particelle esistenti, come nel caso, per es., dell'assorbimento di SO₂ da parte di particelle alcaline con l'ossidazione del solfato, oppure la progressiva riduzione di un elemento in una serie di particelle esistenti, o ancora, una combinazione delle due possibilità. Più realisticamente possiamo generalizzare quanto sopra, affermando che le serie di particelle analizzate mostrano una grande variabilità di composizioni, indipendentemente dal modo in cui si sono formate.

I grafici binari Si-Al, Ca-S, Si-Ca, Na-Cl, Si-Fe, Fe-S e Si-S e i grafici ternari Ca-S-Al, Others-Ca-(S+Cl+P), Na-S-Cl, Others-Si-Al (più il grafico Fe-Ca-S per il PM₁₀ e PM_{2,5} e quello Others-(Na+K+Ca)-(S+Cl+P) per il PM₁) sono riportati in Appendice suddivisi per frazione e tipologia (giorni in-dust e giorni no-dust) di particolato. Nel seguito sono mostrati e/o citati di volta in volta i grafici di maggiore interesse per gli obiettivi dello studio. I grafici relativi alle frazioni PM_{2,5} e PM₁ comprendono, in genere, un numero anche molto minore di punti rispetto a quelli relativi alla frazione PM₁₀, in quanto i campioni delle prime due frazioni citate sono caratterizzati da un numero maggiore di particelle mono-elementali o scartate preliminarmente (cfr. paragrafo 8.3).

9.4.1 Cluster [Si, Al] e [Si]

La distribuzione percentuale del cluster [Si, Al] nelle varie frazioni indica chiaramente la sua maggiore incidenza nei giorni in-dust (anche oltre il 50% a CR), consentendo di attribuire una prevalente provenienza sahariana alle particelle in essi comprese (come anche a quelle del cluster [Si]). L'incremento dell'incidenza dei silicati sulla composizione globale dell'aerosol è, infatti, uno dei più efficaci indicatori di apporto di polveri sahariane nell'area mediterranea. In ogni caso, la persistenza dei suddetti cluster nei giorni privi di apporti di polvere desertica denota un contributo crostale derivante anche dal sollevamento e risospensione del materiale (sia regionale che distale) deposto precedentemente. Eventuali apporti, seppure limitati, da sorgenti industriali non possono essere comunque esclusi.

Le particelle nell'aerosol sahariano sono create dai processi di saltazione e di corrosione (*sandblasting*) che tendono a staccare piccole particelle mediante la rottura della superficie di particelle più grandi (Alfaro & Gomes, 2001; Smalley et al., 2005; Vautard et al, 2005; Goudie & Middleton, 2006). Tali particelle sono in genere costituite da aggregati di minerali, ma possono essere anche di natura monofasica (soprattutto quarzo e minerali delle "argille. I grafici binari Si-Al (Fig. 33 e Fig. 34) rappresentano bene questa situazione, mostrando come i punti del cluster [Si, Al] siano più concentrati nell'area centrale; per comparazione nel grafico sono state riportate anche le composizioni di alcuni silicati puri. Si nota anche la zona di transizione verso il cluster [VMC], che rivela la tendenza al contemporaneo decremento di Si e Al nelle particelle, dovuto all'incremento di altri elementi. Un'altra linea di tendenza ideale collega il punto centrale dell'area del cluster [Si, Al] con il punto di 100% sull'asse del Si, a indicare la tendenza verso la composizione del quarzo puro (cluster [Si]) mediante l'aumento del Si e la contemporanea diminuzione dell'Al.

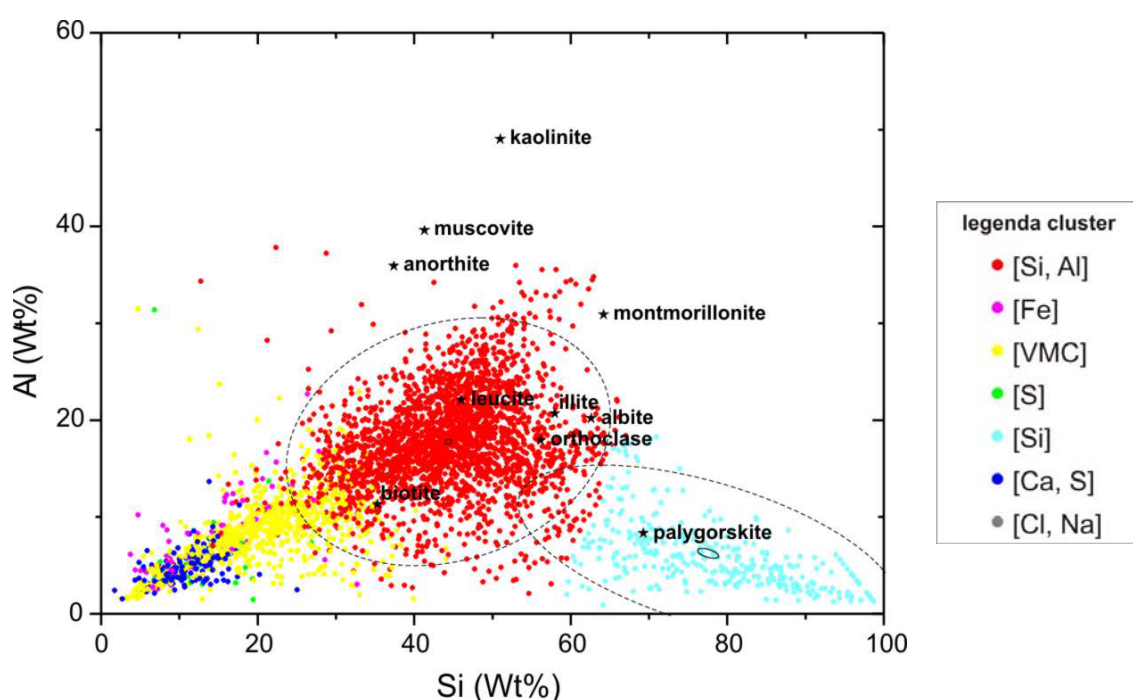


Fig. 33 -Grafico binario Si-Al per la frazione PM₁₀ a CR nei giorni in-dust, con riportate le composizioni di alcuni minerali puri e gli ellissi di confidenza al 95% (di previsione e media) dei cluster [Si, Al] e [Si].

Per quanto riguarda l'esame separato delle varie frazioni e tipologie di particolato, possiamo affermare che i grafici Si-Al non evidenziano particolari differenze nella

composizione del PM tra giorni in-dust e giorni no-dust (cfr. Fig. 33 e Fig. 34), e neanche tra ambiente urbano e suburbano. In ogni caso si nota una maggiore compattezza dei clusters [Si, Al] e [Si] nel caso di giorni in-dust (minore estensione dell'ellisse di confidenza al 95%).

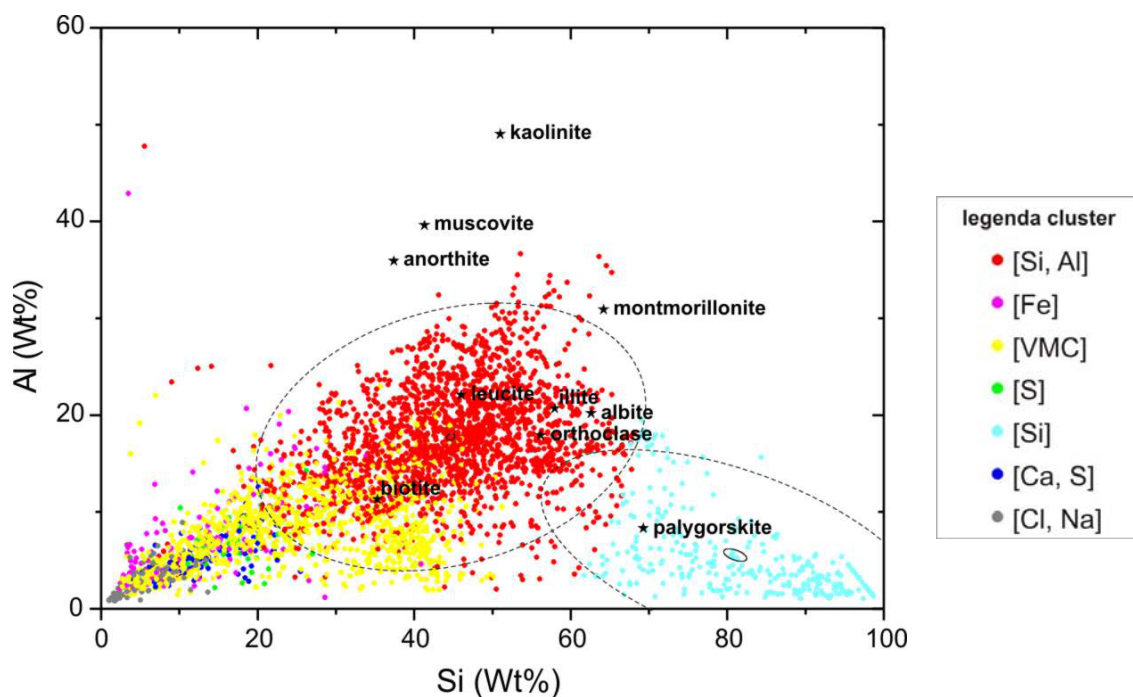


Fig. 34 -Grafico binario Si-Al per la frazione PM₁₀ a CR nei giorni no-dust, con riportate le composizioni di alcuni minerali puri e gli ellissi di confidenza al 95% (di previsione e media) dei cluster [Si, Al] e [Si].

La mineralogia del particolato di origine sahariana risulta essere caratterizzata da fasi quali illite, caolinite, smectite, montmorillonite, clorite, palygorskite, quarzo, calcite, dolomite, feldspati e gesso (Coudé-Gaussen et al., 1987; Falkovic et al., 2001; Caquineau et al., 2002; Krueger et al., 2004; Alastuey et al., 2005). Oltre a questi, altri minerali possono comunque essere riferiti alla frazione crostale (di origine locale e/o regionale) quali carbonati, ossidi e solfati e altri silicati quali plagioclasti, miche e anfiboli (si veda ad es. Chow et al., 1996, 2002 e 2003; Moreno et al., 2003; Bernabé et al., 2005; Gill et al., 2006; Coz et al., 2009). La presenza di altri elementi, oltre a Si e Al, può quindi essere riferita anch'essa ad un'origine naturale del particolato.

I digrammi ternari che mettono in relazione Al e Si con la somma di tutti gli altri elementi (indicata con Others; Fig. 35 e Fig. 36) sono simili a quelli binari Si-Al, evidenziando le stesse tendenze.

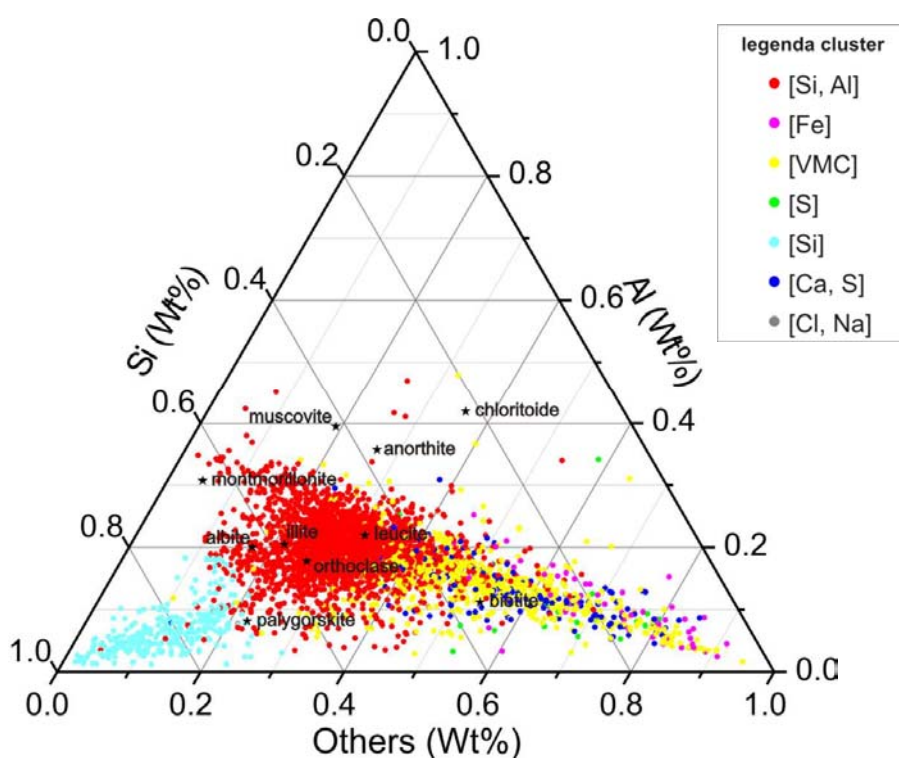


Fig. 35 -Grafico ternario Others-Si-Al per la frazione PM₁₀ a CR nei giorni in-dust, con riportate le composizioni di alcuni minerali puri.

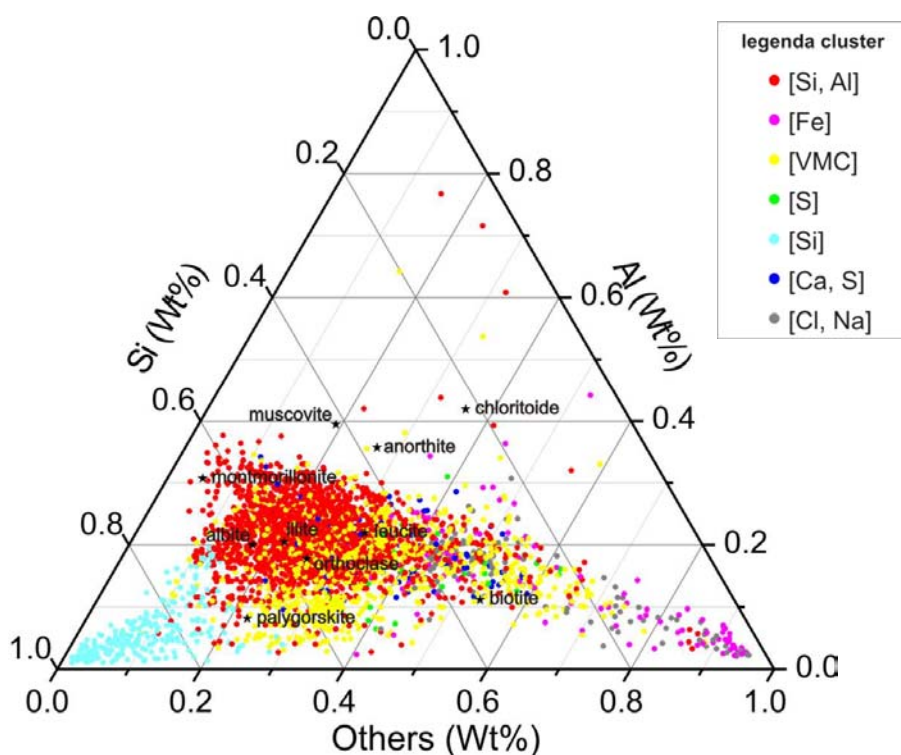


Fig. 36 -Grafico ternario Others-Si-Al per la frazione PM₁₀ a CR nei giorni no-dust, con riportate le composizioni di alcuni minerali puri.

Il grafico ternario Ca-Si-Al, che trascura il contributo degli altri elementi alla composizione delle particelle, sembra suggerire nel caso in esame una composizione dell'apporto sahariano che tende maggiormente verso quella della montmorillonite (Fig. 37).

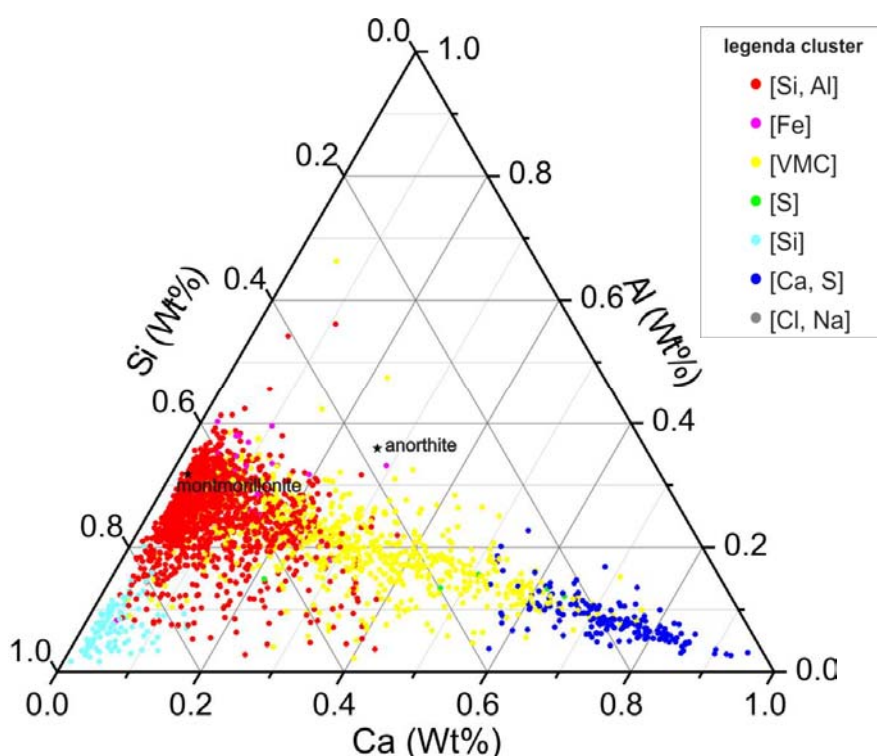


Fig. 37 -Grafico ternario Ca-Si-Al per la frazione PM₁₀ a CR nei giorni in-dust, con riportate le composizioni di alcuni minerali puri.

In ogni caso, si può ricavare dai grafici che i rapporti di massa Al/Si sono compresi tra 1.5 e 3.9, compatibili con quelli evidenziati in altri lavori e legati all'aggregazione di diversi minerali argillosi e del quarzo nelle particelle (Yuan et al., 2004; Kandler et al., 2007).

La composizione media rilevata per i cluster [Si, Al] e [Si] e l'esame degli altri grafici in Appendice mostrano che gli elementi più rappresentati nelle relative particelle sono, oltre a quelli principali, il Fe, il Ca e lo S. Le particelle con Fe e Ca possono essere riferite principalmente a contributi locali, legati alla particolare composizione dei suoli dell'area magmatica romana (vedi oltre). La presenza dello S è invece correlata al ricoprimento della superficie delle particelle da parte dei solfati (Anderson et al., 1996; Kandler et al., 2007), che caratterizza anche altre particelle oltre a quelle dei cluster [Si, Al] e [Si].

9.4.2 Cluster [Fe]

Le particelle ricche in Fe possono essere riferite a due diverse origini: da una parte vi è il contributo crostale naturale, dall'altro quello riferito ad attività antropiche (Puledda et al., 1999; Aragon Pina et al., 2000; Moreno et al., 2003 e 2004; Trockine et al. 2003; Bernabé et al., 2005; Choel et al., 2007; Pratesi et al., 2007; Worobiec et al., 2007).

Tale cluster appare rivestire, nelle analisi effettuate, un'importanza superiore a quella generalmente riportata in letteratura, con la sua presenza diffusa in tutte le frazioni, senza distinzione tra ambito urbano e suburbano. Tuttavia la sua incidenza percentuale è maggiore nei giorni no-dust (anche oltre il 40%), soprattutto in ambito urbano (cfr. Fig. 32).

Anche i grafici binari Si-Fe (Fig. 38 e Fig. 39) mostrano che il cluster risulta più omogeneo e distinto in ambito urbano (stazione CF), dove si può individuare un'area di transizione verso gli altri cluster (soprattutto [Si, Al]) attribuita al cluster [VMC]. Tuttavia, risulta anche in questo caso evidente la composizione polifasica di molte particelle appartenenti al cluster in esame.

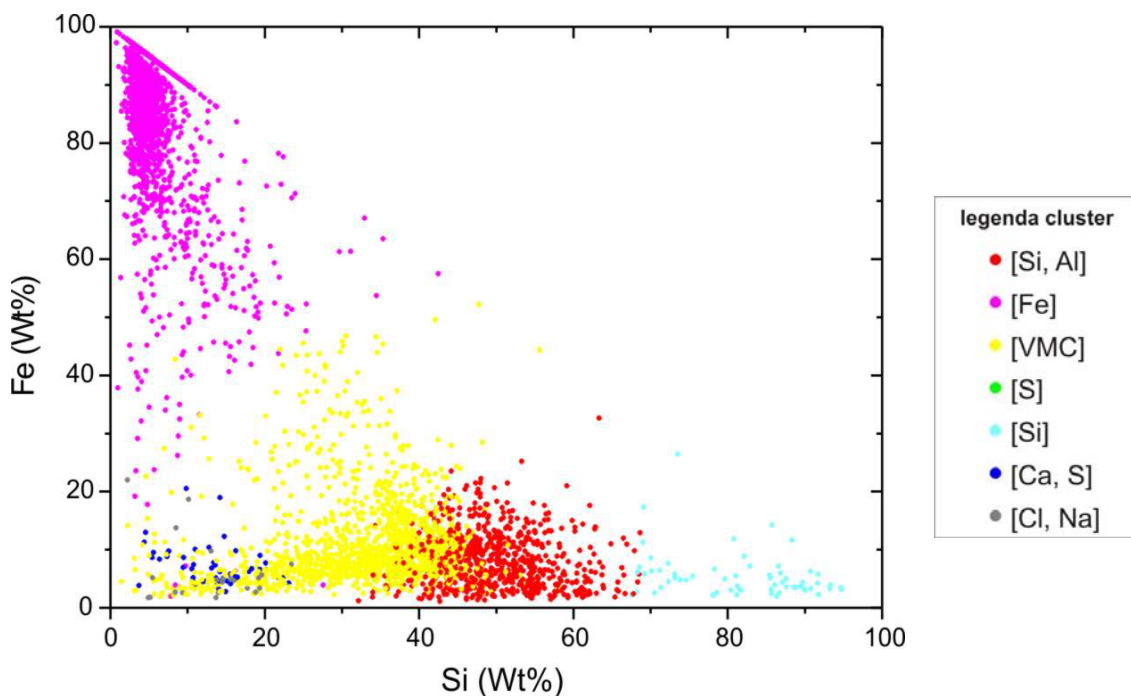


Fig. 38 -Grafico binario Si-Fe per la frazione PM₁₀ a CF nei giorni no-dust.

