

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PARMA
Dottorato di ricerca in Scienze della Prevenzione
CICLO XXI

CARATTERIZZAZIONE CHIMICA DI
PARTICOLATO ATMOSFERICO

Coordinatore:
Chiar.mo Prof. ANTONIO MUTTI

Tutor:
Chiar.mo Prof. GIANPIERO ADAMI

Dottorando: FEDERICO COZZI

*"Aus so krummem Holze,
als woraus der Mensch gemacht ist,
kann nichts ganz Gerades gezimmert werden"
(Immanuel Kant)*

RIASSUNTO

Il particolato atmosferico è noto per avere effetti avversi sulla salute umana a breve e a lungo termine; di particolare pericolosità sono le sue frazioni con diametro aerodinamico minore o uguale a $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) e minore o uguale a $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) in quanto, soprattutto quest'ultima frazione, è in grado di penetrare profondamente nell'apparato respiratorio. Il particolato atmosferico è una matrice ambientale di grande complessità e dunque, oltre al semplice monitoraggio della sua concentrazione nell'aria ambiente è importante anche la sua caratterizzazione chimica per individuare e quantificare il contenuto di elementi o composti chimici potenzialmente dannosi per la salute umana.

Nella prima parte della presente tesi è stata monitorata la concentrazione del PM_{10} ed il suo contenuto di alcuni metalli (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Ti) in due siti della provincia di Udine: uno urbano ed uno industriale. I risultati di questo studio portano a concludere che la sola misura della concentrazione del PM_{10} non è un indice sufficiente a definire la qualità dell'aria e dovrebbe essere associata alla determinazione del suo contenuto in metalli, almeno di quelli riconosciuti pericolosi, soprattutto se ci si trova nelle vicinanze di siti industriali.

Gli altri studi si sono focalizzati su due siti della provincia di Trieste: uno urbano-industriale ed uno costiero. Sono state eseguite due campagne di campionamento per sito ed è stata monitorata la concentrazione del PM_{10} e del $\text{PM}_{2.5}$. Il PM_{10} è stato caratterizzato per il suo contenuto di metalli mentre nel $\text{PM}_{2.5}$ sono stati determinati gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), il carbonio organico ed elementare e gli anioni. Le concentrazioni di metalli ritenuti potenzialmente tossici e per cui diverse organizzazioni internazionali hanno fissato dei limiti di esposizione ambientale (As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb e V) non hanno mai superato questi limiti, le concentrazioni giornaliere del PM_{10} nei due siti hanno avuto alcuni superi del limite vigente. Lo studio sul $\text{PM}_{2.5}$ e sulla sua composizione sono stati impiegati per sviluppare un modello a recettore che ha permesso di individuare e quantificare le possibili sorgenti del $\text{PM}_{2.5}$, che sono risultate essere il traffico veicolare, le emissioni secondarie, i processi di combustione domestica e l'aerosol marino. Il contributo preponderante (maggiore del 74%) alle emissioni del $\text{PM}_{2.5}$ è dato dalle emissioni secondarie e dai processi di combustione domestica.

Altri risultati importanti sono che generalmente gli IPA sono correlati con la sorgente traffico e che le medie delle concentrazioni del PM_{2.5} nelle due campagne di campionamento nel sito urbano-industriale erano, seppur di poco (28 e 26 µg/m³ rispettivamente) al di sopra del valore obiettivo annuale per il PM_{2.5} entrato in vigore il 1 gennaio 2010, pari a 25 µg/m³; mentre nel sito costiero le medie per le due campagne di campionamento lambivano questo limite (20 e 24 µg/m³ rispettivamente).

L'ultima parte di questa tesi è stata dedicata all'applicazione di tecniche analitiche innovative che impiegano la radiazione di sincrotrone per la caratterizzazione chimica del particolato atmosferico.

La spettroscopia XANES è stata impiegata con successo per individuare le diverse forme dello zolfo presenti in campioni di PM₁₀ raccolti nella provincia di Trieste.

La spettromicroscopia a raggi X ha permesso di studiare la correlazione spaziale tra vari elementi (S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe e Ba), nei medesimi campioni di PM₁₀ dello studio XANES ed inoltre, le tecniche di analisi delle immagini hanno permesso di calcolare la granulometria di alcuni degli elementi (Fe, Ca e S) precedentemente citati.

Parole chiave: PM₁₀; PM_{2.5}; metalli; idrocarburi policiclici aromatici; radiazione di sincrotrone; ICP-AES; ICP-MS; DPASV; GC-MS; XANES; XRF; chemiometria; inquinamento atmosferico;

ABSTRACT

Airborne particulate matter (PM) is known to have both short and long term adverse effects on human health; the PM fractions with aerodynamic diameter less or equal to 10 μm (PM_{10}) and less or equal to 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) are particularly dangerous since they are able to penetrate deeply into the respiratory system.

Airborne particulate matter is a very complex environmental matrix and thus, besides monitoring its concentration in ambient air, also its chemical characterization is important with the aim to identify and quantify chemical elements or compounds potentially dangerous for the human health.

In this thesis work, at first we monitored the concentration of PM_{10} and its content of selected metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Ti) in two sites in the Udine province: an urban site and an industrial one. The results of this study lead to conclude that the measurement of PM_{10} concentration is not a sufficient air quality index and has to be joined with the determination of its metal content, at least of those harmful to health, especially in areas close to industrial sites.

The other studies presented in this thesis are focused on two sites of the Trieste province: an urban-industrial site and a coastal site. We monitored PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ concentrations in two sampling campaigns. We analyzed the metal content of the PM_{10} samples while in the $\text{PM}_{2.5}$ samples we analyzed polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organic and elemental carbon and anions.

The concentration of metals considered potentially toxic or for which international organizations have set environmental exposure limits (As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb and V) never exceeded these limits, whereas for some sampling days the daily concentrations of PM_{10} have exceeded the limit in force.

We used the study regarding $\text{PM}_{2.5}$ and its composition to develop a receptor model which allowed us to identify and quantify the following possible sources of $\text{PM}_{2.5}$: vehicular traffic, secondary emissions, domestic combustion processes and sea spray. The predominant contribution (more than 74%) to $\text{PM}_{2.5}$ emissions came from secondary emissions and domestic combustion.

Further important results are that PAHs are correlated with vehicular traffic source and the average $\text{PM}_{2.5}$ concentrations during the two sampling campaigns in the urban-industrial site were, even slightly (28 and 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively), above the

target limit value of $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for the $\text{PM}_{2.5}$ which came in force on January 1st 2010; in the coastal site the average $\text{PM}_{2.5}$ concentrations were slightly below (20 and $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectively) the aforementioned target value.

The last part of this thesis was devoted to the study of the application of innovative analytical techniques which employ synchrotron radiation for the chemical characterization of airborne particulate matter.

XANES spectroscopy was successfully used to identify the different forms of sulphur in PM_{10} samples collected in the Trieste province

X-Ray Spectromicroscopy was used to study the spatial correlation among several elements (S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe and Ba), in the same PM_{10} samples of the XANES study, moreover the imaging analysis techniques allowed to calculate the granulometry of some (Fe, Ca and S) of the aforementioned elements.

Keywords: PM_{10} ; $\text{PM}_{2.5}$; metals; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; synchrotron radiation; ICP-AES; ICP-MS; DPASV; GC-MS; XANES; XRF; chemometrics; atmospheric pollution;

INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1. Premessa.....	2
1.2. Generalità sul particolato atmosferico	3
1.2.1. Definizione.....	3
1.2.2. Caratteristiche chimico-fisiche	3
1.2.3. Sorgenti.....	8
1.3. Effetti sull'ambiente e sulla salute umana.....	12
1.3.1. Effetti sull'ambiente.....	12
1.3.2. Effetti sulla salute umana.....	14
1.4. Limiti di esposizione ambientale a PM, metalli ed IPA.....	28
1.5. Monitoraggio, misura e caratterizzazione chimica	31
1.5.1. Monitoraggio e misura	31
1.5.2. Caratterizzazione chimica.....	38
2. SCOPO DELLA TESI	52
3. MATERIALI E METODI	55
3.1. Aree studiate e periodi di campionamento.....	56
3.2. Metodi di campionamento	56
3.3. Caratterizzazione chimica.....	57
3.4. Metodi statistici e chemiometrici.....	58
4. RISULTATI E DISCUSSIONI	59
4.1. La concentrazione del PM ₁₀ è un buon indice della qualità dell'aria? Uno studio ambientale in un'area geografica del N-E italiano.....	60
4.2. Contenuto di elementi chimici tossici in un sito costiero dell'Adriatico settentrionale.....	61
4.3. Identificazione e quantificazione delle sorgenti stagionali di particolato atmosferico nella città di Trieste	63
4.4. Speciazione dello zolfo in campioni di PM ₁₀ mediante spettroscopia XANES.....	64
4.5. Caratterizzazione di elementi a basso Z in campioni di particolato atmosferico mediante μ -SRXRF	65

5.	CONCLUSIONI.....	67
6.	BIBLIOGRAFIA	70
7.	ALLEGATI	84
7.1.	ALLEGATO I.....	85
7.2.	ALLEGATO II.....	108
7.3.	ALLEGATO III	131
7.4.	ALLEGATO IV	160
7.5.	ALLEGATO V	178

1. INTRODUZIONE

1.1 Premessa

L'inquinamento atmosferico costituisce certo uno dei problemi ambientali più sentiti dalla popolazione sia per l'immediato impatto olfattivo e visivo che caratterizza molti inquinanti atmosferici, sia per la consapevolezza diffusa delle sue conseguenze dirette e indirette sulla salute umana, sugli ecosistemi, ecc.

Questa consapevolezza si è particolarmente sviluppata negli ultimi 30 anni, segnati dal passaggio ad una società avanzata di tipo post-industriale, caratterizzata dall'emergere di nuovi valori quali il considerare l'ambiente non come qualcosa di infinito o illimitato, da sfruttare al di fuori di ogni controllo, ma come qualcosa da utilizzare secondo il concetto dello sviluppo sostenibile, e inoltre come un bene di tutti, per cui il suo degrado dovuto ad alcuni viola un "diritto" della collettività.

Ma cosa si intende con il termine Inquinamento Atmosferico?

Una delle possibili definizioni può essere la seguente: inquinamento atmosferico è la presenza nell'aria di una o più sostanze con effetti negativi sull'uomo, sugli animali, sulle piante o su quella che viene chiamata qualità dell'aria; le sostanze che modificano negativamente la composizione dell'aria sono chiamate inquinanti atmosferici.

I principali inquinanti atmosferici sono: ossidi di zolfo, ossidi di azoto, composti organici volatili (C.O.V.), ozono e particolato atmosferico.

Negli ultimi anni c'è stato un progressivo spostarsi dell'attenzione della comunità scientifica e delle autorità preposte al controllo della salute pubblica da una serie di inquinanti quali anidride solforosa e monossido di carbonio, la cui concentrazione nell'aria si è progressivamente ridotta grazie all'introduzione di automobili dotate di marmitta catalitica e di carburanti a basso tenore di zolfo, al particolato atmosferico.

1.2 Generalità sul particolato atmosferico

1.2.1 Definizione

Il termine particolato atmosferico (che d'ora in avanti sarà indicato con PM, dall'inglese *Particulate Matter*) si riferisce a tutte le particelle solide o liquide di dimensioni microscopiche sospese nell'aria, eccetto l'acqua pura.

1.2.2 Caratteristiche chimico-fisiche

Le particelle che compongono il PM possono essere classificate in diversi modi.

Il PM si può classificare in primario o secondario a seconda del suo meccanismo di formazione. Le particelle del PM primario sono emesse direttamente nell'atmosfera o sono formate per condensazione veloce di molecole emesse in fase gassosa. Il PM secondario è formato nell'atmosfera attraverso trasformazioni di tipo chimico o fisico dei suoi precursori gassosi (principalmente: SO₂, NO_x, composti organici volatili e NH₃).

Queste reazioni chimiche possono avvenire esclusivamente in fase gassosa (trasformazione da gas a solido per nucleazione omogenea) od includere reazioni con fasi solide e/o liquide (trasformazione da gas a solido per nucleazione eterogenea).

Sia le particelle primarie che quelle secondarie derivano da sorgenti naturali e antropiche (Seinfeld & Pandis 1997).

Il PM può poi essere classificato anche in base alle sue dimensioni, che variano da pochi nm a 40-50 µm. La granulometria delle particelle non è solo il parametro più importante tra quelli che le caratterizzano ma condiziona anche le loro proprietà fisiche e chimiche, la loro formazione, il loro trasporto e la loro rimozione dall'atmosfera.

Convenzionalmente la granulometria delle particelle si esprime mediante il d_a - diametro aerodinamico (equivalente)- cioè il diametro di una particella sferica di densità unitaria che ha la stessa velocità di sedimentazione della particella considerata.

La ben conosciuta notazione PM_{10} , ad esempio, indica l'insieme delle particelle con un diametro aerodinamico minore di $10\ \mu\text{m}$. Le particelle con un d_a maggiore di $10\ \mu\text{m}$ di solito sono indicate con il termine di particelle supergrossolane, quelle con d_a compreso tra 10 e $2,5\ \mu\text{m}$ sono indicate con il termine di particelle grossolane ($PM_{2.5-10}$), quelle con d_a compreso tra $2,5$ e $0,1\ \mu\text{m}$ sono indicate con il termine di particelle fini ($PM_{2.5}$) quelle con un d_a minore di $0,1\ \mu\text{m}$ sono chiamate particelle ultrafini.

Numerosi studi (Husar & Whitby 1973; Hoppel, Frick & Fitzgerald 1994; Hoppel, Frick, Fitzgerald & Larson 1996; Harrison et al. 2000; Raes et al. 2000; Whitey 2007) hanno evidenziato che la distribuzione del numero, della massa, del volume e della superficie delle particelle nell'aria ambiente è di tipo modale, cioè tende a concentrarsi attorno a particolari classi dimensionali (Figura 1).

Lo studio di questo comportamento ha portato ad un modello che ci permette di capire la distribuzione granulometrica del PM nell'aria basandoci sui suoi meccanismi di formazione e rimozione dall'atmosfera.

Le particelle con diametro fino $10\ \text{nm}$ cadono nella moda cosiddetta di nucleazione, mentre la moda di Aitken si copre l'intervallo dimensionale tra 10 e $100\ \text{nm}$ ($0,1\ \mu\text{m}$). Le particelle di queste due mode si formano per condensazione di gas ad alta temperatura a contatto con l'aria ambiente più fredda oppure per processi di nucleazione dopo la reazione di gas (SO_2 , NO_x , NH_3 , ecc.) con $\bullet\text{OH}$ o O_3 che portano, ad esempio, alla formazione di particelle di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ o NH_4NO_3 . Il maggior numero di particelle si trova in queste due mode, mentre la loro massa, rappresenta solo una piccola percentuale della massa totale del particolato aerodisperso. Queste particelle sono principalmente rimosse per coagulazione con particelle più grandi ed il loro tempo di residenza è di circa 1 ora in atmosfere poco inquinate.

La moda di accumulazione, così detta perché i meccanismi di rimozione sono meno efficienti per questa categoria di particelle (tempo di residenza dai 3 ai 30 giorni), si estende tra gli $0,1$ e $2,5\ \mu\text{m}$.

Le sorgenti di queste particelle sono la coagulazione delle particelle della moda di nucleazione e la condensazione di vapori su particelle già esistenti, che così aumentano di dimensioni. Le particelle comprese in questo intervallo dimensionale

sono responsabili per la maggior parte della superficie del particolato totale aerodisperso e per una parte sostanziale della sua massa.

Le particelle della moda grossolana, aventi un diametro maggiore di 2,5 μm , sono generate da processi meccanici di erosioni di natura naturale o antropica. Questa moda è caratterizzata da un basso numero di particelle ma da una massa relativamente alta.

Il PM primario è predominante in questa frazione, tuttavia una parte di queste particelle è di origine secondaria, prodotta da reazioni fra gas e particelle primarie di origine crostale o marina (esempio tipico la reazione di particelle di carbonato di calcio con acido nitrico gassoso per dare particelle di nitrato di calcio).

Queste particelle sono rapidamente rimosse dall'atmosfera per sedimentazione per effetto della gravità ed il tempo medio di residenza per particelle con diametro $>20\mu\text{m}$ è dell'ordine di qualche ora.

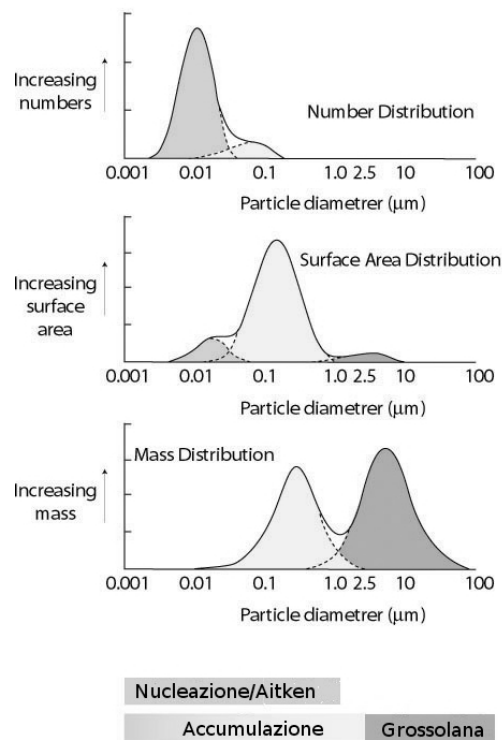


Figura 1: schema ideale della distribuzione dimensionale del PM in base ai suoi meccanismi di formazione rimozione dall'atmosfera (dal sito dell'Eidgenössische Technische Hochschule)

E' importante sottolineare che il limite tra particelle fini e grossolane fissato a 2,5 μm deriva da studi epidemiologici (vedi pagina 20); infatti, è poco probabile che processi di nucleazione, condensazione e coagulazione producano particelle con diametro $>1 \mu\text{m}$ e d'altra parte i processi di tipo meccanico che portano alla formazione di particelle primarie non possono ridurre facilmente le dimensioni delle particelle a diametri $<1 \mu\text{m}$: dunque dal punto di vista dei processi di formazione/trasformazione il limite tra particelle fini e grossolane dovrebbe essere fissato tra 1 μm e 2,5 μm .

Il PM è una matrice ambientale di grande complessità in quanto è emesso da una grande varietà di sorgenti naturali ed antropiche che influenzano la sua composizione chimica e le sue proprietà fisiche (ad esempio dimensioni e superficie specifica); inoltre anche fattori meteorologici quali temperatura, velocità e direzione del vento, precipitazioni e l'altezza dello strato di rimescolamento* influenzano sia la sua concentrazione che la sua composizione (Tiitta et al. 2002).

E' dunque l'interazione tra le sorgenti emissive e i fattori meteo climatici precedentemente elencati che danno conto della variabilità, non solo geografica ma anche stagionale, nella concentrazione e composizione chimica del PM.

Ad esempio è usuale che le più alte concentrazioni di PM si abbiano durante condizioni di inversione termica con venti deboli od assenti oppure, durante la stagione fredda, le emissioni da impianti di riscaldamento aumentano la frazione di PM correlata alla combustione mentre l'eventuale presenza di copertura nevosa limita la frazione dovuta alla polvere risolleata dal suolo (Van Dingenen 2004).

* Non esiste una definizione univoca di altezza dello strato di rimescolamento; una delle più usate lo definisce come "lo strato d'aria compreso tra il suolo ed una quota di qualche centinaio di metri, nel quale, in condizioni normali, si ha la riduzione della temperatura con l'aumento della quota e all'interno del quale si diffondono verticalmente gli inquinanti emessi in prossimità della superficie" (Balsley et al. 2006). In genere la concentrazione degli inquinanti tende ad essere maggiore nello strato rimescolato che al di sopra di esso.

Pur nella sua variabilità stagionale e geografica il PM presenta le stesse componenti maggiori in ogni sito del mondo, benché la proporzioni tra queste componenti maggiori cambino; queste componenti maggiori sono (Roy M. Harrison & Yin 2000; R Harrison 2004):

- Solfati: derivano principalmente dall'ossidazione di SO_2 nell'atmosfera;
- Nitrati: derivano principalmente dall'ossidazione degli ossidi di azoto (NO e NO_2);
- Ammonio: l'ammoniaca presente nell'atmosfera reagisce con gli acidi solforico e nitrico per dare $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e NH_4NO_3 ;
- Cloruri: la principale sorgente sono gli aerosol marini ed il sale sparso sulle strade come antighiaccio durante la stagione invernale;
- Carbonio: suddiviso in Carbonio Organico (CO) e Carbonio Elementale (CE), tutti i processi di combustione emettono particelle carboniose ed i loro precursori semi-volatili;
- Specie cristalline: principalmente polveri risollevate dal suolo, la loro composizione è molto variabile in quanto riflette la composizione geologica locale del suolo; gli elementi chimici maggiormente rappresentati sono di solito Al, Si, Fe, Ca e Mg. Queste particelle sono presenti quasi esclusivamente nella frazione grossolana del PM;
- Materiali biologici: pollini, spore, batteri, virus e frammenti vegetali; anche questi sono generalmente presenti nella frazione grossolana ed in molti studi sono considerati parte della componente di Carbonio Organico.

In figura 2 possiamo vedere come variano queste componenti a seconda del contesto ambientale in cui è stato campionato il PM.

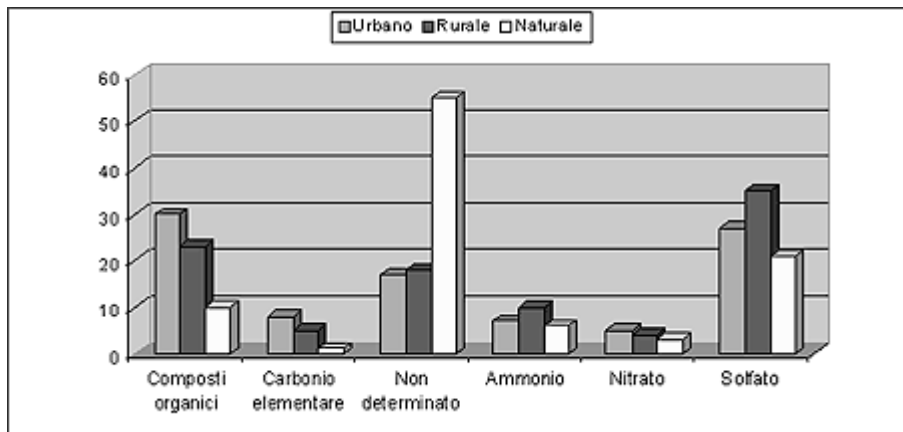


Figura 2: variabilità delle componenti che compongono il PM a seconda del contesto ambientale in cui è campionato; sotto la dicitura "non determinato" si trova sia il contributo crostale che quello dovuto ai materiali biologici (dal sito del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare)

1.2.3 Sorgenti

Il PM è un inquinante ubiquitario, è ciò riflette il fatto che è prodotto sia da sorgenti naturali che antropiche.

- **Sorgenti naturali**

Le sorgenti naturali di PM primario includono: polveri sollevate dal vento, aerosol marini, polveri vulcaniche, materiale biologico come pollini, spore, batteri e residui di incendi boschivi.

Generalmente le sorgenti naturali producono particelle grossolane, benché sorgenti ad alta temperatura, quali gli incendi boschivi, possano dare anche particelle fini.

Le polveri sollevate dal vento, che formano la maggior parte della frazione primaria del PM di origine naturale, sono composte per la maggior parte da silicati (quarzi, argille, feldspati ecc), carbonati (calcite e dolomite) con un contributo minore da parte di gessi e ossidi di ferro (Zhao et al. 2006; Kleanthous et al. 2009). La loro immissione nell'atmosfera può essere causata da risospensione locale dovuta al vento oppure a fenomeni di trasporto a lungo raggio da regioni aride, come le tempeste sahariane, termine con cui si intende il trasporto

sull'Europa di sabbie provenienti dal deserto del Sahara-Sahel per effetto di particolari condizioni meteorologiche (Moreno, Xavier Querol, Castillo et al. 2006). Gli aerosol marini sono prodotti dall'azione del vento sulla superficie del mare e degli oceani, e sono costituiti principalmente da NaCl e solfati (Na_2SO_4 , MgSO_4 o K_2SO_4) (O'Dowd et al. 1997).

Il contributo delle eruzioni vulcaniche sulla massa totale del PM, benché possa essere importante su scala locale, a livello globale è molto limitato (Pyle & Mather 2005).

Il contributo biologico all'aerosol naturale primario è dovuto principalmente a pollini, spore, virus, batteri, protozoi ed alghe; a parte i batteri e virus questa sorgente contribuisce alla frazione grossolana del PM (Matthias-Maser & Jaenicke 2000).

La frazione inorganica del PM secondario naturale è principalmente costituita da solfati e nitrati che si formano per reazione di SO_2 , generata da eruzioni vulcaniche o ossidazione di $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ emesso da mari ed oceani (T. S. Bates et al. 1992), o NO_x prodotti da batteri del suolo e fulmini (Roelle et al. 2001), con altre particelle di origine naturale (ad esempio carbonati).

La frazione organica del PM secondario naturale è prodotta dalla traspirazione delle piante che immettono nell'atmosfera composti organici volatili (Gelencsér et al. 2007), i prodotti di ossidazione di questi ultimi sono composti a bassa volatilità che formano nuove particelle per nucleazione (Christoffersen et al. 1998; S. Koch et al. 2000).

- **Sorgenti antropiche**

Le sorgenti antropiche di PM primario grossolano sono i cantieri da costruzione, le attività minerarie, le polveri sollevate da attività agricole ed i cementifici; queste particelle hanno una composizione geochimica di origine crostale.

A queste sorgenti, si affiancano le particelle grossolane emesse dal traffico veicolare attraverso l'usura della pavimentazione stradale, dei pneumatici, delle pastiglie dei freni, la polvere risolleata dagli autoveicoli (Wróbel et al. 2000) ed una sorgente spesso trascurata, cioè le emissioni accidentali durante la

movimentazione di materiali polverosi quali, ad esempio, il carbone ed i minerali ferrosi usati nell'industria siderurgica.

Le sorgenti antropiche di PM primario fine sono tutte quelle in cui si ha la combustione di combustibili fossili come le centrali termoelettriche, il traffico veicolare, il riscaldamento domestico, gli inceneritori e numerosi processi industriali; queste sorgenti non portano solo all'emissione di Carbonio Organico ed Elementale ma anche di elementi in tracce (Morawska & Zhang 2002).

A queste sorgenti si affiancano i processi siderurgici nei quali particelle fini si originano dalla condensazione di vapori ad alta temperatura, la cui composizione varia a seconda del tipo di lavorazione e può comprendere Fe, Ni, Cd, Zn ecc (Pacyna J.M. & Pacyna E.G. 2001).

Il PM antropogenico secondario è principalmente costituito da solfati, nitrati e carbonio e si origina principalmente con i seguenti meccanismi:

- l' SO_2 , prodotta dalla combustione di combustibili fossili contenenti zolfo e da processi industriali, viene trasformata in H_2SO_4 che poi può andare a reagire con NH_3 , NH_4^+ , CaCO_3 o NaCl per dare vari composti (NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaSO_4 e Na_2SO_4); l' H_2SO_4 non reagito e i prodotti di reazione con l'ammoniaca si ritrovano nel particolato fine, mentre i sali di calcio e sodio in quello grossolano;
- per gli NO_x , emessi principalmente dal traffico veicolare ma anche da alcuni processi industriali, il meccanismo è simile e porta alla formazione di NH_4NO_3 che ritroviamo nella frazione fine e sali di calcio e sodio che troviamo nella frazione grossolana;
- i vapori caldi prodotti dai processi di combustione dei combustibili fossili quando vengono in contatto con l'atmosfera più fredda danno luogo a numerosi processi che portano alla trasformazione dei composti organici emessi direttamente in nuovi composti organici: un esempio tipico è la trasformazione degli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) in Nitro- ed Idrossi-IPA per opera del radicale ossidrile $\cdot\text{OH}$, O_3 e radicale nitrato $\cdot\text{NO}_3$. Inoltre avvengono processi di condensazione di nanoparticelle carboniose che portano alla formazione di nuove particelle più grandi.

Stime fatte nel 2008 dall'EEA (*European Environment Agency*) stimano in circa 21.000 kton (nel 2000 erano circa 37.000 kton) le emissioni antropiche di PM₁₀ primario e secondario da parte dei paesi dell'UE a 27 membri (più Liechtenstein, Svizzera, Norvegia e Turchia) (EEA 2008).

Di queste, il 28% erano dovute al settore energetico, il 17% all'industria; il 22% al trasporto stradale; il 10% alle altre forme di trasporto, il 14% all'agricoltura; l'1% rispettivamente alle emissioni casuali ed ai rifiuti ed il 7% ad altre fonti non meglio specificate.

Metodi chemiometrici per l'individuazione delle sorgenti

Come si evince dal capitolo precedente le sorgenti del PM sono numerose e risulterebbe molto importante individuare quali sorgenti contribuiscono maggiormente alla massa del PM nell'atmosfera: ciò permetterebbe poi di agire selettivamente su queste ultime per ridurre in modo efficace la concentrazione di PM nell'aria. I metodi chemiometrici più usati per individuare e quantificare queste sorgenti sono i modelli sorgente/recettore (di solito chiamati "Modelli a Recettore") (W. Maenhaut 2000). Il principio della relazione sorgente/recettore è che la massa si conserva e dunque applicando un semplice bilancio di massa si possono individuare e quantificare le varie sorgenti del PM; dal punto di vista matematico si può scrivere la seguente equazione, dove la concentrazione del PM (M_k) è data dalla sommatoria del contributo singole sorgenti S_{jk} :

$$M_k = \sum_{j=1}^p S_{jk}$$

dove $k=1,2,\dots, m$ è il numero di campioni di PM e $j=1,2,\dots, p$ è il numero delle sorgenti.

Se la concentrazione del singolo componente i del PM nel campione k è C_{ik} :

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^p S_{jk} f_{ij}$$

e la frazione in massa del componente i che proviene dalla sorgente j f_{ij} è nota, allora il contributo delle sorgenti S_{jk} può essere ricavato con una regressione lineare di C_{ik} su f_{ij} .

Questo approccio (detto CMB – *Chemical Mass Balance*) ha il vantaggio che si può applicare anche ad un unico campione di PM, purtroppo però di solito il numero ed il profilo delle sorgenti emissive, rappresentato da f_{ij} , non è conosciuto ed allora bisogna passare all'approccio multivariato (Henry 1997).

Questo tipo di approccio non richiede a priori i dati relativi alle sorgenti richiesti dal CMB, però richiede grandi set temporali di dati sulla composizione del PM ($m=60$, almeno). Da questi set di dati con tecniche di analisi multivariata, quali ad esempio la PCA (*Principal Component Analysis*), vengono ricavate delle nuove variabili (combinazioni lineari delle precedenti) che riproducono la maggior parte della variabilità del set di dati iniziale. Queste nuove variabili sono una buona stima del numero delle sorgenti, mentre il contributo delle varie sorgenti viene poi stimato attraverso un procedimento chiamato PMF (*Positive Matrix Factorization*) (Chavent et al. 2009).

1.3 Effetti sull'ambiente e sulla salute umana

1.3.1 Effetti sull'ambiente

Il PM ha importanti effetti sul clima in quanto le particelle di aerosol possono diffondere od assorbire la radiazione solare a seconda della loro composizione e dimensioni, influenzando così direttamente il bilancio radiativo terrestre (Shindell et al. 2009). In particolare le particelle di solfato riflettono la radiazione solare a bassa frequenza, e scienziati quali Paul Crutzen (premio Nobel per la chimica), hanno proposto di immettere nella stratosfera aerosol di gas solforosi per mitigare gli effetti del riscaldamento globale (Crutzen 2006).

Gli aerosol hanno anche un altro importante effetto sul clima, in quanto se non ci fossero le particelle di aerosol non avremmo le nubi, dato che senza le particelle di PM che agiscono da nuclei di condensazione è molto difficile la formazione delle microscopiche goccioline che le costituiscono (Lohmann et al., 2005). Le nubi con molti piccoli nuclei di condensazione riflettono molto efficacemente la radiazione solare (effetto indiretto del PM sul bilancio radiativo terrestre) ed inoltre, queste

nubi durano più a lungo diminuendo così le precipitazioni (Y. J. Kaufman & Koren 2006).

Il PM ha anche l'importante effetto di diminuire la visibilità in quanto le sue particelle, che hanno le dimensioni dell'ordine della lunghezza d'onda della radiazione visibile, riflettono quest'ultima (R. J. Park et al. 2006).

Il PM ha effetti negativi sulla vegetazione e sui raccolti, quali la ridotta crescita e produttività, dovuta all'interferenza con i processi fotosintetici e la fitotossicità dovuta alla composizione delle particelle.

I meccanismi di azione sono: soffocamento delle foglie, blocco fisico degli stomi, interazioni biochimiche e/o effetti indiretti attraverso il suolo.

Le particelle entrano in contatto con la vegetazione in tre modi: sedimentazione, impatto e deposizione. L'efficienza relativa di questi metodi dipende dal tipo di superficie della pianta o del suolo, dalle condizioni microclimatiche e ambientali (temperatura e umidità).

La deposizione secca od umida di particelle acide di PM (ad esempio H_2SO_4 o NH_4HSO_4) in particolare contribuisce all'acidificazione dei suoli e mobilita metalli tossici quali l'alluminio.

La deposizione di particelle contenenti composti azotati sui corpi acquatici invece contribuisce all'eutrofizzazione influenzando così negativamente la vita acquatica.

Il PM d'altra parte può avere effetti benefici, ad esempio, la deposizione di polveri sahariane aumenta la produttività del fitoplancton nell'Atlantico Settentrionale e contribuisce ad arricchire di nutrienti il suolo delle foreste dell'Europa Meridionale, mentre la deposizione di particelle calcaree basiche neutralizza le particelle acide depositate sul suolo (Avila et al. 1998).

In un paese particolarmente ricco di edifici storici e siti archeologici qual è l'Italia la deposizione del PM su vari materiali può sia ridurre il valore estetico (ad esempio la tipica patina nerastra che ricopre tanti dei nostri monumenti), che aumentare la loro degradazione fisica e chimica (Monforti et al. 2004; Varotsos et al. 2009).

Gli effetti principali del PM sui materiali sono sulle velocità di corrosione, erosione e scolorimento (Watt et al., 2008). Le particelle possono agire da catalizzatori convertendo SO_2 e NO_x ad acido solforico e acido nitrico rispettivamente; un

esempio tipico è la catalisi da parte di particelle contenenti vanadio della conversione dell' SO_2 a SO_3 che poi reagendo con l'umidità dell'aria dà H_2SO_4 , questo poi trasforma la forma compatta (CaCO_3) del marmo nella forma friabile CaSO_4 (gesso) con gli effetti che si possono facilmente vedere nei nostri centri abitati.

1.3.2 Effetti sulla salute umana

Le prime evidenze degli effetti negativi dell'inquinamento atmosferico sulla salute umana si possono far risalire addirittura all'Impero Romano quando Seneca (4 a.C. – 65 d.C.) così diceva: "...non appena mi allontanavo dall'aria pesante di Roma e dal fetore dei suoi camini che riversano sulla città pestilenziali vapori e fuliggine, percepivo una sensazione di benessere."

E' stato comunque dopo il grave episodio del *Great Smog* di Londra nel Dicembre 1952 che è emersa la correlazione tra gli episodi acuti di inquinamento e aumento della mortalità e morbosità nella popolazione esposta; una recente stima (Bell et al. 2003) porta a circa 12.000 il numero di decessi correlati a quest'ultimo episodio.

Lo studio di questo ed altri gravi episodi di inquinamento atmosferico ha portato negli anni '70 del secolo scorso a individuare una correlazione temporale tra concentrazioni estremamente alte di PM ed un aumento di mortalità nella popolazione esposta.

Negli anni 1990 numerosi studi portarono ad un ulteriore importante rilievo: anche concentrazioni basse o moderate di PM portano ad effetti negativi sulla salute umana (Pope III & Dockery 2006).

Andando più in dettaglio, dai primi anni 1990 ad oggi, più di cento studi pubblicati in letteratura riportano risultati riguardo la correlazione tra esposizione a breve termine a PM e mortalità.

Di particolare importanza per l'entità dell'area e della popolazione coinvolta è l'APHEA-2 (*Air Pollution and Health: an European Approach - 2*) che ha monitorato per 5 anni, alla fine degli anni 1990, una popolazione di 43 milioni di abitanti in 29 città europee da Stoccolma ad Atene dimostrando che un aumento della concentrazione di $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ del PM_{10} provoca un aumento della mortalità totale

giornaliera dello 0,6% (0,8% per la popolazione con età maggiore di 65 anni) (Aga et al. 2003).

Uno studio simile condotto negli Stati Uniti, il NMMAPS (*National Morbidity, Mortality, and Air Pollution Study*), coinvolgendo 100 città ha portato stimare per un aumento di $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nella concentrazione di PM_{10} un aumento dello 0,12% nella mortalità totale giornaliera e dello 0,17% nella mortalità giornaliera dovuta a fattori cardiovascolari e respiratori (Roberts & Martin 2006).

Il più vasto studio svolto in Italia sugli effetti a breve termine degli inquinanti atmosferici, tra cui anche il PM_{10} , è il MISA-2, che ha coinvolto 15 città (Bologna, Catania, Firenze, Genova, Mestre - Venezia, Milano, Napoli, Palermo, Pisa, Ravenna, Roma, Taranto, Torino, Trieste e Verona) nel periodo 1996-2002 per un totale di 9.100.000 abitanti. I risultati dello studio, corretti per temperatura e umidità, giorno della settimana, festività nazionali, epidemie influenzali e classi di età (0-64, 65-74, 75 e più anni), sono i seguenti: ogni aumento della concentrazione di $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ del PM_{10} era associato ad un incremento percentuale della mortalità giornaliera per tutte le cause naturali pari allo 0,31% (IC 95%: - 0,19 -- 0,74), dello 0,54 (IC 95%: 0,91 -- 1,74) per la mortalità dovuta a cause respiratorie e dello 0,54 (IC 95%: 0,02 -- 1,02) per la mortalità dovuta a cause cardiovascolari. Non vi erano differenze per genere e l'aumento del rischio per il PM_{10} si verificava due giorni dopo (lag-2) il picco nella concentrazione di PM_{10} (Biggeri et al. 2004; Bellini et al. 2007).

Purtroppo i risultati degli studi sugli effetti a breve termine forniscono solo scarse informazioni circa gli effetti a lungo termine, l'accorciamento dell'aspettativa di vita o l'induzione o l'accelerazione di malattie croniche da parte del PM (McMichael et al. 1998).

Gli studi sugli effetti a lungo termine, soprattutto quelli con disegno di coorte prospettico, sono meno numerosi di quelli a breve termine in quanto richiedono la raccolta di dati su campioni di popolazione molto grandi e per un periodo di tempo molto lungo, risultando così costosi e *time-consuming*.

I primi studi sugli effetti a lungo termine dell'esposizione a PM iniziarono negli anni 1970 ed evidenziarono un'associazione tra concentrazione di $\text{PM}_{2.5}$ e mortalità in diverse aree metropolitane degli Stati Uniti.

Nei primi anni '90 del secolo scorso l'attendibilità di questi studi fu però messa in discussione per via di una serie di *bias* di selezione e di informazione, ad esempio lo scarso controllo sui fattori di rischio individuali come il fumo di sigaretta.

Sempre nei primi anni 1990 furono pubblicati i risultati dei primi due studi di coorte sugli effetti dell'esposizione a PM sulla mortalità: l'*Harvard Six Cities Study* (studio su dati relativi ad una popolazione di 8111 maschi adulti in 6 città degli Stati Uniti monitorati dal 1974 al 1989 – risultati corretti per età, sesso, abitudine al fumo di sigaretta, indice di massa corporea e livello scolastico) e l'*American Cancer Society Study* (studio su dati relativi ad una popolazione di circa 500.000 adulti in 151 aree metropolitane monitorati dal 1982 al 1989 - risultati corretti per età, sesso, abitudine al fumo di sigaretta, indice di massa corporea e livello scolastico).

Un altro studio relativo agli effetti a lungo termine sulla mortalità causata dall'esposizione a PM₁₀ è l'*Adventist Health Study of Smog (AHSMOG)* (studio su dati relativi ad una popolazione di circa 6000 adulti non fumatori residenti in California monitorati dal 1977 al 1992) che ha evidenziato che la mortalità totale, respiratoria e da cancro al polmone era significativamente associata alle concentrazioni ambientali di PM₁₀, anche se tale associazione fu osservata principalmente nei soggetti di sesso maschile. La mortalità cardiopolmonare non era invece associata alle concentrazioni ambientali di PM₁₀ in entrambi i sessi.

I risultati di questi tre studi, le successive rianalisi ed i riferimenti bibliografici sono riassunti nella tabella 1. Come si può notare l'attendibilità dei primi due studi è stata confermata anche nelle rianalisi successive ed evidenzia non solo gli effetti dell'esposizione a PM_{2.5} sulla mortalità totale, ma rileva anche una maggiore associazione con la mortalità cardiopolmonare. Per il terzo studio una successiva rianalisi dei dati, in qui i dati di visibilità sono stati usati per stimare la concentrazione del PM_{2.5}, ha evidenziato che la mortalità totale, respiratoria e da cancro al polmone presentava un'associazione maggiore rispetto a quella con il PM₁₀.

			Aumento percentuale del rischio relativo di mortalità (IC 95%)		
Studio	Fonte	Incremento nell'esposizione	Mortalità totale	Mortalità Cardiopulmonare	Cancro del polmone
Harvard Six Cities (originale)	(Dockery et al. 1993)	10 µg/m ³ PM _{2.5}	13 (4,2 - 23)	18 (6,0 - 32)	18(-11 - 57)
Harvard Six Cities (rianalizzato dall'Health Effects Institute)	(Krewski et al. 2000)	10 µg/m ³ PM _{2.5}	14 (5,4 - 23)	19 (6,5 - 33)	21 (-8,4 - 60)
Harvard Six Cities (analisi estesa)	(Laden et al. 2006)	10 µg/m ³ PM _{2.5}	16 (7 - 26)	28 (13 - 44)	27 (-4 - 69)
American Cancer Society (originale)	(CA Pope et al. 1995)	10 µg/m ³ PM _{2.5}	6,6 (3,5 - 9,8)	12 (6,7 - 17)	1,2 (-8,7 - 12)
American Cancer Society (rianalizzato dal Health Effects Institute)	(Krewski et al. 2000)	10 µg/m ³ PM _{2.5}	7,0 (3,9 - 10)	12 (7,4 - 17)	0,8 (-8,7 - 11)
American Cancer Society (analisi estesa)	(Pope III et al. 2002)	10 µg/m ³ PM _{2.5}	6,2 (1,6 - 11)	9,3 (3,3 - 16)	13,5 - (4,4 - 23)
AHSMOG	(Abbey et al. 1999)	20 µg/m ³ PM ₁₀	2,1 (-4,5 - 9,2)	0,6 (-7,8 - 10)	81 (14 - 186)
AHSMOG, sola popolazione maschile	(McDonnell et al. 2000)	10 µg/m ³ PM _{2.5}	8,5 (-2,3 - 21)	23 (-3 - 55)	39 (-21 - 150)
AHSMOG, sola popolazione femminile	(Chen et al. 2005)	10 µg/m ³ PM _{2.5}		42 (6 - 90)	

Tabella 1: principali studi epidemiologici relativi agli effetti lungo termine dell'esposizione a PM

L'esposizione a breve o lungo termine a PM oltre ad avere effetti sulla mortalità ha effetti anche su (i) i ricoveri ospedalieri per malattie respiratorie e cardiovascolari (Joel Schwartz 1996; Hagen et al. 2000; Larrieu et al. 2007; Peng et al. 2008); (ii) l'aggravamento degli episodi di asma (Gordian & Choudhury 2003); (iii) la riduzione della funzionalità respiratoria (Trenga et al. 2006; Jordi Sunyer 2009); (4) il rischio di induzione di cancro polmonare (Nerriere et al. 2005; Vineis & Husgafvel-Pursiainen 2005).

Tutti questi studi sull'associazione tra morbosità e mortalità cardiopolmonare ed esposizione a breve o lungo a concentrazioni relativamente basse di PM, hanno indotto a ricercare la "plausibilità biologica" delle associazioni epidemiologiche, per dimostrarne la possibile causalità. Dalla fine degli anni 1990 in poi, diversi studi (Pope III & Dockery 2006), hanno individuato diversi effetti biologici del PM e vari meccanismi fisiopatologici sono stati proposti:

- l'esposizione a lungo termine a PM porta ad un'evoluzione molto più rapida della broncopneumopatia cronica ostruttiva;
- l'esposizione acuta esacerba disfunzioni polmonari pregresse;
- l'esposizione a PM induce danno polmonare, peggioramento della funzione polmonare, difficoltà respiratoria ed ipossiemia;
- stress ossidativo polmonare e sistemico, flogosi, aterosclerosi e malattie cardiovascolari associate;
- alterazioni della funzione cardiaca;
- alterazioni vascolari centrali e periferiche;
- effetti protrombotici associati alla migrazione sistemica del PM;
- alterazioni del sistema immunitario;

In figura 3 sono proposti i principali meccanismi fisiopatologici che associano l'esposizione al PM con morbosità e mortalità cardiopolmonare; si può notare che i meccanismi coinvolti sono numerosi con interazioni ed interdipendenze molto complesse.

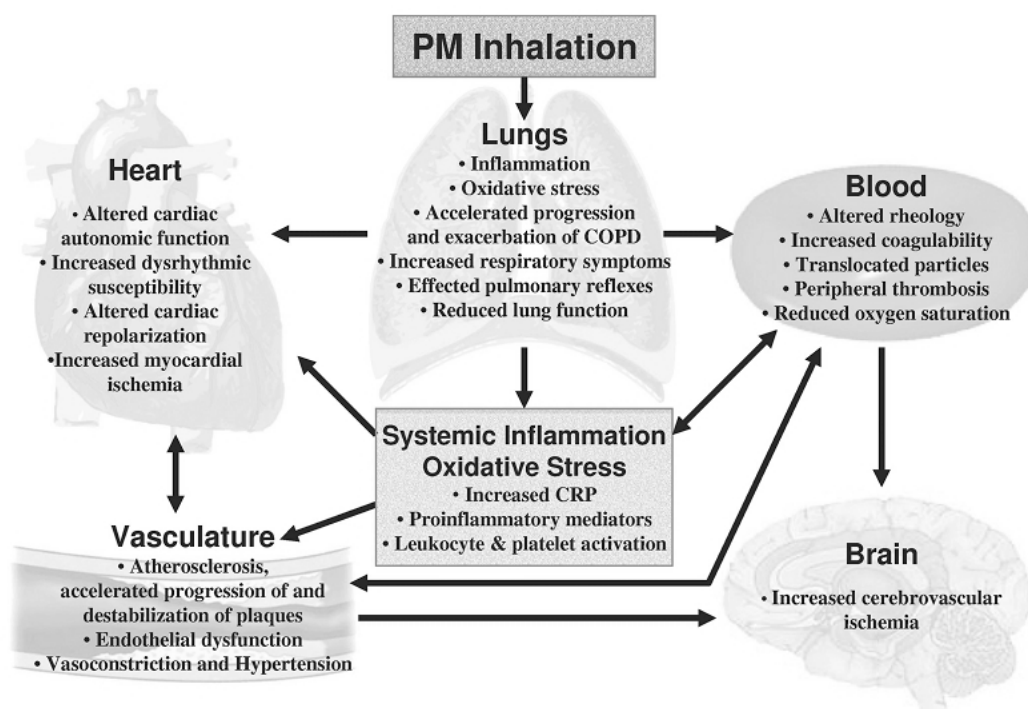


Figura 3: principali meccanismi patofisiologici che collegano esposizione al PM con morbilità e mortalità cardiopolmonare (Pope III & Dockery 2006)

Tra i meccanismi proposti è stato ipotizzato, sulla base degli studi *in vitro* ed *in vivo*, che un ruolo cruciale è giocato dallo stress ossidativo (F. Kelly 2003; Li et al. 2008). Lo stress ossidativo è stato definito da Sies come “uno squilibrio nel bilancio antiossidanti-proossidanti in favore di questi ultimi e che può portare a danni potenziali” (Sies 1997). Normalmente l’organismo attraverso un complesso sistema di antiossidanti, che include enzimi antiossidanti, proteine e *scavenger* a basso peso molecolare, mantiene l’equilibrio prima menzionato, ma in presenza di molteplici agenti, tra cui il particolato atmosferico, questo equilibrio viene rotto ed i radicali liberi attaccano ed ossidano vari componenti delle cellule polmonari tra cui i lipidi (particolarmente quelli insaturi), le proteine e gli acidi nucleici (Risom et al. 2005). Questi meccanismi sono illustrati in figura 4.

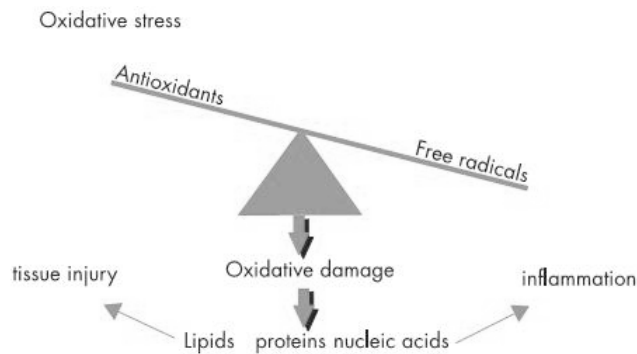


Figura 4: alterazione dell'equilibrio antiossidanti-proossidanti in favore di questi ultimi ed effetti sulle cellule polmonari (F. Kelly 2003)

Ne deriva non solo un danno diretto ai tessuti, ma in alcuni casi si ha un reclutamento di cellule infiammatorie nei tessuti danneggiati che a loro volta rilasciano altri radicali liberi con ulteriore danno tissutale.

La teoria dello stress ossidativo, per quanto ben documentata sul piano sperimentale, non era stata ancora validata sul piano epidemiologico. A tale scopo è effettuato uno studio integrato tossicità delle particelle-effetti epidemiologici: l'HEPMEAP (*Health Effect of Particles from Motor Engine Exhaust*) che ha coinvolto diversi siti in Europa (Monaco di Baviera, Roma, 5 siti nei Paesi Bassi e nella Svezia Settentrionale). Questo studio ha dimostrato non solo che la maggior parte della citotossicità delle particelle deriva da fenomeni di stress ossidativo (Mudway et al. 2004) ma che la tossicità a parità di massa dipende fortemente dalla composizione del PM (Janssen et al. 2008).