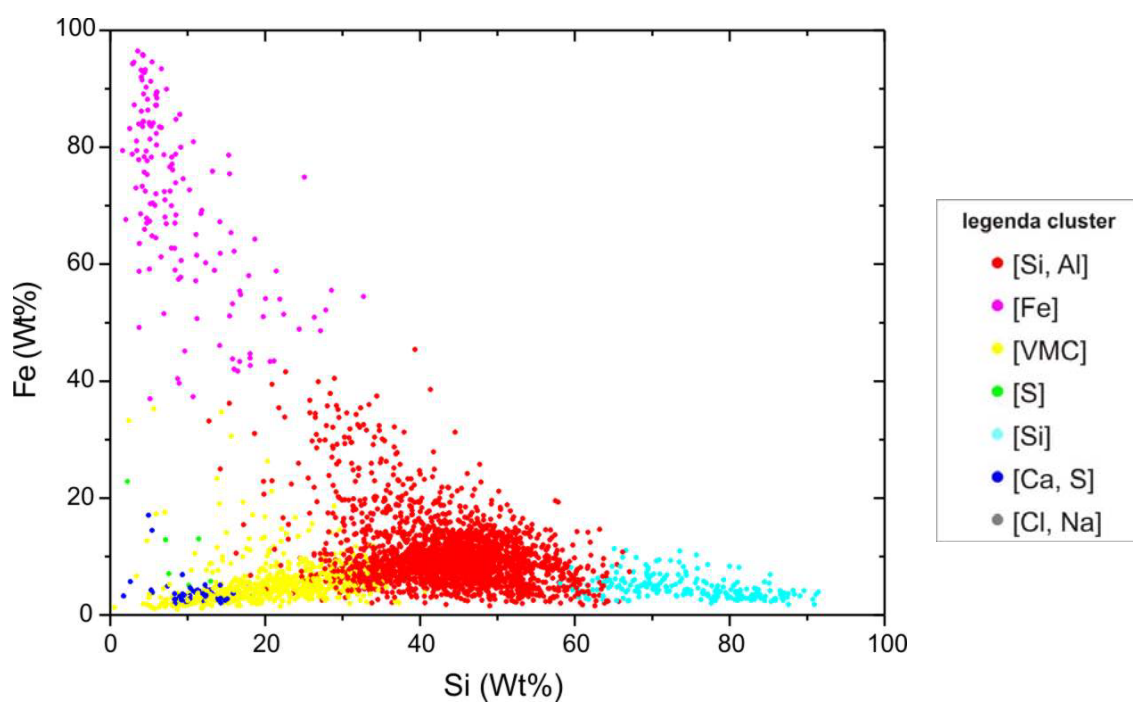


Fig. 39 - Grafico binario Si-Fe per la frazione PM₁₀ a CR nei giorni no-dust.

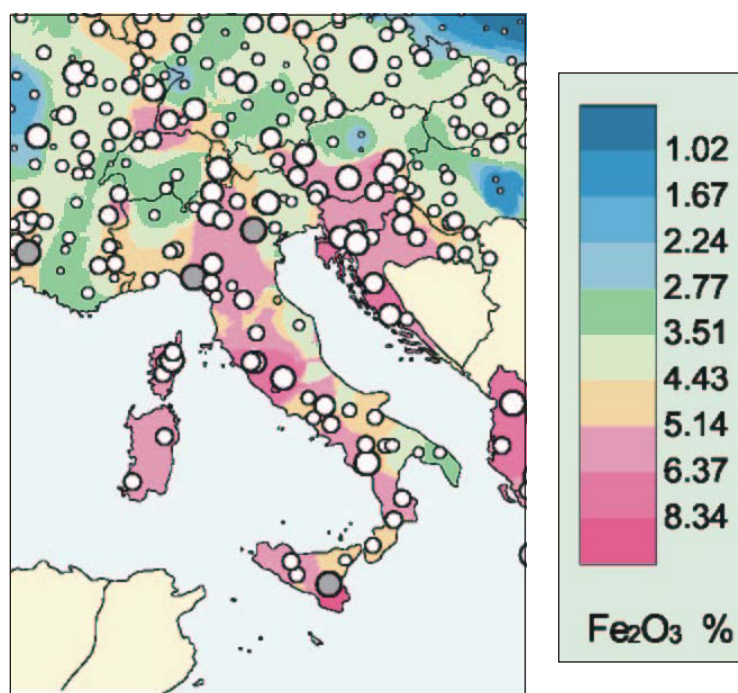


Fig. 40 - Mappa geochimica dei suoli (percentuali di FeO nel topsoil; da Salminen et al., 2005).

Questo può fare supporre un'origine locale di almeno una parte delle particelle di tale cluster, probabilmente legata alla diffusa presenza di Fe nei suoli che caratterizzano l'area laziale in genere (Fig. 40) e romana in particolare, dove le vulcaniti (ricche in

minerali femici quali pirosseni e spinelli) costituiscono il substrato geologico poco a nord dell'area urbana, nelle vicinanze della stazione CF.

Non può, comunque, essere esclusa una partecipazione del contributo antropico, anche se la ricognizione dell'area non ha individuato possibili sorgenti antropiche di rilievo, se non due aziende siderurgiche a livello artigianale ubicate ognuna nel raggio di circa 10 Km da una delle due stazioni (CR e CF). Da ricordare anche la possibilità di una movimentazione antropica legata alle pratiche agricole, che può interessare anche altre componenti minerali, assumendo, comunque, maggiore rilevanza in ambienti più aridi di quelli in esame.

9.4.3 Cluster [VMC]

Nel cluster [VMC] molte particelle mostrano ancora una composizione con Si e Al, ma con influenze maggiori da parte di altri elementi, tali da poter ipotizzare per alcune di esse la natura silicatica con una importante componente femica. In ogni caso appare chiaro che le particelle di tale cluster rappresentano generalmente termini di transizione tra gli elementi degli altri cluster. In definitiva, quindi, il cluster non è riconducibile ad un'unica sorgente.

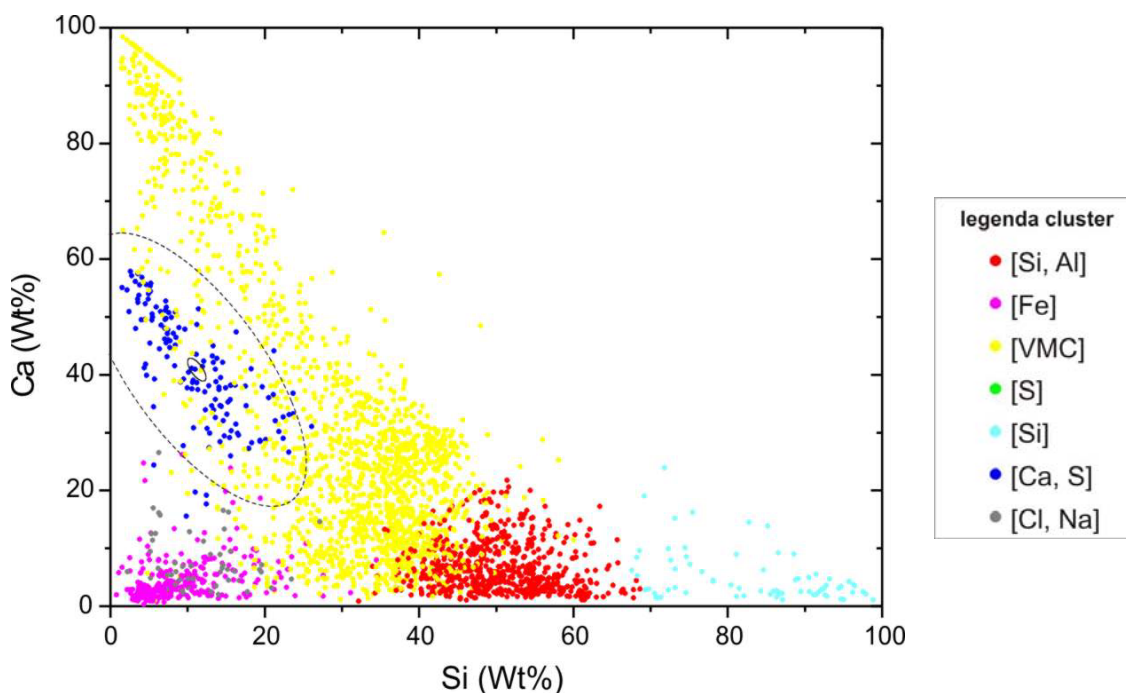


Fig. 41 -Grafico binario Si-Ca per la frazione PM₁₀ a CF nei giorni no-dust, con riportato l'ellisse di confidenza al 95% (di previsione e media) per il cluster [Ca, S].

Nelle frazioni PM_{10} e $PM_{2.5}$ si nota, comunque, un'importante componente a Ca prevalente all'interno di tale cluster, soprattutto nei giorni no-dust e in ambito urbano (linea di tendenza ideale verso il 100% di Ca in Fig. 41), almeno in parte legata al contenuto in carbonati di calcio dell'aerosol.

Tale componente nel corso dei giorni in-dust è meno evidente in ambito urbano e non appare affatto in ambito suburbano (Fig. 42), facendo ipotizzare un'origine soprattutto locale, legata all'affioramento di suoli ricchi in Ca nell'area laziale in genere (Fig. 43) e romana in particolare dove, come già evidenziato per il cluster [Fe], le vulcaniti costituiscono il substrato geologico poco a nord dell'area urbana, nelle vicinanze della stazione CF.

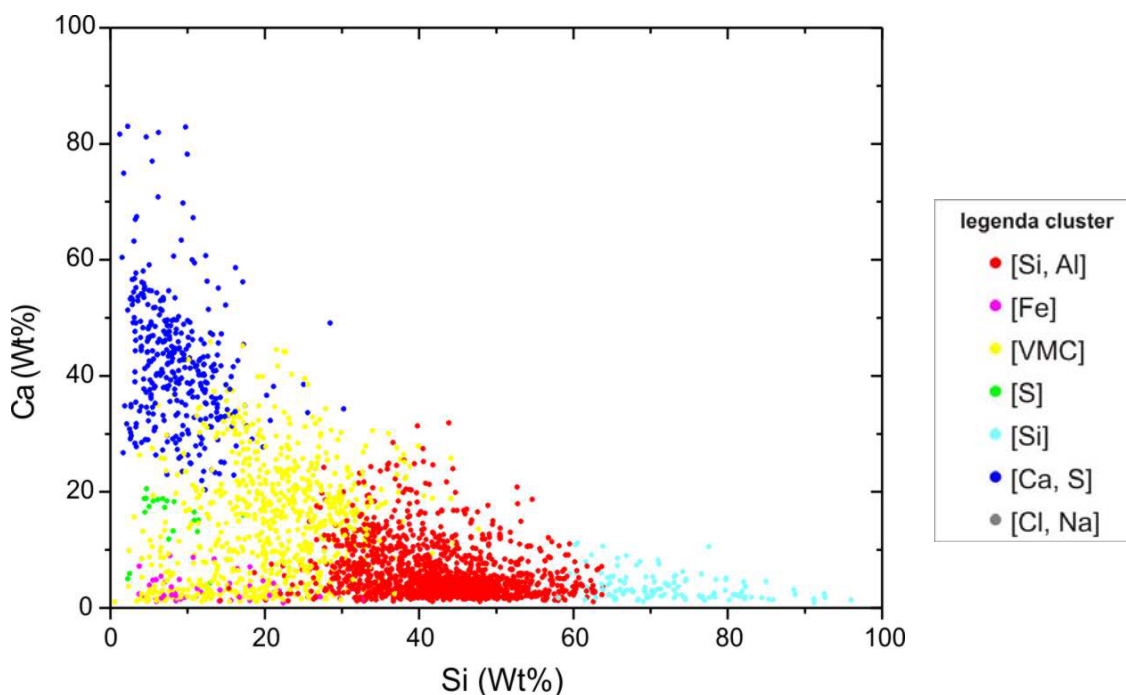


Fig. 42 -Grafico binario Si-Ca per la frazione PM_{10} a CR nei giorni in-dust.

9.4.4 Cluster [S]

La presenza di particelle ricche di S è generalmente riconosciuta come indicatore dell'apporto dell'inquinamento antropico al PM, soprattutto nelle frazioni più fini. Tale cluster assume una notevole importanza proprio nel PM_1 (cfr. Fig. 32), dove appare dominante in assoluto (incidenza relativa pari o superiore al 60%); anche la frazione di

PM_{2.5} è caratterizzata da un'incidenza di questo cluster maggiore rispetto al PM₁₀, soprattutto in ambito urbano a ribadire l'origine prettamente antropica. I diagrammi ternari relativi alla frazione di PM_{2.5} di Fig. 44 e Fig. 45 forniscono una conferma a quanto affermato, mostrando al contempo la contiguità di tale cluster con quello [Ca, S].

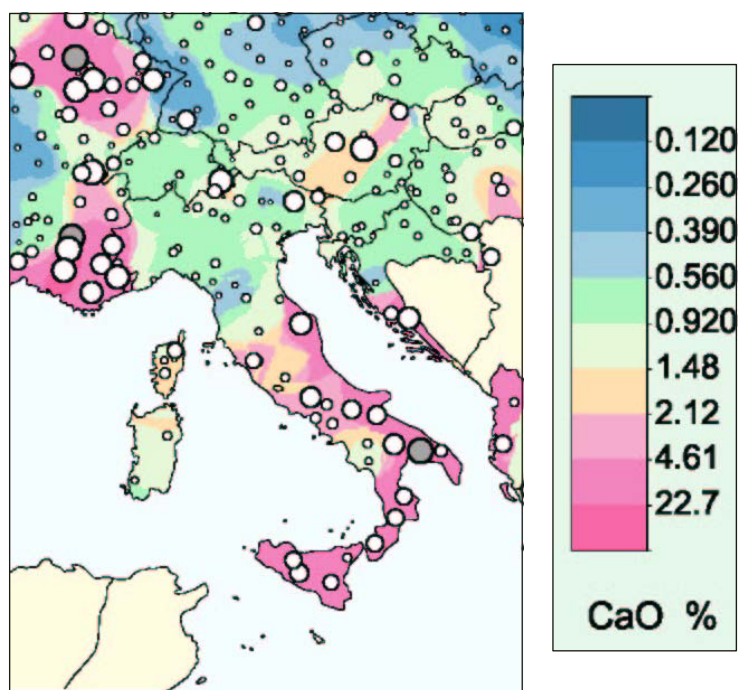
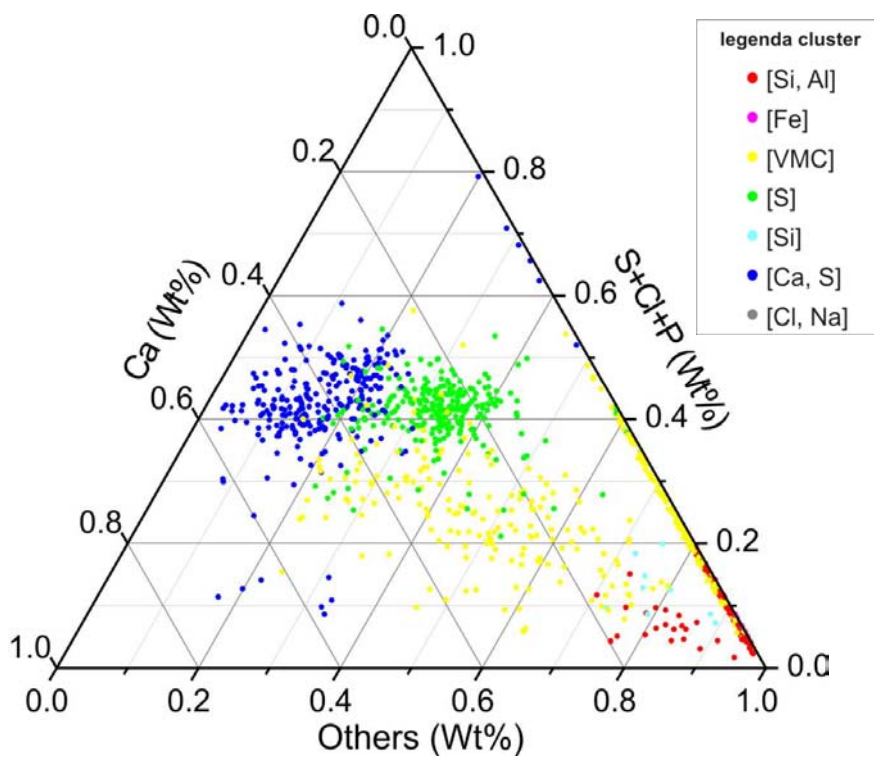
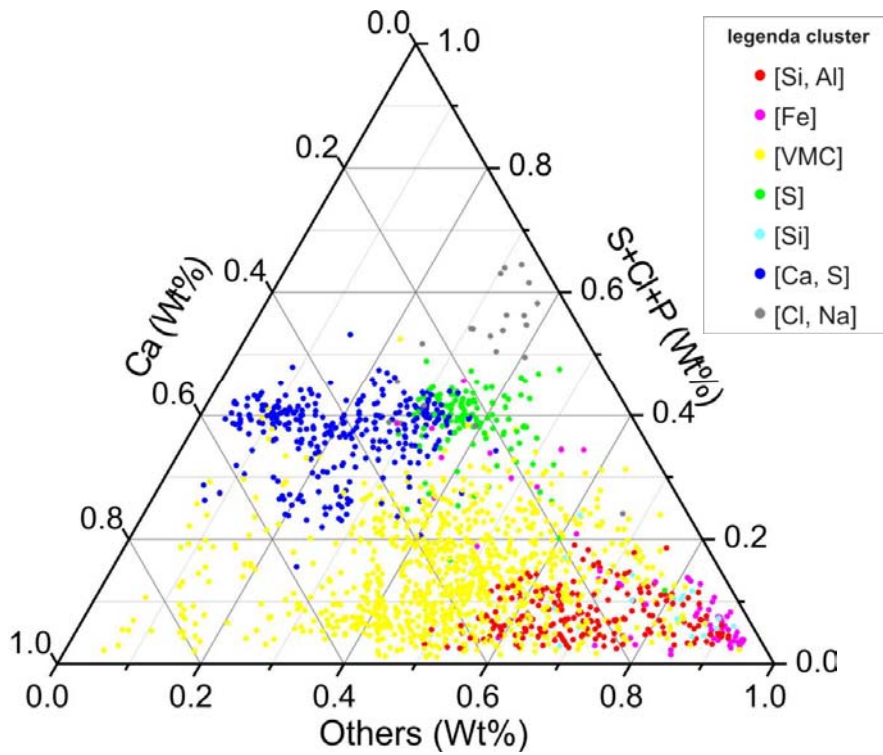


Fig. 43 - Mappa geochimica dei suoli (percentuali di CaO nel topsoil; da Salminen et al., 2005).

In tali grafici si possono immaginare tre linee di tendenza che si dipartono dal vertice Others (somma di tutti gli elementi considerati nell'analisi che non compaiono negli altri lati): una prima che tende verso la zona del vertice (S+Cl+P) con basse percentuali di Ca, che rappresenta gli aggregati di particelle quarzoso/silicatiche con sali di origine secondaria quali $(\text{NH}_4, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg})_x(\text{SO}_4, \text{PO}_4, \text{Cl})_y$; una seconda tende verso il vertice Ca, che rappresenta particelle formate da aggregati di quarzo/silicati probabilmente con CaCO_3 ; la terza tende verso il punto 0,55 dell'asse Ca, che rappresenta il punto teorico del CaSO_4 nel grafico. Queste particelle di CaSO_4 impure derivano in gran parte dall'interazione dell'inquinamento da SO_2 con la componente minerale Ca-carbonatica o comunque ricca in Ca, non potendo comunque discriminare un'eventuale, seppure subordinata, componente cristallina naturale di gesso o anidrite di provenienza sahariana.



Anche in tali grafici è evidente la minore importanza della componente a Ca nei giorni in-dust, testimoniata dall'assenza della relativa ideale linea di tendenza, già evidenziata nel paragrafo 9.4.3.

Gli elementi che caratterizzano maggiormente il cluster [S], dopo lo S, sono il Na e il K, seguiti dal Ca per la contiguità con il cluster [Ca, S] già rilevata (cfr. Tab. 12). I grafici binari Na-S evidenziano l'importanza maggiore di tale cluster nella frazione PM₁ (cfr. Fig. 46 e Fig. 47)

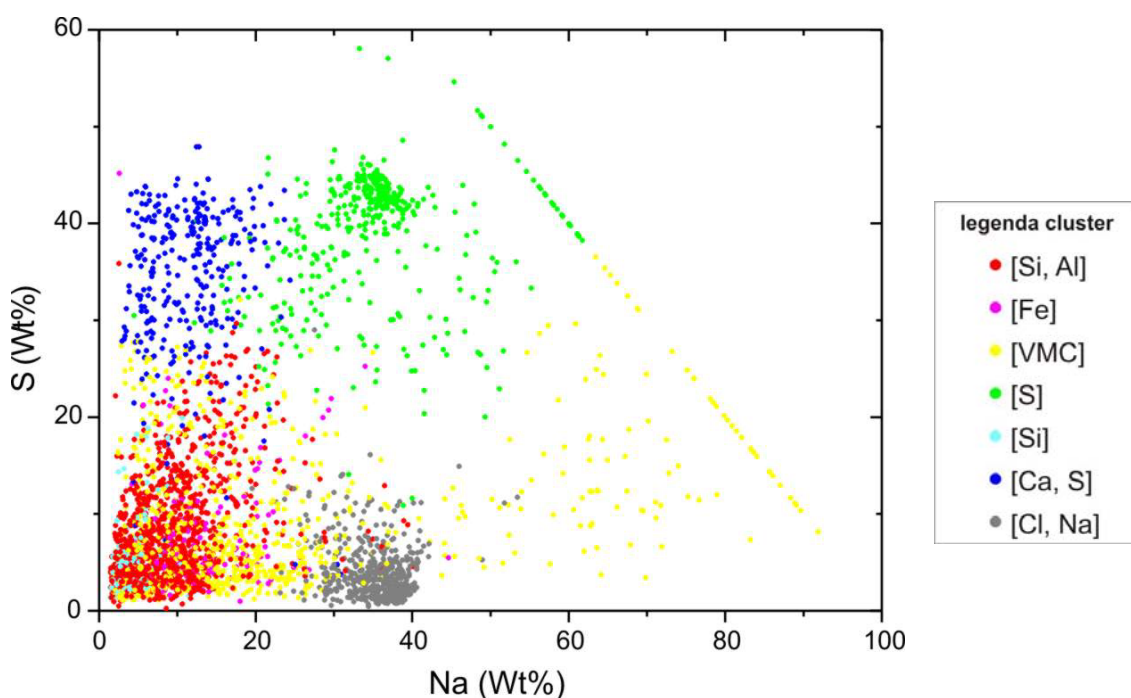


Fig. 46 -Grafico binario Na-S per la frazione PM₁₀ a CR nei giorni no-dust.

La presenza di particelle solfato-sodiche è da riferirsi a diverse componenti: le particelle caratterizzate da un rapporto atomico Na/S circa unitario rappresentano probabilmente inquinanti secondari quali NaHSO₄ o CH₃SO₃Na (vedi paragrafo 1.2); l'eccesso di S o di Na e la presenza di altri cationi può indicare l'aggregazione nelle particelle tra CaSO₄, NaCl e Na₂SO₄ (Anderson et al., 1996). D'altra parte, come già discusso (paragrafo 9.4.1), lo S tende anche a costituire il ricoprimento di particelle solide preesistenti; infatti, la sua diffusa distribuzione nella composizione di molte particelle indica la tendenza dei solfati di origine secondaria a nucleare in maniera eterogenea sulle particelle solide dell'aerosol.

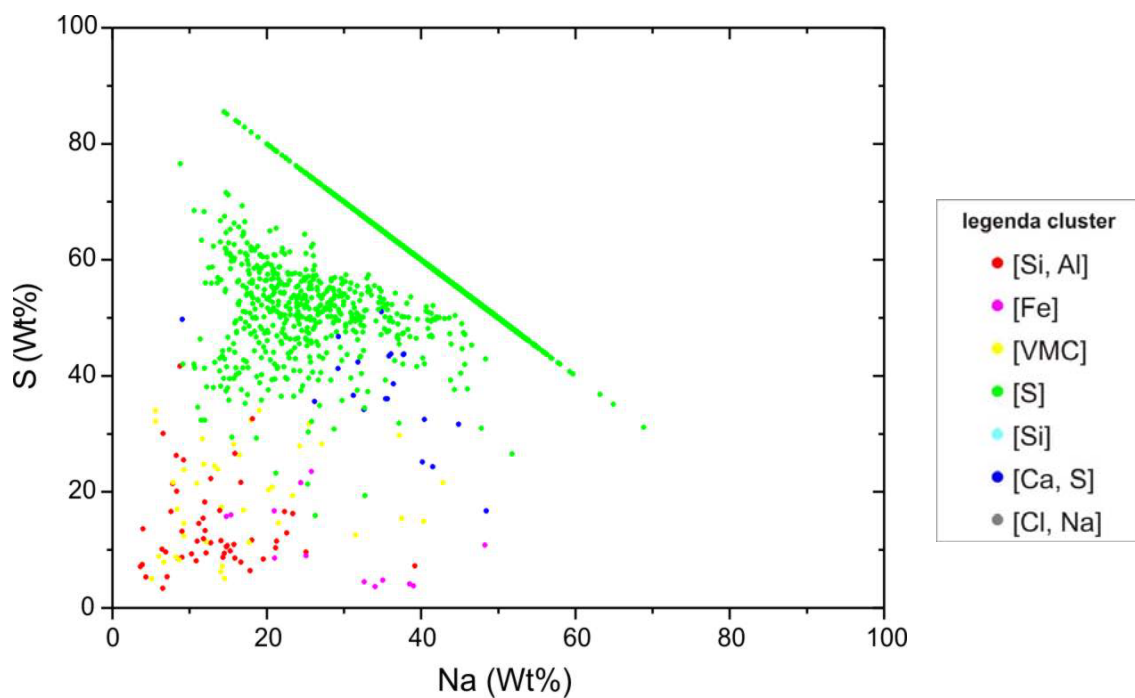


Fig. 47 -Grafico binario Na-S per la frazione PM₁ a CR nei giorni no-dust.

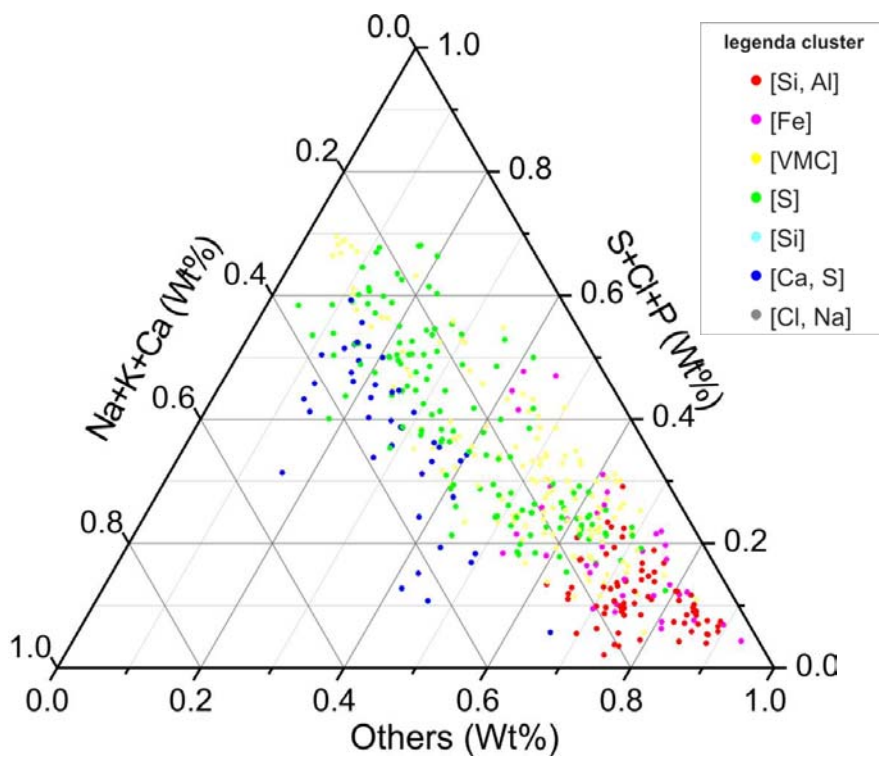


Fig. 48 -Grafico ternario Others-(Na+K+Ca)-(S+Cl+P) per la frazione PM₁ a CR nei giorni no-dust.

La natura composizionale eterogenea delle particelle, seppure in prevalenza solfatiche, appare chiara nel grafico ternario relativo al PM_{10} (Fig. 48).

9.4.5 Cluster [Ca, S]

Il cluster [Ca, S], in assenza di sorgenti minerali naturali di gesso o anidrite, è attribuito alla solfatazione del Ca nel particolato, connessa all'interazione della componente secondaria (antropica) con la componente Ca-carbonatica. Da notare, comunque, che una parte può essere riferita direttamente all'apporto sahariano, anche se minoritaria rispetto alle altre maggiormente caratterizzanti (vedi bibliografia 9.4.1); infatti i grafici binari Ca-S (Fig. 49 e Fig. 50) sembrano evidenziare la migliore definizione del cluster [Ca, S] nei giorni in-dust rispetto a quelli no-dust (minore estensione dell'ellisse di confidenza al 95%).

Come già osservato, si può notare la contiguità con il cluster [S], maggiore in ambiente sub-urbano (vedi Fig. 44, Fig. 45 e Appendice). In ogni caso, i grafici di Fig. 41 e Fig. 42 mostrano che il cluster è abbastanza distinto dal cluster [VMC] che contiene le particelle maggiormente ricche in Ca.

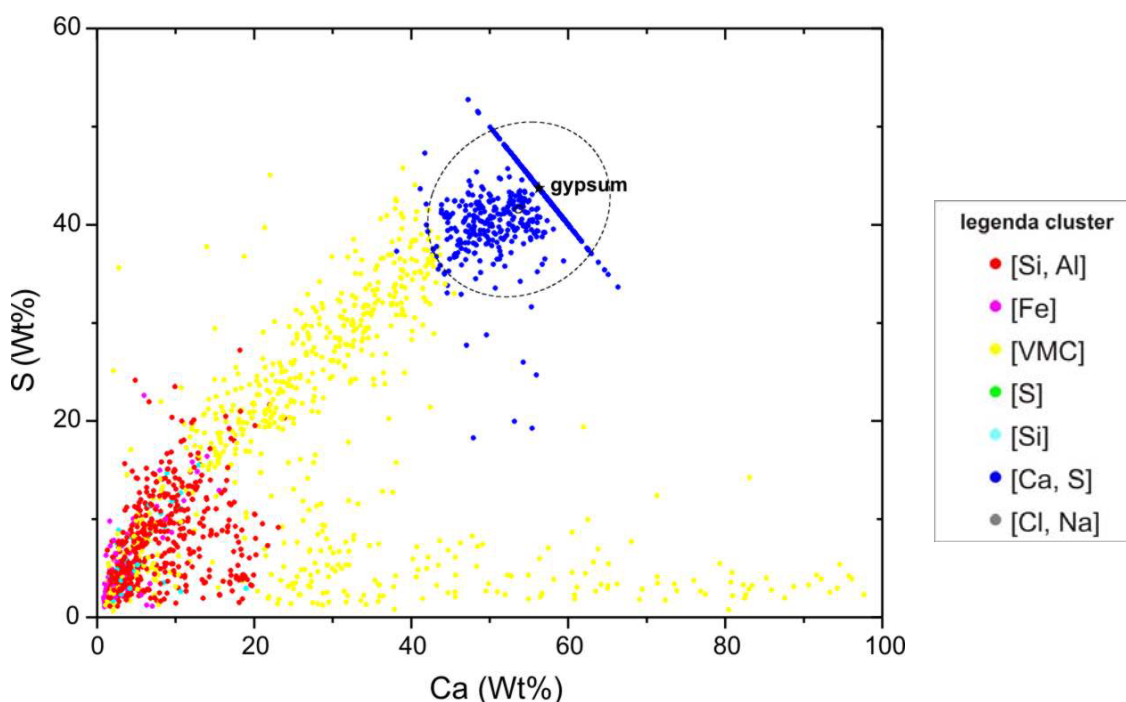


Fig. 49 -Grafico binario Ca-S per la frazione PM_{10} a CF nei giorni in-dust, con riportate la composizione del minerale puro e l'ellisse di confidenza al 95% (di previsione e media) per il cluster [Ca, S].

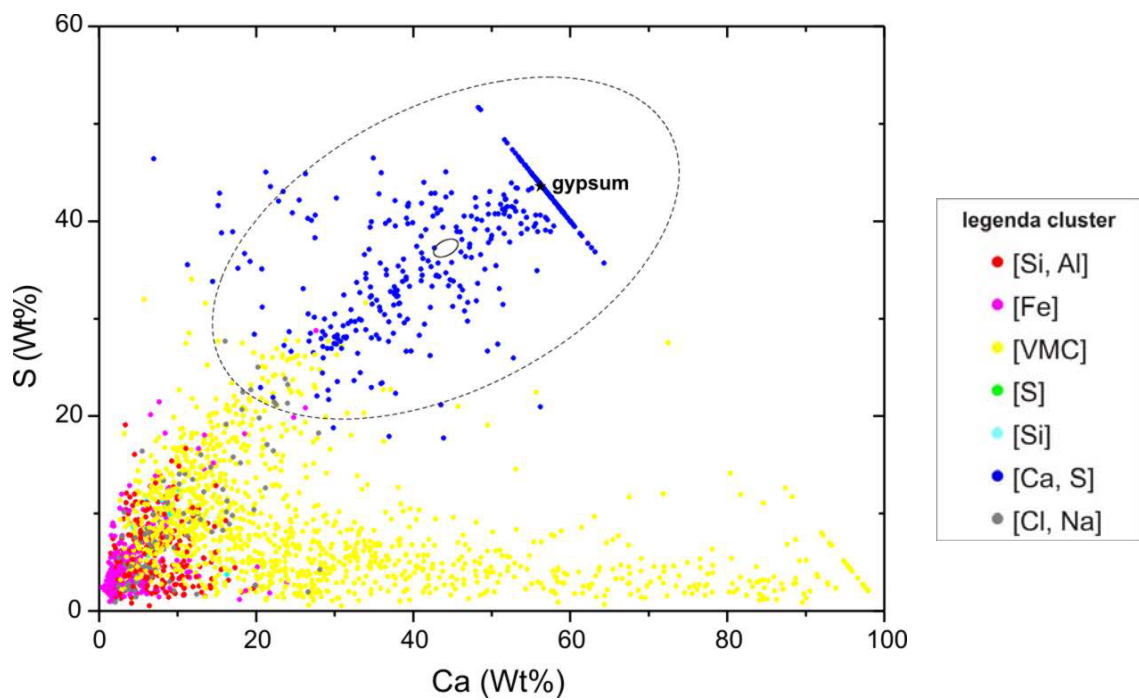


Fig. 50 -Grafico binario Ca-S per la frazione PM₁₀ a CF nei giorni no-dust, con riportate la composizione del minerale puro e l'ellisse di confidenza al 95% (di previsione e media) per il cluster [Ca, S].

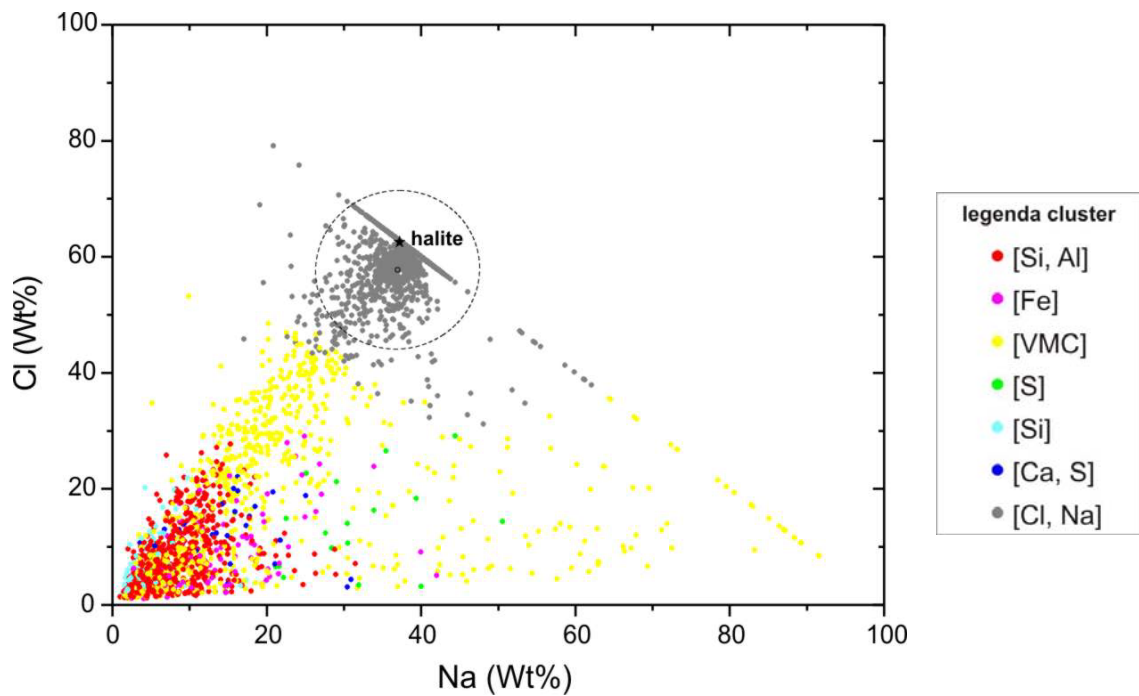


Fig. 51 -Grafico binario Na-Cl per la frazione PM₁₀ a CR nei giorni no-dust, con riportato la composizione del minerale puro e l'ellisse di confidenza al 95% (di previsione e media) per il cluster [Cl, Na].

9.4.6 Cluster [Cl, Na]

Il cluster è di evidente origine marina ed è presente solo nelle frazioni maggiori dei giorni no-dust (Fig. 51). La sua assenza nei giorni dust (Fig. 52) è probabilmente legata alle dinamiche di ricaduta del materiale sahariano – il cui trasporto avviene, come già evidenziato, a quote relativamente elevate (1000-5000 m s.l.m.) senza necessariamente coinvolger gli strati inferiori – che comportano condizioni di circolazione atmosferica limitanti l’apporto marino locale. L’allineamento di molte particelle sull’ideale linea di congiungimento tra origine del grafico e composizione del minerale puro (halite) riflette la loro composizione polifasica, che ne giustifica l’attribuzione in buona parte al cluster [VMC].

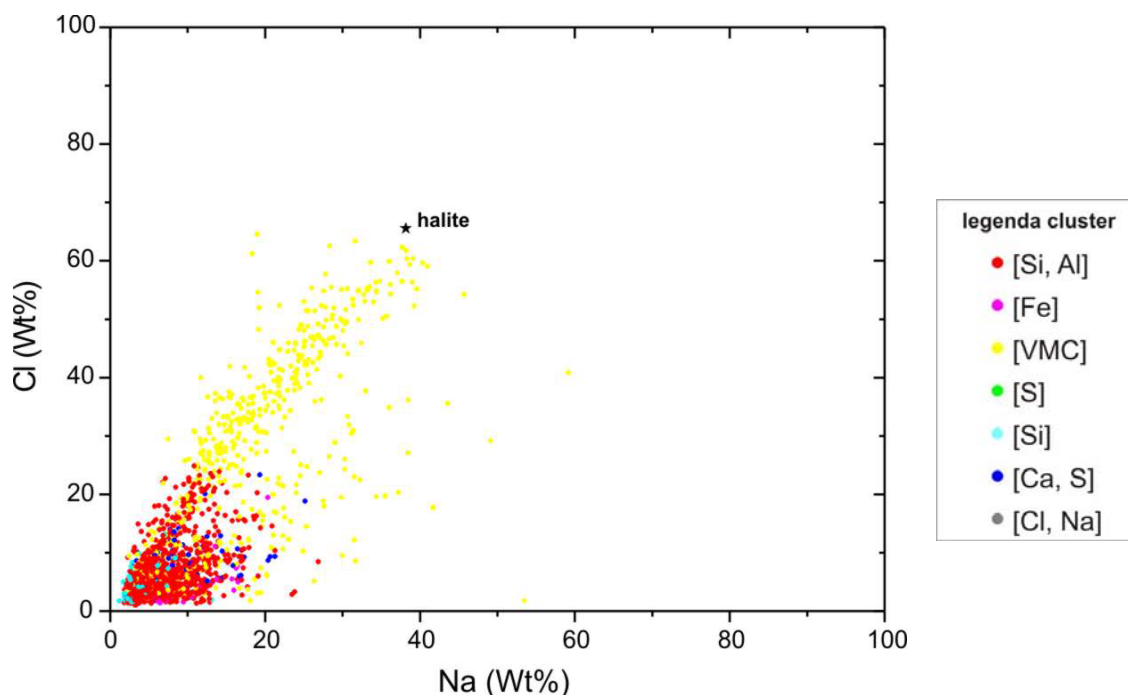


Fig. 52 -Grafico binario Na-Cl per la frazione PM₁₀ a CR nei giorni in-dust, con riportato la composizione del minerale puro.

9.5 Considerazioni sulla morfologia delle particelle

L’esame delle caratteristiche morfologiche delle particelle è stato condotto riferendosi a due parametri acquisiti in automatico dal sistema: il diametro della particella circolare

(sferica) equivalente a quello della particella reale (ECD) e il rapporto di aspetto, dato dal rapporto tra il maggiore e il minore diametro di Feret della particella.