I risultati di quest'ultimo studio e degli studi epidemiologici precedentemente citati portano a concludere che è necessario conoscere non solo la concentrazione in massa di PM nell'aria ma anche prestare attenzione alle caratteristiche "intrinseche" del PM che ne determinano la tossicità. In particolare sono due i fattori da considerare: il d_a delle particelle (granulometria) e la sua composizione chimica.

• Granulometria

Il d_a delle particelle è molto importante per determinare la capacità di queste ultime di penetrare più o meno profondamente nell'apparato respiratorio.

L'apparato respiratorio si può dividere schematicamente in 3 zone (Figura 5):

- il tratto extratoracico (zona 1) che comprende le cavità nasali, la faringe e la laringe;
- le vie aeree di conduzione o tratto tracheobronchiale (zona 2) che comprende la trachea, i bronchi, ed i bronchioli più grandi, cioè quella porzione della zona toracica caratterizzata da un epitelio ciliato ricoperto da un sottile strato di muco secreto da apposite cellule e ghiandole;
- il tratto polmonare (zona 3) costituito dai bronchioli respiratori e dagli alveoli, strutturato specificamente per consentire gli scambi gassosi tra polmone e sangue.

Le particelle con diametro $\geq 10 \mu\text{m}$ vengono bloccate nella zona 1, le particelle con diametro $\leq 10 \mu\text{m}$ (detta frazione toracica) si depositano nella zona 2 (in particolare a livello delle biforcazioni polmonari) mentre nella zona 3 invece si depositano le particelle con diametro $\leq 2,5 \mu\text{m}$ (Phalen et al. 1991).

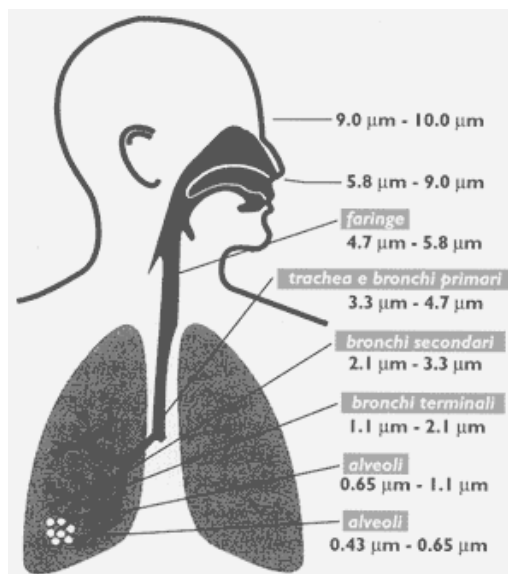


Figura 5: Livelli di deposizione polmonare di PM in rapporto al diametro delle particelle

Dato questo diverso livello di deposizione delle particelle di PM a seconda della loro granulometria, la loro attività biologica ed i loro effetti sulla salute umana saranno diversificati.

Ad esempio, quando le particelle raggiungono la zona 3, possono non solo danneggiare ampie aree del tessuto alveolare e delle strutture adiacenti ma, in particolare le particelle con diametro $\leq 0,1 \mu\text{m}$, possono penetrare l'epitelio polmonare e diffondere nel resto dell'organismo producendo così effetti sistemici su specifici organi bersaglio o sull'intero organismo (Oberdörster et al. 1994; Nemmar et al. 2002).

Dal punto di vista epidemiologico molti studi su serie temporali hanno dimostrato che gli effetti sulla salute umana sono più fortemente associati con la frazione fine rispetto a quella grossolana (Cifuentes et al. 2000; Klemm et al. 2000; J Schwartz & L M Neas 2000). Tuttavia recenti studi (B. Brunekreef & Forsberg 2005; Sandstrom et al. 2005; Graff et al. 2009) suggeriscono di rivedere gli effetti sulla salute associati alla frazione grossolana del PM dato che in studi di morbosità per broncopneumopatia cronica ostruttiva, asma e ricoveri ospedalieri per problemi polmonari il PM grossolano ha gli stessi effetti a breve termine, o a volte anche maggiori del PM fine, mentre in studi di mortalità è stata riscontrata una certa associazione tra quest'ultima ed esposizione a PM grossolano.

Inoltre vi è un fattore che viene spesso sottovalutato per quanto riguarda la frazione grossolana del PM: la frazione con granulometria compresa tra 2,5 e 10 μm viene, infatti, trasportata dal meccanismo di *clearance* mucociliare in poche ore dalla zona tracheobronchiale alla bocca e da lì inghiottita, raggiungendo così il tratto gastrointestinale dove viene in contatto con i succhi gastrici (Falta et al. 2008); questi ultimi solubilizzano diversi metalli contenuti nel PM rendendoli così biodisponibili per l'assorbimento attraverso il tratto gastrointestinale (Hamel et al. 1998).

Si può dunque concludere in accordo con un gruppo di lavoro dell'OMS (WHO 2003): "Ci sono forti prove per concludere che le particelle fini ($< 2,5 \mu\text{m}$, $\text{PM}_{2.5}$) sono più pericolose di quelle più grossolane in termini di mortalità e rischio cardiovascolare e respiratorio. Questo non implica che la frazione grossolana del PM_{10} ($\text{PM}_{2.5-10}$) sia innocua".

- **Composizione chimica**

Nel capitolo precedente è stato evidenziato che le particelle con $d_a \leq 2,5 \mu\text{m}$ sono quelle maggiormente per gli effetti avversi sulla salute umana.

E' necessario tuttavia, indagare la composizione chimica del PM per individuare non solo le specie che possono influenzarne la tossicità ma anche individuare se vi è una frazione granulometrica che è particolarmente arricchita da una o più di queste specie ed in tal caso modo comprendere, non solo se possono penetrare più o meno profondamente nell'apparato respiratorio, ma anche se possono rimanere sospese nell'atmosfera per lunghi periodi e dunque essere trasportate per lunghe distanze, dato che la frazione fine del PM ha i più lunghi tempi di permanenza nell'atmosfera.

I componenti del PM noti per influenzarne la tossicità sono: metalli, carbonio organico ed elementare, materiale biologico, la sua acidità ed il suo contenuto di solfati e nitrati, (Roy M. Harrison & Yin 2000).

- **Metalli**

Il PM contiene numerosi metalli e metalloidi in tracce, e tra essi, noti per la loro tossicità, si menzionano: As, Cd, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Zn e V; questi metalli si originano per maggior parte dalla combustione di combustibili fossili, dal traffico veicolare, dall'incenerimento dei rifiuti, o da processi industriali specifici (industria siderurgica, raffinazione dei medesimi ecc) (Moreno, Xavier Querol, Andrés Alastuey et al. 2006).

Usualmente la percentuale di metalli in tracce nel PM₁₀ si attesta attorno all'1-2% (Roy M. Harrison & M. Jones 1995) e la maggior parte (tra il 70 ed il 95%) di questi metalli è presente principalmente nella frazione fine del PM (Roy M. Harrison & M. Jones 1995; Chan et al. 1997; Rizzio et al. 1999; Balachandran S. et al. 2000; Manoli E. et al. 2002). Pertanto le particelle contenenti questi metalli sono capaci di penetrare profondamente nel sistema respiratorio.

Diversi studi *in vitro* ed *in vivo* (Gilmour et al. 1996; K Donaldson 2003; W. MacNee & K. Donaldson 2003; Sandstrom et al. 2005) suggeriscono che anche metalli di transizione considerati non pericolosi per la salute umana -però presenti in modo quasi equivalente nella frazione fine e in quella grossolana del PM (Manoli

E. et al. 2002)- come il Fe ed il Cu, in realtà esercitano una particolare azione a livello polmonare attraverso le reazioni di Haber-Weiss e Fenton (Stohs & Bagchi 1995; Kehrer 2000). Queste reazioni portano alla produzione di radicali ossidrilici ed altri agenti ossidanti che possono provocare fenomeni di stress ossidativo delle cellule provocando flogosi dei tessuti che possono degenerare in malattie croniche, quale ad esempio l'asma.

Affinché queste reazioni che portano a stress ossidativo possano avere luogo, i metalli devono essere in forma solubile (ad esempio in forma di sali quali solfati e nitrati), in quanto i metalli di per sé sono insolubili e, a meno che la superficie delle particelle metalliche sia altamente reattiva (come ad esempio nel caso delle particelle ultrafini), queste ultime possono esibire una tossicità relativamente bassa (Duffin et al. 2002).

Per alcuni metalli, oltre alla loro forma, è importante anche il loro stato di ossidazione. Esempio tipico è il Cr, essendo il Cr(III) considerato un oligoelemento essenziale per l'uomo mentre il Cr(VI) è tossico e cancerogeno (Katz & Salem 1993).

Un fattore da non sottovalutare è anche l'effetto sinergico sulla tossicità di un particolare metallo dovuto alla presenza di un altro metallo. Ad esempio, studi *in vivo* suggeriscono che gli effetti tossici del Ni sono potenziati dalla contemporanea presenza del V (Campen et al. 2001).

Negli ultimi quindici anni l'attenzione della comunità scientifica, oltre ai metalli precedentemente citati, si è focalizzata anche sui cosiddetti "Platinum Group Elements" (Pt, Pd e Rh), le cui concentrazioni nell'aria sono notevolmente aumentate dall'introduzione delle marmitte catalitiche che li contengono e che li rilasciano a causa del loro invecchiamento. Questi metalli sono presenti principalmente nella frazione fine del PM ed hanno effetti avversi sulla salute umana. In particolare alcuni composti del Pt (complessi quali gli esacloroplatinati, i tetracloroplatinati, ecc.) sono noti per essere dei potenti allergeni respiratori, mentre composti del Pd sono nefrotossici e cardiottossici (Wiseman & Zereini 2009).

▪ **Carbonio elementale ed organico**

Il Carbonio Elementale presente nel PM è noto per avere effetti avversi sull'apparato respiratorio dei bambini (Gauderman et al. 2004; Kim et al. 2004) ed aumentare il rischio cardiovascolare negli adulti (A. Peters et al. 2000; Gold et al. 2005; S. K. Park et al. 2005).

Il Carbonio Elementale è presente per la maggior parte nella frazione fine del PM (in particolato raccolto in ambiente urbano costituisce circa il 5-9% in peso del $PM_{2.5}$ ed l'1-6% del $PM_{2.5-10}$) ed è prodotto dalla combustione incompleta dei combustibili fossili e dagli incendi boschivi (Offenberg & Baker 2000; Keuken & Brink 2009.).

Il Carbonio Organico presente nel PM è composto da un'ampia gamma di composti organici alifatici ed aromatici, acidi, polioli, zuccheri e si può suddividere in una frazione primaria, che si origina direttamente dalla combustione incompleta di combustibili fossili ed incendi boschivi, ed in una frazione secondaria (SOA – *Secondary Organic Aerosol*) che si origina dalle reazioni fotochimiche a cui prendono parte precursori naturali, quali i terpeni emessi dalla vegetazione, e dall'invecchiamento del particolato emesso da motori a combustione interna (Keuken e Brink, 2009).

Il Carbonio Organico costituisce il 21-54% in peso del $PM_{2.5}$ ed il 10-27% in peso del $PM_{2.5-10}$ campionati in ambiente urbano (Offenberg & Baker 2000; M. Sillanpää et al. 2005).

Tra la miriade di composti organici contenuti nel Carbonio Organico un posto rilevante dal punto di vista tossicologico lo occupano gli IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici), composti organici costituiti da 2 o più anelli aromatici uniti tra loro con struttura generalmente planare.

Gli IPA sono una classe di composti organici che comprende più di 100 elementi, alcuni dei quali noti per avere probabili o certi effetti cancerogeni (Benzo(a)pirene, Benzo(a)antracene, Benzo(b)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Dibenzo(a,h)Antracene, Indeno(1,2,3-cd)pirene), mutageni e per essere dei potenziali allergeni (WHO/IPCS 1998).

Gli IPA inoltre possono dare indirettamente stress ossidativo, attraverso la loro biotrasformazione mediata dal citocromo P450 e dalla diidrodiolo deidrogenasi in chinoni che agiscono come catalizzatori nella produzione di radicali liberi.

Alla tossicità degli IPA si aggiunge quella dei loro nitro-derivati, idrossi-derivati e dei chetoni e chinoni policiclici aromatici (talora ancora più pericolosi per la salute umana) che si formano per reazione tra gli IPA ed altre specie reattive presenti nell'atmosfera, soprattutto in presenza di metalli di transizione che agiscono da catalizzatori per queste reazioni (Squadrito et al. 2001).

Gli IPA formati da 2 anelli sono volatili e dunque presenti in fase vapore, quelli a 3 e 4 anelli sono semivolatili e si distribuiscono tra la fase vapore e le particelle del PM, mentre quelli con 5 o più atomi di carbonio sono adsorbiti sulla superficie delle particelle del PM (Finlayson-Pitts & Pitts Jr. 2000).

Per quanto riguarda la distribuzione degli IPA ed i loro derivati tra le varie frazioni granulometriche del PM, essi si trovano principalmente nella frazione fine ed ultrafine del PM, anche se una parte di essi per processi di "invecchiamento" si trova adsorbita sulle particelle della frazione grossolana (Cecinato et al. 1999; Manoli E. et al. 2002; Valavanidis et al. 2006; Karri Saarnio et al. 2008).

▪ **Materiale biologico**

Il materiale biologico contenuto nel PM è costituito da frammenti cellulosici di origine vegetale, pollini, spore, batteri e le loro endotossine (lipopolisaccaridi) e virus (HEI 2002).

Di questi componenti i pollini possono dare reazione allergica, mentre i batteri ed i virus possono provocare risposte immunitarie ed infiammatorie nelle vie aeree (Soukup & Becker 2001; Becker et al. 2002; Alexis et al. 2006).

Con l'eccezione dei virus, tutte queste componenti biologiche si trovano nella frazione grossolana del PM ed inoltre, in gran parte degli studi riportati in letteratura, queste componenti sono caratterizzate come Carbonio Organico piuttosto che separatamente come materiale biologico (Roy M. Harrison & Yin 2000).

- **Acidità**

L'acidità del PM è associata principalmente al suo contenuto di H_2SO_4 e HNO_3 , ed al loro grado di neutralizzazione dovuto a reazione con $l'NH_3$ o con particelle cristalline di natura basica.

Il contenuto acido delle particelle ha un effetto irritante sulle vie respiratorie (Kazuaki Ito et al. 1998) ed inoltre può modificare la solubilità (e dunque la biodisponibilità) di altri componenti presenti nel PM come ad esempio i metalli (HEI - The Health Effects Institute 2002).

La maggior parte delle particelle con contenuto acido si trovano nella frazione fine del PM.

- **Solfati e nitrati**

Queste due componenti sono trattate per ultime, in quanto in realtà i dati di tipo epidemiologico e tossicologico suggeriscono che solfati e nitrati nelle usuali concentrazioni ambientali non abbiano effetti negativi sulla salute umana. Tuttavia solfati e nitrati possono avere effetti indiretti, ad esempio, aumentando la biodisponibilità di specie metalliche e la deposizione di specie più tossiche nei polmoni o catalizzando la formazione di aerosol organici (Reiss et al. 2007).

Risulta dunque evidente da studi *in vivo* ed *in vitro* che quasi tutte le componenti del PM precedentemente citate hanno effetti negativi sulla salute umana più o meno marcati e che una grande importanza è rivestita anche dalla granulometria delle particelle che li contengono. Oltre a tali evidenze, tuttavia, bisogna tenere presente che nei sistemi biologici si producono interazioni tra queste componenti che possono portare ad un potenziamento degli effetti tossici dovuti ad un singolo componente (Vicki Stone et al. 2003; Pérez et al. 2007), ed è appunto su questo aspetto che la comunità scientifica dovrà focalizzare la sua attenzione nei prossimi anni (Valberg 2004).

1.4 Limiti di esposizione ambientale a PM, metalli ed IPA

Nel paragrafo precedente sono stati citati diversi studi epidemiologici che mostrano una stretta correlazione tra effetti negativi sulla salute umana e concentrazione del PM, ciò ha portato molti paesi ad emanare ed implementare standard nazionali di qualità dell'aria per il PM.

E' interessante ricordare che i primi provvedimenti per migliorare la qualità dell'aria possono essere fatte risalire addirittura al Medioevo: nel 1291 il Maggior consiglio veneziano proibì la lavorazione del vetro a Venezia e la trasferì sull'isola di Murano; questo sia per motivi di sicurezza (evitare il pericolo di incendi nel centro cittadino) sia perché si trova a tramontana rispetto a Venezia e dunque i fumi delle fornaci non avrebbero raggiunto quest'ultima.

In questo paragrafo esamineremo l'evoluzione della normativa sulla qualità dell'aria negli Stati Uniti (Bachmann 2007) e nell'Unione Europea (Quincey & Butterfield 2009).

Negli Stati Uniti i primi standard di qualità dell'aria che includessero anche il PM furono emanati nel 1971 quando l'EPA (*Environmental Protection Agency*) statunitense fissò per il PTS (Particolato Totale Sospeso) due standard primari che prevedevano un limite sulle 24 ore di $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare per più di una volta all'anno, ed un limite sulla media geometrica annuale di $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$; fissò inoltre uno standard secondario con un limite nelle 24 ore di $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare per più di una volta all'anno.

Con la terminologia "standard primario" l'EPA indica i limiti fissati per proteggere la salute pubblica anche di soggetti "sensibili" quali ad esempio gli asmatici, i bambini e gli anziani; mentre con "standard secondario" indica i limiti fissati per proteggere il bene pubblico includendo la protezione contro limitazioni alla visibilità e contro danni alla vegetazione, ai raccolti, agli animali ed agli edifici.

Questo standard fu rivisto nel 1987: il PTS fu sostituito con il PM_{10} e furono fissati uno standard primario ed uno secondario con uguali limiti pari a $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nelle

24 ore, da non superare per più di una volta all'anno, ed un limite annuale di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (basato su una media di tre anni).

Nel 2002 furono introdotti uno standard annuale (primario e secondario) per il $\text{PM}_{2.5}$ pari a $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, basato su una media di tre anni, ed un limite (primario e secondario) nelle 24 ore pari a $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$; nel 2006 il limite nelle 24 ore fu abbassato a $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ed il limite annuale per il PM_{10} fu revocato ritenendo che la frazione grossolana non abbia effetti a lungo termine sulla salute umana.

Per quanto riguarda l'Italia, la nostra normativa ambientale recepisce direttive comunitarie, ed il primo limite per il PM entrò in vigore il 28 marzo 1983 con un Decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri che recepiva la Direttiva Europea 80/779/EEC. Venivano così fissati un limite per il PTS pari a $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per la media aritmetica delle concentrazioni medie nelle 24 ore rilevate nell'arco di un anno ed uno pari a $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il 95° percentile delle concentrazioni medie nelle 24 ore rilevate nell'arco di un anno.

Nel 1994 ci fu il passaggio dal PTS al PM_{10} e per quest'ultimo fu fissato un limite annuale di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ da raggiungere entro il 1 gennaio 1999.

La Direttiva Europea 1999/30/CE, recepita con il Decreto Ministeriale n.60 del 2 aprile 2002, fissa dei nuovi standard di qualità dell'aria per il PM_{10} da raggiungere entro il 1 gennaio 2010 ed in particolare fissa in $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ il limite medio annuale ed in $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ il limite nelle 24 ore da non superare più di 7 volte all'anno.

Per quanto riguarda il $\text{PM}_{2.5}$, il 1 gennaio 2010 è entrata in vigore la direttiva 2008/50/EC, che fissa un valore obiettivo come media annuale pari a $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$; il 1 gennaio 2015 questo valore obiettivo diventerà il valore limite annuale.

Un aspetto interessante e che spesso viene sottovalutato, è che questi limiti sono omogenei per tutta l'Unione Europea e dunque si applicano a regioni con sorgenti emissive, geologia e condizioni meteo climatiche molto diverse che si riflettono sulla concentrazione e sulla composizione del PM_{10} . I fattori precedentemente citati, in particolare, sono molto diversi tra l'Europa Meridionale e quella Centro-settentrionale.

Nel bacino del Mediterraneo (in particolare nella Penisola Iberica, nell'Italia meridionale ed in Grecia) il contributo crostale alle concentrazioni di fondo del PM_{10} è più alto a causa delle tempeste di sabbia sahariana ed all'aridità del suolo

(S. Rodríguez et al. 2001; Matassoni et al. 2009). Inoltre la circolazione meteorologica sul bacino del Mediterraneo (in particolare su quello Centro-Occidentale) porta spesso a minimi barici che favoriscono il ristagno degli inquinanti atmosferici, al contrario dell'Europa Centro-Settentrionale, che è caratterizzata da frequenti perturbazioni atlantiche che favoriscono il rinnovo delle masse d'aria diluendo così gli inquinanti (Beverland et al. 2000; Sergio Rodríguez et al. 2002; Rodriguez et al. 2003).

Queste differenze nella composizione del PM₁₀ non devono far tuttavia scattare deroghe agli obiettivi europei di qualità dell'aria o permettere ai paesi del bacino del Mediterraneo di "sottrarre" il PM di origine crostale dalla concentrazione limite, in quanto gli studi sulle correlazioni tra concentrazione del PM₁₀ ed effetti negativi sulla salute umana già includono il "fondo naturale" di origine crostale ed inoltre recenti studi svolti proprio in Spagna (Perez et al. 2008) suggeriscono una correlazione tra aumento della concentrazione della frazione grossolana del PM₁₀ dovuta a sahariane ed effetti avversi sulla salute.

Per quanto riguarda gli eventuali metalli presenti nel PM la normativa statunitense più recente in vigore dal 12 gennaio 2009 prevede un valore limite solo per il piombo, da misurarsi sul PTS, pari a 0,15 µg/m³ mediati in un periodo di 3 mesi; se la media nei 3 mesi non supera gli 0,10 µg/m³ e non ci sono sorgenti di particolato grossolano contenente piombo quest'ultimo può essere determinato su campioni di PM₁₀. Per As, Cd e Ni sono previsti solo limiti alle emissioni da sorgenti specifiche (autoveicoli, centrali elettriche ecc.)

La normativa italiana, nel già citato Decreto Ministeriale n.60 del 2 aprile 2002, prevede un limite annuale di 0,5 µg/m³ per il piombo determinato su campioni di PM₁₀.

Per As, Cd e Ni, sempre determinati su campioni di PM₁₀, il Decreto Legislativo n. 120 del 26 giugno 2008 fissa dei valori obiettivo pari a 6,0 – 5,0 e 20,0 ng/m³ rispettivamente, calcolati come media annuale.

Per quanto riguarda gli IPA, la normativa statunitense non prevede limiti o valori obiettivo ma solo limiti alle emissioni da sorgenti specifiche; quella italiana invece, nel già citato Decreto Legislativo n. 120 del 26 giugno 2008, fissa un valore

obiettivo calcolato come media annuale per un particolare IPA, determinato nel PM_{10} : il Benzo(a)Pirene, pari a $1,0 \text{ ng/m}^3$.

Il Benzo(a)Pirene è stato scelto come solo marcatore universale di tutti gli IPA, cancerogeni e non, e questa scelta ha suscitato un esteso dibattito nella comunità scientifica, dato che il Benzo(a)Pirene ha un'emivita nell'atmosfera di circa 200 minuti contro i 300 giorni del Benzo(b)Fluorantene ed addirittura gli 800 giorni per l'Indeno(1,2,3-cd)Pirene.

Nelle condizioni tipiche di una giornata estiva, con alti livelli di ossidanti, la concentrazione del Benzo(a)Pirene declina molto più rapidamente degli altri due IPA citati e perciò l'uso di un solo marcatore può portare ad errori nella valutazione delle concentrazioni degli IPA nell'atmosfera (Karri Saarnio et al. 2008).

Come si può facilmente immaginare l'implementazione di standard di qualità dell'aria sempre più stringenti ha un costo, tuttavia, numerosi studi condotti sia in Europa (Clancy et al. 2002; Heinrich et al. 2002; Bayer-Oglesby et al. 2005) che negli Stati Uniti (Johnson & Graham 2005; Laden et al. 2006) hanno dimostrato che i benefici superano largamente i costi.

1.5 Monitoraggio, misura e caratterizzazione chimica

1.5.1 Monitoraggio e misura

Le prime misure relative alla concentrazione di aerosol atmosferici sono state eseguite nei primi decenni del secolo scorso, con le misurazioni di deposizioni secche con dei semplici deposimetri; successivamente negli anni '40 furono introdotti i primi campionatori per PTS. Questi campionatori di PTS avevano il difetto che la quantità e la granulometria del PM campionato dipendevano dalla velocità e dalla direzione del vento (Chow 1995.); per ovviare a questo problema, e quando l'attenzione della comunità scientifica si è focalizzata su particelle di dimensioni più piccole, sono stati sviluppati i moderni sistemi di campionamento.

La figura 6 descrive un generico sistema di campionamento per PM ambientale, che è composto da: un sistema per selezionare le particelle di granulometria desiderata, eventualmente un *denuder*, un sistema atto a raccogliere le particelle, un misuratore di flusso ed una pompa.

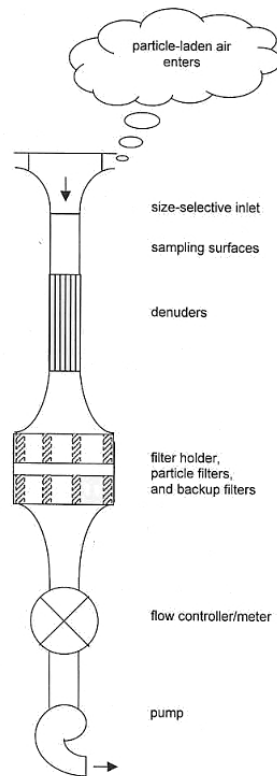


Figura 6: schema di un generico sistema per il campionamento del PM in atmosfera (da Baron & Willeke 2005)

I sistemi atti a selezionare le particelle della granulometria desiderata più diffusi sono le teste di campionamento ed i sistemi di separazione multistadio.

Tutti questi sistemi si basano sul principio di inerzia: le particelle di un flusso d'aria che è soggetto ad un brusco cambio di direzione seguiranno più o meno la traiettoria del gas in base al loro diametro aerodinamico; le particelle più grandi manterranno generalmente la traiettoria del gas e non saranno in grado di evitare un ostacolo posto ortogonalmente alla direzione seguita dal flusso.

Questo principio è implementato nell'impattore (Figura 7), in cui il flusso d'aria è fatto passare attraverso un ugello alla cui uscita vi è una brusca deviazione: essa è seguita solo dalle particelle inferiori ad un dato diametro aerodinamico (diametro di taglio). Le particelle più grandi impattano su una superficie di raccolta. Il

diametro di taglio dipende dalla velocità del flusso e dall'entità del cambio di direzione imposto (B. Y. Liu & Pui 1981).

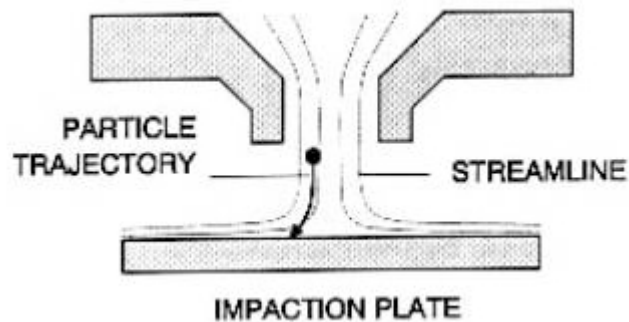


Figura 7: rappresentazione schematica di un impattore

Le teste di campionamento effettuano un taglio, di solito, a 10, 2.5 o 1 μm campionando così PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ e PM_1 ; a livello mondiale le teste più usate sono quelle statunitensi (validate dall'EPA) o quelle europee, che seguono le norme EN12341.

L'efficienza nella separazione si esprime come la percentuale di particelle con un certo d_a che arrivano sul sistema di raccolta, ad esempio le norme prevedono che una testa per PM_{10} abbia un'efficienza minima del 50% nel catturare le particelle con $d_a=10 \mu\text{m}$.

Esistono poi degli impattori multistadio (Figura 8) con stadi disposti in cascata per avere informazioni su un ampio intervallo di formati aerodinamici (Berner et al. 1979; Marple et al. 1981), gli stadi possono arrivare a 12 con taglio granulometrico tra i 18 μm e gli 0,056 μm . La maggiore limitazione è dovuta ai fenomeni di rimbalzo, i quali fanno rimbalzare le particelle in stadi diversi da quelli di raccolta. Tale fenomeno può essere limitato attraverso l'uso di lubrificanti che aumentano l'adesione delle particelle, anche se man mano che aumenta la massa campionata l'effetto del lubrificante viene schermato dalle stesse particelle raccolte. Inoltre negli impattori a cascata l'umidità relativa e la temperatura possono cambiare velocemente alterando in tal modo i punti di taglio.

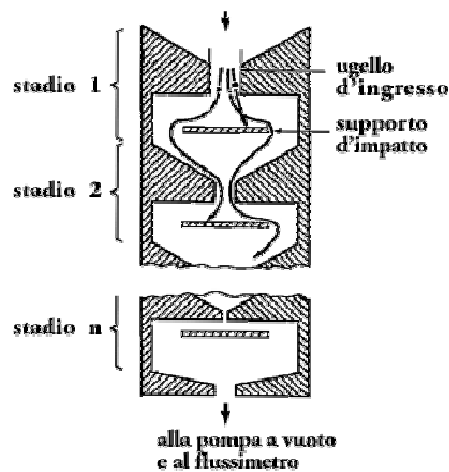


Figura 8: schema costruttivo di un impattore multistadio

Esistono poi dei particolari impattori nei quali le particelle non impattano su una superficie solida ma su un volume di aria stagnante; in tal modo le particelle con maggiore inerzia attraversano la superficie tra il flusso d'aria e l'aria stagnante mentre quelle ad inerzia minore restano all'interno del flusso d'aria. Se l'aria esterna alla superficie di impatto viene aspirata, anziché essere mantenuta stagnante, a bassissima portata, si ha il campionatore dicotomo, che permette la raccolta di entrambe le frazioni di particolato; quest'ultimo campionatore è stato validato ed è usato dall'EPA.

Esso dispone in generale di un ingresso con punto di taglio a $10\ \mu\text{m}$ e le due frazioni in cui il particolato viene diviso sono costituite una da particelle con diametro tra 10 e $2,5\ \mu\text{m}$ e l'altra da particelle con diametro inferiore a $2,5\ \mu\text{m}$ (Figura 9).

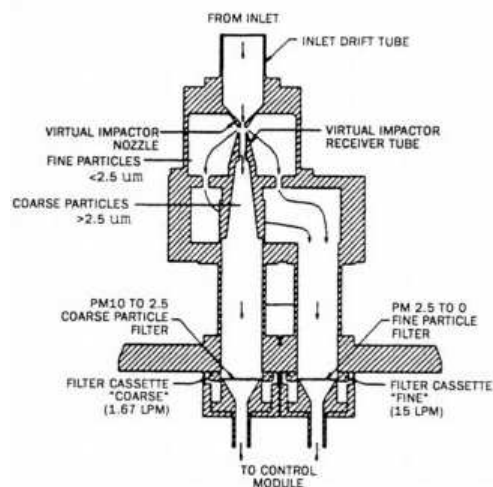


Figura 9: schema costruttivo dell'impattore dicotomo validato dall'EPA

Dopo che sono state selezionate le particelle con la granulometria desiderata, il flusso d'aria che le trasporta può essere eventualmente fatto passare attraverso un *denuder* che ha il compito di eliminare specie gassose che potrebbero reagire con le particelle depositate sul sistema di raccolta, come ad esempio l'ozono con gli IPA.

Il sistema di raccolta delle particelle è di solito costituito da un filtro che può essere costituito da vari materiali quali il quarzo, la fibra di vetro, la cellulosa, il PTFE, il policarbonato od il PVC. La scelta del materiale dipenderà dal tipo di analisi che eventualmente il PM raccolto dovrà subire, generalmente per l'analisi di composti organici e del Carbonio Organico ed Elementale si usano filtri di fibra di quarzo, mentre per analisi di metalli in tracce si usano filtri in PTFE.

Per gli impattori multistadio di solito si usano superfici di impatto costituite da Mylar (acciaio inossidabile e vetro) e lubrificate con vaselina.

A valle del sistema di raccolta abbiamo una pompa che genera un flusso d'aria adeguato, collegata ad un sistema di misura molto preciso per il medesimo. Le pompe possono essere a basso o ad alto volume, la normativa italiana per il PM₁₀ prevede l'uso di campionatori a basso volume con una portata di 2.3 m³/h mentre quella statunitense prevede un flusso di 1 m³/h. I campionatori a basso volume sono il riferimento e sono automatizzabili, però la quantità di campione raccolto è limitata; d'altro canto quelli ad alto volume raccolgono una grande quantità di campione su filtri anche di grandi dimensioni che possono poi essere suddivisi in più frazioni per svolgere analisi diverse sullo stesso campione, hanno però lo svantaggio di non essere automatizzabili e dunque sono adatti a campagne di campionamento mirate e di breve durata.

Dopo che il campione è stato raccolto bisogna risalire alla concentrazione del PM nell'aria, per fare questo si possono usare o il metodo manuale gravimetrico oppure metodi automatici.

Il metodo manuale gravimetrico è quello previsto dal Decreto Ministeriale n.60 del 2 aprile 2002 e tale metodo prevede un'operazione di pesata per ottenere il valore di concentrazione nell'aria, cioè massa su volume.

Per evitare artefatti i filtri vengono inizialmente condizionati portandoli a valori di 20°C e 50% di umidità per 24 ore prima del campionamento, esposti al PM e poi condizionati di nuovo nelle stesse condizioni e per lo stesso tempo immediatamente prima delle operazioni di pesata; inoltre il sistema di misura del flusso d'aria del campionatore deve essere controllato periodicamente.

I metodi automatici più diffusi si basano invece sull'attenuazione di radiazione beta, sulla bilancia oscillante e sull'assorbimento o sullo *scattering* della luce. Di seguito sono indicate alcune implementazioni dei summenzionati metodi (Baron & Willeke 2005):

- **Analizzatore ad attenuazione beta**

E' basato sul principio dell'attenuazione beta ossia dell'attenuazione dell'energia associata ad un fascio di elettroni che si verifica in conseguenza dell'attraversamento di uno strato sottile di materiale. Le particelle beta vengono emesse da una sorgente radioattiva di carbonio 14 e rilevate da un contatore Geiger. La misura viene fatta misurando prima il filtro bianco e poi il filtro esposto. Occorre tenere conto sia della radioattività naturale del campione sia della variazione della densità dell'aria. Il sistema è facilmente automatizzabile e si possono analizzare fino a 40 filtri in automatico prima di procedere alla loro sostituzione.

- **Analizzatore a microbilancia oscillante (TEOM - *Tapered Element Oscillating Microbalance*)**

Consiste in un tubo oscillante con un filtro posto sull'estremità libera. Il cambiamento della massa del filtro produce una variazione della frequenza di oscillazione del tubo affusolato che è direttamente proporzionale alla massa.

Il problema è il riscaldamento che esso produce sull'aria in ingresso (50° C), effettuato per evitare la condensa dell'umidità sul filtro: esso genera artefatti negativi nella misura per l'evaporazione delle specie volatili come i sali di ammonio e molte specie organiche. Per correggere la massa così determinata rispetto a quella del campionatore di riferimento viene usato un fattore moltiplicativo.

- ***Smoke shade***

Si basa su un campionatore che aspira l'aria tramite un dispositivo ad imbuto capovolto che convoglia le particelle su carta da filtro bianca. Può raccogliere campioni quotidiani per un periodo di 8 giorni. Ha un diametro di taglio di $4,5 \mu\text{m}$ e non fornisce alcuna informazione sulle particelle più grandi. La massa viene determinata mediante l'assorbimento della luce da parte della macchia costituita dalle particelle raccolte sul filtro.

Il contributo maggiore è dato dalle particelle di carbonio elementare.

- **Campionatore a nastro**

E' anch'esso un metodo ottico automatizzato. Lo strumento raccoglie le particelle (diametro $>5 \mu\text{m}$) su un nastro di carta da filtro; il nastro avanza periodicamente per permettere la formazione della macchia successiva. L'opacità della macchia è determinata misurando la trasmissione della luce attraverso il materiale depositato ed il nastro. I risultati sono espressi in termini di densità ottica o di coefficiente di opacità. Rispetto allo *Smoke Shade* le misure sono più sensibili anche alle particelle non carboniose.

- **Nefelometro**

Questo strumento, generalmente usato per la misura della visibilità si basa sulla determinazione dell'intensità della luce diffusa dagli aerosol; questa intensità dipende dal diametro delle particelle e da numerosi altri parametri tra i quali la lunghezza dell'onda incidente e l'indice di rifrazione delle particelle.

La misura dipende sia dalla natura del particolato, sia dalla sua granulometria. Gli studi effettuati sui nefelometri mostrano una notevole variabilità della concentrazione sulle particelle fini con un'incertezza a volte fino a $20\text{-}25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Queste differenze di risposte sono imputabili all'umidità presente sul particolato la quale contribuisce fortemente alla diffusione della luce (5-20%) e quindi per attenuare questo effetto vi è, su alcuni strumenti, il preriscaldamento dell'aria in ingresso.

Tale operazione comporta l'evaporazione dei composti volatili e causa quindi una sottostima del valore finale di concentrazione.

1.5.2 Caratterizzazione chimica

Il PM campionato con uno dei metodi precedentemente elencati può essere poi sottoposto alla sua caratterizzazione chimica, cioè all'analisi qualitativa e quantitativa di una serie di suoi componenti, che di solito sono: elementi (metalli e non metalli, in tracce e non), anioni e cationi, Carbonio Organico e Carbonio Elementale e vari composti organici (principalmente IPA).

- **Elementi**

Per l'analisi qualitativa e quantitativa degli elementi presenti in campioni di PM posso usare tecniche analitiche distruttive e non distruttive.

Le tecniche analitiche distruttive prevedono, prima cosa, la solubilizzazione del campione attraverso una digestione con varie miscele di acidi forti in un sistema a microonde o su semplice piastra riscaldante (Sulcek & Povondra 1989); nel caso si voglia determinare anche o solo la parte biodisponibile degli elementi, il filtro viene immerso in acqua ultrapura e sonicato per un adeguato periodo di tempo (Graney et al. 2004; Moreno et al. 2004).

Le soluzioni ottenute nei modi sopradescritti possono essere analizzate mediante le seguenti tecniche analitiche:

- **Spettrometria di Assorbimento Atomico con Atomizzazione a Fiamma** (FAAS - *Flame Atomic Absorption Spectroscopy*): in questa tecnica, dopo che la soluzione da analizzare è stata introdotta nello strumento, quest'ultima viene vaporizzata da una fiamma (con temperatura di circa 2000-3000 °C) e gli elementi da analizzare passano in forma atomica. Una lampada a catodo cavo produce una radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda pari a quella di assorbimento dell'elemento.

La quantità di energia assorbita dagli atomi dell'elemento da analizzare è proporzionale alla loro concentrazione. Dato che ogni elemento assorbe la radiazione ad una caratteristica lunghezza d'onda, serve una lampada per ogni elemento da analizzare e si può analizzare solo un elemento alla volta (K. W. Jackson & Mahmood 1994).

Questa tecnica in realtà non è molto usata nell'analisi di campioni di PM - soprattutto se raccolti con campionatori a basso volume- dato che i suoi limiti di rilevabilità, che oscillano tra alcuni ng/m^3 e le decine di ng/m^3 , sono troppo alti per l'esiguità del campione (di solito poche decine di mg): può essere comunque usata per determinare elementi cristallini presenti in concentrazioni significative quali Fe, Si, Ca e Mg (Beceiro-González et al. 1997).

- **Spettrometria di Assorbimento Atomico con Fornetto di Grafite** (GFAAS - *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*): si basa sullo stesso principio della tecnica precedente, ma in questo caso l'atomizzazione è ottenuta tramite un tubicino di grafite, dove viene depositata una certa aliquota della soluzione da analizzare; questo poi viene riscaldato elettronicamente con una determinata rampa di temperatura caratteristica per ogni elemento (K. W. Jackson & Mahmood 1994). Questa tecnica ha ottimi limiti di rilevabilità che di solito arrivano a frazioni di ng/m^3 (Karanasiou et al. 2005).
- **Spettrometria di Emissione Atomica con Plasma Induttivamente Accoppiato** (ICP-AES - *Inductively Coupled Plasma Atomic-Emission Spectrophotometry*): in questa tecnica la soluzione contenente gli elementi da analizzare arriva in un plasma di Argon (detto torcia), di solito alla temperatura media di 5000-6000 K. Nella torcia gli atomi degli elementi da analizzare vengono eccitati per via termica: questi poi ricadono nel loro stato fondamentale emettendo ognuno una radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda caratteristica. Un monocromatore provvede poi a separare le varie lunghezze d'onda, e l'intensità di queste ultime indica la presenza ed è proporzionale alla quantità degli elementi cercati (Mermet 2002).

Questa tecnica ha limiti di rilevabilità che si collocano tra la FAAS e la GFAAS: ha però il vantaggio di essere una tecnica multielementale, in quanto gli atomi degli elementi vengono eccitati ed emettono tutti

contemporaneamente, ed inoltre ha un buon *range* dinamico lineare di concentrazione di circa cinque ordini di grandezza (Brenner et al. 2000).

- **Spettrometria di Massa accoppiata al Plasma Induttivamente Accoppiato** (ICP-MS - *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy*): è una tecnica ifenata in cui gli atomi prodotti dallo stesso plasma ad altissima temperatura della tecnica precedente vengono separati da uno spettrometro di massa in base la loro rapporto massa su carica e rilevati da un elettromoltiplicatore. Ha numerosi vantaggi: bassissimi limiti di rilevabilità (dell'ordine degli 0,01 ng/m³ per 65 elementi), un ampio *range* dinamico lineare di concentrazione (di ben otto ordini di grandezza) ed è anche questa una tecnica multielementale (Jenner et al. 1990). Con queste tecniche inoltre si può determinare la concentrazione dei singoli isotopi di un elemento, cosa molto utile in studi di caratterizzazione di sorgente (Linge & Jarvis 2009).
- **Metodi elettrochimici:** queste tecniche analitiche, ed in particolare la voltammetria, si basano su misure corrente-potenziale in celle elettrochimiche (Henze 2003). Il segnale analitico è la corrente che fluisce nella cella quando l'analita reagisce sull'elettrodo di lavoro. La voltammetria di *stripping* anodico (ASV - *Anodic Stripping Voltammetry*) con elettrodo a goccia di mercurio può essere usata con successo per determinare numerosi elementi presenti nel PM con limiti di rilevabilità a volte comparabili con l'ICP-MS (Buzica et al. 2006); gli svantaggi di questa tecnica sono che richiede una preparazione del campione particolarmente complessa e deve essere utilizzata da operatori particolarmente esperti.
- **Microscopia Elettronica a Scansione accoppiata alla Fluorescenza a raggi X a Dispersione di Energia (SEM/EDX - *Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*):** l'uso di questa tecnica è di grande importanza per l'analisi del PM, in quanto è una tecnica che permette di acquisire contemporaneamente l'immagine delle particelle

di PM e la loro composizione chimica. In questa tecnica vengono accoppiati un microscopio elettronico a scansione, cioè un microscopio che usa gli elettroni per produrre un'immagine del campione, con la spettroscopia di fluorescenza a raggi X; gli elettroni usati dal microscopio hanno, infatti, l'energia per indurre fluorescenza a raggi X nel campione. Questa è una tecnica distruttiva in quanto il fascio di elettroni di per sé può danneggiare il campione, le misure vanno fatte sotto alto vuoto (ciò provoca l'evaporazione dei componenti più volatili del PM) ed inoltre, il campione deve essere reso conduttore rivestendolo di una sottile pellicola d'oro o grafite (Stefaniak et al. 2009). Questa tecnica presenta, però se accoppiata ad un sistema elettronico di analisi delle immagini, l'importante vantaggio di permettere un'analisi automatizzata del numero, delle dimensioni e della composizione delle particelle presenti nel campione (Deboudt et al. 2008).

Le tecniche analitiche non distruttive hanno l'importante vantaggio di non richiedere preparazione del campione e di lasciare il campione intatto dopo l'analisi; tra queste tecniche si possono ricordare:

- **Fluorescenza a Raggi X** (XRF – *X-ray Fluorescence*): in questa il campione viene colpito da un fascio di raggi X, che hanno l'energia per strappare gli elettroni dei gusci più interni degli atomi che lo costituiscono; gli elettroni dei gusci più esterni poi vanno ad occupare le vacanze lasciate libere, emettendo così raggi X secondari, la cui lunghezza d'onda è caratteristica dell'elemento (analisi qualitativa) e dalla cui intensità si può risalire alla sua concentrazione nel campione (Melquiades & Appoloni 2004). Con questa tecnica multielementale si possono analizzare gli elementi dal Na all'U con limiti di rilevabilità compresi in un intervallo che vai dai 2 ai 200 ng/m³ (Marcazzan et al. 2001).
- **Fluorescenza a Raggi X indotta da protoni** (PIXE - *Proton Induced X-Ray Emission*): questa tecnica differisce dalla precedente, solo per il metodo usato per eccitare gli atomi degli elementi da analizzare, in questo

caso si usano protoni con energia di 1-3 MeV prodotti da un ciclotrone o da un generatore di van der Graaf (Willy Maenhaut 1990). Con questa tecnica si possono analizzare gli elementi dall'Al all'U con limiti di rilevabilità più bassi rispetto all'XRF e compresi in un intervallo che vai dagli 0,52 ai 20 ng/m³ (Zitnik et al. 2005).

- **Analisi mediante Attivazione Neutronica** (NAA – *Neutron Activation Analysis*): in questa tecnica gli atomi degli elementi da analizzare vengono irradiati con neutroni termici e trasformati in isotopi radioattivi, questi poi decadono emettendo raggi γ con energie caratteristiche e la cui intensità è proporzionale alla loro concentrazione nel campione (Rizzio E et al. 2001.). Questa tecnica è una delle tecniche analitiche più selettive, affidabili e sensibili, con limiti di rilevabilità compresi tra 0,01 e 5 ng/m³ (Avino et al. 2008). La sua diffusione è ostacolata dalle difficoltà facilmente intuibili ad accedere ad un reattore nucleare adatto a questo tipo di tecnica.

- **Anioni e cationi**

La tecnica di elezione per l'analisi di anioni (in particolare F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ e NO₃⁻) e cationi (in particolare Na⁺, NH₄⁺ e K⁺) in campioni di particolato atmosferico è la cromatografia ionica. Gli anioni ed i cationi vengono estratti dal supporto di campionamento mediante agitazione o sonicazione in acqua ultrapura per un adeguato periodo di tempo. Le soluzioni così ottenute vengono filtrate e iniettate nel cromatografo liquido dove una colonna anionica (la cui fase stazionaria è costituita da resine a scambio ionico basiche con gruppi amminici protonati) è usata per la separazione cromatografica degli anioni e l'eluente è una soluzione diluita di carbonato e bicarbonato di sodio; per la separazione cromatografica dei cationi si usa una colonna cationica (la cui fase stazionaria è costituita da resine a scambio ionico acide con gruppi solfonici deprotonati) e l'eluente è una soluzione diluita di HCl (Haddad 2004).

Gli ioni così separati vengono rilevati mediante un detector conduttimetrico, per raggiungere maggiori sensibilità all'uscita della colonna può esserci un soppressore ionico che sopprime la conducibilità degli ioni della fase mobile (ad esempio

convertendo $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ in H_2CO_3 che è scarsamente dissociato e dunque poco conduttore) in questo modo il rapporto segnale rumore aumenta e si raggiungono limiti di rilevabilità dell'ordine dei ng/m^3 (Bogo et al. 2003).

- **Carbonio Organico e Carbonio Elementale**

I due metodi più usati per la determinazione del Carbonio Organico e del Carbonio Elementale in campioni di PM sono la Trasmittanza Termo Ottica (TOT – *Thermal Optical Transmittance*) e la Riflettenza Termo ottica (TOR – *Thermal Optical Reflectance*).

Entrambi i metodi sopracitati si basano sul fatto che il Carbonio Organico e quello Elementale volatilizzano a diverse temperature e condizioni ossidanti. In particolare, prima si fa sviluppare il C dal Carbonio Organico in un'atmosfera inerte di He al 100% usando una rampa di temperatura in 4 fasi che arriva fino a circa 600°C , e poi si fa sviluppare il C dal Carbonio Elementale questa volta in un'atmosfera contenente il 98% di He ed il 2% di O_2 (in quanto il Carbonio Elementale non è volatile e può essere liberato solo tramite ossidazione) con una rampa di temperatura in 4 fasi fino alla temperatura di circa 800°C . Il carbonio che si sviluppa viene ossidato cataliticamente a CO_2 , che può essere determinata direttamente mediante spettrofotometria IR, oppure può essere poi ridotta a CH_4 per essere determinata mediante FID (*Flame Ionization Detector*) che offre una sensibilità molto maggiore (Watson et al. 2005).

Purtroppo durante la fase di riscaldamento in atmosfera inerte di He una parte del Carbonio Organico pirolizza e andrebbe così a falsare il quantitativo di Carbonio Elementale, per ovviare a ciò si misura in continuo la trasmittanza o la riflettenza - ecco in cosa differiscono i due metodi- del campione con un laser a luce rossa: quando la trasmittanza/riflettenza ritorna al valore iniziale, dopo lo scurimento del filtro dovuto alla trasformazione di parte del Carbonio Organico in Carbonio Elementale, allora si può che tutto il Carbonio Organico pirolizzato è stato eliminato ed il carbonio misurato da questo punto in poi è solo Carbonio Elementale.

Se si suppone che i campioni contengano quantità apprezzabili di carbonati (CC – *Carbonatic Carbon*), questi vanno determinati con una misura differenziale,

effettuando la misura sopradescritta su un filtro precedentemente trattato con HCl (che elimina i carbonati) e su uno non trattato: dalla differenza nel contenuto di Carbonio Organico e Elementale si risale al CC.