Il grafico che riepiloga la distribuzione percentuale delle particelle dei vari cluster secondo le loro dimensioni (Fig. 53) evidenzia che i diametri delle particelle del cluster [S] ricadono principalmente nelle classi dimensionali inferiori (prevalenza nella frazione PM₁), come già emerso nella discussione dei paragrafi precedenti. Analogamente viene confermata che la percentuale di particelle del cluster [Si, Al] decresce al diminuire delle dimensioni considerate, rispecchiando l'usuale dicotomia che vede dominare nella frazione PM₁₀ le particelle cristalline e nella frazione PM₁ quelle antropiche. Anche il cluster [VMC] appare caratterizzare maggiormente le classi dimensionali superiori, principalmente a causa della presenza della componente di particelle ricche in Ca.

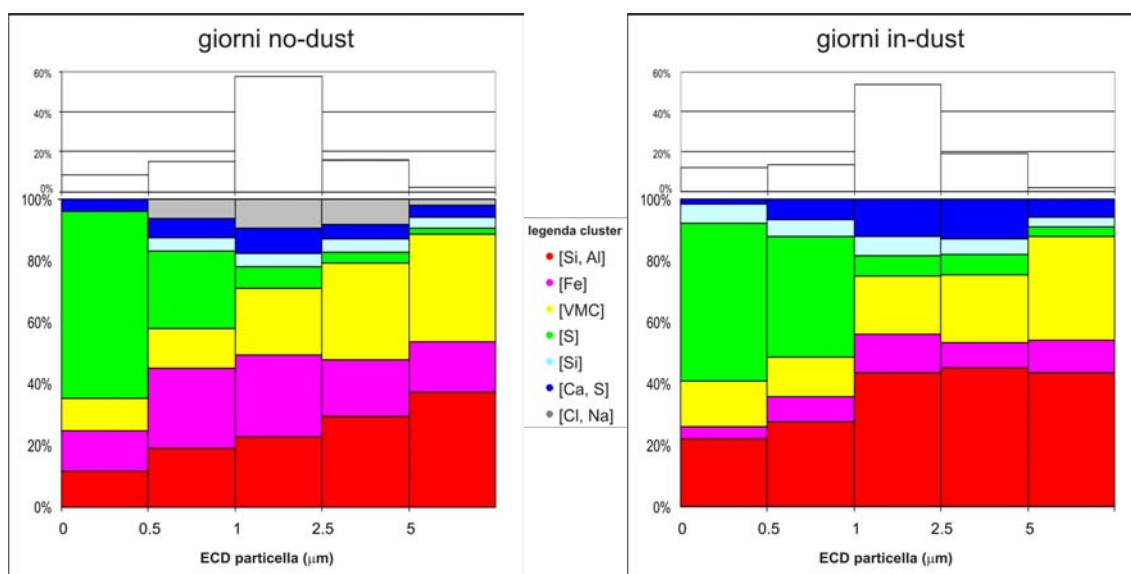


Fig. 53 -Distribuzione percentuale delle particelle, totali (sopra) e suddivise per cluster di appartenenza (sotto) nelle diverse classi dimensionali sulla base del loro diametro circolare equivalente; distinzione tra giorni no-dust (sinistra) e giorni in-dust (destra).

Si evidenzia come fatto di rilievo che nei giorni in-dust il cluster [Si] comprende particelle nella classe dimensionale inferiore (presenza anche nella frazione PM₁), indicando la maggiore quantità di tale componente legata all'apporto sahariano. Il cluster [Na, Cl] è assente nella classe dimensionale inferiore.

La distribuzione del numero di particelle nelle varie classi dimensionali evidenzia il suo massimo in corrispondenza di diametri compresi tra 1 e 2,5 μm e la scarsa presenza di particelle con diametro equivalente superiore a 5 μm ; queste caratteristiche sono dovute principalmente a due fattori concomitanti: il primo, che trattandosi di diametro circolare equivalente questo tenderà inevitabilmente a sottostimare le dimensioni massime delle particelle; il secondo, che le particelle cristalline campionate dallo strumento del PM_{10} , che provvede al “taglio” aerodinamico delle dimensioni alla soglia dei 10 μm , presentano in realtà un diametro centrato sui 6 μm circa, considerando una densità media di 2,7 g cm^{-3} (vedi paragrafo 8.1.2).

Il grafico del rapporto di aspetto (Fig. 54) evidenzia la maggiore tendenza all’irregolarità delle particelle del cluster [S] e quella contraria, ancora più evidente, delle particelle del cluster [Na, Cl], che rispecchia quanto già noto in letteratura e evidenziato anche nelle immagini in elettroni secondari riprese manualmente durante le analisi SEM (Fig. 55), che mostrano la forma allungata delle particelle solfatiche e quelle più rotondeggianti di quelle silicatiche e di NaCl (sotto ad ogni immagine della particella è riprodotto il relativo spettro acquisito).

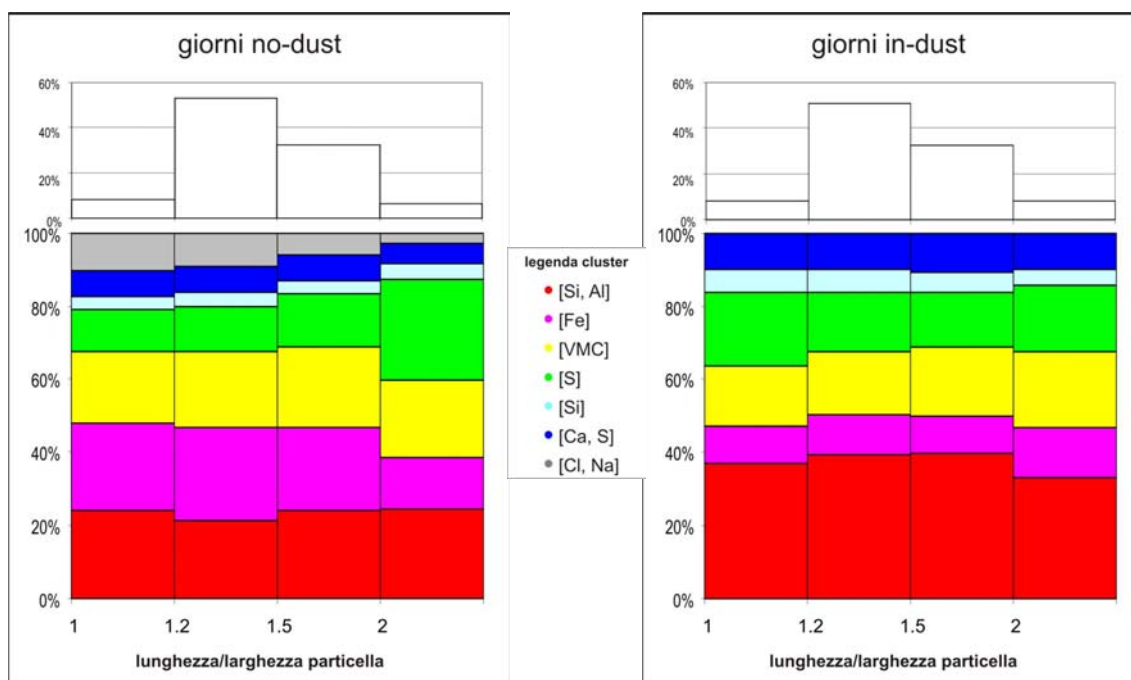


Fig. 54 -Distribuzione percentuale delle particelle, totali (sopra) e suddivise per cluster di appartenenza (sotto), nelle diverse classi di aspetto sulla base del rapporto tra dimensioni maggiore e minore; distinzione tra giorni no-dust (sinistra) e giorni in-dust (destra).

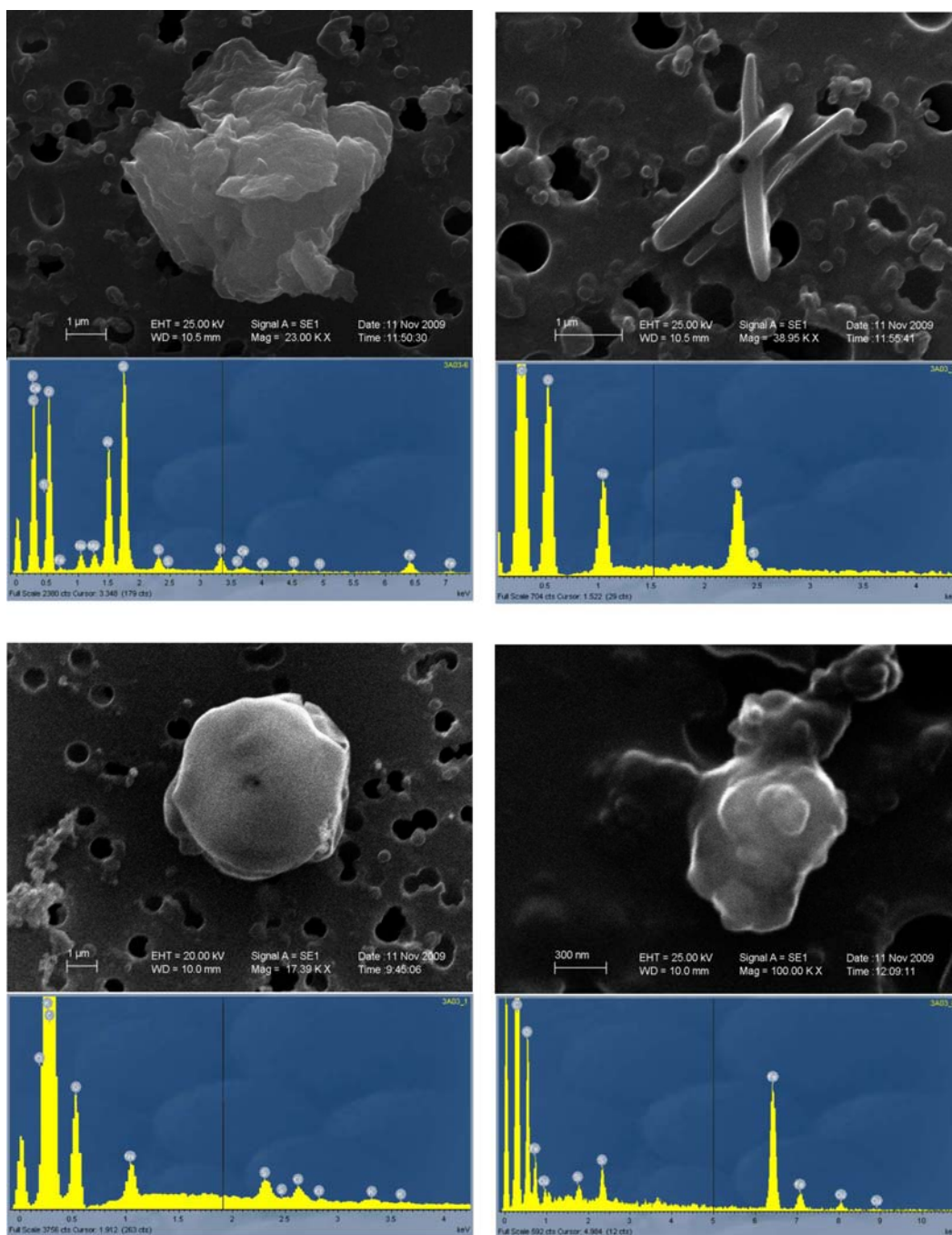


Fig. 55 - Immagini di alcune particelle al SEM con sotto i rispettivi spettri di acquisizione: alluminosilicato (in alto a sinistra), solfato sodico (in alto a destra), NaCl (in basso a sinistra) e ricca in Fe (in basso a destra).

10. Conclusioni

Lo studio ha fornito un quadro generale dell'afflusso in Italia delle polveri sahariane (giorni in-dust), stimandone il contributo e l'influenza sui superamenti del limite normativo giornaliero (DLV) previsto per la concentrazione del PM_{10} .

In particolare, l'analisi delle serie di misurazioni registrate nel periodo 2001-2007 presso quattro stazioni di fondo ubicate a diverse latitudini (Gherardi, Febbio, Fontechiari e Boccadifalco), ha rilevato, come ipotizzabile, l'influenza decrescente degli episodi di apporto di polvere sahariana da sud verso nord, sia in termini di numero di episodi che di valori di concentrazione. Lo studio ha anche rilevato come tale incidenza sia maggiore nel periodo primavera/estate rispetto a quello autunno/inverno, in tutte le stazioni considerate.

Di particolare interesse l'incidenza di tali apporti sugli episodi di superamento del DLV, minima ma non trascurabile al nord (8% dei casi a Gherardi), dove la causa prevalente delle eccedenze è legata all'inquinamento antropico (maggiore nel periodo autunno/inverno), e praticamente totale a Boccadifalco, dove il 97% circa delle eccedenze è da ricondurre ai giorni in-dust. La porzione centrale della penisola presenta una situazione intermedia, anche a livello di distribuzione stagionale degli eventi.

In ogni caso, solo una piccola parte degli episodi in-dust causa una eccedenza del DLV (18,3% dei casi a Boccadifalco massima incidenza).

Altro risultato di rilievo è rappresentato dall'aver evidenziato uno schema sinottico-tipo per gli episodi di afflusso sahariano, con lievi differenze nelle diverse stagioni. L'instaurarsi di questi afflussi dai settori meridionali è, infatti, legato al manifestarsi di un sistema di anomalie costituito da una cella di "alto" sul Mediterraneo e da una cella di "basso" in posizione occidentale rispetto a questa, dove i termini alto e basso si riferiscono ai valori di parametri quali altezza di geopotenziale e temperatura.

In definitiva si è rilevato un forte impatto potenziale degli apporti sahariani nelle stazioni di fondo, con probabili ripercussioni di rilievo anche in ambito urbano.

Questo è stato verificato mediante l'analisi dei dati relativi al periodo 15 febbraio-15 aprile 2009, durante il quale è stato effettuato il campionamento del particolato nel comune di Roma, in ambiente suburbano (Castel Romano, nelle frazioni PM_{10} , $PM_{2.5}$ e

PM₁) e urbano (Corso Francia, nelle frazioni PM₁₀, PM_{2.5}). Il valore del contributo sahariano calcolato a Castel Romano è, infatti, sufficiente a ricondurre i valori di PM₁₀ entro il limite normativo di 50 µg m⁻³ in due casi sulle tre eccedenze registrate riconducibili a giorni in-dust.

Anche la ricostruzione delle condizioni sinottiche ha confermato quanto emerso nella parte precedente dello studio basata sull'analisi e l'interpretazione dei dati di archivio.

La procedura predisposta per l'individuazione e l'analisi in automatico delle singole particelle al SEM-EDS ha poi permesso la raccolta di una mole di dati impossibile da acquisire in modo manuale in tempi ragionevoli. L'elaborazione dei dati acquisiti è stata effettuata distinguendo tra ambiente urbano e suburbano e tra giorni con apporto di polveri sahariane (in-dust) e giorni nei quali tale apporto è assente (no-dust).

I risultati hanno evidenziato la prevalenza di composizioni complesse per le singole particelle (il 17% circa è composto da un solo elemento, principalmente Fe nel PM₁₀ e PM_{2.5}, S nel PM₁). Il numero di particelle "mono-elementali" è, comunque, inversamente proporzionale alla dimensione della frazione granulometrica considerata.

Tale complessità non ha agevolato l'interpretazione dei risultati delle analisi di correlazione e delle componenti principali, che comunque evidenziano la tendenza all'associazione soprattutto tra Si e Al, aspetto maggiormente qualificante dell'apporto crostale al PM.

La cluster analysis ha, infine, consentito l'attribuzione di ciascuna delle circa 67.000 particelle ad uno dei sette gruppi principali individuati sulla base della loro composizione (in peso percentuale degli elementi); tali cluster risentono comunque della prevalente composizione polifasica delle particelle medesime.

Lo studio ha poi mostrato l'utilità della costruzione dei grafici binari e ternari tra i vari elementi rilevati, che contribuisce in maniera determinante all'interpretazione dei dati dell'analisi statistica, chiarendo meglio i rapporti tra i vari contributi. Risulta evidente la maggiore influenza percentuale del cluster [Si, Al] nei giorni in-dust, direttamente connessa all'afflusso di polvere sahariana; il cluster [Cl, Na], riferibile alla vicinanza del mare, caratterizza, invece, i giorni no-dust, probabilmente a causa del fatto che nei giorni in-dust l'afflusso di materiale sahariano è legato a meccanismi di trasporto delle masse d'aria che interessano quote relativamente elevate (1500–5000 m) senza necessariamente coinvolgere gli strati inferiori.

Molta importanza sembra rivestire il cluster [Fe], soprattutto nei giorni no-dust, a testimoniarne la natura prettamente locale probabilmente connessa all'alto contenuto in Fe delle rocce vulcaniche laziali, i cui affioramenti più prossimi sono poco a nord dell'area urbana (maggiore influenza a CF che a CR); comunque, non può essere escluso un contributo da parte di attività antropiche. Anche per la componente a Ca del cluster [VMC] possiamo ipotizzare un'origine prevalentemente locale e/o regionale in quanto caratteristica soprattutto dei giorni no-dust.

La componente più fine del particolato (PM_{10}) è caratterizzata dalla predominanza del cluster [S] legato all'inquinamento antropico, pur presentando comunque una permanenza dei cluster [Si, Al] e [Si], soprattutto nei giorni in-dust, più propriamente legati al contributo crostale naturale. In ogni caso, la diffusa distribuzione dello S nella composizione di molte particelle indica la predisposizione dei solfati di origine secondaria a depositarsi sulle particelle solide dell'aerosol a costituire una patina di ricoprimento.

Dal punto di vista morfologico si è evidenziato che le particelle del cluster [S] presentano dimensioni (ECD) in prevalenza inferiori a $1 \mu m$, con rapporto di aspetto anche superiore a 2, che ne indica la forma tendenzialmente allungata. Il numero di particelle del cluster [Si, Al], invece, decresce con il diminuire delle dimensioni considerate, mostrando una ampia variazione di forma. Infine, le particelle del cluster [Cl, Na] tendono ad assumere una forma più prossima a quella sferica (rapporto di aspetto tra 1 e 1,2).

In definitiva, le percentuali di particelle attribuibili a contributi crostali sono risultate comunque elevate, evidenziando anche l'importanza degli apporti locali e/o regionali, oltre che di quelli distali di origine sahariana. Per tale motivo considerare il loro contributo potrebbe portare a detrazioni importanti anche nei giorni no-dust, limitando ulteriormente i superamenti del DLV del PM_{10} .

Quanto emerso con lo studio può portare ad una parziale revisione delle politiche per la qualità dell'aria in Italia. Tuttavia, si ritiene necessario un miglioramento della rete di monitoraggio delle concentrazioni del $PM_{2.5}$ e del PM_{10} ed una migliore distribuzione territoriale delle stazioni di misura, prevedendo anche il campionamento pluriennale del particolato, al fine dell'individuazione dei rapidi cambiamenti legati agli episodi sahariani e per una validazione dei metodi per quantificarne il contributo ai valori di concentrazione del PM alle varie latitudini dell'Italia.

Bibliografía

- Alastuey, A., X. Querol, S. Castillo, M. Escudero, A. Avila, E. Cuevas, C. Torres, P.-M. Romero, F. Exposito, O. García, J.P. Diaz, R. Van Dingenen & J.P. Putaud (2005). Characterisation of TSP and PM_{2.5} at Izaña and Sta. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan Dust Episode (July 2002), *Atmos. Env.*, *39*, 4715-4728.
- Alfaro, S.C. & L. Gomes (2001). Modeling mineral aerosol production by wind erosion: Emission intensities and aerosol size distributions in source areas, *J. Geophys. Res.*, *106*, 18075-18084.
- Allen, G., C. Sioutas, P. Koutrakis, R. Reiss, F.W. Lurmann & P.T. Roberts (1997). Evaluation of the TEOM[®] method for measurement of ambient particulate mass in urban areas, *J. Air Waste Manage.*, *47*, 682-689.
- Almeida, S.M., C.A. Pio, M.C. Freitas, M.A. Reis & M.A. Trancoso (2006). Approaching PM_{2.5} and PM_{2.5-10} source apportionment by mass balance analysis, principal component analysis and particle size distribution, *Sci. Total Environ.*, *368*, 663-674.
- Alpert, P., P. Kishcha, A. Shtivelman, S.O. Krichak, & J.H. Joseph (2004). Vertical distribution of Saharan dust based on 2.5-year model predictions, *Atmos. Res.*, *70*, 109-130.
- Anderson, J.R., P.R. Buseck, D.A. Saucy & J. Pacyna (1992). Characterization of individual fine-fraction particles from the Arctic aerosol at Spitsbergen, May-June, 1987, *Atmos. Env.*, *26A*, 1747-1762.
- Anderson, J.R., P.R. Buseck, T. Patterson & R. Arimoto (1996). Characterization of the Bermuda tropospheric aerosol by combined individual-particle and bulk-aerosol analysis, *Atmos. Env.*, *30*, 319-338.
- Ansmann A., J. Bosenberg, A. Chaikovsky, A. Comeron, S. Eckhardt, R. Eixmann, V. Freudenthaler, P. Ginoux, L. Komguem, H. Linné, M.A. Lopez Marquez, V. Matthias, I. Mattis, V. Mitev, D. Muller, S. Music, S. Nickovic, J. Pelon, L. Sauvage, P. Sobolewsky, M.K. Srivastava, A. Stohl, O. Torres, G. Vaughan, U. Wandinger & M. Wiegner (2003). Long-range transport of Saharan dust to northern Europe: The 11—16 October 2001 outbreak observed with EARLINET, *J. Geophys. Res.*, *108*, doi:10.1029/2003JD003757
- Aragon Pina, A., G. Torres Villasenor, M. Monroy Fernandez, A. Luszczewski Kudra & R. Leyva Ramos (2000). Scanning electron microscope and statistical analysis of suspended heavy metal particles in San Luis Potosi, Mexico, *Atmos. Env.*, *34*, 4103-4112.
- Artinano B., P. Salvador, D.G. Alonso, X. Querol & A. Alastuey (2003). Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes, *Environ. Pollut.*, *125*, 453-465.

- Barkan, J., P. Alpert, H. Kutiel & P. Kirshcha (2005). Synoptics of dust transportation days from Africa toward Italy and central Europe, *J. Geophys. Res.*, *110*, doi:10.1029/2004JD005222.
- Berico M, F. Monforti, L. Vitali & G. Zanini (2004). *Progetto per la "Rete Italiana Particolato Atmosferico" (RIPA)*, 43 pp., ENEA, Roma, Unità Tecnico-Scientifica Protezione e Sviluppo dell'Ambiente e del Territorio, Tecnologie Ambientali, bozza del 27.09.2004.
- Bernabé, J.M., M.I. Carretero, & E. Galán (2005). Mineralogy and origin of atmospheric particles in the industrial area of Huelva (SW Spain), *Atmos. Env.*, *39*, 6777-6789.
- Blanco, A., F. De Tomasi, E. Filippo, D. Manno, M.R. Perrone, A. Serra, A.M. Tafuro, & A. Tepore (2003). Characterization of African dust over southern Italy, *Atmos. Chem. Phys.*, *3*, 2147-2159.
- Bondarenko, I., B. Treiger, R. Van Grieken & P. Van Espen (1996). IDAS: a Windows based software package for cluster analysis, *Spectrochim. Acta*, *51B*, 441-456.
- Brunekreef, B. & B. Forsberg (2005). Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health, *Eur. Respir. J.*, *26*, 309-318.
- Brunekreef, B. & R.L. Maynard (2008). A note on the 2008 EU standards for particulate matter, *Atmos. Env.*, *42*, 6425-6430.
- Caquineau, S., A. Gaudichet, L. Gomes & M. Legrand (2002). Mineralogy of Saharan dust transported over northwestern tropical Atlantic Ocean in relation to source regions, *J. Geophys. Res.*, *107*, doi:10.1029/2000JD000247.
- Cardell, C., F. Delalieux, K. Roumpopoulos, A. Moropoulou, F. Auger & R. Van Grieken (2003). Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in SW France, *Constr. Build. Mater.*, *17*, 165-179.
- Casuccio, G.S., S.F. Schlaegle, T.L. Lersch, G.P. Huffman, Y. Chen & N. Shah (2004). Measurement of fine particulate matter using electron microscopy techniques, *Fuel Process. Technol.*, *85*, 763-779.
- Choel M., K. Deboudt, P. Flament, L. Aimoz & X. Meriaux (2007). Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: Influence of steel works on iron apportionment, *Atmos. Env.*, *41*, 2820-2830.
- Chow, J.C., J.G. Watson, D.H. Lowenthal & R.J. Countess (1996). Sources and chemistry of PM₁₀ aerosol in Santa Barbara County, CA, *Atmos. Env.*, *30*, 1489-1499.
- Chow, J.C., J.G. Watson, S.A. Edgerton & E. Vega (2002). Chemical composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City during 1997, *Sci. Total Environ.*, *287*, 177-201.

- Chow, J.C., J.G. Watson, L.L. Ashbaugh & K.L. Magliano (2003). Similarities and differences in PM10 chemical source profiles for geological dust from the San Joaquin Valley, California, *Atmos. Env.*, *37*, 1317-1340.
- Conner T.L., G.A. Norris, M.S. Landis & R.W. Williams (2001). Individual particle analysis of indoor, outdoor, and community samples from the 1998 Baltimore particulate matter study, *Atmos. Env.*, *35*, 3935-3946.
- Conte, M., M. Colacino & E. Piervitali (1996). Atlantic disturbances deeply penetrating the African continent: effects over Saharan regions and the Mediterranean Basin, In *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, edited by S. Guerzoni & R. Chester, pp. 93-102, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Cormier, S.A., S. Lomnicki, W. Backes & B. Dellinger (2006). Origin and Health Impacts of Emissions of Toxic By-Products and Fine Particles from Combustion and Thermal Treatment of Hazardous Wastes and Materials, *Environ. Health Persp.*, *114*, 810-817.
- Coudé-Gaussen, G., P. Rognon, G. Bergametti, L. Gomes, B. Strauss, J.M. Gros & M.N. Le Coustumer (1987). Saharan dust on Fuerteventura Island (Canaries): chemical and mineralogical characteristics, air mass trajectories, and probable sources. *J. Geophys. Res.*, *92*, 9753-9771.
- Coz, E., F.J. Gomez-Moreno, M. Pujadas, G. Casuccio, T.L. Lersch & B. Artinano (2009). Individual particle characteristics of North African dust under different long-range transport scenarios, *Atmos. Env.*, *43*, 1850-1863.
- Dayan, U., J.L. Heffter & J.M. Miller (1996). Seasonal distribution of the Boundary Layer Depths over the Mediterranean Basin, In *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, edited by Guerzoni S. & Chester R., pp. 93-112, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Deininger C.K. & V.K. Saxena (1997). A validation of back trajectories of air masses by principal component analysis of ion concentrations in cloud water, *Atmos. Env.*, *31*, 295-300.
- Della Lucia, M., A. Marchetto, R. Mosello & G.A. Tartari (1996). Studies on a chemical gradient of atmospheric deposition from the Po valley to the Alps, *Water Air Soil Poll.*, *87*, 171-187.
- de'Munari E., I. Allegrini, N. Bardizza, N. Carfagno, N. Di Carlo, A. Gaeta, G. Lanzani, M. Malaguti, G. Marson, C. Melegari, F. Moricci, P. Pagotto & L. Ramponi (2004). *Linee guida per la predisposizione delle reti di monitoraggio della qualità dell'aria in Italia*, 48 pp., Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici, Roma e Centro Tematico Nazionale Atmosfera Clima Emissioni, Milano.
- Dordevic D., Z. Vukmirovic, I. Tomic & M. Unkasevic (2004). Contribution of dust transport and resuspension to particulate matter levels in the Mediterranean atmosphere, *Atmos. Env.*, *38*, 3637-3645.

- Draxler, R.R. & G.D. Hess (1997). Description of the HYSPLIT_4 modeling system, *Technical Memorandum ERL ARL*, 224, 28 pp., NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Draxler, R.R. & G.D. Hess (1998). An overview of the HYSPLIT_4 modelling system for trajectories, dispersion, and deposition, *Aust. Meteorol. Mag.*, 47, 295-308.
- Draxler, R.R. & G.D. Rolph (2003). HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Ebert, M., S. Weinbruch, A. Rausch, G. Gorzawski, P. Hoffmann, H. Wex & G. Helas (2002). Complex refractive index of aerosols during LACE 98 as derived from the analysis of individual particles. *J. Geophys. Res.*, 107, doi:10.1029/2000JD000195.
- Ebert, M., S. Weinbruch, P. Hoffmann & H.M. Ortner (2004). The chemical composition and complex refractive index of rural and urban influenced aerosols determined by individual particle analysis. *Atmos. Env.*, 38, 6531-6545.
- Engelbrecht, J.P., L. Swanepoel, J.C. Chow, J.G. Watson & R.T. Egami (2001). PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations from the Qalabotjha Low-Smoke Fuels Macro-Scale Experiment in South Africa, *Environ. Monit. Assess.*, 69, 1-15.
- Engelstaedter, E., I. Tegen & R. Washington (2006). North Africa dust emission and transport, *Earth-Sci. Rev.*, 79, 73-100.
- Esbert, R.M., F. Diaz-Pache, C.M. Grossi, F.J. Alonso & J. Ordaz (2001). Airborne particulate matter around the Cathedral of Burgos (Castilla y León, Spain). *Atmos. Env.*, 35, 441-452.
- Escudero M., S. Castillo, X. Querol, A. Avila, M. Alarcon, M.M. Viana, A. Alastuey, E. Cuevas and S. Rodriguez (2005). Wet and dry African dust episodes over eastern Spain, *J. Geophys. Res.*, 110, doi:10.1029/2004JD004731.
- Escudero, M., A. Stein, R.R. Draxler, X. Querol, A. Alastuey, S. Castillo & A. Avila (2006). Determination of the contribution of northern Africa dust source areas to PM₁₀ concentrations over the central Iberian Peninsula using the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory model (HYSPLIT) model, *J. Geophys. Res.*, 111, doi:10.1029/2005JD006395.
- Escudero, M., X. Querol, J. Pey, A. Alastuey, N. Pérez, F. Ferreira, A. Alonso, S. Rodríguez & E. Cuevas (2007a). A methodology for the quantification of the net African dust load in air quality monitoring networks, *Atmos. Env.*, 41, 5516-5524.
- Escudero, M., X. Querol, A. Alastuey, A. Avila & E. Cuevas (2007b). Origin of the exceedances of the European daily PM limit value in regional background areas of Spain, *Atmos. Env.*, 41, 730-744.

- EPA, (2003). *Guidance for Estimating Natural Visibility. Conditions Under the Regional Haze Rule*, 66 pp., United States Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards Emissions, Monitoring and Analysis Division, Research Triangle Park, NC, Publication EPA-454/B-03-005.
- Falkovic, A.H., E. Ganor, Z. Levin, P. Formenti & Y. Rudich (2001). Chemical and mineralogical analysis of individual mineral dust particles, *J. Geophys. Res.*, *106*, 18029-18036.
- Finardi, S. & U. Pellegrini (2004). Systematic analysis of meteorological conditions causing severe urban air pollution episodes in the central Po valley, Proceedings of the 9th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Dispersion Modelling for Regulatory Purposes, pp. 250-254, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 1-4 June 2004.
- Friedrich R. (2009). Natural and biogenic emissions of environmentally relevant atmospheric trace constituents in Europe, *Atmos. Env.*, *43*, 1377-1379.
- Gehrig, R. & B. Buchmann (2003). Characterising seasonal variations and spatial distribution of ambient PM10 and PM2.5 concentrations based on long-term Swiss monitoring data, *Atmos. Env.*, *37*, 2571-2580.
- Germani, M.S. & P.R. Buseck (1991). Automated Scanning Electron Microscopy for Atmospheric Particle Analysis, *Anal. Chem.*, *63*, 2232-2237.
- Giles, J. (2005). The dustiest place on the Earth, *Nature*, *434*, 816-819.
- Gill, T.E., T.M. Zobeck & J.E. Stout (2006). Technologies for laboratory generation of dust from geological materials, *J. Hazard. Mater.*, *132*, 1-13.
- Gobbi, G.P., F. Barnaba & L. Ammannato (2004). The vertical distribution of aerosol, Saharan dust and cirrus clouds in Rome (Italy). *Atmos. Chem. Phys.*, *4*, 351-359.
- Gobbi, G.P., F. Barnaba & L. Ammannato (2007). Estimating the impact of Saharan dust on the year 2001 PM10 record of Rome, Italy, *Atmos. Env.*, *41*, 261-275.
- Goudie, A.S. & N.J. Middleton (2006). *Desert Dust in the Global System*, 287 pp., Springer, New York.
- Guerzoni, S., E. Molinaroli & R. Chester (1997). Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications, *Deep-Sea Res., Part II*, *44*, 631-654.
- Guerzoni, S., E. Molinaroli, P. Rossini, G. Rampazzo, G. Quarantotto, G. De Falco & S. Cristini (1999). Role of desert aerosol in metal fluxes in the Mediterranean area, *Chemosphere*, *39*, 229-246.
- Hamomou, E., P. Chazette, D. Balis, F. Dulac, X. Schneider, E. Galani, G. Ancellet & A. Papayannis (1999). Characterization of the vertical structure of Saharan dust export to the Mediterranean basin, *J. Geophys. Res.*, *104*, 22257-22270.

- Hauck, H., A. Berner, B. Gomiscek, S. Stopper, H. Puxbaum, M. Kundi & O. Preining (2004). On the equivalence of gravimetric PM data with TEOM and beta-attenuation measurements, *J. Aerosol. Sci.*, *35*, 1135-1149.
- Heitzenberg, J. (1989). Fine particles in the global troposphere. A review, *Tellus*, *41B*, 149-160.
- Herman, J.R., P.K. Bhartia, O. Torres, C. Hsu, C. Seftor & E. Celarier (1997). Global distribution of UV-absorbing aerosols from Nimbus 7/TOMS data, *J. Geophys. Res.*, *102*, 16911-16922.
- Hill, T. & P. Lewicki (2007). *STATISTICS. Methods and Applications*, pp. 828, StatSoft, Tulsa, OK.
- Hogan, T.F. & T.E. Rosmond (1991). The description of the Navy operational global atmospheric prediction system's spectral forecast model, *Mon. Wea. Rev.*, *119*, 1786-1815.
- Hogan, T.F. & L.R. Brody (1993). Sensitivity studies of the Navy's global forecast model parameterizations and evaluation of improvements to NOGAPS, *Mon. Wea. Rev.*, *121*, 2373-2395.
- Husar, R.B., J.D. Husar & L. Martin (2000). Distribution of continental surface aerosol extinction based on visual range data, *Atmos. Env.*, *34*, 5067-5078.
- Israelevich, P.L., Z. Levin, J.H. Joseph & E. Ganor (2002). Desert aerosol transport in the Mediterranean region as inferred from the TOMS aerosol index, *J. Geophys. Res.*, *107*, doi:10.1029/2001JD002011.
- Jeon, S.J., H.L.C. Meuzelaar, S.A.N. Sheya, J.S. Lighty, W.M. Jarman, C. Kasteler, A.F. Sarofim & B.R.T. Somoneit (2001). Exploratory Studies of PM₁₀ Receptor and source profiling by GC/MS and principal component analysis of temporally and spatially resolved ambient samples. *J. Air Waste Manage.*, *51*, 766-784.
- Jickells T.D., S.D. Kelly, A.R. Baker, K. Biswas, P.F. Dennis, L.J. Spokes, M. Witt & S.G. Yeatman (2003). Isotopic evidence for a marine ammonia source, *Geophys. Res. Lett.*, *30*, doi:10.1029/2002GL016728.
- Jolliffe, I.T. (2002). *Principal Component Analysis*, Springer Series in Statistics, 2nd edition, p. 487, Springer, New York.
- Jones A.M. & R.M. Harrison (2006). Assessment of natural components of PM₁₀ at UK urban and rural sites, *Atmos. Env.*, *40*, 7733-7741.
- Kampa, M. & E. Castanas (2008). Human health effects of air pollution, *Environ. Pollut.*, *151*, 362-367.

- Kandler, K., N. Benker, U. Brundke, E. Cuevas, M. Ebert, P. Knippertz, S. Rodriguez, L. Schutz & S. Weinbruch (2007). Chemical composition and complex refractive index of Saharan Mineral Dust at Izana, Tenerife (Spain) derived by electron microscopy, *Atmos. Env.*, *41*, 8058-8074.
- Karlsson, L., F. Hernandez, S. Rodríguez, M. López-Pérez, J. Hernandez-Armas, S. Alonso-Pérez & E. Cuevas (2008). Using ^{137}Cs and ^{40}K to identify natural Saharan dust contributions to PM10 concentrations and air quality impairment in the Canary Islands, *Atmos. Env.*, *42*, 7034-7042.
- Kaufman, L. & P.J. Rousseeuw (1990). *Finding Groups in Data. An Introduction to Cluster Analysis*, Wiley Series in Probability and Statistics, John Wiley and Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.
- Kim, K.W. (2007). Physico-chemical characteristics of visibility impairment by airborne pollen in an urban area, *Atmos. Env.*, *41*, 3565-3576.
- Kishcha, P., F. Barnaba & G.P. Gobbi (2005). Vertical distribution of Saharan dust over Rome (Italy): Comparison between 3-year model predictions and lidar soundings, *J. Geophys. Res.*, *110*, doi:10.1029/2004JD005480.
- Krueger, B.J., V.H. Grassian, J.P. Cowin & A. Laskin (2004). Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from different dust source regions: the importance of particle mineralogy, *Atmos. Env.*, *38*, 6253–6261.
- Krupa, S.V. (2003). Effects of atmospheric ammonia (NH_3) on terrestrial vegetation: a review, *Environ. Pollut.*, *124*, 179-221.
- Larssen, S., R. Sluyter & C. Helmis (1999). Criteria for EUROAIRNET. The EEA Air Quality Monitoring and Information Network, *Technical Report n. 12*, 56 pp., European Environment Agency, Copenhagen, Denmark.
- Laskin, A., M.J. Iedema & J.P. Cowin (2003). Time-Resolved Aerosol Collector for CCSEM/EDX Single-Particle Analysis, *Aerosol Sci. Tech.*, *37*, 246-260.
- Lavrent'ev, Y.G., V.N. Korolyuk & L.V. Usova (2004). Second Generation of Correction Methods in Electron Probe X-ray Microanalysis- Approximation Models for Emission Depth Distribution Functions, *J. Anal. Chem.*, *7*, 600-616.
- Lazaridis, M., A. Semb, S. Larssen, A-G. Hjellbrekke, Ø. Hov, J.E. Hanssen, J. Schaug & K. Tørseth (2002). Measurements of particulate matter within the framework of the European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP) I. First results, *Sci. Total Environ.*, *285*, 209-235.
- Lefèvre, R.A. & P. Ausset (2002). Atmospheric pollution and building materials: stone and glass, In *Natural Stone, Weathering Phenomena, Conservation Strategies and Case Studies*, edited by Seigesmund S., Weiss T. & Vollbrecht A., pp. 329-345, Geological Society, Special Publications, 2005, London, UK.

- Li, N., S. Kim, M. Wang, J. Froines, C. Sioutas & A. Nel (2002). Use of a Stratified Oxidative Stress Model to Study the Biological Effects of Ambient Concentrated and Diesel Exhaust Particulate Matter, *Inhal. Toxicol.*, *14*, 459-486.
- Loÿe-Pilot, M.D. & J.M. Martin (1996). Saharan dust input to the western Mediterranean: an eleven years record in Corsica, In *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, edited by Guerzoni S. & Chester R., pp. 191-199, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Mamane, Y., R. Willis & T. Conner (2001). Evaluation of Computer-Controlled Scanning Electron Microscopy Applied to an Ambient Urban Aerosol Sample, *Aerosol Sci. Tech.*, *34*, 97-107.
- Mar, T.F., G.A. Norris, J.Q. Koenig & T.V. Larson (2000). Associations between Air Pollution and Mortality in Phoenix, 1995-1997, *Environ. Health Persp.*, *108*, 347-353.
- Marcazzan, G.M., M. Ceriani, G.Valli & R.Vecchi (2003). Source apportionment of PM10 and PM2.5 in Milan (Italy) using receptor modeling, *Sci. Total Environ.*, *317*, 137-147.
- Marelli, M. (2007). Contribution of natural sources to air pollution levels in the EU - a technical basis for the development of guidance for the Member States. *EU Report 22779 EN*, 102 pp., JRC - Institute for Environment and Sustainability, Ispra, Italy.
- Martello, D.V., R.R. Anderson, C.M. With, G.S. Casuccio, S.F. Scalaegle & R.J. Lee (2001). *Quantitative Scanning Electron Microscopy Methods to Characterize Ambient Air PM_{2.5}*, Preprints-American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 46.
- Matassoni L., G. Pratesi, D. Centioli, F. Cadoni, P. Malesani, A.M. Caricchia & A.Di Menno di Bucchianico (2009). Saharan dust episodes in Italy: influence on PM₁₀ daily limit value (DLV) exceedances and the related synoptic, *J. Environ. Monitor.*, *11*, 1586-1594, doi:10.1039/b903822a.
- Meloni, D., A. di Sarra, G. Biavati, J.J. DeLuisi, F. Monteleone, G. Pace, S. Piacentino & D.M. Sferlazzo (2007). Seasonal behavior of Saharan dust events at the Mediterranean island of Lampedusa in the period 1999–2005, *Atmos. Env.*, *41*, 3041-3056.
- Miller, R.L., I. Tegen & J. Perlwitz (2004). Surface radiative forcing by soil dust aerosols and the hydrologic cycle, *J. Geophys. Res.*, *109*, doi:10.1029/2003JD004085.
- Mona, L., A. Amodeo, M. Pandolfi & G. Pappalardo (2006). Saharan dust intrusions in the Mediterranean area: Three years of Raman lidar measurements, *J. Geophys. Res.*, *111*, doi:10.1029/2005JD006569.
- Monforti, F., R. Bellasio, R. Bianconi, G. Clai & G. Zanini (2004). An evaluation of particle deposition fluxes to cultural heritage sites in Florence, Italy, *Sci. Total Environ.*, *334-335*, 61-72.
- Mooney, W.D., G. Laski & G. Masters (1998). CRUST 5.1: A global crustal model at 5° x 5°, *J. Geophys. Res.*, *103*, 727-747.