Il limite di rilevabilità di questi metodi è di solito attorno agli $0,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il CO e di circa $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il CE (Reisinger et al. 2008).

Oltre a questi due metodi recentemente è stata proposta una nuova una terza tecnica: l'analisi termogravimetrica accoppiata alla spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (TGA/FT-IR - *Thermo-gravimetric Analysis/Fourier Trans Formed Infrared Spectroscopy*); in questa tecnica il Carbonio Elementale ed il Carbonio Organico vengono fatti sviluppare come CO_2 in atmosfera di O_2 e non è richiesta una correzione ottica per la parziale pirolizzazione del Carbonio Elementale. (P. Fermo et al. 2006).

Per questo tipo di misure il PM deve essere campionato su filtri in fibra di quarzo che sono resistenti alle alte temperature impiegate nelle sopracitate tecniche ed inoltre possono essere condizionati a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ prima del campionamento per eliminare eventuali tracce di carbonio.

- **Composti organici**

La tecnica analitica più comunemente usata per identificare e quantificare i composti organici nel PM è la gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS – *Gaschromatography-Mass Spectrometry*), in quanto con una sola colonna si possono separare un'ampia gamma di composti organici ed inoltre è facilmente interfacciabile ad uno spettrometro di massa (Jacobson et al. 2000).

Anche in questo caso i composti organici di interesse devono essere estratti dal filtro usando varie tecniche (estrazione con Soxhlet, con fluidi supercritici, sonicazione, ecc) e con miscele di solventi con polarità opportuna a seconda dei composti da analizzare; spesso a questa fase deve seguire una fase di purificazione dell'estratto data la grande quantità di composti organici presenti nel PM che potrebbero interferire nell'analisi dei composti di interesse (Raynie 2006).

Le soluzioni così ottenute vengono iniettate nel gascromatografo dove i vari composti organici vengono separati in base alla loro diversa affinità tra la fase mobile (un gas – di solito elio) e la fase stazionaria (diversa a seconda delle classi

di composti da analizzare) della colonna cromatografica ed in base al loro punto di ebollizione, modulando opportunamente la temperatura della colonna. I composti organici così separati vengono ionizzati e i loro frammenti analizzati dallo spettrometro di massa (di solito un quadrupolo) che provvede a dare un'informazione qualitativa e quantitativa sui composti presenti nella soluzione analizzata.

La GC-MS presenta comunque delle limitazioni, ad esempio, non si possono iniettare in colonna soluzioni acquose ed i composti da analizzare devono essere volatili alle temperature che comunemente raggiunge il gascromatografo (di solito si opera al massimo attorno ai 280°C); in ragione di queste limitazioni negli ultimi anni ha assunto sempre più importanza un'altra tecnica ifenata: la cromatografia liquida ad elevate prestazioni accoppiata alla spettrometria di massa (LC-MS – *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry*).

Questa tecnica era rimasta di nicchia fino ad una ventina di anni fa, quando sono state sviluppate interfacce affidabili tra il cromatografo liquido che opera con solventi ad alta pressione e lo spettrometro di massa che deve operare sotto alto vuoto (Barceló & Petrovic 2007).

L'uso della LC-MS permette di ovviare a molti dei problemi più comuni che si incontrano nella GC-MS in quanto permette di analizzare le soluzioni acquose che possono essere usate per estrarre composti idrosolubili presenti nel PM (che costituiscono da 1/5 a 2/3 del Carbonio Organico) ed inoltre non è necessario derivatizzare composti organici polari che spesso non sono volatili, come gli acidi carbossilici, per renderli volatili, come per la GC-MS (Timonen et al. 2008).

Accanto alle tecniche analitiche precedentemente descritte, che sono usate per analisi di routine e le cui prestazioni sono ormai consolidate, negli ultimi anni si sono affiancate tecniche analitiche molto innovative e, tra queste stanno assumendo una sempre maggiore importanza quelle che usano la radiazione di sincrotrone.

Tra le tecniche analitiche non distruttive prima citate, l'XRF è la tecnica che ha subito nell'ultimo decennio la maggiore evoluzione grazie al sempre maggior numero di sincrotroni disponibili che hanno permesso una maggiore diffusione

della radiazione di sincrotrone come sorgente di eccitazione del campione (Petroff 2007).

Il sincrotrone (Figura 10) è un particolare tipo di acceleratore ciclico di particelle cariche leggere (elettroni o positroni), nel quale il campo magnetico e quello elettrico vengono variati in sincronia con il fascio di particelle; quest'ultimo si muove accelerato dal campo elettrico in un'orbita interna di una camera ad ultra-alto vuoto dalla forma toroidale.

Il fascio di particelle è tenuto all'interno della camera a vuoto mediante un campo magnetico generato da magneti posizionati attorno alla camera; questi ultimi tengono anche il fascio collimato e ben definito. Ad ogni angolo è presente anche un magnete di curvatura che permette di curvare la traiettoria del fascio di particelle. Quando una particella carica viene accelerata e percorre con velocità relativistica una traiettoria curva, essa emette radiazione elettromagnetica nella direzione tangenziale e perde energia.

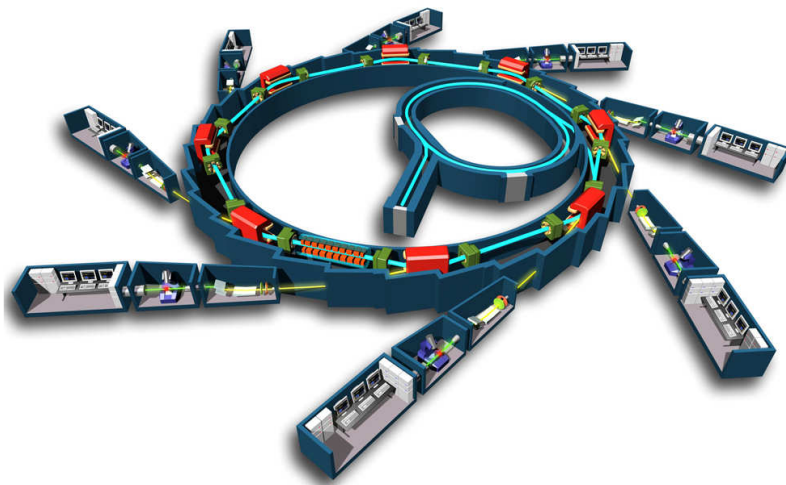


Figura 10: Rappresentazione schematica di un sincrotrone

Nel caso di un sincrotrone, questa radiazione viene chiamata luce o radiazione di sincrotrone (SR – *Synchrotron Radiation*), e viene emessa in un intervallo dall'infrarosso ai raggi X, a seconda dell'energia delle particelle.

Focalizzando la nostra attenzione sulla radiazione X, l'uso della radiazione di sincrotrone porta i seguenti vantaggi: 1) un ampio e continuo intervallo spettrale con raggi X ad alta intensità 2) un alto grado di polarizzazione nel piano dell'orbita

delle particelle, che riduce il rumore di fondo, se il rivelatore è posto a 90° rispetto al campione, e dunque abbassa i limiti di rilevabilità 3) un alto grado di collimazione che porta ad avere un raggio molto piccolo, ciò permette di analizzare porzioni di campione molto ridotte.

Tutti questi vantaggi hanno permesso l'utilizzo della tecnica XRF non solo per analisi di *bulk* ma anche per microanalisi, ed in particolare, hanno permesso di sviluppare un'innovativa tecnica detta micro-SRXRF (di solito indicata con la sigla μ SR-XRF - μ *Synchrotron Radiation-X Ray Fluorescence*) (Snigireva & Snigirev 2006).

In figura 11 è rappresentato lo schema generale di un μ SR-XRF, che è composto da una sorgente, un monocromatore, un sistema ottico di focalizzazione, un portacampione, un rivelatore di fluorescenza ed un sistema elettronico per l'analisi dei segnali.

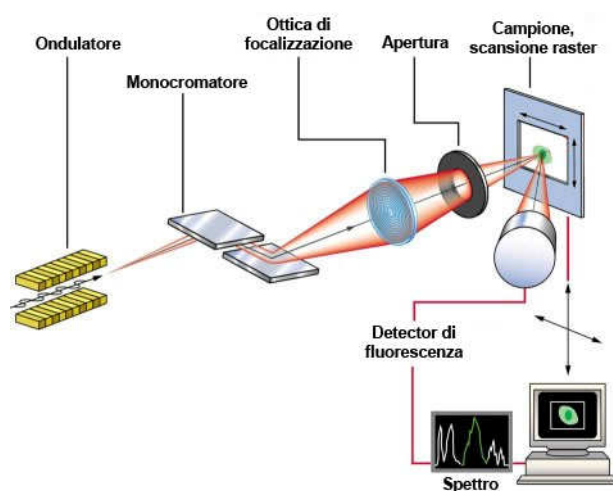


Figura 11: Rappresentazione schematica di uno spettrometro μ -XRF con luce di sincrotrone

La sorgente è come detto prima costituita da radiazione di sincrotrone che viene opportunamente focalizzata sul campione da un sistema ottico costituito di solito da un sistema *zone plate*, che è un sistema di focalizzazione basato sulla diffrazione, formato da una serie di anelli radialmente simmetrici (noti come zone di Fresnel) che sono alternativamente opachi e trasparenti. La radiazione che arriva allo *zone plate* sarà diffratta attorno alle zone opache e, con una loro

opportuna spaziatura, porterà ad una situazione d'interferenza costruttiva nei punti di focalizzazione.

Il campione viene posto su un portacampione che è dotato di due tipi di dispositivi atti al suo movimento. Il primo tipo è formato da motori passo-passo i quali devono avere un passo minimo di 0,1 μm , ma non necessitano di un'accuratezza e ripetibilità di movimento elevata dato che vengono usati principalmente per scansioni a bassa risoluzione. Il secondo set di dispositivi per il movimento comprende attuatori, usualmente piezo-elettrici, che presentano una risoluzione di circa 5 nm insieme ad un'accuratezza e ripetibilità considerevolmente sotto il micron.

Il detector è di solito del tipo a stato solido ed è posto a 90° rispetto al fascio incidente per aumentare il rapporto segnale/rumore come già accennato prima. Tutto il sistema è posto sotto alto vuoto (10^{-4} - 10^{-6} mbar) ed è completato da un sistema elettronico di gestione, elaborazione e registrazione dei dati completamente computerizzato.

Questa tecnica analitica permette di determinare non solo la composizione elementare di un campione ma anche la distribuzione spaziale degli elementi su un'area del campione, con scala sub-micrometrica e micrometrica. Questo è possibile perché l'uso della radiazione di sincrotrone permette di analizzare il campione, con un fascio molto piccolo (con un'area anche minore di 1 μm^2), e per ogni punto irradiato da quest'ultimo il rivelatore acquisisce lo spettro XRF relativo. Dall'insieme degli spettri XRF così ottenuti usando opportuni *software* è possibile ricostruire la distribuzione spaziale degli elementi nell'area scandita dal fascio che può essere rappresentata graficamente con una mappa a falsi colori (Gregoratti et al. 2001).

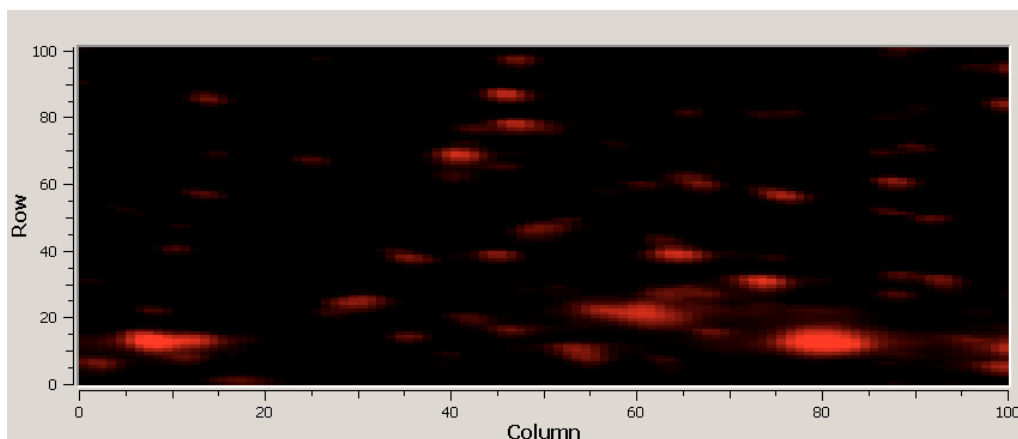


Figura 12: immagine a falsi colori di particelle di PM₁₀ contenenti Fe

La figura 12 rappresenta la mappa di distribuzione spaziale del Fe in un campione di PM₁₀ raccolto su un filtro di fibra di quarzo, l'area scandita era di 100x100 μm e lo spettro veniva acquisito con fascio dell'area 1 μm^2 ; più forte è l'intensità del colore (rosso in questo caso) e più alta è la concentrazione del Fe in quel punto.

Questo tipo di immagini può essere poi sottoposta a tutta una serie di tecniche di elaborazione digitale delle immagini che permettono di ottenere la granulometria delle particelle dell'elemento considerato.

Questa tecnica è stata applicata con successo anche all'analisi della distribuzione spaziale di vari elementi in sezioni ossee, dentali e di organi, cellule e piante (Ide-Ektessabi et al. 2004; Zoeger et al. 2008; Lombi & Susini 2009).

Un'altra tecnica innovativa che sfrutta la radiazione di sincrotrone è la tecnica XANES – *X Ray Absorption Near Edge Structure*: durante questo tipo di misure viene registrato l'assorbimento della radiazione X contro la sua energia da poco prima dello spigolo di assorbimento fotoelettrico (cioè l'energia a cui la radiazione incidente promuove uno degli elettroni di *core* dell'elemento analizzato nel continuo – l'atomo passa così in uno stato eccitato) a circa 1000 eV dopo; dato che bisogna cambiare l'energia della radiazione X su un ampio intervallo spettrale questa tecnica si avvantaggia del fatto che la radiazione di sincrotrone ha un'alta intensità su un ampio intervallo spettrale (Koenigsberger & Prins 1988).

Dal punto di vista sperimentale questo tipo di misure possono essere fatte o in trasmittanza, cioè si misura la radiazione X in uscita dal campione od in fluorescenza, cioè si misura la radiazione X secondaria emessa dagli atomi del

campione per ritornare allo stato fondamentale; quest'ultima garantisce limiti di rilevabilità molto più bassi.

L'utilità di questa tecnica risiede nel fatto che la posizione del massimo di assorbimento che si ha per l'energia pari allo spigolo di assorbimento fotoelettrico dipende dallo stato di ossidazione dell'elemento considerato e, dunque, registrando gli spettri XANES di standard puri od in miscela contenenti l'elemento considerato in vari stati di ossidazione e confrontandoli con il nostro campione incognito possiamo determinare lo stato di ossidazione dell'elemento in quest'ultimo (K. Xia et al. 1998).

In figura 13 sono rappresentati diversi spettri XANES per lo zolfo e possiamo vedere come il massimo di assorbimento si sposti verso valori di energia più elevati man mano che lo stato di ossidazione dell'elemento cresce.

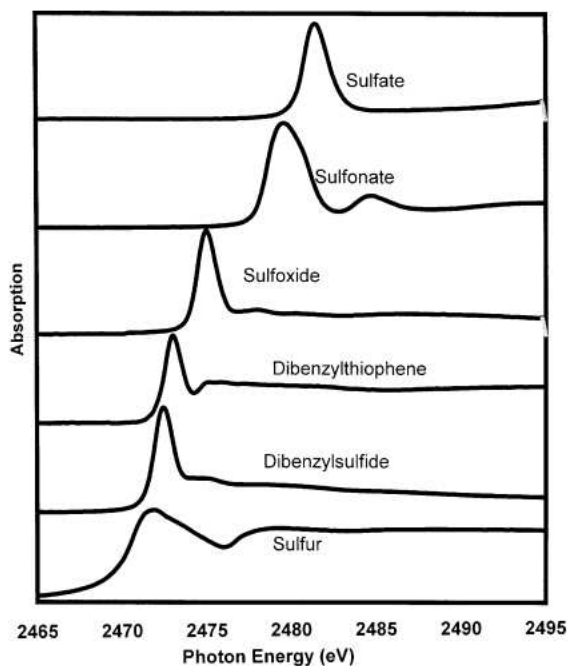


Figura 13: spettri XANES di standard contenenti vari composti dello zolfo con stati di ossidazione crescenti dal basso (zolfo elementare) all'alto (solfato) (Wiltfong et al. 2005)

Ovviamente questa tecnica si può utilizzare anche per altri elementi che sono presenti in natura in molteplici stati di ossidazione come ad esempio l'As (Manning 2005), il Cr (quest'ultimo esempio paradigmatico dato la diversa tossicità dei suoi due principali stati di ossidazione) (Shaffer et al. 2001), il Fe (Kwiatek W.M. et al. 2001), ecc.

Questa tecnica viene applicata con successo a vari campioni ambientali (suoli, piante, ecc), biologici (cellule, tessuti di vari organi, ossa) (Parsons et al. 2002) ma è stata poco usata per caratterizzare il PM ambientale, ed in letteratura sono disponibili solo due lavori che trattavano della speciazione dello zolfo in campioni di PM₁₀ reale (Huggins et al. 2000; Takahashi et al. 2006), oltre a quello incluso nella presente tesi.

Per concludere giova ricordare che le due tecniche prima descritte sono non distruttive e non richiedono che minime manipolazioni del campione per effettuare le misure: nel caso di campioni PM raccolti su filtri basta ricavare una piccola fustella da quest'ultimo e porla sul portacampione per poi effettuare le misure.

2. SCOPO DELLA TESI

Il particolato atmosferico è una matrice ambientale di grande complessità ed, infatti, la sua composizione è molto varia e comprende carbonio elementare e numerosi composti organici, ossidi di silicio, alluminio e ferro, metalli in tracce, solfati e nitrati.

Gli effetti avversi del particolato atmosferico sulla salute umana, ed in particolare delle sue frazioni con un diametro aerodinamico minore o uguale a 10 μm (PM_{10}) e minore o uguale a 2,5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) -che sono in grado di penetrare anche profondamente nell'apparato respiratorio- sono noti da tempo.

Lo scopo della presente tesi era monitorare le concentrazioni di PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$ in diverse aree della Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia e caratterizzare chimicamente i campioni così raccolti; valutando in questo modo l'esposizione della popolazione delle aree interessate.

I dati così ottenuti dovevano essere analizzati integrandoli con dati meteorologici ed utilizzati per sviluppare possibili modelli sorgente/recettore.

Alla caratterizzazione chimica con tecniche di routine dovevano affiancarsi inoltre tecniche analitiche innovative.

Questo studio si è articolato pertanto nelle seguenti fasi:

- 1) è stata eseguita una campagna di campionamento del PM_{10} in due siti della provincia di Udine ed è stato valutato il contenuto di alcuni metalli nei campioni raccolti (Allegato I);
- 2) sono state eseguite due campagne di campionamento –una invernale ed una estiva- di PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$ in due siti della provincia di Trieste;
- 3) i campioni di PM_{10} raccolti in queste due campagne di campionamento sono stati caratterizzati per il loro contenuto di metalli e questi dati sono stati integrati con dati meteorologici (Allegato II);
- 4) i campioni di $\text{PM}_{2.5}$ raccolti in queste due campagne di campionamento sono stati caratterizzati per il loro contenuto di: Idrocarburi Policiclici Aromatici, Carbonio Organico, Carbonio Elementale ed Anioni;
- 5) i dati relativi alle concentrazioni di $\text{PM}_{2.5}$, Idrocarburi Policiclici Aromatici, Carbonio Organico, Carbonio Elementale ed Anioni sono stati usati per uno studio di individuazione e caratterizzazione delle sorgenti stagionali del $\text{PM}_{2.5}$ usando un modello a recettore (Allegato III);

6) su ulteriori campioni di PM_{10} raccolti in due siti nella provincia di Trieste sono state applicate tecniche analitiche innovative, basate sulla radiazione di sincrotrone, per la loro caratterizzazione chimica. (Allegati IV e V).

3. MATERIALI E METODI

E' riportata di seguito una breve descrizione dei materiali e metodi usati; per una descrizione più dettagliata si può fare riferimento alle sezioni "Materiali e metodi" degli allegati.

3.1 Aree studiate e periodi di campionamento

Nello studio effettuato in provincia di Udine è stato scelto un sito situato nella città di Udine che doveva rappresentare un tipico sito urbano ed un altro sito situato pochi km a sud dal primo che doveva rappresentare un tipico sito industriale.

La campagna di campionamento è stata effettuata nel periodo invernale e precisamente durante i mesi di Novembre, Dicembre, Gennaio e Febbraio (Allegato I).

Nello studio effettuato in provincia di Trieste è stato scelto un sito misto urbano-industriale situato nella città di Trieste ed un sito costiero situato pochi chilometri a sud-ovest dal primo in comune di Muggia.

Sono state effettuate due campagne di campionamento: una invernale nei mesi di Febbraio e Marzo ed una estiva nei mesi di Giugno e Luglio (Allegati II e III).

Ulteriori campioni di PM₁₀ sono stati raccolti in un sito urbano della provincia di Trieste ed in un sito costiero nel comune di Muggia durante i periodi invernale ed estivo (Allegato IV e V).

3.2 Metodi di campionamento

Il campionamento del PM₁₀ nei due siti della provincia di Udine è stato effettuato mediante un campionatore a basso volume TCR Tecora® Skypost PM equipaggiato con una testa europea a norma EN 12341 (Allegato I).

Il campionamento del PM₁₀ nei due siti della provincia di Trieste è stato effettuato mediante un campionatore bicanale a basso volume Hydra Dual Sampler della FAI Instruments dotato di una testa di prelievo per il PM₁₀ a norma EN 12341 e di una testa di prelievo per il PM_{2.5} (Allegati II e III).

Gli ulteriori campioni di PM₁₀ raccolti in provincia di Trieste sono stati campionati mediante un campionatore a basso volume TCR Tecora® Skypost PM equipaggiato con una testa europea a norma EN 12341 (Allegati IV e V).

3.3 Caratterizzazione chimica

I campioni di PM₁₀ raccolti nei due siti della provincia di Udine, previa mineralizzazione con attacco acido, sono stati analizzati mediante spettrometria al plasma induttivamente accoppiato (ICP-AES) e voltammetria di *stripping* anodico (DPASV) per determinare il loro contenuto di metalli (Allegato I).

I campioni di PM₁₀ raccolti nella provincia di Trieste, dopo sonicazione in HNO₃ concentrato, sono stati analizzati mediante spettrometria di massa accoppiata al plasma induttivamente accoppiato (ICP-MS) per determinare il loro contenuto di metalli (Allegato II).

I campioni di PM_{2.5} raccolti nella provincia di Trieste sono stati analizzati nel seguente modo: il filtro di fibra quarzo è stato suddiviso in 4 parti e poi ciascuna sezione è stata analizzata separatamente per determinare il contenuto di Idrocarburi Policiclici Aromatici, Carbonio Organico, Carbonio Elementale ed Anioni (Allegato III).

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici sono stati analizzati mediante HPLC/UV-FLD e GC-MS dopo estrazione con cicloesano.

Il Carbonio Organico ed il Carbonio Elementale sono stati analizzati mediante termogravimetria accoppiata alla spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (TGA/FT-IR - *Thermo-gravimetric Analysis/Fourier Transformed Infrared Spectroscopy*).

Gli anioni sono stati analizzati mediante cromatografia ionica dopo estrazione in una soluzione di NaHCO₃/Na₂CO₃.

Gli ulteriori campioni di PM₁₀ sono stati analizzati mediante μ -fluorescenza a raggi X con luce di sincrotrone e XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) presso l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) di Grenoble (Francia) (Allegati IV e V).

3.4 Metodi statistici e chemiometrici

I dati raccolti sono stati analizzati utilizzando il test di Mann-Whitney e l'analisi delle componenti principali mediante MS Excel 2003 (Microsoft, Inc.) e STATISTICA software package 8.0 (Statsoft, Inc.).

L'individuazione e la caratterizzazione delle sorgenti del PM_{2.5} è stata eseguita prima applicando una PCA (rotazione *Varimax*) per ottenere le possibili sorgenti e poi una APCS (*Absolute Principal Component Scores*) accoppiata ad una regressione multipla per determinare il contributo percentuale di ogni sorgente alla massa del PM_{2.5}.

I dati ottenuti dagli esperimenti con radiazione di sincrotrone sono stati elaborati mediante software commerciali -MS Excel 2003 (Microsoft, Inc.) e Microcalc Origin- e liberi -XOP (ESRF e APS) e PyMCA (ESRF)-.

4. RISULTATI E DISCUSSIONI

4.1 La concentrazione del PM₁₀ è un buon indice della qualità dell'aria? Uno studio ambientale in un'area geografica del N-E italiano (Allegato I)

Lo scopo di questo studio era dimostrare che la semplice misura della concentrazione del PM₁₀ non è un indice sufficiente di qualità dell'aria, data la sua complessa composizione.

E' stata misurata perciò la concentrazione del PM₁₀ ed il contenuto di alcuni metalli (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, e Ti) in una campagna di campionamento eseguita in due siti della provincia di Udine: uno a ridosso del centro della città di Udine, che ben rappresenta un tipico sito urbano caratterizzato da fonti inquinanti quali il traffico automobilistico e gli impianti di riscaldamento, e l'altro in una zona industriale 6 km a sud del primo sito che ben rappresenta una tipica situazione ambientale delle aree industrializzate del nord Italia. I metalli sono stati determinati mediante ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy*) e DPASV (*Differential Pulsed Anodic Stripping Voltammetry*).

Le concentrazioni misurate sono state usate per calcolare il contenuto di metalli sulla massa totale del PM₁₀, stimare i fattori di arricchimento e le correlazioni tra PM₁₀, concentrazione dei metalli e dati meteorologici nei due siti. Nel sito urbano la concentrazione media del PM₁₀ durante il periodo di campionamento ha superato il limite annuale fissato dall'Unione Europea (pari a 40 µg/m³) e per sette giorni anche il limite giornaliero (fissato in 50 µg/m³) è stato superato; nel sito industriale invece i limiti annuale e giornaliero per il PM₁₀ non sono mai stati superati.

La frazione totale di metalli presenti nel PM₁₀ è risultata quasi doppia nel sito industriale comparata con quella del sito urbano e la concentrazione media del Ni ha superato il limite annuale fissato dall'Unione Europea (10 ng/m³).

I metalli con i più alti fattori di arricchimento sono Cd, Cu, Ni e Pb per tutti e due i siti, e ciò indica una predominanza di sorgenti antropiche per questi elementi. Le concentrazioni dei metalli nel sito industriale, durante il periodo delle vacanze natalizie (quando le attività industriali cessano quasi del tutto), erano paragonabili

a quelle di siti remoti rurali, evidenziando così l'impatto delle attività industriali sulle loro concentrazioni.

Questi risultati portano a concludere che la sola misura della concentrazione del PM₁₀ nell'aria non è un indice sufficiente a definire la qualità dell'aria e dovrebbe essere associata alla determinazione del suo contenuto in metalli, almeno di quelli riconosciuti come pericolosi dagli enti internazionali, soprattutto nelle vicinanze di siti industriali.

4.2 Contenuto di elementi chimici tossici in un sito costiero dell'Adriatico settentrionale (Allegato II)

Dopo il primo studio di caratterizzazione di PM₁₀ svolto nella provincia di Udine la nostra attenzione si è focalizzata sulla provincia di Trieste.

Questo studio si è svolto nell'ambito del PRIN progetto SITECOS (Studio Integrato sul Territorio nazionale per la Caratterizzazione ed il controllo di inquinanti atmOSferici).

Tale progetto prevedeva un'indagine sul territorio nazionale con lo scopo di caratterizzare e monitorare gli inquinanti atmosferici in siti di campionamento individuati nelle città di Catania, Taranto, Bari, Roma, Napoli, Firenze, Bologna, Padova, Milano e Trieste, con l'obiettivo di valutare gli effetti delle differenze meteo-climatiche ed emissive sulle dinamiche degli inquinanti tra Nord, Centro e Sud Italia.

Nella provincia di Trieste sono stati individuati due siti di campionamento: uno situato in Via Svevo in un'area mista urbana-industriale caratterizzata, oltre che da fonti inquinanti quali traffico automobilistico e impianti di riscaldamento, dalla presenza di tre sorgenti di inquinamento puntiforme: un'acciaiera con cokeria, un cementificio ed un inceneritore; l'altro invece un sito costiero in comune di Muggia (Porto San Rocco), a circa 3 km a sud del primo che non dovrebbe esser affetto da particolari fonti di inquinamento puntiformi.

Sono state effettuate due campagne di campionamento: una invernale ed una estiva.

I campioni di PM₁₀ sono stati analizzati per accertare il loro contenuto di diversi metalli (Ag, Al, As, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Th, U, V, Zn e Zr) mediante ICP-MS.

Lo studio del PM₁₀ e del suo contenuto di metalli ha permesso di evidenziare il superamento dei limiti giornalieri solo per il PM₁₀ ed in particolare nel sito di Via Svevo il numero di superi è maggiore rispetto a quello di Muggia in tutti e due i periodi di campionamento.

Lo studio delle concentrazioni dei metalli ha evidenziato che nessuno dei metalli caratterizzati da una peculiare tossicità o per cui diverse organizzazioni internazionali hanno fissato dei limiti di esposizione ambientale, e cioè As (6 ng/m³ - Annuale - UE), Cd (5 ng/m³ - Annuale - UE), Mn (150 ng/m³ - Annuale - OMS), Ni (20 ng/m³ - Annuale - UE), Pb (500 ng/m³ - Annuale - UE) e V (1 µg/m³ - 24h - OMS), supera questi limiti in nessuno dei due siti e campagne di campionamento.

E' stato condotto uno studio sulle correlazioni sito e stagione-specifiche per individuare i metalli con un'ipotetica stessa sorgente: un'ottima correlazione è stata trovata tra Ni e V in tutti e due i siti e le stagioni che suggerisce un'influenza della combustione di oli pesanti sulla composizione del PM₁₀.

Le variazioni intersito e stagionali hanno inoltre evidenziato un maggior impatto del traffico veicolare sul sito di Via Svevo in entrambe le stagioni.

I dati di concentrazione di metalli e PM₁₀ sono stati confrontati con dati meteorologici, ed in particolare è stata studiata l'influenza della Bora, un vento catabatico (cioè di caduta e compressione adiabatica) di provenienza nord/nord-orientale tipico dell'Alto Adriatico caratterizzato che spirava a raffiche che possono superare la velocità di 100 km/h.

Questo ha permesso di individuare un prevedibile effetto di diluizione del vento particolarmente marcato per il sito di Via Svevo.

4.3 Identificazione e quantificazione delle sorgenti stagionali di particolato atmosferico nella città di Trieste (Allegato III)

Nell'ambito del già citato progetto SITECOS è stata monitorata anche la concentrazione del $PM_{2.5}$ e del suo contenuto di IPA, Carbonio Organico e Carbonio Elementale ed Anioni con lo scopo di usare questi dati per sviluppare un modello PCA/APCS (*Principal Component Analysis/Absolute Principal Component Scores*).

Un modello PCA/APCS è un modello multivariato a recettore che analizza simultaneamente diverse serie di dati (nel nostro caso concentrazioni di composti ed elementi chimici nell'aria ambiente) e che da questi determina il numero di sorgenti, la loro composizione chimica ed il contributo di ogni sorgente alla concentrazione di ogni elemento o composto chimico.

Nel caso delle nostre serie di dati le sorgenti di inquinamento individuate sono state il traffico veicolare, le emissioni secondarie, i processi di combustione domestica e l'aerosol marino. Il contributo preponderante alle emissioni di $PM_{2.5}$ è dato dalle emissioni secondarie e dai processi di combustione domestica, con un contributo maggiore del 74%.

Il contributo del traffico ammonta per un 2-16% mentre l'aerosol marino per un 4-13%.

In generale gli IPA sono correlati con la sorgente traffico.

E' stato trovato un ottimo coefficiente di correlazione ($R^2 > 0.90$) tra i valori misurati e quelli predetti dal modello dimostrando così che i modelli di tipo PCA/APCS sono un metodo molto efficace per stimare il contributo delle varie sorgenti inquinanti alla composizione del $PM_{2.5}$.

Un altro dato interessante è che la concentrazione media del $PM_{2.5}$ nelle due campagne di campionamento nel sito urbano-industriale era, seppur di poco (28 e 26 $\mu g/m^3$ rispettivamente) al di sopra del valore obiettivo annuale per il $PM_{2.5}$ entrato in vigore il 1 gennaio 2010, pari a 25 $\mu g/m^3$; mentre nel sito costiero le

medie per le due campagne di campionamento lambivano questo limite (20 e 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ rispettivamente).

4.4 Speciazione dello zolfo in campioni di PM_{10} mediante spettroscopia XANES (Allegato IV)

Lo scopo di questo studio era individuare le diverse forme dello zolfo presenti in campioni di PM_{10} raccolti durante la stagione estiva ed invernale in due siti della provincia di Trieste caratterizzati da diverse situazioni ambientali: uno in una zona residenziale situata a meno di un chilometro da un'acciaiera dotata di cokeria (quest'ultima lavorazione è una nota fonte di particolato e di composti solforati nell'atmosfera), e l'altro in un sito costiero in comune di Muggia (TS) situato 3 km a sud del primo non caratterizzato da fonti emissive importanti.

Lo zolfo rappresenta circa il 4% in peso del PM_{10} , prevalentemente in forma di solfati. Questi ultimi oltre ad avere numerosi effetti negativi sull'ambiente hanno anche effetti negativi sull'apparato respiratorio.

Oltre ai solfati sono comunque presenti (anche se in minori quantità) altri composti dello zolfo sia inorganici, come solfuri e solfiti, che organici quali l'acido metansolfonico e gli idrocarburi policiclici aromatici solforati.

Questi altri composti dello zolfo sono molto utili nell'individuazione delle sorgenti di inquinamento presenti in una data area in quanto emessi da sorgenti caratteristiche; inoltre in letteratura è disponibile solo un unico lavoro rivolto alla speciazione dei composti dello zolfo in un campione di PM_{10} reale.

Risulta quindi importante un'analisi speciativa dello zolfo nel particolato atmosferico. Purtroppo, dato che le quantità di campione disponibili ammontano a solo qualche milligrammo, non è possibile usare i comuni metodi di analisi per via umida usati ad esempio per i suoli ed anche altre tecniche quali GC-MS hanno numerose controindicazioni.

Allo scopo viene in aiuto una tecnica innovativa già utilizzata proficuamente per la speciazione delle diverse forme dello zolfo in altre matrici quali suoli, carbone, petroli e campioni biologici: la spettroscopia XANES (*X-ray Absorption Near Edge*

Structure) con luce di sincrotrone - gli esperimenti sono stati condotti presso l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) di Grenoble (Francia). Questa tecnica analitica permette di ottenere informazioni sullo stato di ossidazione di un elemento e dunque di conoscere quali dei suoi composti sono presenti in una matrice tramite il confronto di uno spettro incognito con gli spettri dei suoi composti puri o in miscela.

La speciazione delle forme dello zolfo effettuata sui campioni provenienti dal sito residenziale ha mostrato la presenza dei seguenti composti in tutte e due le stagioni: composti organici solforati (tiofeni o idrocarburi policiclici aromatici solforati) e solfati, mentre durante la stagione invernale erano presenti anche solfiti.

Nel sito costiero sono stati trovati composti organici solforati (tiofeni o idrocarburi policiclici aromatici solforati) e solfati nella stagione invernale, nella stagione estiva oltre a questi sono stati trovati anche bisolfati.

Le percentuali relative dei diversi composti dello zolfo hanno mostrato che i solfati sono la forma dello zolfo più abbondante per il sito residenziale in tutte e due le stagioni di campionamento e in quella invernale per il sito costiero (>98%), durante la stagione estiva invece le percentuali di solfati e bisolfati erano il 60% e il 40% rispettivamente.

4.5 Caratterizzazione di elementi a basso Z in campioni di particolato atmosferico mediante μ -SRXRF (Allegato V)

Questo studio aveva lo scopo di valutare un'applicazione della spettromicroscopia a raggi-X con radiazione di sincrotrone, le cui eccezionali proprietà di brillantezza e coerenza permettono di ottenere sia le immagini del campione analizzato che la sua composizione qualitativa (nel nostro caso nell'intervallo di energie dal Si al Fe) in modo non distruttivo. Questo vale anche per particelle di diametro < 1 μm cosa non ottenibile con microscopi SEM commerciali e dunque la tecnica ben si prestava ad analizzare campioni di PM_{10} .

Abbiamo analizzato gli stessi campioni di PM₁₀ dello studio precedente per individuare le possibili correlazioni spaziali tra gli elementi analizzati (S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe e Ba), individuando una significativa correlazione tra Ca e S per tutti e due i siti, che abbinata ai risultati dello studio precedente ci permette di ipotizzare che la maggior parte dei solfati è rappresentato da CaSO₄.

Per il sito costiero invece è stata trovata anche una correlazione significativa tra K e Cl, indicativa questa di un contributo dovuto ad aerosol marini.

Le tecniche di analisi delle immagini, che abbiamo applicato per la prima volta in studi su PM₁₀ con XRF, ci hanno permesso di individuare la granulometria di Fe, Ca e S.

Oltre che a campioni di PM₁₀ abbiamo anche analizzato un materiale certificato di PM_{2.5} (NIST SRM-2783). Lo scopo di quest'ultima parte dello studio era valutare l'omogeneità spaziale di alcuni elementi (Al, Ba, Ca, Cl, Cr, Fe, K, Mn, P, S, Si, Ti e V); questo perché l'uso di questo materiale certificato diventerà sempre più importante in futuro in tecniche spettromicroscopiche, ed era importante valutarne l'omogeneità anche in aree minori di quelle per cui quest'ultima è certificata (1 cm²).

L'indagine dell'omogeneità spaziale su quattro aree adiacenti (superficie totale: 1 mm²) degli elementi presenti ci ha dato i seguenti risultati: %RSD minore del 7% per Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, V, Cr, Fe e Ba mentre Ti e Mn hanno una %RSD vicina al 17%.

5. CONCLUSIONI

Gli effetti negativi sulla salute umana dell'esposizione al particolato atmosferico sono ormai ben noti alla comunità scientifica. Tuttavia, dato che il particolato atmosferico è una matrice ambientale di grande complessità e variabilità, accanto alla sua mera concentrazione in massa nell'aria ambiente è importante anche la sua caratterizzazione chimica per individuare e quantificare il suo contenuto di metalli e composti organici potenzialmente tossici.

Questa ipotesi è stata indagata nel primo studio di questa tesi, che ha evidenziato la necessità di una caratterizzazione chimica del PM in aree con presenza di sorgenti emissive puntiformi di particolari elementi o composti che possono avere effetti negativi sulla salute umana.

E' stato svolto per la prima volta uno studio organico di caratterizzazione chimica del PM₁₀ e del PM_{2.5} nella città di Trieste. In questo modo è stata valutata l'esposizione della popolazione ad alcuni metalli e metalloidi (As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb and V) potenzialmente tossici o pericolosi per la salute umana contenuti nel PM₁₀. Le concentrazioni dei summenzionati elementi nei periodi di campionamento sono sempre risultate sotto i loro limiti o linee guida. Diversa la situazione per il PM₁₀ che ha presentato diversi sforamenti del limite giornaliero, soprattutto nel sito urbano-industriale.

La problematica relativa al PM_{2.5} è più allarmante, dato che la media rilevata nel sito urbano-industriale nelle due stagioni si situava sopra al limite medio annuale di 25 µg/m³ proposto dalla Commissione Europea: tali risultati inducono a ritenere che, a meno di drastiche riduzioni delle sorgenti inquinanti, sarà molto difficile essere in *compliance* con tale limite quando esso entrerà in vigore (1 gennaio 2015).

L'applicazione di un modello a recettore ha permesso di individuare e quantificare le sorgenti del PM_{2.5} nella provincia di Trieste sia nella stagione invernale che in quella estiva e tali dati potranno essere utilizzati per interventi mirati sulle maggiori sorgenti di PM_{2.5} in vista dell'entrata in vigore del summenzionato limite.

L'integrazione dei dati di concentrazione degli inquinanti con dati meteorologici ha dimostrato l'importanza del vento di bora nella diluizione e nella dispersione degli inquinanti atmosferici nell'Alto Adriatico.

Da ultimo sono state applicate con successo tecniche analitiche innovative volte alla caratterizzazione chimica del PM_{10} : di particolare interesse è la tecnica XANES che potrà essere impiegata in futuri studi per la speciazione, ad esempio del Cr, individuando in tal modo se la specie presente in maggior quantità nel PM sia il Cr(III) o il Cr(VI).

6. BIBLIOGRAFIA

- Abbey, D. et al., 1999. Long-Term Inhalable Particles and Other Air Pollutants Related to Mortality in Nonsmokers. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 159(2), 373-382.
- Aga, E. et al., 2003. Short-term effects of ambient particles on mortality in the elderly: results from 28 cities in the APHEA2 project. *Eur Respir J*, 21(40_suppl), 28S-33.
- Alexis, N.E. et al., 2006. Biological material on inhaled coarse fraction particulate matter activates airway phagocytes in vivo in healthy volunteers. *The Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 117(6), 1396-1403.
- Avila A.[1], Alarcon M. & Queralt I., 1998. The chemical composition of dust transported in red rains--its contribution to the biogeochemical cycle of a Holm Oak forest in Catalonia (Spain). *Atmospheric Environment*, 32, 179-191.
- Avino, P., Capannesi, G. & Rosada, A., 2008. Heavy metal determination in atmospheric particulate matter by Instrumental Neutron Activation Analysis. *Microchemical Journal*, 88(2), 97-106.
- Bachmann, J., 2007. Will the circle be unbroken: a history of the U.S. National Ambient Air Quality Standards. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, 57(6), 652-697.
- Balachandran S., Meena B.R. & Khillare P.S.[1], 2000. Particle size distribution and its elemental composition in the ambient air of Delhi. *Environment International*, 26, 49-54.
- Balsley, B.B. et al., 2006. High-Resolution In Situ Profiling through the Stable Boundary Layer: Examination of the SBL Top in Terms of Minimum Shear, Maximum Stratification, and Turbulence Decrease. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 63(4), 1291-1307.
- Barceló, D. & Petrovic, M., 2007. Challenges and achievements of LC-MS in environmental analysis: 25 years on. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(1), 2-11.
- Baron, P.A. & Willeke, K., 2005. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications 2° ed.*, Hoboken, New Jersey USA: Wiley-Interscience.
- Bates, T.S. et al., 1992. Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14(1), 315-337.
- Bayer-Oglesby, L. et al., 2005. Decline of Ambient Air Pollution Levels and Improved Respiratory Health in Swiss Children. *Environmental Health Perspectives*, 113(11), 1632-1637.
- Beceiro-González, E. et al., 1997. Metals in airborne particulate matter in La Coruña (NW Spain). *Science of The Total Environment*, 196(2), 131-139.

- Becker, S., Fenton, M.J. & Soukup, J.M., 2002. Involvement of Microbial Components and Toll-like Receptors 2 And 4 in Cytokine Responses to Air Pollution Particles. *Am. J. Respir. Cell Mol. Biol.*, 27(5), 611-618.
- Bell, M.L., Davis, D.L. & Fletcher, T., 2003. A Retrospective Assessment of Mortality from the London Smog Episode of 1952: The Role of Influenza and Pollution. *Environmental Health Perspectives*. Available at: <http://ehp.niehs.nih.gov/realfiles/members/2003/6539/6539.html>.
- Bellini, P. et al., 2007. The meta-analysis of the Italian studies on short-term effects of air pollution (MISA): old and new issues on the interpretation of the statistical evidences. *Environmetrics*, 18(3), 219-229.
- Berner, A. et al., 1979. The size distribution of the urban aerosol in Vienna. *The Science of The Total Environment*, 13(3), 245-261.
- Beverland, I.J. et al., 2000. Effect of long-range transport on local PM10 concentrations in the UK. *International Journal of Environmental Health Research*, 10, 229–238.
- Biggeri, A., Bellini, P. & Terracini, B., 2004. [Meta-analysis of the Italian studies on short-term effects of air pollution--MISA 1996-2002]. *Epidemiologia E Prevenzione*, 28(4-5 Suppl), 4-100.
- Bogo, H. et al., 2003. Study of atmospheric particulate matter in Buenos Aires city. *Atmospheric Environment*, 37(8), 1135-1147.
- Brenner, I.B., Z, A.T. & er, 2000. Atomic Spectroscopy : Axially and radially viewed inductively coupled plasmas — a critical review. *Spectrochimica Acta Part B*, 55(8), 1195-1240.
- Brunekreef, B. & Forsberg, B., 2005. Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health. *Eur Respir J*, 26(2), 309-318.
- Buzica, D. et al., 2006. Comparison of voltammetry and inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of heavy metals in PM10 airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*, 40(25), 4703-4710.
- Campen, M.J. et al., 2001. Cardiovascular and Thermoregulatory Effects of Inhaled PM-Associated Transition Metals: A Potential Interaction between Nickel and Vanadium Sulfate. *Toxicol. Sci.*, 64(2), 243-252.
- Cecinato, A. et al., 1999. Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *Journal of Chromatography A*, 846(1-2), 255-264.
- Chan, Y.C. et al., 1997. Characterisation of chemical species in PM2.5 and PM10 aerosols in Brisbane, Australia. *Atmospheric Environment*, 31(22), 3773-3785.

- Chavent, M. et al., 2009. PCA- and PMF-based methodology for air pollution sources identification and apportionment. *Environmetrics*, 20(8), 928-942.
- Chen, L.H. et al., 2005. The Association between Fatal Coronary Heart Disease and Ambient Particulate Air Pollution: Are Females at Greater Risk? *Environmental Health Perspectives*, 113(12), 1723-1729.
- Chow, J.C., 1995. Critical Review: Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45(5), 320-382.
- Christoffersen, T.S. et al., 1998. cis-pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of α -pinene. *Atmospheric Environment*, 32(10), 1657-1661.
- Cifuentes, L.A. et al., 2000. Effect of the fine fraction of particulate matter versus the coarse mass and other pollutants on daily mortality in Santiago, Chile. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, 50(8), 1287-1298.
- Clancy, L. et al., 2002. Effect of air-pollution control on death rates in Dublin, Ireland: an intervention study. *Lancet*, 360(9341), 1210-1214.
- Crutzen, P., 2006. Albedo Enhancement by Stratospheric Sulfur Injections: A Contribution to Resolve a Policy Dilemma? *Climatic Change*, 77(3), 211-220.
- Deboudt, K., Choel, M. & Flament, P., 2008. Application of single particle analysis performed by SEM-EDX to air quality studies. *Journal of Physics: Conference Series*, 126, 012007.
- Dockery, D.W. et al., 1993. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *The New England Journal of Medicine*, 329(24), 1753-1759.
- Donaldson, K., 2003. The biological effects of coarse and fine particulate matter. *Occupational and Environmental Medicine*, 60(5), 313-314.
- Duffin, R. et al., 2002. The Importance of Surface Area and Specific Reactivity in the Acute Pulmonary Inflammatory Response to Particles. *Ann Occup Hyg*, 46(suppl_1), 242-245.
- EEA - European Environment Agency, 2008. Emissions of primary particles and secondary particulate matter precursors (version 2) - Assessment published Dec 2008 — EEA. Available at:
http://themes.eea.europa.eu/IMS/IMS/ISpecs/ISpecification20081014123025/IASsessment1226322448209/view_content.
- Falta, T. et al., 2008. Bioaccessibility of selected trace metals in urban PM_{2.5} and PM₁₀ samples: a model study. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390(4), 1149-1157.

- Finlayson-Pitts, B. & Pitts Jr., J., 2000. *Chemistry of Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications.*, SanDiego, CA, USA: Academic Press.
- Gauderman, W.J. et al., 2004. The effect of air pollution on lung development from 10 to 18 years of age. *The New England Journal of Medicine*, 351(11), 1057-1067.
- Gelencsér, A. et al., 2007. Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin. Available at: <http://www.agu.org/pubs/crossref/2007/2006JD008094.shtml> [Consultato Gennaio 7, 2010].
- Gilmour, P.S. et al., 1996. Adverse health effects of PM₁₀ particles: involvement of iron in generation of hydroxyl radical. *Occupational and Environmental Medicine*, 53(12), 817-822.
- Gold, D.R. et al., 2005. Air Pollution and ST-Segment Depression in Elderly Subjects. *Environmental Health Perspectives*, 113(7), 883-887.
- Gordian, M. & Choudhury, A., 2003. PM 10 and Asthma Medication in Schoolchildren. *Archives of Environmental Health: An International Journal*, 58(1), 42-47.
- Graff, D.W. et al., 2009. Exposure to Concentrated Coarse Air Pollution Particles Causes Mild Cardiopulmonary Effects in Healthy Young Adults. *Environmental Health Perspectives*. Available at: <http://ehp.niehs.nih.gov/docs/2009/0900558/abstract.html>.
- Graney, J.R. et al., 2004. Concentrations and solubility of metals from indoor and personal exposure PM_{2.5} samples. *Atmospheric Environment*, 38(2), 237-247.
- Gregoratti, L. et al., 2001. Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment : Spectromicroscopy of interfaces with synchrotron radiation: : multichannel data acquisition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, 884-888.
- Haddad, P., 2004. Ion chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 379(3), 341-343.
- Hagen, J.A. et al., 2000. Associations between Outdoor Air Pollutants and Hospitalization for Respiratory Diseases. *Epidemiology*, 11(2), 136-140.
- Hamel, S.C., Buckley, B. & Lioy, P.J., 1998. Bioaccessibility of Metals in Soils for Different Liquid to Solid Ratios in Synthetic Gastric Fluid. *Environmental Science & Technology*, 32(3), 358-362.
- Harrison, R., 2004. Key pollutants—airborne particles. *Science of The Total Environment*, 334-335, 3-8.
- Harrison, R.M. & Jones, M., 1995. The chemical composition of airborne particles in the UK atmosphere. *Science of The Total Environment*, 168(3), 195-214.