- Moreno, T., W. Gibbons, T. Jones & R. Richards. (2003). The geology of ambient aerosols: characterising urban and rural/coastal silicate PM_{10-2.5} and PM_{2.5} using high-volume cascade collection and scanning electron microscopy. *Atmos. Env.*, *37*, 4265-4276.
- Moreno, T., T.P. Jones & R.J. Richards (2004). Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: example from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK. *Sci. Total Environ.*, *334-335*, 337-346.
- Moreno T., X. Querol, A. Alastuey, M. Viana & W. Gibbons (2005). Exotic dust incursions into central Spain - Implications for legislative controls on atmospheric particulates, *Atmos. Env.*, *39*, 6109-6120.
- Muir, D. (2000). New directions: the suitability of tapered element oscillating microbalances (TEOMs) for PM₁₀ monitoring in Europe. The use of PM₁₀ data as measured by TEOM for compliance with the European Air Quality Standard. *Atmos. Env.*, *34*, 3209-3212.
- Nickovic, S., G. Kallos, A. Papadopoulos & O. Kakaliagou (2001). A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere, *J. Geophys. Res.*, *106*, 18113-18129.
- O'Connor, G.T., L. Neas, B. Vaughn, M. Kattan, H. Mitchell, E.F. Crain, R. Evans, R. Gruchalla, W. Morgan, J. Stout, G.K. Adams & M. Lippmann (2008). *J. Allergy Clin. Immun.*, *121*, 1133-1139.
- Okada, K., Y. Qin & K. Kai (2005). Elemental composition and mixing properties of atmospheric mineral particles collected in Hohhot, China. *Atmos. Res.*, *73*, 45-67.
- Paoletti, L., B. De Berardis, L. Arrizza, M. Passacantando, M. Inglessis & M. Mosca (2003). Seasonal effects on the physico-chemical characteristics of PM_{2.1} in Rome: a study by SEM and XPS, *Atmos. Env.*, *37*, 4869-4879.
- Pisani, G., N. Spinelli, L. D'Avino, A. Boselli, X. Wang & A. Papayannis (2005). Atmospheric African mineral dust monitoring with Raman lidar over Napoli, *Geophysical Research Abstracts*, *7*, 09752.
- Pouchou, J.L. & F. Pichoir (1991). Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model PAP, In *Electron Probe Quantitation*, edited by Heinrich K.F.J. & Newbury D.E., pp 31-76, Plenum Press, New York.
- Pouchou J.L., F. Pichoir & D. Boivin (1990). The XPP Procedure Applied To Quantitative EDS X-ray Analysis in the SEM, In *Microbeam Analysis-1990*, edited by Michael J.R & Ingram P., pp. 120-126 San Francisco Press, San Francisco, CA.
- Pratesi, G., M. Zoppi, T. Vaiani & F. Calastrini (2007). A morphometric and compositional approach to the study of ambient aerosol in a medium industrial town of Italy, *Water Air Soil Poll.*, *179*, 283-296.

- Prospero, J.M. (1996). Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean and Mediterranean: an overview, In *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*, edited by Guerzoni S. & Chester R., pp. 133-151, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Prospero, J.M., P. Ginoux, O. Torres, S.E. Nicholson & T.E. Gill (2002). Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol product. *Rev. Geophys.*, *40*, doi:10.1029/2000RG000095.
- Puledda, S., L. Paoletti & M. Ferdinandi (1999). Airborne quartz concentration in an urban site. *Environ. Pollut.*, *104*, 441-448.
- Putaud, J-P., F. Raes, R. Van Dingenen, E. Brüggemann, M-C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C. Hüglin, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, K. Tørseth & A. Wiedensohler (2004). A European aerosol phenomenology - 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Env.*, *38*, 2579-2595.
- Querol, X., A. Alastuey, C.R. Ruiz, B. Artiñano, H.C. Hansson, R.M. Harrison, E. Buringh, H.M. ten Brink, M.Lutz, P. Bruckmann, P. Straehl & J. Schneider (2004). Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities, *Atmos. Env.*, *38*, 6547-6555.
- Rogora, M., R. Mosello & A. Marchetto (2004). Long-term trends in the chemistry of atmospheric deposition in Northwestern Italy: the role of increasing Saharan dust deposition, *Tellus*, *508*, 426-434.
- Rodriguez S., X. Querol, A. Alastuey, G. Kallos & O. Kakaliagou (2001). Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain, *Atmos. Env.*, *35*, 2433-2447.
- Rodriguez S., X. Querol, A. Alastuey and E. Mantilla (2002a). Origin of high summer PM10 and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain, *Atmos. Env.*, *36*, 3101-3112.
- Rodriguez S., X. Querol, A. Alastuey and F. Plana (2002b). Sources and processes affecting levels and composition of atmospheric aerosol in the western Mediterranean, *J. Geophys. Res.*, *107*, doi:10.1029/2001JD001488.
- Sanchez-Moral, S., V. Soler, J.C. Canaveras, E. Sanz-Rubio, R. Van Grieken & K. Gysels (1999). Inorganic deterioration affecting the Altamira Cave, N Spain: quantitative approach to wall-corrosion (solutional etching) processes induced by visitors, *Sci. Total Environ.*, *243/244*, 67-84.
- Saucy, D.A., J.R. Anderson & P.R. Buseck (1991). Aerosol Particle Characteristics Determined by Combined Cluster and Principal Component Analysis, *J. Geophys. Res.*, *96*, 7407-7414.

- Salminen, R., M.J. Batista, M. Bidovec, A. Demetriades, B. De Vivo, W. De Vos, M. Duris, A. Gilucis, V. Gregorauskiene, J. Halamic, P. Heitzmann, A. Lima, G. Jordan, G. Klaver, P. Klein, J. Lis, J. Locutura, K. Marsina, A. Mazreku, P.J. O'Connor, S.A. Olsson, R.-T. Ottesen, V. Petersell, J.A. Plant, S. Reeder, I. Salpeteur, H. Sandström, U. Siewers, A. Steenfelt & T. Tarvainen (2005). *Geochemical Atlas of Europe, Part 1 – Background Information, Methodology and Maps*, Geological Survey of Finland, Espoo.
- Salvador, P., B. Artíñano, D.G. Alonso, X. Querol & A. Alastuey, (2004). Identification and characterisation of sources of PM₁₀ in Madrid (Spain) by statistical methods, *Atmos. Env.*, *38*, 435-447.
- Salvador, P., B. Artinano, X. Querol, A. Alastuey & M. Costoy (2007). Characterisation of local and external contributions of atmospheric particulate matter at a background coastal site, *Atmos. Env.*, *41*, 1-17.
- Schwartz, J., D.W. Dockery & L.M. Neas (1996). Is daily mortality associated specifically with fine particles?, *J. Air Waste Manage.*, *46*, 927-939.
- Schwarze, P.E., J. Øevrik, M. Låg, M. Refsnes, P. Nafstad, R.B. Hetland & E. Dybing (2006). Particulate matter properties and health effects: consistency of epidemiological and toxicological studies, *Hum. Exp. Toxicol.*, *25*, 559-579.
- Shattuck, T.W., M.S. Germani & P.R. Buseck (1985). Cluster Analysis of Chemical Composition of Individual Atmospheric Particles Data, In *Environmental Applications of Chemometrics*, edited by Breen J.J. & Robinson P.E., pp. 118-129, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, D.C..
- Shattuck, T.W., M.S. Germani & P.R. Buseck (1985). Multivariate Statistics for Large Data Sets: Applications to Individual Aerosol Particles, *Anal. Chem.*, *63*, 2646-2656.
- Sitzmann, B., M. Kendall, J. Watt & I. Williams (1999). Characterisation of airborne particles in London by computer-controlled scanning electron microscopy. *Sci. Total Environ.*, *241*, 63-73.
- Skogstad, A., L. Madso & W. Eduard (1999). Classification of particles from the farm environment by automated sizing, counting and chemical characterisation with scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy, *J. Environ. Monitor.*, *1*, 379-382.
- Smalley, I.J., R. Kumar, K. O'Hara Dhand, I.F. Jefferson & R.D. Evans (2005). The formation of silt material for terrestrial sediments: Particularly loess and dust, *Sediment. Geol.*, *179*, 321-328.
- Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor & H.L. Miller, eds. (2007). *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 996 pp., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY.

- Stuut, J.-B., M. Zabel, V. Ratmeyer, P. Helmke, E. Schefuß, G. Lavik & R. Schneider (2005). Provenance of present-day eolian dust collected off NW Africa, *J. Geophys. Res.*, *110*, D04202, 10.1029/2004JD005161.
- Tafuro, A.M., F. Barnaba, F. De Tomasi, M.R. Perrone & G.P. Gobbi (2006). Saharan dust particle properties over the central Mediterranean, *Atmos. Res.*, *81*, 67-93.
- Takahashi, K., H. Minoura & K. Sakamoto (2008). Examination of discrepancies between beta-attenuation and gravimetric methods for the monitoring of particulate matter, *Atmos. Env.*, *42*, 5232-5240.
- Taylor, S.R. & S.M. McLennan (1995). The Geochemical Evolution of the Continental Crust, *Rev. Geophys.*, *33*, 241-265.
- Torfs, K. & R. Van Grieken (1997). Chemical relations between atmospheric aerosols, deposition and stone decay layers on historic buildings at the Mediterranean coast, *Atmos. Env.*, *15*, 2179-2192.
- Trochkin, D., Y. Iwasaka, A. Matsuki, M. Yamada, Y.-S. Kim, D. Zhang, G.-Y. Shi, Z. Shen, & G. Li (2003). Comparison of the chemical composition of mineral particles collected in Dunhuang, China and those collected in the free troposphere over Japan: possible chemical modification during long-range transport, *Water Air Soil Poll.*, *3*, 161-172.
- Van Dingenen, R., F. Raes, J.-P. Putaud, U. Baltensperger, A. Charron, M.-C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, H.-C. Hansson, R.M. Harrison, C. Hugline, A.M. Jones, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, F. Palmgren, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, H. ten Brink, P. Tunved, K. Torseth, B. Wehner, E. Weingartner, A. Wiedensohler & P. Wahlin (2004). A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmos. Env.*, *38*, 2561-2577.
- Vautard, R., B. Bessagnet, M. Chin & L. Menut (2005). On the contribution of natural Aeolian sources to particulate matter concentrations in Europe: Testing hypotheses with a modelling approach, *Atmos. Env.*, *39*, 3291-3303.
- Watson, J.G., T. Zhu, J.C. Chow, J. Engelbrecht, E.M. Fujita & W.E. Wilson (2002). Receptor modeling application framework for particle source apportionment, *Chemosphere*, *49*, 1093-1136.
- Willis, R.D., F.T. Blanchard & T.L. Conner (2002). *Guidelines for the application of SEM/EDX analytical techniques to particulate matter samples*, EPA/600/R-02/070. Research Triangle Park, NC 27711.
- Winiwarter W., H. Haberl & D. Simpson (1999). On the boundary between man-made and natural emission- Problems in defining European ecosystems, *J. Geophys. Res.*, *104*, 8153-8159.

- Worobiec, A., I. Szaloki, J. Osan, W. Maenhaut, E.A. Stefaniak & R. Van Grieken (2007). Characterisation of Amazon Basin aerosols at the individual particle level by X-ray microanalytical techniques, *Atmos. Env.*, *41*, 9217-9230.
- Xie, R.K., H.M. Seip, J.R. Leinum, T. Winje & J.S. Xiao (2005). Chemical characterization of individual particles (PM10) from ambient air in Guiyang City, China, *Sci. Total Environ.*, *343*, 261-272.
- Xie, R.K., H.M. Seip, L. Liu & D.S. Zhang (2009). Characterization of individual airborne particles in Taiyuan City, China, *Air Qual. Atmos. Health*, *2*, 123-131.
- Yuan, H., K.A. Rahn & G. Zhuang (2004). Graphical techniques for interpreting the composition of individual aerosol particles, *Atmos. Env.*, *38*, 6845-6854.
- Yuan, H., G. Zhuang, K.A. Rahn & X. Zhang (2006). Composition and mixing of individual particles in dust and nondust conditions of north China, spring 2002, *J. Geophys. Res.*, *111*, doi:10.1029/2005JD006478.
- Zanobetti, A., J. Schwartz & W. Dockery (2000). Airborne Particles Are a Risk Factor for Hospital Admissions for Heart and Lung Disease, *Environ. Health Persp.*, *108*, 1071-1077.

Ringraziamenti

Al termine del percorso intrapreso, è mio dovere e piacere ringraziare tutte le persone che hanno consentito il raggiungimento della meta finale. Ringrazio in particolare il Prof. Piergiorgio Malesani e il Prof. Giovanni Pratesi, che mi hanno garantito la loro più grande disponibilità al confronto e alla discussione, non solo sugli argomenti direttamente oggetto della ricerca.

Ringrazio il Dr. Damiano Centioli, Responsabile Settore Laboratorio Misure di Sostanze Inorganiche dell'ISPRA (già APAT) - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Servizio di Metrologia Ambientale, con i suoi collaboratori Dr. Fabio Cadoni, Dr. Alessandro Di Menno di Bucchianico e Dr.ssa Anna Maria Caricchia, insieme al Dr. Francesco Troiano dell'ARPA-Lazio, per la proficua collaborazione e per l'indispensabile supporto logistico.

Un particolare ringraziamento al Dr. Mario Paolieri e al Dr. Maurizio Ulivi del Centro Interdipartimentale di Microscopia Elettronica e Microanalisi - MEMA, per la pazienza e l'aiuto determinanti nella messa a punto della procedura automatica di analisi delle particelle al SEM/EDS.

Esprimo la mia gratitudine anche al Dr. Matteo Zoppi e al Dr. Andrea Fiaschi, sempre pronti a supportarmi nei momenti di difficoltà e ad affrontare temi che esulano dal loro lavoro abituale.

Infine un grazie speciale alla mia famiglia e a Serafina in particolare, che mi ha accompagnato con il suo sorriso, il suo incitamento e la sua comprensione, preziosi come e più di tutti i contributi scientifici.

Appendice

- Tabelle dei coefficienti di correlazione di Pearson, suddivisi per frazione granulometrica (PM_{10} , $PM_{2.5}$ e PM_1), ambito suburbano (CR) o urbano (CF) e condizioni di apporto sahariano (giorni in-dust) o meno (giorni no-dust). Cerchiati in rosso i valori maggiormente significativi ($\geq 0,5$). Pagine A-1 - A-4.
- Tabelle dei fattori dell'analisi delle componenti principali (PCA), suddivisi per frazione granulometrica (PM_{10} , $PM_{2.5}$ e PM_1), ambito suburbano (CR) o urbano (CF) e condizioni di apporto sahariano (giorni in-dust) o meno (giorni no-dust). In grassetto i valori maggiormente significativi ($\geq 0,5$) e in corsivo quelli comunque degni di nota ($\geq 0,3$). In calce ad ogni tabella la percentuale di varianza totale spiegata da ogni fattore (% var. tot.) e quella cumulativa (% cumul.). Pagine A-5 - A-8.
- Tabelle dei valori medi delle percentuali in peso degli elementi (Wt%) nei vari cluster individuati (sopra) con relative deviazioni standard (sotto), suddivisi per condizioni di apporto sahariano (giorni in-dust) o meno (giorni no-dust), per frazione granulometrica (PM_{10} , $PM_{2.5}$ e PM_1) e per ambito suburbano (CR) o urbano (CF). Pagine A-9 - A-10.
- Grafici binari delle particelle dei vari cluster, suddivisi per frazione granulometrica (PM_{10} , $PM_{2.5}$ e PM_1), ambito suburbano (CR) o urbano (CF) e condizioni di apporto sahariano (giorni in-dust) o meno (giorni no-dust). Dall'alto a sinistra: Si-Al, Ca-S, Si-Ca, Na-Cl, Si-Fe, Fe-S e Si-S. Pagine A-11 - A-20.
- Grafici ternari delle particelle dei vari cluster, suddivisi per frazione granulometrica (PM_{10} , $PM_{2.5}$ e PM_1), ambito suburbano (CR) o urbano (CF) e condizioni di apporto sahariano (giorni in-dust) o meno (giorni no-dust). Dall'alto a sinistra: Ca-S-Al, Others-Ca-(S+Cl+P), Na-S-Cl, Others-Si-Al (più il grafico Fe-Ca-S per il PM_{10} e $PM_{2.5}$ e quello Others-(Na+K+Ca)-(S+Cl+P) per il PM_1). Pagine A-21 - A-30.

coefficienti di correlazione di Pearson - giorni in-dust, CR PM₁₀

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	Ba	Pb
Na	1.00
Mg	0.05	1.00
Al	-0.31	0.12	1.00
Si	-0.42	0.03	0.53	1.00
P	0.02	-0.04	-0.09	-0.10	1.00
S	0.18	-0.21	-0.57	-0.65	-0.01	1.00
Cl	0.42	0.03	-0.12	-0.19	-0.02	-0.24	1.00
K	-0.05	-0.08	-0.06	-0.19	0.02	0.44	-0.24	1.00
Ca	-0.12	-0.11	-0.40	-0.46	0.09	0.39	-0.06	-0.20	1.00
Ti	-0.04	-0.04	-0.02	-0.05	0.00	-0.06	-0.02	-0.06	-0.05	1.00
Cr	0.02	-0.01	-0.02	-0.01	0.00	-0.01	0.01	-0.02	-0.01	0.04	1.00
Mn	-0.02	0.01	-0.02	-0.03	0.10	-0.01	-0.01	-0.01	0.02	0.04	0.00	1.00
Fe	-0.16	0.00	0.02	-0.11	-0.04	-0.28	-0.13	-0.22	-0.24	0.01	0.02	0.02	1.00
Cu	-0.05	-0.03	-0.07	-0.08	-0.01	-0.02	-0.03	-0.06	-0.04	-0.01	0.03	0.00	0.25	1.00
Zn	-0.03	0.00	-0.04	-0.04	0.00	0.03	-0.02	-0.01	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.06	0.10	1.00
Br	-0.04	-0.03	-0.19	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	-0.04	-0.01	0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	1.00	.	.	.
Mo	0.01	-0.01	0.01	0.03	-0.01	-0.13	-0.02	-0.04	-0.06	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	1.00	.	.
Ba	-0.02	-0.02	-0.05	-0.05	0.00	0.01	-0.01	-0.04	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.01	-0.01	1.00	.
Pb	0.01	-0.02	-0.02	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00

coefficienti di correlazione di Pearson - giorni in-dust, CR PM_{2.5}

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	Ba	Pb
Na	1.00
Mg	-0.05	1.00
Al	-0.33	0.14	1.00
Si	-0.42	0.09	0.56	1.00
P	-0.02	-0.04	0.03	-0.06	1.00
S	0.35	-0.25	-0.59	-0.71	-0.01	1.00
Cl	0.23	0.09	-0.08	-0.11	-0.01	-0.11	1.00
K	0.10	-0.20	-0.35	-0.47	-0.03	0.64	-0.11	1.00
Ca	0.01	-0.06	-0.29	-0.34	0.06	0.28	0.02	-0.18	1.00
Ti	-0.06	-0.04	-0.05	-0.09	-0.01	-0.07	-0.06	-0.03	1.00
Cr	0.02	0.00	-0.04	-0.05	0.00	-0.01	-0.01	-0.03	-0.02	0.00	1.00
Mn	0.03	-0.02	-0.03	-0.04	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	0.02	0.00	1.00
Fe	-0.15	0.02	-0.05	-0.19	-0.04	-0.30	-0.07	-0.27	-0.19	0.02	0.06	0.07	1.00
Cu	-0.04	-0.04	-0.09	-0.10	0.00	-0.03	-0.01	-0.04	-0.03	-0.01	0.26	0.00	0.19	1.00
Zn	-0.02	-0.02	-0.02	-0.02	0.00	-0.02	-0.01	-0.02	-0.01	0.00	0.16	0.00	0.01	0.56	1.00
Br	-0.03	-0.02	-0.27	0.00	-0.01	-0.05	-0.02	-0.05	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.00	-0.01	1.00	.	.	.
Mo	0.00	-0.03	0.00	-0.01	0.01	-0.14	0.00	-0.06	-0.03	0.01	-0.01	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	1.00	.	.
Ba	-0.01	-0.01	-0.03	-0.03	0.00	0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	.
Pb	0.01	-0.02	-0.04	-0.05	0.00	0.01	0.02	-0.02	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	1.00

coefficienti di correlazione di Pearson - giorni in-dust, CR PM₁

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	Ba	Pb
Na	1.00
Mg	-0.12	1.00
Al	-0.38	0.15	1.00
Si	-0.42	0.19	0.75	1.00
P	-0.03	0.00	0.11	-0.02	1.00
S	0.29	-0.22	-0.66	-0.73	-0.04	1.00
Cl	0.07	-0.02	-0.11	-0.13	-0.01	-0.28	1.00
K	-0.06	-0.17	-0.54	-0.61	-0.06	0.49	0.22	1.00
Ca	-0.09	0.13	-0.03	-0.03	0.07	-0.12	0.09	-0.15	1.00
Ti	-0.08	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	-0.14	-0.02	-0.12	-0.01	1.00
Cr	-0.02	-0.01	-0.02	-0.02	0.00	-0.04	-0.01	-0.03	0.00	0.00	1.00
Mn	-0.01	-0.01	-0.02	-0.01	0.00	0.01	-0.01	-0.03	0.00	0.00	0.07	1.00
Fe	-0.24	0.06	0.27	0.19	-0.02	-0.42	-0.07	-0.35	-0.04	0.04	0.14	0.00	1.00
Cu	-0.04	-0.01	-0.03	-0.04	0.00	-0.09	-0.01	-0.06	-0.01	-0.01	0.07	0.01	-0.01	1.00
Zn	-0.06	-0.02	-0.04	-0.04	0.00	-0.08	-0.01	-0.07	-0.01	0.00	0.07	0.06	0.02	0.54	1.00
Br	-0.09	0.01	-0.09	0.14	0.03	-0.16	-0.03	-0.14	0.01	0.02	0.00	0.00	0.13	-0.01	-0.01	1.00	.	.	.
Mo	-0.08	0.02	0.07	0.09	-0.01	-0.19	-0.02	-0.10	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	-0.02	1.00	.	.
Ba	-0.02	-0.01	-0.02	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	-0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.04	0.00	1.00	.
Pb	-0.08	-0.02	-0.07	-0.08	-0.01	-0.06	0.01	-0.11	-0.02	-0.01	0.00	0.00	-0.04	0.00	-0.01	-0.02	-0.02	0.00	1.00