- Harrison, R.M. et al., 2000. Measurement of Number, Mass and Size Distribution of Particles in the Atmosphere. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 358(1775), 2567-2580.
- Harrison, R.M. & Yin, J., 2000. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *The Science of The Total Environment*, 249(1-3), 85-101.
- HEI - The Health Effects Institute, 2002. Understanding the health effects of components of the particulate matter mix: progress and next steps. Available at: <http://pubs.healtheffects.org/view.php?id=144>.
- Heinrich, J. et al., 2002. Improved air quality in reunified Germany and decreases in respiratory symptoms. *Epidemiology (Cambridge, Mass.)*, 13(4), 394-401.
- Henry, R.C., 1997. History and fundamentals of multivariate air quality receptor models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37(1), 37-42.
- Henze, G., 2003. *Introduction to polarography and voltammetry, monograph.*, Metrohm Ltd., CH-9101 Herisau.
- Hoppel, W.A., Frick, G.M. & Fitzgerald, J.W., Deducing droplet concentration and supersaturation in marine boundary layer clouds from surface aerosol measurements. Available at: <http://www.agu.org/pubs/crossref/1996/96JD02243.shtml>.
- Hoppel, W.A., Frick, G.M., Fitzgerald, J.W. & Larson, R.E., Marine boundary layer measurements of new particle formation and the effects nonprecipitating clouds have on aerosol size distribution. Available at: <http://www.agu.org/pubs/crossref/1994/94JD00797.shtml>.
- Huggins, F.E. et al., 2000. XAFS spectroscopic characterization of elements in combustion ash and fine particulate matter. *Fuel Processing Technology*, 203-218.
- Husar, R.B. & Whitby, K.T., 1973. Growth mechanisms and size spectra of photochemical aerosols. *Environmental Science & Technology*, 7(3), 241-247.
- Ide-Ektessabi, A. et al., 2004. Beam Interactions with Materials and Atoms : Application of synchrotron radiation microbeams to environmental monitoring. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 213, 761-765.
- Ito, K. et al., 1998. A Continuous Monitoring System for Strong Acidity in Aerosols. *Analytical Chemistry*, 70(14), 2839-2847.
- Jackson, K.W. & Mahmood, T.M., 1994. Atomic Absorption, Atomic Emission, and Flame Emission Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 66(12), 252R-279R.
- Jacobson, M.C. et al., Organic Atmospheric Aerosols: Review and State of the Science. Available at: <http://www.agu.org/pubs/crossref/2000/1998RG000045.shtml>.

- Janssen, N.A. et al., 2008. High and low volume sampling of particulate matter at sites with different traffic profiles in the Netherlands and Germany: Results from the HEPMEAP study. *Atmospheric Environment*, 42(6), 1110-1120.
- Jenner, G. et al., 1990. ICP-MS — A powerful tool for high-precision trace-element analysis in Earth sciences: Evidence from analysis of selected U.S.G.S. reference samples. *Chemical Geology*, 83(1-2), 133-148.
- Johnson, P.R.S. & Graham, J.J., 2005. Fine particulate matter national ambient air quality standards: public health impact on populations in the northeastern United States. *Environmental Health Perspectives*, 113(9), 1140-1147.
- Karanasiou, A. et al., 2005. Comparative study of pretreatment methods for the determination of metals in atmospheric aerosol by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 65(5), 1196-1202.
- Katz, S.A. & Salem, H., 1993. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review. *Journal of Applied Toxicology*, 13(3), 217-224.
- Kaufman, Y.J. & Koren, I., 2006. Smoke and Pollution Aerosol Effect on Cloud Cover. *Science*, 313(5787), 655-658.
- Kehrer, J.P., 2000. The Haber-Weiss reaction and mechanisms of toxicity. *Toxicology*, 149(1), 43-50.
- Kelly, F., 2003. Oxidative stress: its role in air pollution and adverse health effects. *Occupational and Environmental Medicine*, 60(8), 612-616.
- Keuken M.P., Ten Brink H.M., 2009. Traffic emissions of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) and their contribution to PM_{2.5} and PM₁₀ urban background concentrations 500099011.pdf (Oggetto application/pdf). Available at: <http://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/500099011.pdf>.
- Kim, J.J. et al., 2004. Traffic-related Air Pollution near Busy Roads: The East Bay Children's Respiratory Health Study. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 170(5), 520-526.
- Kleanthous, S. et al., 2009. Influence of particulate matter on the air quality situation in a mediterranean island. *Atmospheric Environment*, 43(31), 4745-4753.
- Klemm, R.J. et al., 2000. Is daily mortality associated specifically with fine particles? Data reconstruction and replication of analyses. *Journal of the Air & Waste Management Association (1995)*, 50(7), 1215-1222.
- Koch, S. et al., 2000. Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes. *Atmospheric Environment*, 34(23), 4031-4042.
- Koenigsberger, D. & Prins, R.(., 1988. *X-ray Absorption Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, New York, New York, USA: Wiley-Interscience.

- Kwiatek W.M.[1] et al., 2001. XANES as a tool for iron oxidation state determination in tissues. *Journal of Alloys and Compounds*, 328, 276-282.
- Laden, F. et al., 2006. Reduction in Fine Particulate Air Pollution and Mortality: Extended Follow-up of the Harvard Six Cities Study. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 173(6), 667-672.
- Larrieu, S. et al., 2007. Short term effects of air pollution on hospitalizations for cardiovascular diseases in eight French cities: The PSAS program. *Science of The Total Environment*, 387(1-3), 105-112.
- Li, N., Xia, T. & Nel, A.E., 2008. The Role of Oxidative Stress in Ambient Particulate Matter-induced Lung Diseases and Its Implications in the Toxicity of Engineered Nanoparticles. *Free radical biology & medicine*, 44(9), 1689-1699.
- Linge, K.L. & Jarvis, K.E., 2009. Quadrupole ICP-MS: Introduction to Instrumentation, Measurement Techniques and Analytical Capabilities. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33(4), 445-467.
- Liu, B.Y. & Pui, D.Y., 1981. Aerosol sampling inlets and inhalable particles. *Atmospheric Environment (1967)*, 15(4), 589-600.
- Lombi, E. & Susini, J., 2009. Synchrotron-based techniques for plant and soil science: opportunities, challenges and future perspectives. *Plant and Soil*, 320(1), 1-35.
- MacNee, W. & Donaldson, K., 2003. Mechanism of lung injury caused by PM10 and ultrafine particles with special reference to COPD. *Eur Respir J*, 21(40_suppl), 47S-51.
- Maenhaut, W., 2000. On source apportionment of the fine aerosol: Experience at the University of Gent. *Journal of Aerosol Science*, 31, 104-105.
- Maenhaut, W., 1990. Beam Interactions with Materials and Atoms : Recent advances in nuclear and atomic spectrometric techniques for trace element analysis. A new look at the position of PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 49(1-4), 518-532.
- Manning, B., 2005. Arsenic Speciation in As(III)- and As(V)-Treated Soil Using XANES Spectroscopy. *Microchimica Acta*, 151(3), 181-188.
- Manoli E., Voutsas D. & Samara C.[1], 2002. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 36, 949-961.
- Marcazzan, G.M. et al., 2001. Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmospheric Environment*, 35(27), 4639-4650.
- Marple, V.A., Liu, B.Y. & Kuhlmeier, G.A., A uniform deposit impactor. *Journal of Aerosol Science*, 12(4), 333-337.

- Matassoni, L. et al., 2009. Saharan dust episodes in Italy: influence on PM10 daily limit value (DLV) exceedances and the related synoptic. *Journal of Environmental Monitoring*, 11(9), 1586-1594.
- Matthias-Maser, S. & Jaenicke, R., 2000. The size distribution of primary biological aerosol particles in the multiphase atmosphere. *Aerobiologia*, 16(2), 207-210.
- McDonnell, W.F. et al., 2000. Relationships of mortality with the fine and coarse fractions of long-term ambient PM10 concentrations in nonsmokers. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 10(5), 427-436.
- McMichael, A.J. et al., 1998. Inappropriate use of daily mortality analyses to estimate longer-term mortality effects of air pollution. *Int. J. Epidemiol.*, 27(3), 450-453.
- Melquiades, F.L. & Appoloni, C.R., 2004. Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 262(2), 533-541.
- Mermet, J.M., 2002. Trends in instrumentation and data processing in ICP-AES Plenary Lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(9), 1065-1071.
- Monforti, F. et al., 2004. An evaluation of particle deposition fluxes to cultural heritage sites in Florence, Italy. *Science of The Total Environment*, 61-72.
- Morawska, L. & Zhang, J., 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere*, 49(9), 1045-1058.
- Moreno, T. et al., 2004. Variations in the source, metal content and bioreactivity of technogenic aerosols: a case study from Port Talbot, Wales, UK. *The Science of the Total Environment*, 333(1-3), 59-73.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A. et al., 2006. Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: Illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmospheric Environment*, 40(35), 6791-6803.
- Moreno, T., Querol, X., Castillo, S. et al., 2006. Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara-Sahel Dust Corridor. *Chemosphere*, 65(2), 261-270.
- Mudway, I.S. et al., 2004. An in vitro and in vivo investigation of the effects of diesel exhaust on human airway lining fluid antioxidants*1. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 423(1), 200-212.
- Nemmar, A. et al., 2002. Passage of Inhaled Particles Into the Blood Circulation in Humans. *Circulation*, 105(4), 411-414.
- Nerriere, E. et al., 2005. Lung cancer risk assessment in relation with personal exposure to airborne particles in four French metropolitan areas. *Journal of Occupational and Environmental Medicine / American College of Occupational and Environmental Medicine*, 47(12), 1211-1217.

- Oberdörster, G., Ferin, J. & Lehnert, B.E., 1994. Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury. *Environmental Health Perspectives*, 102 Suppl 5, 173-179.
- O'Dowd, C.D. et al., 1997. Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: a short review. *Atmospheric Environment*, 31(1), 73-80.
- Offenberg, J.H. & Baker, J.E., 2000. Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres. *Atmospheric Environment*, 34(10), 1509-1517.
- P. Fermo et al., 2006. A TGA/FT-IR study for measuring OC and EC in aerosol samples. Available at: <http://eprints.kfupm.edu.sa/107363/> [Consultato Gennaio 8, 2010].
- Pacyna J.M. & Pacyna E.G., 2001. An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9, 269-298.
- Park, R.J. et al., 2006. Regional visibility statistics in the United States: Natural and transboundary pollution influences, and implications for the Regional Haze Rule. *Atmospheric Environment*, 40(28), 5405-5423.
- Park, S.K. et al., 2005. Effects of Air Pollution on Heart Rate Variability: The VA Normative Aging Study. *Environmental Health Perspectives*, 113(3), 304-309.
- Parsons, J.G., Aldrich, M.V. & Gardea-Torresdey, J.L., 2002. Environmental and Biological Applications of Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) and X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) Spectroscopies. Taylor & Francis. *Applied Spectroscopy Reviews*, 37(2), 187.
- Peng, R.D. et al., 2008. Coarse Particulate Matter Air Pollution and Hospital Admissions for Cardiovascular and Respiratory Diseases Among Medicare Patients. *JAMA*, 299(18), 2172-2179.
- Pérez, I.R. et al., 2007. Relations between PM10 composition and cell toxicity: A multivariate and graphical approach. *Chemosphere*, 67(6), 1218-1228.
- Perez, L. et al., 2008. Coarse Particles From Saharan Dust and Daily Mortality. *Epidemiology*, 19(6), 800-807.
- Peters, A. et al., 2000. Air Pollution and Incidence of Cardiac Arrhythmia. *Epidemiology*, 11(1), 11-17.
- Petroff, Y., 2007. Personal View: A Short Overview of the Development of Synchrotron Radiation Over the Last Fifteen to Twenty Years. *Synchrotron Radiation News*, 20, 19-21.

- Phalen, R. et al., 1991. Main Features of the Proposed NCRP Respiratory Tract Model. *Radiat Prot Dosimetry*, 38(1-3), 179-184.
- Pope III, C.A. & Dockery, D.W., 2006. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 56(6), 709–742.
- Pope III, C.A. et al., 2002. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *JAMA*, 287(9), 1132-1141.
- Pope, C. et al., 1995. Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 151(3), 669-674.
- Pyle, D.M. & Mather, T.A., 2005. The regional influence of volcanic emissions from Popocatepítl, Mexico: Discussion of “Measurement of aerosol particles, gases and flux radiation in the Pico de Orizaba Nacional Park, and its relationship to air pollution transport”, Márquez et al., 2005, *Atmospheric Environment*, 39, 3877–3890. *Atmospheric Environment*, 39(34), 6475-6478.
- Quincey, P.[.] & Butterfield, D.[.], 2009. Ambient air particulate matter PM10 and PM2.5: developments in European measurement methods and legislation. *Biomarkers*, 14, 34-38.
- Raes, F. et al., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, 34(25), 4215-4240.
- Raynie, D.E., 2006. Modern Extraction Techniques. *Analytical Chemistry*, 78(12), 3997-4004.
- Reisinger, P. et al., 2008. Intercomparison of measurement techniques for black or elemental carbon under urban background conditions in wintertime: influence of biomass combustion. *Environmental Science & Technology*, 42(3), 884-889.
- Reiss, R. et al., 2007. Evidence of Health Impacts of Sulfate-and Nitrate-Containing Particles in Ambient Air. *Inhalation Toxicology: International Forum for Respiratory Research*, 19(5), 419.
- Risom, L., Moller, P. & Loft, S., 2005. Oxidative stress-induced DNA damage by particulate air pollution. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 592(1-2), 119-137.
- Rizzio E et al., The use of neutron activation analysis for particle size fractionation and chemical characterization of trace elements in urban air particulate matter. Available at: <http://www.ingentaconnect.com/content/klu/jrnc/2001/00000248/00000001/00354803>.
- Rizzio, E. et al., 1999. Trace elements total content and particle sizes distribution in the air particulate matter of a rural-residential area in north Italy investigated by instrumental neutron activation analysis. *The Science of the Total Environment*, 226(1), 47-56.

- Roberts, S. & Martin, M.A., 2006. Applying a moving total mortality count to the cities in the NMMAPS database to estimate the mortality effects of particulate matter air pollution. *Occupational and Environmental Medicine*, 63(3), 193-197.
- Rodríguez, S. et al., 2001. Saharan dust contributions to PM10 and TSP levels in Southern and Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 35(14), 2433-2447.
- Rodriguez, S. et al., 2003. Events Affecting Levels and Seasonal Evolution of Airborne Particulate Matter Concentrations in the Western Mediterranean. *Environmental Science & Technology*, 37(2), 216-222.
- Rodríguez, S. et al., 2002. Origin of high summer PM10 and TSP concentrations at rural sites in Eastern Spain. *Atmospheric Environment*, 36(19), 3101-3112.
- Roelle, P.A. et al., 2001. Biogenic nitric oxide emissions from cropland soils. *Atmospheric Environment*, 35(1), 115-124.
- Saarnio, K. et al., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 42(40), 9087-9097.
- Sandstrom, T. et al., 2005. Recent outcomes in European multicentre projects on ambient particulate air pollution. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 207(2), 261-268.
- Schwartz, J. & Neas, L.M., 2000. Fine particles are more strongly associated than coarse particles with acute respiratory health effects in schoolchildren. *Epidemiology (Cambridge, Mass.)*, 11(1), 6-10.
- Schwartz, J., 1996. Air Pollution and Hospital Admissions for Respiratory Disease. *Epidemiology*, 7(1), 20-28.
- Seinfeld, J.H. & Pandis, S.N., 1997. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley-Interscience.
- Shaffer, R.E. et al., 2001. Speciation of chromium in simulated soil samples using X-ray absorption spectroscopy and multivariate calibration. *Analytica Chimica Acta*, 442(2), 295-304.
- Shindell, D.T. et al., 2009. Improved Attribution of Climate Forcing to Emissions. *Science*, 326(5953), 716-718.
- Sies, H., 1997. Oxidative stress: oxidants and antioxidants. *Experimental Physiology*, 82(2), 291-295.
- Sillanpää, M. et al., 2005. Comparison of the levels of organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter in six urban environments in Europe. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, 5, 2719-2747.

- Snigireva, I. & Snigirev, A., 2006. X-Ray microanalytical techniques based on synchrotron radiation. *Journal of Environmental Monitoring*, 8(1), 33-42.
- Soukup, J.M. & Becker, S., 2001. Human Alveolar Macrophage Responses to Air Pollution Particulates Are Associated with Insoluble Components of Coarse Material, Including Particulate Endotoxin*1. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 171(1), 20-26.
- Squadrito, G.L. et al., 2001. Quinoid redox cycling as a mechanism for sustained free radical generation by inhaled airborne particulate matter. *Free Radical Biology and Medicine*, 31(9), 1132-1138.
- Stefaniak, E.A. et al., 2009. Determination of chemical composition of individual airborne particles by SEM/EDX and micro-Raman spectrometry: A review. *Journal of Physics: Conference Series*, 162, 012019.
- Stohs, S.J. & Bagchi, D., 1995. Oxidative mechanisms in the toxicity of metal ions. *Free Radical Biology & Medicine*, 18(2), 321-336.
- Stone, V. et al., 2003. Investigating the potential for interaction between the components of PM10. *Environmental Health and Preventive Medicine*, 7(6), 246-253.
- Sulcek, Z. & Povondra, P., 1989. *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- Sunyer, J., 2009. Lung function effects of chronic exposure to air pollution. *Thorax*, 64(8), 645-646.
- Takahashi, Y. et al., 2006. Speciation of Sulfate in Size-Fractionated Aerosol Particles Using Sulfur K-Edge X-ray Absorption Near-Edge Structure. *Environmental Science & Technology*, 40(16), 5052-5057.
- Tiitta, P. et al., 2002. Measurements and modelling of PM2.5 concentrations near a major road in Kuopio, Finland. *Atmospheric Environment*, 36(25), 4057-4068.
- Timonen, H. et al., 2008. Size distributions, sources and source areas of water-soluble organic carbon in urban background air. Available at: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2008ACPD....8.7847T>.
- Trenga, C.A. et al., 2006. Effect of particulate air pollution on lung function in adult and pediatric subjects in a Seattle panel study. *Chest*, 129(6), 1614-1622.
- Valavanidis, A. et al., 2006. Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece). *Chemosphere*, 65(5), 760-768.
- Valberg, P.A., 2004. Is PM - More Toxic Than the Sum of Its Parts? Risk-Assessment Toxicity Factors vs. PM-Mortality "Effect Functions". *Inhalation Toxicology: International Forum for Respiratory Research*, 16(11 supp 1), 19.

- Van Dingenen, R., 2004. A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38(16), 2561-2577.
- Varotsos, C., Tzanis, C. & Cracknell, A., 2009. The enhanced deterioration of the cultural heritage monuments due to air pollution. *Environmental Science and Pollution Research*, 16(5), 590-592.
- Vineis, P. & Husgafvel-Pursiainen, K., 2005. Air pollution and cancer: biomarker studies in human populations. *Carcinogenesis*, 26(11), 1846-1855.
- Watson, J., Chow, J.C. & Chen, L.A., 2005. Summary of Organic and Elemental Carbon/Black Carbon Analysis Methods and Intercomparisons. *Aerosol and Air Quality Research*, 5(1), 65-102.
- Whitey, K.T., The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environment*, 41, 25-49.
- WHO - World Health Organization, 1998. Selected Non-heterocyclic Polycyclic Hydrocarbons. In: WHO International Programme on Chemical Safety (IPCS): 1998. Environmental Health Criteria 202. WHO, Geneva. Available at: <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc202.htm>
- WHO - World Health Organization, 2003. Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide. Report EUR/03/5042688 of Working Group, Bonn, Germany, 13–15 January 2003. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark. Available at: <http://www.euro.who.int/Document/e79097.pdf>.
- Wiltfong, R. et al., 2005. Sulfur Speciation in Different Kerogens by XANES Spectroscopy. *Energy & Fuels*, 19(5), 1971-1976.
- Wiseman, C.L. & Zereini, F., 2009. Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: A review of recent evidence. *Science of The Total Environment*, 407(8), 2493-2500.
- Wróbel, A., Rokita, E. & Maenhaut, W., 2000. Transport of traffic-related aerosols in urban areas. *The Science of The Total Environment*, 257(2-3), 199-211.
- Xia, K. et al., 1998. XANES Studies of Oxidation States of Sulfur in Aquatic and Soil Humic Substances. *Soil Sci Soc Am J*, 62(5), 1240-1246.
- Zhao, P. et al., 2006. Characterizations of resuspended dust in six cities of North China. *Atmospheric Environment*, 40(30), 5807-5814.
- Zitnik, M. et al., 2005. Port of Koper - elemental concentrations in aerosols by PIXE. *X-Ray Spectrometry*, 34(4), 330-334.
- Zoeger, N. et al., 2008. Determination of the elemental distribution in human joint bones by SR micro XRF. *X-Ray Spectrometry*, 37(1), 3-11.

7. ALLEGATI

ALLEGATO I

Is PM10 mass measurement a reliable index for air quality assessment? An environmental study in a geographical area of north-eastern Italy

Federico Cozzi, Gianpiero Adami, Pierluigi Barbieri, Edoardo Reisenhofer and Massimo Bovenzi

*Articolo pubblicato su: Environmental Monitoring and Assessment
2008 Sep;144(1-3):389-401*

Riassunto

Lo scopo di questo studio era di misurare la concentrazione di alcuni metalli (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Ti) in campioni di PM₁₀ raccolti in un sito urbano ed in uno industriale per valutare che la concentrazione del PM₁₀ può non essere un indice sufficiente della qualità dell'aria a cause della sua complessa composizione.

I metalli furono determinati mediante Spettrometria di Emissione Atomica con Plasma Induttivamente Accoppiato (ICP-AES - *Inductively Coupled Plasma Atomic-Emission Spectrophotometry*) e Voltammetria Differenziale a impulsi a Scansione anodica del potenziale (DPASV - *Differential Pulsed Anodic Stripping Voltammetry*).

Le concentrazioni così misurate furono usate per calcolare il contenuto di metalli nella massa totale del PM₁₀, stimare i fattori di arricchimento e le correlazioni tra le concentrazioni del PM₁₀, dei metalli e i dati meteorologici nei due siti.

La concentrazione media del PM₁₀ durante il periodo di campionamento superò il limite annuale fissato dall'UE (40 µg/m³) e per alcuni giorni fu superato anche il limite giornaliero UE di 50 µg/m³. Nel sito industriale invece nessuno dei due limiti fissati dall'UE fu superato. Il contenuto totale di metalli fu quasi doppio nel sito industriale rispetto a quello urbano ed inoltre, la concentrazione media del Ni superò il limite annuale fissato dall'UE (10 ng/m³). I metalli con i fattori di arricchimento più alti furono Cd, Cu, Ni e Pb in entrambi i siti, suggerendo per questi una sorgente prevalentemente antropica. Le concentrazioni dei metalli furono molto basse e tipiche di siti rurali di *background* durante le vacanze natalizie, periodo durante il quale gli stabilimenti industriali sono chiusi. La misura della concentrazione del PM₁₀ non è un indice sufficiente della qualità dell'aria, dato che, il suo contenuto di metalli non è correlato alla sua massa specialmente in siti con attività industriali; in questi ultimi è importante eseguire anche una caratterizzazione chimica del PM₁₀.

Parole chiave: PM₁₀; ICP-AES; DPASV; Metalli; Inquinamento Atmosferico

Abstract

The aim of this study was to measure the concentration of some metals (Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Ti) in PM₁₀ samples collected in one urban and one industrial site and to assess that PM₁₀ total mass measurement may be not sufficient as air quality index due to its complex composition. Metals were determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and differential pulsed anodic stripping voltammetry (DPASV). The measured concentrations were used to calculate the content of metals in the PM₁₀ total mass, and to estimate the enrichment factors and the correlations between PM₁₀, metal concentrations and meteorological data for the two sites. The mean PM₁₀ concentration during the sampling period in the urban site exceeded the annual European Union (EU) standard (40 µg/m³) and, for some sampling days, the daily EU standard (50 µg/m³) was also exceeded. In opposite, both EU standards were never exceeded in the industrial site. The overall metal content was nearly double in the industrial site compared to the urban one, and the mean Ni concentration exceeded the EU annual limit value (10 ng/m³). The metals with the highest enrichment factor were Cd, Cu, Ni and Pb for both sites, suggesting a dominant anthropogenic source for these metals. Metal concentrations were very low and typical of rural background during Christmas holidays, when factories were closed. PM₁₀ total mass measurement is not a sufficient air quality index since the metal content of PM₁₀ is not related to its total mass, especially in sites with industrial activities. This measurement should be associated with the analysis of toxic metals.

Keywords: PM₁₀; ICP-AES; DPASV; Metals; Atmospheric Pollution

1. Introduction

The adverse effects of the air pollution on the human health are widely known. Studies promoted by the World Health Organization (WHO) estimated that 2.7 to 3.0 million people are killed worldwide annually by outdoor air pollution from vehicles and industrial emissions, and more than 2.2 million by indoor pollution due to the use of solid fuel (Kathuria, 2002; UNFPA, 2001).

Among the most diffused air pollutants such as sulphur dioxide, ozone and nitrogen dioxide, a peculiar role is played by the particulate matter of aerodynamic size less than 10 μm in diameter (PM_{10}). PM_{10} has adverse effects on human health: the Air Pollution and Health - A European Approach (APHEA-2) mortality study estimated that all cause daily mortality increased by 0.6% (95% CI 0.4–0.8) for each 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ increase in PM_{10} (Brunekreef and Holgate, 2002).

Several limits for the air concentration of PM_{10} are proposed by the regulations of different countries and international organizations (WHO, 2005). However, these limits are expressed in terms of the total mass concentration of PM_{10} in air.

PM_{10} has a variable and complex composition that includes a wide range of both organic and inorganic compounds. It can be deposited in the respiratory tract during breathing, carrying compounds such as heavy toxic metals (Lagerwerff and Specht, 1970; Hileman et al., 1981).

Recent studies have related the PM_{10} induced toxicity in vivo and in vitro to the concentration of metals in PM_{10} (Hutchinson et al., 2005).

Among the several heavy metals contained in PM_{10} , only the concentration of Pb is regulated in the European Union (EU) (EU Council, 1999).

The aim of this paper is to study the concentration of several toxic and non-toxic metals, namely Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb and Ti in the PM_{10} sampled during autumn-winter period (from November 2002 up to February 2003) in two sites of the city of Udine (N-E of Italy): one urban and the other one industrial, this latter located at about 6 km south from the first one.

2. Materials and Methods

2.1 Sampling site

The city of Udine is located in the N-E of Italy (latitude: 46° 4' 0" N longitude: 13° 14' 0" E) between the Alps and the Adriatic Sea, close to the Austrian and Slovenian borders. The city has a population of about 97.000 inhabitants and the climate is continental.

The first sampling site represents a typical urban site where air pollution derives mainly from vehicle traffic and heating systems. The second site represents a typical environmental situation in the heavily industrialized N-E of Italy: an industrial area (surface about 48.000 m²) surrounded by soy and corn cultivated areas and close to some small villages. About 100 industrial companies are located in this area, the biggest one being a mini-mill specialized in the production of carbon, special and stainless steels from scrap steel.

The PM₁₀ emissions from the industrial zone are matter of complaints from the inhabitants of the nearby villages.

2.2 Sampling protocol

Twenty PM₁₀ samples were collected in the urban and industrial site in the same day during autumn-winter of 2002-2003. The sampling operations were performed for 24 h starting around 8:00 a.m.

Both sampling operations and mass analyses were performed by the local Environmental Protection Agency. The meteorological parameters (average temperature, wind speed, and rain) were obtained by the local meteorological observatory.

The map of the city, the sampling sites and the meteorological station are shown in figure 1.

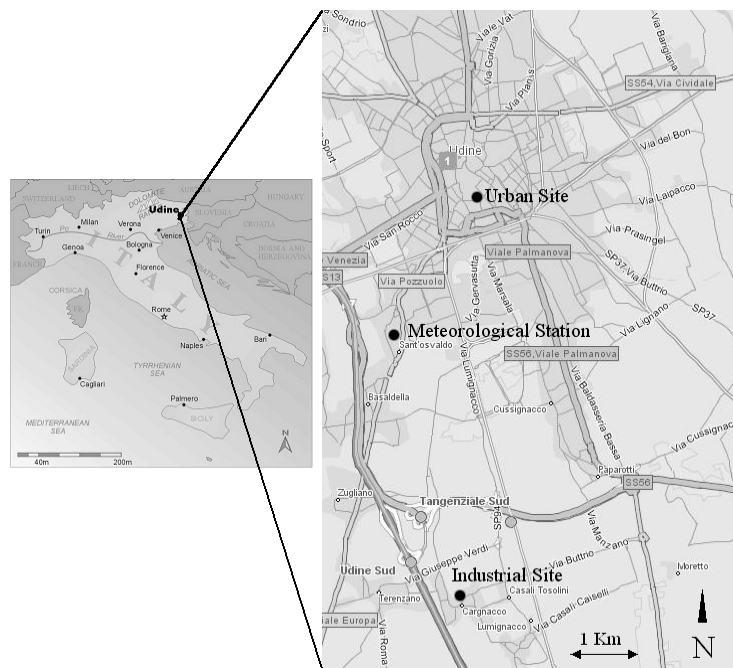


Figure 1 Map of the Udine city and the surroundings, showing the locations of two sampling sites and the meteorological station.

2.3 Sampling and mass analysis

All the samples were collected on 46 mm glass fibre filters (Whatman® GF/A) by a TCR Tecora® Skypost PM sampling systems with an EN 12341 European PM10 sampling head. The flow rate is established by the EU regulations (1999/30/CE) and was nominally set at 2.3 m³/h with a nominal sampling volume of 55.2 m³.

The net mass of the PM₁₀ was measured by weighting the filters before and after sampling by a Gibertini® electronic microbalance with a reading precision of 0.01 mg.

To obtain a reliable mass measurement, the filters were conditioned for 48 h in an Aquaria® Activa Climatic electric chamber at a temperature of 20±1 °C and humidity of 50±5 %, before and after the sampling.

2.4 Sample preparation and chemical analysis

The filters were extracted in a beaker heated over a hot plate using 20 mL of 1:1 mixture of HNO₃ 65% Traceselect Fluka® and ultra pure water obtained by a MilliQ Plus185 system (Millipore® USA), (Radojević and Bashkin, 1999). The extracts were centrifuged to remove residues of the glass fibre filters then the

surnatant solutions were brought up to a final volume of 25 mL with HNO₃ 0.25 M. It is worth noting that this method does not dissolve aluminium silicate minerals and the levels for Cr, Fe and Ti and other naturally related metals associated to Al-Si minerals may be underestimated since HF was not used in the extraction procedure. However, it is well known that the fraction of metals associated with Al-Si minerals is scarcely bioavailable (van der Zee et al., 1998).

The obtained solutions were analysed by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) using a Spectroflame Modula E® spectrometer for Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Ti, while Cd and Pb were analysed by differential pulsed anodic stripping voltammetry (DPASV) using a Amel® 433 polarographic system. Five multielement matrix-matched standard solutions (with concentrations ranging from zero to the highest expected concentration) were used to calibrate the ICP-AES; for the polarographic analyses the standard addition method was used to compensate the matrix effects.

All stock standards and chemicals were obtained from Sigma-Aldrich® and Fluka®.

Because of the significant background content in the glass fibre filters of the analysed metals, ten unexposed filters were processed following the same procedure and the mean background concentrations obtained were subtracted to the concentrations obtained for each exposed filter to calculate the best estimate of each metal in the particulate matter (Espinosa et al., 2001).

The recovery efficiencies were calculated using the same extraction procedure on a SRM 1648 - Urban Particulate Matter, obtaining values between 89 and 112%.

The detection limits for each metal were calculated following IUPAC 3 criteria and are reported in table 1.

	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti
L.O.D. (ng/m ³)	0.005	0.3	0.5	20	1	0.3	0.01	4
RSD %	5.2	6.1	0.3	0.7	0.9	1.6	3.5	1.2
Wavelength (nm)	n/a	267.716	324.742	259.940	257.610	231.604	n/a	334.941

Table 1 Limits of detection and RSD for each metal, wavelength for metals analysed by ICP-AES

2.5 Data Analysis

Data were summarized using the mean or the median as measures of central tendency, and the standard deviation (SD) or the range as measures of dispersion.

Statistical analyses were performed on the data sets obtained from both industrial and urban sites for detecting the presence of outliers, defined as values higher than 1.5 times the 95th percentile. The Shapiro-Wilk statistical test was employed to evaluate the normality of data distribution.

The correlation between data was assessed by means of the coefficient of Pearson.

The coefficient of divergence (COD) was used to compare different sites, defined as follows (Wongphatarakul et al., 1998):

$$\text{COD}_{jk} = \sqrt{\frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \left(\frac{X_{ij} - X_{ik}}{X_{ij} + X_{ik}} \right)^2}$$

where x_{ij} represents the average concentration for a chemical component i at site j , j and k represent two sampling sites, and p is the number of chemical components. If the two sampling sites are very similar, the COD approaches to zero. If the two sampling sites are very different, the COD approaches to the unity. The COD is self-normalizing and can be calculated from short-term measurements or long-term averages.

Data were processed by means of the Statistica® and Excel® softwares.

3. Results and Discussion

3.1 Time and site variations in PM₁₀ and metal concentrations

Table 2 reports the descriptive statistics for the concentrations of the metals and PM₁₀ measured in the two sites.

Element	Mean	SD	Median	Min	Max	WHO Guidelines	EU EEA Guidelines
						Time-weighted average	Time-weighted average
PM ₁₀ Urb. (µg/m ³)	41.6	22.4	35.4	9.6	91.9	20 (annual)	40 (annual)
Cd Urb. (ng/m ³)	0.29	0.23	0.23	0.01	0.80	5 (annual)	5 (annual)
Cr Urb. (ng/m ³)	4.38	3.80	3.63	0.30	11.58		
Cu Urb. (ng/m ³)	42.2	22.9	41.2	14.5	82.6		
Fe Urb. (ng/m ³)	834	523	608	230	1680		
Mn Urb. (ng/m ³)	35.1	34.2	15.4	3.1	105.5	150 (annual)	150 (annual)
Ni Urb. (ng/m ³)	3.07	2.23	2.88	0.30	7.06	2.5 (lifetime)	10 (annual)
Pb Urb. (ng/m ³)	27.6	13.8	23.0	7.1	54.8	500 (annual)	500 (annual)
Ti Urb. (ng/m ³)	15.1	5.3	13.7	7.9	28.4		
PM ₁₀ Ind. (µg/m ³)	29.1	10.5	29.5	9.4	46.5	20 (annual)	40 (annual)
Cd Ind. (ng/m ³)	0.96	0.95	0.89	0.01	4.24	5 (annual)	5 (annual)
Cr Ind. (ng/m ³)	13.5	13.1	10.9	0.3	39.0		
Cu Ind. (ng/m ³)	37.7	31.2	27.4	0.5	93.7		
Fe Ind. (ng/m ³)	1305	1256	719	43	4006		
Mn Ind. (ng/m ³)	79.4	83.4	43.2	2.0	262.4	150 (annual)	150 (annual)
Ni Ind. (ng/m ³)	14.0	19.6	9.0	0.3	86.3	2.5 (lifetime)	10 (annual)
Pb Ind. (ng/m ³)	54.3	47.2	46.7	0.01	164.0	500 (annual)	500 (annual)
Ti Ind. (ng/m ³)	16.2	47.2	15.6	8.5	32.7		

Table 2 Descriptive statistics of measured concentrations in both sites (Urb.: Urban; Ind.: Industrial), all concentrations are in ng/m³ except PM₁₀ mass concentration expressed in µg/m³. WHO limit for Ni associated with an excess lifetime cancer risk of 1 per 1,000,000

Statistical analysis showed that the distributions of most metals for the ambient air concentrations were right-skewed with arithmetic means higher than median values. The Shapiro–Wilk statistical confirmed that the data were not normally distributed. The only exception being the PM₁₀ mass concentration for both sites. For this reason, both the arithmetic mean and median are reported in Table 2 since the last one is a better indication of the central tendency of the data.

A wide range of concentrations were observed in both sites, Cd being the metal that exhibits the lowest concentration in the urban site (0.29 ng/m³), and Fe the highest concentration in the industrial site (1300 ng/m³).

As expected, the mean metal concentrations were higher in the industrial site except for Cu, while the opposite was found for the PM₁₀.

The time variation for the toxic metals showed a different pattern between the

two sites. Daily concentrations for PM₁₀, Cd, Mn, Ni and Pb and the respective guideline limit values are shown in figures 2 to 6.

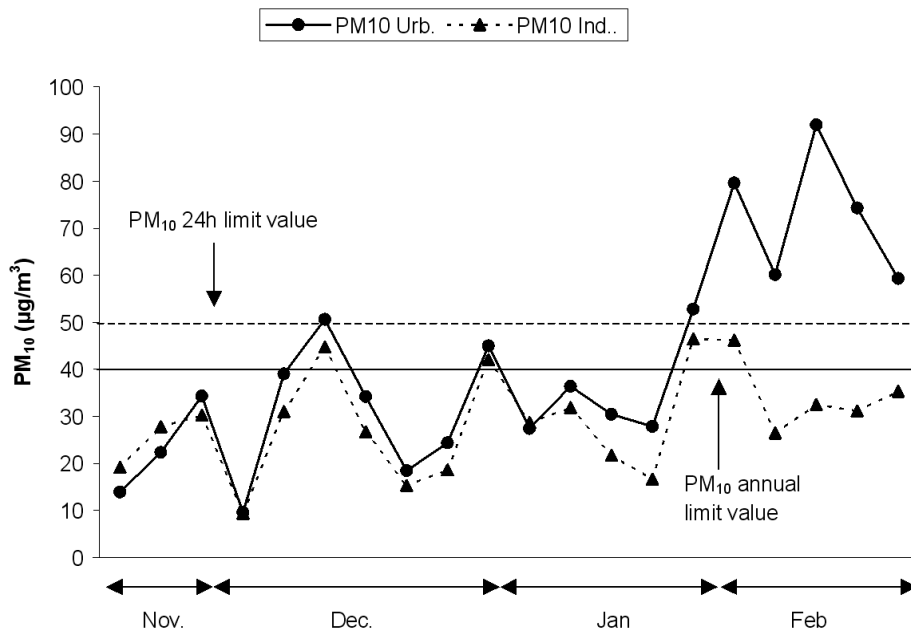


Figure 2 Time variation of PM₁₀ during the sampling period for both sites with the EU guidelines

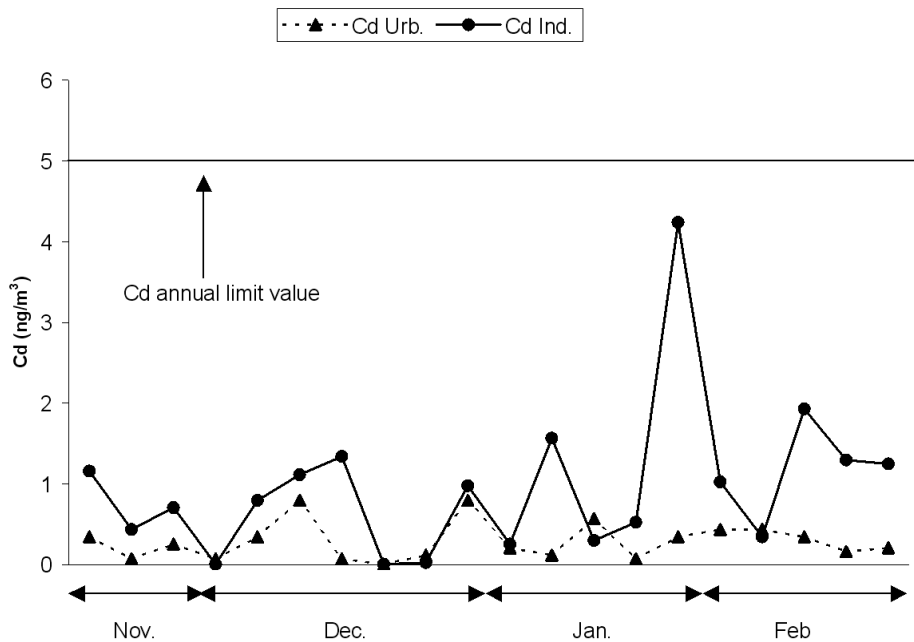


Figure 3 Time variation of Cd during the sampling period for both sites with the EU and WHO guidelines

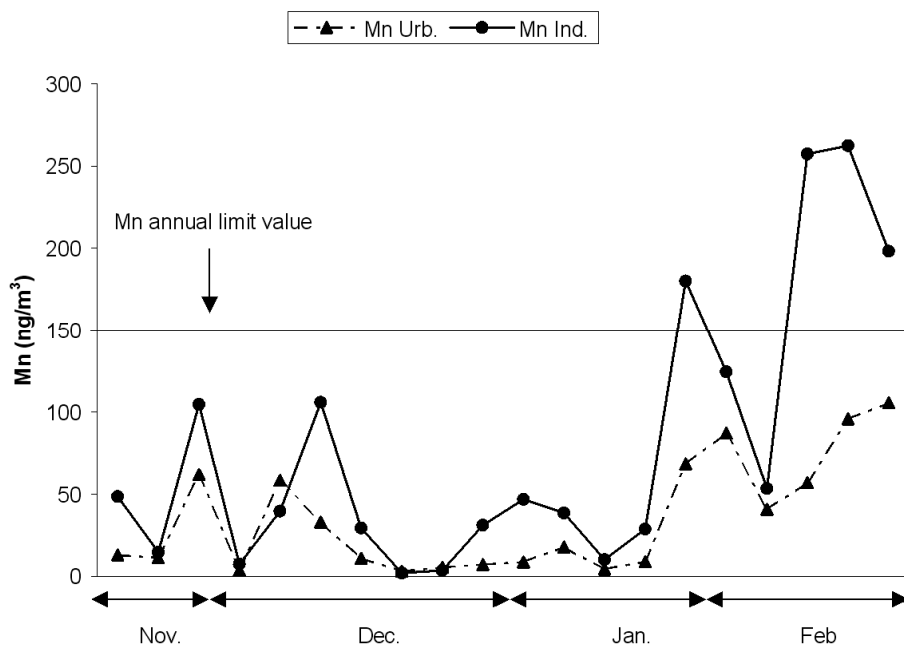


Figure 4 Time variation of Mn during the sampling period for both sites with the EU and WHO guidelines

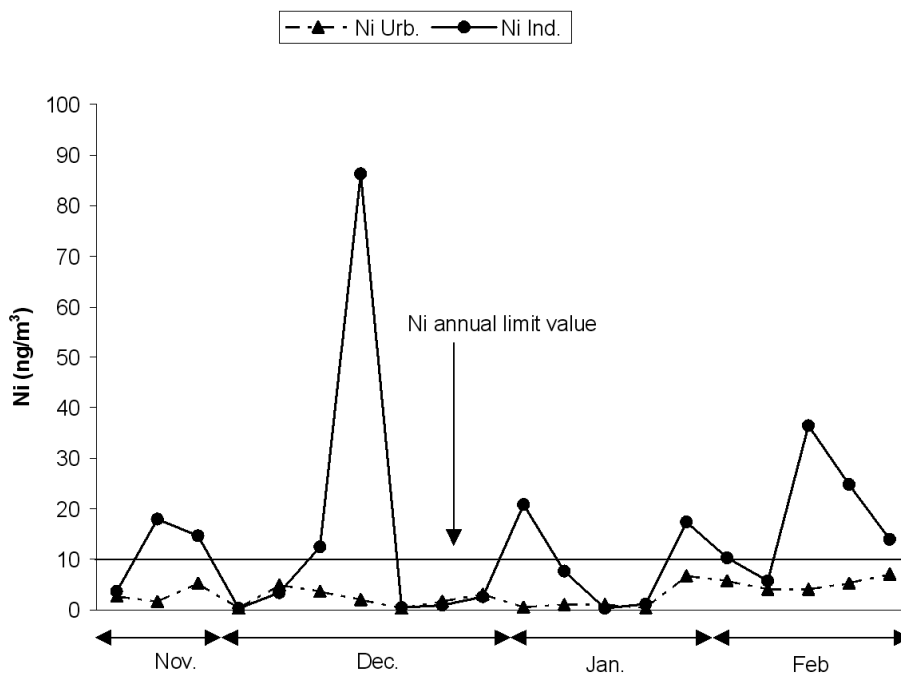


Figure 5 Time variation of Ni during the sampling period for both sites with the EU guideline

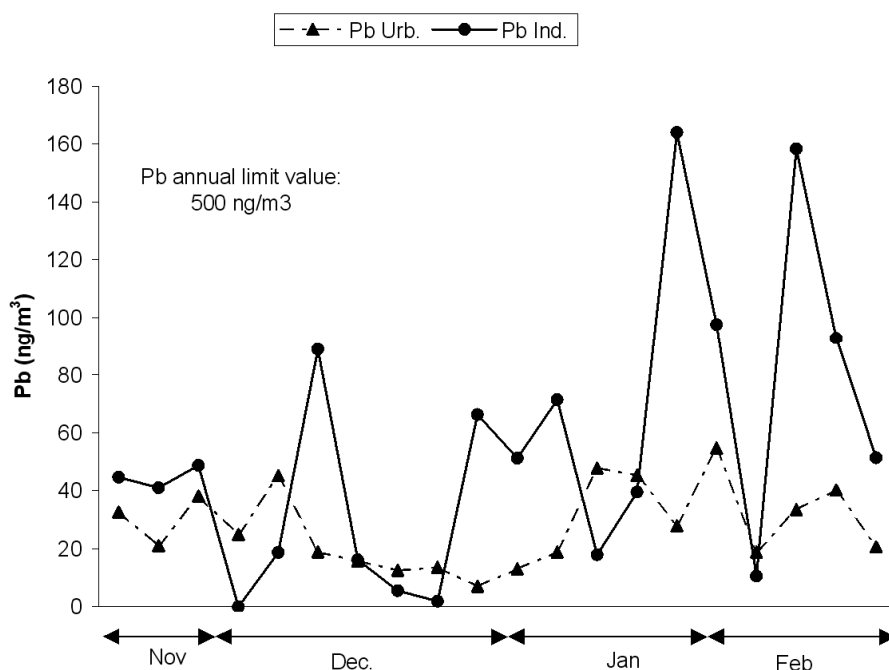


Figure 6 Time variation of Pb during the sampling period for both sites with the EU and WHO guidelines

The EU daily limit value for PM₁₀ (Air Quality Directive 1999) concentration was exceeded seven times in the urban site during the sampling period, while it was never exceeded in the industrial site. Similarly, the EU annual limit for PM₁₀ was exceeded only in the urban site (41.62 µg/m³). These findings are consistent with the average annual levels of PM₁₀ found in Krakow (45.4 µg/m³), Rome (47 µg/m³) and Seville (44 µg/m³). Lower values of PM₁₀ were found recently in cities of northern Europe, such as Gothenburg (17 µg/m³) and Stockholm (18 µg/m³), while higher values of PM₁₀ were reported in Bucharest (61 µg/m³), Athens (52 µg/m³) and Tel Aviv (66 µg/m³), this latter being influenced by wind-blow sand from the desert (Medina et al., 2005).

The guideline values recommended by the WHO (WHO, 2000) and European Environmental Agency (EU Commission, 1997; EU Commission, 2000) for air pollutants of special environmental and health concern include metals with proved carcinogenic or toxic effects like Cd, Ni, Mn and Pb. Among the aforementioned four metals, we found that the Ni average concentration during the sampling period exceeded both guideline levels in the industrial site and only slightly the WHO reference limit in the urban site. Moreover the Ni daily average

concentrations exceeded 10 times the EU annual limit in the industrial site while this limit was never exceeded in the urban site. Manganese daily average concentrations exceeded 4 times the WHO and EU annual limit value in the industrial.

It is worth noting that metals like Fe and Cu are supposed to be not harmful to the human health, but they have been shown to generate reactive oxygen species that can lead to cellular pre-inflammatory response pathways in vitro and in vivo (Jimenez et al., 2000), and are therefore worthy of environmental attention.

The average percentage of metals over the total PM₁₀ mass were calculated for both sites and the results are summarized in Table 3.

	Urban Site	Industrial Site
Cd	0.001	0.003
Cr	0.010	0.041
Cu	0.108	0.116
Fe	2.028	3.984
Mn	0.073	0.243
Ni	0.007	0.046
Pb	0.087	0.166
Ti	0.047	0.062
Total %	2.362	4.662

Table 3 Average metal percentages over total PM₁₀ mass for both sites

The total percentage of analysed metals over the total PM₁₀ mass in the industrial site was nearly double the percentage in the urban site. For a better understanding of the metal distribution in PM₁₀ the relative percentage of each metal is shown in Figures 7 and 8. The relative percentage of Fe in both sites was very similar and also the total percentage of the less concentrated metals. Among these latter, Cd, Cr, Mn and Ni had higher relative percentages in the industrial site, Cu had a nearly double percentage in the urban site and Pb and Ti had nearly the same relative percentage in both sites.

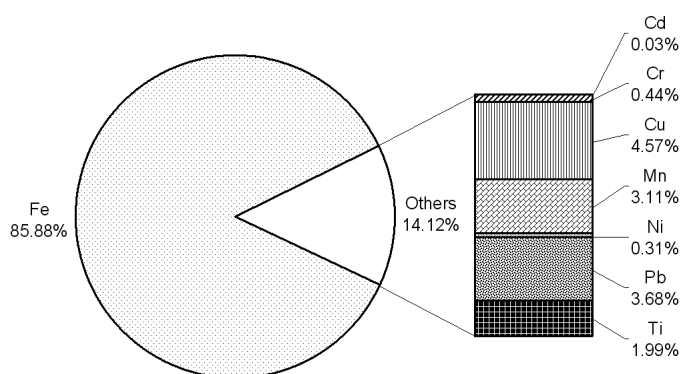


Figure 7 Average relative metal percentages in the urban site

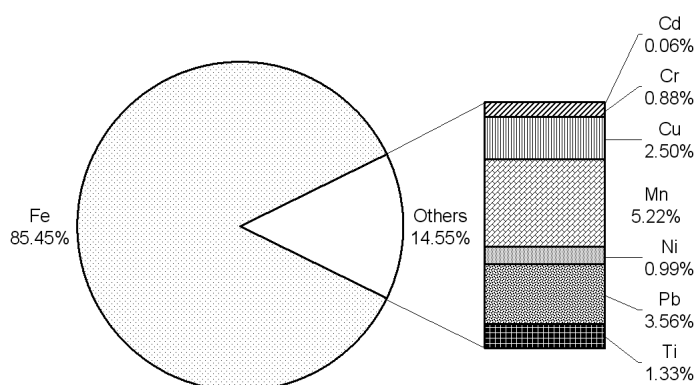


Figure 8 Average relative metal percentages in the industrial site

3.2 Concentration diagram and coefficient of divergence

To compare the data collected simultaneously in the two sites, the concentration diagram is shown in Figure 9. The concentration diagram is a log-log plot of the concentrations of the PM₁₀ metals in one site against those at another one. The log-log diagram is used because of the large concentration ranges for the various chemical components. The diagonal line of unit slope represents the hypothetical case in which the concentrations of the PM₁₀ metals for the reference location (the urban site in our case, on x axis) and the compared site (the industrial one, on y axis) are equal. This diagonal line divides the diagram into regions of comparative enhancement (above the line) or depletion (below the line) for individual chemical components, relative to the reference site shown on the abscissa.

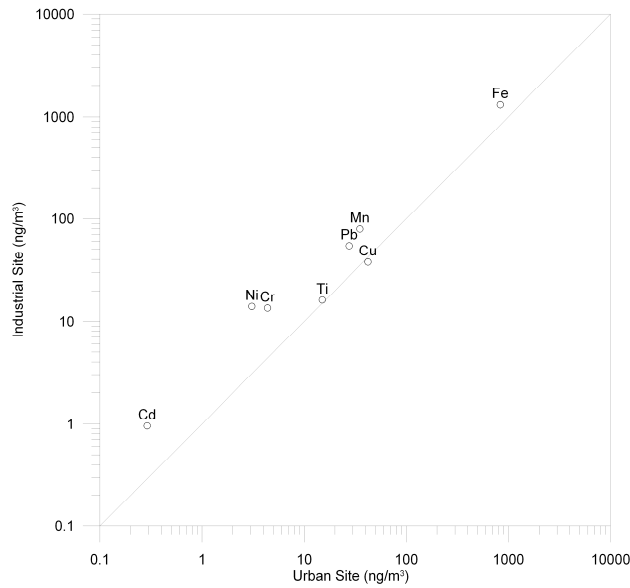


Figure 9 Log-log concentration diagram for the two sites

Only Cu and Ti do not display difference between the urban and industrial sites while all the other metals predominate in the industrial site.

The estimated coefficient of divergence (COD) of 0.40 (see “Methods” section) corroborates the statement that the concentrations of metal in PM₁₀ are different between the two sites, since sites with a COD < 0.20 are classified as homogenous (Wilson et al., 2005).

3.3 Enrichment factors

In order to assess the anthropogenic contribution to atmospheric metal levels, the enrichment factors (EFM) for each metal were calculated for both sites. The EFM of a metal relative to crustal material is defined by the relationship:

$$EFM = ([M]/[R])_{air} / ([M]/[R])_{crust}$$

where EFM is the enrichment factor of an airborne metal M, R is the reference metal for the crustal material, $([M]/[R])_{air}$ is the concentration ratio of M to R in the airborne sample, and $([M]/[R])_{crust}$ is the average concentration ratio of M to R in the crust. The upper crustal concentrations are those given by Rudnick and Gao (2003).

If an EFM is close to unity, the predominant source is crustal. Since enrichment factors of minor metals include some degree of natural variations of the earth crustal composition, it is usually assumed that if EF is > 5, the metal M may have a significant fraction due to non-crustal, possibly anthropogenic sources (Gao et al., 2002); other studies suggest a $1 < EF < 10$ for non-enriched metals (Lopez et al., 2005).

Usually, metals like Al, Si, Ti and Fe are the most common reference metals used. In this study, Ti was chosen as the reference metal, assuming minor contribution of pollutant Ti (Swietlicki et al., 1996).

	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti
L.O.D. (ng/m ³)	0.005	0.3	0.5	20	1	0.3	0.01	4
RSD %	5.2	6.1	0.3	0.7	0.9	1.6	3.5	1.2
Wavelength (nm)	n/a	267.716	324.742	259.940	257.610	231.604	n/a	334.941

Figure 10 Enrichment factors for metals relative to Ti in the two sites

Figure 10 shows that the highest EF values correspond to a first group formed by metals with an EF over 100, namely Cd, Cu, Ni and Pb with the following enrichment factors: Cd Urb. (EF=959), Cd Ind. (EF=2470), Cu Urb. (EF=387) and Cu Ind. (EF=302), Ni Urb. (EF=105) and Ni Ind. (EF=278), Pb Urb. (EF=2330) and Pb Ind. (EF=2209). These anomalously high EFs suggest unambiguously that non-crustal sources predominate.

The second group, with enrichment factors between 10 and 100, included Cr and Mn with the following enrichment factors: Cr Urb (EF =11), Cr Ind (EF=31), Mn Urb (EF=11) and Mn Ind (EF=62). These values indicated that these metals were enriched by non crustal sources to a lesser extent.

The metal with the lowest enrichment factors was Fe, with EF ranging from 5.4 in the urban site (very close to the value of 5 indicating that anthropogenic sources are negligible), and to 7 in the industrial site suggesting a possible small contribution of anthropic sources for this site.

The detected EFs for the urban and industrial sites respectively were consistent with those found in similar environmental situations (Kim and Jo, 2006). Some differences are found for Fe in the industrial site that had a lower EF in our study, moreover Ni and Pb had a higher EF for both sites in our study.

It is worth noting that the EF for Pb is still high even though sale of leaded gasoline is forbidden in the EU from 01 January 2000. Similar EFs for Pb were found in Thessaloniki (Greece), (Manoli et al., 2002).

3.4 Correlation between PM₁₀, metals, and meteorological data

Linear correlations between metal concentrations and PM₁₀ for the two separate sites were investigated by means of correlation matrices. Results are summarized in Table 4.

	PM10 Urb.	Cd Urb.	Cr Urb.	Cu Urb.	Fe Urb.	Mn Urb.	Ni Urb.	Pb Urb.	Ti Urb.
PM10 Urb.	1.00								
Cd Urb.	0.36	1.00							
Cr Urb.	0.62	-0.09	1.00						
Cu Urb.	0.80	0.24	0.70	1.00					
Fe Urb.	0.86	0.23	0.76	0.97	1.00				
Mn Urb.	0.76	0.10	0.87	0.84	0.92	1.00			
Ni Urb.	0.70	0.33	0.76	0.90	0.92	0.91	1.00		
Pb Urb.	0.29	0.06	0.41	0.22	0.37	0.43	0.30	1.00	
Ti Urb.	0.64	-0.13	0.57	0.58	0.63	0.58	0.44	0.19	1.00

	PM10 Ind.	Cd Ind.	Cr Ind.	Cu Ind.	Fe Ind.	Mn Ind.	Ni Ind.	Pb Ind.	Ti Ind.
PM10 Ind.	1.00								
Cd Ind.	0.63	1.00							
Cr Ind.	0.62	0.61	1.00						
Cu Ind.	0.63	0.68	0.80	1.00					
Fe Ind.	0.59	0.57	0.82	0.82	1.00				
Mn Ind.	0.54	0.61	0.79	0.80	0.95	1.00			
Ni Ind.	0.18	0.31	0.21	0.17	0.22	0.27	1.00		
Pb Ind.	0.72	0.82	0.84	0.83	0.77	0.78	0.20	1.00	
Ti Ind.	0.42	0.33	0.65	0.54	0.71	0.71	0.18	0.65	1.00

Table 4 Linear correlations coefficients for PM₁₀ and metals for both sites (Urb.: Urban; Ind.: Industrial)

Very high linear correlations ($r > 0.7$) were found between PM₁₀ and Cu, Fe, Mn e Ni in the urban site, while in the industrial site PM₁₀ had a high linear correlation only with Pb.

The correlations between PM₁₀, metal concentrations and meteorological data were also investigated. In both sites there was a moderate negative correlation between wind speed and PM₁₀ concentration suggesting a dilution effect of the wind (in urban site: $r = -0.51$, and in industrial site: $r = -0.55$). The correlations between wind speed and metal concentrations were always negative. Significant negative correlations between wind speed and concentrations of Cu ($r = -0.71$) and Ni ($r = -0.72$) were found in urban site suggesting the influence of local

sources, like vehicle traffic for Cu and vehicle exhaust and heavy fuel used in heating systems for Ni.

The Fe/Cu pair displays the highest correlation coefficient ($r = 0.97$) for the urban site. This may be explained by the fact that Cu in the urban sites arises mainly from diesel engines and cars brake lining that is particularly high in the typical stop-and-go conditions of heavy urban traffic [Hjortenkrans et al., 2006], while Fe comes mainly for re-suspended road dust due to vehicular traffic, abraded metal fragments from brake, engine, and exhaust systems of vehicles.

The highest correlation coefficient ($r = 0.95$) is detected for the pair Fe/Mn in the industrial site. This finding may be explained assuming that the main anthropogenic source of these metals is the steel mini-mill since the mean Fe/Mn ratio of 16.5 found in this study is very close to the ratio of 10-15 suggested by Swietlicki et al. (1996) for smelters emissions.

3.5 Influence of urban and industrial activities

Since samples were also collected during Christmas holidays when the industrial site was not active and the traffic in the urban site was not affected by business and school activities, a comparison of average concentrations of PM₁₀ and metals in these periods could be significant (see Table 5).

Site	PM ₁₀ (µg/m ³)	Cd (ng/m ³)	Cr (ng/m ³)	Cu (ng/m ³)	Fe (ng/m ³)	Mn (ng/m ³)	Ni (ng/m ³)	Pb (ng/m ³)	Ti (ng/m ³)
Urban									
Mean W	43.9	0.3	4.8	44.8	892.6	38.6	3.3	29.2	15.6
Mean H	21.4	0.1	0.4	18.8	306.5	4.3	1.0	13.1	10.1
Ratio W/H	2.0	5.1	13.0	2.4	2.9	9.0	3.3	2.2	1.5
Industrial									
Mean W	30.5	1.1	15.0	41.7	1442	87.9	15.5	60.0	16.7
Mean H	17.0	0.02	0.4	2.4	66.3	2.8	0.7	3.7	12.5
Ratio W/H	1.8	66.9	36.2	17.5	21.7	31.0	23.0	16.0	1.3

Table 5 Mean concentration for PM₁₀ and metals during working days (Mean W) and Christmas holidays (Mean H) and the ratio between the two means (Ratio W/H) for both sites (Urb.: Urban; Ind.: Industrial)

While the ratio of PM₁₀ mass during working to holiday days (Ratio W/H) doubles its value, all respective ratios of the metal average concentrations display significant increase, particularly dramatic for cadmium (66.9), manganese (31) and chromium (36.2) in the industrial site compared with the urban site.

The average metal concentrations in the industrial site during holidays were

comparable to or even lower than the metal concentrations found across Europe in rural sites, especially for the toxic metals group (EU Commission, 2000; Allen et al., 2001; Zereini et al., 2005). During working days a significant increase of the toxic metal contents were observed. This finding points out the relevant contribution of industrial activities to the concentration of metals in the total PM₁₀ mass.

4. Conclusion

The findings of this study confirm that the measurement of the total mass concentration of PM₁₀ is not sufficient for the assessment of air quality, since the metal content in PM₁₀ is not related to its total mass, especially in sites with industrial activities. This is consistent with the findings of other studies which reported that some atmospheric pollution sources have emissions highly enriched in toxic metals without a significant increase in PM₁₀ concentration levels (Sweet and Vermette, 1993; Bilos et al., 2001). It is worth noting that people living in the urban site are more exposed to a higher PM₁₀ concentrations, while people working or living near the industrial site can be exposed to a lower PM₁₀ but higher toxic metal concentrations.

Acknowledgements

The authors wish to thank the A.R.P.A. (Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente – Regional Environmental Protection Agency) of the Regione Autonoma Friuli Venezia Giulia - Department of Udine for their sample collecting and especially Dr. Flavio Moimas for the further discussions and help.

References

- Allen, A. G., Nemitz, E., Shia, J. P., Harrison R. M., & Greenwood J. C. (2001). Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the UK. *Atmospheric Environment*, 35, 4581-4591.
- Medina, S., Boldo, E., Saklad, M., Niciu, E. M., Krzyzanowski, M., Frank, F., Cambra, K., Muecke, H.G., Zorilla, B., Atkinson, R., Le Tertre, A., Forsberg B. and

the contribution members of the APHEIS group. (2005, June). APHEIS (Air Pollution and Health: A European Information System) Health impact assessment of air pollution and communication strategy. Third Year Report 2002–2003. Retrieved from: <http://www.apheis.net>.

Bilos, C., Colombo, J. C., Skorupka, C., & Rodriguez Presa M. J. (2001). Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. *Environmental Pollution*, 111, 149-158.

Brunekreef, B., & Holgate, S. T. (2002). Air pollution and health. *The Lancet*, 360, 1233-1242.

Espinosa, A. J. F., Rodriguez, M. T., de la Rosa, F. J. B., & Sanchez, J. C. J. (2001). Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmospheric Environment*, 35, 2595–2601.

EU Council. (1999). EU Council Directive 1999/30/EC of 22 April 1999 relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. *Official Journal of the European Communities*, 163, 41-60. Retrieved from: http://lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/oj/1999/l_163/l_16319990629en00410060.pdf

EU Commission DG XI. (1997). Air Quality Daughter Directives. Position Paper on Lead. European Commission DG Environment, Working Group on Lead. Retrieved from: http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_pb.pdf

EU Commission DG Environment. (2000). Ambient air pollution by As, Cd And Ni compounds. Position paper. Retrieved from: http://ec.europa.eu/environment/air/pdf/pp_as_cd_ni.pdf

Gaines Wilson, J., Kingham, S., Pearce, J., Andrew, & P., Sturman, A. P. (2005). A review of intraurban variations in particulate air pollution Implications for epidemiological research. *Atmospheric Environment*, 39, 6444-6462.

Gao, Y., Nelson, E. D., Fielda, M. P., Ding, Q., Lia, H., Sherrella, R. M., Gigliotti, C. L., Van Ryb, D. A., Glenn, T. R., & Eisenreich, S. J. (2002). Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} over the New York–New Jersey harbor estuary. *Atmospheric Environment*, 30, 1077-1086.

Hileman, B. (1981). Particulate Matter: the inhalable variety. *Environmental*

Science & Technology, 15, 983-986.

Hjortenkrans, D., Bergbäck, B., & Häggerud, A. (2006). New metal emission patterns in road traffic environments. *Environmental Monitoring and Assessment*, 117, 85-89.

Hutchison, G. R., Brown, D. M., Hibbs, L. R., Heal, M. R., Donaldson, K., Maynard, R. L., Monaghan, M., Nicholl, A., & Stone, V. (2005). The effect of refurbishing a UK steel plant on PM10 metal composition and ability to induce inflammation. *Respiratory Research*, 6(1), 43.

Jimenez, L. A., Thompson, J., Brown, D. A., Rahman, I., Antonicelli, F., Duffin, R., Drost, E. M., Hay, R. T., Donaldson, K., & MacNee, W. (2000). Activation of Nf-kappaB by PM10 occurs via an iron-mediated mechanism in the absence of IkappaB degradation. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 166, 101-110.

Kim, Mo-Keun, Jo, Wan-Kuen. (2006). Elemental composition and source characterization of airborne PM10 at residences with relative proximities to metal-industrial complex. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 80, 40-50.

Kathuria, V. (2002). Vehicular pollution control in Delhi. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 7, 373-387.

Lagerwerff, J. V., & Specht, A. W. (1970). Contamination of roadside soil and vegetation with cadmium, nickel, lead and zinc. *Environmental Science & Technology*, 4, 583-586.

Lopez, J. M., Callen, M. S., Murillo, R., Garcia, T., Navarro, M. V., de la Cruz, M. T., & Mastral, A. M. (2005). Levels of selected metals in ambient air PM10 in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research*, 99, 58-67.

Manoli, E., Voutsas, D., & Samara, C. (2002). Chemical characterization and source identification/appointment of fine and coarse particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 36, 949-961.

Radojević, M., & Bashkin, V. N. (1999). *Practical environmental analysis*. (London: Royal Society of Chemistry).

Rudnick, R.L., & Gao, S. (2003). The Composition of the continental crust. (In R.L. Rudnick (Ed.), *The Crust* (pp. 1-64)). (In H.D. Holland & K.K. Turekian (Eds.) *Treatise on Geochemistry*, Vol 3). (Oxford: Elsevier-Pergamon).

Sweet, C. W., & Vermette, S. J. (1993). Sources of trace elements in urban air in Illinois. *Environmental Science & Technology*, 27, 2502-2510.

Swietlicki, E., Puri, S., Hansson, H., & Edner, H. (1996). Urban air pollution appointment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques. *Atmospheric Environment*, 30, 2795-2809.

UNFPA - United Nations Population Fund. (2001). The state of world population. Retrieved from: <http://www.unfpa.org/swp/2001/english/contents.html>

Van der Zee, S. C., Hoek, G., Harssema, H., & Brunekreef, B. (1998) Characterization of particulate air pollution in urban and non-urban areas in the Netherlands. *Atmospheric Environment*, 32, 3717-3729.

Wongphatarakul, V., Friedlander, S. K., & Pinto, J. P. (1998). A comparative study of PM_{2.5} ambient aerosol chemical databases. *Environmental Science & technology*, 32, 3926-3934

WHO - World Health Organisation. (2000). Air Quality Guidelines for Europe, 2nd edition. WHO Regional Publications, European Series, 91. Retrieved from: <http://www.euro.who.int/document/e71922.pdf>

WHO - World Health Organisation. (2005). WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Retrieved from: http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf

Zereini, F., Alt, F., Messerschmidt, J., Wiseman, C., Feldmann, I., von Bohlen, A., Müller, J., Liebl, K., & Püttmann, W. (2005). Concentration and distribution of heavy metals in urban airborne particulate matter in Frankfurt am Main, Germany. *Environmental Science & technology*, 39, 2983-2989.

ALLEGATO II

Toxic elements content of PM10 in a coastal area of the northern Adriatic Sea

Federico Cozzi, Gianpiero Adami, Pierlugi Barbieri, Edoardo Reisenhofer, Pietro Apostoli and Massimo Bovenzi

Articolo in corso di pubblicazione su: Central European Journal of Chemistry

Riassunto

I campioni di PM₁₀ furono raccolti durante la stagione estiva ed invernale in due diversi siti della provincia di Trieste. Furono poi analizzati per valutare la rilevanza dell'inhalazione quale via di esposizione della popolazione ai seguenti metalli: As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb e V; questi ultimi furono determinati mediante Spettrometria di Massa accoppiata al Plasma Induttivamente Accoppiato. Le concentrazioni nell'aria ambiente dei summenzionati elementi furono trovate sotto i limiti o valori obiettivo in entrambi i siti e stagioni.

Fu eseguita un'analisi delle correlazioni sito e stagione specifiche per identificare i metalli con sorgente simile: una correlazione molto buona fu trovata per la coppia Ni-V in entrambi i siti e le stagioni suggerendo un'influenza della combustione di oli pesanti sulla composizione del PM₁₀.

Furono esaminate anche le variabilità intersito e stagionali per le concentrazioni del PM₁₀ e dei metalli; fu trovato un forte impatto del traffico veicolare sulle concentrazioni del PM₁₀ e dei metalli nel sito urbano in entrambe le stagioni.

Dato che il vento di Bora esercita una grande influenza sul clima locale, furono confrontate le concentrazioni del PM₁₀ e degli elementi tossici durante i giorni in cui spira la bora con quelli in cui non spira la Bora; ciò a permesso di valutare l'ordine di grandezza dell'effetto di diluizione del vento sulle concentrazioni degli inquinanti nel sito urbano per entrambe le stagioni.

Parole chiave: PM10; metalli, qualità dell'aria; ICP-MS; vento di Bora

Abstract

PM₁₀ samples were collected during winter and summer seasons at two different sites in the area of Trieste (Italy). The PM₁₀ samples were analyzed to evaluate the relevance of inhalation as exposure way for the population of the following elements: As, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb and V.

Elements were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry.

The ambient air concentration of the aforementioned elements were found below the limits or target values for both sites and season.

Site and season-specific correlation analysis was conducted for the identification of metals with similar origin: very good correlation for the couple Ni-V were found in both sites and seasons pointing to an influence of combustion of heavy oils on PM₁₀ composition.

The inter-site and seasonal variabilities of both PM₁₀ and metal concentrations were examined; a stronger impact by the vehicular traffic on the PM₁₀ and metal concentrations was found for the urban site in both seasons.

Because of the great importance of the "Bora" wind on the local climate, variability of PM₁₀ and toxic elements concentration were analyzed comparing blowing and non-blowing days allowing at pointing at the order of magnitude of the wind dilution effect on the pollutants for the urban site during both seasons.

Keywords: PM10; metals; ambient air quality; ICP-MS; Bora wind

1. Introduction

Among the many pollutants known to have adverse health effect, particular attention has been focused on the particulate matter of aerodynamic size less than 10 μm (PM_{10}). Several epidemiological studies have shown the negative effects of PM_{10} on human health [1, 2, 3, 4]. PM_{10} has a variable and complex composition that includes a wide range of both organic and inorganic compounds. It can be deposited in the respiratory tract during breathing, carrying compounds such as heavy toxic metals [5, 6].

Recent studies have related the PM_{10} induced toxicity in vivo and in vitro to the concentration of metals in PM_{10} [7].

The EU set an annual limit value of 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and a 24-h limit value of 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (not to be exceeded over 35 times in a year) for PM_{10} (in force by January 2005). Several metals and metalloids are present in the PM_{10} and some of them are well known for their peculiar toxicity. Arsenic, cadmium, chromium, manganese, nickel, lead and vanadium have been considered in this study.

Among organic and inorganic As compounds most of the toxic effects arise from exposure to the latter; and because it targets a number of metabolic processes, arsenic affects nearly all organ systems of the body, moreover is a well documented human carcinogen affecting numerous organs [8].

As is ubiquitous in nature and is released to the atmosphere from both natural, like volcanic activity, with minor contributions by exudates from vegetation and windblown dusts and anthropogenic sources like smelting of metals, the combustion of fuels, especially of low-grade brown coal, and the use of pesticides [9].

Cd is known to have adverse effects on kidney, bones, and lungs and to be a carcinogen; moreover it has a very long biological half-life, estimated at more than 20 years in humans [9, 10, 11]

The main source of airborne Cd is anthropogenic, mainly from smelting and refining of nonferrous metals, fossil fuel combustion and municipal waste incineration, while the natural source of cadmium are volcanic activities.

Cr exists in the environment mainly in two oxidation states: Cr(III) and Cr(VI); Cr(III) is recognized as a trace element that is essential to both humans and

animals while Cr(VI) compounds are toxic and carcinogenic.

Natural sources like wind erosion of shale, clay and many other kinds of soil are the primarily sources for Cr(III) while anthropogenic sources such as fuel combustion (residential, commercial, and industrial), chrome plating and steel production release both Cr(III) and Cr(VI) into the atmosphere [12, 13].

The main sources of Mn in atmosphere are both natural, like wind erosion and the suspension of soils, and anthropogenic, like metallurgical processes, production of batteries and combustion of fossil fuels (organic carbonyl compounds of manganese are used as fuel-oil additives, smoke inhibitors and anti-knock additives in petrol).

Mn is an essential trace element for all forms of life however different studies have demonstrated that exposure to Mn could lead to neurotoxic effects with Parkinson-like symptoms [14], so the WHO – Europe in 2000 suggested a guideline annual limit value of 150 ng/m³ for Mn.

Ni is known to be, beside an allergenic agent, teratogenic and carcinogenic [15, 16].

Combustion of fossil fuels produces the greatest contribution of nickel compounds in ambient air [17].

In 2003 the European Commission proposed a directive (2004/107/EC) concerning concentrations of PAHs and toxic metals (As, Cd, Hg and Ni) in ambient air; the mean annual concentration target values proposed were respectively 6 ng/m³ for As, 5 ng/m³ for Cd and 20 ng/m³ for Ni.

Pb has deleterious effects on erythropoiesis, kidney function, and the central nervous system, especially in children [18].

After the ban of tetraethyl lead as a anti-knocking fuel additive, the air concentration of this metal has decreased and is reported to be far from severe in air; however vehicular traffic is still one of its important sources, besides industrial sources and fuel burning activities, since petrol can still contain up to 15 mg/l of lead [19, 20, 21].

The European Directive 1999/30/EC covering - beside other pollutants - particulate matter and lead in ambient air, set an annual limit of 500 ng/m³ for lead.

Besides V ore refining and metallurgical works, the largest anthropogenic source

of air pollution by V is fossil fuel combustion, especially residual/heavy oils, which are known to be rich in this element, while lighter distilled oil fractions used for transport are known to have low V levels [22, 23].

V compounds and especially V_2O_5 are well known to cause irritation of lungs, throat, eyes and nasal cavities; moreover some recent studies indicate a possible synergistic relationship between inhaled V and Ni [24].

The WHO – Europe in 2000 suggested a 24-h guideline limit value of $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for V.

Our experimental activities have been conducted in the framework of the SITECOS (Integrated Study on national Territory for the characterization and Control of atmospheric pollutants) PRIN project 2004–2006 [25, 26, 27].

The aim of the work is to present a first assessment about the concentrations of toxic elements in ambient air across the coastal area near the harbour of Trieste (Italy).

The relevance of the study is connected with the presence on this small territory (84 km^2) of several human activities with potential impact in terms of toxic element emissions, that can influence the population exposure; moreover we present an evaluation of variability of these metal and metalloids in PM_{10} , considering two different sites, two different seasonal situations and effects of different meteorological conditions and weekly traffic patterns on air quality parameters.

2. Materials and Methods

2.1. Sampling sites

The city of Trieste is located in the N-E of Italy (latitude: $45^\circ 38' \text{ N}$ longitude: $13^\circ 48' \text{ E}$) in the northernmost part of the Adriatic and Mediterranean Sea, close to the Slovenian border. The city has a population of about 200,000 inhabitants with areas having high population density.

Mild Mediterranean climate of Trieste is occasionally interrupted by very changeable cold and blustery weather brought by a northerly to north-easterly katabatic wind called the "Bora" on the Adriatic [28]. Bora can reach speeds up to

170 km/h and blow for several days.

The first sampling site represents an urban area characterized by the presence of mixed residential and commercial areas. To typical urban pollution pattern, further sources should probably be considered, since they are located very close to this site. An integrated steel mill plant is considered a source of major concern for the inhabitants of the neighbouring residential area since the coke plant (coke production: 450,000 tons/year) has relevant pollutant emissions in the atmosphere; moreover a solid waste incineration facility, a cement factory and the activities of the harbour are all closer than a kilometre.

The second sampling site is located in the Municipality of Muggia - 3 km south from the first one – along the coast; it seems that the site should not be marked by evident local pollution sources because of the low population density; however since it is located less than 4 km far from the punctual pollution sources mentioned for the first site it could be affected by these latter.

First and second sampling sites are conventionally named as urban site and coastal site, respectively.

The map of the city, the sampling sites, the meteorological station, the integrated steel mill plant, the solid waste incineration facility and the cement factory are shown in figure 1.

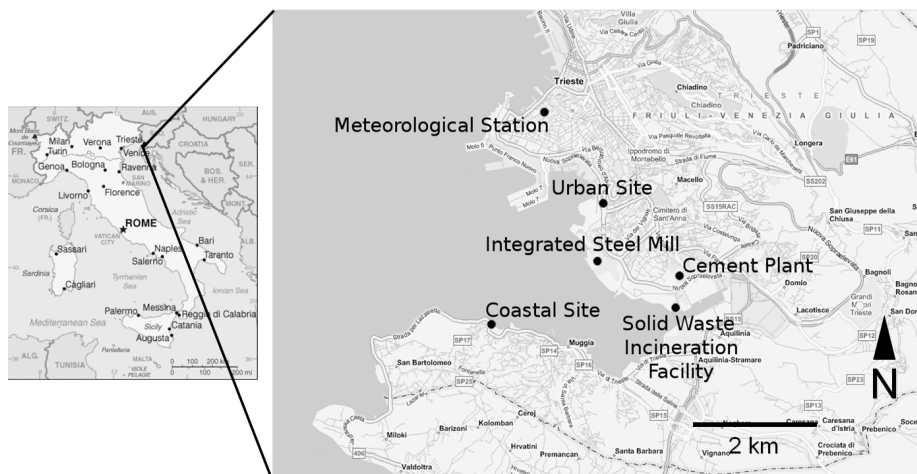


Figure 1 Map of the Trieste city and the surroundings, showing the locations of two sampling sites, the meteorological station, the integrated steel mill plant, the solid waste incineration facility and the cement factory

2.2. Sampling protocol and mass analysis

The first sampling campaign was conducted between 1st of February and 5th of March 2006 in order to cover a winter period while the second was conducted from the 20th of June to the 24th of July 2006 in order to cover a summer period. The daily sampling operations was performed each day for 24 h starting at 00:00 am simultaneously in the two sites.

First and second sampling campaigns are conventionally named as winter campaign and summer campaign, respectively.

All the samples were collected on 47 mm PTFE filters (TefloSM by Pall Corporation) by two HYDRA Dual Sampler (FAI Instruments s.r.l. – Italy) sampling systems with an EN 12341 European PM₁₀ sampling head. The flow rate was established in agreement with the EU regulations (1999/30/CE) and was then set at 2.3 m³/h with a nominal sampling volume of 55.2 m³.

To obtain a reliable mass measurement, the filters were conditioned for 48 h in an Aquaria® Activa Climatic electric chamber at a temperature of 20±1°C and humidity of 50±5%, before and after the sampling.

The net mass of the PM₁₀ was then measured by weighting the filters before and after sampling by a Gibertini® Microcrystal 250 electronic microbalance with a reading precision of 0.001 mg.

2.3. Sample preparation and chemical analysis

The filters were extracted by sonicating them in ultrapure nitric acid 68% (Carlo Erba SpA) [28].

It is worth noting that this method does not dissolve aluminium silicate minerals and the levels for Cr associated to Al-Si minerals may be underestimated since hydrofluoridric acid was not used in the extraction procedure. However, it is well known that the fraction of metals associated with Al-Si minerals is scarcely bioavailable [29].

The obtained solutions were analysed by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) using a Perkin-Elmer ELAN® DRC II spectrometer for all

the elements.

The ICP-MS was calibrated using the "Perkin-Elmer calibration standard 3" with a metal concentration of 10 µg/ml, every ten samples the response of the instruments was checked using a "NIST 1643 Trace Elements in Water" certified standard material.

Considering an average daily sampling volume of 55.2 m³ the detection limits for each element were: 1.8E-03 ng/m³ for As, 9.1E-03 ng/m³ for Cd, 1.8E-03 ng/m³ for Cr, 5.4 E-03 ng/m³ for Mn, 9.1E-03 ng/m³ for Ni, 1.8E-03 ng/m³ for Pb and 1.1E-02 ng/m³ for V.

2.4 Statistical procedures

Data were summarized using the mean and the median as measures of central tendency, and the standard deviation (SD) and the range as measures of dispersion.

Statistical analyses were performed on the data sets obtained from both sites and seasons for detecting the presence of outliers, defined as values higher than 1.5 times the 95th percentile. The Kalmogorov-Smirnov statistical test was employed to evaluate the normality of data distribution. Data were not normally distributed also after logarithmic transformation and due to this fact U Mann-Whitney test was used instead of two-way ANOVA to assess intersite and seasonal data variability.

Data were processed by means of the Statistica® and Excel® softwares.

3. Results and discussion

3.1 PM₁₀, trace metal concentrations and comparison with limit values and other sites

In Table 1 arithmetic means, standard deviations, medians and concentration ranges for PM₁₀ and the analyzed metals are displayed together with the number of the days in which the EU or WHO limits were exceeded.

	Urban Site W (n=33)			Coastal Site W (n=33)			Urban Site S (n=35)			Coastal Site S (n=35)		
	Mean SD	Median Range	Number of days with concentration over the EU or WHO limits	Mean SD	Median Range	Number of days with concentration over the EU or WHO limits	Mean SD	Median Range	Number of days with concentration over the EU or WHO limits	Mean SD	Median Range	Number of days with concentration over the EU or WHO limits
PM ₁₀	35.7 20.1	32.1 6.1 - 84.4	6 (18%)	30.1 17.8	26.1 8.6 - 81.5	3 (9%)	38.8 16.3	34.9 11.1 - 76.1	8 (24%)	30.5 12.1	29.0 10.1 - 57.8	2 (6%)
As	0.72 0.44	0.57 0.19 - 2.11	-	0.7 0.5	0.6 0.2 - 2.0	-	0.79 0.35	0.79 0.2 - 1.41	-	0.70 0.35	0.60 0.20 - 1.41	-
Cd	0.36 0.21	0.37 0.06-0.85	-	0.52 0.70	0.23 0.02 - 3.43	-	0.28 0.17	0.20 0.08 - 0.61	-	0.24 0.17	0.20 0.06 - 0.80	-
Cr	1.89 1.19	1.67 0.181 - 5.11	-	0.8 0.6	0.8 1.8E-06 - 1.9	-	2.3 1.8	1.6 0.08 - 7.02	-	0.66 1.36	0.00002 1.8E-06 - 5.61	-
Mn	10.9 6.9	9.4 1.5 - 26.4	-	6.0 4.7	4.0 0.4 - 16.4	-	17.1 10.6	12.1 1.98 - 49.32	-	10.9 5.4	9.9 3.95 - 22.1	-
Ni	6.8 4.7	5.6 1.1 - 19.2	-	5.2 2.9	4.5 1.3 - 11.4	-	5.0 3.9	3.8 9.1E-06 - 15.2	-	4.4 3.3	3.4 0.14 - 13.99	-
Pb	17.4 10.6	15.1 5.6 - 46.4	-	31.9 16.4	36.4 9.1 - 66.8	-	13.3 6.7	11.9 3.96 - 40.1	-	17.4 7.2	16.1 5.92 - 29.8	-
V	13.3 15.9	7.6 0.4 - 76.8	-	10.6 6.7	9.3 2.1 - 31.8	-	15.1 10.1	14.1 0.59 - 34.1	-	18.5 9.9	18.1 1.78 - 38.4	-

Table 1 Descriptive statistics of measured concentrations in both sites for winter (W) and summer (S) campaigns (all concentrations are in ng/m³ except PM₁₀ mass concentration expressed in µ/m³)

For what concerns PM₁₀, the average concentrations do not exceed the EU annual limit value in both sites and seasons, however in the urban site the seasonal mean was very close to this limit, especially in the summer. The percentage of daily PM₁₀ concentrations higher than the 24-h limit were higher in the urban site in both seasons.

The above data – showing 14 exceedances in 68 days for the urban site - point at paying some attention to an airborne particulate matter pollution problem.

During this study, the measured concentrations for As and Cd were nearly one magnitude lower the limits mentioned in the introduction in both sites and seasons; Ni concentrations were well below the limit, only the maximum daily values were close to that limit.

Confronting our data with the EU limit, lead appears not to be a problem for the air quality.

Regarding V and Mn, again it is easy to see that the measured concentration for both sites and season were well below the WHO limits, especially for V.

Table 2 shows a comparison among PM₁₀ and metals mean concentrations in the two sites and seasons with data collected across Italy and other European countries.

Site	Trieste ^a	Trieste ^a	Trieste ^a	Trieste ^a	Milan ^b	Milan ^b	Palermo ^c	Udine ^d	Barcelona ^e	Tarragona ^f	Thessaloniki ^g	Thessaloniki ^g	Budapest ^h	Edinburgh ⁱ	Stockholm ^l	Chaumont ^m
Type of Site	Urban	Coastal	Urban	Coastal	Urban	Urban	Urban	Urban	Urban	Urban Background	Urban	Urban	Urban	Urban	Urban	Rural above 1000 a.s.l.
Season	Winter	Winter	Summer	Summer	Winter	Summer	-	Winter	-	-	Winter	Summer	Spring	-	-	-
PM ₁₀	35.7	30.1	38.8	30.5	110	74	36	41.6	49.8	37.4	92	74	48	14.2	36	10.8
As	0.72	0.70	0.79	0.70	-	-	1.5	-	-	0.8	1.9	1.5	1.40	0.37	0.77	0.18
Cd	0.36	0.52	0.28	0.24	-	-	-	0.29	-	0.3	0.94	0.61	-	0.34	0.31	0.11
Cr	1.89	0.8	2.3	0.66	14	<10	6.5	4.38	6.0	3	12	9.3	8.9	1.6	3.7	-
Mn	10.9	6.0	17.1	10.9	45	25	12	35.1	24	9	27.7	24	30	2.94	18	2.4
Ni	6.8	5.2	5.0	4.4	10	<6	5.5	3.07	7	4	11	9.7	3.2	3.43	3.9	1.3
Pb	17.4	31.9	13.3	17.4	310	120	18	27.6	149	26	78	63	24	14.1	15	5.4
V	13.3	10.6	15.1	18.5	9	<12	20	-	13	8	43	36	2.9	1.14	3.3	0.8

Table 2 Comparison of PM₁₀ and elemental concentrations from different sites across Europe; all concentrations are in ng/m³ except PM₁₀ mass concentration expressed in µg/m³.

^aThis work

^bMarcazzan et al. (2001) Sampling years: 1997-1998; ED-XRF

^cDongarrà et al. (2007), Sampling year: 2005; HNO₃-HClO₄-HF; ICP-MS

^dCozzi et al. (2007), Sampling period: 2002-2003; HNO₃; ICP-AES+DPASV

^eQuerol et al. (2001); Sampling years: 1999-2000; HNO₃-HF-HClO₄; ICP-AES

^fQuerol et al. (2004); Sampling years: 2001-2002; HNO₃-HF-HClO₄; ICP-AES+ICP-MS

^gVoutsas et al. (2002), Sampling period: 1997-1998; HCl-HNO₃; FAAS+GFAAS; *Mean among three sites in the city

^hMaenhaut et al. (2005); Sampling years: 2002; PIXE+INAA

ⁱHeal et al. (2005): Sampling years: 1999-2000; HCl-HNO₃; ICP-MS

^lFurusjö et al. (2007); Sampling years: 2003-2004; HNO₃-HF; ICP-MS

^mHueglin et al. (2005); Sampling years: 1998-1999; HNO₃-H₂O₂; ICP-MS

We choose other cities of Italy with continental climate (like Milan and Udine) and Mediterranean climate (like Palermo), other cities of the Mediterranean basin (like Barcelona, Tarragona and Thessaloniki), one central European city (Budapest), one on the Atlantic Ocean (Edinburgh), one in Northern Europe (Stockholm) and one remote site on the Swiss Jura (Chaumont).

Milan and Thessaloniki look the more polluted sites and in fact the PM₁₀ and metal concentrations were higher compared with the Trieste sites measured in the reported study for both seasons (except for vanadium in Milan); also Budapest and Barcelona had higher concentrations of PM₁₀ and nearly all metals but with a minor extent.

Palermo, Udine, Tarragona and Stockholm had similar concentrations of PM₁₀ and mixed situations about the metals. The city with more similar concentrations with both Trieste sites was Tarragona.

Edinburgh had the lower concentration for PM₁₀, As, Mn, Pb and V among the urban sites.

Chaumont, a remote site had not surprisingly lower concentrations of PM₁₀ and metals than all other sites.

We remark that vanadium concentrations appear to be higher in Mediterranean coastal cities as Thessaloniki, Barcelona, Palermo and Trieste, than in continental or northern cities as Edinburgh, Stockholm, but also Milan and Tarragona. A possible explanation links vanadium concentration in air to heavy fuel emissions from marine traffic [30].

3.2 Site-specific associations

We explored the associations among the metals in each site and season using the Spearman non-parametric correlation coefficient (R critical=0.356 for n=33 with p=0.05; R critical=0.345 for n=35 and p=0.05)

During the winter season in the urban site the correlations among all the metals were generally good (R>0.70), except for As (R<0.40 with all the metals). Very good associations were found for the couples Cr-Mn (R=0.91, p<0.05) and Ni-V (R=0.90, p<0.05) suggesting common sources for each metals couple; for the couple Cr-Mn we can suppose resuspended dust and steel mill emissions while for Ni-V the most probable common emission source is heavy fuel combustion since heavy fuels are known to be rich in those metals [31].

The summer season shown some change in these outline, the correlation among all the metals drop below 0.70 except for the couple Cd-Pb (R=0.72, p<0.05) and Ni-V (R=0.87, p<0.05).

This seasonal difference can suggest an influence of the boundary layer that lifts during the summer season promoting in this way a more efficient mixing and dispersion of the pollutants [32].

The situation of the coastal site during the winter season confirmed the strong correlation of the Ni-V couple (R=0.87, p<0.05). Like in the urban site, during the summer season the correlation among metals in general drops, suggesting again a seasonal influence; notable exception are the couples Ni-V (R=0.64, p<0.05) and Ni-Mn (R=0.77, p<0.05).

3.3 Intersite variation of PM₁₀ and metal concentrations

Variability between the two sites was examined in the two considered seasons, using the non-parametric Mann-Whitney U-test. This approach helps in subtracting a possibly confounding temporal factor, thus focusing on investigation of the impact of site-specific emission patterns and possible meteorological effects.

Results are summarized in table 3, during the winter season PM₁₀ and all the metal concentrations are higher in the urban site, with the remarkable exception of Cd and Pb; however the difference between sites results to be statistically significant only for Cr, Mn and Pb.

	Winter		U Mann-Whitney Test
	Urban Site (n=33)	Coastal Site (n=33)	
	Mean ± SD	Mean ± SD	
PM ₁₀ [µg/m ³]	35.7 ± 20.1	30.1 ± 17.8	0.188
As [ng/m ³]	0.72 ± 0.44	0.70 ± 0.50	0.858
Cd [ng/m ³]	0.36 ± 0.21	0.52 ± 0.70	0.665
Cr [ng/m ³]	1.89 ± 1.19	0.84 ± 0.60	<u><0.001</u>
Mn [ng/m ³]	10.9 ± 6.9	6.0 ± 4.7	<u>0.003</u>
Ni [ng/m ³]	6.83 ± 4.7	5.2 ± 2.9	0.352
Pb [ng/m ³]	17.4 ± 10.6	31.9 ± 16.4	<u><0.001</u>
V [ng/m ³]	13.3 ± 15.9	10.6 ± 6.7	0.646
	Summer		U Mann-Whitney Test
	Urban Site (n=35)	Coastal Site (n=35)	
	Mean ± SD	Mean ± SD	
PM ₁₀ [µg/m ³]	38.8 ± 16.3	30.5 ± 12.1	<u>0.038</u>
As [ng/m ³]	0.79 ± 0.35	0.70 ± 0.35	0.303
Cd [ng/m ³]	0.28 ± 0.17	0.24 ± 0.17	0.292
Cr [ng/m ³]	2.3 ± 1.8	0.66 ± 1.36	<u><0.001</u>
Mn [ng/m ³]	17.1 ± 10.6	10.9 ± 5.4	<u>0.007</u>
Ni [ng/m ³]	5.0 ± 3.9	4.4 ± 3.3	0.624
Pb [ng/m ³]	13.3 ± 6.7	17.4 ± 7.2	<u>0.010</u>
V [ng/m ³]	15.1 ± 10.1	18.5 ± 9.9	0.182

Table 3 Site-specific average PM₁₀ and trace metal concentrations in the two seasons, significance level of intersite variation tested by the non-parametric U Mann-Whitney test also displayed; numbers typed in underlined italic letters denote p<0.05.

Higher concentrations for Cr and Mn in the urban site can be attributed to a mix of industrial emissions like the integrated steel mill [33] and vehicular traffic (including road dust resuspension) [34].

Higher concentrations of Pb in the coastal site have not an easy explanation since the coastal site is not affected by any punctual source of lead; however since sea salt spray has been reportedly as natural lead source [35] and due to the short distance between the sampler and the sea we can suppose a marine aerosol

influence on the lead concentration.

During the summer season the situation is similar except for the PM₁₀ concentration that now is statistically significant higher in the urban site.

3.4 Seasonal variation of PM₁₀ and metal concentrations

We examined the seasonal variations between the two season separately in the two considered sites, using again the non-parametric U Mann-Whitney test; in this way we try to focus our attention on investigation of the impact of seasonal-specific emission patterns (see table 4).

In the urban site Cd, Ni and Pb have lower concentrations while PM₁₀ and all the other metals have higher concentrations during the summer season; however this difference is statistically significant only for Mn.

	Urban Site		U Mann-Whitney Test
	Winter (n=33)	Summer (n=35)	
	Mean SD	Mean SD	
PM ₁₀ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	35.7 ± 20.1	38.8 ± 16.3	0.316
As [ng/m^3]	0.72 ± 0.44	0.79 ± 0.35	0.086
Cd [ng/m^3]	0.36 ± 0.21	0.28 ± 0.17	0.457
Cr [ng/m^3]	1.89 ± 1.19	2.3 ± 1.8	0.696
Mn [ng/m^3]	10.9 ± 6.9	17.1 ± 10.6	<u>0.007</u>
Ni [ng/m^3]	6.8 ± 4.7	5.0 ± 3.9	0.084
Pb [ng/m^3]	17.4 ± 10.6	13.3 ± 6.7	0.199
V [ng/m^3]	13.3 ± 15.9	15.1 ± 10.1	0.148

	Coastal Site		U Mann-Whitney Test
	Winter (n=33)	Summer (n=35)	
	Mean SD	Mean SD	
PM ₁₀ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	30.1 ± 17.8	30.5 ± 12.1	0.366
As [ng/m^3]	0.70 ± 0.5	0.70 ± 0.35	0.217
Cd [ng/m^3]	0.52 ± 0.70	0.24 ± 0.17	0.156
Cr [ng/m^3]	0.8 ± 0.6	0.66 ± 1.36	<u>0.003</u>
Mn [ng/m^3]	6.0 ± 4.7	10.9 ± 5.4	<u><0.001</u>
Ni [ng/m^3]	5.2 ± 2.9	4.4 ± 3.3	0.156
Pb [ng/m^3]	31.9 ± 16.4	17.4 ± 7.2	<u><0.001</u>
V [ng/m^3]	10.6 ± 6.7	18.5 ± 9.9	<u><0.001</u>

Table 4 Period-specific average PM₁₀ and trace metal concentrations at the two sites, significance level of seasonal variation tested by the non-parametric U Mann-Whitney test also displayed; numbers typed in underlined italic letters denote p<0.05.

These results show that the urban site appears not to be affected by seasonal specific contribution to PM₁₀ or metal concentrations in the air, like for example domestic heating, but mainly by emission sources having a nearly steady contribution during the year, as industrial and traffic sources can be.

In the coastal site Mn, Pb and V concentrations were statistically different between the two seasons. As already stated above, the relatively high average value for lead at the coastal site in winter may be attributed to the sea spray contribution.

The higher concentrations of Mn in the summer season could be explained by the resuspension of road dust and vehicular emissions due to the dryer season and the increase of vehicular traffic near the coastal site; the site is situated close to one of the main roads used by tourists going to and returning from holiday resorts in Slovenia and Croatia.

With regard to V, the higher concentration during the summer period could be explained by an increase of heavy oil emission from marine traffic during the summer months in the near Porto San Rocco marina.

3.5 Working and non-working days variation of PM₁₀ and metal concentrations

Road traffic is often indicated as an important contributor to the PM₁₀ and metal concentrations especially in a city environment like the Trieste area. In order to assess the impact of the vehicular traffic on the PM₁₀ and toxic elements concentration, we have examined the variations of the PM₁₀ and metal concentrations during the working and non-working days (Sundays) using the non-parametric Mann-Whitney U-test. In fact the industrial activities follow a 7-days duty cycle, while the vehicular traffic has different patterns during Sundays with respect to the rest of the week.

Results are summarized in table 5 for the winter season, in the urban site PM₁₀ and all the elements concentrations decrease during the non-working days, however this decrease not shows to be statistically significant for Pb and V.

In the coastal site instead we have statistically significant decrease only in the concentration of Cr.

	Urban Site Winter			Coastal Site Winter		
	Working (n=28)	Non-Working (n=5)	U Mann-Whitney Test	Working (n=28)	Non-Working (n=5)	U Mann-Whitney Test
	Mean SD	Mean SD		Mean SD	Mean SD	
PM ₁₀ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	38.7 ± 20.2	18.8 ± 8.04	<u>0.0160</u>	31.4 ± 18.8	22.3 ± 8.16	0.3153
As [ng/m^3]	0.78 ± 0.44	0.37 ± 0.18	<u>0.0239</u>	0.76 ± 0.55	0.40 ± 0.15	0.0707
Cd [ng/m^3]	0.52 ± 0.67	0.37 ± 0.18	<u>0.0160</u>	0.52 ± 0.70	0.53 ± 0.78	0.5807
Cr [ng/m^3]	2.13 ± 1.13	0.18 ± 0.12	<u>0.0019</u>	0.92 ± 0.55	0.38 ± 0.56	<u>0.0445</u>
Mn [ng/m^3]	12.2 ± 6.65	3.38 ± 2.03	<u>0.0031</u>	6.57 ± 4.87	2.92 ± 1.34	0.1320
Ni [ng/m^3]	7.49 ± 4.79	3.12 ± 0.82	<u>0.0209</u>	5.49 ± 2.98	3.58 ± 1.17	0.1320
Pb [ng/m^3]	18.3 ± 11.0	12.2 ± 6.76	0.2094	31.5 ± 16.2	33.8 ± 19.2	0.8803
V [ng/m^3]	14.9 ± 16.8	4.50 ± 2.38	0.1196	11.1 ± 7.00	7.75 ± 4.56	0.3153

Table 5 Traffic-specific average PM₁₀ and trace metal concentrations at the two sites for the winter season, significance level of traffic conditions variation tested by the non-parametric U Mann-Whitney test also displayed; numbers typed in underlined italic letters denote p<0.05.

This difference between the two sites could point to a stronger local impact of the vehicular traffic, direct exhaust pipe emission and abrasion/resuspension processes, on the pollutants concentration for the urban site.

During the summer season (table 6), for the urban site we found a statistically significant decrease of the concentration for Cr, Mn, Ni and Pb while in the coastal site neither the PM₁₀ nor the element concentrations shown a statistically significant variation during non-working days.