coefficienti di correlazione di Pearson - giorni in-dust, CF PM₁₀

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	Ba	Pb
Na	1.00
Mg	-0.10	1.00
Al	-0.04	0.19	1.00
Si	-0.09	0.20	0.66	1.00
P	0.05	-0.01	-0.04	-0.06	1.00
S	0.11	-0.23	-0.42	-0.49	-0.03	1.00
Cl	0.53	-0.04	-0.09	-0.11	-0.01	-0.09	1.00
K	-0.07	0.07	0.47	0.40	-0.02	-0.25	-0.07	1.00
Ca	-0.07	-0.08	-0.43	-0.48	0.07	0.71	-0.08	-0.28	1.00
Ti	-0.03	-0.01	-0.01	-0.04	0.00	-0.05	-0.01	-0.03	-0.05	1.00
Cr	-0.03	0.00	-0.04	-0.07	0.00	-0.04	-0.01	-0.04	-0.04	0.00	1.00
Mn	-0.01	0.01	-0.01	-0.02	0.01	-0.02	0.01	-0.01	-0.01	0.01	0.00	1.00
Fe	-0.20	-0.14	-0.36	-0.44	-0.05	-0.36	-0.08	-0.26	-0.41	-0.02	0.09	0.01	1.00
Cu	-0.11	-0.07	-0.20	-0.21	-0.02	-0.11	0.01	-0.12	-0.15	0.00	0.08	0.11	0.35	1.00
Zn	-0.03	-0.02	-0.05	-0.06	0.00	-0.02	0.02	-0.04	-0.04	-0.01	0.12	0.00	0.07	0.27	1.00
Br	-0.01	-0.01	-0.17	0.00	-0.01	0.01	0.00	-0.05	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.03	-0.01	0.01	1.00	.	.	.
Mo	0.07	-0.02	-0.01	0.00	0.00	-0.11	-0.01	-0.01	-0.06	-0.01	-0.01	0.02	-0.01	0.00	-0.01	-0.02	1.00	.	.
Ba	0.00	-0.02	-0.04	-0.06	0.07	-0.01	-0.01	-0.03	-0.04	-0.01	0.05	0.01	0.04	0.04	0.07	0.00	0.01	1.00	.
Pb	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	0.00	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.07	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00

coefficienti di correlazione di Pearson - giorni in-dust, CF PM_{2.5}

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	Ba	Pb
Na	1.00
Mg	-0.15	1.00
Al	-0.27	0.20	1.00
Si	-0.33	0.21	0.71	1.00
P	-0.01	0.01	-0.05	-0.07	1.00
S	0.39	-0.22	-0.45	-0.51	-0.05	1.00
Cl	0.03	-0.02	-0.02	-0.03	-0.01	-0.03	1.00
K	-0.08	0.00	0.01	-0.04	-0.04	0.23	-0.03	1.00
Ca	-0.10	-0.09	-0.33	-0.36	0.12	0.52	0.00	-0.12	1.00
Ti	-0.05	-0.01	-0.02	-0.04	-0.01	-0.06	0.01	-0.03	-0.04	1.00
Cr	-0.05	0.03	-0.05	-0.08	0.00	-0.08	0.00	-0.04	-0.05	0.00	1.00
Mn	-0.01	-0.01	-0.02	0.00	0.00	-0.03	0.00	-0.01	-0.02	0.00	0.00	1.00
Fe	-0.20	-0.07	-0.27	-0.34	-0.05	-0.47	-0.03	-0.26	-0.37	-0.01	0.14	0.00	1.00
Cu	-0.09	-0.03	-0.09	-0.12	-0.02	-0.12	0.08	-0.07	-0.10	0.03	0.19	0.00	0.22	1.00
Zn	0.04	0.07	-0.06	-0.08	0.08	-0.03	0.06	-0.04	-0.02	-0.01	-0.01	0.00	-0.04	0.00	1.00
Br	-0.07	-0.01	-0.14	0.10	-0.01	-0.09	0.05	-0.03	-0.06	0.03	0.02	0.01	-0.05	0.00	0.00	1.00	.	.	.
Mo	0.03	-0.02	-0.02	-0.04	0.00	-0.17	-0.01	-0.02	-0.08	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.01	-0.02	-0.02	1.00	.	.
Ba	-0.02	-0.02	-0.04	-0.04	0.00	0.00	0.00	-0.03	-0.04	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	-0.01	0.00	-0.01	1.00	.
Pb	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	0.00	-0.02	0.37	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00

coefficienti di correlazione di Pearson - giorni no-dust, CR PM₁₀

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	Ba	Pb
Na	1.00
Mg	-0.13	1.00
Al	-0.41	0.07	1.00
Si	-0.50	0.06	0.60	1.00
P	-0.03	-0.02	-0.04	-0.05	1.00
S	0.12	-0.07	-0.22	-0.27	-0.02	1.00
Cl	0.61	-0.13	-0.36	-0.43	-0.04	-0.26	1.00
K	-0.22	0.01	0.42	0.31	0.04	-0.05	-0.22	1.00
Ca	-0.25	0.02	-0.22	-0.25	0.08	0.22	-0.29	-0.18	1.00
Ti	-0.05	-0.01	0.00	-0.02	-0.01	-0.03	-0.05	-0.02	-0.04	1.00
Cr	-0.03	0.01	-0.01	-0.04	0.00	-0.02	-0.03	-0.02	-0.03	0.00	1.00
Mn	-0.04	0.01	-0.01	-0.01	0.02	0.00	-0.02	-0.02	-0.02	0.01	0.47	1.00
Fe	-0.31	-0.04	-0.12	-0.18	-0.03	-0.17	-0.26	-0.15	-0.23	0.00	0.06	0.02	1.00
Cu	-0.10	-0.04	-0.08	-0.09	-0.01	-0.04	-0.06	-0.05	-0.07	-0.01	0.05	0.00	0.25	1.00
Zn	-0.05	-0.01	-0.03	-0.03	0.09	-0.01	-0.02	-0.02	-0.02	-0.01	0.03	0.07	0.06	0.06	1.00
Br	-0.04	-0.01	-0.14	-0.01	0.02	-0.01	-0.05	-0.03	0.03	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	1.00	.	.	.
Mo	-0.02	-0.01	0.00	0.03	0.00	-0.12	-0.05	-0.02	-0.03	-0.01	-0.01	-0.01	0.03	0.02	-0.01	-0.02	1.00	.	.
Ba	-0.04	-0.02	-0.03	-0.04	0.00	0.03	-0.03	-0.02	-0.03	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.04	0.00	-0.01	1.00	.
Pb	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	0.00	0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00

coefficienti di correlazione di Pearson - giorni no-dust, CR PM_{2.5}

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	Ba	Pb
Na	1.00
Mg	-0.02	1.00
Al	-0.25	0.09	1.00
Si	-0.30	0.10	0.66	1.00
P	-0.04	-0.01	-0.02	-0.06	1.00
S	0.13	-0.10	-0.28	-0.32	-0.02	1.00
Cl	0.50	-0.08	-0.23	-0.29	-0.02	-0.22	1.00
K	-0.08	-0.04	0.05	0.00	0.06	0.22	-0.12	1.00
Ca	-0.16	0.01	-0.17	-0.17	0.09	0.17	-0.15	-0.09	1.00
Ti	-0.04	-0.01	-0.01	-0.03	0.00	-0.03	-0.02	-0.02	-0.03	1.00
Cr	-0.02	-0.01	-0.04	-0.02	-0.01	-0.03	-0.02	-0.03	-0.02	0.00	1.00
Mn	-0.02	0.00	-0.02	-0.02	0.00	-0.02	-0.01	0.02	-0.01	0.00	0.02	1.00
Fe	-0.28	-0.10	-0.30	-0.37	-0.05	-0.23	-0.22	-0.23	-0.28	-0.01	0.01	0.00	1.00
Cu	-0.10	-0.07	-0.15	-0.19	-0.02	-0.13	0.20	-0.09	-0.10	-0.02	0.02	0.00	0.03	1.00
Zn	-0.04	-0.02	-0.05	-0.07	0.04	-0.01	-0.02	-0.03	-0.02	0.04	0.01	0.03	-0.02	0.12	1.00
Br	-0.05	0.01	-0.14	0.08	-0.02	-0.05	-0.02	0.02	0.00	-0.01	0.00	-0.07	-0.03	-0.01	1.00
Mo	-0.01	-0.03	-0.04	-0.03	-0.01	-0.12	-0.05	-0.02	-0.03	0.00	-0.01	-0.01	0.00	-0.03	-0.01	0.00	1.00	.	.
Ba	-0.03	-0.02	-0.05	-0.06	-0.01	0.04	-0.02	-0.03	-0.03	-0.01	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	1.00	.
Pb	-0.03	-0.02	-0.03	-0.06	-0.01	-0.01	0.05	-0.01	-0.03	-0.01	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.03	-0.01	-0.01	0.00	1.00

coefficienti di correlazione di Pearson - giorni no-dust, CR PM₁

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	Ba	Pb
Na	1.00
Mg	-0.03	1.00
Al	-0.19	0.05	1.00
Si	-0.28	0.09	0.41	1.00
P	-0.07	0.01	0.15	-0.01	1.00
S	0.42	-0.12	-0.21	-0.29	-0.13	1.00
Cl	-0.07	0.02	0.00	-0.02	-0.01	-0.33	1.00
K	-0.37	-0.06	-0.09	-0.11	-0.04	0.21	-0.03	1.00
Ca	-0.24	0.10	0.05	0.09	0.25	-0.22	0.07	-0.11	1.00
Ti	-0.09	-0.01	0.06	0.06	-0.01	-0.16	-0.01	-0.06	0.00	1.00
Cr	-0.11	0.01	-0.02	0.03	-0.01	-0.17	-0.02	-0.07	-0.02	-0.01	1.00
Mn	-0.09	0.00	-0.02	0.08	-0.01	-0.15	-0.02	-0.05	0.01	0.00	0.04	1.00
Fe	-0.37	0.00	0.08	0.07	-0.02	-0.51	-0.07	-0.22	-0.06	0.00	0.13	0.15	1.00
Cu	-0.14	-0.02	-0.02	-0.03	-0.01	-0.24	0.00	-0.09	-0.03	-0.01	0.07	0.00	0.01	1.00
Zn	-0.17	-0.02	-0.03	-0.01	0.00	-0.25	0.01	-0.08	-0.03	-0.02	0.03	0.01	0.00	0.26	1.00
Br	-0.10	0.03	-0.02	0.28	-0.01	-0.13	0.01	-0.06	0.02	0.03	-0.01	-0.01	0.02	-0.02	-0.02	1.00	.	.	.
Mo	-0.06	-0.02	0.00	0.03	-0.01	-0.27	-0.02	-0.04	0.00	0.01	0.01	-0.01	0.02	-0.01	0.00	0.01	1.00	.	.
Ba	-0.06	-0.01	0.00	-0.01	0.00	-0.04	-0.01	-0.03	-0.01	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	1.00	.
Pb	-0.24	-0.03	-0.05	-0.07	-0.02	-0.27	0.18	-0.08	-0.06	-0.02	-0.03	-0.01	-0.09	-0.03	-0.04	-0.03	-0.03	-0.01	1.00

coefficienti di correlazione di Pearson - giorni no-dust, CF PM₁₀

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	Ba	Pb
Na	1.00
Mg	-0.09	1.00
Al	-0.04	0.07	1.00
Si	-0.09	0.15	0.55	1.00
P	-0.01	0.03	-0.02	-0.05	1.00
S	0.14	-0.11	-0.12	-0.17	-0.01	1.00
Cl	0.72	-0.07	-0.13	-0.18	-0.03	-0.05	1.00
K	-0.08	-0.03	0.42	0.43	-0.03	-0.11	-0.10	1.00
Ca	-0.05	0.07	-0.13	-0.14	0.11	0.32	-0.08	-0.15	1.00
Ti	-0.04	0.02	0.00	-0.02	-0.01	-0.03	-0.03	0.00	-0.02	1.00
Cr	-0.05	0.01	-0.05	-0.10	0.00	-0.05	-0.03	-0.05	-0.07	-0.01	1.00
Mn	-0.03	0.01	0.00	-0.01	-0.01	-0.03	-0.02	-0.02	-0.02	0.00	0.04	1.00
Fe	-0.37	-0.15	-0.44	-0.56	-0.07	-0.30	-0.25	-0.33	-0.47	-0.03	0.09	0.03	1.00
Cu	-0.16	-0.08	-0.16	-0.24	-0.03	-0.11	-0.02	-0.12	-0.17	0.03	0.09	0.04	0.23	1.00
Zn	-0.04	-0.01	-0.05	-0.06	0.07	-0.01	-0.01	-0.03	-0.02	0.00	0.04	0.03	0.03	0.09	1.00
Br	-0.01	-0.01	-0.12	0.00	-0.01	0.01	0.01	-0.04	0.03	-0.01	-0.01	-0.01	-0.04	-0.02	-0.01	1.00	.	.	.
Mo	0.01	-0.01	-0.04	-0.03	0.00	-0.10	0.00	-0.03	-0.04	-0.01	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	1.00	.	.
Ba	-0.04	-0.02	-0.05	-0.08	-0.01	0.06	-0.03	-0.04	-0.06	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	0.02	-0.01	-0.01	1.00	.
Pb	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.00	-0.01	0.03	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	1.00

coefficienti di correlazione di Pearson - giorni no-dust, CF PM_{2.5}

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Mo	Ba	Pb
Na	1.00
Mg	-0.07	1.00
Al	-0.22	0.10	1.00
Si	-0.29	0.14	0.68	1.00
P	-0.02	0.03	-0.06	-0.09	1.00
S	0.43	-0.10	-0.21	-0.26	-0.03	1.00
Cl	0.40	-0.01	-0.13	-0.17	-0.03	-0.14	1.00
K	-0.07	-0.01	0.31	0.28	0.00	0.01	-0.08	1.00
Ca	-0.17	0.02	-0.11	-0.08	0.17	0.32	-0.10	-0.08	1.00
Ti	-0.05	-0.02	-0.01	-0.03	-0.01	-0.02	-0.02	-0.01	-0.01	1.00
Cr	-0.05	0.01	-0.06	-0.08	-0.01	-0.06	-0.02	-0.04	-0.06	-0.01	1.00
Mn	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	0.00	0.00	1.00
Fe	-0.29	-0.13	-0.39	-0.48	-0.09	-0.41	-0.20	-0.27	-0.45	-0.03	0.08	0.01	1.00
Cu	-0.15	-0.06	-0.15	-0.19	-0.03	-0.14	-0.03	-0.09	-0.14	0.00	0.12	-0.01	0.22	1.00
Zn	-0.04	-0.01	-0.04	-0.07	0.20	-0.02	0.03	-0.03	0.00	0.02	0.01	0.00	-0.04	0.00	1.00
Br	-0.07	-0.01	-0.13	0.12	-0.02	-0.02	-0.04	-0.02	0.02	0.01	0.02	-0.01	-0.11	-0.04	-0.02	1.00	.	.	.
Mo	0.02	-0.03	-0.04	-0.05	-0.03	-0.12	-0.02	-0.05	-0.04	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.02	0.00	0.01	1.00	.	.
Ba	-0.02	-0.02	-0.04	-0.05	-0.01	0.03	-0.02	-0.02	-0.04	-0.01	0.00	0.00	-0.01	0.02	-0.01	-0.01	-0.01	1.00	.
Pb	-0.01	-0.01	-0.01	-0.02	0.03	-0.01	0.02	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.01	0.04	0.00	0.00	0.00	1.00

PCA, rotated loading matrix - giorni in-dust, CR PM₁₀

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
Na	0.28	-0.82	0.00	-0.14	-0.01	-0.02	0.04	0.02	-0.01	-0.06	0.02	0.03	-0.08	0.02	0.06
Mg	-0.09	-0.04	0.00	0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.00	-0.99	-0.01	0.01
Al	-0.78	0.17	0.01	-0.04	0.04	0.02	0.24	0.04	0.02	0.04	0.01	0.03	-0.09	0.02	0.06
Si	-0.87	0.25	0.17	0.07	0.06	0.00	-0.09	0.03	0.02	-0.02	0.06	0.01	0.07	0.01	0.03
P	0.05	0.00	0.02	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	-0.05	0.00
S	0.82	0.12	0.21	<i>-0.38</i>	0.07	0.01	0.05	0.00	0.01	0.09	0.06	-0.01	0.13	0.01	0.03
Cl	-0.05	-0.83	0.12	0.28	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.06	0.01	0.00	0.03	-0.01	-0.03
K	0.16	0.14	0.15	-0.89	-0.02	0.01	0.04	0.03	0.01	0.03	0.04	0.01	0.04	0.01	0.02
Ca	0.66	0.29	<i>0.33</i>	<i>0.53</i>	-0.06	0.02	0.09	0.07	0.02	0.06	0.07	0.04	0.05	-0.01	0.04
Ti	0.00	0.02	-0.01	0.03	0.00	-0.02	-0.01	0.00	0.00	0.01	-1.00	0.00	0.02	-0.02	0.00
Cr	0.01	-0.01	-0.01	0.01	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.01	0.00	-0.02
Mn	0.02	0.01	-0.01	0.01	-0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	-0.01	-1.00	0.00
Fe	-0.03	0.11	-0.97	0.12	0.02	-0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	-0.03	0.01	-0.01	-0.13
Cu	0.04	0.02	-0.12	0.01	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05	0.01	0.00	-0.99
Zn	0.03	0.02	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	-0.05
Br	0.06	0.03	0.00	0.02	0.00	0.00	-0.98	0.01	0.00	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Mo	-0.04	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-1.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
Ba	0.03	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00	0.01	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Pb	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
% var. tot.	13.66	8.39	6.22	7.09	5.32	5.27	5.50	5.29	5.27	5.34	5.33	5.27	5.37	5.27	5.30
% cumul.	13.66	22.05	28.27	35.36	40.67	45.94	51.44	56.73	62.00	67.34	72.66	77.93	83.31	88.57	93.87

PCA, rotated loading matrix - giorni in-dust, CR PM_{2.5}

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
Na	0.26	0.03	-0.13	0.07	0.03	0.02	-0.01	0.00	0.01	0.03	-0.02	0.01	-0.01	0.01	-0.95
Mg	-0.13	0.02	-0.04	-0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	0.00	-0.99	0.01
Al	-0.71	0.05	0.08	0.13	0.22	<i>0.39</i>	0.04	0.04	0.02	0.06	0.02	-0.06	0.03	-0.06	0.17
Si	-0.84	0.05	0.09	0.26	0.21	-0.06	0.04	0.04	0.02	0.09	0.02	0.08	0.02	0.04	0.22
P	0.00	0.00	0.00	0.02	-0.03	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.02	0.01
S	0.87	0.03	0.14	0.24	-0.14	0.06	0.12	0.01	-0.01	0.07	0.01	0.02	0.01	0.13	-0.16
Cl	-0.02	0.00	-0.99	0.03	-0.02	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.04	-0.12
K	0.80	0.03	0.06	0.29	<i>0.42</i>	0.09	0.02	0.04	0.03	0.07	0.01	0.02	0.02	0.10	0.18
Ca	0.18	0.01	-0.02	0.10	-0.96	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	-0.03	0.01	0.02	0.04
Ti	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	-1.00	-0.01	0.00	0.00	0.02	0.03
Cr	0.01	-0.15	0.01	-0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.99	-0.01	-0.01	-0.01
Mn	0.01	0.00	0.00	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	-1.00	0.00	0.00	0.01	-0.02
Fe	-0.05	-0.06	0.04	-0.98	0.08	0.01	0.00	0.01	0.00	-0.01	-0.04	0.02	-0.02	-0.01	0.07
Cu	0.04	-0.85	-0.01	-0.19	0.01	-0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	-0.17	0.04	0.03
Zn	-0.02	-0.91	0.02	0.10	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.00	-0.01	-0.01
Br	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	-0.98	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.03
Mo	-0.04	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	-1.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	-0.01	0.00	0.02	-0.01
Ba	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Pb	0.02	0.00	-0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
% var. tot.	14.36	8.27	5.47	6.586	6.434	5.91	5.342	5.29	5.27	5.38	5.268	5.31	5.275	5.338	5.525
% cumul.	14.36	22.63	28.10	34.68	41.12	47.03	52.37	57.65	62.93	68.30	73.57	78.88	84.15	89.49	95.02