	Urban Site Summer			Coastal Site Summer		
	Working (n=30)	Non-Working (n=5)	U Mann-Whitney Test	Working (n=30)	Non-Working (n=5)	U Mann-Whitney Test
	Mean SD	Mean SD		Mean SD	Mean SD	
PM ₁₀ [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	40.5 ± 16.2	28.6 ± 14.2	0.1869	29.4 ± 11.1	29.0 ± 14.1	0.7414
As [ng/m^3]	0.79 ± 0.34	0.80 ± 0.45	0.8137	0.68 ± 0.34	0.76 ± 0.46	0.8137
Cd [ng/m^3]	0.29 ± 0.17	0.22 ± 0.16	0.4795	0.25 ± 0.18	0.19 ± 0.13	0.3961
Cr [ng/m^3]	2.47 ± 1.90	1.28 ± 0.59	<u>0.0006</u>	0.61 ± 1.31	2.00E-5 ± 2.00E-7	0.0897
Mn [ng/m^3]	17.7 ± 10.6	13.6 ± 10.9	<u>0.0004</u>	10.8 ± 5.24	8.41 ± 5.03	0.2997
Ni [ng/m^3]	5.21 ± 3.99	3.77 ± 3.44	<u>0.0026</u>	3.89 ± 2.64	3.67 ± 2.35	0.8875
Pb [ng/m^3]	13.7 ± 6.75	10.80 ± 6.76	<u>0.0010</u>	17.5 ± 6.98	17.6 ± 9.77	0.8875
V [ng/m^3]	14.7 ± 9.29	17.4 ± 15.2	0.6714	17.1 ± 8.89	20.8 ± 13.1	0.6041

Table 6 Traffic-specific average PM₁₀ and trace metal concentrations at the two sites for the summer season, significance level of traffic conditions variation tested by the non-parametric U Mann-Whitney test also displayed; numbers typed in underlined italic letters denote p<0.05.

The results for the summer season confirm the stronger impact of the vehicular traffic on the urban site.

3.6 Meteorological study

Correlations among PM₁₀, metal concentrations and average daily wind speed (WS) and relative humidity (RH) at the two sites for both seasons are presented in Table 7.

Ws (m/s)	Urban Site Winter		Coastal Site Winter		Urban Site Summer		Coastal Site Summer	
	PM ₁₀	<u>-0.72</u>	<u>-0.74</u>	<u>-0.65</u>	<u>-0.58</u>	<u>-0.65</u>	<u>-0.58</u>	<u>-0.38</u>
As	-0.09	-0.22	<u>-0.41</u>	<u>-0.36</u>	<u>-0.37</u>	<u>-0.36</u>	<u>-0.53</u>	<u>-0.52</u>
Cd	<u>-0.62</u>	<u>-0.67</u>	<u>-0.40</u>	<u>-0.35</u>	<u>-0.35</u>	<u>-0.35</u>	<u>-0.35</u>	<u>-0.35</u>
Cr	<u>-0.58</u>	<u>-0.45</u>	<u>-0.37</u>	<u>-0.36</u>	<u>-0.37</u>	<u>-0.36</u>	<u>-0.36</u>	<u>-0.36</u>
Mn	<u>-0.63</u>	<u>-0.64</u>	<u>-0.59</u>	<u>-0.53</u>	<u>-0.59</u>	<u>-0.53</u>	<u>-0.53</u>	<u>-0.53</u>
Ni	<u>-0.64</u>	<u>-0.51</u>	<u>-0.84</u>	<u>-0.52</u>	<u>-0.84</u>	<u>-0.52</u>	<u>-0.52</u>	<u>-0.52</u>
Pb	<u>-0.60</u>	<u>-0.55</u>	<u>-0.35</u>	<u>-0.16</u>	<u>-0.35</u>	<u>-0.16</u>	<u>-0.16</u>	<u>-0.16</u>
V	<u>-0.70</u>	<u>-0.35</u>	<u>-0.79</u>	<u>-0.43</u>	<u>-0.79</u>	<u>-0.43</u>	<u>-0.43</u>	<u>-0.43</u>

RH (%)	Urban Site Winter		Coastal Site Winter		Urban Site Summer		Coastal Site Summer	
	PM ₁₀	0.28	0.28	<u>0.37</u>	<u>0.46</u>	<u>0.37</u>	<u>0.46</u>	<u>0.37</u>
As	0.02	0.11	0.14	0.11	0.14	0.11	0.14	0.11
Cd	0.27	0.24	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
Cr	0.03	<u>0.39</u>	0.12	0.07	0.12	0.07	0.12	0.07
Mn	0.22	0.04	0.23	<u>0.39</u>	0.23	<u>0.39</u>	0.23	<u>0.39</u>
Ni	0.17	0.14	<u>0.39</u>	<u>0.48</u>	<u>0.39</u>	<u>0.48</u>	<u>0.39</u>	<u>0.48</u>
Pb	0.07	0.16	0.06	0.31	0.06	0.31	0.06	0.31
V	<u>0.40</u>	0.11	0.30	0.28	0.30	0.28	0.30	0.28

Table 7 Spearman correlation coefficients between PM₁₀, trace metal concentrations and daily average values of wind speed (Ws) and relative humidity (RH) (Numbers typed in underlined italic letters denote p<0.05).

PM₁₀ and metal concentrations are all negatively correlated with wind speed in both sites and seasons highlighting a trivial dilution effect of the wind. The correlation is lower during summer season compared with the winter, possibly due to the already mentioned lifting of the boundary layer during the summer season, that leads to a better mixing of the atmosphere helping so the dispersion of pollutants, also without the help of the breeze. This is not true for V, Ni and especially As since their correlation with wind speed raises significantly during the summer season. A moderate correlation was found among PM₁₀, metal concentrations and humidity only for Ni (R=0.48) and PM₁₀ (R=0.46) during summer season in the coastal site.

Since the remarkable importance of the Bora wind for the local meteorology, we examined the variations of the PM₁₀ and metal concentrations during the blowing bora days and non-blowing bora days for the two seasons in the two studied sites,

using the non-parametric Mann-Whitney U-test. We followed the criterion chose by Stravisi [37] to decide which days were bora blowing days: wind velocity > 5 m/s - ENE and E direction.

	Urban Site Winter			Coastal Site Winter		
	Bora (n=8)	No Bora (n=25)	U Mann-Whitney Test	Bora (n=8)	No Bora (n=25)	U Mann-Whitney Test
	Mean SD	Mean SD		Mean SD	Mean SD	
PM ₁₀ [µg/m ³]	18.6 ± 8.00	41.1 ± 19.9	<u><0.001</u>	17.1 ± 7.61	34.2 ± 18.2	<u>0.002</u>
As [ng/m ³]	0.69 ± 0.29	0.73 ± 0.48	0.789	0.70 ± 0.33	0.70 ± 0.57	0.522
Cd [ng/m ³]	0.20 ± 0.08	0.42 ± 0.21	<u>0.003</u>	0.19 ± 0.08	0.63 ± 0.78	0.055
Cr [ng/m ³]	0.90 ± 0.40	2.21 ± 1.19	<u><0.001</u>	0.56 ± 0.57	0.93 ± 0.56	0.127
Mn [ng/m ³]	4.66 ± 2.16	12.9 ± 6.7	<u><0.001</u>	3.30 ± 2.23	6.89 ± 4.97	<u>0.049</u>
Ni [ng/m ³]	2.97 ± 1.33	8.07 ± 4.72	<u><0.001</u>	3.76 ± 1.65	5.66 ± 3.03	0.156
Pb [ng/m ³]	9.90 ± 3.01	19.8 ± 11.1	<u>0.003</u>	23.6 ± 13.12	34.5 ± 16.7	0.107
V [ng/m ³]	2.45 ± 2.32	16.8 ± 16.9	<u><0.001</u>	8.71 ± 3.77	11.2 ± 7.41	0.578

Table 8 Wind-specific average PM₁₀ and trace metal concentrations at the two sites for the winter season, significance level of wind conditions variation tested by the non-parametric U Mann-Whitney test also displayed; numbers typed in underlined italic letters denote p<0.05.

Results are summarized in table 8 for the winter season and they are especially indicative for the urban site; there all the concentrations shown a statistically significant decrease during blowing bora days (with exception for As), while for the coastal site all the parameters shown a decrease during the blowing bora days (except for As again) but this decrease is statistically significant only for PM₁₀ and Mn.

This difference between the two sites could point to a dilution effect of the bora wind over local pollution sources for the urban site.

	Urban Site Summer			Coastal Site Summer		
	Bora (n=5)	No Bora (n=30)	U Mann-Whitney Test	Bora (n=5)	No Bora (n=30)	U Mann-Whitney Test
	Mean SD	Mean SD		Mean SD	Mean SD	
PM ₁₀ [µg/m ³]	23.4 ± 9.04	41.3 ± 16.0	<u>0.006</u>	15.5 ± 4.23	33.0 ± 11.1	<u><0.001</u>
As [ng/m ³]	0.52 ± 0.27	0.84 ± 0.34	<u>0.032</u>	0.44 ± 0.26	0.74 ± 0.34	<u>0.037</u>
Cd [ng/m ³]	0.19 ± 0.13	0.30 ± 0.17	0.161	0.19 ± 0.13	0.25 ± 0.17	0.262
Cr [ng/m ³]	1.40 ± 0.67	2.45 ± 1.91	0.325	1.99E-3 ± 1.30E-7	0.77 ± 1.44	<u>0.010</u>
Mn [ng/m ³]	8.00 ± 3.75	18.6 ± 10.6	<u>0.006</u>	6.76 ± 2.67	11.5 ± 5.43	0.074
Ni [ng/m ³]	0.88 ± 0.76	5.69 ± 3.69	<u><0.001</u>	2.29 ± 2.08	4.72 ± 3.35	0.082
Pb [ng/m ³]	9.14 ± 6.37	13.9 ± 6.64	0.082	15.9 ± 8.95	17.6 ± 7.01	0.396
V [ng/m ³]	1.31 ± 0.61	17.4 ± 8.99	<u><0.001</u>	13.5 ± 9.19	19.3 ± 9.92	0.243

Table 9 Wind-specific average PM₁₀ and trace metal concentrations at the two sites for the summer season, significance level of wind conditions variation tested by the non-parametric U Mann-Whitney test also displayed; numbers typed in underlined italic letters denote p<0.05.

During the summer season (table 9) PM_{10} , As, Mn, Ni e V in the urban site and PM_{10} , As and Cr in the coastal site shown a statistically significant decrease during the blowing bora days. During summer – in comparison to the winter season - the bora influence is less marked for the urban site, while for the coastal site seems more marked especially for Cr, showing in 5 summer bora days concentrations below the LOD.

4. Conclusions

This is the first systematic study about toxic elements composition in PM_{10} in the province of Trieste, situated at the northernmost part of the Mediterranean basin. Two sites and two monthly campaigns in different seasonal situation have been considered. During the study period we registered several exceedences of the PM_{10} 24h limit value for both sites (urban site, exceeding the daily limit 14 days on 68, coastal site 5 days on 68). Our monitoring data contradict a commonsense statement that points at worst situation for particulate matter during winter months when heating and mixing layer height contributes negatively to air quality compared to summer ones (percentage of days exceeding the PM_{10} daily limit in the urban site during winter campaign 18% versus 24% during summer campaign). This observation holds partly also for toxic elements pollution. The same is confirmed in this coastal area for PAHs data, here not reported.

Metal concentrations in all considered cases were found below the limits or target values, since the levels for Pb, Cd, Mn, Ni and V remained relatively low. This fact is of particular importance for the urban site, where on the contrary concentrations of Cr and Mn statistically higher than those of the coastal site were found, in both winter and summer. On the other hand the statistically higher Pb concentration in the coastal site compared to the urban one in both seasons, could point at seaspray source influence.

Seasonal variations were statistically significant only for Mn in the urban site, while the seasonal influence was much more significant in coastal site, suggesting an almost constant effect of the pollution sources in the urban site.

A remarkable evidence is provided by the correlation analysis between metal concentrations, that underlines high correlation for the Ni-V couple ($R>0.70$) for

both sites and seasons, suggesting a common source for these metals. Literature reports the combustion of heavy oils as a relevant source for Ni and V, and – considering the very high diffusion of natural gas for heating – marine engines from harbour traffic, and eventually from engine production plant can play a role in enriching PM₁₀ with these elements.

Not surprisingly we found that the impact of the vehicular traffic is stronger on the urban site in both seasons.

The meteorological study -besides the usual more or less pronounced negative correlation among wind speed in general and pollutants- has shown the relevant effects of the Bora wind for the dispersion of pollutants. This holds especially for the urban site situated in a densely populated area of the city of Trieste.

Further studies are needed, aimed at better defining the contribution of marine traffic and seaspray to the particulate matter composition in this coastal area.

Acknowledgements

We are very grateful to Mrs. Enrica Gilberti of the Industrial Hygiene and Toxicology Laboratory, University of Brescia, Institute of Occupational Health, Piazzale Spedali Civili 1, Brescia, Italy for the ICP-MS analysis and her valuable assistance.

Bibliography

- [1] V. Stone, *Ame J Resp Crit Care* 162, 44 (2000)
- [2] B. Brunekreef, S.T. Holgate, *Lancet* 360, 1233 (2002)
- [3] L. A. Jimenez, E. M. Drost, P.S. Gilmour, I. Rahman, F. Antonicelli, H. Ritchie, W. MacNee, K. Donaldson, *Am J Physiol-Lung C* 282, L237 (2002)
- [4] A.Fernandez, et al., *Chemosphere* 51-10, 1129 (2003)
- [5] J. V. Lagerwerff, A. W. Specht, *Environ Sci Technol* 4, 583 (1970)
- [6] B. Hilemanm, *Environ Sci Technol* 15: 983 (1981)
- [7] G.R. Hutchison et al., *Resp Res* 6-1, 43 (2005)
- [8] Mandal, B. K., K.T. Suzuki, *Talanta* 58, 201 (2002)
- [9] World Health Organization Regional Office for Europe, *Air Quality Guidelines*

for Europe, Second Edition (World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, 2000) 125

[10] J. Godt et al., *Journal of Occupational Medicine and Toxicology* 1, 22 (2006)

[11] A. Martelli et al., *Biochimie* 88-11, 1807 (2006)

[12] World Health Organization Regional Office for Europe, *Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition* (World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, 2000) 139

[13] Agency for Toxic Substances and Disease Registry,

<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf> (2008)

[14] World Health Organization Regional Office for Europe, *Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition* (World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, 2000) 154

[15] World Health Organization Regional Office for Europe, *Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition* (World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, 2000) 162

[16] E. Denkhaus, K. Salnikow. *Crit Rev Oncol Hemat* 42-1, 35 (2002)

[17] E. Merian, *Toxicol Environ Chem* 8-1, 9 (1984)

[18] N.C. Papanikolaou et al., *Med Sci Monitor* 11-10, 329 (2005)

[19] I. Renberg et al., *AMBIO* 29-3, 150 (2000)

[20] G. Dongarrà et al., 7977 (2007)

[21] E.G. Pacyna et al., *Atmos Environ* 41, 8557 (2007)

[22] A. Adachi et al., *Environ Contam Tox* 61, 276 (1998)

[23] World Health Organization Regional Office for Europe, *Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition* (World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, 2000) 170

[24] M. J. Campen et al., *Toxicol Sci* 64, 243 (2001)

[25] P. Bruno et al., *Microchem J* 88, 121 (2008)

[26] M. Amodio et al., In: D.C. O'Dowd and P.E. Wagner (Eds.), *Nucleation and Atmospheric Aerosols* (Springer, The Netherlands, 2008)

[27] A. Astel et al., *European Association for the Science of Air Pollution* (EURASAP).

http://www.eurasap.org/UserFiles/File/Issue_67_March_2009.pdf (2008)

- [28] D. Belušić et al., Q J R Meteorol Soc 133, 1371 (2007)
- [29] U.S.S. Environmental Protection Agency. Office of Air Quality Planning and Standards. Research Triangle Park, NC. Standard Operating Procedure for the Determination of Metals In Ambient Particulate Matter Analyzed By Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry (ICP/MS). U.S. Environmental Protection Agency.
<http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/metalsop.pdf>
- [30] S.C.Van der Zee et al., Atmos Environ: 32, 3717 (1998)
- [31] C.-Y.Lin, Ocean Eng 27, 589 (2000)
- [32] J. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, (Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006)
- [33] G.M. Marcazzan et al., 35, 4639 (2001)
- [34] P. Prati et al., Atmos Environ 34, 3149 (2000)
- [35] N. Manalis et al., Chemosphere 60, 557 (2000)
- [36] J.O. Nriagu et al., Nature 338, 47 (1989)
- [37] F. Stravisi, La Bora a Trieste. Atti del Primo convegno dell'Unione Meteorologica del Friuli Venezia Giulia (In italian) (2001)

ALLEGATO III

Seasonal apportionment of the sources of ambient air particulates in the city of Trieste

Aleksander Astel, Sergio Cozzutto, Federico Cozzi, Gianpiero Adami and Pierluigi Barbieri

Articolo in corso di pubblicazione su: International Journal of Environment and Pollution

Riassunto

In questo studio, un modello PCA/PCS fu applicato a dati di PM_{2.5}, che furono raccolti in due siti della provincia di Trieste. Le campagne di campionamento coprono l'inverno e l'estate del 2006. Le specie analizzate nel PM_{2.5} furono gli anioni, il carbonio organico ed elementare e diversi IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) che sono considerati possibili o probabili cancerogeni dalle principali organizzazioni ed agenzie per la salute mondiali. Furono individuate le seguenti sorgenti emmissive: veicoli a combustione interna "traffico", "emissioni secondarie", "processi di combustione domestica" ed "aerosol marino". Le sorgenti "emissione secondaria" e "combustione" furono individuate come le dominanti, con un contributo totale superiore al 74%. Il contributo dovuto al traffico fu quantificato nel 2-16%, mentre quello dovuto all'aerosol marino attorno al 4-13%. In generale gli IPA considerati possibili o probabili cancerogeni sono associati alla sorgente "traffico". L'alto coefficiente di correlazione ($R^2 > 0.90$) tra i valori predetti e quelli misurati prova che i modelli PCA/APCS sono uno strumento efficace per stimare le sorgenti inquinanti che contribuiscono alla composizione del PM_{2.5}.

Abstract

In this study, a PCA/APCS model was applied to PM_{2.5} data, which were collected for the Svevo and Muggia districts of the City of Trieste (North-Eastern Italy). The sampling campaigns covered the winter and summer periods of 2006. The set of investigated species comprised major inorganic ions, organic and elemental carbon and several Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs) that were considered as probable or possible carcinogens by major internationally recognised health and environmental agencies. Identified pollution sources included vehicle engine combustion ('traffic'), 'secondary emission', 'domestic combustion processes' and 'sea spray'. 'Secondary emission and combustion' dominated, with a total contribution over 74%.

The traffic contribution was quantified as 2–16%, while sea spray was 4–13%. In general, possible or probable carcinogenic PAHs were related to the 'traffic' source. The high correlation coefficient ($R^2 > 0.90$) between the measured and predicted values proves that the PCA/APCS modelling is an efficient tool for the estimation of pollution sources' contribution to PM_{2.5} composition.

1. Introduction

High emission of Particulate Matter (PM) is one of the most serious air pollution problems around the world. A positive correlation has been established between $PM_{2.5}$ and pathological effects on humans (Burnett et al., 2000). The serious risk to human health is a reason for many countries declaring fine PM concentration as a criterion of air pollution and establishing allowable standards. In 1997, the US-Environmental Protection Agency (US-EPA) promulgated new standards for $PM_{2.5}$ at $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (annual) and $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24 h) averages (US-EPA, 1997). In the same year, the US-EPA launched the Speciation Trends Network to assess the $PM_{2.5}$ composition in urban areas. An entry of the EU-Directive 1999/30/CE in Europe established an annual limit value for PM_{10} ($20 \mu\text{g}/\text{m}^3$) and a PM_{10} 24 h limit value ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$), which should not be exceeded more than seven days per year. In 2005, the European Committee proposed more restrictive standards for both PM_{10} and $PM_{2.5}$, which will be obligatory from 2010. Based on the accepted directive, the allowable PM_{10} 24 h value will be limited to $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which should not be exceeded more than 35 days per year. The directive specifies a maximum annual average of $PM_{2.5}$ as $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, which is higher than in the USA and than that proposed by the World Health Organization ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$). A target maximum annual concentration of $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ will be obligatory from 2020.

Data provided by the European Environmental Agency indicate that the highest concentration of particulate matter in urban areas is observed in Italy, the Czech Republic, Poland, Romania, Bulgaria and the Benelux countries. The Italian network for PM monitoring in ambient air is composed of more than 200 stations managed by regional and local administrations. In 2005, the PM_{10} stations were distributed mainly in Northern (133) and Southern Italy (78). Many of them are used for the determination of 'hot-spot' levels and are directly influenced by traffic and industrial emission sources.

The PM_{10} limit value of $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (as a yearly average) was exceeded at 28% of the stations. 30% of the stations exceeded the daily limit value of $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ fewer than 35 times. A number of exceedances in the range $35\text{--}70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ were recorded at 31% of the stations. 25% of the stations recorded a number of exceedances in the range $70\text{--}105 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and 13% of the stations experienced a number of

exceedances higher than $105 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Data for PM_{10} in Italian cities during the period 2000–2006 do not show any relevant concentration decrease. The number of exceedances of PM_{10} concentration in the city of Trieste (Svevo and Muggia districts) in 2004 and 2005 (ARPA-FVG, 2005) is depicted in Table 1.

	Svevo					Muggia					
	N	> 50	> 55	> 60	> 65	N	> 50	> 55	> 60	> 65	
	$\mu\text{g m}^{-3}$										
2004	January	31	1	1	1	1	31	5	3	2	1
	February	23	3	3	2	2	27	8	6	5	4
	March	30	0	0	0	0	25	4	3	2	1
	April	-	-	-	-	-	30	1	0	0	0
	May	-	-	-	-	-	28	0	0	0	0
	June	21	3	3	2	2	27	0	0	0	0
	July	29	3	2	2	2	26	8	6	4	4
	August	27	0	0	0	0	27	0	0	0	0
	September	28	0	0	0	0	27	0	0	0	0
	October	27	3	3	2	1	26	3	0	0	0
	November	28	5	3	3	1	19	3	1	1	1
	December	30	0	0	0	0	29	1	0	0	0
	Total	274	18	15	12	9	322	33	19	14	11
2005	January	29	10	8	7	5	28	6	5	4	4
	February	28	3	2	1	1	28	3	1	1	1
	March	29	5	5	3	3	30	4	3	3	1
	April	29	0	0	0	0	30	0	0	0	0
	May	31	0	0	0	0	30	1	0	0	0
	June	27	0	0	0	0	30	1	0	0	0
	July	31	0	0	0	0	31	1	0	0	0
	August	31	0	0	0	0	30	0	0	0	0
	September	30	0	0	0	0	30	0	0	0	0
	October	31	2	0	0	0	31	1	0	0	0
	November	25	0	0	0	0	29	0	0	0	0
	December	31	1	1	0	0	30	0	0	0	0
	Total	352	21	16	11	9	357	16	9	8	6

Table 1 The number of exceedances of PM_{10} concentration in the City of Trieste (Svevo and Muggia districts) in 2004 and 2005 (ARPA-FVG, 2005)

Measurements of $\text{PM}_{2.5}$ fraction are sparse at present and are generally carried out in the framework of research projects. The Italian monitoring network incorporates only 12 $\text{PM}_{2.5}$ stations (in 2005, 10 stations in northern Italy and two in central Italy). In the City of Trieste, $\text{PM}_{2.5}$ is not routinely measured and this is why the present study is of great importance.

PM emission limitation is of crucial importance. Another priority is related to PM chemical profile description. Under some circumstances many components, especially Polyaromatic Hydrocarbons (PAHs), can be harmful to human health. Several of them (i.e. benz(a)anthracene, benzo(a)pyrene, benzo(b)fluoranthene, benzo(j)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, chrysene, dibenzo(a,h)anthracene and indeno(1,2,3-c,d)pyrene) cause tumours in laboratory animals when inhaled or swallowed, or as a result of long-lasting skin contact. Human individuals exposed to mixtures containing PAHs for long periods can also develop cancer (Barbone et al., 1995; Warshawsky, 1999).

Moreover, epidemiological studies have demonstrated an increase in lung cancer rates in people exposed to PAHs, such as coke oven workers, tobacco smokers and even city-dwellers (Mumford et al., 1987; Barbone et al., 1995; Pavanello et al., 2002). The classification of possibility or probability of carcinogenic effects in humans or animals according to chosen internationally recognised health or environmental agencies is depicted in Table 2.

	<i>DHHS*</i> <i>(US-DHHS, 1995)</i>	<i>IARC**</i> <i>(IARC, 1983)</i>		<i>EPA***</i> <i>(US-EPA, 1987)</i>	
	<i>known animal carcinogens</i>	<i>probably carcinogenic to humans</i>	<i>possibly carcinogenic to humans</i>	<i>probably carcinogenic to humans</i>	<i>possibly carcinogenic to humans</i>
anthracene	n.c.****		n.c.		n.c.
benz(a)anthracene	+	+		+	
benzo(b)fluoranthene	+		+	+	
benzo(j)fluoranthene	+		+		n.c.
benzo(k)fluoranthene	+		+	+	
benzo(a)pyrene	+	+		+	
benzo(e)pyrene	n.c.		n.c.		n.c.
benzo(g,h,i)perylene	n.c.		n.c.		n.c.
dibenz(a,h)anthracene	+		n.c.	+	
chrysene	n.c.		n.c.	+	
Indeno (1,2,3-c,d)pyrene	+		+	+	
fluoranthene	n.c.		n.c.		n.c.
fluorene	n.c.		n.c.		n.c.
phenanthrene	n.c.		n.c.		n.c.
pyrene	n.c.		n.c.		n.c.

Notes: * US-DHHS: US-Department of Health and Human Services.
 ** IARC: International Agency for Research on Cancer.
 *** EPA: US-Environmental Protection Agency.
 **** n.c.: not classified.

Table 2 Classification of possibility or probability of carcinogenic effect in humans or animals, according to the DHHS, IARC and EPA agencies

As mentioned above, a key step in air quality management involves identification of sources of pollutants. The contribution of various sources to ambient particulate matter can be estimated by using source apportionment methods. In principle, chemometric exploratory data analysis makes it possible to classify, model and interpret multiparametric data collections and thus, to reveal new information about possible relationships between the aerosol components, sampling sites and sampling seasons. It is the aim of the present study to identify the data structure of a PM_{2.5} dataset from the City of Trieste (Italy), and to model the contribution of the identified pollution sources to the formation of the aerosol total mass contribution of possible or probable carcinogenic PAHs.

2. Experimental procedures

This paper presents data concerning $PM_{2.5}$ composition that have been collected in the coastal City of Trieste (in the northernmost part of the Adriatic Sea) within the framework of a cooperative study between Italian universities, known as SITECOS ('Studio Integrato sul Territorio nazionale per la Caratterizzazione ed il controllo di inquinanti atmOSferici'), that aimed to characterise the chemical composition of particulate matter in Italy (Amodio et al., 2008).

2.1 Sampling and analysis

Two sites were selected in this study for sampling of fine particulate matter in the City of Trieste. The Svevo site is situated in a kindergarten located in an area that is potentially influenced by both traffic and industrial activities (mainly harbour activities and an integrated steel plant with coke oven). The other sampling site is situated within a marina, close to the town of Muggia, further south along the coast in the Gulf of Trieste.

The distance between the districts is approximately 3.5 km in a straight line, but the sea hinders direct travel (Figure 1).

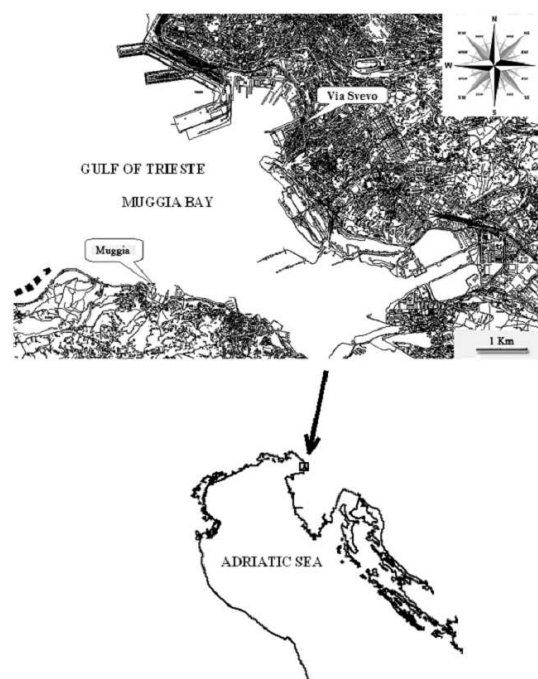


Figure 1: The location of the sampling sites

The City of Trieste is known in Italy for being windy, and the prevailing wind is the

katabatic 'Bora' wind from the east-northeast; gusts occur that are not infrequently above 100 km/h, especially during winter. Local-scale breezes prevail during summer. The sampling campaigns at the two sites were conducted from 1st February to 5th March and 20th June to 24th July 2006. PM_{2.5} was collected on 47 mm quartz filter membranes that had been prepared by conditioning at a temperature of 20±1°C and at 50±5% relative humidity for 48 hours in an Aquaria Activa Climatic weighing chamber, weighed by a Gibertini MicroCrystal 250 balance with sensibility of 0.001 mg. The PM sampler used was the automatic Hydra Dual Sampler (FAI Instruments, Italy), with an operating flow rate of 2.3 m³/h, allowing sequential collection and storage of up to 15 daily filters. After all-day sampling, the samples were delivered to the laboratory at the University of Trieste, where filters were again conditioned for temperature and relative humidity stability for 48 hours and weighed, providing the total PM_{2.5} mass measurements.

A set of chemical parameters was investigated and determined following a procedure described earlier by Talebi and Abedi (2005). Major inorganic anions (Cl⁻, F⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, CH₃COO⁻, HCOO⁻, C₂O₄²⁻) were extracted from a quarter of each filter with aliquots of 2.0 ml of NaHCO₃ 1.8 mM/Na₂CO₃ 1.7 mM solution, in an ice bath for 60 min in a Bandelin SONOREX RK 100H sonicator. Anions were determined by ion chromatography using a HPAEC-IC Dionex system (DIONEX Co., Sunnyvale, CA, USA), with column AS11-HC, suppressor ASRS-ULTRA II and conductivity detector ED50.

Organic and Elemental Carbon (OC and EC) were determined on a quarter of each filter following a procedure described earlier by Fermo et al. (2006). Major PAHs considered carcinogenic by US-EPA, US-DHHS or IARC, were analysed on half of each filter [benz(a)anthracene (BaA), chrysene, benzo(e)pyrene (BeP), benzo(b)fluoranthene (BbF), benzo(k)fluoranthene (BkF), benzo(a)pyrene (BaP), dibenzo(a,h)anthracene (DBahA), benzo(g,h,i)perylene (BghiP), indeno(1,2,3-c,d)perylene (I123P)]. These PAHs were chosen because more information is available on these, and because they are suspected to be more harmful than some of the others. Additionally, a set of non-carcinogenic PAHs was analysed as well: naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene,

fluoranthene and pyrene. PAHs were extracted from the remaining half filters by a reflux iterative procedure with micro Soxhlet (Soxtherm Gerhardt, Germany), using 60 ml of pesticide grade cyclohexane. Each extraction process lasted for two hours.

Each extract was concentrated and re-dissolved in a 2 ml solution of chromatographic grade acetonitrile, methanol and tetrahydrofuran mixed by volume in the ratio of 7:3:2, respectively. The chromatographic analysis HPLC/UV-FLD was performed by an Agilent 1100 chromatograph equipped with a C18 Supelcosil TM LC-PAH Supelco column. The analysis was performed in gradient mode using as mobile phase a mixture of two solvents: a 23% solution of acetonitrile in methanol and 100% acetonitrile, respectively. Recoveries of carcinogenic PAHs were tested with the use of NIST SRM 1650b Diesel Particulate Matter, and ranged from 85 to 103%.

2.2 Environmetric techniques

Statistical analysis of the collected data was performed by using the STATISTICA software package 8.0 (Statsoft, Inc.) and MS Excel 2003 (Microsoft, Inc.) running on a Windows Vista platform. Values determined below detection limit were substituted by one half of the detection limit (Harrison et al., 1996; Buhamra et al., 1998; Guo et al., 2004). This was definitely an arbitrary decision. These values were known as censored values and the number of substitutions did not exceed 15% of the total number of cases per variable. When the number of not-detected values exceeded 20%, a variable was excluded from the analysis to avoid producing a large artificial bias in the dataset.

This approach led to the exclusion of F^- , PO_4^{3-} , NO_2^- , CH_3COO^- and $HCOO^-$. Before environmetric analysis, the non-carcinogenic PAH concentrations were summarised and presented as one variable (NC_PAH_tot).

Principal Components Analysis (PCA) is widely used as a dimension-reduction, modelling and display method. The theoretical basis of PCA has been widely described by Mackiewicz and Ratajczak (1993); Einax et al. (1997, 1998) and Vandeginste et al. (1998) and the reader may find further information in the referenced literature. A general description of PCA follows: When a large number

of variables are collected in a dataset, it is not possible to avoid a quantity of superfluous and overlapping information. This is generally quantified using the correlation matrix; the smaller the correlation between variables, the more information is contained in the measurements and the richer the underlying structure investigated. Unfortunately, correlation is a measure limited to a linear relationship between variables. Therefore, when a study concerns a multivariate dataset, nonlinear relationships should also be examined. PCA aims to eliminate redundant information by obtaining a smaller number of variables than originally collected, which makes it easier for further use of other multivariate statistical techniques. Furthermore, PCA tries to obtain uncorrelated variables representing the structure of the originally collected data in an optimal way. PCA introduces new variables called Principal Components (PCs), that are uncorrelated linear functions of the standardised variables. If the original dataset is characterised by n variables, it is possible to also determine n principal components. In practice, after they have all been calculated, the first p ($p < n$) PCs are selected in such a way that they account for a certain percentage (at least 70%) of the total variation. The meaning of the PCs is not known and cannot be determined directly, and they contain completely new information. It is possible to develop a multiple regression model describing the behaviour of the original variables in terms of the derived new ones. The coefficients resulting from the PCA model are called factor loadings and they present a quantitative expression of the role of the latent factors. Finally, PCA allows the presentation of a plot with coordinates of the first two principal components, so that the location of the objects in a two-dimensional space is readily seen. One should not forget that this display might lead to loss of information and to biased representation. In the present study, the Varimax rotation strategy of PCA has been used. The rotation strategy allows an increase of the weight of the higher factor loading values and a decrease of the weight of the lower values. This leads to a better understanding of the data structure. However, PCA does not provide a simple and direct evaluation and apportionment of monitoring data. Instead, PCA is commonly associated with a more comprehensive source apportionment analysis that is an important environmetric approach aiming to estimate the contribution of PCA-identified factors and the

particular analyte's to the total particulate mass investigated. The first step is application of PCA and identification of latent factors. Next, determination of the Absolute Principal Component Scores (APCS) adjudged with multiple regression of the total mass (dependent variable) on the APCS (independent variables) is calculated. The main advantage of this modelling is its receptor orientation and the opportunity to estimate source emission without direct measurement. A complete description of the computational procedure has been published by Thurston and Spengler (1985). Within this study we focused on percentage contributions of identified PCs and thus only a half of the calculation presented in Thurston's paper was undertaken. The source apportionment was more important than a particular analyte's impact in this case.

3. Results and discussion

PM composition of urban air in the City of Trieste was characterised by using almost 130 samples collected at the Muggia and Svevo sites during summer and winter field campaigns [in the present study, the following abbreviated notation was applied: MS, MW, SW, SS (M: Muggia, S: Svevo, W: winter, S: summer)]. The seasonally divided source apportionment approach has been presented before by Wang and Shooter (2005).

Basic statistics for analytes identified in $PM_{2.5}$ are depicted in Table 3.

The amount of $PM_{2.5}$ mass explained by the chemical species measured in comparison with $PM_{2.5}$ total mass was, on average, equal to 44% (range 25–62%), 68% (range 45–98%), 46% (range 25–83%) and 52% (range 24–70%), respectively, for MS, MW, SS and SW. Based on these results, the ratio between the $PM_{2.5}$ total mass and $PM_{2.5}$ calculated as a mass of chemical species measured approaches 0.5, and hence is acceptable, taking into consideration the lack of heavy metal determinations and strong comparability with the results presented by Perrone et al. (2006), who observed main ionic components accounting for up to 38% of the PM total mass.

Sampling site	Season	PM _{2.5} TO		Non-carcinogenic										Carcinogenic				
		TAL	CF	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	C ₃ O ₄ ²⁻	OC	EC	PAH	BaA	chrysen	BeP	BbF	BkF	BaP	DBahA	BghiP
		[µg·m ⁻³]												[ng·m ⁻³]				
Mungla	average	24.28	0.06	4.72	0.09	0.23	4.85	0.58	1.05	0.02	0.05	0.05	0.06	0.02	0.04	0.02	0.05	0.07
	S.D.	9.46	0.02	2.34	0.07	0.10	1.76	0.22	0.35	0.02	0.04	0.04	0.05	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05
	max	44.70	0.12	10.14	0.29	0.43	10.44	1.19	1.97	0.09	0.18	0.13	0.20	0.09	0.11	0.17	0.20	0.22
	min	9.27	0.03	1.30	0.01	0.07	2.39	0.21	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	average	21.88	0.16	3.20	2.99	0.13	6.79	0.89	5.55	0.38	0.54	0.43	0.66	0.27	0.45	0.14	0.31	0.53
	S.D.	13.98	0.13	1.46	4.99	0.06	3.11	0.53	2.49	0.38	0.41	0.41	0.49	0.19	0.39	0.11	0.30	0.42
Svevo	max	59.98	0.56	6.65	20.55	0.28	14.26	2.24	4.11	1.25	1.64	1.94	1.94	0.80	1.57	0.45	1.43	1.61
	min	6.60	0.01	0.12	0.01	0.02	2.00	0.21	1.37	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.06	0.01	0.01	
	average	25.66	0.07	4.23	0.15	0.22	5.59	1.03	1.41	0.04	0.09	0.08	0.10	0.04	0.06	0.02	0.06	0.08
	S.D.	9.73	0.04	2.21	0.13	0.10	1.68	0.48	0.44	0.06	0.07	0.09	0.08	0.03	0.04	0.02	0.09	0.05
	max	44.02	0.20	9.22	0.70	0.43	9.92	2.29	2.82	0.25	0.27	0.38	0.28	0.10	0.18	0.06	0.36	0.22
	min	9.80	0.01	0.05	0.01	0.01	2.79	0.21	0.93	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.001
Svevo	average	28.71	0.16	3.03	3.05	0.11	6.80	1.44	2.58	0.90	0.72	0.54	0.86	0.33	0.57	0.16	0.48	0.62
	S.D.	15.62	0.16	1.42	3.85	0.07	3.21	0.75	1.63	1.27	0.71	0.63	1.15	0.43	0.82	0.25	0.37	0.86
	max	72.73	0.85	6.75	15.99	0.37	14.52	3.47	4.12	4.02	4.15	3.65	6.77	2.53	4.78	1.48	1.74	4.99
	min	7.26	0.04	0.94	0.06	0.03	2.23	0.44	2.78	0.01	0.24	0.15	0.32	0.11	0.15	0.05	0.11	0.05
	average	21.88	0.16	3.20	2.99	0.13	6.79	0.89	5.55	0.38	0.54	0.43	0.66	0.27	0.45	0.14	0.31	0.53
	S.D.	13.98	0.13	1.46	4.99	0.06	3.11	0.53	2.49	0.38	0.41	0.41	0.49	0.19	0.39	0.11	0.30	0.42

Notes: BaA: benzo(a)anthracene. BeP: benzo(e)pyrene. BbF: benzo(b)fluoranthene.
 BkF: benzo(k)fluoranthene. BaP: benzo(a)pyrene. DBahA: dibenzo(a,h)anth.
 BghiP: benzo(g,h,i)perylene. I123P: indeno(1,2,3-c,d)perylene.

Table 3 Descriptive statistical parameters for PM2.5 by district and season

For Muggia and Svevo districts four independent PCA analyses of the seasonally divided dataset were performed. The data matrix containing 35 cases times 17 variables in the summer season and 26 cases times 17 variables in the winter season was evaluated for the Muggia district. The data matrix containing 35 cases times 17 variables in the summer season and 32 cases times 17 variables in the winter season was evaluated for Svevo. It has to be emphasised at this point that the ratio between the number of cases (n) and variables (v) when applying PCA-APCS is essential in order to obtain statistically significant results, and to quantify the contribution of each of the sources to the bulk PM mass. As stated by Henry et al. (1984), significant results may be obtained when $n > 30 + (v + 3)/2$. However, the number of samples (35, 26, 35 and 32 at MS, MW, SS and SW, respectively) was slightly lower than the minimal number of cases ($n = 40$ when $v = 17$) required according to Henry et al. (1984). Consequently, in order to confirm the validity of the results, PCA was applied separately to the PM_{2.5} datasets from MS, MW, SS and SW, and it was also applied to a larger dataset made up of the combination of the MS-SS, MW-SW samples, with similar factor layout. This suggests positive confirmation of the solution's robustness. Independent PCA analyses have indicated up to four PCs responsible for the general data structure. Following on from the PCA analysis performed, the factor layout for both sampling sites and both seasons is similar but not identical, due to the distance between them and the nature of possible pollution sources.

Obtained PCs explain the majority of the total variance as follows: MS – 80.9%, MW – 77.9%, SS – 82.9% and SW – 86.3%. In all cases, the adequacy of the number of PCs was validated by the empirical screen plot test, and only PCs characterised by eigenvalues higher than 1 were considered significant. The general meaning of individual PCs was deduced based on factor loadings (Figure 2). In several cases, obtained factors were recognised as 'mixed', including simultaneous secondary emission, traffic and/or combustion tracers. Therefore, factor layout was assessed independently for both sites, also taking into consideration seasonality.

In the case of MS, four major factors were obtained. PC1 explains over 35% of the total variance and includes strongly positively correlated non-carcinogenic

PAHs, BaA, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP and I123P. PC1 reflects automobile and truck exhaust, including internal engine combustion and unburned emission, such as evaporation of vehicle exhausts or from vehicle fuel tanks. According to the results presented previously by Chan et al. (1999) and Schauer et al. (2007), who used organic compounds as tracers for source apportionment of airborne PM, PC1 was conditionally named 'traffic'.

PC2 has a mixed nature, explains over 27% of the total variance and includes strongly positively correlated SO_4^{2-} , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, OC, EC, and negatively correlated non-carcinogenic PAHs. PC2 reflects the co-emission of SO_4^{2-} and NO_3^- precursors (SO_2 , NO_x) connected with the combustion of fossil fuels and burning of biomass, and this is why it was conditionally named 'secondary emission and combustion'. This explanation seems reasonable, since in the investigated area both domestic and industrial ovens still operate with heavy oil, which is definitely richer in sulphur than methane gas. Analogous interpretation based on similar inter-compound correlations has been presented by Rodes et al. (1996); Chan et al. (1999); Vallius et al. (2005) and Kim et al. (2007).

The third significant factor (PC3) explains over 11% of the total variance and is influenced only by BeP. This suggests that PC3 could be identified either as 'site-specific anthropogenic source' or as a factor that should be combined with the 'traffic' factor.

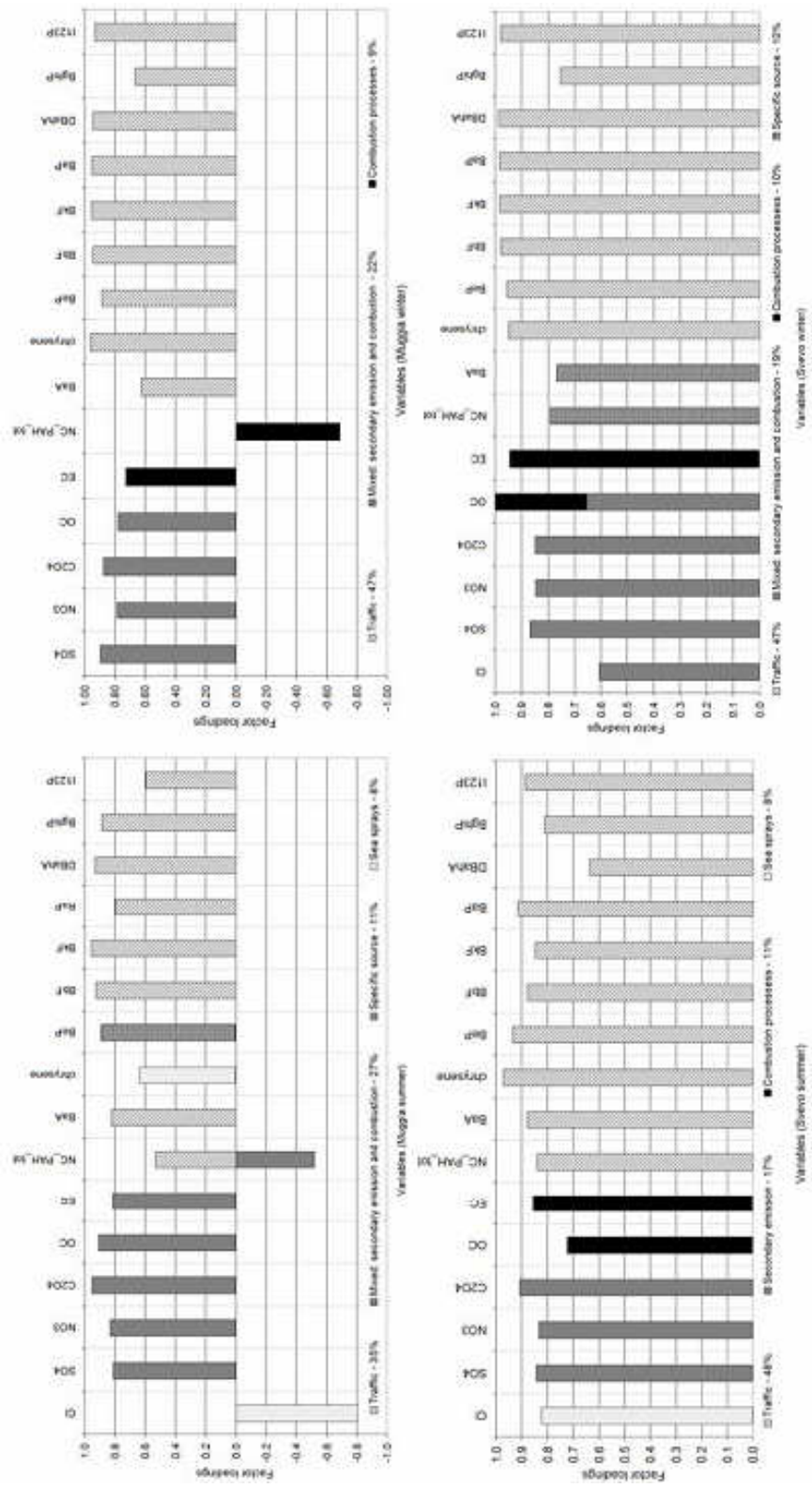


Figure 2 Factor loadings and percentage of explained variance for Muggia and Svevo districts in winter and summer

The last significant factor (PC4) can be interpreted as marine aerosol (conditionally named 'sea spray'), based upon a high contribution of Cl. This explanation seems reasonable because of the specific location of the City of Trieste and the local scale breezes prevailing during summer. Analogous interpretation based on similar inter-compound correlations has been presented by Chan et al. (1999); Lee et al. (1999); Abu-Allaban et al. (2002) and by Vallius et al. (2003), who also reported the presence of a chloride-depleted marine source (aged sea salt aerosols) in Hong Kong and discussed the formation and identification of this source type.

In the case of MW, only three major factors were obtained. The most informative, PC1 (47% of explained variance), includes strongly positively correlated BaA, chrysene, BeP, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP and I123P. As with the conclusion presented above, PC1 in this case was renamed as a 'traffic' factor. Similar to the PC2 composition in the summer season, a factor recognised as 'secondary emission and combustion' in winter at the Muggia site was influenced mainly by SO_4^{2-} , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ and OC. PC3 was composed of inversely correlated EC and non-carcinogenic PAHs. Thus, PC3 could be identified either as 'site specific anthropogenic source' for the winter sample collection, or as a factor that should be mixed with the 'traffic' factor. In contrast with the summer season, no 'sea spray' factor was identified. This phenomenon could be plausibly explained by properties of katabatic winds, which occur frequently in the City of Trieste during winter months. The katabatic winds on the continent exist due to the airflow from the high-pressure, cold, elevated plains, down slope to the relatively warmer, lower elevations with less pressure (in this case a sea basin). Air mass movement trajectories from the land to the sea could be the reason for the lack of sea salt tracers in $\text{PM}_{2.5}$.

In the case of SS, four major factors were obtained. PC1 explained over 48% of the total variance and included strongly positively correlated non-carcinogenic PAHs, BaA, chrysene, BeP, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP and I123P. Similar to PC1 at the Muggia site in the summer season, the first factor was identified as 'traffic'. In contrast to the Muggia district, both 'secondary emission' and 'combustion processes' factors were distinctly separated. The 'secondary emission' factor

explains 17%, while 'combustion processes' explain 11% of the total variance. The last significant factor can be interpreted as marine aerosol and explains 8% of the total variance.

In the case of SW, four major factors were obtained. Once more, the most informative factor (47% of the total variance) was interpreted as 'traffic' and was influenced by chrysene, BeP, BbF, BkF, BaP, DBahA, BghiP, and I123P. Combined 'secondary emission' and 'combustion processes' factors (PC2) explain almost 20% of the total variance. Strong positive correlation of OC observed both with the mixed factor (PC3) and with EC suggests that combustion processes indicate a variety of types and reflects the factor layout. The last significant factor (PC4) can be interpreted as a 'site specific anthropogenic source'. It was influenced by only two variables (non-carcinogenic PAHs and BaA), that can be associated as well with the 'traffic' factor. The results of the four PCA modes, including the fraction of total variance explained by the identified PCs, are presented as block diagrams in Figure 2. The role of this figure is to indicate the similarities/dissimilarities between the source impact identified for both sites in the winter and in the summer season.

To assure reasonable source apportionment modelling the correlation between the $PM_{2.5}$ total mass and $PM_{2.5}$ calculated as a mass of determined analytes was checked. The obtained results indicate a highly significant correlation between the two sums (Figure 3).