PCA, rotated loading matrix - giorni in-dust, CR PM₁

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
Na	-0.26	0.04	-0.05	0.05	0.06	0.01	-0.93	0.06	0.01	0.02	0.05	0.04	0.01	0.05	0.11
Mg	0.14	0.01	0.01	0.00	-0.07	0.00	0.04	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.99	-0.02
Al	0.88	0.05	0.06	0.18	0.06	0.02	0.18	0.07	-0.10	0.02	0.04	0.01	0.01	-0.02	-0.09
Si	0.93	0.05	0.07	-0.12	0.04	0.01	0.19	0.07	0.07	0.01	0.04	-0.02	0.00	-0.07	0.04
P	0.04	0.00	0.00	-0.02	-0.04	0.00	0.01	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
S	-0.79	0.10	<i>0.40</i>	0.11	0.07	0.03	-0.10	0.07	0.01	0.01	0.11	0.14	-0.01	0.12	0.24
Cl	-0.05	0.01	-0.98	0.01	-0.05	0.00	-0.04	-0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.03
K	-0.73	0.08	-0.25	0.11	0.19	0.02	<i>0.41</i>	0.17	0.03	0.04	0.11	0.05	0.04	0.07	0.23
Ca	0.01	0.01	-0.05	0.00	-0.99	0.00	0.04	0.02	-0.04	-0.01	0.01	0.00	0.00	-0.06	0.02
Ti	0.03	0.00	0.01	-0.01	0.01	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.01	-0.02
Cr	0.00	-0.05	0.00	0.01	0.00	-1.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.00	-0.07
Mn	-0.01	-0.03	0.00	0.00	0.00	-0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00
Fe	0.22	0.00	0.02	-0.06	0.02	-0.08	0.08	0.02	0.02	0.01	-0.02	0.01	0.00	-0.02	-0.97
Cu	0.01	-0.88	0.00	0.00	0.01	-0.04	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.04	0.00	0.03
Zn	-0.01	-0.88	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.06	0.01	-0.04
Br	0.05	0.01	0.01	-0.99	0.00	0.01	0.03	0.01	-0.02	-0.02	-0.01	0.01	0.00	0.00	-0.06
Mo	0.08	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.01
Ba	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Pb	-0.02	0.01	-0.01	0.01	0.01	0.00	0.04	-1.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02
% var. tot.	15.41	8.22	6.28	5.58	5.49	5.27	5.97	5.49	5.32	5.27	5.41	5.35	5.28	5.29	5.68
% cumul.	15.41	23.63	29.91	35.50	40.98	46.25	52.23	57.71	63.03	68.31	73.72	79.07	84.35	89.64	95.32

PCA, rotated loading matrix - giorni in-dust, CF PM₁₀

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
Na	-0.04	-0.06	-0.87	0.01	-0.04	0.02	0.02	0.00	-0.07	0.12	0.00	0.02	0.01	0.07	0.10
Mg	-0.13	0.07	0.05	0.01	0.00	0.01	0.01	-0.01	0.01	-0.98	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.03
Al	-0.79	0.26	0.05	0.02	0.01	0.00	0.18	0.00	0.03	-0.07	0.00	-0.01	0.00	-0.23	0.09
Si	-0.88	0.29	0.09	0.02	0.03	0.04	-0.07	0.01	0.00	-0.07	0.01	-0.03	0.05	-0.08	0.09
P	0.02	-0.02	-0.01	0.00	-1.00	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.01	0.01
S	0.24	-0.87	-0.01	0.01	0.06	0.03	0.01	0.01	0.08	0.19	0.00	0.01	0.01	0.09	0.05
Cl	0.10	0.08	-0.88	-0.01	0.02	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.05	-0.06	0.00	-0.02	0.01	-0.06
K	-0.30	0.12	0.05	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.02	-0.94	0.05
Ca	0.26	-0.89	0.09	0.02	-0.07	0.03	0.01	0.00	0.01	-0.05	0.01	-0.04	0.02	0.10	0.07
Ti	0.02	0.03	0.02	0.00	0.00	-1.00	0.00	-0.01	0.01	0.01	-0.03	0.00	0.00	0.02	0.01
Cr	0.04	0.04	0.01	-0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.02	-1.00	0.01	-0.03
Mn	0.01	0.01	0.00	0.01	-0.01	-0.01	0.00	-1.00	-0.01	-0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	-0.05
Fe	0.67	0.66	0.19	-0.02	0.05	0.06	0.08	0.01	0.05	0.12	-0.01	0.00	-0.03	0.16	-0.12
Cu	0.17	0.13	0.04	-0.14	0.01	0.01	0.01	-0.06	0.00	0.03	0.00	0.01	-0.03	0.05	-0.96
Zn	0.03	0.02	0.00	-0.99	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.03	-0.06	0.01	-0.13
Br	0.04	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.99	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01
Mo	0.01	0.05	-0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	-0.01	-1.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Ba	0.03	0.02	0.00	-0.03	-0.04	0.00	0.00	-0.01	0.00	0.01	0.00	1.00	-0.02	0.01	-0.01
Pb	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
% var. tot.	11.21	11.50	8.37	5.28	5.32	5.29	5.42	5.27	5.32	5.45	5.26	5.27	5.27	5.24	5.23
% cumul.	11.21	22.71	31.08	36.36	41.69	46.98	52.40	57.67	62.99	68.43	73.70	78.97	84.24	89.47	94.71

PCA, rotated loading matrix - giorni in-dust, CF PM_{2.5}

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
Na	0.21	-0.08	-0.01	-0.95	0.07	0.04	-0.02	0.02	0.01	0.03	-0.02	0.03	0.01	0.06	0.06
Mg	-0.14	0.03	0.01	0.06	0.00	0.01	-0.04	0.01	0.01	0.00	0.01	-0.02	-0.01	-0.99	0.02
Al	-0.90	0.05	0.01	0.09	-0.02	0.18	0.03	0.02	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	-0.07	0.03
Si	-0.92	0.04	0.02	0.12	0.03	-0.15	0.04	0.02	-0.01	0.03	0.03	0.04	0.03	-0.08	0.06
P	0.04	-0.03	0.00	0.01	0.02	0.01	-0.04	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-1.00	-0.01	0.01
S	<i>0.47</i>	-0.68	0.03	-0.30	-0.22	0.08	0.05	0.00	0.02	0.04	0.17	0.04	0.09	0.13	0.07
Cl	-0.01	-0.04	-0.81	-0.05	0.03	-0.08	-0.09	0.01	0.00	-0.01	0.01	0.05	0.01	0.01	-0.18
K	0.02	-0.07	0.01	0.05	-0.99	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02	0.00	0.02	0.02	0.00	0.03
Ca	<i>0.38</i>	-0.79	0.01	0.32	0.24	0.07	0.03	0.05	0.02	0.05	0.04	0.03	-0.08	0.03	0.06
Ti	0.02	0.02	0.00	0.02	0.02	-0.01	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.01
Cr	0.04	0.06	0.00	0.02	0.02	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	-0.99	0.00	-0.02	-0.10
Mn	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	-0.01	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	<i>0.40</i>	0.83	0.03	0.24	0.22	0.09	0.05	0.02	0.01	0.04	0.05	-0.05	0.04	0.05	-0.09
Cu	0.08	0.11	-0.03	0.05	0.03	0.01	0.01	0.00	0.00	-0.02	0.00	-0.10	0.01	0.02	-0.97
Zn	0.05	0.01	-0.02	-0.02	0.02	0.00	-0.99	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.04	-0.04	0.01
Br	0.02	0.02	-0.02	0.04	0.02	-0.99	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.01	-0.01	0.01	0.01	0.01
Mo	0.02	0.05	0.01	-0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	-1.00	0.01	0.00	0.01	0.00
Ba	0.03	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00
Pb	0.03	0.04	-0.84	0.04	-0.02	0.06	0.06	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.04	-0.01	0.00	0.14
% var. tot.	11.94	9.57	7.23	6.27	5.98	5.59	5.32	5.28	5.27	5.30	5.41	5.28	5.34	5.31	5.37
% cumul.	11.94	21.50	28.73	35.00	40.98	46.57	51.88	57.16	62.43	67.72	73.13	78.41	83.75	89.06	94.43

PCA, rotated loading matrix - giorni no-dust, CR PM₁₀

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
Na	0.66	<i>0.45</i>	<i>0.42</i>	-0.04	0.03	0.08	0.06	0.03	0.05	-0.01	0.06	0.05	-0.08	0.08	0.11
Mg	-0.06	-0.02	0.01	0.01	0.01	-1.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.01
Al	-0.78	0.14	0.09	0.00	0.03	-0.03	0.16	0.01	0.02	0.03	0.00	0.02	0.11	0.05	-0.26
Si	-0.92	0.15	0.13	-0.03	0.03	0.00	-0.06	0.01	0.02	-0.02	0.03	0.02	0.11	0.04	-0.02
P	0.02	-0.04	0.01	0.00	-1.00	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.05	0.01	0.01	-0.03
S	0.17	-0.09	0.10	-0.01	0.02	0.04	0.01	0.00	-0.02	0.07	0.02	0.00	-0.95	0.02	0.01
Cl	0.62	<i>0.34</i>	<i>0.37</i>	-0.02	0.06	0.10	0.06	0.00	0.02	0.08	0.06	0.01	<i>0.47</i>	0.05	0.09
K	-0.27	0.07	0.06	-0.01	-0.03	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	-0.01	0.02	-0.95
Ca	0.11	-0.97	0.12	-0.02	-0.04	-0.01	-0.01	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	-0.13	0.04	0.10
Ti	0.00	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.01	-1.00	0.00	0.01	0.01	0.01
Cr	0.02	-0.01	-0.04	0.86	0.02	-0.01	0.02	0.00	-0.01	0.00	0.01	0.03	0.02	-0.06	-0.02
Mn	-0.02	0.02	0.01	0.86	-0.02	0.00	-0.03	0.00	0.00	0.00	-0.01	-0.07	-0.02	0.04	0.04
Fe	0.06	0.12	-0.98	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	-0.01	-0.01	0.00	-0.03	0.07	-0.12	0.08
Cu	0.03	0.02	-0.12	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	-0.03	0.01	-0.99	0.02
Zn	0.01	0.01	-0.03	0.04	-0.05	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	-1.00	0.00	-0.03	0.01
Br	0.03	-0.02	0.00	0.01	-0.01	0.00	-0.99	0.00	0.00	0.01	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.01
Mo	-0.01	0.01	-0.01	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-1.00	0.01	0.00	0.06	-0.01	0.01
Ba	0.01	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	-0.02	-0.02	0.00	0.01
Pb	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
% var. tot.	12.63	6.95	7.06	7.78	5.29	5.34	5.40	5.27	5.28	5.30	5.31	5.29	6.24	5.34	5.33
% cumul.	12.63	19.58	26.64	34.41	39.70	45.04	50.44	55.70	60.99	66.29	71.60	76.89	83.13	88.47	93.80

PCA, rotated loading matrix - giorni no-dust, CR PM_{2,5}

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
Na	0.21	-0.03	-0.86	0.06	0.25	0.00	0.04	0.02	0.03	0.07	0.02	0.01	0.06	-0.01	0.03
Mg	-0.06	0.03	0.02	-0.02	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-1.00	-0.01
Al	-0.87	-0.01	0.13	0.08	0.07	0.03	0.18	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04	-0.01	-0.02	-0.01
Si	-0.90	0.03	0.16	0.04	0.09	0.01	-0.13	0.01	0.02	0.04	0.02	-0.01	0.06	-0.04	-0.02
P	0.03	-0.05	0.01	-0.07	0.03	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.98	0.01	0.04
S	<i>0.38</i>	-0.56	0.02	<i>-0.36</i>	<i>0.30</i>	0.19	0.10	0.06	0.04	0.04	-0.08	0.03	0.18	0.10	0.09
Cl	0.12	0.16	-0.82	0.10	<i>-0.31</i>	0.03	0.01	-0.01	0.00	-0.07	0.02	0.02	-0.05	0.05	-0.08
K	-0.06	-0.90	0.08	0.13	-0.03	-0.03	-0.01	-0.03	0.00	-0.01	0.04	0.01	-0.10	0.01	-0.06
Ca	0.14	0.11	0.16	-0.92	0.03	0.00	-0.01	-0.01	0.02	0.02	0.04	0.02	-0.08	-0.01	-0.05
Ti	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02
Cr	0.02	0.02	0.02	0.01	-0.01	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.01	0.01
Mn	0.01	-0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	-0.01	0.01	0.00	0.02
Fe	0.50	<i>0.39</i>	0.50	0.55	0.04	0.02	0.10	0.00	0.04	0.06	0.07	0.02	0.00	0.08	-0.09
Cu	0.13	0.02	-0.01	0.02	-0.94	0.03	0.03	0.01	0.02	0.02	0.00	-0.01	0.04	0.04	0.09
Zn	0.03	0.03	0.03	0.03	-0.08	0.00	0.00	-0.02	-0.02	-0.02	0.01	-0.01	-0.04	0.01	0.99
Br	0.03	0.01	0.03	-0.02	0.02	0.00	-0.99	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
Mo	0.03	0.01	0.02	0.01	0.03	-0.99	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00
Ba	0.03	0.02	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.01	-0.01
Pb	0.03	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02
% var. tot.	10.97	6.93	9.14	6.94	6.02	5.40	5.53	5.28	5.28	5.33	5.31	5.27	5.35	5.34	5.31
% cumul.	10.97	17.90	27.03	33.97	40.00	45.40	50.93	56.21	61.49	66.82	72.12	77.40	82.75	88.08	93.39

PCA, rotated loading matrix - giorni no-dust, CR PM₁

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
Na	<i>-0.44</i>	-0.24	0.67	0.00	0.20	0.01	0.10	0.03	0.07	0.07	0.01	0.08	0.05	0.29	0.27
Mg	0.01	0.04	0.02	-0.01	0.01	0.00	-0.02	0.01	0.00	0.01	-1.00	-0.01	0.00	0.01	-0.05
Al	0.07	0.88	0.02	-0.02	0.03	-0.18	0.18	0.02	0.00	-0.03	-0.01	0.04	0.07	0.03	0.05
Si	0.04	0.78	-0.01	0.02	0.00	0.14	<i>-0.37</i>	-0.04	0.01	-0.02	-0.05	-0.05	-0.11	0.02	-0.12
P	0.00	0.06	0.01	0.01	0.00	-0.98	-0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.14
S	-0.57	-0.24	-0.06	<i>0.37</i>	<i>0.31</i>	0.10	0.12	0.29	0.04	0.15	0.11	0.12	0.11	0.27	0.18
Cl	-0.01	-0.01	0.00	-0.99	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.01	-0.01	0.01	0.01	-0.09	-0.04
K	-0.18	-0.10	-0.93	0.00	0.10	0.01	0.05	0.02	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.10	0.10
Ca	0.00	0.04	0.01	-0.05	0.03	-0.14	0.00	-0.01	0.01	0.00	-0.05	0.01	0.00	0.03	-0.98
Ti	0.02	0.04	0.01	0.00	0.01	0.01	-0.02	-0.01	0.00	-1.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Cr	0.08	0.00	0.01	0.00	-0.04	0.00	0.01	-0.01	0.00	0.01	-0.01	-0.99	-0.02	0.01	0.01
Mn	0.09	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.02	-0.99	0.00	0.00
Fe	0.99	0.03	0.05	0.06	0.03	0.02	0.00	0.02	0.01	0.02	0.01	-0.05	-0.06	0.07	0.05
Cu	0.01	-0.01	0.04	0.04	-0.79	0.06	0.03	0.03	0.01	0.00	0.02	-0.09	0.03	-0.02	-0.04
Zn	0.03	-0.02	-0.02	-0.05	-0.80	-0.06	-0.01	-0.03	0.00	0.01	0.00	0.05	-0.03	0.04	0.06
Br	0.03	0.05	0.01	-0.01	0.02	-0.02	-0.97	0.00	0.00	-0.02	-0.01	0.01	0.02	0.01	0.01
Mo	0.03	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	-0.99	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00
Ba	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Pb	-0.01	-0.04	0.01	-0.10	0.03	0.00	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	-0.99	0.04
% var. tot.	8.13	8.00	6.98	5.92	7.42	5.46	5.95	5.69	5.30	5.42	5.32	5.38	5.38	6.14	5.91
% cumul.	8.13	16.13	23.11	29.03	36.45	41.91	47.86	53.55	58.85	64.27	69.59	74.97	80.36	86.50	92.41

PCA, rotated loading matrix - giorni no-dust, CF PM₁₀

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
Na	0.01	-0.92	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	-0.02	0.02	0.02	-0.01	0.11	-0.15
Mg	-0.05	0.06	-0.05	-0.97	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.00	0.01	0.00	-0.01	-0.01	0.03	0.06
Al	-0.81	0.04	0.07	-0.07	0.03	0.03	-0.02	0.00	0.15	0.01	0.00	0.00	-0.01	0.03	0.00
Si	-0.83	0.08	0.02	-0.19	0.02	0.04	0.00	0.02	-0.07	0.00	0.01	0.08	0.05	0.13	0.07
P	0.02	0.01	-0.06	-0.01	-0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.01	0.01
S	0.10	-0.03	-0.18	0.07	0.00	-0.03	0.01	0.01	0.00	0.06	0.00	0.02	0.01	0.05	-0.97
Cl	0.11	-0.93	-0.01	0.03	0.00	0.01	0.01	0.01	-0.01	0.02	-0.03	0.01	0.03	-0.04	0.12
K	-0.74	0.07	0.05	0.22	0.00	0.00	0.04	0.00	-0.01	0.03	0.00	0.00	0.00	0.01	0.09
Ca	0.13	0.07	-0.97	-0.03	0.02	0.04	0.01	0.02	0.00	0.02	0.01	0.04	-0.05	0.10	-0.14
Ti	0.01	0.02	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.01
Cr	0.06	0.03	0.04	-0.01	-0.02	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	-0.04	0.02
Mn	0.01	0.02	0.01	0.00	-0.02	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	-0.02	0.01
Fe	0.64	<i>0.39</i>	0.56	0.15	0.01	0.04	0.00	0.05	0.07	0.03	0.02	-0.03	0.06	-0.04	0.27
Cu	0.15	0.07	0.10	0.03	-0.04	0.00	-0.02	-0.02	0.01	0.01	0.00	-0.04	0.02	-0.98	0.05
Zn	0.04	0.02	0.01	0.00	-1.00	-0.01	-0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	-0.02	-0.04	-0.04	0.00
Br	0.05	0.00	-0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	-0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Mo	0.03	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05
Ba	0.04	0.03	0.03	0.01	-0.01	-1.00	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	-0.03
Pb	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.00	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
% var. tot.	12.53	9.95	6.86	5.55	5.26	5.28	5.27	5.28	5.36	5.27	5.27	5.27	5.29	5.26	5.72
% cumul.	12.53	22.47	29.33	34.88	40.15	45.42	50.69	55.97	61.33	66.60	71.86	77.14	82.42	87.69	93.40

PCA, rotated loading matrix - giorni no-dust, CF PM_{2.5}

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
Na	0.20	0.21	-0.55	0.02	0.06	-0.06	0.00	0.05	0.01	0.03	0.02	0.02	-0.66	0.18	0.04
Mg	-0.08	0.00	0.02	0.01	0.00	0.02	-0.99	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.03	0.02	-0.02
Al	-0.86	0.03	0.05	-0.01	0.20	0.02	-0.03	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.15	0.09	0.07
Si	-0.86	-0.03	0.08	0.01	-0.15	0.03	-0.08	0.04	0.01	0.02	0.01	0.05	0.20	0.12	0.11
P	0.09	-0.16	-0.02	-0.14	0.03	0.02	-0.03	0.02	0.00	-0.01	-0.01	0.00	0.09	0.07	-0.91
S	0.16	-0.29	0.14	-0.02	0.02	0.10	0.05	0.01	0.01	-0.03	0.00	0.03	-0.87	0.08	0.09
Cl	0.05	0.03	-0.95	0.00	0.01	0.03	0.02	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.01	0.03	-0.03	-0.02
K	-0.57	<i>0.36</i>	0.18	0.15	-0.04	0.01	0.09	-0.03	0.00	0.05	0.00	0.03	-0.33	-0.14	-0.36
Ca	0.01	-0.92	0.11	0.04	-0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.03	0.01	0.03	-0.15	0.03	-0.15
Ti	0.02	-0.01	0.01	-0.01	0.00	0.00	0.01	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.02
Cr	0.05	0.03	0.02	0.00	-0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.03	-0.06	0.00
Mn	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00
Fe	0.62	<i>0.46</i>	<i>0.31</i>	0.06	0.13	0.07	0.10	0.04	0.00	0.04	0.02	-0.02	0.50	-0.05	0.09
Cu	0.15	0.04	0.01	-0.02	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	-0.01	0.01	-0.06	0.12	-0.96	0.06
Zn	0.02	0.03	0.00	-0.98	0.00	0.00	0.01	-0.01	0.00	0.01	-0.02	0.00	-0.01	-0.02	-0.12
Br	0.01	-0.02	0.02	0.00	-0.99	-0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	-0.01	0.03	0.03	0.02
Mo	0.03	0.01	0.01	0.00	-0.01	-1.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	0.02
Ba	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.00	-0.01	-0.01	0.00
Pb	0.01	0.01	-0.01	-0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	-1.00	0.00	0.01	0.00	-0.01
% var. tot.	12.11	7.05	7.22	5.33	5.59	5.35	5.34	5.28	5.26	5.29	5.27	5.27	8.69	5.29	5.43
% cumul.	12.11	19.16	26.38	31.71	37.30	42.65	47.99	53.27	58.54	63.82	69.09	74.36	83.06	88.35	93.78