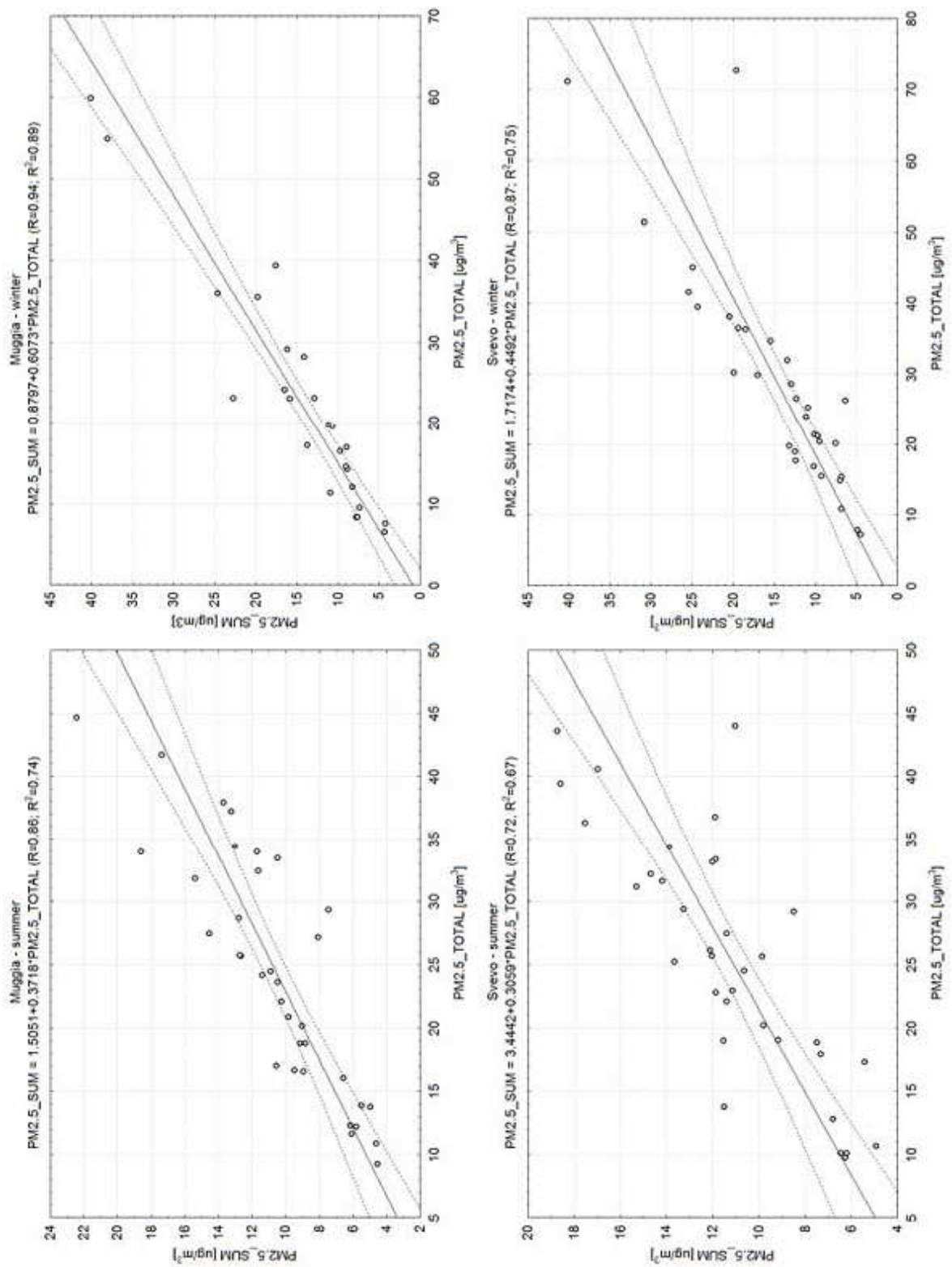


Figure 3 Comparison of PM_{2.5} concentration calculated as a sum of analytes (PM2.5_SUM) versus total PM_{2.5} measured on the filter (PM2.5_TOTAL)

Higher agreement was observed for winter time than for summer. This difference could be caused by stability of meteorological conditions. PPC scores were consecutively computed for each identified PC. These were converted to APCs, and mass as a sum of analytes of each sample (in $\mu\text{g}/\text{m}^3$) was regressed on the APCs. The model yielded a significant intercept (i.e. the impact of undefined sources called 'unexplained mass') only for Svevo district in the summer season, equal to $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ($R^2 = 0.94$). In Table 4, the source apportionment results for each district in the winter and summer seasons are presented.

	<i>Muggia</i>		<i>Svevo</i>	
	<i>Summer</i>	<i>Winter</i>	<i>Summer</i>	<i>Winter</i>
'Traffic'	8% (0.8 ± 0.4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	16%* (2.3 ± 2.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	4%* (0.5 ± 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	2% (0.3 ± 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
'Secondary emission'	74%* (7.8 ± 3.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	91%* (12.9 ± 5.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	45%* (5.1 ± 2.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	69%* (10.0 ± 6.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
'Combustion'			39%* (4.4 ± 2.1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	37%* (5.4 ± 3.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
'Specific source'	-	-	-	4%* (0.6 ± 1.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
'Sea spray'	13%* (1.4 ± 0.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	-	-	-
Unexplained	7% (0.7 ± 0.3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	-	15%* (1.7 ± 0.2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	-
<i>R</i>	0.96	0.96	0.97	0.98
<i>R</i> ²	0.92	0.91	0.94	0.96

Note * significant component in PCR regression model.

Table 4 Contribution to particulate mass from PCA identified sources for Muggia [$n = 595$ (summer) and $n = 442$ (winter)] and for Svevo [$n = 595$ (summer) and $n = 544$ (winter)]

It should be noted that for both locations and seasons the correlation between mass predicted by the model and experimentally measured mass is high, as the value of the correlation coefficient (R^2) varies in the range of $R^2 = 0.91$ for MW and $R^2 = 0.96$ for SW.

The results from the model show that the average combination of particulate matter at the Muggia site during summer time is such that 'secondary emission and combustion' is contributing the greatest share of the particulate matter (74%). The 'traffic' contribution is almost ten times lower than 'secondary emission and combustion' at 8%, while 'sea spray' is 13%. The model over-estimates total mass by only 2%. In the summer season in the Muggia district, the

combination of $PM_{2.5}$ sources is relatively stable in the case of 'traffic' and diversified for mixed 'secondary emission' and 'combustion' processes (Figure 4). This phenomenon indicates that the 'traffic' source of low emission is less susceptible to meteorological factors, while the 'secondary emission' and 'combustion' processes as associated with high emission are more influenced by wind strength and direction. The average combination of $PM_{2.5}$ in the Muggia district during winter indicates the highest contribution of 'secondary emission and combustion' and 'traffic' equal to 91% and 16%, respectively. An increase of 'secondary emission and combustion' and 'traffic' during the winter season might be explained by intensification of heating and prolonged starting of diesel engines. Such an explanation seems to be reasonable, since it was associated with the analysis of mass contribution as shown in the time series (Figure 4).

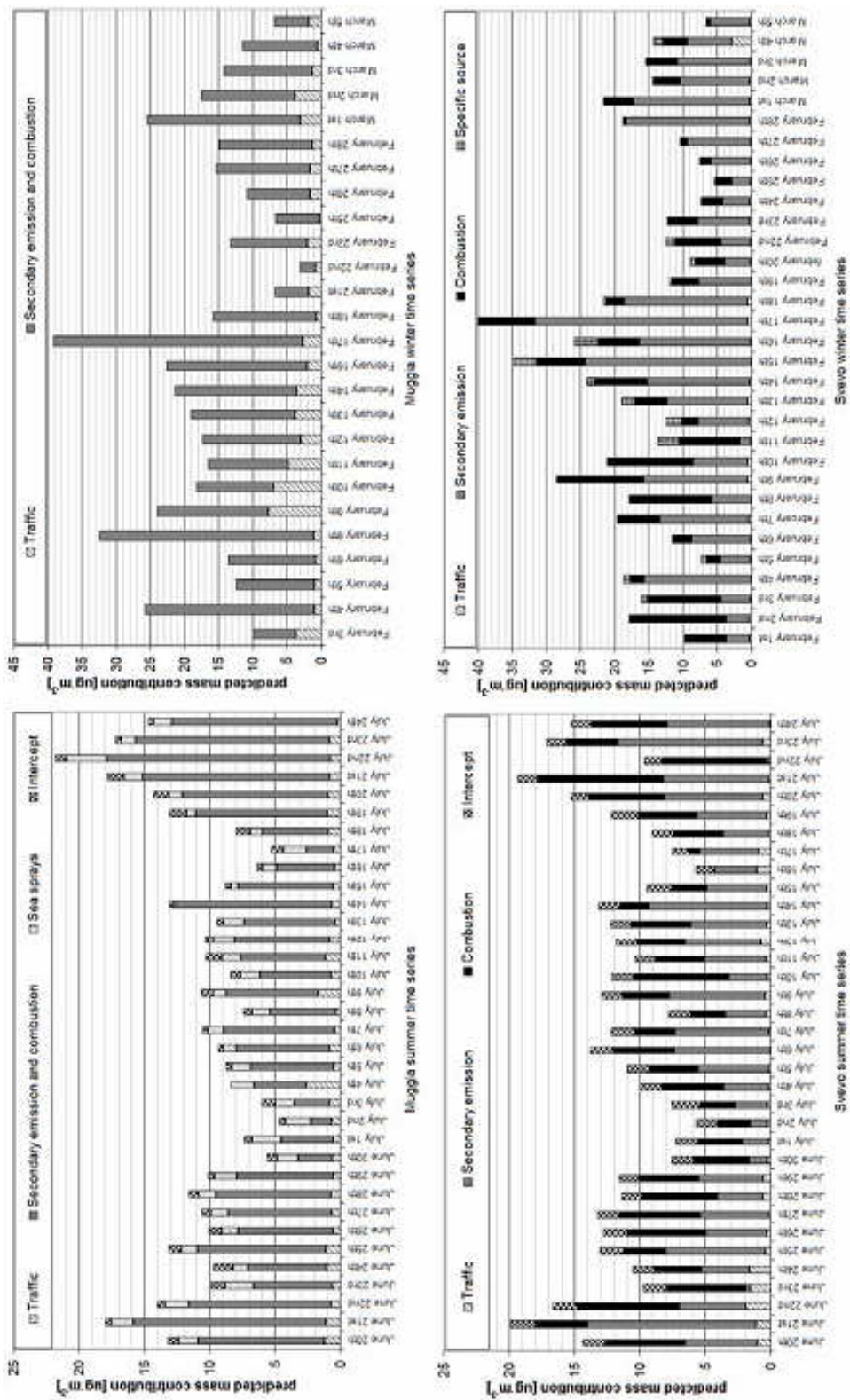


Figure 4 Time series of predicted PM_{2.5} daily source contributions, expressed in µg/m³ for Muggia and Svevo districts in winter and summer

The highest peaks for 'secondary emission' and 'combustion' processes are observed more frequently during mid-winter, which might be related to decreasing temperature and intensified heating. On the other hand, two distinctly visible peaks of increased 'traffic' emission (9th and 10th February) might be connected with the beginning of the winter holiday period in surrounding schools. In the case of MW, both 'specific source' and the unexplained part appear non-significant, and the PCR model overestimates particulate matter by about 7%. In the case of Svevo district in the summer season, the model shows comparable contributions of 'secondary emission' and 'combustion' equal to 45% and 39%, respectively. The lowest share of particulate matter (4%) emission is connected with 'traffic', while 15% cannot be explained by the model. Similarly, as in the case of MS, the combination of PM_{2.5} sources is relatively stable for 'traffic' and diversified for mixed 'secondary emission' and 'combustion' processes (Figure 3).

Moreover, the PCR model indicates only a minor 3% overestimation. The highest overestimation, but one that is still acceptable in the case of the source apportionment models was calculated in the case of Svevo district in the winter season. The total estimated mass was higher than that measured, by about 12%. Observed over-estimations are not systematic biases since they vary in the range of an insignificant 2–3% to 12%. They could be explained by natural variability of environmental measurements and uncertainties related to PCA and PCR modelling steps. As shown earlier by Hopke (1995) and Miller et al. (2002), in the case of receptor modelling applied to various environmental compartments, source contribution over- or underestimation of several percent (up to $\pm 20\%$) is acceptable, although underestimations require more detailed interpretation.

The modelled results show that the average combination of particulate matter at the Svevo site during winter time is such that 'secondary emission' and 'combustion' are contributing the greatest share of the particulate matter (69% and 37%, respectively). As presented in Table 4, the percentage contribution for both summer and winter seasons, are similar while mass concentration indicates decrease of 'secondary emission' and 'combustion' in summer of about 30%. The observed decrease can be explained by the shutting down of heating systems, especially domestic systems, during the summer season. The 'traffic' contribution

is minimal and calculated at 2%, while 'specific source' is 4%. Similarly to MW, the highest peaks for 'secondary emission' and 'combustion' processes are observed more frequently during mid-winter, and this might be related to decreasing temperature and intensified heating. Taking into consideration mass contributions, the contribution of 'secondary emission' and 'combustion' processes is almost one third higher in the winter season for both locations than in the summer. The percentage contribution of the 'traffic' source is generally higher in the Muggia district than at the Svevo site. In spite of the fact that the percentage contribution of the 'sea spray' source differs between districts both seasonally and quantitatively, the mass contribution is similar and comparable to results presented by Salvador et al. (2004) for Madrid city, which is also located near the Mediterranean Sea. As presented in Table 4, except for MW the contribution of the 'traffic' source does not exceed 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. In spite of the relatively small contribution of the 'traffic' source, it represents a substantial hazard for human health because of the high influence of possibly or probably carcinogenic PAHs. The time series of predicted $\text{PM}_{2.5}$ daily source contributions for Muggia and Svevo districts in the winter and summer seasons indicate highly similar patterns.

4. Conclusion

In this work source apportionment, modelling has been successfully applied to identify and characterise $\text{PM}_{2.5}$ sources in the City of Trieste. The application of principal component analysis allowed the identification of 'traffic', 'secondary emission', 'combustion' and 'sea spray' as the main $\text{PM}_{2.5}$ sources in the urban Muggia and Svevo districts. The contribution of these sources to $\text{PM}_{2.5}$ mass concentration was calculated using multiple linear regression analysis. Road 'traffic' reflected mainly automobile and truck exhaust gases and explained, in general, not more than 10% of the total mass, with one exception, winter in Muggia district, when it explained 16%. In spite of the relatively small contribution of the 'traffic' source, it is a substantial hazard for human health because of the high influence of possibly or probably carcinogenic PAHs. Mixed or separated processes reflected various burning activities ('secondary emission' and 'combustion processes') and explained the majority of total PM mass. This source

demonstrated seasonal variation. In spite of a similar percentage contribution for both districts and seasons, mass concentration indicates decrease of 'secondary emission' and 'combustion' processes in summer of about 30%. In the case of Muggia and Svevo districts the marine influence was close to negligible.

Acknowledgements

P. Fermo and A. Piazzalunga, from the University of Milan, are kindly acknowledged for the analysis of OC/EC; R. Urbani from the University of Trieste is acknowledged for the analysis of the anionic component; G. Giorgini from ARPA-FVG has supported PAHs data production. This research was supported financially as part of the project: 'Optimization of chemometrical techniques of exploration and modelling results originating from environmental constituents pollution monitoring' (1439/T02/2007/32).

References

- Abu-Allaban, M., Gertler, A.W. and Lowenthal, D.H. (2002) 'A preliminary apportionment of the sources of ambient PM₁₀, PM_{2.5}, and VOCs in Cairo', *Atmospheric Environment*, Vol. 36, pp.5549–5557.
- Amodio, M., Bruno, P., Caselli, M., de Gennaro, G., Ielpo, P., Daresta, B.E., Dambruoso, P.R., Placentino, C.M. and Tutino, M. (2008) 'Fine particulate matter in Apulia (South Italy): "chemical characterization"', in: O'Dowd, D.C. and Wagner, P.E. (Eds): *Nucleation and Atmospheric Aerosols*, Springer, Netherlands.
- Barbone, E., Bovenzi, M., Cavallieri, F. and Stanta, G. (1995) 'Air pollution and lung cancer in Trieste, Italy', *American Journal of Epidemiology*, Vol. 141, No. 12, pp.1161–1169.
- Buhamra, S.S., Bouhamra, W.S. and Elkilani, A.S. (1998) 'Assessment of air quality in ninety-nine residences of Kuwait', *Environmental Technology*, Vol. 19, pp.357–368.
- Burnett, R.T., Cakmak, S. and Brook, J.R. (2000) 'The effect of the urban ambient air pollution mix on daily mortality rates in 11 Canadian cities', *Canadian Journal of Public Health*, Vol. 89, pp.152–156.
- Chan, Y.C., Simpson, R.W., Mctainsh, G.H., Vowles, P.D., Cohen, D.D. and Bailey,

- G.M. (1999) 'Source apportionment of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane (Australia) by receptor modeling', *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp.3251–3268.
- Einax, J.W., Truckenbrodt, D. and Kampe, O. (1998) 'River pollution data interpreted by means of chemometric methods', *Microchemical Journal*, Vol. 58, pp.315–324.
- Einax, J.W., Zwanziger, H.W. and Geiß, S. (1997) *Chemometrics in Environmental Analysis*, Wiley, Weinheim.
- Einax, J.W., Zwanziger, H.W. and Geiß, S. (1997) *Chemometrics in Environmental Analysis*, Wiley, Weinheim.
- Fermo, P., Piazzalunga, A., Vecchi, R. and Valli, G. (2006) 'A TGA/FT-IR study for OC and EC quantification applied to carbonaceous aerosol collected in Milan (Italy)', *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 6, pp.255–266.
- Guo, H., Wang, T. and Louie, P.K.K. (2004) 'Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong-Kong: application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model', *Environmental Pollution*, Vol. 129, pp.489–498.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T. and Luhana, L. (1996) 'Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K.', *Environmental Science and Technology*, Vol. 30, pp.825–832.
- Henry, R.C., Lewis, C.W., Hopke, P.K. and Williamson, H.J. (1984) 'Review of receptor model fundamentals', *Atmospheric Environment*, Vol. 18, pp.1507–1515.
- Hopke, P. (1995) 'The mixture resolution problem applied to airborne particle source apportionment', in Einax, J. (Ed.): *Chemometrics in Environmental Chemistry*, Springer Verlag, Heidelberg.
- IARC (1983) *Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1. Chemical, Environmental and Experimental Data. IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals in Humans*, IARC, Lyon, France.
- Kim, M., Desphande, S.R. and Crist, K.C. (2007) 'Source apportionment of fine particulate matter (PM_{2.5}) at a rural Ohio River Valley site', *Atmospheric Environment*, Vol. 41, pp.9231–9243.
- Lee, E., Chan, C.K. and Paatero, P. (1999) 'Application of positive matrix

factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong', *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp.3201–3212.

Mackiewicz, A. and Ratajczak, W. (1993) 'Principal components analysis (PCA)', *Computational Geosciences*, Vol. 19, pp.303–342.

Miller, S.L., Anderson, M.J., Daly, E.P. and Milford, J.B. (2002) 'Source apportionment of exposures to volatile organic compounds, I. evaluation of receptor models using simulated exposure data', *Atmospheric Environment*, Vol. 36, pp.3629–3641.

Mumford, J.L., He, X.Z., Chapman, R.S., Cao, S.R., Harris, D.B. and Li, X.M. (1987) 'Lung cancer and indoor air pollution in Xuan Wei, China', *Science*, Vol. 235, pp.217–220.

Pavanello, S., Simioli, P., Carrieri, M., Gregorio, P. and Clonfero, E. (2002) 'Tobacco-smoke exposure indicators and urinary mutagenicity', *Mutation Research*, Vol. 521, pp.1–9.

Perrone, M.R., Turnone, A., Buccolieri, A. and Buccolieri, G. (2006) 'Particulate matter characterization at a coastal site in south-eastern Italy', *Journal of Environmental Monitoring*, Vol. 8, pp.183–190.

ARPA-FVG (2005) Rapporto sullo Stato dell'Ambiente – Aggiornamento. Available online at:
http://www.arpa.fvg.it/fileadmin/Informazione/Publicationi/RSA_2005/RSA05_Cap_05_ARIA_Parte_V.pdf

Rodes, C.E., Nasralla, M.M. and Lawless, P.A. (1996) An Assessment and Source Apportionment of Airborne Particulate Matter in Cairo, Egypt, Activity Report No. 22, prepared for the USAID Mission to Egypt under HP Activity No. 133-RCm Delivery Order No. 7.

Salvador, P., Artinano, B., Alonso, D.G., Querol, X. and Alastuey, A. (2004) 'Identification and characterization of source of PM10 in Madrid (Spain) by statistical methods', *Atmospheric Environment*, Vol. 38, pp.435–447.

Schauer, J.J., Rogge, W.F., Hildemann, L.M., Mazurek, M.A., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T. (2007) 'Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers', *Atmospheric Environment*, Vol. 41, pp.S241–259.

- Talebi, S.M. and Abedi, M. (2005) 'Determination of atmospheric concentrations of inorganic anions by ion chromatography following ultrasonic extraction', *Journal of Chromatography A*, Vol. 1094, Nos. 1–2, pp.118–121.
- Thurston, G.D. and Spengler, J.D. (1985) 'A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston', *Atmospheric Environment*, Vol. 19, No. 1, pp.9–25.
- US-DHHS (1995) Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Available online at: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html#bookmark05>
- US-EPA (1997) National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter, Federal Register 40 CFR Part 50, Vol. 62, No. 138.
- US-EPA (1987) Risk Assessment Guidelines of 1986–1987, EPA/600/8-87/045, US-EPA, Washington, DC.
- Wang, H. and Shooter, D. (2005) 'Source apportionment of fine and coarse atmospheric particles in Auckland, New Zealand', *Science of the Total Environment*, pp.189–198.
- Warshawsky, D. (1999) 'Polycyclic aromatic hydrocarbons in carcinogenesis', *Environmental Health Perspectives*, Vol. 107, No. 4, pp.317–320.
- Vallius, M., Lanki, T., Tiittanen, P., Koistinen, K., Ruuskanen, J. and Pekkanen, J. (2003) 'Source apportionment of urban ambient PM_{2.5} in two successive measurement campaigns in Helsinki, Finland', *Atmospheric Environment*, Vol. 37, pp.615–623.
- Vallius, M., Janssen, N.A.H., Heinrich, J., Hoek, G., Ruuskanen, J., Cyrys, J., Van Grieken, R., de Hartog, J.J., Kteyling, W.G. and Pekkanen, J. (2005) 'Source and elemental composition of ambient PM_{2.5} in three European cities', *Science of the Total Environment*, Vol. 337, pp.147–162.
- Vandeginste, B., Massart, D.L., Buydens, L., De Long, S., Lewi, P. and Smeyers-Verbeke, J. (1998) *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics*, Elsevier, Amsterdam.

ALLEGATO IV

Sulphur speciation of PM10 samples by XANES spectroscopy

Federico Cozzi, Italo Pellegrini, Gianpiero Adami, Edoardo Reisenhofer, Massimo Bovenzi and Pierluigi Barbieri

Articolo pubblicato su: Central European Journal of Chemistry 2009 Sep; 7(3): 395-401

Riassunto

La spettroscopia XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) fu usata per identificare i composti dello zolfo presenti in campioni di PM₁₀ raccolti simultaneamente in due siti con diverse situazioni ambientali nella provincia di Trieste; durante la stagione estiva ed invernale rispettivamente.

Il primo sito è un sito industriale localizzato vicino ad un'acciaiera mentre il secondo è un sito costiero.

L'analisi speciativa dello zolfo condotta sui campioni raccolti nel sito industriale ha permesso di individuare i seguenti composti solforati in entrambe le stagioni: composti organici (tiofeni o idrocarburi policiclici aromatici solforati) e solfati, durante la stagione estiva erano presenti anche i bisolfati.

Nel sito costiero erano presenti composti organici (tiofeni o idrocarburi policiclici aromatici solforati) e solfati durante la stagione invernale; a questi durante la stagione estiva si sommavano i bisolfati.

Il calcolo delle percentuali relative delle varie forme dello zolfo ha mostrato che i solfati sono la forma più abbondante nel sito industriale in entrambe le stagioni e nel sito costiero durante l'inverno (>98%); nel campione raccolto nel sito costiero durante l'estate, invece, le percentuali relative di solfati e bisolfati erano attorno al 60% ed al 40% rispettivamente.

Parole chiave: radiazione di sincrotrone; inquinamento industriale; acciaiera; tiofeni; idrocarburi policiclici aromatici solforati; solfiti

Abstract

Sulphur K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy was used to identify sulphur compounds in PM₁₀ samples collected simultaneously at two sites with different environmental situations in the province of Trieste (NE of Italy), during summer and winter season respectively.

The first site is an industrial site located near a steel mill plant and the second is a coastal site.

The sulphur speciation at the industrial site has shown the presence of the following sulphur compounds in both seasons: organic compounds (thiophenes or Polycyclic Aromatic Sulphur Heterocycles - PAHs) and sulphates while in the winter season sulphites were also present.

In the coastal site organic compounds (thiophenes or PASHs) and sulphate were found during winter season, moreover bisulphates were found during summer season.

Relative percentages of the different sulphur compounds have shown that sulphate is the most abundant form of sulphur in the industrial site samples during both seasons and in the coastal site sample collected during the winter season (>98%); in the coastal site sample collected during the summer season the relative percentages of bisulphate and sulphate were around 40% and 60% respectively.

Keywords: synchrotron radiation; industrial pollution; steel mill; thiophenes; PASHs; sulphites

1. Introduction

Among the most diffused air pollutants such as SO_2 , O_3 and NO_x , a peculiar role is played by the particulate matter of aerodynamic size less than $10\ \mu\text{m}$ in diameter (PM_{10}). PM_{10} has a variable and complex composition that includes a wide range of both organic and inorganic compounds.

Among the major elements that constitute PM_{10} , such as C (both organic and inorganic), O, N, Fe, K and Ca, sulphur is usually present in a percentage around 4% [1] and mainly in the sulphate form [2, 3].

Aerosols containing sulphate ions are one of the causes of many environmental effects like Earth's temperature and climate change by sunlight backscattering [4, 5], acidification of soil and water through wet and dry depositions [6], weathering of monuments and deterioration of museum objects [7]. Moreover they have adverse respiratory effects on human beings [8].

The predominant sources of sulphate (around 82%) are combustion of sulphur-containing fossil fuels (mainly coal and heavy oil) and industrial processes; the remaining percentage is due to natural sources like biogenic sources, volcanoes and sea spray [9, 10].

In addition to sulphate, other sulphur compounds, even if in smaller quantities, are present in PM_{10} . Among these, the more significant are:

- sulphides originated from natural sources (crude oil, natural gas, volcanic gases, hot springs and bacterial breakdown of organic matter) and industrial sources (food processing, coke ovens, paper mills, tanneries and oil refineries)
- organic sulphur compounds such as Methane Sulphonic Acid (MSA) originated from the photochemical oxidation of dimethylsulfide of biogenic origin [11]
- Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles (PASHs) whose major sources are diesel engine exhaust gases and thermal processing activities of coal [12].

No direct methods for speciation of different sulphur forms are available in the case of amounts like those collected with PM_{10} samples (usually no more than a few milligrams).

Moreover usual wet chemical methods already used for soils [13] are not applicable, while chromatographic techniques such as GC-MS have several drawbacks, which are discussed in [12], due to other compounds largely present in PM_{10} such as PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons).

An alternative approach can be provided by X-ray absorption near edge spectroscopy (XANES), that has already been used to distinguish and measure species of S in several matrices such as coal [14], petroleum and asphaltenes [15], minerals [16], biological samples [17-19], soils [13, 20, 21], as well as in matrices similar to PM_{10} like residual oil fly ash particulate matter [22, 23].

Very few previous works focused on sulphur XANES speciation. Huggins and colleagues [24] worked on some standard reference materials and on just one real PM_{10} sample; in this case, the only S species that have been detected were sulphates. Takahashi and colleagues [25] reports speciative S analyses from size-fractionated aerosols from a single site, collected in Japan during an episode of heavy dust transport from China and in absence of such transport. Matsumoto and colleagues [26] reports some S speciative analyses on diesel vehicular emissions.

In the present study we refer about analyses on four PM_{10} samples collected in two seasons and in two sites with different environmental situations (one close to an industrial plant and the other three kilometers apart). Questions on the stability of reduced sulphur species in PM_{10} daily samples can also arise, due to the sampling procedure that implies continuous pumping of atmospheric oxygen on the sample during the sampling period (usually 24 h). Recent papers have shown how oxidants can have influence on organic pollutants sampled on PM [27-29].

In the present paper we aim at confirming XANES adequacy for PM_{10} microanalyses of different sulphur compounds from real samples by recording spectra of the unknown samples and then comparing it with spectra of standard samples of the different sulphur compounds [30].

2. Experimental Part

2.1 Sampling sites

PM₁₀ samples were collected, during winter and summer season respectively, at two sites in the province of Trieste (NE of Italy): one site is located in the city of Trieste in a mixed industrial-residential area within 1 Km East from an integrated steel mill plant (from here on termed industrial site) and the other located in the Municipality of Muggia on the sea coast 3 km South of the steel mill (from now termed coastal site) (See figure 1).

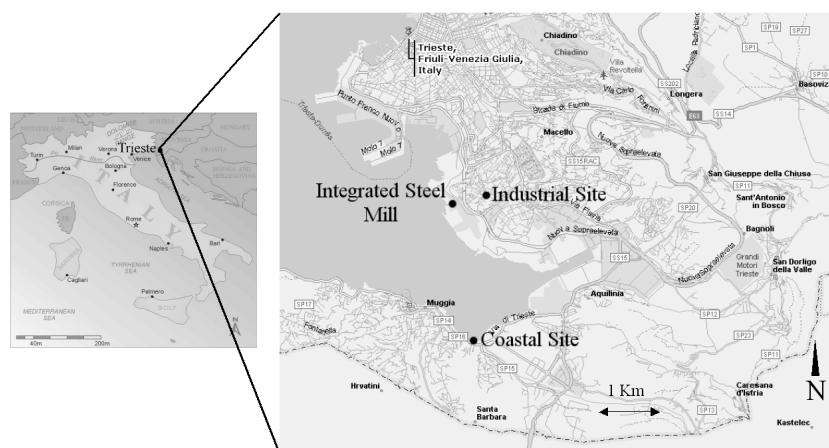


Figure 1 Map of Trieste and the surroundings, showing the locations of two sampling sites and the integrated steel mill

The plant is a source of major environmental complaints for the inhabitants of the residential area since the coke plant, even if a small one (coke production: 450.000 tons year⁻¹), has relevant pollutant emissions in the atmosphere.

The coke is produced using the so-called "by-product" process. In this process the coal is pyrolyzed in coke oven batteries for 12-20 hours and then it is pushed out of the ovens, quenched and sent to the steel production part of the plant.

Owing to fugitive emissions, during coke production several pollutants are emitted, such as Particulate Matter (0.7 to 7.4 kilograms per ton of produced coke), Volatile Organic Compounds (VOCs), Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs), methane, ammonia, carbon monoxide, hydrogen cyanide, sulphur oxides and hydrogen sulphide (especially from pushing operations) [31, 32].

2.2 Sample collection and handling

The PM₁₀ samples were collected simultaneously on 46 mm quartz fibre filters by a TCR Tecora® Skypost PM sampling system with an EN 12341 European PM10 sampling head.

The flow rate and the sampling time following the European Union (EU) regulations (1999/30/CE) were set at 2.3 m³/h and 24h respectively, resulting in a nominal sampling volume of 55.2 m³.

The net mass of the PM₁₀ was measured by weighting the filters before and after sampling by an electronic microbalance with a reading precision of 0.01 mg.

To obtain a reliable mass measurement, the filters were conditioned for 48 h in an Aquaria® Activa Climatic conditioning chamber at a temperature of 20 ± 1°C and humidity of 50 ± 5%, before and after the sampling.

After the sampling, the filters were frozen until the measures were carried on.

2.3 Facility and beamline

The XANES measurements were made at the beamline ID-21 at European Synchrotron Radiation Facility of Grenoble (F). The beamline is described in [33].

In synthesis, the scanning X-ray microscope uses a Fresnel zone plate as focusing optics, which de-magnifies the synchrotron X-ray source, produced by an electron beam (energy: 6 GeV; average current: 190 mA), to generate a sub-micron probe with high flux. The monochromaticity of the beam and the energy scan were ensured by a fixed exit double crystal Si <1 1 1> monochromator located upstream from the microscope.

The sulphur K-line X-ray fluorescence was recorded with a Röntgen detector. The scanning transmission X-ray microscope at beamline ID-21 at the allows for NEXAFS studies at the K-absorption edge of sulphur at E = 2472 eV combined with fine spatial (300 nm) and spectral resolution (0.35 eV).

We collected XANES spectra by irradiating disks of 10 mm diameter obtained subsampling the 47 mm quartz filters with X-rays in the energy range between 2440 and 2580 eV with stepwise increasing energies in 0.2 eV increments and a dwell time (duration of irradiation with X-rays of a distinct energy) of 0.1 s. The intensity of transmission and fluorescence at the various energies was recorded

and the spectra were acquired in fluorescence mode. Repeated comparisons between the transmission and the fluorescence spectra of selected samples assured that self-absorption was not a problem during the XANES measurements. For each spectrum, the signals of 15 scans were compiled. The energy calibration was done with pure CaSO_4 (white line peak maximum: 2482.5 eV) and CaS.

The speciation of S was assessed in the standard substance and samples by recording XANES spectra in a nonfocussed mode (with the zone plate removed), the size of the beam being determined by a 200 μm pinhole. In this mode an area of 0.13 mm^2 of the sample was analysed integrating the signal from all material in that area. The incident beam intensity was monitored using a photodiode with a central hole, inserted in the beam and measuring the fluorescence signal from a thin 0.8 mm Al foil covering it.

2.4 Data Reduction

All data were baseline-corrected and normalized to the edge jump. The original spectra were smoothed by means of the Golay–Savitzky algorithm.

Data reduction and analyses were performed by using commercial software packages (Microcalc Origin) and free software packages (XOP by ESRF and APS).

3. Results and Discussion

At first glance, the spectra obtained from industrial and coastal site samples in both seasons (figure 2 and 3) consisted of a very strong peak at 2482.5 eV.

However a detailed analysis of the spectra (zoomed areas a and c in figures 2 and 3) revealed, for both sites and seasons, the presence of another weaker peak near 2474.1 eV. In the winter samples at both sites and in the summer industrial sample another weak peak around 2475.8 eV was found. The zoomed area b on figure 2 revealed for the winter industrial sample an even further weaker peak at 2479.0 eV, partially covered by the strong peak at 2482.5 eV.

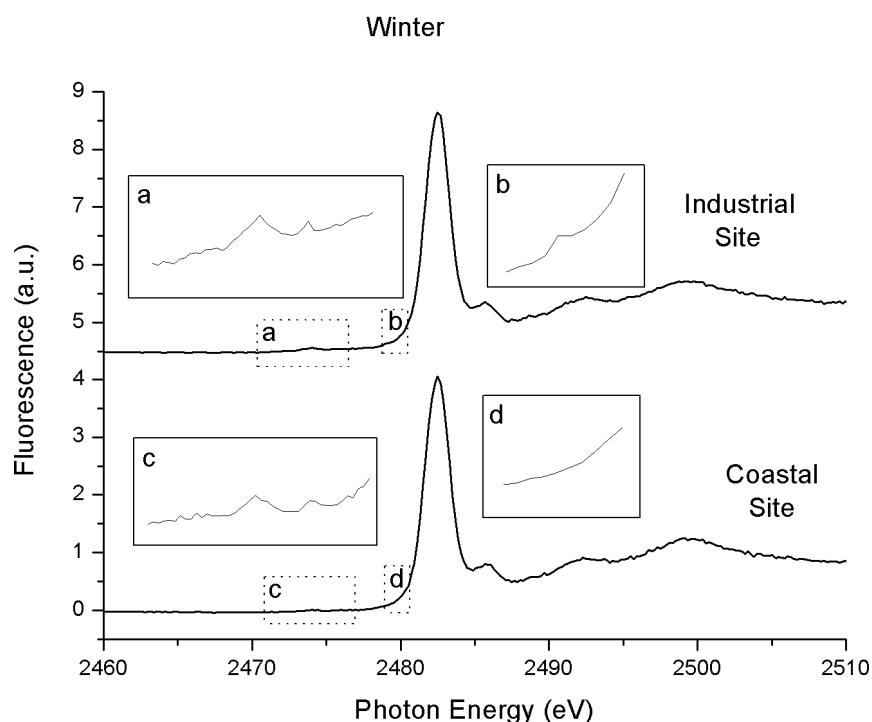


Figure 2 Sulphur K-edge XANES spectra for the PM₁₀ samples of the two sites collected during the winter season (zoomed areas a and c: detail between 2470 eV and 2478 eV; zoomed areas b and d: detail between 2478 eV and 2480 eV)

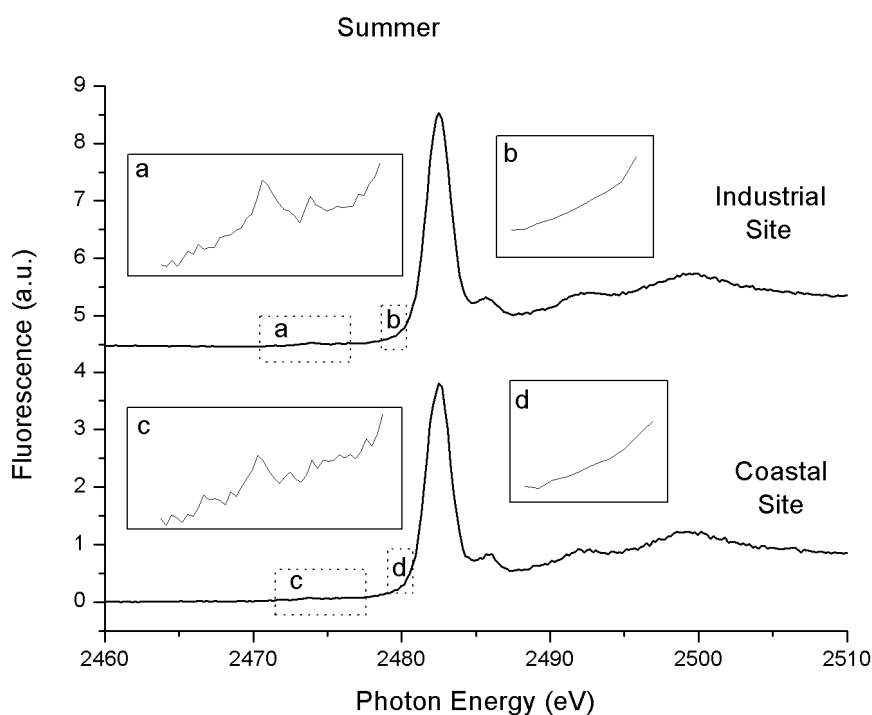


Figure 3 Sulphur K-edge XANES spectra for the PM₁₀ samples of the two sites collected during the summer season (zoomed areas a and c: detail between 2470 eV and 2478 eV; zoomed areas b and d: detail between 2478 eV and 2480 eV)

To confirm the observation obtained from direct exam of the above mentioned spectra about the number of sulphur species present in the samples, the second derivative of the data was calculated since this is a good way to determine the number of components that constitute a sample of unknown composition [34].

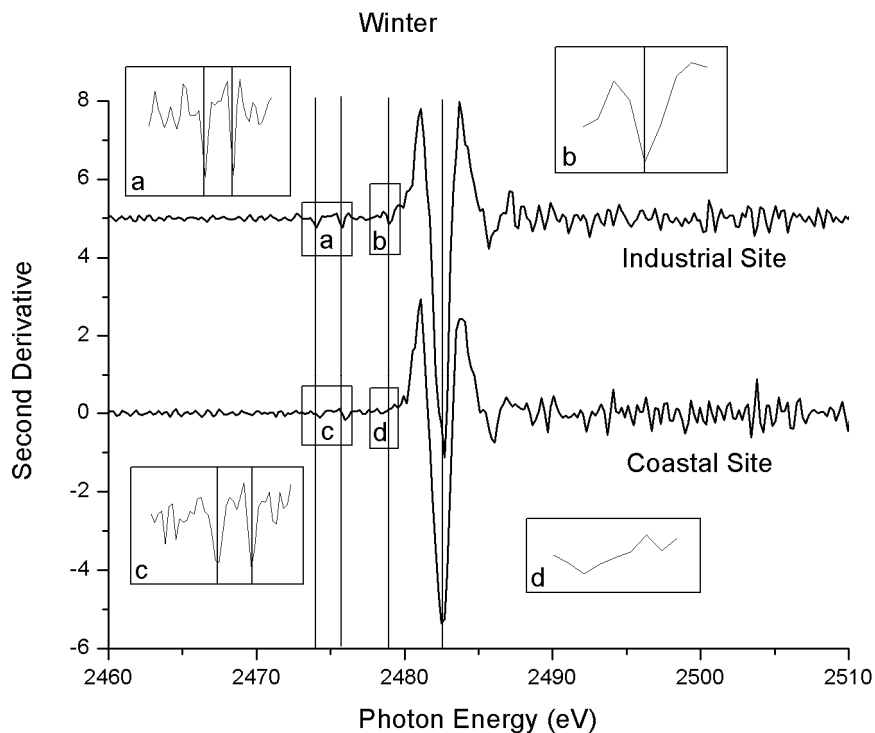


Figure 4 Second derivative of the sulphur K-edge XANES spectra for the PM_{10} samples in the two sites of the two sites collected during the winter season (zoomed areas a and c: detail between 2470 and 2478 eV; zoomed areas b and d: detail between 2478 and 2480 eV)

The second derivative analysis confirmed the presence of four sulphur species in the PM_{10} sampled at the industrial site, while three species were present at the coastal site.

The second derivative of the data for samples collected during summer season in both sites is shown in figure 5, while the zoom boxes a, b, c and d display the areas at 2474.1 eV and 2479.0 eV in more detail; the vertical lines show the different sulphur species again.

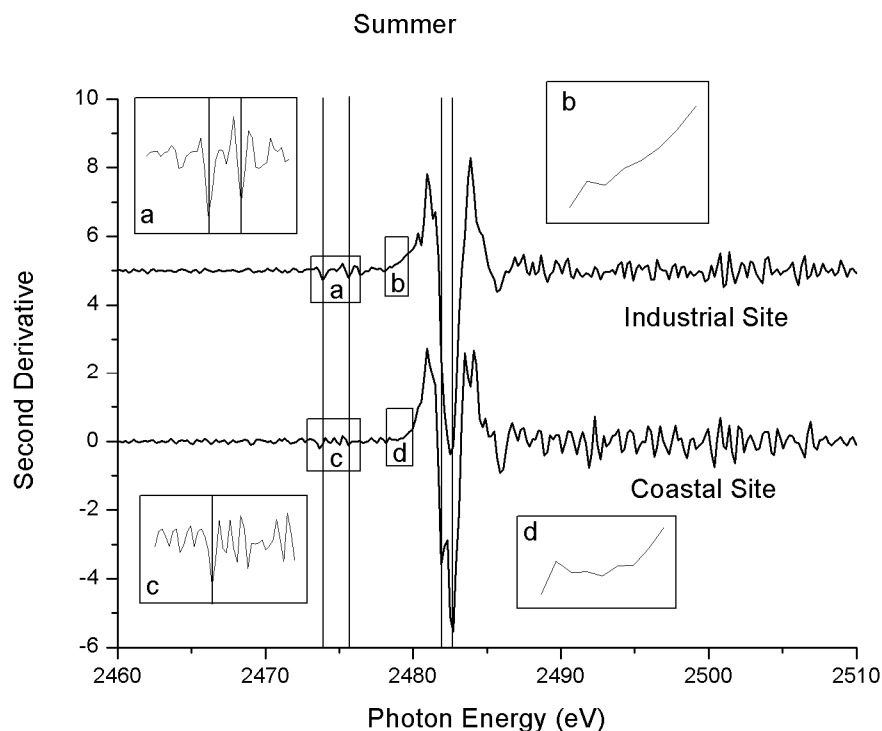


Figure 5 Second derivative of the sulphur K-edge XANES spectra for the PM₁₀ samples in the two sites of the two sites collected during the summer season (zoomed areas a and c: detail between 2470 and 2478 eV; zoomed areas b and d: detail between 2478 and 2480 eV)

The second derivative analysis confirmed the presence of three sulphur species in the PM₁₀ sampled at the industrial site. The second derivative marked a significant difference between the summer coastal sample and the other three samples: the strong peak at 2485.2 eV has shown an asymmetry that was almost unnoticeable in figure 3. This finding provides indications about the presence of three sulphur species in this sample.

The sulphur compounds in the two samples were identified by comparing the energies of peak maxima of a spectrum (first derivative = 0 second derivative < 0) with the white line energies of different sulphur standard compounds shown in table 1.

			Peak energies of the sulphur K-edge white lines (eV)				
S Compound	Oxidation state of the sulphur form	Reference	[14]	[15]	[16]	[20,21]	[22,23]
Inorganic sulphide Type I	S ²⁻	-2			2468.9	2469.4	2470.0
Inorganic sulphide Type II	S ₂ ²⁻	-1	2471.5		2470.8	2471.9	
Elemental S	S ⁰	0	2472.0			2472.5	2472.0
Organic polysulphide	R-S-S-S-R'	+ 0.15				2473.0	
Organic disulphide	R-S-S-R'	+ 0.2	2472.2	2472.2		2472.6	
Thiol	R-SH	+ 0.5				2473.4	
Organic monosulfides	R-S-R'	+ 0.5	2472.7	2473.5		2473.4	
Thiophenes		+1	2473.3	2473.0			2473.3
Sulfoxide	R-S(=O)-R'	+ 2	2475.4	2476.0		2475.8	
Sulphite	SO ₃ ²⁻	+ 3.68				2478.7	
Sulphone	R-S(=O) ₂ -R'	+ 4	2479.5	2480.0		2480.2	
Sulphonate	R-SO ₂ -O-X	+ 5	24781.1	2481.0		2481.3	
Ester sulphate	R-O-SO ₃	+ 6				2482.5	
Inorganic sulphate	SO ₄ ²⁻	+ 6	2482.1	2483.0		2482.5	2482.5

Table 1 Energy position of the sulphur K-edge white line for different sulphur compounds from literature data: coal [14], petroleum and asphaltenes [15], minerals [16], soils [19-21], residual oil fly ash [22,23]

The energy position of the white line for the sulphur s → p transition peak varies between 2469 and 2483 eV, depending on the type of oxidation states of sulphur. It can also be noted that the absolute values obtained for the same S species from different studies at different beamlines differed slightly from each other and also between a solid sample and dissolved sample of a given compound [17]. However, a strong correlation between the electronic oxidation state of the S atom in an S-containing compound and the peak energy of the white line can be observed [20].

The strong peak at 2482.5 eV in both seasons for the industrial site samples and winter coastal sample was associated with sulphur in sulphate form; however the asymmetry of this peak in the summer coastal sample suggests [35] the presence of bisulphate sulphur forms together with the sulphate forms.

Comparing the shape of the peak and also its second derivative with literature data for different sulphate salts [25], as well as the standard CaSO₄ spectrum, it may be deduced that the sulphate is present predominately in the CaSO₄ form. These sulphate particles are likely formed by the reaction between CaCO₃ and sulphate ions in the atmosphere [36].

The small peaks near 2474.1 and 2475.8 eV are associated with sulphurated organics as thiophenic compounds or PASHs (Polycyclic Aromatic Sulphur Heterocycles) [23, 24, 35, 37]. These compounds are released mainly by diesel

engines and during coal thermal processes like coke production [12, 38, 39] and are associated with organic carbon in atmospheric aerosols.

The small peak at 2479.0 eV, present only in the industrial site sample collected during the winter season, can be assigned to sulphite compounds. According to other authors [40], these compounds mostly originate from pollution sources containing SO₂ and transition metals, like smelters and coal thermal processes. This is compatible with the integrated steel mill emissions since no other plants using coal are present in the area.

No peaks related with sulphide were found even if coke production releases usually around 50–80 g of hydrogen sulphide per ton of coke from pushing operations [31].

This can be explained with the fact that hydrogen sulphide in polluted atmosphere is rapidly oxidized to SO₂ [41] and sampling can contribute to flux oxidants over collected PM [27-29]

After qualitative analysis, the relative proportions of the sulphur forms were estimated by means of a least-squares fitting procedure using Gaussian curves for the different sulphur forms peaks and an arctangent curve for the edge step at 2481 eV (oxidized S) [20].

However since the area of the S white line peak is also proportional to the number of 3p orbital vacancies in a single one-electron model, and thus increases as the oxidation state of the S atom increases, the contribution of S species with different electronic oxidation states of the S atoms to total S was calculated by correcting the measured peak areas using the weights proposed by [20].

The main sulphur form present in the industrial site samples for both season and in the coastal site sample for the winter season is the sulphate form (more than 98%) while the relative percentages of the other sulphur compounds were not quantified due to the small peak areas; in the summer coastal sample the relative percentages of bisulphate and sulphate were about 40% and 60% respectively.

The spectra of the industrial site sample in both seasons and of the winter coastal sample reported in figures 2 and 3 shows an high degree of similarity with the one

of NIST Diesel PM (SRM 1650) reported in [24] while the spectrum of the summer coastal sample is more similar to the NIST Urban PM (SRM 1648) spectrum from the same paper.

Taking into consideration all the results obtained we can deduce that sulphur XANES is a suitable and sensitive method for direct speciative analysis of sulphur on real PM₁₀ samples.

4. Conclusions

This is one of the first studies where real PM₁₀ samples were analysed by XANES spectroscopy for sulphur speciation. Two different sites were considered, representing situations from environments close in space; one of these sites is influenced by an industry that is a potential source also for sulphur compounds.

The main benefit of the proposed approach based on XANES appears to be the possibility of achieving information on sulphur compounds belonging to different chemical classes (i.e. elemental sulphur, sulphides, sulphates, organic sulphur compounds) with a "one shot" non-destructive analytical approach on atmospheric aerosol samples with a mass of milligrams or less and with minimal sample preparation, avoiding in this way the problem of artefact generation. The evidences of formation of artefacts due to oxidation of different compounds (PAHs), obtained while sampling PM, points at taking into account the opportunity of implementing an oxidant denuder sampler (as suggested in method EN 15549) when aiming at speciation analyses.

The evidence of the presence of several sulphur compounds in the PM₁₀ samples calls for further investigations applying also ion and gas chromatographic analyses, with the aim of getting sound basis for source apportionment.

5. Acknowledgments

Pierluigi Barbieri, Federico Cozzi and Italo Pellegrini thanks the European Synchrotron Radiation Facility for funding the experiment (proposal ME820). We are very grateful to Dr. Murielle Salomé for the help and assistance during the experiments.

References

- [1] G. M. Marazzan, S. Vaccaro, G. Valli, R. Vecchi, *Atmos Environ* 35, 4639 (2001)
- [2] C. W. Sweet, D. F. Gatz, *Atmos Environ* 32 (6), 1129 (1998)
- [3] B. Montes, M. Elfman, B.G. Martinsson, *Nucl Instrum Meth B* 109/110, 511 (1996)
- [4] J. T. Kiehl, B. P. Briegleb, *Science* 260 (5106) 311 (1993)
- [5] P. Yuen, D. A. Hegg, T. V. Larson, *J Appl Meteorol* 33 (7), 848 (1994)
- [6] J. N. Galloway, *Water Air Soil Pol* 85 (1), 15 (1995)
- [7] R. Van Grieken, F. Delalieux, K. Gysels, *Pure Appl Chem* 70 (12), 2327 (1998)
- [8] R. T. Burnett, R. Dales, D. Krewski, R. Vincent, T. Dann, J. R. Brook, *Am J Epidemiol* 142 (1), 15 (1995)
- [9] X. Querol, A. Alastuey, A. Chaves, B. Spiro, F. Plana, A. Lopez-Soler, *Atmos Environ* 34, 333 (2000)
- [10] D. Stirling, *The Sulfur Problem* (Royal Society of Chemistry, London, 2000)
- [11] G. Kouvarakis, N. Mihalopoulos, *Atmos Environ* 36, 929 (2002)
- [12] J. T. Andersson, A. H. Hegazi, B. Roberz, *Anal Bioanal Chem* 386, 891 (2006)
- [13] J. Prietzel, J. Thieme, U. Neuhäusler, J. Susini, I. Kögel-Knabner, *Eur J Soil Sci* 54, 423 (2003)
- [14] G. P. Huffman, S. Mitra, F. E. Huggins, N. Shah, S. Vaidya, Fulong Lu, *Energ Fuels* 5, 574 (1991)
- [15] G. Sarret, J. Connan, M. Kasrai, G. M. Bancroft, A. Charrié-Duhaut, S. Lemoine, P. Adam, P. Albrecht, L. Eybert-Bérard, *Geochim Cosmochim Acta* 63 (22), 3767 (1999)
- [16] C. Suguira, *J Chem Phys* 74, 215 (1980)
- [17] I.J. Pickering, R.C. Prince, T. Divers, G.N. George, *FEBS Lett* 441, 11 (1998)
- [18] A. Rompel, R.M. Cinco, M.J. Latimer, A.E. McDermott, R.D. Guiles, A. Quintanilha, *P Natl Acad Sci USA* 95, 6122 (1998)
- [19] A. Prange, I. Arzberger, C. Engemann, H. Modrow, H., O. Schumann, H. G. Trüper, R. Steudel, C. Dahl, J. Hormes, *Biochim Biophys Acta* 1428, 446 (1999)
- [20] K. Xia, F. Weesner, W. F. Bleam, P.R. Bloom, U.L. Skyllberg, P.A. Helmke, *Soil*

Sci Soc Am J 62, 1240 (1998)

[21] J. Prietzel, J. Thieme, M. Salomé, H. Knicker, Soil Biol Biochem 39, 877 (2007)

[22] F. E . Huggins, G. P. Huffman, W. P . Linak, C . A. Miller, Environ Sc Technol 38 (6), 1836 (2004)

[23] S. Pattanaik, F. E . Huggins, G. P. Huffman, W. P . Linak, C . A. Miller, Environ Sci Technol 41 (4), 1104 (2007)

[24] F. E. Huggins, N. Shah, G.P. Huffman, J.D. Robertson, Fuel Process Technol 65-66, 203 (2000)

[25] Y. Takahashi, Y. Kanai, H. Kamioka, A. Ohta, H. Maruyama, Z. Song, H. Shimizu, Environ Sci Technol 40 (16), 5052 (2006)

[26] S. Matsumoto, Y. Tanaka, H. Ishii, T. Tanabe, Y. Kitajima, J. Kawai, Spectrochim Acta B 61, 991 (2006)

[27] M. Goriaux, B. Jourdain, B. Temime, J.- L. Besombes, N. Marchand, A. Albinet , E. Leoz - Garziandia , H. Wortham, Environ Sci Technol 40, 6398 (2006)

[28] C. Schauer, R. Niessner and Ulrich Poeschl, Environ Sci Technol 37, 2861 (2003)

[29] EN 15549:2008, Air quality method for determination of benzo[a]pyrene in ambient air

[30] J. Susini, M. Salomé, B. Fayard, R. Ortega, B. Kaulich, Surf Rev Lett 9 (1), 203 (2002)

[31] World Bank, Coke Manufacturing, 1998 ([http://lnweb18.worldbank.org/essd/envext.nsf/51ByDocName/CokeManufacturing/\\$FILE/HandbookCokeManufacturing.pdf](http://lnweb18.worldbank.org/essd/envext.nsf/51ByDocName/CokeManufacturing/$FILE/HandbookCokeManufacturing.pdf))

[32] USEPA (US, Environmental Protection Agency), Air Chief, 2008 (http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch12/final/c12s02_may08.pdf)

[33] R. Barrett, B. Kaulich, M. Salomé, J. Susini, In: W. Meyer-Ilse, T. Warwick & D. Attwood (Eds), X-Ray Microscopy: 6th International Conference, Aug. 2–6 1999, Berkeley, CA, (American Institute of Physics, Melville, NY) 458

[34] A. Jokic, J. N. Cutler, Elena Ponomarenko, G. Van Der Kamp, D. W. Aanderson, Geochim Cosmochim Ac 67 (14), 2585 (2003)

[35] F. E. Huggins, G. P. Huffman, J. D. Robertson, J Hazard Mater 74, 1 (2000)

- [36] I. Mori, M. Nishikawa, Y. Iwasaka, *Sci Total Environ* 224, 87 (1998)
- [37] G.P. Huffman, F.E. Huggins, N. Shah, R. Huggins, W.P. Linak, C.A. Miller, R. J. Pugmire, H. L.C. Meuzelaar, M. S. Seehra, A. Manivannan, *JAPCA Air Waste Man* 50, 1106 (2000)
- [38] T. Schade, B. Roberz, J. T. Andersson, *Polycycl Aromat Comp* 22, 311 (2002)
- [39] USEPA (US, Environmental Protection Agency), *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Polycyclic Organic Matter*, Office of Air Quality Planning And Standards, Report No: EPA-454/R-98-014, Agency Research Triangle Park, 1998
- [40] D.J. Eatough, T. Major, J. Ryder, M. Hill, N. F. Mangelson, N.L. Eatough, L.D. Hansen, R.G. Mearsheimer, J.W. Fischer, *Atmos Environ* 12, 263 (1978)
- [41] J. Bowyer, *Residence Time for Hydrogen Sulfide in the Atmosphere Literature Search Results*, February 6, 2003 (http://daq.state.nc.us/toxics/studies/H2S/H2S_Ambient_Air.pdf)

ALLEGATO V

Characterization of low-Z elements in airborne particulate matter samples using μ -SRXRF

F. Cozzi, G. Gržinić, S. Cozzutto, P. Barbieri, E. Reisenhofer, M. Bovenzi, G. Adami

Articolo inviato a: X-Ray Spectrometry

Riassunto

La micro fluorescenza a raggi-X con radiazione di sincrotrone (μ -SRXRF - *Micro Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence*) è una potente tecnica spettroscopica che usa la radiazione di sincrotrone per indurre fluorescenza a raggi X nei campioni e così da informazioni esaustive su scala micro- e sub micrometrica.

Tra i maggiori vantaggi della spettroscopia μ -SRXRF sono la sua natura non distruttiva e che i campioni possono essere analizzati senza trattamenti preliminari. Presso l'*European Synchrotron Radiation Facility* di Grenoble (F) abbiamo analizzato un campione di PM₁₀ raccolto in un sito urbano-industriale della provincia di Trieste, per determinare le possibili correlazioni spaziali tra elementi a basso Z (S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe e Ba) e per studiare se fosse possibile utilizzare le tecniche di analisi delle immagini per determinare la granulometria delle particelle di PM₁₀ contenenti i sopracitati elementi. Abbiamo trovato una correlazione significativa tra Ca e S che, abbinata con i dati di uno studio correlato, indica che la maggior parte dei solfati sono presenti come CaSO₄.

La granulometria ricavata da tecniche di analisi delle immagini ha mostrato che alcuni elementi (Fe, Ca e S) sono più adatti a questo tipo di analisi di altri.

Abbiamo anche studiato l'omogeneità spaziale di un materiale certificato di PM_{2.5} (NIST SRM-2783), analizzando quattro aree adiacenti (area totale: 1mm²).

Il materiale certificato ha mostrato una %RSD minore del 7% per Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, V, Cr, Fe e Ba, mentre, Ti e Mn hanno mostrato una %RSD vicina al 17%.

Parole chiave: fluorescenza a raggi X; radiazione di sincrotrone; PM₁₀; materiale certificato; distribuzione elementale; tecniche di analisi delle immagini

Abstract

Micro Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence (μ -SRXRF) is a powerful spectroscopic technique that uses synchrotron radiation to induce x-ray fluorescence in samples and provide exhaustive information on the micron and sub-micron scale. Among the major advantages of μ -SRXRF spectroscopy are its non-destructive nature and the fact that samples can usually be analyzed with no pre-treatment.

At the ESRF (Grenoble, France) ID-21 beamline we have examined a PM₁₀ sample collected at an urban-industrial site in the Province of Trieste (Italy) in order to determine possible spatial correlations among low-Z elements (S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe and Ba), as well as investigating the possibility of using imaging techniques as a way to determine the granulometry of PM₁₀ particles containing the aforementioned chemical elements. We have found a consistent significant correlation between Ca and S which, coupled with data obtained in a related study, indicates that a major part of the sulphate is present as CaSO₄. Granulometry measurement via imaging techniques has shown that some elements like Fe, Ca and S are more suited to this type of analysis than others.

Additionally we have investigated the spatial homogeneity of a PM_{2.5} certified reference material (NIST SRM-2783) by analyzing four adjacent areas on the certified sample (total area: 1 mm²). The SRM has shown a %RSD less than 7% for Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, V, Cr, Fe and Ba while Ti and Mn have shown a %RSD close to 17%.

Keywords: X-ray Fluorescence, Synchrotron radiation, PM₁₀, Certified Reference material, Elemental distribution, Imaging techniques

1. Introduction

Among the various types of pollution present in modern societies, air pollution in particular has been the object of much debate, especially regarding urban areas where high concentrations of population as well as industrial activities and vehicular traffic can be found. Several studies have linked air pollution, both in gaseous form and airborne particulate, to an increase in the occurrence of acute respiratory conditions as well as daily mortality rates among urban population [1-6]. While the knowledge on gaseous pollutants has been adequate for quite some time now, in the last 20 years much time and effort has been invested in the study of airborne particulate matter (PM). This type of pollutant is made of liquid and solid particles of microscopic size which can be found suspended in atmosphere and can be introduced in the human body by inhalation. Generally the two PM types of major analytical and toxicological interest are those of aerodynamic size equal or lower than $2.5\ \mu\text{m}$ (PM_{2.5}) and equal or lower than $10\ \mu\text{m}$ (PM₁₀). PM is characterized by a variable and complex chemical composition which encompasses a wide range of both organic and inorganic compounds. Among the elements that can be found, the predominant ones in the coarser fraction are C (from organic and inorganic sources), O, N, Fe, K, Ca and S while the majority of the heavy metal content is present in the fine fraction [7-9]. Many studies have been conducted on the source and chemical composition of airborne particulate matter [10-16]. Micro Synchrotron Radiation X-Ray Fluorescence (μ -SRXRF) spectroscopy has turned out as a valuable tool for such studies since it allows the simultaneous analysis of many elements as well as their spatial distribution on the microscopic scale while being non-destructive and thus allowing for analysis of sensitive environmental samples. In our work we have endeavoured to take advantage of these aspects of the technique to study the spatial distribution of elements as a way to determine possible spatial correlations between the various elements, as well as investigating the possibility of using imaging techniques as a way to determine the granulometry of PM₁₀ particles containing the various chemical elements encompassed by our study.

We have also combined these results with those obtained by an X-Ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectroscopy study of the sulphur present in the

sample analyzed in this study as well as other samples [17].

2. Experimental

2.1. Sampling site

The sampling station (owned by ARPA – FVG) [18] used to collect the PM₁₀ sample for this study was situated in Via del Carpineto, Trieste (Italy) at coordinates 45° 37' 23" N and 13° 47' 14" E (Fig. 1).

This sampling site is located in a mostly residential area characterized by moderate vehicular traffic. However the area is less than 1 km away from an integrated steel mill plant with an annual production of 450,000 tons of coke used in the integrated process. During coke production various pollutants are emitted, among others, Volatile Organic Compounds (VOCs), Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAHs), methane, ammonia, carbon monoxide, hydrogen cyanide, sulphur oxides and PM [19].



Figure 1 – Satellite image of the sampling site location. The integrated steel mill is marked in red

2.2. Sampling instrumentation, methods of collection and handling

The PM₁₀ sample was collected on the 12th of April 2004 using a TCR Tecora Skypost PM ponderal sampling system equipped with an EN 12341 European PM10 sampling head on a 47 mm quartz fibre filter. In accordance with the European Union directive 1999/30/CE, the air flow rate was set to 2.3 m³/h while the sampling time was set to 24h, resulting in a nominal sampling volume of 55.2 m³. The filter used for sampling was conditioned for 48 hours (before and after the sampling procedure) in an Aquaria Activa Climatic chamber at a temperature of 20 ±1 °C and humidity of 50 ± 5%. The mass of the PM₁₀ collected was obtained by measuring the weight of the filter before and after sampling with an electronic microbalance (precision 0.01 mg). The sample was then kept at -20 °C until use.

2.3. Facility

The micro-SRXRF measurements were performed on the ID-21 beamline Scanning X-ray Microscope (SXM) at the European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, France) [20, 21]. This instrument uses a Fresnel zone plate to focalize the X-ray beam, originated from the electron storage ring (energy: 6 GeV; average current: 190 mA), on a determined focal point in the microscopic range. The sample is aligned to the zone plate focal plane and raster scanned over the focal point. The signals generated by the interaction of the X-ray micro scanning beam and the matter in the sample can then be measured in absorption or fluorescence mode. A Kohzu fixed exit double crystal monochromator is used to select or change in time the energy of the X-ray beam. For this study a set of Si <111> crystals was used. In order to minimize the eventual residual beam movement during the energy scan, the monochromator is positioned as close as possible to the SXM station. The SXM microscope is housed in an environmental chamber allowing operation in air or vacuum. A visible-light video microscope is used to observe the sample and align the beam. The sample holder scanning system is moved using a combination of piezo-electric actuators and step motors. In our case a high energy resolution Germanium solid state detector (HpGe, Princeton Gamma-Tech) was used for fluorescence measurements. The beam energy was set to 7.2 keV which allows

detection of $K\alpha$ and $K\beta$ peaks for low-Z elements from Al up to Fe, and more precisely in our case Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe with the addition Ba whose L peaks fall within this energy range.

2.4. Methods of analysis

2.4.1. Standard Reference Material

Measurements were first performed on a Standard Reference Material (SRM), NIST SRM 2783 Air Particulate on Filter Media [22], in order to obtain a set of reference spectra to be used in identifying the elements present in the PM_{10} sample. The standard reference material on 47 mm polycarbonate filter was first cut in order to obtain a disk of 10 mm in diameter which was then mounted on the sample holder and inserted into the vacuum chamber. The sample was then raster scanned. Four adjacent $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ Regions of Interest (ROIs) were selected forming a $1\ \text{mm}^2$ square area. Before and after the detailed scan of the four regions, several fast scans of the four $500\ \mu\text{m} \times 500\ \mu\text{m}$ ROIs were performed with acquisition pixel sizes of $33.3\ \mu\text{m} \times 33.3\ \mu\text{m}$ (30×30 pixels) and $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ (100×100 pixels) respectively and with a 150 ms/pixel acquisition time. The detailed scans of the four ROIs were performed with an acquisition pixel size of $3.33\ \mu\text{m} \times 3.33\ \mu\text{m}$ (150×150 pixels) and with a 1 s/pixel acquisition time. The obtained raw data were then analyzed via the PyMCA software [23] to get the XRF spectra and data on the fluorescence photon counts per pixel.

2.4.2. Sample

A similar procedure was used for the analysis of the PM_{10} sample. In this case the four ROIs were smaller ($100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$) and selected at random on the sample. As in the case of the SRM, before and after the detailed scan of the four regions, several fast scans of the ROIs were performed with acquisition pixel sizes of $3.33\ \mu\text{m} \times 3.33\ \mu\text{m}$ (30×30 pixels) and a 150 ms/pixel acquisition time. The detailed scans of the four $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ ROIs were performed with an acquisition pixel size of $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ (100×100 pixels) and a 1 s/pixel acquisition time. Because of saturation of the HpGe detector, a $30\ \mu\text{m}$ thick Al filter was

introduced in order to reduce the intensity of the photon flux and prevent saturation. The obtained raw data were analyzed via the PyMCA software to obtain the XRF spectra and data on the fluorescence photon counts per pixel as well as element spatial distribution maps.

3. Results and discussion

3.1. NIST SRM 2783

3.1.1. XRF Spectra

The standard reference material NIST SRM 2783 Air Particulate on Filter Media is an air particulate sample prepared to simulate PM_{2.5} airborne particulate matter deposited on a polycarbonate filter membrane. Its primary use is evaluation and calibration of methods of analysis for common and toxic elements present in airborne particulate samples of varying granulometry collected on filter media. The material presents certified or reference values (based on the data accuracy confidence level) for 27 chemical elements, expressed as mass of element deposited on the filter. A sampling area of 1 cm² is deemed necessary for any certified value to be valid. The analysis of the standard reference material on our part was intended primarily as a test of the method of analysis and a way to get reference spectra to be used in the identification of the element peaks in the collected PM₁₀ sample spectra. The use of a polycarbonate filter membrane allows for analysis of low-Z elements from Al to Fe (K group fluorescence peaks). In addition, some of the L group peaks of Ba fall within this range and have been taken into consideration in order to obtain a better fit. One of the ROI spectra can be seen in Fig. 2. The fits obtained have shown good accordance with the experimental spectra, except for V: the K β peak of Ti overlaps with the K α peak of V and is generally of higher intensity, thus covering it.

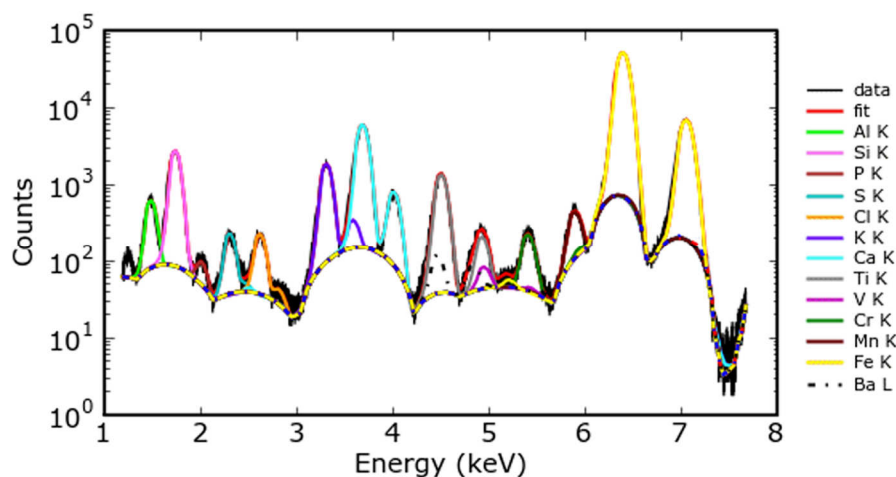


Figure 2 – NIST SRM 2783 XRF Spectrum, ROI 01

3.1.2. Spatial homogeneity

According to the Certificate of Analysis for the NIST SRM 2783 [22], deposition homogeneity analysis has been conducted for surfaces larger than 1 mm². In order to analyze the deposition homogeneity on smaller surfaces we have calculated the relative standard deviation (%RSD) for the four 500 x 500 μm ROI surfaces by comparing the areas of the peaks relative to the various elements in the four XRF spectra previously obtained. Table 1 lists the data relative to peak areas, variance, standard deviation and %RSD. The results show that the %RSD for the majority of the analyzed elements (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, V, Cr, Fe e Ba) is lower or close to 7%, except for Ti and Mn, which show a %RSD close to 17%.

Element	Peak Group	Peak area ROI 1	Peak area ROI 2	Peak area ROI 3	Peak area ROI 4	Variance	Std. Dev.	%RSD
Al	K	2.36E+04	2.17E+04	2.17E+04	2.22E+04	7.97E+05	8.93E+02	4.00
Si	K	1.21E+05	1.16E+05	1.13E+05	1.14E+05	1.07E+07	3.27E+03	2.82
P	K	2.20E+03	2.04E+03	1.95E+03	2.28E+03	2.26E+04	1.50E+02	7.09
S	K	9.50E+03	8.10E+03	8.44E+03	8.55E+03	3.59E+05	5.99E+02	6.93
Cl	K	9.72E+03	9.55E+03	1.00E+04	1.10E+04	4.32E+05	6.57E+02	6.52
K	K	9.42E+04	9.03E+04	8.95E+04	8.97E+04	4.93E+06	2.22E+03	2.44
Ca	K	3.24E+05	2.93E+05	2.78E+05	2.93E+05	3.78E+08	1.94E+04	6.55
Ti	K	7.61E+04	5.73E+04	5.34E+04	5.78E+04	1.04E+08	1.02E+04	16.7
V	K	2.40E+03	2.50E+03	2.44E+03	2.19E+03	1.83E+04	1.35E+02	5.67
Cr	K	1.11E+04	1.06E+04	1.05E+04	1.03E+04	1.14E+05	3.37E+02	3.17
Mn	K	2.06E+04	1.45E+04	1.74E+04	1.48E+04	8.08E+06	2.84E+03	16.9
Fe	K	3.23E+06	2.95E+06	3.02E+06	3.22E+06	2.08E+10	1.44E+05	4.65
Ba	L	8.04E+03	9.25E+03	8.77E+03	8.24E+03	3.00E+05	5.47E+02	6.39

Table 1 – NIST SRM 2783 peaks: areas, variance, standard deviation and %RSD

3.2. PM₁₀ sample

3.2.1. XRF Spectra

The PM₁₀ sample from Trieste has been collected on a quartz fibre filter. Because of this kind of filter material Si cannot be analyzed and, as can be seen in Fig. 3, the intensity of the Si peak (1.5-2.0 keV) is so high that it covers the Al and P peaks making it impossible to distinguish them. The fits obtained have shown good accordance with the experimental spectra except for V, like in the case of the SRM.

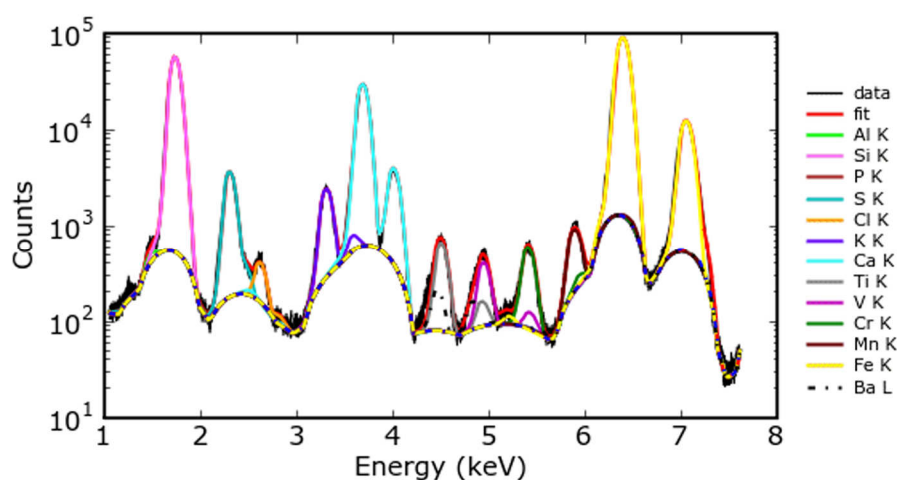


Figure 3 – PM₁₀ sample XRF Spectrum, ROI 01

3.2.2. Spatial correlation between elements

Taking into account other works dealing with μ -SRXRF measurements [24-26] we employed Pearson correlation analysis to explore the associations among the analyzed elements. The photon count data obtained for the four PM₁₀ sample ROIs via the PyMCA software have been used to calculate the correlation matrices reported in Tables 2, 3, 4 and 5.

According to Cohen [27], the criteria used in the interpretation of correlations are always arbitrary in some way and as such they should not be followed blindly. The interpretation of a correlation coefficient thus depends on the context and purpose. In our case the analyzed sample is complex because of the high number of elements and compounds present and as such the correlation matrices present many intermediate correlations (0.3-0.5).

	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ba</i>	<i>V</i>	<i>Ti</i>	<i>Ca</i>	<i>K</i>	<i>Cl</i>	<i>S</i>
Fe	1.000									
Mn	0.534	1.000								
Cr	0.086	0.594	1.000							
Ba	<i>0.377</i>	<i>0.411</i>	<i>0.356</i>	1.000						
V	<i>0.355</i>	<i>0.311</i>	0.095	<i>0.336</i>	1.000					
Ti	0.262	0.272	0.104	0.264	0.597	1.000				
Ca	0.213	0.241	0.004	0.218	<i>0.326</i>	<i>0.318</i>	1.000			
K	0.241	0.200	-0.003	0.230	<i>0.448</i>	<i>0.436</i>	<i>0.344</i>	1.000		
Cl	0.257	0.234	0.006	0.168	0.286	0.243	<i>0.409</i>	<i>0.324</i>	1.000	
S	0.120	0.145	-0.006	0.153	0.252	0.225	0.754	<i>0.350</i>	<i>0.357</i>	1.000

Table 2 – Correlation matrix between elements in the PM₁₀ sample, ROI 01, **Bold** - significant correlation (≥ 0.5), *Italic* - intermediate correlation (0.3-0.5)

	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ba</i>	<i>V</i>	<i>Ti</i>	<i>Ca</i>	<i>K</i>	<i>Cl</i>	<i>S</i>
Fe	1.000									
Mn	<i>0.335</i>	1.000								
Cr	0.115	0.505	1.000							
Ba	0.059	<i>0.476</i>	0.931	1.000						
V	0.054	<i>0.481</i>	0.929	0.947	1.000					
Ti	0.095	<i>0.308</i>	<i>0.474</i>	<i>0.469</i>	0.554	1.000				
Ca	0.168	0.148	0.069	0.048	0.076	0.204	1.000			
K	0.130	0.238	0.180	0.128	0.162	0.288	0.285	1.000		
Cl	0.206	0.179	0.082	0.055	0.089	0.190	<i>0.401</i>	<i>0.313</i>	1.000	
S	0.172	0.138	0.079	0.066	0.099	0.211	0.680	0.247	<i>0.368</i>	1.000

Table 3 – Correlation matrix between elements in the PM₁₀ sample, ROI 02, **Bold** - significant correlation (≥ 0.5), *Italic* - intermediate correlation (0.3-0.5)

	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ba</i>	<i>V</i>	<i>Ti</i>	<i>Ca</i>	<i>K</i>	<i>Cl</i>	<i>S</i>
Fe	1.000									
Mn	0.574	1.000								
Cr	0.642	<i>0.481</i>	1.000							
Ba	<i>0.427</i>	0.263	<i>0.321</i>	1.000						
V	<i>0.362</i>	<i>0.317</i>	<i>0.329</i>	0.210	1.000					
Ti	0.268	0.247	0.272	0.183	<i>0.426</i>	1.000				
Ca	0.118	0.165	0.189	0.131	0.249	<i>0.309</i>	1.000			
K	0.211	0.283	0.240	0.162	<i>0.365</i>	<i>0.431</i>	<i>0.409</i>	1.000		
Cl	0.214	0.202	0.203	0.134	0.234	0.241	<i>0.327</i>	<i>0.349</i>	1.000	
S	0.106	0.140	0.148	0.118	0.221	0.270	0.704	<i>0.346</i>	<i>0.302</i>	1.000

Table 4 – Correlation matrix between elements in the PM₁₀ sample, ROI 03, **Bold** - significant correlation (≥ 0.5), *Italic* - intermediate correlation (0.3-0.5)

	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Ba</i>	<i>V</i>	<i>Ti</i>	<i>Ca</i>	<i>K</i>	<i>Cl</i>	<i>S</i>
Fe	1.000									
Mn	0.772	1.000								
Cr	0.743	0.646	1.000							
Ba	0.508	<i>0.440</i>	<i>0.475</i>	1.000						
V	<i>0.458</i>	<i>0.441</i>	<i>0.467</i>	0.518	1.000					
Ti	0.190	0.223	0.221	<i>0.322</i>	0.753	1.000				
Ca	0.102	0.131	0.140	0.099	0.174	0.204	1.000			
K	0.167	0.169	0.147	0.101	0.195	0.152	0.209	1.000		
Cl	0.273	0.259	0.244	0.189	<i>0.358</i>	<i>0.456</i>	<i>0.338</i>	0.220	1.000	
S	0.108	0.153	0.144	0.110	0.186	0.172	0.628	0.235	<i>0.311</i>	1.000

Table 5 – Correlation matrix between elements in the PM₁₀ sample, ROI 04, **Bold** - significant correlation (≥ 0.5), *Italic* - intermediate correlation (0.3-0.5)

For instance the correlations between K-Cl and Ca-Cl can be attributed to the presence of marine aerosol, the one between K-S can be explained by the interaction between K derived from various sources and sulphur oxides present in the atmosphere in industrial-urban areas, while other correlations can be attributed to minerals or aggregates formed in the atmosphere as well as interferences between peaks. A significant and consistent correlation (≥ 0.5) between Ca and S has been observed in all four ROIs. A XANES speciation study of sulphur conducted on this and other samples [17] has shown that sulphur is present predominantly (>98%) in the form of sulphates. We can therefore conclude that a major part of the sulphur is present in the form of CaSO₄ formed in the atmosphere by interaction of H₂SO₄ with CaCO₃ derived from topsoil dust. For the couple Fe-Mn, significant correlations have been observed for ROI 01, 02 and 04, while an intermediate correlation was observed for ROI 03. This case has been described in literature [28] and is due to interference of the Fe K α peak which presents a low energy tail that extends far from the main peak and inside the region dedicated to the Mn peaks. Consequently, a fraction of the intensity due to Fe will always be present in the distribution maps of Mn.

The significant correlations between Fe-Cr (ROI 03, 04) and Mn-Cr (ROI 01, 02, 04) can be explained by a contribution of the integrated steel mill to the PM₁₀ composition as reported in a similar environmental situation by Prati et al. [29].

The significant and extremely high correlations between Cr-Ba, Cr-V and Ba-V found in ROI 02 are due to the presence of a particle made of a complex

aggregate of Cr, Ba and V, which can be seen in the spatial distribution maps derived from the photon count data (Fig. 4).

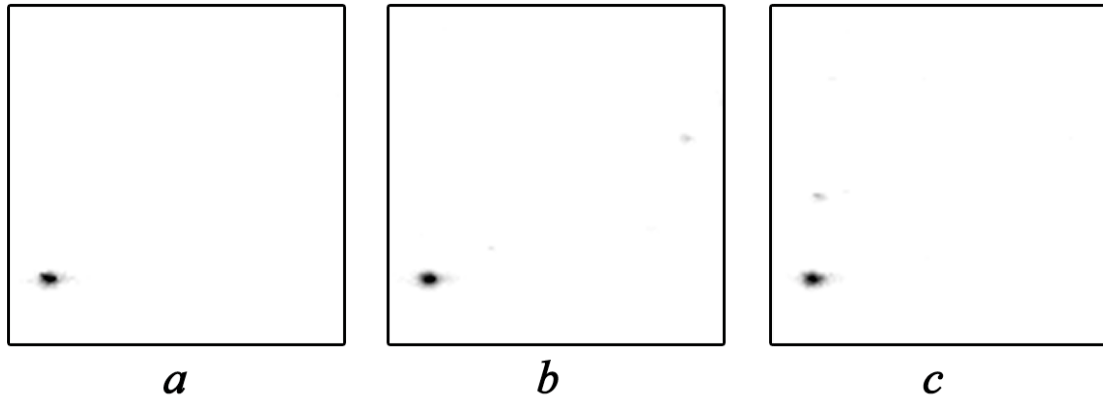


Figure 4 – Spatial distribution maps of Ba (a), V (b) and Cr (c) in the PM₁₀ sample, ROI 02

As far as the significant correlations between Ti-V are concerned, they can be attributed to the interference between the K β peak of Ti and the K α peak of V described earlier. The spatial distribution maps can also be used to visualize the spatial correlation between elements by using coloured maps as shown in Fig. 5. By overlaying the two coloured images we get a sum image which shows the positions where elemental deposition overlaps.

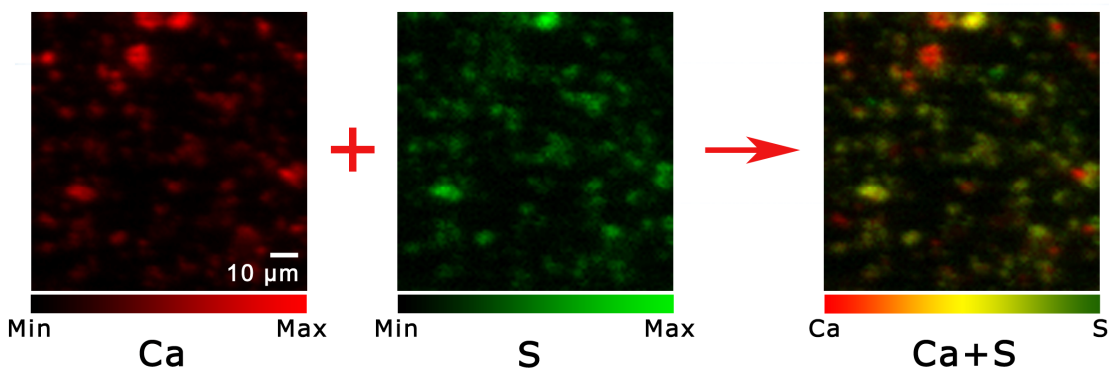


Figure 5 – A simple colour coding method to visualize the spatial correlation between Ca and S in the PM₁₀ sample (ROI 01). The first two images (Ca and S) show the intensity of distribution in the respective spatial map. In the last image codistribution at a particular location is indicated by the resulting sum colour (yellow) as indicated in the colour mixing bar.

3.2.3. Imaging techniques as a way to calculate granulometry

In order to determine the granulometry of PM₁₀ particles containing the various elements we have tried to use imaging techniques as an alternative to the established “cascade impactor methods” [30]. A first approach to this problem was to try applying the technique of morphological sieves [31-32]. This mathematical method is used to ascertain the dimensional distribution of particles in images via the application of a series of mathematical operations called “morphological operations”. Unfortunately the small dimensions and the level of definition of the structures present in the images have not allowed us to use this procedure to measure the granulometry of our sample. Thus, our next choice was to use the binary map method. The first passage consists in the transformation of gray scale spatial distribution maps into binary images via a thresholding operation which modifies the gray scale pixel colour information into black or white depending on the threshold set (see Fig. 6). On occasion it was necessary to tidy up the images by hand. The binary maps thus obtained were then analyzed in order to count the particles and determine their granulometry: in our case the maximum Feret diameter distribution [33]. Image processing was done using the NIH (National Institute of Health – U.S.A.) ImageJ public domain software package [34].

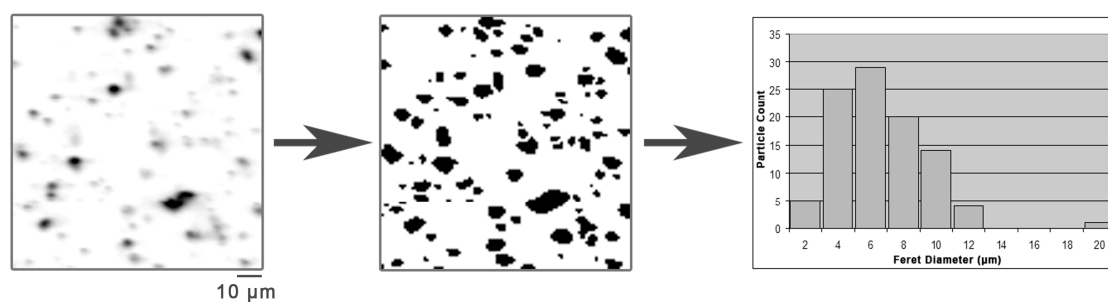


Figure 6 – Schematic representation of the binary map image analysis process (Fe ROI 01)

In several cases a significant amount of “salt and pepper” noise was present in the images. In order to correct this we have applied a “Median type filter” which is particularly suited for such situations. However in some cases even the use of this filter has not allowed a successful analysis of the image because the noise level was too high, as for example in the case of Cl. Fe on the other hand has a relatively high fluorescence yield and shows maps which are well defined, have a high Signal to

Noise Ratio (SNR) and allow for an easy analysis. Another factor that can influence the analysis is the element concentration, as for example in the case of S. Sulphur has a fluorescence yield close to that of Cl, but the definition of the structures and the SNR in the images are better and sufficient to allow analysis. It is thus a combination of all these factors that determines whether granulometry measurement via image analysis will be possible. In our case S, Ca and Fe were better suited for this type of analysis because of the high particle count and well defined images. Cl and K on the other hand have not shown a good image definition and thus have made image analysis difficult if not impossible. The other elements have shown intermediate results, with some maps well defined and others with suboptimal SNR. Furthermore in certain cases the number of particles was very small thus making granulometry analysis not feasible. As can be noted in the Feret distribution histograms for Ca and Fe (Fig. 7), the majority of the particulate is present in the coarse fraction ($> 2.5 \mu\text{m}$), which indicates that Ca and Fe are of terrigenous origin. Sulphur follows a similar distribution since it is absorbed on Ca containing particles present in the atmosphere via a process of reaction between H_2SO_4 and CaCO_3 .

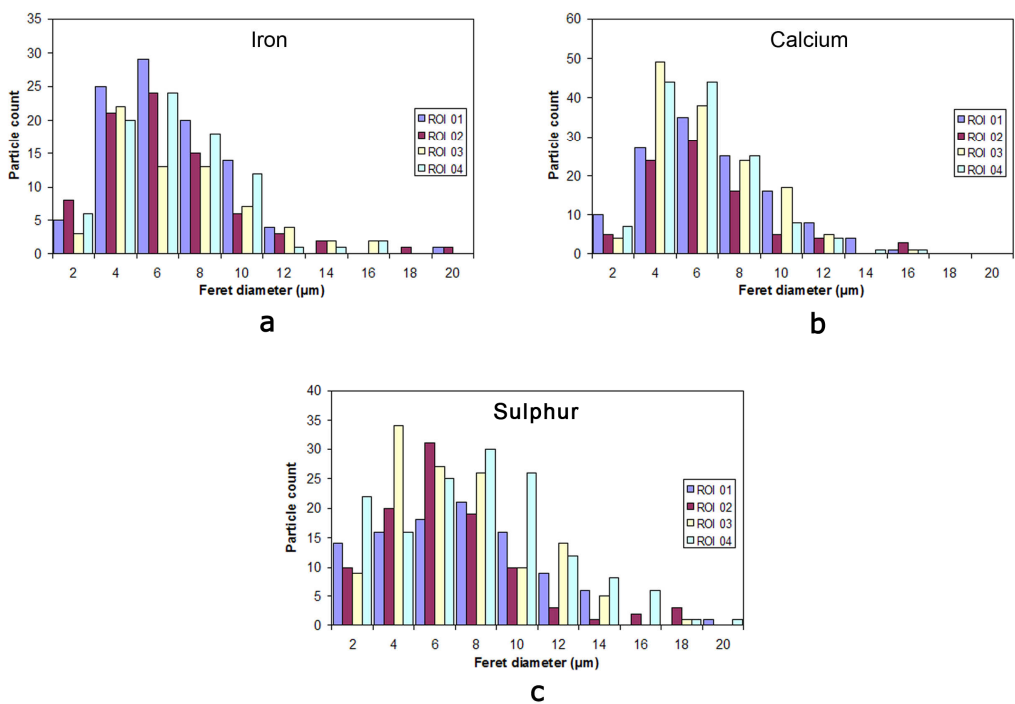


Figure 7 – Feret distribution histograms for Fe (a), Ca (b) and S (c)

4. Conclusions

The study has shown that spatial homogeneity of the Standard Reference Material NIST 2783 for sampling surfaces smaller than 1 mm² is still satisfactory for the elements encompassed by this study, except for Ti and Mn. The spatial correlation analysis of the PM₁₀ sample has shown a strong correlation between Ca and S. Taking into consideration the data obtained from the XANES speciation of Sulphur conducted on this and other samples [17], we can state that the results confirm the process of formation of CaSO₄ by reaction between CaCO₃ and H₂SO₄ present in the atmosphere. Furthermore CaSO₄ can be an indicator of Sulphur Oxides pollution in the area surrounding the sampling site.

Feret diameter distribution data obtained with the study has confirmed the prevalent terrigenous origin of Fe and Ca in PM₁₀.

The granulometry study of the PM₁₀ particles via imaging techniques has shown that the method is better suited for the analysis of some elements. The success in the analysis of Fe, Ca and S has confirmed that the fluorescence yield and concentration play an important role. A high fluorescence yield in particular facilitates considerably the image analysis process. This method would therefore be particularly indicated for analysis of higher Z elements like heavy metals since they present stronger fluorescence yields. Unfortunately interferences due to the vicinity of K peaks for some element pairs have made detailed analysis impossible in those cases (V, Mn). A possible solution could be a careful selection of the energy used for the excitation of fluorescence X-Rays, in order to prevent the excitation of the element that requires higher energies to induce fluorescence.

We think that our study shows that the combination of μ -SRXRF with imaging techniques is a promising tool to investigate spatial distribution and local element levels in airborne particulate matter.

5. Acknowledgements

This study was funded by grants from the European Synchrotron Radiation Facility (proposal ME820). The authors are very grateful to Dr. Maurielle Salomé for the help and assistance during the experiments.

6. References

1. D'Amato G, Holgate ST (2002) The impact of air pollution on respiratory health. European Respiratory Monograph 2002 n.21, Leeds, UK
2. Sunyer J (2001) Urban air pollution and Chronic Obstructive Pulmonary disease: a review. *Eur Respir J* 17:1024–1033
3. Bayer-Oglesby L, Schindler C, Hazenkamp-von Arx ME, Braun-Fahrländer C, Keidel D, Rapp R, Künzli N, Braendli O, Burdet L, Liu L-JS, Leuenberger P, Ackermann-Liebrich U, and the SAPALDIA Team (2006) *Am J Epidemiol* 164:1190–1198
4. Lipfert FW, Wyzga RE (1995) Air pollution and mortality: issues and uncertainties. *J Air Waste Manag Assoc* 45(12):949-966
5. Brunekreef B, Holgate ST (2002) Air Pollution and health. *Lancet* 360(9341):1233-1242
6. Dockery DW, Pope CA, Acute respiratory effects of particulate air pollution, *Ann Rev Publ Health* 15:107-132.
7. Marcazzan GM, Vaccaro S, Valli G, Vecchi R (2001) Characterisation of PM10 and PM2.5 particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). *Atmos Environ* 35:4639-4650
8. Espinosa AJF, Rodriguez MT, De la Rosa FJB, Sanchez JCJ (2001) Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). *Atmos Environ* 35:2595–2601
9. Wojas B, Almquist C (2007) Mass concentrations and metals speciation of PM2.5, PM10, and total suspended solids in Oxford, Ohio and comparison with those from metropolitan sites in the Greater Cincinnati region. *Atmos Environ* 41(10):9064–9078
10. Lu S, Luan Q, Jiao Z, Wu M, Li Z, Shao L, Wang F (2007) Mineralogy of Inhalable Particulate Matter (PM10) in the Atmosphere of Beijing, China. *Water Air Soil Pollut* 186:129–137
11. Rodriguez S, Querol X, Alastuey A, Viana M-M, Alarcon M, Mantilla E, Ruiza CR (2004) Comparative PM10–PM2.5 source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain. *Sci Total Environ* 328:95–113

12. Moreno T, Jones TP, Richards RJ (2004) Characterisation of aerosol particulate matter from urban and industrial environments: examples from Cardiff and Port Talbot, South Wales, UK. *Sci Total Environ* 334–335:337–346
13. Pakkanen TA, Loukkola K, Korhonen CH, Aurela M, Makela T, Hillamo RE, Aarnio P, Koskentalo T, Kousa A, Maenhaut W (2001) Sources and chemical compositions of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area. *Atmos Environ* 35:5381–5391
14. Querol X, Alastuey A, De la Rosa J, Sanchez-de-la-Campa A, Plana F, Ruiz CR (2002) Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain. *Atmos Environ* 36:3113–3125
15. Putaud JP, Raes F, Van Dingenen R, Brüeggemann E, Facchini MC, Decesari S, Fuzzi S, Gehring R, Hüglin C, Laj P, Lorbeer G, Maenhaut W, Mihalopoulos N, Müller K, Querol X, Rodríguez S, Schneider J, Spindler G, Ten Brink H, Tørseth K, Wiedensohler A (2004) *Atmos Environ* 38:2579–2595
16. Ariola V, D'Alessandro A, Lucarelli F, Marcazzan G, Mazzei F, Nava S, Garcia-Orellana I, Prati P, Valli G, Vecchi R, Zucchiatti A (2006) Elemental characterization of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ in the town of Genoa (Italy). *Chemosphere* 62:226–232
17. Cozzi F, Barbieri P, Adami G, Reisenhofer E, Bovenzi M, Pellegrini I (2009) Sulphur speciation of PM₁₀ samples by XANES spectroscopy. *Cent Eur J Chem* 7(3):395-401
18. Agenzia Regionale per la Protezione dell' Ambiente del Friuli Venezia Giulia (2009) <http://www.arpa.fvg.it>
19. World Bank, Coke Manufacturing (1998) [http://Inweb90.worldbank.org/essd/envext.nsf/51ByDocName/CokeManufacturing/\\$FILE/HandbookCokeManufacturing.pdf](http://Inweb90.worldbank.org/essd/envext.nsf/51ByDocName/CokeManufacturing/$FILE/HandbookCokeManufacturing.pdf)
20. Barrett R, Kaulich B, Salomé M, Susini J (1999) Current status of the Scanning X-ray microscope at the ESRF. In: Meyer-Ilse W, Warwick T, Attwood D (eds) *X-Ray Microscopy: 6th International Conference, August 2–6, 1999 Berkeley, CA*, American Institute of Physics, Melville, NY
21. ID21 X-ray Microscopy Beamline - ESRF (2007) European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/Imaging/ID21/>

22. May WE, Rumble JJr (2002) Certificate of Analysis - Standard Reference Material 2783 - Air particulate on Filter Media, National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg
23. Solé VA, Papillon E, Cotte M, Walter Ph, Susini J (2007) A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. *Spectrochim Acta Part B* 62:63-68
24. Shi JY, Chen YX, Huang YY, HE W (2004) SRXRF microprobe as a technique for studying elements distribution in *Elsholtzia splendens*. *Micron* 35:557–564
25. Ryser AL, Strawn DG, Marcus MA, Fakra S, Johnson-Maynard JL, Moller G (2006) Microscopically focused Synchrotron X-ray Investigation of Selenium speciation in soils developing on reclaimed mine lands. *Environ Sci Technol* 40:462-467
26. Hettiarachchi GM, Scheckel KG, Ryan JA, Sutton SR, Newville M (2006) μ -XANES and μ -XRF Investigations of metal binding mechanisms in biosolids. *J Environ Qual* 35:342–351
27. Cohen J (1988) *Statistical Power Analysis for the Behavioral Sciences* (Second Edition). Lawrence Erlbaum Associates, Philadelphia
28. Beckhoff B, Kanngießler B, Langhoff M, Wedell R, Wolff H (eds) (2006) *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg
29. Prati P, Zucchiatti A, Lucarelli F, Mandò PA (2000) Source apportionment near a steel plant in Genoa (Italy) by continuous aerosol sampling and PIXE analysis. *Atmos Environ* 34:3149-3157
30. Hitzemberger R, Berner A, Galambos Z, Maenhaut W, Cafmeyer J, Schwarz J, Müller K, Spindler G, Wieprecht W, Ackerd K, Hillamo R and Mäkelä T (2004) Intercomparison of methods to measure the mass concentration of the atmospheric aerosol during INTERCOMP2000—influence of instrumentation and size cuts. *Atmos Environ* 38:6467-6476
31. Wu YS, Van Vliet LJ, Frijlink HW, Van der Voort Maarschalk K (2007) Pore size distribution in tablets measured with a morphological sieve. *Int J Pharm* 342:176–183
32. Luengo Hendriks CL, Van Kempen GMP, Van Vliet LJ (2007) Improving the

accuracy of isotropic granulometries. *Pattern Recognit Lett* 28:865–872

33. Richardson JF, Coulson JM, Backhurst JR, Harker JH (2002) *Coulson and Richardson's Chemical Engineering Vol. 2 (Fifth ed.)*. Butterworth-Heinemann, Oxford

34. ImageJ (2009) National Institute of Health, Bethesda, Maryland.
<http://rsbweb.nih.gov/ij/>

RINGRAZIAMENTI

Vorrei ringraziare sentitamente tutti coloro che hanno contribuito alla riuscita di questo lavoro:

- il prof. E. Reisenhofer, il prof. G. Adami ed il dr. P. Barbieri per i consigli, l'aiuto ed il sostegno (anche umano) in questo percorso;
- il prof. M. Bovenzi per la sua grande disponibilità e pazienza;
- il prof. P. Apostoli e la sig.ra E. Gilberti per le analisi dei metalli nel PM_{2.5};
- tutti gli amici e colleghi del C11;
- tutta la "Tana";
- i miei genitori.